

氢氩等离子体中 H 原子 Balmer α 谱线 超常展宽研究*

栾伯晗¹⁾²⁾ 乔增熙^{2)†} 刘鹏²⁾ 赵伟²⁾ 鄂鹏³⁾ 于达仁²⁾

1) (黑龙江大学电子工程学院, 哈尔滨 150080)

2) (哈尔滨工业大学热能与动力工程系, 哈尔滨 150001)

3) (哈尔滨工业大学电气工程系, 哈尔滨 150001)

(2010年10月6日收到; 2011年3月14日收到修改稿)

在新能源的研究中, 氢能成为与太阳能、风能等一样的绿色能源. 分数 H 原子是在某些特定催化物 (如 Ar^+) 的作用下, 基态 H 原子可以向比基态能级更低的分数主量子数能级跃迁, 同时释放出大量能量. 通过对氢氩等离子体 H 原子 Balmer α 谱线超常展宽的规律性进行研究, 探讨这种伴随着大量能量释放的含 H 等离子体反应的存在性. 研究表明: 利用空心阴极放电管证实高能 H 原子的存在并首次发现超常展宽与氢氩配比的关系符合催化反应的特点; 通过比较研究的方法, 在实验上寻找加强含 H 等离子体反应的途径, 得到了更加清晰的 H 原子 Balmer α 谱线超常展宽 (半高展宽达到 0.245 nm).

关键词: 氢氩等离子体, H 原子超常谱线展宽, 氢能

PACS: 52.50.Jm

1 引言

随着能源危机日益临近, 氢能作为一种重要的新能源, 几十年来国际上一直持续着氢能的研究热. 而高能含 H 等离子体的研究开拓了氢能研究的一个新领域. 近十几年来, 国际上相继报道在含有 H_2 成分的混合气体等离子体中发现的特异光谱现象^[1] (H 原子 Balmer α 谱线超常展宽), 目前已经在多种放电机制上实现, 包括高温白炽灯丝加热, 射频激发和辉光放电等^[2-4]. 这些实验都预示了某种高能状态含 H 等离子体的存在. 2002 年美国 Mills 等^[5] 完成了这种等离子体产生能量的测量实验, 证明其单位质量的 H 所释放的热焓值比氢氧燃烧高 1 个数量级, 这使其可能成为一种未来的新能源.

根据实验结果, 这种性质的等离子体是在低温、低电场条件下获得的, 因此很难用电场 Stark

展宽、高温 Doppler 热展宽以及电场中离子加速运动展宽来解释. Mills^[6] 于 2000 年提出了 H 原子分数主量子数能级假说: H 原子可能存在更大的束缚能态, 是在 H 原子和特定的某些催化物 (如 Ar^+) 发生能量共振转移反应后产生的, 这些能态 (分数能级) 是:

$$E_n = -\frac{e^2}{n^2 8\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{13.6}{n^2} \text{eV} \quad \left(n = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \dots \right) \quad (1)$$

目前国际上已经有一系列的实验证实了共振能量转移机制的 H 原子经催化反应向分数能级跃迁, 包括过量能量释放实验、反应生成分数氢化合物的验证、H 原子 Balmer α 谱线的超常展宽^[3,7]、输入能量停止后等离子体“余辉”的延长等实验.

如果这种分数氢等离子体确实存在, 它所产生

* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 50925625)、国家自然科学基金 (批准号: 11005025)、博士后科学基金 (批准号: 20070420857)、黑龙江省博士后科研基金 (批准号: LBH-Z07169) 和黑龙江省教育厅科学技术研究计划 (批准号: 11551379) 资助的课题.

† E-mail: qzx2009@126.com

的高能量将更进一步地解决人类能源问题, 例如一个 H 原子从 $n = 1$ 到 $n = 1/2$ 释放出的能量为 40.8 eV, 远远超过 H 原子与 O 原子结合成水分子释放的能量 (约 1.25 eV).

目前高能分数氢等离子体的研究机构^[8]主要包括: PacifiCorp, Mid-Atlantic Utility Conectiv, NASA 的先进概念研究所 (NISC).

