



国际电气工程先进技术译丛



WILEY
www.wiley.com

太阳能物理

Physics of Solar Energy

(美) 陈成钧 著
连晓峰 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



关于作者

陈成钧，美国哥伦比亚大学应用物理和应用数学专业的客座教授和高级研究员。研究方向主要包括扫描隧道显微镜、人类语音的数学建模以及太阳能应用。在进入高校学术研究之前，曾在IBM的Thomas J.Watson研究中心工作15年之久，在此期间撰写了《Introduction to Scanning Tunneling Microscopy》一书并开发了广泛应用的中文语音识别算法。



国际电气工程先进技术译丛

太 阳 能 物 理

(美) 陈成钧 著
连晓峰 等译



机 械 工 业 出 版 社

太阳能是一种新型可再生能源,也是 21 世纪大力发展的新能源。本书涉及与太阳能、太阳辐射等相关的物理学、材料学、电化学等学科,重点介绍了太阳能原理及其相关物理基础,包括电磁波理论、光子理论、太阳基本参数与结构、太阳方位天文学、大气效应与浅层地热能、热力学、量子力学、太阳电池、光合作用、电化学等知识,同时还介绍了太阳能热水器和太阳能集热器、太阳能建筑等具体应用和实例。

本书可作为从事新能源方向的工程和研究人员的参考书,也可用于高等院校物理、电气工程及材料相关专业研究生及教师的参考教材。

PHYSICS OF SOLAR ENERGY, ISBN: 978-0-470-64780-6.

Copyright © 2011 by John Wiley & Sons., Inc.

All Rights Reserved. This translation published under license.

本书中文简体字版由机械工业出版社出版,未经出版者书面允许,本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。

版权所有,翻印必究。

本书版权登记号:图字 01-2011-5823 号

图书在版编目(CIP)数据

太阳能物理/(美)陈成钧著;连晓峰等译. —北京:机械工业出版社, 2012. 7

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Physics of Solar Energy

ISBN 978-7-111-39016-9

I. ①太… II. ①陈…②连… III. ①太阳能—物理学 IV. ①TK511

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 143490 号

机械工业出版社(北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:顾 谦 责任编辑:任 鑫

版式设计:纪 敬 责任校对:陈立辉

封面设计:马精明 责任印制:乔 宇

三河市国英印务有限公司印刷

2012 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·18 印张·8 插页·377 千字

0001—3000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-39016-9

定价:78.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服 务 中 心:(010)88361066 教材网:<http://www.cmpedu.com>

销 售 一 部:(010)68326294 机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销 售 二 部:(010)88379649 机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010)88379203 封面防伪标均为盗版

译者序

太阳能作为 21 世纪重点发展的新能源，是世界上最丰富的绿色能源。本书涉及与太阳能、太阳辐射等相关的物理学、材料学、电化学等学科。随着经济发展以及煤矿、石油、天然气等传统能源的逐渐减少，大力发展太阳能已在国民经济发展中产生越来越重要的作用。

本书是美国哥伦比亚大学的陈成钧教授在太阳能物理领域多年的教学和研究工作的积累。本书系统地介绍了太阳能原理及其相关物理基础，包括热力学、量子力学、太阳辐射、光合作用、电化学等知识，同时还介绍了太阳电池、光伏发电、太阳能建筑等具体应用和实例。

本书第 1 章首先阐述了人类目前所面临的能源问题，并对包括水力发电和风力发电等不同类型的可再生能源进行了比较。第 2 章介绍了麦克斯韦的电磁波理论以及爱因斯坦的光子理论，并详细介绍了黑体辐射的相关知识。第 3 章是有关太阳基本参数和结构的天体物理学，阐述了恒星能量来源的开尔文引力收缩理论和贝特的核聚变理论。第 4 章介绍了基础的太阳方位天文学，包括坐标变换公式的基本推导，以及时间方程、太阳时与民用时之差的详细推导。第 5 章介绍了大气效应以及浅层地热能。同时给出了太阳光散射或漫射的简化模型。第 6 章在热动力学基本概念的基础上，阐述了热泵和制冷机基本原理。第 7 章根据狄拉克符号阐述了量子力学的基本概念，并以有机分子和半导体为例，全面推导了黄金法则和细致平衡原理。第 8 章主要阐述了太阳电池的基本概念，主要涉及 pn 结原理。第 9 章则主要介绍了半导体太阳电池，包括 Shockley-Queisser 极限的推导，并详细讨论了晶体硅太阳电池、薄膜太阳电池和叠层太阳电池的工作原理与结构。第 10 章分析了植物的光合作用以及人工光合作用的研究，并介绍了包括染料敏化太阳电池和双层有机太阳电池在内的各种类型有机太阳电池。第 11 章讨论太阳能的热应用，包括太阳能热水器和太阳热发电，重点介绍了真空管太阳能集热器。另外还介绍了槽式、抛物面碟状、定日镜和紧凑型线性菲涅尔聚光器等四种聚光式太阳能集热器。第 12 章介绍太阳能的能量存储，包括显热存储和相变热能存储系统以及充电电池。最后一章介绍了太阳能应用与土木工程相结合的太阳能建筑的结构原理。

全书语言精练，内容深入浅出，阐述严谨，是太阳能物理学方面的一部精品著作。

本书第 1~8 章由连晓峰翻译，第 9 章由张晓伟翻译，第 10 章由毋冬翻译，第 11 章由贾琦翻译，第 12 章由闫峰翻译，第 13 章由潘峰翻译。全书由连晓峰审校整理，

IV 太阳能物理

并对原书中的错误进行修正。

本书可作为从事新能源方向的工程和研究人员的参考书，也可用于高等院校物理、电气工程及材料相关专业研究生及教师的参考教材。

限于译者的经验和水平，书中难免存在缺点和错误，敬请广大读者批评指正。

译 者

原 书 前 言

21 世纪人类面临的最大挑战之一就是能源问题。从 18 世纪工业革命开始，化石燃料（如煤炭、石油和天然气）成为了人类社会日常生活必需的主要能源。它们所提供的大量能量被广泛应用于包括从蒸汽机到汽油发动机和柴油发动机、从电力到建筑的供暖和制冷、从烹饪到供应热水、从照明到各种电力电子工具，以及大多数交通工具在内的人类社会的各个方面。然而，地球在几亿年的过程中存储太阳能的化石燃料资源经过度开采将很快枯竭。另外，燃烧化石燃料还会造成地球环境的污染和恶化。

因此研究和利用可代替资源或可再生能源显得十分必要。作为太阳能衍生的水力发电，目前可占全世界能耗的 2% 左右。水力发电技术成熟且可用资源已得到了大力开发。风能，也是太阳能的衍生，目前也得到快速应用。但这种高度间歇性能源的资源是有限的。核能并不是可再生能源，并且铀矿产资源也有限。同时，事故预防和核废料管理等问题依然悬而未决。

对人类来说，最丰富的可用能源就是太阳能。每年约有 $4 \times 10^6 \text{ EJ}$ ，是 2007 年全球能源消耗的 1 万倍。例如，如果照射在新墨西哥州的太阳光的 50% 都转化为有用能源，则可满足整个美国的能源需求。

太阳能的应用与人类历史一样悠久。然而，直到今日，在所有不同类型的可再生能源中，太阳能的应用最少。目前，仅占全球能源消耗的 0.1%，或可用太阳辐射的 0.00001%。不过，随着深入研究和发展的应用，尤其是太阳光伏，将会以令人惊叹的速度发展。因此，有理由相信在 21 世纪的后半叶，太阳能将超过所有化石燃料能源而成为主要能源。

类似于其他领域的技术，成功应用太阳能的第一步是深入理解其基本原理。三年前，哥伦比亚大学推出了一个太阳能科学与工程方面的硕士学位课程。本人负责讲授关于太阳能物理的研究生课程。在 2009 年的春季学期，第一次开设这门课时，有 46 名学生选修。哥伦比亚大学的网络视频（CVN）决定全程录制该课程，并提供给未选课的学生。由于录制要求较高，对正常选修的学生重复了两个多学期，而太阳能物理的 CVN 课程重复了连续 7 个学期。本书就是基于该课程笔记整理而成的。

全书结构如下：第 1 章总结了能源问题并对不同类型的可再生能源进行比较，包括水力发电和风力发电。第 2 章“太阳辐射特性”主要介绍了麦克斯韦（Maxwell）的电磁波理论以及爱因斯坦的光子理论。理解黑体辐射对于太阳辐射的理解

是十分关键的,在本章中进行了详细介绍。第3章“太阳能起源”总结了太阳能的天体物理学,包括太阳的基本参数和结构,并介绍了阐述恒星能量来源的开尔文(Lord Kelvin)引力收缩理论和贝特(Hans Bethe)核聚变理论。第4章“太阳光跟踪”自成一章,对于非天体物理专业的学生,介绍了基础的太阳方位天文学,包括坐标变换公式的基本推导,以及时间方程、太阳时与民用时之差的详细推导。正是根据上述时间的推导,对太阳光进行跟踪。本书附录B中进行了球面三角学的简要概述。通过图表对一年中各类表面上的日均直接太阳辐射进行了分析。第5章“太阳光与地球的相互作用”介绍了大气效应以及地球内部的太阳能存储,即所谓的浅层地热能。同时给出了太阳光散射或漫射的简化模型。第6章“太阳能热力学”首先介绍了热力学的基本概念,接下来针对太阳能应用的几个问题进行阐述,包括热泵和制冷机的基本概念。第7~10章主要是有关太阳光伏和太阳能电化学的基本物理学。第7章“量子跃迁”根据狄拉克(Dirac)符号介绍了量子力学的基本概念,并以有机分子和半导体为例,全面推导了黄金法则和细致平衡原理。第8章主要阐述太阳电池的基本概念——pn结。第9章则主要介绍半导体太阳电池,包括Shockley-Queisser极限的推导,并详细描述了晶体硅太阳电池、薄膜太阳电池和叠层太阳电池的详细结构。第10章“太阳能电化学”分析了植物的光合作用以及人工光合作用的研究,并介绍了不同类型的有机太阳电池,包括染料敏化太阳电池和双层有机太阳电池。第11章讨论了太阳热能,包括太阳能热水器和太阳热发电,重点介绍了真空管集热器和热管式太阳能集热器。另外还介绍了槽式、抛物面碟状、定日镜和紧凑型线性菲涅尔聚光器等四种聚光式太阳能集热器。第12章介绍能量存储,包括显热存储和相变热能存储系统以及充电电池,尤其是锂电池。最后一章“阳光建筑”,介绍了太阳能应用与土木工程结合的太阳能建筑的结构原理。

授课经验表明,学生的知识背景十分多元化,包括物理、化学、电子工程、机械工程、化工、建筑结构学、土木工程、环境科学、材料学、航空航天工程、经济和金融等多学科。尽管本课程是高年级本科生和研究生的前导课程,但必须适应具有多元化知识背景的学生。因此,需要介绍必要的科学背景知识。本书正是基于上述考虑来进行组织安排的。例如,包括太阳方位天文学、热力学和量子力学等背景知识。对于已经修过上述课程的学生,这些背景知识可作为复习回顾。另外,本书中出现的术语和符号也可作为参考。这些背景科学知识的介绍只是针对太阳能应用目的的简要介绍。例如,根据经验方法介绍量子力学,从隧道扫描显微镜开始展示量子态的直观印象。因此量子态不仅是数学工具还是一个可感知的实体。隧道扫描显微镜也是研究太阳能转化中新型设备的一个重要工具。

本书中包括大量图片和照片,用于直观阐述数学公式,从而有利于更好地理解这些概念。

在授课和备课过程中，作者遇到很多意想不到的困难。太阳能是多学科课题，涵盖有天文学、热力学、量子力学、固态物理学、有机化学、固态电子、环境科学、机械工程、建筑学和土木工程等学科领域。作为一本教材和参考书，书中所采用的术语和符号集应尽可能与各自领域中现有的术语和符号一致。在本书最后的符号表中列出了出现的所有符号。

在此，衷心感谢 Irving Herman 教授，Richard Osgood 教授和 Vijay Modi 教授帮助作者开设太阳能课程。尤其还要感谢太阳能领域的许多业务主管和研究人员提供非常有价值的信息：Steve O'Rourke，曾任德意志银行总经理兼研究分析师，现任 MEMC 电子的首席战略总监，主要负责太阳光伏工业的详细分析；John Breckenridge，Good Energies 投资银行总经理，主要负责世界可再生能源的信息；Robert David de Azevedo，巴西美国商会业务主管，负责巴西可再生能源的信息与洽谈；Loury A. Eldada，HelioVolt 公司首席技术总监，负责 CIGS 薄膜太阳能电池的生产制造技术；Ioannis Kymissis 教授是我哥伦比亚大学的同事，曾进行了关于有机太阳能电池的两次讲座，本书 10.5 节主要是根据他所提供的文献资料编写而成；Vasili Fthenakis 教授也是我哥伦比亚大学的同事，主要研究太阳能电池的经济与环境信息；John Perlin，著名的太阳能历史学家，给我发过两本其著作的电子版；George Kitzmiller，迈阿密 Plumbing and Solar Heating 公司负责人，引领作者参观了迈阿密的一些已使用 80 多年的太阳能热水器；Margaret O'Donoghue Castillo，美国建筑师学会主席，向我介绍了纽约 AIA 的地热供暖和制冷系统。Mitchell Thomashaw，缅因州联合大学校长，带我亲眼目睹了美国的太阳能历史，从卡特时代的白宫太阳能电池板到中国德州的太阳能博物馆；何祚庥院士，可再生能源的杰出倡导者，帮助我联系中国的可再生能源研究和工业；首都师范大学的李申生教授，赠送我一本他亲笔签名的 1996 年出版的著作《太阳能物理学》，这或许是最早的一本关于太阳能物理的著作；黄鸣先生，皇明太阳能集团的创始人和 CEO，国际太阳能协会副主席，作者与其进行了多次讨论，并邀请作者参观皇明公司，包括真空管太阳能集热器的生产线；黄学杰教授，长期从事锂电池研究，并成立星恒电源有限公司，与其多次讨论电动车，并参观生产线；马艳，英利绿色能源控股有限公司副总裁，给作者提供了大量信息，并带领作者参观该公司的太阳能电池和太阳能电池模块的整个生产过程。最后，没有妻子立清的支持和帮助，就没有这本书。

C. Julian Chen (陈成钧)

哥伦比亚大学

纽约

2011 年 4 月

目 录

译者序

原书前言

第 1 章 绪论	1
1.1 太阳能	1
1.2 走向后石油时代	4
1.3 其他可再生能源	8
1.3.1 水力发电	8
1.3.2 风力发电	10
1.3.3 生物质和生质能	12
1.3.4 浅层地热能	17
1.3.5 深层地热能	18
1.4 太阳光伏基础	19
1.4.1 现代太阳能电池的诞生	20
1.4.2 太阳能电池的相关概念	21
1.4.3 太阳能电池的类型	22
1.4.4 能量平衡	23
1.5 物理范畴之外	24
1.5.1 太阳能与经济	24
1.5.2 太阳能与和平	26
1.5.3 世界各地的太阳能热水器	28
1.5.4 光伏：趋向电网平价	31
习题	35
第 2 章 太阳辐射特性	37
2.1 光作为电磁波	37
2.1.1 麦克斯韦方程	37
2.1.2 矢量势	38

2.1.3 电磁波	39
2.1.4 平面波	40
2.1.5 光的偏振	40
2.1.6 电子在电场和磁场中的运动	40
2.2 光学薄膜	42
2.2.1 相对电介质常数和折射率	42
2.2.2 能量守恒和 Poynting 矢量	44
2.2.3 菲涅尔公式	45
2.3 黑体辐射	47
2.3.1 Rayleigh-Jeans 定律	47
2.3.2 普朗克公式和斯特藩-玻尔兹曼定律	49
2.4 光电效应和光子概念	52
2.4.1 爱因斯坦的光子理论	53
2.4.2 Millikan 的实验验证	54
2.4.3 波粒二象性	55
2.5 爱因斯坦的黑体方程推导	55
习题	57
第 3 章 太阳能起源	59
3.1 太阳的基本参数	59
3.1.1 距离	60
3.1.2 质量	60
3.1.3 半径	60
3.1.4 发射功率	60
3.1.5 表面温度	60
3.1.6 元素组成	61
3.2 Kelvin-Helmholtz 时间尺度	61
3.3 太阳能的来源	63
3.3.1 p-p 链	64
3.3.2 碳链	65
3.3.3 太阳的内部结构	65
习题	66
第 4 章 跟踪太阳光	67
4.1 地球自转：纬度和经度	67

4.2	天球	68
4.2.1	坐标变换: 直角坐标系	70
4.2.2	坐标变换: 球面三角法	71
4.3	基于太阳时的处理	73
4.3.1	黄赤交角和太阳赤纬	73
4.3.2	日出时间与日落时间	74
4.3.3	任意表面上的直接太阳辐射	75
4.3.4	每日直接太阳辐射能量	76
4.3.5	24 节气	80
4.4	基于标准时的处理	82
4.4.1	恒星时和太阳时	82
4.4.2	太阳的赤经	83
4.4.3	起源于黄赤交角的时差	83
4.4.4	远日点和近日点	85
4.4.5	起源于地球轨道离心率的时差	86
4.4.6	时间方程	86
4.4.7	太阳的赤纬	88
4.4.8	太阳的日行迹	88
	习题	88
第 5 章	太阳光与地球的相互作用	90
5.1	辐射与物质的相互作用	90
5.1.1	吸收率、反射率和透射率	90
5.1.2	发射率和基尔霍夫定律	91
5.1.3	Bouguer-Lambert-Beer 定律	91
5.2	太阳光与大气层的相互作用	93
5.2.1	AM1.5 的日射光谱辐照度	93
5.2.2	年均日照图	95
5.2.3	晴朗指数	95
5.2.4	直射和漫射太阳辐射	96
5.3	渗透到地球的太阳能	97
	习题	100
第 6 章	太阳能热力学	102
6.1	定义	102

6.2	热力学第一定律	103
6.3	热力学第二定律	105
6.3.1	卡诺循环	105
6.3.2	热力学温度	107
6.3.3	熵	108
6.4	热力学函数	108
6.4.1	自由能	109
6.4.2	焓	109
6.4.3	吉布斯 (Gibbs) 自由能	109
6.4.4	化学势	110
6.5	理想气体	110
6.6	地源热泵和空调	113
6.6.1	原理	113
6.6.2	性能系数	114
6.6.3	蒸气压缩热泵和制冷机	115
6.6.4	地热换热器	116
	习题	121
第7章	量子跃迁	122
7.1	量子力学的基本概念	122
7.1.1	量子态; 能级和波函数	122
7.1.2	动态变量和运动方程	123
7.1.3	一维势阱	124
7.1.4	氢原子	126
7.2	多电子原子系统	127
7.2.1	单电子近似	128
7.2.2	量子态的直接观测	128
7.2.3	分子的量子态; HOMO 和 LUMO	129
7.2.4	纳米晶体的量子态	131
7.3	黄金法则	131
7.3.1	周期性扰动的时变微扰	132
7.3.2	连续光谱的黄金法则	134
7.3.3	细致平衡原理	134
7.4	与光子的交互作用	135
	习题	136

第 8 章 pn 结	137
8.1 半导体	137
8.1.1 导体、半导体和绝缘体	137
8.1.2 电子和空穴	138
8.1.3 p 型和 n 型半导体	139
8.2 pn 结的形成	141
8.3 pn 结分析	144
8.3.1 偏置电压效应	145
8.3.2 过剩少数载流子的寿命	146
8.3.3 pn 结电流	146
8.3.4 Shockley 方程	147
习题	148
第 9 章 半导体太阳电池	150
9.1 基本概念	150
9.1.1 电能产生	152
9.1.2 太阳电池方程	153
9.1.3 最大功率和填充因子	153
9.2 Shockley-Queisser 极限	155
9.2.1 效率上限	155
9.2.2 载流子复合时间的影响	157
9.2.3 细致平衡处理	158
9.2.4 额定效率	159
9.2.5 Shockley-Queisser 效率极限	160
9.2.6 AM1.5 辐射的效率极限	161
9.3 无辐射复合过程	162
9.3.1 俄歇复合	163
9.3.2 陷阱态复合	163
9.3.3 表面态复合	164
9.4 抗反射涂层	164
9.4.1 矩阵法	165
9.4.2 单层抗反射涂层	167
9.4.3 双层抗反射涂层	169
9.5 晶体硅太阳电池	170

9.5.1 纯硅的生产	170
9.5.2 太阳能电池设计和处理	171
9.5.3 模块组装	172
9.6 薄膜太阳能电池	173
9.6.1 CdTe 太阳能电池	173
9.6.2 CIGS 太阳能电池	174
9.6.3 非晶硅薄膜太阳能电池	175
9.7 叠层太阳能电池	175
习题	177
第 10 章 太阳能电化学	179
10.1 光合作用的物理学	179
10.1.1 叶绿素	180
10.1.2 ATP: 生物界的通用储能单元	181
10.1.3 NADPH 和 NADP +	182
10.1.4 卡尔文循环	182
10.1.5 C4 植物与 C3 植物	184
10.1.6 叶绿体	184
10.1.7 光合作用的效率	184
10.2 人工光合作用	186
10.3 转基因藻类	186
10.4 染料敏化太阳能电池	187
10.5 双层有机太阳能电池	188
习题	190
第 11 章 太阳热能	191
11.1 早期太阳热能应用	191
11.2 太阳能集热器	193
11.2.1 选择性吸收表面	193
11.2.2 平板太阳能集热器	197
11.2.3 全玻璃真空管太阳能集热器	201
11.2.4 热管式太阳能集热器	202
11.2.5 高压真空管太阳能集热器	203
11.3 太阳能热水器	204
11.3.1 具有热管式太阳能集热器的系统	204

11.3.2 具有承压热交换器的系统	205
11.3.3 具有独立热交换水箱的系统	206
11.4 太阳热发电	206
11.4.1 抛物面槽式聚光器	207
11.4.2 定日镜和中央接收器	208
11.4.3 抛物面碟状聚光器和 Stirling 发动机	209
11.4.4 太阳能的组合集成	210
11.4.5 线性菲涅尔反射聚光器	211
习题	213
第 12 章 能量存储	215
12.1 显热存储	215
12.1.1 水	216
12.1.2 固体显热存储材料	217
12.1.3 合成油与填充床	218
12.2 相变存储	218
12.2.1 水-冰系统	219
12.2.2 石蜡和其他有机材料	220
12.2.3 盐水合物	222
12.2.4 PCM 封装	222
12.3 蓄电池	222
12.3.1 蓄电池的电化学	223
12.3.2 铅酸蓄电池	224
12.3.3 镍氢蓄电池	225
12.3.4 锂电池	225
12.3.5 锂的矿产资源	227
12.4 太阳能和电动汽车	228
习题	230
第 13 章 阳光建筑	231
13.1 早期太阳能建筑	232
13.1.1 古代太阳能建筑	232
13.1.2 中国农村房屋的整体结构	232
13.2 建筑材料	233
13.2.1 热阻	233

13.2.2 比热阻	233
13.2.3 热导系数: U 值	234
13.2.4 热质	235
13.2.5 玻璃窗	235
13.3 整体设计举例	236
13.4 太阳能社区的土地利用	239
习题	241
附录	242
附录 A 能量单位转换	242
附录 B 球面三角学	243
B.1 球面三角形	243
B.2 余弦公式	244
B.3 正弦公式	245
B.4 公式 C	246
习题	246
附录 C 量子力学基础	247
C.1 谐振子	247
C.2 角动量	249
C.3 氢原子	251
附录 D 粒子统计	253
D.1 麦克斯韦-玻尔兹曼统计	253
D.2 费米-狄拉克统计	255
附录 E AM1.5 参考太阳光谱	255
符号列表	263
参考文献	266

第 1 章 绪 论

1.1 太阳能

根据可靠的测量，地球大气层之外太阳辐射的平均功率密度为 $1366\text{W}/\text{m}^2$ ，这也就是大家所熟知的太阳常数。由图 1-1 可见， 1m 定义为沿地球子午线从北极到赤道的距离的 $1/1 \times 10^7$ 。即使根据现代测量方法，该距离仍相当准确。由此可得，地球半径为 $(2/\pi) \times 10^7\text{m}$ ，则地球接收到的太阳辐射总功率为

$$\text{太阳功率} = 1366 \times \frac{4}{\pi} \times 10^{14}\text{W} \approx 1.73 \times 10^{17}\text{W} \quad (1-1)$$

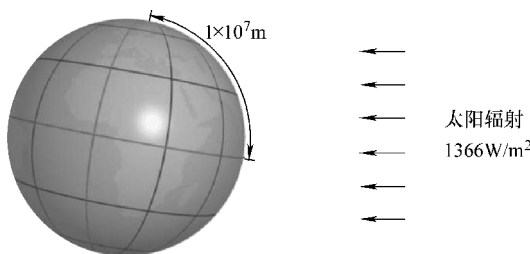


图 1-1 每年到达地球表面的太阳能

(地球上的平均太阳功率密度为 $1366\text{W}/\text{m}^2$ 。地球子午线的长度为 10000km 。每年到达地球表面的太阳能总量为 5460000EJ)

由于，一天有 86400s ，而平均每年有 365.2422 天。因此，一年中地球接收到的太阳辐射总量为

$$\text{年均太阳能} = 1.73 \times 10^{17} \times 86400 \times 365.2422\text{J} \approx 5.46 \times 10^{24}\text{J} \quad (1-2)$$

若能量值较大，可用单位 EJ ，即 10^{18}J 。因此到达地球的年均太阳能可表示为 5460000EJ 。如图 1-2 所示，2005 ~ 2010 年全球平均年能耗约为 511EJ 。这意味着仅太阳辐射总量的 0.01% 就能够满足全世界全年的能源需求。

但值得注意的是，进入地球大气层的太阳辐射并不是都能到达地球表面。在晴天，阳光直射的地球表面，太阳辐射功率密度大约为 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。该数值简单易记，已被太阳能行业定义为太阳辐射功率密度单位，即一个太阳 (one sun)，具体的定义参见本书第 5 章。由于纬度不同以及云量不同，地球上不同地区的日均累积太阳辐射能量 (日照) 都不同，见本书插图 3 到插图 5。

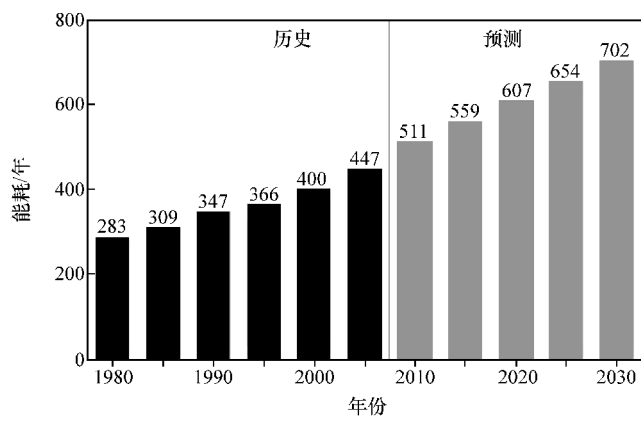


图 1-2 1980 ~ 2030 年全球市场能源消耗

来源：能源信息署（EIA），美国政府官方能源统计。历史：国际能源年报（2006 年 5 月-7 月）www.eia.doe.gov/iea。
预测：能源信息署，国际能源使用回顾与展望，2007 年

表 1-1 所示为到达地球的太阳能与各种化石燃料中能量存储总量相比较。数据表明化石燃料的总探明储量仅大约是每年地球表面接收太阳能的 1.4%。此处的化石燃料实际上是数百万年前作为生质能所存储的太阳能。目前，人类开采利用的只是太阳能中很小一部分。如今每年化石燃料的消耗大约为 300EJ。如果按照当前化石燃料的消耗水平，则所有化石燃料储量将会在 100 年左右枯竭。

表 1-1 各种化石燃料的探明储量

项 目	数 量	单 位 能 量	能量/EJ
原油	$1.65 \times 10^{11} \text{ t}$	$4.2 \times 10^{10} \text{ J/t}$	6930
天然气	$1.81 \times 10^{14} \text{ m}^3$	$3.6 \times 10^7 \text{ J/m}^3$	6500
高质煤	$4.9 \times 10^{11} \text{ t}$	$3.1 \times 10^{10} \text{ J/t}$	15000
劣质煤	$4.3 \times 10^{11} \text{ t}$	$1.9 \times 10^{10} \text{ J/t}$	8200
总计			36600

来源：世界能源统计一览，2007 年 6 月，英国石油。

目前，可再生能源的利用只占到整个能量消耗的一小部分，见表 1-2。图 1-3 给出 2006 年美国不同类型能源的比例。虽然利用光伏（PV）技术的太阳能应用仅占总能量消耗的 0.07%。但从全球范围而言，太阳光伏发电是发展最快的能源。正如 1.5.4 节中所述，太阳光伏发电将会成为人类能源的主要来源。图 1-4 是德国太阳能工业学会对可再生能源发展的预测。

表 1-2 可再生能源

类 型	能源/(EJ/年)	实现/(EJ/年)	开采百分比 (%)
太阳能	2730000	0.31	0.0012
风力	2500	4.0	0.16
地热	1000	1.2	0.10
水力	52	9.3	18

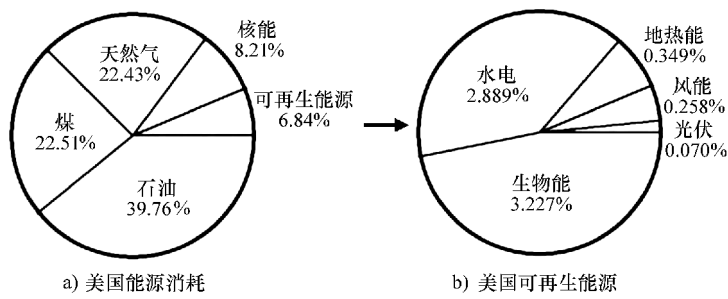


图 1-3 2006 年美国能源消耗

来源：2006 年度能源回顾，能源信息署 (EIA)。原始报告中能源单位为夸德 (quad)，相当于 10^8J 或 EJ，见本书附录 A。2006 年，美国能源消耗总量为 99.87quad，近似等于 100EJ。因此，能源值也近似等于其百分比。2006 年的太阳光伏 (PV) 能源仅占总能耗的 0.07%。

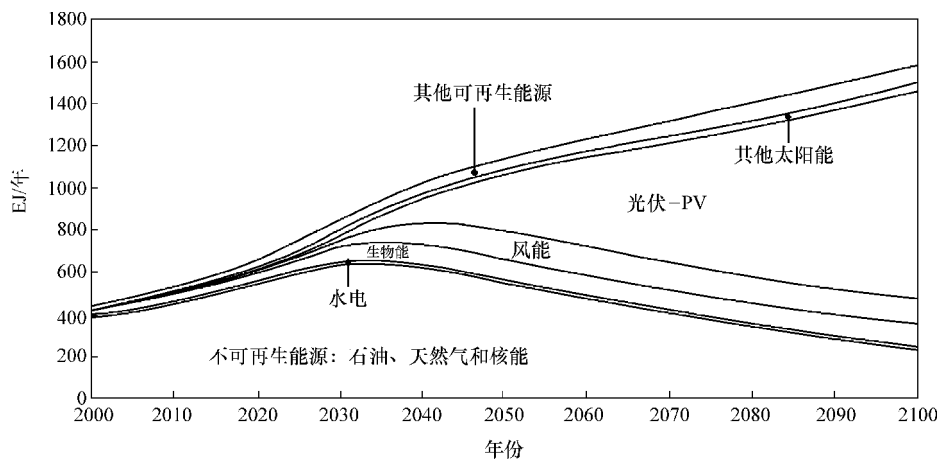


图 1-4 21 世纪能源行业发展趋势

信息来源：德国太阳能行业学会，2007；参电见 www.solarwirtschaft.de。21 世纪能源革命的动力是经济。由于化石燃料和核材料的资源有限，生产成本将随着时间推移而不断增大。太阳能和制造太阳能电池的原材料 (硅) 是取之不尽的。太阳能电池的大规模生产将降低成本。同时，太阳能发电的成本也将低于传统能源，从而达到电网平价。2007 年，预计在 2020 ~ 2030 年间将会达到电网平价。之后，太阳能发电将得到广泛应用。近年来的发展表明电网平价将会在 2015 年前后实现。太阳能发电的快速发展将会比 2007 年预测的更早到来，参见本书 1.5.4 节。

从地质角度上看, 由于原油等化石燃料的可开采总量并非取之不竭的, 因此化石燃料最终必然被太阳能所替代。例如, 美国曾是世界上最大的石油生产国。直到 1971 年, 美国内陆 (48 个州) 一半左右的探明原油储量已开采完。自此, 原油生产逐步减少。为此, 不得不在地形复杂、环境恶劣的地方开采原油。随之而来造成石油开采成本的增加以及生产原油所需能耗的增加。为表征能源生产过程的特点, 通常采用能源回报与能源投入之比 ($EROI$), 也称为能源平衡, 具体定义如下:

$$EROI = \frac{\text{能量回报}}{\text{能量投入}} = \frac{\text{燃料中所含能量}}{\text{开采过程所需能量}} \quad (1-3)$$

20 世纪 30 年代, 原油生产的 $EROI$ 大约为 100。而 1970 年, $EROI$ 就减小为 25。对于深海石油开采, $EROI$ 一般为 10 左右。开采页岩油、页岩气和煤焦油的 $EROI$ 也较低。若能源生产过程的 $EROI$ 降低到接近于 1, 则生产过程没有任何利润。

另一方面, 尽管目前太阳发电的成本比化石燃料发电的成本要高, 但随着技术不断改进, 发电成本将逐步降低。在 1.5.4 节中提到, 2015 年左右, 太阳能发电成本将低于传统发电成本, 达到电网平价。那时, 太阳能发电将会得到快速发展, 如图 1-4 所示。

1.2 走向后石油时代

由于化石能源有限, 尤其是石油, 导致不可避免地会发生传统能源的枯竭, 因此必然会依赖于可再生能源。石油行业专家 Marion King Hubbert (1903—1989) 首先意识到该问题并进行研究。他的观点在石油工业得到广泛认可。正是意识到石油最终将枯竭, 前英国石油公司在 2000 年更名为“超越石油 (Beyond Petroleum BP)”。

1956 年, 身为壳牌开发公司首席顾问的 M. King Hubbert 根据当时数据提出一个被后人大量引用的研究报告^[40]: 他预测美国的原油产量在 1970 年左右将达到顶峰, 随后逐渐下降。尽管当时他的大胆预测遭到讥讽和嘲笑, 但后来事实证明这是完全正确的, 并受到绝大多数人的认可[⊖]。

Hubbert 理论是基于对图 1-5 的研究, 图中以累计原油生产量 Q 为 x 轴, 以生产率 P 与 Q 之比为 y 轴。对美国而言, 呈一条直线。

该直线与坐标轴的两个交点分别定义如下: 与 x 轴的交点 Q_0 表示原油可开采总量, 从图 1-5 中看出该值为 $Q_0 = 2280$ 亿桶; 与 y 轴的交点 a 表示时间倒数。 a 的倒数表示衡量原油枯竭的时间。图 1-5 中的该值为 $a = 0.0536/\text{年}$ 。直线可由下

⊖ Hubbert 理论的数学表示与 1838 年 Pierre Francois Verhurst 提出的验证马尔萨斯人口增长理论的方程相类似^[85]。

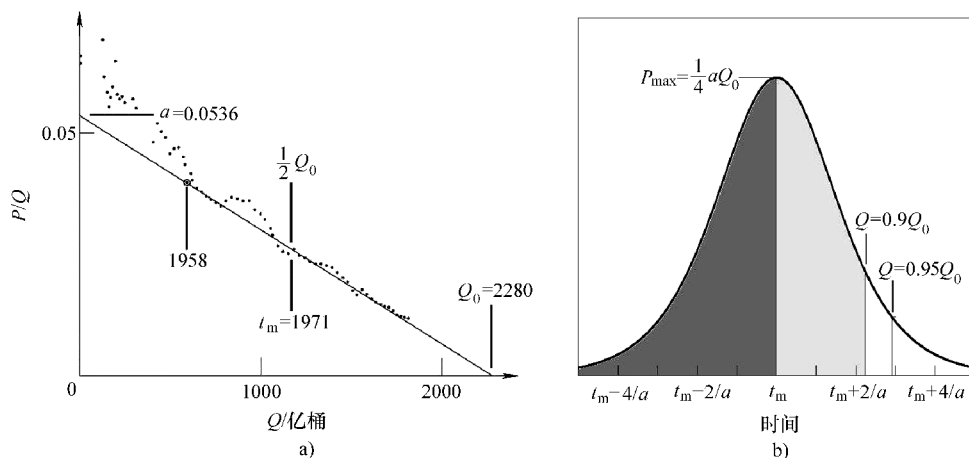


图 1-5 Hubbert 曲线

a) 1956 年, 壳牌石油公司的 Merion King Hubbert 研究美国原油产量 Q 和生产率 P 之间的关系。发现 P/Q 和 Q 之间存在线性关系, 参见参考文献 [21] b) 根据线性关系可推导出曲线 Q 随时间变化曲线, 即 Hubbert 曲线。当原油枯竭一半时, 产量在 t_m 时达到峰值。在 $t_m + 2.197/a$ 时 90% 的可开采原油枯竭; 在 $t_m + 2.944/a$ 时, 95% 的可开采原油枯竭

述方程表示, 即

$$\frac{P}{Q} = a \left(1 - \frac{Q}{Q_0} \right) \quad (1-4)$$

根据定义, P 和 Q 之间的关系为

$$P = \frac{dQ}{dt} \quad (1-5)$$

式中, t 表示时间, 通常以年为单位。根据式 (1-5), 则式 (1-4) 可变为常微分方程, 即

$$\frac{Q_0 dQ}{Q(Q_0 - Q)} = a dt \quad (1-6)$$

对式 (1-6) 进行积分, 可得

$$\int \frac{Q_0 dQ}{Q(Q_0 - Q)} = -\ln \left(\frac{Q_0}{Q} - 1 \right) = a(t - t_m) \quad (1-7)$$

式中, t_m 为需要确定的积分常数。根据式 (1-7), 可得

$$Q = \frac{Q_0}{1 + e^{-a(t - t_m)}} \quad (1-8)$$

满足初值条件 t 为 $-\infty$ 时 $Q = 0$ 和终值条件 t 为 $+\infty$ 时 $Q = Q_0$ 。时间取为原油枯竭一半的时间, 则 $t = t_m$ 时 $Q = Q_0/2$, 取自历史数据。

利用式 (1-5) 和式 (1-8), 可得生产率 P 为

$$P = \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{4}aQ_0 \operatorname{sech}^2 \frac{a(t-t_m)}{2} \quad (1-9)$$

式 (1-9) 表示在 $t=t_m$ 时关于 t 的一个正态分布曲线[⊖]，见图 1-5b。因此， $t=t_m$ 也是最大生产率的时间（年份），即 $P_0 = aQ_0/4$ 。 a 为衡量油田枯竭的速率。实际上，开采完 90% 原油的时间可由式 (1-8) 确定

$$\frac{Q_0}{1 + e^{-a(t_{0.9}-t_m)}} = 0.9Q_0 \quad (1-10)$$

由此可得 $t_{0.9} = t_m + 2.197/a$ 。定义开采完 95% 的原油的时间为枯竭时间，由此可得 $t_{0.95} = t_m + 2.944/a$ 。

图 1-6 给出从 1920 ~ 2010 年的美国原油生产情况。实线为对 Hubbert 曲线的最小二乘拟合，见式 (1-9)。在 1971 年达到的峰值表明 48 个州（包括阿拉斯加和夏威夷）的原油生产总量。另一个峰值在 1989 年前后。1977 年，美国国会通过法案，允许在阿拉斯加州开采石油。由于 1970 年以前阿拉斯加不产任何原油，根据

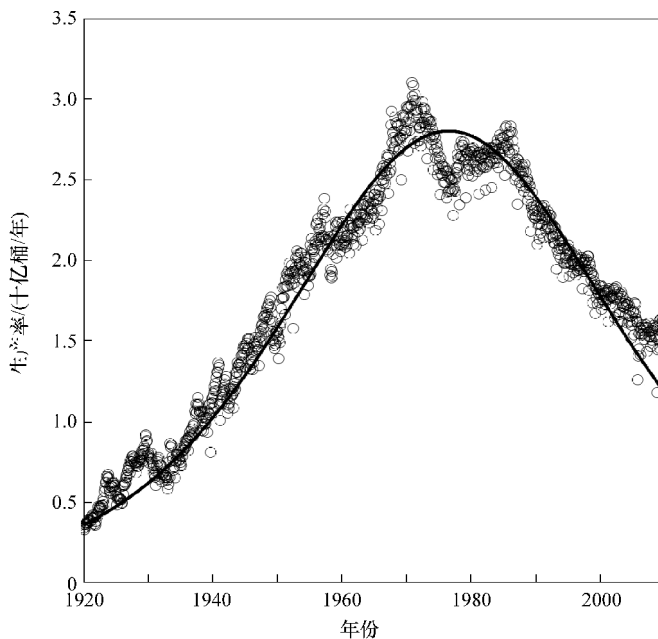


图 1-6 美国原油生产率

（图中圆圈表示美国原油实际生产率。来源：美国能源信息署（EIA）。图中实线表示由实际数据根据最小二乘法拟合出的 Hubbert 函数。1977 年产量的突然增大和 1989 年的第二个尖峰是由于阿拉斯加州的石油开采）

⊖ 根据定义， $\operatorname{sech} x = 1/\cosh x = 2/(e^x + e^{-x})$ 。

Hubbert 理论, 这应看成一个与内陆 48 个州无关的个例。EIA 绘制的阿拉斯加州原油生产数据图, 如图 1-7 所示。除了较早的年份, P/Q 表明与累计生产量 Q 相关的线性关系。从图中看出, 在 1989 年 5 月左右, $Q_0 = 17.3$ 亿桶, $a = 0.1646$, $t_m = 1989.38$ 。利用这些参数, 可绘制 Hubbert 曲线, 如图 1-7b 所示。由图可知, 除了较早年份, 产量均非常准确地符合 Hubbert 曲线。

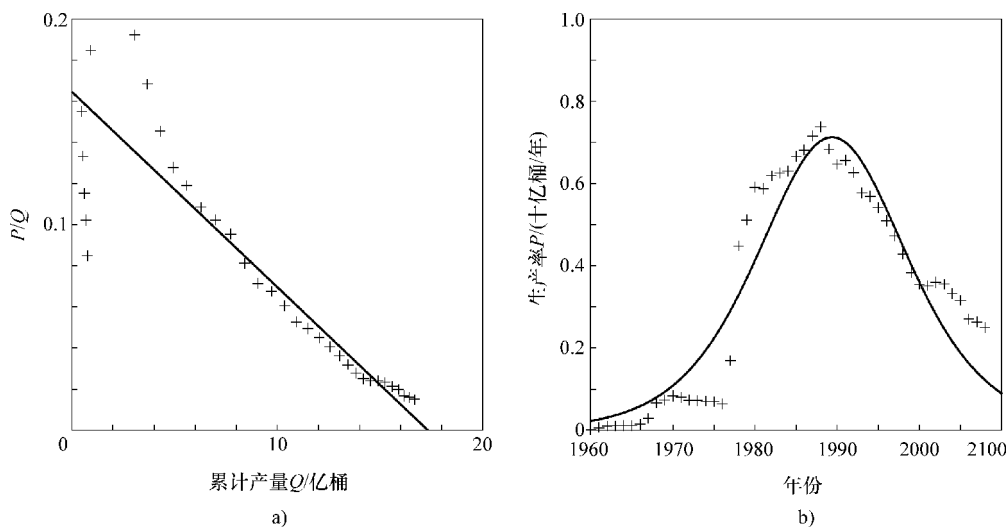


图 1-7 阿拉斯加原油生产率

a) 阿拉斯加的 P/Q 与 Q 之比 (来源: EIA) b) 相应的 Hubbert 曲线 (由图可知, 除了较早的年份, 产量基本与 Hubbert 曲线符合)

枯竭日期也可由这些参数估算。对于整个美国, $a = 0.0536$ 。95% 的枯竭时间为

$$t_{0.95} = 1971 + \frac{2.944}{0.0536} \approx 2026 \quad (1-11)$$

对于阿拉斯加州, 95% 的枯竭时间为

$$t_{0.95} = 1989 + \frac{2.944}{0.1646} \approx 2007 \quad (1-12)$$

阿拉斯加州原油枯竭时间比整个美国的原油枯竭时间更早。尽管阿拉斯加州的原油开采时间远落后于美国其他 48 个州, 但其开采程度比其他各州更疯狂。

由于不同州在不同时期开始原油生产, 最佳方法是针对每个州单独应用 Hubbert 理论进行分析。Hubbert 根据 1950 年全球数据进行估计, 并预测 2000 年的原油产量的峰值。根据近年来的数据进行估计也得到类似结果。近年来的数据表明原油开采的最高峰已经过去。其他不可再生能源的开采和枯竭过程也是类似模式, 如天然气和煤炭。随着资源的萎缩, 化石燃料开采的工程和环境成本急剧增大。深水平线

(Deepwater Horizon) 的石油泄漏就给世人敲响了警钟,21 世纪必须寻找并利用可再生能源来逐步替代化石燃料能源。

1.3 其他可再生能源

由于化石燃料资源储量有限且开采成本较高,从工业时代之初,人们就已开始探索可再生能源。虽然太阳能是目前为止储量最大的可再生资源,但包括水力、风能、浅层和深层地热能源等一些其他的可再生资源也得到广泛应用。除了深层地热能,其他可再生能源都是由太阳能衍生出来的。

1.3.1 水力发电

水力发电是一种发展成熟的技术。从 19 世纪后期开始,就凭借价格优势提供了大量电能。目前,水力发电占到世界上发电总量的 $\frac{1}{6}$,在可再生能源中占 90% 以上。如图 1-8 所示,水力发电在许多国家的电力生产中都占有很大比例。比如说,水力发电占挪威电力生产总量的 98% 以上;在巴西,冰岛和哥伦比亚等国,水力发电也占电力生产总量的 80% 以上。表 1-3 所示为水力发电在世界上一些地区的应用情况。

表 1-3 区域水电潜能和产量

地区	输出/(EJ/年)	能源/(EJ/年)	开采百分比
欧洲	2.62	9.74	27%
北美	2.39	6.02	40%
亚洲	2.06	18.35	11%
非洲	0.29	6.8	4.2%
南美	1.83	10.05	18%
大洋洲	0.14	0.84	17%
全世界	9.33	51.76	18%

来源:参考文献[14],第 5 章。

水力发电的物理意义非常直观。一个水力发电系统通常由有效落差 (effective head),即水的落差 H (以米为单位) 和水的流速 Q (以 m^3/s 为单位) 来表征,即通过涡轮机时水的流速来表征。水流所包含的能量为

$$P(\text{kW}) = g \times Q \times H \tag{1-13}$$

式中, $g = 9.81\text{m/s}^2$ 为重力加速度。在实际工程中允许 2% 的误差,因此通常取 $g \approx 10\text{m/s}^2$, 即

$$P(\text{kW}) = 10 \times Q \times H \tag{1-14}$$

水力发电系统中的标准设备是 1848 年美国工程师 James B. Francis 发明的 Fran-

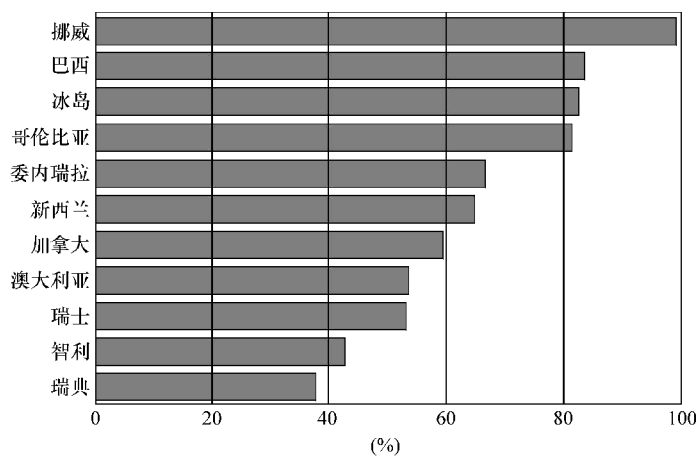


图 1-8 若干国家的水力发电比例

(挪威几乎所有增加的电力都来自水力发电;巴西,冰岛和哥伦比亚等国,水力发电占到 80% 以上)

cis 涡轮机。该涡轮机对水能转化为机械能的效率 η 较高。在理想条件下，水力发电的总效率大于 90%，这是发电系统中最高效的设备之一。水力发电系统的发电量为

$$P(\text{kW}) = 10\eta QH \tag{1-15}$$

相比于其他可再生能源，水力发电的优势在于可提供高效率的能量存储机制。在存储过程中的能耗可忽略不计。因此，水力发电站也是高效经济的储能系统。图 1-9 所示为世界上最大的水力发电站之一——Itaipu 水力发电站，可为巴西提供 20% 左右的电力。

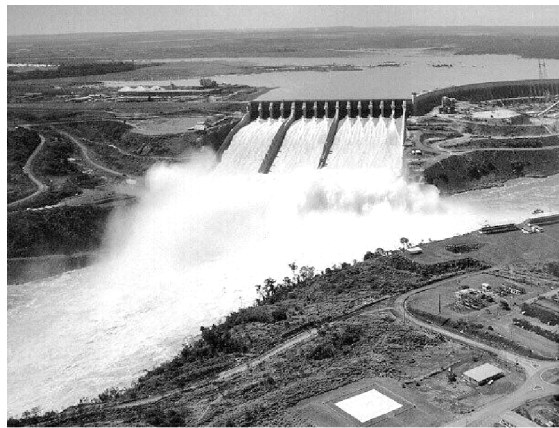


图 1-9 位于巴西与巴拉圭边境的 Itaipu 水力发电站
(拥有 14.0GW 容量的 Itaipu 水力发电站是世界上最大的水力发电站之一，可占巴西电力的 20% 左右)

1.3.2 风力发电

质量为 m ，速度为 v 的空气产生的动能为

$$\text{动能} = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-16)$$

如果空气密度为 ρ ，则空气通过面积为 A 的表面，单位时间内风速产生的质量相当于

$$mv = \rho vA \quad (1-17)$$

风的功率密度 P_0 ，即风在单位时间通过面积 A 所产生的动能为

$$P_0 = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\rho v^3 A \quad (1-18)$$

在标准情况下（ 1atm^\ominus 且温度为 18°C ），空气密度为 1.225kg/m^3 ，如果风速为 10m/s ，则风的功率密度为

$$P_0 \approx 610\text{W/m}^2 \quad (1-19)$$

这与太阳能功率密度是同一数量级。

然而，风力涡轮机的效率没有水力涡轮机那么高。这是由于经过转子之前和之后的风速 v_1 、 v_2 不同（见图 1-10），则单位时间内通过面积 A 的风质量由平均风速决定，即

$$m = \rho A \frac{v_1 + v_2}{2} \quad (1-20)$$

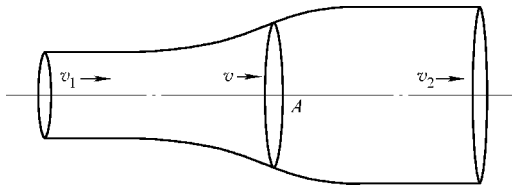


图 1-10 风力发电机组 Betz 定理的推导

（进入涡轮机转子之前的风速为 v_1 ，经过涡轮机转子之后的风速为 v_2 。

转子处的风速为平均速度，转子所产生的功率与动能差有关）

由此，单位时间内转子所吸收的动能为

$$\text{动能损失率} = \frac{1}{2}mv_1^2 - \frac{1}{2}mv_2^2 \quad (1-21)$$

将式（1-20）和式（1-21）相比较，可得转子所吸收的风能功率表达式为

$$P = \frac{1}{4}\rho A(v_1 + v_2)[v_1^2 - v_2^2] \quad (1-22)$$

[⊖] $1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$ 。

整理式 (1-22) 后, 可定义转子吸收的风能 C 或转子效率为

$$P = \frac{1}{2} \rho v_1^3 A \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_2}{v_1} \right) \left(1 - \frac{v_2^2}{v_1^2} \right) \right] = P_0 C \quad (1-23)$$

因此

$$C = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{v_2}{v_1} \right) \left(1 - \frac{v_2^2}{v_1^2} \right) \quad (1-24)$$

设 $x = v_2/v_1$ 为经过转子后的风速与经过转子前的风速之比, 则可得

$$C = \frac{1}{2} (1 + x) (1 - x^2) \quad (1-25)$$

取决于风速比 x 的转子效率 C 如图 1-11 所示。由图可直观看出, 最大效率发生在 $x = 1/3$, 此时 $C = 16/27 = 59.3\%$ 。该结果是由 Albert Betz 于 1919 年首先推导出来, 称为 Betz 理论或 Betz 极限。

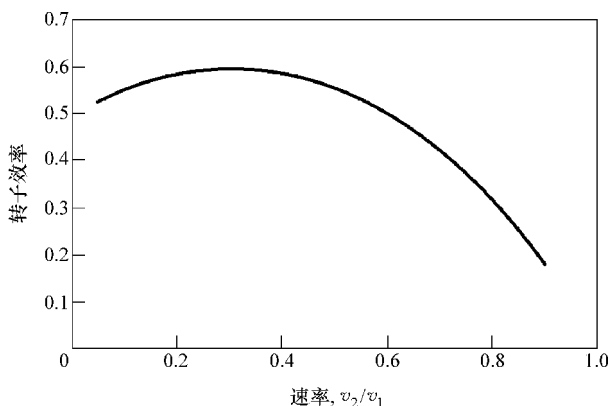


图 1-11 风力发电机的效率

(由图可知, 当风速比为 $v_2/v_1 = 1/3$ 时, 最大效率为 $16/27$)

世界范围内的风力不同。保守估计可获得的风力总量为 75TW, 是世界总能耗的 5 倍多。与水力不同, 目前, 仅有很少部分的风力得到应用。然而, 风力发电发展很快。从 2000 年到 2009 年, 总容量翻了 9 倍达到 158.5GW。全球风能委员会预测, 到 2014 年总的风能容量将达到 409GW。

由于传统能源的短缺, 在 19 世纪后期, 丹麦开始发展风力发电, 并在 1970 年能源危机之后加速风力发电产量。丹麦的 Vestas 公司是世界上最大的风力涡轮制造商, 在其发电总量中大约 20% 为风力发电。图 1-12 是作者在哥本哈根访问时的照片。小美人鱼雕像注视着密集的风力涡轮而不是童话中的王子。

但是, 丹麦在风能上的成功也要归功于其邻国挪威、瑞典和德国^[45]。因为风力发电是间歇式且不规律的, 稳定的电力供应必须有快速响应的储能发电系统。幸



图 1-12 哥本哈根的风力发电机

(照片由作者于 2006 年在丹麦的哥本哈根拍摄。作为丹麦国家象征的小美人鱼雕像凝视着密集的风力发电机组而不是王子)

运的是，在挪威，几乎 100% 的电力都来自水力发电，两国的电网共享 1000MW 的接口。在风力较大期间，丹麦产生的过剩电力可输送到挪威电网。通过可逆涡轮，过剩的电能存储为水库中水的势能。2005 年在一个阳光明媚的下午，作者访问了挪威 Tonstad 水力发电站。询问挪威工程师，为什么最大的涡轮闲置不用。他的解释是发电站的一个任务就是向丹麦供电。在周一早晨，当丹麦人煮咖啡开始工作时，该涡轮机就开始全速运行。

1.3.3 生物质和生质能

在几千年的人类历史中，直到开始使用化石燃料的工业革命前，直接使用生物质一直是最主要的能源。用木材、稻草和动物粪便来供暖和做饭；用蜡烛（由鲸鱼脂肪制成）和植物油照明。马的动力是靠喂马料产生的。在世界上不发达的国家，这种现状仍很普遍。即使在发达国家，直接使用生物质也很普遍，如用于壁炉和炭烤箱的木材。

生物质是通过使用太阳光进行光合作用产生的，具体细节请参见本书 10.1 节。尽管光合作用的效率仅有大约 5%，同时森林覆盖的陆地比例也很小，但每年物质所存储的总能量大约为 25000EJ，与已探明的世界上化石燃料的储能总量大致相当，见表 1-1。陆地生物质年均产生的能量大约是世界总耗能的 6 倍，见表 1-4。

目前已有成熟的工业技术通过生物质产生液体燃料用于交通运输。常用的两种方法是从糖分中产生乙醇和从植物油或动物油中产生生物柴油。

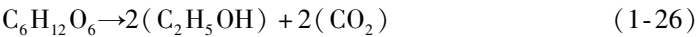
表 1-4 生质能源的基本数据

项目	EJ/年	TW
陆地生物质的能量存储率	3000	95
世界能量总消耗	500	15
世界生物质消耗	56	1.6
世界食物消耗	16	0.5

来源：参考文献 [14]，第 107 页。

1. 从糖分中产生乙醇

几千年前已有从糖分中酿酒和生产饮料的工艺技术。在根据酶在特定酵母菌中的反应，糖可转化为乙醇和 CO_2 ，其反应方程为



在反应结束时，混合物中的乙醇浓度可达到 10% ~ 15%，利用专门培养的酵母，乙醇浓度最大可达到 21%。然后通过蒸馏方法提取乙醇。

最成功的案例是在巴西通过甘蔗生产乙醇。在能源行业中一个重要指标是能量平衡，或 *EROI*，即能量回报与能量投入之比。根据各种研究报告表明巴西生产乙醇的能量平衡超过 8，这意味着生产 1J 能量的乙醇，需要 0.125J 的甘蔗能量。另外，在巴西生产 1USgal 的乙醇需要大概 0.83 美元，这远低于 1USgal 汽油的成本。由于圣保罗（巴西东南部的州）特殊的气候和地理条件，拥有充足雨水和阳光的大片平原。由于乙醇成本低，自从 2003 年起发展混合燃料汽车，可有效利用汽油和乙醇任意比例的燃料，使乙醇消耗急剧增大。2008 年，作为世界上第一个国家，巴西的乙醇使用量全面超过了汽油，成为最常用的汽车燃料^[49]。图 1-13 给出 Costa Pinto 电厂的全景图，它位于圣保罗州的 Piracicaba，主要生产乙醇。图中前方是甘



图 1-13 Costa Pinto 的蔗糖乙醇生产厂

（图中前方是甘蔗堆。右边背景中是蒸馏设备，在此生产乙醇。感谢 Mariordo 提供的帮助）

蔗堆。右边背景中是生产乙醇用的蒸馏设备。甘蔗渣发电厂提供所需的电力，并将剩余电能卖给公共事业。

尽管巴西政府没有对使用乙醇进行直接补贴，但政府一直支持相关研究来提高生产和制造过程的效率。这也是巴西糖-乙醇项目成功的重要因素。从 1975 年到 2003 年，产量从 $2\text{m}^3/\text{hm}^2$ 提高到 $6\text{m}^3/\text{hm}^2$ 。近年来，在圣保罗州，可达到 $9\text{m}^3/\text{hm}^2$ 。图 1-14 给出了从 1975 年到 2010 年巴西燃料级乙醇的年均生产量。尽管巴西近期生产超过 50% 的国内汽车燃料，大约 30% 世界乙醇贸易，但仅利用了其土地的 1.5%。

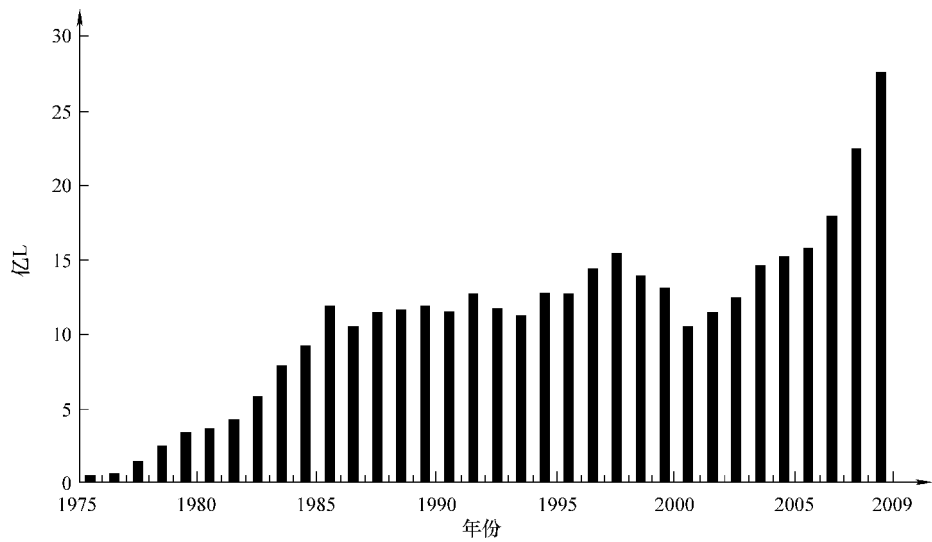


图 1-14 巴西每年乙醇产量

来源：巴西农业部畜牧和供应的农业能源统计年鉴。

2. 从植物油和动物脂肪产生生物柴油

利用生物质作为液体燃料的另一个例子是从植物油和动物脂肪产生生物柴油。植物油分子和动物脂肪分子的化学结构相同，均由一个甘油分子和三个脂肪酸分子形成，如图 1-15 所示。脂肪酸具有酸性（特性为一个- COOH 基）。不同类型的脂肪酸，产生不同类型的生物柴油。尽管植物油可直接用于柴油发动机，大分子和由此产生的高粘度以及不完全燃烧都可以损坏发动机。商业生物柴油是通过和乙醇反应而成，通常是甲醇或乙醇。利用氢氧化钠或氢氧化钾作为催化剂，甘油三酯通过转酯化反应，形成三个小酸酯和一个游离甘油。如图 1-15 所示。酯与甘油不能互溶，其密度（ $0.86 \sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ）比甘油（ $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ ）低得多。因此，生物柴油很容易从甘油和残渣中分离出来。

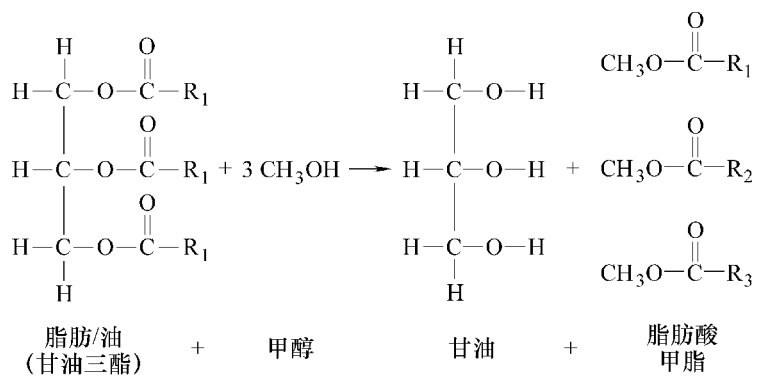


图 1-15 生物柴油的生产过程

(将甘油三酯与酒精混合，通过催化剂，甘油三酯经过转酯形成三酯和游离甘油。生物柴油的分子较小，有利于发动机部件的润滑)

生物柴油由此产生比甘油三酯小得多的分子，对发动机提供更好的机械润滑。据报道在特性和速率方面，生物柴油的特性甚至比石油提炼的柴油更好。尽管其热值低大约 9%。生物柴油的另一个优点是无硫，而这是石油提炼柴油最严重的环境威胁。

生物柴油的成本和产量严格取决于原料的成本和产量。如油炸薯条和厨余回收利用的油脂是原材料的主要来源。通常认为食品工业中的副产品（如猪油和鸡油）对人体是不健康的，但仍经常使用。尽管如此，这些易于得到的资源是有限。初榨油是生物柴油的主要原料。不同作物的初榨油的产量和成本有很大不同，见表 1-5。

表 1-5 不同植物的生物燃料产量

乙醇	m ³ /hm ²	生物柴油	m ³ /hm ²
甜菜	6.67	棕榈油	4.75
甘蔗	6.19	椰子	2.15
甜高粱	3.5	油菜籽	0.95
玉米（美国）	3.31	花生	0.84

来源：参考文献 [14]，第 4 章。

表 1-5 中列出了可产生生物燃料（包括乙醇）的几种植物。其中，两种是富含糖分的根（甜菜和甜高粱）。收割这些比收割甘蔗需要更多的能量和更多的劳动力。因此，能量平衡一般为 2 左右，远低于甘蔗的值（大于 8）。玉米的能量平衡也较低（为 2 左右），由于第一步需要将玉米转换为糖，这需要能量和劳动力。棕榈油最早来自于非洲，在单位面积土地上的产量最高。棕榈的果实如图 1-16 所示。

其果实一般直径为 3 ~ 5cm。其中软组织中包含 50% 的棕榈油，而其核包含另一种油——棕榈核油，它是香皂的主要成分。在适宜条件下，棕榈油的产量很容易就可达到每年 5t/hm²，远远高出其他植物的产量。由于它不含有胆固醇，因此是一种健康食用油。目前，棕榈油是世界市场上最好的植物油（48Mt，占世界市场份额的 30%），马来西亚和印度尼西亚是其最大生产地。与其他产油植物不同，棕榈树是大型树木（见图 1-17），一旦长成，一颗棕榈树可产油几十年。

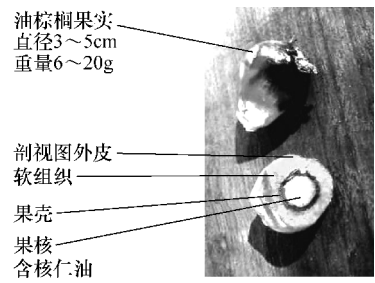


图 1-16 油棕榈果实

（油棕榈果实的大小和结构类似于梨或李子。但果实的软组织包含棕榈油的 50% 左右。单位种植面积的棕榈油产量远高于其他食用油来源。果核也富含油但是另一种类型的油。油棕榈果核油是香皂的主要成分）



图 1-17 非洲野生油棕

（油棕是生长在非洲上百年的原生树种。照片是 Marco Schmidt 在非洲喀麦隆的喀麦隆山的斜坡上拍摄的野生油棕）

1.3.4 浅层地热能

根据定义，地热能源是存储在地球内部的能量。然而，根据起源可分为两种类型的地热能源：浅层和深层地热能源。浅层地热能源是存储在地球内部的太阳能，其来源可参见本书 5.4 节中的介绍，其温度可比地表温度相差 10℃。浅层地热能源的主要应用是通过蒸汽压缩热泵或制冷器提高电热水器和制冷器（空调机）的效率。深层地热能源是地球地核和地幔中存储的能量，其温度可达到几百摄氏度，可用于发电和大规模的空间供暖。本节将主要介绍浅层地热能源。深层地热能源将在下节介绍。

地下温度分布的一般规律如图 1-18 所示。在很深的地下，如 20 ~ 30m 深处，温度是地表的年平均温度，即 $\bar{T} = 10^{\circ}\text{C}$ 。在地表，温度随季节变化。1 月，地表温度最低，即 $\bar{T} - \Delta T = 0^{\circ}\text{C}$ ；7 月，地表温度最高，即 $\bar{T} + \Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ 。日夜也有变化，但深度很小。由于热导的速度，在一定深度下，一般为地表下 5 ~ 10m，温度曲线倒置。也就是说，夏天地下是有限的，几十米的温度会低于地表平均温度，而冬天地下几十米的温度要高于地表平均温度。

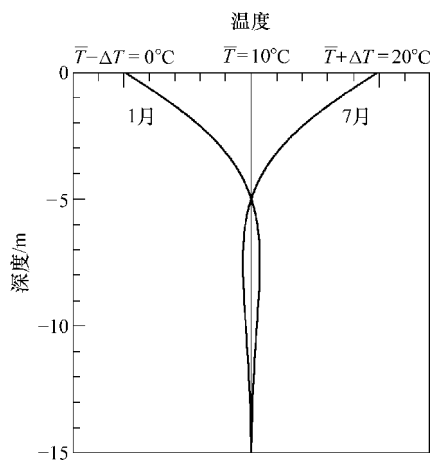


图 1-18 浅层地热能

(地下温度的季节变化。在地表，夏天温度远高于冬天温度。地下深处(如 20m 下)，温度为地表年平均温度。在夏天，地下几米深处的温度低于平均温度；而在冬天，几米深处的地下温度高于平均温度。地球存储的能量可用于空间供暖和制冷，由此可大大节能)

地球存储的太阳能普遍存在，且数量变化大。在夏季，可直接用于制冷。在地下放置热交换装置，使得冷气通过管道直到起居室。这样就可建成一个免费的空调系统。在平均温度接近或稍低于 0℃ 的地区，地下洞穴可作为制冷器，而且是无需能源成本的。

浅层地热的主要应用是空间供暖和制冷系统，通过蒸汽压缩热泵或制冷机，将地下作为热源，这将在本书第 6 章进行详细介绍。

1.3.5 深层地热能

在前面几节中介绍的不同类型的可再生能源都来自于太阳能。而另一方面，深层地热能源是来自非太阳能的唯一的的主要能源。在从热气形成地球时，热能和重力能形成地核。地球形成之后，放射元素不断提供能量以维持地核的热量。图 1-19 是地球剖面示意图。地壳是相对冷的岩石层，密度相对较低 ($2 \sim 3\text{g/cm}^3$)，可分为几个地壳板块。各板块的厚度不同，从 $0 \sim 30\text{km}$ 。在地壳下面是地幔，是相对较热的熔岩层，密度也相对较高 ($3 \sim 5.5\text{g/cm}^3$)，是火山活动的地方。从大约 3000km 到地核，由熔化的铁和镍组成，密度最高 ($10 \sim 13\text{g/cm}^3$)。

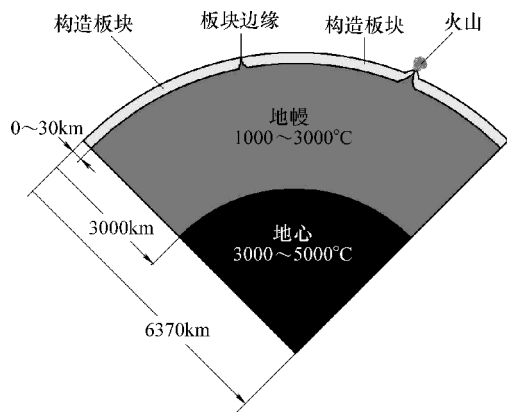


图 1-19 深层地热能

(深层地热能的来源是地心。首先，在地球形成过程中，引力收缩产生热量。然后，地球核反应不同产生能量。由于构造板块较厚，深层地热能只能在板块边缘或火山附近开采)

地幔和地核的热含量是非常巨大的。从理论上，钻一口深井直达地核，注入水，可产生热气来驱动涡轮发电。一般来说，这种方法造价昂贵且难度极高。

目前，大多数地热发电站都位于板块边缘或活火山区域，因为这些地点地球地壳厚度小于几千米，可钻到熔岩层。图 1-20 给出地球上可提取深层地热能源的区域。

由于拥有大量活火山，冰岛具有特殊优势来应用深层地热能源。2008 年，大约 24% 的冰岛电力都是地热，并且 87% 的建筑都是由地热能源来供暖。图 1-21 是 Nesjavellir 地热发电站的图片，这是冰岛第二大地热发电站，容量为 120MW。

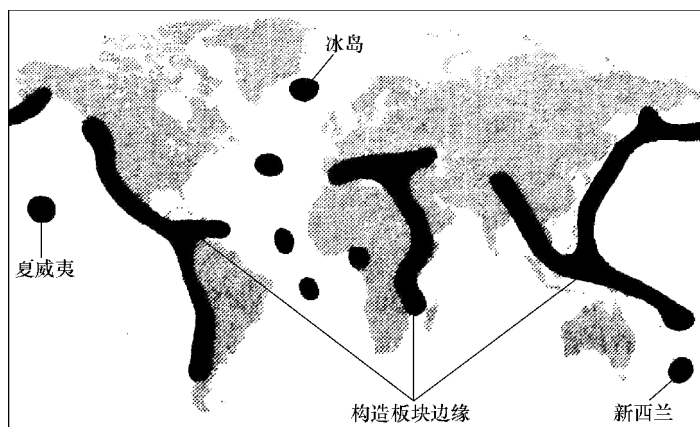


图 1-20 便于提取深层地热能的地区
(在构造板块边缘和活火山附近区域，便于提取深层地热能)



图 1-21 冰岛 Nesjavellir 地热发电站
(由于冰岛的火山较为集中，在利用地热能源方面具有优势。图中所示的是容量为 120MW 的 Nesjavellir 地热发电站)

1.4 太阳光伏基础

在 21 世纪中期，化石燃料将枯竭到一定程度，不能再为人类活动提供能源。不同类型的可再生能源大多都有局限性，包括水力发电、风电和地热。而太阳热能应用如太阳热水器只能填补总能量需求的一小部分，但太阳光伏是化石燃料最适合的替代。本节将系统介绍光伏的基本概念，具体细节将在本书第 2 ~ 4 章和第 7 ~ 10 章介绍。

1.4.1 现代太阳电池的诞生

1953 年，贝尔实验室开展一项研究，即对世界上没有电网提供的边远地区提供能源的装置。科学家 Darryl Chapin 建议采用太阳电池，而且他的提议也得到院部的认可。

当时，1870 年左右发现硒中的光伏效应已在摄影中测量光强的装置得到商业化。图 1-22a 是一个示意图。Se 层应用于铜基底，然后由金做成的半透明膜。当装置受到可见光照射时，产生电压，由此产生电流，电流强度取决于光强。在 20 世纪前半叶，这已成为摄影师测量光条件的标准装置。该装置比光阻更方便，因此无需转动部分和电池。

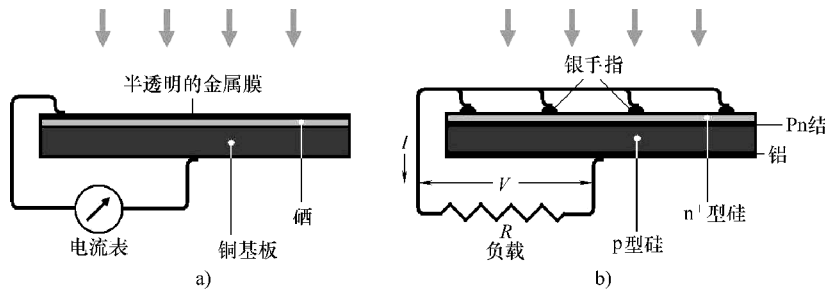


图 1-22 硒太阳电池和硅太阳电池

a) 19 世纪中叶发明的硒光伏电池，用于摄影中光强度的测量 b) 1954 年贝尔实验室利用硅晶体管技术发明的硅光伏电池

Chapin 从硒光电池开始进行实验。但他发现转换效率仅有 0.5%，效率太低以至于无法产生足够大的电流来用于实际应用。非常幸运的是，两位贝尔实验室的科学家 Calvin Fuller 和 Gerald Pearson 加入 Chapin 的实验研究，一起在太阳电池中利用硅半导体技术来发展硅晶体管，如图 1-23 所示。1954 年，具有转换效率为 5.7% 的太阳电池面世^[67]。其示意图如图 1-22b 所示。



图 1-23 太阳电池的发明者

(从左至右依次为 Gerald Pearson (1905—1987)，Darryl Chapin (1906—1995) 和 Calvin Fuller (1902—1994)。1953 年贝尔实验室启动研究项目旨在向世界上没有电网的边远地区提供能源。1954 年，利用制造硅晶体管的新兴技术，设计并展示了第一块硅太阳电池，其效率可达到 5.7%，使得太阳电池称为通用能源。感谢 AT&T 贝尔实验室提供的帮助)

硅太阳电池是由单晶硅制成。通过严格控制掺杂量，形成 pn 结。结的 n 侧非常薄且高掺杂以使光线以非常小的衰减进入 pn 结，但横向导电很高以使电流通过“银手指”阵列流入前电极。硅的背面由金属膜覆盖，通常为铝。硅太阳电池的基本结构至今未改变。

太阳电池在纽约首次对公众进行大张旗鼓的展示，但制造这样一个太阳电池的费用很高。从 20 世纪 50 年代中期到 70 年代早期，光伏研究和开发都直接面向太空应用和卫星供电。1976 年，建立美国能源部（DOE）开始光伏项目，其与其他国际组织开始资助光伏在应用级的研究。太阳电池工业快速建立。其规模经济和技术进步急剧降低了太阳电池的价格。图 1-24 给出从 1980 年到 2007 年光伏年均安装个数和价格变化。

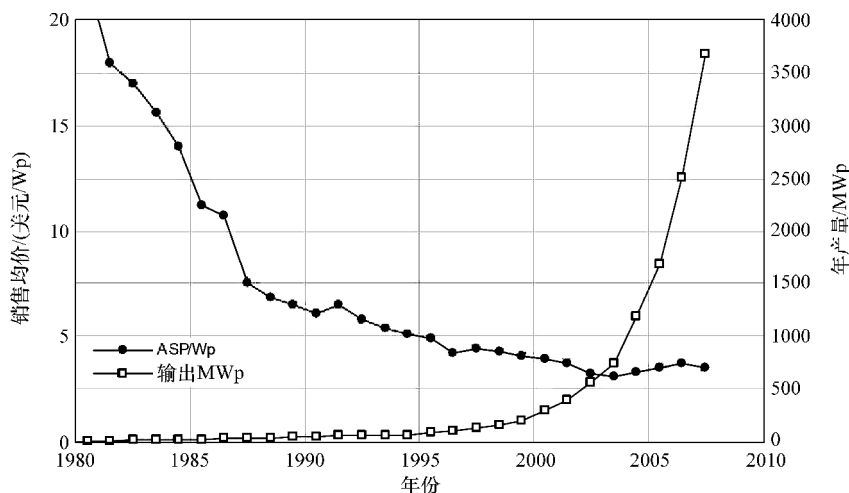


图 1-24 1980 ~ 2007 年间太阳电池的平均价格和装置

（太阳电池的平均价格从 1980 年 20 美元/Wp 到 1990 年 6.5 美元/Wp 下降了三成。太阳电池的装置在此期间也急剧上升）来源：太阳光伏工业，2008 全球经济前景，德意志银行。

1.4.2 太阳电池的相关概念

接下来将给出有关太阳电池的一些关键术语和概念。

1. 标准光照条件

太阳能模块（或太阳电池）的效率和输出功率在以下标准条件下测试：1000W/m² 的强度，20℃ 的环境温度和当太阳在地平线 42° 时通过空气的太阳光谱（定义为空气质量（AM）1.5，见本书插图 1）。

2. 填充因子

开路电压 V_{op} 是指当负载具有无穷大电阻即开路时，太阳电池两端在标准光照条件下的电压。在这种条件下，电流为零。短路电流 I_{sc} 是指太阳电池在标准光照

条件下, 当负载为零电阻时的电流。在这种情况下, 电压为零。通过电阻负载 R , 电压 V 小于 V_{oc} , 电流 I 小于 I_{sc} 。功率为 $P = IV$ 。最大输出功率取决于条件

$$dP = d(IV) = IdV + VdI = 0 \quad (1-27)$$

图 1-25 给出上述数量之间的关系。用 I_{mp} 和 V_{mp} 表示最大功率, 即 $P_{max} = I_{mp} V_{mp}$ 。

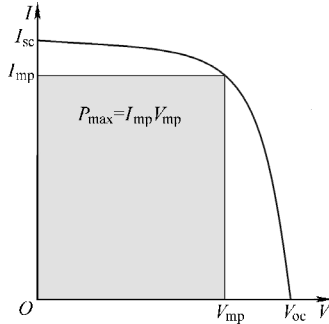


图 1-25 最大功率和填充因子

(将负载与太阳能电池的两极相连, 电池向负载供电。当 $P = IV$ 最大时, 达到最大功率。此时 $P_{max} = I_{mp} V_{mp}$, 显然, 总是 $I_{mp} < I_{sc}$ 和 $V_{mp} < V_{oc}$)

太阳能电池的填充因子 FF 定义为

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1-28)$$

填充因子的典型值为 0.8 ~ 0.9。

3. 效率

太阳能电池的效率定义为最大功率点处在标准光照条件下输出电功率与太阳辐射输入功率之比。不同太阳能电池的效率如本书插图 5 所示。

4. 峰瓦

太阳能模块的峰瓦 (Wp) 率是指太阳能模块在最大功率点处标准光照条件下所产生功率。显然, 太阳能电池的实际输出功率取决于实际光照条件。关于太阳能光照的讨论, 请参见本书第 4 章。

1.4.3 太阳能电池的类型

晶体硅太阳能电池是 1954 年发明的, 也是最先实际应用的太阳能电池。作为大规模生产的产品, 该电池的效率为 14% ~ 20%, 是单结太阳能电池中效率最高的。另外还具有寿命长, 易于批量生产的特点。目前, 该电池仍占太阳能电池市场份额的 80% 以上。晶体硅太阳能电池有两种形式: 单晶硅和多晶硅。非晶硅薄膜太阳能电池要比晶体硅太阳能电池便宜很多, 但其效率只有 6% ~ 10%。在这两者之间的 CIGS (铜铟镓硒) 和 CdTe-CdS 薄膜太阳能电池, 效率通常为 10% 左右, 占市场份额约

15%。这两种薄膜太阳电池由于具有较高的吸收系数，因此所需材料较少，生产过程简单，每峰瓦的单位价格要低于晶体硅太阳电池。目前，有机太阳电池的效率较低，寿命短且市场份额较小，见本书插图 5。表 1-6 对几种主要类型的太阳电池进行了总结。

表 1-6 太阳电池的类型

类型	效率（%）	成本/（美元/W _p ）	市场份额（%）
单晶硅	17 ~ 20	3.0	30
多晶硅	15 ~ 18	2.0	40
非晶硅	5 ~ 10	1.0	5
CIGS	11 ~ 13	1.5	5
CaTe- CdS	9 ~ 11	1.5	10

1.4.4 能量平衡

太阳电池生产需要能源。因此，*EROI* 的研究显得非常重要。在此讨论晶体硅太阳电池大多数情况的能量平衡。能源投资包括用于生产的硅原料、硅锭和硅片、电池生产、模块加工和设备安装等方面的能源。衡量光伏能量平衡的一个标准的基础值是投资回收期。在给定太阳光照条件下，太阳电池产生电能。投资回收期是指通过太阳电池产生的电能来补偿在生产和安装过程中的能量投资所需的年数。

图 1-26 表示在欧洲日照条件下晶体硅太阳电池的预计投资回收期^[4]。在中欧地区，年均日照为 1000W/m²，投资回收期为 3.6 年，而晶体硅太阳电池的寿命一般为 25 年，因此 *EROI* 为 7。在南欧和美国大部分地区，*EROI* 则大于 10。薄膜太阳电池的 *EROI* 会更大。但是，由于其效率较低，产生相同功率所需空间也更大。

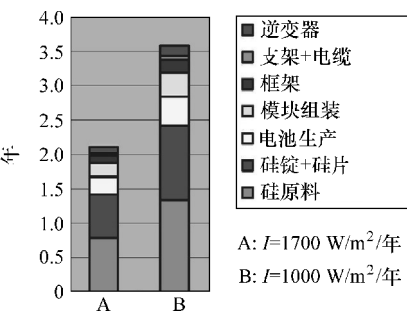


图 1-26 单晶硅太阳电池的投资回收期

(太阳电池的能源投资包括用于生产的硅原料、硅锭和硅片、电池生产、模块加工和设备安装等方面的能源。即使在不利的日照条件下，如中欧地区，投资回收期也小于其寿命的 15%，从而 *EROI* 可达到 7，见参考文献 [4])

1.5 物理范畴之外

良好的物理结构并不总是能取得工业上的成功，并造福人类。太阳能也不例外。经济和政治因素起着很大作用。本节将回顾一些重要的历史教训，并分析经济与政治对太阳能应用的作用，使得太阳能成功应用并惠及人类。

1.5.1 太阳能与经济

美国太阳能热水器的早期历史生动地说明了物理、工程和经济之间的相互作用^[17]。19 世纪，在现代热水器系统未发明之前，洗澡热水成本高且难以获得。洗澡水需要在大锅中用火加热后再导入到浴缸。尤其对于加利福尼亚地区，洗澡热水成本更高，因为该地区的燃料（如煤炭）都需要进口，且木材稀缺。天然气和电都很贵。但该地区太阳光充足，气候温和。

1891 年，Clarence Kemp 对一种有效实用的太阳能热水器申请专利，命名为 Climax（美国专利 451384）。起初在马里兰投入市场，但生意并不成功。后来他将专利出售给两个帕萨迪纳商人后，在加利福尼亚取得了巨大的商业成功。1900 年，仅在南加利福尼亚就卖掉 600 套。然而，Climax 热水器有一个缺点就是需要几小时的太阳光照射水才能够加热，并且晚上水温下降很快。因此，只能用于晴天的下午。

1910 年，William J. Bailey 发明了一种全天候（Day-and-Night）太阳能热水器，并申请了专利（美国专利 966070）。该热水器解决了以上主要问题，成为此后太阳能热水器的原型，如图 1-27 所示。首先，集热器 A 是由焊接在铜板上的铜管平行网格组成。然后，将水箱 C 放置在集热器上，用软木 D 进行良好隔热。这种组织结构使得水经过自然对流循环，有效地存储能量。水经过太阳加热后，比重降低。热水自动向上流，经过管道 B 进入水箱 C。冷水自动向下流，经过管道 E 流回集热器 A。如果保温足够好，水可保持整晚较热。因此，该热水器可工作于白天和黑夜。尽管全天候热水器系统当时售价约 180 美元，远高于 Climax 系统，但很快就受到消费者的青睐。迫使 Climax 无奈地退出市场。截至第一次世界大战后期，已卖出超过 4000 台全天候太阳能热水器。

20 世纪 20 年代，在洛杉矶盆地发现丰富的天然气资源。1927 年天然气的价格仅为 1900 年煤气价格的 $\frac{1}{4}$ 。由于在前期投入上要比太阳能热水器便宜得多，且方便使用，因此天然气热水器逐步取代曾经流行的太阳能热水器。Bailey 的公司凭借在热水器系统方面拥有丰富的经验，很快转入天然气业务。仍然采用全天候的公司名称，成为美国国内天然气热水器的最大生产商。

太阳能热水器并没有因在加利福尼亚的衰落而终止。佛罗里达州，从 19 世纪 20 年代到 40 年代在房地产方面的蓬勃发展以及由于没有天然气资源，太阳能热水

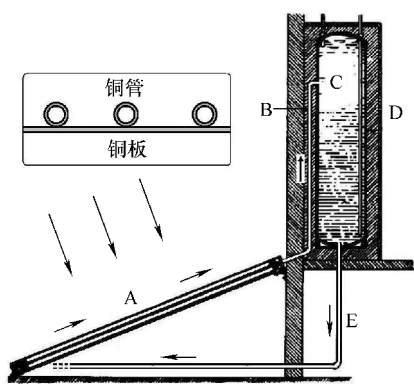


图 1-27 全天候太阳能热水器

(图中给出了太阳能集热器 A 中的铜管和铜板。该系统工作在自然对流下：集热器 A 中的水经太阳光加热后，流到保温的水箱 C 中；冷水从水箱 C 通过管道 E 流回集热器 A) 来源：美国专利 966070，1911 年。

器在此得到广泛应用，如图 1-28 所示。1920 ~ 1941 年期间，估计在迈阿密安装了 25000 ~ 60000 台太阳能热水器。第二次世界大战期间，铜价格暴涨。战后，电价暴跌。这些都导致太阳能热水器逐步被电热水器所取代。在美国，太阳能热水器失去往日的繁荣。



图 1-28 佛罗里达州的全天候太阳能热水器

(从 1920 年到 1941 年，在佛罗里达生产安装了超过 25000 台太阳能热水器。经过 80 年，几千台仍可正常使用。作者于 2010 年 8 月在迈阿密拍摄的照片中是 1937 年安装的一台太阳能热水器。保温水箱改装成一个烟囱。即使镀板已破损，但热水器仍可正常使用)

然而，第二次世界大战后，在世界其他地方，尤其是以色列，太阳能热水器得到迅猛发展。19 世纪后期，与加利福尼亚类似，沙漠中没有任何资源，太阳能热水器带来了经济上的可观效益。随着太阳热能技术的快速发展，20 世纪 50 年代，以色列发明了选择性吸收涂层，这极大地提高了太阳能热水器的效率。之后，以色列成为要求所有新建筑都必须安装太阳能热水器的第一个国家。

1.5.2 太阳能与和平

政府的能源政策对可再生能源的发展有着重要影响。在美国，20 世纪 70 年代卡特政府期间实行的新能源政策为可再生能源的研究和发展提供了黄金时期。

第二次世界大战后，美国享受价格低廉的原油，30 年来一直保持每桶低于 20 美元。1973 年，石油禁运引发了第一次能源危机。原油价格飞速上涨，如图 1-29 所示。

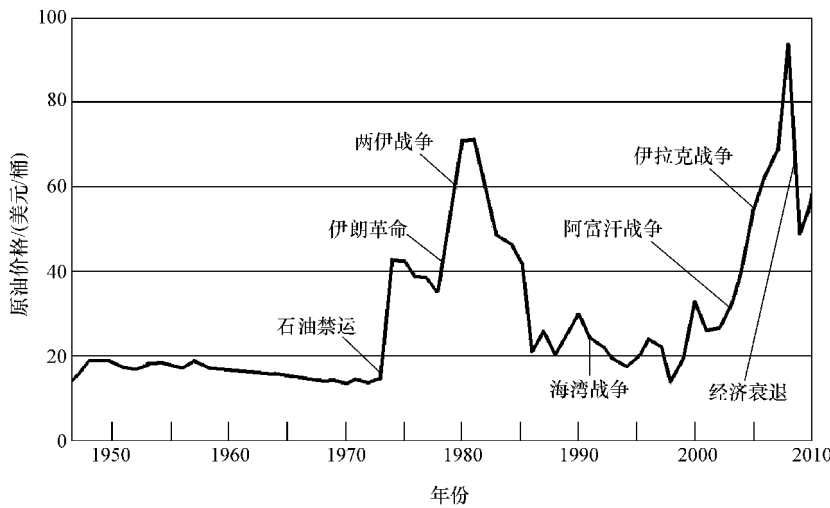


图 1-29 原油价格的历史
来源：美国能源信息署。

巧合的是，能源危机的时间正好与 M. King Hubbert 在 1956 年预测的一样，1970 年后美国原油产量将达到顶峰，从此开始下降，见 1.2 节。这种巧合并不是偶然的。随着美国原油产量开始减少，消耗仍不断增加。1971 年，美国花费 37 亿美元来进口原油，1977 年，增加到 10 倍，即 370 亿美元。显而易见，对国外原油的过分依赖引发了严重的经济和安全威胁。

