0254-6124/2012/32(3)-343–05 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

Zhang Jing, Wang Jingsong. Study on the formation of E-layer ionosphere by means of thermodynamics and statistical physics. *Chin. J. Space Sci.*, 2012, **32**(3): 343-347

利用热力学与统计物理方法研究电离层 E 层的形成

张 静[1,2] 王劲松[2]

1(中国气象科学研究院 北京 100081)

2(国家空间天气监测预警中心 北京 100081)

摘 要 将太阳光子作为反应物引入电离层化学反应中, 运用化学热力学方法, 获得低电离层光化学反应的反应度及其化学平衡常数, 进而得到低电离层的电子密度, 并通过统计物理方法推导出相应的化学平衡常数. 结果显示, 运用热力学方法得到的低电离层电子密度与 Chapman 理论几乎完全一致, 表明利用热力学方法研究电离层的形成是可行的. 分别用热力学方法和统计物理方法得到的平衡常数之间存在一定的差异, 分析表明, 这是因为光化学过程中并非所有光子能量都转化成了电离能, 其中有一部分能量转化为热能或使粒子处于激发态, 这种差异的存在使利用统计物理方法推导电离层等离子体温度成为可能.

关键词 电离层, 光化学反应, 反应度, 平衡常数

中图法分类号 P 352

Study on the Formation of E-layer Ionosphere by Means of Thermodynamics and Statistical Physics

ZHANG Jing[1,2] WANG Jingsong[2]

1(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing* 100081)

2(*National Center for Space Weather, Beijing* 100081)

Abstract Although it is a mature way to discuss thermo-ionization in stellar atmosphere by means of thermodynamics and statistical physics, e.g., the mass action law, the same consideration to photo-ionization is difficult since many conclusions for ideal gases cannot be applied to the photon.By introducing the solar photon as a reactant into the ionosphere photochemical reaction the reaction degree and chemical equilibrium constant in the low ionosphere, and hence the electron density are obtained by means of the chemical thermodynamics method. Meanwhile, the chemical equilibrium constant can be deduced by means of statistical physics method. The results show that the electron density in the lower ionosphere derived by thermodynamics methods is nearly identical with that

2011-03-09 收到原稿, 2011-11-14 收到修定稿

E-mail: nvshen20@yahoo.com.cn

from the Chapman theory, proves the feasibility to study the ionosphere formation by the thermodynamics methods. However, the two equilibrium constants derived by thermodynamic and statistical physics methods independently are different. Further analysis indicates that not all photon energy is converted to ionization energy in the photochemical process, part of the energy is converted into heat or keeping the particles in the excited states. This difference hints a possibility to derive the ionospheric plasma temperature.

Key words Ionosphere, Photochemical reaction, Reaction degree, Equilibrium constant

0 引言

电离层形成的基本理论是 Chapman 理论 [1], 其基于辐射传输理论, 在一个单色太阳辐射、流体静力平衡等温中性大气背景下, 考虑单一中性成分 A 的光电离过程 $\mathrm{A}+\mathrm{h}\nu \rightarrow \mathrm{A}^{+}+\mathrm{e}$, 求解电子产生率 q, 有

$$\begin{cases} N_0 = N_0^* \dfrac{T_0}{T} \exp\Big(-\dfrac{z-z_0}{H}\Big), \\ \dfrac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}z} = -\sigma I N_0 \sec\chi, \\ q = \eta\sigma N_0 I. \end{cases} \tag{1}$$

其中, z 为高度, z_0 为参考高度; N_0 为中性成分数密度, $N_0^* = N_0(z_0)$; T 为中性大气温度, $T_0 = T(z_0)$; η 为电离效率; σ 为吸收截面; I 为光子通量, 即单位时间通过单位面积的光子数; χ 为太阳天顶角; $H = \dfrac{kT}{mg}$ 为标高, 这里 k 为玻尔兹曼常数, g 为重力加速度, m 为平均分子质量. 求得电子产生率

$$q = \eta\sigma N_0 I = \eta\sigma N_0^* I_\infty \cdot \exp\Big[-\frac{z-z_0}{H} - \sec\chi \exp\Big(\int_\infty^z \sigma N_0 \mathrm{d}z\Big)\Big]. \tag{2}$$

其中, I_∞ 为大气层外的光子通量.

