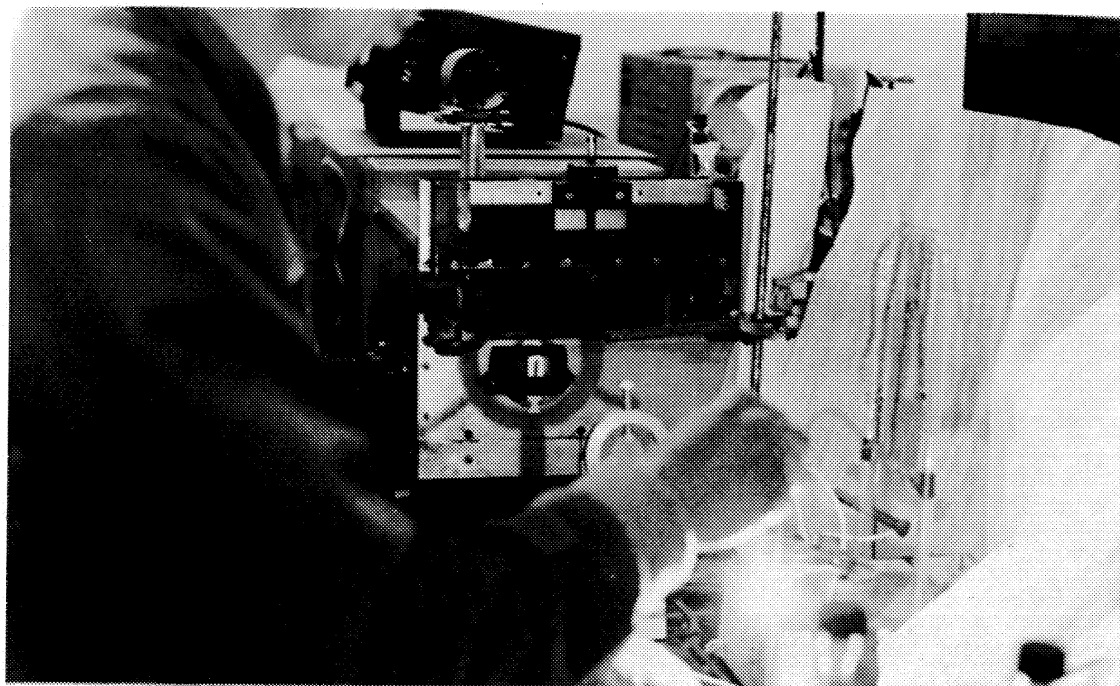


以間隙放電法製備OH基及其吸收光譜之攝製與分析

高中教師組化學第二名

臺灣省彰化女子高級中學

作者：施全泰



一、研究動機：

像 OH 自由基這種短生命的物質可藉光譜分析來證明它的存在，以及獲知許多有關的重要數據，如火焰溫度，反應溫度……等，但拍攝這種短生命物種的光譜與一般穩定物有別：

(一)必需要快速且大量地生成這些不穩定粒子。

(二)必需在其化學蛻變 (Decay) 前，即於其生命期更短的時間內拍攝光譜。

自 1928 年 Bonhoeffer 和 Reichardt 在高達 1600°C 左右首次由水蒸氣的熱分解 (Thermal Decomposition) 觀測到 OH 基的吸收光譜 [1] 後，其他有關 OH 基的製備法亦相繼出現，諸如放電法 [2] (Electric Discharge)，白熾光照射法 [3]

(Afterglow)，光解法 [4 ~ 7] (Photolysis)及化學法等。

最近發展的雷射裝置比其上述這些方法的功率更大，理論上應更易大量製取自由基，而且如另以一同步的閃光放電為背景連續光源，因其放電時限比上述方法 (約 10^{-6} sec) 更短，所拍攝之吸收光譜應更理想。