1977 年 4 月 18 日，卡特总统针对其新能源策略发表电视讲话。他呼吁为争取能源独立而奋斗这将考验美国人民的性格。他讲到：

今晚我要与大家讨论一个历史上前所未有的令人不安的问题。除了防止战争之外，这是我们一生中要面临的最大挑战。能源危机不能压垮我们，但如果我们不尽快采取措施，这将会发生。

这不是一个我们能在未来几年内解决的问题，并且可能在本世纪的后期会越来越严重。

如果我们希望为我们的孩子和后代留下一个美好世界，我们就不能自私或胆怯。

我们只需保持能源需求与快速减少的资源保持平衡。现在就开始行动，我们要掌握未来而不是让未来掌握我们。

卡特能源政策的关键点包括节约能量，增加国内传统能源开采，发展可再生能源。在他的讲话中提到：“我们必须从现在开始，发展新的、非传统的、下世纪我们可依赖的能源”。几天后，卡特总统签发能源署组织法，并在1997年8月4日，成立美国能源部。接下来，1978年，建立国家能源法（NEA），并实施可再生能源项目的税收优惠政策，尤其是太阳能。该法律激发了太阳能热水器、太阳电池和太阳能建筑的研究、发展和安装。

为对公众以身作则，1979年6月20日，卡特在白宫屋顶安装一台32片的太阳能热水器，如图1-30所示。在启用仪式上，卡特反思自己的理想主义：

从现在开始这一代，这个太阳能热水器可能是一个新鲜物品，一件博物馆展品，一条未取之道，也可能是美国人民进行的一项最大和最激动人心的事业的一小部分……利用太阳能来丰富我们的生活，以使我们可以摆脱对国外石油的依赖。



图 1-30 卡特在太阳能热水器启用仪式上

（他希望这将是“美国人民进行的最大最令人兴奋的冒险活动的一小部分，…，利用太阳能可丰富我们的生活，以使我们可以摆脱对国外石油的依赖”。感谢乔治亚州亚特兰大市的 Jimmy Carter 图书馆）

1978 年，卡特政府制订第一个国家能源法（NEA）以促进燃油效率和可再生能源。可再生能源的研发基金也大幅增加。1978 NEA 的有一部分是能源税法案，即从所得税中为使用太阳能、风能、地热能等的私人居民进行补偿。1978 能源税法案在 1986 年到期。然而，许多其他国家都纷纷效仿美国，为政府提供财政支持以发展可再生能源的利用。

正如卡特所料，在 20 世纪后期，几个因素使得能源问题急剧恶化。由于原油产量的持续下降和消耗的不断增长，美国进口的原油从 1980 年的 18 亿桶增加 2000 年左右的 50 亿桶。原油价格也从 20 美元左右增加到 2000 年 100 美元一桶（见图 1-29）。20 世纪 70 年代的石油危机又重现，但在更可怕的背景下，即根据 Hubbert 预测 20 世纪早期，世界原油产量达到峰值并开始逐渐下降（见 1.2 节）。世界上两大人口大国（印度和中国），也正经历经济的快速发展，世界萎缩的原油产量中的消耗比例日益增加。印度和中国都没有太多的原油资源，因此加剧了能源问题。

1.5.3 世界各地的太阳能热水器

正如前所述，太阳能热水器是在美国发明，并且在 20 世纪前半叶十分流行。然而，尽管 20 世纪 70 年代的能源危机和强有力的政府激励，美国太阳能热水器的安装数量还是很少。但在近 10 年来，太阳能热水器在全球得到飞速增长，尤其是在中国。如图 1-31 所示，2007 年，中国安装了新型太阳能热水器的 80%，容量达到 16GW。而太阳能热水器的安装总容量为 84GW。占到全球总容量的 2/3。

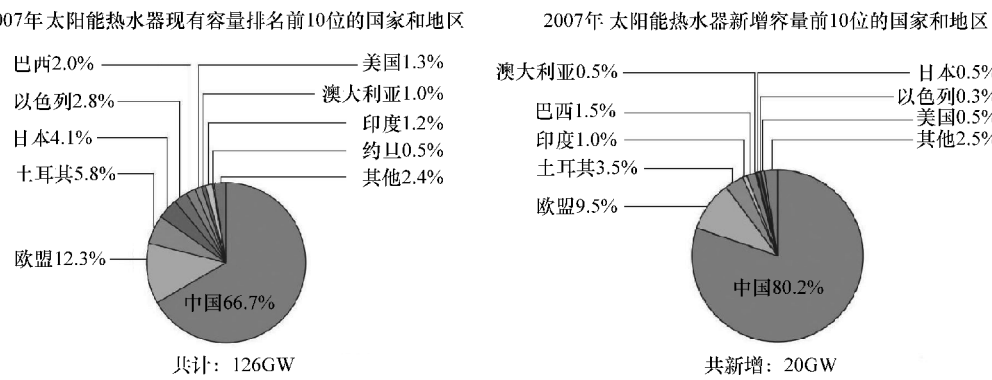


图 1-31 全球太阳能热水器一览
(全球范围内，太阳能热水器需求量急剧增长。其中增长最快的就是中国)
来源：全球可再生能源状况报告，2009 年，修订 (<http://www.ren21.net>)。

1. 巨大的未开发市场

中国的太阳能热水器市场与 19 世纪后期加利福尼亚的情况类似。直到 20 世纪 80 年代，中国有几亿人口没有热水。生活水平的提高使得热水成为生活必需品。

然而，天然气和取暖用油价格高且不易获得，电能也很贵。利用化石燃料提供热水的设备成本与利用太阳能设备的成本相差不多。中国具有太阳能热水器行业增长的良好环境。

2. 技术进步和经济规模

直到最近，西方国家的大多数太阳能热水器使用类似于全天候系统（见图 1-28）和白宫太阳能板（见图 1-30）的平板式热水器。但是，该热水器的结构不利于大规模生产。二战期间和二战后的一个关键因素是需要大量铜。通过玻璃窗和背板之间对流所产生的热损耗很大。大多金属件暴露在空气中限制了其使用寿命。美国工程师 William L. R. Emmet 于 1911 年发明的真空管热水器（美国专利 980505）具有优异的特性。但几十年来，其一直价格昂贵且生产工艺复杂。20 世纪 80 年代早期，真空管太阳能集热器得到改进，并且发明和完善了一种非常简单且有效的太阳能热水器，如图 1-32 所示。

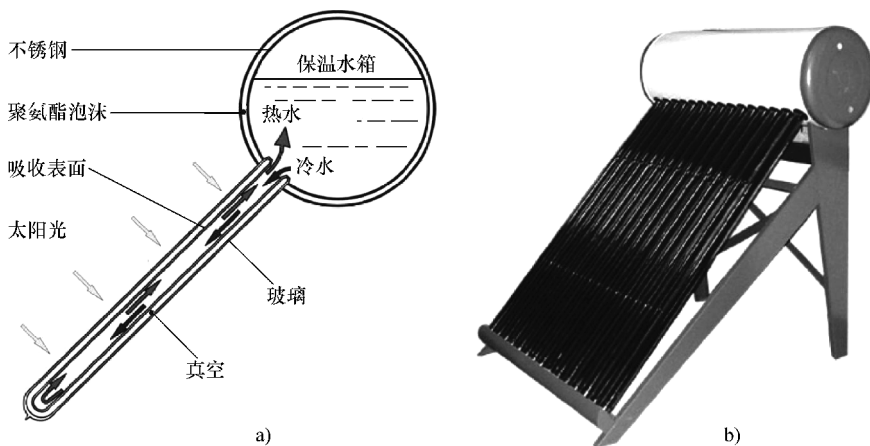


图 1-32 真空管太阳能热水器

a) 真空管太阳能热水器示意图。每个集热器都是双壁玻璃管。系统根据自然对流原理自动工作 b) 系统照片

图 1-32a 给出真空管太阳能热水器的设计图。每个集热器都是双壁玻璃管。外管与内管之间的空间是真空的，类似于杜瓦真空瓶。内管的外表面上涂有选择性吸收薄膜。对于大多可见光和近红外光的太阳光，吸收系数为 95% 左右。对于热水（80 ~ 100℃）的远红外辐射，发射系数大约为 5%。真空套筒完全阻止了热传导。整个系统根据自然对流原理自动运行。水经过太阳光加热，比重较低，向上流入保温水箱。同理，冷水向下从水箱流入集热管中。如图 1-32b 所示。一般而言，一个系统中通常需要 10 ~ 40 根真空管。水箱由聚氨酯泡沫保温。整晚温度只会下降几度。因此，可在白天和晚上提供热水。

该设计还易于运输和储藏。真空管、水箱和框架部件分别装在三个独立纸箱中，然后在安装地点再进行组装。

由于真空管由硼硅玻璃（耐热）制成，且选择性吸收薄膜在高度真空下，因此水箱通常由高档不锈钢制成。除非受外力损坏，一般都可使用几十年。另外，这些部件都非常适用于自动化大规模批量生产。目前，每年大约要生产 2 亿根真空管和 1 千万个保温水箱。

巨大的市场使得经济规模增大而具有成本优势。随着生产规模的扩大，制造成本也随之下降。由于自动化生产，真空管的制造成本已降到每只几美元，这是十几年前不敢想象的。太阳能热水器成本的降低又进一步扩大了市场规模。而市场的扩大又提高了生产工艺。因此，中国的太阳能热水器企业在没有政府财政补贴的情况下照样可以生存。

3. 太阳能的皇明商业模式

了解庞大的太阳能热水器工业如何在短时间内迅速发展壮大是很有意义的。为此，作者特意参观了世界上最大的太阳能热水器生产制造商之一——皇明太阳能集团，并在北京会见了创始人和 CEO 黄鸣先生。在其参加人民代表大会期间，收集了一些其公司内部资料。

1978 年，曾是当时华东石油学院一名学生的黄鸣，获悉世界上石油储量将在 50 年内枯竭，而中国的原油将枯竭得更早。毕业几年后，他成为石油钻井方面的优秀工程师。但是，他的个人亲身经历使得他对石油前景更加悲观。

1987 年，一个偶然的机会，他看到了 Duffie 和 Beckman 的论著《Solar Energy Thermal Processes》。从头到尾仔细阅读后，并利用卖专利赚来的钱动手实验。他坚信太阳能将是能源问题的最终解决方案。太阳能由此成为他毕生事业。自此，他每天 8h 在石油研究院工作，8h 在家从事太阳能项目，8h 吃饭睡觉。他把自己亲手做的太阳能热水器送给朋友和亲戚，并给儿童活动中心安装了一套太阳能系统。

1995 年，他辞职离开石油行业，开始自己创业。他给自己的公司起名为皇明，这与其名字同音，表明了他的决心。10 年里，他的公司在没有政府扶持下逐渐成长为世界上最大的太阳能热水器制造商。2009 年，皇明公司生产了 2 亿多平方米的太阳能集热器，相当于 2GW 的峰值太阳能利用。2006 年 5 月，黄鸣受联合国邀请参加第 14 届联合国可持续发展会议，并在会上展示其皇明商业模式。这就是后来人们所熟知的“太阳能的皇明商业模式”。

图 1-33 是皇明商业模式的一个示意图。其中，核心是通过科普和教育开创一个新市场。1996 年，黄鸣创建了太阳能周报。这成为皇明继续占领市场的工具，2010 年累计发行 2 亿份。皇明组织许多科学巡展，行程累计 8 万 km。由于对于中国普通家庭，太阳能热水器还是一个重要投资，因此决定购买还需要认真考虑。因

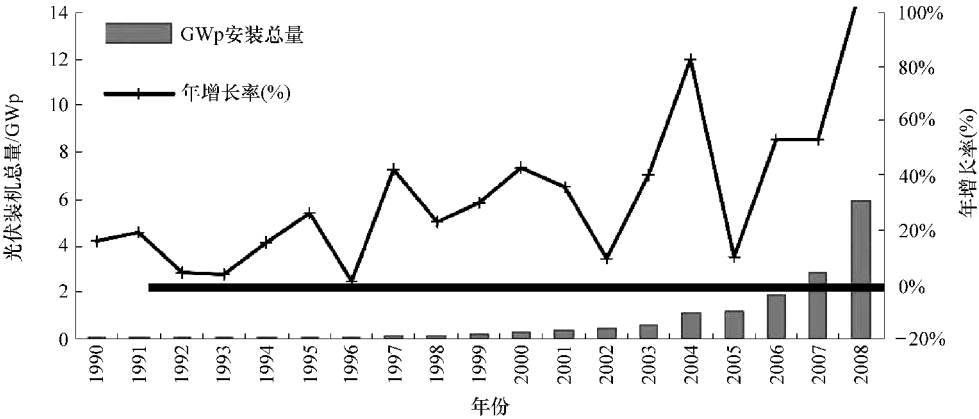


图 1-34 1990 ~ 2008 年间的太阳能光伏安装数量
(柱状图：世界年均太阳能光伏板安装数。实线：年度增长率) 来源：引自太阳能光伏工业，2008 年全球概览，德意志银行。

如上所述，光伏的安装仅占太阳能热水器的 1/10。其中受限因素主要是经济原因。如 1.4.1 节所述，尽管 1954 年就发明了可实用的太阳电池，但制造成本很高，主要应用于空间探索和军事领域。20 世纪 70 年代后期到 80 年代初期，在美国国家能源法案的刺激下，效率提高和成本降低都取得了长足进步，见图 1-24。20 世纪 90 年代，进一步降低了成本。2003 年，太阳电池每峰瓦的价格降到 6.5 美元。然而，太阳能发电仍比传统发电的成本高，尤其是与火力和水力发电相比，其仅有 0.05 ~ 0.1 美元/kW · h，而包括支持结构，变频器和必要的设备。2003 年安装太阳能板的每峰瓦的成本大约为 10 美元。表 1-7 给出在不同日照地区太阳能发电 1kW · h 的成本。

表 1-7 不同情况下太阳能发电每千瓦时的成本

日照/(kW · h/m ² /天)	每瓦峰值光伏安装成本/美元				
	2	4	6	8	10
3	0.073	0.146	0.219	0.292	0.365
4	0.054	0.109	0.164	0.219	0.273
5	0.043	0.087	0.131	0.175	0.219
6	0.036	0.073	0.109	0.146	0.182

为加快太阳能应用，20 世纪 90 年代，许多欧洲国家建立了上网电价法 (feed-in tariff law)，旨在保证太阳能光伏系统进入电网，并以发电成本的价格购电。购电优惠政策可延续 20 或 25 年，但由于期望成本降低，电价也在降低。该法案极大

拓展了太阳能光伏发电市场。但同时也导致了电价的回升。例如, 2007 年, 西班牙大型光伏系统的电价从 0.18 欧元/ $\text{kW} \cdot \text{h}$ 上涨到 0.42 欧元/ $\text{kW} \cdot \text{h}$ 。随即, 安装数从 2006 年的 61mWp 激增到 2007 年的 591mWp, 以及 2008 年的 2700mWp。西班牙政府发现增长过快, 将电价降低到 0.32 欧元/ $\text{kW} \cdot \text{h}$, 并于 2009 年实行。2009 年, 安装数就下降到小于 200MWp。

2007 ~ 2008 年需求的突然增长为太阳电池行业的发展提供了空前的动力, 尤其是美国和亚洲。经济规模再次产生纵向一体化的形式。首先美国的太阳能在某种程度上进行了纵向一体化, 太阳电池的设计和制造, 导致产能迅速提高。中国保定的英利太阳能集团和挪威的可再生能源有限公司, 都是多晶硅太阳电池的制造商, 通过纵向一体化, 开始从硅矿石中提炼生产纯硅, 并最终进行太阳能板安装。2009 年, 世界上 49% 的太阳电池都由中国生产, 大多数是高效率的晶体硅太阳电池。图 1-35 给出两大制造商的统计数据。如图 1-35 所示, 2009 年, First Solar 公司的 CdTe 薄膜太阳电池成本价格降到 0.8 美元/Wp, 零售价格为 1.5 美元/Wp。英利公司的多晶硅太阳电池效率接近 20%, 每峰瓦生产成本为 1.5 美元, 而零售价格为 2 美元/Wp。成本和价格将在今后几年里持续下降 (最近, 英利公司宣称多晶硅太阳能板的销售价格低于 1 美元/Wp)。

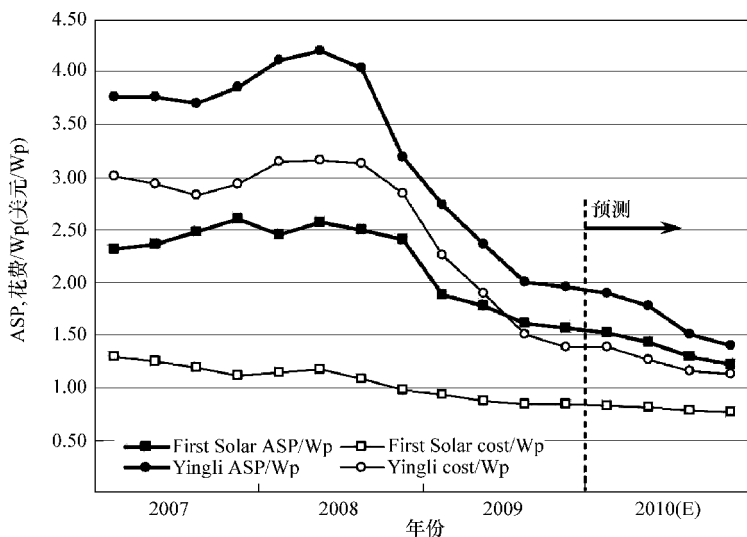


图 1-35 2007 ~ 2010 年两大供应商的太阳电池价格

(两大代表性太阳电池制造商的现有数据及预测。First Solar 公司是世界上最大的 CdTe- CdS 薄膜太阳电池制造商。英利公司是世界上最大的多晶硅太阳电池制造商, 也是世界上最纵向一体化的太阳电池制造商) 来源: 引自太阳光伏工业, 2008 年全球概览, 德意志银行。

根据德意志银行的统计和分析，由于太阳能生产能力的扩展和经济不景气的双重影响，2009 年，国际市场的太阳电池价格大幅下降。纯硅和太阳电池供应商都面临残酷的换血。经过需求过剩的短暂时期，太阳电池的价格将逐步降低到一个合理价位，即太阳能发电与传统发电（如火力发电站）的价格相近，达到电网平价，如图 1-36 所示。电网平价的推进取决于当地环境，因此各地情况不同。对于电力成本高的地区，如夏威夷、康狄涅格、加利福尼亚和纽约，尤其是日照较高的地区，电网平价会提前实现。而对于电力成本较低，如弗吉尼亚和中国中部，尤其是日照较低的地区，电网平价实现较慢。然而，总的趋势是化石燃料发电的成本将会增加，而太阳能发电的成本必将降低。太阳能发电最终将取代化石燃料发电。

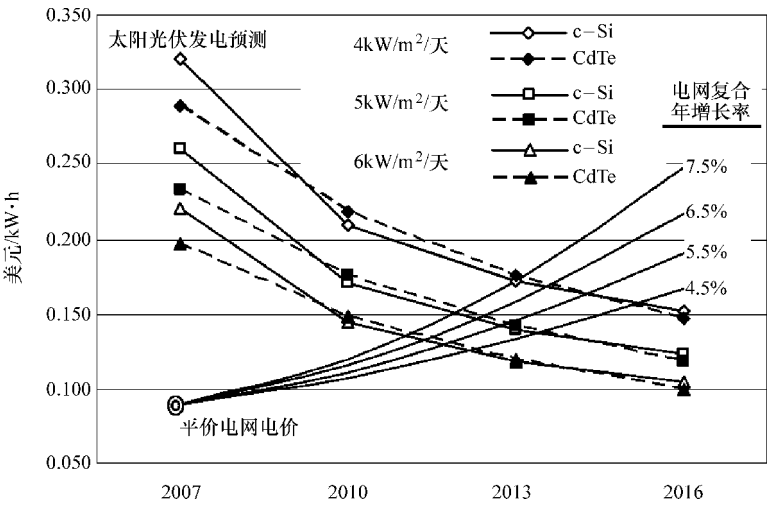


图 1-36 电网平价预测

（根据德意志银行的预测，两大具有前景的太阳电池（晶体硅太阳电池和 CdTe 薄膜太阳电池），都将在 2013 年左右达到电网平价。2013 年以后，世界上许多地区的太阳能发电成本将低于传统发电成本）来源：引自太阳光伏工业，2008 年全球概览，德意志银行。

图 1-37 给出从 2002 年到 2006 年可再生能源的年均增长率，REN21 报道^[1]。从图可知，太阳能光伏并网的平均增长率大于 60%，远远超过其他能源。2006 年，太阳能光伏仅占 0.07%。而如果未来太阳能光伏的增长率能达到 40%，即 20 年后或 2030 年，太阳能光伏将提供能源消耗的 50% 以上。

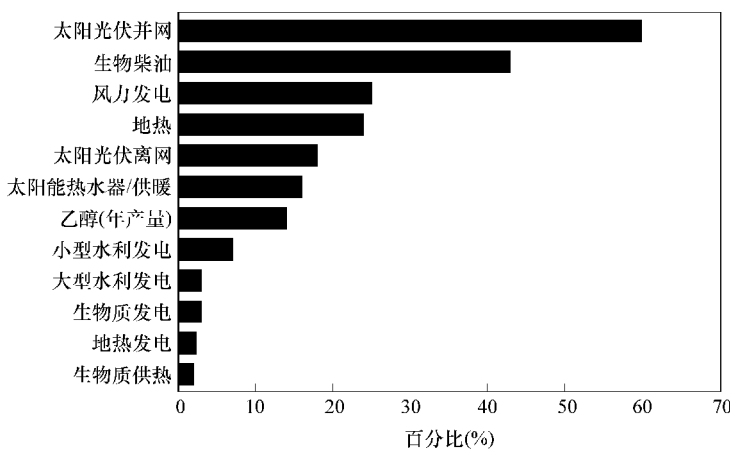


图 1-37 可再生能源的年均增长率

(太阳光伏电网的平均增长率远远超过其他可再生能源，甚至是传统能源。如果未来太阳光伏的增长率能达到 40%，即 20 年后或 2030 年，太阳光伏将提供总能源消耗的 50% 以上而成为主要能源) 来源：引自 2007 年全球可再生能源现状报告，REN21^[1]。

习 题

- 1.1 在美国，英制热量单位 (Btu^\ominus) 定义为 1lb^\ominus 水温度升高 1°F^\ominus 所需的能量。证明 1Btu 近似为 1kJ 。
- 1.2 100 万桶石油的能量近似 ($\pm 5\%$) 多少 GJ 和 $\text{MW} \cdot \text{h}$?
- 1.3 新墨西哥的面积约为 121666km^2 。年均日照 (累积太阳辐射能量密度) 为 $2200\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 。如果一半面积被效率为 10% 的太阳能板覆盖，则每年可发电多少? 可满足美国能源的比例为多少 (2007 年美国的总能源消耗为 100EJ)?
- 1.4 中国西藏的面积约为 1230000km^2 。年均日照 (累积太阳辐射能量密度) 为 $3000\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 。如果西藏的一半面积被效率为 10% 的太阳能板覆盖，则每年可发电多少? 可满足全球能耗的比例为多少 (2007 年全球总能耗为 500EJ)?
- 1.5 由 1m^2 的聚光镜以及太阳跟踪机制制成的太阳灶，如果效率为 75%，在晴天， 0°C 下融化 1kg 的冰需多久? 若再将融化的水加热到沸点需多久? 在 100°C 下蒸发成气体需多久?
- 1.6 风速依次为 20, 30, 40...直到 $100\text{mile}/\text{h}^\text{④}$ 。计算风能密度 (单位为 W/m^2)。

\ominus $1\text{Btu} = 1.05506\text{kJ}$ ，后同。
 \ominus $1\text{lb} = 0.45359237\text{kg}$ ，后同。
 \ominus $1^\circ\text{F} = \frac{5}{9}\text{K}$ ，后同。
 ④ $1\text{mile}/\text{h} = 0.44704\text{m}/\text{s}$ ，后同。

1.7 沿地球表面从赤道到北极的距离为 $1 \times 10^7 \text{ m}$ 。如果地球上平均太阳辐射功率密度为 1 个太阳，则每年到达地球的总能量为多少？如果 2040 年全世界总能耗为 800EJ，则满足 2040 年世界能源需求，则需要太阳能的比例是多少？（提示：一天等于 $24 \times 60 \times 60 \text{ s} = 86400 \text{ s}$ ）。

1.8 利用 $1 \text{ mile}^2 \ominus$ (2.59 km^2) 的太阳光伏场，效率为 15%，在日均日照分别为 3h（阿拉斯加），4h（纽约），5h（乔治亚）和 6h（亚利桑那）情况下，每年的发电量为多少 $\text{kW} \cdot \text{h}$ ？假设平均每户每月消耗 $1000 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ，则该太阳光伏电场可分别满足这 4 个州的多少家庭？

\ominus $1 \text{ mile}^2 = 2.5899 \times 10^6 \text{ m}^2$ ，后同。

第 2 章 太阳辐射特性

地球上的太阳能通常以辐射或太阳光形式，其频谱分量大多为可见光、近红外光和近紫外光。为研究太阳光特性，需从两个方面分析和理解：太阳光作为电磁波和作为光子流。第一种观点对于所有太阳热能应用和太阳电池的抗反射膜均至关重要。而第二种观点对于太阳电池和太阳能光化学至关重要。通过量子电动力学可将这两种观点统一起来。这是近代物理学中的最富有成果并最成熟的领域之一。为简单起见，在此，将分别介绍这两种观点。

2.1 光作为电磁波

直到 19 世纪中期，电磁现象和光被认为是完全不同的两种独立实体。1865 年，在《A Dynamic Theory of the Electromagnetic Field》论文中，麦克斯韦（James Clerk Maxwell）（见图 2-1）提出光是一种电磁波^[58]。在这篇文章中，他创造了一套完整公式来解释电磁现象，即众所周知的麦克斯韦方程。基于这些方程，他预测电磁波的存在，并在自由空间以光速传播，随后由 Heinrich Hertz 进行了实验验证。麦克斯韦对于光是一种电磁波的大胆预测，成为物理学的重要基石。



图 2-1 James Clerk Maxwell

（苏格兰物理学家（1831—1879），与牛顿和爱因斯坦齐名的最杰出的物理学家之一。他提出一组描述电磁原理的方程，即著名的 Maxwell 方程。1865 年，根据这些方程，预测电磁波的存在并提出光是一种电磁波^[58]。另外，他还开创了气体动力学理论和科学符号 Maxwell demon。感谢 Smithsonian 博物馆提供的 Maxwell 肖像）

2.1.1 麦克斯韦方程

在真空或自由空间中，麦克斯韦方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2-1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2-2)$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{2-3}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} + \mu_0 \boldsymbol{J} \tag{2-4}$$

电流不能存在于自由空间。对于线性均匀的各向同性材料，根据欧姆定律，电流密度 \boldsymbol{J} 由电场强度 \boldsymbol{E} 所决定，即

$$\boldsymbol{J} = \sigma \boldsymbol{E} \tag{2-5}$$

这些方程中物理量的名称、意义和单位见表 2-1。例如，电常数具有如下直观含义。由面积为 A 且相距 d 的两片平行导电片的电容具有电容量 $C = \varepsilon_0 A/d(\text{F})$ 。类似地，横截面积为 A 、长度为 l 的 N 匝线圈具有电感量 $L = \mu_0 N^2 A/l(\text{H})$ 。

表 2-1 麦克斯韦方程的物理量

符 号	名 称	单 位	含 义 或 值
E	电场强度	V/m	
B	磁场强度	T	N/Am
ρ	电荷密度	C/m ³	
J	电流密度	A/m ²	
ε_0	电常数 自由空间的介电常数	F/m	$8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
μ_0	真空磁导率 自由空间的磁导率	H/m	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$
σ	电导率	$(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$	

2.1.2 矢量势

传统方法是采用矢量势来处理空间中的电磁场。从式 (2-2) 可看出，构建满足

$$\boldsymbol{B} = \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{2-6}$$

的矢量场 \boldsymbol{A} 。由此，式 (2-2) 也满足式 (2-6)。将式 (2-6) 代入式 (2-3)，可得

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \nabla \times \boldsymbol{A} \tag{2-7}$$

对于任意函数 $\phi(\boldsymbol{r})$ ，有 $\nabla \times [\nabla \phi(\boldsymbol{r})] = 0$ ，因此，通常可设置矢量势 \boldsymbol{A} 使得

$$\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{A}}{\partial t} - \nabla \phi \tag{2-8}$$

式中， ϕ 为由电荷产生的静电势。矢量势的选择并不唯一。通过增加任一函数的导

数, 电场和磁场值不会改变。这称为矢量势的规范不变性。定义一个矢量势, 使其满足

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (2-9)$$

式 (2-9) 称为库仑规范。这是最常用的方法来处理原子系统和独立电磁波的非相对问题。实际上, 通过式 (2-9) 和式 (2-1), 可得

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2-10)$$

这表明标量势仅由静止电荷产生。这就便于解决辐射场与原子系统之间的问题。欲详细了解测量问题, 请参见 Walter Heitler 的《The Quantum Theory of Radiation》^[37]一书。

2.1.3 电磁波

本节将介绍自由空间中的电磁波, 即假设电荷 ρ 和电流 \mathbf{J} 均为零。将式 (2-6) 代入式 (2-4), 可得

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2-11)$$

根据恒等式

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla^2 \mathbf{A} \quad (2-12)$$

和式 (2-9), 式 (2-11) 可写为

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2-13)$$

引入

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad (2-14)$$

式 (2-13) 可写为

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2-15)$$

这表明具有速度 c 的电磁波方程。由于式 (2-6) 和式 (2-8), 电场强度和磁场强度都满足同一方程, 即

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2-16)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (2-17)$$

根据 1860 年测量的电磁参数 ε_0 和 μ_0 的值, 可得电磁波速度为 3.1×10^8 m/s。另一方面, 光速的测量值为 $2.98 \times 10^8 \sim 3.15 \times 10^8$ m/s, 这在实验允许误差范围内。麦克斯韦提出^[58]: 实验结果一致表明光和磁是同一物质的反应, 光是根据电磁定律在磁场传播的一种电磁干扰。

麦克斯韦的电磁波理论由 Heinrich Hertz 在 1865 年进行了实验验证。根据近年的测量, 得到 $1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$, 这恰恰是在真空中的光速。

2.1.4 平面波

空间中具有周期频率 ω 的电磁波可定义为

$$\mathbf{A}(x, y, z, t) = \mathbf{A}(x, y, z) e^{-i\omega t} \quad (2-18)$$

为研究电磁波的特性, 首先考虑电磁波沿 z 方向传播时的情况。这时, 场强仅取决于 z , 由此式 (2-15) 可写为

$$\frac{d^2 A}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} A = 0 \quad (2-19)$$

上式的一般解为

$$A = A_0 e^{i(k_z z - \omega t)} \quad (2-20)$$

式中, A_0 为常数; 波矢量 k_z 的 z 分量定义为

$$k_z = \frac{\omega}{c} \quad (2-21)$$

2.1.5 光的偏振

一般来说, 矢量势具有 x, y, z 分量, 但根据式 (2-9), 其 z 分量必须为零, 即

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = ik_z A_z = 0 \quad (2-22)$$

这表明在整个空间中, A_z 必须为一常数。在此仅关注电磁波或电磁场的变化, 因此设 $A_z = 0$ 。说明电磁波是一横波, 也就是说, 矢量强度垂直于传播方向。

矢量势的方向可为 x, y 或 x, y 分量的线性组合。对于 A 的 x 分量, 有

$$A_x = A_{x0} e^{i(k_z z - \omega t)}, A_y = 0, A_z = 0 \quad (2-23)$$

根据式 (2-8), 电场强度为

$$E_x = i\omega A_{x0} e^{i(k_z z - \omega t)}, E_y = 0, E_z = 0 \quad (2-24)$$

根据式 (2-6), 磁场强度为

$$B_x = 0, B_y = ik_z A_{x0} e^{i(k_z z - \omega t)}, B_z = 0 \quad (2-25)$$

因此, 电场强度和磁场强度的非零分量分别为 E_x 和 B_y 。根据式 (2-21), 其为同相且成比例

$$E_x = cB_y \quad (2-26)$$

总之, 根据光的电磁波理论, 电场强度矢量是与光的传播方向正交。磁场强度与电磁强度矢量和光的传播方向相正交, 并且磁场与电场强度成正比, 如图 2-2 所示。

2.1.6 电子在电场和磁场中的运动

本节将运用经典力学的理论 (即量子力学) 来研究电子辐射场 (随时间变化

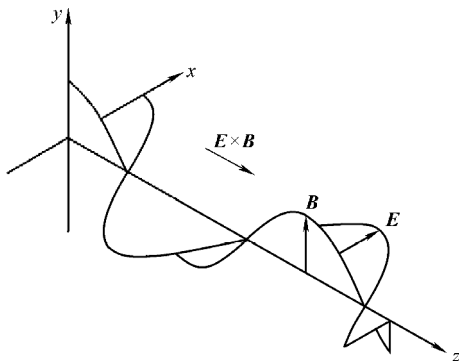


图 2-2 电磁波

(电磁波为横波, 此时光强矢量 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 垂直于传播方向。电场强度 \mathbf{E} 垂直于磁场强度 \mathbf{B} 。根据右手法则, 由 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 可得到能量磁通矢量 $\mathbf{S} = \mu_0^{-1} \mathbf{E} \times \mathbf{B}$)。

的电场和磁场) 的相互作用。

研究一个动态系统的量子力学的常规方法是经典运动方程变换为哈密顿格式。一个动态系统的哈密顿函数 $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ 是其坐标 \mathbf{r} 和相应动量 \mathbf{p} 的函数, 用于表示总能量。例如, 对于电场中带电荷 q 运动的一个电子具有势能 $\phi(\mathbf{r})$, 其哈密顿量为

$$H = \frac{1}{2m_e} \mathbf{p}^2 + q\phi(\mathbf{r}) \quad (2-27)$$

哈密顿格式的方程是一组一阶常微分方程, 即

$$\dot{p}_x = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (2-28)$$

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p_x} \quad (2-29)$$

根据式 (2-27) 和式 (2-29), 发现动量表示与一般定义相同, 即

$$\mathbf{p} = m_e \dot{\mathbf{r}} = m_e \dot{\mathbf{r}} \quad (2-30)$$

式中, $\dot{\mathbf{r}}$ 上的圆点表示对时间 t 进行求导。将式 (2-28) 和式 (2-29) 代入式 (2-27), 可得

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = -q \nabla \phi(\mathbf{r}) = q\mathbf{E} \quad (2-31)$$

这是牛顿运动方程, 其中 \mathbf{E} 为电场强度。

对于电子在电场和磁场中的运动, 常用方法是通过在哈密顿量中用 $\mathbf{p} - q\mathbf{A}$ 代替 \mathbf{p} , 从而在动量表达式中增加矢量势 \mathbf{A} , 即

$$H = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi(\mathbf{r}) \quad (2-32)$$

或

$$H = \frac{1}{2m_e} [(p_x - qA_x)^2 + (p_y - qA_y)^2 + (p_z - qA_z)^2] + q\phi(x, y, z) \quad (2-33)$$

将式 (2-29) 代入式 (2-32), 可得

$$p_x = m_e \dot{x} + qA_x \quad (2-34)$$

写成矢量形式为

$$\mathbf{p} = m_e \dot{\mathbf{r}} + q\mathbf{A} \quad (2-35)$$

这就是在磁场中动量的定义。将式 (2-28) 代入式 (2-32), 并结合式 (2-35), 对于 x 分量可得

$$\frac{dp_x}{dt} = q \left[\frac{\partial A_x}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial A_y}{\partial x} \dot{y} + \frac{\partial A_z}{\partial x} \dot{z} \right] - q \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2-36)$$

类似于式 (2-31), 可由式 (2-33) 和式 (2-36) 得到牛顿运动方程组。 x 分量为

$$m_e \ddot{x} = \frac{dp_x}{dt} - q \frac{dA_x}{dt} \quad (2-37)$$

其中

$$\frac{dA_x}{dt} = \frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial A_x}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial A_x}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial A_x}{\partial z} \dot{z} \quad (2-38)$$

对于 x 分量, 可得

$$m_e \ddot{x} = q \left[\dot{y} \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) + \dot{z} \left(\frac{\partial A_z}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial z} \right) - \frac{\partial A_x}{\partial t} - \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (2-39)$$

根据式 (2-6) 和式 (2-8), 运动方程的矢量形式为

$$m_e \ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E} + q\dot{\mathbf{r}} \times (\nabla \times \mathbf{A}) = q\mathbf{E} + q\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} \quad (2-40)$$

式 (2-40) 就是具有磁场力的牛顿运动方程。因此, 式 (2-32) 的哈密顿量得到验证。对于原子系统的辐射作用进行量子力学处理时, 应采用哈密顿表达方式。

2.2 光学薄膜

麦克斯韦 (Maxwell) 的光理论在理解太阳热能应用的选择性吸收薄膜和光伏的抗反射薄膜中具有重要作用。任意入射角的一般理论非常复杂。然而, 对于太阳能应用, 正入射情况足以表明大多数相关物理。首先, 将麦克斯韦方程扩展到电介质。

2.2.1 相对电介质常数和折射率

麦克斯韦方程式 (2-1) ~ 式 (2-4) 用于真空情况。为阐述非磁性介质中的电磁现象, 电常数 ϵ_0 由介质的电常数 ϵ 所替代。麦克斯韦方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2-41)$$

$$\nabla \cdot \boldsymbol{B} = 0 \tag{2-42}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \tag{2-43}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{B} = \varepsilon\mu_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t} + \mu_0 \boldsymbol{J} \tag{2-44}$$

根据 2.1.1 节中的步骤，可得到电场强度和磁场强度的波方程为

$$\nabla^2 \boldsymbol{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}}{\partial t^2} = 0 \tag{2-45}$$

$$\nabla^2 \boldsymbol{B} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{B}}{\partial t^2} = 0 \tag{2-46}$$

其中，速度 v 给定为

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu_0}} \tag{2-47}$$

与式 (2-14) 相比，则 v 与 c 的关系为

$$\frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} \tag{2-48}$$

介质的相对电介质常数定义为

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \tag{2-49}$$

真空中的光速与介质中光速之比，定义为折射率 n ，为

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon_r} \tag{2-50}$$

一般来说，相对电介质常数和折射率取决于电磁波的频率或波长。在太阳能应用中，大多数情况是太阳辐射中的可见光或红外光。表 2-2 给出了太阳能装置中几种常用材料的相对电介质常数和折射率。

表 2-2 太阳能装置中几种常用材料的相对电介质常数和折射率

材 料	波 长	ε_r	n
硅	1.39 μm	12.2	3.49
锗	2.1 μm	16.8	4.10
TiO ₂	2.0 μm	5.76	2.4
SiO ₂	可见	2.40	1.55
玻璃	可见	2.40	1.55
ZnS	可见	5.43	2.33
CeO ₂	可见	3.81	1.953
CaF ₂	可见	2.06	1.435
MgF ₂	可见	1.91	1.383

来源：《America Institute of Physics Handbook》，第 3 版，McGraw-Hill 出版社，纽约，1982 年。

对于波矢量为 k 和电场强度为 x 的电磁波在 z 方向上的传播, 与式 (2-24) ~ 式 (2-26) 相似, 非零项为

$$E_x = E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2-51)$$

$$B_y = \frac{k}{\omega} E_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2-52)$$

波矢量 k 给定为

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega n}{c} \quad (2-53)$$

根据式 (2-50), 电场和磁场都同相, 且成正比

$$B_y = \frac{1}{v} E_x = \frac{n}{c} E_x \quad (2-54)$$

2.2.2 能量守恒和 Poynting 矢量

考虑相对统一场的单位体积内的电磁场的能量平衡。如果电流密度为 \mathbf{J} , 电场强度为 \mathbf{E} , 则每单位时间、单位体积内的能量损耗为 $\mathbf{J} \cdot \mathbf{E}$ 。由式 (2-44) 可得能量损耗的表达式为

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) + \varepsilon \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2-55)$$

采用数学表示为

$$\mathbf{E} \cdot (\nabla \times \mathbf{B}) = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) \quad (2-56)$$

由此, 式 (2-55) 可写为

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right) + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \varepsilon \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2-57)$$

由式 (2-43), 式 (2-57) 又可写为

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{E} = -\nabla \cdot \left(\frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \right) - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\varepsilon}{2} E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \right) \quad (2-58)$$

式 (2-58) 等号右边很直观。电磁场的能量密度为

$$W = \frac{\varepsilon}{2} E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2 \quad (2-59)$$

单位面积上电磁场的功率密度为

$$\mathbf{S} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{E} \times \mathbf{B} \quad (2-60)$$

矢量 \mathbf{S} 称为 Poynting 矢量, 由其发现者命名。

对于电磁波, 根据式 (2-54), $cB_y = nE_x$ 。沿着传播方向 Poynting 矢量的幅值为

$$S_z = \frac{n}{\mu_0 c} E_x^2 \quad (2-61)$$

2.2.3 菲涅尔公式

考虑反射率分别为 n_1 和 n_2 的两种介质，且接口处 $z=0$ ，如图 2-3 所示。入射光沿 z 方向传播，且波矢量 k_1 为

$$k_1 = \frac{\omega n_1}{c} \quad (2-62)$$

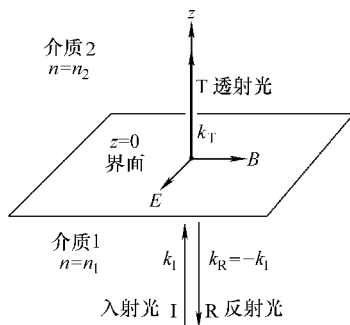


图 2-3 菲涅尔公式的推导

(反射率分别为 n_1 和 n_2 的两种介质之间的界面位于 $z=0$ 处。入射光的波矢量为 k_1 。反射光的波矢量与入射光波矢量大小相同，但符号相反。在界面处应用麦克斯韦方程，则可推导出光的三种分量之间的关系)

入射光的场强度为

$$E_1 = I e^{i(k_1 z - \omega t)} \quad (2-63)$$

$$B_1 = \frac{n_1}{c} I e^{i(k_1 z - \omega t)} \quad (2-64)$$

式中， I 为表征入射光强度的常数。

对于透射光，波矢量由介质 2 的反射率决定，即

$$k_T = \frac{\omega n_2}{c} \quad (2-65)$$

透射光的场强度为

$$E_T = T e^{i(k_T z - \omega t)} \quad (2-66)$$

$$B_T = \frac{n_2}{c} T e^{i(k_T z - \omega t)} \quad (2-67)$$

式中，表征透射光强度的常数 T 由麦克斯韦方程的边界条件决定。

对于反射光，由于其与入射光处于同一介质，波矢量的绝对值与入射光的相同。然而， z 方向相反。采用同样的 k_1 ，则反射光的场强度为

$$E_R = R e^{i(-k_1 z - \omega t)} \quad (2-68)$$

$$B_R = -\frac{n_1}{c} R e^{i(-k_1 z - \omega t)} \quad (2-69)$$

值得注意的是, 磁场强度 B_R 的符号为负。另外, 常数 R 是表征反射光的强度。

在界面上, 根据式 (2-1) 和式 (2-2), 电场强度和磁场强度都是连续的, 也就是说

$$E_I + E_R = E_T \quad (2-70)$$

$$B_I + B_R = B_T \quad (2-71)$$

由式 (2-63) ~ 式 (2-71) 可得

$$I - R = T \quad (2-72)$$

$$n_1(I + R) = n_2 T \quad (2-73)$$

式 (2-72) 和式 (2-73) 的解为

$$R = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} I \quad (2-74)$$

$$T = \frac{2n_1}{n_2 + n_1} I \quad (2-75)$$

式 (2-74) 和式 (2-75) 为垂直入射情况下的菲涅尔公式。显然, 如果 $n_1 = n_2$, 则没有反射光, 入射光全部通过接口。

入射光、透射光和反射光的功率密度可由式 (2-74) 和式 (2-75) 计算, 而 Poynting 矢量的表达式可由式 (2-60) 得到。对于入射光, 其幅值为

$$S_I = \frac{1}{\mu_0} E_I B_I = \frac{n_1}{\mu_0 c} I^2 \quad (2-76)$$

而对于透射光, 其幅值为

$$S_T = \frac{1}{\mu_0} E_T B_T = \frac{n_2}{\mu_0 c} T^2 \quad (2-77)$$

由式 (2-74), 可得

$$S_T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \frac{n_1}{\mu_0 c} I^2 = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} S_I \quad (2-78)$$

透射光的无量纲系数定义为

$$\tau = \frac{S_T}{S_I} = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2-79)$$

由式 (2-77) 和式 (2-78), 可确定反射光的强度, 且反射光的无量纲系数定义为

$$\Re = \frac{S_R}{S_I} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2-80)$$

对于半导体, 反射损耗是相当大的。例如, 对于硅材料, $n = 3.49$, 则反射系数为

$$\Re = \frac{(1 - 3.49)^2}{(1 + 3.49)^2} \approx 0.3076 \quad (2-81)$$

超过 30% 的光都是损耗在反射。为构建高效的太阳电池, 抗反射涂层是十分必要的。这将在 9.4 节详细介绍。

2.3 黑体辐射

几个世纪以来，人们都已熟知一个发热物体可产生辐射。在大约 700°C 时，物体发红。当温度更高时，物体将发射更多辐射，且颜色也从橘色、黄色、白色，甚至变为蓝色。在 19 世纪后期，为理解工业技术相关现象，如轧钢、白炽灯。热辐射成为物理学家的研究热点。

尽管所有发热物体都可发出辐射，但在给定温度下，黑体发出的辐射量最大。为保持平衡，发射的辐射与吸收的辐射相同。因此，发出最大辐射量的物体，吸收的辐射量也最大，这也是为什么其看上去是黑色的原因。在实际中，通过在一个较大空穴中开一个小孔来构成黑体，如图 2-4 所示。任何在区域 A 通过小孔的光线将在空穴内部表面经历多次反射。如果材料不是足够光滑，经过几次反射，光线将最终完全被空穴吸收。因此，大空穴上的小孔看上去通常都是黑色的，这是黑体的一个很好例子。

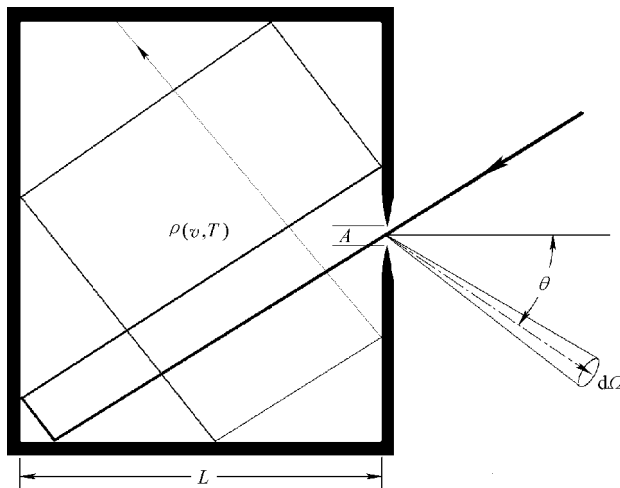


图 2-4 黑体辐射

(具有小孔的大容器是一个良好的黑体。光线穿过小孔后经过多次反射，最终全部被吸收，而使得表现为黑色。加热后黑体释放的辐射量最大)

2.3.1 Rayleigh-Jeans 定律

在 19 世纪后期，Lord Rayleigh 以及随后的 Sir James Jeans 利用经典统计物理对作为频率函数的辐射能量密度进行了研究。将空穴内的电磁波作为单个模式，并符合麦克斯韦-玻尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 统计的等分法。

考虑一个封闭立体空穴，其内部发射表面长为 L 。频率为 ν 的正弦电磁波满足

下列方程:

$$\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} \mathbf{A} = 0 \quad (2-82)$$

假设空穴是由金属构成。在空穴内壁上, 电场强度为零。因此, 矢量势为零。式 (2-82) 的一般解为

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (2-83)$$

波矢量定义为

$$k_x = \frac{\pi n_x}{L}, k_y = \frac{\pi n_y}{L}, k_z = \frac{\pi n_z}{L} \quad (2-84)$$

式中, n_x , n_y 和 n_z 为正整数。直接代入式 (2-84), 即可得到方程解, 式 (2-83) 满足微分方程式 (2-82), 以及边界条件。 n_x , n_y 和 n_z 的每个整数集表示空穴内电磁波的模式。将式 (2-84) 代入式 (2-82) 得到

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2} \quad (2-85)$$

由数字 n_x , n_y 和 n_z , 式 (2-85) 可写为

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{4\nu^2 L^2}{c^2} \quad (2-86)$$

现在, 计算频率为 ν 的驻波个数, 考虑球半径为 $\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = 2\nu L/c$ 。正 n_x , n_y 和 n_z 最大为 ν 的模式个数为

$$N = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2\nu L}{c} \right)^3 = \frac{4\pi\nu^3 L^3}{3c^3} \quad (2-87)$$

对于每种类型的驻波都有两种偏振, 因此, 电磁驻波的模式个数为

$$N = \frac{8\pi\nu^3 L^3}{3c^3} \quad (2-88)$$

式中, L^3 表示体积; 频率 ν 下的状态密度为

$$\frac{d}{d\nu} \left(\frac{N}{L^3} \right) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \quad (2-89)$$

根据麦克斯韦-玻尔兹曼统计, 在热力学温度为 T 时, 每个能量自由度为 $k_B T$, 其中 k_B 为玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数, 能量密度为

$$\rho(\nu, T) = \frac{d}{d\nu} \left(\frac{N}{L^3} \right) k_B T = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (2-90)$$

式 (2-90) 表示在空穴温度 T 下每单位频率间隔的辐射能量密度。这是无法直接观测的。直接可观测测量是光谱辐射 $u(\nu, T)$, 即每单位频率范围, 从孔的单位面积发出的能量辐射。为根据 $\rho(\nu, T)$ 计算 $u(\nu, T)$, 首先考虑简化条件: 如果场的辐射方向且速度为 c , 则有

$$u(\nu, T) = c\rho(\nu, T) \quad (2-91)$$

因为孔很小，空穴内的辐射场是各向同性。由于辐射只能通过方向确定的小孔， $u(\nu, T)$ 应为 $c\rho(\nu, T)$ 的一部分。该值由下列参数决定。考虑球半径为 R ，则球表面面积为 $4\pi R^2$ ，如果球内的辐射可在各个方向发射，则区域为 $4\pi R^2$ ；如果球内辐射只允许在一个方向上发射，则区域为半径为 R 的圆，即 πR^2 。因此，因子为 $\frac{1}{4}$ 。式 (2-91) 可写成

$$u(\nu, T) = \frac{1}{4}c\rho(\nu, T) \quad (2-92)$$

接下来，对因子 $\frac{1}{4}$ 进行更为详细的证明。考虑从空穴上小孔区域 A 发出的辐射，如图 2-4 所示。由于电磁波是各向同性，且光速为 c ，在角度 θ 通过立体角 $d\Omega$ 的能量辐射为

$$\frac{dE}{dt d\Omega} = \frac{c}{4\pi} \rho(\nu, T) A \cos\theta \quad (2-93)$$

由于从角度 θ 观测的小孔区域为 $A \cos\theta$ 。对整个半球进行积分，则每单位区域的总辐射为

$$u(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos\theta \sin\theta d\theta \rho(\nu, T) = \frac{c}{4} \rho(\nu, T) \quad (2-94)$$

这也验证了式 (2-92)。通过式 (2-90)，最终可得黑体辐射的 Rayleigh-Jeans 分布为

$$u(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} k_B T \quad (2-95)$$

Rayleigh-Jeans 分布与能量密度的低频特性相符合。然而，随着频率增加，光谱辐照度增加，总辐射能量无限。这与黑体总辐射有限的实验结果相背，光谱密度具有最大值，如图 2-5 所示。

2.3.2 普朗克公式和斯特藩-玻尔兹曼定律

1900 年，普朗克发现非常符合实验数据的经验公式，即

$$u(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (2-96)$$

式中，常数 h 为普朗克常数，通过黑体辐射实验数据首次得到。随后，普朗克提出对公式的数据解释，假设辐射能量只能取离散值。特别是，假设频率 ν 的辐射能量只能取基值 $h\nu$ （能量量子）的整数倍，即

$$\varepsilon = 0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu \dots \quad (2-97)$$

根据麦克斯韦-玻尔兹曼统计，能量为 $nh\nu$ 的状态概率为 $\exp(-nh\nu/k_B T)$ 。频率为 ν 的辐射分量的平均能量值为

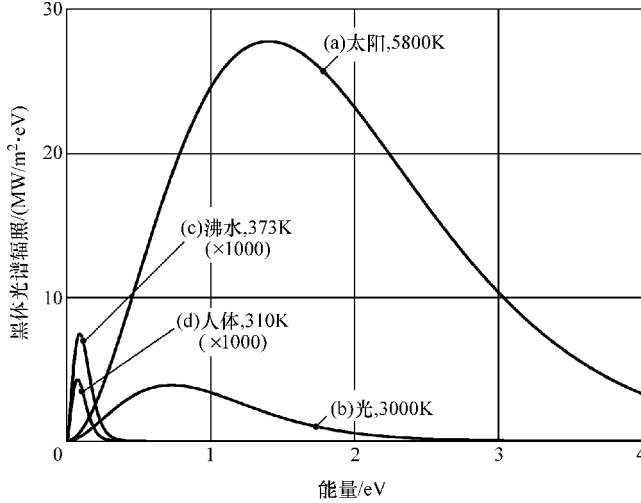


图 2-5 黑体光谱辐照

(图中给出四个不同温度下的黑体光谱辐照或单位能量间隔(单位为 eV, 即电子伏特) 每平方米的辐射发出功率的能量值。1.4eV 时最大太阳辐照为 $27.77 \text{ MW/m}^2 \cdot \text{eV}$ 。入射光的温度大约为 3000K。在太阳表面的辐射功率密度仅有 7% 左右。同时给出了沸水温度下黑体辐射的光谱辐照和人体的光谱辐照, 单位为 $\text{kW/m}^2 \cdot \text{eV}$)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (2-98)$$

利用式 (2-98) 中代替式 (2-90) 中 k_B 的表达式, 可得到式 (2-96)。

起初, 普朗克认为能量量子化只是对利用当时已知物理知识和经验获得的公式进行调整的一种数学技巧。辐射量子化概念的深远意义以及普朗克常数的含义是由爱因斯坦在对光电效应解释的论文中提出的, 这是太阳电池的概念基础。

对光谱辐射进行频率积分, 则总辐射为

$$U(T) = \int_0^{\infty} \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} T^4 \quad (2-99)$$

此处采用数学表示为

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (2-100)$$

式 (2-99) 称为斯特藩-玻尔兹曼定律, 是在普朗克公式之前实验获得的, 由热力学理论支持。式 (2-99) 中的常数

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15c^2 h^3} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60c^2 h^3} = 5.67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \quad (2-101)$$

称为斯特藩-玻尔兹曼常数。可由助记符 45678 来表示。总辐射与绝对温度的 4 次幂成正比，且系数为 10 的 -8 次幂的 5.67 倍。

对于太阳电池应用，eV（电子伏特）是光子能量的最常用单位，如图 2-5 所示。单位 eV 下，关于光子能量 ε 的黑体光谱辐射的普朗克公式为

$$u(\varepsilon, T) = \frac{2\pi q^4}{c^2 h^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/\varepsilon_T} - 1} = 1.587 \times 10^8 \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/\varepsilon_T} - 1} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{eV}} \quad (2-102)$$

式中， $\varepsilon_T = k_B T$ 为 $k_B T$ 的 eV 值。从数值上，与 $\varepsilon_T = T/11600$ 相等。对于太阳， $T_\odot = 5800\text{K}$ ；由此 $\varepsilon_\odot = 0.5\text{eV}$ 。在地球上，由于太阳到地球的距离而使得辐射减少，天文常数为 $A_\odot = 1.5 \times 10^{11}\text{m}$ 。引入几何因子 f 来表征从地球上观测到的半径为 $r_\odot = 6.96 \times 10^8$ 的太阳的立体角，有

$$f = \left(\frac{r_\odot}{A_\odot} \right)^2 = \frac{(6.96 \times 10^8)^2}{(1.5 \times 10^{11})^2} = 2.15 \times 10^{-5} \quad (2-103)$$

AM0 太阳辐射（地球大气层之外）的光谱为

$$u_\oplus(\varepsilon, T) = fu_\odot(\varepsilon, T) = 3.41 \times 10^3 \frac{\varepsilon^3}{e^{\varepsilon/\varepsilon_\odot} - 1} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{eV}} \quad (2-104)$$

黑体光谱辐照度的峰值位置为超越方程

$$\frac{d}{dx} [3 \log x - \log(e^x - 1)] = 0 \quad (2-105)$$

它的解可通过数值计算求得

$$x = 2.82 \quad (2-106)$$

也就是说，黑体光谱辐照度的峰值位于

$$\varepsilon_{\text{MAX}} = 2.82 \varepsilon_T = 2.43 \times 10^{-4} T (\text{eV}) \quad (2-107)$$

函数 $x^3/(e^x - 1)$ 的峰值为 1.42。因此，光谱辐照度的峰值为

$$u_{\text{MAX}} = 1.42 \frac{2\pi q k_B^3}{c^2 h^3} T^3 \approx 1.44 \times 10^{-4} T^3 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{eV}} \quad (2-108)$$

表 2-3 给出一些常见情况的数据。

表 2-3 不同温度下的黑体辐射

辐 射 源	温度/K	功率/(W/m ²)	ε 峰值/eV	λ 峰值/ μm	u 峰值/ (W/m ² · eV)
太阳	5800	6.31×10^7	1.410	0.88	2.81×10^7
灯泡	3000	4.59×10^6	0.728	1.70	3.88×10^6
沸水	373	1.10×10^3	0.091	13.6	7.46×10^3
人体	310	5.24×10^2	0.075	16.5	4.28×10^3

2.4 光电效应和光子概念

光电效应是由 Heinrich Hertz 在 1887 年产生电磁波的实验中无意发现的。从此，开始研究该现象。在 1900 年，Phillip Lenard 针对冲击光的波长和强度造成电子逸出的动能进行了一系列关键研究^[50]。他的实验结果与光的波理论相冲突，由此启发爱因斯坦研究其光子理论。

图 2-6 给出 Phillip Lenard 的实验装置示意图。整个装置封装在一个真空腔中。利用碳棒或锌棒作为电极的电弧灯产生 UV 强光。通过石英窗口，使得 UV 光照射到不同材料上。将目标与反电极相连得到可调电源。用电流表测量 UV 光所产生的电流，即光电流，尤其当两个电极之间的电压很小时。通过逐步增大电压，从而将电子反射回目标，则光电流逐步减小。当光电流为零时的电压称为停止电压。

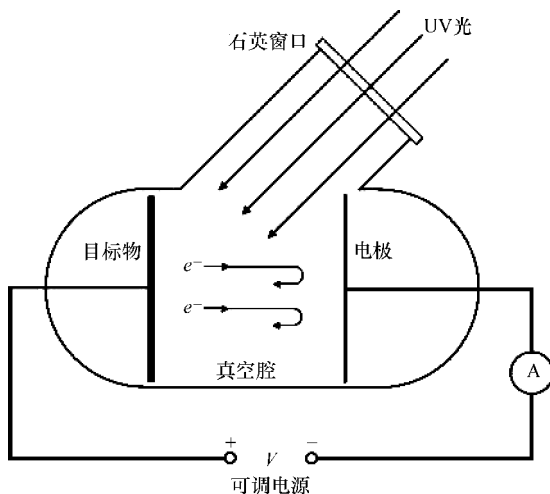


图 2-6 研究光电效应的 Lenard 装置

(石英窗口使得紫外光从电弧灯照射到目标上。目标与电极之间的电压由可调节电源控制。用电流表测量紫外光产生的电流，即光电流。逐步增大电压，则光电流减小。光电流为零时的电压称为停止电压^[50])

显然，停止电压与从目标逸出的电子动能有关，即

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-109)$$

容易理解的是，光电流随光强的变化而变化。改变驱动电弧的电流大小或改变电弧灯与目标之间的距离，光电流会产生两个数量级的变化，如从 4.1pA 变化到 276pA。Lenard 观测到一个意外而且巨大的效应是不管光多强或多弱，不管光电流

多大或多小，停止电压都不变化，见表 2-4。停止电压只在电弧灯材料变化时才会变化。然而，对于给定类型的电弧，停止电压保持不变。

Lenard 观测的效应无法运用光的波理论进行解释。根据光的波理论，光越强则电子需要的动能越大。

表 2-4 光电流的停止电压

棒 材 料	驱 动 电 流	与目标距离	光 电 流	停 止 电 压
碳	28	33.6	276	-1.07
碳	20	33.6	174	-1.12
碳	28	68	31.7	-1.10
碳	8	33.6	4.1	-1.06
锌	27	33.6	2180	-0.85
锌	27	87.9	319	-0.86

来源：P. Lenard, 《Annalen der Physik》，8，167（1902）^[50]。

2.4.1 爱因斯坦的光子理论

1905 年，当时为瑞士专利局的一名专利检查员——爱因斯坦写了 5 篇论文，发表在《Annalen der Physik》上，这引起了 20 世纪的科技革命。对于一般公众而言，爱因斯坦最著名的是相对论。因此，当 1922 年瑞士科学院宣布爱因斯坦因光电效应获得诺贝尔奖时，公众十分惊讶。而获奖的论文就是《On a Heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light》^[27]。获奖原因是“对理论物理的贡献，尤其是对光电效应定律的发现”。事后，诺贝尔评委会给出解释：“他的关于光电效应的论文是最大胆的、最具革命性的、最原创的。尽管很多年前，就通过实验进行了充分的预测和验证，但许多优秀的物理学家都没能接受爱因斯坦的光子概念。”下面是引自爱因斯坦的一段话^[27]：根据此处的假设，当光线从一点开始传播，能量不会持续随着体积增加而不断稀释，但其由空间中数量有限的能量量子组成，这些能量量子不会分解，只能作为一个整体来被吸收或发射。

根据爱因斯坦的理论，当与物体接触时，光表现为个体不可分割的粒子流。当光子与电子交互时，或者被吸收，或者没有反应。一个光子的能量 ε 取决于其频率，即

$$\varepsilon = h\nu \tag{2-110}$$

式中， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 为普朗克常数； ν 表示光的频率。例如，对于绿光，其波长 $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ ，频率为 $5.6 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ ，则光子能量为 $3.7 \times 10^{-19} \text{J}$ 或 2.3eV 。

当光子与电子在金属中交互，则将光子所有能量转移给电子。若能量超过金属的功函数 ϕ （一般为很小的 eV）作用，则电子可逸出金属。若光子能量大于金属的功函数，则光子将携额外动能从金属表面逸出。

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \phi \quad (2-111)$$

逸出光子的动能可由外部电压或电场测量，并将其折回目标。正好能抵消动能的电压称为停止电压，即

$$qV_{\text{stop}} = \frac{1}{2} m v^2 = h\nu - \phi \quad (2-112)$$

式中， $q = 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 为电荷。根据爱因斯坦的光的量子理论，停止电压与光子频率呈线性关系，而与光强无关。斜率为通用常数，这提供了确定普朗克常数的直接方法。

$$\frac{\Delta V_{\text{stop}}}{\Delta \nu} = \frac{h}{q} \quad (2-113)$$

2.4.2 Millikan 的实验验证

多年来，爱因斯坦的光子理论一直遭到许多著名物理学家的反对，包括普朗克，Niels Bohr 和 Robert Millikan。从 1905 年开始，长达 10 年内，Millikan（见图 2-7）一直企图用实验推翻爱因斯坦理论。1916 年，Millikan 在《Physical Review》杂志上发表了一篇题为《A Direct Photoelectric Determination of Planck's h 》^[61] 的论文。其中结论部分如下：

- 1) 爱因斯坦的光电方程经过大量实验测试，每次都能准确预测观测结果。
- 2) 普朗克常数 h 以 0.5% 的准确度得以确定。

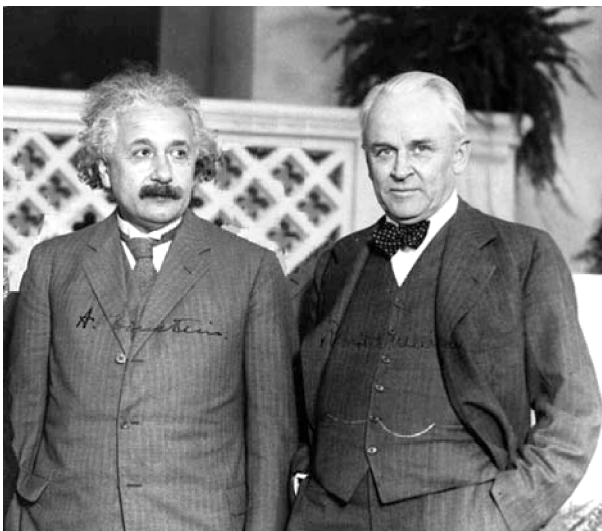


图 2-7 爱因斯坦和 Robert Millikan

（爱因斯坦和 Millikan 都因在光电效应领域的成就而获得诺贝尔奖。照片拍摄于 1930 年，Robert Millikan 邀请爱因斯坦参加在加利福尼亚举办的一个会议。感谢 Smithsonian 博物馆提供原始照片）

1923年, Millikan 由于其在电力的元电荷以及光电效应方面的突出贡献获得了诺贝尔奖。

一个在科学历史上的有趣现象是在同一论文中, Millikan 仍然反对爱因斯坦的光子理论。他称爱因斯坦的光子假设“是十分欠考虑的, 首先只存在于小块空间中的电磁扰动违背了电磁扰动的基本概念。其次, 它与普遍存在的干涉现象根本不能相容。” Millikan 认为爱因斯坦的光电方程, 尽管能够准确地表征实验数据, 但仍不具备一个不满意的理论基础^[61]。1950年, 82岁的 Millikan 在其自传^[62]中改变了立场, 承认他的实验简单而正确, 以能量 $h\nu$ 逸出的电子是将能量直接从光转移到电子, 因此证明爱因斯坦的最初解释是正确的, 即光的半微粒或光子理论。

2.4.3 波粒二象性

最初反对爱因斯坦的光子理论是与一个非常深刻的问题相关: 所有粒子的波粒二象性。20世纪早期, 经典力学将电子描述为与台球相似。爱因斯坦理论似乎也将光子看做台球, 光电效应就是电子与这些台球的碰撞。这不仅难以想象, 而且与光的干涉现象相冲突。

德布罗意 (Louis de Broglie) 将爱因斯坦关于光既是波又是粒子的概念, 扩展到包括电子在内的所有粒子, 解决了理论中的内在矛盾。根据德布罗意的理论, 具有动量 p 的一个粒子可为具有波矢量 k 的平面波, 即

$$p = \hbar k \quad (2-114)$$

式中, $\hbar = h/2\pi$, 称为狄拉克常数。根据德布罗意理论, 光电效应是作为平面波的光辐射与电极中的电子相互作用, 但能量转移到电子必须满足爱因斯坦方程

$$\varepsilon = h\nu \equiv \hbar\omega \quad (2-115)$$

式中, $\omega = 2\pi\nu$ 为光波的周期频率。这是理解太阳电池和太阳光化学必要的概念, 这将在随后章节中详细介绍。

2.5 爱因斯坦的黑体方程推导

基于光子的概念以及光子与物质的相互作用, 爱因斯坦对黑体辐射公式进行了简单地推导。推导的重点在于引入受激发射, 由此诞生了激光。激光 (LASER) 是基于受激辐射的光放大器 (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 的缩写, 并对太阳辐射与原子系统之间的相互作用提供了一个更好的理解。

爱因斯坦研究了一个简单的两个状态的原子系统, 如图 2-8 所示。用能量密度为 $\rho(\nu)$ 表征辐射场, 其中 ν 表示频率。原子系统具有能量差为 $h\nu$ 的两个状态。根据麦克斯韦-玻尔兹曼统计, 两个状态的数量之比为

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-h\nu/k_B T} \quad (2-116)$$

爱因斯坦假设三个转移系数：吸收系数 B_{12} 、自发辐射系数 A 和受激辐射系数 B_{21} 。所以速率方程为

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}N_1\rho(\nu) - B_{21}N_2\rho(\nu) - AN_2 \quad (2-117)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1\rho(\nu) + B_{21}N_2\rho(\nu) + AN_2 \quad (2-118)$$

在平衡点, dN_1/dt 和 dN_2/dt 都为零, 因此有

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\nu)}{A + B_{21}\rho(\nu)} = e^{-h\nu/k_B T} \quad (2-119)$$

这些系数不依赖于温度。在高温条件下, 功率密度较高, 式 (2-119) 等号右边接近于单位 1。因此, 必须满足

$$B_{12} = B_{21} = B \quad (2-120)$$

吸收系数 B_{12} 等于受激辐射系数 B_{21} , 可由系数 B 来表示。在任何温度下, 辐射的功率密度分布为

$$\rho(\nu) = \frac{A}{B} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (2-121)$$

对于低光子能量的辐射, 式 (2-121) 简化为

$$\rho(\nu) \rightarrow \frac{A}{B} \frac{k_B T}{h\nu} \quad (2-122)$$

这与 Rayleigh-Jeans 公式一致。与式 (2-90) 相比, 可得到系数 A 与 B 之比为

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (2-123)$$

最终, 得到普朗克公式

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (2-124)$$

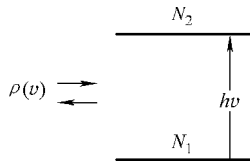


图 2-8 爱因斯坦的黑体辐射方程推导

(辐射场 $\rho(\nu)$ 与两级原子系统的相互作用。假设有三种作用模式: 吸收, 将原子系统从状态 1 跃迁到状态 2; 同步激发和受激激发, 原子系统从状态 2 衰减到状态 1, 向辐射场释放能量)

习 题

2.1 证明真空电介质下平板电容器的电容 C (F) 为

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2-125)$$

式中, A 为电容面积; d 为电容电极之间的距离。

2.2 证明相对电介质常数 ϵ_r 平板电容器的电容 C (F) 为

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2-126)$$

对于玻璃和硅, 计算 $A = 1 \text{ m}^2$ 和 $s = 1 \text{ mm}$ 时电容器的电容。

2.3 证明横截面面积 A 和长度 l 的 N 匝长电感器的电感 L (H) 为

$$L = \frac{\mu_0 N^2 A}{l} \quad (2-127)$$

2.4 证明在相对电介质常数 ϵ_r 中光速 v 为

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (2-128)$$

计算在玻璃和硅中的光速 v (玻璃和硅的相对电介质常数 ϵ_r 分别为 2.25 和 11.7)。

2.5 玻璃窗的折射率为 $n = 1.50$ 。在正常入射穿过一层玻璃时, 光能损耗为多少? 提示: 在此有两个玻璃-空气界面。

2.6 太阳半径为 $R = 6.96 \times 10^8 \text{ m}$, 太阳与地球之间的距离为 $D = 1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ 。太阳常数为 1366 W/m^2 , 试估计太阳的表面温度。提示: 利用斯特藩-玻尔兹曼定律。

2.7 地面大气层外太阳光的电场强度幅值为多少?

2.8 与质子距离一个波尔半径的氢原子中电子的电场强度为多少?

2.9 试推导单位波长 (单位为 nm) 下黑体辐射光谱密度。

2.10 利用单位波长下的黑体辐射公式, 推导 Wien 位移定律 (单位为 nm)。

2.11 含彩色光的可见光的波长 (单位为 nm) 如图 2-9 所示。试计算光子的频率与能量值, 分别为 J 和 eV。

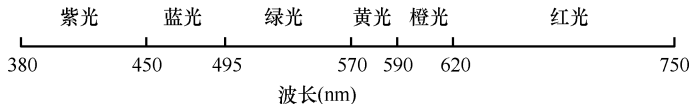


图 2-9 可见光的波长

2.12 水星的太阳常数为多少? 假设太阳为 5800K 时的黑体辐射, 水星与太阳之间的平均距离为 $1.08 \times 10^{11} \text{ m}$ 。

2.13 为计算光子能量从 ϵ_0 到无穷大的黑体辐照, 通过引入 $x_0 = \epsilon_0/k_B T$ 并将式 (2-99) 中分母扩展为

$$U(T, \epsilon_0) = \frac{2\pi(k_B T)^4}{c^2 h^3} \int_{x_0}^{\infty} \frac{e^{-x} x^3 dx}{1 - e^{-x}} = \frac{2\pi(k_B T)^4}{c^2 h^3} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} x^3 dx \quad (2-129)$$

则可获得简单易用的计算公式。证明

$$U(T, \varepsilon_0) = \frac{2\pi(k_B T)^4}{c^2 h^3} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx_0} \left[\frac{x_0^3}{n} + \frac{3x_0^2}{n^2} + \frac{6x_0}{n^3} + \frac{6}{n^4} \right] \quad (2-130)$$

式中

$$x_0 = \frac{\varepsilon_0}{k_B T} \quad (2-131)$$

2.14 假设太阳为 5800K 时的黑体辐射，太阳辐射中绿色光（波长位于 495 ~ 570nm）所占比例为多少？

2.15 假设太阳为 5800K 时的黑体辐射，太阳辐照中光子能量大于 1.1eV 的比例为多少？

第 3 章 太阳能起源

自 19 世纪后期以来，人们便对太阳辐射功率密度的测量进行了不懈的探索。随着人造卫星技术的发展，可以获得外太空的太阳辐射。从目前所积累的数据来看，在过去一个世纪中，地球外太空平均位置处太阳辐射功率密度的变化不超过 0.1%。尽管数量 S 并非物理常量，但通常称为太阳常数。

$$S = 1366 \pm 3 \text{ W/m}^2 \tag{3-1}$$

太阳总辐射功率 L_{\odot} ，或称为太阳光度（见图 3-1），可由太阳常数及太阳与地球间的平均距离 A_{\odot} 进行计算， A_{\odot} 表示长度的天文单位，即

$$A_{\odot} = 1.5 \times 10^{11} \text{ m} \tag{3-2}$$

由此可得

$$L_{\odot} = 4\pi A_{\odot}^2 S = 3.84 \times 10^{26} \text{ W} \tag{3-3}$$

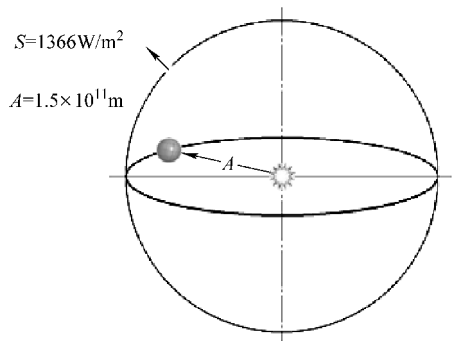


图 3-1 太阳光度

（地球外太空的太阳光的平均辐射功率密度，即太阳常数，为 $S = 1366 \text{ W/m}^2$ 。太阳与地球之间的平均距离，即天文常数，为 $A_{\odot} = 1.5 \times 10^{11} \text{ m}$ 。太阳光度或太阳辐射的总功率为 $L_{\odot} = 3.84 \times 10^{26} \text{ W}$ ）

太阳辐射总功率大约是世界能量消耗的 20 万亿倍，即 $1.6 \times 10^{13} \text{ W}$ 。出于太阳能开发的目的，人们不禁会提出一些基本问题：太阳能如何起源？人类可以享受阳光多久？太阳辐射变化有多大？

3.1 太阳的基本参数

几个世纪以来，太阳已经成为天文学家们重点研究的对象。有关太阳的基本参

数和基本结构也已具有很好的了解^[7,63,68,79]，下面将进行简单的介绍。

3.1.1 距离

通过三角测量和雷达回波，已测量出太阳与地球间的距离。由于地球围绕太阳运转的轨道是一个椭圆，因此该距离并不是固定值。在1月3日左右，地球处于近日点，最短距离为 $1.471 \times 10^{11} \text{m}$ ；在7月3日左右，地球位于远日点，距离最长为 $1.521 \times 10^{11} \text{m}$ 。因此取平均距离 $A_{\odot} = 1.5 \times 10^{11} \text{m}$ （见式（3-2））作为天文学的一个基本参数。

除了用单位m（米）表示距离外，用光在太阳与地球间传播的平均时间，即光时间，表示的距离天文单位 τ_{\odot} 具有更高的精确度。对于太阳能的所有实际应用领域，精确到0.2%的近似值是值得记住的，即

$$\tau_{\odot} = 500 \text{s} \quad (3-4)$$

3.1.2 质量

太阳质量可利用开普勒定律和行星的轨道参数进行计算。同样，对于太阳能的所有实际应用，需熟悉精确到0.1%的近似值，有

$$m_{\odot} = 2 \times 10^{30} \text{kg} \quad (3-5)$$

这是地球质量的333000倍。由于太阳辐射和太阳风暴的原因，太阳质量每年要减少 10^{17}kg ，这相对来说是微不足道的。实际上，太阳整个生命周期内其质量可视为一常数。

3.1.3 半径

太阳半径可通过可见盘的角直径进行测量。由于太阳与地球间的距离不是常数，太阳的角直径也不固定。其变化范围为 $31.6' \sim 32.7'$ ，平均值为 $32'$ 或 0.533° 。根据平均距离 A_{\odot} ，则可计算太阳半径为

$$r_{\odot} = \frac{1.5 \times 10^{11} \times 0.533}{2 \times 57.3} \text{m} \approx 6.96 \times 10^8 \text{m} \quad (3-6)$$

通过半径可计算得到太阳体积为 $1.412 \times 10^{27} \text{m}^3$ ，其平均密度为 1.408g/cm^3 。

3.1.4 发射功率

太阳表面的发射功率（单位为 W/m^2 ）可由式（3-3）和式（3-6）计算得到，即

$$U_{\odot} = \frac{L_{\odot}}{4\pi r_{\odot}^2} = \frac{3.84 \times 10^{26}}{4\pi (6.96 \times 10^8)^2} \text{MW/m}^2 \approx 63.1 \text{MW/m}^2 \quad (3-7)$$

3.1.5 表面温度

将太阳看做一个黑体，其温度可由斯特藩-玻尔兹曼（Stefan-Boltzmann）定律进行计算。根据式（3-7），式（2-99）和式（2-101），可得

$$T_{\odot} = \left[\frac{U_{\odot}}{\sigma} \right]^{1/4} = \left[\frac{63.1 \times 10^6}{5.67 \times 10^{-8}} \right]^{1/4} \text{K} \approx 5800 \text{K} \quad (3-8)$$

文献记载太阳的表面温度变化为 5600 ~ 6000K。这些变化并不明显。本书中，采用 5800K 作为太阳表面温度的标称值，不仅便于记忆，而且恰好等于 0.5eV，便于太阳能电池的处理。

3.1.6 元素组成

太阳辐射光谱并不与黑体辐射光谱一一对应。太阳辐射光谱的构成反映了其化学组成（见表 3-1）。实际上，从太阳辐射光谱可发现，构成太阳的第二大元素是氦，源自希腊语 helios（意为太阳神）。

表 3-1 太阳的化学成分

元 素	Z	分 子 量	丰度（原子数百分比）	丰度（质量百分比）
氢	1	1.008	91.2	71.0
氦	2	4.003	8.7	27.1
氧	8	16.000	0.078	0.97
碳	6	12.011	0.043	0.40
氮	7	14.007	0.0088	0.096
硅	14	28.086	0.0045	0.099
镁	12	24.312	0.0038	0.076
氟	10	20.183	0.0035	0.058
铁	26	55.847	0.0030	0.14

来源：参考文献 [79].

3.2 Kelvin-Helmholtz 时间尺度

几个世纪以来，太阳光的起源一直是所有文化的基本命题之一。19 世纪中期，热力学理论趋于成熟。热力学第一定律阐明了能量只能形式改变而不能被创造或销毁。大量的太阳辐射明显消耗了来自太阳的能量。19 世纪 50 年代，汤姆逊（William Thomson）爵士（见图 3-2，热力学理论的奠基人之一）基于当时的物理理论针对太阳能的起源进行了全面研究^[81]。他认为太阳能的起源不是来自化学能，因为即使太阳是由煤炭组成且完全燃烧，也只能提供几千年的太阳光。根据当时的知识水平，唯一解释就是由德国物理学家 Hermann Von Helmholtz 独立提出的太阳引力收缩理论，如图 3-3a 所示。当两个质量分别为 m_1 和 m_2 的陨石从相距无穷远处运动距离为 r 时，势能减少为

$$U = - \frac{Gm_1m_2}{r} \tag{3-9}$$

式中， $G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{kg}^2$ 为万有引力常数。由于引力作用，系统获得动能为



图 3-2 William Thomson 爵士

(出生于爱尔兰的苏格兰物理学家 (1824—1907)，亦称为 Kelvin 勋爵，是热力学理论的奠基人之一。他将太阳能的起源归因于引力相互作用，并断言太阳发光不超过 3000 万年。他用他的理论反驳莱尔 (Charles Lyell) 的地质学说，尤其是达尔文 (Charles Darwin) 的生物进化论；两者都认为太阳寿命至少是 1 亿年。该矛盾在 20 世纪被爱因斯坦 (Albert Einstein) 和贝特 (Hans Bethe) 所解决。图为 Smithsonian 博物馆中 Hubert Herkomer 的艺术作品)

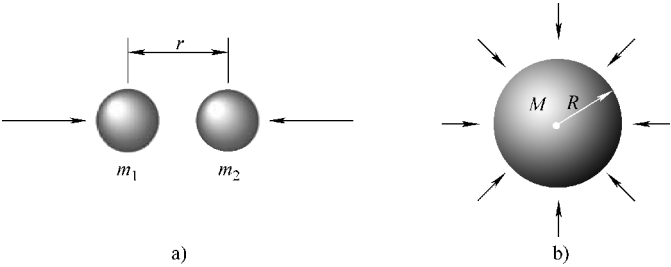


图 3-3 Kelvin-Helmholtz 模型 (一个基于引力收缩的太阳能起源模型)

a) 当两个陨石从很远处相互接近时，引力势能减少，动能增加 b) 如果太阳是由大量陨石组合而成，引力势能可转化成动能，然后以热量形式辐射

$$E_K = \frac{Gm_1m_2}{r} \tag{3-10}$$

假设太阳是由一个大量陨石结合而成的半径为 r_\odot 的球体，如图 3-3b 所示，动能由万有引力转化而来。所获取的能量取决于质量分布。类似于式 (3-10)，可对

获取能量进行准确的数量级估计，即

$$E_k \cong \frac{GM_{\odot}^2}{r_{\odot}} \quad (3-11)$$

显然，这是一个高估值。例如，根据统一质量分布计算能量增益，可得 0.6 的数值因子。然而，式 (3-11) 给定了其上限值。根据 Kelvin-Helmholtz 假设，可通过能量增益除以能量消耗速率或太阳光度 L_{\odot} 来计算太阳的生命周期，即

$$\tau_{KH} \cong \frac{GM_{\odot}^2}{r_{\odot} L_{\odot}} = \frac{6.67 \times 10^{-11} \times (2 \times 10^{30})^2}{6.96 \times 10^8 \times 3.84 \times 10^{26}} \text{ s} \approx 10^{15} \text{ s} \quad (3-12)$$

τ_{KH} 大约为 3000 万年，称为 Kelvin-Helmholtz 时间尺度。根据该计算结果，Kelvin 勋爵断言太阳的寿命一定不超过 3000 万年^[81]。

正如 Charles Lyell 爵士于 18 世纪 30 年代在三卷本专著《Elements of Geology》^[55]中所概括的那样，经过两个世纪在化石发现和地质层研究的积累，地质学在当时已经发展得较为完善。地质学方面的证据表明在太阳光基本一致的条件下地球已存在了 1 亿多年。达尔文在 1859 年出版的专著《物种起源》^[20]中根据进化论中的自然选择原理解释了古生物学中的一系列发现。根据 Lyell 和达尔文的理论^[55,20]，古生物学中的无数证据表明太阳已至少持续发光了 1 亿年。Kelvin 勋爵所断言的太阳的寿命为大约 2000 万年，这与地质学和生物学中的发现明显不一致。

这种不一致是由于维多利亚时期物理理论发展的不完善所造成的。1900 年 4 月 27 日，Kelvin 勋爵在英国皇家学会做了名为《Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and light》^[82]的报告。Kelvin 提出“两朵乌云”使“全新理论”黯然失色，即 Michelson-Morley 实验的零结果和基于古典统计力学解释黑体辐射的斯特藩-玻尔兹曼定律的困难。Kelvin 相信这两个问题并不重要，可在经典物理理论的框架下解决。然而，在他去世的两年前，即 1905 年，随着相对论和量子理论的出现，这“两朵乌云”成为理论物理中的一个完美风暴，在关于太阳能起源上完全推翻了 Kelvin-Helmholtz 理论。

太阳能的起源谜团在爱因斯坦发表能量和质量之间的关系^[26]，及 Hans Bethe 于 1938 年提出的核聚变是恒星能量的来源^[9,8]后得到解决。Bethe 时间尺度与基于 Lyell 和 Darwin 发现所推算的太阳寿命能够完全一致。

3.3 太阳能的来源

在爱因斯坦于 1905 年发表的 5 篇论文之一题为《Does the Inertia of a Body Depends Upon its Energy Content?》的最后一篇中解释了恒星能量来源。采用现代符号，爱因斯坦论述如下^[26]：

若物体以辐射释放能量 ΔE ，则其质量减少 $\Delta E/c^2$ 。无论物体减少的能量是否

转化成辐射能或其他形式的能量都不重要，由此可得出一个普遍结论：物体质量是其能量大小的衡量标准；若能量变化 ΔE ，则质量相应变化 $\Delta E/c^2$ 。

相应地，如果物体的初始质量为 m_0 ，而最终质量为 m_1 ，且 $\Delta m = m_0 - m_1$ ，则释放的辐射能为

$$\Delta E = \Delta mc^2 \quad (3-13)$$

利用当时已有的有关核反应的大量实验数据。1938 年，Hans Albrecht Bethe（见图3-4）针对可能产生恒星能量的所有核反应进行了全面研究^[8,9]，从而得出结论：对于质量接近或小于太阳的恒星，以质子-质子链为主；而对于质量远大于太阳的恒星，以由碳、氮和氧（碳链）催化的过程为主。

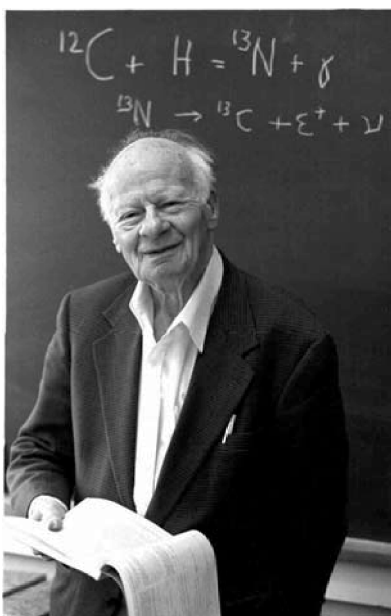


图 3-4 Hans Albrecht Bethe

（生于德国的美国物理学家（1906—2005），因其 1938 年关于核聚变为恒星能量来源的理论而获得诺贝尔奖。作为一个多学科理论物理学家，Bethe 在量子电动力学、核物理学、固态物理学及天体物理学方面作出了重要贡献。1933 年 Bethe 失去 Tübingen 大学的工作后离开德国。起初，他移居到英国，然后于 1935 年来到美国，成为 Cornell 大学的一名教师，后半生一直致力于该工作。在第二次世界大战期间，他被约翰·奥本海默任命为美国 Los Alamos 实验室曼哈顿计划的理论组主任。在 1948~1949 年，为哥伦比亚大学的访问学者。感谢 Mickael Okoniewski 提供的照片。摄于 1996 年 12 月 19 日的 Cornell 大学）

3.3.1 p-p 链

质子质量为 $1.672623 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ，氦原子核质量（ α 粒子）为 $6.644656 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。每次当 4 个质子融合为 1 个 α 粒子时，就会产生过剩质量，即

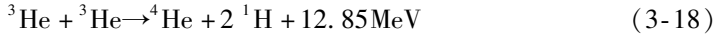
$$\Delta m = (4 \times 1.672623 - 6.644656) \times 10^{-27} \text{kg} = 4.5836 \times 10^{-29} \text{kg} \quad (3-14)$$

根据爱因斯坦方程，过剩能量为

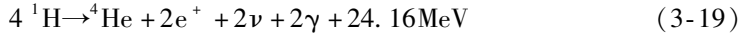
$$\Delta E = 4.5836 \times 10^{-29} \times (2.99792 \times 10^8)^2 = 4.11952 \times 10^{-12} \text{J} \quad (3-15)$$

或 25.7148MeV，即参与反应的每个氢原子产生 6.4287MeV 的能量。

然而，部分能量会以中微子形式辐射，这对此太阳和地球都是明显的。因此，核反应产生的辐射能减少。



整个反应为

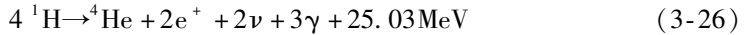


3.3.2 碳链

对于质量远大于太阳的恒星，碳链或 CNO 链在能量产生中起主导作用。值得注意的是，碳和氮原子仅起催化作用。通过将 4 个质子合并成 1 个氦原子核或 1 个 α 粒子，得到最终结果。



整个反应为



3.3.3 太阳的内部结构

从地球角度观测，太阳是一个温度大约为 5800K 的球体。太阳的内部结构无法直接观测，然而可通过物理原理进行推断。一个简单的太阳内部结构模型是基于近似假设，即太阳是由物质均匀分布的球层组成。唯一的空间参数是从太阳中心开始的径向距离。引力与辐射压力之间的平衡决定了太阳密度及其温度分布。如 3.3 节所述，能量来自于核反应。模型参数可通过模型输出值与观测值进行比较而确定。

目前的标准模型如图 3-5 所示^[7,68]。太阳核心（密度为 100g/cm^3 ，温度为 $10 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6 \text{K}$ ）是能量产生的动力。此处，核子和电子结合形成一个密集超热等离子体。在太阳核心产生的辐射能大部分是 γ 射线，穿过辐射区到达太阳表面。辐射区的密度从大约 5g/cm^3 降到大约 1g/cm^3 。一个光子需要大约 17 万年才能穿过该区域。对流层是一个运动剧烈的区域，其密度低于水的密度。由氢、氦等离

子体所组成的光球层是一个能发射太阳光的完全不透明的黑体辐射体，其密度远小于地球大气层的密度。

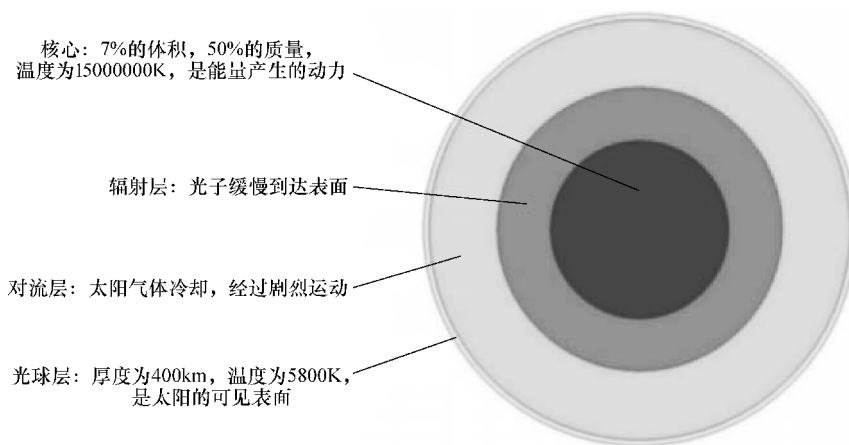


图 3-5 太阳的内部结构

(太阳核心 (密度为 $100\text{g}/\text{cm}^3$, 温度为 $10 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6 \text{K}$) 是能量产生的动力。产生于太阳核心的辐射能穿过辐射区到达太阳表面。穿过对流层, 在光球层发射辐射能。相邻球层之间的边界是渐变的而没有明显的分界线)

习 题

3.1 根据目前太阳的氢储量和能量输出, 如果 p-p 链产生辐射的效率为 90%, 太阳可保持燃烧多少年?