若考虑复合过程 $\mathrm{A}^{+}+e \rightarrow \mathrm{A}+\mathrm{h}\nu$, 则电子的损失率 L 正比于电子数密度 N_e, 即 $L = \alpha N_\mathrm{e}[\mathrm{A}^{+}]$, α 为复合系数, $[\mathrm{A}^{+}]$ 为离子数密度. 由于电离层是电中性的, 有 $N_\mathrm{e} = [\mathrm{A}^{+}]$, 故 $L = \alpha N_\mathrm{e}^2$, 当电离与复合达到平衡时, 即 $q = L$, 有

$$N_\mathrm{e} = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} = \sqrt{\frac{\eta\sigma N_0^* I_\infty}{\alpha}} \cdot \exp\frac{1}{2}\Big[-\frac{z-z_0}{H} - \sec\chi \exp\Big(\int_\infty^z \sigma N_0 \mathrm{d}z\Big)\Big].$$

考虑太阳辐射为垂直入射, 即 $\chi = 0$, 上式可简化为

$$N_\mathrm{e} = \sqrt{\frac{\eta\sigma N_0^* I_\infty}{\alpha}} \cdot \exp\frac{1}{2}\Big[-\frac{z-z_0}{H} - \sigma N_0^* H \exp\Big(-\frac{z-z_0}{H}\Big)\Big]. \tag{3}$$

此即 Chapman-α 层的电子数密度表达式, 可很好地解释电离层 E 层的形成 [2].

事实上, 上述光电离过程和复合过程可统一考虑为一个化学平衡过程 $\mathrm{A}+\mathrm{h}\nu \rightleftharpoons \mathrm{A}^{+}+\mathrm{e}$. 对于一个理想气体的化学平衡过程, 若组份 i 的系数为 v_i (生成物 v_i 取正号, 反应物 v_i 取负号), 其分压为 p_i, 根据道尔顿分压定律可得质量作用律 $\prod_i P_i^{v_i} = K_\mathrm{p}(T)$, 其中 K_p 为化学平衡常数, 是温度 T 的函数 [3]. 如果将电离过程中的各组份看作为理想气体, 则电离平衡过程也可使用质量作用律. Saha[4] 用此方法研究了原子的热致电离, 并推导出恒星大气物理中重要的 Saha 公式.

本文参考文献 [4] 的方法, 将电离源 (太阳辐射) 作为一种反应物引入到反应方程中, 利用质量作用律得到平衡态下电离层的电子浓度表达式, 并与 Chapman 理论进行对比.

1 利用质量作用律探讨电离层 α 层的形成

1.1 理论推导

依然考虑反应方程

$$\mathrm{A}+\mathrm{h}\nu \rightleftharpoons \mathrm{A}^{+}+\mathrm{e}. \tag{4}$$

由于光子不是理想气体 [4−5], 其状态方程 [6] 为

$$P_{\mathrm{h}\nu} = \frac{8\pi^5 k^4}{45c^3h^3} T_I^4,$$

其中, $P_{\mathrm{h}\nu}$ 为光压, h 为普朗克常数, c 为光速, T_I 为太阳表面温度. 若将该状态方程写成类似理想气体状态方程的形式, 即

$$P_{\mathrm{h}\nu} = Z_{\mathrm{h}\nu} N'_{\mathrm{h}\nu} kT,$$

其中,

$$N'_{\mathrm{h}\nu} = \frac{I}{c},$$

为光子的数密度, 可知比例系数

$$Z_{\mathrm{h}\nu} = \frac{8\pi^5 k^3}{45c^2 h^3 IT} T_I^4,$$

估计其量级有 $Z_{\mathrm{h}\nu} \approx 10^{15}$. 若使用等效光子摩尔数为 $N_{\mathrm{h}\nu} = Z_{\mathrm{h}\nu} N'_{\mathrm{h}\nu} = Z_{\mathrm{h}\nu} I/c$, 则光子有与理想气体类似的状态方程 $P_{\mathrm{h}\nu} = N_{\mathrm{h}\nu} kT$.