本實驗即採用間隙放電 (Spark Discharge) 式氮雷射裝置來分解水蒸氣，製備 OH 基，並攝取 $3060 \text{ \AA} \sim 3160 \text{ \AA}$ ($0 \rightarrow 0$ 帶) 吸收光譜加以分析，以探究其結果。

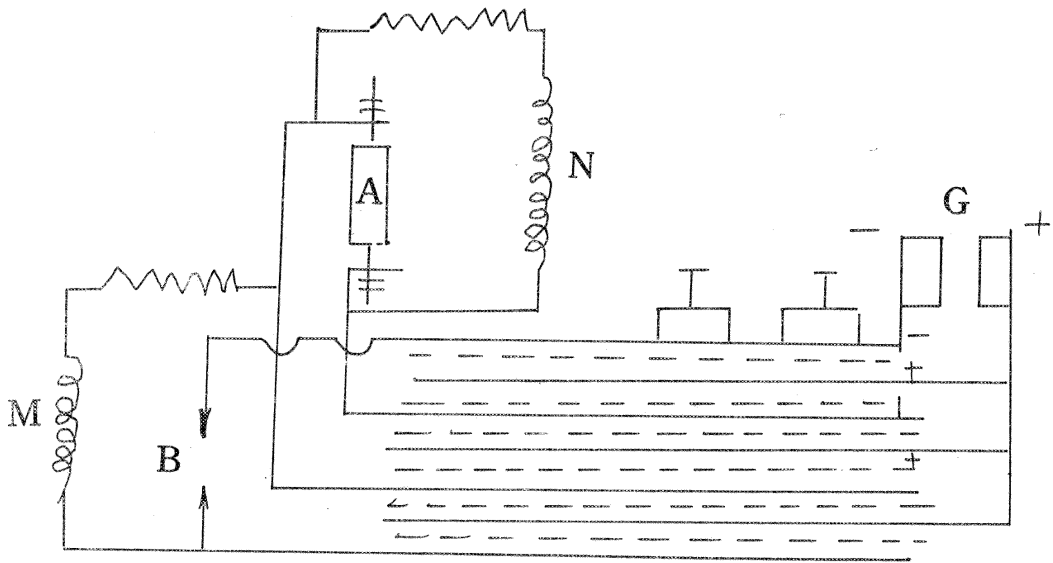
二、研究目的：

證實氮雷射裝置為製取 OH 基這種短生命物質的有效工具，並了解所生成 OH 基在 $0 \rightarrow 0$ 轉動態間之分佈情形。

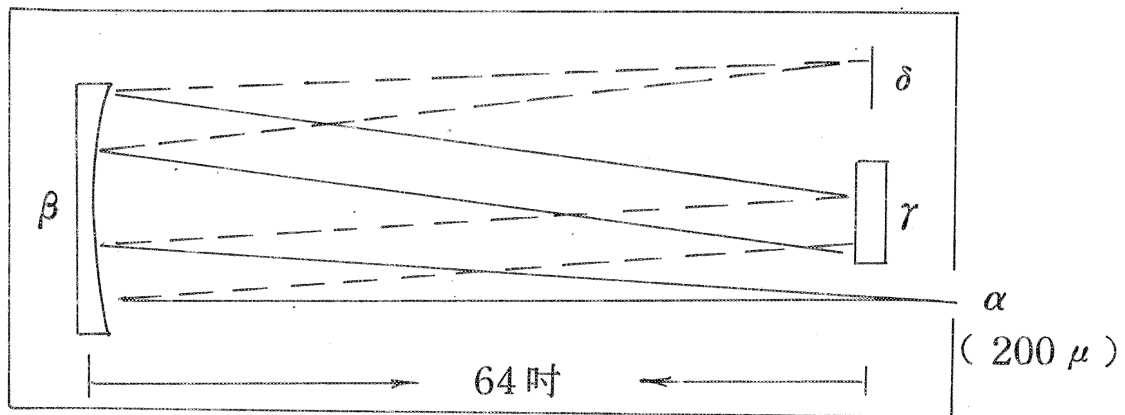
三、研究設備器材

氮雷射裝置 (圖 II) [8]，光密儀 [9] He - Ne 雷射管，氮氣、水蒸氣、放大鏡 (12 倍，測至 0.1 mm)，攝譜儀 (圖 III) [10]。

