

射流式单重态氧发生器研究*

王香丹, 杨何平, 邓列征, 沈关林, 沙国河**, 张存浩

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 单重态氧 $O_2(a^1\Delta_g)$ 是迄今唯一能用纯化学反应高效产生的具有长寿命的亚稳激发态分子. 为了考察提出的用两个 $O_2(^1\Delta)$ 能量汇集反应生成氧第二单重激发态 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ 以实现近可见短波长化学激光方案的现实性, 设计和实验了一个氯流量为 3-10 mmol/s 的射流式单重态氧发生器(JSOG). 考察了三种具有不同孔径和孔数目的喷头、氯气流量和脱水冷阱温度等对 JSOG 出口的 $O_2(^1\Delta)$ 浓度、 $O_2(^1\Delta)$ 分压、氯利用率及水蒸气含量的影响. 发现用聚氯乙烯管作冷阱时, 最佳冷阱介质温度为 $-140 \sim -150^\circ\text{C}$, 对此提出了 $O_2(^1\Delta)$ 表面脱活与脱水互相竞争的解释. 在最佳条件下, 可将 $O_2(^1\Delta)$ 气中水分压降低至 4 Pa, 这一结果是首次报导.

关键词: 单重态氧发生器; 单重态氧 $O_2(a)$; 单重态氧 $O_2(b)$; 化学激光

中图分类号: O644.18 **文献标识码:** A

1 引言

在现代激光器的大家族中, 唯有化学激光是利用化学反应的释能以产生激发态布居反转而实现激光振荡的. 由于高能化学物质的比储能很大, 所以, 现代高功率化学激光的连续波功率要大大高于其它类型的用电或光泵浦的激光器的功率, 有其不可替代的重要实际应用. 现有的化学激光波长都在红外波段, 而激光传播发射角的衍射极限随波长缩短而减小, 因此, 发展短波长(可见或近可见区)化学激光多年来一直都是科学家追求的目标, 国际上经过多年努力尚无重大突破^[1,2]. 其困难在于大多数化学反应的释能主要配分到产物分子的振动、转动和平动自由度, 而配分到电子激发态的几率很小. 迄今, 化学家所发现的唯一能够用纯化学反应高效率产生的亚稳激发态分子是 $O_2(a^1\Delta_g)$. $O_2(^1\Delta)$ 的电子能量为 0.98 eV, 它向基态跃迁辐射 1.27 μm 的红外光. 为了得到短波长激光, 我们提出了利用两个 $O_2(^1\Delta)$ 分子的碰撞能量汇聚(Energy pooling)反应生成 O_2 的第二单重激发态 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, $O_2(b \rightarrow X)$ 跃迁辐射 760 nm 的光, 尽管这是一个自旋和对称性禁阻的磁偶极跃迁, 其自发辐射速率只有 0.077 s^{-1} ,

难以得到足够的激光增益. 但是, 我们进行的初步一维动力学模型计算表明^[3], 只要能获得高的 $O_2(^1\Delta)$ 分压(大于 2.5 kPa), 同时能将其中水分很好脱除(小于 1 Pa), 则有可能达到 10^{-5} cm^{-1} 以上的小信号增益系数. 为考察这种短波长化学激光方案的现实性, 我们设计和实验了一个小型射流式 $O_2(^1\Delta)$ 发生器. 实验表明, 用纯化学反应可以得到分压高于 3.5 kPa 的 $O_2(^1\Delta)$, 冷冻法脱水可使水分压降至 4 Pa. 但现用的冷阱结构造成很大压力损失的问题尚待解决.

2 射流式单重态氧发生器(JSOG)的原理

现在, 最主要的化学产生 $O_2(^1\Delta)$ 的方法是 Cl_2 与 H_2O_2 碱溶液(BHP)的气液反应. Khan 等人从反应发出的红色荧光光谱断定此反应的初生产物是 $O_2(^1\Delta)$ ^[4], 并确定 $O_2(^1\Delta)$ 是通过 ClO_2^- 的裂解生成, 他们还从 $\text{ClO}_2^- (^1A')$ 与 Cl^- 、 $O_2((^1s)(^1\Delta_x))$ 的自旋态相关解释了反应生成 $O_2(^1\Delta)$ 的机理. Held 等进一步测定此反应生成 $O_2(^1\Delta)$ 的产率达 100%^[5], 反应的速率控制步骤是 $\text{Cl}_2 + O_2\text{H}^- \rightarrow \text{HOCl} + \text{Cl}^-$, 其中 $O_2\text{H}^-$ 是 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH}$ 液相反应生成的. 陈文武等用核磁共振方法直接测定了 BHP

* 国家重点基础研究资助课题(1999075303)、国家 863 激光技术领域资助课题(2001AA822160).