高能分数氢等离子体在航空航天领域有着良好的应用前景. 我国作为航天大国相继启动了长寿命卫星、探月、深空探测等系列空间开发和利用计划, 对于载人星际航行, 必须发展同时具备高比冲、高效率和高推力的推进系统. 美国 Rowan 大学的科学家已经开展了利用分数氢等离子体设计建造宇航发动机的初步研究工作^[9], 建立了实验原理验证装置.

2 实验方案

含 H 等离子体中发现的 H 原子 Balmer α 线的超常展宽现象, 在国际上的多种实验装置中得到了观测和研究. 这些放电装置主要包括: 尖状电极放电装置、空心阴极放电装置、波能放电装置等. 然而, 上述三种放电装置存在着以下缺点: 1) 尖状电极放电装置的放电区域太小, 导致在放电过程中产生的高能 H 原子极易与其他粒子碰撞而迁移到区域之外, 使反应的强度大大降低; 2) 空心阴极放电装置的高温热辐射功率损失太大, 限制了等离子体放电强度进一步增强, 从而减少高能粒子的生成; 3) 波能放电装置的热辐射功率损失较大, 且等离子

体密度较低.

综合以上原因, 我们拟从以下两方面来设计实验.

第一, 利用单管空心阴极放电管 (图 1) 证实高能 H 原子的存在并说明其反应是否符合化学反应的特点. 此实验可以验证高能 H 原子的产生是由于物理原因还是化学原因, 即可以通过改变氢氙的配比, 稳定气压与电压, 研究展宽与配比之间的关系, 验证这种关系是否符合化学反应的特点.

第二, 为解决以上装置的不足, 提出一种强化分数 H 反应的同轴双管结构空心阴极放电管. 这种放电管不但增加了分数 H 反应的区域, 而且提高了等离子体密度并降低内管高温热辐射引起的热功率损失. 因此, 本实验拟用此放电管以期得到更大的谱线展宽.

3 实验方法

3.1 控制变量法

实验中利用单管空心阴极放电管, 只改变氢氙配比, 而将电压和气压始终控制在某个范围, 研究 H 原子 Balmer α 谱线展宽随氢氙配比的变化规律.

3.2 比较实验法

采用单管空心阴极气体放电管和同轴双管结构空心阴极放电管这两种装置进行实验, 对实验结果进行比较分析 (图 1).

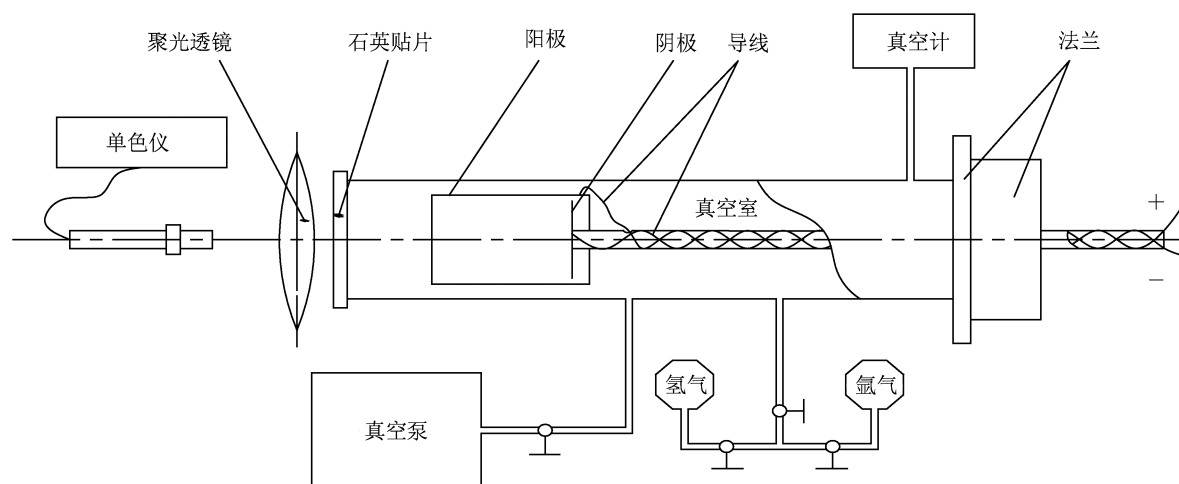


图 1 单管空心阴极气体放电管采集光谱示意图

同轴双管结构空心阴极放电装置的阴极由内外两个套管组成,内管之内、内管与外管之间形成的封闭势阱,引起放电的负辉区叠加,可以将带电粒子很好地约束在内管,极大地增加中性气体分子的电离程度,从而增加了等离子体密度,外管既防止粒子蒸发与溅射又减弱了热辐射功率的损失;同时,随着放电进行,内管的温度逐渐提高,由开始时的场致电子发射,转为内管的热电子发射,提高了电子温度,有利于中性气体分子的电离.