(一) N_2 雷射裝置：A 雷射腔，長 45 公分，寬 0.5 公分，Q, Q'：金屬銅片，作為間隙放電電極，E (左右各一) 壓克力板，W, W' 石英玻璃，在 $2800 \text{ \AA} \sim 3400 \text{ \AA}$ 不吸收，B 另一間隙放電，作為背景連續光源，與 A 同時放電。C 通口接抽氣馬達。D 活栓，為水蒸氣入口，另端可接壓力計，測量雷射腔內氣壓。G 火花放電間隙 (Spark Gap) 經由 F 通口充氮氣至 2.5 大氣壓，H 整流器，充電電阻約 $2 M\Omega$ 。I 變壓器，可將 110 伏特轉變為 20 KV 高電壓，J 交流電源。M 線圈與電阻，介於 A, B 間，N 線圈與電阻，介於雷射腔 A 兩極，P 鋁製電容板，長寬各 45 公分，T 鐵塊，用來壓平電容板，使其密合，以增加電容。



(二)電容板結構：鋁片（實線）間，各以數張半透明達克隆紙（Mylar film 虛線）隔絕，所有符號意義同前。G先放電，繼之A，B同時放電，前後相差約 10^{-8} 秒，鐵塊T用來壓平鋁板，使各層密合，以增加電容。

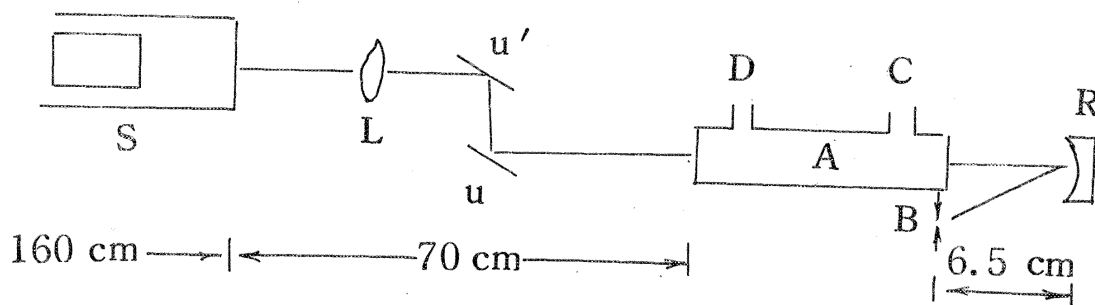


(三)攝譜儀S構造：當光經狹縫 α 射至凹面鏡 β ，反射後為平行光，至光柵（60000刻線/2吋）再度反射回 β ， β 將平行光滙聚於底片 δ 處。

四、研究過程與方法

(一)實驗過程：

1 打開電源，觀察雷射光行徑：



OH 的生成與光譜攝製操作圖

參考圖 III，當雷射腔 A 與間隙放電 B（作為背景光源）同時放電後，B 的放射光經凹面鏡 R（焦距 6.5 cm）反射，穿過雷射腔 A，達於面鏡 U，U'，再經凸透鏡 L，將光滙聚於攝譜儀 S 上的狹縫（200 微米），光的行徑相當遠，（雷射腔 A 與攝譜儀間的距離約為 70 公分，攝譜儀本身長為 160 公分）。

2. 調整鏡位，使光滙聚在攝譜儀狹縫上。

因 R 反射入雷射腔 A 的光線需平行，故需以 He-Ne 雷射光束來調整反射鏡 R 的位置，（He-Ne 雷射管置於 U 處，對雷射腔 A 放出一束雷射光，此雷射光如經 A 達 R，再滙聚至 B 之放電處，即可使 B 之閃光落在 R 的焦點上，再調整 U，U' 及 L 的位置，使雷射光，背景光最後都滙聚在狹縫上，此手續相當費時，約需 1~2 小時。

