

# NO 分子对放电产生单重态氧的影响

李留成 多丽萍 唐书凯 金玉奇 李国富 王增强 汪 健 王元虎 于海军

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

**摘要** 利用介质阻挡射频放电产生了单重态氧, 实验中在放电气体中加入了一定量的 NO 气体以提高单重态氧的相对产率。通过研究放电出口处单重态氧发光强度与 NO 流量的变化关系, 考查了 NO 分子对放电产生单重态氧的影响。实验结果表明, NO 分子对单重态氧相对产率的提高作用呈现出先迅速增强, 继而缓慢达到饱和并略有下降。在所设计的实验条件下, 最佳 NO 流量应为 O<sub>2</sub> 流量的 3% 左右。给出了 NO 分子对放电产生单重态氧浓度的拟合公式, 拟合结果与实验值吻合很好。从化学反应机理上对该公式给出了解释, 提出了 NO 分子猝灭氧原子过程的一种新的可能机理, 估算出该过程的速率常数为  $1.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ 。

**关键词** 激光器; 化学激光器; 放电氧碘激光器; 氧原子猝灭机理; 一氧化氮

**中图分类号** TN248.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0802006

## Influence of Nitric Oxide on the Singlet Delta Oxygen Yield by Discharge

Li Liucheng Duo Liping Tang Shukai Jin Yuqi Li Guofu Wang Zengqiang  
Wang Jian Wang Yuanhu Yu Haijun

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

**Abstract** Singlet delta oxygen O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) molecules are generated by O<sub>2</sub>/He gaseous mixture dielectric barrier radio-frequency discharge. NO gas is added into main gas flow to improve the relative yield of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ). Influence of NO on the relative yield of O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) is examined by observing the O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) emission intensity as a function of NO flow rate. The experimental results show that the O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) relative yield reaches a saturation with the increase of NO flow rate and then slowly decreases. The optimal NO flow rate is about 3% of O<sub>2</sub> flow rate under the conditions of the experiments. A new reaction mechanism including three-body oxygen atom recombination is proposed. According to the new mechanisms, a fitting function is given which agrees well with the experimental results. The rate constant of the new mechanism is obtained to be  $1.8 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ .

**Key words** lasers; chemical lasers; discharge oxygen iodine lasers; oxygen atom quenching mechanism; nitric oxide

**OCIS codes** 140.1340; 140.1550; 140.3460; 140.5560; 350.5400

## 1 引 言

因其高能量和适合光纤传播等优点, 传统的化学氧碘激光器(COIL)在工业上具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。然而, 传统 COIL 通过 Cl<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液的气液两相反应产生单重态氧 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ), 即  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{MOH} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}^1\Delta) + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MCl}$ , 其中 M 为 K、Na、Li 等碱金属元素。这种化学反应方式导致出口气体中含有较多的水汽, 而 H<sub>2</sub>O 可引起激发态碘原子 I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) 的猝灭, 严重阻碍了 COIL 的化学效率的

提高。通过气体放电来产生单重态氧是一种较好的替代方法, 它不含水, 全部为气相反应, 而且可以长时间工作, 更可以应用于一些失重场合等特殊环境。这种通过放电方法来产生单重态氧的碘原子激光器被称为放电氧碘激光器<sup>[2]</sup>(EOIL), 是目前国际上碘原子激光器的研究热点之一。

电激励氧碘激光器利用 O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ) 的传能过程将碘原子抽运到激发态, 以激发态碘原子作为激射介质, 激射波长为 1315 nm, 继承了传统氧碘激光器的

收稿日期: 2013-01-11; 收到修改稿日期: 2013-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(10974199)、中国科学院化学激光重点实验室创新课题(KLCL-2012-N4)

作者简介: 李留成(1978—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事气体化学激光、放电产生单重态氧、化学反应动力学等方面的研究。E-mail: liliucheng@dicp.ac.cn