令式 (4) 的反应度 [7] 为 ε, 由于在低电离层中, 等效的光子数密度远大于中性成分的数密度 [8−9], 所以中性成分的反应度即为此方程的反应度 ε. 反应中各量的初态数密度和终态数密度以及摩尔分数 x_i[5] 列于表 1.

表 1 反应中各物质的状态统计

Table 1 State atatistics of materials in the reaction

成分	初态数密度	终态数密度	摩尔分数
A	N_0	$N_0 - N_0\varepsilon$	$x_1 = \dfrac{N_0 - N_0\varepsilon}{N}$
hν	$N_{\mathrm{h}\nu}$	$N_{\mathrm{h}\nu} - N_0\varepsilon$	$x_2 = \dfrac{N_{\mathrm{h}\nu} - N_0\varepsilon}{N}$
A^+	0	$N_0\varepsilon$	$x_3 = \dfrac{N_0\varepsilon}{N}$
e	0	$N_0\varepsilon$	$x_4 = \dfrac{N_0\varepsilon}{N}$

注 $N = \sum_i N_i = N_0 + N_{\mathrm{h}\nu}$.

根据质量作用律, 可得到相应的化学平衡常数为

$$K_{\mathrm{p}} = \frac{x_3 x_4}{x_1 x_2} = \frac{N_0\varepsilon N_0\varepsilon}{(N_0 - N_0\varepsilon)(N_{\mathrm{h}\nu} - N_0\varepsilon)}. \tag{5}$$

令

$$\xi = \frac{N_{\mathrm{h}\nu}}{N_0} = \frac{z_{\mathrm{h}\nu} I/c}{N_0},$$

则有

$$K_{\mathrm{p}} = \frac{x_3 x_4}{x_1 x_2} = \frac{\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)(\xi - \varepsilon)}. \tag{6}$$

得到

$$\varepsilon = \frac{-(1+\xi)K_{\mathrm{p}} \pm \sqrt{K_{\mathrm{p}}^2(1+\xi)^2 + 4\xi K_{\mathrm{p}}(1-K_{\mathrm{p}})}}{2(1-K_{\mathrm{p}})}. \tag{7}$$

由于 $\varepsilon > 0$, 并假设 $K_{\mathrm{p}} \ll 1$ (假设 1), 则式 (7) 中的 $\pm$ 取 $+$, 得到电子浓度为

$$N_{\mathrm{e}} = N_0\varepsilon = N_0 \cdot \frac{-(1+\xi)K_{\mathrm{p}} + \sqrt{K_{\mathrm{p}}^2(1+\xi)^2 + 4\xi K_{\mathrm{p}}(1-K_{\mathrm{p}})}}{2(1-K_{\mathrm{p}})}. \tag{8}$$

1.2 与 Chapman 理论对比

在低电离层中, 根据文献 [2, 5], 已知

$$N_0 \approx 10^{16}\,\mathrm{m}^{-3},$$
$$I \approx 10^{13}\,\mathrm{m}^{-2}\cdot\mathrm{s}^{-1},$$
$$c = 3\times 10^8\,\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^{-1},$$

估计 ξ 的量级为 10^4, 则 $\xi \gg 1$, 并假设 $K_{\mathrm{p}}\xi \ll 1$ (假设 2), 则整理式 (8) 有

$$N_{\mathrm{e}} = N_0\left[\frac{-(1+\xi)K_{\mathrm{p}}}{2(1-K_{\mathrm{p}})} + \sqrt{\frac{\xi K_{\mathrm{p}}}{(1-K_{\mathrm{p}})}}\sqrt{\frac{K_{\mathrm{p}}(1+\xi)^2}{4(1-K_{\mathrm{p}})\xi} + 1}\right]. \tag{9}$$

