

## GENEROVÁNÍ PLYNNÉHO SINGLETOVÉHO KYSLÍKU PRO INTERAKČNÍ EXPERIMENTY

MIROSLAV ČENSKÝ, VÍT JIRÁSEK, JOSEF SCHMIEDBERGER a JARMILA KODYMOVÁ

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8  
kodym@fzu.cz

Došlo 3.9.14, přepracováno 4.5.15, přijato 5.6.15.

**Klíčová slova:** singletový kyslík, generace singletového kyslíku v plynné fázi, chemická generace singletového kyslíku, výbojová generace singletového kyslíku, generátor singletového kyslíku

### Obsah

1. Úvod
2. Chemická generace plynného singletového kyslíku
3. Generace plynného singletového kyslíku v elektrickém výboji
4. Detekce singletového kyslíku v plynném médiu
5. Závěr

### 1. Úvod

Singletový delta stav molekulárního kyslíku,  $O_2(^1\Delta_g)$ , je nejnižší elektronově excitovaný stav s energií 0,98 eV nad základním tripletovým stavem,  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . Vzhledem k elektronové struktuře těchto stavů je podle výběrových pravidel přechod mezi nimi kvantově zakázaný a singletový delta stav je metastabilní<sup>1</sup>. Důsledkem toho je jeho velmi slabá intenzita spontánní emise a dlouhá bezesrážková radiační doba života v plynné fázi (~70 min, cit.<sup>2</sup>). Singletový kyslík je ve srovnání s kyslíkem v základním stavu vysoce reaktivní a tato jeho vlastnost je velmi významná pro mnoho vědních oborů, jako je atmosférická a environmentální chemie, fotochemie, organická chemie, chemie polymerů, biologie, biomedicína a laserová fyzika. Poznatky z rozsáhlého výzkumu singletového kyslíku byly shrnuty v několika monografiích<sup>3–6</sup> a přehledových článcích<sup>7–9</sup>. V literatuře je popsáno využití singletového kyslíku v organické syntéze, kde působí jako silné, selektivní oxidační činidlo, v selektivní fotodynamické léčbě některých karcinomů, v testování oxidační odolnosti nových materiálů, ve zlepšení spalování, v potravinářské vědě atp. Zásadní roli má také pro činnost kyslík-jodových laserů.

V procesech doprovázejících fotosenzitizované reakce je singletový kyslík generován většinou *in situ*

v kapalně fázi. Účinnost těchto procesů závisí na mechanismu, jakým  $O_2(^1\Delta_g)$  jako intermediát vzniká, zejména pak na fyzikálně-chemických vlastnostech kapalného prostředí, které velmi ovlivňují jeho dobu života v řádech jednotek až desítek mikrosekund<sup>10</sup>. Některé procesy naopak vyžadují interakci singletového kyslíku s akceptorem v plynné fázi, kdy je možné s výhodou využít jeho mnohem delší doby života. K produkci  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi je obvykle používán radiofrekvenční nebo mikrovlnný elektrický výboj v plynech. Příkladem může být práce<sup>11</sup>, v níž byl plynem s obsahem  $O_2(^1\Delta_g)$  generovaným externě v RF výboji probubláván roztok derivátů anthracenu rozpuštěných v bromobenzenu a u všech tří zkoumaných derivátů anthracenu byla oxidačním účinkem  $O_2(^1\Delta_g)$  pozorována tvorba výlučně 9,10-endoperoxidů. V jiné práci<sup>12</sup> byl studován vliv plynného  $O_2(^1\Delta_g)$  z mikrovlnného výboje na *cis*-polybutadien ve formě filmu a byla detegována tvorba hydroperoxidů na povrchu tohoto filmu. Důkaz, že 'ene' a cykloadiční oxidační reakce probíhají vlivem singletového kyslíku, aniž vyžadují UV záření (tedy bez fotodynamického efektu) byl podán v práci<sup>13</sup>. V ní byly popsány výsledky reakcí *in-situ* chemicky generovaného  $O_2(^1\Delta_g)$  s 2,5-dimethylfuranem a deriváty anthracenu, při kterých docházelo ke konverzi na jejich odpovídající endoperoxidy. Dalším příkladem je studie oxidace zmrzlých vrstev anthracenu a naftalenu  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi, který byl generován ozářením vrstvy oxidu vanadičného  $V_2O_5$  v přítomnosti kyslíku v základním stavu<sup>14</sup>. Přitom byly pozorovány dva typy interakcí  $O_2(^1\Delta_g)$  s anthracenem, jednak pouhé zachycení singletového kyslíku za tvorby nestabilní sloučeniny a jednak úplná oxidace anthracenové vrstvy indikovaná uvolněním  $CO_2$ . Při experimentech s oxidací pod  $-80^\circ C$  zmrzlých vrstev naftalenu se ukázalo, že počáteční rychlost jeho oxidace za tvorby ftalanhydridu je úměrná druhé mocnině koncentrace  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi. V literatuře je možné nalézt řadu dalších reakcí organických substancí s účastí plynného  $O_2(^1\Delta_g)$ . Také v naší laboratoři byl v minulosti studován reakční mechanismus oxidace fullerenu C60 fotodynamicky a chemicky generovaným singletovým kyslíkem<sup>15,16</sup>. Kromě výše uvedených výbojů v plynech byla navržena a zkoušena řada dalších metod jako např. tepelný rozklad organických ozonidů, fotolýza ozónu a různé chemické reakce. Účinnost jednotlivých metod z hlediska výtěžku  $O_2(^1\Delta_g)$ , stejně tak jako vhodnost jejich použití pro konkrétní aplikace, je různá. Obecně však platí, že produkce singletového kyslíku při co nejvyšším, nejlépe atmosférickém, tlaku plynu je pro většinu aplikací výhodou.