在整个实验中采用单色仪扫描目标波长区间,以得到谱线展宽. 实验的条件为直流辉光放电的放电电压 250—350 V, 放电电流 0.1—1.0 A, 气压为 250—500 Pa. 在这种实验条件下,理论和实验都表明,谱线展宽的机制主要是 Doppler 展宽,而离子场效应的 Stark 展宽^[10]和仪器展宽^[3]都很小. 所以,可以用 Doppler 展宽来计算 H 原子的温度^[3].

4 实验结果及讨论

4.1 谱线展宽与氩氦配比的关系

利用单管空心阴极放电管探测到了 H 原子 Balmer α 线超常展宽,说明高能 H 原子的存在. 同时, H 原子 Balmer α 线展宽 $\Delta\lambda$ 随 Ar/H₂ 的摩尔数之比增大而增大,且当 Ar/H₂ 的摩尔数之比高于 10 时, H 原子 Balmer α 线展宽趋向稳定在 0.15 nm(图 2). 反应物(H 原子)的反应速率随着催化剂(少量 Ar⁺)的浓度增加而增大,但达到某一个极大值后就不再增加,而是保持这一最大反应速率. 化学反应的重要特征就是存在反应物之间的最佳当量比,即达到最佳当量比时,反应速率最大,而某一反应物超过最佳当量比时,反应速率不会继续增加,而是稳定在某一值. 由此可见,这个实验规律符合化学催化反应规律.

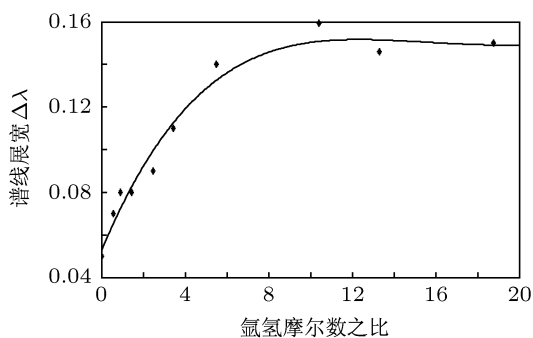


图 2 展宽 $\Delta\lambda$ (nm) 随 Ar/H₂ 的摩尔数之比的变化

4.2 同轴双管结构空心阴极放电管强化分数 H 反应

利用单管空心阴极气体放电管与同轴双管结构空心阴极放电管,在氩氢配比近似为 10 的条件下,想对于图 3 的单管空心阴极装置得到的谱线展宽 0.15 nm,同轴双管结构空心阴极放电管得到更大的 H 原子 Balmer α 线展宽,如图 4 所示,半高展宽达到 0.245 nm.

利用 (2) 式,根据 Doppler 展宽对 H 原子温度进行了计算,表明 H 原子最大温度达到了 23.4 eV.

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \times 10^{-7} \lambda_0 (T/\mu)^{1/2}, \quad (2)$$

其中, λ_0 是谱线的中心波长, T 是温度,单位为 K, μ 是原子量.

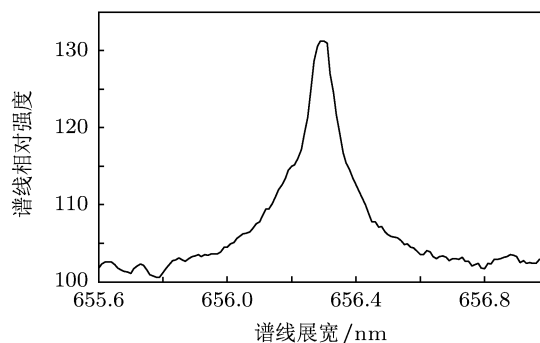


图 3 单管空心阴极装置得到的谱线展宽(半高展宽为 0.150 nm)