优点。同时,它采用氧气放电来产生  $O_2(a^1\Delta)$ ,原料安全无毒,全气相操作,因此适应能力更强。但事实上,尽管研究人员从很早就开始了 EOIL 的研制,但是直到 2004 年才首次获得了正的小信号增益<sup>[3]</sup>,并于 2005 年进行了出光演示<sup>[4]</sup>。通常认为,放电氧碘激光器的成功演示得益于 NO 的引入<sup>[5]</sup>。多丽萍等<sup>[6-7]</sup>进行了放电激励产生  $O_2(a^1\Delta)$  实验方面的研究,发现放电气体中引入 NO 确实使  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率大幅提高。

通常认为 NO 对  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率的提高作用是由于 NO 分子能够消除 O 原子,从而减小了 O 原子对  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭程度。然而 NO 分子消除 O 原子的机理,以及三体碰撞复合过程的其他化学反应过程的主导地位有待研究。为了更好地理解 NO 分子对放电产生单重态氧的作用和影响,通过研究放电出口处单重态氧发光强度随 NO 流量的变化,进一步考察了 NO 分子对放电产生单重态氧的作用和影响。

## 2 实验装置

实验装置(如图 1 所示)主要由四部分组成:气源管路系统、气体放电系统、光纤耦合测试系统和真空抽气系统。其中,气源管路系统包括三个质量流量计,用于计量  $O_2$ 、He 和 NO 气体的质量流量,这三种气体经过预混合后进入放电系统;气体放电系统包括最大功率为 500 W 的射频(RF)放电功率源、射频网络匹配系统、平板铜放电电极以及外径为 2 cm 的石英玻璃管气体流通腔体;测试系统包括外径为 4 cm 的测试管腔体和近红外光谱采集系统[光学多通道分析仪(OMA-V)],测试区的气体压强由电容式压力传感器测量,放电腔出口连接测试管,在测试管靠近放电腔出口的一端用透镜系统收集单重态氧自发辐射荧光,再经光纤耦合传输到光谱仪。 $O_2(a^1\Delta)$  自发辐射荧光(1268 nm)的光谱强度与单重态氧的相对粒子数密度相对应。

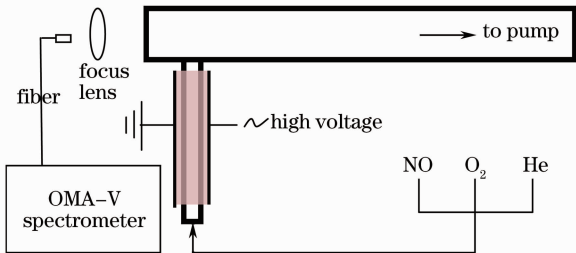


图 1 射频放电产生  $O_2(a^1\Delta)$  的实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for  $O_2(a^1\Delta)$  production by radio frequency discharge

## 3 实验结果与分析

### 3.1 NO 气体流量对单重态氧相对产率的影响

图 2 为了两次重复实验的结果,其中横坐标代表 NO 与  $O_2$  的流量比,纵坐标用  $O_2(a^1\Delta)$  发光强度  $I$  与氧气分压  $P_{O_2}$  的比值来代表  $O_2(a^1\Delta)$  的相对产率。实验过程中固定放电功率为 50 W,放电腔中的气体压强为 3640~4226 Pa,  $O_2$  和 He 气体的流量分别固定为 0.1 SLM 和 1 SLM, 1 SLM = 0.7436 mmol/s。

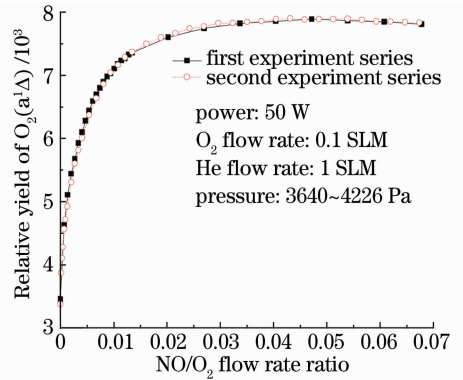
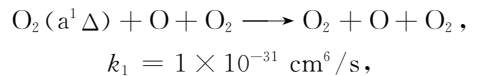