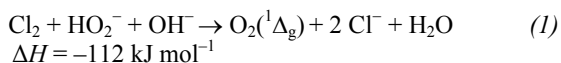
Dosud nejlepší a neúčinnější metoda pro generování  $O_2(^1\Delta_g)$  je založena na chemické reakci plynného chloru s roztokem alkalického peroxidu vodíku v tzv. chemických generátorech singletového kyslíku (SOG z angl. sin-

glet oxygen generator). Tyto generátory jsou používány v chemickém kyslík-jodovém laseru (COIL z angl. chemical oxygen-iodine laser), u kterého je  $O_2(^1\Delta_g)$  primárním zdrojem energie pro čerpání atomárního jódu na horní laserovou hladinu v téměř rezonančním srážkovém procesu. Atomární jod pak stimulovanou emisí přechází na svůj základní elektronový stav a dochází k laserovému záření v blízké IČ oblasti při vlnové délce 1,315  $\mu\text{m}$  (cit. 17).

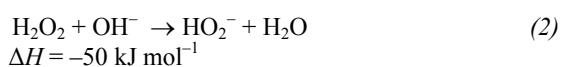
V souvislosti s dlouholetým výzkumem laserových systémů COIL a DOIL (z angl. discharge oxygen-iodine laser) byl zároveň prováděn výzkum a vývoj mnoha typů generátorů  $O_2(^1\Delta_g)$ , jejichž podrobný přehled lze nalézt v literatuře<sup>18,19</sup>. V naší laboratoři byly originálně navrženy, postaveny a experimentálně studovány chemické generátory  $O_2(^1\Delta_g)$  s kapalinovými tryskami (tzv. tryskový SOG) a sprejový SOG s odstředivou separací plynné a kapalně fáze, a výbojový hybridní radiofrekvenční/obloukový generátor. V posledních letech nastal celosvětově odklon od vývoje, výzkumu a aplikací laserových systémů COIL i DOIL směrem k diodově čerpaným, vláknovým a jiným typům pevnolátkových laserů. Generátory  $O_2(^1\Delta_g)$ , které jsou jako samostatná zařízení k dispozici, jsou v případě chemického generátoru jedinečným zdrojem plynného  $O_2(^1\Delta_g)$  ve vysokých koncentracích a v případě výbojového generátoru zdrojem singletového kyslíku bez dalších chemických příměsí. Tyto generátory tak nabízí možnost rozšířit prováděný výzkum reakcí plynného singletového kyslíku s různými látkami v kondenzované fázi nebo hledat jeho nové využití. Hlavním účelem tohoto článku je představit principy a základní parametry generátorů plynného singletového kyslíku, které byly vyvinuty v naší laboratoři. Příklady našich prvních aplikačních experimentů jsou uvedeny v závěru.

## 2. Chemická generace plynného singletového kyslíku

Chemické generátory singletového kyslíku prošly dlouholetým výzkumem, který byl zaměřen na získávání vysokých výtěžků  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi při co největších tlacích celkového plynu v generátoru. V systémech COIL byly používány nejprve nízkotlaké probublávací reaktory a reaktory se smáčenými stěnami, později byly vyvinuty vysokotlaké generátory tryskového, aerosolového a sprejového typu. Tato zařízení pracují na principu dvofázové reakce mezi plynným chlorem a perhydroxylovými anionty ze zásaditého roztoku peroxidu vodíku (BHP z angl. basic hydrogen peroxide)<sup>20</sup>



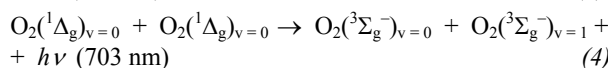
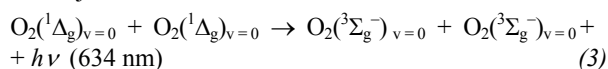
Přípravu BHP roztoku lze popsat silně exotermní reakcí:



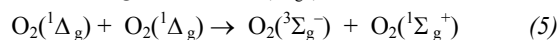
kteřá se v praxi provádí pomalým přidáváním 40–50%

roztoku KOH do 50–70% roztoku  $\text{H}_2\text{O}_2$  za intenzivního chlazení při teplotách mezi  $-20$  až  $-5$   $^\circ\text{C}$ .

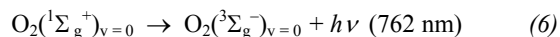
Aby byl získán co největší výtěžek  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi (tj. jeho poměr k celkovému kyslíku), musí reakce (1) probíhat v povrchové vrstvě kapaliny do hloubky několika  $\mu\text{m}$ , kde  $O_2(^1\Delta_g)$  vzniká se 100% účinností a může rychle difundovat z kapalně fáze do okolního plynu. Doba jeho života v BHP roztoku je pouze  $2 \cdot 10^{-6}$  s, takže již během své desorpce do plynné fáze je částečně deaktivován. Celý reakční proces je zpočátku řízen rychlostí přestupu molekul chloru přes fázové rozhraní a poté difuzí  $\text{HO}_2^-$  iontů z roztoku k fázovému rozhraní<sup>21</sup>. V plynné fázi dochází k další částečné deaktivaci  $O_2(^1\Delta_g)$  ve vzájemných srážkách mezi dvěma  $O_2(^1\Delta_g)$  molekulami, kdy vznikají buď dvě molekuly kyslíku v základním stavu, nebo jedna z nich je vibračně excitovaná<sup>22</sup>:



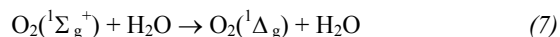
Při těchto reakcích se část energie  $O_2(^1\Delta_g)$  vyzařuje v podobě červeného záření, které je charakteristickým znakem vysoké koncentrace plynného  $O_2(^1\Delta_g)$ . Deaktivace probíhá také nezářivým mechanismem za vzniku vyššího excitovaného sigma stavu,  $O_2(^1\Sigma_g^+)$ :



Singletový sigma stav přechází zářivě na základní stav:

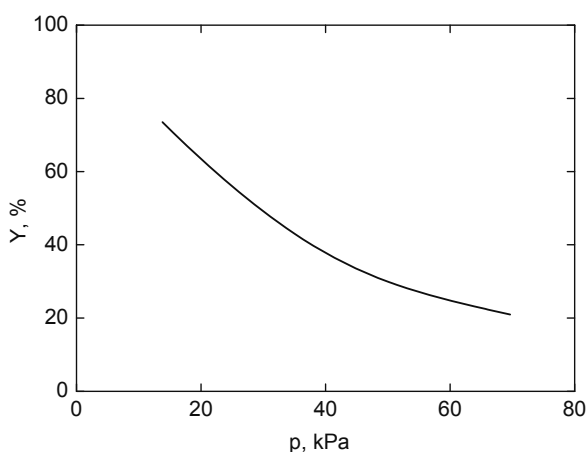


nebo jeho srážkami s přítomnými molekulami vody vzniká singletový delta stav:



I přes dlouhou bezsrážkovou radiační dobu života  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi je vzhledem k vysokým koncentracím  $O_2(^1\Delta_g)$ , které jsou dosahovány v chemických generátorech, potřeba s výše uvedenými ztrátovými procesy počítat při technologickém návrhu těchto generátorů a při následném transportu  $O_2(^1\Delta_g)$  k dalšímu využití. Velikost těchto ztrát roste se zvyšujícím se tlakem a dobou zdržení v reaktoru. Typická závislost výtěžku  $O_2(^1\Delta_g)$  stavu v celkovém kyslíku na pracovním tlaku generátoru je znázorněna na obr. 1. Výhodou chemických generátorů je široká možnost realizace dvofázové reakce a jejich neomezená škálovatelnost. Jejich nevýhodou je příměs zbytkového nezreagovaného chloru a vodní páry v plynu se singletovým kyslíkem na výstupu z generátoru.

Dosud vyvinuté chemické generátory lze rozdělit na dvě podskupiny, a to disperzní a hydrodynamické. Do první skupiny patří reaktory probublávací a aerosolové, do druhé tryskové a s rotujícím kapalným filmem. Probublávací generátor je omezen na nízké parciální tlaky kyslíku ( $< 0,33$  kPa), protože hydrostatický tlak kapaliny způsobuje příliš velké ztráty  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi (bublinách)<sup>23</sup>. Tento problém byl pouze částečně vyřešen průchodem

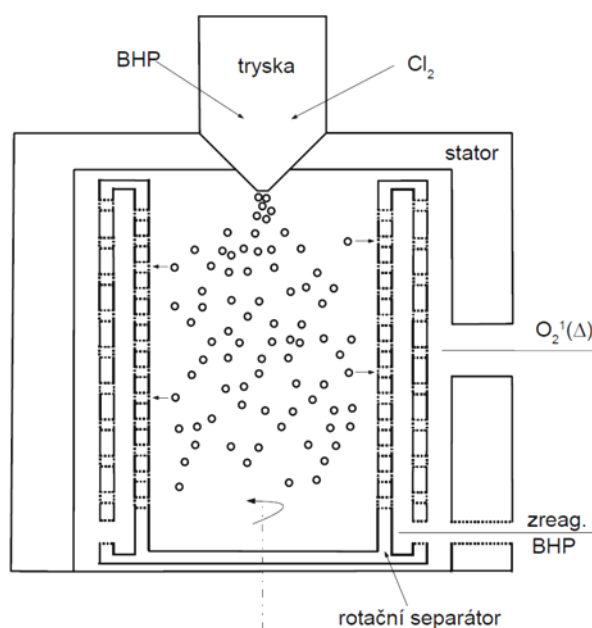


Obr. 1. Typická závislost výtěžku  $O_2(^1\Delta_g)$  v celkovém kyslíku na pracovním tlaku generátoru

bublinek tenkým filmem ulpívajícím na odstředivce<sup>24</sup>. Aerosolové generátory poskytují velké fázové rozhraní pro reakci (1), která tak může proběhnout velmi rychle. Také doba zdržení  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi je zde podstatně kratší, takže jeho ztráty v generátoru jsou mnohem menší a provoz generátoru je možný za vyššího tlaku. Nezbytným předpokladem je však řešení účinné a zejména rychlé separace kapiček reakčního roztoku z proudu plynu se singletovým kyslíkem. Vedle sprejového generátoru s odstředivou separací, který byl vyvinut v naší laboratoři (viz dále), byl neúspěšnějším zařízením tohoto typu tzv. twistový kapkový generátor<sup>25</sup>.