** 通讯联系人, Email: ghsha@dicp.ac.cn

收稿日期: 2002-05-25.

中 HO_2^- 的浓度^[6]. 从 Cl_2 在 BHP 中的扩散及反应的速率常数估计, 反应液体层厚度只有 10^{-6} cm. 尽可能增大气液接触面积以增加气液反应速度和尽量减小气体在发生器中的停留时间以减少 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 的淬灭是设计 SOG 的基本原则. 从 70 年代最早的鼓泡式 SOG 经不断改进已有多种类型, 现代使用和研究最多的是 JSOG^[7,8]. 它是用压力将 BHP 从有许多小孔的喷头中喷出, 液体速度达 $10 \sim 30$ m/s, 形成具有相当大动量的液柱. Cl_2 与液柱逆流而行. 这种发生器具有装置简单, 气液接触面积大, 停留时间短的特点, 因而, 可在较高气压下工作以产生高的 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 分压. 但是, 如何能有效降低 JSOG 水蒸汽分压的报导尚不多见. 我们在这方面进行了较多的研究.

3 实验装置和测试方法

3.1 实验装置

实验装置如图 1. 设计氯流量为 $3 \sim 10$ mmol/s, 发生器主体是由厚壁有机玻璃制成的, 由于透明, 可以方便地观察射流状况. 而且, 有机玻璃对 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 的淬灭速率较金属小得多. 主体的顶部是不锈钢喷头, 用电火花打孔制成. 设计制造了 $\phi 0.7$ mm $\times 37$ 、 $\phi 0.35$ mm $\times 91$ 和 $\phi 0.35$ mm $\times 61$ 等三种不同喷头进行比较. 喷头孔加工的光滑度和准直度对射流工作的稳定性有相当大的影响.

实验时, 用高压 N_2 将储料罐中的 BHP 液体从喷头喷射下来, 氯气经由发生器下部的两排环形孔进入发生器与 BHP 起反应. 产生的 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 由发生器上部出口流至除水及检测装置中. BHP 则收集在下部接料罐中, 循环使用. 为了测量液体流速, 在发生器下面的接料罐前侧开一条窗口, 用透明的有机

玻璃材料封上, 观察 BHP 液面的高度. 利用液面高度对应的液体体积 V 和所需时间 t , 可求出液体的流速 V_t (m/s). 气体流量使用文氏管来测量. 发生器的性能主要通过 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 浓度及分压、氯气利用率和气体中水含量等指标来评定.

3.2 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 浓度测量

文献已报道了多种测量 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 浓度的方法, 各有其优缺点. 根据我们这个小装置的特点, 选用了红外辐射量热法^[9], 它是基于测量 $1.27 \mu\text{m}$ 自发辐射信号的强度, 并通过 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 在铂丝上脱活放热, 使铂丝电阻改变来确定 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度, 从而对 $\text{O}_2(^1\Delta)$ 浓度与信号强度关系定标. 我们对文献[10]中的方法作了改进, 经过多次不同条件的实验, 求得本装置红外探测系统的 K 系数为 136.7 ± 13 , 即相对误差在 $\pm 10\%$ 左右.

3.3 氯利用率测试

利用 Cl_2 在紫外光波段的强吸收谱带和比尔定律原理, 使用氘灯作光源, 经过中心透射波长为 340 nm (带宽 10 nm) 的滤光片, 经长为 40 cm 的吸收池, 再经一片同样的滤光片后, 光电倍增管接收. 为减少外界干扰, 使用了斩波器和锁相放大器, 计算机采集. 从图 2a 可见, $\log(I/I_0) \sim P_{\text{Cl}_2}$ 为很好的直线, 从斜率得 Cl_2 吸收系数为 40.8 L/(mol cm). 我们先只用一片滤光片, 结果如图 2b, $\log(I/I_0) \sim P_{\text{Cl}_2}$ 不为直线, 且有效吸收系数只有 15.0 L/(mol cm), 表明滤光效果不好, 没有达到比尔定律所要求的单色光条件. 由于滤光片的标称虽然是 10 nm, 但只是指其半高宽为 10 nm, 其透过曲线并非矩形, 而是类似高斯曲线. 所以, 经过两次滤光比一次滤光后光的带宽更窄, 从而提高了测量的准确度.

