

放电激励产生单重态氧的实验研究

多丽萍 王增强 李留成 金玉奇

(中国科学院大连化学物理研究所化学激光重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要 对射频放电产生单重态氧进行了实验研究, 在不同掺杂物种、不同电极间距、不同稀释配比的情况下, 研究了单重态氧相对产率的变化规律, 分析了单位氧流量注入能量对单重态氧产率和电效率的影响。实验表明, NO 和 Hg 蒸气的加入, 使放电产生单重态氧的相对产率都有显著的提高。随着电极间距的缩小, 可以实现高压工作, 放电总压可以达到 22.6 kPa, 氧气分压超过了 4.0 kPa, 产率方面也有大幅度提高。单位氧流量注入能量在 150~400 J/mmol 时, 单重态氧产率比较高; 电效率较高的区域对应的单位氧流量注入能量在 150 J/mmol 左右。

关键词 激光器; 电激励氧碘激光器; 单重态氧; 氧碘化学激光; 放电的单重态氧发生器

中图分类号 TN248.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0702003

Experimental Study of Singlet Delta Oxygen Produced by Discharge

Duo Liping Wang Zengqiang Li Liucheng Jin Yuqi

(State Key Laboratory of Chemical Lasers, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract The production of singlet delta oxygen by radio frequency (RF) discharge is studied experimentally. The trends of the relative yields of singlet delta oxygen as functions of different doped gases, different electrode gaps and He/O₂ ratios are obtained. The dependences of singlet delta oxygen yields and electric efficiency on the specific input energy are analyzed. The experimental results show that the relative yield of singlet delta oxygen increases obviously by adding nitric oxide or gaseous mercury. Homogeneous glow discharges at high pressure can be achieved with the total pressure of 22.6 kPa and the oxygen partial pressure up to 4.0 kPa by reducing the electrode gap. The optimum relative yield of singlet delta oxygen is obtained with the specific input energy of 150~400 J/mmol oxygen, and the optimum electric efficiency is obtained with the specific input energy of 150 J/mmol oxygen.

Key words lasers; electric oxygen-iodine laser; singlet delta oxygen; chemical oxygen-iodine laser; discharge singlet delta oxygen generator

OCIS codes 000.1570; 140.1340; 140.1550; 140.3550

1 引言

单重氧[O₂(¹Δ)]是氧碘化学激光器的能源粒子,它有很长的自发辐射寿命,是很好的亚稳态粒子。单重态氧产生的方法有很多,比如光敏方法、化学方法等,其中以传统的氧碘化学激光器^[1](COIL)中使用的、以气液反应产生的单重氧最为成熟,发展也最具规模。但化学反应中用到的氯气、过氧化氢和碱溶液具有毒性或强腐蚀性或易爆性,这些化学原料的使用和操作需要专业人员,限制了氧碘化学激光器的使用。不仅如此,由于这是一个气液放热

反应,产物中含有一定量的水蒸气,水分子对激发态碘原子的猝灭很严重。放电激励产生单重态氧以其安全性、全气相和无水蒸气等优点,是一个好的发展方向,有望发展成为易于操作和使用的电激励氧碘激光器(EOIL)。

电激励产生 O₂(¹Δ)历经近 30 年的研究,也曾经有不少研究人员尝试过电激励产生 O₂(¹Δ)与碘原子传能出光,但都未能成功,直到 2004 年 Carroll 等首次测得了电激励氧碘激光正增益^[2]又进行激光演示^[3]之后,世界各国很多研究小组分别采用不同

收稿日期: 2011-01-24; 收到修改稿日期: 2011-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(10974199)资助课题。

作者简介: 多丽萍(1968—),女,博士,研究员,主要从事化学激光器方面的研究。E-mail: dlp@dicp.ac.cn

方法和技术途径,研究电激励的单重态氧发生的相关理论和实验,取得一些进展。自 2004 年以来有关电激励低温等离子体产生 $O_2(^1\Delta)$ 和 EOIL 的相关文献^[4~9]也相继发表。随着研究的深入,发现在放电激励的单重态氧发生以及放电激励的氧碘激光体系中,可能存在某些更复杂和未知的反应动力学过程,与传统的氧碘化学激光器的抽运反应存在竞争,使得单重态氧与碘原子抽运速率有下降趋势。但这其中到底发生了什么,存在着怎样的化学反应动力学过程,都有待于深入的探索和研究。