3.2 假设核半径 R 满足简单公式 $R = r_0 A^{1/3}$, 其中 A 为原子质量数 (质子数 Z + 中子数 N), $r_0 = 1.25 \times 10^{-15} \text{m}$, 则 1 个质子 (氢原子核) 与碳原子核接触需要多少动能?

3.3 如果氢原子核的动能为 $E_k = 1/2 k_B T$, 对于 CNO 反应, 具有 0.1% 的氢原子核达到能量阈值, 则启动核聚变的最低温度为多少?

第 4 章 跟踪太阳光

由于地球自转和围绕太阳的轨道运动（公转），太阳在天空中的视位置随时间变化。为有效利用太阳能，必须了解太阳的视运动。天文学中太阳系的精确理论以及天文年历中的数据相当复杂。本章将提出一个简单模型，并且得出了一套很容易在计算机上编程的解析公式。这套公式对太阳能利用已经足够准确，而且都有详细的推导。

4.1 地球自转：纬度和经度

图 4-1 展现了夜空中星星的视运动。该运动是由于地球本身绕轴的自转而产生的。在太阳能的利用中，可将地球看做一个以恒定角速度绕固定轴旋转的理想球体。地球的自转轴在两极（北极和南极）穿过地球。垂直于轴的大圆称为赤道。地球上某一点可用地图上标记的两个坐标表示即纬度 ϕ 和经度 λ ，并可用 GPS（全球定位系统）确定其位置。经度确定了子午线（一个穿过两极和该位置的大半圆），而纬度由两极和赤道唯一定义。经度需要一个起始位置作为零点，称为本初子午线。1884 年 10 月在华盛顿举行的国际子午线会议上，本初子午线被选定为穿



图 4-1 夜空

（在夜晚相机朝向天空并曝光一定时间，星星似乎绕天球的北极旋转。图片由 Robert Knapp 摄于俄勒冈州波特兰。参见 www.modernartphotograph.com。感谢 Robert Knapp）

过伦敦附近的格林威治皇家天文台的子午线。因此本初子午线通常也称为格林威治子午线。图 4-2 给出经度和纬度的定义。

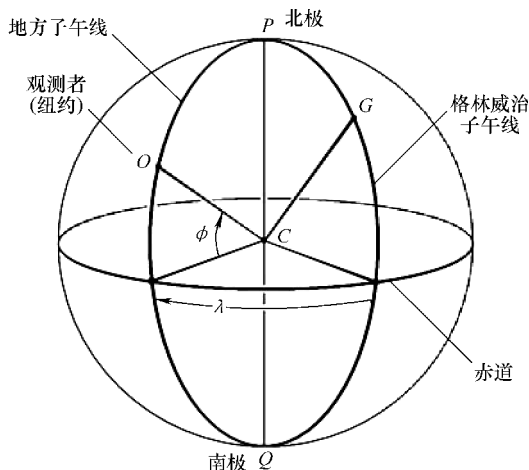


图 4-2 纬度和经度

(纬度的零点，即本初子午线，定义为穿过格林尼治皇家天文台的子午线。本初子午线的东面是东半球，西面是西半球。类似，赤道的北面是北半球，南面是南半球。观测者的位置由其地图上所标记的纬度 ϕ 和经度 λ 表示，也可用 GPS 确定其位置。符号变换是向东为正，向西为负。例如，纽约的纬度是 $\phi = 40^\circ 47' \text{ N}$ ，或 $+0.712\text{rad}$ ，经度是 $\lambda = 73^\circ 58' \text{ W}$ ，或 -1.279rad)

4.2 天球

从地球上观测者的角度看，与其他星球一样，太阳位于一个巨大而半径不确定的球面上。该假想球面称为天球。描述天球中天文物体的位置有两种常用坐标系：地平线系统和赤道系统。

假设地心和观测者 O 之间的延长线指向顶点 Z (见图 4-3)，则垂直于该线的平面或相应的大圆称为地平面。地平面将天球分为两个半球。上半球对观测者可见，而下半球则位于地平面下。地平面上天体的角距离为天球高度 h 。天文学中，也称之为高度或海拔。显然，北极 P 的高度与观测者所处的纬度 ϕ 相等。

为全面确定天体位置 X ，在此还需另一参数点。将顶点与北极相连的大圆叫做子午线。其与地平面相交于 S 点，即地平面的南点。为确定相对于南点的天体位置，绘制一个经过顶点和该恒星的大圆，与地平面相交于 C 点。 SC 角称为方位角 A ，或天体的地平方向。在太阳能应用中，将方位角定义为向西方向。因此太阳的

方位角总是随时间增加。

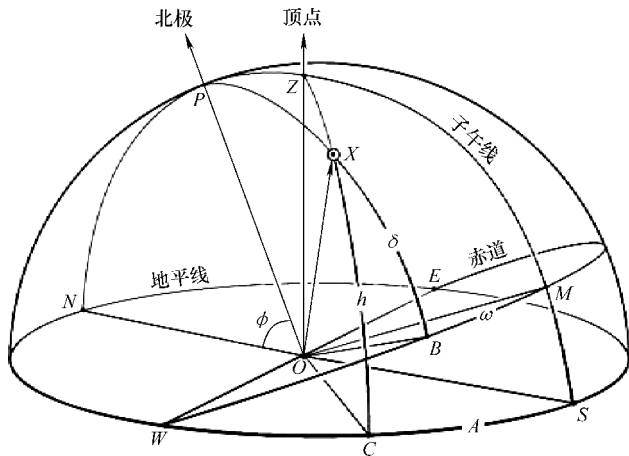


图 4-3 天球和坐标变换

(地平面系统以观测者直观感觉来定义天体位置 X 。天体 X 相对于地平面的角距离即为天体高度 h ，也称为高度或海拔。另一个坐标是方位角 A ，以地平面的南点作为方位角的零点。在赤道坐标系中，北极为参考点。天体赤道为基平面。天体与赤道之间的距离为其赤纬 δ 。另一个坐标是时角 ω 。时角的零点定义为子午线，即经过天体北极和顶点的大半圆。为便于地平面坐标系与赤道坐标系之间的变换，在由顶点 Z 、天体北极点 P 和天体 X 所组成的球面三角中应用球面三角法)

地平面系统以观测者直观感觉来定义天体的位置。然而由于地球是圆球状且绕自身的轴旋转，因此天体坐标取决于观测者的位置且随时间而变化。另一方面，在赤道坐标系统中，太阳的位置与观测者的位置无关。地平面系统中太阳的坐标可通过坐标变换由地平面系统坐标获得。

在赤道系统中，与地球纬度等效的坐标是赤纬 δ ，而对于固定观测者，与地球经度等效的坐标是时角 ω ，如图 4-3 所示。

赤纬是天体与天体赤道之间的角距离。对于天体赤道北部的恒星，赤纬为正值，而对于天体赤道南部的恒星，赤纬为负值。

如前所述，连接顶点和天体极点的大圆为子午线，是等效于地理上的格林尼治子午线的参考点，并与赤道相交于点 M 。连接天体极点与恒星的大圆称作时圆，其与赤道相交于点 B ，则角度 MB 为时角 ω ，等效于地球的经度。为方便起见，定义如果天体位于子午线的西面，则时角为正。对于太阳的位置而言，这是自然而方便的，由此将其时角定义为太阳时。

天文学中，关于时角的另一个常用坐标是赤经 α ，其以春分为参考点。将在后面章节中详细介绍。天文学中的位置符号见表 4-1。

表 4-1 天文学中的位置符号表示

物 理 量	符 号	定 义
纬度	ϕ	地理坐标
经度	λ	地理坐标
高度	h	也称海拔高度
方位角	A	水平方向或横向
赤纬	δ	与赤道之间的角距离
时角	ω	单位弧度，方向向西
日落时角	ω_s	单位弧度，总为正
东-西时角	ω_{ew}	单位弧度，总为正
赤经	α	天体绝对坐标
平均黄道经度	l	位于黄道平面上
实际黄道经度	θ	位于黄道平面上
轨道离心率	e	目前约为 0.0167
黄赤交角	ε	目前约为 23.44°

4.2.1 坐标变换：直角坐标系

在位置天文学中坐标变换的标准方法是采用球面三角法，关于该方法的简述参见本书附录 B。在此介绍一种基于三维直角坐标系和球极坐标系的处理方法。尽管用三维方法来解决二维问题有点小题大做，但由于大多数物理学家和工程师都已习惯这种方式，并且更易于理解。

地平面系统直角坐标系如图 4-4a 所示。因为所有天体都自东向西运动，因此通常以南为 x 轴，西为 y 轴，顶点为 z 轴。指向天体的单位矢量取决于两个角：极角（即高度 h ）和方位角 A （以南向为零点）。如图 4-4a 所示，设指向 x, y, z 的三个单位矢量分别为 i, j, k ，则指向太阳的单位矢量 S 为

$$S = i \cosh \cos A + j \cosh \sin A + k \sinh \tag{4-1}$$

赤道系统直角坐标系及其与地平面系统的关系如图 4-4b 所示。 y' 轴与地平面系统中相同。 z' 轴指向北极， x' 轴垂直于 y' 轴和 z' 轴。设赤道系统中指向 x', y', z' 轴的三个单位向量分别为 i', j', k' 。根据图 4-3 中定义的赤纬 δ 和时角 ω ，用 i', j', k' 表示的指向太阳的单位矢量为

$$S = i' \cos \delta \cos \omega + j' \cos \delta \sin \omega + k' \sin \delta \tag{4-2}$$

由图 4-2b 可知，两组单位矢量 i, j, k 和 i', j', k' 之间的转换关系为

$$\begin{aligned} i' &= i \sin \phi + k \cos \phi \\ j' &= j \\ k' &= -i \cos \phi + k \sin \phi \end{aligned} \tag{4-3}$$

和

$$\begin{aligned} i &= i' \sin \phi - k' \cos \phi \\ j &= j' \\ k &= i' \cos \phi + k' \sin \phi \end{aligned} \quad (4-4)$$

式中, ϕ 是观测者所在的地理纬度, 见图 4-2 和图 4-4。由式 (4-1) 和式 (4-2), 可得

$$S = i(\cos \delta \cos \omega \sin \phi - \sin \delta \cos \phi) + j \cos \delta \sin \omega + k(\cos \delta \cos \omega \cos \phi + \sin \delta \sin \phi) \quad (4-5)$$

$$S = i'(\cosh \cos A \sin \phi + \sinh \cos \phi) + j' \cosh \sin A + k'(-\cosh \cos A \cos \phi + \sinh \sin \phi) \quad (4-6)$$

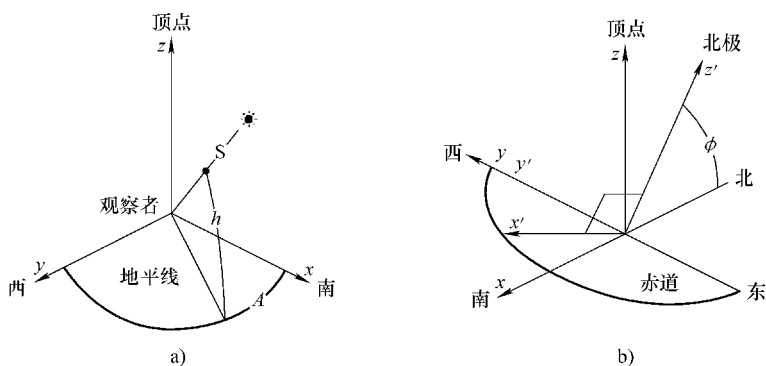


图 4-4 直角坐标系下的坐标变换

a) 地平面直角坐标系通常以南向为 x 轴, 西向为 y 轴, 顶点为 z 轴。天体的位置由两个角度决定, 高度 h 和方位角 A b) 赤道直角坐标系则以 z' 轴指向北极方向为惯例, 东西方向的 y' 轴与地平面直角坐标系相同, x' 轴垂直于 z' 轴和 y' 轴。天体的位置由赤纬 δ 和时角 ω 所决定, 见图 4-3

对比式 (4-5)、式 (4-6) 和式 (4-1)、式 (4-2) 相比, 由此可得到两组角的转换公式为

$$\cosh \cos A = \cos \delta \cos \omega \sin \phi - \sin \delta \cos \phi \quad (4-7)$$

$$\cosh \sin A = \sin \omega \cos \delta \quad (4-8)$$

$$\sinh = \cos \delta \cos \omega \cos \phi + \sin \delta \sin \phi \quad (4-9)$$

$$\cos \delta \cos \omega = \cosh \cos A \sin \phi + \sinh \cos \phi \quad (4-10)$$

$$\cos \delta \sin \omega = \cosh \sin A \quad (4-11)$$

$$\sin \delta = -\cosh \cos A \cos \phi + \sinh \sin \phi \quad (4-12)$$

4.2.2 坐标变换: 球面三角法

利用球面三角法中的公式可以很容易得到坐标变换公式, 如图 4-3 所示。在此选取球面三角形 PZX , 其中三个弧分别为 $p = \widehat{ZX}$, $z = \widehat{XP}$, $X = \widehat{PZ}$ 。如图 4-3 所示,

球面三角形中的元素及其数量关系为

$$\begin{aligned}
 P &= \omega \\
 Z &= 180^\circ - A \\
 p &= 90^\circ - h \\
 z &= 90^\circ - \delta \\
 x &= 90^\circ - \phi
 \end{aligned} \tag{4-13}$$

首先, 考虑给定赤道系统中的赤纬 δ 和时角 ω 来计算地平面系统中的高度 h 和方位角 A 。显然, 必须已知观测者位置 ϕ 的纬度。根据余弦公式

$$\cos p = \cos x \cos z + \sin x \sin z \cos P \tag{4-14}$$

和式 (4-13), 可得

$$\sin h = \sin \delta \sin \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega \tag{4-15}$$

进一步, 根据正弦公式

$$\frac{\sin Z}{\sin z} = \frac{\sin P}{\sin p} \tag{4-16}$$

得到

$$\cos h \sin A = \sin \omega \cos \delta \tag{4-17}$$

最后, 利用本书附录 B 中的公式 C 有

$$\sin x \cos Z = \cos z \sin p - \sin z \cos x \cos X \tag{4-18}$$

及式 (4-13) 可得

$$\cos h \cos A = \sin \phi \cos \delta \cos \omega - \cos \phi \sin \delta \tag{4-19}$$

式 (4-15)、式 (4-18) 和式 (4-19) 与式 (4-7) ~ 式 (4-9) 完全一致。

接下来, 考虑给定地平面系统中的高度 h 和方位角 A 来计算赤道系统中的赤纬 δ 和时角 ω 。同样, 也必须已知观测者位置 ϕ 的纬度。

根据余弦公式

$$\cos z = \cos p \cos x + \sin p \sin x \cos Z \tag{4-20}$$

可得

$$\sin \delta = -\cos h \cos A \cos \phi + \sin h \sin \phi \tag{4-21}$$

重新整理式 (4-18) 可得

$$\cos \delta \sin \omega = \cos h \sin A \tag{4-22}$$

类似于式 (4-19) 的推导, 利用公式 C 有

$$\sin z \cos P = \cos p \sin x - \sin p \cos x \cos Z \tag{4-23}$$

可得

$$\cos \delta \cos \omega = \cos h \cos A \sin \phi + \sin h \cos \phi \tag{4-24}$$

这与式 (4-10) ~ 式 (4-12) 一致。

4.3 基于太阳时的处理

自史前时代开始,人类的活动就已经随着天空中太阳视运动的变化而改变。基于太阳时角的太阳时 t_{\odot} 是一种时间的直观测量,在世界各地的所有文明中已经沿用了几千年。正如 4.4 节中所述,由于太阳的视运动不固定且与位置有关,因此太阳时并不是一种准确测量时间的方法。即使经过精确校准,太阳时与日常生活中所使用的标准时之间的误差也可能大于 $\pm 15\text{min}$ 。

在估计太阳辐射中,有时并不需要非常精确。因此,简单直观的太阳时仍在有关太阳能文献中广泛使用。例如,为计算一天或一年中总日射量的综合值,与时间切换无关。由此概念就变得简单许多。例如,正午时刻,当太阳正经过子午线时,太阳时为零。日出时间(总为负)与日落时间数量相等。在这种情况下,太阳的时角是一种时间测量尺度。换句话说,如果 t_{\odot} 是 24h 制的太阳时,则太阳的时角 ω_s (单位弧度) 为

$$\omega_s = \pi \frac{t_{\odot} - 12}{12} \quad (4-25)$$

且有

$$t_{\odot} = 12 + 12 \frac{\omega_s}{\pi} \quad (4-26)$$

4.3.1 黄赤交角和太阳赤纬

地球绕太阳运动的轨道平面(黄道)位于称为黄赤交角 ε 上。从地球上观测者的角度来看,太阳在黄道平面上运动,如图 4-5 所示。在上百年的时间跨度内,黄道角一直在变化。目前 $\varepsilon = 23.44^\circ$ 。这就是引起季节交替的原因。

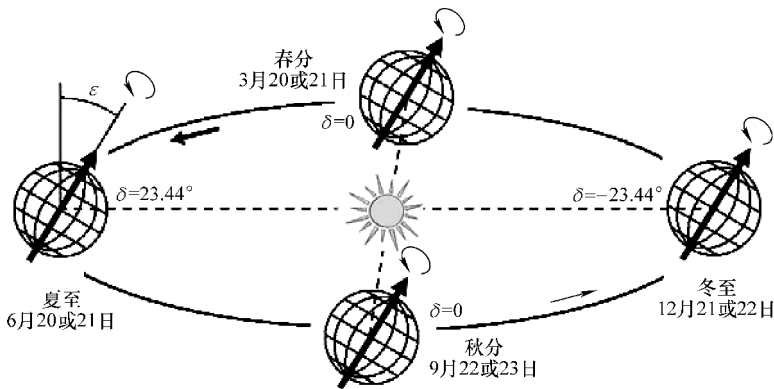


图 4-5 黄赤交角和四季

(地球自转轴和轨道平面之间具有一个倾角 ε , 也称黄赤交角, 这就是引起季节交替的原因。这也导致了太阳时与标准时的周期性误差)

一年中太阳的运动有 4 个主要时间点。在春分时，太阳轨迹与天体赤道相交且朝北运动。在夏至时，太阳轨迹到达最北端，位于天体赤道上方大约 23.44° 处。在秋分时，太阳轨迹与天体轨道相交且朝南运动。在冬至时，太阳轨迹到达最低点，位于天体赤道下方大约 23.44° 处。这 4 个主要时间点的数据和具体时间每年都会变化。

与太阳时的概念类似，太阳沿着自身轨道的运动可以由平均经度 l 描述。春分时， $l=0$ 。夏至时， $l=\pi/2$ 或 90° ；秋分时， $l=\pi$ 或 180° ；冬至时， $l=3\pi/2$ 或 270° 。

4.4.7 节中给出太阳赤纬的准确公式。在此通过假设赤纬随着平均经度 l 按正弦曲线变化而给出一个简单的近似值，由此与一年中的天数呈线性关系。误差可能高达 1.60° ，但对于许多应用场合，这是可以接受的：

$$\delta \approx \varepsilon \sin l = \varepsilon \sin \left(\frac{2\pi(N-80)}{365.2422} \right) \quad (4-27)$$

式中， ε 为黄赤交角，目前 $\varepsilon = 23.44^\circ$ ； N 是从 1 月 1 日算起的天数，可按式计算

$$N = \text{INT} \left(\frac{275 \times M}{9} \right) - K \times \text{INT} \left(\frac{M+9}{12} \right) + D - 30 \quad (4-28)$$

式中， M 是月份数； D 是该月的天数；闰年时 $K=1$ ，正常情况下 $K=2$ 。闰年就是能被 4 整除，但不能被 100 整除或能被 400 整除的年份；INT 是指取整。这个公式可以很直观地证明。在式 (4-27) 中的 80 是春分（3 月 20 或 21 日）的日子。实际的日子每年都会变化。在闰年与正常年份中也会变化。通过式 (4-28)，可看出春分在 79~81 之间变化，最常见是 80。

地球上观测者所看到的太阳的视运动如图 4-6 所示。地球由于自转而绕其自转轴 OP 向东旋转。因此，看起来太阳像在向西运动。由于黄赤交角的存在，在一年内的不同日子，太阳赤纬不断变化。在冬至，太阳赤纬达到最小值 $-\varepsilon$ 。在夏至，太阳赤纬达到最大值 $+\varepsilon$ 。在春分或秋分，太阳赤纬为零，此时太阳沿着天体赤道运动。

4.3.2 日出时间与日落时间

根据前面章节的处理方法，以太阳时的日出时间（或日落时间）为例。日出时间是指太阳高度 h 为零时的时间。根据式 (4-15)，日出条件为

$$\sin \delta \sin \phi + \cos \delta \cos \phi \cos \omega = 0 \quad (4-29)$$

或

$$\cos \omega_s = -\tan \delta \tan \phi \quad (4-30)$$

对于每个余弦值，存在多个角 ω 。例如，在赤道上， $\phi=0$ ，日出时间和日落时间总是在太阳时的上午 6:00 和下午 6:00。白天的时间也总是 12h。在北极或南

$$\begin{aligned}\cos\theta = \mathbf{N} \cdot \mathbf{S} = \sin\beta\cos\gamma(\cos\delta\cos\omega\sin\phi - \sin\delta\cos\phi) + \sin\beta\sin\gamma\cos\delta\sin\omega \\ + \cos\beta(\cos\delta\cos\omega\cos\phi + \sin\delta\sin\phi)\end{aligned}\quad (4-36)$$

重新整理后为

$$\begin{aligned}\cos\theta = \sin\delta(\sin\phi\cos\beta - \cos\phi\sin\beta\cos\gamma) + \cos\delta(\cos\phi\cos\beta\cos\omega \\ + \sin\phi\sin\beta\cos\gamma\cos\omega + \sin\beta\sin\gamma\sin\omega)\end{aligned}\quad (4-37)$$

对于一个 $\gamma = 0$ 的朝南表面, 式 (4-37) 可简化为

$$\cos\theta = \sin(\phi - \beta)\sin\delta + \cos(\phi - \beta)\cos\delta\cos\omega \quad (4-38)$$

考虑如下特殊情况: 对于一个 $\beta = 0$ 的水平表面, 有

$$\cos\theta = \sin\phi\sin\delta + \cos\phi\cos\delta\cos\omega \quad (4-39)$$

在北极, $\phi = \pi/2$, 则有

$$\cos\theta = \sin\delta \quad (4-40)$$

在赤道上, $\phi = 0$, 则有

$$\cos\theta = \cos\delta\cos\omega \quad (4-41)$$

对于一个 $\beta = \pi/2$ 且 $\gamma = 0$ 的朝南垂直表面, 有

$$\cos\theta = -\cos\phi\sin\delta + \sin\phi\cos\delta\cos\omega \quad (4-42)$$

在北极, $\phi = \pi/2$, 则有

$$\cos\theta = \cos\delta\cos\omega \quad (4-43)$$

在赤道上, $\phi = 0$, 则有

$$\cos\theta = \sin\delta \quad (4-44)$$

尤其重要的是具有纬度倾角或 $\beta = \phi$ 的表面, 式 (4-38) 可极大简化为

$$\cos\theta = \cos\delta\cos\omega \quad (4-45)$$

由于 $\cos\delta$ 总是大于 0.93, 因此地球表面全年可获得很高的辐射能量。

4.3.4 每日直接太阳辐射能量

关于太阳时的一个重要应用就是计算在晴天地球表面上太阳直接辐射总量 H_D 。云层及太阳光散射的影响将在本书第 5 章中介绍。晴天时在垂直于太阳光的地球表面上, 功率为 $1\text{kW}/\text{m}^2$, 即 1h 内的总辐射能量为 $1\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 。若太阳光与地球表面的倾角为 θ , 则辐射能量减少为 $\cos\theta \times 1\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 。因此, 单位为 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 的每日直接太阳辐射总量为对 $\cos\theta$ 的 24h 积分。

首先考虑北方温带地区朝南的一个垂直表面, 即 $\beta = \pi/2$, $\gamma = 0$ 。由式 (4-36) 可知

$$\cos\theta = \cos\delta\cos\omega\sin\phi - \sin\delta\cos\phi \quad (4-46)$$

在春分与秋分之间的日子, 只有当太阳位于天空南半部时, 太阳光才能照在朝南表面, 则每日直接太阳辐射总量 H_D ($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$) 为

$$H_D = \frac{12}{\pi}\cos\delta\sin\phi\int_{-\omega_{\text{ew}}}^{\omega_{\text{ew}}}\cos\omega d\omega - \frac{24}{\pi}\omega_{\text{ew}}\sin\delta\cos\phi \quad (4-47)$$

在秋分与下年春分之间的日子，从日出到日落获取的太阳光有限，则每日直接太阳辐射总量 H_D ($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$) 为

$$H_D = \frac{12}{\pi} \cos \delta \sin \phi \int_{-\omega_s}^{\omega_s} \cos \omega d\omega - \frac{24}{\pi} \omega_s \sin \delta \cos \phi = \frac{24}{\pi} (\cos \delta \sin \phi \sin \omega_s - \omega_s \sin \delta \cos \phi) \quad (4-48)$$

在横跨4个纬度的北方温带区，朝南表面上的全年每日直接太阳辐射总量如图4-7所示。从图中可知，在冬季，绝大部分地球表面都能受到太阳光的照射，除了一些纬度非常高的地区，由于日出时间晚，日落时间早，这些地区的辐射总量减少。在夏季，由于存在倾角，太阳辐射较弱。从无源太阳能建筑的角度出发，窗户朝南更佳。对于太阳能光伏应用，在冬季里光伏板朝南更有效。但整体效率并不高。

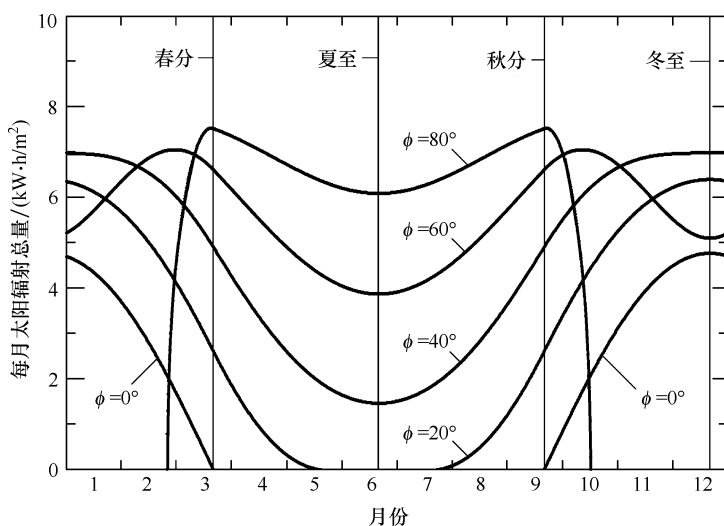


图4-7 南向垂直表面的每日直接太阳辐射总量

(在冬季，绝大部分地球表面都能受到太阳光的照射，除了一些纬度非常高的地区。在夏季，太阳辐射强度较弱。从无源太阳能建筑的角度来看，窗户朝南更佳。对于太阳能光伏应用，冬季里光伏板朝南更有效)

接下来，考虑 $\beta = \pi/2$, $\gamma = \pi/2$ 的朝西表面。由式 (4-36) 可得

$$\cos \theta = \cos \delta \sin \omega \quad (4-49)$$

太阳光始于中午 $\omega = 0$ 时，日落后消失。因此，直接太阳辐射总量 ($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$) 为

$$H_D = \frac{12}{\pi} \cos \delta \int_0^{\omega_s} \sin \omega d\omega = \frac{12}{\pi} (\cos \delta + \sin \delta \tan \phi) \quad (4-50)$$

在此利用式 (4-30)。如图4-8所示，夏季的太阳辐射要比冬季高很多。从无源太阳能建筑的角度出发，应尽可能避免窗户朝西。对于太阳能光伏应用，朝西的光伏

板只能在夏季使用，因此整体效率仅是最优方案的一半。

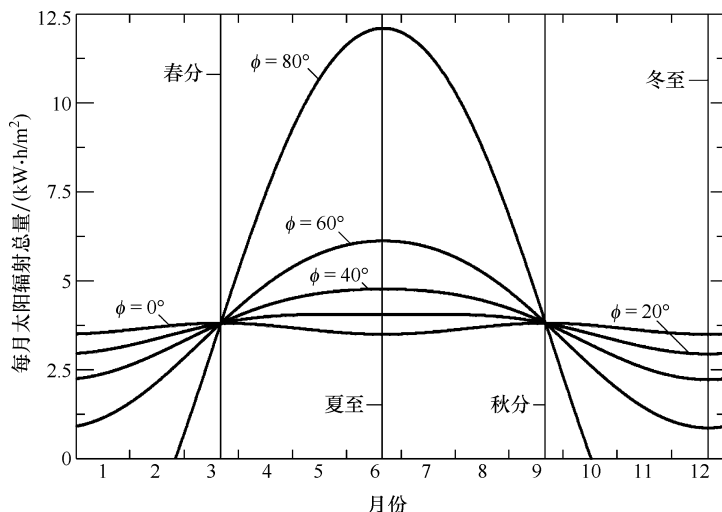


图 4-8 西向垂直表面的每日直接太阳辐射总量

(夏季的太阳辐射要比冬季高很多。从无源太阳能建筑的角度出发，应尽可能避免窗户朝西)

对于在大城市中屋顶上的应用，为避免大风造成的结构破坏，通常水平放置太阳能板。由于 $\beta = 0$ ，根据式 (4-36) 有

$$\cos\theta = \cos\delta\cos\omega\cos\phi + \sin\delta\sin\phi \quad (4-51)$$

通过对 $\cos\theta$ 从日出到日落进行时间积分，则每日太阳辐射总量为

$$H_D = \frac{12}{\pi} \cos\delta\cos\phi \int_{-\omega_s}^{\omega_s} \cos\omega d\omega + \frac{24}{\pi} \omega_s \sin\delta\sin\phi = \frac{24}{\pi} (\cos\delta\cos\phi\sin\omega_s + \omega_s \sin\delta\sin\phi) \quad (4-52)$$

一年中辐射总量的变化如图 4-9 所示。从图中可知，在夏季，尤其是在低纬度地区，辐射总量较强。然而，在冬季，尤其是在高纬度地区，辐射总量较弱。

较好的方案是根据纬度倾角放置太阳能板。由式 (4-45) 可知，在春分与秋分之间的日子，日太阳辐射总量仅受太阳光入射角的影响。

$$H_D = \frac{12}{\pi} \cos\delta \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos\omega d\omega = \frac{24}{\pi} \cos\delta \quad (4-53)$$

如图 4-10 所示，在一年的这段时期，日辐射总量与纬度无关。然而，在秋分与来年春分期间，日出时间晚于早上 6:00，日落时间早于晚上 6:00。日辐射总量为

$$H_D = \frac{12}{\pi} \cos\delta \int_{-\omega_s}^{\omega_s} \cos\omega d\omega = \frac{24}{\pi} \cos\delta \sin\omega_s \quad (4-54)$$

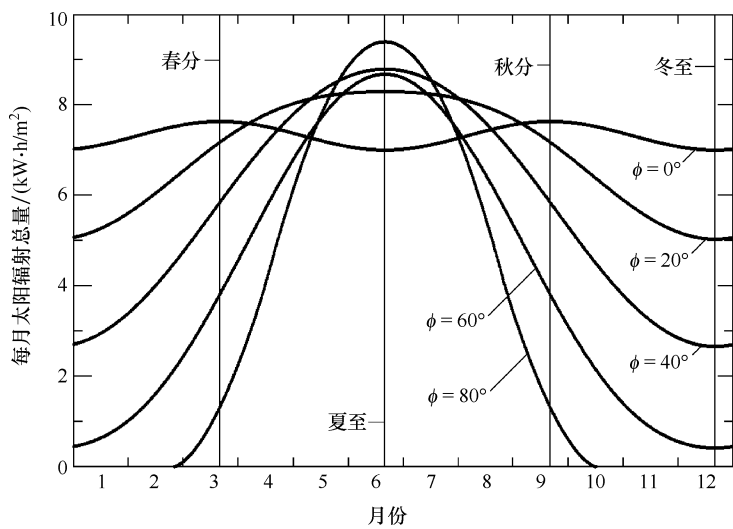


图 4-9 地平面的日太阳辐射能量

(在夏季，尤其是在低纬度地区，辐射总量较强。然而，在冬季，尤其是在高纬度地区，辐射总量较弱)

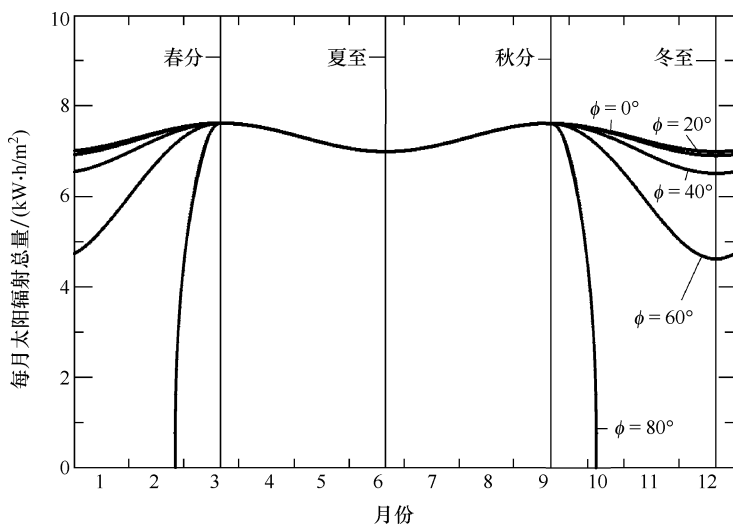


图 4-10 纬度倾角表面的日太阳辐射能量

(位于纬度倾角表面的太阳能板可获得全年最多的太阳辐射能量)

同样，由图 4-10 可见，辐射总量降低，且与所处位置的纬度关系不大。此时，获得全年最多的太阳辐射总量。

如果允许地球表面跟随太阳的视运动，那么日辐射能量可进一步提高。假设将太阳能板安装在与地球自转轴平行的轴上，每天也同样旋转一圈。则日太阳辐射能

量为

$$H_D = \frac{24}{\pi} \cos \delta \omega_s$$

(4-55)

如图 4-11 所示，单轴跟踪表面上的日太阳辐射能量确实高于固定表面。如表 4-2 所示，对于一年中日平均直接太阳辐射能量 $\overline{H_D}$ ，该优势表现得更为明显。跟踪表面上的太阳辐射能量要比固定表面上的太阳辐射能量高出 50% 以上。因此，由于阴影的影响，地平面地区也不例外。

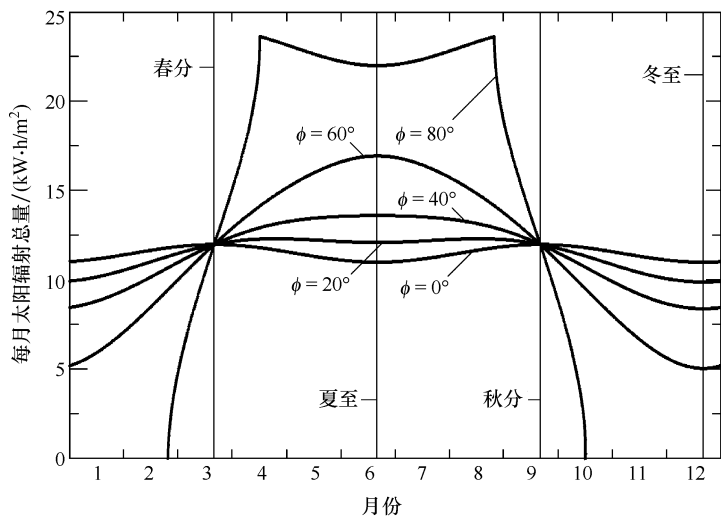


图 4-11 有追踪平面的日太阳辐射能量
(安装在与地球自转轴平行的轴上且每天同样旋转一圈的太阳能板所接收到的日辐射能量，与插图 7 类似。全年的日平均太阳辐射能量与纬度无关，见表 4-2)

表 4-2 不同表面上的日平均太阳辐射能量

不同纬度上的 $\overline{H_D}/(\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2)$	30°	40°	50°	60°
垂直，朝南	3.72	4.57	5.25	5.60
垂直，朝西或朝东	3.31	2.93	2.46	1.91
水平	6.25	5.43	4.39	3.11
朝南纬度倾角	7.27	7.21	7.08	6.77
最优单轴跟踪	11.50	11.50	11.50	11.50

4.3.5 24 节气

如前面章节所述，农历年中太阳的运动取决于太阳的黄道经度 l 。 $l = 0^\circ$ 或 360° 时的春分， $l = 90^\circ$ 时的夏至， $l = 180^\circ$ 时的秋分， $l = 270^\circ$ 时的冬至是四个主要时间点。为研究一年中的太阳位置，需要更多时间点。在传统西方历法中，包括罗马儒

略历和格里高里历，12 个月份的定义并不是基于自然现象。历法并不与太阳的运动准确同步。因此，通过历法数据来确定太阳的运动既不准确也不方便。

然而，在东亚，两千多年以来，一直采用完全基于太阳的历法系统：24 节气。这完全是根据地球绕太阳的轨道运动而得。与将一个平均太阳日分成 24h 相似，24 节气系统将一个回归年（在两个连续的春分节气之间）划分为 24 个相同部分，见表 4-3。每年 24 节气的准确日期和时间都会标记在农历上。2011 年到 2020 年中 4 个主要节气的日期及时间见表 4-4。由于公历中有关春分日期非常相同，所以每年日期只会有一两天不同。由于可得到每个节气太阳的黄道经度 l ，因此根据太阳赤纬公式（式（4-27））可计算 24 节气中的太阳赤纬

$$\delta \approx \varepsilon \sin l = \varepsilon \sin \left(\frac{(S-6)\pi}{12} \right) \tag{4-56}$$

式中， S 为节气次序，见表 4-3。由于表 4-3 中春分的序号为 6，因此此处取 6，

表 4-3 24 节气

次 序	名 称	l	近 似 日 期
0	冬至	270°	12. 22
1	小寒	285°	1. 6
2	大寒	300°	1. 20
3	立春	315°	2. 4
4	雨水	330°	2. 19
5	惊蛰	345°	3. 6
6	春分	0°	3. 21
7	清明	15°	4. 5
8	谷雨	30°	4. 20
9	立夏	45°	5. 6
10	小满	60°	5. 21
11	芒种	75°	6. 6
12	夏至	90°	6. 21
13	小暑	105°	7. 7
14	大暑	120°	7. 23
15	立秋	135°	8. 8
16	处暑	150°	8. 23
17	白露	165°	9. 8
18	秋分	180°	9. 23
19	寒露	195°	10. 8

(续)

次 序	名 称	l	近 似 日 期
20	霜降	210°	10. 23
21	立冬	225°	11. 7
22	小雪	240°	11. 22
23	大雪	255°	12. 7

一般来说，在亚洲历法中，第一个节气为立春。这相当于将凌晨 3：00 作为一天的开始。这种惯例可能是因为立春意味着一年农业生产活动的开始。逻辑上的节气起始于冬至，这相当于将午夜作为一天的开始。

4. 4 基于标准时的处理

在人类社会的几千年中，全世界人们都根据太阳的视运动来获得时间的概念，即太阳时。然而，太阳的视运动并不规律，因此该太阳时与由规律的运动所定义的太阳时有显著误差。例如，与虚拟平均太阳运动表征的地球自转、钟摆或原子钟相比，偏差可能高达 16min 以上。为基于标准时构造一个追踪太阳光系统，必须精确考虑该偏差。在本节中，将介绍一种易于理解和编程实现的处理方法，且在太阳能应用具有足够的准确度。

4. 4. 1 恒星时和太阳时

地球自转的角速度是一个非常精确的常数。因此，在观测者子午线上连续两个经过一个位置固定的恒星的时间间隔也为常数，这是测量时间的一种准确方法，称为恒星日。Sidereal 一词源自拉丁语 sideus，意思是“恒星”。但由于地球同时还在绕太阳的轨道上运动，所以太阳日的时间与恒星日的时间不同，如图 4-12 所示。例如，在午夜，观测者在某一子午线上观测到一颗遥远的位置固定的恒星。在同一颗恒星再次经过该子午线时，地球已经绕太阳旋转了角度

$$\Delta\phi = \frac{360^{\circ}}{365.2422} = 59'08'' \tag{4-57}$$

因此，太阳日要比恒星日长 0. 273%。由于太阳时作为所熟知的时间，而且 360°的旋转角对应于 24h，因此可知

$$24^{\text{h}}\text{平均太阳时} = \frac{24^{\text{h}} \times 366.2422}{365.2422} = 24^{\text{h}}3^{\text{m}}56^{\text{s}}\text{恒星时} \tag{4-58}$$

相应的，一个恒星日的时间长度为

$$24^{\text{h}}\text{恒星时} = \frac{24^{\text{h}} \times 366.2422}{365.2422} = 23^{\text{h}}56^{\text{m}}04^{\text{s}}\text{平均太阳时} \tag{4-59}$$

在上式中，引入了平均太阳时。在此通过一个简单模型来模拟地球绕太阳的轨道运

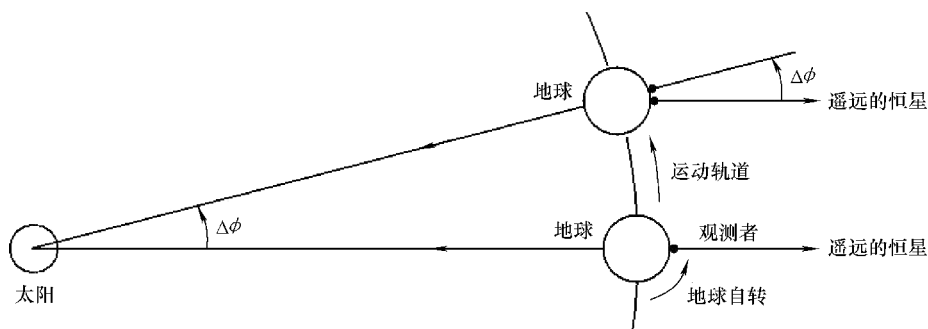


图 4-12 恒星时与太阳时

(由于地球绕自身轴的自转运动以及绕太阳旋转的公转运动，太阳日的长度与恒星日的长度不同。太阳日比恒星日长 0.273%)

动，即一个具有恒定角速度的恒星赤道上的理想圆。从地球上观测者的角度来看，这样一个沿天体赤道规律运动的虚拟太阳称为平均太阳。

由图 4-12 可知，时间的准确值与观测者位置有关。尤其是取决于观测者位置的经度。为得到一个通用时间，需选择标准经度。与起始经度类似，通用时间的标准经度也选择位于格林尼治的本初经度。起始于格林尼治午夜的时间称为格林尼治平均时间（GMT），通常也称为通用时间（UT）。

全世界被分为二十个时区。每个时区的时间都定义为 GMT 或 UT 相差整数个小时。例如，东部标准时间（EST）定义为 UT-5h。在夏季，东部夏令时（EDT）定义为 UT-4h。

4.4.2 太阳的赤经

如 4.2 节所述，在赤道坐标系中，恒星位置可由赤纬和时角表征。恒星的赤纬并不随时间变化。然而，由于地球自转，恒星的时角随时间变化。用赤经 α 代替时角，则每个位置固定的恒星的坐标也准确地确定。

与地球经度类似，选取天球上某一固定点为参考点。通常选取的该固定点为春分点 γ ，此时太阳经过天体赤道朝北运动，如图 4-13 所示。经过赤道为 B 的恒星 S 的子午线与春分点 γ 的子午线相交，之间的角度称为恒星的赤经。为方便起见，通常其符号与时角符号相反：向西为正。对于太阳运动的处理，这种惯例符合自然规律，因为赤经会随着一年的天数增加而增大。

4.4.3 起源于黄赤交角的时差

如前所述，实际太阳运动与平均太阳运动之间的差异有两个来源。第一个是黄赤交角 ε 。时间由平均太阳在赤道上的角度测得，而实际上太阳是在黄道平面上运动。假设太阳在黄道平面上有规律地运动，则其平均经度 l 为时间的线性函数。在一个日历年中，太阳的平均经度以 2π 增加，如图 4-13 所示。取天数 N 作为时间

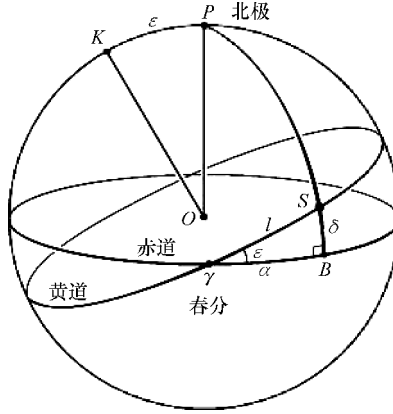


图 4-13 黄赤交角和时间方程

(由于黄赤交角的存在,即使地球以固定角速度绕太阳做轨道运动,太阳视运动的速度在赤道上的投影也不一致。由此导致半年周期中平均太阳时与实际太阳时之间的偏差)

单位,春分点作为起始位置(即3月20或21日,大概为一年中第80天),太阳的平均经度以弧度为单位近似为

$$l = \frac{2\pi(N-80)}{365.2422} \quad (4-60)$$

天数 N 可由式(4-28)计算。春分的准确日期和时间见表4-4。

由于黄赤交角的存在,经度 l 在天体赤道上的投影——赤经 α ,不随时间线性变化。根据规则球面三角形公式,可得如下关系式

$$\tan \alpha = \cos \varepsilon \tan l \quad (4-61)$$

目前 $\varepsilon \approx 23.44^\circ$, 即 $\cos \varepsilon \approx 0.971$, 非常接近于1。根据三角等式有

$$\cos \varepsilon = \frac{1 - \tan^2 \frac{\varepsilon}{2}}{1 + \tan^2 \frac{\varepsilon}{2}} \quad (4-62)$$

式(4-61)可写为

$$\frac{\tan l - \tan \alpha}{\tan l + \tan \alpha} = \tan^2 \frac{\varepsilon}{2} \quad (4-63)$$

通过明显的关系式

$$\frac{\tan l - \tan \alpha}{\tan l + \tan \alpha} = \frac{\sin l \cos \alpha - \cos l \sin \alpha}{\sin l \cos \alpha + \cos l \sin \alpha} = \frac{\sin(l - \alpha)}{\sin(l + \alpha)} \quad (4-64)$$

可得

$$\frac{\sin(l - \alpha)}{\sin(l + \alpha)} = \tan^2 \frac{\varepsilon}{2} \quad (4-65)$$

由于 $l-\alpha$ 值很小，所以 $\sin(l-\alpha) \approx l-\alpha, \sin(l+\alpha) \approx \sin 2l$ ，由此得到最高次幂为 ε^2 的公式为

$$l-\alpha \approx \tan^2 \frac{\varepsilon}{2} \sin 2l \approx 0.043 \sin 2l$$

(4-66)

4.4.4 远日点和近日点

虚拟平均太阳与实际太阳之间的第二个差别是地球轨道是椭圆形而不是圆形。地球与太阳之间的最远距离在远日点，最近距离在近日点。远日点一词来自希腊语 apo（离开）和 helios（太阳），而近日点一词来自希腊语 peri（接近）和 helios（太阳）。2011 ~ 2020 年的每个远日点和近日点所处的日期和时间见表 4-4（远日点和近日点的准确时间仅精确到小时，然而节气分与节气至的准确度可达到分钟）。远日点时地球与太阳之间的距离比近日点时大 3% 左右。由于太阳辐射密度与距离的平方成反比，则一月初的太阳辐射功率比七月初的功率高 6%。

表 4-4 2011 ~ 2020 年的主要时间点

年 份	近 日 点	远 日 点	分 点	至 点
2011	1 月 3 日，19 时	7 月 4 日，15 时	3 月 20 日，23：21	6 月 21 日，17：16
			9 月 23 日，09：06	12 月 22 日，05：30
2012	1 月 5 日，1 时	7 月 5 日，4 时	3 月 20 日，05：14	6 月 20 日，23：09
			9 月 22 日，14：49	12 月 21 日，11：12
2013	1 月 2 日，5 时	7 月 5 日，15 时	3 月 20 日，11：02	6 月 21 日，17：16
			9 月 22 日，20：44	12 月 22 日，05：30
2014	1 月 4 日，12 时	7 月 4 日，0 时	3 月 20 日，16：57	6 月 21 日，16：38
			9 月 23 日，02：29	12 月 22 日，04：48
2015	1 月 4 日，7 时	7 月 4 日，15 时	3 月 20 日，22：45	6 月 21 日，17：16
			9 月 23 日，08：21	12 月 22 日，05：30
2016	1 月 2 日，23 时	7 月 4 日，16 时	3 月 20 日，04：30	6 月 20 日，22：34
			9 月 22 日，14：21	12 月 21 日，10：44
2017	1 月 4 日，14 时	7 月 3 日，20 时	3 月 20 日，10：29	6 月 21 日，04：24
			9 月 22 日，20：02	12 月 21 日，16：28
2018	1 月 3 日，6 时	7 月 6 日，17 时	3 月 20 日，16：15	6 月 21 日，10：07
			9 月 23 日，01：54	12 月 21 日，22：23
2019	1 月 3 日，5 时	7 月 4 日，22 时	3 月 20 日，21：58	6 月 21 日，15：54
			9 月 23 日，07：50	12 月 22 日，04：19
2020	1 月 5 日，8 时	7 月 4 日，12 时	3 月 20 日，03：50	6 月 20 日，21：44
			9 月 22 日，13：31	12 月 21 日，10：02

4.4.5 起源于地球轨道离心率的时差

地球绕太阳运动的轨道的离心率引出时间方程中的另一项。根据开普勒第一定律，地球绕太阳的轨道为椭圆，太阳位于该椭圆的焦点上如图 4-14 所示。从地球上看来，太阳沿着椭圆轨道绕地球运动，所以有

$$r = \frac{p}{1 + e \cos(\theta - \theta_0)} \quad (4-67)$$

式中， r 是太阳与地球之间的瞬时距离； e 是椭圆的离心率，目前 $e = 0.0167$ ； θ 为太阳沿着黄道的实际经度； θ_0 为近日点的实际经度； p 为常数。

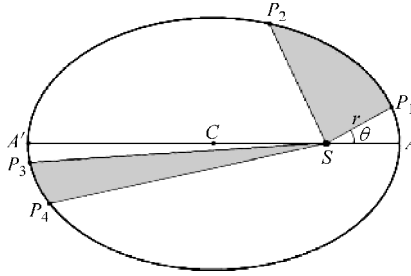


图 4-14 地球绕太阳轨道离心率：开普勒定律

(由开普勒定律可知，地球绕太阳运行的轨道是一个椭圆。从图中可以看出，在一年当中各个时期平均太阳时和真实太阳时的不同)

根据开普勒第二定律，椭圆的半径矢量在相同时间内经过的面积相等：

$$\frac{1}{2} \int_0^t r^2 d\theta = \frac{1}{2} \int_0^t \frac{p^2}{[1 + e \cos(\theta - \theta_0)]^2} d\theta \propto t \quad (4-68)$$

由于离心率 e 很小，式 (4-68) 中积分函数可扩展为一个幂级数，即

$$t \propto \int_0^t [1 - 2e \cos(\theta - \theta_0)] d\theta = \theta - 2e \sin(\theta - \theta_0) \quad (4-69)$$

在全年中，经度以 2π 增大，正弦函数也返回为初始值。

这时，讨论太阳的实际经度 θ 与上节介绍的平均经度 l 之间的关系，平均经度与时间成正比。在农历一年中， θ 和 l 都会增加 2π 。因此，有

$$l = \theta - 2e \sin(\theta - \theta_0) \quad (4-70)$$

如果离心率 e 很小，可忽略不计，则有

$$\theta = l \quad (4-71)$$

为得到一阶近似式，用 l 代替式 (4-70) 第二项中的 θ ，可得

$$\theta = l + 2e \sin(l - l_0) \quad (4-72)$$

式中， l_0 为近日点的经度。式 (4-72) 中的第二项与轨道的离心率有关。

4.4.6 时间方程

通过式 (4-72) 与式 (4-66)，可得到一个一阶黄赤交角和一阶离心率的时间

方程 (ET) 的表达式 (其中 $e=0.0167$)，即

$$ET = l - \alpha = \tan^2 \frac{e}{2} \sin(2l) - 2e \sin(l - l_0) \approx 0.043 \sin(2l) - 0.0334 \sin(l - l_0) \quad (4-73)$$

式中， l 和 α 角度的单位为弧度。一个完整圆为 2π 。将弧度单位转换为所熟悉的时间单位时，需注意每 24h 平均太阳绕地球一圈。为使平均太阳与实际太阳一致，时间按式 (4-73) 选取，则有

$$ET = \frac{24 \times 60}{2\pi} [0.043 \sin(2l) - 0.0334 \sin(l - l_0)] = 9.85 \sin(2l) - 7.65 \sin(l - l_0) \quad (4-74)$$

式 (4-74) 中，时差以分钟为单位。根据平均经度 l 的近似公式式 (4-74)，可得时间方程的显式表示，即

$$ET = \left[9.85 \sin\left(\frac{4\pi(N-80)}{365.2422}\right) - 7.65 \sin\left(\frac{2\pi(N-3)}{365.2422}\right) \right] \quad (4-75)$$

在此，近日点设为 1 月 3 日。根据式 (4-28) 计算一年中的天数。式 (4-75) 对于处理太阳光跟踪问题已足够准确。如图 4-15 所示，切记时角 ω 与赤经 α 相反，对太阳的时角应增加时间方程 ET ，这意味着若 ET 为正，则实际太阳比平均太阳运行更快。

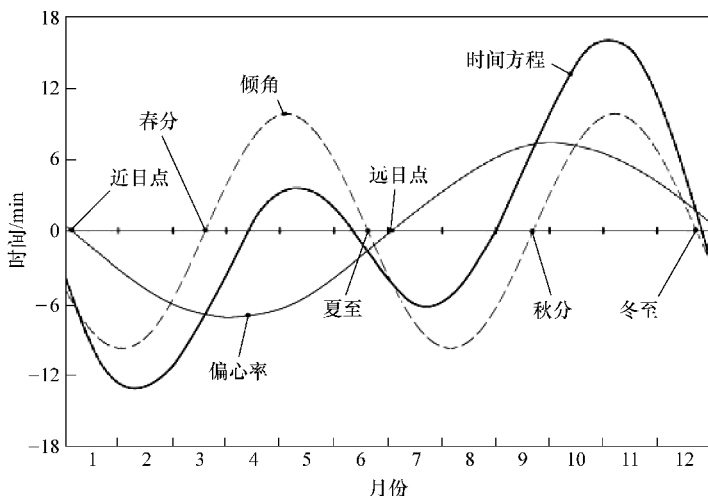


图 4-15 时间方程

(粗实线表示平均太阳时与实际太阳时之间的偏差，即所谓的时间方程。其中包括两项：第一项为细实线，周期为一年，起源于地球轨道的离心率，从远日点开始；第二项为虚线，起源于黄赤交角，周期半年，起始于春分)

式 (4-75) 用于将标准时转换为太阳时。标准时由 UT 中的偏差 Δ 定义，总为

整数小时。例如，东部标准时（EST）定义为 $UT - 5h$ ，或 $\Delta = -5$ ；东部夏令时（EDT）由 $UT - 4h$ 定义，或 $\Delta = -4$ 。太阳时 t_{\odot} 为

$$t_{\odot} = UT + \frac{1}{15}\lambda - \Delta + ET \quad (4-76)$$

式中， λ 为观测者位置的经度，每小时对应 15° ； ET 为式（4-73）给出的时间方程。

设 $t_{\odot} = 0$ ，太阳正午的标准时 T_0 可由式（4-76）确定，即

$$T_0 = \Delta - \frac{1}{15}\lambda - ET \quad (4-77)$$

以纽约为例， $\lambda = -73^{\circ}58'$ ，对应于负 4h56min。对于 EST， $\Delta = -5$ 。在 EST 正午，平均太阳时为 12:04。在 11 月中旬，由式（4-75）可知 ET 为 16min，这意味着实际太阳比平均太阳早 16min。因此，在 EST12:00 时，太阳时为 12:20。太阳为子午线向西 5° 。

4.4.7 太阳的赤纬

4.3.1 节中，介绍了太阳赤纬的近似方程（即式（4-27））。在此，推导太阳赤纬的精确方程。太阳赤纬的参考点位是 3 月的春分点，此时根据定义，赤纬为零，黄道经度也为零。如果太阳经度随时间线性变化，则正弦公式为

$$\sin\delta = \sin\varepsilon \sin l \quad (4-78)$$

然而，地球的黄道运动有一附加项

$$\sin\delta = \sin\varepsilon \sin \{ l + 2e [\sin(l - l_0) - \sin l_0] \} \quad (4-79)$$

由此可得

$$\delta = \arcsin(\sin\varepsilon \sin \{ l + 2e [\sin(l - l_0) - \sin l_0] \}) \quad (4-80)$$

4.4.8 太阳的日行迹

根据时间方程和赤纬的变化，在一天中给定时刻，太阳的视位置随一年中的日期变化，由此在天空中形成明显轨迹，即日行迹。该轨迹可由朝向南部天空（在北半球）的固定摄像机记录，即在每天的同一时刻拍摄照片，然后在晴天看这些图片。这时可看到一个 8 字形图案。插图 2 是由希腊天文学家 Anthony Ayiomamitis 从 2003 年在希腊 Corinth 的阿波罗神庙拍摄的 47 个晴天照片中编辑而成。

习 题

4.1 对于纬度为 ϕ 且满足 $\phi > \pi/2 - \varepsilon$ 的寒带中某一地点，试确定一年中太阳从不落下的起始日期和结束日期。

4.2 对于纬度为 ϕ 且满足 $\phi > \pi/2 - \varepsilon$ 的寒带中某一地点，试确定在下一年中太阳从不升起的起始日期和结束日期。

4.3 对于某一地区 A 的朝南窗户，计算一年中任意一天的太阳辐射总量。

提示：对于春分后秋分前的某天，太阳辐射的时间位于太阳穿过东-西大圆的两点之间。否则，太阳位于建筑物的西侧。

4.4 在2009年天文年历的C3中，时间方程的主要项为（以秒为单位，采用常用符号表示）

$$ET = -108.5 \sin l + 596.0 \sin l - 428.2 \cos l \quad (4-81)$$

式中，

$$l = 279^\circ 79' + 0.985647N \quad (4-82)$$

式中， N 为从1月1日算起的天数， l 为太阳的平均经度。

试问：

1) 0.985647 是何含义？

2) 相角 $279^\circ 79'$ 的含义。

4.5 写出 $\sin(l - l_0)$ 形式的式(4-81)中的正弦项和余弦项，其中 l_0 为固定相角。试解释常数 l_0 的含义。

4.6 确定纽约市在新年、独立日、劳动节和感恩节的日落时间（太阳时）及白天长度。

4.7 对于纽约市在春分或秋分节气的太阳正午时，朝南垂直表面上、水平表面上和有纬度倾角的表面上的太阳功率比分别为多少？

4.8 在纬度为 $40^\circ 47'$ 的纽约市，2009年的独立日（5月25日）和感恩节（11月27日）的太阳正午，试确定此时太阳赤纬、太阳高度和水平表面上以瓦每平方米为单位的直接太阳功率密度。

4.9 在纬度为 $40^\circ 47'$ ，经度为 $-73^\circ 58'$ 的纽约市，2009年的独立日（5月25日）和感恩节（11月27日），试确定太阳正午（太阳经过当地子午线的时刻）的标准时（EST，或 EDT）。

4.10 对于任意 γ 和 β 的表面，试确定太阳辐射在该表面的起始时刻和结束时刻。

4.11 对于 $\gamma = 0$ ， $\beta \neq 0$ 的朝南表面，试确定太阳辐射在该表面的起始时刻和结束时刻。

4.12 对于 $\gamma = 0$ ， $\beta \neq 0$ 的朝南表面，试确定在该表面的每日直接太阳辐射。

第5章 太阳光与地球的相互作用

本章介绍太阳光与地球的相互作用。由于大气层的作用，大约一半的太阳光在到达地球之前被反射、散射或吸收。可接收的太阳光随位置和时间而变化。此外，被地球大地吸收的太阳光以热量形式存储，成为浅层地热能，这是可再生能源的重要组成部分。

5.1 辐射与物质的相互作用

本节将主要讨论辐射与物质相互作用的一般物理现象。

5.1.1 吸收率、反射率和透射率

通常，当辐射线到达物质表面，部分辐射将被反射，另一部分被吸收，而剩余部分被透射。为描述辐射与物质相互作用的特性，在此引入以下三个无量纲系数：

- 1) $A(\lambda)$ ，吸收率：波长为 λ 的入射辐射被吸收部分；
- 2) $R(\lambda)$ ，反射率：波长为 λ 的入射辐射被反射部分；
- 3) $T(\lambda)$ ，透射率：波长为 λ 的入射辐射被透射部分。

如果辐射特性不变或波长保持不变，根据能量守恒定律，入射辐射将被吸收、反射或透射，如图 5-1 所示。因此有

$$A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1 \quad (5-1)$$

对于不透明表面，透射率为零。根据能量守恒定律，入射辐射只能被吸收或反射。

$$A(\lambda) + R(\lambda) = 1 \quad (5-2)$$

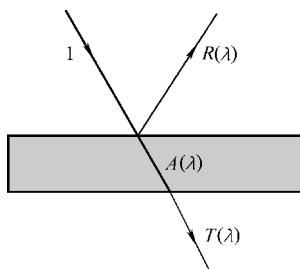


图 5-1 吸收率、反射率和透射率

(物质表面上部分辐射被吸收，另一部分被反射，其余部分被透射。引入三个无量纲系数：吸收率 $A(\lambda)$ 、反射率 $R(\lambda)$ 和透射率 $T(\lambda)$ 。根据能量守恒定律有 $A(\lambda) + R(\lambda) + T(\lambda) = 1$)

5.1.2 发射率和基尔霍夫定律

如果对物质加热，根据普朗克（Planck）定律，该物质将会产生辐射（见图 5-2）。辐射的实际功率密度与物质表面特性有关，但不会超过黑体辐射的功率密度。在给定波长下，作为黑体辐射一部分的表面实际辐射称为发射率 $E(\lambda)$ 。该值小于 1，只有为黑体时才为 1。基于经典热动力学，基尔霍夫（Krichhoff）证明了在给定波长下，物质表面的发射率必须与其吸收率相等。因此，在热平衡点，发射的辐射能量必须与吸收的辐射能量相等。否则，热量将从低温热源向高温热源转移，这与热动力学第二定律相矛盾（见第 6 章）。由此可得，在给定波长下，吸收率必须与发射率相等，即

$$E(\lambda) = A(\lambda) \quad (5-3)$$

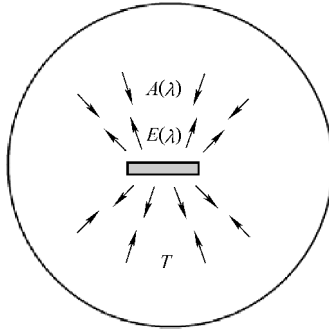


图 5-2 发射率和吸收率

（物质加热后，发射电磁波。最大辐射功率谱服从普朗克（Planck）定律。对一般情况而言，在给定波长下，作为黑体辐射一部分的物质表面辐射称为发射率 $E(\lambda)$ 。在热平衡点，发射的辐射能量必须与吸收的辐射能量相等。因此， $E(\lambda) = A(\lambda)$ ）

5.1.3 Bouguer-Lambert-Beer 定律

1729 年之前，Pierre Bouguer 发现了光的吸收与吸收介质特性之间的经验关系，随后，1760 年，Jahann Heinrich Lambert 在其专著《Photometria》中进行了详细阐述，表明光强与光程厚度 z 成指数关系，即

$$I_{\lambda}(z) = I_{\lambda}(0) e^{-A(\lambda)z} \quad (5-4)$$

式中， $A(\lambda)$ 是波长为 λ 时介质的吸收系数； z 为光的路径。

1852 年，August Beer 进一步研究了上述经验关系，将吸收系数与吸收粒子浓度相关联，这就是著名的 Beer 定律或 Bouguer-Lambert-Beer 定律。

$$I_{\lambda}(z) = I_{\lambda}(0) e^{-N\sigma(\lambda)z} \quad (5-5)$$

式中， N 为单位体积内吸收粒子的个数； $\sigma(\lambda)$ 为波长为 λ 时吸收介质的横截面。一个直观的证明如图 5-3 所示。对于吸收路径上一个厚度为 dz ，横截面积为 S 的薄

片, 吸收粒子占据的小面积 dS 为

$$dS = N\sigma(\lambda) Sdz \quad (5-6)$$

显然, 辐射能量中 dS/S 部分被吸收粒子所阻隔, 即

$$\frac{dI_\lambda(z)}{I_\lambda(z)} = -\frac{dS}{S} = -N\sigma(\lambda) dz \quad (5-7)$$

对 z 进行积分, 且初始条件为 $z=0$, 由此可得

$$I_\lambda(z) = I_\lambda(0) e^{-N\sigma(\lambda)z} \quad (5-8)$$

与式 (5-4) 相比, 可得 $A(\lambda) = N\sigma(\lambda)$ 。如果光路上的粒子浓度分布不均匀, 可由浓度分布函数 $N(z)$ 表示, 则上述关系可扩展为

$$I_\lambda(z) = I_\lambda(0) \exp\left(-\int_0^z \sigma(\lambda) N(z) dz\right) \quad (5-9)$$

现在考虑由于大气层造成的太阳光衰减情况, 如图 5-4 所示。为更好地近似, 设大气中分子和粒子的分布是高度 z 的函数。如果太阳位于天顶点, 根据式 (5-9) 则整个大气层的吸光度为

$$\alpha(\lambda, 0) = \frac{I_\lambda(0)}{I_\lambda(\infty)} = \exp\left(-\int_0^\infty \sigma(\lambda) N(z) dz\right) \quad (5-10)$$

如果太阳方位角为 θ , 即 $dz = d\text{scos}\theta$ (见图 5-4), 则吸光度变为

$$\alpha(\lambda, \theta) = \exp\left(-\int_0^\infty \sigma(\lambda) N(z) ds\right) = \frac{1}{\cos\theta} \exp\left(-\int_0^\infty \sigma(\lambda) N(z) dz\right) = \frac{\alpha(\lambda, 0)}{\cos\theta} \quad (5-11)$$

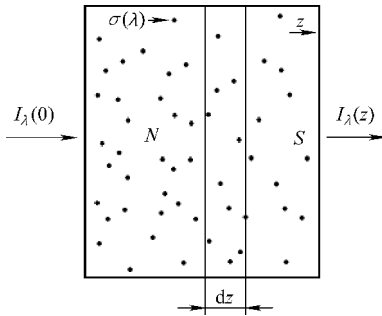


图 5-3 Bouguer-Lambert-Beer 定律
(光强随吸收粒子的浓度变化而变化, 且光路长度对于研究大气层对太阳光的影响具有重要作用)

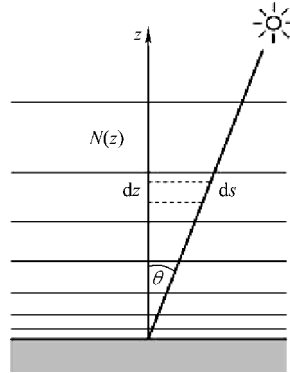


图 5-4 太阳光在方位角 θ 处的衰减
(光的强度随吸收粒子的浓度变化而变化, 且光的路径长度对于研究大气对太阳光的影响具有重要作用)

5.2 太阳光与大气层的相互作用

气象学家针对太阳光与大气层之间的相互作用进行了广泛研究，其结果可概括如下。大约 30% 的太阳辐射被反射或散射回太空，如图 5-5 所示。其中空气散射占 6%，云层反射占 20%，地球表面反射占 4%，另外 20% 被大气层吸收，其中包括 16% 被水蒸气、灰尘和 O_3 吸收，其余 4% 被云层吸收。吸收的太阳辐射导致大气温度升高。50% 被地球表面土壤吸收。大气和地球表面土壤接收的辐射总量约占 70%。

地球应与外界环境保持热平衡。因此，这 70% 被大气和地球所吸收的太阳能又以热辐射形式返回太空。

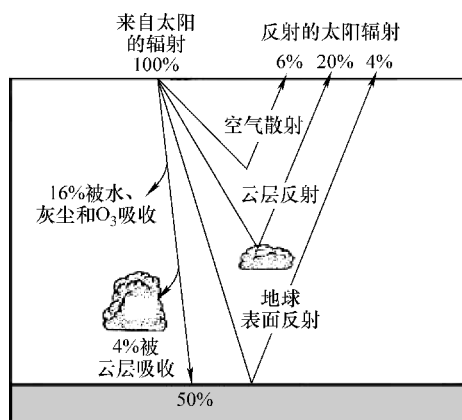


图 5-5 太阳光与大气层的相互作用

(大约 30% 的太阳辐射被反射或散射回太空，而 20% 被大气和云层吸收，其余 50% 被地球吸收。见参考文献 [66] 第 94 页)

5.2.1 AM1.5 的日射光谱辐照度

根据几十年来的准确测量，大气层外的太阳辐射功率密度为 $1366\text{W}/\text{m}^2$ 。在地球表面，由于散射和吸收的影响，即使在非常晴朗的天空且太阳正好位于天顶点时，太阳辐射也将减少大约 22%。一般而言，由于太阳与水平面之间具有一定的方位角，太阳辐射平均减少率将大于 22%。

为使太阳能应用的测量标准化，美国材料实验协会 (ASTM) 于 1982 年开始颁布和执行大气质量 1.5 的日射光谱辐照度标准。该标准于 2003 年修订为 ASTM G173-03。2006 年颁布大气质量 0 的日射光谱辐照度标准，并命名为 ASTM E490-06。2008 年颁布不同倾角的扩展标准 ASTM G197-08。在 ASTM G173-03 和 ASTM G197-08 中，大气及气候条件均相同。这些用于表征在相对无云的大气条件下的太

阳辐射标准有利于开窗系统的计算仿真，对比评价或实验测试。1992 年，美国标准被国际标准化委员会（ISO）所采纳而成为 ISO 9845-1。

大气质量（AM）的含义如下：在无云的大气条件下，当太阳位于天顶点时，大气的吸收定义为大气质量 1。在大多数情况下，太阳天顶角不为零。当吸收为 1.5 倍的正常大气质量时，ASTM 将其选作标准条件，简写为 AM1.5。根据式 (5-11)，标准天顶角为

$$\theta = \arccos \frac{1}{1.5} = 48.19^\circ \quad (5-12)$$

如图 5-4 所示，AM1.5 太阳辐射的集成功率密度为 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。该值作为辐射单位称为单位太阳辐射。本书将统一采用该单位。

AM0 与 AM1.5 的日射光谱辐照度或辐射功率谱如图 5-6 所示。AM0 光谱是指大气层外的太阳辐射。在 5800K 时近似于一个黑体辐射，其集成功率密度为 $1.366\text{kW}/\text{m}^2$ 。AM1.5 光谱体现一些大气的影响。在蓝光层，由于分子和尘埃粒子的 Rayleigh 散射，造成太阳功率密度的带宽减小。Rayleigh 散射的概率与辐射波长的负 4 次幂成正比，因此短波辐射急剧减少。在红外光层，水蒸气是继二氧化碳之后最主要的吸收源。插图 1 是图 5-6 的彩图。相关数据表见本书附录 E。

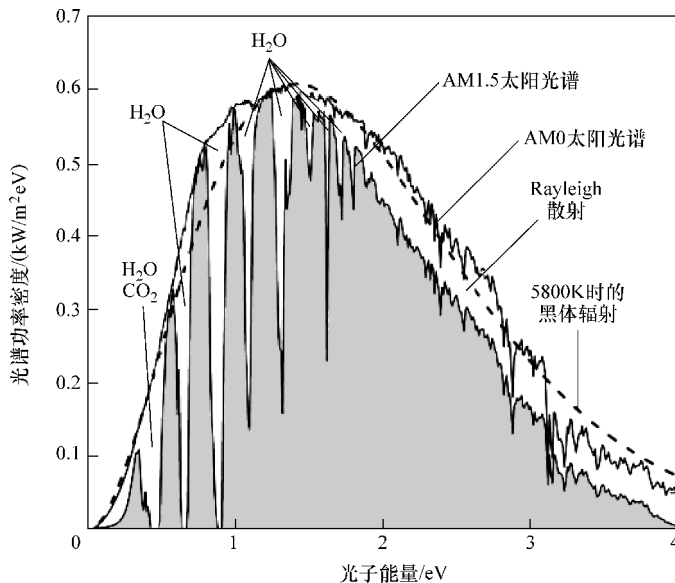


图 5-6 AM0 和 AM1.5 太阳辐射光谱

（AM0 光谱是大气层外的太阳辐射。在 5800K 时近似于黑体辐射，其集成太阳功率密度为 $1.366\text{kW}/\text{m}^2$ 。AM1.5 光谱表现出一些大气的影响。在蓝光层，由于分子和尘埃粒子的瑞利散射，太阳功率密度的带宽减小。在红外光层，水蒸气是继二氧化碳之后最主要的吸收源）

5.2.2 年均日照图

在第 4 章中，讨论了作为时间（一年中的某一天或一天中的某一时刻）和位置（经度和纬度）函数的直接太阳辐射的变化。由于太阳辐射与大气的相互作用，地球表面所接收的实际太阳辐射减少，且减少程度与位置有关。常用的表征方法是采用年均日照图，见插图 3 ~ 5。常用的两种表示形式如下：

1) 年均辐射能量 ($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$)。标准的太阳辐射定义为一个太阳或 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。因此，日照也通常以小时/年来表示，其数值范围从大于 2000h/年（如撒哈拉沙漠，澳大利亚部分内陆地区和南非部分地区）到小于 600h/年（如格陵兰岛，西伯利亚北部，芬兰和加拿大）。

2) 一年内的平均白昼辐射能量 ($\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$)。与 1) 相似，此时日照以 h/天来表示，其数值范围从大于 6h/天到小于 2h/天。

显而易见，上述两种表示方式之间具有如下关系

$$\text{年均日照} = 365.2422 \times \text{平均白昼日照} \quad (5-13)$$

本书插图 3 给出世界平均白昼日照图，插图 4 为美国的平均白昼日照图，而插图 5 为欧洲的年均日照图。

5.2.3 晴朗指数

大多数情况下，日照图中的日照值都小于第 4 章推导出的太阳辐射。在此定义晴朗指数为

$$\bar{K}_T = \frac{\bar{H}}{H_0} \quad (5-14)$$

式中， \bar{H}_0 是指根据第 4 章中无云大气条件下的平均白昼日照； \bar{H} 为实际观测的平均白昼日照，通常周期为一年或一个月。

从实用角度来看，在太阳能应用中最常用的是月均白昼日照值，这同时也是世界上许多太阳观测站广泛采用的测量方法。另外，世界上许多城市也采用百分比形式的晴朗指数 \bar{K}_T 。表 5-1 给出美国部分城市的晴朗指数，包括地球上阳光最充足的城市——美国亚利桑那州的尤马市，以及降雨量最多的城市——夏威夷的希洛市。表中最后一列为年均晴朗指数。

表 5-1 美国部分城市的每月晴朗指数 \bar{K}_T (%)

城 市	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月	年均
尤马, 亚利桑那州	83	87	91	94	97	98	92	91	93	93	90	83	91
拉斯维加斯, 内华达州	74	77	78	81	85	91	84	86	92	84	83	75	82
洛杉矶, 加利福尼亚州	70	69	70	67	68	69	80	81	80	76	79	72	73
丹佛, 科罗拉多州	67	67	65	63	61	69	68	68	71	71	67	65	67

(续)

城 市	一月	二月	三月	四月	五月	六月	七月	八月	九月	十月	十一月	十二月	年均
纽约, 纽约州	49	56	57	59	62	65	66	64	64	61	53	50	59
西雅图, 华盛顿州	27	34	42	48	53	48	62	56	53	36	28	24	45
希洛, 夏威夷州	48	42	41	34	31	41	44	38	42	41	34	36	39

5.2.4 直射和漫射太阳辐射

通常，利用日射强度计所采集的太阳辐射数据可测量地球半球上的全球太阳辐照度。典型的日射强度计如图 5-7 所示。在装置中心处是一个碟状的黑体吸收器，外部是防护玻璃罩。通过接收的辐射，吸收器可产生与热量成正比的电压，并通过导线与电压表相连。该日射强度计无需电池和其他电子附件。这种设计可让该装置接收直射太阳光（光束）以及整个天空的散射太阳光。

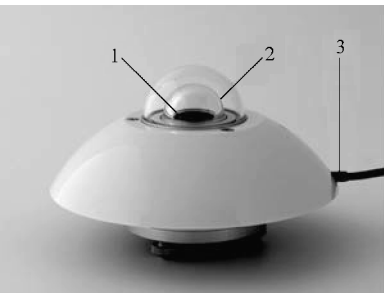


图 5-7 日射强度计
(装置中心处是一个碟状的黑体吸收器 1，外部是防护玻璃罩 2，产生与吸收器吸收辐射成正比的电压，并通过导线 3 输出)

表面的太阳辐射通常包括直射太阳光（光束）和漫射太阳光。在实际应用中，直射太阳光（光束）和漫射太阳光的作用不同。如在聚光太阳能应用中，只利用直射太阳光。而另一方面，对于平板型太阳集热器或光伏接收器，漫射太阳光则起关键作用。因此，非常有必要了解和掌握这两种太阳光的比例关系。

一般来说，天气越多云，漫射太阳辐射的比例就越高。因此晴空指数与直射太阳光和漫射太阳光之间的比值也具有定量关系。Liu 和 Jordan^[52]对此进行了深入研究，并发表了大量论文。其中核心问题是估计一段时间内的平均漫射辐射 $\overline{H_d}$ 与总平均辐射 \overline{H} 之比。在此，介绍一个根据经验规则估计且概念简单的模型。该模型具有三个分量。

首先，即使在晴天中，天空的漫射辐射也是很多的。实验表明平均漫射辐射占总辐射的 15% 左右。因此，如果晴空指数大于 85%，则平均漫射辐射与总平均辐

射之比为 15%，即

$$\text{如果 } \bar{K}_T > 85\%, \text{ 则 } \frac{\bar{H}_d}{H} = 0.15 \quad (5-15)$$

式中， \bar{K}_T 由式 (5-14) 定义。

其次，若天空布满乌云，则所有的辐射都是漫射辐射，即

$$\text{如果 } \bar{K}_T \approx 0, \text{ 则 } \frac{\bar{H}_d}{H} = 1 \quad (5-16)$$

第三，对于介于上述两种之间的情况，最简单的数学表示方法是利用线性插值，即

$$\text{如果 } 0.85 > \bar{K}_T > 0, \text{ 则 } \frac{\bar{H}_d}{H} = 1 - \bar{K}_T \quad (5-17)$$

这个概念上和数学表示上都很简单的模型非常适用于 Liu 和 Jordan 发布的数据^[52]，并与他们后来发表的论文也一致，如图 5-8 所示。

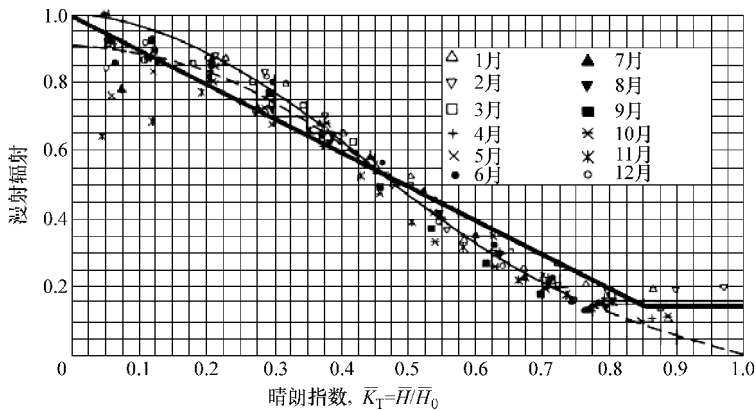


图 5-8 漫射辐射与晴朗指数之间的关系

(图中数据取自 Liu 和 Jordan^[52] 的文献。粗直线表示简化模型 (式 (5-15) ~ 式 (5-17))。曲线表示 Liu 和 Jordan^[52] 提出的三阶多项式模型。随后的数据和分析表明同样符合简单线性关系，见参考文献 [54])

5.3 渗透到地球的太阳能

由实验结果可知大多数固体中， z 方向上的热通量 q_z 与该方向上的温度梯度成正比，即

$$q_z = -k \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (5-18)$$

式中， k 为热导率，是与固体材料特性相关的常数。负号表示热量沿温度下降的方向流动。在国际单位制（SI）中，热通量单位为 W/m^2 ，热导率单位为 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 。常用导热材料的热导率见表 5-2。

表 5-2 地球上常见材料的热特性

材料	密度 $\rho/(10^3 \text{ kg}/\text{m}^3)$	热容量 $c_p/[10^3 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})]$	热导率 $k/[\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	系数 $\alpha/(10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
石灰石	2.18	0.91	1.5	0.626
花岗岩	3.0	0.79	3.5	1.47
湿土	1.7	2.1	2.5	0.70
干土	1.26	0.795	0.25	0.25

来源：American Institute of Physics Handbook，美国物理研究所，纽约，第 3 版，1972，以及参考文献 [31]。

考虑一个温度和热通量是位置 z 和时间 t 的函数的一维系统。实际中，该系统可为具有等截面 A 的固体。即在每个截面上，温度和热通量都是相同的。如果材料密度为 ρ ，热容量为 c_p ，则厚度为 Δz 的平板中热容量随温度的变化为

$$\Delta Q = \rho c_p A \Delta T \Delta z \tag{5-19}$$

联立式 (5-18) 与式 (5-19)，可得温度分布的微分方程为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{5-20}$$

设

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p} \tag{5-21}$$

则式 (5-20) 可写为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \tag{5-22}$$

在半无穷空间 ($z \geq 0$) 的边界条件下，求解式 (5-22)，得

$$T = T_0 + \Delta T \cos \omega t, z = 0 \tag{5-23}$$

$$T = T_0, z = \infty \tag{5-24}$$

式中， ΔT 是在 $z = 0$ 时温度变化的幅度； ω 为温度变化的周期频率。当考虑温度年均变化时，周期频率为

$$\omega = \frac{2\pi}{(365.25 \times 86400)} \text{s}^{-1} \approx 2 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} \tag{5-25}$$

在此，引入无量纲温度

$$\Theta = \frac{T - T_0}{\Delta T} \tag{5-26}$$

则式 (5-22) 可写为

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \quad (5-27)$$

且边界条件为

$$\Theta = \cos \omega t, z = 0 \quad (5-28)$$

$$\Theta = 0, z = \infty \quad (5-29)$$

利用欧拉关系式 $e^{ix} = \cos x + i \sin x$, 或 $\cos x = \operatorname{Re} [e^{ix}]$, 使得式 (5-27) 易于复数求解。这时, 边界条件变为

$$\Theta = \operatorname{Re} [e^{-i\omega t}], z = 0 \quad (5-30)$$

$$\Theta = 0, z = \infty \quad (5-31)$$

利用 Ansatz 方法求解式 (5-27), 可得

$$\Theta = \operatorname{Re} [e^{\lambda z - i\omega t}] \quad (5-32)$$

显然, 该解满足 $z=0$ 处的边界条件 (式 (5-30))。常数 λ 可由微分方程式 (5-27) 确定。实际上, 有

$$\alpha \lambda^2 = -i\omega \quad (5-33)$$

式 (5-33) 有两个解, 即

$$\lambda = \pm \left[\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - i \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \right] \quad (5-34)$$

由于 $z = \infty$ 处的边界条件只能取负值, 因此, 最终可得

$$\Theta = \exp \left\{ -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} z \right\} \cos \left(\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} z - \omega t \right) \quad (5-35)$$

或由式 (5-26) 得到解为

$$T = T_0 + \Delta T \exp \left\{ -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} z \right\} \cos \left(\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} z - \omega t \right) \quad (5-36)$$

在此以 $T_0 = 15^\circ\text{C}$, $\Delta T = 12^\circ\text{C}$, 石灰石材料为例。根据式 (5-25) 和表 5-2 可得 $\sqrt{\omega/2\alpha} = \sqrt{2 \times 10^{-7}/2 \times 0.626 \times 10^{-6}} \text{ m}^{-1} \approx 0.33 \text{ m}^{-1}$ 。取月数为参数, 则有

$$T_0 = 15^\circ + 12^\circ e^{-0.33z} \cos \left(0.33z - \frac{2\pi \times (\text{月数} - 7)}{12} \right) \quad (5-37)$$

在 $\sqrt{\omega/2\alpha} = \pi$ 的距离 z 处, 余弦函数为负。根据式 (5-37), 当 $0.33z = \pi$ 或 $z = 9.5 \text{ m}$ 时, 夏天温度最低, 而冬天温度最高。年均温度变化图正好相反, 如图 5-9 所示。因此, 存储的太阳能可被有效利用。在第 6 章将详细讨论实现过程。

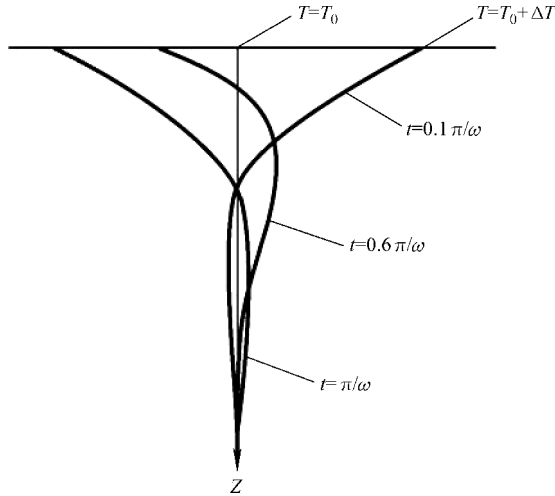


图 5-9 渗透到地球的太阳能

(在地球表面, 平均温度为 T_0 , 年均温度变化幅度为 ΔT 。经过一段时间后热量存储于地球表面下。在一定深度下, 年均温度变化正好相反)

习 题

5.1 将太阳看做一个 $T_{\odot} = 5800\text{K}$ 的黑体辐射源, 试计算地球表面温度 T_{\oplus} 。假设整个地球表面的温度均匀, 即地球也看做一个黑体辐射源。

5.2 在习题 5.1 中, 假设太阳为一个 $T_{\odot} = 5800\text{K}$ 的黑体辐射源。如果在整个光谱范围内以及整个地球表面上, 地球的吸收率均为 0.65, 则地球表面温度 T_{\oplus} 为多少?

5.3 通过直接替换, 试证明

$$u(z, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left\{-\frac{z^2}{4\alpha t}\right\} \quad (5-38)$$

为下式一维热传导方程的解

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (5-39)$$

5.4 由于热传导方程为线性方程, 如果 $u(z, t)$ 为其一个解, 则 $u(z, t)$ 的无穷积分也是其解。试证明

$$u(z, t) = A \operatorname{erf} \frac{z}{2\sqrt{\alpha t}} \quad (5-40)$$

为式 (5-39) 的解, 其中误差函数 $\operatorname{erf}(x)$ 定义为

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad (5-41)$$

5.5 如果地球表面温度突然从 0°C 变化为 T_0 。需要多久才能使地球内部与地球表面达到热

平衡,即意味着可达到表面温度的 99%。分别假设深度为 10m、100m 和 1000m,地面由花岗岩组成。

5.6 根据太阳能渗透到地球的理论,确定地球温度日均变化的影响。假设日均温度幅值为 $\Delta T = 5^{\circ}\text{C}$,地面为石灰石:

- 1) 在深度为多少时,温度图正好相反(如在下午 3 点较冷,而在上午 3 点较暖和)?
- 2) 在温度图正好相反处,温度变化幅值与在地球表面处温度幅值之比为多少?

