

氧气常压介质阻挡放电的发射光谱及能量传递机理

谢维杰^{1,2} 李龙海^{1,3} 周保学¹ 蔡伟民^{1,*}

(¹ 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240; ² 海军潜艇学院, 山东青岛 266071;

³ 江苏大学环境科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 为研究氧气常压介质阻挡放电中的物理化学行为, 以纯氧作为放电体系, 用发射光谱(optical emission spectroscopy)诊断技术分析了等离子体中可能存在的化学活性物种。利用在500–950 nm范围的氧原子发射光谱计算出等离子体中的电子温度为(1.02±0.03) eV; 观测了760 nm处的具有清晰转动结构的氧气A带(atmospheric band) $O_2(b^1\Sigma_g^+-X^3\Sigma_g^-)$, 并用其转动结构计算了转动温度(气体温度)为(650±20) K; 在500–700 nm范围观测了氧气的第一负带系(first negative system) $O_2^+(b^1\Sigma_g^+-a^1\Pi_u)$, 在190–240 nm范围观测了微弱但特征清晰的氧气的Hopfield带系 $O_2^+(c^1\Sigma_u^+-b^1\Sigma_g^-)$ 。研究发现, 在氧气常压介质阻挡放电等离子体中存在多种激发态氧原子、激发态氧气分子、基态和激发态氧气分子离子等反应活性物种, 这些活性物种的形成涉及氧气分子的激发、解离和电离等多种过程, 每个过程都包含多个能量传递步骤, 氧分子解离产生的氧原子是导致一系列高激发态氧原子生成和氧气电离激发的主要因素。

关键词: 介质阻挡放电; 氧气; 发射光谱; 电子温度; 能量传递; 转动温度

中图分类号: O644

Emission Spectroscopy and Energy Transfer Process in Atmospheric Dielectric Barrier Discharge in Oxygen

XIE Wei-Jie^{1,2} LI Long-Hai^{1,3} ZHOU Bao-Xue¹ CAI Wei-Min^{1,*}

(¹School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China;

²Navy Submarine Academy, Qingdao 266071, Shandong Province, P. R. China; ³School of Environmental Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu Province, P. R. China)

Abstract: To investigate physical chemical behaviors of dielectric barrier discharge at atmospheric pressure in oxygen, the chemical active species which might exist in plasma were analyzed with the diagnosis technique of optical emission spectroscopy (OES) in oxygen discharge system. From the oxygen atom emission spectra in 500–950 nm, the electronic temperature was calculated by some atomic lines to be (1.02±0.03) eV. The oxygen atmospheric band $O_2(b^1\Sigma_g^+-X^3\Sigma_g^-)$ in 760 nm was analyzed, and the rotational temperature (gas temperature) was calculated by its rotational structure to be (650±20) K. The first negative system $O_2^+(b^1\Sigma_g^+-a^1\Pi_u)$ in 500–700 nm and the Hopfield system $O_2^+(c^1\Sigma_u^+-b^1\Sigma_g^-)$ in 190–240 nm were observed. The research showed that there were various reactive species in plasma of dielectric barrier discharge at atmospheric pressure in oxygen, such as a series excited oxygen atoms, excited oxygen molecules, ground and excited states of oxygen molecular ions. The formation of reactive species concerned many procedures of excitation, dissociation and ionization of oxygen, many energy transfer steps were included in every procedure. The oxygen atoms produced from oxygen molecule dissociation were ruling factor leading to generate reactive species besides electron.

Key Words: Dielectric barrier discharge; Oxygen; Emission spectroscopy; Electronic temperature; Energy transfer; Rotational temperature

Received: November 14, 2007; Revised: December 24, 2007; Published on Web: March 12, 2008.

*Corresponding author. Email: wmc当地@sjtu.edu.cn; Tel: +8621-54740767.