Sprejový generátor singletového kyslíku s odstředivou separací plynné a kapalné fáze byl originálně navržen v naší laboratoři<sup>26</sup>. Jeho zjednodušené schéma je na obr. 2 a podrobný popis lze nalézt v našich publikacích<sup>27,28</sup>. K atomizaci BHP na jemné kapičky ( $< 50 \mu\text{m}$ ) ve formě spreje pomocí chloru ve směsi s inertním plynem ( $N_2$ , He) se používá dvoufázová tryska. Tím je dosaženo rychlého turbulentního transportu  $Cl_2$  do BHP a díky velkému specifickému povrchu kapiček probíhá reakce (1) velkou rychlostí. Vzhledem k tomu, že doba zdržení plynu s generovaným  $O_2(^1\Delta_g)$  v reaktoru je velmi krátká (5 až 20 ms), je možné tento generátor provozovat bez významných ztrát  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynné fázi i při poměrně vysokém celkovém tlaku kolem 50 kPa. Vlastní reakční komora je ohraničena vnitřními stěnami rotačního separátoru, ve kterém dochází spolupůsobením setrvačné a odstředivé síly ke dvoustupňové separaci kapaliny od plynu s obsahem  $O_2(^1\Delta_g)$ .

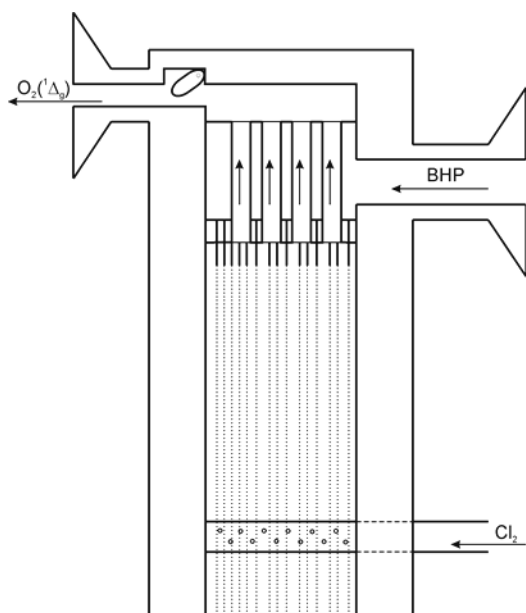
Použitím hélia jako ředicího a atomizačního plynu ve směsi s chlorem roste podíl  $O_2(^1\Delta_g)$  od 50 do 73 % při tlaku v reaktoru klesajícím od 60 do 30 kPa. Nahrazení hélia dusíkem na zařízení stejných rozměrů posouvá pracovní tlak k vyšším hodnotám a pro dosažení vyšších výtěžků  $O_2(^1\Delta_g)$  je třeba doředit plynou směs po separaci kapaliny ještě dodatečným dusíkem. Výtěžky  $O_2(^1\Delta_g)$  pak



Obr. 2. Sprejový generátor singletového kyslíku

rostou od 60 do 83 % při tlaku klesajícím od 60 do 40 kPa. Na výstupu z generátoru lze dosáhnout toku  $O_2(^1\Delta)$  až  $40 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Vedle možnosti provozovat tento sprejový generátor při poměrně vysokém celkovém tlaku plynu a zároveň s vysokým výtěžkem  $O_2(^1\Delta_g)$ , je velmi dobrou vlastností sprejového SOG vysoký stupeň zreagování BHP (až 50 %). To umožňuje jeho provoz bez nutnosti recirkulace roztoku BHP a jeho dochlazování, což ve srovnání s tryskovým typem generátoru vede ke konstrukčnímu zmenšení celého zařízení, včetně čerpacího a chladicího systému.

Ze dvou typů hydrodynamických generátorů, tryskového a s rotujícím kapalným filmem, má jednoznačně lepší parametry tzv. tryskový generátor (jet SOG)<sup>29</sup>. Tryskový generátor, který byl studován a je provozován v naší laboratoři<sup>30</sup> při výzkumu laserového systému COIL, je schematicky uveden na obr. 3. Roztok BHP je vstřikován přetlakem shora do reakční zóny generátoru perforovanou destičkou osazenou jehlami o vnitřním průměru 0,8 mm v podobě tenkých kapalinových paprsků. Chlor ve směsi s héliem je uváděn do spodní části reakční zóny, takže k reakci s BHP dochází v protiproudém režimu. Zreagovaná směs plynu s obsahem  $O_2(^1\Delta_g)$  je pak vakuovým čerpacím komplexem odčerpávána z reaktoru a proudí přes škrtecí klapku do diagnostické nebo interakční cely, a dále pak přes žebrový kondenzátor chlazeným kapalným dusíkem do vývěvy. Rychlá obnova čerstvého roztoku BHP ve styku s chlorem zajišťuje vysokou reakční konverzi (až 95 %) a omezený parciální tlak kyslíku (jednotky kPa) zajišťuje vysoký obsah  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynu na výstupu z generátoru v celkovém kyslíku ( $> 70 \%$ ). Díky velkému průtoku kapa-



Obr. 3. Tryskový generátor singletového kyslíku

liny dochází k účinnému chlazení exotermní reakce (1) a tím je dosahováno také nízkého obsahu vodní páry. Tryskový generátor pracuje s typickými průtoky 10–30 mmol s<sup>-1</sup> Cl<sub>2</sub>, ředění heliem je 1:2, celkový tlak v interakční cele lze nastavit v rozsahu cca 1–10 kPa. Maximální parciální tlak O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) je kolem 1 kPa, obsah O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) stavu v celkovém kyslíku (tj. výtěžek O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)) je 55–70 % a koncentrace zbytkového chloru 5–10 % z původně vstupujícího množství Cl<sub>2</sub>.