将式 (9) 泰勒展开, 整理得到

$$N_{\mathrm{e}} = N_0\left[\sqrt{\frac{\xi K_{\mathrm{p}}}{(1-K_{\mathrm{p}})}} + \frac{-(1+\xi)K_{\mathrm{p}}}{2(1-K_{\mathrm{p}})} + \frac{1}{2}\times\frac{K_{\mathrm{p}}(1+\xi)^2}{4(1-K_{\mathrm{p}})\xi}\sqrt{\frac{\xi K_{\mathrm{p}}}{(1-K_{\mathrm{p}})}}\right]. \tag{10}$$

在假设 2 的条件下, 易知式 (10) 中的后两项远比第一项小, 可忽略, 则

$$N_{\mathrm{e}} = N_0\sqrt{\frac{\xi K_{\mathrm{p}}}{(1-K_{\mathrm{p}})}} = \sqrt{\frac{N_0 Z_{\mathrm{h}\nu} K_{\mathrm{p}}\dfrac{I}{c}}{(1-K_{\mathrm{p}})}} = \sqrt{\frac{K_{\mathrm{p}} N_0^* Z_{\mathrm{h}\nu} I_\infty}{(1-K_{\mathrm{p}})c}}\exp\frac{1}{2}\Big[-\frac{z-z_0}{H} - \sigma N_0^* H\exp\Big(-\frac{z-z_0}{H}\Big)\Big]. \tag{11}$$

与式 (3) 对比可知, 若 $K_{\mathrm{p}} Z_{\mathrm{h}\nu} = \dfrac{\eta\sigma c}{\alpha}$, 则式 (11) 与 Chapman 理论结果完全一致.

代入有关各量的观测值或经验值 [2],

$$\sigma \approx 10^{-22}\,\mathrm{m}^2,$$
$$\alpha \approx 10^{-13}\,\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{s}^{-1},$$

太阳辐射波长 $\lambda = 1000\,\text{Å}$, $c = 3\times10^8\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$, 可得

$$K_\mathrm{p} Z_{\mathrm{h}\nu} \approx 10^{-1}. \tag{12}$$

即 $K_\mathrm{p} \approx 10^{-16}$, 由此可见假设 1 和假设 2 均成立, 式 (11) 的推导完全合理.

在不使用假设 2 的情况下, 计算所得电子数密度与同等条件下 Chapman 理论所得结果对比如图 1 所示. 可见二者在电离层 (300 km 以下) 的结果几乎完全一致. 而在 300 km 以上高度有差异, 这是由于在这一高度之上已不是光化学过程控制区域, 不能仅仅考虑光化学过程.

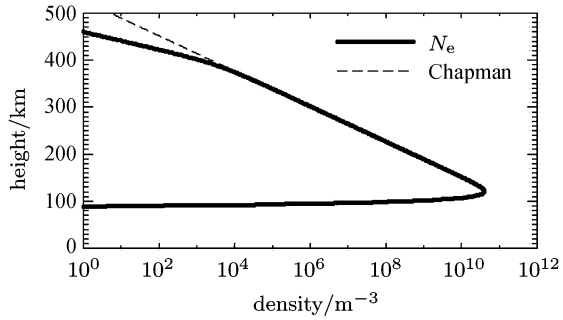

图 1 本文结果与 Chapman 理论对比

Fig. 1 Comparison between the results of this paper and the Chapman theory

1.3 关于 $Z_{\mathrm{h}\nu}$ 的讨论

利用统计物理方法也可直接求出式 (4) 的平衡常数, 即

$$K'_\mathrm{p} = Z_{\mathrm{h}\nu} K_\mathrm{p} = \frac{q_{\mathrm{A}^+} q_\mathrm{e}}{q_\mathrm{A} \ln \Theta_{\mathrm{h}\nu}},$$

其中, 配分函数 $q_s = q_{\mathrm{n}s} q_{\mathrm{e}s} q_{\mathrm{t}s} q_{\mathrm{r}s} q_{\mathrm{v}s}$, 式中下标 s 表示粒子的种类 (A^+, A, e 和 hv), n, e, t, r, v 分别表示核、电子、平动、转动和振动; $\ln\Theta_{\mathrm{h}\nu}$ 为光子的巨配分函数 [5].