5.7 俄克拉何马市 7 月的平均温度为 28°C ,而 1 月的平均温度为 4°C 。全年的温度曲线近似正弦曲线。如果地面由花岗岩组成,则地下 10m 处温度月均变化为多少?请列出每月的温度值。

第 6 章 太阳能热力学

热力学是物理学中一个研究能量及其转化的学科分支。该学科创立于 18 ~ 19 世纪，目的是更好地理解将热能转化为机械能的热机的基本工作原理，如蒸汽机和内燃机。从 19 世纪中期开始，在一些公理和定理的基础上，热力学逐步发展成为逻辑一致的系统，从而建立了完整的理论体系。在 20 世纪，热力学理论扩展到制冷、热泵以及其他形式的能量，如电能、磁能、弹性能、化学能、电化学能和核能等各个方面。热力学理论的核心是关于能量守恒的热力学第一定律和关于热能与其他形式能量之间转换的热力学第二定律。在许多介绍热力学的教科书中，还涉及第零定律和第三定律。第零定律是关于温度定义的直观规律，而关于第三定律的应用非常有限，且大多与太阳能研究无关。热力学理论通常是指有关直接处理可测物理量的宏观特性。相应的微观热力学理论则是统计物理学，即从原子角度推导热力学定律。

本章主要介绍理解太阳能所必需的热力学相关基本概念。有关热力学的完整理论，包括热力学第三定律的详细介绍，可参考普通教科书。

6.1 定义

本节首先介绍几个基本定义。热力学的研究对象称为系统。一个典型系统是边界明确的均匀物体，如固体、液体、气体和表面层。系统之外的物理对象称为外界环境。系统状态可表征系统的整体宏观特性。在热力学中主要有两类物理量：广延量和强度量。广延量与系统的体积或质量成正比且具有累加性，如质量、体积、能量和熵等。强度量与系统体积或质量无关且不具有累加性，如温度、密度、压力以及某些广延量的特定值（如能量密度）等。一个热力学系统既可与外界环境相关也可独立于外界环境。独立的热力学系统与外界环境之间没有热量或功的交换。系统状态所经历的过程中至少有一个物理量随时间变化。尤其值得关注的两个过程分别是系统温度保持不变的等温过程和系统与外界环境之间没有热交换的绝热过程。

功的无穷小量 dW 定义为作用在系统边界上的力 F 与沿该力方向上的位移 dL 之积。由于力 F 为压力 P 与其所作用面积 A 之积，因此作用于系统的微量功可表示为

$$dW = FdL = PAdL = -PdV \quad (6-1)$$

式中， dV 是指系统体积的微小变化。当压力为正时，即作用力的方向朝向系

统内部，功为负值。在一个正压力作用下系统向外扩展，即对外界做功。从状态 1 到状态 2 的过程中，所做的总功为

$$W = \int_1^2 F dL = - \int_1^2 P dV \quad (6-2)$$

热量定义为经过系统边界转移到系统的能量，而系统表面没有变化。如果外界温度高于系统温度，则热量转移到系统内部，表示吸收热量为正。类似地，从状态 1 到状态 2 的过程中，转移到系统的总热量为

$$Q = \int_1^2 dQ \quad (6-3)$$

热力学第零定律中定义的温度如下：

当两个系统与第三个系统热力平衡，则这两个系统也相互热力平衡，且这三个系统具有相同温度。

第零定律仅阐述了如何比较温度，但并没有定义温标。在热力学中，有两种不同的温度定义。第一种是由开尔文（Lord Kelvin）根据卡诺循环来定义，并以其名字命名（见 2.3.2 节）；第二种是根据理想气体的特性来定义。上述两种定义可通过乘以一个常数而相互等效。

6.2 热力学第一定律

热力学第一定律表明能量可从一种形式转化为另一种形式，但不能创造和消除能量。也可简单阐述为不可能制造一个产生能量的永动机。

即使在如今高科技时代，世界各国的专利局每年仍会收到大量有关永动机的专利申请，由此可看出热力学第一定律意义非凡。如果在网上搜索关键词“永动机”，将会发现那些异想天开的发明者所设计的各式各样的永动机模型。

普朗克（Max Planck）在其自传中描述了他的物理老师如何解释能量的概念：建筑工人举起一块砖，并放在楼顶。该动作增加了砖的能量，所增加能量以势能形式储存且并不明显。若某天砖突然从楼顶掉下，在快速向地面落下时，则具有明显的动能。最后，砖与地面相撞从而将能量转化为热能。在该例的第一个过程中，建筑工人所做的功为

$$W = fh = mgh \quad (6-4)$$

式中， m 表示砖的质量； $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ 为重力加速度，则万有引力为 $f = mg$ ； h 为高度或砖在受力方向上的位移。所增加的势能 ΔE 等于作用于系统的功，即

$$\Delta E = W = mgh \quad (6-5)$$

在砖落地之前，根据能量守恒定律，其速度 v 为

$$v = \sqrt{2gh} \quad (6-6)$$

即

$$\Delta E = \frac{1}{2}mv^2 = mgh \quad (6-7)$$

能量单位为力的单位 (N) 和长度单位 (m) 的乘积, 即 $N \cdot m$ 或 J, 这是以英国物理学家焦耳 (James Prescott Joule) 的名字命名的。1844 年, 焦耳首次实验验证了机械功和热能的当量关系。实验示意图如图 6-1 所示。

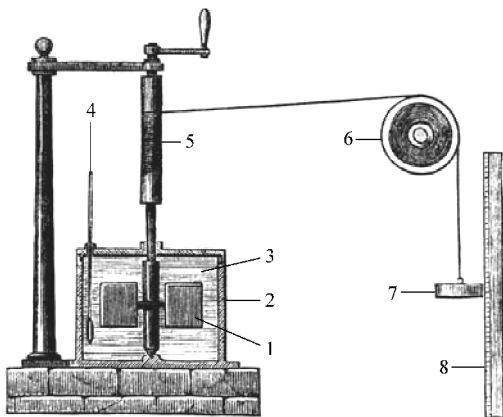


图 6-1 焦耳实验

(桨轮 1 置于充满水 3 的绝缘桶 2 内。温度计 4 用于测量桶内的水温。下垂重物 7 通过轴 5 和滑轮 6 驱动桨轮。重物高度由标尺 8 测量。桨轮运动使得机械能转化为热量, 温度可由温度计测量)

在焦耳实验中, 先将重物放置在离平衡点预设高度处, 测量初始水温 T_0 。然后, 使重物下落, 在重物运动停止时测量桶中水的最终温度 T_1 。由此可得机械运动所产生的热量为

$$Q = (T_1 - T_0)M \quad (6-8)$$

式中, M 为水的质量 (g); 热量 Q 的单位为卡路里 (cal)。焦耳实验表明 1cal 热量等效的机械功为 4.159J/cal, 这与现代测量结果非常接近。由于机械功与热量等效, 使得系统所增加的能量为机械功与热量之和, 即

$$\Delta E = W + Q \quad (6-9)$$

能量也可以热量形式转移。如图 6-5 所示, 将各自温度为 T_1 和 T_2 , 分别具有热容量 C_1 和 C_2 的两个系统接触, 热量将从温度较高的系统转移到温度较低的系统。假设两个系统的热容量均为常数, 即在允许范围内与温度无关。最终, 温度稳定在 T_0 处。

$$T_0 = \frac{1}{C_1 + C_2} (C_1 T_1 + C_2 T_2) \quad (6-10)$$

从一个系统向另一个系统所转移的热量为

$$Q = \pm \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} (T_1 + T_2) \quad (6-11)$$

在焦耳实验中是将机械功转化为热量。然而，若将热量转化为机械功则不容易。在热量转移中，热量自发地从温度较高的系统转移到温度较低的系统。但如果没有外界机械功的作用，则热量不可能从温度较低的系统转移到温度较高的系统。根据这种现象，引出了热力学第二定律。

6.3 热力学第二定律

阐述热力学第二定律的方法有许多种，且这些方法都相互等效。类似于开尔文（Kelvin）和普朗克（Planck）的阐述方法，一个简单表述为：不可能构建一个从单一热源将热量转化为机械功的机器。

海洋中具有无穷热量，如果可制造第2类型永动机，则人类将不必担心能源问题。根据克劳修斯（Clausius）理论，热力学第二定律的另一种表述为热量不可能在没有消耗机械功的条件下从温度较低的物体转移到温度较高的物体。

实际上，若能建造一台没有消耗外界机械能就可从低温物体向高温物体转移热量的机器，那么地球上所有人都可享受免费供暖和免费空调。

6.3.1 卡诺循环

通过卡诺循环，可更好地理解热力学第二定律的思想。卡诺循环是由卡诺（Sadi Carnot）于1824年提出的，其目的是为提高热机的最大效率^[1]。在卡诺循环中，热机包括两个热源以及一个由注有一定量工作气体的气缸和活塞所组成的热力学系统，如图6-2所示。

卡诺循环是一个理想热机，通过将热量从温度为 T_H 的高温热源转移到温度为 T_L 的低温热源而产生机械功。整个循环包括四个过程。首先，系统与高温热源接触，经历等温膨胀过程。在该过程中保持温度 T_H ，系统从高温热源吸收热量 Q_H 。其次，系统与高温热源隔离，经历绝热膨胀过程。此时没有热量转移，系统温度降到 T_L 。然后，系统与低温热源接触，经历等温压缩过程。系统温度保持为 T_L ，向低温热源释放热量 Q_L 。最后，系统与低温热源隔离，经历绝热压缩过程。此时没有热量转移，系统温度升高到 T_H 。整个循环工程中，作用于外界的净功为 W 。根据热力学第一定律，有

$$Q_H = Q_L + W \quad (6-12)$$

热机效率 η 定义为机械功 W 与高温热源的热量 Q_H 之比，即

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (6-13)$$

卡诺循环的基本假设条件是上述四个过程均可逆。图6-2中的卡诺循环可表示

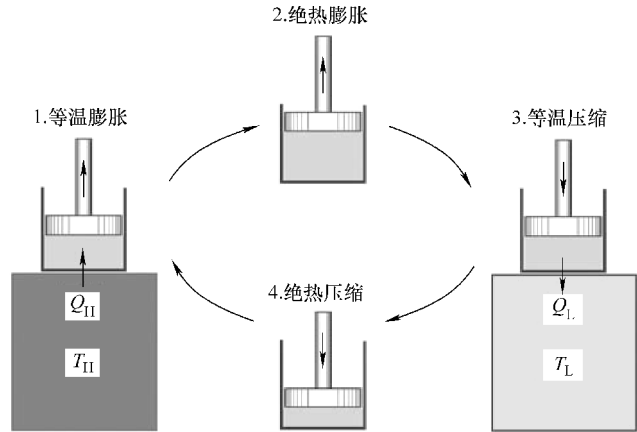


图 6-2 卡诺循环

(热力系统是密闭气缸内一定量的气体和活塞。系统工作过程包括四个可逆过程：(1) 温度为 T_H 时的等温膨胀过程，从高温热源吸收热量 Q_H ；(2) 绝热膨胀过程，温度降低到 T_L ；(3) 温度为 T_L 时的等温压缩过程，向高温热源释放热量 Q_L ；(4) 绝热压缩过程，温度升高到 T_H 。整个过程对外界做净功为 W)

制冷机或热泵的工作过程，如图 6-3 所示。热力系统（即密闭气缸中的气体与活塞）在机械功的作用下，将热量从低温热源转移到高温热源。图 6-3 中的四个工作过程如下：首先，系统与低温热源接触，经历等温膨胀过程。系统保持温度 T_L ，从低温热源吸收热能 Q_L 。其次，系统与低温热源隔离，经历绝热膨胀过程。此时没有热量转移，系统温度升到 T_H 。然后，系统与高温热源接触，经历等温压缩过

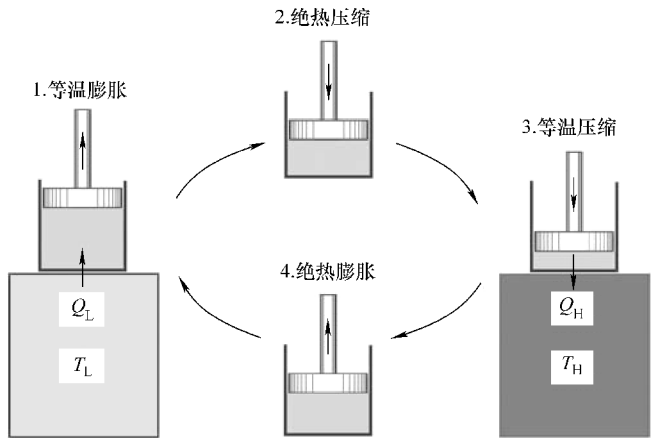


图 6-3 卡诺逆循环

(理想的制冷机或热泵包括四个过程：(1) 温度为 T_L 时的等温膨胀过程，从低温热源吸收热量 Q_L ；(2) 绝热压缩过程，温度升高到 T_H ；(3) 温度为 T_H 时的等温压缩过程，向高温热源释放热量 Q_H ；(4) 绝热膨胀过程，温度降低到 T_L 。整个过程需净功为 W)

程。系统保持温度 T_H ，向高温热源释放热量 Q_H 。最后，系统与高温热源隔离，经历绝热压缩过程。此时没有热量转移，系统温度降低到 T_L 。

由于卡诺循环可逆，同样的卡诺机既可作为热机也可作为热泵（或制冷机）。这具有影响深远的意义：所有卡诺循环的效率都仅与两个热源的温度有关，即

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = f(T_H, T_L) \quad (6-14)$$

1824 年，卡诺（Sadi Carnot）提出一种基于逻辑的巧妙证明方法：如果两个卡诺机具有不同效率，可将效率较高的卡诺机作为热机，而效率较低的卡诺机作为热泵。这样，组合后的卡诺机与热力学第二定律相矛盾。关于热力学第二定律的两种表述具有两种另外的证明方法。

第一种证明方法如下：在高温热源的热量相同的条件下，热机产生的功将大于从低温热源恢复为高温热源热泵所需的功。因此，组合的卡诺机可从单一热源将热量转化为机械功，成为第 2 类型永动机。这与热力学第二定律的开尔文-普朗克（Kelvin-Planck）表述相矛盾。

第二种证明方法如下：利用高效卡诺机从高温热源吸收的热量 Q_H 而产生的所有机械功，可产生大于 Q_H 的热量并返回到高温热源。因此，组合的卡诺机能够将热量从低温热源转移到高温热源而无需额外的机械功。这与热力学第二定律的克劳修斯（Clausius）表述相矛盾。关于卡诺循环的分析结果虽简单但意义重大：不管过程特性和物质特性如何，一个可逆卡诺循环的效率是由两种温度（高温热源的温度和低温热源的温度）唯一确定的。卡诺循环的普遍性启发了开尔文（授勋前为汤姆逊 William Thomson）定义热力学温标。

6.3.2 热力学温度

在 2.1 节中定义了温度相等的条件，但并没有定义温标。根据卡诺循环理论，开尔文定义了热力学温度，即众所周知的绝对温度或开氏温标^[2]，简写为 K。

对于可逆卡诺循环，效率定义为

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} \quad (6-15)$$

首先考虑 Q_L 与 Q_H 之比。如果高温热源的温度与低温热源的温度相同，那么就不会产生机械功。因此， $Q_L = Q_H$ ，也就是说

$$\text{如果 } \frac{Q_L}{Q_H} = 1, \text{ 则 } \frac{T_L}{T_H} = 1 \quad (6-16)$$

显然，温标应满足

$$\text{如果 } \frac{Q_L}{Q_H} < 1, \text{ 则 } \frac{T_L}{T_H} < 1 \quad (6-17)$$

1848 年，开尔文提出满足上述准则的最简单温标^[2]。

$$\frac{T_L}{T_H} = \frac{Q_L}{Q_H} \quad (6-18)$$

开尔文证明绝对温标与基于理想气体特性的温标等效^[2]。开尔文温度也与由麦克斯韦 (Maxwell) 和玻尔兹曼 (Boltzmann) 创建的统计物理学中的温度相等, 见本书附录 D。

在开氏温标中, 可逆卡诺循环的效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (6-19)$$

这是任一热机所能达到的最大效率, 通常也称为卡诺效率。据上式可知, 温度 T_L 越低, 则效率越高。如果 T_L 足够低, 效率可人为地接近于 1。然而, 任何热机的效率都不可能达到 1, 否则违背热力学第二定律。尽管无法达到 0, 但可由下式定义绝对零度

$$\text{如果 } Q_L = 0 \text{ 或 } W = Q_H, \text{ 则 } T_L = 0 \quad (6-20)$$

摄氏温标定义为相对开氏温标, 将水的三态点 (在平衡点固体、液体和气体同时存在的状态) 定义为 0.01°C 。经试验验证, 摄氏温标下水的沸点为 100.00°C 。这也满足开氏温标的常数因子。开氏温标和摄氏温标之间的关系为

$$1\text{K} = 1^\circ\text{C} + 273.15 \quad (6-21)$$

6.3.3 熵

将式 (6-8) 重写为

$$\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_L}{T_L} \quad (6-22)$$

这具有显著意义。实际上, 式 (6-22) 可推广到卡诺循环中的任一过程, 在每一过程中只转移无穷小热量 dQ 。对于可逆循环, 循环积分为零, 即

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (6-23)$$

因此, 可定义状态的单值函数为

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (6-24)$$

该函数称为熵, 在热力学中具有重要作用。然而, 热量 Q 并不是状态的函数, 因为一般而言, dQ 的循环积分不为零。系统的每个状态具有相同数量的多个值。然而, 热量的无穷小量可表示为熵的状态函数, 即

$$dQ = TdS \quad (6-25)$$

6.4 热力学函数

正如 2.1 节中所讨论的, 对于一个系统的定态, 其状态函数也是固定的。状态

函数包括体积 V ，质量 m ，压力 P ，温度 T 等。而热量和机械功不是状态函数。在此用 dQ 和 dW 分别表示热量和机械功的微分。

根据热力学第一定律，系统总能量是一个状态函数。实际上，热力学第一定律的数学表示为机械功和热量之和的循环积分为零，即

$$\oint (dQ + dW) = 0 \quad (6-26)$$

状态 1 和状态 2 的能量差定义为

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 (dQ + dW) \quad (6-27)$$

由于机械功与压力 P 和体积 V 有关，即 $dW = -PdV$ ，与式 (6-27) 和式 (6-25) 相比，能量的微分式为

$$dU = TdS - PdV \quad (6-28)$$

6.4.1 自由能

系统的总能量 U 可定义为对外界做功的能力或向外界转移热量的能力。在实际问题的分析中，有时需重点考虑与机械做功有关的能量部分。自由能的定义就是基于此，即

$$F = U - TS \quad (6-29)$$

直观上看，自由能的定义似乎是去掉总能量中的热量分量而只保留机械功部分的能量。与式 (6-25) 类似，自由能的微分式为

$$dF = -SdT - PdV \quad (6-30)$$

因此，准确地来说，自由能是衡量恒温下系统机械做功的能力。

6.4.2 焓

有时需要了解与热量转移能力有关的系统能量部分。焓的定义正是基于此，即

$$H = U + PV \quad (6-31)$$

直观上看，焓的定义似乎是去掉总能量中机械功分量而只保留热量部分的能量。与式 (6-25) 类似，焓的微分式为

$$dH = TdS + VdP \quad (6-32)$$

因此，更准确地说，焓是衡量恒压下系统传递热量的能力。

液体在恒压下蒸发，导致气体体积增加。蒸发所需的热量为内能 U 和体积膨胀所需的功 PV 的差值之和。相变过程中转移的热量为 U 和 PV 之和，即焓为

$$\Delta H = \Delta(U + PV) \quad (6-33)$$

6.4.3 吉布斯 (Gibbs) 自由能

由吉布斯 (Willard Gibbs) 提出的第四状态函数为

$$G = U + PV - TS \quad (6-34)$$

同理，吉布斯自由能的微分式为

$$dG = -SdT + VdP \quad (6-35)$$

由式 (6-35) 可知, 如果系统等温等压且物质的量不变, 则吉布斯自由能为一常数。该特性对于化学反应的分析十分重要, 因为大多数化学反应都是在等温等压的条件下发生的。

首先, 考虑物质的量为变量的单组分系统。为便于分析, 用物质的摩尔数 N 表示物质的量。当系统等温等压时, 吉布斯自由能可表示为

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (6-36)$$

式中, μ 表示单位摩尔物质的吉布斯自由能。

6.4.4 化学势

对于多组分系统, 吉布斯自由能表达式可归纳为

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (6-37)$$

式中, i 表示第 i 个组分。如果系统中发生化学反应, 则由一组摩尔值 N_i 表征的系统组成将会改变。等温等压下, 系统平衡条件为

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = 0 \quad (6-38)$$

式中, μ_i 为系统第 i 个组分的化学势。

6.5 理想气体

实验发现在较大的温度和压力范围内, 许多常见气体都满足以下普适关系

$$PV = NRT \quad (6-39)$$

式中, P 为压力 (单位为 Pa); V 为体积 (单位为 m^3); N 为气体摩尔数; T 为热力学温度 (单位为 K); R 为普适气体常数,

$$R = 8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (6-40)$$

在太阳能储存系统中, 对于氮、氧、氩和甲烷等常见气体, 在一定温度下, 理想气体可达 10MPa 的压力或 100 个标准大气压。

接下来, 推导理想气体的所有热力学方程。首先证明理想气体的能量 U 仅与温度有关, 而与体积无关。实际上, 设 $U = U(T, V)$, 根据式 (6-25), 理想气体的内能随体积的变化为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (6-41)$$

根据式 (6-39), 则式 (6-41) 可写为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T \frac{P}{T} - P = 0 \quad (6-42)$$

定义单位摩尔的定容比热为

$$C_v = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (6-43)$$

则作为温度函数的内能为

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 NC_v dT \quad (6-44)$$

如果在一定温度范围内, C_v 为常数, 则有

$$U_2 - U_1 = NC_v (T_2 - T_1) \quad (6-45)$$

为显式表达熵, 利用式 (6-25)、式 (6-39) 和式 (6-43) 可得

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T} = NC_v \frac{dT}{T} + NR \frac{dV}{V} \quad (6-46)$$

另外, 假设比热 C_v 为常数, 则有

$$S_2 - S_1 = N \int_1^2 \left[\frac{C_v dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right] = N \left[C_v \log \frac{T_2}{T_1} + R \log \frac{V_2}{V_1} \right] \quad (6-47)$$

另一个重要的物理量是定压比热 C_p 。对于理想气体, C_v 与 C_p 之间存在一个简单关系。在恒压下, 为加热 N 个摩尔的气体, 需对外界做功 $P\Delta V$ 。根据热力学第一定律, 需提供额外能量 $P\Delta V$ 。由于对于理想气体有 $P\Delta V = NR\Delta T$, 则升高温度所需的总能量为

$$\Delta Q = NC_v \Delta T + NR \Delta T = N(C_v + R) \Delta T \quad (6-48)$$

因此, 有

$$C_p = C_v + R \quad (6-49)$$

定压比热和定容比热之比是研究绝热过程的一个重要参数, 通常表示为 γ :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \quad (6-50)$$

在绝热过程中, 没有热量转移。因此有

$$NC_v dT = -PdV \quad (6-51)$$

另一方面, 理想气体的状态方程有

$$NRdT = VdP + PdV \quad (6-52)$$

将式 (6-51) 与式 (6-52) 相比较可得

$$\left(1 + \frac{R}{C_v} \right) PdV + VdP = 0 \quad (6-53)$$

上述微分方程的解为

$$PV^\gamma = \text{const} \quad (6-54)$$

这就是绝热过程的状态方程。

接下来, 证明理想气体逆卡诺循环的效率为 $\eta = 1 - (T_L/T_H)$, 由此热力学温标与理想气体的温标相同, 如图 6-4 所示。在第一个过程, 即在温度 T_H 下从状态 1 到状态 2 的等温膨胀过程, 气体介质从高温热源吸收的热量为

$$Q_H = \int_1^2 P dV = NRT_H \int_1^2 \frac{dV}{V} = NRT_H \log \frac{V_2}{V_1} \quad (6-55)$$

式中, V_1 和 V_2 分别为气体在状态 1 和状态 2 下的体积。在第三个过程, 即从状态 3 到状态 4 的绝热压缩过程, 气体介质向低温热源释放的热量

$$Q_L = \int_3^4 P dV = NRT_L \int_3^4 \frac{dV}{V} = NRT_L \log \frac{V_3}{V_4} \quad (6-56)$$

式中, V_3 和 V_4 分别为气体在状态 3 和状态 4 下的体积。

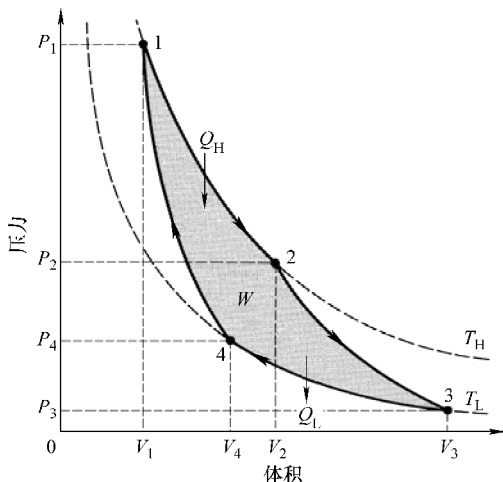


图 6-4 理想气体系统的卡诺循环

(曲线 1-2 为 T_H 时的等温膨胀过程; 曲线 2-3 表示绝热膨胀过程; 曲线 3-4 表示 T_L 时的等温压缩过程; 曲线 4-1 为绝热压缩过程。气体对外界做功 W)

由于过程 1-2 和过程 3-4 都是等温的, 根据状态方程有

$$\begin{aligned} P_1 V_1 &= P_2 V_2 \\ P_3 V_3 &= P_4 V_4 \end{aligned} \quad (6-57)$$

另外, 过程 2-3 和过程 4-1 都是绝热的, 根据式 (6-54) 有

$$\begin{aligned} P_2 V_2^\gamma &= P_3 V_3^\gamma \\ P_4 V_4^\gamma &= P_1 V_1^\gamma \end{aligned} \quad (6-58)$$

式 (6-57) 与式 (6-58) 相比较可得

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_3}{V_4} \quad (6-59)$$

将上式代入式 (6-55) 和式 (6-56), 可得热力学温标和理想气体温标相同, 即

$$\frac{T_L}{T_H} = \frac{Q_L}{Q_H} \quad (6-60)$$

6.6 地源热泵和空调

在 5.3 节中，已讨论过地下的太阳储能：在地下大约 10m 深处，其温度低于夏天的平均温度而高于冬天的平均温度。开采利用地下太阳储能可大大减少空间供暖和制冷以及热水所需的能量。尽管几个世纪以来，世界上一些地区就已直接利用太阳储能在夏天进行制冷，但这些都仅是简单利用而没有进行有效控制。现代开采利用太阳储能的方法是采用蒸汽压缩热泵和制冷系统^[5,53,75]，由此可有效控制达到期望温度。利用这种方法可节能 50% 以上。

表 6-1 给出了直到 2004 年几个世纪以来部分国家地源热泵设备的安装数量和累计功率。其中美国地源热泵系统的功率最大且数量最多，瑞典热泵设备的安装比例最高，这主要是出于经济成本的考虑。瑞典气候寒冷且没有化石燃料能源。然而，瑞典的大多数电能都来自成本相对较低的水力发电。低成本的电力和高效的地热系统使得瑞典经济更加完善。

表 6-1 部分国家的地源热泵

国 家	容量/MW	能量利用率/（GW·h/年）	设备的安装数量
奥地利	275	370	23000
加拿大	435	600	36000
德国	640	930	46400
瑞典	2300	9200	230000
瑞士	525	780	30000
美国	6300	6300	600000

来源：地热（地源）热泵：全球概览，GHC 公告，2004 年 9 月^[53]。

6.6.1 原理

地源热泵的示意图如图 6-5 所示。在地下几米处，温度基本常年保持不变，例如， $T_0 = 15^\circ\text{C}$ 。冬天，环境温度可达到 0°C 。为保证房间舒适需进行供暖。夏天，环境温度可达 30°C ，房间需释放热量。在 6.3.1 节中，已知通过提供机械功，热量可从低温热源转移到高温热源。因此，利用热泵装置可从 15°C 的地下提取热量转移到房间温度为 $T_H = 50^\circ\text{C}$ 的地暖系统。理想情况下，如果热泵是可逆的，根据式（6-19），则卡诺效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_0}{T_H} = 1 - \frac{273 + 15}{273 + 50} \approx 0.108 \tag{6-61}$$

根据效率定义 (式 (6-15)), 从温度为 T_0 的地下转移热量到温度为 T_H 的暖气片而达到热量 Q_H , 所需的机械功为

$$W = \eta Q_H = 0.108 \times Q_H \quad (6-62)$$

也就是说, 将热量从地下转移到暖气片所需的机械能是总热量的一部分。

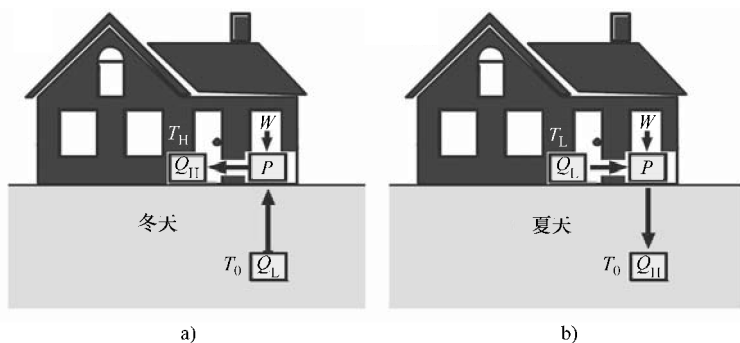


图 6-5 地源热泵

(地下 10m 深处的温度 T_0 全年基本保持恒定) a) 冬季, 在机械功 W 作用下, 热泵 P 从温度为 T_0 的地热源转移热量 Q_L 到房间内温度为 T_H 的暖气片。暖气片吸收的总热量为地热量和机械功之和, 即 $Q_H = Q_L + W$ b) 夏季, 热泵 P 的作用正好相反: 从温度为 T_L 的房间将热量转移到温度为 T_0 的地热源

夏天, 假设利用逆卡诺热机从温度为 $T_L = -10^\circ\text{C}$ 的空调系统转移热量 Q 到温度为 $T_0 = 15^\circ\text{C}$ 的地下。此时卡诺热机实际上就是一个制冷机, 其卡诺效率为

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_0} = 1 - \frac{273 - 10}{273 + 15} \approx 0.087 \quad (6-63)$$

由于从空调系统吸收的热量式为式 (6-15) 中的 Q_L , 则所需的机械功为

$$W = \frac{\eta}{1 - \eta} Q_L = 0.095 \times Q_L \quad (6-64)$$

从理论上, 如果作为卡诺热机的制冷机可逆, 则空间制冷所需的功小于吸收热量的 1/10。实际中, 没有如此完美的机器。实际所需的功一般都大于理论极限值。

6.6.2 性能系数

工业中, 通常用无量纲数——性能系数 (COP) 来表征热泵和制冷机的性能。对于热泵, 定义为

$$COP = \frac{Q_H}{W} \quad (6-65)$$

对于制冷机, 则定义为

$$COP = \frac{Q_1}{W} \quad (6-66)$$

由此看出,上述性能系数的理论极限值相当大,机械功与热量之间的转化率可高达10。实际中,传统蒸气压缩热泵或制冷机的 COP 只能达到3~4,而且这都是较高的期望值。用地源热泵代替电采暖系统,最大节能可达70%。

6.6.3 蒸气压缩热泵和制冷机

商用地热系统通常采用蒸气压缩循环来加热或制冷。大多地热系统都是可逆的,即可通过四通换向阀进行房间供暖或制冷。图6-6给出制冷循环过程。这与基于蒸气压缩循环原理的普通中央空调系统十分相似。低沸点的液体作为工质,称为制冷剂。自从20世纪早期,氨氮(NH_3) (也称为R12)是最常用的制冷剂。但由于它具有毒性,因此在空调系统中常用氯二氟甲烷(CHClF_2) (或称为R22)所替代。近来,尽管丙烷(C_3H_8) (或称R290)易燃,但由于其具有不消耗臭氧的优势,因此也常用于替代R22。

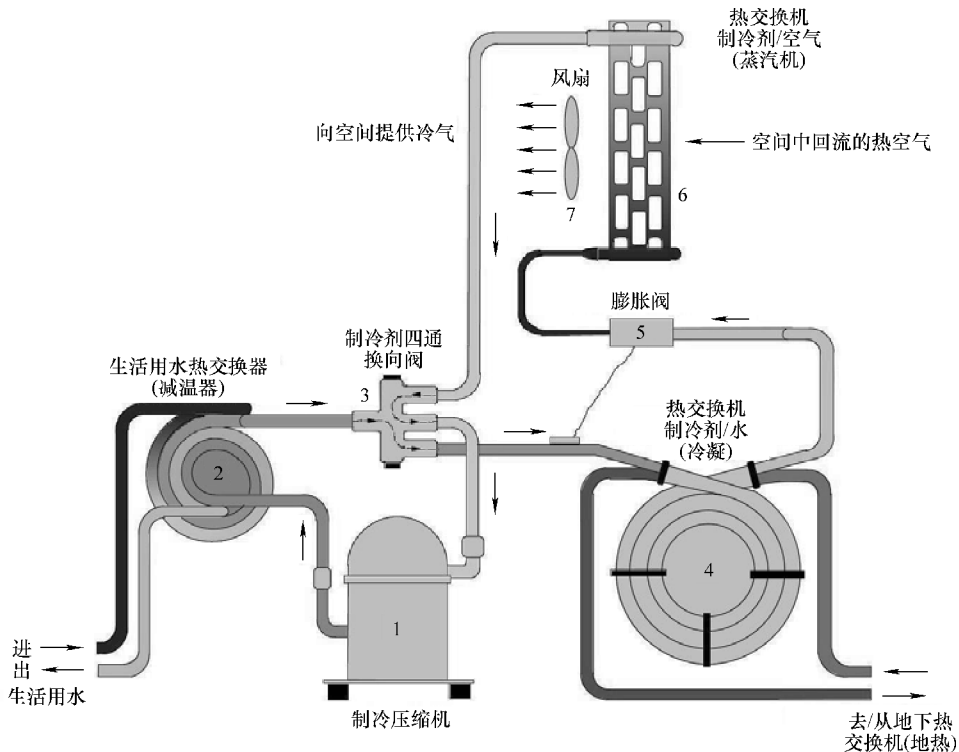


图6-6 地热热泵：制冷模式

(制冷剂由压缩机(1)压缩为过热蒸气。通过热交换机(2)对生活用水加热。然后依然高温的制冷剂经过热交换机(4)冷却到地下温度,最后凝结为液体。通过膨胀阀(5)又变为蒸气。蒸发过程中通过热交换机(6)从空间吸收大量热量。从而使得室内空间冷却。根据参考文献[53])

蒸气压缩制冷系统的核心部件是压缩机（见图 6-6 中的 1），在此输入机械功率。压缩过程近似于绝热过程。如果初始压力为 P_1 ，最终压力为 P_2 ，则根据式 (6-54)，有

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (6-67)$$

式中， γ 为比热容之比（见式 (6-50)），常用制冷剂 R22 的 γ 值为 1.26。

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \quad (6-68)$$

与理想气体的状态方程相结合，则温度将根据下式进行变化。

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.2857} \quad (6-69)$$

若气体初始为室内温度（273K），将其压缩 3 倍后，则温度升高到 $3^{0.2857} \times 273\text{K} = 1.3687 \times 273\text{K} = 373\text{K}$ ，约为 100°C 。因此，制冷剂成为过热气体。所产生的热量首先通过热交换机用于加热生活用水。接着，通过四通换向阀，依然高温的制冷剂经热交换机与地下水接触，最后冷却到地下温度，如 $T_0 = 15^\circ\text{C}$ 或 288K。由于在高压下，制冷剂凝结为液体。因此，这种热交换机称为冷凝器。 T_0 下的液态制冷剂在高压下通过膨胀阀变成蒸气。蒸发过程吸收大量热量，使得蒸气温度很低，一般为零下几摄氏度。冷蒸气经过热交换机（即冷散热器）。风扇将室内暖空气吹到锯齿管和散热器翅片管。冷空气流进室内，从而达到空调作用。制冷剂热蒸气通过四通换向阀再次进入压缩机。然后重复上述过程。

如果不需要加热生活用水，则可省略热交换机。然而，该装置的优点是显而易见的。

将四通换向阀换到另一位置，上述系统就成为冬天所用的热泵，如图 6-7 所示。压缩机将制冷剂压缩为过热气体，通过热交换机将部分热量转移到生活用水。然后，通过四通换向阀，进入热交换机，这是一个散热器和制冷剂冷凝器。风扇将热空气吹向室内空间，从而达到空调作用。同时，制冷剂在冷气下变成液体。液态的制冷剂经过膨胀阀成为过冷蒸气，通常温度低于水的冰点。通过热交换机与地下水温度的水接触，制冷剂蒸气从地下吸收热量，温度恢复为 T_0 。

6.6.4 地热换热器

地热换热器有许多不同的配置形式。图 6-8 给出其中的几种形式。一个好的地热换热器要求能够接驳大块土壤、地下水或基岩。图 6-8a 和图 6-8b 给出了地热换热器的闭环回路。垂直井不需要很大面积，可用于人口稠密的地区。因此纽约市的大部分地热系统都是垂直井系统也就不足为奇了。但是，即便开凿一口 100m 深的井，成本也很高。对于郊区或乡村的建筑，在地下几米深处埋设上百米的铜线就足够了。在易于获取地下水的地方，采用开环系统的成本较低。通过开凿两口井到地下水（见图 6-8c）或水源（见图 6-8d），可建立一个高效的地

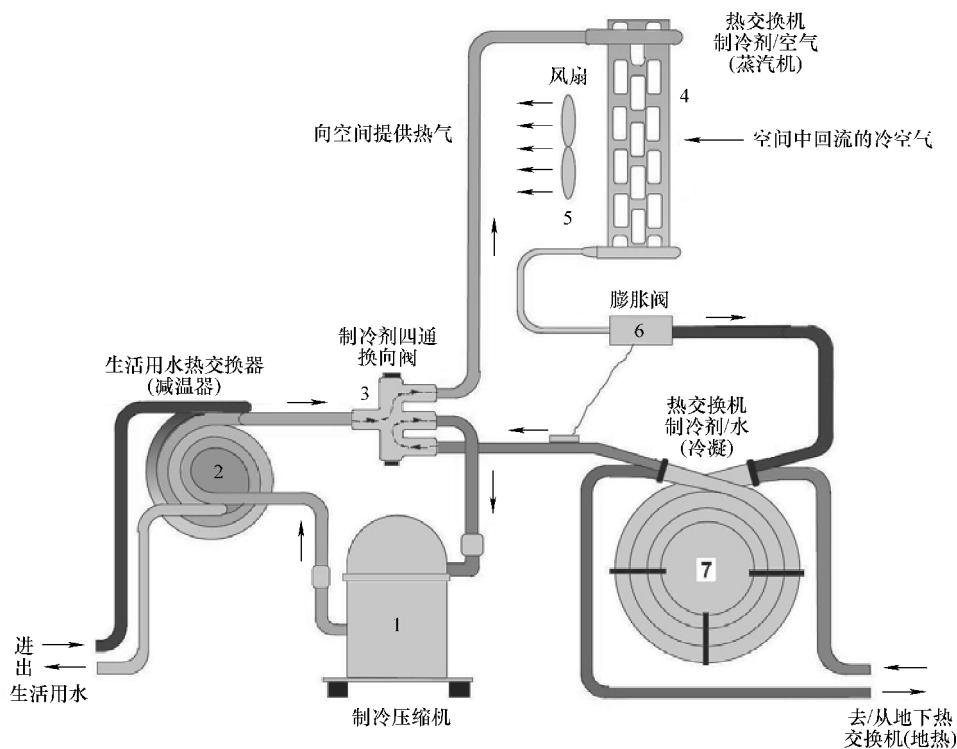


图 6-7 地源热泵：加热模式

（制冷剂由压缩机（1）压缩为过热蒸气。通过热交换机（2）对生活用水加热。然后高温高压气态制冷剂经过散热器（4）对空间供暖而变为液体。液态制冷剂经过膨胀阀（5）成为过冷蒸气。蒸发过程中通过热交换机（6）从地下水吸收大量热量。根据参考文献 [53]）

热交换器。在美国，46% 的是垂直闭环系统，38% 是水平闭环系统，而 15% 是开环系统。

位于纽约市格林尼治的美国建筑工学院（AIA）主楼的一个垂直井的详细结构如图 6-9 所示。在主楼建筑前的人行道上有一口 1250 ft[⊖] 深，直径为 6 in 的井。地下水水位在地下 40 ~ 50 ft 处。放置金属网以保护井，避免由于土壤压力而损坏。井的底部位于岩石层，非常坚固可保持上百年。直径 6 in[⊖] 的聚氯乙烯（PVC）管，也就是所谓的导流管，一直通到井的底部。在接近底端处的导流管上有一个直径 1 in 的孔。深井中的水通过潜水泵吸入热交换装置，见图 6-7。热交换装置的水通过回流管返回井，并在导流管外流动。因此，水在垂直井的各个通道流动，最后

⊖ 1 ft = 0.3048 m，后同。

⊖ 1 in = 0.0254 m，后同。

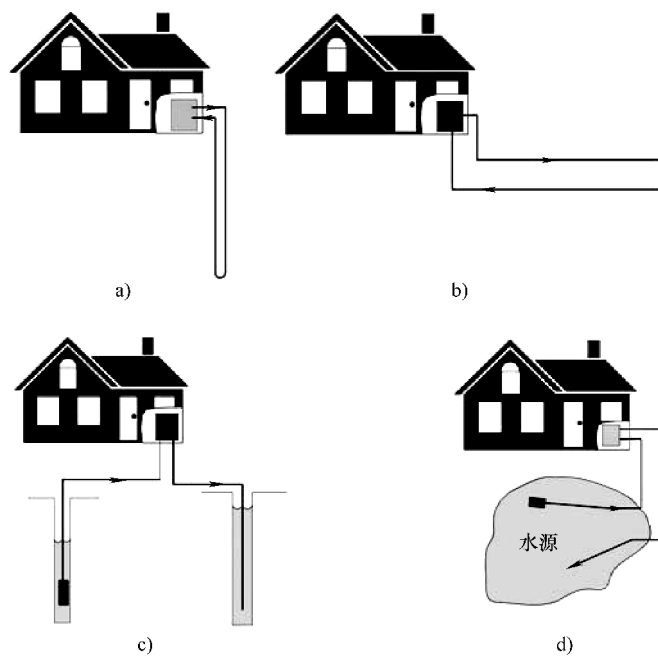


图 6-8 地源热泵的热交换配置形式

(地热交换器有多种配置方式。a 和 b 为封闭式热交换器。a 中的垂直井占用面积较小，因此可用于人口稠密的地区。对于郊区或农村的建筑，b 中的水平式热交换器要比深井的成本低。在易于获取地下水的地方，c 和 d 中的开环系统成本更低)

a) 封闭式垂直井 b) 封闭式水平井 c) 开环式双井 d) 开环直接式 pond 水源

与温度恒为 12°C 的地下岩石达到热平衡。图 6-10 为 AIA 地下室中地热井的地上管道连接图。

AIA 的地源地热系统是纽约市的第一个地热系统，目前纽约市还有许多其他形式的地热系统。最大的地热系统是哥伦比亚大学的 Knox Hall 系统，如图 6-11 所示。Knox Hall 共有 50000 ft^2 的办公区，是哥伦比亚大学多个系的实验室和教室。该地热系统具有四口 1800 ft (574 m) 的深井用于 Knox Hall 95 t 负载的供暖和制冷。相对于传统地热系统，该地热系统可节约能耗 23% 。四口井都位于与整个建筑不相连的人行道上。安装完成后，人行道上可见只是 4 个井盖。图 6-12 给出了位于 Knox Hall 地下室的热泵。

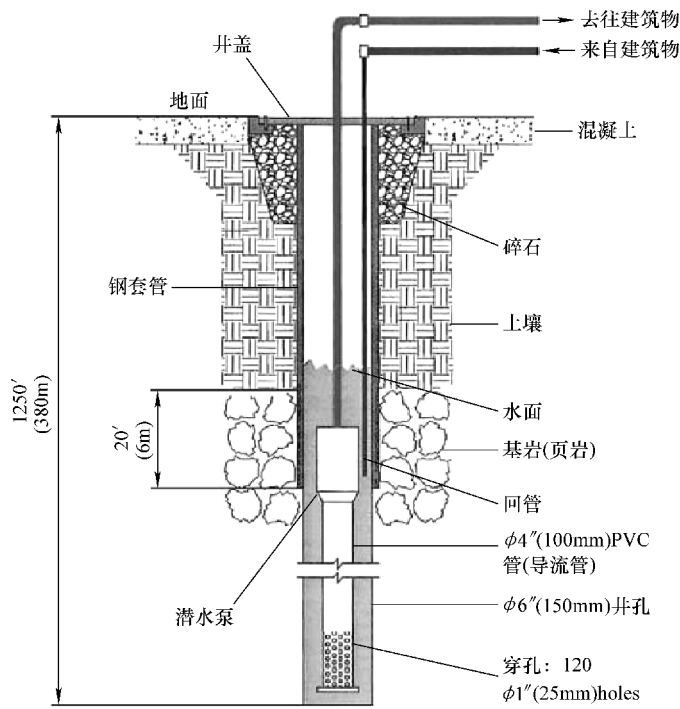


图 6-9 热泵系统中的垂直井

(美国建筑工学院 (AIA) 的热泵系统中垂直井的详细结构示意图。该垂直井深 1250 ft，位于地下水水位下大约 20 ft 处，潜水泵将地下水抽取到热交换装置中。直径 6 in 的 PVC 导流管一直延伸到井的底部。热交换器中的水通过回流管返回井，并在导流管外流动。在此感谢美国建筑工学院给予的帮助)



图 6-10 地热井的地上管道连接图

(输入管和输出管。图片由作者拍摄，感谢美国建筑工学院)



图 6-11 哥伦比亚大学的 Knox Hall

(上百年的古老建筑 Knox Hall 位于曼哈顿 122 街 606 号。经过 16 个月的维修于 2010 年 2 月竣工，在此安装了纽约市最大的浅层地热装置。该装置具有 4 个 1800 ft 的地热井和热泵，可用于制冷和供暖。在该建筑外观上唯一可见的标记是人行道上的四个井盖。感谢哥伦比亚大学)



图 6-12 Knox Hall 地下室的热泵

(图片由作者在哥伦比亚大学 Knox Hall 的地下室拍摄。左边为一排热泵。右边为地热井的连接管道。地下温度恒为 57°F (14°C)。冬天，热泵从地下抽取热量对房间供暖。夏天，热泵从房间抽取热量转移到地下。通过 7 年所节省的电费，可收回该设备的投资。感谢哥伦比亚大学)

习 题

6.1 在工业上, 热泵和制冷机的 COP 可达到卡诺极限的 50% 左右。试对以下情况估计其 COP :

- 1) 室外温度为 25°C 时, 对于冷冻区达到 -10°C 的制冷机。
- 2) 对于冷冻区达到 -10°C 的同样制冷机, 但用 10°C 的地热作为外部热源。

6.2 一个面积为 2m^2 的太阳能集热器, 水流经过 15°C 的地下管道产生 55°C 的热水。如果该太阳能集热器的效率为 80%, 则平均每天该系统可产生多少热水?

- 1) 在每日日照 5h 的地区;
- 2) 在每日日照 3h 的地区。

提示: 标准日照为 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。

第7章 量子跃迁

正如第2章所述，太阳光具有波粒二象性：既是一个电磁波，又是能量不可分的粒子流，即光子。太阳能的应用可分为两大类。第一类是与波的特性相关，如产生热量以及太阳电池的抗反射涂层。第二类是与光的量子特性相关。光量子或光子，激发原子、分子和固体从基态到激发态，然后将部分能量转化为电能或化学能，如各种类型的太阳电池和光合作用。

本章将介绍作为光子流的太阳光效应的基本概念，即量子力学，包括原子系统的量子态、能级和波函数，以及辐射产生的跃迁。

7.1 量子力学的基本概念

量子力学是研究微观粒子的运动规律的物理学分支学科。它是有关原子核和电子如何结合形成凝聚态，系统如何随时间变化，以及系统如何与辐射相互作用的概念与数学描述。学习量子力学的主要难点在于原子现象的尺度小于1nm，这与宏观尺度的物理现象有很大差别。例如，牛顿力学是有关宏观物理现象的概念和数学描述。利用天文望远镜，可直接观察和测量天体运动来验证牛顿力学。另一方面，利用光学显微镜，可直接观察、验证和理解微米级对象（如生物细胞）。直到近年来，原子级现象（即量子力学的实体）才可利用扫描隧道显微镜（STM）和原子力显微镜（AFM）直接观察。

7.1.1 量子态：能级和波函数

在牛顿力学中，有明确的概念来描述物理现象：位置、速度、加速度、动量、角动量、质量和力。牛顿定律揭示了这些现象背后的自然规律。太阳系中的行星运动以及这些行星的卫星运动是最早和最佳的牛顿力学展示。

原子结构类似于一个微型太阳系：一个带正电荷的大质子被大量带负电荷的小电子包围。然而，经典力学不能完整描述原子系统，甚至无法解释原子系统可以以稳定实体存在。正如牛顿力学用于描述天体和地球上宏观物体的运动，量子力学用于描述原子级物体的运动。只是在量子力学中没有位置、速度、加速度、动量、角动量、质量和力等概念，其基本概念是状态。根据狄拉克（Dirac）方程，量子态定义为在力的作用规律下粒子或物质的各种可能运动之一，由左矢（行矢， $\langle \mid$ ）或右矢（列矢， $\mid \rangle$ ）表示。对于原子和分子等密闭系统，量子态离散且可由离散的量子数表示，如

$$\langle n|, |n\rangle: n=0, 1, 2, \dots \quad (7-1)$$

无限空间中的量子态由连续变量表示, 如一个平面波量子态可由波矢量 K 表示

$$\langle k|, |k\rangle: k=(k_x, k_y, k_z) \quad (7-2)$$

量子态可由具有无限秩的复数分量的向量或空间坐标的复函数 $\psi(r)$ (即波函数) 表示。对于向量形式, 左矢的元素或值是右矢的元素或值的共轭复数。对于波函数形式, 左矢是由右矢波函数的共轭复数 $\psi^*(r)$ 表示。

术语左矢和右矢取自括号一词。一个完整括号表示矢量内积。

$$\langle a|b\rangle \equiv \sum_{n=0}^{\infty} a_n^* b_n \quad (7-3)$$

式中 a_n^* 是 a_n 的共轭复数或波函数的空间积分, 即

$$\langle \psi| \chi \rangle \equiv \int \psi^*(r) \chi(r) d^3(r) \quad (7-4)$$

7.1.2 动态变量和运动方程

动态变量表示量子态的算符。如果量子态由矢量表示, 则算符由矩阵表示。为清晰起见, 通常算符上有三角符号。如

$$|b\rangle = \hat{V}|a\rangle \quad (7-5)$$

表示

$$b_m = \sum_n V_{mn} a_n \quad (7-6)$$

为使动态变量值为实数, 则矩阵必须为 Hermitian 矩阵, 即矩阵必须具有如下特性:

$$V_{mn} = V_{nm}^* \quad (7-7)$$

因此, 算符的对角元素都必须为实数。如果算符不是 Hermitian 矩阵, 则可定义伴随算子, 即

$$A_{mn}^\dagger = A_{nm}^* \quad (7-8)$$

由此可看出 $\hat{A}^\dagger + \hat{A}$ 和 $i(\hat{A}^\dagger - \hat{A})$ 都是 Hermitian 矩阵。

根据量子力学创始人 (海森堡, 薛定谔, 狄拉克) 的理论, 量子力学来自于具有坐标 q 及其共轭动量 p 以及 p 与 q 的哈密顿函数 $H(p, q)$ 的经典力学的正则形式。系统的量子力学是通过将动态变量看作满足正则对易关系的算符而建立起来的, 即

$$\hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i\hbar \quad (7-9)$$

式中, \hbar 为狄拉克常数, 该常数等于普朗克常数 h 除以 2π 。如在波函数形式中, 动量 \hat{p}_x 为

$$\hat{p}_x |\Psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} |\Psi\rangle \quad (7-10)$$

很容易看出，满足对易关系（即式（7-9））。量子态一般是时变的，根据运动方程而变化

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial x} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (7-11)$$

式中， \hat{H} 是作为坐标 \hat{q} 和动量 \hat{p} 的函数的系统哈密尔顿量。对于一个密闭系统，哈密尔顿量不能显含时间。这种情况下，式（7-11）具有稳态解序列。

$$|\Psi\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\psi\rangle \quad (7-12)$$

此处，用大写字母表示时变状态，而小写字母表示时不变状态。系统 $|\psi\rangle$ 的量子定态为薛定谔（Schrodinger）方程的解，即

$$\hat{H}\psi = E |\psi\rangle \quad (7-13)$$

7.1.3 一维势阱

一维势阱中的电子是量子力学中的一个启发性问题，如图 7-1 所示。哈密尔顿量为

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m_e} + V(x) \quad (7-14)$$

式中，

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, 0 < x < L \\ V(x) &= \infty, x < 0 \text{ 和 } x > L \end{aligned} \quad (7-15)$$

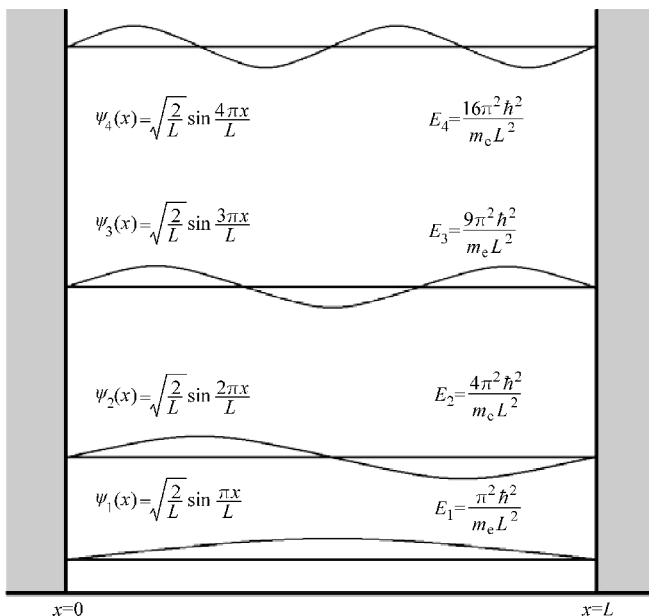


图 7-1 一维势阱

（一维势阱中，一个电子的能级和波函数）

对于坐标 x ，薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (7-16)$$

在方括号中， $0 < x < L$ ， $V(x) = 0$ 。式 (7-16) 可简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (7-17)$$

在 $x=0$ 和 $x=L$ 处，由于电子不能穿透一个无限大的势垒而使得波函数为零。这意味着存在两个边界条件，即

$$\psi(0) = 0 \quad (7-18)$$

$$\psi(L) = 0 \quad (7-19)$$

满足第一个边界条件的解为

$$\psi(x) = C\sin(kx) \quad (7-20)$$

式中， C 为常数，且

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \quad (7-21)$$

满足第二个边界条件的解为

$$\psi(L) = C\sin(kL) = 0 \quad (7-22)$$

即

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (7-23)$$

式中， n 为整数。由式 (7-21) 可得能级为

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{m_e L^2} \quad (7-24)$$

常数 C 可由波函数的归一化条件确定，即

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = \int_0^L C^2 \sin^2(kx) dx = 1 \quad (7-25)$$

由于 $\sin^2(x)$ 的平均值为 $\frac{1}{2}$ ，因此有

$$C = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (7-26)$$

整理式 (7-21)，可得能级 E 是波矢量 k 的二次函数，即

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (7-27)$$

如果质量 m_e 未知，可由上述二次函数的系数求得

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (7-28)$$

这是半导体物理学中确定能带有效质量的重要关系式。

7.1.4 氢原子

氢原子可看作是由带正电荷的质子和带负电荷的电子构成的一个微型太阳系，也是量子力学中最早的研究对象。直至目前，仍是阐述和理解量子力学性质的最佳系统。考虑到质子静止不动，则氢原子的量子态为下式的解

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{k}{r} \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (7-29)$$

式中， $k = q^2/4\pi\epsilon_0 = 2.30 \times 10^{-28} \text{ J} \cdot \text{m}$ （见第2章）； m_e 为电子质量； r 为质子与电子之间的距离。量子力学中哈密尔顿量的数学形式与经典力学中相同。

值得注意的是，在1927年薛定谔建立波动力学之前，泡利（Pauli）于1926年已推导出矩阵形式的氢原子运动方程（见本书附录C）。相比而言，薛定谔的微分方程解更常用，大多数的量子力学基础教材都采用该方法，而泡利方法更紧凑，概念更清晰。

氢原子的量子态可由一组量子数描述。最常用的量子数组包括主量子数 n ，角量子数 l 和磁量子数 m 。氢原子的能量仅取决于主量子数，即

$$\hat{H} |n, l, m\rangle = E_n |n, l, m\rangle \quad (7-30)$$

式中

$$E_n = -\frac{k^2 m_e}{2n^2 \hbar^2} \quad (7-31)$$

氢原子的基态能量 $E_1 = -2.17 \times 10^{-18} \text{ J} = -13.53 \text{ eV}$ 。在坐标表象下，量子态可由波函数表征。例如，一个氢原子中具有最低能级的量子态的波函数为

$$\langle r | 1, 0, 0 \rangle = \psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (7-32)$$

式中， a_0 为玻尔（Bohr）半径，即

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e k} \approx 0.0529 \text{ nm} = 52.9 \text{ pm} \quad (7-33)$$

尽管波函数通常为不能直接观测的复函数，但

$$\rho(r) = |\psi_{100}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} \quad (7-34)$$

由上式可知，可直接观测的电荷密度概率与波函数成正比。实际中，利用扫描隧道显微镜可直接观测能级和电荷密度。根据定义，电荷密度概率进行归一化

$$\langle 1, 0, 0 | 1, 0, 0 \rangle = \int \rho(r) d^3r = 4\pi \int_0^\infty |\psi_{100}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (7-35)$$

图7-2给出氢原子定态。图7-2a中为氢原子定态能级。氢原子的最低能级（即基态）比真空能级低13.53eV。能级序列位于真空能级和基态之间，在这些能

级之间可发生辐射跃迁，即辐射的吸收或发射。图 7-2b 给出了氢原子定态的电荷密度分布。

氢原子的量子态可通过吸收光子被激发到较高能态，也可通过发射光子降低到较低能态。

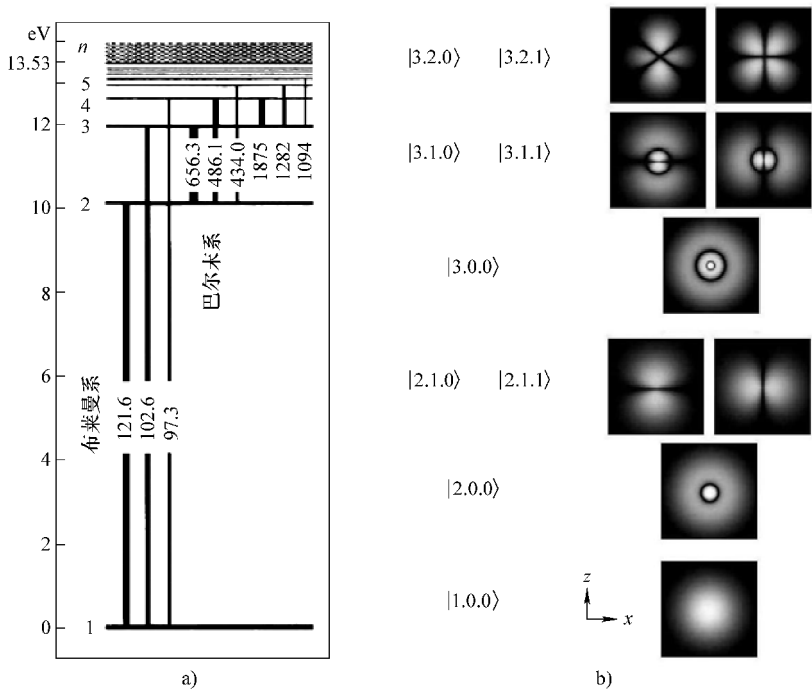


图 7-2 氢原子的量子态

a) 氢原子定态能级。氢原子的最低能级（即基态）比真空能级低 13.53eV。能级序列位于真空能级和基态之间 b) 氢原子定态的概率分布取决于波函数（狄拉克符号中的数字（从左到右）分别为主量子数 n ，角动量子数 l 和磁量子数 m ）

7.2 多电子原子系统

在量子力学中，只有少数的自然界原子系统具有解析解，即非相对论性/相对论性氢原子以及氢分子离子（只有一个电子）。对于多电子原子系统，需要近似处理。由于原子核远大于电子，为求解具有 N 个电子的系统的薛定谔方程，将原子核 r_i 的坐标作为预设固定值。哈密尔顿函数 T 中动能项只包含电子的坐标，即

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{j=1}^{j=N} \nabla_j^2 \tag{7-36}$$

势能包括以下三项：

1) 电子与原子核之间的吸引势能，即

$$V_1 = - \sum_{I=1}^{I=N} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{Z_I k}{|r_I - r_i|} \quad (7-37)$$

2) 电子之间的排斥势能，即

$$V_2 = \sum_{j=1}^{j=N} \sum_{i=1}^{i=N} \frac{k}{|r_j - r_i|} \quad (7-38)$$

3) 原子核之间的排斥势能，即

$$V_3 = \sum_{I=1}^{I=N} \sum_{J=1}^{J=N} \frac{Z_I Z_J k}{|r_I - r_J|} \quad (7-39)$$

则薛定谔方程为

$$[T + V_1 + V_2 + V_3] |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (7-40)$$

式中， $|\psi\rangle$ 取决于电子的坐标。

7.2.1 单电子近似

尽管多电子原子系统问题较复杂，但几十年来，一个简单且有效的方法——单电子近似广泛应用于凝聚态物理学。早期的单电子近似方法是 Hartree-Fock 方法或自洽场方法 (SCF)，随后出现密度泛函理论 (DFT)，使得数值计算更有效和更准确。上述方法都是将多电子原子系统问题简化为多个单电子原子系统问题，每个电子在由原子核和其余电子形成的平均势能 ϕ 下运动。随着计算机和计算算法的发展，量子化学的研究已达到可靠且有效的预测。

对于分子而言，自洽场 (SCF) 方法的解可产生一个定态序列，每个定态都具有各自波函数及能量特征值，且用正整数 n 表示。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla + q\phi \right] |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (7-41)$$

设分子由具有序号的原子核 Z_I 构成，则总的正电荷为

$$N = \sum_{I=1}^{\text{nuclei}} Z_I \quad (7-42)$$

对于正常状态下的分子，电中性要求必须具有 N 个电子。根据泡利 (Pauli) 不相容原理，从能量最低的量子态开始，电子依次填充各个量子态。一旦第 N 个量子态被填充，则分子呈现电中性。

对于固体状态，原子核个数无限，单电子状态需用连续变量或连续变量与整数相结合来标识。由于晶体具有平移对称性，则波矢量 k 为恰当量子数。

产生非线性方程组的解表现为似乎每个电子受到所有其他例子所产生的平均场的作用。这些方程组只能解析解。

7.2.2 量子态的直接观测

直到 20 世纪 80 年代，原子系统的量子态只是出于数学分析方便的考虑来解释

宏观物理量。1981年，Binnig 和 Rohrer 发明扫描隧道显微镜之后，原子系统的量子态（包括分子轨道），才可直接观测^[18]。

扫描隧道显微镜的示意图如图 7-3 所示。通常由金属钨丝（W）或铂-铱（Pt-Ir）合金制成的探针与压电驱动器相连，该驱动器由三个相互正交的压电传感器构成： x 轴压电传感器， y 轴压电传感器和 z 轴压电传感器。一旦上电，压电传感器伸展或收缩。在 x 轴压电传感器上施加锯齿波电压，在 y 轴压电传感器上施加斜坡电压，探针在 xy 平面上扫描。利用粗定位器和 z 轴压电传感器，探针和样品表面之间的距离在几分之一纳米的范围内。探针的电子波函数与样品表面的电子波函数相叠加，产生隧道电导。在探针和样品表面之间施加偏置电压，产生隧道电流。

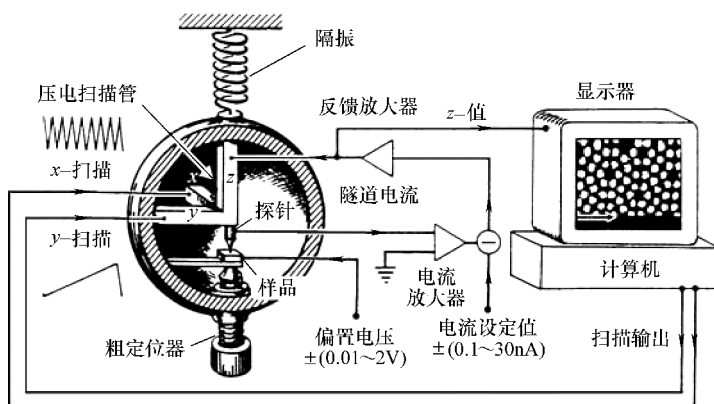


图 7-3 扫描隧道显微镜

（在 x 轴和 z 轴上的压电扫描波形使得探针在样品表面进行光栅扫描。在样品与探针之间施加偏置电压以产生隧道电流。 z 轴上的压电由反馈控制以保持隧道电流恒定。 z 轴上的压电电压表示探针与样品之间的相对高度。为保证仪器稳定工作，需要振动隔离^[18]）

隧道电流通过电流放大器转化为电压，并与参考电压比较。将得到的偏差电压信号放大以驱动 z 轴压电传感器。选择放大器相位以形成负反馈：如果隧道电流绝对值大于参考值，施加到 z 轴压电传感器的电压将使得探针远离样品表面；反之，则接近样品表面。由此可得到 z 轴上的平衡位置。随着探针扫描整个 xy 平面，则可得到 z 轴平衡点的二维阵列，该二维阵列表示隧道电流表面的等值线图，并可在计算机中保存和显示。

因此，STM 图可同时反映原子系统量子态的能级（偏置电压变化）和波函数（电子电荷密度）。

7.2.3 分子的量子态：HOMO 和 LUMO

以一个带有 N 个正电荷的分子为例（见式（7-42））。根据泡利不相容原理，每个量子态（不同量子态具有不同自旋）只能由一个电子占据。从能量最低的量

子态开始，依次增加电子，直到 N 个电子时，分子呈现电中性。对于一个电中性分子，具有最高能级的量子态或分子轨道称为最高占据分子轨道（HOMO）。能级高于 HOMO 的量子态不会被电中性分子占据，称为最低空分子轨道（LUMO）。对于与导体相连的有机分子，其 HOMO 低于费米能级。否则，该量子态下的电子逃逸而形成正离子。同时，LUMO 高于费米能级。否则，相连导体中的电子可占据量子态而形成负离子。

利用 STM，可直接观测电子电荷密度和 HOMO 或 LUMO 的能级。图 7-4 给出了隧道电流和隧道导电曲线，由图中可以看出， -2.4eV 的峰值低于相应 HOMO 的费米能级， $+1.5\text{eV}$ 的峰值高于相应 LUMO 的费米能级。图 7-4b 给出了五苯分子在分别对应 HOMO 和 LUMO 的 -2.4eV 和 $+1.5\text{eV}$ 下，电荷密度等值线的实验结果，同时也给出数值计算的理论值。

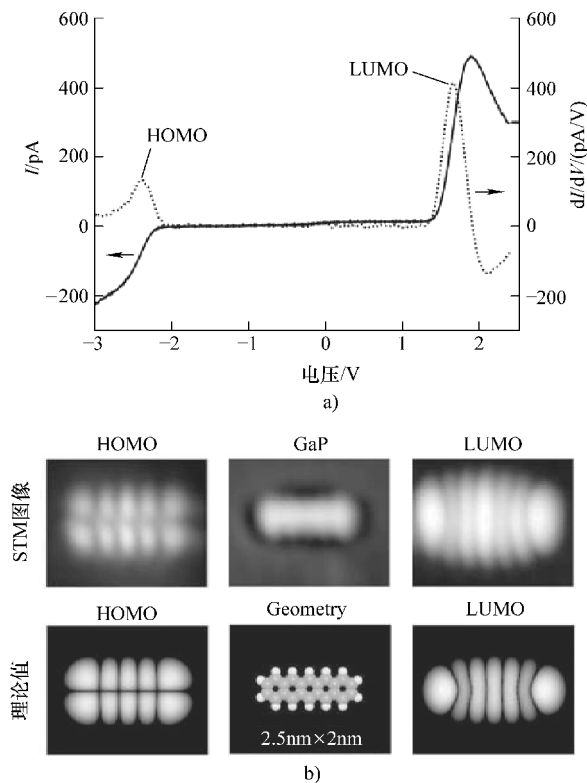


图 7-4 HOMO 和 LUMO 的观测实验

(利用扫描隧道显微镜，量子态的能级和概率密度分布可通过直接实验测量而得) a) 隧道电流和隧道导电曲线。由图看出，HOMO 的峰值比真空能级低 2.4eV ，而 LUMO 的峰值比真空能级高 1.5eV b) 五苯分子在分别对应于 HOMO 和 LUMO 的 -2.4eV 和 $+1.5\text{eV}$ 下，电荷密度等值线的观测结果，同时给出数值计算的理论结果^[18])

7.2.4 纳米晶体的量子态

扫描隧道显微镜不仅可以测绘电子态，还可构建自然界未发现的人工原子结构。利用 STM 观测的由相间 225pm 的 15 个铜原子组成线性链的纳米晶体的电子态如图 7-5 所示。由图中可以看出，对于在不同偏置电压下的电子密度分布进行观测。

如上所述，表现为电荷密度分布的波函数可作为由偏置电压控制的能级函数，由此可直接观测。如 7.1.3 节所述，电子波函数的动量与电子密度分布的节点个数相关。通过实验，观测到与波矢量 k 的二次方相关。

$$E = E_0 + \text{const} \times k^2 \quad (7-43)$$

与式 (7-27) 的理论参数同理，由式 (7-28) 可得有效质量为

$$\frac{1}{m_e} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (7-44)$$

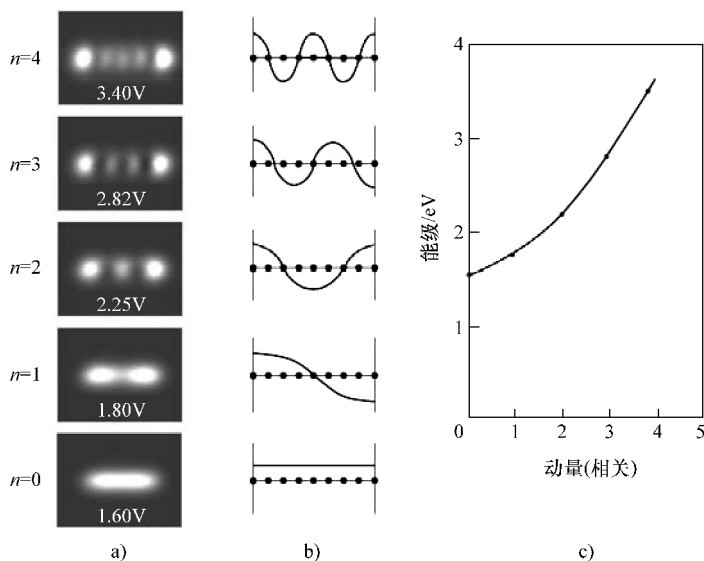


图 7-5 纳米晶体的量子态

a) 在不同偏置电压下，STM 观测 9 个铜原子构成的纳米晶体和电子密度分布的结果。每个偏置电压对应于纳米晶体一个电子态的能级 b) 电子态的波函数，由此可得观测的电子密度分布。每个波函数都有不同的波矢量 c) 能级与电子态波矢量之间的关系，由图中可以看出，满足二次函数关系^[18]

7.3 黄金法则

在前面章节中，只是描述了原子、分子和固态系统的定态。对于太阳能应用，深刻理解造成不同量子态之间跃迁的辐射与量子系统之间的相互作用是十分重要

的。量子系统既可吸收太阳光子，使得其从较低能态激发到较高能态，同时也可发射光子或向周围原子释放能量，使得其从较高能态衰减到较低能态。

1916 年，爱因斯坦提出一个 2.5 节中所述的简单概略的理论。然而，他并没有明确表示实际具体系统中的这些参数。1927 年，狄拉克采用时变的量子力学微扰理论全面解决了该问题^[22]。在其论文中，利用一阶时变微扰理论对辐射的吸收系数和发射系数进行了明确表示，这些系数也表明了量子态之间的跃迁率。狄拉克所提出的计算公式十分重要，1950 年费米（Enrico Fermi）在《Nuclear physics》一书中将其称为黄金法则^[29]。

狄拉克于 1927 年发表的这篇论文尽管解决了辐射与原子系统之间相互作用中存在的一些问题^[22]，但比较晦涩难懂。在此，介绍一种关于黄金法则简单易懂的推导方法。接下来的推导过程将有助于理解辐射与原子系统之间相互作用的过程。

该推导过程同时还涉及了细致平衡原理的量子力学基础，即光子吸收与发射的对称性。

7.3.1 周期性扰动的时变微扰

以具有时不变哈密顿量 \hat{H}_0 的量子系统为例。该量子系统可能是一个分子或一块半导体。在没有外部干扰下，量子态 $|\Psi\rangle$ 的运动方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H}_0 |\Psi\rangle \quad (7-45)$$

在此，量子态 $|\Psi\rangle$ 可看作是一般的时变量。由于哈密顿量 \hat{H}_0 是时不变的，因此系统具有一个定态序列，该定态序列可由整数 n 表示，即

$$\hat{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle \quad (7-46)$$

由此，式 (7-45) 的一般解可写为

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (7-47)$$

式中， c_n 为定常系数。该一般解可直接代入式 (7-45) 进行验证。

设 $t \leq 0$ 时，系统为初始态，记为 i 。

$$|\Psi\rangle = e^{-iE_i t/\hbar} |i\rangle, \quad t = 0 \quad (7-48)$$

并满足归一化条件，则 $c_i = 1$ 。

系统与辐射之间的相互作用可看作是周期性扰动

$$\hat{V}_{\text{rad}}(t) = \hat{V} e^{i\omega t} + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t} \quad (7-49)$$

在 $t > 0$ 时，产生扰动。由式 (7-49) 可知，扰动 $\hat{V}_{\text{rad}}(t)$ 为 Hermitian 矩阵，其中第一项表示发射波，第二项表示入射波。首先考虑输入项，哈密顿总量为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t} \quad (7-50)$$

则量子态的运动方程变为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = [\hat{H}_0 + \hat{V}^\dagger e^{-i\omega t}] |\Psi\rangle \quad (7-51)$$

在此, 设式 (7-51) 的一个试解为

$$|\Psi\rangle = e^{-iE_i t/\hbar} |i\rangle + \sum_{n \neq i} c_n(t) e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle \quad (7-52)$$

式中, 系数 $c_n(t)$ 很小且随时间变化, 可由式 (7-51) 的运动方程确定。在 $t=0$ 时, 扰动无效, 因此, $c_n(0)=0$ 。将式 (7-52) 代入式 (7-51), 可得三项。由于扰动 \hat{V}^\dagger 很小, 则第一个非零项是

$$\sum_{n \neq i} \frac{dc_n(t)}{dt} e^{-iE_n t/\hbar} |n\rangle = \hat{V}^\dagger |i\rangle e^{-iE_i t/\hbar - i\omega t} \quad (7-53)$$

现在, 计算跃迁到最终态 $|f\rangle$ 的概率。等式两边同乘以最终态的左矢, $\langle f|$, 根据正交条件 $\langle f|n\rangle = \delta_{fn}$, 可得

$$i\hbar \frac{dc_f(t)}{dt} = \langle f| \hat{V}^\dagger |i\rangle e^{-i(E_f - E_i)t/\hbar - i\omega t} \quad (7-54)$$

系数 $c_f(t)$ 可利用初始条件 $c_f(0)=0$ 直接积分得到

$$c_f(t) = \langle f| \hat{V}^\dagger |i\rangle \frac{e^{(E_f - E_i - \hbar\omega)t/\hbar} - 1}{E_f - E_i - \hbar\omega} \quad (7-55)$$

由此, 在时刻 t 到达最终态 $|f\rangle$ 的概率为

$$p_{fi} \equiv |c_f(t)|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} t \langle f| \hat{V}^\dagger |i\rangle^2 \left[\frac{\sin^2[(E_f - E_i - \hbar\omega)(t/2\hbar)]}{\pi[E_f - E_i - \hbar\omega]^2(t/2\hbar)} \right] \quad (7-56)$$

设 $E_f - E_i - \hbar\omega = u$, $t/2\hbar = a$, 则上式中括号内的函数在 $u=0$ 附近有一尖峰, 如图 7-6 所示。尖峰所包含面积为 1, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 au}{\pi a u^2} du = 1 \quad (7-57)$$

随着 $a \rightarrow \infty$, 该函数可近似为 delta 函数, 即

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 au}{\pi a u^2} = \delta(u) \quad (7-58)$$

因此, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 式 (7-56) 中括号内的函数可近似为 delta 函数, 即 $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$ 。另外, 由式 (7-56) 可知, $|f\rangle$ 的概率与 t 成正比, 因此, 跃迁率为

$$R_{fi} = \frac{p_{fi}}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle f| \hat{V}^\dagger |i\rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (7-59)$$

式 (7-59) 称为具有离散能级的原子系统的黄金法则, 从而可得玻尔频率条件为

$$\hbar\omega = E_f - E_i \quad (7-60)$$

这表明辐射场只能将能量为 $\hbar\omega$ 的量子跃迁到原子系统, 这正是爱因斯坦光子

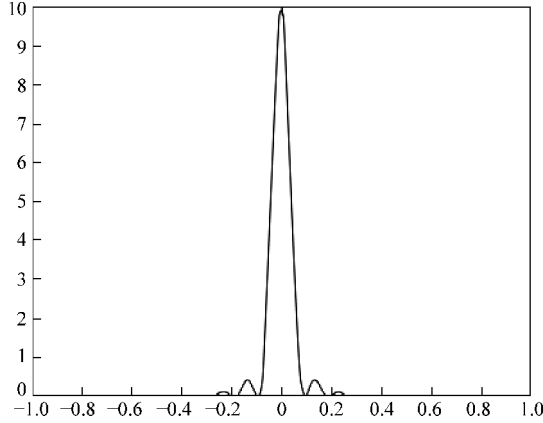


图 7-6 能量守恒条件

(当 a 趋近无穷大时, 式 (7-58) 中的积分趋近于脉冲函数。

如果实验时间不是太短, 则能量守恒条件有效)

理论的本质, 同时也可解释线谱的产生, 尤其是里兹 (Ritz) 并合原理。

7.3.2 连续光谱的黄金法则

对于具有能量连续光谱的系统, 参数 f 为连续变量。能级间隔 ΔE_f 中的能态个数 ΔN 由最终态的能态密度给定, 即 $\Delta N = \rho(E_f) \Delta E_f$ 。跃迁率 R_{fi} 应为整个能态范围内的积分

$$\begin{aligned}
 R_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\langle f | \hat{V}^\dagger | i \rangle|^2 \left[\frac{\sin^2[(E_f - E_i - \hbar\omega)(t/2\hbar)]}{\pi[E_f - E_i - \hbar\omega]^2 (t/2\hbar)} \right] \rho(E_f) dE_f \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} |\langle f | \hat{V}^\dagger | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \rho(E_f) dE_f \\
 &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V}^\dagger | i \rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega)
 \end{aligned} \tag{7-61}$$

同理, 可得玻尔频率条件为 $E_f = E_i + \hbar\omega$ 。式 (7-61) 为一个原子系统在电子激发态下能量连续光谱的黄金法则。

7.3.3 细致平衡原理

上述处理都是针对从辐射场吸收一个光子的情况。若改变式 (7-50) 中指数项的符号, 则

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} e^{-i\omega t} \tag{7-62}$$

重复上述处理过程, 式 (7-59) 可变为

$$R_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) \tag{7-63}$$

此时玻尔频率条件为

$$\hbar\omega = E_i - E_f \quad (7-64)$$

这表明原子系统向辐射场发射一个光子后, 将由较高能态衰减到较低能态。对于连续光谱, 相应的黄金法则为

$$R_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \rho(E_i - \hbar\omega) \quad (7-65)$$

将初始态和最终态相互交换, 显而易见, 吸收和发射过程中的矩阵元素均相同, 即

$$|\langle i | \hat{V} | f \rangle|^2 = |\langle i | \hat{V}^\dagger | f \rangle|^2 \quad (7-66)$$

因此, 吸收和发射的对称性是细节平衡原理的基础, 这对于理解太阳电池的效率极限问题具有关键作用。

7.4 与光子的交互作用

原子系统与光子的交互作用可看作显式表示交互项 \hat{V} 时黄金法则的特殊情况。在 2.1.6 节中, 经典力学下电场和磁场中电子的哈密顿量为式 (2-32), 即

$$H = \frac{1}{2m_e} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \quad (7-67)$$

式中, \mathbf{A} 为电磁场的矢量势; ϕ 为电势 (标量)。量子力学中的哈密顿量具有相同形式, 只是将动态变量成为算符, 即

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} (\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A})^2 + q\phi \quad (7-68)$$

为解决太阳辐射场与原子系统之间的交互作用问题, 需经过两种简化处理: 首先, 由于矢量势 \mathbf{A} 表征的辐射场空间变化 (通常大于 $1\mu\text{m}$) 远小于波函数的变化 (通常小于 1nm), 因此其可看作为坐标常数而与 \mathbf{p} 内积; 其次, 矢量势的二次方 \mathbf{A}^2 远小于其他项, 因此可忽略不计。那么, 式 (7-68) 可写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + q\phi - \frac{q}{m_e} (\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}) \quad (7-69)$$

式中, 前两项表示原子系统的哈密顿量 \hat{H}_0 , 最后一项为扰动势 \hat{V} 。

辐射场 (如太阳光流) 可由一个平面波表征, 取 z 向为平面波的传播方向。哈密顿总量中的扰动项为

$$\hat{V} = -\frac{q}{m_e} \mathbf{A}_0 \cdot \dot{\mathbf{p}} e^{i(kz - \omega t)} \quad (7-70)$$

式 (7-70) 可写成更简便形式。根据式 (2-33) 和式 (2-8), 并考虑到扰动项 $e\mathbf{A}$ 较小, 且空间变化远落后于原子波函数的变化, 因此该扰动项可看作为一个常数, 扰动势随 $e^{-i\omega t}$ 因子变化

$$\hat{V} = -i\omega q \mathbf{A}_0 \cdot \mathbf{r} e^{-i\omega t} = \mathbf{E}_0 \cdot q\mathbf{r} e^{-i\omega t} \quad (7-71)$$

上式是对扰动势变化的一种直观解释。因为辐射中电子场的时空变化都落后于原子中量子态的变化，因此辐射场可视为均匀且定态。辐射场的交互作用是光的电场强度 E 作用于原子系统的偶极矩 qr ，这通常称为偶极近似。

习 题

7.1 根据 Hermitian 算符的定义（式 (7-8)），证明对于任意矩阵 \hat{A} ， $\hat{A}^\dagger + \hat{A}$ 和 $i(\hat{A}^\dagger - \hat{A})$ 都是 Hermitian 矩阵。

7.2 x 方向上，波矢量为 k_x 的行波可由函数

$$\psi(x) = Ce^{i(k_x x - \omega t)} \quad (7-72)$$

表征，根据德布罗意关系式

$$p_x = \hbar k_x \quad (7-73)$$

证明动量算符为

$$\hat{p}_x \psi(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) \quad (7-74)$$

7.3 根据量子态在一维上的坐标表象，波函数 $|\psi\rangle = \psi(x)$ ，且动量定义为

$$\hat{p}_x |\psi\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} |\psi\rangle \quad (7-75)$$

证明式 (7-9) 的对易关系满足

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar \quad (7-76)$$

7.4 在量子力学中，角动量的定义为

$$\hat{\mathbf{m}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (7-77)$$

证明角动量算符为 Hermitian 矩阵

7.5 对于原子串的情况，薛定谔方程类似于在一维势阱中电子的情况（见式 (7-17)）。在原子链的两端，波函数均达到最大值。边界条件为

$$\psi'(0) = 0 \quad (7-78)$$

$$\psi'(L) = 0 \quad (7-79)$$

试给出满足上述边界条件的波函数。

7.6 与 7.5 题中条件相同，试计算该系统的能级。

7.7 与 7.5 题中条件相同，试列出该系统的归一化波函数。

7.8 与 7.5 题中条件相同，试列出时变波函数。

第 8 章 pn 结

截至目前，大多数太阳电池都是由半导体制造的。半导体具有能隙相对较窄的特点，通常，能隙值从几分之一电子伏特到几个电子伏特。电子可由光子从价带激发到导带，最终形成电子-空穴对。在电子空穴对中存储了光子的大部分能量。形成电子空穴对之后，pn 结通过分离电子和空穴，从而产生外电流。本章将主要介绍半导体以及 pn 结的基本物理知识。

8.1 半导体

8.1.1 导体、半导体和绝缘体

大量原子聚集形成固态时，这些原子的波函数相互作用形成类似于 7.2.4 节中一维晶体的扩展态。在此过程中，会形成能带。一般而言，这些扩展态个数是无限的。根据泡利不相容原理（Pauli Exclusion Principle），每个扩展态只能由一个电子占据。假设电子从最低能级的扩展态开始依次进入系统。在某一点处，当系统中的电子数与质子数相等，则系统达到中性。

根据能带和最高占据能级之间的相对位置，有如图 8-1 所示的三种不同情况。

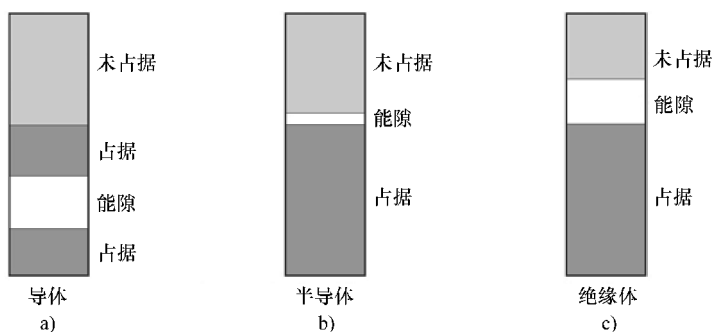


图 8-1 导体、半导体和绝缘体

a) 导体的最高占据能级位于能带中间处 b) 半导体的最高占据能级与价带顶相同，但与导带的能隙很小 c) 如果能隙足够大，则该物质为绝缘体

图 8-1a 中，最高占据能级位于一个能带中间。电子可运动到能带中未占据的部分。这种类型的材料称为导体或金属。

如果最高占据能级对应于一个能带顶（称为价带，记为 E_v ），且与下一能带的

距离较大，则电子不易激发到更高能带。这种类型的材料称为绝缘体，如图 8-1c 所示。

半导体是上述两种情况之间的另一种重要情况，即与价带顶 E_v 和下一能带底 E_c 的距离很小，使得电子在温度不是很低时就可激发到下一能带（称为导带）。一般来说，能隙小于几个电子伏特。一旦电子激发到导带，就具有导电功能，如图 8-1b 所示。

图 8-2 给出与太阳电池相关的一些重要半导体的能隙。

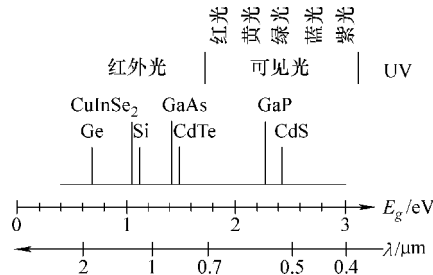


图 8-2 半导体的能隙

(图中还同时给出对应能隙的光的波长。太阳电池中的大多数半导体都具有对应近红外光或可见光光子的能隙)

8.1.2 电子和空穴

低温下纯半导体中几乎没有流动电子，因此电导率很低。若温度升高，价带电子可被激发到导带，如图 8-3 所示。因此，半导体的一个重要特性就是电导率与温度有关：温度越高，则电导率也越高。

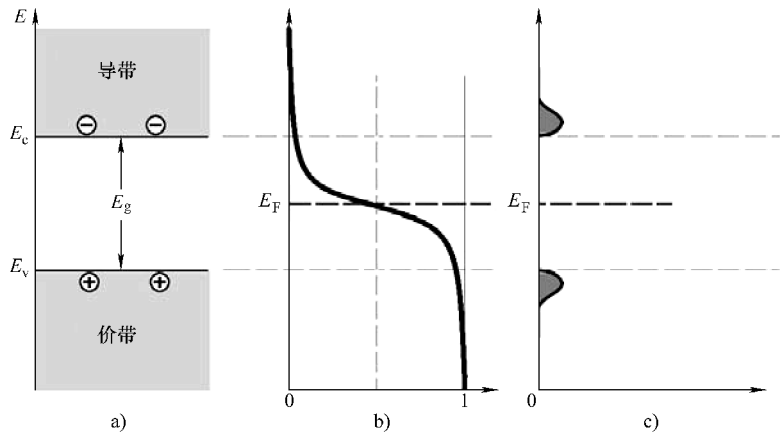


图 8-3 本征半导体：自由电子和空穴

(电子在热激发下可从价带跃迁到导带，形成电子空穴对。电中性条件要求电子浓度与空穴浓度相等)

a) 能带结构 b) 费米函数 c) 电荷分布

根据费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 统计法 (见本书附录 D), 在温度为 T 时, 导带底的电子浓度 n_0 为

$$n_0 = N_c f(E_c) \quad (8-1)$$

式中, N_c 为导带有效状态密度, 该值取决于半导体特性; $f(E_c)$ 为费米函数 (Fermi function) (见本书附录 D 中式 (D-22)), 即热力学温度为 T 时的电子分布函数。在室温下, $k_B T \approx 0.026 \text{ eV}$, $E_c - E_F$ 约为 1 eV , 在费米函数中, 因子 1 可忽略不计。为更准确起见, 取

$$f(E_c) = \frac{1}{e^{(E_c - E_F)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (8-2)$$

因此, 导带的电子浓度为

$$n_0 = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (8-3)$$

在价带中, 电子从饱和状态逐渐减少。由于价带中电子的减少而形成流动载流子 (空穴)。同上, 价带的空穴浓度 p_0 为

$$p_0 = N_v [1 - f(E_v)] \approx N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T} \quad (8-4)$$

式中, N_v 为价带有效状态密度; E_v 为价带顶能级。

一个重要的关系是 $n_0 p_0$ 之积与费米能级无关。根据式 (8-3) 与式 (8-4) 可得

$$\begin{aligned} n_0 p_0 &= [N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T}] [N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T}] \\ &= N_c N_v e^{-(E_c - E_v)/k_B T} = N_c N_v e^{-E_g/k_B T} \end{aligned} \quad (8-5)$$