3. 開始拍攝 OH 吸收光譜：

俟光的行徑完全正確後，調整直流電壓至 15 KV 充 N₂ 氣，使每秒放電約 1 次，抽氣幾至真空（< 1 torr）然後打開活栓 D，使室溫下水蒸氣進入雷射腔，並達飽和，由另端接上氣壓計，記下水蒸氣壓，調整攝譜儀之波長在 3000 Å ~ 3500 Å，再拉開攝譜儀上遮板，讓底片曝光 3 小時。

4. 拍攝參考光譜：

將底片向上提升約 0.5 公分，然後在透鏡 L 前端以弧燈兩極接上兩根鐵釘，當兩根鐵釘接觸時，即放光，經 L 滙聚於狹縫上，讓底片曝光約半分鐘即能拍取 Fe 的放射光譜，做為

標定譜線頻率用。

5. 沖洗底片。

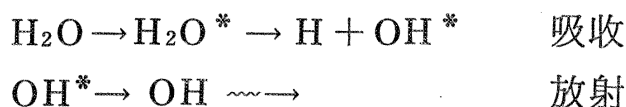
6. 讀出底片上光譜強度：

將底片置於光密儀 (Photodensitometer) 的滑板上，讀出 3060 ~ 3200 Å 各轉動態光譜線之強度。

(二) 分析數據的根據與方法：

1. 水蒸氣的分解：

水蒸氣經由間隙放電後，分解成 H 及 OH [11]：



2. $\text{OH} \times 2\pi \rightarrow \text{A}^2 \Sigma^+$ 轉動態能階 [12] 及能階 (表 I) [13]。

3. 光譜線的強度：

(1) 放射線強度 I 可以下式表之：

$$I(\nu' \nu'' J' J'') = N(\nu' J') A(\nu' \nu'' J' J'') hc \nu \dots (1)$$

其中 $N(\nu' J') = N_0 \exp(-E_{\nu' J'} / KT)$ ，是高能階的粒子數， $A(\nu' \nu'' J' J'')$ 是愛因斯坦所導出有關自發放射 (Spontaneous emission) 之轉移概率。

$$A(\nu' \nu'' J' J'') = (64\pi^4 / 3h) \nu^3(\nu' \nu'' J' J'') P \dots (2)$$

而 P 為轉移概率，可以下式表示：

$$P = |R_{\nu' \nu'' J' J''}|^2 = S(J' J'') \left| \int \phi'(\nu' J') \text{Re}(r) \phi''(\nu'' J'') dr \right|^2 \dots (3)$$

$S(J' J'')$ 純為轉動態之轉移概率，如將轉移矩 (Transition Moment) $\text{Re}(r)$ 固定，則振動態轉移概率可簡化為：

$$|R(\text{vib})|^2 = \left| \int \phi'(\nu' J') \phi''(\nu'' J'') dr \right|^2 \dots (4)$$

此即 Franck - Condon 因素。

(2) 吸收線強度：

因 $A(\nu' \nu'' J' J'')$ 項中之 P (轉移概率) 值，適用於放射及吸收光譜，則參考 (1) 式，吸收線強度 I 可以下式表示：

$$I = F \cdot N \cdot P \cdot \nu \dots\dots\dots(5)$$

其中 F 為常數（包括儀器因數在內），N 表示低能階的粒子數，P 意義同前， ν 為吸收線頻率（ cm^{-1} ），因本實驗探討的是轉動態吸收線，故 P 表轉動態之轉移概率， $P\nu$ 值詳見表 II [14]。