本研究小组对射频(RF)放电产生单重态氧在不同放电结构下进行了研究^[10],由于测量手段、条件限制和认识上的不足,放电气体的工作气压很低,单重态氧浓度没有本质上的提高。本文对射频放电产生单重态氧进行了实验研究,在不同掺杂物种、不同电极间距、不同稀释配比的情况下,研究了单重态氧相对产率的变化规律。发现气固物种有选择地掺杂能够大幅度地提高单重态氧的产率;而且随着极间距的减小,放电气体的工作气压较高。分析了单位氧流量注入能量对单重态氧产率和电效率的影响,给出了未来的研究方向。

响,给出了未来的研究方向。

2 实 验

实验装置如图 1 所示,主要由 3 部分组成:气体放电系统、测试系统和真空系统。其中气体放电系统包括 500 W 射频(RF)放电电源、放电电极及气体流通腔体;测试系统包括测试管和光谱仪系统;气体的流量由质量流量计计量,气体压强由容式压力传感器测量,放电腔出口连接测试管,在测试管一端用光纤收集单重态氧 $O_2(^1\Delta)$ 自发辐射荧光,再到光谱仪和近红外 CCD,测量光谱。 $O_2(^1\Delta)$ 自发辐射的光谱强度与氧气分压的比值就给出了单重态氧的相对产率。

需要说明的是放电电极和气体流通腔体,放电电极使用的是容式耦合金属板条电极,气体流通腔体使用内腔结构和外腔结构。内腔结构:板条电极的尺寸为 25 mm×200 mm,极间距为 14 mm,气体流通腔体截面积 25 mm×14 mm;外腔结构:板条电极板尺寸为 25 mm×200 mm,气体流通腔体采用石英玻璃管,极间距随着石英管的粗细而变化。

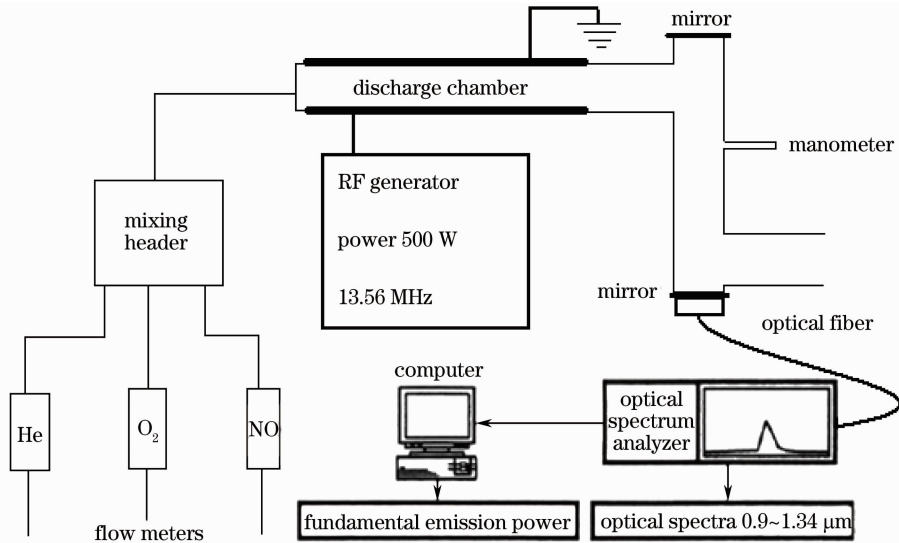


图 1 射频放电产生单重态氧实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of RF discharge for production of singlet delta oxygen

3 结果讨论

3.1 掺杂气体对单重态氧产率的影响

3.1.1 加入 NO 掺杂气体的影响

图 2 是在板条放电实验装置中加入 NO 气体对氧气放电产生单重态氧产率影响的实验结果,其中单位“slm”表示每分钟标准升,黑色曲线代表不加入 NO 气体,而红色曲线代表加入 NO 气体(彩图见电