图 2 NO/ $O_2$  流量比值对  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率的影响  
Fig. 2 Influence of NO/ $O_2$  flow rate ratio on the relative yield of  $O_2(a^1\Delta)$

由图 2 可知,当不加入 NO 气体时,  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率( $I_{1268\text{ nm}}/P_{O_2}$ ) 的值约为 3400;随着 NO 气体的逐步加入,  $I_{1268\text{ nm}}/P_{O_2}$  的值逐渐增加,当 NO 流量达到  $O_2$  流量的 3% 时,  $I_{1268\text{ nm}}/P_{O_2}$  的值达到了约 8000,提高到 2 倍以上;当继续增加 NO 流量时,  $I_{1268\text{ nm}}/P_{O_2}$  的值也不再增加,反而可能会缓慢降低。

Braginskiy 等<sup>[8]</sup>认为,在放电区域  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭主要通过以下三体复合过程完成:



其中  $k_1$  表示速率常数。根据此机理可以对实验结果分析如下:当不加入 NO 时, O 原子会强烈地猝灭  $O_2(a^1\Delta)$ , 导致观测到的  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率较低;当逐步加入一定量的 NO 时,一部分 O 原子被消灭,因此  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭程度就减小了,这导致观测到的  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率逐渐增加;当 NO 加入量足够大时, O 原子已经被消灭得差不多了,而且这时 NO 对  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭效应也开始显现出来,因此导致观测到的  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率达到饱和状态,甚至还可能略有下降。

### 3.2 NO 存在时 O 原子的猝灭机理

图 3 为  $O_2(a^1\Delta)$  发光强度的对数坐标随着 NO 与  $O_2$  流量比的变化关系,呈现近似反比例函数

关系。根据前面的分析,当逐步加入一定量的 NO 时,会有一部分 O 原子被消灭,因此  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭程度就减轻了,这导致观测到的  $O_2(a^1\Delta)$  相对产率逐渐增加。为了考察当加入 NO 气体时,O 原子的消灭机理,需要根据现有的化学反应机理进行分析。如果分析的结果跟实验结果不符合,那么就需要假设新的机理,从而对实验曲线作出合理的解释。

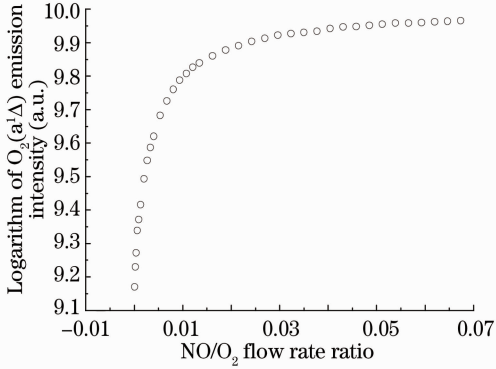


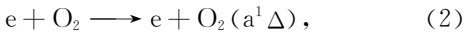
图 3  $O_2(a^1\Delta)$  发光强度的对数坐标随着 NO/ $O_2$  流量比的变化

Fig. 3 Logarithm of  $O_2(a^1\Delta)$  emission intensity as a function of NO/ $O_2$  flow rate ratio

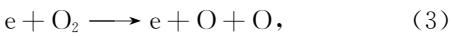
### 3.2.1 现有机理分析

在放电产生  $O_2(a^1\Delta)$  的过程中,主要过程为碰撞激发、碰撞解离以及 O 原子参与的三体碰撞猝灭单重态氧  $O_2(a^1\Delta)$  等过程:

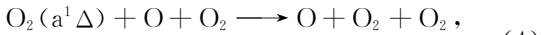
碰撞激发过程:



碰撞解离过程:

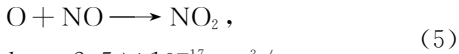


$O_2(a^1\Delta)$  猝灭过程:

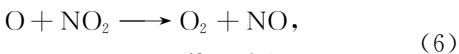


$$k_1 = 1.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$$

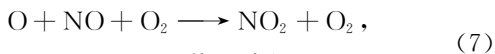
如果加入了 NO 气体,那么还会包括(消灭 O 原子)<sup>[9]</sup>



$$k_2 = 2.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s},$$



$$k_3 = 9.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s},$$



$$k_4 = 1.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s},$$

式中  $k_2 \sim k_4$  均表示速率常数。根据(2)式和(3)式,可以假设单位时间内  $O_2(a^1\Delta)$  和 O 原子的产生速率是一定的,那么只需要考虑  $O_2(a^1\Delta)$  的猝灭过程就可以了。根据(4)式,可以得到

$$-dC_{O_2(a^1\Delta)}/dt = k_1 C_{O_2(a^1\Delta)} C_O C_{O_2}, \quad (8)$$

积分后得到:

$$\ln C_{O_2(a^1\Delta)} = \ln C_{O_2(a^1\Delta)}^0 - k_1 C_{O_2} t C_O, \quad (9)$$

式中  $t$  为平均滞留时间, $C$  表示气体粒子数密度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),上标 0 表示初始值。

根据传统的化学反应机理,假设消灭 O 原子的过程为(5)~(7)式,则

$$-dC_O/dt = k_2 C_O C_{NO} + k_3 C_O C_{NO_2} + k_4 C_O C_{NO} C_{O_2}. \quad (10)$$

又由于  $NO_2$  产生后会很快消失(因为  $k_3 \gg k_2$ ),所以可以对  $NO_2$  使用稳态近似:

$$k_2 C_O C_{NO} = k_3 C_O C_{NO_2}. \quad (11)$$

将(11)式代入(10)式,可得:

$$-dC_O/dt = 2k_2 C_O C_{NO} + k_4 C_O C_{NO} C_{O_2}. \quad (12)$$

对(12)式积分得:

$$C_O = C_O^0 \exp[-(2k_2 + k_4 C_{O_2}) C_{NO} t]. \quad (13)$$

将(13)式代入(12)式可得:

$$\ln C_{O_2(a^1\Delta)} = \ln C_{O_2(a^1\Delta)}^0 -$$

$$k_1 C_{O_2} t C_O^0 \exp[-(2k_2 + k_4 C_{O_2}) C_{NO} t], \quad (14)$$

令  $y = \ln C_{O_2(a^1\Delta)}$ ,  $x = C_{NO}$ , 则(14)式可以简化为

$$y = y_0 - a \exp(-bx), \quad (15)$$

式中  $a, b$  为常数。

图 4 为利用(15)式对实验数据进行拟合的结果。由图 4 可知,拟合曲线明显偏离实验曲线,因此目前的 O 原子猝灭机理在解释实验数据方面存在着一定的问题。其中 1 sccm=1 mL/min。

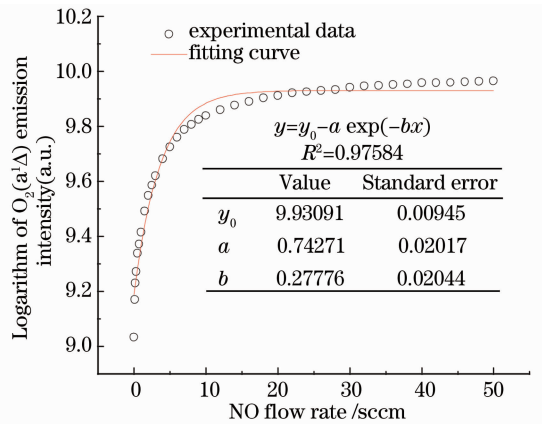


图 4  $O_2(a^1\Delta)$  发光强度的对数坐标随着 NO 流量的变化关系

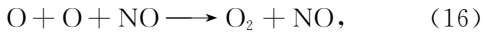
Fig. 4 Logarithm of  $O_2(a^1\Delta)$  emission intensity as a function of NO flow rate