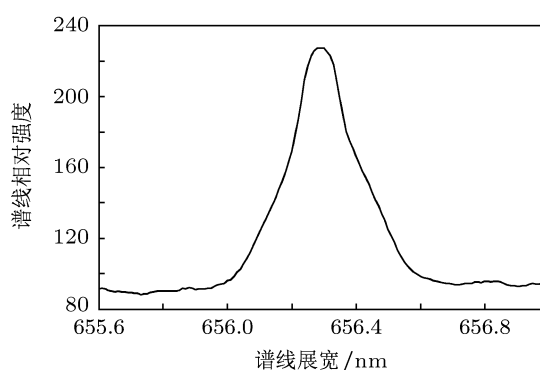


图 4 同轴双管装置得到的谱线展宽(半高展宽为 0.245 nm)

同时用 (3) 式,即相对发射谱线强度法^[11-13]测量等离子体的电子温度,结果电子温度只有大约 1.0 eV,文献中对与我们室实验条件相近的空心阴极等离子体的计算也表明,电子平均能量是很低的^[14,15].

$$\frac{I_{ji}}{I_{kl}} = \frac{B_{ji}}{B_{kl}} e^{-\Delta E/kT_e}, \quad (3)$$

其中, I_{ji} 和 I_{kl} 分别是 Ar 原子的两条谱线强度, B_{ji} 和 B_{kl} 是这两个跃迁能级的简并度, $\Delta E =$

$E_{kl} - E_{ji}$ 为两条谱线跃迁能量的差, T_e 为电子温度, 我们选择的两条谱线是 Ar 原子的上能级为 $n = 3$ 的 377.03 nm 谱线, 和上能级为 $n = 4$ 的 420.06 nm 谱线.

实验表明, H 原子温度大大高于电子温度, 这可以证明 H 原子温度的升高主要是由 H 所释放的能量引起的, 结果仅仅 H 原子得到加热, 而整体等离子体温度并不高. 另外, 我们测得的谱线形状可以拟合成近似对称结构的 Gauss 线形, 符合 Doppler 展宽的线形特点, 而 Stark 展宽的线形是非对称的洛伦兹线形^[16,17], 并且 Stark 展宽只在等离子体温度较高 (10 eV 以上) 时才会占主要地位^[18], 这也证明我们实验中等离子体温度是较低的, 只有 H 原子单独得到加热, 这都符合分数 H 反应的特点.

放电过程中, 同轴双管结构空心阴极放电管内管积聚等离子体作用明显, 使得放电电流比单管空心阴极气体放电管提高了至少一个数量级, 这说明该放电装置实现了预定的设计思想, 即放电强度大大加强, 输入功率有了很大的提高. 同时, 特殊的双管结构增加了反应物 (H 原子) 与催化剂 (Ar^+) 的浓度, 从而增加了高能分数 H 原子的反应速率.

4.3 高能 H 原子是由于特殊催化反应产生的其他理由

目前国际上的研究小组对某些含 H 等离子体中 H 原子谱线超常展宽现象的解释主要有两种, 一种是分数 H 反应理论, 一种是认为高能 H 原子来源于正常的物理过程, 能量主要是由于离子在电场中加速效应得到的. 下面结合我们的实验结果分析为什么只有类似分数 H 的化学反应才能解释这种现象.

首先在我们的实验条件下等离子体基本处于热平衡状态, 非热平衡态等离子体只有短脉冲放电条件下才能产生^[19]. 认为高能 H 原子来源于物理机制的理论主要有两个: 一个是认为 H 分子离子 (比如 H_3^+) 在电场中被加速后与 Ar 离子或 Ar 原子碰撞发生电荷交换, 在得到一个电子的同时解离成高能的 H 原子; 一个是认为 H 分子离子或 H 离子在电场中加速后与电极表面发生弹性碰撞, 发生轰击效应获得的高能 H 原子. 对于第一种理论, 最大的困难是只能在电场加速的末段, 也就是靠近阴极的附近才能获得这么高能量的 H 原子, 而在我们的实验条件下等离子体中离子的平均自由程最大