子版)。很明显,从图 1 的实验结果可以得到如下结论,即加入 NO 对提高放电压力和 $O_2(^1\Delta)$ 产率都有直接关系。不同条件下,NO 对 $O_2(^1\Delta)$ 产率的提高幅度有所不同,但大部分都在 1 倍以上,个别条件下提高 2 倍。基于上述结论,后面的实验均是在加入 NO 的条件下进行的。

通过调节 NO 流量发现, $O_2(^1\Delta)$ 产率对有无

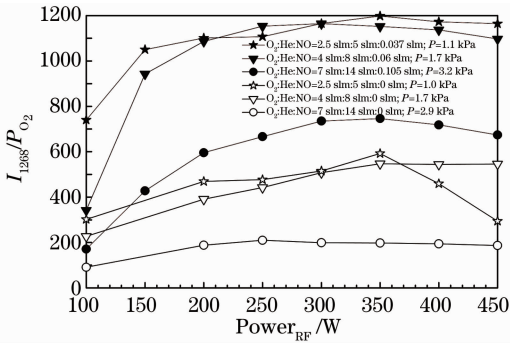


图2 有无 NO 掺杂气体对氧气放电产生单重态氧产率的影响

Fig. 2 Relative yields of singlet delta oxygen with and without doped NO gas

NO 很敏感;但是对于 NO 注入流量多少并不是特别敏感;在 NO 较大时, $O_2(^1\Delta)$ 产率略有下降趋势, 如图 3 所示, 其中横坐标单位“scm”表示标准大气压下 mL/min。这是因为 NO 在俘获氧原子时是循环使用的, 如以下方程:

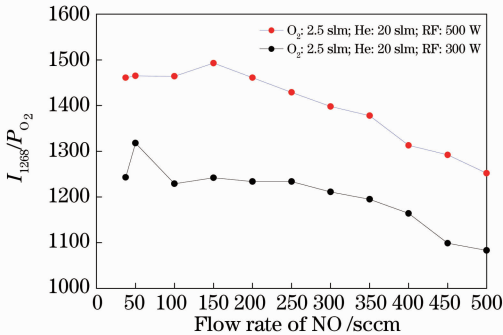
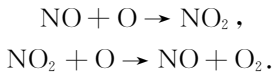
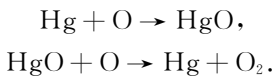


图3 单重态氧相对产率随 NO 流量的变化

Fig. 3 Dependence of relative yields of singlet delta oxygen on NO flow rates

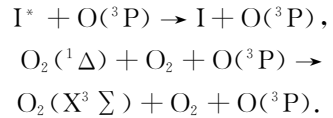
3.1.2 加入 Hg 蒸气的影响

由于在电激励单重态氧发生器中氧原子的存在, 使得电激励氧碘激光体系与传统的氧碘化学激光体系存在很大差别。根据已有的化学知识, Hg 和 HgO 也可以消除氧原子:



实验中尝试加入汞蒸气作为改性气体。在氦气流通管路中间加入一个装有汞金属的石英管, 石英管下方放置加热炉, 氦气流通时就会将汞蒸气一同带入放电腔并在放电腔壁面上形成一层 Hg/HgO 薄膜。在其他条件相同的情况下, 有/无 Hg 蒸气的典型对比如图 4 所示, 产率大概提高 1 倍左右。

根据目前的实验结果, NO 和 Hg 蒸气对氧气放电的改良效果比较明显。加入 NO 后单重态氧相对产率从 200~600 提高到 700~1200; 加入 Hg 蒸气后, 单重态氧相对产率从 1500 左右提高到 3500 左右。分析表明, 加入 NO 有助于俘获气体中的氧原子; 而加入 Hg 蒸气并附着在器壁上的 Hg, 有助于俘获到达器壁上的氧原子。因为氧原子在电激励氧碘激光器中会快速猝灭激发态碘原子, 与基态氧分子一起三体作用可以使单重态氧失活^[6]:



这样, NO 的同相和 HgO 薄膜异相俘获氧原子共同作用使得单重态氧的相对产率总体提高了 5~6 倍。

实验证明, NO 对碘激光运行无负面影响^[5]。至于 Hg 和 HgO 的加入对碘激光运转有无影响还有待于实验验证。

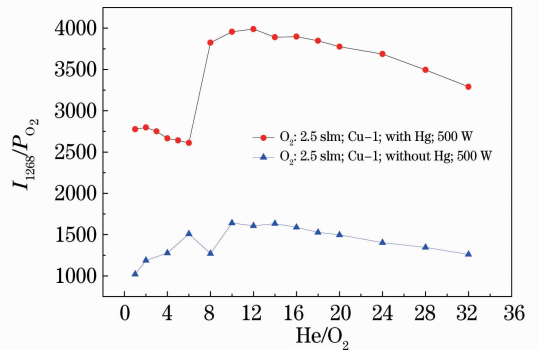


图4 有无 Hg 蒸气对氧气放电产生单重态氧产率的影响

Fig. 4 Relative yields of singlet delta oxygen with and without Hg

3.2 电极间距和放电腔结构对单重态氧产率的影响

为了研究不同的放电电极及放电腔结构对单重态氧产率的影响, 先后在内置铝质板条电极放电腔结构、 $\phi 40$ mm 的石英管外置铜电极(极间距 40 mm)、 $\phi 20$ mm 的石英管外置铜电极(极间距 20 mm)及两根 $\phi 10$ mm 的石英管并联外置铜电极(极间距 10 mm)结构等装置上, 进行了一系列的实验。实验中发现, 随着放电电极极间距的减小, 放电气体可以工作在较高的气压, 如图 5 所示。对于极间距 40 mm 的 $\phi 40$ mm 放电石英管而言, 可以放电的最高工作气压为 6.7 kPa 左右, 对于极间距 20 mm 的 $\phi 20$ mm 放电石英管而言, 可以放电的最高工作气压为 18.6 kPa 左右, 对于极间距 10 mm

的两根并联 $\phi 10$ mm 放电石英管而言,可以放电的最高工作气压为 22.6 kPa 左右。可见,随着电极间距的缩小,可以实现高压工作,而且,对应单重态氧相对产率最高点的气体总压也在提高。

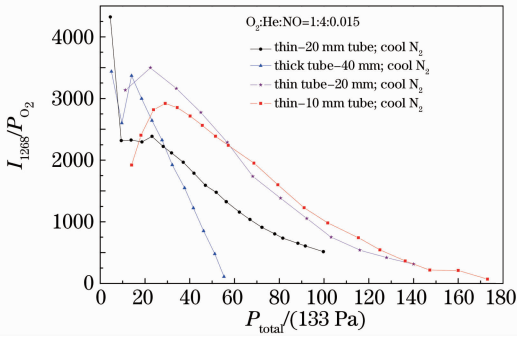


图 5 不同放电管和电极间距下单重态氧产率随气体总压的变化

Fig. 5 Dependence of relative yields of singlet delta oxygen on gas pressures at different electrode gaps

图 6 为单重态氧相对产率随 He/O₂ 配比的变化。固定氧气流量,调节氦气流量,分别在 $\phi 40$ mm、 $\phi 20$ mm、 $2 \times \phi 10$ mm 的放电石英管上进行实验,考察调节 He/O₂ 对比对单重态氧产率的影响。发现在 $2 \times \phi 10$ mm 的放电石英管上小氧气流量(0.3/0.5 slm)时,产率随着配比增加一直在上升,没有出现饱和及下降趋势,这时氧气分压大约为 199.5 Pa 和 332.5 Pa, He/O₂ 配比较大时,单重态氧相对产率超过了 5000,从这一点看, $2 \times \phi 10$ mm 石英管的产率情况略好于 $\phi 20$ mm 石英管。但在较大氧气流量(1.0/1.5 slm)下,变化规律和 $\phi 40$ mm 的放电石英管所获得的结果基本一致, He/O₂ 配比在 10~20 范围时,单重态氧相对产率处于最大区域。