考虑到由于不存在核反应, 略去核运动的简并度, 电子和光子只有平动; A 和 A^+ 的平动、转动、振动配分函数均一样, 仅电子配分函数中的能态不一样. 且

$$q_{\mathrm{e}s} = g_s \exp\Big(-\frac{\varepsilon_s}{kT_s}\Big),$$

$$q_{\mathrm{t}s} = \frac{(2\pi m_s k T_s)^{3/2}}{h^3} V,$$

$$\ln\Theta_{\mathrm{h}\nu} = \Big(\frac{45c^3h^3}{8\pi^5 k^3 T_{\mathrm{h}\nu}^3 V}\Big),$$

其中, V 为体积, g_s 为粒子 s 的电子简并度, m_s 为粒子 s 的质量, ε_s 为粒子 s 的能量, T_s 为粒子 s 的温度, 故

$$\begin{aligned} K'_\mathrm{p} =& Z_{\mathrm{h}\nu} K_\mathrm{p} = \frac{q_{\mathrm{A}^+} q_\mathrm{e}}{q_\mathrm{A} \ln\Theta_{\mathrm{h}\nu}} = \\ & \frac{g_{\mathrm{A}^+} g_\mathrm{e}}{g_\mathrm{A}} \exp\Big(-\frac{\varepsilon_\mathrm{e}+\varepsilon_{\mathrm{A}^+}-\varepsilon_\mathrm{A}}{kT}\Big)\cdot \\ & \Big(\frac{2\pi m_\mathrm{e} k T_\mathrm{e}}{h^2}\Big)^{3/2} V \Big(\frac{8\pi^5 k^3 T_{\mathrm{h}\nu}^3 V}{45c^3h^3}\Big)^{-1} = \\ & \frac{45 g_{\mathrm{A}^+} g_\mathrm{e}}{g_\mathrm{A}} \Big(\frac{c^2 m_\mathrm{e} T_\mathrm{e}}{2\pi^{7/3} k T_{\mathrm{h}\nu}^2}\Big)^{3/2}\cdot \\ & \exp\Big(-\frac{\varepsilon_\mathrm{e}+\varepsilon_{\mathrm{A}^+}-\varepsilon_\mathrm{A}}{kT}\Big). \end{aligned} \tag{13}$$

对于外层电子为偶数的分子来说 $g_s = 1$, 其对应的离子 $g_s = 2$; 对于外层电子为奇数的分子 $g_s = 2$, 其对应的离子 $g_s = 1$; 电子和光子 $g_s = 2$. 而

$$\varepsilon_\mathrm{e} + \varepsilon_{\mathrm{A}^+} - \varepsilon_\mathrm{A} = \Delta E + Q + E^*,$$

这里, ΔE 为 A 的第一电离能, Q 为反应所吸收的热量, E^* 为激发态能量.