对于本征半导体或无杂质半导体, 保持电中性的条件为 $n_0 = p_0$ 。因此, 可定义本征载流子浓度 n_i 为

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T} \quad (8-6)$$

且有一般特性

$$n_0 p_0 = n_i^2 \quad (8-7)$$

这对于杂质半导体同样有效。

8.1.3 p 型和 n 型半导体

半导体的另一个更重要的特性是其电导率取决于杂质的类型和浓度。根据半导体能隙中原子能级的位置不同, 有两种主要类型的杂质。

施主原子 (donor atoms) 的能级稍低于导带底。杂质原子释放电子到导带而成为离子。对于硅和锗, 元素周期表中的 V 族 (N, P, As 和 Sb) 原子为有效施主原子。费米分布仍然有效, 但费米能级朝导带变化, 如图 8-4 所示。假设施主原子的浓度为 N_D , 若温度较高, 则所有施主原子都可成为阳离子。n 型半导体中自由电子的浓度 n_n 近似等于施主原子的浓度, 即

$$n_n = N_D \quad (8-8)$$

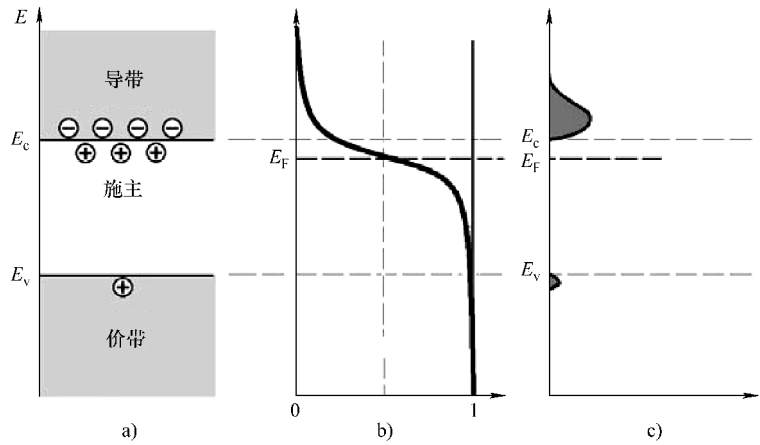


图 8-4 n 型半导体

(施主原子释放电子到导带。费米能级朝导带变化。自由电子的浓度近似等于施主原子浓度)

a) 能带结构 b) 费米函数 c) 电荷分布

另一方面，受主原子 (acceptor atoms) 的能级稍高于价带顶。价带中的电子可轻易被受主原子俘获，而在价带形成空穴。对于硅和锗，元素周期表中的Ⅲ族 (B, Al, Ga 和 In) 原子是有效受主原子。费米分布同样有效，但费米能级朝价带变化，如图 8-5 所示。假设受主原子的浓度为 N_A 。若温度较高，则所有受主原子都可成为阴离子。p 型半导体中空穴的浓度 p_p 近似等于受主原子的浓度。

$$p_p = N_A \quad (8-9)$$

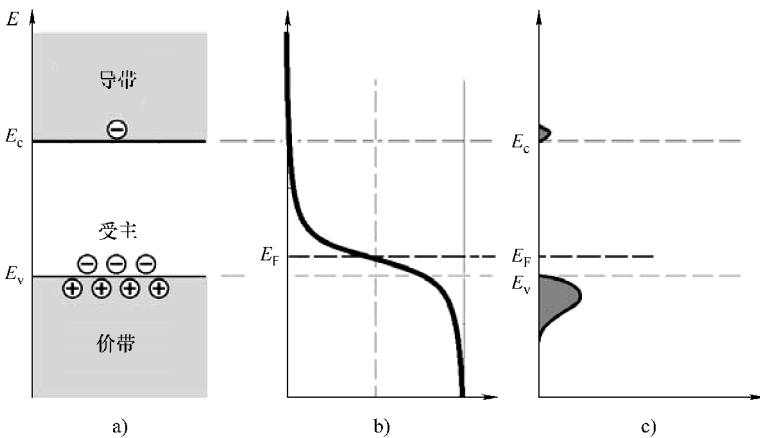


图 8-5 p 型半导体

(受主原子从价带俘获电子而形成空穴。费米能级朝价带变化。空穴浓度近似等于受主原子浓度)

a) 能带结构 b) 费米函数 c) 电荷分布

在上述两种情况下，自由电子浓度和空穴浓度之积均等于本征载流子浓度的二次方，即

$$n_n p_n = p_p n_p = n_i^2 \quad (8-10)$$

式中， p_n 为 n 型半导体的空穴浓度， n_p 为 p 型半导体的自由电子浓度。两者都是少数载流子浓度。

8.2 pn 结的形成

一个 p 型半导体和一个 n 型半导体相结合，会产生一个内建电位。由于 p 型半导体的费米能级接近于价带顶，而 n 型半导体的费米能级接近于导带底，则两侧之间存在费米能级差。两个半导体结合形成一个独立系统时，费米能级必须一致。由此，两侧的能级之间具有电位 V_0 。设 E_{cp} 为 p 型半导体的导带底能级，而 E_{cn} 为 n 型半导体的导带底能级，则内建电位为

$$qV_0 = E_{cp} - E_{cn} \quad (8-11)$$

从另一个角度来看，pn 结附近的内建电位也可看做载流子的流动，如图 8-6 所示。由于 n 区的空穴浓度很低，因此 p 区空穴向 n 区扩散。一些空穴运动到 n 区后，形成电场又驱动空穴返回 p 区。达到平衡时，净电流 $J_p(x)$ 必须为零，即

$$J_p(x) = q \left[\mu_p p(x) E_x(x) - D_p \frac{dp(x)}{dx} \right] = 0 \quad (8-12)$$

式中， μ_p 为空穴的迁移率； x 函数的 $p(x)$ 为空穴浓度； $E_x(x)$ 为电场强度的 x 分量； D_p 为空穴的扩散系数。根据爱因斯坦关系式

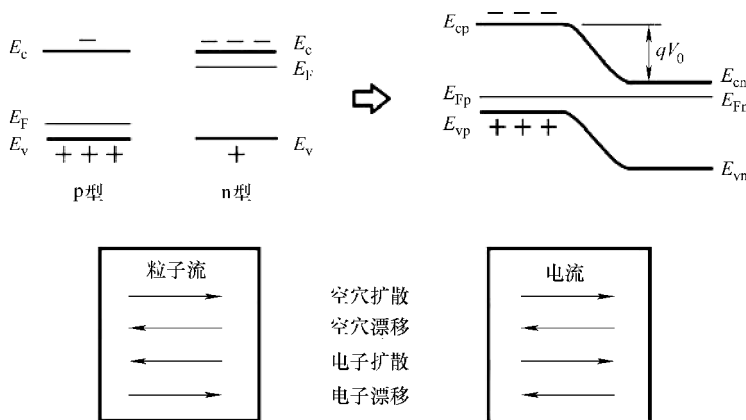


图 8-6 pn 结的形成

(p 型半导体与 n 型半导体结合而形成一个 pn 结时费米能级必须一致。在此过程中，p 型半导体侧的空穴迁移到 n 型半导体侧，而 n 型半导体侧的自由电子迁移到 p 型半导体侧，直到达到平衡点而形成双电层。电场驱动的漂移电流与电荷载流子密度梯度驱动的扩散电流相一致而达到动态平衡点)

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{k_B T}{q} \quad (8-13)$$

以及电位 $V(x)$ 和电场强度之间的关系式 $E_x(x) = -dV(x)/dx$, 式 (8-12) 可写为

$$-\frac{q}{k_B T} \frac{dV(x)}{dx} = \frac{1}{p(x)} \frac{dp(x)}{dx} \quad (8-14)$$

对式 (8-14) 在整个跃迁区进行积分, 则可得

$$-\frac{q}{k_B T} (V_n - V_p) = \ln \frac{p_n}{p_p} \quad (8-15)$$

由于 $V_n - V_p = V_0$, 则式 (8-15) 可写为

$$p_n = p_p \exp\left(\frac{-qV_0}{k_B T}\right) \quad (8-16)$$

同理, 由于 p 区的自由电子浓度很低, 自由电子会从 n 区扩散到 p 区。一些自由电子运动到 p 区后, 形成电场又使得自由电子返回 n 区。达到平衡时, 自由电子的净电流必须为零。经推导, 可得到类似方程为

$$n_p = n_n \exp\left(\frac{-qV_0}{k_B T}\right) \quad (8-17)$$

式 (8-16) 和式 (8-17) 的含义如下: p_n 为 pn 结中 n 区的空穴浓度, p_p 为 pn 结中 p 区的空穴浓度。由于空间电荷电位 V_0 的作用, 前者比后者减少 $\exp(-qV_0/k_B T)$ 。同理, 自由电子浓度的情况也类似。

为了更加直观, 对上述两个方程进行数量级的估计。内建电位通常为 $V_0 \approx 0.75\text{eV}$ 。在室温条件下, $k_B T \approx 0.026\text{eV}$, $\exp(-0.75/0.026) \approx 10^{-12.5}$ 。因此, p_n 和 n_p 的绝对值很小, 称为少数载流子。

式 (8-16) 和式 (8-17) 对于理解 pn 结的伏安特性以及推导二极管方程都至关重要。

为更好地理解 pn 结, 需建立空间电荷和内建电位曲线的数学模型。一个基于耗尽近似的有效且准确的模型如图 8-7 所示。在耗尽近似下, pn 结附近的 p 区中存在一个厚度为 x_p 的耗尽层, 其中不存在空穴, 而电荷密度 ρ_p 由带负电荷的受主原子密度 N_A 确定。

$$\rho_p = -qN_A \quad (8-18)$$

该区域的静电势 ϕ 由泊松方程 (Poisson's equation) 给定, 即

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{1}{\epsilon} qN_A \quad (8-19)$$

式中, ϵ 为电介质常数或半导体的介电常数, 即真空介电常数 ϵ_0 和半导体相对电介质常数 ϵ_r 之积。真空介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{F/cm}$ 。例如, 硅的相对电介质常数

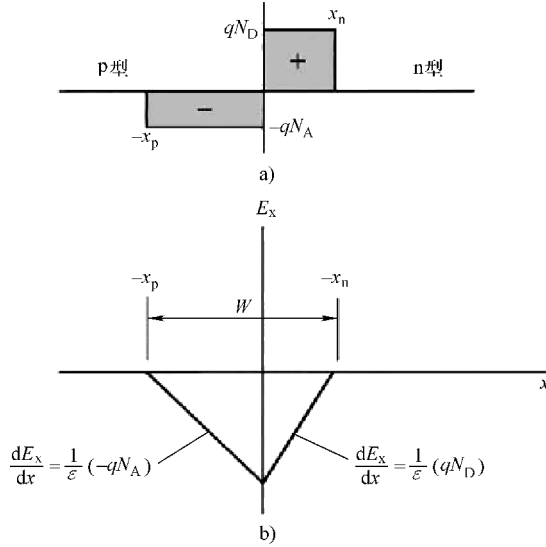


图 8-7 电荷和电场分布

(标准的 pn 结模型是基于耗尽近似原理建立的。在靠近 pn 结边界的 p 区中, 所有空穴都耗尽, 剩下带负电荷的受体离子形成空间电荷。在靠近 pn 结边界的 n 区中, 所有自由电子都耗尽, 剩下带正电荷的给体离子形成空间电荷。建立一个易于处理的数学模型可分析和解决静电问题, 对于半导体装置, 尤其是太阳能电池, 该模型足够精确)

a) 电荷分布 b) 电场

$\varepsilon_r = 11.8$, 则 $\varepsilon \approx 1.04 \times 10^{-12} \text{ F/cm}$ 。另外, 式 (8-19) 也可用电场强度表示即

$$\frac{dE_x}{dx} = -\frac{1}{\varepsilon} qN_A \quad (8-20)$$

同理, pn 结附近的 n 区存在一个厚度为 x_n 的耗尽层, 其中不存在自由电子, 而电荷密度 ρ_n 由带正电荷的施主原子密度 N_D 确定。

$$\rho_n = qN_D \quad (8-21)$$

根据泊松方程

$$\frac{d^2\phi}{dz^2} = \frac{1}{\varepsilon} qN_D \quad (8-22)$$

相应的电场强度方程为

$$\frac{dE_x}{dx} = \frac{1}{\varepsilon} qN_D \quad (8-23)$$

式 (8-19), 式 (8-20) 和式 (8-22) 的边界条件如下。首先, 整个跃迁区保持电中性的条件为

$$N_A x_p = N_D x_n \quad (8-24)$$

其次, 在跃迁区外, 电场强度应为零, 即

$$E_x = 0 \quad x \leq -x_p \quad x \geq x_n \quad (8-25)$$

第三, 静电势应与跃迁区边界处的值相匹配

$$\begin{aligned} \phi &= 0 \quad x = -x_p \\ \phi &= V_0 \quad x = x_n \end{aligned} \quad (8-26)$$

式 (8-20) 和式 (8-23) 在边界条件 (即式 (8-25)) 下的解为

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{qN_A}{\varepsilon}(x+x_p) \quad -x_p \leq x < 0 \\ E_x &= \frac{qN_A}{\varepsilon}(x-x_n) \quad 0 < x \leq x_n \end{aligned} \quad (8-27)$$

根据边界条件 (式 (8-26)), 则跃迁区的宽度 W 为

$$W = x_p + x_n \quad (8-28)$$

由此可得以下关系式

$$V_0 = \frac{q}{2\varepsilon} \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} W^2 \quad (8-29)$$

则跃迁区的宽度 W 为 V_0 的函数, 即

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_0}{q} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)} \quad (8-30)$$

大多数太阳电池都以一般厚度为 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 的轻掺杂 p 型硅晶片为基底, 掺杂硼的密度 $N_A \approx 1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$, 电阻率 $\rho \approx 1 \Omega \cdot \text{cm}$ 。n 型半导体发射极的一侧掺杂大量磷, 其密度 $N_D \approx 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 电阻率 $\rho \approx 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在 $N_D \gg N_A$ 情况下, 式 (8-29) 和式 (8-30) 可简化为

$$V_0 = \frac{q}{2\varepsilon} N_A W^2 \quad (8-31)$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_0}{qN_A}} \quad (8-32)$$

由式 (8-32) 可知, pn 结的电容量为

$$C = \frac{\varepsilon}{W} = \sqrt{\frac{q\varepsilon N_A}{2V_0}} \quad (\text{F/cm}^2) \quad (8-33)$$

8.3 pn 结分析

如 8.2 节所述, 尤其是图 8-6, 在无外加电压时, 没有电流流过 pn 结, 这是由于空穴和自由电子的扩散电流和漂移电流相互抵消。对 pn 结施加外电压, 则破坏平衡, 产生净电流。

从定性分析而言, 机理过程如图 8-8 所示。在图 8-8a 中, 在平衡点处, 存在

导致电子和空穴扩散的浓度梯度，且电场指向 $-x$ 方向，即驱动载流子反向流动的方向。此时，净电流为零。施加正向偏置电压，即将电池正极与 p 区相连，负极与 n 区相连（见图 8-8b），外部电势使得空穴流向 n 区，自由电子流向 p 区。势垒层减小。空穴和自由电子的扩散电流均增大，而与载流子有关的漂移电流不变，因此净电流不为零。另一方面，施加反向偏置电压（见图 8-8c），空穴进一步流向 p 区，而电子流向 n 区，使得扩散电流进一步减小，而漂移电流不变，最终电流达到饱和，该值由漂移电流决定。

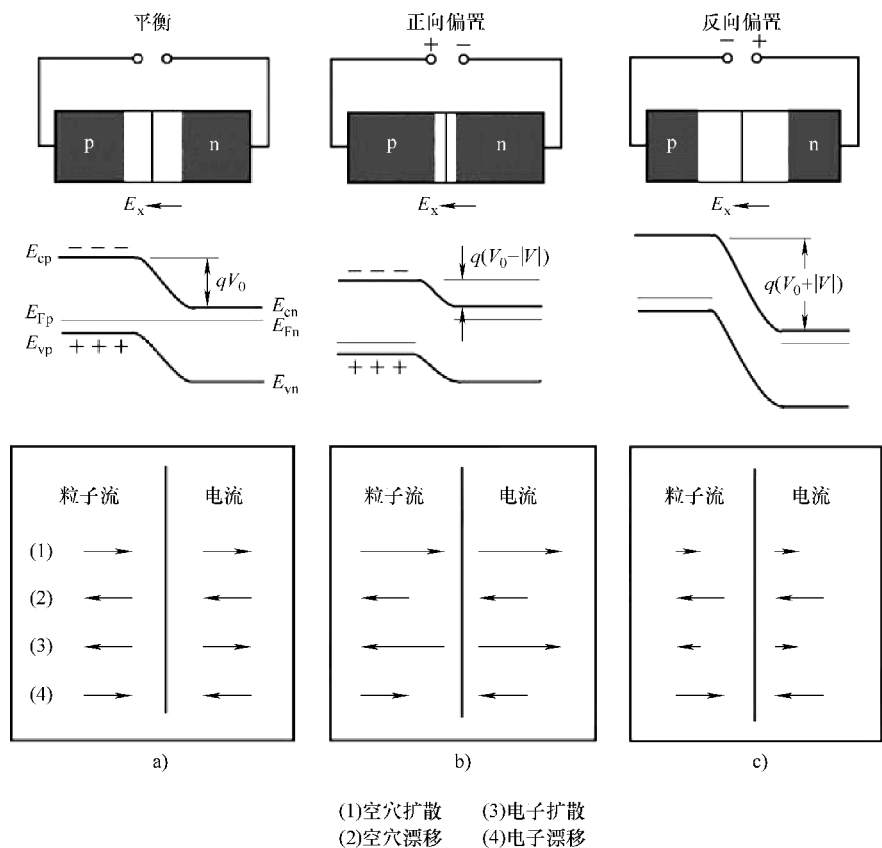


图 8-8 pn 结的偏置效应

a) 平衡点处没有外部偏置电压，扩散电流和漂移电流相互抵消 b) 正向偏置电压使得空穴向 n 区流动而自由电子向 p 区流动。势垒层减小，空穴和自由电子的扩散电流均增大，而与载流子有关的漂移电流不变，因此净电流不为零 c) 施加反向偏置电压，使得空穴向 p 区深处流动而电子向 n 区深处流动。扩散电流减小，只有漂移电流保持不变

8.3.1 偏置电压效应

为定量计算电流值，在 8.2 节的基础上进一步分析。施加正向偏置电压，如图

8-8b 所示, pn 结两端电势差为 $V_0 - V$ 。p 区电子浓度 n_p 的变化为

$$n_p \rightarrow n_n \exp\left(\frac{-q(V_0 - V)}{k_B T}\right) \quad (8-34)$$

与式 (8-16) 相比, 可得 p 区边界处的过剩自由电子浓度为

$$\Delta n_p(x=0) = n_p \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (8-35)$$

同样, 外部正向偏置电压 V 下, 产生的 n 区边界处过剩空穴浓度为

$$\Delta p_n(x=0) = p_n \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (8-36)$$

这些过剩的载流子浓度形成扩散电流, 这是二极管正向偏置电流的主要部分。

为得到电流的偏置电压函数表达式, 值得注意的是, 即便在较大正向偏置电压下 (如 0.5V), 过剩少数载流子 Δp_n 和 Δn_p 仍远少于多数载流子 p_p 和 n_n 。例如, 在 $V=0.5V$ 时, 根据式 (8-34), $\Delta p_n \approx \exp(-250/26) \times p_p \approx 10^{-5.8} p_p$ 。因此, 即便在较大偏置电压下, 多数载流子的浓度也可看做常数。

8.3.2 过剩少数载流子的寿命

pn 结电流来自于过剩少数载流子的扩散。然而, 存在一个限制结电流的竞争过程。过剩少数载流子被不断复合的多数载流子所包围。由于即使复合后, 多数载流子的浓度 (p_p 或 n_n) 也要比过剩少数载流子浓度大几个数量级, 因此 p_p 或 n_n 实质上为一常数。过剩少数载流子的衰减速率与其浓度成正比, 称为寿命。扩散复合效应和过剩少数载流子的寿命可由下式表示。对于自由电子为

$$\frac{\partial \Delta n_p(x, t)}{\partial t} = -\frac{\Delta n_p(x, t)}{\tau_n} + D_n \frac{\partial^2 \Delta n_p(x, t)}{\partial x^2} \quad (8-37)$$

式中, D_n 为扩散系数; τ_n 为自由电子的寿命。

对于空穴为

$$\frac{\partial \Delta p_n(x, t)}{\partial t} = -\frac{\Delta p_n(x, t)}{\tau_p} + D_p \frac{\partial^2 \Delta p_n(x, t)}{\partial x^2} \quad (8-38)$$

式中, D_p 为扩散系数; τ_p 为空穴的寿命。

8.3.3 pn 结电流

在平衡点, 载流子浓度与时间无关, 则式 (8-37) 可写为

$$D_n \frac{d^2 \Delta n_p(x)}{dx^2} = \frac{\Delta n_p(x)}{\tau_n} \quad (8-39)$$

在某种程度上, 这与两个二阶微分方程等效, 正如 $x^2 = 4$ 等效为 $x = 2$ 和 $x = -2$ 一样。因此有

$$\frac{d\Delta n_p(x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{\tau_n D_n}} \Delta n_p(x) \quad (8-40)$$

$$\frac{d\Delta n_p(x)}{dx} = \frac{1}{\sqrt{\tau_n D_n}} \Delta n_p(x) \quad (8-41)$$

式 (8-40) 和式 (8-41) 分别表示载流子浓度在 $+x$ 和 $-x$ 方向上的衰减。计算 pn 结电流时, 对于 pn 结的每一侧, 只需其中一个方程。电子的扩散电流为

$$I_n = qD_n \frac{d\Delta n_p(x)}{dx} = q \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \Delta n_p(x) \quad (8-42)$$

在 $x=0$ 处, 根据式 (8-35), 电子的结电流为

$$I_n(x_p=0) = -q \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} n_p \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (8-43)$$

类似地, 对于空穴有

$$I_p(x_n=0) = q \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} p_n \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (8-44)$$

则总的 pn 结电流为

$$I = q \left(\sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} n_p + \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} p_n \right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (8-45)$$

另外, 根据近似关系有

$$p_n = \frac{n_i^2}{N_D} \quad n_p = \frac{n_i^2}{N_A} \quad (8-46)$$

式 (8-45) 可简化为

$$I = qn_i^2 \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \left[\exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (8-47)$$

8.3.4 Shockley 方程

定义一个常数

$$I_0 = qn_i^2 \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) \quad (8-48)$$

式 (8-47) 可简化为二极管方程的形式, 也称为 Shockley 方程, 即

$$I = I_0 (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (8-49)$$

对二极管施加一个较大的反向偏置电压, 则上式中的指数项为零, 电流 $I = -I_0$ 。因此, 常数 I_0 为反向饱和电流密度。在此需要考虑的问题是在上述二极管方程的推导中是否只需计算空间电荷区 (跃迁区) 与电中性区边界处的电流。电中性区的电流大小如何? 要求很简单只需电流必须连续。随着少数载流子和多数载流子的复合, 需要多数载流子的电流不断补充。由于多数载流子的浓度比少数载流子浓度要大几个数量级, 因此上述电流的影响很小。

图 8-9 给出了 pn 结的伏安特性。根据式 (8-49) 的二极管方程, 在室温条件

且具有正向偏置电压下, 电流在第一象限按指数规律增大, 大约每 60mV 增大一个数量级。在第三象限, 反向偏置电压大于 100mV 时, 电流饱和, 主要是漂移电流。pn 结两侧完全对称, 使其广泛用于整流器。

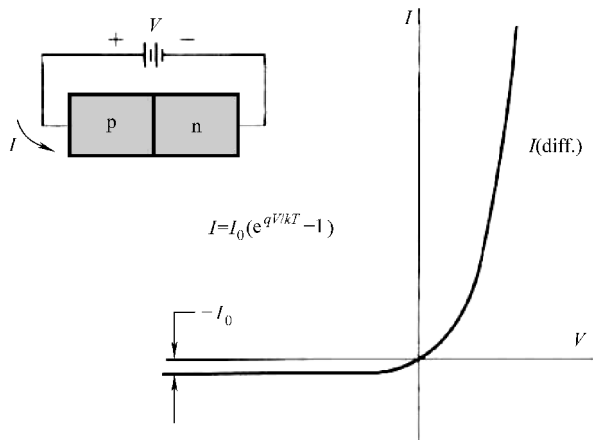


图 8-9 pn 结的伏安特性

(在室温条件且正向偏置电压作用下, 电流指数增大, 大约每 60mV 增大一个数量级。在第三象限, 施加大于 100mV 的反向偏置电压时, 电流饱和, 主要是漂移电流)

整流器的性能主要取决于反向饱和电流密度 I_0 的幅值。如式 (8-48) 所示, I_0 的大小取决于少数载流子的寿命 τ_n 和 τ_p 。寿命越长, 则反向饱和电流密度 I_0 越小, 从而整流器的性能越好。这对于太阳电池同样重要。在第 9 章中将要看到, 太阳电池性能的最主要限制因素就是少数载流子的寿命。因此, 在太阳电池的设计和制造中, 应设法减少少数载流子的复合率, 并延长其寿命。

习 题

8.1 普通晶体硅太阳电池的参数如下: p 型半导体的施主原子浓度 $N_A = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 空穴扩散系数 $D_p = 40 \text{ cm}^2/\text{s}$, 空穴寿命 $\tau_p = 5 \mu\text{s}$ 。n 型半导体的施主原子浓度 $N_D = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 电子扩散系数 $D_n = 40 \text{ cm}^2/\text{s}$, 电子寿命 $\tau_n = 1 \mu\text{s}$ 。自由空间的介电常数 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$, 晶体硅的相对介电常数 $\epsilon_r = 11.8$ 。本征载流子浓度 $n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 。设内建电位 $qV_0 = 0.75 \text{ V}$, 试计算:

1) 跃迁层的宽度 W 。提示: 施主原子浓度过高, 则 n 区很薄。跃迁层的宽度与 p 区宽度相同。晶体硅的介电常数是自由空间的介电常数与晶体硅的相对介电常数之积。

2) 空穴和电子的扩散长度。

3) 饱和电流密度 I_0 。

4) 大小为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的太阳电池的 pn 结电容。

8.2 证明过剩少数载流子随 x 按如下方程进行衰减

$$\Delta p_n(x) = \Delta p_n(0) e^{-x/L_p} \quad (8-50)$$

$$\Delta n_p(x) = \Delta n_p(0) e^{-x/L_n} \quad (8-51)$$

其中扩散长度定义为

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad (8-52)$$

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad (8-53)$$

8.3 以扩散长度为参数, 证明结电流为

$$I = q \left(\frac{D_n p_n}{L_n} + \frac{D_p n_p}{L_p} \right) (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (8-54)$$

8.4 室温条件下, 硅半导体中空穴迁移率为 $\mu_p = 480 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 其扩散系数 D_p 为多少?

提示: 利用爱因斯坦关系式。

第 9 章 半导体太阳电池

在固体材料中通过光直接产生电能的光伏效应，是英国科学家 William Grylls Adams 和他的学生 Richard Evers Day 在 1870 年通过硒发现的。几年后，美国纽约的 Charles Fritt 构建了第一个通过太阳光产生能量的光伏模型。然而，硒太阳电池的效率太低，小于 0.5%，这意味着不能产生足够的能量。

一个重要的突破是在 1950 年，由贝尔实验室的 Gerald Pearson、Darryl Chapin 和 Calvin Fuller 完成的。通过使用硅使太阳电池的效率达到 5.7%，这是硒太阳电池效率的十倍之多，见 1.4 节。太阳电池首次应用于太空。在 21 世纪早期，硅太阳电池的效率提高到大约 24%，这非常接近于理论极限 28%。

目前，半导体太阳电池占有大概 90% 的市场份额。尤其是，硅太阳电池占有超过太阳电池市场的 80%。薄膜电池，尤其是基于 CIGS（铜铟镓硒）和 CdTe-CdS，是市场占有率仅次于硅的太阳电池。第 10 章将要介绍的有机太阳电池是一种具有良好前景的新兴技术。

9.1 基本概念

太阳电池是一种将作为光子流的光转换为电能的固态装置。图 1-22b 给出了一种典型硅太阳电池的结构。其基座是一片轻掺杂硼的 p 型硅，只有不到 1mm 厚。由高浓度的掺杂磷产生厚度为不到 $1\mu\text{m}$ 的高掺杂的 n 型硅。由于 pn 结的内置电位，电子迁移到 n 型区域，产生与电化学电池相似的电能。

根据第 7 章中介绍的量子跃迁原理，作为光子流的辐射与半导体进行相互有两种方式，如图 9-1 所示。具有比半导体材料隙能量更大的光子或被吸收，或产生一个电子空穴对。一个电子空穴对可重组，并发出能量等于半导体的隙能。根据细节平衡原理（参见 7.3.3 节）。这两个过程的概率相等。该现象对于太阳电池的效率具有显著意义，见 9.2.3 节。

由于电子空穴对的势能与能量带宽值相等，因此最佳材料应在靠近太阳光谱中心处有一个能隙。另一个影响太阳能效率的因素是能隙的类型。取决于波矢量空间中价带顶部与导带底部之间的相对位置，半导体的能隙可为直接的或间接的，如图 9-2 所示。对于具有直接能隙的半导体，如 GaAs，CuInSe₂ 和 CdTe，光子可直接激发电子从价带到导带，且吸收系数很高，一般大于 $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ 。对于具有间接能隙的半导体，如 Ge 和 Si，价带的顶部与导带的底部在波矢量空间中不对齐，激发

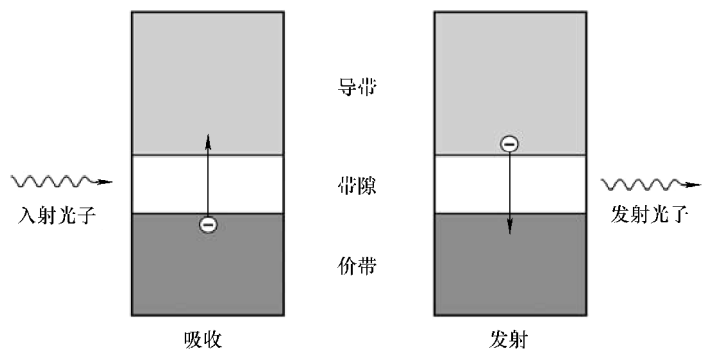


图 9-1 辐射与半导体的相互作用

(根据量子跃迁理论，若光子能量大于半导体材料的能隙能量，则该光子可被吸收以创建电子空穴对。同时，该电子空穴对也可通过复合发出能量大致等于半导体能隙的光子)

必须通过光子，换句话说，通过晶格振动。因此，吸收系数较低，一般小于 $1 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ ，且需要较厚的基板。图 9-3 给出太阳能电池常用半导体材料的吸收光谱。表 9-1 给出常用太阳能电池材料的特性。

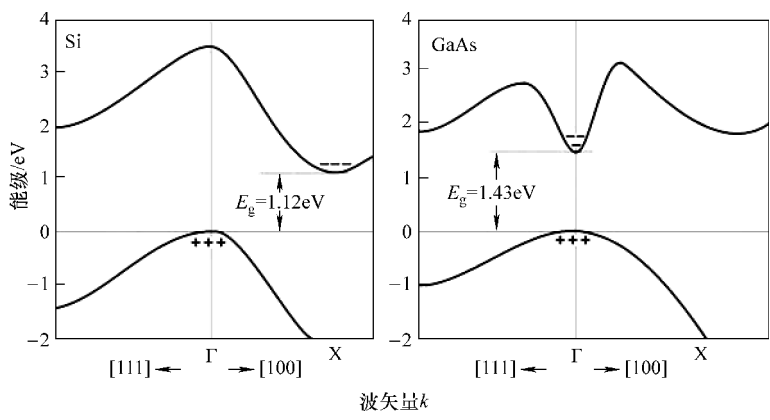


图 9-2 直接半导体和间接半导体

(根据波矢量空间中价带顶和导带底的相对位置不同，半导体能隙可为直接或间接。直接半导体比间接半导体的吸收系数更高。由图中可知，矽是间接半导体而 GaAs 是直接半导体)

表 9-1 常用太阳能电池材料的特性

材 料	Ge	CuInSe ₂	Si	GaAs	CdTe
类型	间接	直接	间接	直接	直接
能隙/eV	0.67	1.04	1.11	1.43	1.49
吸收边/ μm	1.85	1.19	1.12	0.87	0.83
吸收系数/ cm^{-1}	5.0×10^4	1.0×10^5	1.0×10^3	1.5×10^4	3.0×10^4

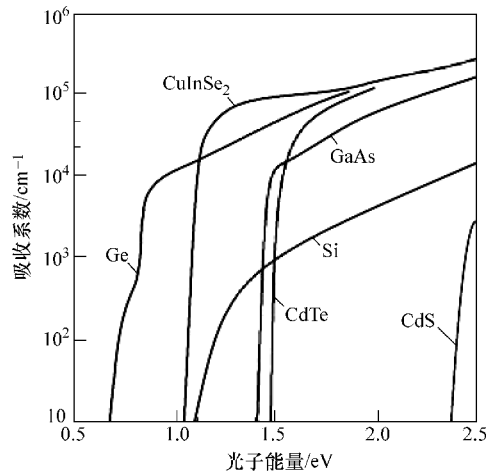


图 9-3 太阳能电池中常用半导体的吸收光谱

(太阳能电池中常用的半导体——硅是一种间接半导体，其吸收系数相对较低，一般为 10^3 cm^{-1} ，有效吸收需要厚度为 0.01 cm 。直接半导体（如 GaAs，CuInSe₂ 和 CdTe）的吸收系数范围是 $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ，几厘米的厚度就足以完全吸收）

9.1.1 电能产生

图 9-4 给出如何由太阳能电池产生电池的定量解释。如图 9-4a 所示，光子在 p

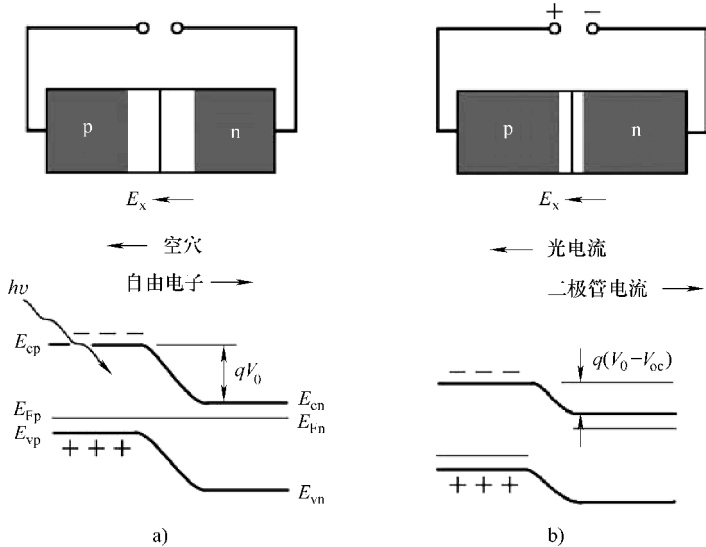


图 9-4 太阳能电池中空穴和电子的分离

a) 入射光子产生电子空穴对（在过渡区的内建电场朝向 p 型区。带负电荷的电子在电场作用下移动到 n 型区。将两端相连，从而产生电流。短路电流的大小由太阳辐射产生电子空穴对的比率决定 b) 如果将两端断开，电子聚集在 n 型区，由此在结电容两端产生电压（电压方向与二极管的正向偏置电压方向相同，即产生电荷电流的补偿电流。在平衡点，达到开路电压）

型区产生电子空穴对。由于朝向 p 型区的内置电场作用,电子漂移到 n 型区,而空穴仍在 p 型区。将图 9-4 中半导体的两端相连,几乎所有由光子产生的电子都将移动到 n 型区,从而形成电路。短路电流是由太阳光产生的电流。如图 9-4b 所示,如果两个区没有外部连接,电荷聚集在两个区产生结电容两端的电位。该电位为二极管的正向电压。过渡区的厚度减小,建立二极管正向电流。当二极管正向电流与光子产生的漂移电流相等,达到平衡。两端的电压为太阳电池在光照下的开路电压。

9.1.2 太阳电池方程

太阳电池可表示为与 pn 结并联的电流源,如图 9-5 所示。电流源是由入射太阳光产生的光电流,定义为式 (9-27),则二极管方程改写为

$$I = I_0 (e^{qV/k_B T} - 1) - I_{sc} \quad (9-1)$$

这是太阳电池的基本方程,形式上与二极管方程一致。然而,在式 (9-1) 中,当电压总为正时,电流总为负。这是由于二极管是一个耗能的无源器件。将太阳电池看做一个电池,电流方向反向。因此,太阳电池方程的最佳表示形式为

$$I = I_{sc} - I_0 (e^{qV/k_B T} - 1) \quad (9-2)$$

此处,电压和电流都总为正如图 9-5 所示。

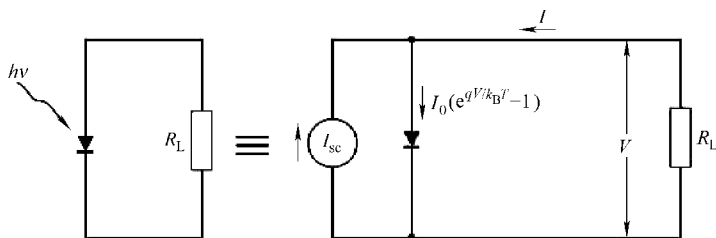


图 9-5 太阳电池的等效电路

(太阳电池可表示为一个电流源与一个 pn 结二极管并联。

电流源是由入射太阳光产生的光电流)

开路电压是指电流为零时的电压,由下列条件定义

$$I_0 (e^{qV/k_B T} - 1) = I_{sc} \quad (9-3)$$

因此有

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (9-4)$$

由于 I_{sc} 总是远大于 I_0 , 则式 (9-3) 可简化为

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (9-5)$$

9.1.3 最大功率和填充因子

太阳电池的输出功率由电压和电流的乘积决定,即 $P = IV$ 。正如 1.4.2 节中所

讨论的, 该功率总是小于短路电流 I_{sc} 和开路电压 V_{oc} 之积, 见图 1.25。在最佳阻抗匹配条件下, 太阳电池的额定功率为具有大量太阳光子的最大输出功率, 或 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。总体来说, 最大功率的条件是

$$dP = IdV + VdI = 0 \quad (9-6)$$

即

$$\frac{dI}{dV} = -\frac{I}{V} \quad (9-7)$$

根据太阳电池方程式 (9-2), 作为输出电压 V 函数的输出功率为

$$P = IV = [I_{sc} - I_0 (e^{qV/k_B T} - 1)]V \quad (9-8)$$

从图 1-25 可知, 最大功率的电压稍低于开路电压。引入偏置电压 v , 可得

$$V = V_{oc} - v \quad (9-9)$$

利用式 (9-5), 式 (9-8) 可简化为

$$P \approx I_{sc} (V_{oc} - v) [1 - e^{-qv/k_B T}] \quad (9-10)$$

对 P 对 v 求导, 则最大功率的条件为

$$e^{qv/k_B T} = 1 + \frac{qV_{oc}}{k_B T} \quad (9-11)$$

在此利用式 (9-5), 则式 (9-10) 可写为

$$e^{qv/k_B T} = 1 + \ln \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (9-12)$$

由于 $I_{sc} \gg I_0$, 可得

$$v = \frac{k_B T}{q} \ln \ln \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (9-13)$$

因此, 最大功率的电压为

$$V_{mp} = V_{oc} - v = V_{oc} \left(1 - \frac{\ln \ln (I_{sc}/I_0)}{\ln (I_{sc}/I_0)} \right) \quad (9-14)$$

以及最大功率的电流为

$$I_{mp} = I_{sc} (1 - e^{-qv/k_B T}) = I_{sc} \left(1 - \frac{1}{\ln (I_{sc}/I_0)} \right) \quad (9-15)$$

经过整理, 最大功率为

$$P_{mp} = I_{mp} V_{mp} = V_{oc} I_{sc} \left(1 - \frac{1 + \ln \ln (I_{sc}/I_0)}{\ln (I_{sc}/I_0)} \right) \quad (9-16)$$

填充因子 η_f^\ominus 定义为

⊖ 文献中, 常用 FF 表示填充因子。为了与 Shockley 和 Queisser 处理太阳电池效率的因子保持符号一致, 此处用 η_f 。

$$\eta_f = \frac{I_{mp} V_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (9-17)$$

也就是

$$\eta_f = 1 - \frac{1 + \ln \ln(I_{sc}/I_0)}{\ln(I_{sc}/I_0)} \quad (9-18)$$

一般来说, $\eta_f = 0.8 \sim 0.85$ 。

9.2 Shockley-Queisser 极限

1961 年, William Shockley 和 Hans Queisser 对 pn 结太阳电池进行了全面分析, 根据细致平衡原理^[77], 得到单结光伏电池效率的上限。其效率定义为匹配负载上的功率与太阳能的入射功率之比, 涉及三个参数, 即太阳温度 T_\odot 、电池温度 T_c 和半导体的能隙 E_g 。实际上, 效率仅取决于两个温度之比, 即

$$x_s = \frac{E_g}{k_B T_\odot} \quad (9-19)$$

$$x_c = \frac{E_g}{k_B T_c} \quad (9-20)$$

通常, $k_B T_\odot = 0.5 \text{ eV}$, $k_B T_c = 0.025 \text{ eV}$, E_g 在 $1 \sim 2 \text{ eV}$ 的数量级。因此, 通常 $x_s = 2 \sim 4$, $x_c = 40 \sim 80$ 。

Shockley 和 Queisser 是基于如下假设进行分析:

- 1) 一个单 pn 结;
- 2) 由每个入射光子激发一个电子空穴对;
- 3) 电子空穴对能量大于能隙的部分作为热量释放;
- 4) 非强光照射。

上述假设非常满足大多数普通太阳电池, 极限值也经过试验验证, 除非明显去掉一个或多个假设, 如在强光下或采用串联太阳电池。在这些情况下, Shockley-Queisser 理论的论断仍然有效。

9.2.1 效率上限

Shockley 和 Queisser 最先考虑能隙效应^[77]。假设太阳辐射与黑体辐射温度 T_\odot 成正比, 功率频谱 (见式 (2-96)) 为

$$u(\varepsilon, T_\odot) d\varepsilon = \frac{2\pi q^4}{c^2 h^3} \frac{\varepsilon^3}{\exp(\varepsilon/k_B T_\odot) - 1} d\varepsilon \quad (9-21)$$

式 (9-21) 表示太阳表面的辐射功率密度。在地球上, 频谱功率密度将被式 (2-103) 定义的因子 f 所稀释

$$f = \left(\frac{r_\odot}{A_\odot} \right)^2 = \frac{(6.96 \times 10^8)^2}{(1.5 \times 10^{11})^2} = 2.15 \times 10^{-5} \quad (9-22)$$

Shockley 和 Queisser 通过假设半导体对光子能量小于 E_g 的吸收率为零，而大于 E_g 则吸收率为 1，来估计电子空穴对的功率和入射辐射功率之比。这种简化也用于估计由此产生的电子空穴对的组合辐射之比，见 9.2.3 节。对于 $\varepsilon > E_g$ 的光子，电子空穴对的能量很快热化为 E_g ，如图 9-6 所示。将式 (9-21) 中的一个变量 ε 用 E_g 替代，则产生电子空穴对的功率为

$$P_{ep} = \frac{2\pi q^4 E_g f}{c^2 h^3} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/k_B T_{\odot}) - 1} = \frac{2\pi q^4 f (k_B T_{\odot})^4}{c^2 h^3} x_s \int_{x_s}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (9-23)$$

与此同时，入射辐射功率为

$$P_s = \frac{2\pi q^4 f}{c^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/k_B T_{\odot}) - 1} = \frac{2\pi q^4 f (k_B T_{\odot})^4}{c^2 h^3} \frac{f \pi^4}{15} \quad (9-24)$$

作为无量纲变量 x_s 函数的效率为

$$\eta_u(x_s) = \frac{P_{ep}}{P_s} = \frac{15}{\pi^4} x_s \int_{x_s}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \quad (9-25)$$

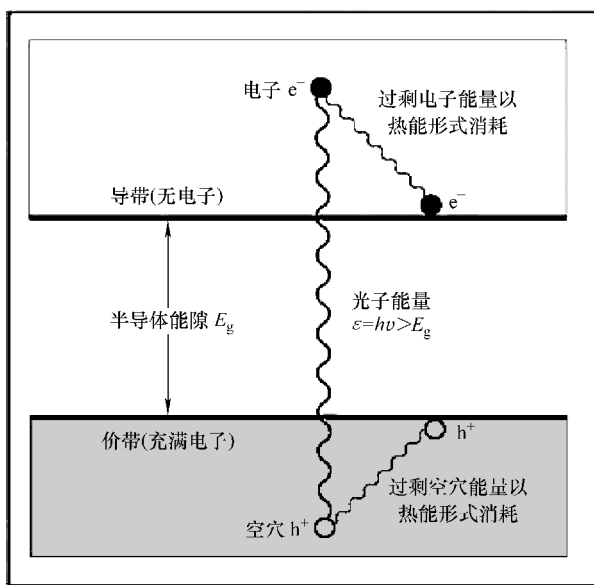


图 9-6 电子空穴对的产生过程

(光子能量大于半导体的能隙，则可激发电子从价带到导带。超过能隙的电子空穴对能量会迅速以电子热能释放。转化为电能的有效光子能量等于能隙)

可利用简单的数值积分程序或习题 9.1 中的快速收敛扩张对式 (9-25) 中的积分进行估算。结果如图 9-7 所示。结果的定性解释如下：如果能隙很小，则光子吸收范围较大，然而光子的大部分能量都以热量释放（见图 9-6）；对于较大的能隙，光谱吸收范围减小，因此，在某处应有一个最大值。最大效率的位置和值可利

用数值程序得到, 结果为

$$E_{\text{gmax}} = 2.2k_{\text{B}}T_{\odot}, \eta_{\text{umax}} = 0.44 \quad (9-26)$$

取 $T_{\odot} = 5800\text{K}$, $k_{\text{B}}T_{\odot} \approx 0.5\text{eV}$, 则最佳能隙为 1.1eV 。Shockley 和 Queisser 称之为效率上限。

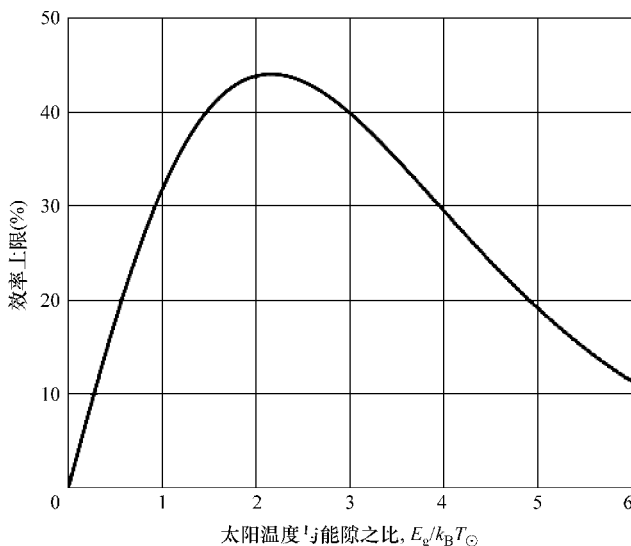


图 9-7 太阳电池的效率上限

(只有能量大于能隙的光子可被吸收, 超过能隙的过剩电子空穴对能量以电子热能形式消耗, 由此造成太阳电池的效率上限。 $E_g = 2.2k_{\text{B}}T_{\odot}$ 时最大效率为 0.44。对于 $T_{\odot} = 5800\text{K}$, $k_{\text{B}}T_{\odot} \approx 0.5\text{eV}$ 时, 最佳能隙为 1.1eV)

9.2.2 载流子复合时间的影响

最终效率决定了太阳电池的最大开路电压。如果太阳电池接收到的太阳辐射功率为 P_{s} , 则由太阳辐射产生的电子空穴对的功率为 $\eta_{\text{u}}P_{\text{s}}$ 。这对应于太阳电池的最大短路电流, 即

$$I_{\text{sc}} = \frac{q}{E_{\text{g}}} \eta_{\text{u}} P_{\text{s}} \quad (9-27)$$

太阳电池两端的开路电压由二极管方程式 (9-4) 决定。对比式 (9-4) 和式 (9-27), 可得额定功率定义为短路电流和开路电压之积, 即

$$P_{\text{no}} = I_{\text{sc}} V_{\text{oc}} = \frac{\eta_{\text{u}}(x_{\text{s}})}{x_{\text{c}}} \ln\left(\frac{I_{\text{sc}}}{I_0} - 1\right) P_{\text{s}} \quad (9-28)$$

显然, pn 结的反向饱和电流 I_0 为限制因素, 取决于式 (8-48), 即

$$I_0 = qn_{\text{i}}^2 \left(\frac{1}{N_{\text{A}}} \sqrt{\frac{D_{\text{n}}}{\tau_{\text{n}}}} + \frac{1}{N_{\text{D}}} \sqrt{\frac{D_{\text{p}}}{\tau_{\text{p}}}} \right) \quad (9-29)$$

式 (9-29) 中的反向饱和电流可由半导体的实际数据进行估计。一般情况如下。反向饱和电流越大, 则开路电压越小。由式 (9-29) 可知, 决定因子是复合时间 τ_n 和 τ_p 。一旦吸收光子后产生电子空穴对, 该电子空穴对就试图通过产生辐射或向晶格释放能量来进行重组。Shockley 和 Queisser 找到了一个有关基于细致平衡原理进行电子空穴对辐射重组的基本限制。

9.2.3 细致平衡处理

在稳态下, 太阳电池中的电子空穴对经历两个主要过程: 太阳辐射以速率 F_s 产生电子空穴对的过程和不同重组过程。产生速率 F_s 的计算是通过假设太阳光谱密度为温度 T_\odot 下的黑体辐射, 但根据式 (9-22) 中定义的阳光与地球之间的距离因子 $f = 2.15 \times 10^{-5}$ 而减弱。在与太阳光垂直表面上单位时间和单位面积内所产生的电子空穴对个数可由电子空穴对功率表示为

$$F_s = \frac{P_{cp}}{E_g} = \frac{2\pi q^4 f}{c^2 h^3} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/k_B T_\odot) - 1} \quad (9-30)$$

影响重组的很多因素, 如缺陷或表面, 都可减少或避免。但是, 辐射重组 F_r 是设置有关太阳电池效率基本限制的一个过程。为计算电子空穴对的辐射重组速率, Shockley 和 Queisser 在电池温度 T_c (一般为 300K) 且无太阳光的环境下考虑太阳电池平衡。细致平衡原理要求产生速率必须与重组速率相等。该原理 (表现为基尔霍夫定律) 表明在任何波长下的发射率与吸收率相等。关于 Shockley 和 Queisser 的简化模型^[77], 若光子能量大于半导体的能隙, 则发射率为 1, 否则为零 (见图 9-8)。辐射电子空穴重组速率可通过对式 (9-30) 的积分进行计算, 但环境温度为 T_c 。

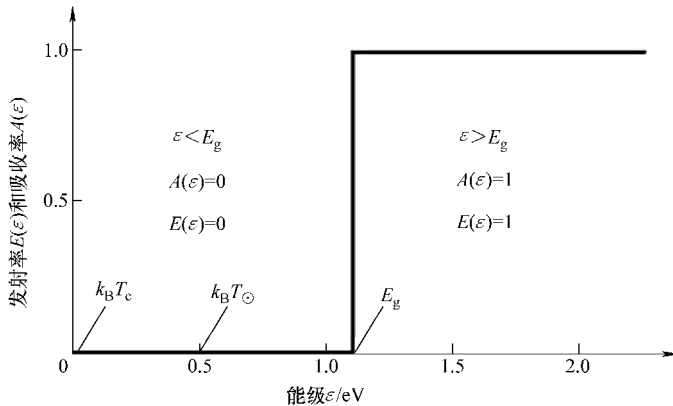


图 9-8 半导体的简化光学模型

(为评价辐射复合的作用, Shockley 和 Queisser 采用一个半导体的简化光学模型。对于能量大于半导体能隙的光子, 其吸收率为 1, 因此发射率也为 1, 否则发射率为 0)

$$F_{c0} = \frac{2\pi q^4}{c^2 h^3} \int_{E_g}^{\infty} \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{\exp(\varepsilon/k_B T_c) - 1} \quad (9-31)$$

通常, 式 (9-20) 中的参数 x_c 等于 $E_g/k_B T_c \approx 40 \sim 80$, 则式 (9-31) 中积分分母中的 1 可忽略。得到更准确的结果为

$$F_{c0} = \frac{2\pi q^4 (k_B T_c)^3}{c^2 h^3} \int_{x_c}^{\infty} x^2 e^{-x} dx = \frac{2\pi q^4 (k_B T_c)^3}{c^2 h^3} e^{-x_c} [x_c^2 + 2x_c + 2] \quad (9-32)$$

当半导体处于平衡时, 上述结果有效。在太阳光下, 产生过剩少数载流子。如果太阳电池由 p 型半导体制成, 在外部电压 V 下, 根据式 (8-34), 电子浓度从平衡值 n_{p0} 变为

$$n_p = n_{p0} \exp\left(\frac{qV}{k_B T_c}\right) \quad (9-33)$$

由此, 辐射重组速率降低为

$$F_c(V) = F_{c0} \exp\left(\frac{qV}{k_B T_c}\right) \quad (9-34)$$

在稳态下, 电子空穴对产生速率必须与辐射重组速率加上由于外部电路抽取电流所造成的电子消耗速率相等。

$$F_s = F_c(V) + \frac{I}{q} \quad (9-35)$$

直接将外部电源两端之间短路, 则电压 V 为零, 短路电流为

$$I_{sc} = q(F_s - F_{c0}) \quad (9-36)$$

利用式 (9-34), 外部负载上的电流 I 为

$$I = I_{sc} + qF_{c0} [1 - e^{qV/k_B T_c}] \quad (9-37)$$

定义反向饱和电流 I_0 为

$$I_0 = qF_{c0} \quad (9-38)$$

则式 (9-37) 变为

$$I = I_{sc} + I_0 [1 - e^{qV/k_B T_c}] \quad (9-39)$$

设 $I=0$, 可得开路电压

$$V_{oc} = \frac{k_B T_c}{q} \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_0} - 1\right) \quad (9-40)$$

由于 $F_s > F_{c0}$, 式 (9-40) 可简化为

$$V_{oc} = \frac{k_B T_c}{q} \ln\left(\frac{F_s}{F_{c0}} - 1\right) \quad (9-41)$$

9.2.4 额定效率

Shockley 和 Queisser 定义额定效率为

$$\eta_n = \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_s} \quad (9-42)$$

根据式 (9-41)、式 (9-27) 和式 (9-20)，经过简化可得

$$\eta_u = \eta_u \eta_d \quad (9-43)$$

此处最终效率 η_u 由式 (9-25) 定义，细致平衡效率 η_d 定义为

$$\eta_d = \frac{qV_{oc}}{E_g} = \frac{1}{x_c} \ln \left(\frac{F_s}{F_{c0}} - 1 \right) \quad (9-44)$$

根据式 (9-30) 和式 (9-31)，可得

$$\frac{F_s}{F_{c0}} = \frac{f\left(\frac{x_c}{x_s}\right) \int_{x_s}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}}{e^{-x_c} [x_c^2 + 2x_c + 2]} \quad (9-45)$$

如式 (9-44) 所示，细致平衡效率 η_d 是开路电压和半导体能隙电压之比的基本上限。取决于太阳电池的温度。如果太阳电池的温度很低， $x_c \rightarrow \infty$ ，则细致平衡效率变为

$$\eta_d \rightarrow \frac{1}{x_c} \ln(Ce^{x_c}) \rightarrow \frac{x_c + \ln C}{x_c} \rightarrow 1 \quad (9-46)$$

由于表达式 C 变化远小于指数。因此，太阳温度很低时，如果除了辐射重组以外，没有其他重组机制，则开路电压达到能隙能量电压，额定效率也达到最终效率。

式 (9-38) 中的反向饱和电流是观测反向饱和电流的绝对极限。除了辐射重组，还有其他类型的重组过程，增大反向饱和电流，从而减少太阳电池效率，见 9.3 节。

9.2.5 Shockley-Queisser 效率极限

在匹配阻抗负载下，太阳电池的输出功率可达到最大。如 9.1.3 节所述，最大功率通过 η_i 因子与额定功率相关。

$$\eta_{SQ} = \eta_u \eta_d \eta_i \approx \eta_u \eta_d \left[1 - \frac{1 + \ln \ln(I_{sc}/I_0)}{\ln(I_{sc}/I_0)} \right] \quad (9-47)$$

$T_{\odot} = 5800K$, $T_c = 300K$ 下的细致平衡效率极限，以及最终效率和额定效率如图 9-9 所示。图中横坐标为半导体的能隙，单位为电子伏特，并给出几种重要太阳电池材料的值。最终效率由激发电子的吸收边和热化确定。额定效率总是低于最终效率，是电子和空穴辐射重组的结果。若以最大功率驱动外部负载，辐射重组进一步增大，而效率进一步降低。

在参考文献 [77] 中，Shockley 和 Queisser 还介绍了几种影响效率极限的因素，如太阳电池的两边可辐射，而只有一边可接收太阳光，太阳电池的非黑体行为，非辐射电子空穴对重组过程，太阳常数和 AM1.5 太阳能辐射之间的误差等。

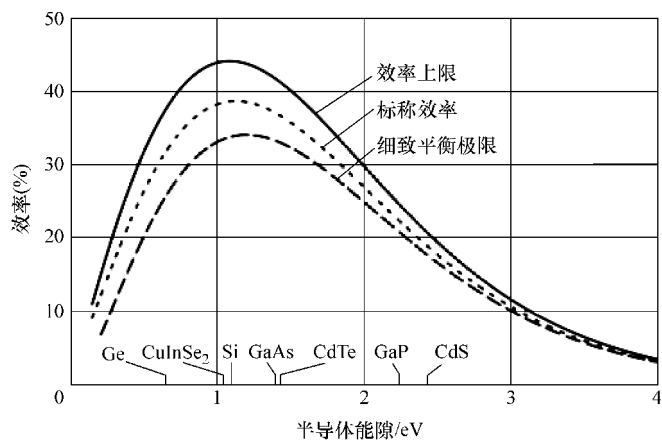


图 9-9 太阳电池的效率极限

(效率极限由细致平衡所决定。太阳辐射近似于 5800K 时的黑体辐射。太阳电池及其外界环境的温度设为 300K。横坐标为半导体的能隙 (单位为电子伏特), 且标出几种常用太阳电池材料的值。效率上限取决于吸收表面和激发电子的热化。低于效率上限的标称效率是电子和空穴辐射复合的结果。在最大功率下驱动外部负载, 辐射复合进一步增大, 导致效率下降。效率的细致平衡极限是 Shockley-Queisser 给出的基本极限条件)

效率将会进一步降低几个百分点。

9.2.6 AM1.5 辐射的效率极限

Shockley 和 Queisser 假设太阳辐射是一个黑体辐射^[77]。实际上地球接收到的太阳辐射光谱会被水蒸气, 二氧化碳等散射和吸收, 因此, 光谱将与黑体辐射不同, 见 5.2 节。实际太阳辐射光谱的效率极限与黑体辐射有什么不同?

通过 Shockley 和 Queisser 的同样方法可解决该问题。不用黑体辐射光谱, 而用测量的太阳辐射, 标准 AM1.5 光谱 (见本书插图 1) 计算式 (9-25) 和式 (9-45) 中的积分。在中远红外和紫外光区域, 吸收和散射非常强, 而可见光基本保持不变。光子能量低于半导体能隙的红外辐射不参与电子空穴对的产生, 紫外光子将在热化过程中损失更多的能量, 与总辐射功率相比, 效率稍高一些。由于积分作用, 吸收峰值和波底将比较平滑。因此, 最终结果与黑体辐射近似定性相同。从而, 黑体近似是适合且有用的。AM1.5 太阳辐射下的太阳电池的效率极限如图 9-10 所示。

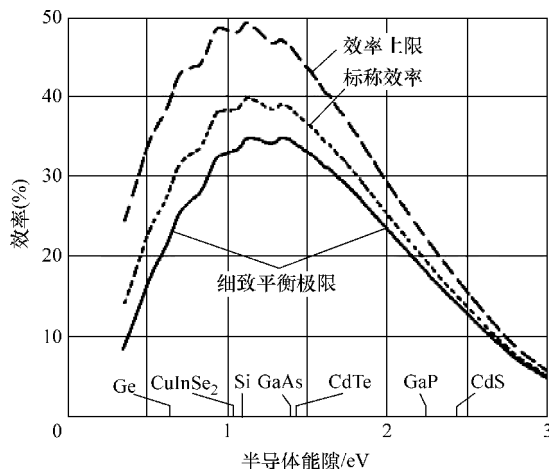


图 9-10 AM1.5 太阳辐射下太阳能电池的效率极限

(效率极限由 AM1.5 太阳辐射下的细致平衡所决定。横坐标为半导体的能隙 (单位为电子伏特), 且在坐标上给出几种重要太阳能材料的值。与图 9-9 类似, 图中给出效率上限, 标称效率和 Shockley-Queisser 所给出的基本限制条件中的细致平衡极限效率)

9.3 无辐射复合过程

Shockley-Queisser 极限仅基于电子空穴对辐射重组的热力学。还有几种其他的重组机制和因素可以限制太阳能电池的效率。其中某些因素是固有的, 其他的是可通过设计和制造来消除和避免的。

如 9.2.2 节中所述, 对太阳能电池效率最严重的限制因素是电子和空穴的重组速率。根据太阳能电池的基本方程 (式 9-5), 开路电压可由下式确定

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_0} \quad (9-48)$$

暗电流 I_0 由式 (8-48) 确定。太阳能电池总是由较厚的轻掺杂基底和较薄的高掺杂薄膜制成的。如典型的硅太阳能电池是由 pn 结做成的。因此, 两项中只有一个起主导作用。由此, 式 (8-48) 可简化为

$$I_0 = \frac{qn_i^2}{N} \sqrt{\frac{D}{\tau}} \quad (9-49)$$

开路电压为

$$V_{oc} = \text{const} + \frac{k_B T}{2q} \ln \tau \quad (9-50)$$

显然, 复合时间 τ 越长, 开路电压 V_{oc} 越大, 效率也就越高。

如果具有多种重组过程，则速率相加，复合时间的倒数相加，即

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \cdots + \frac{1}{\tau_n} \quad (9-51)$$

每个增加的复合过程都会减少总复合时间，从而使得效率降低。

非辐射复合过程的不同类型已在 Jacques I. Pankove 写的书第 7 章中详细讨论^[65]。对太阳电池效率的影响在 Martin A. Green 著作^[34]的第 3 章中以及后续的论文^[35,83]中讨论。

9.3.1 俄歇复合

如 9.2.3 节中所述，创建电子空穴对后，自由电子和自由空穴都快速将过剩能量转移到作为声子的晶格，并停留在带边。电子空穴对可重组，释放一个光子。另一种过程——俄歇过程，是将能量 E_g 转移到导带边附近的自由电子 E_c （见图 9-11a）或价带边附近的自由空穴 E_v （见图 9-11b），然后激发电子快速释放过剩能量到作为声子的晶格。

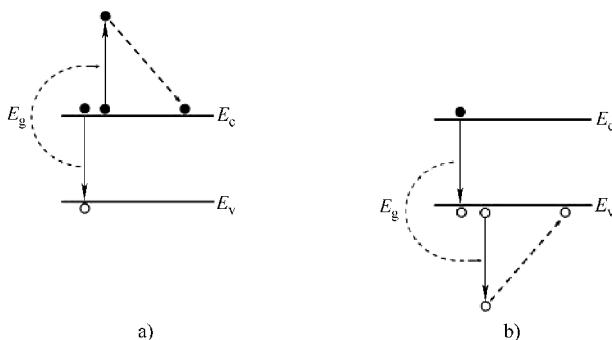


图 9-11 俄歇复合过程

（电子空穴对复合且转移能量 E_g 到导带顶的自由电子 E_c 或价带底的空穴 E_v 中。激发的电子和空穴迅速以光子形式释放过剩能量到栅格）

显然，俄歇复合是一种不能通过优化设计消除的本征过程。详细的计算和实验表明，对于高质量的晶体硅，这是除辐射重组之外的主导复合过程，这将进一步降低理论效率，即 Shockley-Queisser 极限的 32% 到 28%^[35,83]。

9.3.2 陷阱态复合

正如 8.1.3 节中所述，半导体中的杂质产生了能隙中的状态。对于两步复合过程，能隙状态是有效中间介质，如图 9-12a 所示。显然，杂质浓度越高，能隙状态越多，从而使得电子空穴对的生命周期更短。总体来说，优先选择高纯度半导体材料。

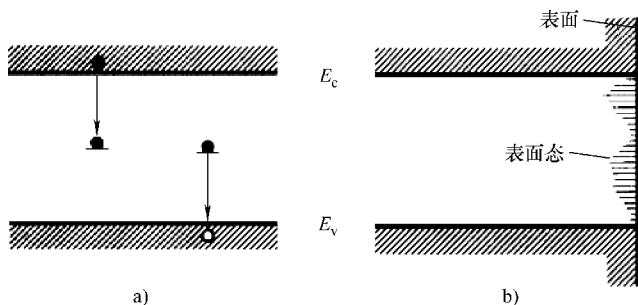


图 9-12 两步复合过程

(电子空穴对复合且转移能量 E_g 到导带顶的自由电子 E_c 或价带底的空穴 E_v 中。激发的电子和空穴迅速以光子形式释放过剩能量到栅格)

9.3.3 表面态复合

半导体材料的表面可表征缺陷的高浓度或表面态。每个表面态都可称为两步复合的介质，如图 9-12b 所示。一种有效减少或消除表面态的实验是被动。对于硅，典型方法是通过氧化建立 Si-SiO₂ 界面，或通过附着在铝薄膜而建立 Si-Al₂O₃ 界面。SiO₂ 和 Al₂O₃ 都是绝缘体，从而阻止在表面形成直接金属导体。在顶面和背面，只有一小部分区域可连接。这将在 9.5.2 节中进行讨论。

9.4 抗反射涂层

如 2.2.3 节中所述，由于所有半导体都有较高的反射指数，根据 Fresnel 公式，在半导体与空气交界处的反射损耗是很显著的。

解决方法是采用 20 世纪早期发明的抗反射涂层，这已应用于减少眼镜、摄像头、望远镜和显微镜的反射损失。抗反射涂层的概念如图 9-13 所示。没有抗反射涂层，在反射指数分别为 n_1 和 n_2 的两种介质交界处的发射系数由 Fresnel 公式决定，即

$$\mathfrak{R} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (9-52)$$

如对于硅，此处 $n = 3.8$ ， $\mathfrak{R} = 0.34$ ，这是很高的。如果在交界处涂有厚度为介质波长 $1/4$ 的薄膜，则两个反射光波具有 180° 相位差。如果两个反射光波的强度相同，可完全抵消。抵消条件为

$$\left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \left(\frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \right)^2 \quad (9-53)$$

当且仅当 $n_1/n_2 = n_2/n_3$ 时才会发生，或

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3} \quad (9-54)$$

换句话说,当薄膜的反射指数为空气反射指数和主要介质反射指数的中值时,可完全消除反射。显而易见,只对单波长有效。如图 9-13c 所示,通过多层涂层,可得到两个或多个反射最小值,几乎零反射的波长范围也将扩大。

基于干涉的上述论断比较直观但不准确。在薄膜内部可发生多次反射。简单的干涉论断对多层抗反射涂层无效。标准的处理方法是下节所介绍的基于矩阵的方法。

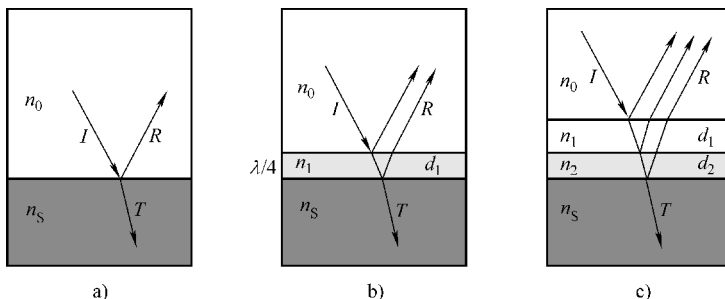


图 9-13 抗反射涂层

a) 在两个电介质交界处,反射系数由菲涅尔公式计算 b) 在交界处涂有一层电介质薄膜,其折射率等于空气指数与该介质的几何平均值,薄膜厚度等于该介质波长的 $1/4$,则反射可忽略不计。但只对 1 个波长有效 c) 采用多个涂层,零反射的波长范围将扩大。

9.4.1 矩阵法

分层介质中光学的一般处理是由 Born、Wolf^[13] 和 Macleod^[57] 提出的。在这些书中,讨论了最普遍的情况,数学公式相当复杂。在此仅介绍垂直入射情况下的简单处理。对于太阳能电池上的抗反射涂层,它代表了物理本质,且从数学角度上可看做透明。对于高级读者,这可作为理解更复杂情况的一个桥梁。

考虑具有 s 个薄膜的抗反射涂层,其反射指数和厚度为 n_j 和 d_j ,如图 9-14 所示。考虑角频率为 ω 的一极的电磁波(见图 2-3)。对于真空,由于 $E_x = cB_y$ (见式 (2-26)),可将其合并为一个二维矢量,即

$$F(z) = \begin{pmatrix} F_1(z) \\ F_2(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x(z) \\ cB_y(z) \end{pmatrix} \quad (9-55)$$

由于在两层边界处, E_x 和 B_y 都连续,在两个边界处, F_1 和 F_2 也都连续。在第 j 个薄膜,根据式 (2-41) ~ 式 (2-44), $F_1(z)$ 和 $F_2(z)$ 的 Maxwell 方程为

$$\frac{dF_1(z)}{dz} = ik_0 F_2(z) \quad (9-56)$$

$$\frac{dF_2(z)}{dz} = in_j^2 k_0 F_1(z) \quad (9-57)$$

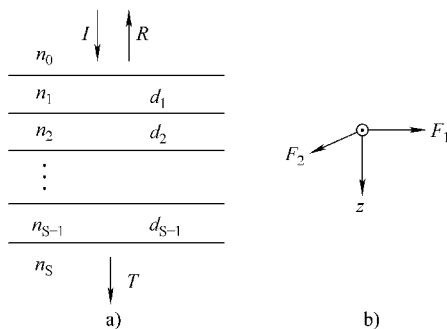


图 9-14 抗反射涂层的矩阵法

(对于抗反射涂层的每一层, 麦克斯韦方程在连续介质上都有效, 其作用可由一个 2×2 矩阵表示) a) 入射光, 反射光和透射光均可由一个二维矢量表征 b) 电场矢量和 z 方向。

式中, $k_0 = \omega/c$ 作为真空中电磁波的波矢量。 $F_1(z)$ 和 $F_2(z)$ 都满足下列二阶微分方程:

$$\frac{d^2 F_1(z)}{dz^2} + n_j^2 k_0^2 F_1(z) = 0 \quad (9-58)$$

$$\frac{d^2 F_2(z)}{dz^2} + n_j^2 k_0^2 F_2(z) = 0 \quad (9-59)$$

还有两个简单的验证方法: 正向行波

$$\mathbf{F}(z) = \begin{pmatrix} 1 \\ n_j \end{pmatrix} F_0 e^{in_j k_0 z} \quad (9-60)$$

和反向行波

$$\mathbf{F}(z) = \begin{pmatrix} 1 \\ -n_j \end{pmatrix} F_0 e^{-in_j k_0 z} \quad (9-61)$$

总体, 整个场是两种波的线性组合。为得到多层膜系统的一般解, 对于在 $z=0$ 时具有边界条件 $F_1(z)$ 和 $F_2(z)$ 的式 (9-56) 和式 (9-57) 容易得到该解为

$$F_1(z) = F_1(0) \cos k_0 n_j z + \frac{i}{n_j} F_2(0) \sin k_0 n_j z \quad (9-62)$$

$$F_2(z) = in_j F_1(0) \sin k_0 n_j z + F_2(0) \cos k_0 n_j z \quad (9-63)$$

为方便起见, 式 (9-62) 和式 (9-63) 可写为矩阵形式

$$\begin{pmatrix} F_1(z) \\ F_2(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos k_0 n_j z & \frac{i}{n_j} \sin k_0 n_j z \\ in_j \sin k_0 n_j z & \cos k_0 n_j z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_1(0) \\ F_2(0) \end{pmatrix} \quad (9-64)$$

引入一个 2×2 矩阵

$$M_j(z) = \begin{pmatrix} \cos k_0 n_j z & \frac{i}{n_j} \sin k_0 n_j z \\ in_j \sin k_0 n_j z & \cos k_0 n_j z \end{pmatrix} \quad (9-65)$$

则式 (9-64) 可写为

$$\mathbf{F}(z) = M_j(z) \mathbf{F}(0) \quad (9-66)$$

矩阵形式具有一些特殊特性。通过直接的算术运算, 易于证明

$$M_j(z_1 + z_2) = M_j(z_1) M_j(z_2) \quad (9-67)$$

即

$$\mathbf{F}(z_1 + z_2) = M_j(z_1 + z_2) \mathbf{F}(0) \quad (9-68)$$

通过逆矩阵

$$M_j^{-1}(z) = \begin{pmatrix} \cosh k_0 n_j z & -\frac{i}{n_j} \sinh k_0 n_j z \\ -i n_j \sinh k_0 n_j z & \cosh k_0 n_j z \end{pmatrix} \quad (9-69)$$

可直接证明 $M_j(z) M_j^{-1}(z) = M_j^{-1}(z) M_j(z) = 1$, 由此可建立反方程

$$\mathbf{F}(0) = M_j^{-1}(z) \mathbf{F}(z) \quad (9-70)$$

由于在边界处, E 和 B 的 x 分量和 y 分量都是连续的, 对于厚度为 d_j 的一系列薄膜有

$$\mathbf{F}(d) = M_{s-1}(d_{s-1}) M_{s-2}(d_{s-2}) \cdots M_2(d_2) M_1(d_1) \mathbf{F}(0) \quad (9-71)$$

式中, d 是抗反射薄膜的总厚度, 通常采用反向表示。

$$\mathbf{F}(0) = M_1^{-1}(d_1) M_2^{-1}(d_2) \cdots M_{s-2}^{-1}(d_{s-2}) M_{s-1}^{-1}(d_{s-1}) \mathbf{F}(d) \quad (9-72)$$

接下来, 将针对单层抗反射 (SLAR) 涂层和双层抗反射 (DLAR) 涂层进行处理。

9.4.2 单层抗反射涂层

SLAR 涂层的反射率可由矩阵方法很容易地求解。由于半导体侧只有透射光, 从透射光的电场矢量开始计算

$$\mathbf{F}(0) = M_1^{-1}(d_1) \mathbf{F}(d) \quad (9-73)$$

由于只关心入射光强度和反射光强度之比, 光波的绝对值和相位并不重要。根据式 (9-60), 透射光可由下式表示

$$\mathbf{F}(d) = \begin{pmatrix} 1 \\ n_s \end{pmatrix} \quad (9-74)$$

式中, n_s 是基底的反射指数。电场矢量 $\mathbf{F}(0)$ 是入射光和反射光的混合。可由投影矩阵进行分离

$$P = \begin{pmatrix} n_0 & -1 \\ n_0 & 1 \end{pmatrix} \quad (9-75)$$

实际上, 式 (9-60) 和式 (9-61) 都位于 $z=0$, 即

$$P \mathbf{F}(0) = P \left[\begin{pmatrix} 1 \\ n_0 \end{pmatrix} I + \begin{pmatrix} 1 \\ -n_0 \end{pmatrix} R \right] = 2n_0 \begin{pmatrix} R \\ I \end{pmatrix} \quad (9-76)$$

由于只关心 R 和 I 之比, 因子 $2n_0$ 没有作用。将式 (9-69) 和式 (9.73) ~ 式 (9-75) 相结合可得

$$R = (n_0 - n_s) \cos \delta_1 - i \left(n_1 - \frac{n_0 n_s}{n_1} \right) \sin \delta_1 \quad (9-77)$$

$$I = (n_0 + n_s) \cos \delta_1 - i \left(n_1 + \frac{n_0 n_s}{n_1} \right) \sin \delta_1 \quad (9-78)$$

式中, δ_1 为薄膜的相移,

$$\delta_1 = n_1 k_0 d_1 \quad (9-79)$$

由此反射率为

$$\Re = \left| \frac{R}{I} \right|^2 = \frac{n_1^2 (n_0 - n_s)^2 \cos^2 \delta_1 + (n_1^2 - n_0 n_s)^2 \sin^2 \delta_1}{n_1^2 (n_0 + n_s)^2 \cos^2 \delta_1 + (n_1^2 + n_0 n_s)^2 \sin^2 \delta_1} \quad (9-80)$$

两种特殊情况没有任何意义。如果涂层的厚度是介质波长的 $1/4$, 即 $\delta_1 = \pi/2$, 则

$$\Re = \left(\frac{n_1^2 - n_0 n_s}{n_1^2 + n_0 n_s} \right)^2 \quad (9-81)$$

当 $n_1^2 = n_0 n_s$, 反射率为零。这也验证了式 (9-54) 所得出的初始干扰参数的结果。

如果涂层厚度是介质波长的 $1/2$, 即 $\delta_1 = \pi$, 则有

$$\Re = \left(\frac{n_0 - n_s}{n_0 + n_s} \right)^2 \quad (9-82)$$

这与 Fresnel 公式一致, 似乎抗反射涂层没有存在。单层抗反射涂层材料的选择如图 9-15 所示。

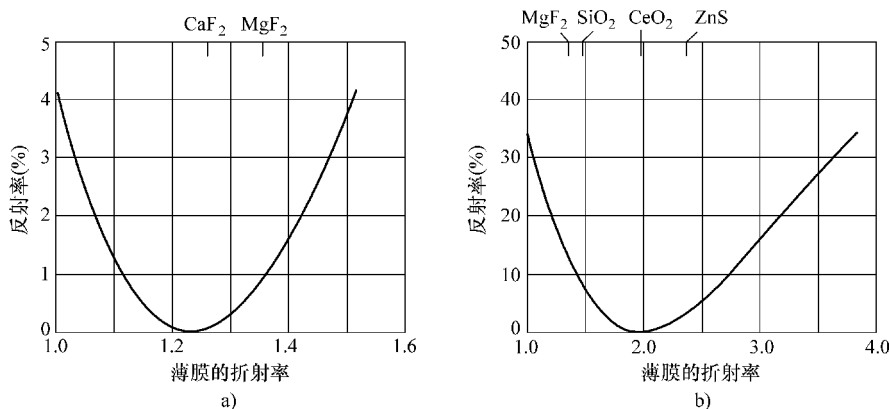


图 9-15 单层抗反射涂层材料的选择

(SLAR 涂层的最小反射率由材料的折射率决定, 见式 (9-81)。图中给出两种情况。对于玻璃, 氟化钙和氟化镁是最佳选择; 对于硅, 氧化铈是最佳选择)

a) 玻璃 b) 硅

9.4.3 双层抗反射涂层

上述处理过程也可扩展到双层抗反射 (DLAR) 涂层。数学推导只是计算量问题。反射率的一般结果为

$$\mathfrak{R} = \frac{R_1^2 + R_2^2}{I_1^2 + I_2^2} \quad (9-83)$$

式中

$$R_1 = (n_0 - n_s) \cos \delta_1 \cos \delta_2 - \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} - \frac{n_s n_1}{n_2} \right) \sin \delta_1 \sin \delta_2 \quad (9-84)$$

$$R_2 = \left(\frac{n_0 n_s}{n_2} - n_2 \right) \cos \delta_1 \sin \delta_2 + \left(\frac{n_0 n_s}{n_1} - n_1 \right) \sin \delta_1 \cos \delta_2 \quad (9-85)$$

$$I_1 = (n_0 + n_s) \cos \delta_1 \cos \delta_2 - \left(\frac{n_0 n_2}{n_1} + \frac{n_s n_1}{n_2} \right) \sin \delta_1 \sin \delta_2 \quad (9-86)$$

$$I_2 = \left(\frac{n_0 n_s}{n_2} + n_2 \right) \cos \delta_1 \sin \delta_2 + \left(\frac{n_0 n_s}{n_1} + n_1 \right) \sin \delta_1 \cos \delta_2 \quad (9-87)$$

第 j 个薄膜的相移给定为

$$\delta_j = n_j k_0 d_j \quad (9-88)$$

一种特殊情况, 如果两个薄膜的厚度都为 $1/4$ 波长, 即 $\delta_1 = \delta_2 = \pi/2$, 则所有余弦项都为零, 而所有正弦项都为 1, 可得

$$\mathfrak{R} = \left| \frac{R}{I} \right|^2 = \left(\frac{n_0 n_2^2 - n_s n_1^2}{n_0 n_2^2 + n_s n_1^2} \right)^2 \quad (9-89)$$

零反射率的条件为

$$n_0 n_2^2 = n_s n_1^2 \quad (9-90)$$

因此, 扩大了材料选择范围。

多层抗反射涂层的主要优点是波长范围宽。如上节所述, 即使选择最好的材料, 对于 SLAR 涂层, 完全反射抵消也只针对某一波长才发生。对于 DLAR 涂层, 则可对于两个不同波长都发生。这可通过反射率 \mathfrak{R} 的表达式看出。如果满足式 (9-87), 当 $\cos \delta_1$ 和 $\cos \delta_2$ 在两个不同波长下为零, 则对于这两个波长, 也没有反射。图 9-16 给出了在制造中的两种情况。虚线曲线为硅上涂有 80nm 厚的 CeO_2 的 SLAR 薄膜的反射率。实线曲线为在基底为硅且涂有 101nm 厚的 ZnS 薄膜和 56nm 厚的 MgF_2 薄膜的 DLAR 涂层的反射率, 这提供了两个最小反射波长。低反射率的波长范围增大很多^[91]。

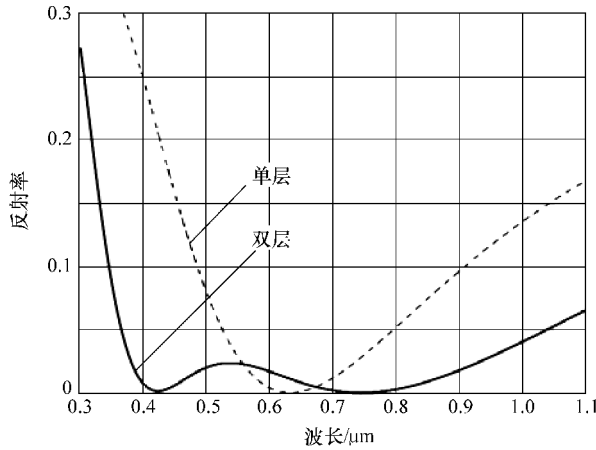


图 9-16 抗反射涂层的波长范围

(单层抗反射涂层具有最小反射波长。图中给出硅基板上 80nm 厚的 CeO_2 SLAR 薄膜的反射率。DLAR 具有两个最小反射波长。图中给出硅基板上 101nm 厚的 ZnS 薄膜和 56nm 厚的 MgF_2 薄膜的反射率。低反射率的波长范围极大增加)

9.5 晶体硅太阳电池

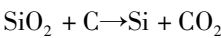
第一种实用的太阳电池是采用晶体硅，于 1954 年发明。目前，晶体硅太阳电池仍然占有 80% ~90% 的市场份额。该材料具有以下优点：

- 1) 硅占地球地壳的 27%，是仅次于氧的最丰富的元素。
- 2) 对于太阳光谱，硅的能隙最佳。
- 3) 从化学角度，硅很稳定。
- 4) 硅无毒。
- 5) 由于微电子工业的发展，超纯硅的产量和工艺都发展迅速。

6) 经过 50 多年的研究和发展，硅太阳电池的效率从研究样品的 24.7%，已接近其理论极值。考虑到成本降低的限制，大规模生产的模块已达到 20% 的效率。

9.5.1 纯硅的生产

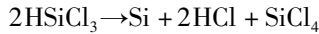
制造硅的原材料——二氧化硅，是地球上最丰富的矿物，包括石英、玉石、白沙以及各种非晶体形式。硅生产的第一步是用碳来分解二氧化硅，来得到冶金级硅，其反应如下：



由此可提高硅的纯度，一般可达到 98%。在太阳电池应用中，需要至少纯度为 99.9999% 的硅，称为太阳级硅。然而，许多工艺过程可产生杂质级小于 10^{-9} 的

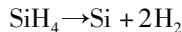
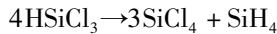
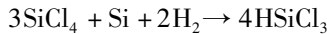
硅，这可用于高效率的太阳电池。

制造硅常用的有两种工艺。在西门子工艺过程中，高纯度的硅棒置于 1150℃ 下的三氯氢硅。三氯氢硅气体分解，在硅棒上沉降有额外的硅，由此增大硅棒。其反应式为



通过这种方式或相似工艺产生的硅称为多晶硅。其副产品四氯化硅，不能重用而成为废物。该工艺过程的能耗也是相当大的。

2006 年，挪威的可再生能源公司（REC）发布利用硅烷基于流化床技术建造工厂，将四氯化硅作为原料来制造硅。其反应式如下



提纯过程发生在硅烷阶段（ SiH_4 ）。根据 REC 公司的报告，这种新工艺的能耗比西门子工艺要显著减少。另外，在挪威利用几乎免费的水电，REC 公司期望降低太阳能级硅的成本，达到 1kg 低于 20 美元。

太阳电池生产，纯硅可经过两个过程。对于单晶硅太阳电池，采用切克劳斯基工艺或浮区提纯工艺来生产单晶硅锭，纯硅也可在炉中熔炼来生产多晶硅。

9.5.2 太阳电池设计和处理

自从硅太阳电池于 1954 年发明以来，太阳电池的效率逐步提高。近年来，实验室样品的单晶硅太阳电池的效率为 25%，这已达到其理论极限值，见插图 5。

有多种硅太阳电池设计方法。在此介绍澳大利亚新南威尔士大学的设计方法，即钝化发射极，背面局部扩散（PERL）的太阳电池（见图 9-17）。在标准全局太阳光谱下，其效率可达 24.7%，参见参考文献 [91] 和 [36]。

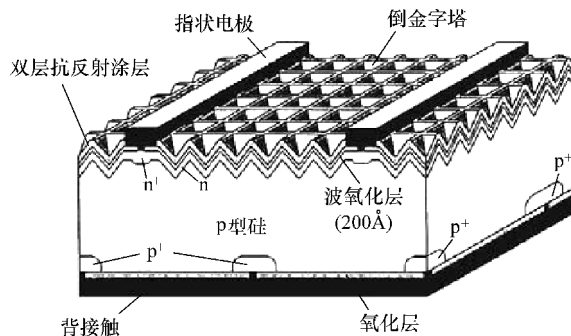


图 9-17 典型的高效率硅太阳电池

（较厚硅晶片的前端具有纹理可捕获光线，并在此应用双层抗反射涂层。背部通过硅氧化的钝化处理以减少表面复合。通过高掺杂 p+ 区使得背接触。参见参考文献 [91]。）

PERL 太阳电池的设计如图 9-17 所示。另外利用相当厚的晶圆（370 或 400 μm ）的高质量单晶硅，具有增大效率的几个特征。

1. 钝化和金属接触

为减少表面复合，晶圆的两侧都用一层二氧化硅进行钝化。由于 SiO_2 是绝缘体，金属接触必须由薄膜中的小孔实现。局部扩散硼到背面接触区域，通过抑制这些区域中的少数载流子浓度，从而使得有效复合率减小。利用 BBr_3 的掺杂过程作为源掺杂。接触电阻也将显著减小。在前端，利用液态 PBr_3 作为掺杂载流子，从而形成大量的磷掺杂。前端金属接触的宽度也将减小。

2. 有纹理的前表面

前表面具有纹理，成为倒金字塔形的两维阵列，所以进入基底的光子可由纹理顶面捕获。

3. 双层抗反射涂层

如 9.4 节所述，DLAR 涂层可显著提高总效率。一个 ZnS 和 MgF_2 的 DLAR 涂层可蒸发到太阳电池上。

9.5.3 模块组装

单个硅太阳电池十分脆弱，易受破坏。在所有应用中，硅太阳电池都是有框的，并进行保护成为太阳能模块。图 9-18 给出一个典型太阳能模块的截面。要制造这种模块，需要一块低铁玻璃窗，两片乙烯-醋酸乙烯（EVA）膜（通常 0.5mm 厚），一个矩形阵列的太阳电池，一个背面板，聚酯薄膜或金属片，在加热压机中压在一起。EVA 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右会软化，然后与太阳电池和其他元件紧紧粘合在一起。最后，玻璃模块由保护垫片固定在金属框中。

单晶硅太阳能模块和多晶硅太阳能模块通过肉眼可区分开来。图 9-19 给出两种类型的太阳能模块。图 9-19a 是单晶硅太阳能模块。太阳电池从圆柱形单晶切割成八角状。图 9-19b 是多晶硅太阳能模块，由方锭切割而成。

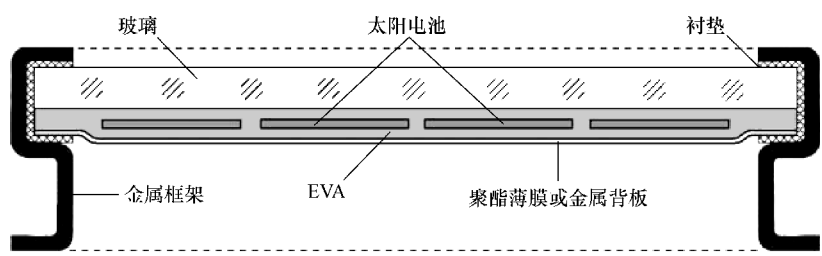


图 9-18 典型太阳能模块的横截面

（一个完整的太阳能模块由一块低铁玻璃，两块 EVA 膜，一组太阳电池和一个背板组成。这些元件都通过热压粘合在一起）

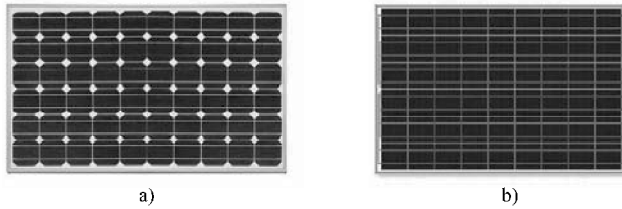


图 9-19 单晶硅太阳能模块和多晶硅太阳能模块

a) 单晶硅太阳能电池由圆柱形单晶硅切割而成（为节省材料和空间，太阳电池都切割成八角片。由于切割角，总会有一些浪费的空间） b) 多晶硅太阳能电池由矩形硅切割而成（太阳电池为正方形，而没有空间浪费）