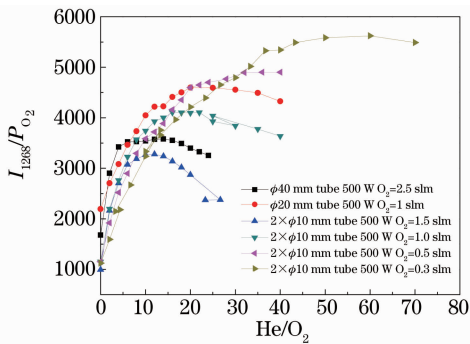


图 6 单重态氧相对产率随 He/O₂ 配比的变化

Fig. 6 Dependence of relative yields of singlet delta oxygen on He/O₂ ratios

缩小放电管口径后,大大提高了放电气压,放电总压可以达到 22.6 kPa,氧气分压超过了 4.0 kPa;另外在产率方面也有大幅度提高,大量的数据点超

过了 5000。高工作气压、高单重态氧产率是我们所追求的,虽然目前氧气的流量还很小,可以采用并联措施来提高气体流量,因此缩小电极间距对电激励氧发生器还是有意义的。

3.3 单重态氧产率和放电效率与单位注入能量的关系

单重态氧产生的多少应该与单位氧流量注入的能量有关,射频电源的注入功率除以氧气的摩尔流量即可以得到单位氧流量注入能量。单重态氧的相对产率随单位氧流量注入能量的关系如图 7 所示。可以看到,单重态氧产率比较高时对应的单位毫摩尔(mmol)氧流量注入的能量要大于 200 J/mmol,然而,当单位氧流量注入能量过高时,单重态氧产率也会出现下降,这与放电状态及电子能量分布有关。电子能量或电子温度过高都会偏离单重态氧产生的最佳放电参数^[11]。

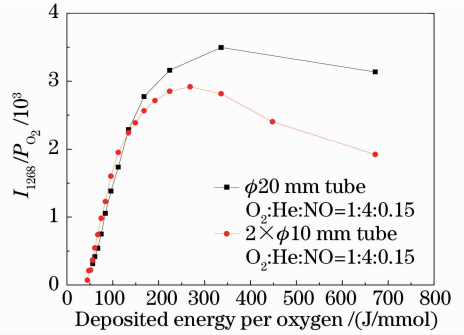


图 7 单重态氧的相对产率随单位氧流量注入能量的关系

Fig. 7 Dependence of relative yields of singlet delta oxygen on energy inputs

研究单重态氧发生器,相对于相对产率单重态氧的绝对产率更是值得关注的性能参数^[12~14]。利用拉曼散射测量单重态氧产率的方法^[15],对测量系统及测得的单重态氧相对产率进行了标定,得到相对产率值为 500 时相当于单重态氧绝对产率为 1%。因此,对应相对产率 3000~5500 的单重态氧绝对产率为 6%~11%。利用 O₂(b¹Σ)发射光谱转动分布测量,得到电激励氧发生器的工作温度为 350 K~550 K,不同工作气压温度有所不同。如果超音速工作,一定气压下这样的产率可以超过阈值产率进行出光。另外,通过单重态氧的绝对流量所蕴含的功率,与射频电源使用功率相比即可得到放电产生单重态氧的电效率。图 8 为电效率与单位氧流量注入能量的关系。从图中可以看到,单位氧流量注入能量为 150 J/mmol 时对应的电效率是最高的,在 3.5%~4.0%之间。单位氧流量注入能量偏

高和偏低时电效率都会下降。已知单重态氧所包含的能量为 93.4 kJ/mol,它是使基态氧分子激发到第一电子激发态即单重态氧所需要的最小能量。从图中也可以看出,单位氧流量注入能量低于 90 J/mmol时电效率下降很快;而氧流量注入能量高于 300 J/mmol时电效率也很低了,因为过量注入能量会偏离单重态氧产生的最佳放电参数^[10],使得大部分放电能量没有用于产生单重态氧而转为热量沉积在介质中,或用于产生其他激发态粒子了。

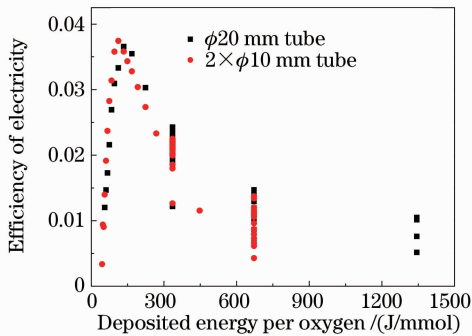


图8 电效率与单位氧流量注入能量的关系

Fig. 8 Dependence of electric efficiency on specific input energy

可以看到,单重态氧产率比较高时对应的单位氧流量注入的能量要在 150~400 J/mmol。而电效率较高的区域对应的单位氧流量注入的能量在 150 J/mmol左右。