考虑光化学过程的平衡态, 若认为所有的光子恰好都用来电离, 即 $\Delta E + Q + E^* = 0$, 将相关量的数值 [10−11] 代入,

$$m_\mathrm{e} = 0.91\times10^{-30}\,\mathrm{kg},$$
$$T_\mathrm{e} = 300\,\mathrm{K},\quad T = 300\,\mathrm{K},\quad T_{\mathrm{h}\nu} = \frac{5.33\times10^{-3}}{\lambda}\,\mathrm{K},$$

可得

$$K'_\mathrm{p} = Z_{\mathrm{h}\nu} K_\mathrm{p} \approx 10^4. \tag{14}$$

此结论与式 (12) 所得的结论并不一致. 究其原因, 是因为假定了此反应没有吸放热, 且所有粒子都处于基态, 即 $\Delta E + Q + E^* = 0$. 若令 $K'_\mathrm{p} = Z_{\mathrm{h}\nu} K_\mathrm{p} \approx 10^{-1}$, 可求得能量差 $\Delta E + Q + E^* = 0.44\,\mathrm{eV}$. 由此可以看出, 在平衡态下, 此化学反应将释放 0.44 eV 能量, 用于激发等离子体和产生热量. 因此, 在已知生成物 (电离层离子与电子) 激发状态的前提下, 可利用式 (12) 和式 (14) 的差异求出电离层等离子体的温度.

2 结论与讨论

采用热力学方法, 将太阳辐射作为反应物引入电离层化学反应中, 利用质量作用律, 获得了低电离层电子密度. 结果表明, 利用本文方法得到的低电离层电子密度与 Chapman 理论几乎完全一致, 说明利用热力学方法研究电离层的形成是可行的. 因此, 可以在这一工作基础上进一步讨论 Chapman-β 层的形成, 并由此继续讨论整个电离层的形成.

在上述工作中, 同时得到了光化学反应的平衡常数, 该常数还可以利用统计物理学方法获得. 比较两种方法获得的平衡常数发现, 两者存在一定的差异. 分析表明, 这是因为光化学过程中并非所有光子能量都转化为电离能, 其中有一部分能量转化为热能或使得粒子处于激发态, 这种能量差异可以定量求出. 因此, 在电离层离子与电子处于激发状态的条件下, 可用二者的差异来推导电离层等离子体温度.

参考文献

[1] Brekke A. Physics of the Upper Polar Atmosphere [M]. New York: Praxis Publishing, 1995

[2] Rishbeth H, Owen K G. Introduction to Ionospheric Physics [M]. New York: Academic Press, 1969

[3] Wang Zhuxi. Thermodynamics [M]. Beijing: Peking University press, 2006. In Chinese (王竹溪. 热力学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2006)

[4] Mark W Z. Richard H D. Heat and Thermodynamics [M]. New York: The McGRAW-HILL Companies Inc., 1997

[5] Wang Zhicheng. Thermodynamics and Statistical Physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 2003. In Chinese (汪志诚. 热力学统计物理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003)

[6] Su Changsun, Tan Liancheng, Liu Guiyu. Higher Engineering Thermodynamics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1987. In Chinese (苏长荪, 潭连诚, 刘桂玉. 高等工程热力学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1987)

[7] Fu Xiancai, Shen Wenxia, *et al*. Physical Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. In Chinese (傅献彩, 沈文霞, 等. 物理化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006)

[8] Istomin V G. Observational results on atmospheric ions in the region of the outer ionosphere [J]. *Ann. Geophys.*, 1966, **22**:255-265

[9] Reber C A, Nicolet M. Investigation of the major constituents of the April-May 1963 heterosphere by the Explorer XVII satellite [J]. *Planet. Space Sci.*, 1963, **13**:617-646

[10] Chen Zeshao, Mo Songping. Effective temperature and exergy of monochromic blackbody radiation [J]. *Prog. Nat. Sci.*, 2007, **17**(10):1250-1254. In Chinese (陈则韶, 莫松平. 单一黑体辐射的有效温度和熵 [J]. 自然科学进展, 2007, **17**(10):1250-1254)

[11] Chen Zeshao, Mo Songping. Entroy of the photon and photon gas in thermo-dynamics of radiation [J]. *J. Eng. Thermophys.*, 2007, **28**(2):193-195. In Chinese (陈则韶, 莫松平. 辐射热力学中光量子的熵和光子气的熵 [J]. 工程热物理学报, 2007, **28**(2):193-195)