### 3. Generace plynného singletového kyslíku v elektrickém výboji

Výzkum generace plynného singletového kyslíku v různých typech elektrických výbojů v plynech s obsahem molekulárního kyslíku má dlouhou historii a v posledních desetiletích zahrnuje také práce motivované aplikacemi pro plazmatické materiálové technologie. Po objevu čerpacího mechanismu atomárního jódu singletovým delta kyslíkem se tento výzkum zaměřil také na jeho využití pro účely DOIL (cit.<sup>19</sup>).

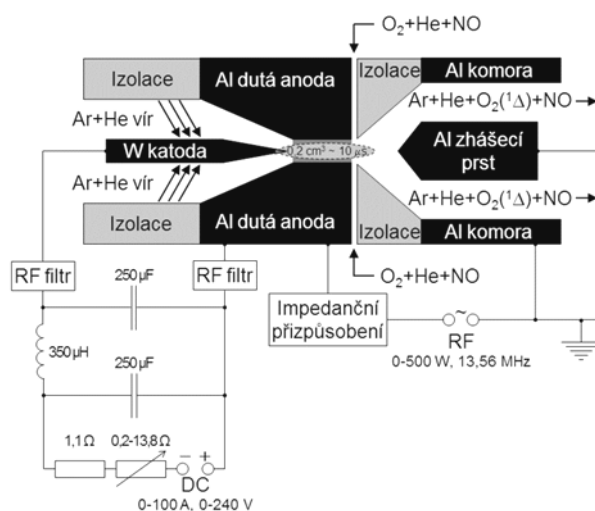
Dominantním mechanismem vzniku O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) u všech typů výbojů je srážka elektronu s molekulou kyslíku, avšak dochází i k dalším srážkovým nebo radiačním procesům, jejichž důležitost pro generaci O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) závisí na typu výboje. Existuje osm základních mechanismů tvorby O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)<sup>19</sup>: excitace elektronem, kaskádová depopulace z vyšších singletových stavů molekulárního kyslíku, přenos energie z metastabilních stavů atomů kyslíku, UV fotolýza ozónu, přenos energie z metastabilních stavů molekulárního dusíku, rekombinace kyslíkových atomů, při-

má excitace fotonem a přenos energie z vibračně excitovaného dusíku. Přímá fotonová excitace má velmi nízkou efektivitu, ale ostatní mechanismy tvorby jsou důležité. Uvažován byl i přenos energie z metastabilního stavu molekuly NO na kyslík<sup>31</sup>. Pro účinnou generaci singletového kyslíku je nezbytná co nejkratší doba zdržení plynu ve výbojové oblasti, zvláště za vyšších tlaků a účinná eliminace částic, které způsobují jeho zhasnutí ve srážkách, jako jsou atomy kyslíku, atomy dusíku a molekuly ozónu.

V souvislosti s vývojem kyslík-jódových laserů nastal intenzivní výzkum výbojových generátorů O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) (DSOG z ang. discharge oxygen generator) pro DOIL. První experimenty používaly DSOG s tekoucím mikrovlnným výbojem, ale výraznější zlepšení parametrů DSOG si vyžádalo další výzkum jiných typů výbojů a jejich konfigurací. V naší laboratoři byl zpočátku používán radiofrekvenční (RF) výboj probíhající v plazmatické trysce, s jejíž pomocí byly dosaženy výtěžky O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) > 30 %, avšak za velmi nízkého tlaku kolem 60 Pa (cit.<sup>32</sup>). Později byla tato tryska modifikována pomocí rychlého míchání proudu plazmatu s neutrálním (neionizovaným) plynem<sup>33</sup>.

Poslední typ výbojového generátoru singletového kyslíku, který byl po několika konstrukčních modifikacích originálně navržen a postaven v naší laboratoři je tzv. hybridní RF/DC plazmatron. Koncept tohoto generátoru O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) je založen na principu rychlého míchání proudu hybridního RF/DC plazmatu s proudem neutrálního plynu obsahujícím O<sub>2</sub>, přičemž dochází k přenosu energie z proudu hybridního Ar plazmatu na proud neutrálního O<sub>2</sub>. Přehled prací o DSOG lze najít v cit.<sup>19,34</sup>.

Konstrukce tohoto výbojového generátoru O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) je schematicky znázorněna na obr. 4. Argonové plazma vzniká pomocí RF/DC trysky, kterou proudí Ar ve směsi s heliem (Ar : He = ~10 : 5 mmol s<sup>-1</sup>). Tryska je z čistého hliníku s cylindrickým otvorem o průměru 5 mm a délce 10 mm. Proud neutrální směsi plynů O<sub>2</sub> + He + NO je in-



Obr. 4. Experimentální schéma DSOG

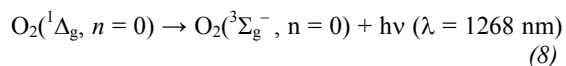
jektován radiálně štěrbinou v rovině konce trysky do proudu Ar plazmatu. Oxid dusnatý je přidáván do směsi kyslíku s heliem jako tzv. titrační plyn pro redukcí atomů kyslíku, které hrají negativní roli v celkové kinetice kyslíkového plazmatu, neboť silně zhášejí  $O_2(^1\Delta_g)$ . RF výboj slouží k zapálení a udržení DC obloukového výboje. Elektrodově vázaný RF výboj je aplikován na proud obloukového plazmatu a dodává další energii přednostně elektronům. To má důležitý význam v případě elektronegativního molekulárního kyslíku, neboť se tím redukuje záhyt elektronů těmito molekulami při malých hodnotách tzv. redukováného elektrického pole  $E/N \sim 10^{-16}$  V cm<sup>2</sup> (horní limit nesamostatných  $O_2$  výbojů). Ionty a neutrální částice jsou při tomto uspořádání ochlazovány studeným proudem neutrálního  $O_2$  a vzniká nerovnovážné plazma. Viditelná délka proudu plazmatu od výstupu z trysky je přibližně 5 mm. Detailnější popis tohoto generátoru lze nalézt v našich publikacích<sup>35,36</sup>.