基于此,可认为传统的 O 原子猝灭机理可能存在局限性,在已有的实验条件下 O 原子猝灭机理应该是不占主导地位的,而占主要地位的猝灭机理应

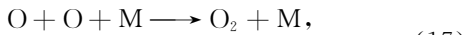
该是有其他的尚未讨论过的过程。下面提出一种 NO 参与的三体碰撞 O 原子复合机理。

### 3.2.2 新机理分析

根据上面的分析结果,认为 O 原子的猝灭过程可能存在着另一种机理,在已有的实验条件下,这种机理跟 O 原子猝灭机理相比可能是更占主要地位的。根据对实验数据的观察(如图 3 所示),可知,如果将纵坐标稍作移动,那么图 3 中的数据将近似呈现出倒数关系,因此可以认为该过程的反应速率与 O 原子浓度的平方成正比,即存在着 O 原子三体复合过程(有两个 O 原子参与):



此时速率常数  $k_4$  未知。



$$k_5 = 2 \times 10^{-33} \text{ cm}^6/\text{s}^{[9]},$$

式中 M 为第三体碰撞伴侣,可以是  $O_2$  或 He。

这样可以得到:

$$-dC_O/dt = 2(C_O)^2(k_4 C_{NO} + k_5 C_M). \quad (18)$$

积分得到

$$C_O = \frac{1}{1/C_O^0 + 2k_5 C_M t + 2k_4 C_{NO} t}. \quad (19)$$

将(19)式代入(9)式,得到:

$$\ln C_{O_2(a^1\Delta)} = \ln C_{O_2(a^1\Delta)}^0 - \frac{1}{k_1 C_{O_2} C_{O_2}^0 t + \frac{2k_5 C_M}{k_1 C_{O_2}} + \frac{2k_4 C_{NO}}{k_1 C_{O_2}}}. \quad (20)$$

令  $y = \ln C_{O_2(a^1\Delta)}$ ,  $x = C_{NO}/C_{O_2}$ ,  $a = \frac{1}{k_1 C_{O_2} C_{O_2}^0 t} + \frac{2k_5 C_M}{k_1 C_{O_2}}$ ,  $b = 2k_4/k_1$ , 则(20)式可以简化为:

$$y = y_0 - \frac{1}{a + bx}. \quad (21)$$

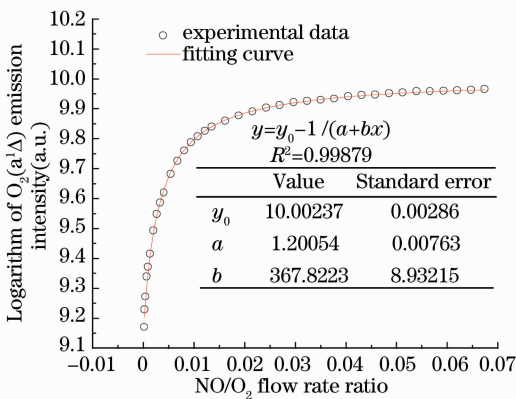


图 5  $O_2(a^1\Delta)$  发光强度的对数坐标随着  $NO/O_2$  流量比的变化关系

Fig. 5 Logarithm of  $O_2(a^1\Delta)$  emission intensity as a function of  $NO/O_2$  flow rate ratio

图 5 为利用(21)式对实验数据进行拟合的结果,由图 5 可知,拟合曲线与实验数据拟合得很好,这说明针对新机理的假设很有可能是正确的。

由图 5 中的拟合参数可知,拟合出的相关系数  $R^2$  约为 0.9988,说明拟合曲线与实验数据的吻合程度很好。拟合得到的其他几个参数则分别为  $y_0 = 10$ ,  $a = 1.2$ ,  $b = 367.8$ 。根据前面的假设,  $b = 367.8$ , 即  $2k_4/k_1 = 367.8$ , 可以得到  $k_4 = 184 k_1$ , 即  $k_4$  比  $k_1$  约大两个数量级。