9.6 薄膜太阳电池

硅作为太阳电池材料有许多优点。然而，它也有一个缺点。根据 9.1 节中所述，硅是间接半导体。其带边附近的吸收系数很低。因此，需要很厚的基底。从单晶硅或多晶硅切割而成晶圆，保持合理吸收率以及机械强度所需的最小厚度为 0.1 ~ 0.2mm，材料和机械加工的成本很高。直接半导体的吸收系数比硅的要高一到两个数量级，见图 9-3。对于这些材料，厚度为几个微米就足够了。另外能隙附近接近 1eV 的吸收系数较高，还有许多其他因素决定制造一个太阳电池的可行性。目前，除了硅，只有两种材料可大量生产，即碲化镉 CdTe 和铜铟镓硒 CuInGeSe_2 ，通常称为 CIGS。然而，这些材料的成本仍很高。尽管非晶硅薄膜太阳电池的效率相对较低，但大批量生产用于效率要求不是很高的应用场合，见表 1-6。

9.6.1 CdTe 太阳电池

由于 CdTe 具有较高的吸收系数，并且易于制成 p 型材料，因此 CdTe 是目前最常用的薄膜太阳电池材料^[16,19,69]。它的另一个优点是它与 CdS 兼容性很好，对于宽能隙半导体，易于产生 n 型薄膜。由于 CdS 的吸收边是 2.4eV，则对大部分太阳辐射都是透明的。 CdTe 太阳电池的典型结构如图 9-20 所示。从图中可看出，太阳电池是在两块玻璃之间。太阳电池用一个 5 μm 的 CdTe 膜制成，并用一个 100nm 的 CdS 薄膜覆盖，从而形成一个 pn 结。朝向阳光的一侧是 TCO 膜，使得辐射进入而作为导体。背面侧是金属膜用于电子接触。为机械保护，增加一个 0.5mm 的 EVA 膜。 CdTe 太阳电池的最佳效率为 16.5%，期望可达到 20%。

经常谈到的一个问题是镉的毒性。根据最近研究，由于镉的用量非常少，并且用玻璃封装，因此对环境的影响可忽略不计。

CdTe 太阳电池的最大制造商是 First Solar 公司，其总部在美国亚利桑那的 Tempe。自从 2002 年以来，First Solar 公司已成为世界上太阳电池的最大制造商。仅在 2011 年后期被尚德超过。2009 年 9 月，First Solar 公司与中国签署协议，在内

蒙古的鄂尔多斯修建一个 2GW 的太阳能电厂。这是目前在建的最大太阳能电厂。

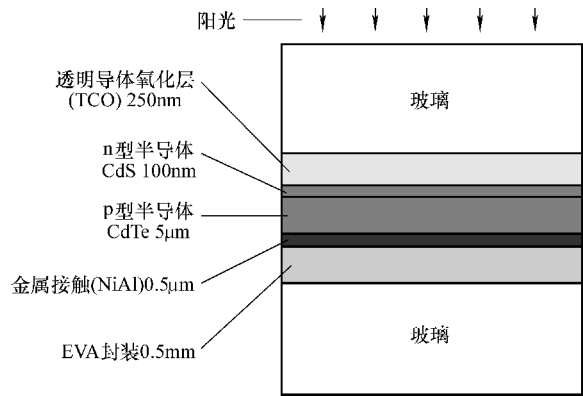


图 9-20 CdTe 薄膜太阳电池的典型结构

(由 CdTe 和 CdS 组成的 pn 结位于两块玻璃板之间，参见参考文献 [16]、[19] 和 [69])

9.6.2 CIGS 太阳电池

CuInSe₂/CdS 系统是 1974 年发明的，最初是作为光伏光探测器^[87]。1975 年，用该材料制成的太阳电池可与当时的硅太阳电池的效率相媲美^[76]。2000 年，与多晶硅太阳电池相比，CIGS 薄膜太阳电池的效率可达到 19.9%^[19,69,78]，见插图 5。正如 9.3 节中所述，CuInSe₂ 的能隙非常接近于最佳值，但其吸收系数大约比硅的高 100 倍。因此，即使半导体薄膜只有 2μm，但超过 90% 的近红外光和可见光都可被吸收。

CIGS 太阳电池的典型结构如图 9-21 所示。与 CdTe 太阳电池相似，用一个 50nm 的 n 型 CdS 薄膜来形成 pn 结。另外，由于所用镉的用量很少，并且位于两块玻璃板之间，因此对环境的影响可忽略不计。

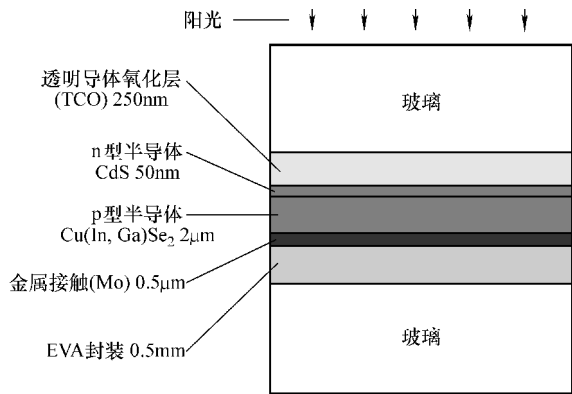


图 9-21 CIGS 薄膜太阳电池的典型结构

(Cu(In, Ga)Se₂ 和 CdS 的 pn 结位于两块玻璃板之间。参见参考文献 [19]、[69]、[76]、[78] 和 [87])

CIGS 太阳电池用通过湿式工艺生产，而无需真空。因此，制造成本较低。CIGS 太阳电池的另一个优点是可实现相同结构的互连，类似于集成电路，因此可做成高电压单太阳电池（如 12V），且无需外部连接。图 9-22 为一个实验的 5V CIGS 太阳电池，在一个玻璃夹板内由 10 个独立的 CIGS 太阳电池组成，相邻太阳电池之间的边界明显。

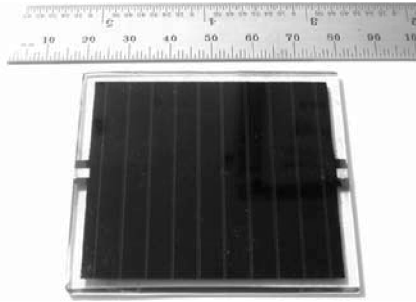


图 9-22 CIGS 太阳电池集成电路

（由 10 块单独 CIGS 电池构成的实验太阳电池。每块 CIGS 太阳电池的标称电压为 0.5V。将这 10 块 CIGS 电池内部串联，可形成 5V 的太阳电池。由于集成连接，因此该电池紧凑且坚固。图片由作者拍摄）

9.6.3 非晶硅薄膜太阳电池

在 CdTe 和 CIGS 薄膜太阳电池中，某些关键材料的成本较高，尤其是碲和铟。虽然硅薄膜太阳电池的效率较低，但已大批量生产很多年。对于效率不是很关键的应用场合，如手持式计算器和沙漠中的实用规模的太阳能领域，硅薄膜太阳电池具有优势。尤其是硅薄膜太阳电池可在柔性基底上制造。

硅的一个主要缺点是其吸收系数低。但是，通过氢大量掺杂非晶硅，最大为 10%，则其吸收系数可达到 10^5 cm^{-1} ，能隙也从 1.1eV 提高到 1.75eV，与 CdTe 相似。在一些文献中，该材料经常缩写为 a-Si:H^[19]。由于高缺陷密度，复合速率也高。实验最好的 a-Si:H 太阳电池的效率大约为 10%，对于大规模生产的太阳电池，则大约为 5%。

9.7 叠层太阳电池

如 9.2.1 节中所述，在整个太阳光谱中，光子能量稍大于半导体材料的能隙时，可得到最大效率。对于光子能量小于能隙，半导体是透明的，没有能量转换。对于光子能量远大于能隙时，电子空穴对的能量快速释放到能隙。能隙上的剩余光子能量则损耗掉。因此，将两个或多个太阳电池相叠加，效率可远大于 Shockley-

Queisser 极限。

图 9-23 给出三结叠层电池的示意图。最上层的电池是由 GaInP 制成，能隙为 1.9eV。光子能量大于 1.9eV 将会产生具有能量大约为 1.9eV 的电子空穴对。若光子能量小于 1.9eV，则 GaInP 层是透明的。中间层电池是由 GaInAs 制成，能隙为 1.35eV，将吸收能量为 1.35 ~ 1.9eV 之间的光子，并产生能量大约为 1.35eV 的电子空穴对。GaInAs 薄膜对于能量小于 1.35eV 的光子是透明的。这些光子进入 Ge 层，能隙为 0.67eV。若光子能量大于 0.67eV 而小于 1.35eV，则在最底层电池中产生电子空穴对。电流连续，但电压相加。因此，对于光谱范围较广的太阳辐射，叠层太阳电池可产生比单电池更多的功率，由此经常会超过 Shockley-Queisser 极限。近年来，Spectrolab 公司的小组已验证叠层太阳电池的效率可超过 40%，参见参考文献 [43]。

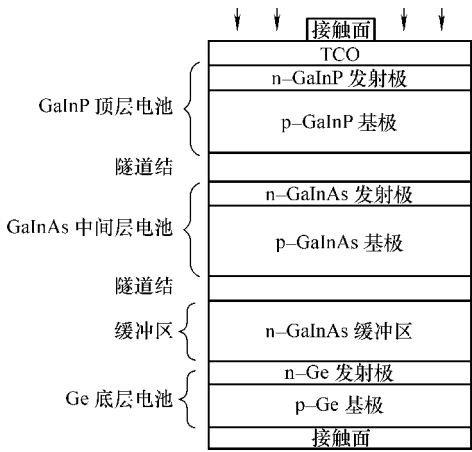


图 9-23 三结叠层太阳电池

(通过 TCO (Transparent Conducting Oxide) 层，太阳光首先照射到最顶层电池。最顶层电池的半导体材料具有较大能隙，如 GaInP，能隙为 1.9eV。对于能量小于 1.9eV 的光子完全透明。而能量大于 1.9eV 的光子将产生能量大约为 1.9eV 的电子空穴对。GaInAs 制成的中间层电池的能隙为 1.35eV。能量处于 1.35eV 与 1.9eV 之间的光子将产生能量大约为 1.35eV 的电子空穴对。底层电池是由 Ge 制成，能隙为 0.67eV。对于能量大于 0.67eV 小于 1.35eV 的光子，将产生能量大约为 0.67eV 的电子空穴对。电压相加可产生比单个电池更多的功率，从而通常都会超过 Shockley-Queisser 效率上限)

叠层太阳电池中的大多数材料都很昂贵。叠层太阳电池的主要应用是集中的太阳辐射。通过将太阳辐射聚光 100 次或更多，多结叠层太阳电池的工作原理如图 9-24 所示。使太阳电池面积低于没有聚光时面积的 1%。从经济角度上，它可能比晶体硅太阳电池要好。

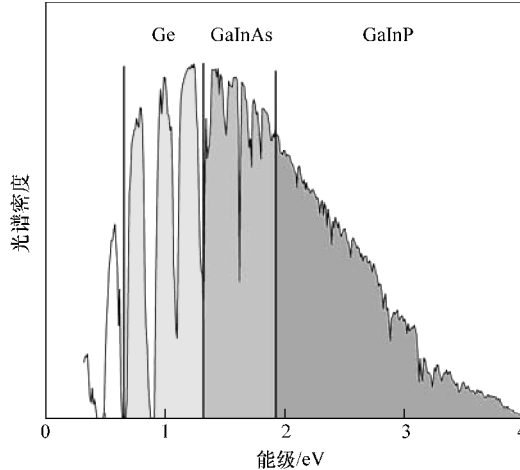


图 9-24 多结叠层太阳电池的工作原理

(太阳光谱可分为三部分。每部分均产生相应电压。叠层太阳电池可看做三个太阳电池串联组成的蓄电池。电压相叠加可产生比单个电池更多的功率，从而会超过 Shockley-Queisser 效率上限)

习 题

9.1 Shockley-Queisser 效率上限可通过对式 (9-25) 中分母扩展进行计算

$$\eta_u(x_s) = \frac{15}{\pi^4} x_s \int_{x_s}^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{15}{\pi^4} x_s \sum_{n=1}^{\infty} \int_{x_s}^{\infty} e^{-nx} x^2 dx \quad (9-91)$$

试证明

$$\eta_u(x_s) = \frac{15}{\pi^4} x_s \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx_s} \left[\frac{x_s^2}{n} + \frac{2x_s}{n^2} + \frac{2}{n^3} \right] \quad (9-92)$$

9.2 如果保持太阳电池的温度为室内温度，太阳光浓度增大 100 倍对太阳电池的效率有何影响？对于黑体辐射，试评估对硅太阳电池性能的提高。

提示：用一个如式 (9-45) 中 $100f$ 来代替常用地理因子 $f = 2.15 \times 10^{-5}$ 。

9.3 表 9-1 已给出可见光光谱中心处，太阳能常用材料的吸收系数。为达到总吸收率为 95%，太阳电池需要多厚？

9.4 典型的太阳电池是由大小为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的单晶硅制成的。反向饱和电流为 $I_0 = 3.7 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ 。对于 $V = 0 \text{ V}$, 0.05 V , 0.1 V , \dots , 0.55 V , 0.6 V ，试计算室温环境下太阳电池的正向电流。

9.5 对于典型硅太阳电池， p 区的受体浓度为 $N_A = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ， n 区的供电子浓度为 $N_D = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。假设内建电位为 0.5 V ，试计算大小为 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 的太阳电池中 pn 结的结电容（自由空间的介电常数为 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$ ，硅的相对介电常数为 $\epsilon_r = 11.8$ ）

提示：供电子浓度很高，因此 n 区的厚度可忽略不计。只需计算受体浓度。硅的介电常数为自由空间的介电常数与硅的相对介电常数之积。

9.6 对于折射率为 n 的玻璃与空气之间的界面，给定每个界面的透射率为

$$\tau = \frac{4n}{(1+n)^2} \quad (9-93)$$

若 $n=1$, $\tau=1$ ，试验证该关系式有效。

9.7 如果太阳能装置由折射率为 n 的 N 块玻璃片覆盖，证明整个玻璃防护罩的透射率为

$$\tau = \frac{(4n)^{2N}}{(1+n)^{4N}} \quad (9-94)$$

9.8 对于大小为 100cm^2 的一个太阳电池，其反偏暗电流为 $2 \times 10^{-9}\text{A}$ ，在一个太阳强度 ($1\text{kW}/\text{m}^2$) 下短路电流为 3.5A 。试问在室温下，开路电压为多大？最佳负载阻抗 ($V_{\text{mp}}/I_{\text{mp}}$) 为多少？最大功率输出为多少？

9.9 一个典型硅太阳电池具有如下参数：硅半导体的能隙为 1.1eV ，p 型半导体材料的受体浓度为 $N_A = 1 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ ，空穴扩散系数为 $D_p = 40\text{cm}^2/\text{s}$ ，寿命为 $\tau_p = 5\mu\text{s}$ 。n 型半导体材料的供电子浓度为 $N_D = 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ，自由电子扩散系数为 $D_n = 40\text{cm}^2/\text{s}$ ，寿命为 $\tau_n = 5\mu\text{s}$ 。硅半导体中本征载流子浓度为 $n_i = 1.5 \times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ 。

对于大小为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的太阳电池，试计算：

- 1) 反向饱和电流 I_0 ；
- 2) 一个太阳辐射强度下的短路电流；
- 3) 室温下的开路电压。

第 10 章 太阳能电化学

在前面的章节中，介绍了半导体太阳电池，是从太阳光子产生电子-空穴对，并将其中的能量转化为电能。太阳能电化学则不同，太阳光子使得分子从基态到激发态，存储在激发态分子中的能量转化为电能或永久性的化学能。太阳能光化学最重要的实例是光合作用，即将太阳能转化为存储于有机物质中的化学能，如葡萄糖。

10.1 光合作用的物理学

目前，人类社会的大多数能量都来自有机物的光合作用。食物或传统燃料（如木材，草料，植物油和动物油等）中的能量都直接或间接来源于光合作用。化石燃料是古代生物的遗体，同样也是光合作用的存储结果。作为地球上所有生物的能量来源，光合作用是经过至少 10 亿年以上自然选择的过程。对光合作用的研究有助于建立高效的太阳能采集系统。光合作用的更多详细资料，请参见 Blankenship^[11] 和 Voet^[86] 的著作。

光合作用无疑是地球上最重要的化学反应。如 9 次诺贝尔化学奖都授予从事光合作用相关研究的科学家就是最佳证明，即

1915 年，Richard Martin Wilstaetter，叶绿素提纯与结构，类胡萝卜素，花青素；

1930 年，Hans Fischer，氯化血红素合成，叶绿素化学；

1937 年，Paul Karrer，类胡萝卜素结构，黄素，维生素 B₂；

1938 年，Richard Kuhn，类胡萝卜素，维生素；

1961 年，Melvin Calvin，二氧化碳同化；

1965 年，Robert Burns Woodward，维生素 B₁₂、叶绿素和其他天然产品的全合成；

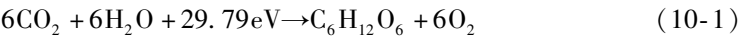
1978 年，Peter Mitchell，氧化和光合磷酸化的化学渗透理论；

1988 年，Hartmut Michel，Robert Huber 和 Johannes Deisenhofer，细菌光合反应中心的 x 射线结构；

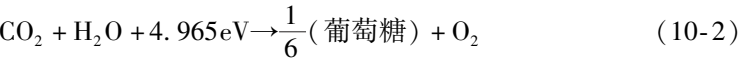
1992 年，Rudolph Marcus，电子转移理论及其在初级光合作用电荷分离中的应用；

1997 年，Paul D. Boyer 和 John E. Walker，三磷酸腺苷（ATP）合成下酶机制的阐述。

光合作用的一般化学反应方程是从二氧化碳、水和太阳辐射能量中产生葡萄糖或果糖 ($C_6H_{12}O_6$) 的过程。



为理解其基本过程，反应方程式 (10-1) 通常写为



由于太阳光的光子能量一般为 $1 \sim 3eV$ ，因此上述过程必然是一个多光子过程。

10.1.1 叶绿素

尽管自然界有多种不同类型的光合过程，但只有极少数的光合过程经过自然选择得以维系地球上的生命。光合作用依赖于叶绿素，即植物中的绿色素。叶绿素一词来自于两个希腊词汇——cholos (绿色) 和 phyllon (叶子)。

植物和藻类中最常见的叶绿素是叶绿素 a，其化学结构如图 10-1 所示。它是一个每侧大约 $1nm$ 的平面正方形分子。分子中心的一个 Mg 原子与四个氮原子相连。每个氮原子都是吡咯环的一部分。在外部节点附加有基团 (如 CH_3 , C_2H_5 等)。各种叶绿素的基本结构大致相同，但在外部节点具有不同的基团。

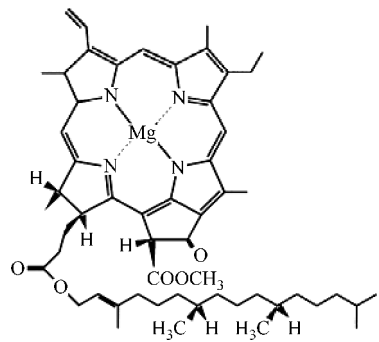


图 10-1 叶绿素

(最常见叶绿素 a 的化学结构。在分子中心是一个 Mg 原子。每个氮原子都是吡咯环的一部分。一个烃链通过氧基连接。在外部，键合不同基团)

叶绿素 a 的吸收光谱及其解释如图 10-2 所示。图中具有三组吸收峰值，峰值中心分别为 $662nm$ (红)、 $578nm$ (黄)、 $430nm$ (蓝)。而对绿光吸收最少，导致其具有绿色特征。叶绿素 a 的能量示意图如图 10-2b 所示。除了最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低占据分子轨道 (LUMO) 之外，还具有分别低于 HOMO 和高于 LUMO 的两个额外能级，用于解释在可见光范围内的吸收光谱。 $660nm$ 附近的红光的吸收峰值对应从 HOMO 到 LUMO 的跃迁。 $570nm$ 附近的黄光的吸收峰值对应从低于 HOMO 的能级到 LUMO 的跃迁。 $430nm$ 附近的紫光的吸收峰值对应从低于

HOMO 的能级到高于 LUMO 的能级的跃迁。在很短时间内，所有这些激发都释放在 LUMO 的分子状态，大约高于基态 1.88eV。

叶绿素分子激发后，其存储能量转移到一个能量存储分子，即三磷酸腺苷 (ATP)。然后，ATP 驱动将二氧化碳和水合成为糖的过程。

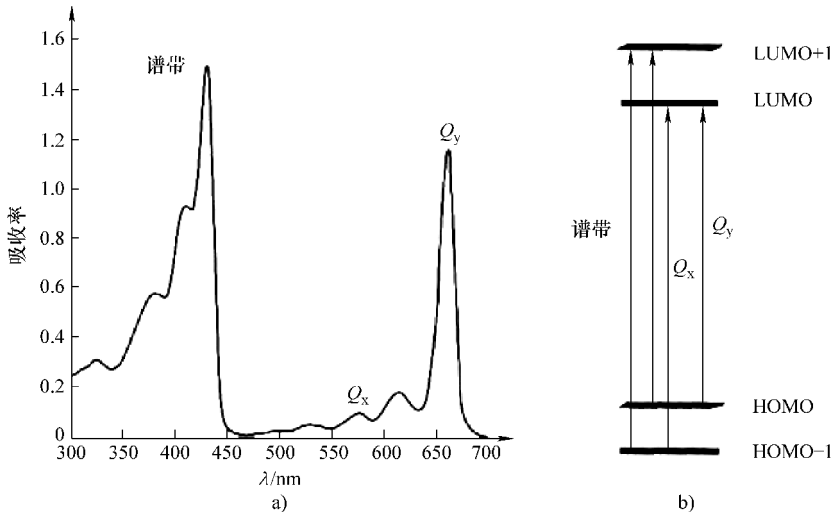
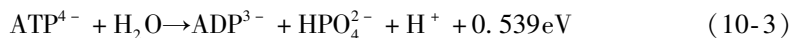


图 10-2 叶绿素 a 的吸收光谱

a) 叶绿素 a 的吸收峰值位于近紫外光范围内的红光、黄光和蓝光处。对绿光完全透明，因此具有绿色特性 b) 叶绿素的能级示意图 (660nm 附近红光的吸收峰值对应于从 HOMO 到 LUMO 的跃迁。570nm 附近黄光的吸收峰值对应于从比 HOMO 低一级到 LUMO 的跃迁。430nm 附近紫光的吸收峰值对应于从低于 HOMO 的能级到高于 LUMO 的能级的跃迁。在很短时间内，所有激发都在一个 LUMO 内释放到分子态，大约比基态大 1.88eV)

10.1.2 ATP：生物界的通用储能单元

ATP 及其相关分子二磷酸腺苷 (ADP) 的结构如图 10-3 所示。两者都包含一个称为腺嘌呤的氮基，一个称为核糖的五碳糖和两个或三个磷酸基 [腺嘌呤也是构成 DNA (基因代码材料) 结构的四个氮基之一]。这些分子是生物系统中的通用充电电池。ATP 是充电后的状态，而 ADP 是放电后的状态。获得能量将一个磷酸基与 ADP 结合从而形成 ATP，释放能量从 ATP 释放一个磷酸基而还原为 ADP。



1929 年从肌肉组织中分离出了 ADP 分子和 ATP 分子。1940 年，Fritz Lipmann (1953 年获得诺贝尔医学奖) 提出 ATP 是细胞中的通用能量流。例如，当人体做有氧运动时，血液中的氧气将葡萄糖氧化为二氧化碳和水，同时释放能量。这些能量暂时以 ATP 存储，接着 ATP 驱动肌肉收缩。

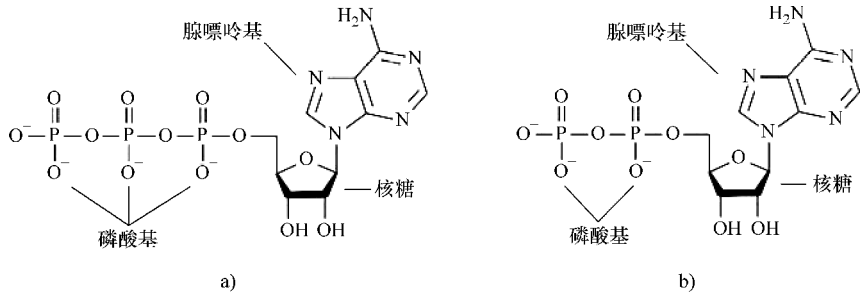


图 10-3 ATP 和 ADP

(每个分子都包含一个腺嘌呤，一个核糖和两/三个磷酸基。获取能量将一个磷酸基与 ADP 结合形成 ATP。或从 ATP 中分离一个磷酸基而还原为 ADP，释放能量。ATP 在生物系统中称为通用“充电电池”)

a) ATP b) ADP

19 世纪 50 年代，Daniel Arnon 提出 ATP 在光合过程中发挥核心作用，其观点遭到广泛质疑。随后，同为 Berkeley 大学的同事 Melvin Calvin 进行了一系列实验，揭示光合作用过程，并验证了 Arnon 的假设。

ATP 分子在生命能量学中具有重要作用，1997 年诺贝尔化学奖获得者 Paul D. Boyer 和 John E. Walker 针对合成机理进行了深入阐述，并由《Science》于 1998 年命名为年度分子。

10.1.3 NADPH 和 NADP +

除了能量转移，葡萄糖合成过程中还需要将 CO_2 还原为碳氢。在该过程中，还原剂为 NADPH，它可释放带电子的氢原子而成为 NADP +。这些分子都包含一个烟酰胺基，一个腺嘌呤基，两个核糖基和三个磷酸基（见图 10-4）。

10.1.4 卡尔文循环

在 20 世纪 40 ~ 50 年代，卡尔文和同事利用碳同位素进行了一系列实验，最终发现光合作用的途径。通过在含有绿藻（蛋白核小球藻）的液体中添加放射性碳同位素 $^{14}\text{CO}_2$ ，并利用 2 维纸层析技术，最终通过 ^{14}C 原子的放射性来跟踪分子的合成过程。光合作用的具体过程（即卡尔文循环）非常复杂。感兴趣的读者可参阅 Blankenship 的著作^[11]或 Voet 著作的第 24 章^[86]。在此，仅介绍卡尔文循环中与能量转移过程相关的某些关键点。

图 10-5 给出卡尔文循环的主要步骤。卡尔文实验中最重要发现是 CO_2 中的碳同化，即通过加入一个碳原子并分裂一个 5 碳分子（核酮糖-1, 5-磷酸二氢），导致产生两个相同的 3 碳分子（3 磷酸）。卡尔文循环的第一个步骤称为碳固定。接下来是利用 NADPH 减少羧基而形成磷酸丙糖，产生葡萄糖的整个过程需要重复 6 次碳固定。在每次循环中，必须重新生成五碳分子为接下来的碳同化过程做准

备。将每个碳原子固定到最终结果中（如葡萄糖）的整个过程需要 9 ~ 10 个光子。

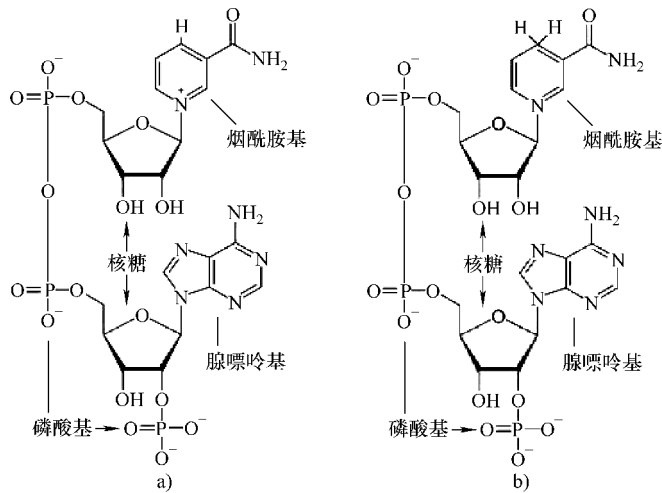


图 10-4 NADPH 和 NADP +

(生物系统中的还原剂。每个分子都包含一个烟酰胺基，一个腺嘌呤基，两个核糖基和三个磷酸基。NADPH 在烟酰胺基处有两个氢原子。在还原过程中，释放带电子的氢原子而成为 NADP +)

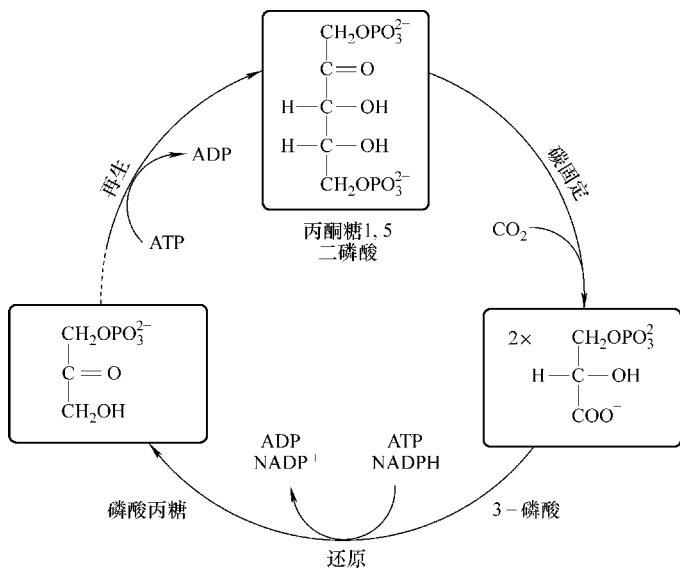


图 10-5 卡尔文循环的关键步骤

(卡尔文循环有三个主要步骤。第一步，碳固定是将 CO₂ 分子注入含有 5 个碳原子和两个磷酸基的分子中。该分子分裂产生两个包括 3 个碳原子的相同分子。接下来，在 NADPH 作用下分子还原。然后重复 6 次该过程产生一个葡萄糖分子。在每次循环中，都必须重新产生 5 碳分子以用于下一次的碳固定)

10.1.5 C4 植物与 C3 植物

传统的卡尔文循环中，碳固定步骤的一个替代反应是用一个氧分子代替 CO_2 ，由此产生两种不同的物质：一种具有三个碳原子，另一种具有两个碳原子。这种需要氧气的过程（光呼吸）导致了效率降低。

在某些植物中（如玉米和甘蔗），碳固定的更佳反应过程是采用从每 4 个碳原子中产生两个相同分子的 CO_2 抽取机制来避免光呼吸。由于碳固定的初始结果是一个 4 碳原子分子而不是 3 碳原子分子，因此这种卡尔文循环称为 C4 循环，相应的玉米和甘蔗等植物称为 C4 植物。尤其是在温度较高和日照较强的环境下，C4 植物光合作用的效率远高于大多数具有 C3 循环的植物^[11]。

10.1.6 叶绿体

植物的光合作用和成分中都包含一种盘状物质，称为叶绿体，如图 10-6a 所示。一般大小约为 $5\mu\text{m}$ 的叶绿体具有良好结构有利于水、 CO_2 和物质的流动。通常，植物每个叶细胞包含 20 ~ 60 个叶绿体，如图 10-6b 所示。一个 1mm^2 的普通玉米叶中可包含 50 万个叶绿体。

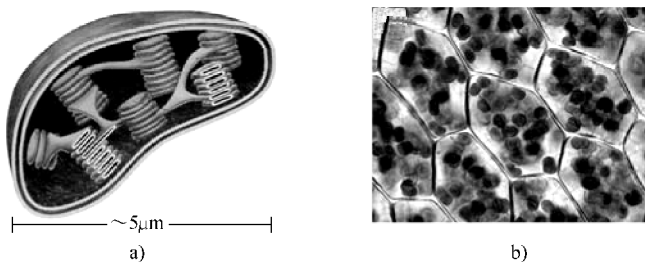


图 10-6 叶绿体

a) 叶绿体是植物中发生光合作用的地方。一般大小约为 $5\mu\text{m}$ ，具有良好结构以利于水、 CO_2 和物质的流动 b) 通常每个叶细胞包含 20 ~ 60 个叶绿体

10.1.7 光合作用的效率

从工程角度来看，光合作用的效率是一个关键参数。它是指光合作用所产生的化学能与叶子所吸收的太阳能之比。

图 10-7 给出 Bolton 和 Hall 的研究结果^[12]。首先是由于吸收波长范围产生的损耗。叶绿素只吸收不到一半的太阳能，如红光、橘光和蓝光，其余光线则不吸收。其次是弛豫损耗。如图 10-2 所示，激发态分子很快弛豫为只有一个 LUMO 的基态，大约为 1.8eV 。叶绿素的激发态能量必须暂时存储为可用的化学能，即 ATP 和 NADPH 中的能量，每个分子中大约为 0.54eV 。因此，68% 的能量都被损耗了。

卡尔文循环的效率也不是 100%，而是有 35% ~45% 的能量被损耗。因此，净效率只有大约 5%。

尽管光合作用的效率很低，但由于被植物覆盖的土地面积很大，地球上每年光合作用所产生的总化学能为 $3 \times 10^{21} \text{ J}$ ，这相当于 2008 年全球能耗总量的 6 倍。

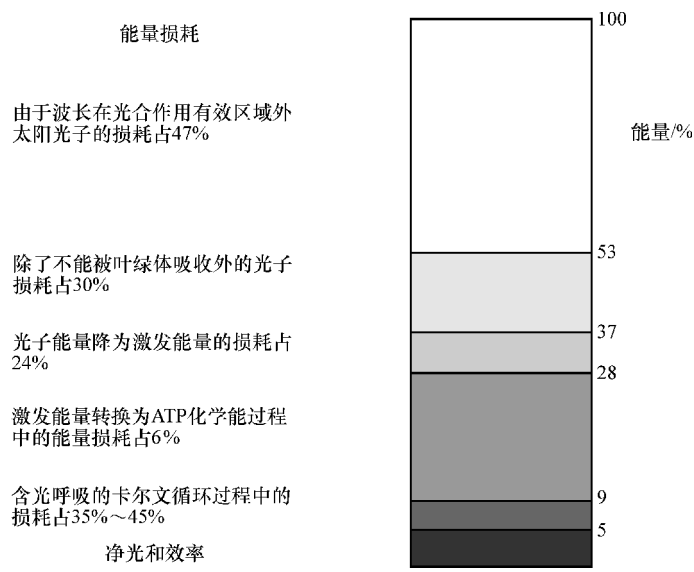


图 10-7 光合作用的效率

(净光合效率约为 5%。值得注意的是，大部分损耗都来自叶绿素中激发能转化为 ATP 的过程，即生物电池的充电过程，以及叶绿素吸收光谱的有限波长范围^[12])

为比较光合作用和其他太阳能应用过程的不同，通常采用的测度是功率密度（单位为 W/m^2 ），其定义为每年每平方米土地上所产生的化学能除以一年的时间（s）。值得注意的是，最终的有效产物（如糖或生物柴油）只是光合作用产生的化学能总量中的很小一部分。而光合作用的大部分产物（如根、枝和叶）都是无用的。表 10-1 中的数据来自美国发展委员会所发布的报告^[72]。为便于比较，表中包括太阳辐射总量和普通太阳电池的功率密度。每年的平均日照为 1500h。晶体硅太阳电池的平均效率为 15%。生物质的能量密度仍远小于普通太阳电池的能量密度。然而，植物的成本也远小于太阳电池。

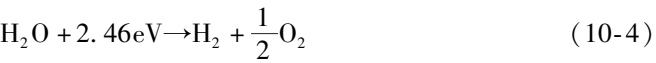
表 10-1 光合作用的功率密度

项 目 参 数	能量密度	功率密度
	/(MJ · 年 ⁻¹ /m ²)	/(W/m ²)
平均太阳辐射量	5400	171
平均晶体硅太阳能电池	810	25. 6
木材（商业森林）	3 ~ 8	0. 095 ~ 0. 25
油菜籽（西北欧）	5 ~ 9	0. 16 ~ 0. 29
甘蔗（巴西，赞比亚）	40 ~ 50	1. 27 ~ 1. 58

来源：世界能源评估：能源和可持续发展的挑战，UNDP 2000^[72]。

10.2 人工光合作用

几十年来，科学家一直试图通过模仿光合作用的精细过程，将太阳光转化为可存储和应用的能源，例如交通能源。其中，研究最多的方法是利用太阳光将水分解为氢和氧，即



氢气可直接作为清洁能源。一旦产生氢气，并与二氧化碳相结合，即可产生液体燃料。因此，如果该过程能够实现，这将是一次真正的能源革命。

综述性文章参考文献 [6] 中总结了目前上述方法的现状和难点。目前来说，利用太阳光直接将水分解为氢和氧仍是一个美好的梦想。一种可产生大量氢和氧的实验验证方法是利用太阳能电池发电，并通过电解来进行水分解。由于该方法成本太高且效率太低，而无法与其他能量存储方法（如充电电池）相抗衡（见第 12 章）。

10.3 转基因藻类

尽管人工光合作用的研究进展缓慢，但另一种生物科技方法发展迅猛。这种方法主要是针对藻类。作为生物燃料的原料来源，藻类具有以下几个优点：首先，由于生长在水中，因此不会占用耕地而且无需灌溉；其次，藻类的油含量很高，最高可达 50%；第三，不存在废物处理问题。藻类每年单位面积内的油产量比陆地上产油最多的植物（如油棕榈）要高很多倍。近年来，利用转基因藻类来生产液态燃料越来越受到关注。通过与定向选择相结合的基因改造方法，培育了一些新品种的藻类或变异藻类，这些藻类生长更快，含油量更多以及更易于收割。详情请参见美国能源部的报告^[25]。

10.4 染料敏化太阳电池

受光合作用原理的启发，人们发明了一种新型太阳电池——染料敏化太阳电池^[32,33,64]。它与普通晶体硅太阳电池相比，有以下一些优点：首先，材料和生产过程的成本都大大减少，因为大部分生产过程都是液相沉积而无需在真空内；其次，它可制造在轻质的柔性导电基底上。目前，从 AM1.5 太阳辐射到电能总转化效率可达 10%。

半导体对于波长大于相应带隙的光的敏化作用已应用于摄影和光电化学。摄影中使用的卤化银具有的带隙数量级为 2.7 ~ 3.2 eV，并对大多数可见光谱不敏感。全色胶片是通过添加染料来增加卤化银的敏感度而制成的，使之对可见光敏感。

染料敏化太阳电池的典型结构如图 10-8 所示。最常用的半导体二氧化钛 (TiO_2) 在敏化光化学和光电化学方面具有：成本低、原料丰富、无毒且具有良好生物相容性等优点。其也可应用于卫生保健产品和室内应用（如涂料色素沉着）。3.05 eV 的带隙对应于近紫外光区域 400 nm 的波长。该波长对于太阳光谱太高，因此需要用染料来敏化。

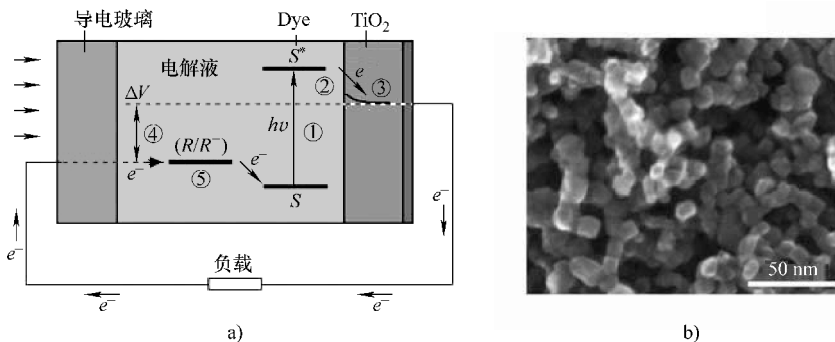


图 10-8 染料敏化太阳电池的结构

a) 电池位于具有导电膜的玻璃基板上。谷粒大小的纳米结构的 TiO_2 薄膜大约 15 nm，厚度大约 10 μm ，放置在导电膜上。对可见光具有较强吸收带的染料分子位于 TiO_2 纳米粒子的表面。对电极为透明导电氧化物薄膜。阴极与阳极之间为电解质，通常为碘化锂溶液 b) TiO_2 薄膜的显微图像

对于单结光伏电池，能够将标准的 AM1.5 太阳光转化为电能的理想敏化剂应能吸收所有低于波长 920 nm 的光线。另外，必须携带附加基团（如羧酸盐或磷酸酯）来牢牢地将其吸附在半导体氧化物表面。一旦激发，它能够以接近单位量子产率将电子注入物质。激发态的能级应与氧化物的导带下限相匹配，从而使得在电子转移反应中能耗最小。同时，其氧化还原电位应足够大，使得从氧化还原电解质

或空穴导体注入电子而再生。最后，该敏化剂应能在 20 年自然光照射下保持稳定。有关染料化学的大多数研究都致力于满足上述要求的染料的识别与合成，且在光电化学环境下保持稳定。染料的附加基团可确保一旦揭开染料溶液的氧化膜，可自发组合为分子层。

研究最深入且应用最多的一种染料是 N3 钌络合物，如图 10-9 所示。在可见光区域的强吸收使得染料为深褐色，称为黑色染料。该染料易于将光子转化为电子，最初的转化率约为 80%，近年来已提高几乎 100%。由于上电极的光学损耗几乎占总损耗的 10%，因此总效率约为 90%。N3 钌络合物的染料敏化太阳电池的光谱响应如图 10-9b 所示，图中还与 TiO_2 薄膜的光电流响应进行了比较。

产生电能的四个过程如下（见图 10-8a）：

- 1) 染料吸收光子将电子激发到激发态，一般为 LUMO。
- 2) 电子转移到 TiO_2 薄膜。
- 3) 电子释放到 TiO_2 薄膜的导带底。

4) 电池产生光伏电压，对应于半导体费米级与电解质中氧化还原的 Nernst 电位之差。

但是，染料敏化太阳电池也具有一些缺点。首先，效率只有晶体硅太阳电池的一半左右。其次，由于需要液态电解质使得太阳电池的机械强度较差。第三，需要提高有机敏化剂材料的长期稳定性。

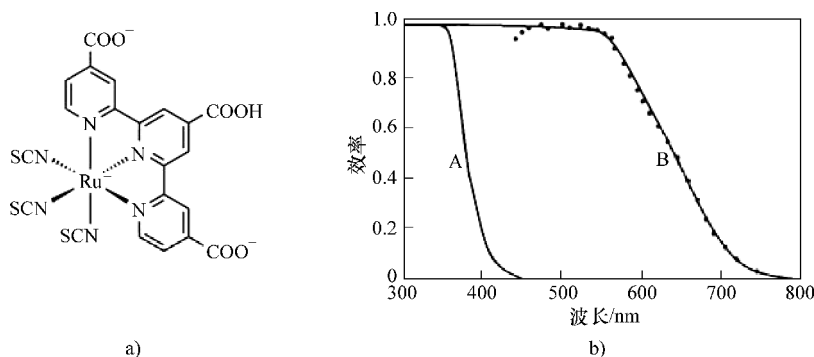


图 10-9 N3 钌络合物染料和光电流谱

a) 染料敏化太阳电池中作为电荷转移敏化剂的 N3 钌络合物的化学结构 b) 染料作为敏化剂时的光电流作用谱（曲线 B），作为对比，同时给出 TiO_2 薄膜的光电流响应（曲线 A）^[33,64]

10.5 双层有机太阳电池

解决晶体硅太阳电池高成本的另一种方法是采用有机半导体或半导体聚合物来

替代价格昂贵的纯硅。由于这些有机材料对可见光的吸收系数较高，因此只需很薄的有机材料膜即可。同时，这些材料易溶于溶剂，可通过丝网印刷、喷墨印刷和喷涂等沉积工艺来处理。另外，这些沉积方法均可在低温下实现，由此为灵活起见，电池可制作在塑料基板上。

双层有机太阳能电池的基本结构如图 10-10a 所示。其有两层聚合物膜：一个是吸收聚合物—电子给体，另一个是电子受体。两层分别位于阳极、TCO 薄膜之间和背面金属接触、阴极之间。产生光电流的过程包括四个阶段，如图 10-10b 所示。第一阶段中，聚合物吸收光子成为电子给体，产生一个激子，即电子空穴对。第二阶段中，激子在吸收聚合物内部扩散直到受体表面。第三阶段中，电子转移到受体。最后，电子积聚在阴极或背面接触。通过外电路，电子返回阳极（TCO），抵消空穴。

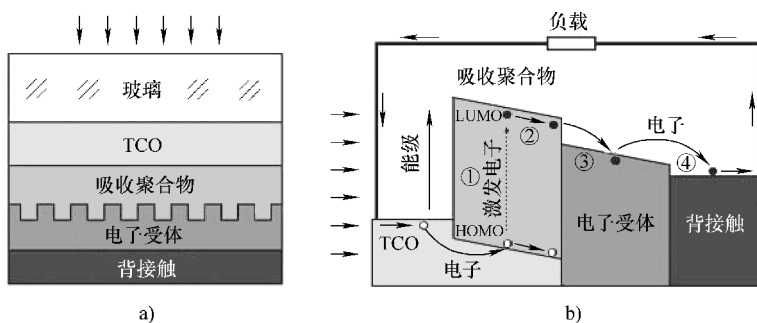
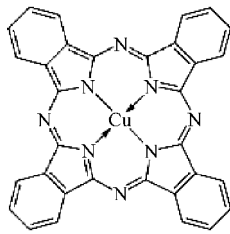


图 10-10 双层有机太阳能电池^[80,38]

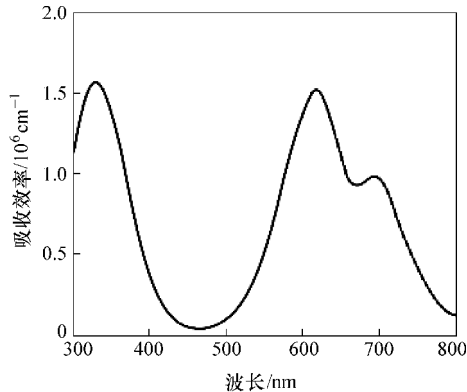
a) 双层有机太阳能电池的剖视图 [太阳辐射来自上方，通过玻璃基板和透明导电氧化物 (TCO) 薄膜，太阳光被吸收聚合物薄膜 (或称电子给体) 所吸收，产生的电子转移到电子受体，然后到达金属背面接触 (或阴极)] b) 工作过程 (①光子产生激子，通常为 LUMO 中的电子，并在 HOMO 中留下空穴；②激子向电子受体扩散；③激子分离成自由电子和空穴；④激子向阴极运动，从而形成外电路)

在首个研制成功的双层有机太阳能电池中，采用铜酞菁 CuPc 作为吸收聚合物^[80]。其化学结构和吸收光谱如图 10-11 所示。由于吸收了大量的红光、黄光、绿光和紫光的辐射，导致其呈现深蓝色。在某些波长范围内吸收系数大于 10^6 cm^{-1} ，因此，只需很薄的吸收聚合物，通常大约 100nm。吸收聚合物越厚反而由于扩散长度短而产生不利影响。

在此，需要强调一下第二个阶段，即激子扩散过程。与半导体太阳能电池不同，有机聚合物中激子的扩散长度很短，通常为 5 ~ 10nm。因此，激子的寿命也很短。如果聚合物太厚，光激效应产生的激子就无法到达给体-受体界面而消失。为提高激子成为受体的概率，通常采用非平面界面，如图 10-10a 所示。



a)



b)

图 10-11 CuPc 及其吸收光谱^[38]

a) CuPc 的化学结构 b) CuPc 固体薄膜的吸收光谱 (由于红光、黄光、绿光和紫光的辐射被大量吸收, 材料呈现深蓝色)

在第三个阶段中, 激子分离为一个自由电子和一个自由空穴。受体材料应利于激子分离, 并最后将载流子转移到背面金属接触, 即阴极。在首个研制成功的双层有机太阳能电池中, 采用二萘嵌苯四甲衍生物^[80]。后来, 常采用 C_{60} 及其衍生物^[15, 38]。

与染料敏化太阳能电池一样, 双层有机太阳能电池也有缺点, 其效率小于晶体硅太阳能电池的一半, 并且也需提高有机材料的长期稳定性。

习 题

10.1 假设①50% 的叶子表面含有叶绿素; ②30% 的太阳光子与叶绿素结合产生一个 ATP; ③需要 10 个 ATP 来产生 1/6 的葡萄糖 (CH_2O)。试问该光合作用过程的效率为多少?

提示: 利用黑体辐射公式来估计太阳光的平均光子能量, 即

$$\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = 2\xi(3) = 2.404 \quad (10-5)$$

10.2 糖槭树的树冠一般为半径约为 5m 的球状。如果在晴朗夏日通过叶子光合作用来制造糖浆, 那么这棵树能产生多少 kg 的糖浆 (60% 的糖)?

提示: 1eV 等于 96.5 kJ/mol。利用光合作用效率的实验值 (5%) 来估计产生 1kg 糖浆所需的太阳辐射。

第 11 章 太 阳 热 能

11.1 早期太阳热能应用

有关太阳热能的应用最早文献记载是在《周礼》中，这是中国古代西周时期（公元前 17 世纪 ~ 公元前 771）的官方文件资料。《周礼·秋官司寇》中写到“司烜氏掌以夫燧（又称阳燧）取明火于日”。墨子是周朝时期的一位哲学家和物理学家（公元前 468 ~ 公元前 376），阐述了凹面镜成像特性，说明当时已对凹面镜阳燧聚集太阳光取火的研究有了很高的见解。近年来，在各个西周墓穴中发现了 6 个这样的阳燧。另外在东周（公元前 770 ~ 公元前 221）墓穴中也发现了 16 个阳燧。图 11-1 所示的是于 1995 年中国陕西省扶风县发现的阳燧，距今大约已有 3000 年。该阳燧直径为 90.5mm，曲率半径为 207.5mm，焦距为 103.75mm。原凹面镜已呈铁锈色。以原凹面镜为模具，用铜水浇铸并抛光后，利用太阳光可在几秒内点燃稻草。在世界上其他青铜器时代也发现类似的凹面镜。



图 11-1 3000 年前的阳燧

（公元前 1000 年，周朝初期的铜制阳燧。1995 年在陕西扶风县的周朝墓穴中发掘。曲面半径为 207.5mm，焦距为 103.75mm。利用太阳光其复制品几秒钟内可点燃稻草）

根据希腊神话，公元前 212 年，在锡拉丘兹（Syracuse），阿基米得利用大镜子将太阳光聚焦在入侵的罗马舰队的船只上，从而烧毁舰船。用于军事目的的燃烧镜是中世纪和文艺复兴时期学者们喜欢的主题。然而，从 17 世纪到 19 世纪的许多实验表明即使利用现代技术和超大的镜子，都无法在一定距离内获得足够强的光线

来烧毁船只。因此，这只是一个传说。

1767 年，法国籍瑞士科学家索绪尔（Horace Benedict de Saussure）设计并建造了第一个可用来做饭的太阳能集热器^[17]，如图 11-2 所示。该装置由两个木盒制成，其中小盒放在大盒里面，之间用软木绝缘。小盒的内部漆成黑色，上方覆盖有三层玻璃片，且相邻两层玻璃片之间充有空气。将盒子的顶部朝向太阳，并移动盒子以保持阳光直射到玻璃。几小时内，小盒内部的温度就可超过 100℃。因此，这是一个利用太阳加热的热盒。为确定热源，索绪尔将热盒放在阿尔卑斯山脉的 Mt. Cramont 山山顶。他发现即便此处的气温比平原低 5 ~ 10℃，但盒子内部照样可达到水的沸点。他将此归因于山顶清新的空气造成太阳辐射更强。

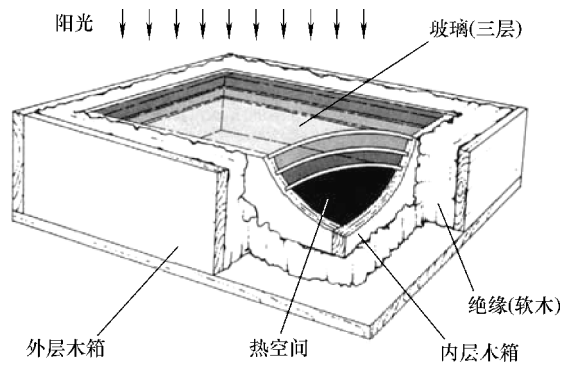


图 11-2 索绪尔热箱

（1767 年，索绪尔设计并制造了第一台太阳能炊具—热箱。利用三层玻璃使得阳光照射到内部而热量无法释放，从而使箱中温度升高以致水达到沸点。引自 Butti 和 Perlin^[17]，在此感谢 John Perlin）

索绪尔的实验其实是一种温室效应。这启发傅里叶（Joseph Fourier）解释通过地球大气层吸收红外光而保持地球温度平衡。傅里叶将地球比喻成通过玻璃可将热量保存在盒子内的索绪尔热盒来解释其温室效应理论。

然而，索绪尔热盒加热太慢，并且不足以达到做饭的温度（大约 150℃）。这也是该热盒为什么没有成为大众化产品的原因。世界上第一个大批量生产的太阳热能装置是印度孟买的 W. Adams 于 1870 年发明的太阳能灶^[3]。他在索绪尔热箱中增加了太阳能集热器，如图 11-3 所示。用 8 块玻璃镜面（A）组成八角形反射镜。将阳光集中照射到内置有一口锅（C）的玻璃覆盖的木箱（B）中。反射镜面和玻璃盖都是倾斜的以使阳光直射到木箱。随着太阳运动，手动旋转木箱来对准阳光。1878 年 Adams 在《Scientific American》上发表的论文中^[3]提到，“在孟买最冷的 1 月份，利用该太阳能灶可在 2h 内做好 7 名士兵的用餐，包括肉和蔬菜。士兵称这比普通做法要好吃得多”。随后，他的太阳能灶在印度大量生产，并成为畅销产

品。在美国，Adams 太阳能灶也是露营时广受欢迎的产品以及青少年的科教设备。

目前，太阳能灶已广泛应用于第三世界国家，如图 11-4 所示。用铸铁做成抛物面反射器并镀铬，并用两个钢架支撑锅。将锅放在靠近抛物面反射器的焦点处。手动调整抛物面反射器的轴以使其对准阳光，这样锅就可获得最多的太阳能。这种太阳能灶在中国华东地区大量生产，每年在西藏要卖 1 万多台。

进入 20 世纪以来，人们发明并改进了太阳能热水器，从此逐渐流行^[17]。太阳能热水器的发展简史见第 1 章。另一方面，聚光式太阳能热电是太阳能发电的一个亮点。在随后的几节中，将介绍太阳热能应用的物理原理。

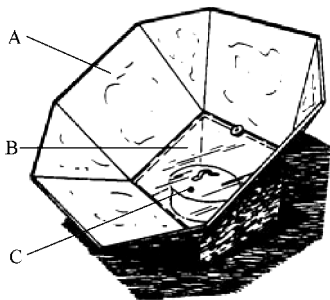


图 11-3 Adams 太阳能灶

(1878 年，W. Aadms 在印度孟买发明了太阳能灶。由镀银玻璃 (A) 制成的 8 块镜面形成一个八角形反射器。聚光并照射到内置一口锅 (C) 的玻璃 (B) 覆盖的木盒。可手动旋转木盒以对准阳光。盒中温度可超过 200℃^[3])



图 11-4 铸铁太阳能灶

(通过支架支撑的铸铁抛物面反射器可在两个方向上旋转。两个钢架支撑锅。手动调节使抛物面反射器的轴对准阳光，则锅能获得最多的太阳能)

11.2 太阳能集热器

对于所有太阳热能的应用，首先是要将太阳辐射能量转化为热能。从材料和机械结构角度来看，关键是需要吸收尽可能多的太阳光，而热量损耗尽可能少。这通常可采用以下三种方法：采用选择性吸收表面、利用真空来阻隔产生热导和对流、通过聚光来改变吸收表面与发射表面之比。

11.2.1 选择性吸收表面

在早期的太阳热能应用中（如 20 世纪初的热水器），吸收表面全涂成黑色。由此可看做一个黑体，使得吸收的太阳辐射最大。黑体发热后，则会由于辐射而损失能量。

太阳和发热物体（如一壶沸水或 400℃ 下的太阳热能吸收器）的黑体辐射谱，其能量尺度是可分的，见表 2-3 和图 2-5。在波长对数尺度上的相对频谱功率密度

图会更加直观（见问题 2.3）。

$$u(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 [e^{hc/\lambda k_B T} - 1]} = \frac{3.75 \times 10^8}{\lambda^5 [e^{\lambda_T/\lambda} - 1]} \quad (11-1)$$

式中, $\lambda_T = hc/k_B T$, 功率密度单位为 W/m^2 , 频谱单位为 μm 。图 11-5 给出 AM1.5 太阳辐射和发热体黑体辐射的相对频谱功率密度。如图中所示, 太阳辐射的峰值大约在 $0.5\mu\text{m}$ 处。同时, 400°C 发热体的黑体辐射峰值在 $4\mu\text{m}$ 处, 而开水的辐射峰值在 $8\mu\text{m}$ 处。鉴于发热体的黑体辐射频谱可容易地从太阳辐射频谱中分离。因此, 设计一种对小于 $2\mu\text{m}$ 的波长具有高吸收率, 而对大于 $2\mu\text{m}$ 的波长具有低发射率的材料, 其吸收太阳辐射最多, 而辐射损耗最小。

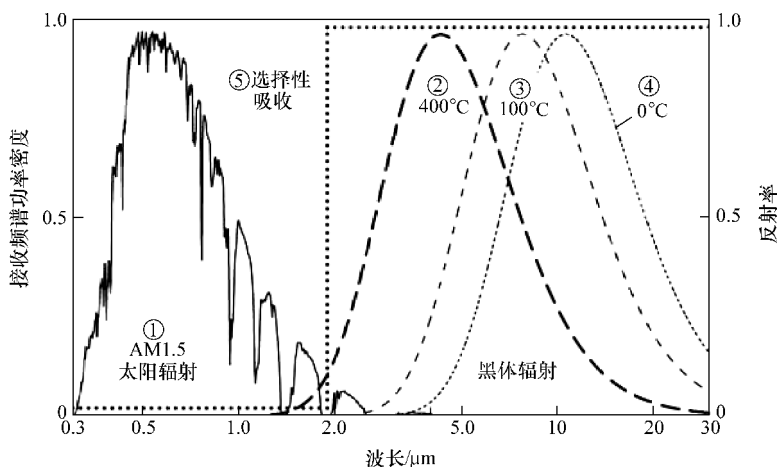


图 11-5 太阳辐射和发热体的频谱功率密度

(①太阳辐射的频谱功率密度集中到波长小于 $2\mu\text{m}$ 的范围内。②~④地球上不同物体的频谱功率密度。即便在 400°C 时, 这些频谱功率密度也都集中在波长大于 $2\mu\text{m}$ 的范围内。⑤理想的选择性吸收体是对于 $\lambda < 2\mu\text{m}$ 为黑体, 对于 $\lambda > 2\mu\text{m}$ 为镜面)

在太阳能的相关文献中, 物体表面特性通常用不同波长下的反射率 $R(\lambda)$ 来表征。对于太阳热能应用, 吸收表面应不透明。根据能量守恒定律, 物体的反射率和吸收率之和为 1, 即

$$R(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (11-2)$$

根据基尔霍夫定律, 物体表面的发射率应等于其吸收率, 则有

$$E(\lambda) = A(\lambda) \quad (11-3)$$

因此, 一个理想的选择性吸收表面应对小于 $2\mu\text{m}$ 的波长具有低反射率, 而对大于 $2\mu\text{m}$ 的波长则具有高反射率。

定义如下两个无量纲量, 用于表征选择性吸收表面的整体性能。太阳能吸收率

α 定义为

$$\alpha = \frac{\int_0^{\infty} u_{\Theta}(\lambda) [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_0^{\infty} u_{\Theta}(\lambda) d\lambda} \quad (11-4)$$

式中, 太阳辐射功率密度 $u_{\Theta}(\lambda)$ 为 AM1.5 归一化频谱功率密度。热发射率 ε 定义为

$$\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} u(\lambda, T) [1 - R(\lambda)] d\lambda}{\int_0^{\infty} u(\lambda, T) d\lambda} \quad (11-5)$$

式中, $u(\lambda, T)$ 为式 (11-1) 定义的温度 T 下太阳能装置黑体辐射的相对频谱功率密度。光热转换效率可用下式计算

$$\eta = \alpha - \varepsilon \frac{\sigma T^4}{CI_{\odot}} \quad (11-6)$$

式中, σ 为玻尔兹曼常数; T 为太阳能集热器的温度; C 为集中系数; I_{\odot} 为太阳能辐射功率密度, 在正常入射条件的晴天下, 通常为 $1\text{kW}/\text{m}^2$ 。

自从 20 世纪 50 年代提出选择性吸收表面的概念以来, 现已成为国际研究热点, 尤其在美国、以色列和澳大利亚等国。大量的综述性参考文献请参见参考文献 [41]。系统处理的理论和工艺, 请参见参考文献 [47]。理想的选择性吸收曲线如图 11-5 中 $\alpha=1$, $\varepsilon=0$ 时的点线所示。尽管现已可很好地逼近该理想曲线, 但仍然是一个研究重点, 尤其对于太阳热能发电应用领域, 液体温度应尽可能地高。根据热力学基本概念, 最大效率就是卡诺循环的效率, 即

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (11-7)$$

例如, 如果受太阳辐射加热的液体比 20°C (293K) 的环境温度高 40°C , 则热机的最大效率为 12%。太阳能集热器中液体温度应为 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。然而, 在此温度下, 辐射损耗相当大。图 11-6 给出太阳能吸收率 α 和热发射率 ε 对太阳热能系统产生的平准化电力成本影响的估计。由图可知, 改进选择性吸收涂层是实现电网平价的关键因素。

选择性吸收涂层要求如下:

- 1) 太阳能吸收率高, 理想的 α 为 90% ~ 97% ;
- 2) 热发射率低, 理想的 ε 为 3% ~ 10% ;
- 3) 工作温度下耐久性强, 如在 400°C 下可使用 30 年;
- 4) 在空气中稳定性好;
- 5) 大批量生产的成本低。

选择性吸收涂层的几种类型:

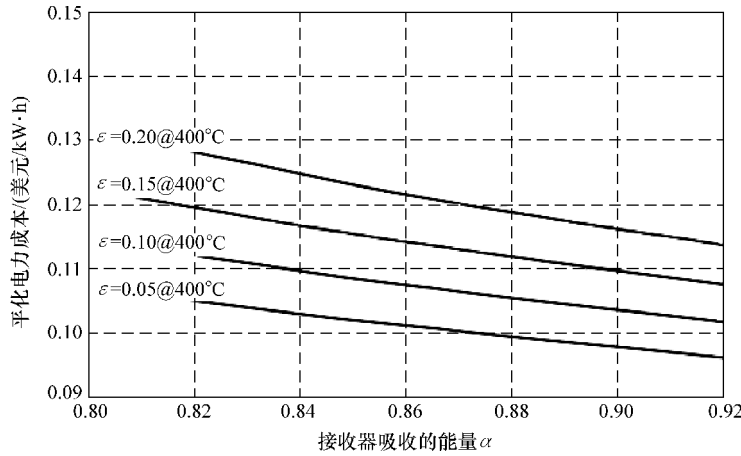


图 11-6 太阳能装置的选择性吸收效应^[41]

(太阳能吸收率 α 和热发射率 ϵ 对太阳能系统的平准化电力成本影响的估计。由图中可知，改进选择性吸收涂层是实现电网平价的关键因素)

- 1) 本征吸收选择性吸收体，如半导体；
- 2) 涂有吸收薄膜的金属镜面；
- 3) 透明盖板上透射窗口薄膜；
- 4) 多层干涉薄膜。

由于涂有吸收薄膜的金属镜面具有高稳定性，高对比度且相对易于批量生产，因此成为最常用的类型。镜面可由对红外辐射具有高反射率的任一金属制成，如铜、铝、镍和不锈钢。吸收薄膜由金属氧化物制成，称为“黑镜”。

表 11-1 列出几种研究成熟并商业化的黑镜。对于前三种情况，黑镍、黑铬和黑铜都是在液态工艺下生产的，并在高达几百摄氏度的空气中保持稳定。而 Al-AlN_x 系统必须在真空腔内生产，在高达 500℃ 的真空中稳定。由于铝和 AlN 都可沉积在同一真空腔内，因此对于真空管集热系统十分方便。第一步，在真空中铝沉积。接下来，通过控制氮气量可形成高质量的 AlN_x。由于选择性吸收涂层工作在真空下，因此不会老化。

表 11-1 选择性吸收表面

系 统	镜 面	吸 收 剂	α	ϵ
黑镍	Ni 或钢	NiS- ZnS	0.88 ~ 0.96	0.03 ~ 0.10
黑铬	Cr	Cr ₂ O ₃	0.97	0.09
黑铜	Cu	Cu ₂ O- CuO	0.97 ~ 0.98	0.02
氮化铝	Al	Al ₃ N ₄	0.97	0.10

对于高温系统（如工作在 $400 \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的太阳热能发电系统），尤其是要求在空气中稳定，金属陶瓷涂层是首选。金属陶瓷是由陶瓷和金属组成的合成材料，具有陶瓷的耐高温、硬度高的特性，同时还具有金属的易塑性变形特性。因此，若设计得当的话，金属陶瓷涂层可具有耐高温和在空气中稳定等特性^[42,89,90]。在不锈钢基底上具有 AlN 金属陶瓷复合材料的涂层表面上所测量的反射谱如图 11-7 所示。由图可知，该反射率曲线接近图 11-5 中的理想特性。

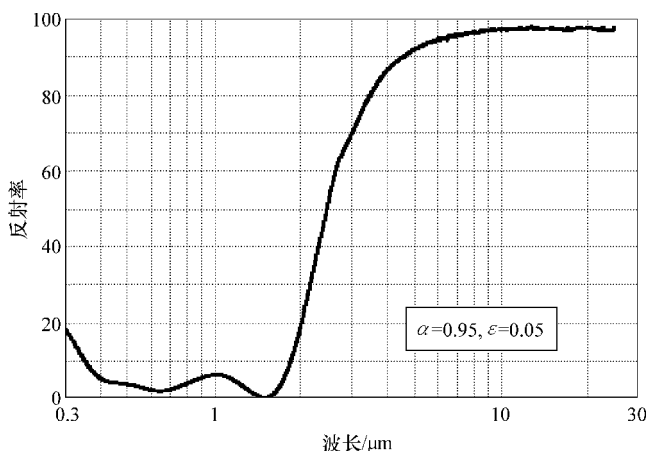


图 11-7 金属陶瓷选择性吸收表面的反射率曲线
(不锈钢基底上具有 AlN 金属陶瓷复合材料的涂层表面上所测量的反射谱。该曲线接近图 11-5 中的理想特性)

11.2.2 平板太阳能集热器

正如 1.5.1 节中所介绍的，第一个成功应用的太阳能热水器——Day-and-Night 就是平板太阳能集热器。这种类型的太阳能集热器制造相对容易，并且足够坚固以承受各种附件。事实上，19 世纪 20 年代生产了成千上万个这种平板太阳能集热器，在经历了 80 多年的严寒酷暑后，现在仍然在佛罗里达州正常使用，见插图 14。在整个太阳能热水器系统中，只需更新水箱上起保温隔热作用的聚氨酯泡沫。图 11-8 给出平板太阳能集热器的示意图。由图中可看出，其本质上是一个索绪尔热箱（见图 11-2），其中有一个由焊接的铜管来支撑的铜板，并将其涂成黑色。为了顶部的保温隔热，通常安装 1 片或 2 片玻璃。该太阳能集热器中的水可加热到 60°C 或 80°C 。该装置坚固耐用可长达几十年。

平板太阳能集热器的评价标准是基于 Hottel-Whillier 模型^[39]。具体细节可参考 Duffie 和 Beckman^[23,24]、Lunde^[54] 及其他人的文献^[44,46,70]。

大多数太阳能集热器都是用玻璃盖板的。玻璃管在垂直入射下的透射率为（见第 9 章）：

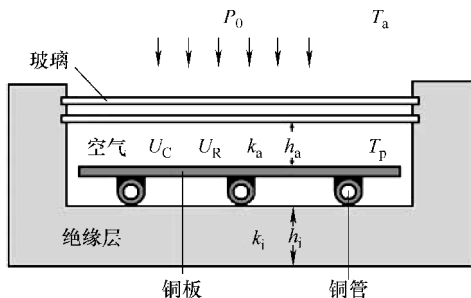


图 11-8 平板太阳能集热器

(平板太阳能集热器本质上是图 11-2 中的索绪尔热箱, 其中具有一个焊接有铜管的铜板, 并且内部全漆成黑色。通常, 在集热器顶部安装 1~2 层玻璃来保温隔热。在阳光照射下, 平板太阳能集热器可将水加热到 60~80℃。该设备坚固耐用, 可正常使用几十年)

$$\tau = \frac{(4n)^{2N}}{(1+n)^{4N}} \quad (11-8)$$

式中, N 是玻璃片个数; n 是玻璃的折射率, 一般 $n=1.5$ (见 9.4 节)。

现以一个总面积为 A , 吸收率为 α 的平板太阳能集热器为例。如果有有效吸收面积为 F , 太阳功率密度为 P_0 , 则平板的输入功率为

$$Q_I = FA\tau\alpha P_0 \quad (11-9)$$

在太阳能的作用下, 平板温度从环境温度 T_a 升高到 T_p 。如果温差不是太大, 则热损与温差成正比。在所有实际情况中, 平板面积 FA 远大于边缘面积。为简单起见, 边缘效应忽略不计。热损与平板面积也成正比, 即

$$Q_L = U_L FA(T_p - T_a) \quad (11-10)$$

式中, U_L 是复合热损系数。太阳能集热器的效率为

$$\eta = \frac{Q_I - Q_L}{P_0 A} = F \left(\tau\alpha - \frac{1}{P_0} U_L (T_p - T_a) \right)^+ \quad (11-11)$$

式中, 加号表示只取表达式的正值。换句话说, 如果表达式为负, 则取零。

由此, 太阳能集热器的效率问题归结为复合热损系数 U_L 的评价问题。对于平板太阳能集热器, 该问题较复杂。许多因素都可造成通过前盖板的热损, 其中一些因素是难以量化的。

1) 通过背面保温隔热的传热易于量化, 相应的损耗因子等于 k_i/h_i , k_i , h_i 分别为保温材料的热导率和厚度。

2) 通过大气空间的传热也易于量化, 相应的损耗因子等于 k_a/h_a , k_a , h_a 分别为大气层的热导率和厚度。

3) 大气空间中的对流难以量化, 这取决于间距和倾角。

4) 玻璃管外部的对流不仅依赖于温度, 而且与环境中的风速有关。

5) 辐射。平板的热辐射首先到达玻璃板,这必然会吸收大部分辐射。玻璃板加热后再向周围环境辐射。

普通玻璃的透射谱如图 11-9 所示。由图可知,对于可见光和近红外光辐射完全透明,但对于紫外光和远红外光辐射则不透明。平板的黑体辐射几乎完全被玻璃所吸收。

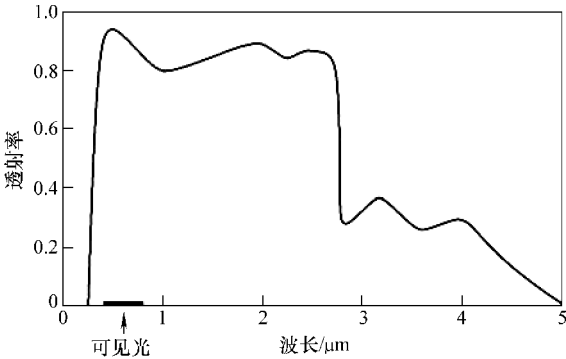


图 11-9 玻璃窗的透射率

(玻璃窗对可见光和近红外光的辐射完全透明,但对紫外光和远红外光的辐射不透明。平板的黑体辐射几乎全部被玻璃吸收。根据美国物理学院手册数据绘制该图)

复合热损系数 U_L 可估计为

$$U_L = \frac{k_a}{h_a} + \frac{k_i}{h_i} + U_C + U_R \tag{11-12}$$

式中, k_a 和 k_i 分别是大气层和保温材料的热导率; h_a 和 h_i 分别是大气层和保温材料的厚度 (见图 11-8); U_C 是对流热损系数; U_R 为辐射热损系数。式 (11-12) 的前两项可用表 11-2 中所列的典型参数进行估计, 可得

$$\frac{k_a}{h_a} + \frac{k_i}{h_i} \approx 1.36 (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}) \tag{11-13}$$

表 11-2 平板太阳能集热器的典型参数

参 数	描 述	符 号	单 位	值
玻璃罩	折射率	n	无	1.50
平板	吸收率	α	无	0.95
绝缘	热导率	k_i	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	0.02
绝缘	厚度	d_i	m	0.05
大气空间	热导率	k_a	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	0.024
大气空间	厚度	d_a	m	0.025

但是,通常式(11-13)的后两项远大于前两项。所以减少对流热损和辐射热损的有效方法是增加玻璃板层数。根据 Duffie 和 Beckman 的理论和计算模型^[23,24],在正常条件下(即风速 5.0m/s , 平板的平均温度 60°C , 平板斜度 45° , 环境温度低于 $20\sim 40^\circ\text{C}$), 一层玻璃顶部的热损系数为 $6.9\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 两层玻璃的热损系数为 $3.5\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 而三层玻璃则为 $2.4\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。然而,玻璃层数越多导致透射热损也越多。根据式(11-8),一层玻璃的透射系数为 0.92 , 两层玻璃则降低为 0.85 , 三层玻璃则为 0.782 。因此,使用三层以上玻璃就不再有任何优势了。

此外,太阳能集热器的效率还取决于太阳辐射的功率密度。由于热损失与太阳辐射无关,因此太阳辐射越少,则效率越低。图 11-10 给出太阳能集热器效率与太阳辐射功率和温升的关系。曲线 F1 表示在全光照下一层玻璃时的效率, $1\text{kW}/\text{m}^2$; 曲线 F2 则表示两层玻璃时的效率。曲线 H1 表示在半光照下一层玻璃时的效率, $0.5\text{kW}/\text{m}^2$; 曲线 H2 则是两层玻璃时的效率。为简单起见,面积比 F 设为 1 , 几乎所有实际应用都满足该假设条件。随着平板温度的升高,效率则由于通过顶层玻璃的热损增加而急剧下降。在某一点处,热损将超过平板所接收的太阳能,那么效率则变为负,这时平板的温度不升反降。

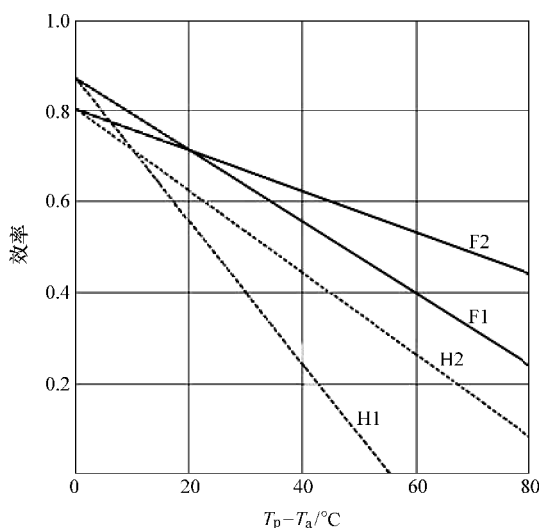


图 11-10 平板太阳能集热器的效率

(平板太阳能集热器的效率取决于太阳辐射功率和温升。曲线 F1 表明全光照下一层玻璃时的效率 $1\text{kW}/\text{m}^2$; 曲线 F2 是两层玻璃时的效率。曲线 H1 表明半光照下一层玻璃时的效率, $0.5\text{kW}/\text{m}^2$; 曲线 H2 是两层玻璃时的效率。随着平板温度的升高,效率由于通过顶层玻璃的热损增加而急剧降低。在某一点处,热损将超过平板所接收到的太阳能,则效率为零)

11.2.3 全玻璃真空管太阳能集热器

正如上节所述,影响太阳能集热器效率的一个最重要因素是通过顶层玻璃的热损失。早在 1911 年,William L. R. Emmet 发明了真空管集热器(美国专利 980505),这从原理上根本解决了顶层玻璃的热损失问题。80 年来,一直适合于大批量生产。

现代真空管太阳能集热器的结构如图 11-11 所示。集热器是由一端封闭的两个同心玻璃管制成。玻璃管内抽取成中高真空。在玻璃管之间放置一个金属垫片用以支撑玻璃管,并作为吸气剂的来源,吸气剂通常为钡和钛的混合物。封装后,在外部微波辐射功率的作用下,对吸气剂进行加热,从而将其附着在玻璃管的内壁,由此可保持高真空。高质量的真空管应具有大于 10^{-4}Pa 或 $10^{-6}\text{Torr}^{\ominus}$ 的真空。在内玻璃管的外表面上涂有选择性吸收涂层。因此,选择性吸收涂层总是处于高真空下。与平板太阳能集热器相比,真空管太阳能集热器的显著优点在于选择性吸收涂层几乎永远保持不变,因此无需保证在空气中稳定。此外,尽管抗反射膜在空气中不稳定,在此也可涂在选择性吸收涂层上。

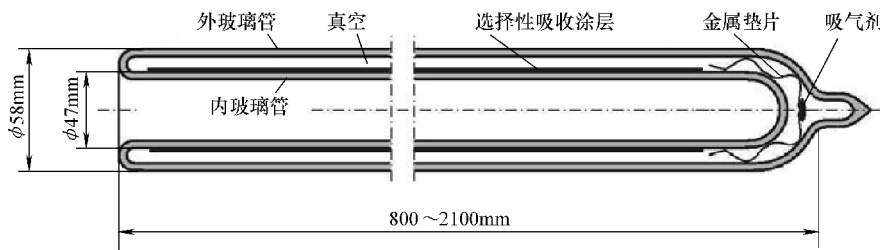


图 11-11 真空管太阳能集热器

(由一端密封的两个同心玻璃管组成。玻璃管内为大于 10^{-4}Pa 或 10^{-6}Torr 的真空。其中放置一个金属垫片作为吸气剂的来源,吸气剂通常是钡钛混合物。封装后,吸气剂挥发后附着在玻璃管内壁。由此可保持高真空。在内玻璃管的外表面涂有选择性吸收膜)

优于平板太阳能集热器的另外一点在于真空管太阳能集热器的材料廉价而丰富,可低成本大批量生产。目前,中国每年生产 2 亿个真空管。

对于真空管集热器,需要考虑的一个重要因素是面积比 F 远小于 1,这是因为玻璃管内管直径决定了吸收面积的大小。当玻璃真空管安装到系统中,相邻玻璃外管之间应留有一定空间,其间距通常为 20mm,而面积比一般为 $F = 47/(58 + 20) \approx 0.6$ 。值得说明的是, F 较小并不是问题。首先,在住宅建筑中,通常屋顶面积都较大。其次,太阳能集热器的费用也是一个需要考虑的重要因素。因为在真空管之

\ominus 1 Torr = 133.322Pa, 后同。

间留有空隙而无需额外费用。第三，正是由于这些空隙，屋顶不需承受额外的重量。最后，如果阳光不是直射到玻璃管平面，只要最大入射角为 $\theta = \arccos(F)$ 就可获得最大功率。

图 11-12 中对分别由平板集热器和真空管集热器制成的太阳能热水器进行了性能比较。平板太阳能热水器型号为 ThermoDynamics S42-P，真空管太阳能热水器型号为 SunMaxx 20EVT。性能比较的结果由 William Ferguson 发布在维基百科上。对于晴天且 $T_p - T_a$ 较低时，平板热水器系统明显优于真空管系统，这是因为面积比 F 值较高。对于多云天气且 $T_p - T_a$ 较高时，则真空管系统更好，这是因为没有对流热损和传导热损。另外，由于没有在空中稳定的要求，可采用高性能的选择性吸收涂层，由此辐射损耗可忽略不计。对于真空管系统，所需考虑的热损仅是水箱的热损。总趋势与本节的分析保持一致。

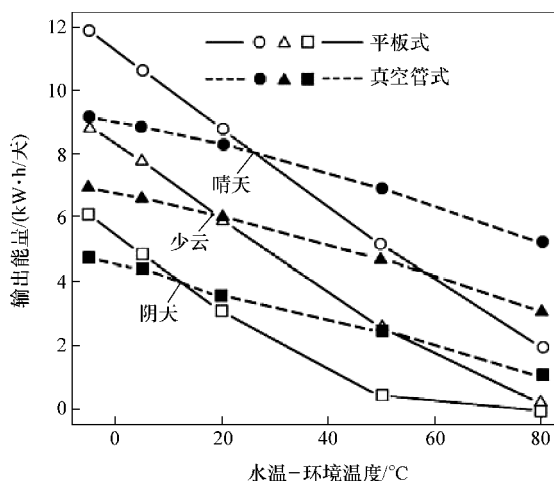


图 11-12 平板集热器和真空管集热器的性能比较

(在晴天且 $T_p - T_a$ 较低时，平板系统具有明显优势，因为具有较高的面积比 F 。在多云且 $T_p - T_a$ 较高时，真空管系统更好，这是因为没有对流热损和传导热损。引自维基百科上 William Ferguson 的报告)

11.2.4 热管式太阳能集热器

真空管太阳能集热器主要用于直流式太阳能热水器，即水直接进入真空管。这种集热器的效率很高。但是，热水可能会被系统污染，并且压力直接来自于地球引力。对于需要加压热水以及卫生条件要求严格的系统，则需要采用热管式太阳能集热器。

图 11-13a 给出了热管式太阳能集热器的横截面示意图。在该集热器的中心是一个铜制的密闭金属管。金属管内有少量的挥发性液体（通常是水）。金属管与涂有选择性吸收涂层的金属片相连，并安装在不锈钢法兰上。在法兰和真空玻璃管之

间有一个玻璃-金属接头。图 11-13b 为热管式太阳能集热器的实际图片。热管必须以一定倾斜角安装且蒸发器位于顶部。当阳光照在金属片上，金属管中的液体蒸发并在顶部凝结，与加热负载进行热量交换。

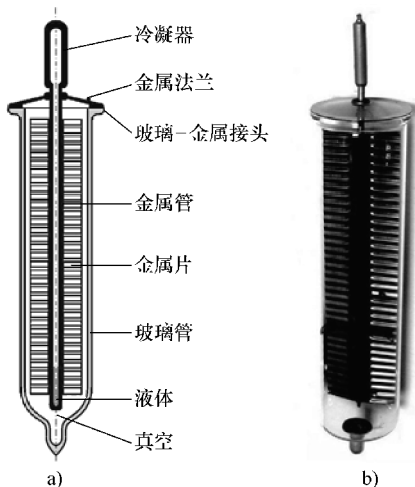


图 11-13 热管式太阳能集热器

a) 热管式太阳能集热器的结构（中心处是铜制的密闭金属管。管中注入少量挥发性液体，一般为水。金属管与涂有选择性吸收膜的金属片相连，并安装在不锈钢法兰上。在法兰和真空玻璃管之间是一个玻璃-金属接头） b) 热管式太阳能集热器实际图片（太阳光照在金属片上，金属管中的液体蒸发并在顶部凝结，与热负载进行热交换）

热管式太阳能集热器的一个关键技术问题是制造玻璃-金属接头。目前，普遍采用的技术是采用熔点较低的金属垫片（如锌、铅或铝），在一定压力下以稍低于其熔点的温度对接头加热，由此形成玻璃-金属接头。热管中的高真空持续对玻璃-金属接头施加压力，因此渗漏概率很小。与全玻璃真空管太阳能集热器相比，热管式太阳能集热器具有以下优点：首先，由于热管内没有水流，耐冷性高不至于冻裂玻璃；其次，热管内的热质远小于玻璃管中的水，使得启动时间更短；第三，即便某个玻璃管破碎（如冰雹砸中），也不会漏水；第四，由于热水不在热管内流动，可对水箱增压而获得干净的水流；最后，在重力作用下液体流回热管底部，会产生热敏二极管效应，即热能只能从集热器流向水箱，而不能反向。然而，由于金属结构和玻璃-金属接头的成本要远高于全玻璃管，因此，热管式太阳能集热器只适用于高端太阳能热水器。

11.2.5 高压真空管太阳能集热器

对于太阳热能应用，管内的工作液体并不是热水，而是高温下（300℃ 以上）的油或高压下（10 ~ 100 大气压）的过热蒸气。普通玻璃管不能承受如此高的温度

和压力。因此，内管必须用坚固的金属，通常是不锈钢，而外管必须透明，一般为玻璃。由此会造成热膨胀系数不匹配的问题，并需要金属-玻璃接头。高压真空管太阳能集热器的典型结构如图 11-14 所示。其中心处是涂有选择性吸收膜的不锈钢管，两端由延长波纹管固定。通过玻璃-金属接头，每一侧都与玻璃管的一端相连。在不锈钢管和玻璃管之间抽成真空，并利用吸气剂来保持真空。

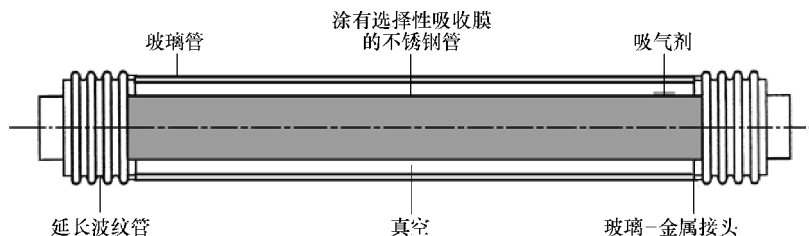


图 11-14 高压真空管太阳能集热器

(中心处是涂有选择性吸收膜的不锈钢管。两端由延长波纹管固定。通过玻璃-金属接头，每端都连接玻璃管一端。不锈钢管与玻璃管之间抽为真空。为保持真空，在其中加入吸气剂)

11.3 太阳能热水器

目前，像 Day-and-Night 这种采用平板集热器的太阳能热水器在美国和欧洲仍普遍使用（见 1.5.1 和 11.2.2 节），尤其是图 1-27，图 1-28，图 1-30 和插图 14 所示的。但从世界范围看，大多数的太阳能热水器都是采用全玻璃真空管太阳能集热器的直流式热水器（见 1.5.3 节），尤其是图 1-32。通常直流式太阳能热水器都是安装在独栋别墅或公寓的屋顶。热水受重力作用流动。由于这种热水器制造成本低，因此适合于大规模批量生产。只要该热水器一直可用，即便没有政府补贴，几年内也可收回投资成本。前期成本投资之后，这种热水器通常可正常工作 20-30 年，而无需维护。仅在中国，就安装了 1 千万台以上的直流式热水器。

这种简单大方的热水器也有一些缺点，就是热水不能加压，由此可能在出水口处会造成污染。另外，如果某个管子破裂，所有热水都会立刻漏完。目前已研制和开发出许多改进型热水器。

11.3.1 具有热管式太阳能集热器的系统

该热水器系统采用热管式太阳能集热器来代替全玻璃真空管集热器，热水流就不会与集热器接触。通过集热器中的蒸发器和水箱内部的金属块（一般是铜）来传热，如图 11-15a 所示。这样，水箱中的热水非常干净。如果某个集热器管破裂，尽管在重新替换新管之前功率会有所降低，但其余管子还会继续正常工作。图 11-15b 所示的是一个在屋顶上已安装 10 年以上的热水器系统。从图中可看出，

该热水器没有任何老化。

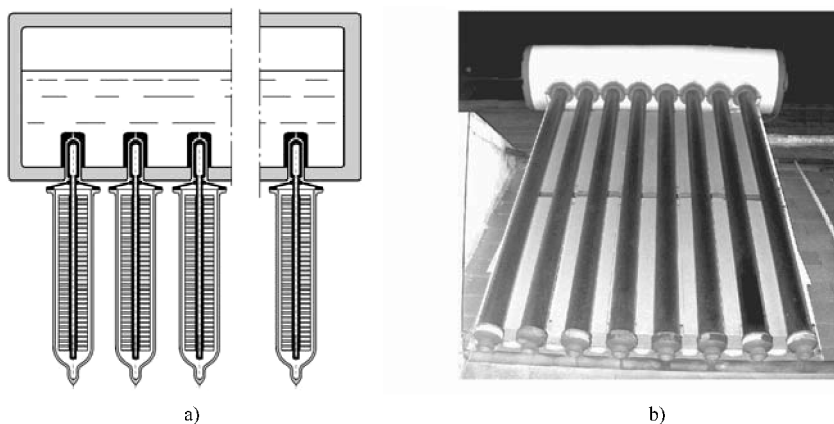


图 11-15 热管式集热器的太阳能热水器

- a) 太阳能热水器的设计图（热管式集热器中的蒸发器与水箱中的水通过铜块热交换）
b) 屋顶上的太阳能热水器已工作 10 年以上，但没有任何老化（照片由作者拍摄）

11.3.2 具有承压热交换器的系统

通过在保温水箱内安装一个热交换器可获得水质更干净的水热水器系统。真空管中的水和保温水箱中的水仅进行热交换，如图 11-16 所示。热水只在热交换线圈中流动，因此可对其加压而不会被集热器所污染。图 11-16 中的子图给出热交换器的细节。



图 11-16 具有承压热交换器的太阳能热水器

（热水只在保温水箱中的热交换器中流动。因此，热水可加压而不会被集热器污染。子图中给出热交换器的细节）

11.3.3 具有独立热交换水箱的系统

利用独立水箱以及水箱内的热交换线圈，热水完全与集热器隔离。该系统的典型结构如图 11-17 所示。

太阳能集热器中注有热交换液，可以是水或抗冻液（如水和甘油的混合物）。在严寒地区，抗冻液对平板太阳能集热器是必不可少的，而对于真空管集热器，由于保温效果好，则可用普通的水。热交换液靠水泵形成循环。水箱内水温由热度计测量，出水水温通过控制泵的控制预先设定。