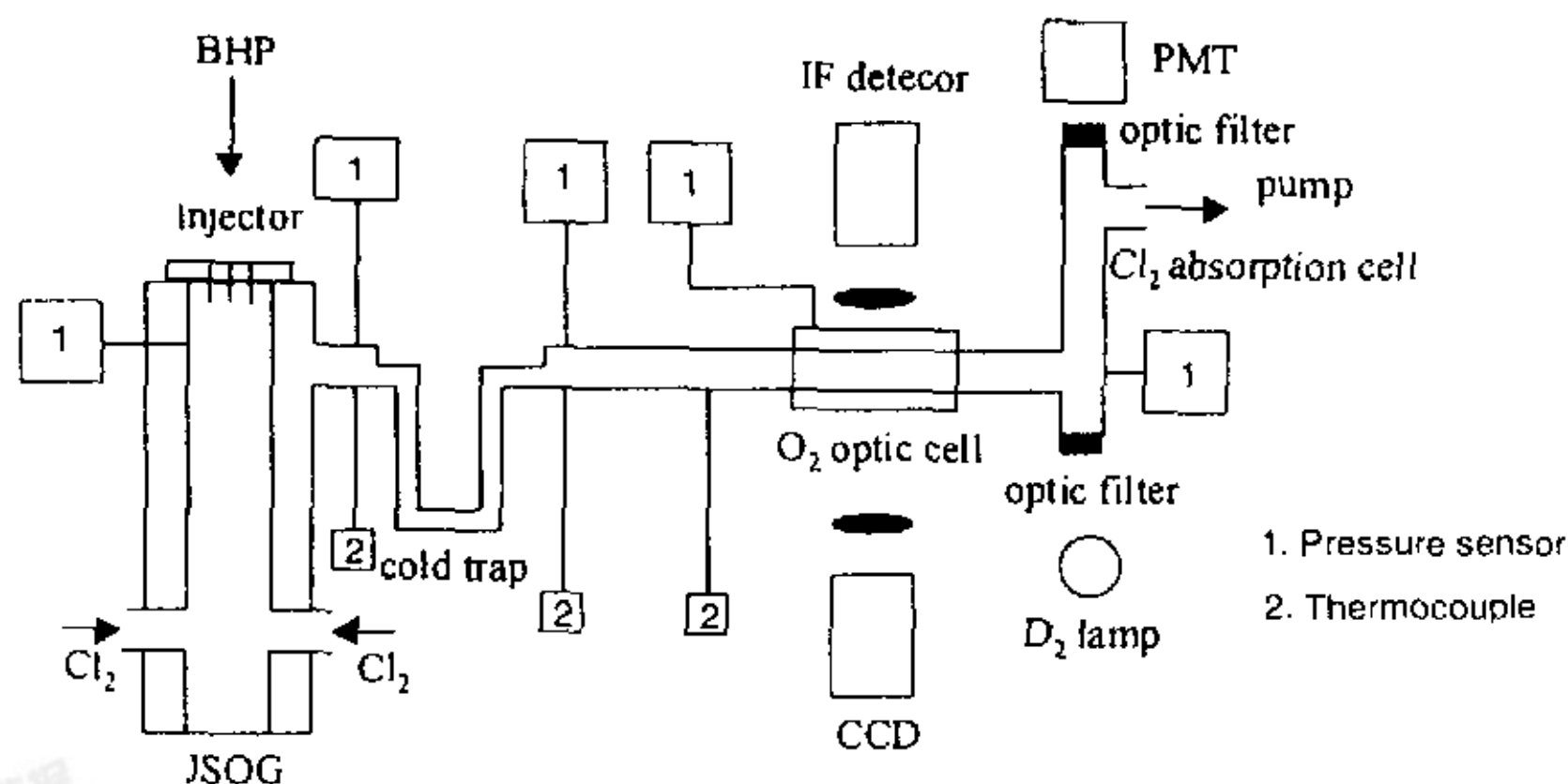


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental setup

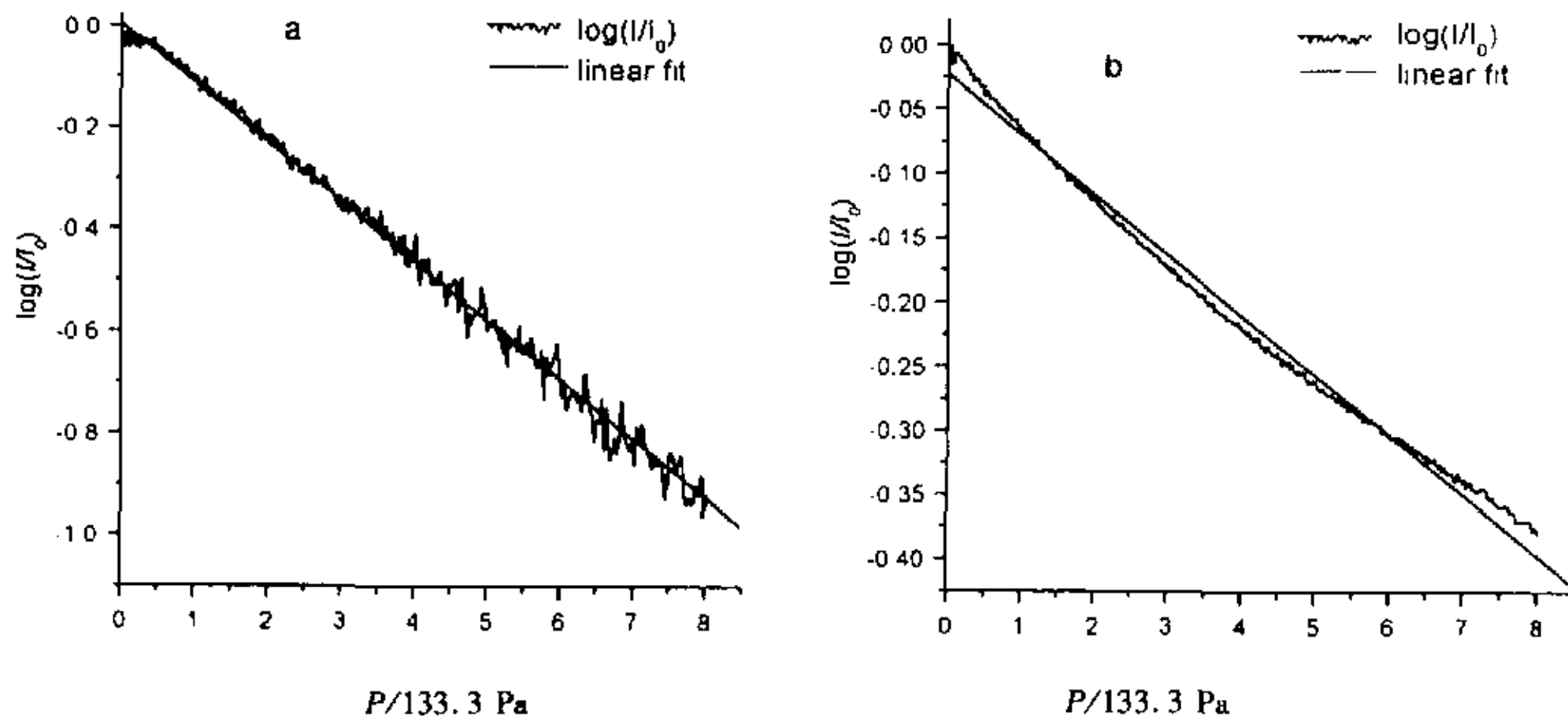


图 2 滤光片对 $\log(I/I_0) - P_{Cl_2}$ 吸收曲线的影响(a. 双滤光片; b. 单滤光片)

Fig. 2 $\log(I/I_0) - P_{Cl_2}$ using (a) double optic filters or (b) one optic filter

3.4 H₂O 浓度测量

JSOG 出口水汽含量是通过气体发射光谱测定的. 图 3a 是除水前 CCD 光谱仪测到的光谱. 谱图上前两个峰分别是由两个过程产生的: ① $O_2(^1\Delta, v=0) + O_2(^1\Delta, v=0) \rightarrow O_2(^3\Sigma, v=0) + O_2(^3\Sigma, v=0) + h\nu_1, \lambda = 634 \text{ nm}$; ② $O_2(^1\Delta, v=0) + O_2(^1\Delta, v=0) \rightarrow O_2(^3\Sigma, v=1) + O_2(^3\Sigma, v=0) + h\nu_2, \lambda = 703 \text{ nm}$. 最后一个双峰来源于两个 $O_2(^1\Delta)$ 能量汇集生成的 $O_2(^1\Sigma)$ 至基态的 P 支和 R 支跃迁, 中心位置在 762 nm 处. 考虑到 H_2O 、 Cl_2 、 $O_2(^1\Sigma)$ 对 $O_2(^1\Sigma)$ 的淬灭作用, $O_2(^1\Sigma)$ 浓度的动力学方程式:

$$\frac{d[O_2(^1\Sigma)]}{dt} = K_2[O_2(^1\Delta)]^2 - (K_3[H_2O] + \sum_i K_i[M_i])[O_2(^1\Sigma)] \quad (1)$$

式中, $K_2 = 2.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$, 水对 $O_2(^1\Sigma)$ 的淬灭速率常数 $K_3 = 6.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$, 其它成分 M_i 对 $O_2(^1\Sigma)$ 的淬灭比水要小 4~5 个量级, 故可以忽略. 稳态时, 有 $\frac{d[O_2(^1\Sigma)]}{dt} = 0$, 则可求得 H_2O 的浓度为:

$$[H_2O] = \frac{K_2[O_2(^1\Delta)]^2}{K_3[O_2(^1\Sigma)]} = \frac{K_2 A_1 I_{634}}{K_3 K_1 I_{762}} \quad (2)$$

其中, $K_1 = 4.4 \times 10^{-23} \text{ cm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$, 为 $O_2(^1\Delta)$ 协同辐射速率常数; $A_1 = 0.077 \text{ s}^{-1}$, 为 $O_2(^1\Sigma)$ 辐射速率常数. 图 3b 是在相同条件下, 用 $-145 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷阱来除水后的光谱. 可见, 此时 I_{762} 与 I_{634} 峰的面积比值较未脱水时显著增大. 从 (2) 式可算出经除水后水含量降低了 17 倍.