上海市纳米专项基金(0752nm007)资助项目

介质阻挡放电(DBD)是一种高气压下的非平衡放电,具有设备简单可靠、放电均匀稳定、等离子体操作范围广、放电空间大、能耗低等优点,是一种非常适合进行等离子体化学反应的放电形式,已成为产生低温等离子体的主要手段之一。在臭氧生产、材料表面处理、等离子体化学合成和有毒有害物质处理等方面显示出诱人的应用前景^[1]。

在等离子体区域,各种粒子间进行着激烈的碰撞、分子解离、激发和电离等过程,并有部分被激发的原子、分子和离子跃迁产生发射光谱。在碰撞、激发、解离和电离等过程中,各种粒子间的相互作用总是以能量的转换和传递为主要特征。但是,对介质阻挡放电过程中能量传递机理和化学动力学过程的认识还不一致。大多数人认为,等离子体中的能量传递存在着以下过程:电子与分子(原子)的碰撞,原子与分子间的碰撞,以及电子、原子和分子间的三体碰撞,其中电子与分子(原子)的碰撞是引起分子激发、电离和解离的主要原因^[2]。这种观点在等离子体中电子能量高的放电形式中是成立的,但由于常压介质阻挡放电中产生的电子平均能量较低,通常直接导致气体分子激发和电离的碰撞散射截面很小,因此,研究常压介质阻挡放电过程的能量传递机理对推进低温等离子体的应用很有益处。

发射光谱(OES)诊断技术具有简便快捷、准确可靠、不扰动等离子体等优点,在研究气体放电机理方面具有独特的优势。本文通过对氧气常压介质阻挡放电产生的发射光谱的研究分析,结合已有的动力学数据,对氧气在介质阻挡放电过程中的激发、离解和电离等物理化学特征进行了分析研究。

1 实验部分

实验所用的介质阻挡放电装置如图1所示。反应器用石英玻璃制成,电极为抛光的铜板(15 mm×30 mm),介质材料为1 mm厚的石英玻璃,放电间隙2 mm。放电气体为干燥后的高纯(99.995%)氧气,用气体质量流量计控制流量为1 L·min⁻¹,保持气体压力为1.01×10⁵ Pa。放电所用的电源为自制的谐振电源,反应器的谐振频率为160 kHz,稳定放电电压6 kV。放电过程中用数字荧光示波器(Tektronix TDS5052)监测放电参数变化情况,分别用高压探头(Tektronix P6015A)和电流探头(Tektronix TCPA300)测量放电电压和电流。

放电产生的辉光用石英透镜聚集后经光纤导入光谱仪(Jobin Yvon Triax 320, 分辨率0.1 nm),光信号用带有三块光栅(分别为1200、1800、1800 g·mm⁻¹)的焦距为320 mm的单色仪分光,经光谱分析软件处理后从微机输出。

图2为纯氧在常压介质阻挡放电稳定后产生的发射光谱。谱线分为一系列氧原子发射线、氧气的第一负带系O₂⁺(*b'*1Σ_g⁻-*a'*1Π_u)和氧气的A带O₂(*b'*1Σ_g⁺-X³Σ_g⁻)三部分。另外,增大测量时间后,在190–240 nm之间还观测到了比较弱的O₂⁺(*c'*1Σ_u⁻-*b'*1Σ_g⁻)的谱线(图3)。

2 分析与讨论

2.1 发射光谱辨析

2.1.1 氧原子谱线分析

从氧气放电的发射光谱(见图2)中可以看到,在500–950 nm范围内,出现了多条氧原子谱线,产生这些辐射跃迁的原子谱项包括:¹D,¹F,³S^o,³P,³D^o,³D,⁵S^o,⁵P,⁵D^o(右上标“o”意为 odd, 表示奇宇称)等,图4给出了测得的原子谱线以及对应激发态的能级水平和电子组态,所标电子组态省略了相同部分,分