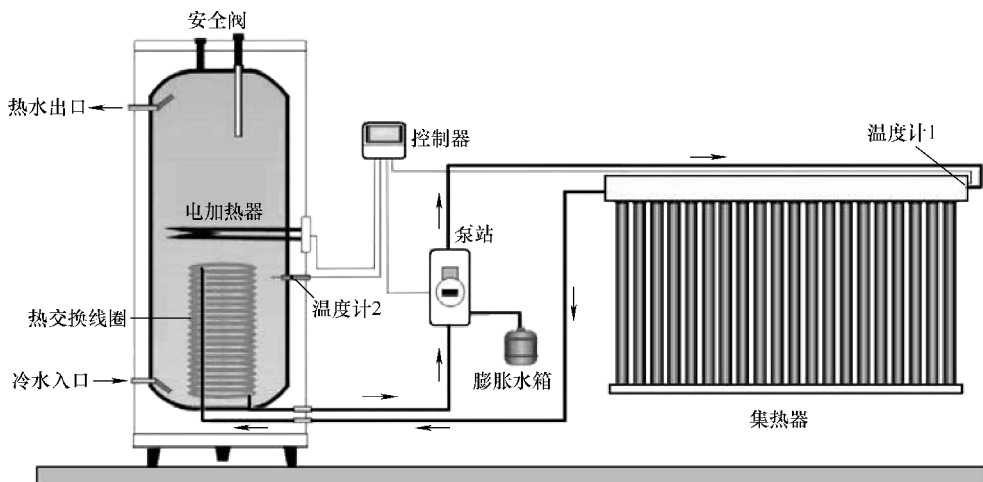


图 11-17 具有独立热交换水箱的太阳能热水器

（太阳能集热器中注有热交换液，由水泵形成循环。水箱内水温由温度计 2 测量，出水水温通过控制泵的控制预先设定）

11.4 太阳热发电

太阳热能应用的一个重要领域是热力发电。根据热力学第二定律，热能转化为机械功的最大效率是卡诺循环效率，即

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (11-14)$$

式中， T_L 表示低温端的温度； T_H 表示热源的温度。为提高效率，热源温度要尽量高。因为 T_L 不能低于大气温度，一般平均为 300K。因此要想效率达到 50%， T_H 应至少为 600K 或 327℃。而太阳辐射在没有聚光集热情况下，其温度很难达到 150℃。

因此，为达到如此高的温度，必须对太阳辐射聚光集热。20 世纪 70 年代，对

独立太阳能热发电系统提出三种常用配置形式：抛物面槽式聚光集热系统、具有定日镜的中央接收器系统和抛物面碟式聚光集热系统。近年来，集成太阳能发电联合循环（ISCC）系统受到更多的关注和研究，同时，适用于 ISCC 系统的紧凑型线性菲涅尔反射（CLFR）系统也得到快速发展。图 11-18 给出截止 2009 年上述系统的总安装量^[88]。

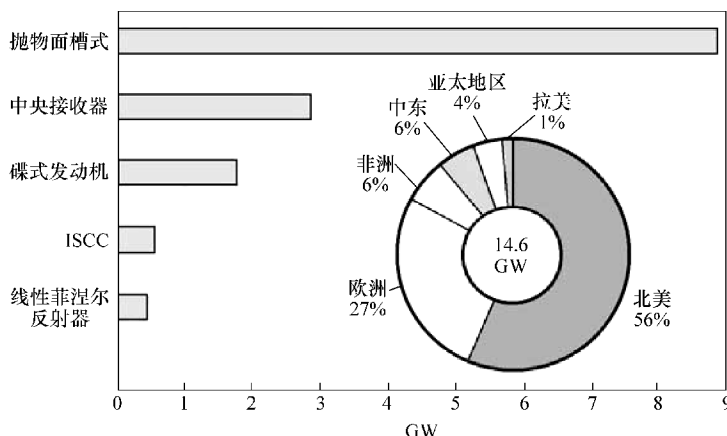


图 11-18 集中式太阳能发电系统一览

（截止 2009 年，所有集中式太阳能发电系统的数量，包括抛物面槽式聚光集热系统、具有定日镜的中央接收器系统、抛物面碟式聚光集热系统，以及 ISCC 和 CLFR 系统^[88]）

11.4.1 抛物面槽式聚光器

如图 11-18 所示，如今太阳热能发电厂中大约 $\frac{2}{3}$ 的发电都来自于抛物面槽式聚光集热系统。系统结构如本书插图 11 所示。抛物面镜面安装在跟随太阳的轴上，并在其焦线上放置一个线性聚光器，一般是高温真空集热管，见插图 11。

目前，最大的太阳能发电厂是位于加利福尼亚州莫哈维沙漠（Mojave Desert）的太阳能发电系统（SEGS）。在 1984 年~1990 年间，共建造了 9 个 SEGS 发电厂，其总容量为 354MW。232500 个抛物面镜面的总面积为 6.5km²，总长为 370km。太阳光经镜面发射直接进入注有高于 400℃ 的合成油的中心管。中心管中的反射光比普通太阳光强 71~80 倍。合成油对水传热，当水加热后驱动蒸气涡轮机，从而发电。合成油用于在可控参数下保持压力，见插图 12。

图 11-19 为 SEGS 系统的航拍照片。其中，抛物面镜面的轴是南北走向，每天都跟随太阳运动自东向西运行，这也是该系统中最昂贵的部分。由于风力破坏时常发生，每年大约需要更换 3000 块左右的镜面。另外，这些抛物面镜面需要一台特殊装置定期清洗。为避免相邻镜面阴影的影响，要求镜面间距大约是镜面宽度的

两倍。目前，SEGS 系统的发电成本尚不能与火力发电相竞争。



图 11-19 SEGS 系统的航拍照片

(抛物面镜面的轴南北放置，每天从东向西旋转。由于风力破坏，每年需要更换 3000 块左右的镜面。图中显示了几个被损坏的镜面。为避免相邻镜面造成的阴影，镜面间距应为镜面宽度的 2 倍)

11.4.2 定日镜和中央接收器

为使中央接收器获得更多能量，成百上千的定日镜（即安装在二维旋转机构上通过中央计算机控制用于太阳跟踪的镜面）分布在一个圆形或椭圆形区域内，如图 11-20 所示。由于在中央接收器处可达到非常高的温度（如 565℃），因此通常采用过热蒸气或熔盐（如 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 ）作为工作物质（工质）。最后，由工质所产生的热量来驱动蒸气涡轮机进行发电^[73]。

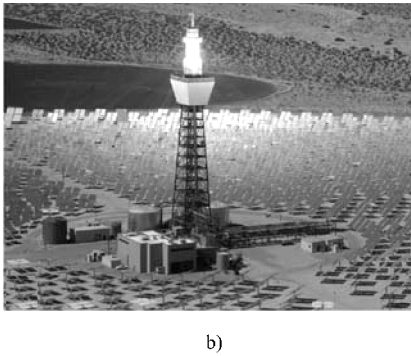
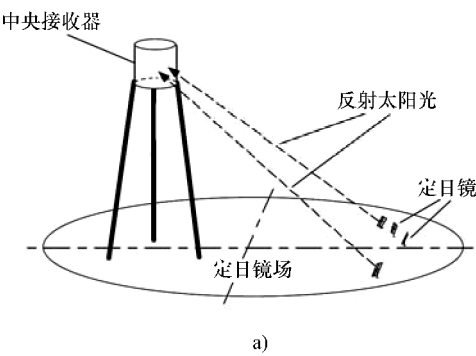


图 11-20 具有中央接收器的太阳能发电站

(为使中央接收器获得更多能量，可利用上百个定日镜，即安装在二维旋转机构上由中央计算机控制以跟随太阳位置的镜面。中央接收器的温度可达到 500℃ 以上)

1981 年在 Mojave Desert 完成第一个试点工程 Solar One, 其在 1982 年到 1986 年试运行。该系统每 40m^2 内具有 1818 块镜面使用油或水作为工作液 (工质), 发电效率可达 6%。Solar One 系统如图 11-20b 所示。1995 年, Solar One 系统升级为 Solar Two, 使用熔盐 (60% 的氯化钠和 40% 的氯化钾) 作为工作物质 (工质)。Solar Two 系统的功率可达 10MW, 效率也提高为 16%。2009 年 12 月 25 日, Solar Two 被拆除。

要作为一个独立发电厂, 就需要能量存储系统。熔盐潜热可用于储能。然而, 增加储能单元后, 发电成本会从 $0.08 \sim 0.15$ 美元 $\text{kW} \cdot \text{h}$ 提高到 $0.15 \sim 0.20$ 美元 $\text{kW} \cdot \text{h}$ ^[73]。

11.4.3 抛物面碟状聚光器和 Stirling 发动机

第三种类型的太阳能发电是采用具有 Stirling 发动机的抛物面碟状聚光器, 如插图 10 所示。根据 Sandia 国家实验室于 2008 年 2 月发布的报告, 具有 Stirling 发动机的太阳能发电系统的能量转化效率可达 31.25%, 这是在新墨西哥一个晴朗且寒冷的冬日中记录最高的太阳能-电网转化效率^[48]。

Stirling 发动机是由 Robert Stirling 于 1816 年发明。他是一名喜欢机械工程的牧师, 在其家中的生产车间制造了第一台 Stirling 发动机。Stirling 发动机的示意图如图 11-21 所示, 其与常用的两种热发动机 (蒸汽发动机和内燃发动机) 有所不同。类似与蒸汽发动机, Stirling 发动机也采用外部热源。但与蒸汽发动机将水不断蒸发成蒸气而释放不同, Stirling 发动机在一个封闭气缸内利用固定量气体。这是最简单的没有阀门的热机, 由此可达到卡诺循环效率。Stirling 发动机可在任一单一热源下工作, 因此对于聚光十分有利。在图 11-21 中, 通过烧柴或煤提供热量, 活塞与驱动飞轮的汽缸通过曲轴紧密咬合, 而与气缸松咬合的气体置换装置通过活塞的相移运动由曲轴驱动。作为工质的气体总是封闭在气缸内。具体的工作循

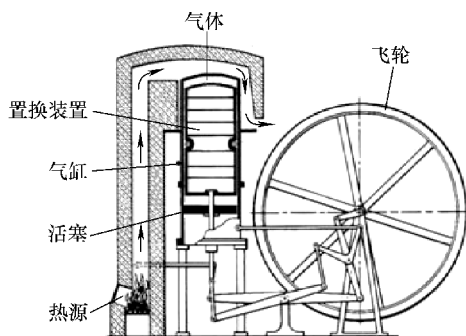


图 11-21 Stirling 发动机

(1816 年 Robert Stirling 发明的无需阀门的发动机, 是一种最简单的热机。固定量的气体作为工质, 通常是氢气。Stirling 发动机由独立热源驱动, 其效率接近卡诺极限效率。这是聚光驱动的理想热机)

环过程如图 11-22 所示。在阶段（A），是冷却气体，置换装置位于气缸的最内层，活塞压入气缸。接下来在阶段（B）热源对气体加热，在阶段（C）中，受热膨胀的气体将活塞推出气缸。最后在阶段（D），置换装置又返回气缸最内层，气体由外界冷却。

为实现高效运行，气体必须具有很高的热导率。最常用的气体是氢气，但氢气在钢材料中的扩散系数很高。因此选择对氢气具有低扩散系数的特殊材料来制作气缸或定期补充氢气。

Stirling 发动机不适用于车辆应用领域，这是因为其体积大且需要有效的冷却机制。

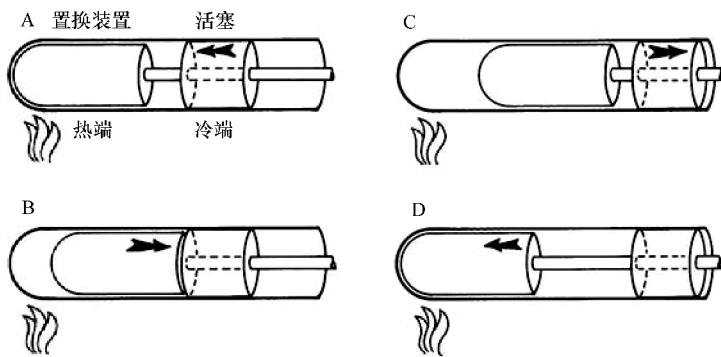


图 11-22 Stirling 发动机的工作原理

（A）气体冷却时，置换装置位于气缸最内层，活塞压入气缸。（B）热源加热气体。（C）膨胀的热气将活塞推出。（D）置换装置返回气缸最内层，气体在外界环境中冷却

11.4.4 太阳能的组合集成

在前面的章节中，介绍的是独立发电站的太阳热能系统。由于太阳能具有间歇性，需要大规模的储能装置，如相变过程中的显热和潜热，以及电池。然而，大规模的储能成本很高，而且太阳能发电厂需要一些特殊装置，如 Stirling 发动机、直流交流变换器或熔盐传热装置等。

近年来，探索太阳能研究发展的趋势并不是与传统发电站（如化石燃料锅炉或核动力锅炉）进行竞争，而是对其进行有益的补充，这称为集成太阳能联合循环（ISCC）。在这种模式下，对传统发电站增加太阳能区，如图 11-23 所示。太阳能区以水为输入，对其加热产生过热蒸汽，并在最高温度（高温操作）或低于最高温度（中低温操作）处提供这些蒸汽，见图 11-23。

ISCC 的一个显著优点是在有限的额外投资下，利用传统的发展成熟的发电技术构建太阳能组件，从而充分利用太阳能。同时，ISCC 也可在不影响正常运行的条件下通过增加太阳能组件来对现有的化石燃料发电厂进行改造。因此，ISCC 是

对传统发电厂和太阳能发电厂的共赢结合，既可降低资金成本又能持续供电。ISCC 的另一个优点是在每日用电高峰时或年度空调满负荷运行时发电。因此，通过增加太阳能区，对某一地区的同一设备，发电厂的额定容量可大幅降低。自 2008 年以来，全球已建立 8 座 ISCC 发电厂，主要分布在北非。太阳能发电比例从 5% 到 20%。

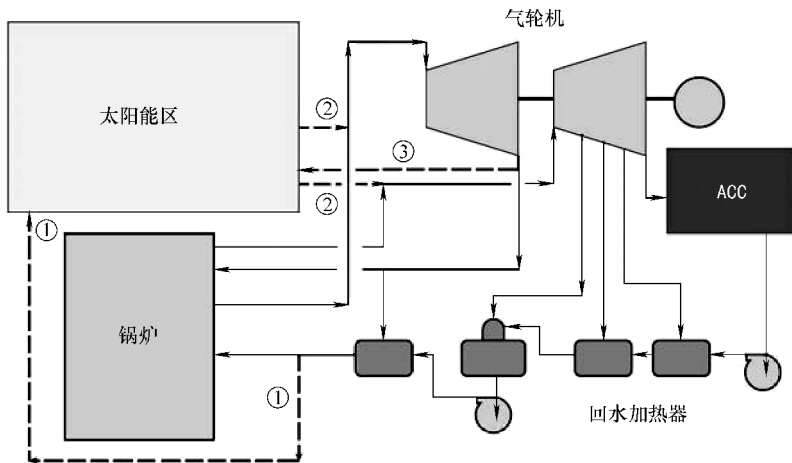


图 11-23 太阳能集成组合示意图

(对传统汽轮机组火力发电站增加太阳能区，就可实现太阳能的低成本应用。高温 ISCC 实现中，利用太阳光产生高温蒸汽，图中虚线所示。①水回流到太阳能区，在高温时通过路径②或在低于最高温度下经过路径③向气轮机提供过热蒸汽。引自 Bechtel 报告^[84])

11.4.5 线性菲涅尔反射聚光器

抛物面槽式聚光器采用设计独特的超大镜面来构成一个大型机械系统。该机械系统成本高且易受风力损坏，清洁和维护的成本也较高。解决上述问题的方法是采用线性菲涅尔反射器，如图 11-24 所示。这种方法无需定制的超大镜面，而是采用狭长的平板镜面。将这些镜面安装在一维轴上，可独立地反射太阳光到线性小凹面镜上，并将其聚光到真空管集热器上。传热流体（通常是水）产生高达 365℃ 左右的过热蒸气来直接驱动涡轮机运行。这种布局结构下，镜面可放置在距离地面很近的地方。该系统具有以下几个优点。第一，系统中有许多线性接收器。如果相邻很近，则单独一个反射器可将太阳辐射直接反射到至少两个接收器。反射方向上的这种附加功能不仅可形成非常紧凑的排列，同时还可降低集热塔的高度。这是因为设置反射方向的调节模式可使密集排列的反射器不会相互影响，还可减少阴影效应，如图 11-24 所示。并提高土地使用效率。第二，由于机械装置接近

于地面，成本也可大幅降低。另外，清洁和维护也要比抛物面槽式聚光器更加方便和容易。图 11-25 是中国德州皇明太阳能博物馆中 LFR 系统的模型。

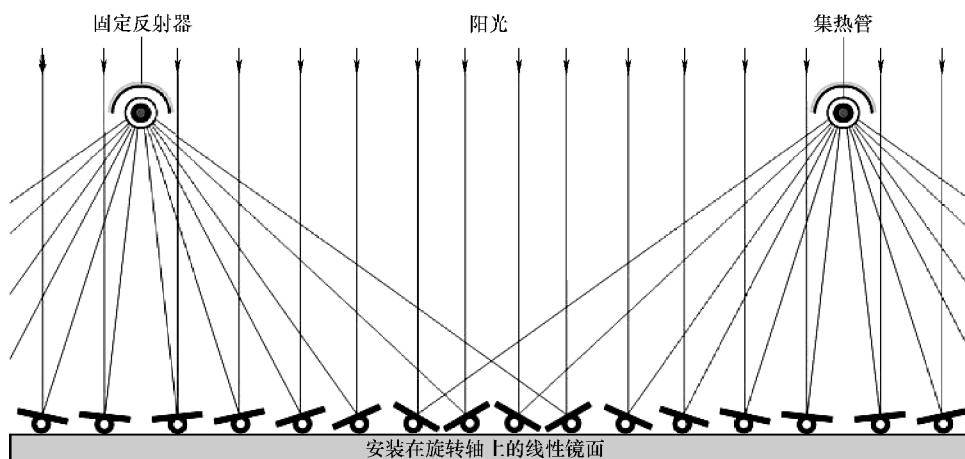


图 11-24 线性菲涅尔反射器系统

(一组线性(狭长)镜面安装在跟踪太阳的一维旋转轴上。太阳光通过线性小凹面镜聚光到真空管集热器上)

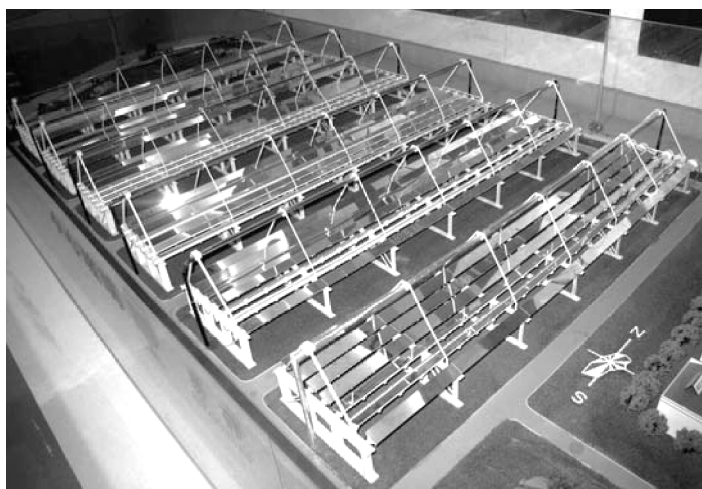


图 11-25 线性菲涅尔反射器系统模型

(中国德州皇明太阳能博物馆中的模型。照片由作者拍摄。感谢皇明太阳能集团)

习 题

11.1 根据抛物线的代数定义, $y = x^2/4f$, 证明抛物线是从焦点到准线等距的轨迹 (见图 11-26)。

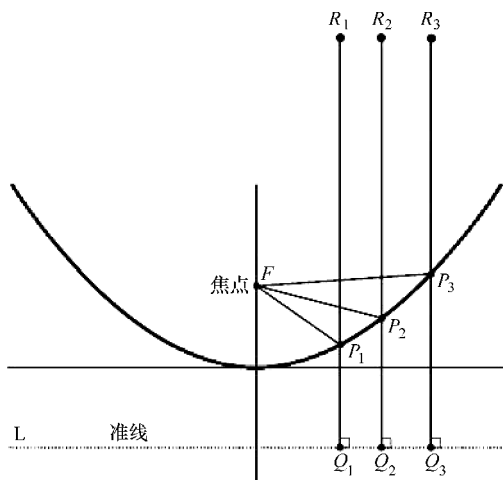


图 11-26 抛物线的聚焦特性

11.2 根据 11.1 题中的几何定义, 证明所有与 y 轴平行的光线都可由抛物面反射到焦点处 (见图 11-26)。

11.3 一个内径为 45mm, 长为 1800mm 的真空管太阳能集热器, 其中注有 20℃ 的水。集热管的轴与太阳光相垂直。假设在全阳光照射下集热器效率为 90%, 则集热管中的水烧开需多久?

11.4 一个具有 24 个外径为 58mm, 内径为 47mm, 长为 1800mm 的真空管的太阳能热水系统与内有 200L 水的保温水箱相连。若在晴朗天气且阳光直射到真空管平面时, 太阳能热水器效率为 90%, 则要将水加热到 20℃ 需多久 (参见图 1-32, 图 11-11 和图 11-17)?

11.5 京都太阳能灶是在非洲广泛使用的太阳能灶, 如图 11-27 所示。设一个具有 $L = 75\text{cm}$ 的四个反射面的正方形热箱, 在阳光直射的晴天, 最佳角度为多少? 盒子接收的总太阳功率为多少? 如果该太阳灶的效率为 70%, 则加热 1USgal 水从 20℃ 到沸点需多久?

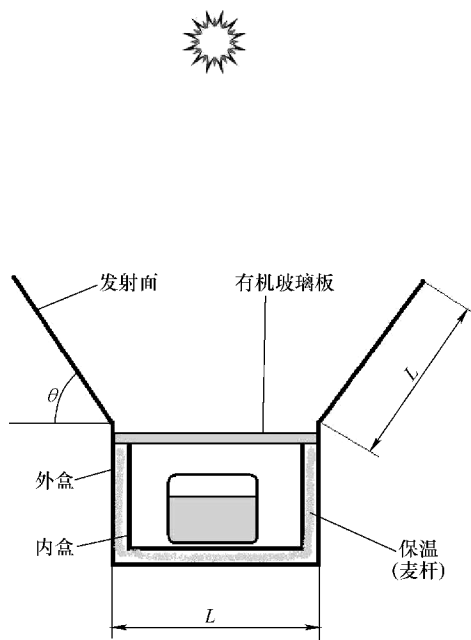


图 11-27 在非洲广泛使用的京都太阳能灶

第12章 能量存储

由于太阳能是间歇性可再生能源，如果要将其作为主要能源，则必须进行能量存储。总的来说，有两种类型的储能方式：公用事业大规模储能和应用相关的分布式储能。对于公用事业大规模储能，最有效的方法是采用可逆式水力发电，将机械能存储为高位水库中水的势能。这在1.3.1节中已讨论过。分布式储能中最具前景的两种方法分别是热能储存和蓄电池。尤其对于交通运输行业（汽车和小型车），充电电池将成为主要储能装置。压缩空气和飞轮也很重要，但不及热能储存和充电电池那么广泛和普及。本章，将重点介绍热能储存和充电电池。

12.1 显热存储

物质热含量的能量存储成本低且易于实现。储存的能量可用于空间取暖和制冷以及发电。其中可采用两种热能形式：一种是基本上与温差成正比的显热，另一种是可保持固定温度而能量远大于显热的相变热能，如冷冻和融化过程中的潜热。相变材料（PCM）非常适用于太阳能的存储。

显热储存是利用储热材料的热容量，通过加热、放热过程中材料的温度变化而实现的。当吸收热量时，储热材料的温度升高；而释放热量时，温度则降低。显热储存系统的一个最佳特性是在无限循环中（即在整个存储过程中），加热和放热操作完全可逆。

在显热储存中，材料的热力过程几乎总是等压的，或在恒压下（通常是大气压）。一般显热材料都是固体或液体。因为气体的比热太低，无法应用于热能储存。材料从起始温度 T_1 到最终温度 T_2 过程中释放的热量 Q 为

$$Q = M \int_{T_1}^{T_2} c_p dT \quad (12-1)$$

式中， M 为质量； c_p 为等压比热。在大多数应用中，密度和比热可看作常数。由此，式（12-1）可简化为

$$Q = Mc_p(T_2 - T_1) \quad (12-2)$$

储能罐所需的材料数和热能损耗与储能罐的表面积几乎成正比。存储容量与储能罐的体积成正比。较大的储能罐具有较小的表面积-体积比，因此价格更低，单位储能中的热损更少。

热能储存的一个重要问题是热传导或介质中温度平衡。液体中的热传导主要有

两个路径，即传导和对流。液体温度要比固体温度更快达到平衡。因此，在实际应用中，液体是更佳的选择。表 12-1 给出了在显热储存中常用液体的部分热特性。

表 12-1 某些常用材料的热特性

材料	密度 ρ	热容量 c_p	两者之积 ρc_p	温度范围 ΔT
	10^3 kg/m^3	$10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$	$10^6 \text{ J/(m}^3 \cdot \text{K)}$	$^{\circ}\text{C}$
水	1.00	4.19	4.19	0 ~ 100
乙醇	0.78	2.46	1.92	-117 ~ 79
甘油	1.26	2.42	3.05	17 ~ 290
菜籽油	0.91	1.80	1.64	-10 ~ 204
合成油	0.91	1.80	1.64	-10 ~ 400

来源：《American Institute of Physics Handbook》第三版。美国物理研究所，纽约，1972。

12.1.1 水

如表 12-1 所示，水在单位体积和单位重量下的热容量都最大，并且可免费获得。因此，自然会选择水作为显热储存材料。一般情况是大多数家庭所用的热水箱。水箱通常采用聚氨酯泡沫保温隔热，其热导率为 $k = 0.02 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ，密度为 $\rho = 30 \text{ kg/m}^3$ 。

如果整个水箱装满水，体积为

$$V = \frac{1}{4} \pi D^2 L \tag{12-3}$$

热容量为

$$C_p = \rho c_p V \tag{12-4}$$

水箱总表面积为

$$A = \frac{1}{2} \pi D^2 + \pi DL \tag{12-5}$$

热损失率为

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{kA}{\tau} (T_{\omega} - T_a) \tag{12-6}$$

式中， $T_{\omega} - T_a$ 是水温 T_{ω} 和环境温度 T_a 之差。温度下降率为

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2k(D + 2L)}{\tau \rho c_p DL} (T_{\omega} - T_a) \tag{12-7}$$

经过水箱表面的温度下降率与水箱总表面积成正比，而与水箱体积成反比。如果水箱太薄或太扁平，则热损增大。因此，对于体积一定的水箱，应取最佳 L/D 以使得热损最小（见图 12-1）。直观上看，应取 $L \approx D$ 。习题 12.1 表明这种直观是正确的：最佳条件为 $L = D$ ，因此式（12-7）可写为

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6k}{\tau \rho c_p D} (T_{\omega} - T_a) \tag{12-8}$$

同时，这也验证了另一个定性参数：尺寸越大，水箱保温效果越好。

举一个实际例子。如果 $D = L = 1\text{m}$ ， $\tau = 5\text{cm} = 0.05\text{m}$ ， $T_{\omega} = 80^{\circ}\text{C}$ ， $T_{\text{a}} = 20^{\circ}\text{C}$ ，则温度下降率为

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6 \times 0.02}{0.05 \times 4.19 \times 10^6 \times 1} \times 60 = 3.4 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C/s} = 0.124^{\circ}\text{C/h} \quad (12-9)$$

也就是说，每 8h 温度下降 1°C 。这种储存材料已广泛应用于热水器系统。

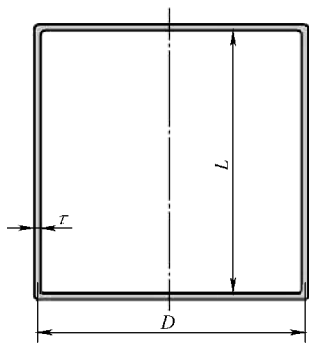


图 12-1 保温水箱中的水

(保温水箱中能量储存特性计算。热损与水箱总表面积成正比，热容量与水箱体积成正比。直径 D 与长度 L 相等时，温度下降最慢。线性尺寸 1m 且具有 5cm 厚的聚氨酯泡沫保温隔热的水箱，8h 水温下降 1°C)

12.1.2 固体显热存储材料

与水或其他液体不同，固体材料的温度范围更大，并且安装不需要容器。然而，热导率作为主要参数。表 12-2 给出了典型固体材料的热特性。对于很多固体材料（如土壤和岩石），这些热特性值都是近似值或平均值，因为这些材料的热特性变化很大。例如，根据水分含量，土壤的热参数可变化一个数量级。

如表 12-2 所示，热导率高的材料通常具有较低的热容量。采用了热容量高的固体材料，温度均衡时间会较长。

表 12-2 固体材料的热特性

材 料	密 度	热 容 量	两 者 之 积	热 导 率
铝	2.7	0.89	2.42	204
铸铁	7.90	0.837	3.54	29.3
铜	8.95	0.38	3.45	385
土壤（湿）	1.7	2.1	3.57	2.5
土壤（干）	1.26	0.795	1.00	0.25
石灰石	2.5	0.91	2.27	1.3

(续)

材 料	密 度	热 容 量	两 者 之 积	热 导 率
大理石	2.6	0.80	2.08	2.07 ~ 2.94
花岗岩	3.0	0.79	2.37	3.5
砖	1.7	0.84	1.47	0.69
混凝土	2.24	1.13	1.41	0.9 ~ 1.3
木材 (橡木)	0.48	2.0	0.96	0.16

来源:《American Institute of Physics Handbook》第3版。美国物理研究所,纽约,1972。以及参考文献 [31]。

12.1.3 合成油与填充床

由于水的温度范围有限,高温下的显热储存(如太阳能发电系统)应采用合成油。然而,合成油成本较高。一种折中的解决办法是采用合成油和价格低廉的固体材料(如鹅卵石)的混合物。图12-2给出这种储热系统的示意图。利用有限成本可构建一个高温(如400℃)储热系统。该系统主要通过油的对流进行热导,而鹅卵石提供热容量。

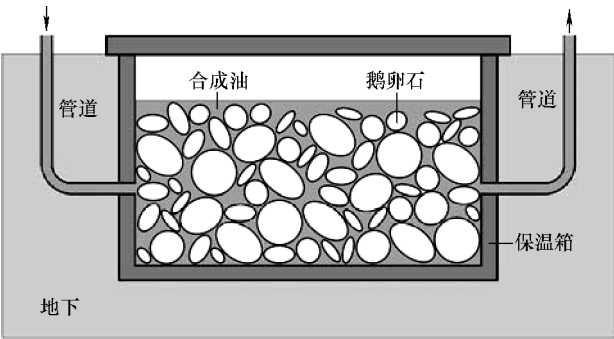


图12-2 岩床储热系统

(利用合成油和鹅卵石的混合物,可建立成本较低的高温储热系统。该系统主要通过油的对流进行热导,而鹅卵石提供热容量)

12.2 相变存储

在显热储存系统中,热能的吸收与释放过程与温度的变化有关,而温度与热含量有关。储热密度受材料的热容量限制。采用相变材料(PCMs),通过在恒定温度下吸收或释放大量热量(潜热)而发生相变,由此可达到相当高的储热密度。从理论上,可有三种类型的相变:固体-气体,液体-气体和固体-液体。一般前两种相变不用于储热,尽管其具有较高的潜热。这是因为气体要占用很大体积。体积变

化大则使得系统庞大、复杂和不可行。固液相变时体积只发生很小变化（通常仅几个百分比），因此，适用于相变储存。

一般而言，相变过程中，吸收的热量或释放的热量为

$$\Delta Q = H_2 - H_1 \quad (12-10)$$

式中， H 为相变前或相变后的焓。潜热 h （或比焓）定义为

$$H = hV \quad (12-11)$$

式中， V 为材料的体积。

表 12-3 列出了几种常用相变材料的热特性。好的相变材料应能在期望温度下存储能量，潜热较大而体积变化小，非易燃，无腐蚀性，无毒且成本低。

表 12-3 常用相变材料

材 料	相变温度/℃	密度 10^3 kg/m^3	潜热 10^6 J/m^3
水-冰	0	1.00	335
石蜡	58 ~ 60	0.90	180 ~ 200
动物脂肪	20 ~ 50	0.90	120 ~ 210
CaCl_2 (6→2) H_2O	29	1.71	190.8
Na_2SO_4 (10→0) H_2O	32.4	1.46	251
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ (8→0) H_2O	72	2.18	301
MgCl_2 (6→4) H_2O	117	1.57	172

来源：参考文献 [28] 和 [31]。

一般来说，相变材料要比显热系统昂贵。相变材料经过凝固，因此一般不能直接作为太阳能集热器中的传热介质。这时需要一个独立的传热介质作为热交换器。许多相变材料的热导率较低，因此需要大量的热交换液。而其余的相变材料因具有腐蚀性而需特殊容器。这些都无疑增加了系统成本。

12.2.1 水-冰系统

如表 12-3 所示，水结冰或冰融解时的潜热最高。水-冰系统已应用于工业领域的空调系统节能。图 12-3 是由 Ice Energy 公司设计制造的名为 Ice Bear 的水-冰储能系统的照片。该系统具有一个盛满水的大型保温箱和许多铜制热交换线圈。晚上，电冰箱利用少量电能和冷空气将水结为冰。正如第 6 章中所述，环境温度越低，性能系数（COP）则越高。因此，在晚上制造大量的冰，耗电量要比炎热的白天少得多。在白天，系统利用冰来对建筑物制冷。利用该系统，储热效率可达 90% 以上。整体节能可高达 30%。

以下是水-冰系统的具体实例。根据图 12-1 中的保温容器，潜热总量为

$$Q = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (12-12)$$

利用式 (12-3)，有



图 12-3 Ice Bear 储能系统

(保温箱中充满水和铜制热交换线圈。晚上,电冰箱用电少,冷空气使得水变成冰。如第6章所述,环境温度越低,COP越高。因此,要得到更多的冰,耗电量比白天少。感谢 Ice Energy 有限公司)

$$\Delta H = \frac{1}{4} \pi h D^2 L \quad (12-13)$$

对于 $D = L = 1\text{m}$ 的水箱,相变总焓为

$$\Delta H = 335 \times \pi \times 4 \times 10^6 \text{J} = 2.63 \times 10^8 \text{J} \quad (12-14)$$

如果环境温度为 20°C ,则对于该水箱,根据式(12-6),热损失率为

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{3 \times \pi \times 0.02}{2 \times 0.05} \times 20 \text{W} = 1.89 \text{W} \quad (12-15)$$

如果起初水箱中全是冰,则可保持 0°C , $2.63 \times 10^8 / 1.89 \text{s} = 1.39 \times 10^8 \text{s}$,即4.4年。因此,采用该方法储能是非常有效的。

纯净水的冰点为 0°C 。如果工作温度高于 0°C ,则可采用水和其他材料的混合物。太阳能冰箱(美国专利 7543455)是一个例子。冷冻器应工作在大约 -10°C 。由于该电冰箱用于食品和医药,因此要求添加剂必须无毒。在此,甘油和乙醇是最佳添加剂,因为它们都是食品和医药的组成成分。图 12-4 给出水和甘油混合物的冰点。若与酒精混合,冰点将会更低。

甘油是生产生物柴油的副产品,因此可获得大量原始甘油。作为生产生物柴油副产品的原始甘油中具有杂质是水、盐、脂肪酸和酒精,在此不必采用高纯度的甘油。因此,成本经济也是甘油的一个主要优点。太阳能冰箱的设计原理图如图 12-5 所示。水-甘油-酒精系统的组成结构决定了冷冻器的工作温度。冷却器的温度由恒温器控制以使得盐水循环,该温度可由用户设定。

12.2.2 石蜡和其他有机材料

石蜡是石油提炼的副产品。石蜡的熔点为 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 。目前,石蜡仅有少量商业应用价值,如制造蜡烛和地板蜡。对于这些应用,只有熔点温度处于 $58 \sim 60^\circ\text{C}$ 的石蜡才能使用。尽管如此,但相应的石蜡供应量充足。石蜡的熔点与空间供暖和

室内热水所需的温度范围相一致。另外，它也是无毒、无腐蚀性的。但存在一个问题就是其热导率低。不过可通过封装手段来提高热导率，见 12.2.4 节。

其他有机材料也具有与石蜡相似的特性。如动物脂肪。由于猪油和鸡油可增加血液中的甘油三酯而导致肥胖，因此认为对人类身体有害。在某种意义上，这些也是食品加工工业的废料。动物脂肪无毒且无腐蚀性，因此可安全应用于居住环境的能量存储。

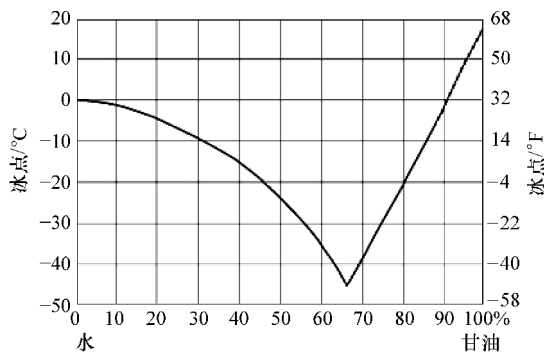


图 12-4 水-甘油系统的冰点

(水和甘油混合，冰点低于 0 ~ -40℃取决于两者的混合比。再加入一定量的酒精，则冰点更低)

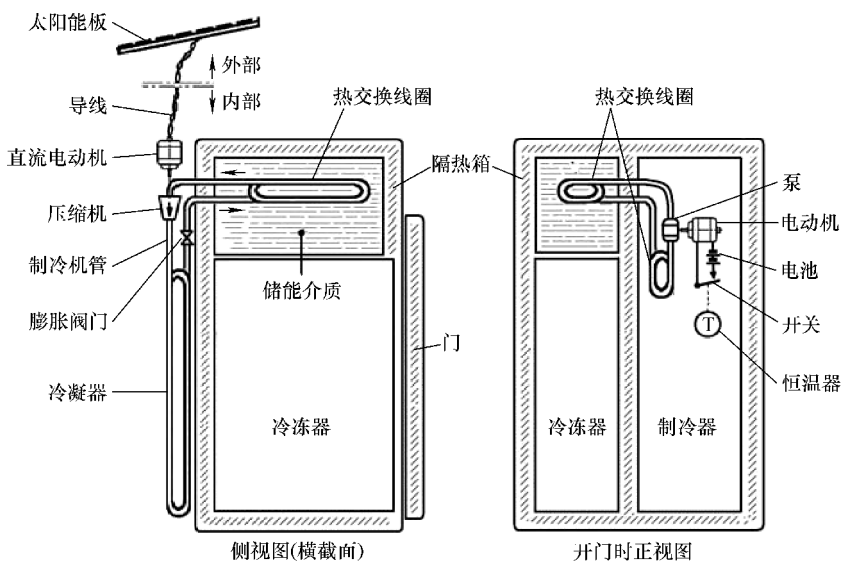
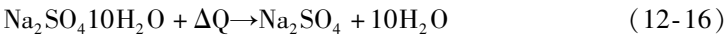


图 12-5 太阳能制冷机

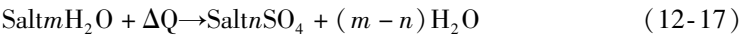
(太阳能制冷机的设计。水-甘油-酒精系统的组成决定了制冷机的工作温度。温度由恒温器控制，使得盐水循环，该温度由用户设定。见美国专利 7543455)

12.2.3 盐水合物

许多无机盐和一定数量的水分子结晶后成为盐水合物。对这些盐水合物加热可改变其水合物的状态。如水合硫酸钠（芒硝）在 32.4℃ 时会发生相变，即



一般而言，相变过程通常为



由此看出，水合物晶体在熔点会分解为无水盐和水或低水合物和水。这种相变会产生大量潜热，因此储热密度会很高。如果释放的水足够多，就会形成脱水盐的水溶液。

这些盐水合物可用于太阳能空间供暖系统或热水系统，可长时间内提供恒定温度。

12.2.4 PCM 封装

为缓解相变材料热导率低的问题，通常将相变材料封装成不同形式。图 12-6 给出了相变材料封装成平板状或管状的例子。在此，需要传热流体使之正常工作。

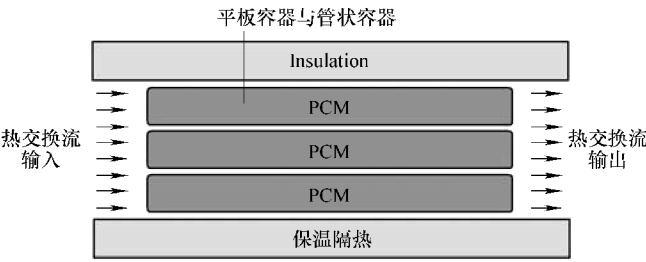


图 12-6 PCM 封装
(平板状或管状 PCM 封装实例，以缓解 PCM 热导率低的问题)

12.3 蓄电池

在过去的几十年中，蓄电池技术得到显著提高。已有上百年历史的铅酸蓄电池经过不断改进，直到现在仍在广泛使用。新型电池，尤其是锂电池，得到快速发展，不久将成为占主导地位分布式电能存储装置。

表 12-4 给出几种蓄电池的指标。额定电压是蓄电池的基本参数之一。蓄电池的额定电压越高则系统所需的电池数越少。能量密度和比能量也是主要参数。对于静态应用（如路灯），比能量较小并无太大影响。但对于汽车应用领域，能量密度和比能量则是关键参数。此外，使用寿命也是汽车应用领域的一项关键指标。此处

没有给出单位成本。目前，仍是铅酸蓄电池的成本最低，因此得到广泛应用。

表 12-4 几种类型蓄电池比较

类型	电压 /V	能量密度 /(W · h/L)	比能量 /(W · h/kg)	使用寿命 /次数
铅酸	2. 1	70	30	300
NiMH	1. 4	240	75	800
LiCoO ₂	3. 7	400	150	1000
LiMn ₂ O ₄	4. 0	265	120	1000
LiFePO ₄	3. 3	220	100	3000

12. 3. 1 蓄电池的电化学

蓄电池的基本结构和充放电过程如图 12-7 所示。以供参考，给出如下定义。
更多详细内容请参考《Handbook of Batteries^[51]》。

电池，基本电化学单元，可将电化学能转化为电能。

电池组，一个或多个电化学电池经串联或并联来供电。

一次（原）电池，一次性电源，即用完后不能再充电，只能丢弃。

二次（充电）电池，用完后可通过充电恢复到原始状态。

氧化，物质失去电子。

还原，物质得到电子。

氧化还原，包含氧化和还原两种反应。

阴离子，负离子，得到电子后。

阳离子，正离子，失去电子后。

阳极，发生氧化反应。在充电过程中为正极（PE）；而放电过程中为负极（NE）。

阴极，发生还原反应。在充电过程中为负极（NE）；而放电过程中为正极（PE）。

电解质，通常为一种离子导电液体。

放电过程如图 12-7a 所示。将电池与外部负载相连，电子从负极（NE）流出，即阳极，发生氧化反应，通过外部负载，流向正极（PE），即阴极，在此接收电子，阴极材料还原。阴离子（负离子）和阳离子（正离子）分别流向阳极和阴极，从而在电解质中形成电路。

充电过程如图 12-7b 所示。外部直流电源与电池相连。外部电场迫使电子流入负极（NE），在此发生还原反应。同时，发生氧化反应的正极（PE）流出电子。根据定义，阳极是发生氧化反应的电极，阴极是发生还原反应的电极，因此正电极是阳极，而负电极是阴极。

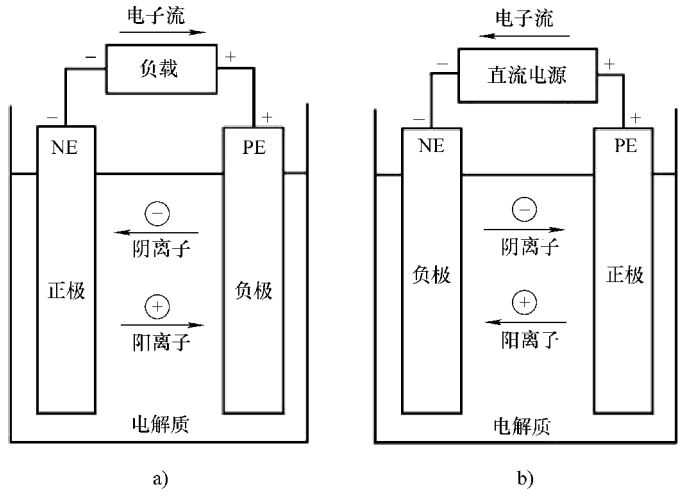


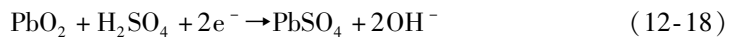
图 12-7 蓄电池的电化学

a) 放电过程 (将电池与外部负载相连, 电子从负极 (NE) 流出, 即阳极, 到正极 (PE), 阴离子 (负离子) 和阳离子 (正离子) 分别流向阳极和阴极, 从而在电解质中构成电路) b) 充电过程 (外部直流电源迫使电子流入负极 (NE), 阴离子和阳离子在电解质中的流动形成电路)

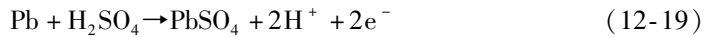
12.3.2 铅酸蓄电池

目前, 应用最广泛的蓄电池是铅酸电池。每辆汽车上都配有 6 片电池芯的铅酸蓄电池。铅酸蓄电池荷电状态下, 正极为二氧化铅 (PbO_2), 而负极为纯铅。电解质是稀硫酸。放电后, 正负极都为硫酸铅 (PbSO_4), 从而消耗硫酸。通过测量电解质的比重, 硫酸的浓度和放电状态, 则可确定所剩余的电能。

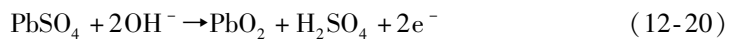
电化学过程如下。放电过程中, 在正极, PbO_2 还原



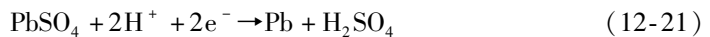
在负极, 铅氧化



充电过程中, 在正极, PbSO_4 氧化



在负极, PbSO_4 还原

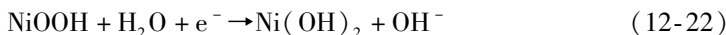


铅是一种有毒的重金属, 而硫酸是一种危险液体, 且使用寿命短 (充放电 300 次), 因此, 铅酸蓄电池并不适用于便携式设备和汽车。然而, 由于铅的成本不高且可回收, 因此总成本较低。预计未来该电池仍将广泛使用, 如在偏远地区或居民住宅楼的地下室, 作为能量存储装置来存储太阳能。

12.3.3 镍氢蓄电池

近几十年, 镍氢蓄电池在汽车和较大的便携式电子设备中得到广泛使用。其正极是氢氧化镍, 负极是金属间化合物。最常见的金属都具有 AB_5 的一般形式, 其中 A 是镧、铈、钕、镨等稀土元素的混合物, B 则是镍、钴、锰、铝等金属。

电化学过程如下。放电过程中, 在正极, $NiOOH$ 还原



在负极, 金属氢化物氧化



充电过程中, 在正极, $Ni(OH)_2$ 氧化



在负极, 金属还原



当以低速率过充时, 正极产生的氧气通过分离器在负极表面重组。抑制析氢, 充电能转化为热能。该过程使得镍氢蓄电池在正常工作下保持封闭, 并且免维护。

镍氢蓄电池广泛应用于电动汽车, 如通用汽车 EV1、本田 EV Plus、福特路虎 EV 和 Vectrix Scooter。混合动力车如丰田 Prius、本田 Insight、福特 Escape Hybrid、雪佛兰 Malibu Hybrid 和本田 Civic Hybrid 也采用这种电池。镍氢技术在消费类电子产品的充电电池中也广泛使用。

12.3.4 锂电池

锂电池是目前发展最快的储能器件。自从 1991 年发明后不久, $CoO_2 - Li$ 电池就成为小型便携式电子设备 (如移动电话, 数码相机和笔记本电脑) 的主要电源。由于锂电池的比能量最高且使用寿命最长, 因此普遍认为它将成为汽车供电的最佳选择, 见表 12-4。

在某种意义上, 锂电池的电化学反应最简单, 仅涉及锂离子 Li^+ 。其具有最小半径和最高标准电位 $-3.01eV$ 。锂电池的负极是由石墨制成, 小的锂离子就嵌入到相邻石墨片之间的缝隙中。正极为过渡金属氧化物, 此类金属具有不同价态以使得锂离子嵌入或脱嵌。

锂电池的电化学过程如图 12-8 所示。当完全充电时, 大多数锂离子都嵌入在石墨中。在放电过程中, 如图 12-8a 所示, 锂离子离开负极, 在电解质的驱动下, 经过微孔隔离膜, 最终与正极的金属氧化物结合。放电过程结束时, 大多数锂离子都会与正极金属氧化物结合。在充电过程中, 如图 12-8b 所示, 锂离子在外部电压的作用下离开金属氧化物, 在电解质的驱动下, 经过微孔隔离膜, 最终嵌入石墨。

对于小型电子产品 (如手机和数码相机), 大多数锂电池都采用 CoO_2 作为正极的基底。放电过程中, 在正极, 锂离子与 CoO_2 结合, 即

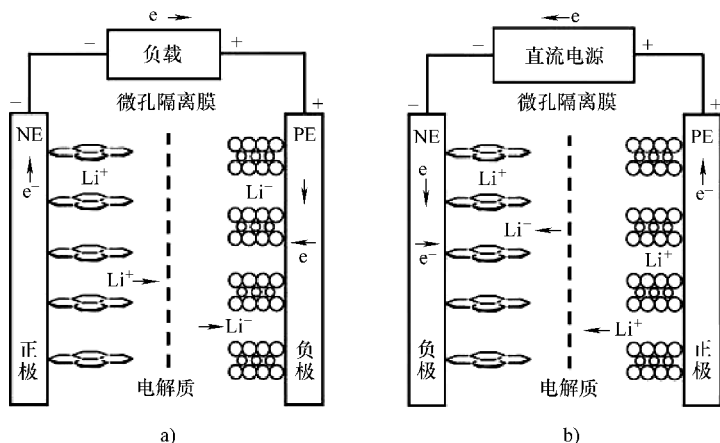


图 12-8 锂电池的电化学过程

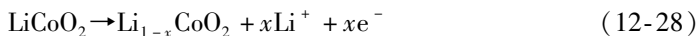
a) 放电过程中, 锂离子从负极析出, 在电解质的驱动下, 经过微孔隔离膜, 最终与正极的金属氧化物结合 b) 充电过程中, 锂离子在外部电压的作用下从金属氧化物析出, 在电解质的驱动下, 经过微孔隔离膜, 最终嵌入石墨



在负极, 锂离子析出



充电过程中, 在正极, 锂离子析出



在负极, 锂离子嵌入石墨



在上述反应中, 锂离子反应的部分为 $0 \leq x < 1$ 。

CoO_2 为基底的锂电池具有很高的比能量。在重量是关键因素的的实际应用中, 可优先选择这种锂电池。但考虑到钴较为昂贵, 另外, 大尺寸的 CoO_2 为基底的锂电池曾发生过爆炸事故, 因此在电源应用场合, 更适合采用以氧化锰和磷酸铁为基底的锂电池。

LiFePO_4 是由德克萨斯州立大学 John Goodenough 研究小组于 1996 年发现的可作为锂电池正极的材料。由于其成本低, 无毒, 铁含量高, 热稳定性好, 安全性好, 电化学性能佳, 以及比容量高 ($170\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 或 610C/g), 因此受到市场认可。

尽管 LiFePO_4 电池的电压和能量密度低于 LiCoO_2 锂电池, 但与其他锂电池的电化学相比, 这些缺点将可由 LiFePO_4 容量损失速度较慢 (又称日历寿命更长) 所抵消。例如, 在货架上放置一年, LiFePO_4 电池的能量密度与 LiCoO_2 锂电池几乎相同。若放置超过一年, LiFePO_4 电池的能量密度或许比 LiCoO_2 锂电池还要高, 这正是由于各自的日历寿命不同。大功率锂电池如图 12-9 所示。

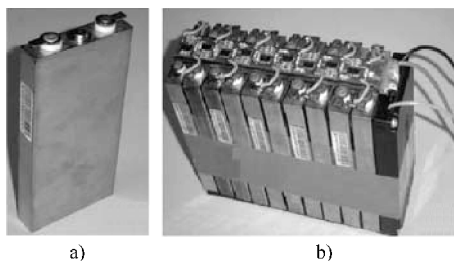
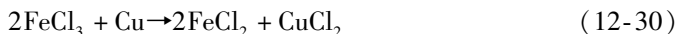


图 12-9 大功率锂电池

a) 额定电压为 3.7V 的单个锂电池 b) 额定电压为 37V 的 10 块锂电池串联 (照片由作者拍摄。感谢中国苏州星恒电源有限公司提供帮助)

LiFePO_4 电池的基本电化学反应如下。铁有两种氧化态, 分别为 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 。 $\text{Fe}(\text{III})$ 化合物往往是强氧化剂。如制作印制电路板时, 腐蚀铜的标准方法是采用 FeCl_3 , 即



因此, FePO_4 和 LiFePO_4 都是稳定化合物。因为锂离子非常小, 这两种化合物的分子体积差可忽略不计, 且具有相同的晶体结构。

LiFePO_4 电池的充放电过程如下。完全充电时, 正极大多是 FePO_4 , 负极是充满锂离子的石墨。放电过程中, 在正极, 锂离子嵌入 FePO_4 。



在负极, 锂离子从石墨中析出



充电过程中, 在正极, 锂离子从磷酸铁中析出



在负极, 锂离子嵌入石墨



12.3.5 锂的矿产资源

由于未来锂电池将成为汽车的主要配件, 因此锂的矿产资源成为目前比较关注的问题。首先, 来估计一下配置世界上所有汽车需要多少锂, 并与已探知的锂矿产资源相比较。

锂的原子量为 6.94g/mol。每摩尔的锂具有 96490C 的电荷。锂电池的工作电压为 3.5V。因此, 锂的比容量为

$$P = \frac{96490 \times 3.5}{3600 \times 6.94} \text{kW} \cdot \text{h/kg} = 13.5 \text{kW} \cdot \text{h/kg} \quad (12-35)$$

如果每辆汽车需要 30kW·h 容量的电池, 则 2.2kg 的锂就足够了。目前, 世界上有 6 亿辆汽车, 因此锂的总需求量为 132 万吨。

根据 2009 年美国地质调查^[2]。世界上已探明的锂储备为 1100 万吨，这意味着可为目前世界所有汽车提供多倍电池。最近，据纽约时报^[71]报道，在阿富汗探明巨大的锂储量。根据五角大楼的内部报告，阿富汗将可能成为“锂的沙特阿拉伯”。由于目前大多数锂资源都是在高海拔的盐湖浓盐水中发现的，因此在阿富汗发现锂资源并不奇怪。

12.4 太阳能和电动汽车

据能源信息管理局统计，交通运输占美国总能耗的 26.5%，或占石油消耗的 67.6%。为降低化石能源的消耗，最佳解决方法是向采用蓄电池的电动汽车转型，尤其是利用锂电池作为储能设备以太阳能为能源。电动汽车具有许多理想特性：

- 1) 电动汽车的固有效率很高，一般可达 90%。
- 2) 蓄电池能量存储的循环效率很高，尤其是锂电池，一般大约 90%。
- 3) 电动汽车的机械结构比汽油发动机和柴油发动机的汽车要简单得多。
- 4) 自动实现再生制动。实际上，混合动力车的效率提高主要来自于再生制动，如丰田的 Prius。
- 5) 随着电池技术的快速发展，电动汽车的制造成本也将随之降低。
- 6) 电动汽车可与太阳能发电自然结合。
- 7) 电动汽车完全无噪声。

首先来看一些技术数据。在美国，汽车效率是由每加仑汽油行驶的英里数（或 mpg）来表征的。国际单位制中，最方便的表征是每千瓦时能量行驶的公里数或行驶 1km 所需的能量（单位千瓦时）。由于汽油的能量含量近似于 $1.3 \times 10^8 \text{J/USgal}$ ，而 1mile 为 1.609km，经简单计算可得 $1\text{km/kW} \cdot \text{h} = 22.37\text{mpg}$ 。表 12-5 给出几款常用汽车的测量数据。

表 12-5 几款汽车的效率

汽车类型	每加仑英里数	km/kW · h	kW · h/km
宝马氢燃料汽车	10	0.45	2.24
路虎	20	0.89	1.19
丰田凯美瑞	32	1.43	0.70
丰田普锐斯	55	2.46	0.41
雪佛兰 Volt 电动车	150	6.67	0.15

来源：《Sustainable Energy- Without hot air》，David J. C. MacKay^[56]。

几十年来，氢气和燃料电池一直被认为可替代汽车的 Otto 发动机和柴油发动

机, 并已出现诸如氢气时代, 氢气经济和氢气纪元等名词。然而, 克林顿政府时期担任能源部副部长并主要负责氢气项目的 Joseph J. Romm^[74] 在其分析报告中指出, 根据其实际经验, 在可预见的未来, 氢气将不会成为具有商业可行性的储能方法。这是因为氢气极其昂贵且具有高危险性。再由于高度压缩的氢气的储能密度仅为汽油的 1/10, 因此尤其不适用于汽车行业。另外, 燃料电池的效率低 (与蓄电池相比), 使用寿命短, 并需要使用成本很高的贵金属。

未来, 太阳能光伏发电将成为主要的电力来源, 并且该技术已很好地应用于电动汽车。尤其是可对电动汽车的蓄电池直接充电而无需通过电网。这种方法的优势在于通过 DC-AC 逆变器和 AC-DC 逆变器可避免能量损耗和节约成本。另外, 由于不需要稳定电源对电池进行充电, 太阳能的间歇性特点也不再是弊端。通过电池交换过程, 太阳电池充电器的优势可进一步提高: 在有阳光时对空电池充电。汽车电池耗尽时, 可到充电站花几分钟换一个充满电的电池, 这或许比加油更快。图 12-10 为日本京都由日清电气有限公司修建的太阳能电动汽车充电站。该充电站具有一个电池组, 一个逆变器和一个快速充电装置。



图 12-10 日本京都的太阳能电动汽车充电站

(日清电气有限公司提供的充电站, 该充电站具有一个电池组, 一个逆变器和一个快充装置。感谢京都大学的帮助)

在美国, 通用公司和日产公司将在田纳西州大批量生产雪佛兰 Volt 和日产 Leaf 电动汽车。因此, 对于田纳西居民, 将开始在布满电池插座的大地上生活。目前田纳西的 Pulaski 已出现这种情况。2010 年 8 月, 第一个太阳能停车点正式运营, 即每个停车位上都有一个由太阳能供电的电动汽车充电器, 如图 12-11 所示。在开业

仪式上，国会议员 Lincoln Davis 发表讲话，强调了美国能源独立和提供就业机会，此后，他亲自启动开关，将太阳能发送到电网。这意味着“所有配件都是美国制造。这是美国商业和制造业在绿色新经济上发展的成功案例^[10]”。



图 12-11 田纳西的太阳能电动汽车充电站
(美国在电动汽车充电基础设施建设上采取新的方法，田纳西建立了第一个太阳能发电的电动汽车充电站^[10])

习 题

12.1 普通家用热水箱的直径为 $D = 50\text{cm}$ ，高为 $H = 135\text{cm}$ ，且有 $\tau = 5\text{cm}$ 厚的聚氨酯泡沫保温材料，如图 12-12 所示。如果外部温度和内部温差为 45°C ，则该水箱的能量损耗（单位为 W ）为多少？（聚氨酯泡沫的热导率为 $k = 0.026\text{W/m}^\circ\text{C}$ ）

12.2 在上述水箱中保存 65°C 的热水，环境温度为 20°C ，问水温降低 1°C 需多久？

12.3 上述水箱在 0°C 下保存冰，外部温度为 25°C ，问多久冰会融化？（冰的潜热为 335kJ/L ）

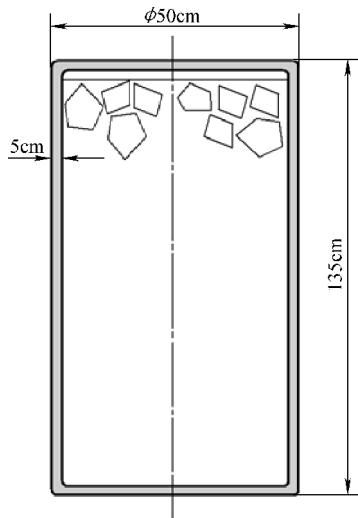


图 12-12 普通家用热水箱

第 13 章 阳光建筑

在 2009 年 3 月美国新闻与世界报道对美国能源部长朱棣文的采访中，朱棣文提到改进建筑设计对节能的重要性^[30]：

人们经常抱怨提高能效和节能并无太大用处，且技术含量低。其实并非如此，提高能效和节能大有作为并需要高科技技术……假设你正在修建一幢新房屋。麦肯锡调查研究表明一年半时间内在材料和人力上多投资 1000 美元，则可节省大量能源。尽管对于新房屋和建筑，有效管理是一方面。但设计的改进也会使人们信服，即一小部分的前期投资可有效减少每月账单费用。

2009 年，麦肯锡发布了两个题为“破解美国经济的能源效率^[60]”和“中国的绿色革命^[59]”的报告。在这两个报告中，针对世界上化石燃料能耗最多的两个大国所面临的问题进行了详细剖析并提出建议。最终的主要结论为^[60]：

提高能效可对美国经济提供大量低成本能源，但这需要国家制定一个全面且创新的方法来解决。对于一些重大且持久性的难题需进行多层次处理，以促进提高能源效率的需求，并对 1 亿多幢建筑和数十亿的设备进行管理和改进。如果大范围推广执行，采用整体设计方法将会节省超过价值 1.2 万亿美元的能量，但需前期投资 520 多亿美元用于提高能效……

实际上，最有效的节能方法是在建筑结构中应用被动设计。总体来说，建筑能耗大约占到世界总能源的 40%。利用房屋整体设计方法，可节能高达 50%。整体设计方法的原则包括^[59]：

1) 选择建筑物的朝向和位置，使得其在寒冷地区可有效吸收太阳热能，而在炎热地区最优利用太阳热能。

2) 设计建筑物窗户的位置可减少空调，电扇和暖气的依赖。

3) 使用较小的加热器或冷却器，尽可能采用被动设计来降低其需求。

目前，整体设计方法面临两个挑战^[59]。首先是需要将该理念植入建筑行业专业人士的设计思想中。而如今，通常采用化石燃料的主动供暖和制冷系统仍被看做是最佳方法。其次是解决建筑工程师与土木工程师之间缺少有效沟通的问题。在建筑师业内很少讨论如何提高能效问题。而那些会更多考虑能效问题的土木工程师往往将精力用于按照设计方案进行执行，而很少参与到设计决策中。

有效利用太阳能进行建筑物的整体设计方法并不新颖，早在许多古代文明中已实践过，但如今已几乎被发达世界所遗忘。为建设 21 世纪美好未来，需要复兴建筑物整体设计技术。

13.1 早期太阳能建筑

13.1.1 古代太阳能建筑

考古证据表明，许多古代文明就已根据被动式太阳能设计原理来建造房屋。根据苏格拉底的思想，理想的房屋应冬暖夏凉^[17]。他还提出为达到上述效果，可设计房屋朝南并在房屋门口修建一个夏季遮阳的门廊。由于几乎所有的重要古代文明都坐落在北半球，因此在房屋设计时，朝南有大窗户而朝北则是墙壁。

整体设计的原则，早在古代中国文明中的西周时期（公元前 11 世纪到公元前 771）就已有完整记录，称为风水，意思是“风和水”，其中以太阳为参照是基本原则之一。近几十年来，风水课程在西方国家逐渐流行。风水中最重要的是确定正南方位。在大约公元前 11 世纪的《周礼》中就记载了一种确定正南方位的方法：“识日出之景与日入之景，昼参诸日中之景，夜考之极星，以正朝夕。”该方法比用指南针测量还要准确。

13.1.2 中国农村房屋的整体结构

图 13-1 给出了中国北方农村的典型民居，这体现了利用太阳能的整体设计原理。尽管是 1000 多年前的设计，但至今仍在中国北方不发达地区使用。笔者曾在这种房屋居住过几年，对其舒适性印象深刻。

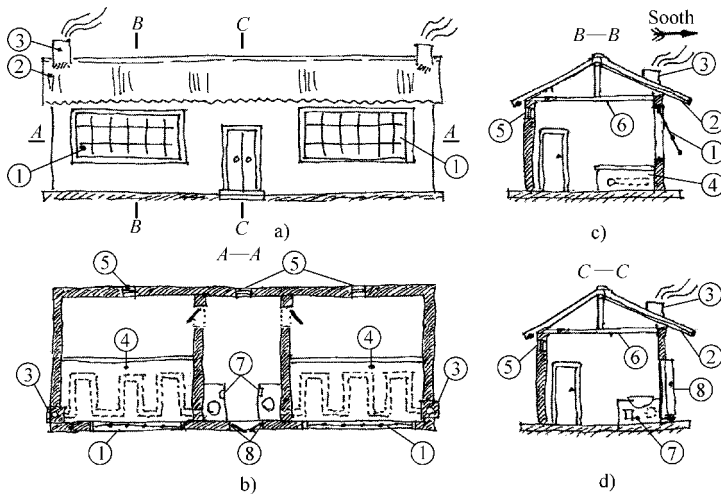


图 13-1 中国北方农村的民居

（房屋东西走向，窗户①朝南。由于屋檐②的作用，在冬天可得到太阳光完全照射而在夏天则可遮阳。灶台⑦的热量保存在土炕④里，可保持晚上暖和。风从前窗到朝北小窗户⑤形成通风，使得夏天房间凉爽）

房屋均是东西走向。通常大玻璃窗户①总是朝南。窗户可从下方推开。设计屋檐②使得冬日阳光直射，而夏日遮阳。在靠近顶部的北墙上一般有小窗户⑤。夏天，打开朝北的小窗户和朝南的窗户，风就会自动从南窗吹过北窗，形成通风而使得房间凉爽。冬天，炉子⑦的烟通过土床④（称为炕）里的曲折管道排到烟囱③，可保证整晚暖和。夏天，在外边的棚子里做饭，而土床与地面直接相连，可保持凉爽。天花板⑥和屋顶之间的空隙有助于保持恒定温度。为保证冬天房屋暖和，前门⑧总是有厚厚的门帘。

13.2 建筑材料

建筑设计涉及建筑和土木工程的相互作用。本节将介绍建筑设计中土木工程相关的一些基本概念。

13.2.1 热阻

热阻（或称 R 值）是衡量建筑材料面板（如墙板，门或窗）绝缘特性的指标。该值是导热体两侧温差与热流密度（单位面积内的热流量）之比。在国际单位制中， R 值（ RSI ）是指单位面积内热能流失（ W/m^2 ）所需的温差（单位为 K ）。因此， RSI 的单位为 $K \cdot m^2/W$ 。在英制单位中， R 值是指单位面积内每小时热能流失所需的温差（单位为华氏）。由此单位为 $F \cdot h \cdot ft^2/Btu$ 。两者的转换关系为 $1RSI = 5.678R$ ， $1R = 0.1761RSI$ 。

若墙壁由几层不同的建筑材料构成，则 R 值可累加

$$R = \sum_i R_i \quad (13-1)$$

式中， R_i 是第 i 层建筑材料的 R 值。以下是一些常用材料的 R 值：

- 1) 单层玻璃窗： $R-1$ ($RSI=0.18$)；
- 2) 双层玻璃窗： $R-2$ ($RSI=0.35$)；
- 3) 低辐射镀膜窗： $R-3$ ($RSI=0.52$)。

13.2.2 比热阻

材料如混凝土、玻璃棉或聚氨酯泡沫的绝缘特性可用比热阻或 r 值来衡量。在国际单位制中， rSI 定义为单位面积内热能流失（ W/m^2 ）所需的单位厚度（单位为 m ）下的温差（ K ）。在英制中， r 定义为单位面积内每小时热能流失（ $Btu/h \cdot ft^2$ ）所需的单位厚度下的温差（华氏）。两者的转换关系为 $1rSI = 0.125r$ ， $1r = 8rSI$ 。

若墙式由几层不同建筑材料所构成，则 R 值是每层材料 r 值和厚度之积的总和，即

$$R = \sum_i t_i r_i \quad (13-2)$$

式中， t_i 为第 i 层材料的厚度； r_i 为第 i 层材料的比热阻。

表 13-1 列出了部分常用建筑材料的 r 值。在美国，最常用的绝缘材料是玻璃棉。因为其 r 值很高，重量轻，成本低，具有化学惰性，且不可燃。聚氨酯泡沫也有较高的 r 值，通常可作为刚性面板或用于填充墙壁空间的喷涂材料，如墙上的胶合板和石膏板之间。该涂料的商业名称是 Icynene。在绝热方面，混凝土比这些标准绝缘材料性能要差。

某些典型墙壁绝热板的 R 值可利用式 (13-2) 和表 13-1 中的数据进行计算，部分典型值见表 13-2。

表 13-1 比热阻

材 料	r 值/Btu	rSI (国际单位制)
木板	2.5	20
玻璃纤维或岩棉	3.1 ~ 3.6	25 ~ 30
安健能涂料	3.6	30
聚氨酯硬板	7	56
浇筑混凝土	0.08	0.64

表 13-2 墙体保温的典型 R 值

材 料	R 值	RSI (国际单位制)
4in 玻璃纤维	R-13	2.3
6in 玻璃纤维	R-19	3.3
12in 玻璃纤维	R-39	6.7
6in 安健能	R-22	3.8
10in 混凝土墙	R-0.8	0.14

13.2.3 热导系数： U 值

在计算建筑物或房屋的总热损时， R 值并不方便。为此采用 R 值的倒数，即热导系数或称为 U 值。在国际单位制中，该值定义为单位平方米内温差为单位 K 时的热损 ($W/K \cdot m^2$)。在英制中，定义为单位平方英尺内温差为单位华氏时每小时的热损 ($Btu/h \cdot f^2$)。两者的转换关系为 $1U = 5.678USI$ ， $1USI = 0.1761U$ 。 U 值与 R 值的关系为

$$U = \frac{1}{R} \tag{13-3}$$

对于一个包含墙，窗户，门等设施的房屋或建筑，热损 Q 的计算可由各个组成部分的面积及其 U 值之积的总和得到

$$Q = \Delta T \sum_i A_i U_i = \Delta T \sum_i \frac{A_i}{R_i} \quad (13-4)$$

式中, A_i 是第 i 个组成部分的面积; U_i 为第 i 个组成部分的 U 值; ΔT 为温差。

13.2.4 热质

房间温度的稳定性取决于房间内能保持多少热量。这些热量包括各个组成部分的热质之和, 即

$$M = \sum_j V_j \rho_j c_{pj} \quad (13-5)$$

式中, V_j 为第 j 个组成部分的体积; $\rho_j c_{pj}$ 为第 j 个组成部分单位体积下的比热容。温度下降率为

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{Q}{M} = -\frac{\Delta T}{M} \sum_i A_i U_i = -\frac{\Delta T}{M} \sum_i \frac{A_i}{R_i} \quad (13-6)$$

因此, 热质越大, 温度下降越慢。

表 13-1 和表 13-2 列出常用建筑材料的热特性。从表中可看出, 水是最佳显热储能材料。而最常用的建筑材料——混凝土和砖的热特性最差。

13.2.5 玻璃窗

玻璃窗可使阳光照射到房间, 从而在冬天提供温暖。然而, 如表 13-2 所示即使是高档窗户, 绝热效果也很差。双层玻璃窗的 R 值为 0.35, 而普通 6in 玻璃纤维的 $RSI=3.3$ 。由此可看出, 相差一个数量级。

当今流行在现代建筑物中使用大量玻璃。但为此需要夏天消耗大量电能来制冷, 冬天消耗大量天然气 (或电能) 来供暖。因此, 使用玻璃太多导致能源浪费。

举例: 如图 13-2 所示, 位于房屋角落的某个房间内, 采用 1m^3 的水箱作为储热介质。房间大小为 $3.8\text{m} \times 5.0\text{m} \times 2.5\text{m}$ 。假设室内温度为 20°C , 而室外温度为 0°C 。热质 $M=4.19 \times 10^6 \text{J/K}$ 。内墙热损可忽略不计。如图 13-2a 所示, 如果所有外墙都是双层玻璃, 那么玻璃的总面积为 22m^2 。热损率为

$$Q = \frac{20 \times 22}{0.35} \text{W} = 1257 \text{W} \quad (13-7)$$

温度下降率为

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1257}{4.19 \times 10^6} \text{K/s} = -3 \times 10^{-4} \text{K/s} = -1.08 \text{K/h} \quad (13-8)$$

因此可得出, 即使有如此大的热质, 如果不加热, 房间也会在几小时内变得很冷。

图 13-2b 中的房间具有 3 个 1.2m^2 的双层玻璃窗。其余墙壁都采用普通 6in 玻璃纤维来保温。热损率为

$$Q = 20 \times \left(\frac{22 - 3.6}{3.3} + \frac{3.6}{0.35} \right) \text{W} = 317 \text{W} \quad (13-9)$$

温度下降率为

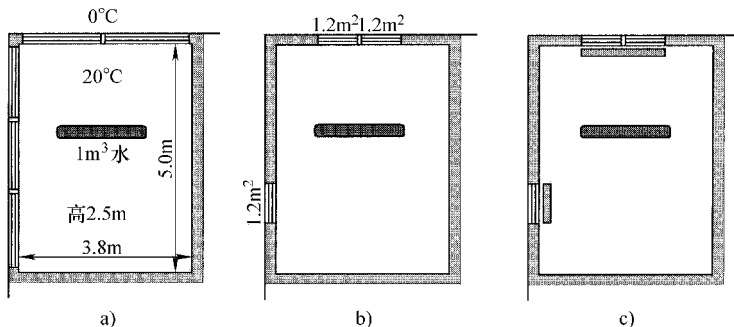


图 13-2 玻璃的绝缘性能

a) 所有外墙都有双层玻璃窗 b) 3 块 1.2m^2 的双层玻璃窗 c) 玻璃窗后罩有聚氨酯板

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{317}{4.19 \times 10^6} \text{K/s} = -7.6 \times 10^{-5} \text{K/s} = -0.27 \text{K/h} \quad (13-10)$$

也就是说, 8h 后, 温度将下降为 2.2°C 。

由于晚上没有阳光, 热量都是从窗户流失。若在窗户上增加一个 $R = 6.5$ 的 25mm 厚的聚氨酯硬板, 则窗户的 R 值将增大到 8.5 或 $RSI = 1.5$ 。热损率为

$$Q = 20 \times \left(\frac{22 - 3.6}{3.3} + \frac{3.6}{1.5} \right) \text{W} = 159 \text{W} \quad (13-11)$$

温度下降率为

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{159}{4.19 \times 10^6} \text{K/s} = -3.32 \times 10^{-5} \text{K/s} = -0.136 \text{K/h} \quad (13-12)$$

由此, 整晚房间温度仅下降 1°C 左右。如果房间有人居住, 则温度下降的更少, 因为每个人产生的热量相当于一个 $40 \sim 60\text{W}$ 的白炽灯泡。这将可补偿通过墙和窗户流失的那部分热量, 从而保持温度基本恒定。

该房间的窗户已足够大, 冬天有充足的阳光照射使得房间比较温暖。从图 4-7 可知, 在纬度 40° 附近的地方, 从 11 月到 2 月, 照射到朝南窗户上的每日太阳辐射超过 $6.5\text{kW} \cdot \text{h}/\text{m}^2$ 。在晴天, 两个 1.2m^2 的窗户可获得超过 $10\text{kW} \cdot \text{h}$ 的热能。太阳热能远大于热损, 因此仅依靠阳光照射就可保持房间温暖。当然, 玻璃太多有可能会致房间白天太热。

13.3 整体设计举例

根据朱棣文^[30]和麦肯锡^[60,59]的观点, 建造房屋时多投入一些材料和人力就可节省大量能源, 相应地也会节省大笔钱。作者通过修建自己的住宅对上述论断进行了测试。发现甚至无需额外的前期投资。关键在于设计时要充分利用太阳光。由于作者本身担任了建筑师和主任土木工程师, 因此额外成本只是时间。

在开始设计前,阅读了能找到的所有有关太阳能房屋的书籍和论文。有些失望的是许多太阳能房屋的设计要不太怪异,需要特殊材料和非主流建筑技术;要不就是只考虑节能,即只依赖于太阳能而牺牲舒适性。另外,城镇规划委员会和建筑审查委员会要求必须与周围其他房屋保持一致,并且建筑公司也坚持使用容易购买到的建筑材料。

除了修建一个舒适住宅之外,作者还有一些其他要求。首先,有一台 Hamburg Steinway Model B 钢琴,这需要一个具有良好共鸣且温度、湿度适中的大房间。其次,要建一个全年任何时候都能运行的专业级家庭影院。第三,想为孙子建一个 60m^2 以上的活动室。

幸运的是,终于在 North White Plains 找到一块符合上述要求的空地:位于朝南斜坡上 0.89hm^2 (3500m^2) 的空地。由于位于斜坡上,经过多次尝试,前主人都不能提出一个满足城镇规划委员会的设计方案。通过仔细阅读之前的设计资料和图样,得知前主人想要在斜坡上挖出一个大平地,这需要大量的爆破和土方工程,另外还需要一个 8m 高的挡土墙,这是非常危险的。

作者决定利用斜坡优势,将部分房屋埋入地面下。由此,在地下的部分结构可有效利用浅层地热能,即存储在地下太阳能。房屋的正面朝南,不会遮挡阳光。所有的大窗户都朝南,获得尽量多的阳光照射。房屋的背面靠近山,不需要太多窗户。该想法很快得到规划委员会和建筑审查委员会的认可。

设计图如图 13-3 和图 13-4 所示。从外部到内部,看起来像一所普通的殖民式的中央大厅房屋。但充分利用了太阳能。一楼的天花板较高,目的是为放置 Steinway B 钢琴。所有大窗户都朝南。其他房间(如楼梯和卫生间)均在北面。二楼,两个最常用的房间,主卧和书房在南面,所有大窗户也都朝南。其余房间(如客卧和卫生间)都在北面。

Westchester Module 家用建筑公司具体设计并采用最普通的建材和常规方法进行建造。所有窗户都是双层密闭 Anderson 窗户。天花板保温材料是 R39,其余为 R19。地基是浇筑混凝土。2009 年 8 月房屋完工,见插图 18。

寒冷且晴朗的冬日,阳光从朝南大窗户照射到主卧和书房,使得室内温度 22°C 以上,因此不用开启节温器。这都得益于利用太阳能的思想。如图 4-7 所示,在纬度为 40° 附近的地方,在晴朗的冬日,阳光可提供大于 $10\text{kW}\cdot\text{h}$ 的热能。夏天,由于屋檐的遮挡,阳光不能照进房间。另外,屋顶安装了太阳能阁楼风扇,有助于降低阁楼和整个房间的温度。

家庭影院放置在地下室角落,位于地下最深处。利用地下所存储的太阳能,无需空调和外部供暖,全年温度恒定且舒适。

4.2kW 的太阳能光伏系统也工作正常。由于屋顶正朝南,倾角与纬度一致,阳光没被遮挡,因此光伏系统效率很高。图 13-5 为 2010 年 8 月 Con Edison 公司的电费账单。一年消耗的总电量为 $1600\text{kW}\cdot\text{h}$,大约是一个普通小房屋的十分之一。

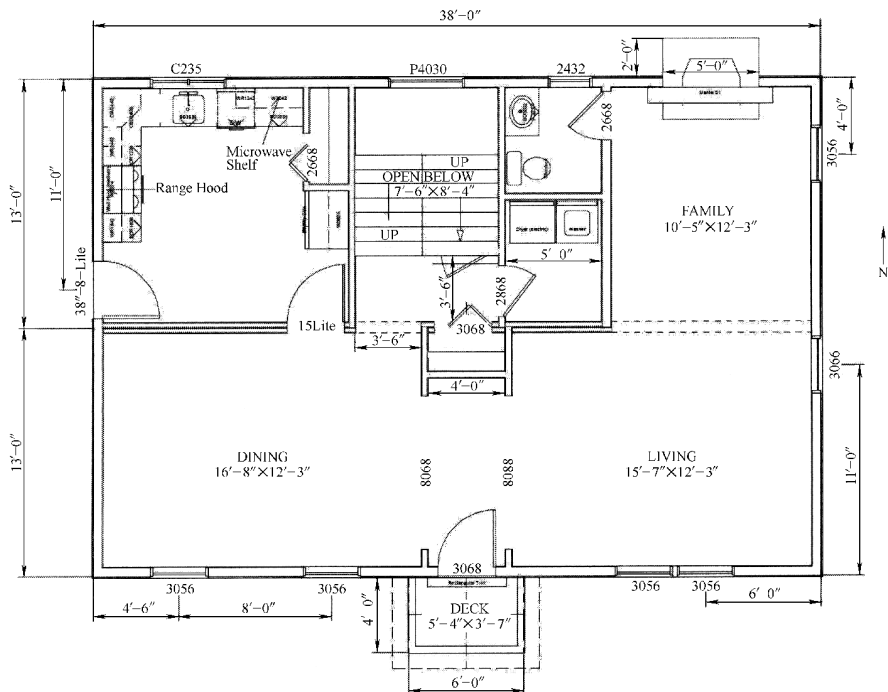


图 13-3 太阳能房屋设计：第一层

(所有大窗户都朝南，整个大厅也都位于南侧。其余房间（如楼梯间和卫浴）都位于北侧）

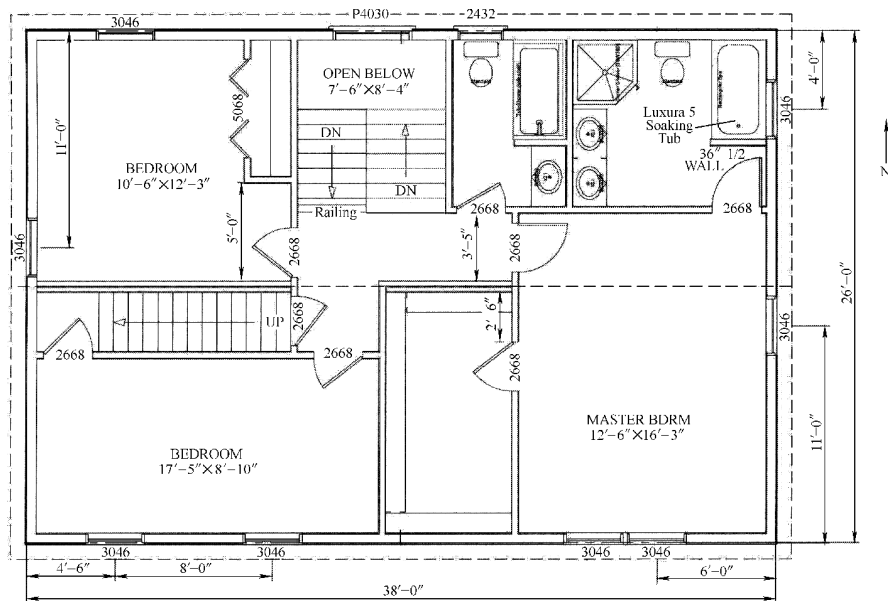


图 13-4 太阳能房屋设计：第二层

(所有大窗户都朝南，两个常用的房间也在南侧。其余房间（如楼梯间，客卧和卫生间）均位于北侧）

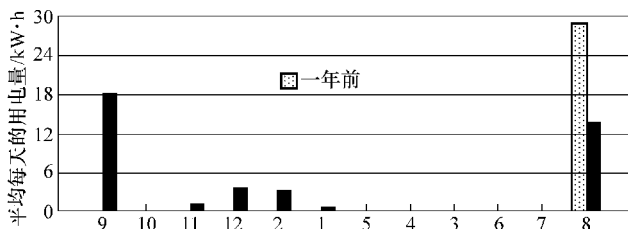


图 13-5 2010 年 8 月的电费

(自从 2009 年 9 月安装 4.2kW 的光伏系统之后, 共发电 6129kW·h。全年净电力消耗为 1688kW·h)

2009 年 8 月到 2010 年 8 月期间, 光伏系统共发电 6129kW·h。在 White Plains, 电费为 0.226 美元/kW·h。这样光伏系统一年所产生的价值为 1385 美元。而其成本为 9800 美元。因此, 7 年内可支付完系统成本, 而光伏系统可运行大约 25 年。

尽管太阳能房屋的短期目标已实现, 但有关太阳能的一些远期实验仍在研究。4.2kW 的光伏系统只占屋顶一半。另一半计划采用直流光伏系统, 可用于电动车充电和为直流设备供电。太阳能空调系统也正处于规划阶段。另外也在研究太阳热能项目以使天然气使用量达到最少。

13.4 太阳能社区的土地利用

如果阳光未被遮挡而直射到建筑物, 则太阳能建筑可正常工作。对于独立的建筑, 这个条件容易满足。但在城市或城镇, 土地资源宝贵, 阳光有可能被相邻建筑所遮挡。为充分利用太阳光, 相邻建筑之间需有最小间距, 这可根据第 4 章提出的理论来确定。

图 13-6 给出北半球太阳能社区的典型布局, 其中建筑物都是沿东西走向进行排列。建筑中的大窗户大多都朝南。设从某一建筑一楼窗户的最下沿到屋顶的垂直距离为 H , 从该窗户到相邻建筑屋顶的水平距离为 L 。如果太阳高度为 h , 方位角为 A 。根据三角测量原理, 可得遮光角 θ 由下式确定

$$\tan\theta = \frac{\cos A}{\tan h} \quad (13-13)$$

利用坐标变换公式式 (4-15) 和式 (4-19) 可得

$$\tan\theta = \frac{\sin\phi\cos\delta\cos\omega - \cos\phi\sin\delta}{\sin\delta\sin\phi + \cos\delta\cos\phi\cos\omega} \quad (13-14)$$

引入角度 ξ , 有

$$\tan\xi = \frac{\tan\delta}{\cos\omega} \quad (13-15)$$

式 (13-14) 可简化为

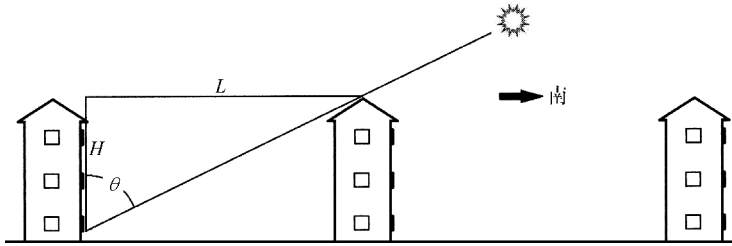


图 13-6 相邻建筑之间的最小间距

(北半球太阳能社区的典型布局, 建筑物都是沿东西走向进行排列。大窗户大多都朝南。一楼窗户的最下沿到屋顶的垂直距离为 H , 从该窗户到相邻建筑屋顶的水平距离为 L)

$$\tan\theta = \frac{\tan\phi - \tan\xi}{1 + \tan\phi\tan\xi} \quad (13-16)$$

最终, 可得

$$\theta = \phi - \xi = \phi - \arctan\left(\frac{\tan\delta}{\cos\omega}\right) \quad (13-17)$$

因此, 为避免阳光被相邻建筑所遮挡, 间距 L 应保证满足下式

$$L > H\tan\theta \quad (13-18)$$

图 13-7 给出了观测者位于纬度 $\phi = 35^\circ$ 时, 遮光角随日期和时间而变化。遮光角定义为当 $\theta = 0^\circ$ 时没有阴影而当 $\theta = 90^\circ$ 时则完全遮挡。在昼夜平分点 (春分或秋分), 遮光角与所处纬度一致。冬季, 遮光角较大, 意味着有更多阴影。夏季, 遮光角较小, 表明阴影也较少。曲线上的数字表示节气的顺序, 即确定一年中的日期, 也就是太阳赤纬 δ , 见 4.3.5 节。

如上所述, 冬天的早晨或晚上, 遮光角 θ 可达到 90° 。因此, 不管间距多大, 都不可能全天都有阳光。因此只能采用折中的办法, 例如, 保证在冬至至少有 6h 的阳光。由图 13-7 可知, 这需要 $\theta = 66^\circ$ 。对于一幢 $H = 10\text{m}$ 的三层建筑, 则有

$$L > 10 \times \tan 66^\circ \approx 22\text{m} \quad (13-19)$$

根据式 (13-17), 对于不同纬度的位置, 只需增加相应的纬度差即可。若在 $\phi = 40^\circ$ 处, 间距应为

$$L > 10 \times \tan 71^\circ \approx 29\text{m} \quad (13-20)$$

从上述讨论可得出一些结论。为保证建筑的南面有充足的阳光, 建筑之间的间距应与高度成正比。这可直观理解为如果采用被动太阳能供暖, 高层建筑并不占优势。另外, 高层建筑通常需要混凝土和钢筋结构, 这又降低了热特性。对于 2~5 层的建筑, 可采用轻质建筑材料, 尤其是具有超强保温隔热特性的材料, 这样可利用被动式太阳能进行供暖。

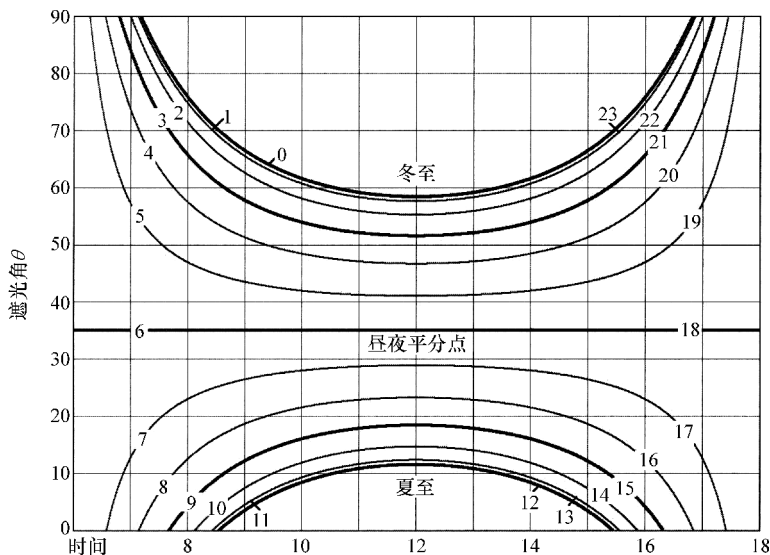


图 13-7 日期和时间对遮光角的影响

(对于位于纬度 $\phi = 35^\circ$ 的观测者, 遮光角随日期和时间的变化。冬季的遮光角较大, 意味着有更多阴影。夏季的遮光角较小, 意味着阴影也较少。曲线上的数字表示节气的顺序, 一种常用且准确的方法是根据太阳运动确定一年中的某一天, 见 4.3.5 节)

习 题

13.1 设一幢长 12m, 宽 8m, 高 5m 的房屋。外墙保温材料采用 6in R-19 玻璃纤维。天花板和地板的保温材料采用 12in R-39 玻璃纤维。夏日, 室外平均温度 80°F (26.67°C), 而适宜的室内温度为 68°F (20°C)。利用水箱中冰的潜热为房间制冷 (配置节温器和循环机制), 问可保持室内温度恒定多久?