Hlavními fyzikálními charakteristikami hybridního plazmatu jsou ampér-voltové (A-V) charakteristiky DC části zařízení a bilance entalpií na všech kovových částech aparatury<sup>37</sup>. Tyto charakteristiky byly na našem plazmatronu proměřeny a vyhodnoceny. Hybridní obloukový výboj má průběh A-V charakteristik odlišný od klasických DC obloukových výbojů, což je způsobeno hlavně vyšším spádem napětí na plazmatické anodě. Pomocí uvedeného plazmatronu byl dosud generován  $O_2(^1\Delta_g)$  s výtěžkem ~ 5 % při těchto experimentálních podmínkách: tlak před tryskou 22 kPa, za tryskou 1,4 kPa, molární průtok Ar + He do trysky 9,84 + 5 mmol s<sup>-1</sup>, průtok směsi  $O_2 + He + NO = 1,5 + 2,44 + 0,22$  mmol s<sup>-1</sup>, RF výkon 495 W a poměr DC napětí/proud 120 V/1 A. Teplota plynu ve výbojové komoře byla 90 °C a na výstupu z aparatury 35 °C. Všechny kovové části zařízení plazmatronu jsou chlazené tekoucí vodou.

#### 4. Detekce singletového kyslíku v plynném médiu

Experimentální techniky, které se používají k detekci  $O_2(^1\Delta_g)$  v plynném médiu jsou stručně shrnuty v této části s důrazem na jejich přednosti a nevýhody. Metody používané pro detekci  $O_2(^1\Delta_g)$  a dalších plynných částic v kyslík-jodových laserech byly detailně popsány v přehledovém článku Davise<sup>38</sup>.

Fundamentální emise  $O_2(^1\Delta_g)$  na základní stav v blízké infračervené oblasti na vlnové délce 1268 nm

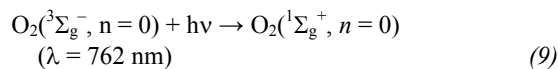


je standardní, nejčastěji používanou technikou pro určování koncentrace singletového kyslíku<sup>39</sup>. Koncentrace  $O_2(^1\Delta_g)$  jsou vyhodnocovány buď z absolutního měření intenzity této emise, nebo z relativních intenzit kalibrovaných např. pomocí EPR techniky. V prvním případě je nutná znalost přesné hodnoty Einsteinova koeficientu spontánní emise  $O_2(^1\Delta_g)$  pro přechod (8). K jeho stanovení přispěla také

naše experimentální práce<sup>40</sup>, kterou byla potvrzena hodnota této veličiny  $2,24 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>, odpovídající zářivé době života  $O_2(^1\Delta_g) \sim 74$  min. K měření emise (8) jsou využívány citlivé detektory jako např. Ge diody. Ke stanovení koncentrace emitujících stavů je třeba znát nejen dobu života těchto částic, ale též správně určit aktivní objem, ze kterého dopadá záření na detektor. I když je tato metoda velmi citlivá, tak chyba stanovení může dosahovat až  $\pm 40$  % (cit.<sup>38</sup>). K pokročilejšímu měření fundamentální emise je možné použít spektrálního analyzátoru, kterým se zaznamenává její závislost na vlnové délce. To je možné s výhodou použít zejména pro výbojové generátory singletového kyslíku, kde zbytkové tepelné kontinuum může ovlivňovat signál snímáný Ge diodou<sup>31</sup>. V případě přítomnosti NO vzniká chemiluminiscence též v reakcích s O a O<sub>3</sub>, kterou je tak možno odlišit od vlastního signálu  $O_2(^1\Delta_g)$ .

Nejspolehlivější a nejpřesnější spektroskopickou metodou pro stanovení koncentrace  $O_2(^1\Delta_g)$  je elektronová paramagnetická rezonance (EPR)<sup>41</sup>. Tato technika není vhodná pro rutinní měření jednak kvůli vysoké ceně přístroje a jednak kvůli poměrně složitému experimentálnímu uspořádání<sup>42</sup>. Z fyzikálního hlediska je nevýhodou EPR omezené rozšíření spektrální čáry na maximální tlak 133 Pa (cit.<sup>42,43</sup>). Metodu však lze využít pro kalibraci optických cel, které slouží k experimentálně jednoduššímu měření fundamentální emise. Tak tomu bylo i u našeho COIL systému.