(3) 吸收線相對強度，可以下式表示：

$$\frac{I_i}{I_o} = \frac{P_i \nu_i}{P_o \nu_c} \cdot \frac{N_i}{N_o}$$

$$= \frac{P_i \nu_i}{P_o \nu_c} \exp(-\Delta E/kT) \dots\dots\dots(6)$$

因使用同一儀器，F 項抵消。(6)式中之 ΔE 表示兩轉動態間之能量差，T 表示相當於熱平衡時轉動溫度。

4. 轉動態溫度分析：

(6)式中， $P\nu$ 值可由表 II 查知，E 值由表 I 查知，如以 $R_1(1)$ 譜線為標準（取其強度為 1）則其他各譜線相對於 $R_1(1)$ 之強度隨溫度 T 而變，即：同吸收線在不同溫度下之相對強度不同。今以吸收頻率（或波長）為橫座標，相對強度為縱座標畫圖，可製出一系列不同溫度下之標準計算光譜，與實驗所得光譜比照，即可求出實驗所得光譜之轉動態溫度。

五、實驗結果

(一) OH 吸收光譜照片：（0 → 0 帶， $3060 \text{ \AA} \sim 3160 \text{ \AA}$ ）。

拍攝條件：水蒸氣壓 24 mm Hg，電壓：15 KV，充電電阻： $2 \text{ M}\Omega$ ，電容 $0.5 \mu\text{F}$ ，相當於 56 焦耳，雷射管放電時限： 5.0×10^{-8} 秒，輸出功率約 10^5 瓦，間隙放電 B 的時限為 1 微秒（ μsec ），比預期的大。

放電頻率每秒一次，曝光時間 3 小時。

(二) 經光密儀讀出之 OH 吸收光譜線強度（ $3060 \text{ \AA} \sim 3160 \text{ \AA}$ ）及參考用 Fe 放射光譜線強度。

(三) $T = 3000\text{ K}$ 各吸收線相對強度之計算值 (相對於 $R_1(1)$) 及其標準計算吸收光譜 (詳見表 IV) [15]。

六、討論

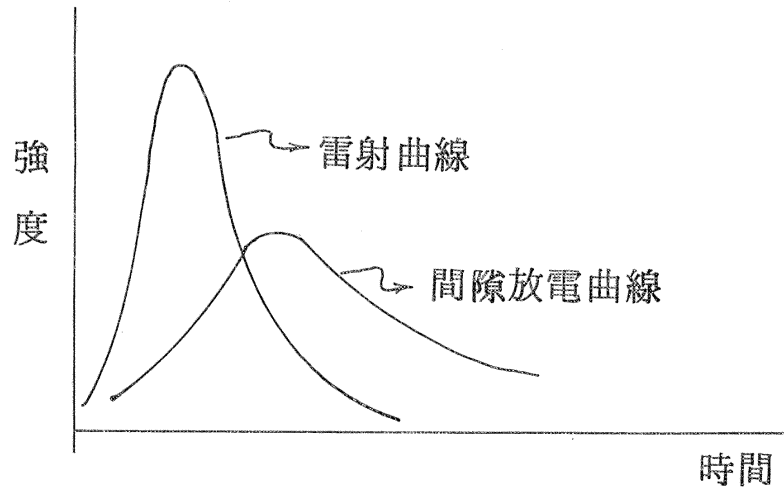
(一) 由參考資料知，不同方法所製備之 OH 基，其生成濃度不同，且其吸收譜線間之相對強度也不一樣，(即 T 不同)。本實驗由光密儀所讀出之光譜與 $T = 3000^\circ\text{K}$ 之計算光譜比較如表 IV 十分吻合，故其轉動態溫度 $T = 3000^\circ\text{K}$ 。

表 IV：吸收光線波長之實驗數據與理論數據之比較

實驗數據 (Å)	理論數據 (Å)
3064.2	3064.2
3068	3067.8
3072.8	3072.3
3074.4	3074.4
3078.7	3078.3
3082.2	3081.5
3083.7	3083.2
3085.7	3085.2
3090	3090
3092.7	3092.5
3096	3095.3
3100	3099.4