如果知道了  $k_1$  的具体数值,那么就可以估算出(16)式的速率常数  $k_4$  的具体数值。Braginskiy 等<sup>[8]</sup>给出了  $O_2(a^1\Delta)$  三体猝灭过程  $O_2(a^1\Delta) + O + O_2 \rightarrow O_2 + O + O_2$  的速率常数为  $k_1 = 1 \times 10^{-32} \text{ cm}^6/\text{s}$ 。据此可以估算出 O 原子被 NO 猝灭的三体猝灭过程  $O + O + NO \rightarrow O_2 + NO$  的速率常数  $k_4 = 1.84 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ 。这表明,NO 作为碰撞伴侣时的 O 原子三体复合过程的速率常数  $k_4$  远大于其他分子作为碰撞伴侣时 O 原子三体复合过程的速率常数,相差 2~3 个数量级。

## 4 结 论

对  $O_2/He/NO$  混合气体进行射频(13.56 MHz)放电得到了单重态氧  $O_2(a^1\Delta)$ , 通过改变 NO 气体的流量考察了 NO 对  $O_2(a^1\Delta)$  产率的影响。针对 NO 气体对  $O_2(a^1\Delta)$  产率影响的实验结果,给出了拟合公式,并利用现有的化学反应机理进行了分析,发现分析结果与实验事实不符。提出了一种可能的 O 原子猝灭机理,认为有 NO 分子参与的 O 原子三体复合过程  $O + O + NO \rightarrow O_2 + NO$  是占统治地位的,根据实验数据拟合结果给出了该三体复合过程的速率常数为  $1.84 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$ 。分析结果表明,NO 作为碰撞伴侣时的 O 原子三体复合过程的速率常数  $k_4$  远大于其他分子作为碰撞伴侣时 O 原子三体复合过程的速率常数,相差 2~3 个量级。

## 参 考 文 献

- 1 Sang Fengting, Jin Yuqi, Duo Liping. Chemical Lasers and Their Applications; 1st edition[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- 2 桑凤亭, 金玉奇, 多丽萍. 化学激光器及其应用: 第一版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- 2 M C Heaven. Recent advances in the development of discharge-pumped oxygen-iodine lasers[J]. Laser Photonics Rev, 2010, 4(5): 671-683.
- 3 D L Carroll, J T Verdeyen, D M King, et al.. Path to measurement of positive gain on the 1315 nm transition of atomic

- iodine pumped by  $O_2(a^1\Delta)$  produced in an electric discharge[J]. IEEE Quantum Electronics, 2005, 41(2): 213–223.
- 4 D L Carroll, J T Verdeyen, D M King, *et al.*. Continuous-wave laser oscillation on the 1315 nm transition of atomic iodine pumped by  $O_2(a^1\Delta)$  produced in an electric discharge[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(11): 111104.
- 5 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.
- 6 Duo Liping, Wang Zengqiang, Li Liucheng, *et al.*. Experimental study of singlet delta oxygen produced by discharge[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(7): 0702003.  
多丽萍, 王增强, 李留成, 等. 放电激励产生单重态氧的实验研究[J]. 中国激光, 2011, 38(7): 0702003.
- 7 Li Liucheng, Duo Liping, Jin Yuqi, *et al.*. Theoretical study of the influence of discharge parameters on electrical driven  $O_2(a)$  generation[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(12): 1202009.  
李留成, 多丽萍, 金玉奇, 等. 放电参数对电激励产生单重态氧影响的理论研究[J]. 中国激光, 2011, 38(12): 1202009.
- 8 O V Braginskiy, A N Vasilieva, K S Klopovskiy, *et al.*. Singlet oxygen generation in  $O_2$  flow excited by RF discharge: I. Homogeneous discharge mode:  $\alpha$ -mode[J] J Phys D: Appl Phys, 2005, 38(19): 3609.
- 9 R Atkinson, D L Baulch, R A Cox, *et al.*. Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry [J]. V J Phys Chem Ref Data, 1997, 26(6): 1329–1499.

栏目编辑:张 腾