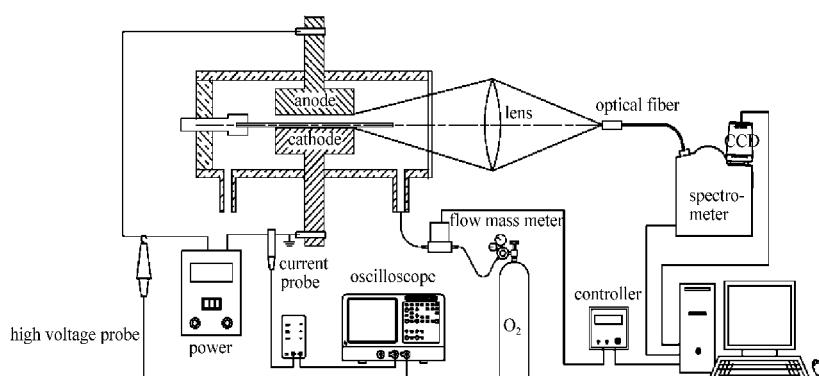
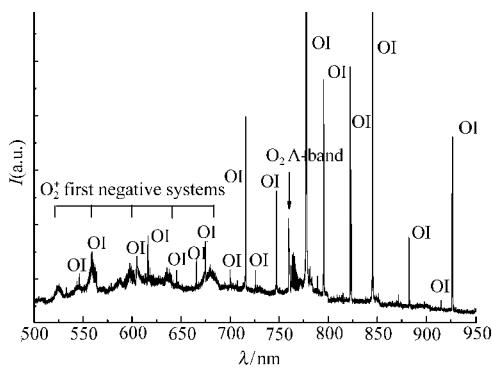


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram for the experimental setup

图 2 O_2 常压介质阻挡放电光谱图Fig.2 Spectrum of O_2 in atmospheric dielectric barrier discharge

别是 $2s^22p^3(^2D^o)(3s' \text{ 和 } 3p')$ 、 $2s^22p^3(^2P^o)(3s'' \text{ 和 } 3p'')$ 及 $2s^22p^3(^4S^o)$ (其余部分), 理论值取自文献[3].

基态氧原子的电子组态是 $1s^22s^22p^4$, 谱项是 3P , 最低的两个激发态分别是 $^1D(1.967 \text{ eV})$ 和 $^1S(4.190 \text{ eV})$, 在我们的实验中没有测到与这两个低激发态有关的跃迁谱线, 这是由于发射几率 A_{ki} 太小造成的. 例如^[3], 从 $^3S^o(9.521 \text{ eV})$ 到 $^1S(4.190 \text{ eV})$ 和从 $^1S(4.190 \text{ eV})$ 到 $^1D(1.967 \text{ eV})$ 的发射几率分别为 4.61 和 1.26 s^{-1} , 而从 $^1D(1.967 \text{ eV})$ 到 $^3P(0.0 \text{ eV})$ 和从 $^1S(4.190 \text{ eV})$ 到 $^3P(0.0 \text{ eV})$ 的发射几率更小, 分别为 5.63×10^{-3} 和 $2.42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 也就是说, 这两个态都是长寿命的亚稳态, 所以难以观测到这些发射谱线.

实验产生的介质阻挡放电由无数丝状微放电组成, 在每个微放电区域可看作达到了局部热力学平衡^[4], 此时电子温度 T_e 近似等于激发温度 T_{exc} . 对于同种原子的两条相近谱线, 有

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{k_B T_e}\right)$$

式中, E 为高态的能量, I 为谱线强度, A 是爱因斯坦跃迁几率, g 是高态兼并度, λ 是波长, k_B 是玻耳兹

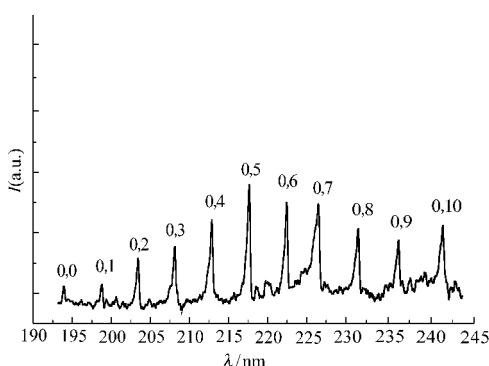
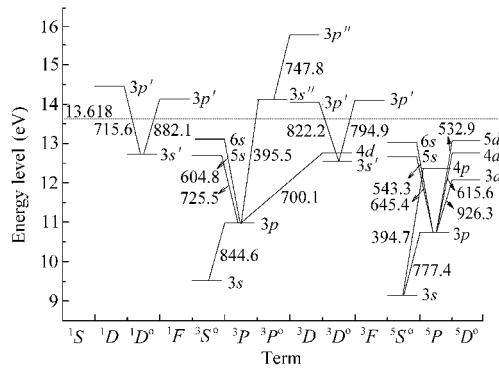
图 3 氧气的 $\text{O}_2^+(c^4\Sigma_u^- - b^4\Sigma_g^-)$ 跃迁光谱Fig.3 Spectrum of $\text{O}_2^+(c^4\Sigma_u^- - b^4\Sigma_g^-)$ 