(二) $T = 3000^\circ\text{K}$ 時，表 III 第三行所載之分佈率，表示在間隙放電後 $1\ \mu\text{ sec}$ ，生成之 OH 在各轉動態間之平均分佈率，理論上，在 $1\ \mu\text{ sec}$ 內，應有部份 OH 基產生了轉動態蛻變，降至低能階，故可推知，在 OH 剛生成時，轉動態之分佈率應更大，即屬更高溫度。

(三)一般 N_2 雷射時限約 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 秒，但間隙放電時限約 10^{-6} sec，故以同步間隙放電作為背景光源，拍攝到之 OH 濃度並非所生成的最大值，影響其吸收光譜強度。



故縮短背景光源之閃光時限，可測知生命期更短的物质，而且可利用不同之閃光時限所測得強度；（如在 10^{-6} sec, 5×10^{-7} sec, 10^{-7} sec 測定之結果），作為動力分析用。一般縮短閃光時限可藉 1. 降低電容量。2. 增加電壓，同時減少電容量。3. 減少電阻，如增大管口，縮短管長等。

(四)如振動態溫度亦為 $3000^\circ K$

理論上， $1 \rightarrow 1$ 吸收帶對 $0 \rightarrow 0$ 吸收帶之相對強度約為：

$$\begin{aligned} \frac{I_{1 \rightarrow 1}}{I_{0 \rightarrow 0}} &= \frac{A_{1 \rightarrow 1}}{A_{0 \rightarrow 0}} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} && (A = P_{\nu} \text{ 振動態轉動概率}) \\ &= \frac{100}{1000} \cdot e^{-\frac{3568.31}{0.6952 \times 3000}} \\ &= 0.1264 \end{aligned}$$

其中 $\Delta E = E_{\nu=1}^{(2\pi)} - E_{\nu=0}^{(2\pi)}$

$$A_{1 \rightarrow 1} = 700, A_{0 \rightarrow 0} = 1000 \quad [16]$$

事實上，大略估計，知振動態溫度應低於 $3000^\circ K$ ，表示高振動態之化學蛻變，降至低能階的速率轉動態者快。

(五)間隙放電器內所充氮氣壓，會影響放電電壓和放電頻率，氮壓

愈大，通常放電電壓愈大，頻率愈小。（因電流固定）

(六)水蒸氣壓的改變影響 OH之生成濃度，通常水蒸氣壓愈大，濃度愈大，但亦有一定之限度，太大的話，產生之 OH*容易被其他分子碰撞消滅（Quenching），反而使 OH濃度減少，最合適的水蒸氣壓亦隨不同實驗條件而變，因時間關係，本實驗未能對此加以探討。

(七)因攝譜儀離析力低，譜線相當寬，（利用放大鏡從照片上測知 $1.80 \text{ \AA} / \text{mm}$ ，譜線寬度為 1.5 \AA ），故譜線間互相重疊，爲了精確起見，只好利用疊加原理，畫出一系列標準光譜，利用比較光譜法，求出實驗光譜之轉動態溫度。假如能利用高離析能攝譜儀，使每條譜線分離，則可直接由光譜上求出兩譜線之相對強度（吸收峯下面積比），代入(6)式求出轉動態溫度。

七、結論

本實驗證實了雷射裝置是製取 OH基這種短生命物質的有效工具，所生成 OH之轉動態溫度（ $T = 3000^\circ \text{K}$ ）不低，亦即以間隙放電分解水蒸氣時，所產生之 OH 在高轉動態之分佈率相當大，（各吸收帶在 $K = 7$ 時相對強度最大， $K = 20$ 時，約爲 0.5）本實驗亦證實，值得用雷射對短生命物種的動力學，做進一步的探討。

評語：1 作品體裁及內容都十分完美。

2 整個研究過程都在研究所進行，似乎不很公平，應該鼓勵在服務單位做。