只有约 0.1 cm, 所以离子在加速的过程中必然发生多次与其他粒子的碰撞, 结果使速度降低, 所以不可能达到理论的最大加速, 而且即便有少量的 H 原子获得高能量, 也不可能在多次碰撞平均化后使大量的 H 原子达到高能量. 而对于第二种理论, 则无法解释为什么 H 原子谱线的展宽是对称结构, 即 H 原子的加速在各个方向上都是相同的. 而如果 H 成分的离子和电极表面碰撞产生高能 H 原子的速度是各向相同, 只能假设: 第一, 离子和电极碰撞必须是完全弹性碰撞; 第二, 碰撞后生成的 H 原子必须是各个方向几率相同的, 而这两个条件是无法同时满足的, 因为完全弹性碰撞只能在与电场加速一致的方向上才能保证, 其次在与电场加速不一致的方向上散射就一定不可能是完全弹性碰撞, 而非弹性碰撞就一定会使 H 原子减速, 产生的 H 原子谱线展宽就是非对称的, 只有长波展宽, 而实验结果谱线是均匀对称, 所以这个理论不能成立.

综合以上分析, 只有某种催化化学反应才能很好地解释高能 H 原子的产生原因, 既可以解释大量 H 原子获得高能量, 又可以解释 H 原子谱线展宽的对称性. 另外, 由于介质阻挡放电产生的等离子体特性与辉光放电等离子体类似^[20], 而且可以在大气压下形成放电, 所以下一步我们准备利用介质阻挡放电进行分数 H 反应实验, 在大气压下离子在电场中的加速会进一步被限制, 如果仍然得到很大的谱线展宽就可以排除电场加速机制是谱线展宽原因的假设.

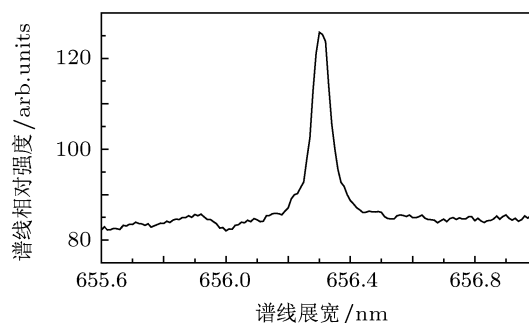


图5 纯氢放电得到的谱线展宽 (半高展宽为 0.02 nm)

4.4 纯氢等离子体中 H 原子谱线无展宽表明物理机制不成立

为了进一步证明物理机制无法产生高能 H 原子, 我们又在同样的实验条件下使用纯 H_2 放电测量了 H 原子 Balmer α 谱线, 结果没有任何谱线展

宽,这说明高能 H 原子不可能是由于电场加速效应得到的(图 5).另外,我们还用纯氩气在相同条件下做了对比实验,分别测量了氢氩混合气放电和纯氩气放电条件下氩一价离子的 696.5 nm 谱线,结果两种条件下谱线都没有展宽,这也证明氢氩混合放电条件下只有 H 原子被选择性地加热,其他粒子的能量并没有变化,这种现象只有分数 H 反应机制才能给出很好的解释,而其他的物理机制都不能适用.

5 结论

1) 利用单管空心阴极放电管探测到了 H 原子 Balmer α 谱线的超常展宽(最大达到 0.15 nm),

说明氢氩等离子体中存在高能 H 原子.

2) 反应物(H 原子)的反应速率随着 Ar/H₂ 摩尔数之比增加而增大,但达到某一个极大值(Ar/H₂ 摩尔数之比为 10)后就不再增加,而是保持这一最大反应速率,说明该反应符合化学催化反应的特征.

3) 通过单管空心阴极放电管和同轴双管空心阴极放电管的放电结果对比,在同轴双管空心阴极放电管装置中,H 原子谱线展宽最大可达 0.245 nm,而单管空心阴极放电管装置最大只有 0.150 nm.由此说明,同轴双管空心阴极放电装置可以很好地增加高能分数 H 等离子体的反应速率,强化分数 H 反应.