Pro aplikace v chemických kyslík-jodových laserech byla též popsána metoda měření plynného  $O_2(^1\Delta_g)$ , využívající absorpci v blízkosti přechodu<sup>44</sup>:



Koncentrace singletového kyslíku je pak dopočítána z takto změřené koncentrace základního stavu  $O_2$  a koncentrace zbytkového chloru. Absorpční spektroskopie ve vakuové UV oblasti je další přesnou metodou s podobnými omezeními, jako má EPR. Absorpční měření v UV oblasti při vlnových délkách 144,095 a 148,66 nm, které odpovídají čarám H<sub>2</sub> lampy, bylo popsáno v literatuře<sup>42</sup>. Při této metodě je však třeba vzít v úvahu absorpci způsobenou neexcitovanými molekulami kyslíku. Izotermní kalorimetrie<sup>45</sup> je experimentálně jednoduchá metoda, která ale může vést k nejistým výsledkům v důsledku různé katalytické účinnosti detektoru. Ramanova spektroskopie byla navržena<sup>46</sup> jako pokročilá technika pro přímé monitorování výtěžků  $O_2(^1\Delta_g)$  v generátorech pro COIL. Umožňuje současné měření koncentrace  $O_2(^1\Delta_g)$  a  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  v daném čase a objemu. Relativní koncentrace  $O_2(^1\Delta_g)$  a  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  může být vyhodnocena přímo z jednoho spektra na optickém poli CCD detektoru. Známa hodnota podílu Ramanova účinného průřezu těchto stavů ( $\alpha = \Delta/\Sigma = 0,45$ )<sup>47</sup> pak umožňuje výpočet výtěžku  $O_2(^1\Delta_g)$  v reálném čase bez dalších pomocných měření. Ramanovské vibrační frekvence pro  $O_2(^1\Delta_g)$  a  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  stavy jsou 1509 a 1580 cm<sup>-1</sup>. Přidání známého množství N<sub>2</sub> před měřicím

místem umožňuje snadnou kalibraci metody v reálném čase. Pro  $O_2$  a  $N_2$  je toto měření v podstatě teplotně nezávislé až do  $T < 1000$  K (cit.<sup>39</sup>). Aplikace spontánní Ramanovy spektroskopie pro současné monitorování parametrů výtěžku  $O_2(^1\Delta_g)$  a stupně zreagování chloru v plynu na výstupu z tryskového SOG byla detailně popsána v práci<sup>48</sup>. Tato metoda umožňuje také měření koncentrace  $H_2O$  v plynu na výstupu z chemického SOG (cit.<sup>46</sup>).

## 5. Závěr

Byly popsány generátory singletového kyslíku v plyné fázi, které byly originálně navrženy, postaveny a experimentálně studovány v naší laboratoři v rámci výzkumu chemického a výbojového kyslík-jodového laseru. Tyto generátory mohou sloužit také jako dobrý zdroj singletového kyslíku i pro jeho jiné využití. V současné době jsou v naší laboratoři prováděny první interakční experimenty s využitím výše popsaného hybridního RF/DC plazmatronu. Konkrétně se jedná o studium vlivu plynného  $O_2(^1\Delta_g)$  na rakovinné buňky myši kůže (primární melanom)<sup>36,37</sup> za účelem porovnání s fotodynamickou terapií, kdy  $O_2(^1\Delta_g)$  vzniká přímo *in situ* v tkáni pomocí vhodné fotosenzibilní reakce. Jsou rozpracovány další interakční experimenty singletového kyslíku s polymerními membránami s cílem ovlivnit jejich propustnost a také byly exponovány vzorky silybinu s cílem dosáhnout jeho specifické oxidace, jejíž produkty by mohly nalézt uplatnění ve farmakologii.

*Práce na vývoji generátorů probíhaly ve spolupráci a s finanční podporou US Air Force Research Laboratory při Kirtland AFB, USA (tryskový, sprejový generátor) a Laser Science and Technology Centre, Delhi, Indie (sprejový generátor). Práce na výbojovém generátoru byla řešena v rámci projektu GA ČR P102/12/0723.*