下一步的工作,是找到一种放电状态或放电结构,使单重态氧的产率和电效率都较高。同时,还要建立 NO, O₃ 等特殊物种的测量方法,研究这其中的内部影响机理。本研究小组正在进行放电产生单重态氧的放电过程动力学模型的建立编程和计算,可以与实验结果相互对比、修正,达到指导实验的目的。

4 结 论

通过放电激励产生单重态氧的系列实验研究,发现 NO 和 Hg 蒸气加入的必要性,认识了 NO 和 Hg 蒸气使放电产生单重态氧的相对产率有显著提高的内在本质。电极间距的缩小,可以实现高压的均匀辉光放电,放电气体总压可以达到 22.6 kPa,氧气分压超过了 4.0 kPa,产率方面也有大幅度提高。单位氧流量注入能量 150~400 J/mmol时,单重态氧产率比较高;而电效率较高的区域对应的单位氧流量注入的能量在 150 J/mmol左右。

致谢 感谢杨何平研究员和石文波博士在拉曼绝对

标定测量中给予的帮助。

参 考 文 献

- Duo Liping, Jin Yuqi, Yang Bailing. Measurement and Diagnosis of Gas Flow and Chemical Laser[M]. Beijing: Science Press, 2008. 1~239
多丽萍,金玉奇,杨柏龄. 气流化学激光测试诊断技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008. 1~239
- David L. Carroll, Joseph T. Verdeyen, Darren M. King *et al.*. Path to the measurement of positive gain on the 1315-nm transition of atomic iodine pumped by O₂ (a¹Δ) produced in an electric discharge[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2005, **41**(2): 213~223
- David L. Carroll, Joseph T. Verdeyen, Darren M. King *et al.*. Continuous-wave laser oscillation on the 1315 nm transition of atomic iodine pumped by O₂ (a¹Δ) produced in an electric discharge[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(11): 111104
- A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich *et al.*. Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(2): R25~R61
- David L. Carroll, Joseph T. Verdeyen, Darren M. King *et al.*. Studies of CW laser oscillation on the 1315-nm transition of atomic iodine pumped by O₂ (a¹Δ) produced in an electric discharge[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 2005, **41**(10): 1309~1318
- G. F. Benavides, A. D. Palla, D. M. King *et al.*. Hybrid electric OIL discharge, gain, and power enhancements[C]. 38th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference, Miami, FL, USA, the American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc., 2007, 4623-1~11
- G. F. Benavides, J. W. Zimmerman, B. S. Woodard *et al.*. Gain and continuous-wave laser power enhancement with a secondary discharge to predissociate molecular iodine in an electric oxygen-iodine laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(4): 041116
- A. Hicks, Yu. G. Utkin, W. R. Lempert *et al.*. Continuous wave operation of a non-self-sustained electric discharge pumped oxygen-iodine laser[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(24): 241131
- O. V. Braginsky, A. S. Kovalev, T. V. Rakhimova *et al.*. Discharge singlet oxygen generator for oxygen-iodine laser: I. Experiments with rf discharges at 13.56 and 81 MHz[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, **39**(24): 5183~5190
- Wang Hongyuan, Li Guofu, Duo Liping *et al.*. Experimental study on singlet delta oxygen production in slab RF discharges[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(12): 1937~1941
汪洪源,李国富,多丽萍等. 板条射频放电产生单重态氧实验研究[J]. 强激光与粒子束, 2007, **19**(12): 1937~1941
- Duo Liping, Li Liucheng, Wang Zengqiang *et al.*. Recent development of electric oxygen-iodine laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(11): 15~21
多丽萍,李留成,王增强等. 电激励氧碘激光器研究最新进展[J]. 激光与光电子学进展, 2008, **45**(11): 15~21
- Xu Mingxiu, Sang Fengting, Jin Yuqi *et al.*. Research development of singlet oxygen generator[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(10): 57~63
徐明秀,桑凤亭,金玉奇等. 单重态氧发生器的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2009, **46**(10): 57~63
- Tang Shukai, Duo Liping, Yu Haijun *et al.*. Analysis comparison of energy extraction for NCl(a)/I all gas-phase iodine laser and chemical oxygen iodine laser[J]. *Chinese J. Laser*, 2009, **36**(9): 2309~2314