图 4 实验观测到的氧原子各激发态的能级和电子组态

Fig.4 Energy levels and configurations of observed electronic states of oxygen atom

曼常数. 通过 $\ln[(I_1 \lambda_1 A_2 g_2)/(I_2 \lambda_2 A_1 g_1)] - (E_1 - E_2)$ 图的斜率即可估计等离子体区域的电子温度. 利用本实验测得的氧原子谱线求得等离子体区域中的电子温度(能量)约为 $(1.02 \pm 0.03) \text{ eV}$, 即 $(11843 \pm 400) \text{ K}$ ($1 \text{ eV} \approx 1.16046 \times 10^4 \text{ K}$).

2.1.2 氧气的 A 带光谱

氧气 A 带是 $b^1\Sigma_g^+ X^3\Sigma_g^-$ 的跃迁, 一般从观测太阳余辉或地球极光来获得^[5], 也可在镍催化的氧气微波放电^[6]或纯氧低气压直流放电^[7]条件下观测, 此前未见到在常压介质阻挡放电条件下关于氧气 A 带的报道.

由于氧气 A 带跃迁涉及从单重态向三重态的过渡, 所以结构比较复杂, 由包含 ΔN 、 N'' 、 ΔJ 和 J'' 的四种跃迁组成, 表示为 $^P P$ 、 $^R Q$ 、 $^R Q$ 和 $^R R$. 为了更清晰地看到谱线的转动结构, 将图 2 中的氧气 A 带放大(见图 5). 可以看到, 用中等分辨率(0.1 nm)的光谱仪测量时, 该谱带的 $^P P$ 支与 $^R Q$ 支与 $^R R$ 支重叠较严重, 但前者比后者的转动结构清晰.

气体温度是影响等离子体化学反应的重要参数之一, 为了测量气体温度, 我们用自编的氧气 A 带

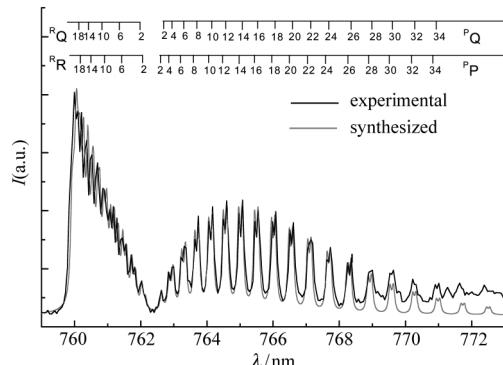


图 5 氧气分子的 A 带光谱

Fig.5 Spectrum of A band of oxygen

光谱拟合程序拟合了不同转动温度下的氧气 A 带(0,0)的光谱, 拟合时所用公式和光谱项常数取自文献^[4,8,9]. 图 5 对实验测得的光谱与程序拟合光谱进行了比较, 可以看出, 在转动温度为 650 K 时实测光谱与拟合谱线符合很好, 但在 768 nm 以后实测光谱比拟合光谱强度略高, 这是因为实测光谱从 768 nm 开始含有氧气 A 带(1,1)振动带, 而拟合时只考虑了(0,0)带.

本实验条件下等离子体中气体温度约为(650±20) K.