## LITERATURA

1. Kearns D. R.: Chem. Rev. 71, 395 (1971).
2. Schweitzer C., Schmidt R.: Chem. Rev. 103, 1685 (2003).
3. Frimer A. A.: *Singlet Oxygen*. CRC Press, Boca Raton FL 1985.
4. Wasserman H. H.: *Singlet oxygen*. Academic Press, New York 1979.
5. Ranby B., Rabek J. F. (Eds.): *Singlet oxygen – reactions with organic compounds and polymers*. Wiley-Interscience, New York, 1978.
6. Foote C. S., Valentine J. S., Greenberg A., Liebman J. F.: *Active oxygen in chemistry*. Blackie Academic & Professional, London, New York 1995.
7. Lang K., Mossinger J., Wagnerová D. M.: Chem. Listy 100, 169 (2006).
8. Lang K., Mossinger J., Wagnerová D. M.: Chem. Listy 99, 211 (2005).
9. DeRosa M. C., Crutchley R. J.: Coord. Chem. Rev. 233-234, 351 (2002).
10. Wilkinson F., Helman W. P., Ross A. B.: J. Phys. Chem. Ref. Data 24, 663 (1995).
11. Corey E. J., Taylor W. C.: J. Am. Chem. Soc. 86, 3881 (1964).
12. Kaplan M. L., Kelleher P. G.: Science 169, 1206 (1970).
13. McKeown E., Waters W. A.: J. Chem. Soc. B Phys. Org. 1966, 1040.
14. Zavyalov S. A., Myasnikov I. A., Zavyalova L. M.: Kinet. Catal. 29, 1081 (1988).
15. Juha L., Hamplová V., Kodymová J., Špalek O.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 21, 2437 (1994).
16. Juha L., Fárníková M., Hamplová V., Kodymová J., Müllerová A., Krása J., Láška L., Špalek O., Kubát P., Stibor L., Koudoumas E., Couris S.: Fuller. Sci. Technol. 8, 289 (2000).
17. McDermott W. E., Pchelkin N. R., Benard D. J., Bousek R. R.: Appl. Phys. Lett. 32, 469 (1978).
18. Hewett K. B.: Proc. SPIE 7131, 71310I (2008).
19. Ionin A. A., Kochetov I. V., Napartovich A. P., Yuryshv N. N.: J. Phys. Appl. Phys. 40, R25 (2007).
20. Richardson R. J.: J. Appl. Phys. 53, 3272 (1982).
21. Jirásek V., Hrubý J., Špalek O., Čenský M., Kodymová J.: Appl. Phys. B 100, 779 (2010).
22. Antonov I. O., Azyazov V. N., Ufimtsev N. I.: J. Chem. Phys. 119, 10638 (2003).
23. Špalek O., Kodymová J., Hiršl A.: J. Appl. Phys. 62, 2208 (1987).
24. Nikolaev V. D., Svistun M. I., Zagidullin M. V., Hager G. D.: Appl. Phys. Lett. 86, 231102 (2005).
25. Adamenkov A. A., Vyskubenko B. A., Il'in S. P., Krukovskii I. M.: Quantum Electron. 32, 490 (2002).
26. Hrubý J., Špalek O., Kodymová J., Jirásek V., Čenský M.: CZ Patent 301 755 (2010).
27. Špalek O., Hrubý J., Čenský M., Jirásek V., Kodymová J.: Appl. Phys. B 100, 793 (2010).
28. Jirásek V., Čenský M., Špalek O., Kodymová J.: Chem. Eng. Technol. 36, 1755 (2013).
29. Azyazov V. N., Zagidullin M. V., Nikolaev V. D., Svistun M. I., Khvatov N. A.: Quantum Electron. 24, 120 (1994).
30. Kodymová J., Špalek O.: Jpn. J. Appl. Phys. 37, 117 (1998).
31. Schmiedberger J., Takahashi S., Fujii H.: Proc. SPIE 3092, 694 (1996).
32. Schmiedberger J., Fujii H.: Appl. Phys. Lett. 78, 2649 (2001).
33. Schmiedberger J., Kihara Y., Okamura M., Yoshitani E., Fujii H.: Proc. SPIE 5120, 471 (2002).
34. Heaven M. C.: Laser Photonics Rev. 4, 671 (2010).
35. Schmiedberger J., Jirásek V., Kodymová J., Rohlena K.: Eur. Phys. J. D 54, 239 (2009).
36. Schmiedberger J., Gregor J., Čenský M., Jirásek V., Rohlena K., Vodičková A.: Proc. 20th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications 1, 127 (2014). Orléans, France 6.–11. 7. 2014,
37. Schmiedberger J., Gregor J., Jirásek V., Čenský M., Rohlena K., Vodičková A.: ISPC 21 – 21nd Internati-

- onal Symposium on Plasma Chemistry, Cairns, Australia, 4.–9 8. 2013*, Proc. ISPC 21 450 (2013), <http://www.ispc-conference.org/ispcproc/ispc21/ID450.pdf>
38. Davis S. J.: Proc. SPIE 4631, 60 (2002).
  39. Arnold S. J., Finlayson N., Ogryzlo E. A.: J. Chem. Phys. 44, 2529 (1966).
  40. Špalek O., Kodymová J., Stopka P., Micek I.: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32, 1885 (1999).
  41. Cook T. J., Miller T.: Chem. Phys. Lett. 25, 396 (1974).
  42. Coxon J. A., Roychowdhury U. K.: Appl. Spectrosc. 40, 203 (1986).
  43. McDermott W. E.: Proc. SPIE 3931, 131 (2000).
  44. Davis S. J., Allen M. G., Kessler W. J., McManus, K. R., Miller M. F., Mulhall P. A.: Proc SPIE 2702, 195 (1996).
  45. Ikonnikov V. K., Sirotn S. A., Kharchenko S. S., Lacour B., Puech V.: Proc. SPIE 6346, 63462I (2006).
  46. Gylys V. T., Rubin L. F.: Appl. Opt. 37, 1026 (1998).
  47. Rubin L. F., Gylys V. T.: Opt. Lett. 22, 1347 (1997).
  48. Zhao W., Duo L., Sang F., Chen F.: Appl. Opt. 42, 3524 (2003).

**M. Čenský, V. Jirásek, J. Schmiedberger, and J. Kodymová** (*Institute of Physics AS CR, Prague*):  
**Generation of Gaseous Singlet Oxygen for Interaction Experiments**

Singlet delta state of molecular oxygen,  $O_2(^1\Delta_g)$ , is the first electronically excited state, which attracts a considerable interest in diverse scientific fields such as photochemistry, organic chemistry, atmospheric environmental chemistry, biology, medicine and laser physics. In laser physics, singlet oxygen is associated with the pumping mechanism of chemical and discharge oxygen-iodine lasers. Several generators of singlet oxygen (SOG) in gas phase were originally designed, developed and experimentally studied in our laboratory in connection with long-term research of these lasers. Their basic principles and operation are described. Namely the chemical generators with liquid jets, that is, the so called jet SOG and the spray SOG with a centrifugal separation of gas-liquid phases, as well as the hybrid radiofrequency/arc discharge generator, were studied. Possibilities of the use of singlet oxygen for interaction experiments are discussed. An overview of the basic methods for detection of singlet delta oxygen in gas phase is presented.