唐书凯, 多丽萍, 于海军等. NCl(a)/I 全气相碘激光与氧碘化学激光能量提取的分析比较[J]. 中国激光, 2009, 36(9): 2309~2314

14 Duo Liping, Li Guofu, Yu Haijun *et al.*. Study of pulsed discharge of gases simulated in N₂-chemical oxygen-iodine laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, 36(9): 2315~2318

多丽萍, 李国富, 于海军等. 模拟 N₂-氧碘化学激光器混合气体脉冲放电实验研究[J]. 中国激光, 2009, 36(9): 2315~2318

15 Zhao Weili, Duo Liping, Sang Fengting *et al.*. Measurements of the yield and chlorine utilization of singlet oxygen generator by use of Raman spectroscopy[J]. *Appl. Opt.*, 2003, 42(18): 3524~3527



《光电产品与资讯》第 11 期“中国的大光学产业”专刊征稿启事

《光电产品与资讯》杂志是中国激光杂志社 2010 年隆重推出的一本以产品和市场资讯为主的信息类期刊。该刊立足光电领域, 全年 12 期分别以不同的主题全面介绍技术与市场的最新进展。凭借中国激光杂志社的深厚学术底蕴及强大的采编力量, 深入浅出地剖析光电行业事件, 详细介绍光电产品的实际应用, 在科研与产业之间架起一座互通的桥梁。并致力于成为读者了解市场、选购产品的重要参考, 企业推广产品的首选平台。

我们 2011 年第 11 期策划“中国的大光学产业”专刊(英文版)。内容涵盖国内各地区的光学产业发展规划, 全面展示最新光电技术的发展趋势、优秀产品的应用案例及实用指南等, 特向广大读者征稿。该期杂志将于 2012 年 1 月份参展美国西部光电展。

征稿范围: 光学、光电子学领域

稿件类型: 1) 国内外知名专家、企业高管撰写的最新光电技术或市场发展趋势;

2) 光电产品及技术的行业应用案例分析;

3) 产品使用心得、经验技巧、故障排除等实用指南类型的文章。

字 数: 2500~4000 字

专刊截稿日期: 2011 年 8 月 31 日

稿件格式要求: 投稿文体为英文, 请使用 word 格式, 文章最后列出所有作者姓名、单位名称、职务或者职称、联系电话及 E-mail、邮寄地址和邮编。

请将稿件发至 oepn@siom.ac.cn, 邮件主题请标明“中国的大光学产业”专刊投稿。有任何问题请咨询李洪丹编辑, 电话: 021-69918166。

SPECIAL ISSUE CALL FOR PAPER 2011 ISSUE 11 “China’s Big Optical Industry”

OE Product & News is a new magazine of Chinese Laser Press. It’s featured by optoelectronics news, products and market reports, and the circulation covers OE-related companies, universities and institutes. It aims to accelerate China OE research and industrial development. The main columns include news, viewpoint, interview, focus, technology exchange, product information, etc. OEPN provides a channel to know the OE market and buy devices, and it is also a favorable platform of promoting products for companies.

The topic of NO. 11 is China’s Big Optical Industry. It will report the development of optical industry in China, application analysis of optical products and so on. The magazine will be distributed in Photonics West 2012. We hope you can write some articles to us.

Topics include: optics, optoelectronics

Type: 1) latest optoelectronics technology or market development trend in China written by experts or enterprise general managers;

2) industry application analysis of optoelectronics products and technology;

3) practical types of articles, e.g. your experience, comments about the product, trouble removal.

Article length: 2500~4000 words

Deadline: 2011.8.31

Form: please write the paper in English and send it to: oepn@siom.ac.cn. The author’s name, company, position or title, telephone, E-mail, delivery address and postcode should be given. If you have any question, please call: 021-69918166.