2.1.3 氧气正离子的光谱分析

实验观测到了氧气分子离子 $O_2^+(b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u)$ 和 $O_2^+(c^4\Sigma_u^- - b^4\Sigma_g^-)$ 的发射光谱(见图 6 和图 3). $O_2^+(b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u)$ 发射带系一般在低气压氧气放电或高频空心阴极放电^[7]时产生, 未见到常压介质阻挡放电情况下有关该谱线的报道. 从实验观测到的光谱图可以看到 $\Delta\nu=-2$ (523–530 nm)、 $\Delta\nu=-1$ (552–563 nm)、 $\Delta\nu=0$ (592–602 nm)、 $\Delta\nu=+1$ (635–641 nm) 和 $\Delta\nu=+2$ (678–686 nm)($\Delta\nu$ 表示跃迁前后两个态的振动量子数之差)的各谱带, 其中夹杂着一些 OI 原子谱线. $O_2^+(c^4\Sigma_u^- - b^4\Sigma_g^-)$ 发射带系多见于氦氧放电^[7], 我们在纯氧放电时观测到了强度较弱但结构特征明显的从(0,0)到(0,10)整个带系的发射光谱.

2.2 氧气放电中能量传递过程分析

从实验的发射光谱可以看到, 在氧气介质阻挡放电等离子体中, 存在着势能较低(<5 eV)的基态($X^3\Sigma_g^-$)和激发态($b^1\Sigma_g^+$ 等)中性氧分子, 也存在势能较高(>12 eV)的基态($X^2\Pi_g$)和激发态($a^4\Pi_u$ 、 $b^4\Sigma_g^+$ 和 $c^4\Sigma_u^-$)氧气正离子, 以及多种激发态氧原子, 还可能存在没有观察到的氧气的其它激发态 $a^1\Delta_g$ 、 $A^3\Sigma_u^+$ 和 $B^3\Sigma_u^-$ 等, 这些粒子是引起等离子体化学反应的活性物种. 在

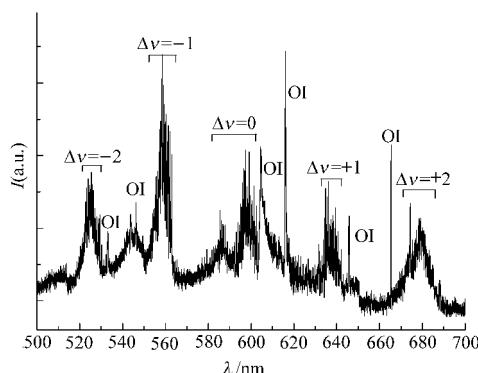


图 6 氧气的 $O_2^+(b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u)$ 跃迁光谱

Fig.6 Spectrum of $O_2^+(b^4\Sigma_g^+ - a^4\Pi_u)$

大气压介质阻挡放电条件下, 电子平均能量较低(约 1 eV), 这些势能较高的粒子的形成过程可能包括多种途径. 下面通过分析氧气分子的激发、解离和电离过程来探讨等离子体中各种活性物种形成过程中的能量传递方式.

2.2.1 氧气分子的激发过程

氧气的常见激发态包括 $a^1\Delta_g$ 、 $b^1\Sigma_g^+$ 和 $A^3\Sigma_u^+$, 它们的激发能都比较低, 可以通过电子与分子碰撞、原子与分子碰撞或分子之间的碰撞而生成. 反应主要过程如下:



$$\Delta E = 0.9772 \text{ eV}, k = 1.37 \times 10^{-15} \exp(-2.14/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



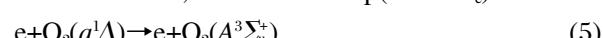
$$\Delta E = 1.6266 \text{ eV}, k = 3.24 \times 10^{-16} \exp(-2.118/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



$$\Delta E = 4.4278 \text{ eV}, k = 1.13 \times 10^{-15} \exp(-3.94/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



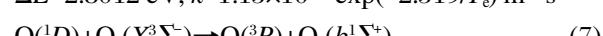
$$\Delta E = 0.6494 \text{ eV}, k = 3.24 \times 10^{-16} \exp(-1.57/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



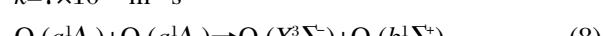
$$\Delta E = 3.4506 \text{ eV}, k = 1.13 \times 10^{-15} \exp(-3.94/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



$$\Delta E = 2.8012 \text{ eV}, k = 1.13 \times 10^{-15} \exp(-2.319/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



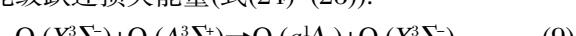
$$k = 7 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



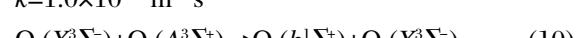
$$k = 1.8 \times 10^{-9} (300/T_g)^{-3.8} \exp(-2.319/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [11]$$

其中, ΔE 为激发能, k 为速率常数.