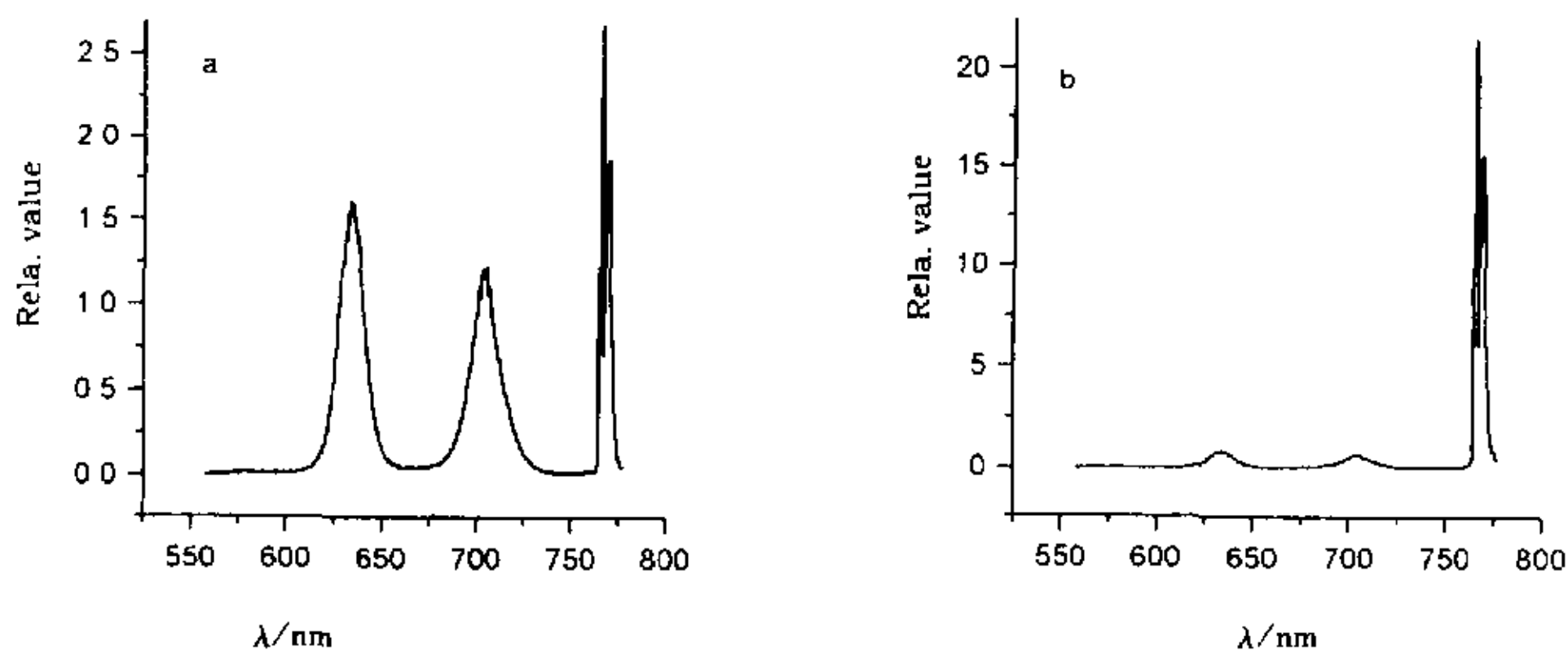


图 3 氧的发射光谱

a. 脱水前; b. 脱水后

Fig. 3 Emission spectra of oxygen (a) before dehydration (b) after dehydration

我们已经知道 $[O_2(^1\Delta)]$, 从(2)式还可求出 $[O_2(^1\Sigma)]$. 这种测水方法的优点是可以快速实时测量, 精度高, 但测不出气体中可能存在的微小水滴(或冰晶). 当水进一步被脱至小于1 Pa时, 可用(2)式先算出 $[H_2O]$ 和 $O_2(^1\Sigma)$ 的近似值, 再代回(1)式进行修正, 以减少因未考虑其它气体成分对 H_2O 淬灭引起的计算误差.