- [1] Kuraica M, Konjevic N 1992 *Phys. Rev. A* **46** 4429
- [2] Mills R, Nansteel M, Ray P 2002 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 639
- [3] Mills R, Ray P, Dhandapani B 2003 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31** 338
- [4] Mills R, Chen X, Ray P 2003 *Thermochim. Acta* **406** 35
- [5] Mills R, Ray P, Dhandapani B 2002 *J. Mol. Struct.* **643** 43
- [6] Mills R 2000 *Int. J. Hydrog. Energ.* **25** 1171
- [7] Akhtar K, Scharer J E 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 1
- [8] Mao Z Q 2005 *Hydrogen Energy—The Green Energy Resource of 21st Century* (Beijing: Chemical Industry Press) pp 36–40 (in Chinese) [毛宗强 2005 氢能——21 世纪的绿色能源(北京:化学工业出版社)第 36—40]
- [9] Marchese A J, Jansson P, Schmalzel J L 2002 <http://engineering.rowan.edu/>
- [10] Hong M Y, Ye M F, Sun X 1965 *Acta Phys. Sin.* **21** 1606 (in Chinese) (洪明苑, 集茂福, 孙湘 1965 物理学报 **21** 1606)
- [11] Niu T Y, Cao J X, Liu L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2330 (in Chinese) (牛田野, 曹金祥, 刘磊 2007 物理学报 **56** 2330)
- [12] Chen Z, He W, Pu Y K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2153 (in Chinese) (陈卓, 何威, 蒲以康 2005 物理学报 **54** 2153)
- [13] Boivin R F, Kline J L, Scime E E 2001 *Phys. Plasmas* **8** 5303
- [14] Chen Y Z, Chen Q M, Li J, Lai J J, Qiu J L 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1665 (in Chinese) [陈永洲, 陈清明, 李军, 赖建军, 丘军林 1998 物理学报 **47** 1665]
- [15] Wei H L, Liu Z L 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 950 (in Chinese) [魏合林, 刘祖黎 1994 物理学报 **43** 950]
- [16] Wang Y C, Jannitti E, Tondello G 1985 *Acta Phys. Sin.* **34** 1049 (in Chinese) [王永昌, Jannitti E, Tondello G 1985 物理学报 **34** 1049]
- [17] Lu P X, Zhang Z Q, Xu Z Z, Fan P Z, Shen B F, Chen S S 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 273 (in Chinese) [陆培祥, 张正泉, 徐至展, 范品忠, 沈百飞, 陈时胜 1985 物理学报 **42** 273]
- [18] She Y B, Chen Y F, Zhao R W, Zhang X L, Pan G Y 1985 **34** 10 (in Chinese) [余永柏, 陈韵芳, 赵汝文, 张秀兰, 潘广炎 1985 物理学报 **34** 10]
- [19] Shi F, Zhang L L, Wang D Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1177
- [20] Lu B, Wang X X, Luo H Y, Liang Z 2009 *Chin. Phys. B* **18** 646

Atomic-hydrogen Balmer α line's abnormal broadening of argon and hydrogen plasma in hollow cathode*

Luan Bo-Han¹⁾²⁾ Qiao Zeng-Xi^{2)†} Liu Peng²⁾ Zhao Wei²⁾ E Peng³⁾ Yu Da-Ren²⁾

1) (*Department of Electronic Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150080, China*)

2) (*Department of Thermal Energy and Power Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

3) (*Department of Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 6 October 2010; revised manuscript received 14 March 2011)

Abstract

In the study of new energy resource, hydrogen energy has become a green energy the same as solar energy and wind energy. Under the action of certain catalytic materials (such as Ar^+), the hydrogen atom of fractional hydrogen plasma can transit from the ground state to the fractional principal quantum number energy levels lower than the ground level, meanwhile the energy is largely released. By the study of the law of Balmer α line's abnormal broadening of atomic hydrogen in argon and hydrogen plasma, the possibility of hydrogen plasma reaction with such a large amount of releasing energy is discussed. The research is in two aspects: by using hollow cathode discharge tube, the existence of fast hydrogen is confirmed and the relationship between the abnormal broadening and the ratio of argon to hydrogen is found to be consistent with the feature of catalytic reaction; by the comparative approach and experiments of strengthening reaction of fractional hydrogen plasma, we have obtained the broader Balmer α line's abnormal broadening (the half height broadening reaches 0.245 nm).

Keywords: argon and hydrogen plasma, abnormal broadening of atomic hydrogen, hydrogen energy

PACS: 52.50.Jm

* Project supported by the National Fund for Distinguished Young Scholars (Grant No. 50925625), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11005025), China Postdoctoral Foundation 42 group (Grant No. 20070420857) and Scientific Research Fund of Heilongjiang Province Office of Education, China (Grant No. 11551379).

† E-mail: qzx2009@126.com