激发态的氧分子通过与氧原子或氧分子碰撞的猝灭反应逐级回到基态(式(9)–(23)), 也可以通过向低能级跃迁损失能量(式(24)–(26)):



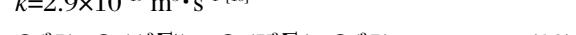
$$k = 1.0 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [12]$$



$$k = 9.0 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [12]$$



$$k = 2.9 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



$$k = 4.95 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [13]$$



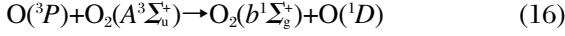
$$k = 1.0 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [12]$$



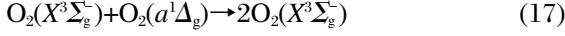
$$k = 9.0 \times 10^{-19} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [12]$$



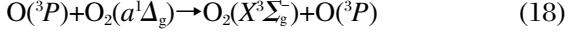
$$k=2.7 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [13]$$



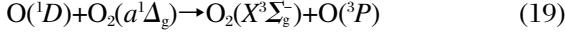
$$k=1.35 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [13]$$



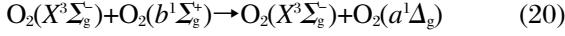
$$k=1.6 \times 10^{-25} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [14]$$



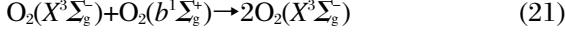
$$k=1.3 \times 10^{-22} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [15]$$



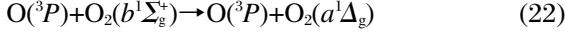
$$k=1.0 \times 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [12]$$



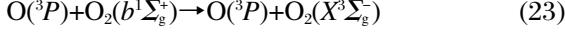
$$k=3.2 \times 10^{-23} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [12]$$



$$k=8.0 \times 10^{-24} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [12]$$



$$k=8.0 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [16]$$



$$k=4.0 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [12]$$



$$B=3.70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} [17]$$



$$B=9.09 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} [17]$$



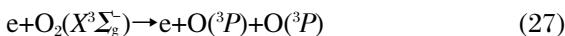
$$B=6.25 \text{ s}^{-1} [18]$$

其中, B 为辐射速率常数.

$a^1\Delta_g$ 、 $b^1\Sigma_g^+$ 、 $A^3\Sigma_u^+$ 这几个激发态虽然都可以向基态发生跃迁, 但它们都是电偶极矩禁阻的, 寿命分别为 4000 s、12 s 和 0.15 s. $a^1\Delta_g$ 的寿命很长, 跃迁速率很小, 产生的发射光谱很弱; $A^3\Sigma_u^+$ 的跃迁速率虽然较大, 但很容易被氧原子猝灭, 所以难以观测到其发射光谱; 而氧分子和氧原子对 $b^1\Sigma_g^+$ 的猝灭速率相对较小, 且 $b^1\Sigma_g^+$ 的生成途径较多, 所以本实验只观测到了 $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的跃迁谱线, 没有测到 $\text{O}_2(a^1\Delta) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 和 $\text{O}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ 的跃迁谱线.

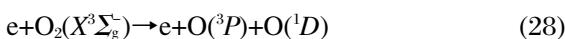
2.2.2 氧气分子的解离和氧原子的激发过程

氧气分子的解离能较低, 对 $X^3\Sigma_g^-$ 、 $a^1\Delta_g$ 、 $b^1\Sigma_g^+$ 和 $A^3\Sigma_u^+$, 其解离能分别为 5.11、4.54、3.89 和 1.15 eV, 与电子碰撞后(尤其是亚稳定的 $A^3\Sigma_u^+$)很容易发生解离生成基态或激发态氧原子.