4 实验结果及讨论

4.1 不同喷头孔径和孔数的影响

表1中列出了三种不同喷头的实验结果. Zagidullin等导出了一个氯利用率 U_{Cl_2} 的简单公式^[7]

$$U_{Cl_2} = 1 - \exp(-\beta\sigma\tau)$$

其中, τ 为气体在发生器中停留时间; σ 为发生器单位体积的气液反应界面面积, 而 β 为单位界面的反应速率. 从表1可见, 喷头b的 σ 比喷头a的 σ 约大60%, 喷头b的 U_{Cl_2} 比喷头a的也显著增大, 这与该公式是一致的. 但若比较喷头b和喷头c, σ_b 比 σ_c 约大35%, 但b的 U_{Cl_2} 反而小些, 这似乎与该公式矛盾. 我们认为这可用孔径不同导致 β 不同来解释. 根据气液反应的双膜理论, 氯气需通过气膜和液膜扩散然后才能反应. 在我们的实验中, 三种喷头的BHP线速度 v 是相近的, 因此, 表征流体运动形态的雷诺参数 $Re = dvp/\mu$ (ρ 为气体密度, μ 为流体粘度)随着孔径 d 的增大而增大. 从流体力学理论可知, 气膜和液膜厚度随 Re 增大而减小, 从而使 β 增大. 虽然三种喷头的氯利用率明显不同, 但得到的 $O_2(^1\Delta)$ 浓度却都相差不多, 这是因为 $O_2(^1\Delta)$ 的气相淬灭主要是通过两个 $O_2(^1\Delta)$ 的能量汇聚反应, 此

反应的速率与 $O_2(^1\Delta)$ 浓度的平方成比例. 而且 U_{Cl_2} 增加还会增加气体反应的温升, 使能量汇聚反应速率常数增大. 这两个因素引起 $O_2(^1\Delta)$ 淬灭的增加, 抵消了 U_{Cl_2} 增加对 $O_2(^1\Delta)$ 的影响.

表1 不同喷头的影响

Table 1 Effect of different injector on $O_2(^1\Delta)\%$ and $U_{Cl_2}\%$

Injector/mm	σ/cm^{-1}	$n_{Cl_2}/(mmol/s)$	$v/(m/s)$	$O_2(^1\Delta)\%$	$U_{Cl_2}\%$
a. 0.35 × 61	7.0	3.1	11.1	34.8	86.5
		3.1	10.0	34.6	81.0
b. 0.35 × 91	11.3	3.0	10.5	35.3	92.1
		3.0	11.5	36.4	93.8
c. 0.70 × 37	8.3	3.2	10.4	34.8	97.1
		3.0	10.0	35.7	96.8

4.2 氯气流量对 $O_2(^1\Delta)$ 浓度、 U_{Cl_2} 和水含量的影响

表2中列出了使用 $\phi 0.7\text{ mm} \times 37$ 孔喷头在不同 Cl_2 流量下的实验结果. 随 n_{Cl_2} 增大, 发生器中压力 P 成正比增加. 因此, 气体在发生器中停留时间不变, 压力增加将降低气相传质速率而使 β 有所下降, 因而使 U_{Cl_2} 降低. 另外, 由于压力的增加, 大大增加了 $O_2(^1\Delta)$ 淬灭速率, 因而使 $O_2(^1\Delta)\%$ 下降. $O_2(^1\Delta)$ 脱活放热使气体温度 T 升高, 这导致气体中水含量的增加.

4.3 冷阱温度的影响

图4为PVC U形管冷阱在不同冷却介质温度时的实验结果. 一个有趣的现象是, 脱水效果并非冷阱介质温度越低越好. 当从 15°C 逐渐降至 -146°C

表2 气体流量的影响

Table 2 Influence of chlorine flow rate

$n_{Cl_2}/(mmol/s)$	$O_2(^1\Delta)\%$	$P_{O_2(^1\Delta)}/133.3\text{Pa}$	$U_{Cl_2}\%$	$P/133.3\text{Pa}$	$T/^\circ\text{C}$	$P_{H_2O}/133.3\text{Pa}$	$T_{\text{trap}}/^\circ\text{C}$
3.0	35.5	3.6	96.6	44.0	27.0	0.03	-146
3.1	35.0	3.7	97.6	42.6	12.5	0.05	-80
3.0	35.1	3.7	-	43.6	45.6	0.33	No trap
5.0	30.9	4.7	95.7	67.2	-	0.05	-146
5.0	29.5	4.7	95.4	70.8	20.4	0.14	-80
5.0	30.7	4.7	95.6	70.9	54.5	0.36	No trap
7.0	26.1	5.4	93.9	95.7	58.0	0.12	-146
7.0	25.1	5.4	94.2	102.9	42.2	0.18	-80
7.0	26.6	5.5	93.6	100.5	66.0	0.42	No trap