13.2 在纽约地区 (纬度 $40^\circ 47'$), 房屋朝南窗户高为 $H = 1.67\text{m}$, 如图 13-8 所示。想要在冬至充分利用太阳光, 而夏至完全遮挡太阳光, 试问屋檐长度 L 以及从窗户顶部到屋檐底部的距离 D 应各为多少?

13.3 一所保温隔热良好的普通房屋长 20ft, 宽 16ft, 高 8ft。所有墙壁, 包括天花板和地面都采用 R39 保温材料。冬天, 室外温度为 0°C , 室内温度为 20°C , 则热损耗 (单位为瓦) 为多少? 如果房间内有 1t 的水作为热质, 则单位时间内 (1h) 的热损率 (单位为 $^\circ\text{C}$) 为多少?

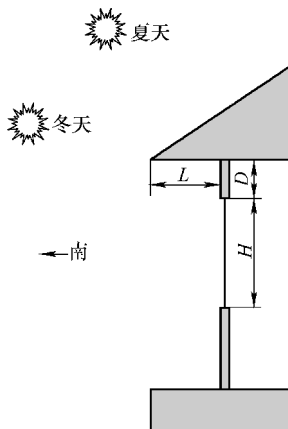


图 13-8 屋檐计算

附录

附录 A 能量单位转换

由于能量是最重要的物理量之一，许多能量单位常产生混淆。本书对所有物理量均采用国际单位制。能量的国际单位制为 J，定义为以 1N 的力推动物体 1m 所需的能量，即

$$J = N \cdot m$$

功率的国际单位制是瓦，等于 1J/s，即

$$W = J/s$$

最常用的能量和功率单位见表 A-1。

电功率是电流和电压之积为

$$W = A \cdot V$$

常用电功率推导的能量单位为千瓦时或 kW · h，其关系如下：

$$1kW \cdot h = 3600kJ = 3.6MJ$$

表 A-1 能量和功率单位

名 称	符 号	值
千焦耳	kJ	10 ³ J
兆焦耳	MJ	10 ⁶ J
千兆焦耳	GJ	10 ⁹ J
艾焦耳	EJ	10 ¹⁸ J
千瓦	kW	10 ³ W
兆瓦	MW	10 ⁶ W
千兆瓦	GW	10 ⁹ W
太瓦	TW	10 ¹² W

在微观物理中，电子电压（eV）通常作为能量单位。由于电子电荷为 $e = 1.60 \times 10^{-19}C$ ，因此 $1eV = 1.60 \times 10^{-19}J$ 。文献中另一个常用单位是卡路里，简称 cal。定义为 1g 水温度升高 1℃ 所需的能量。由于不同温度下所需能量不同，因此该单位的定义比较模糊。关于卡路里的广泛接受的定义为

$$1\text{cal} = 4.184\text{J}$$

1kcal 即为 4184J。因此，如无特殊要求，优先选择国际单位制。

在美国，通常采用英制热量单位作为能量单位。定义为 1lb 水温度升高 1°F 所需的能量。类似于卡路里，该单位的值也是比较模糊的。在国际单位表中英制热量单位定义为 1055.06J，非常接近于 1kJ。在可再生能源中，采用近似值

$$1\text{Btu} \approx 1\text{kJ}$$

对于能量巨大时，常用的单位为艾焦 (EJ)，即 10^{18}J 。在美国，相应的能量单位为万亿 Btu，简写为 quad，即 10^{15}Btu 。由于 1Btu 非常接近于 1kJ。在实际应用中，认为这两个单位近似相等，即

$$1\text{quad} \approx 1\text{EJ}$$

另一个能量单位为太瓦时 (TW · h)，等于 1 亿千瓦时，或 0.0036EJ。1 太瓦时等于 $3.6 \times 10^{15}\text{J}$ 。1 艾焦等于 277.8 太瓦时。

在工业中，经常用到吉瓦和太瓦。1 吉瓦年等于 $3.156 \times 10^{16}\text{J}$ ，大约为 1/32EJ。1 太瓦年等于 $3.156 \times 10^{19}\text{J}$ ，大约为 32EJ。2007 年，世界能量消耗大约为 500EJ，或 15TW 的功率；美国能量消耗大约为 100EJ，或 3TW 的功率。2008 年，美国能源消耗稍低于 100EJ。

一些重要的近似关系如下：

1 桶原油定义为 $5.8 \times 10^6\text{Btu}$ 。

1ft³ 天然气近似为 1000Btu，或 1MJ。

1 千卡天然气定义为 100000Btu，近似为 100MJ。

1 千焦每摩尔为 0.01036eV，近似于 10meV。

1 千卡每摩尔为 0.0434eV。

附录 B 球面三角学

我们观察天空，发现太阳和所有星星都位于一个半径未知的巨大球面上。换句话说，太阳的位置定义为天球上的一点。另外，地球表面也近似为一个球面。地球上任何一个位置都可定义为陆地球面上的一点，由经度和纬度命名。在这两种情况下，处理球面几何。

为研究相对于地球位置的太阳位置，需将地球球面坐标位置与太阳天球坐标位置相关联。所用的数学工具就是球面三角学。在本附录中，将简单介绍球面三角学，以处理太阳光跟踪问题。

B.1 球面三角形

经过球心 O 的平面与球面表面相交形成一个圆，称为大圆。对于球面上任意两点 A 和 B ，如果 AB 直线不经过球心 O ，有且只有一个大圆经过该两点。选择弧

度小于 180° 或 π 的角度 AOB ，定义为弧 AB 的长度。给定球面上的三点 A 、 B 和 C ，可定义三个大圆。其弧度均小于 180° 或 π ，三个弧 AB 、 BC 和 CA ，构成一个球面三角形，如图 B-1 所示。

根据标准符号，用 c 、 b 和 a 分别表示弧 BC 、 CA 和 AB 的边。 a 的长度定义为 BOC ， b 的长度定义为 COA ， c 的长度定义为 AOB 。三角形的顶角用类似方法定义：顶角 A 定义为 AB 的切线 AD 直线与 AC 的切线 AE 直线之间的夹角，依此类推。

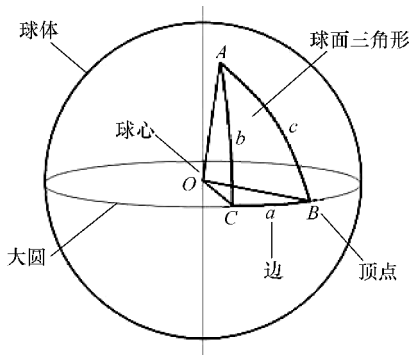


图 B-1 球面三角形

(将球体平分为两个半球体的平面与球面的交线定义为大圆。给定球面上 A 、 B 、 C 三点，可定义三个大圆。 AB 、 BC 和 CA 三段弧均小于 180° 或 π ，由此构成一个球面三角形)

B.2 余弦公式

在平面三角学中，有余弦公式

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bccosA \quad (B-1)$$

在球面三角学中，也有类似的公式

$$cosa = cosbcosc + sinbsinccosA \quad (B-2)$$

当弧很短时，球面三角形近似为平面三角形，则式 (B-2) 变为式 (B-1)。实际中，对于弧长较短的弧有

$$cosb \approx 1 - \frac{1}{2}b^2 \quad (B-3)$$

$$sinb \approx b \quad (B-4)$$

将式 (B-3) 和式 (B-4) 代入式 (B-2)，即可得到式 (B-1)。

在此，对球面三角学中的余弦公式类似与平面三角形进行简单证明（见图 B-2）。为简化起见，设球的半径 $OA = OB = OC = 1$ 。将 OB 延长线与 AB 的切线相交于 D 点，则有

$$AD = \tan c \quad OD = \sec c \quad (B-5)$$

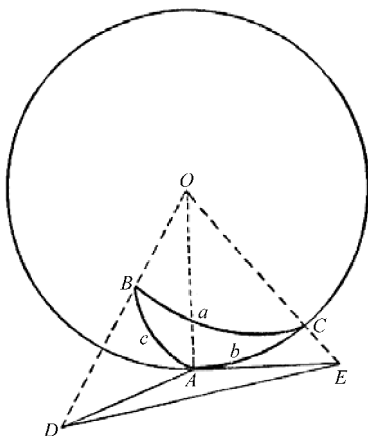


图 B-2 余弦公式的推导

(根据球面三角形在平面上的投影以及平面三角学的余弦公式进行推导。 AB 的切线与 OB 延长线相交于 D 点。 AC 的切线与 OC 延长线相交于 E 点。根据 ODE 和 ADE 三角形的平面余弦公式经过简单代数运算, 可得相应的余弦公式)

同理, 将 OC 延长线与 AC 的切线相交于 E 点, 则有

$$AE = \tan b \quad OE = \sec b \quad (\text{B-6})$$

对平面三角形 DAE , 利用平面余弦公式有

$$DE^2 = AD^2 + AE^2 - 2AD \cdot AE \cos \widehat{DAE} = \tan^2 c + \tan^2 b - 2 \tan b \tan c \cos A \quad (\text{B-7})$$

同理, 对于平面三角形 DOE , 则有

$$DE^2 = OD^2 + OE^2 - 2OD \cdot OE \cos \widehat{DOE} = \sec^2 c + \sec^2 b - 2 \sec b \sec c \cos A \quad (\text{B-8})$$

式 (B-7) 与式 (B-8) 相减, 且有

$$\sec^2 b = 1 + \tan^2 b \quad \sec^2 c = 1 + \tan^2 c \quad (\text{B-9})$$

可得

$$2 - 2 \sec b \sec c \cos A = -2 \tan b \tan c \cos A \quad (\text{B-10})$$

等式两边同乘以 $\cos b \cos c$, 可得

$$\cos a = \cos b \cos c + \sin b \sin c \cos A \quad (\text{B-11})$$

同理, 对于顶角 B 和 C , 有

$$\cos b = \cos c \cos a + \sin c \sin a \cos B \quad (\text{B-12})$$

$$\cos c = \cos a \cos b + \sin a \sin b \cos C \quad (\text{B-13})$$

B.3 正弦公式

在平面三角学中, 有正弦公式

$$\frac{a}{\sin A} = \frac{b}{\sin B} = \frac{c}{\sin C} \quad (\text{B-14})$$

在球面三角学中, 也有类似的公式, 即

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C} \quad (\text{B-15})$$

显然, 对于较短的弧, 式 (B-15) 可近似为式 (B-14)。

为证明式 (B-15), 可将式 (B-2) 重写为

$$\sin b \sin c \cos A = \cos a - \cos b \cos c \quad (\text{B-16})$$

两边平方后, 可得

$$\sin^2 b \sin^2 c \cos^2 A = \cos^2 a - 2 \cos a \cos b \cos c + \cos^2 b \cos^2 c \quad (\text{B-17})$$

等式左边可写为

$$\sin^2 b \sin^2 c - \sin^2 a \sin^2 b \sin^2 A \quad (\text{B-18})$$

或

$$1 - \cos^2 b - \cos^2 c + \cos^2 b \cos^2 c - \sin^2 b \sin^2 c \sin^2 A \quad (\text{B-19})$$

因此有

$$\sin^2 b \sin^2 c \sin^2 A = 1 - \cos^2 a - \cos^2 b - \cos^2 c + 2 \cos^2 a \cos^2 b \cos^2 c \quad (\text{B-20})$$

定义为

$$Z = \frac{\sin^2 a \sin^2 b \sin^2 c}{1 - \cos^2 a - \cos^2 b - \cos^2 c + 2 \cos^2 a \cos^2 b \cos^2 c} \quad (\text{B-21})$$

则式 (B-20) 可写为

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \pm \sqrt{Z} \quad (\text{B-22})$$

根据定义, 在球面三角形中, 边和顶角总是小于 180° 。因此, 在式 (B-22) 中, 只允许有正值。由于 Z 对于 A, B, C 对称, 因此可得

$$\frac{\sin a}{\sin A} = \frac{\sin b}{\sin B} = \frac{\sin c}{\sin C} \quad (\text{B-23})$$

B.4 公式 C

将余弦公式 (B-11) 写为下列形式, 并根据式 (B-13) 有

$$\begin{aligned} \sin b \sin c \cos A &= \cos a - \cos b \cos c \\ &= \cos a - \cos b (\cos a \cos b + \sin a \sin b \cos C) \\ &= \cos a \sin^2 b - \cos b \sin a \sin b \cos C \end{aligned} \quad (\text{B-24})$$

等式两边同除以 $\sin b$, 可得公式 C, 为

$$\sin c \cos A = \cos a \sin b - \sin a \cos b \cos C \quad (\text{B-25})$$

同理, 有

$$\sin a \cos B = \cos b \sin c - \sin b \cos c \cos A \quad (\text{B-26})$$

$$\sin a \cos C = \cos c \sin b - \sin c \cos b \cos A \quad (\text{B-27})$$

习题

B.1 请解释如果弧为 180° , 则不能构建球面三角形。

B.2 如果球面三角形的顶角 C 为直角, 对于余弦公式, 较短的弧可得到勾股

定理。

B. 3 根据余弦公式和正弦公式，推导

$$\cos a \sin b = \cot A \sin C + \cos b \cos C \quad (\text{B-28})$$

$$\cot c \sin a = \cot C \sin B + \cos a \cos B \quad (\text{B-29})$$

B. 4 对于矩形球面三角形，其中 $C = 90^\circ$ ，推导

$$\sin a = \sin c \sin A \quad (\text{B-30})$$

$$\sin b = \sin c \sin B \quad (\text{B-31})$$

$$\tan a = \tan c \cos B \quad (\text{B-32})$$

$$\tan b = \tan c \cos A \quad (\text{B-33})$$

$$\tan a = \sin b \tan A \quad (\text{B-34})$$

$$\tan b = \sin a \tan B \quad (\text{B-35})$$

附录 C 量子力学基础

通常，量子力学都从薛定谔方程开始介绍，并利用偏微分方程作为数据工具。如氢原子问题是通过球谐函数和拉盖尔多项式解决。该方法的缺点在于读者需要理解大量数学公式，而忽略物理概念的理解。历史上，在薛定谔发现偏微分方程之前，Heisenberg 和 Pauli 提出量子力学的代数方法，并解决了量子力学中的一些基本问题，包括谐振子、角动量和氢原子。从教学角度来看，代数方法的简洁符号，尤其是狄拉克符号，可直观地理解物理含义。从实际角度来看，处理太阳能应用问题，偏微分方程的分析方法并不理想，因为数值计算和摄动法为范数，另外，量子力学的更先进方法，如量子电动力学，取决于代数方法而不是偏微分方法。

本附录是量子力学代数方法的简单介绍，通过谐振子、角动量和氢原子问题进行例证。为简单起见，采用狄拉克符号，并对运算符加尖号与普通数值区别。

C.1 谐振子

一维谐振子的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{q}^2 \quad (\text{C-1})$$

其中动量 \hat{p} 和坐标 \hat{q} 满足对易关系，即

$$[\hat{p}, \hat{q}] \equiv \hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p} = i\hbar \quad (\text{C-2})$$

引入一对运算符，湮没算符和创造算符为

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} \hat{p} + i \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{q} \quad (\text{C-3})$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}}\hat{p} - i\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{q} \quad (\text{C-4})$$

这些项的含义将在随后解释。根据对易关系式 (C-2)，可得

$$\hat{H} = \hbar\omega \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (\text{C-5})$$

则对易关系为

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} = 1 \quad (\text{C-6})$$

为得到哈密顿量式 (C-1) 的本征态和能级为

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (\text{C-7})$$

由此可得到运算符 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 的本征态和特征值

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle = u_n|n\rangle \quad (\text{C-8})$$

以及 $E_n = \left(u_n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ 。作为式 (C-6) 的结果，如果 $|n\rangle$ 为特征值 u_n 的本征态，则

$\hat{a}|n\rangle$ 是特征值 $u_n - 1$ 的本征态，即

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}|n\rangle = (u_n - 1)\hat{a}|n\rangle \quad (\text{C-9})$$

由于 $\langle n|\hat{a}^\dagger\hat{a}|n\rangle$ 不能为负，则必有特征值最小 $u_n = 0$ 的本征态，即

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}|0\rangle = 0 \quad (\text{C-10})$$

同时，如果 $|n\rangle$ 为特征值 u_n 的本征态，则 $\hat{a}^\dagger|n\rangle$ 是特征值 $u_n + 1$ 的本征态，即

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}^\dagger|n\rangle) = (u_n + 1)(\hat{a}^\dagger|n\rangle) \quad (\text{C-11})$$

从 $|0\rangle$ 开始，多次应用 \hat{a}^\dagger ，可得

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \quad (\text{C-12})$$

因此，可得出运算符 $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ 的特征值为非负整数，且本征态可由特征值 0 的状态构建

$$|n\rangle = C_n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle \quad (\text{C-13})$$

最后是确定归一化常数 C_n 。零阶状态由归一化定义为

$$\langle 0|0\rangle = 1 \quad (\text{C-14})$$

通过多次应用 \hat{a}^\dagger ，可得

$$\langle 0|(\hat{a})^n(\hat{a}^\dagger)^n|0\rangle = n! \quad (\text{C-15})$$

因此， $C_n = (n!)^{-1/2}$ ，最终可得

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (\text{C-16})$$

这些就是谐振子问题的本征态，即

$$\hat{H}|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega |n\rangle \quad (\text{C-17})$$

谐振子的能级由此可由能量量子 $\hbar\omega$ 进行量化。运算符 \hat{a}^\dagger 对振子增加一个能量量子，即为创造算符；运算符 \hat{a} 对振子减少一个能量量子，即为湮没算符。这些运算符对量子电动力学或真正辐射量子理论具有重要意义。

C.2 角动量

量子力学中的角动量定义类似于经典力学中的定义，除了坐标 \mathbf{r} 和动量 \mathbf{p} 的阶次固定以外。

$$\hat{\mathbf{m}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{C-18})$$

或以张量符号表示为

$$\hat{m}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \quad (\text{C-19})$$

式中，单位轴向张量 ε_{ijk} 是对三个下标反对称的张量， $\varepsilon_{ijk} = 1$ ，两个相同指数互换可改变符号，此时值为零。默认对 j 和 k 之和。

为简化表示，定义一个无量纲的角动量表示为

$$\hat{l}_i = \hbar^{-1} \hat{m}_i = \hbar^{-1} \varepsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k \quad (\text{C-20})$$

可通过动量和坐标的对易关系得到对易关系为

$$[\hat{p}_j, \hat{x}_k] = i\hbar \delta_{jk} \quad (\text{C-21})$$

式中

$$\begin{aligned} \hat{l}_x \hat{l}_y - \hat{l}_y \hat{l}_x &= i\hat{l}_z \\ \hat{l}_y \hat{l}_z - \hat{l}_z \hat{l}_y &= i\hat{l}_x \\ \hat{l}_z \hat{l}_x - \hat{l}_x \hat{l}_z &= i\hat{l}_y \end{aligned} \quad (\text{C-22})$$

或写成张量形式为

$$[\hat{l}_i, \hat{l}_j] = i\varepsilon_{ijk} \hat{l}_k \quad (\text{C-23})$$

根据这些元素，可构成运算符作为角动量向量系数的平方为

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2 \quad (\text{C-24})$$

作为式 (C-22) 对易关系的结果， \hat{l}^2 与元素对易，如

$$[\hat{l}^2, \hat{l}_z] = 0 \quad (\text{C-25})$$

因此,可得到同时为 \hat{l}^2 和 \hat{l}_z 本征态的状态 $|l, m\rangle$, 即

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 |l, m\rangle &= \lambda |l, m\rangle \\ \hat{l}_z |l, m\rangle &= \mu |l, m\rangle\end{aligned}\quad (\text{C-26})$$

接下来,引入一对运算符,类似与谐振子问题中的创造算符和湮没算符,即

$$\begin{aligned}\hat{l}_+ &= \hat{l}_x + i\hat{l}_y \\ \hat{l}_- &= \hat{l}_x - i\hat{l}_y\end{aligned}\quad (\text{C-27})$$

具有对易关系

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_+] = \hat{l}_+ \quad (\text{C-28})$$

$$[\hat{l}_z, \hat{l}_-] = -\hat{l}_- \quad (\text{C-29})$$

以及恒等式

$$\hat{l}^2 = \hat{l}_- \hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z \quad (\text{C-30})$$

利用类似与谐振子问题中的方法,得到 $\hat{l}_+ |l, m\rangle$ 是特征值 $\mu + 1$ 时 \hat{l}_z 的本征态, 以及 $\hat{l}_- |l, m\rangle$ 为特征值 $\mu - 1$ 时 \hat{l}_z 的本征态。多次应用这些运算符, 可得

$$\hat{l}_z (\hat{l}_+)^n |l, m\rangle = (\mu + n) (\hat{l}_+)^n |l, m\rangle \quad (\text{C-31})$$

$$\hat{l}_z (\hat{l}_-)^n |l, m\rangle = (\mu - n) (\hat{l}_-)^n |l, m\rangle \quad (\text{C-32})$$

然而,根据式 (C-24), \hat{l}_z 的特征值不能无限增大。其绝对值必定有最大值。由于对称,正最大值的绝对值必然与负最大值的绝对值相等。另外,正最大值与负最大值之间的差为整数,两者都为该整数的一半。设该值为 l , 则 \hat{l}_z 的可能特征值(设为 m) 为

$$m = -l, -l+1, -l+2, \dots, l-2, l-1, l \quad (\text{C-33})$$

式中

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots \quad (\text{C-34})$$

显然, \hat{l}_z 的最大绝对值 l 也是总角动量 \hat{l}^2 的量子数。接下来,将确定运算符 \hat{l}^2 的特征值。由于 \hat{l}_z 的最大绝对值 $m = l$, 满足

$$\hat{l}_+ |l, l\rangle = 0 \quad (\text{C-35})$$

则根据式 (C-30), 有

$$\hat{l}^2 |l, l\rangle = (\hat{l}_- \hat{l}_+ + \hat{l}_z^2 + \hat{l}_z) |l, l\rangle = l(l+1) |l, l\rangle \quad (\text{C-36})$$

由于 l 和 m 相互独立, 最终可得角动量运算符的特征值和本征态为

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{m}}^2 |l, m\rangle &= l(l+1)\hbar |l, m\rangle \\ \hat{m}_z |l, m\rangle &= m\hbar |l, m\rangle\end{aligned}\quad (\text{C-37})$$

C.3 氢原子

在经典物理中, 如果质子质量较大, 则氢原子的哈密顿量为

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{k}{r} \quad (\text{C-38})$$

式中 $k = e^2/4\pi\epsilon_0$, 参见第2章。由于该问题的球面对称, 角动量守恒。角动量矢量总是与运动平面正交, 有

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \text{const} \quad (\text{C-39})$$

除了角动量, 另一个守恒矢量, 与轨迹长轴的固定方向相关, 即 Coulomb 交互的结果, 称为 Runge-lenz 向量, 即

$$\mathbf{A} = \frac{k\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{m_e}(\mathbf{p} \times \mathbf{L}) = \text{const} \quad (\text{C-40})$$

由于角动量矢量 \mathbf{L} 与轨迹平面正交, 而 Runge-Lenz 向量位于该平面, 则两个矢量正交, 即

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (\text{C-41})$$

1926年, 薛定谔发现微分方程解决氢原子问题的前一年, 泡利利用基于两个运动常数的 Werner Heisenberg 代数方法求解特征值问题。泡利的处理过程如下:

在量子力学中, 哈密顿量为一个运算符, 即

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{k}{r} \quad (\text{C-42})$$

角动量也是一个运算符, 即

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (\text{C-43})$$

满足对易关系, 为

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k \quad (\text{C-44})$$

同时也与式 (C-42) 对易, 即运动常数。

由于 $\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}}$ 不是 Hermitian, 泡利定义一个 Hermitian 运算符, 等效于经典 Runge-Lenz 向量, 即

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{k\hat{\mathbf{r}}}{r} - \frac{1}{2m_e}(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{p}}) \quad (\text{C-45})$$

利用繁琐但直观的代数方法, 表明该运算符与量子力学哈密顿量对易 (式 C-42)。类似的代数可得出对易关系

$$[\hat{L}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{A}_k \quad (\text{C-46})$$

$$[\hat{A}_i, \hat{A}_j] = i\hbar \left(\frac{-2\hat{H}}{m_e} \right) \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (\text{C-47})$$

以及

$$\hat{A}^2 = \left(\frac{2\hat{H}}{m_e} \right) (\hat{L}^2 + \hbar^2) + k^2 \quad (\text{C-48})$$

由于 \hat{A} 与 \hat{H} 对易, 具有通用本征态, 可定义向量为

$$\hat{B} = \left(-\frac{m_e}{2\hat{H}} \right)^{1/2} \hat{A} \quad (\text{C-49})$$

由式 (C-46) 和式 (C-47) 的对易关系可得到

$$[\hat{L}_i, \hat{B}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{B}_k \quad (\text{C-50})$$

$$[\hat{B}_i, \hat{B}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (\text{C-51})$$

在此, 引入一对运算符

$$\hat{J} = \frac{1}{2}(\hat{L} + \hat{B})$$

$$\hat{K} = \frac{1}{2}(\hat{L} - \hat{B}) \quad (\text{C-52})$$

对易关系可推导出—对独立的角动量, 即

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \quad (\text{C-53})$$

$$[\hat{K}_i, \hat{K}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{K}_k \quad (\text{C-54})$$

$$[\hat{J}_i, \hat{K}_j] = 0 \quad (\text{C-55})$$

根据式 (C-49) 和式 (C-52), 则式 (C-48) 可写为

$$-\frac{1}{2}\mu k^2 \frac{1}{\hat{H}} = 2(\hat{J}^2 + \hat{K}^2) + \hbar^2 \quad (\text{C-56})$$

根据式 (C-52), $\hat{J}^2 = \hat{K}^2$, \hat{J}^2 和 \hat{K}^2 的特征值相同。根据角动量原理, 均为 $j(j+1)$ 。因此, 解为

$$-\frac{1}{2}\mu k^2 \frac{1}{E_n} = 4j(j+1)\hbar^2 + \hbar^2 = (2j+1)^2\hbar^2$$

根据式 (C-34), 可为任意正整数。最终氢原子的能量特征值为

$$E_n = -\frac{\mu k^2}{2\hbar^2 n^2}$$

附录 D 粒子统计

在对物质的微观处理中, 粒子 (如分子和电子) 分布在能级系统中。然而粒子在能级中的分布很大程度上决定了系统性能。对于太阳能应用, 理解和掌握麦克斯韦-玻尔兹曼统计和费米-狄拉克统计是非常必要的。麦克斯韦-玻尔兹曼统计对系统能级无限占用的不同粒子系统有效, 而 Fermi-Dirac 统计则是对系统能级有限占用的相同粒子系统有效, 即系统满足泡利不相容原理。

推导的起点是熵的玻尔兹曼表示为

$$S = k_B \ln W \quad (\text{D-1})$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数; W 为系统配置总个数。

考虑系统中具有 N 个粒子构成一系列能级。第 i 个能级的占用个数为 N_i 。第 i 个能级的能量为 E_i , 系统总能量为 E 。由此可得条件

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i \\ E &= \sum_i N_i E_i \end{aligned} \quad (\text{D-2})$$

平衡条件是熵 (式 (D-1)) 在约束条件式 (D-2) 下达到最大。

直观上, 分布越统一, 随机性越大, 或熵越大。然而, 恒定总能量的条件加上另一个条件: 在低能量级有更多的粒子, 而高能级粒子较少。利用 Fermat 定理以及拉格朗日乘子对该问题求解。引入两个拉格朗日乘子 α 和 β , 平衡条件为

$$\frac{\partial}{\partial N_i} [S + \alpha(N - \sum_i N_i) + \beta(E - \sum_i N_i E_i)] = 0 \quad (\text{D-3})$$

通过式 (D-3) 的解以及式 (D-1) 和式 (D-2) 两个约束条件可求得分布。

在计算过程中, N 较大时, 需近似推导 $\ln N!$ 。这可简化为

$$\frac{d}{dN} \ln N! \approx \ln N! - \ln(N-1)! \approx \ln N \quad (\text{D-4})$$

D.1 麦克斯韦-玻尔兹曼统计

在麦克斯韦-玻尔兹曼统计中, 应用于经典原子系统, 粒子相同, 每能级的粒子数无限。 W 的可能配置个数按如下方式确定。

假设 N 个粒子放置在容器中, 占用个数为 N_1, N_2, \dots, N_i 。现在考虑将 N_1 个粒子放置于容器 1 的方法个数。首先, 选择 N 个粒子中的一个作为容器 1 的第一个位置, 即有 N 种方法。其次, 选择剩余 $N-1$ 个粒子为容器 1 的第二个位置, 这有 $N-1$ 种方法。结合起来即共有 $N(N-1)$ 种方法。不断重复该过程, 则方法总数为 $N(N-1)(N-2)\dots(N-N_1-1)$ 。然而, 容器中粒子位置是任意的。因此, 有 $N_1!$ 冗余。位置方法为

$$W_1 = \frac{N(N-1)(N-2)\dots(N-N_1-1)}{N_1!} = \frac{N!}{(N-N_1)! N_1!} \quad (\text{D-5})$$

同理, 将剩余 $N-N_1$ 个粒子放置在容器 2 的方法个数可产生因子

$$W_2 = \frac{(N - N_1)!}{(N - N_1 - N_2)! N_2!} \quad (\text{D-6})$$

同理

$$W_3 = \frac{(N - N_1 - N_2)!}{(N - N_1 - N_2 - N_3)! N_3!} \quad (\text{D-7})$$

不断重复该过程，最终可得

$$W = W_1 W_2 \cdots W_i \cdots = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (\text{D-8})$$

则熵为

$$S = k_B \ln W = k_B (\ln N! - \sum_i \ln N_i!) \quad (\text{D-9})$$

热平衡条件为

$$\frac{\partial}{\partial N_i} [S + \alpha (N - \sum_i N_i) + \beta (E - \sum_i N_i E_i)] = 0 \quad (\text{D-10})$$

结果为

$$k_B \ln N_i = -\alpha - \beta E_i \quad (\text{D-11})$$

参数 β 的含义可根据热力学进行解释。由于系统在恒定温度和恒定体积下，根据式 (6-28)，可得

$$dE = T dS \quad (\text{D-12})$$

将 S 和 E 看做变量，将式 (D-3) 与式 (D-12) 进行比较，可得

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (\text{D-13})$$

常数 α 可由粒子总数为 N 的条件确定，式 (D-11) 可写为

$$n_i = \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{D-14})$$

式中， Z 为由下列条件决定的常数

$$\sum_i N_i = \sum_i \frac{N}{Z} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) = N \quad (\text{D-15})$$

换句话说，即

$$Z = \sum_i \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{D-16})$$

引入第 i 个能级的概率， $p_i = N_i/N$ ，则式 (D-16) 可写为

$$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{D-17})$$

显然，所有概率之和为 1，即

$$\sum_i p_i = 1 \quad (\text{D-18})$$

D.2 费米-狄拉克统计

电子为满足泡利不相容原理的费米子。每个状态只能由一个电子占据。电子满足费米-狄拉克统计。

对于每个能量值，有多种状态。如每个电子可具有两个相同能级的自旋态。设简并为 g_i ，即能量 E_i 时的状态个数。在该能级时的电子数不应超过 g_i 。 g_i 状态下占据的不同方法数位为

$$W_i = \frac{g_i}{(g_i - N_i)! N_i!} \quad (\text{D-19})$$

这是式 (D-5) 的特殊情况。根据式 (D-3)，可得

$$k_B [\ln(g_i - N_i) - \ln N_i] = \alpha + \beta E_i \quad (\text{D-20})$$

或

$$N_i = \frac{g_i}{\exp\left(\frac{\alpha + \beta E_i}{k_B}\right) + 1} \quad (\text{D-21})$$

利用式 (D-13)，并引入概率 $p_i = N_i/g_i$ ，可得

$$p_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (\text{D-22})$$

式 (D-22) 称为费米函数。在费米能级 E_F ，概率为 1/2，显然

$$\begin{aligned} p_i &\rightarrow 1, E_i \ll E_F \\ p_i &\rightarrow 0, E_i \gg E_F \end{aligned} \quad (\text{D-23})$$

温度较低时， $k_B T \ll E_F$ ，费米-狄拉克统计为

$$\begin{aligned} p_i &= 1, E_i < E_F \\ p_i &= 0, E_i > E_F \end{aligned} \quad (\text{D-24})$$

当温度较高时或能级较高时， $(E_i - E_F)/k_B T \gg 1$ ，费米-狄拉克统计变为麦克斯韦-玻尔兹曼统计，即

$$p_i \propto \exp\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right) \quad (\text{D-25})$$

附录 E AM1.5 参考太阳光谱

为便于测试太阳能光伏装置，美国材料实验协会 (ASTM) 联合光伏企业和政府研究机构开发并定义了两种标准的地面太阳光谱辐照度分布：标准的直接光谱辐照度和全球标准光谱辐照度，均包含在文档 ASTM G-173-03 中，参见 5.2.1 小节。

原始数据是以波长形式的。表 E-1 是光子能量形式。第一列为光子能量，单位为 eV。第二列为天文辐射光谱 AM0。第三列为直接太阳辐射光谱。第四列为全球太阳辐射光谱，包括散射到天空的辐射。所有光谱数据都以 $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{eV})$ 为单位。

表 E-1 AM1.5 参考太阳光谱 (单位: $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{eV})$)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
0.32	116	94	94	0.64	399	2	2
0.33	128	105	105	0.65	409	0	0
0.34	135	104	104	0.66	406	0	0
0.35	141	110	109	0.67	427	0	0
0.36	146	75	74	0.68	433	31	31
0.37	156	37	37	0.69	447	214	219
0.38	163	27	26	0.70	456	367	376
0.39	168	52	52	0.71	460	396	406
0.40	178	25	25	0.72	477	448	460
0.41	184	32	32	0.73	482	459	471
0.42	192	16	16	0.74	494	470	483
0.43	200	0	0	0.75	497	472	485
0.44	208	0	0	0.76	507	489	503
0.45	216	0	0	0.77	513	479	493
0.46	223	0	0	0.78	516	474	487
0.47	232	0	0	0.79	523	507	522
0.48	240	0	0	0.80	528	505	520
0.49	251	11	11	0.81	529	472	486
0.50	265	104	105	0.82	530	392	404
0.51	274	163	164	0.83	533	212	218
0.52	283	199	201	0.84	535	147	151
0.53	292	247	250	0.85	536	116	119
0.54	301	268	271	0.86	538	52	53
0.55	313	294	299	0.87	541	20	21
0.56	322	294	299	0.88	544	1	1
0.57	328	310	315	0.89	547	0	0
0.58	338	321	326	0.90	547	0	0
0.59	345	286	290	0.91	549	4	4
0.60	358	252	256	0.92	551	204	211
0.61	370	154	156	0.93	553	327	340
0.62	380	214	218	0.94	558	429	447
0.63	385	46	47	0.95	564	494	516

(续)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
0.96	562	528	552	1.28	595	360	382
0.97	575	488	510	1.29	593	268	284
0.98	573	516	540	1.30	601	233	247
0.99	574	547	573	1.31	593	229	243
1.00	576	545	571	1.32	607	149	158
1.01	579	522	547	1.33	603	351	374
1.02	577	487	510	1.34	596	471	503
1.03	579	485	508	1.35	602	408	435
1.04	577	461	483	1.36	599	422	450
1.05	582	467	489	1.37	596	430	460
1.06	577	398	418	1.38	598	471	504
1.07	584	245	257	1.39	596	545	585
1.08	579	204	213	1.40	591	544	584
1.09	583	141	148	1.41	590	544	584
1.10	578	129	135	1.42	591	544	586
1.11	581	298	314	1.43	579	532	572
1.12	578	445	468	1.44	596	544	586
1.13	571	506	534	1.45	554	504	543
1.14	576	523	553	1.46	589	534	577
1.15	578	532	563	1.47	593	530	573
1.16	584	539	571	1.48	589	507	548
1.17	586	546	578	1.49	590	471	508
1.18	586	550	582	1.50	586	453	488
1.19	589	553	587	1.51	587	439	474
1.20	591	555	589	1.52	494	481	521
1.21	589	552	586	1.53	587	521	566
1.22	597	558	593	1.54	585	514	558
1.23	592	553	587	1.55	584	514	557
1.24	599	559	595	1.56	581	509	555
1.25	600	546	581	1.57	592	525	572
1.26	599	484	514	1.58	586	526	572
1.27	596	454	482	1.59	587	526	572

(续)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
1.60	583	519	567	1.92	542	439	486
1.61	576	452	493	1.93	533	430	474
1.62	587	212	229	1.94	539	430	475
1.63	584	414	452	1.95	535	422	467
1.64	583	517	564	1.96	526	403	446
1.65	578	511	560	1.97	537	403	446
1.66	577	508	557	1.98	519	401	442
1.67	560	488	535	1.99	528	406	450
1.68	575	485	532	2.00	521	404	448
1.69	570	447	490	2.01	511	396	439
1.70	565	414	454	2.02	519	400	443
1.71	570	427	469	2.03	518	397	441
1.72	559	384	421	2.04	522	396	440
1.73	562	477	526	2.05	513	386	430
1.74	566	485	535	2.06	510	383	427
1.75	567	479	527	2.07	513	379	422
1.76	561	462	509	2.08	511	373	413
1.77	561	467	514	2.09	507	369	411
1.78	564	444	491	2.10	481	347	386
1.79	565	420	462	2.11	504	376	420
1.80	555	396	434	2.12	509	380	424
1.81	556	471	519	2.13	499	369	411
1.82	556	471	520	2.14	492	356	398
1.83	554	467	517	2.15	487	351	393
1.84	553	464	513	2.16	496	358	400
1.85	555	464	512	2.17	473	342	383
1.86	556	456	504	2.18	484	354	396
1.87	552	443	489	2.19	466	342	383
1.88	519	422	467	2.20	468	343	385
1.89	519	420	465	2.21	458	336	377
1.90	538	432	477	2.22	458	337	379
1.91	536	425	471	2.23	466	342	385

(续)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
2.24	460	337	381	2.56	378	256	298
2.25	455	333	376	2.57	385	258	302
2.26	448	326	368	2.58	381	254	297
2.27	451	328	371	2.59	378	250	293
2.28	443	322	365	2.60	367	243	285
2.29	415	302	342	2.61	371	246	289
2.30	434	316	358	2.62	365	241	284
2.31	447	323	366	2.63	349	229	271
2.32	415	299	339	2.64	356	233	277
2.33	443	318	361	2.65	339	221	263
2.34	433	310	354	2.66	349	228	271
2.35	392	282	320	2.67	355	230	272
2.36	429	309	351	2.68	355	229	273
2.37	409	295	335	2.69	341	218	261
2.38	394	283	323	2.70	342	218	261
2.39	356	254	291	2.71	347	220	265
2.40	403	288	330	2.72	333	212	253
2.41	392	279	320	2.73	324	204	245
2.42	414	294	337	2.74	344	215	260
2.43	406	286	328	2.75	338	210	254
2.44	396	277	319	2.76	325	201	244
2.45	410	286	328	2.77	320	198	240
2.46	386	268	309	2.78	298	182	221
2.47	377	263	304	2.79	304	184	226
2.48	385	269	311	2.80	302	182	225
2.49	394	274	316	2.81	284	171	209
2.50	395	274	318	2.82	248	148	183
2.51	383	266	308	2.83	274	163	201
2.52	371	255	297	2.84	286	170	210
2.53	372	256	296	2.85	248	146	181
2.54	357	244	283	2.86	255	149	185
2.55	340	231	269	2.87	219	127	158

(续)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
2.88	180	104	130	3.20	124	56	78
2.89	234	135	168	3.21	121	54	75
2.90	241	137	172	3.22	114	51	71
2.91	252	143	179	3.23	85	38	53
2.92	247	139	175	3.24	104	46	64
2.93	251	141	178	3.25	140	61	85
2.94	258	144	182	3.26	130	56	79
2.95	237	131	166	3.27	150	64	91
2.96	238	130	166	3.28	149	63	90
2.97	248	135	172	3.29	126	53	76
2.98	249	135	173	3.30	117	49	70
2.99	236	127	163	3.31	105	43	62
3.00	244	130	168	3.32	119	48	70
3.01	234	123	159	3.33	131	53	77
3.02	208	109	142	3.34	130	52	76
3.03	236	123	160	3.35	141	56	82
3.04	217	112	146	3.36	127	50	73
3.05	221	114	148	3.37	135	52	77
3.06	229	117	153	3.38	139	53	79
3.07	227	115	151	3.39	123	47	70
3.08	235	119	157	3.40	113	43	64
3.09	226	113	150	3.41	112	42	63
3.10	213	106	140	3.42	106	39	59
3.11	161	79	106	3.43	101	36	55
3.12	94	46	61	3.44	110	39	60
3.13	156	75	101	3.45	82	29	45
3.14	114	54	73	3.46	84	29	46
3.15	98	46	63	3.47	92	32	50
3.16	160	75	102	3.48	108	37	58
3.17	157	73	100	3.49	115	39	62
3.18	139	64	88	3.50	111	37	59
3.19	121	56	77	3.51	95	32	50

(续)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
3.52	99	32	52	3.84	59	10	18
3.53	105	34	55	3.85	60	10	19
3.54	95	30	49	3.86	65	11	20
3.55	90	28	46	3.87	64	9	16
3.56	90	28	46	3.88	59	8	16
3.57	93	29	47	3.89	57	7	14
3.58	92	28	46	3.90	65	8	14
3.59	82	25	41	3.91	56	7	13
3.60	87	26	43	3.92	47	5	9
3.61	98	29	48	3.93	52	5	10
3.62	95	28	47	3.94	55	5	9
3.63	90	26	44	3.95	57	4	8
3.64	98	27	46	3.96	54	4	8
3.65	90	25	43	3.97	55	3	7
3.66	86	23	41	3.98	58	3	6
3.67	77	20	35	3.99	50	2	5
3.68	75	20	34	4.00	39	1	3
3.69	84	22	39	4.01	46	1	3
3.70	90	23	41	4.02	49	1	2
3.71	85	21	36	4.03	47	1	2
3.72	86	21	38	4.04	43	0	1
3.73	88	21	38	4.05	44	0	1
3.74	87	20	36	4.06	48	0	1
3.75	94	22	39	4.07	46	0	0
3.76	91	21	38	4.08	47	0	0
3.77	81	18	32	4.09	41	0	0
3.78	84	17	31	4.10	33	0	0
3.79	86	18	34	4.11	34	0	0
3.80	81	16	30	4.12	31	0	0
3.81	70	13	23	4.13	33	0	0
3.82	64	12	23	4.14	35	0	0
3.83	56	10	19	4.15	33	0	0

(续)

ε/eV	AM0	Direct	Global	ε/eV	AM0	Direct	Global
4.16	37	0	0	4.29	24	0	0
4.17	34	0	0	4.30	20	0	0
4.18	38	0	0	4.31	22	0	0
4.19	39	0	0	4.32	23	0	0
4.20	36	0	0	4.33	15	0	0
4.21	36	0	0	4.34	10	0	0
4.22	38	0	0	4.35	13	0	0
4.23	36	0	0	4.36	19	0	0
4.24	38	0	0	4.37	20	0	0
4.25	40	0	0	4.38	20	0	0
4.26	41	0	0	4.39	17	0	0
4.27	38	0	0	4.40	13	0	0
4.28	32	0	0	4.41	9	0	0

符号列表

基本常数

c	自由空间中的光速	$2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$
h	普朗克常数	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
\hbar	狄拉克常数	$1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
k_{B}	玻尔兹曼常数	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
q	基本电荷	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
σ	Stefan-Boltzmann 常数	$5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
ε_0	介电常数	$8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$
μ_0	磁场常数	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$
m_{e}	电子质量	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
R	气体常数	$8.31 \times 10^3 \text{ J kmole}^{-1} \text{ K}^{-1}$

普通物理量

ε	光子能量	J 或 eV
E	电场强度	V/m
B	磁场强度	T
A	矢量势	$\text{V} \cdot \text{s/m}$
α	吸收系数	m^{-1}
$A(\lambda)$	吸收率	无量纲
$R(\lambda)$	反射率	无量纲
$T(\lambda)$	透射率	无量纲

半导体物理

m^*	有效质量
E_{C}	导带底部
E_{V}	价带顶部
E_{g}	能隙
E_{F}	费米能级
α_{r}	电子空穴复合率
μ_{n}	电子流动性
μ_{p}	空穴流动性
N_{C}	导带中有效态密度
N_{V}	价带中有效态密度
N_{A}	受主浓度

N_D	施主浓度
n_i	本征载流子浓度
n_n	n 区电子浓度
n_p	p 区电子浓度
n_{p0}	p 区电子平衡浓度
p_n	n 区空穴浓度
p_p	p 区空穴浓度
p_{n0}	n 区空穴平衡浓度
τ_n	p 区过剩电子寿命
τ_p	n 区过剩空穴寿命
D_n	电子扩散系数
D_p	空穴扩散系数
L_n	电子扩散长度
L_p	空穴扩散长度

天文学

S	太阳常数	1366 W/m^2
A_\odot	太阳与地球间的距离	$1.50 \times 10^{11} \text{ m}$
r_\odot	太阳半径	$6.96 \times 10^8 \text{ m}$
L_\odot	太阳光度	$3.84 \times 10^{26} \text{ W}$
T_\odot	太阳表面温度	5800 K
r_\oplus	地球半径	6378 m
ϕ	纬度	地理坐标
λ	经度	地理坐标
h	高度	也称海拔
A	方位角	水平方向或横向
δ	偏角	与赤道的角距离
ω	时角	以弧度为单位, 向西
ω_s	日落时角	以弧度为单位, 总为正
ω_{ew}	东西时角	以弧度为单位, 总为正
α	赤经	绝对天球坐标
l	平均黄道经度	黄道面
θ	实际黄道经度	黄道面
e	轨道偏心率	目前约为 0.0167
ε	黄赤交角	目前约为 23.44°

热力学

T	温度	K
T_L	冷温度	
T_H	热温度	
η	效率	

参 考 文 献

- [1] Renewables Global Status Report 2007. *REN21 Publications*, 2007.
- [2] Mineral Commodity Summaries. *U.S. Geological Survey*, 195:95, 2009.
- [3] W. Adams. Cooking by Solar Heat. *Scientific American*, 1878:376, 1878.
- [4] E. A. Alsema, M. J. de Wild-Scholten, and V. M. Fthenakis. Environmental impacts of PV electricity generation - a critical comparison of energy supply options. *Proceedings of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 50:97–147, 2006.
- [5] D. Banks. *An Introduction to Thermogeology: Ground Source Heating and Cooling*. Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2008.
- [6] A. J. Bard and M. A. Fox. Artificial photosynthesis solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Acc. Chem. Res.*, 28:141–145, 1995.
- [7] J. K. Beatty, C. C. Peterson, and A. Chaokin. *The Solar System*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999.
- [8] H. A. Bethe. Energy Production in Stars. *Physical Review*, 55:434–456, 1939.
- [9] H. A. Bethe and C. L. Critchfield. The Formation of Deuterions by Proton Combination. *Physical Review*, 54:248–254, 1938.
- [10] S. Blanco. Solar parking lot with electric car charging stations opens in Tennessee. *AutoblogGreen*, Aug 23, 2011.
- [11] R. E. Blankenship. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. Blackwell Science, Oxford, UK, 2002.
- [12] J. B. Bolton and D. O. Hall. Photochemical conversion and storage of solar energy. *Ann. Rev. Energy*, 4:353–401, 1979.
- [13] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Seventh Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [14] G. Boyle. *Renewable Energy*. Second Edition, Oxford University Press, Oxford, UK, 2004.
- [15] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 11:15–26, 2001.

- [16] J. Britt and O. Ferekides. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*, 62:2851–2852, 1993.
- [17] K. Butti and J. Perlin. *A Golden Thread*. Marion Boyers, London Boston, 1980.
- [18] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, Oxford, UK, 2007.
- [19] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta. Thin-film solar cells: an overview. *Progress in Photovoltaics*, 12:69–92, 2004.
- [20] C. Darwin. *On the Origin of Species*. Oxford University Press, Oxford, 1859.
- [21] K. S. Deffeyes. *Beyond Oil*. Hill and Wang, New York, 2005.
- [22] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation. *Proc. R. Soc. London*, A114:243–265, 1927.
- [23] A. Duffie and W. A. Beckman. *Solar Energy Thermal Processes*. John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [24] A. Duffie and W. A. Beckman. *Solar Engineering of Thermal Processes*. Third edition, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2006.
- [25] US DoE EERE. *National Algal Biofuels Technology Roadmap*. US Department of Energy, 2010.
- [26] A. Einstein. Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? *Annalen der Physik*, 18:639–641, 1905.
- [27] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandung des Lichts betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 17:132–148, 1905.
- [28] M. M. Farid, A. M. Khudhair, and S. A. K. Razack S. Al-Hallaj.
- [29] E. Fermi. *Nuclear Physics*. U. of Chicago Press, Chicago, 1950.
- [30] K. Garber. Steven Chu, Obama’s Point Man on Energy, Says Conservation Is ‘Sexy’. *U.S. News and World Report*, March 2009, 2009.
- [31] H. P. Garg, S. C. Mullik, and A. K. Bhargava. *Solar Thermal Energy Storage*. D. Reider Publishing Company, Dordrecht, 1985.
- [32] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414:338–344, 2001.
- [33] M. Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4:145–153, 2003.
- [34] M. A. Green. *Solar cells*. Prentice-Hal, Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [35] M. A. Green. Limits on the open-circuit voltage and efficiency of silicon solar cells imposed by intrinsic auger processes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31:671–678, 1996.

- [36] M. A. Green, J. Zhao, A. Wang, and S. R. Wenham. Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65:9–16, 2001.
- [37] W. Heitler. *The Quantum Theory of Radiation*. Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [38] P. Heremans, D. Cheyns, and B. P. Rand. Strategies for increasing the efficiency of heterojunction organic photovoltaic cells: Material selection and device architecture. *Accounts of Chemical research*, 42:1740–1747, 2009.
- [39] H. C. Hottel and A. Whillier. Evaluation of flat-plate solar collector performance. *Transaction of Conference on the Use of Solar Energy*, II:74–104, 1958.
- [40] M. K. Hubbert. Nuclear Energy and the Fossil Fuels. *Shell Development Company Publications*, 95:1–40, 1956.
- [41] C. E. Kennedy. Review of mid- to high-temperature absorber materials. *National Renewable Energy Laboratory report*, 520:31267, 2002.
- [42] C. E. Kennedy and H. Price. Progress in development of high-temperature solar-selective coating. *Proceedings of ISEC 2005*, 520:36997, 2005.
- [43] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, and N. H. Karam. 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 90:183516, 2007.
- [44] S. A. Klein. Calculation of flat-plate collector loss coefficients. *Solar Energy*, 17:79–80, 1975.
- [45] S. A. Klein. Why wind power works for Denmark. *Proc. ICE Civil Engineering.*, 2005.
- [46] S. A. Klein, W. A. Beckman, and A. Duffie. A design procedure for solar heating systems. *Solar Energy*, 18:113–127, 1975.
- [47] M. M. Koltun. *Selective optical surfaces for solar energy converters*. Allerton Press, Inc. New York, 1981.
- [48] Sandia National Laboratory. Sandia, Stirling Energy Systems set new world record for solar-to-grid conversion efficiency. *News Release*, February 12, 2008.
- [49] A. D. Leite. *Energy in Brazil*. Earthscan, London, 2009.
- [50] P. Lenard. Über die lichtelektrische Wirkung. *Annalen der Physik*, 8:149–170, 1902.
- [51] D. Linden and T. B. Reddy. *Handbook of Batteries*. Third Edition, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [52] B. Y. H. Liu and R. C. Jordan. The interrelationship and characteristic distribution of direct, diffuse, and total solar radiation. *Solar Energy*, 4(3):1–19, 1960.

- [53] J. Lund, B. Sanner, L. Rybach, R. Curtis, and G. Hellstrom. Geothermal (ground-source) heat pumps: a world overview. *GHC Bulletin*, September:31267, 2004.
- [54] P. J. Lunde. *Solar Thermal Engineering*. John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [55] C. Lyell. *Elements of Geology*. C. H. Key & Co., Pittsburgh, 1839.
- [56] D. J. C. MacKay. *Sustainable Energy – Without Hot Air*. UIT, Cambridge, England, 2008.
- [57] H. A. Macleod. *Thin Film Optical Filters*. American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 2005.
- [58] J. C. Maxwell. *A Dynamic Theory of the Electromagnetic Field*. Reprinted by Wipf and Stock Publishers, 1996, 1864.
- [59] McKinsey&Company. China’s Green Revolution. *McKinsey Global Energy and Materials*, July 2009:1–136.
- [60] McKinsey&Company. Unlocking Energy Efficiency in the U.S. Economy. *McKinsey Global Energy and Materials*, July 2009:1–144.
- [61] R. A. Millikan. A Direct Photoelectric Determination of Planck’s h . *Physical Review*, 7:355–388, 1916.
- [62] R. A. Millikan and I. B. Cohen. *Autobiography of Robert A. Millikan*. Arno Press, New York, 1980.
- [63] D. Moché. *Astronomy*. 7th Ed, John Wiley and Sons, Hoboken, 2009.
- [64] B. O’Regan and M. Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 353:737–740, 1991.
- [65] J. I. Pankove. *Optical processes in semiconductors*. Cover Publications, Inc. New York, 1971.
- [66] J. P. Peixoto and A. H. Oort. *Physics of Climate*. Third Edition, John Wiley and Sons, New York, 1992.
- [67] J. Perlin. *From Space to Earth*. Aatec Publications, Ann Arbor, Michigan, 1999.
- [68] J. H. Phillips. *Guide to the Sun*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992.
- [69] M. Powalla and D. Bonnet. Thin-film solar cells based on polycrystalline compound semiconductors CIS and CdTe. *Advances in Optoelectronics*, 2007:97545, 2007.
- [70] Jr. R. W. Bliss. The derivations of several plate efficiency factors in the design of flat-plate solar collectors. *Solar Energy*, 3:55–64, 1959.
- [71] J. Risen. U.S. Identifies Vast Riches of Minerals in Afghanistan. *New York Times*,

June 13, 2010.

- [72] H. H. Rogner. *World Energy Assessment: Energy and the Challenge of Sustainability*. United Nations Development Programme, 2000.
- [73] M. Romero, R. Buck, and J. E. Pacheco. Water-in-glass evacuated tube solar water heaters. *Journal of Solar Energy Engineering*, 124:98–108, 2002.
- [74] J. J. Romm. *The Hype about Hydrogen: Fact and Fiction in the Race to Save the Climate*. Island Press, New York, 2005.
- [75] H. J. Sauer and R. H. Howell. *Heat Pump Systems*. John Wiley and Sons, New York, 1983.
- [76] J. L. Shay and S. Wagner. Efficient CuInSe₂/CdS solar cells. *App. Phys. Lett.*, 27:89–90, 2007.
- [77] W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510–519, 1961.
- [78] B. J. Stanbery. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27:73–117, 2002.
- [79] M. Stix. *The Sun, an Introduction*. Second Edition, Springer, New York, 2002.
- [80] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48:183–185, 2004.
- [81] W. Thompson. On the Age of Sun's Heat. *Macmillan's Magazine*, 5:388–393, 1862.
- [82] W. Thompson. Nineteenth Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light. *Royal Institution Proceedings*, 16:363–397, 1900.
- [83] T. Tiedje, E. Yablonovitch, G. D. Cody, and B. G. Brooks. Limiting efficiency of silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31:711–716, 1996.
- [84] D. Ugolini, J. Zachary, and J. Park. Options for hybrid solar and conventional fossil plants. *Bechtel Technology Journal*, 2:1–11, 2009.
- [85] P.-F. Verhulst. Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement. *Correspondance mathematique et physique*, 10:113–121, 1838.
- [86] D. Voet and J. D. Voet. *Biochemistry*. John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2004.
- [87] S. Wagner, L. J. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25:434–435, 1974.
- [88] Renewable Energy World. Global concentrated solar power industry to reach 25 gw in 2020. *REW*, 2009.
- [89] Q. C. Zhang. Recent progress in high-temperature solar-selective coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62:63–74, 2000.

- [90] Q. C. Zhang, Y. Yin, and D. R. Mills. High-efficiency $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ cermet selective surfaces for high-temperature application. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40:43–53, 1996.
- [91] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, S. R. Wenham, and M. A. Green. 24% efficient perl silicon solar cell: Recent improvements in high-efficiency silicon solar cell rezsearch. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41–42:87–99, 1996.

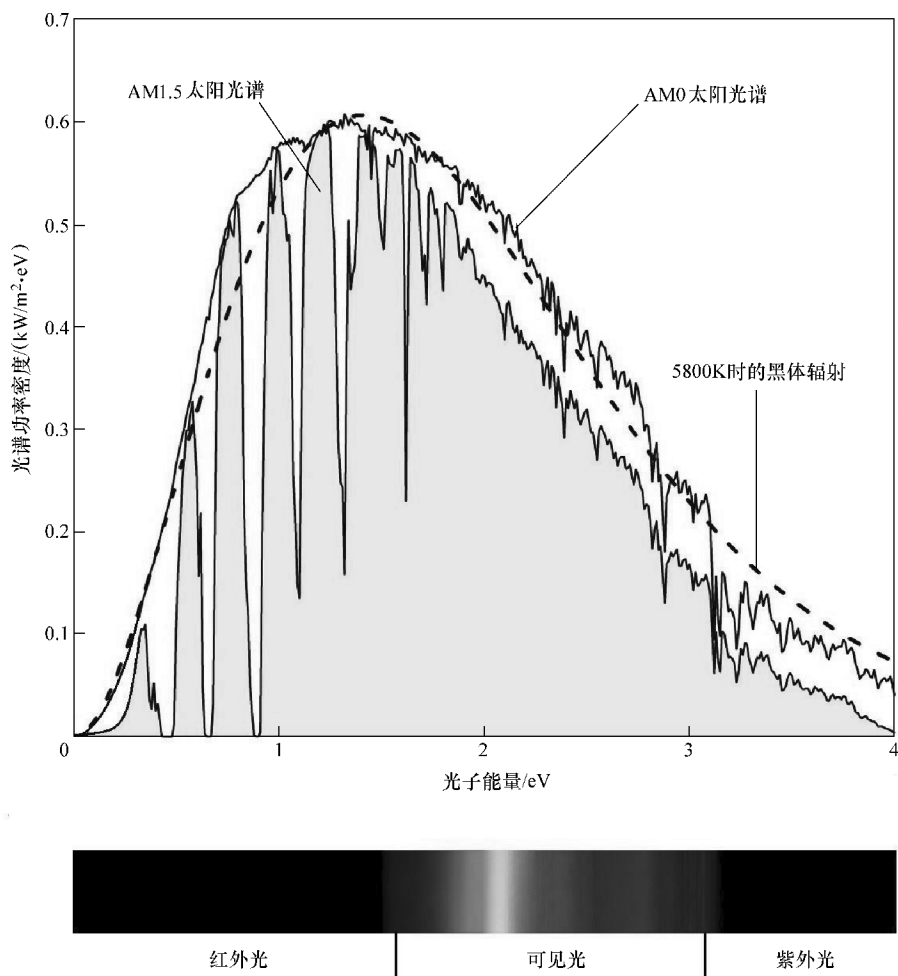


插图1 太阳辐射的光谱功率密度

(最上面的曲线 (AM0 太阳光谱): 大气层外的太阳光谱, 其总功率密度为 1.366kW/m^2 。灰色填充的曲线 (AM1.5 太阳光谱): 地球表面的标准太阳光谱, 用于太阳能电池的性能评价。此处 AM1.5 表示在晴天与地平线成 37° 角的大气质量, 其总功率密度为 1.0kW/m^2 。详见第 5 章。虚线曲线: 将太阳看做 5800K 时的黑体辐射时的地球太阳辐射光谱。由图可知, 大气层外的太阳光谱 (即 AM0 光谱) 与 5800K 时的黑体辐射光谱基本吻合。由于太阳与地球之间距离的不断衰减。与人类视觉相关的彩色光频谱在下方栏中显示。由此可看出, 大约一半的太阳辐射能量都位于可见光部分。见第 2、3、5 章。太阳光谱数据来源: 美国测试与材料学会)



插图 2 太阳视运动

(通过向南部天空固定一台摄影机 (在北半球), 在一年内每天同一时间进行拍照, 然后在晴朗的天空下将这些照片叠加, 则会发现 8 字形轨迹, 称为太阳日行迹。这是时间方程和太阳赤纬共同作用的结果, 见 4.4 节。插图 2 是 2003 年由希腊天文学家 Anthony Ayiomamitis 从希腊 Corinth 的阿波罗神庙处连续拍摄的 47 幅照片编辑而成。阿波罗是希腊神话中的太阳神, 也是光明、真理、音乐、诗歌和艺术之神。感谢 Anthony Ayiomamitis 提供的照片)

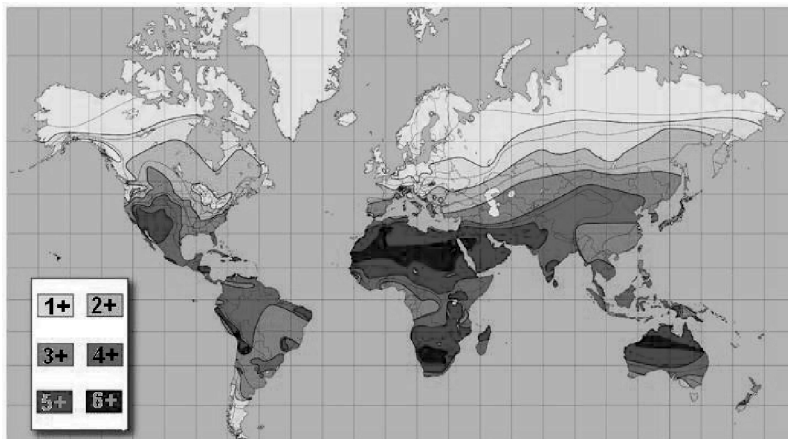


插图3 世界日照图

(一年内在地球表面单位面积上的日均太阳辐射 (单位为 kJ)。由图可看出, 北非的大部分地区日照最强。来源: www.bpsolar.com)

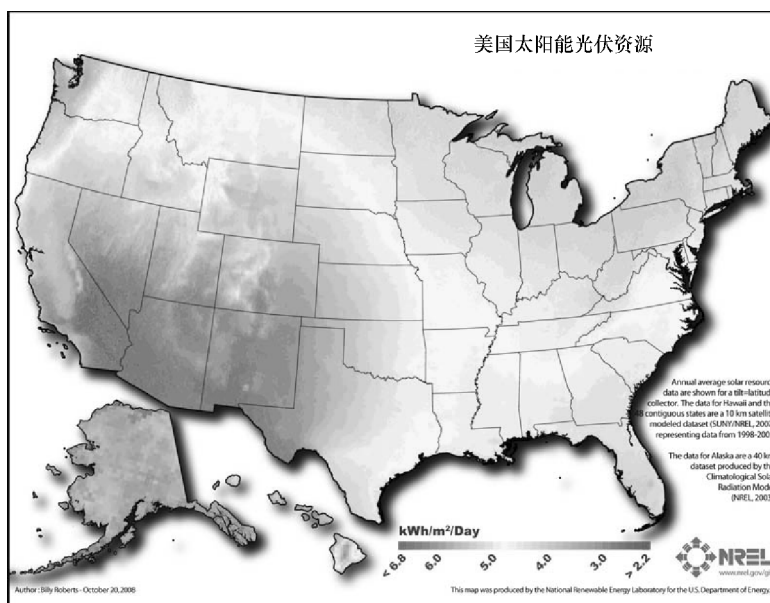


插图4 美国日照图

(一年内在地球表面单位面积上的日均太阳辐射 (单位为 kJ)。由图可看出, 美国西南部各州的大部分地区日照最强。由于云层的影响, 五大湖区和华盛顿州的日照较弱。来源: NREL)

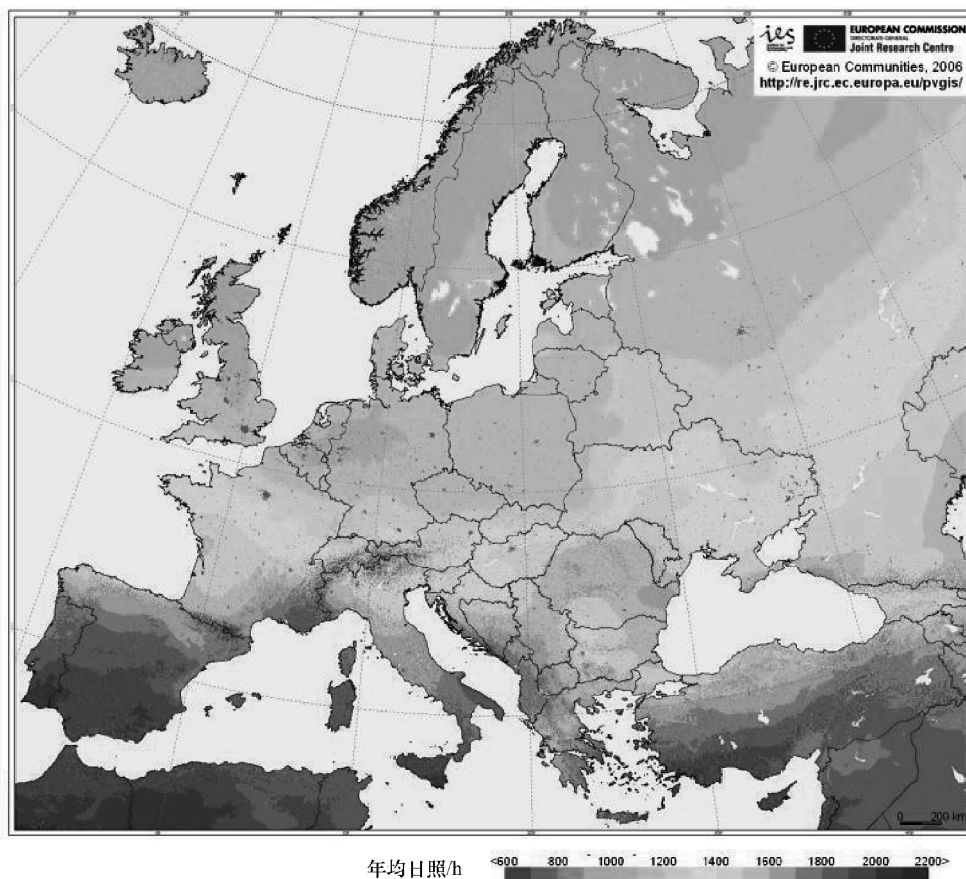


插图 5 欧洲日照图

(一年内在地球表面单位面积上的总太阳辐射 (单位为 kJ)。注意该图的日照定义不同于前两幅。显然，一年中的总日照等于日均日照的 365.25 倍。由图看出，葡萄牙，西班牙和意大利三国南部的日照最强。德国的日照要比上述地区弱很多。挪威和芬兰的北部地区日照非常弱。来源：欧盟委员会联合研究中心，2006 年)



插图 6 单轴跟踪的晶体硅太阳电池

(位于内华达州 Clark 郡 Nelli 空军基地内的 Nellis 太阳能发电厂，峰值发电能力约为 14MW。简单的单轴太阳光跟踪系统比最优定向系统可增加 60% 输出电功率，见 4.3.4 节。感谢美国空军提供的照片)



插图 7 实用规模的 CIGS 薄膜太阳电池

(薄膜太阳电池采用比晶体硅太阳电池更薄的半导体材料，因此成本会更低，见 9.6 节。图片中是 Nanosolar 公司生产的位于亚利桑那州 Tucson 的 750kW CIGS 太阳电池板系统)

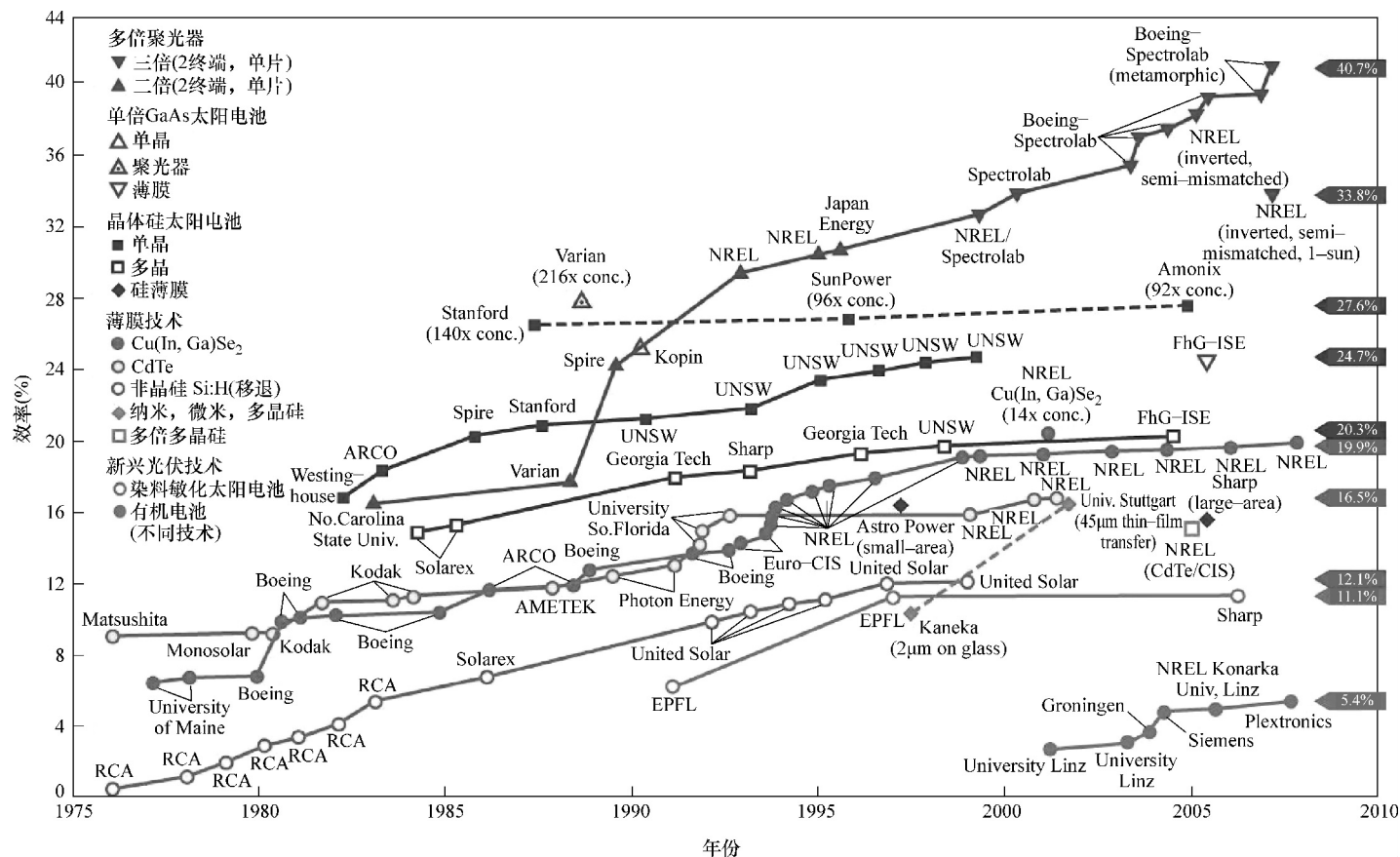


插图 8 太阳电池的效率

(来源: 美国国家可再生能源实验室, 2007 年 11 月 7 日)

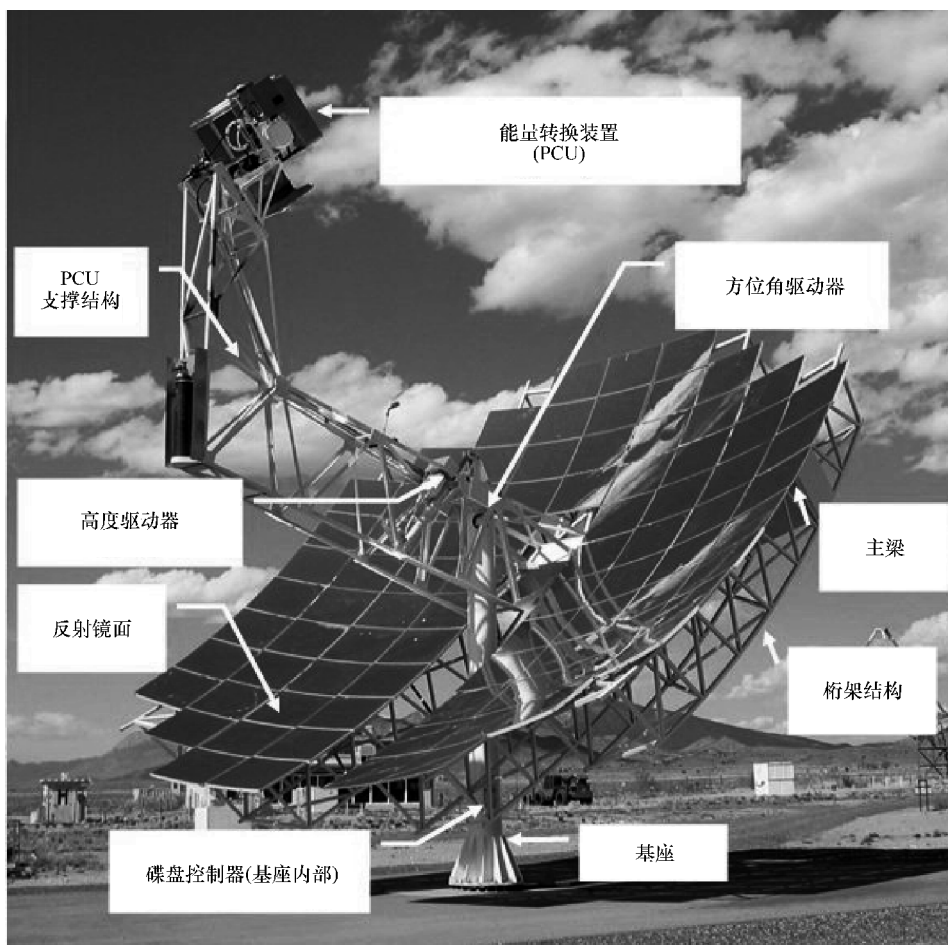


插图 9 碟状 Stirling 太阳能系统

(Sandia 国家实验室和 Stirling 太阳能系统 (SES) 于 2008 年 2 月共同研制的 Stirling 太阳能系统具有太阳能电网转化效率 31.25% 的最高效率。通过接收太阳辐射并聚焦于接收器,可传输热能到填充氢气的 Stirling 发电机,由此进行太阳能发电,见 11.4 节。感谢 Sandia 国家实验室提供的照片)

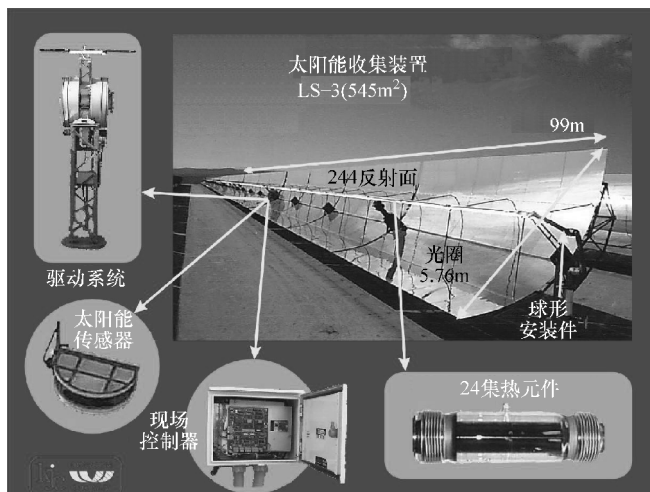


插图 10 槽式系统太阳能集热器

(抛物面槽的轴对准南北向。跟踪机制使得槽每天从东向西运动。太阳辐射聚焦于真空管集热器。将合成油加热到 400℃。然后发出过热蒸气以驱动蒸汽涡轮机，最高效率可达 20%，见 11.4 节)



插图 11 位于加利福尼亚州 Kramer Junction 的抛物面槽式聚光器 (1984 年在位于加利福尼亚州 Mojave 沙漠中 Kramer Junction 建造的太阳能发电系统 (SEGS)。是世界上最大的太阳能发电系统，其总容量为 354MW，见 11.4 节)



插图 12 不同类型的真空管太阳能集热器

(目前，真空管太阳能集热器是最常见的太阳能集热器。采用选择性涂层来达到太阳辐射的最大吸收率，且太阳辐射的热量损耗最小。外层管与加热元件之间的真空可提供很好的隔热性能。根据传热方式不同，有几种类型：直流真空管太阳能集热器可使水在管中对流。热虹吸集热器利用巧妙的相变机制进行高效传热，并防止热量回流管中（热二极管效应），见 11.2 节。图片由作者拍摄，感谢北京太阳能研究所提供帮助)



插图 13 真空管全自动生产设备

(上图：自动真空机。下图：自动传送线。每年该生产设备可生产 2000 万只真空管。感谢中国德州皇明太阳能集团提供帮助)

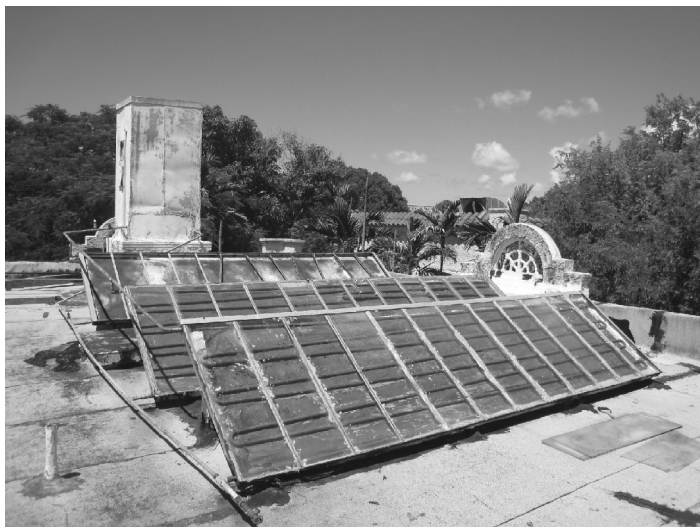


插图 14 19 世纪 20 年代生产并安装在迈阿密的全天候太阳能热水器
(太阳能热水器 (见 1.5.1, 11.2 和 11.3 节) 十分耐用。19 世纪 20 年代, 大约 40000 台全天候太阳能热水器安装在佛罗里达州。在恶劣天气气候下使用 80 年, 直到现在, 几千台仍正常工作。原因在于简单且没有运动部件。照片由作者于 2010 年 8 月拍摄于迈阿密)

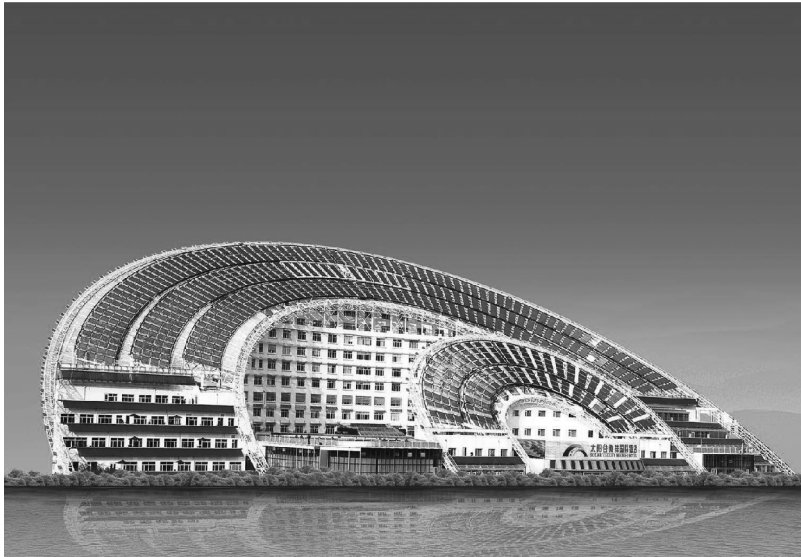


插图 15 太阳能建筑

(在国际太阳能城市大会会场，皇明太阳能集团在中国山东德州设计建造了 75000m^2 的建筑，其中超过 60% 的能源来自于太阳能装置。感谢中国德州的皇明太阳能集团公司)



插图 16 实验太阳能房屋

(朱棣文一直倡导采用更好的建筑设计来充分利用太阳能，以小投资就可节省大量能源。此处是作者自己设计的实验太阳能房屋。这是一幢美国非常普通的中等大小的中厅式房屋。然而，布局，屋顶设计和窗户朝向都充分利用了太阳能。在晴朗的冬日，太阳光透过宽大的朝向窗户温暖了常用的几个房间，由此加热装置一般都关闭。夏日，屋顶的太阳能电池板可对两个中央空调系统供电以保证房间凉爽。太阳能供电的阁楼风扇（在屋顶，图中未显示）又进一步减少制冷费用。房屋墙壁都是隔热的，所有窗户都是双层的，气密性良好，且中间充有氩气。见 13.3 节。照片由作者拍摄）



插图 17 Deepwater Horizon 钻井平台爆炸

(由于美国的陆地油田已基本开采枯竭，石油开采已向海上甚至深海转移。因此钻井平台成本急剧增加，环境成本也随之升高。工程和环境成本上升的一个例子就是近期发生的墨西哥湾石油泄漏事件。2010 年 4 月 20 日，位于路易斯安那海岸线东南 40mile (60km) 处 Macondo Prospect 油田的 Deepwater Horizon 钻机发生爆炸，造成 11 名工人丧生，17 名受伤。该事件导致 Deepwater Horizon 钻井平台烧毁沉没。估计 4.9 百万桶原油泄漏到墨西哥湾海域。这是美国历史上最大的环境灾难事件。石油漏油严重破坏了墨西哥湾的环境，严重影响了当地渔业和旅游业。BP 公司为此需要花费 320 亿美元进行修复。为保证深海石油开采的安全性，工程成本也随之增加。感谢美国海岸警卫队提供的照片)

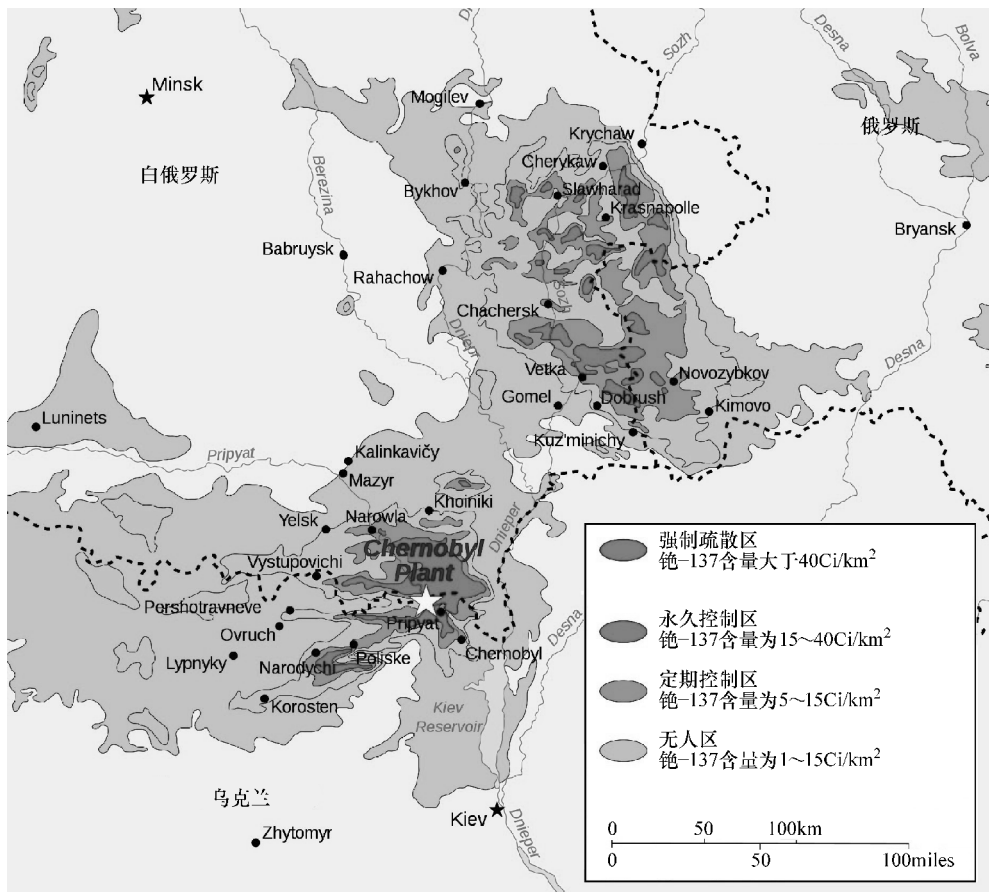


插图 18 切尔诺贝利：25 年后

(1986 年 4 月 26 日，由于设计缺陷和人为操作失误，前苏联乌克兰 Pripyat 镇附近的切尔诺贝利核电站 4 号反应堆发生爆炸，辐射物质散落在欧洲广大区域。在切尔诺贝利核电站附近的辐射量非常高以至于白俄罗斯、乌克兰和俄罗斯的 2800km² 内包括三个城市和 100 多个村庄，都必须永久闲置。该事故极大打击了前苏联的经济。直到最近，切尔诺贝利事故是国际核事件分级（INES）中唯一评为 7 级的事件。2011 年 3 月 11 日，因海啸，日本福岛核电站的几个反应堆损坏。大量放射性物质泄漏。2011 年 4 月 11 日，日本政府将福岛事故升级到 7 级，预测总辐射量将与切尔诺贝利事故相当或甚至要高。为防止核事故，安全标准的提高也增加了核电站的成本。地图来源：CIA 概况）

关于本书

本书是一部有关最丰富且最有前景的可替代能源——太阳能的综合指南。

太阳能可提供无处不在、取之不尽、用之不竭且清洁高效的能源以满足21世纪的能源需求。本书旨在太阳能的基本物理方面为读者打下坚实基础，这同时也是未来几年内太阳能工程新技术研究和发展的基础。

随着太阳能技术（如太阳能电池、太阳能热发电机、太阳能热水器、太阳能光化学应用以及太阳能空间供暖-制冷系统等）发展地越来越显著，现已成为学术领域和工业领域的下一代能源专家学习太阳能相关科学、应用和技术背后基本原理所需的重要技术资源。本书为满足未来太阳能项目快速发展扩大的需求奠定了基础。

为中华崛起传播智慧

地址：北京市百万庄大街22号
邮政编码：100037

电话服务
社服务中心：010-88361066
销售一部：010-68326294
销售二部：010-88379649
读者购书热线：010-88379203

网络服务
教材网：<http://www.cmpedu.com>
机工官网：<http://www.cmpbook.com>
机工官博：<http://weibo.com/cmp1952>
封面无防伪标均为盗版

策划编辑◎顾谦

国际视野 科技前沿

国际电气工程先进技术译丛 传播国际最新技术成果 搭建电气工程技术平台

- 《太阳能物理》
- 《用于制造固体氧化物燃料电池的钙钛矿型氧化物》
- 《光伏与风力发电系统并网变换器》
- 《磁悬浮轴承——理论、设计及旋转机械应用》
- 《可再生能源系统——100%可再生能源解决方案的选择与模型》
- 《机电系统中的传感器与驱动器——设计与应用》
- 《碳捕获与封存》
- 《LED照明应用技术》
- 《零排放动力循环》
- 《柔性交流输电系统在电网中的建模与仿真》
- 《风电并网：联网与系统运行》
- 《可再生能源的转换、传输和储存》
- 《海底电力电缆——设计、安装、修复和环境影响》
- 《光伏技术与工程手册》
- 《风力发电的模拟与控制》
- 《风电场并网稳定性技术》
- 《智能电网中的电力电子技术》
- 《电接触理论、应用与技术》
- 《电磁屏蔽原理与应用》
- 《高效可再生分布式发电系统》
- 《电网保护》
- 《分布式发电——感应和永磁发电机》
- 《电力系统谐波》
- 《风能与太阳能发电系统——设计、分析与运行》（原书第2版）
- 《瞬时功率理论及其在电力调节中的应用》
- 《风力机控制系统原理、建模及增益调度设计》
- 《高压输配电设备实用手册》
- 《电力变流器电路》
- 《电力系统中的电磁兼容》
- 《超高压交流输电工程》（原书第3版）
- 《高压直流输电与柔性交流输电控制装置——静止换流器在电力系统中的应用》
- 《电磁兼容原理与应用》（原书第2版）
- 《电力电子技术手册》
- 《基于晶闸管的柔性交流输电控制装置》
- 《电力电容器》
- 《电力系统谐波——基本原理、分析方法和滤波器设计附习题解答》
- 《配电可靠性与电能质量》
- 《现代电动汽车、混合动力电动汽车和燃料电池车——基本原理、理论和设计》（原书第2版）



WILEY

www.wiley.com



Copies of this book sold without a Wiley Sticker on the cover are unauthorized and illegal

上架指导 工业技术 / 电工技术 / 太阳能

ISBN 978-7-111-39016-9

ISBN 978-7-111-39016-9



9 787111 390169 >

定价：78.00元