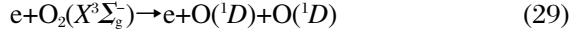
$$\varepsilon=5.11 \text{ eV},$$

$$k=1.41 \times 10^{-15} T_e^{0.324} \exp(-12.62/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [19]$$



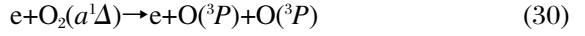
$$\varepsilon=7.08 \text{ eV},$$

$$k=1.29 \times 10^{-14} T_e^{0.22} \exp(-12.62/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [18]$$



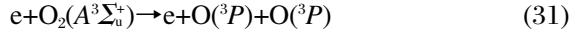
$$\varepsilon=9.05 \text{ eV},$$

$$k=1.95 \times 10^{-16} T_e^{0.22} \exp(-12.62/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [18]$$



$$\varepsilon=4.54 \text{ eV},$$

$$k=1.41 \times 10^{-15} T_e^{0.22} \exp(-11.31/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [10]$$



$$\varepsilon=1.15 \text{ eV}, k=6.86 \times 10^{-15} \exp(-1.79/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [10]$$



$$k=3.49 \times 10^{-14} \exp(-1.42/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [10]$$



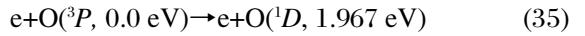
$$\varepsilon=3.89 \text{ eV}, k=6.86 \times 10^{-15} \exp(-4.66/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [10]$$



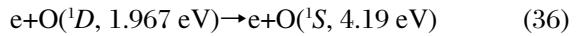
$$k=3.49 \times 10^{-14} \exp(-4.29/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [10]$$

其中, ε 为解离能.

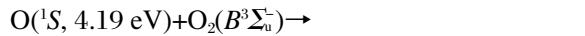
氧气分子解离后产生的基态(3P)或低激发亚稳态氧原子(1D)和(1S)在遵守 Hund 规则的前提下通过与电子的碰撞获得能量而进一步被激发, 但是人们主要关注能量大于 10 eV 的电子与氧原子的散射问题^[20], 认为更低能量的电子与氧原子的散射截面很小; 只有个别理论计算^[21,22]发现, 当能量小于 1 eV 的电子与氧原子碰撞时散射截面反而很大, 但没有进一步的实验报道. 激发态的氧原子还能够与亚稳态氧分子碰撞进一步被激发出较高能量的氧原子 O (${}^3S^o$, 9.52 eV), 后者再与氧原子碰撞还可以生成其它的激发态氧原子, 我们没有查阅到研究这些反应动力学参数的文献.



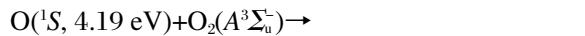
$$k=4.54 \times 10^{-15} \exp(-2.36/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [10]$$



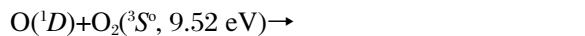
$$k=2 \times 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} [23]$$



$$\text{O}({}^3S^o, 9.52 \text{ eV}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \quad (37)$$



$$\text{O}({}^3S^o, 9.52 \text{ eV}) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) \quad (38)$$



$$\text{O}({}^3P) + {}^3S^o, 9.15 \text{ eV} + E_k \quad (39)$$

其中, E_k 为动能.

激发态氧原子 O(${}^3S^o$, 9.52 eV) 或 O(${}^5S^o$, 9.15 eV) 互相之间发生非弹性碰撞时, 可以将小于一半的能量传递给对方使其内能增加, 这样就能够生成 10–15 eV 之间的一系列激发态氧原子. 因此, 在实验中