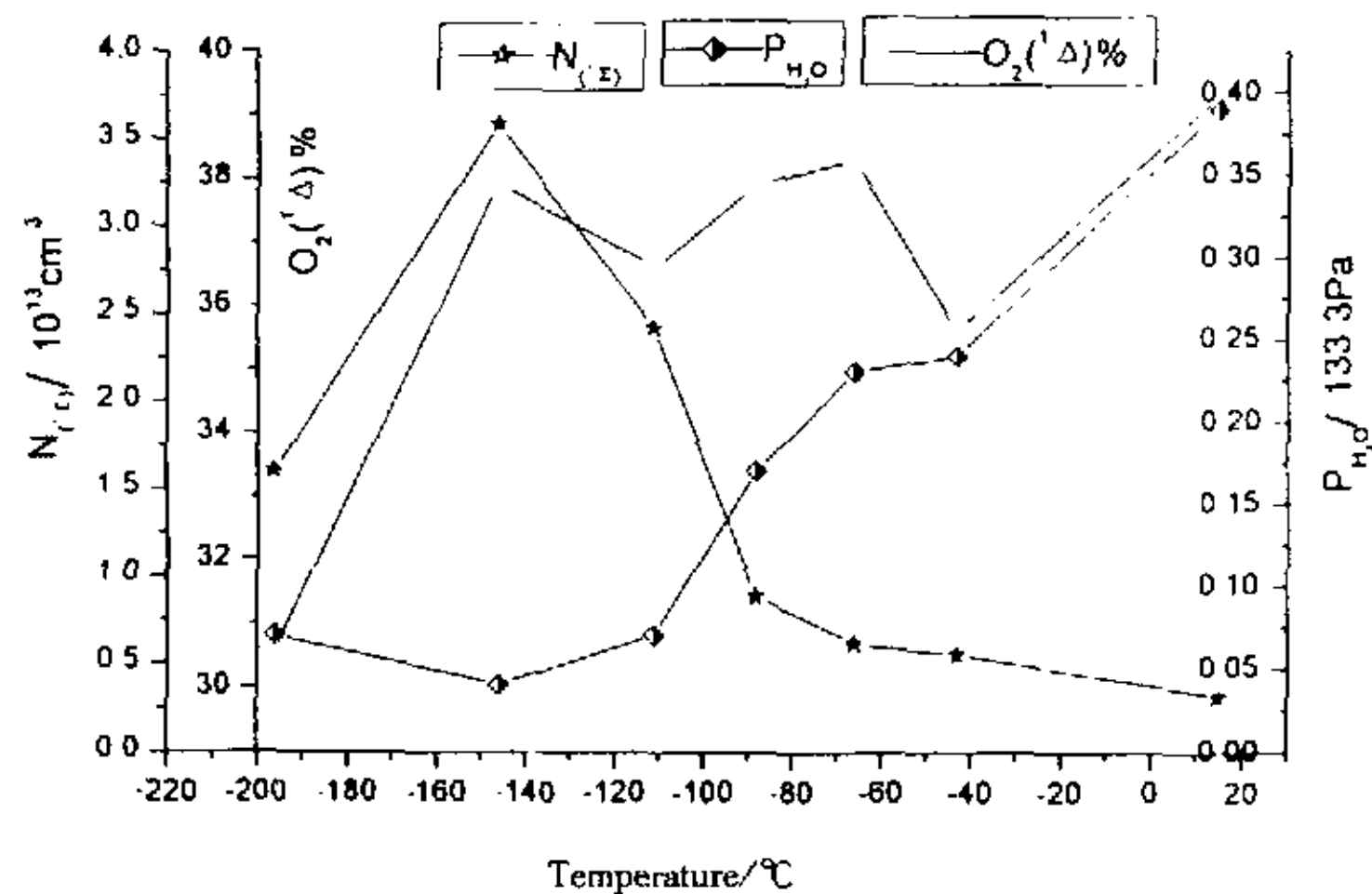


图4 冷阱温度的影响

Fig. 4 Influence of trap temperature

左右时,水分压快速下降,这与通常气体冷阱脱水完全一样.但当温度进一步降低至 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水分压反而上升,此反常现象可解释为 $O_2(^1\Delta)$ 在冷阱内表面的淬灭与脱水的相互竞争.在很低温度下, $O_2(^1\Delta)$ 因吸附作用在表面上停留时间延长,脱活增加.这点从图中 $O_2(^1\Delta)\%$ 在 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的明显降低可以证明.当 $O_2(^1\Delta)$ 脱活放出热量的速度超过冷阱冷却速度时,水含量自然会上升.事实上,从我们测量的冷阱出口气体温度也发现, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时气体温度反高于 $-146\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的温度.我们的这个结果与日本北谷文人和藤井宽一的^[11]有些类似,但他们得到的最佳冷阱温度为 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$,这个差别可能是因为冷阱材料不同所致.我们用铜管作冷阱,其内壁涂聚酯漆以减少 $O_2(^1\Delta)$ 脱活,这种情况得到的最佳温度约在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$.这种情况显然是由于铜的传热比PVC快得多,使PVC冷阱内外壁温差比铜管大造成的(因为 $O_2(^1\Delta)$ 脱活和水的脱除主要与冷阱内壁的温度有关).用PVC管, $-146\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷阱温度时,水分压可以降至 4 Pa ,从图4中可见,此时的 $O_2(^1\Sigma)$ 粒子数密度高达 $3.6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

5 结论

对具有三种不同孔径和孔数目喷头的JSOG进行了比较,结果表明用 $\phi 0.7\text{ mm} \times 37$ 孔喷头的发生器具有射流稳定、氧利用率高的优点.随氧流量从 3 mmol/s 增至 7 mmol/s ,出口的 $O_2(^1\Delta)$ 分压从 1.4 kPa 增至 3.5 kPa ,但 $O_2(^1\Delta)\%$ 从 35% 下降至

26% .脱水冷却介质温度有一最佳值,当采用聚氯乙烯管作冷阱时,最佳温度在 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ~ $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$.此条件下,可将 $O_2(^1\Delta)$ 气体中 H_2O 分压降至 4 Pa .但现用冷阱U形管结构有很大压力损失,尚需改进.

参 考 文 献

- [1] Zhuang Qi (庄琦), Sang Fengting (桑凤亭), Zhou Dazheng (周大正). Short Wave Chemical Laser (短波长化学激光), Beijing (北京): National Defense Industrial Press (国防工业出版社), 1997.
- [2] Glen P Perram. High Power Short Wavelength Chemical Laser, American Government Report, AD - A267619, 1993.
- [3] Deng Liezheng (邓列征), Sha Guohe (沙国河), Xie Jinchun (解金春). The 7th National Conference on Chemical Reaction Kinetics Abstracts (第七届全国化学动力学会议论文集), Zhangjiajie (张家界), 2000.
- [4] Khan Ahsan Ullah, Kasha Michael. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**: 3293
- [5] Held A M, Halko D J, Hurst J K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **100**: 5732
- [6] Chen Wenwu (陈文武), Li Fuling (李富岭), Liu Wanfa (刘万发), Han Xiuwen (韩秀文), Chen Fang (陈方), Yang Bailing (杨柏龄), Zhuang Qi (庄琦). *Chinese Journal of Magnetic Resonance* (波谱学杂志), 1997, **14**: 495
- [7] Zagidullin M V, Kurov A Yu, Kupriyanov N L, Nikolaev V D, Svistun M I, Erasov N V. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1991, **21**: 747
- [8] Azyazov V N, Zagidullin M V, Nikolaev V D, Svistun M I, Khvatov N A. *Quantum Electronics*, 1994, **24**: 120

- [9] Fisk G A, Hays G N. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **79**: 331
- [10] Song Xueqin (宋雪琴), Zhang Rongyao (张荣耀), Chen Fang (陈方), Guo Baochuan (国保川). *Analytical Instrumentation* (分析仪器), 1987, **4**: 1
- [11] Fumito KITATANI (北谷文人), Kan-iti FUJII (藤井宽一). *Technical Note(Japan)*, 1997, **25**: 654

Investigation of the Performance for a Jet Singlet Oxygen Generator*

Wang Xiangdan, Yang Heping, Deng Liezheng, Shen Guanlin, Sha Guohe**, Zhang Cunhao
(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract So far, metastable Singlet oxygen is the only electronic excited state molecule that can be efficiently produced simply by a chemical reaction. To examine the proposal for a chemical laser of near-visible range by using the higher excited state oxygen $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ which is generated through two $O_2(^1\Delta)$ energy pooling, we designed and studied a jet singlet oxygen generator with chlorine gas flow rate of 3 ~ 10 mmole/s. The $O_2(^1\Delta)$ concentration, Cl_2 utilization rate and water content are measured using different injectors at different chlorine flow rate, cold trap temperature. We find that the optimum cold medium temperature is $-140\text{ }^\circ\text{C}$ to $-150\text{ }^\circ\text{C}$ when the trap is made of PVC. This result is explained by the competition between $O_2(^1\Delta)$ quenching and H_2O freeze on wall of the trap. In optimum conditions, the water vapor pressure in the gas output can be reduced to as low as 4 Pa, which is reported for the first time.

Key word JSOG, Singlet oxygen $O_2(a)$, Singlet oxygen $O_2(b)$, Chemical laser

* Project supported by 973 program (1999075303) and 863 program (2001AA822160).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: ghsha@dicp.ac.cn