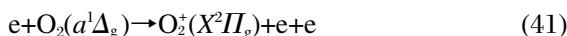
观测到了一系列高激发态原子之间的跃迁谱线。

2.2.3 氧气分子的电离和氧分子离子的激发过程

理论上各种能量的电子都能够把基态或激发态的氧气分子电离(式(40)–(42)), 电子能量越高, 电离速率常数越大。但氧气的电离能高达 12.2 eV, 而常压介质阻挡放电中电子能量较低, 所以通过这种途径生成的氧分子离子不会很多, 因此除了电子直接电离产生的离子外, 还可能存在电子、激发态原子与分子的三体碰撞电离。



$$k = 2.34 \times 10^{-15} T_e^{1.03} \exp(-12.29/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [24]$$



$$k = 2.34 \times 10^{-15} T_e^{1.03} \exp(-11.31/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$



$$k = 2.34 \times 10^{-15} T_e^{1.03} \exp(-10.663/T_e) \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [10]$$

基态氧分子离子 $O_2^+(X^2\Pi_g)$ 与激发态氧原子碰撞获得能量而被激发到不同的激发态, 所以实验中观测到了激发态氧分子离子的发射光谱。

3 结 论

(1) 观测分析了纯氧常压介质阻挡放电等离子体中氧气 A 带光谱和氧分子离子的发射光谱。

(2) 分析了氧气常压介质阻挡放电中活性物种的产生过程和能量传递机理, 发现氧分子解离产生的氧原子是导致一系列高激发态氧原子生成和氧气电离激发的主要因素。

References

- Kogelschatz, U. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23: 1
- Michael, A. L.; Allan, J. L. Principles of plasma discharges and materials processing. Trans. Pu, Y. K. Beijing: Science Press, 2007: 181–197 [等离子体放电原理与材料处理. 蒲以康译. 北京: 科学出版社, 2007: 181–197]
- http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html, online
- Herzberg, G.; Spinks, J. W. T. Molecular spectra and molecular structure. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules, 1950
- Slanger, T. G.; Copeland, R. A. *Chemical Reviews*, 2003, 103: 4731
- Ning, L. X.; Cheng, P.; Wang, H. M.; Cao, D. Z.; Chu, Y. N. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2001, 14: 141 [宁利新, 程平, 王鸿梅, 曹德兆, 储焰南. 化学物理学报, 2001, 14: 141]
- Pearse, R. W. B.; Gaydon, A. G. The identification of molecular spectra. 4th ed. London: Chapman and Hall, 1976: 256–262
- Cheah, S. L.; Lee, Y. P.; Ogilvie, J. F. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2000, 64: 467
- Touzeau, M.; Vialle, M.; Zellagui, A.; Gousset, G.; Lefebvre, M.; Pealat, M. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1991, 24: 41
- Gudmundsson, J. T.; Thorsteinsson, E. G. *Plasma Sources Science and Technology*, 2007, 16: 399
- Cohen, N.; Westberg, K. R. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1983, 12: 531
- Ionin, A. A.; Kochetov, I. V.; Napartovich, A. P.; Yuryshov, N. N. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40: R25
- Vasiljeva, A. N.; Klokovskiy, K. S.; Kovalev, A. S.; Lopaev, D. V.; Mankelevich, Y. A.; Popov, N. A.; Rakhimov, A. T.; Rakhimova, T. V. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2004, 37: 2455
- Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, J. R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1997, 26: 1329
- Clark, I. D.; Wayne, R. P. *Chemical Physics Letters*, 1969, 3: 405
- Gordiets, B. F.; Ferreira, C. M.; Guerra, V. L.; Loureiro, J. M. A. H.; Nahorny, J.; Pagnon, D.; Touzeau, M.; Vialle, M. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 1995, 23: 750
- Schofield, K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1979, 8: 723
- Kenner, R. D.; Ogryzlo, E. A. *Chemical Physics Letters*, 1983, 103: 209
- Cosby, P. C. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98: 9560
- Johnson, P. V.; Kanik, I.; Khakoo, M. A.; McConkey, J. W.; Tayal, S. S. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2003, 36: 4289
- Zatsarinny, O.; Tayal, S. S. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 2001, 34: 1299
- Wu, J. H.; Yuan, J. M. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2004, 21: 299 [吴建华, 袁建民. 计算物理, 2004, 21: 299]
- Brandenburg, R.; Maiorov, V. A.; Yu, B. G.; Wagner, H. E.; Behnke, J.; Behnke, J. F. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38: 2187
- Krishnakumar, E.; Srivastava, S. K. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1992, 113: 1