

國立臺灣師範大學化學系

碩士論文

Department (Graduate institute) of Chemistry

National Taiwan Normal University

氯氣－臭氧凡得瓦團簇之紫外吸收截面積

Absorption Cross Section of Ozone-chlorine

Complex in the UV Region

潘世傑

Shih-Chieh Pan

學號：699420792

指導教授：林志民，洪偉修 教授

Advisor: Jim Jr-Min Lin, Wei-Hsiu Hung, Prof.

中華民國 101 年 7 月

July, 2012

Abstract

There have been numerous studies on the infrared spectra of weakly bound van der Waals (vdW) complexes. However, studies of vdW complexes in the UV-Vis region are relatively rare. Although it is common to synthesize vdW complexes in a molecular beam, to synthesize a size-specific complex is not trivial. Our previous work of ozone dimer shows that the absorption cross sections of the complexes are related to the complex sizes. In this work, we generated a molecular beam which contained ozone-chlorine vdW complexes, and measured the absorption cross section ratios of the ozone-chlorine 1:1 vdW complex to its monomers at 248 nm, 308 nm and 352 nm. We employed a new method for determining absorption cross section. The unique feature of this method is that we do not need the knowledge of absolute concentration. At 248 nm, absorption of ozone is very strong where chlorine shows no absorption. At 352 nm, absorption of chlorine is much stronger than ozone. Our data show that the absorption cross sections of the complex at 248 nm and 352 nm remain constant at low complex concentrations, indicating that we successfully synthesized the complex which composes of only one ozone and one chlorine. At 308 nm, both ozone and chlorine have considerable absorption cross sections. The result shows that the absorption cross section ratios of the complex to chlorine and ozone monomers are 2.07 ± 0.12 and 3.55 ± 0.39 , respectively. And it also implies that the cross section ratio of the complex over the sum of the monomer's cross sections is 1.3 ± 0.16 . At 248 nm and 352 nm, cross section ratios of the complex to the monomer sum are 0.97 ± 0.05 and 0.77 ± 0.04 , respectively. We may conclude that for the ozone-chlorine complex, the van der Waals interaction perturbs the absorption spectra of monomers.

Keywords: van der Waals complex, absorption cross section, molecular beam.

摘要

凡得瓦團簇的紅外光譜已經有相當多的研究，但是凡得瓦團簇在紫外光譜的研究卻相當的少見。使用分子束的方法可以產生凡得瓦團簇，但是要產生特定大小的凡得瓦團簇不是一件容易的事。本實驗利用分子束，產生了氯氣-臭氧之凡得瓦團簇，並且在 248 nm、308 nm 以及 352 nm 波長下，測量其吸收截面積。我們偵測吸收截面積的方法，有別於一般的吸收光譜法，是利用分子束與雷射交互作用後，偵測光分解後剩餘的分子數。此方法可以在不知道團簇與單體的濃度下，得知團簇與單體的吸收截面積比例。我們藉由調整分子束的膨脹條件來調整分子束中團簇大小的分布。由於 248 nm 非常接近臭氧的最大吸收峰，而氯氣在此波長沒有吸收；另一方面，在 352 nm，氯氣的吸收遠大於臭氧。於是我們在 248 nm 及 352 nm 波長下，觀察了凡得瓦團簇與單體的吸收截面積比值。隨著團簇濃度的增加，團簇吸收截面積比從低濃度開始維持一個定值，到團簇濃度更大時則逐漸地上升。由於凡得瓦團簇形成的機制是由最小的尺寸開始，接著更大的團簇才會形成，所以我們可以知道在團簇濃度低的範圍內，團簇的組成是含一個氯氣以及一個臭氧。最後在 308 nm，此波長氯氣以及臭氧皆有吸收。在團簇是氯氣及臭氧以 1:1 的組成狀態下，團簇的吸收截面積約為氯氣單體吸收截面積的 2.07 ± 0.12 倍，約為臭氧單體吸收截面積的 3.5 ± 0.39 倍，將團簇的吸收截面積除以兩個單體相加的吸收截面積的比值為 1.3 ± 0.16 。而在 248 nm 以及 352 nm 的 $O_3 \cdot Cl_2$ 團簇與單體吸收截面積比值分別是 0.97 ± 0.05 以及 0.77 ± 0.04 。實驗結果顯示，由一個氯氣以及一個臭氧組成的凡得瓦團簇中，凡得瓦力的影響確實會造成吸收光譜帶的變化。

關鍵詞：凡得瓦團簇，吸收截面積，分子束。

目錄

Abstract.....	i
摘要.....	ii
目錄.....	iii
圖表目錄.....	iv
第一章：緒論.....	- 1 -
第二章：實驗.....	- 6 -
2.1 樣品的合成：.....	- 6 -
2.2 分子束：.....	- 7 -
2.3 雷射：.....	- 7 -
2.4 雷射光路：.....	- 8 -
2.5 訊號觸發：.....	- 8 -
2.6 吸收截面積的決定：.....	- 8 -
第三章：結果與討論.....	- 10 -
3.1 團簇的生成：.....	- 10 -
3.2 248 nm 波長的結果.....	- 12 -
3.3 352 nm 波長的結果.....	- 18 -
3.4 308 nm 波長的結果.....	- 24 -
3.5 誤差分析：.....	- 28 -
第四章：結論.....	- 30 -
第五章：參考資料.....	- 31 -

圖表目錄

- 表 1：在 248 nm 和 308 nm 以及 352 nm 三個波長下所決定出的吸收截面積。...
..... - 26 -
- 表 2：各波長下所決定的吸收截面積比例以及誤差及最後的結論。..... - 29 -
- 圖 1：Electronic photofragment action spectrum of protonated tryptophan with 0, 1, and 2 attached water molecules. ¹ - 1 -
- 圖 2：本實驗決定吸收截面積的示意圖。..... - 2 -
- 圖 3：臭氧團簇與臭氧單體的吸收截面積比對團簇的濃度作圖。m80 為臭氧 dimer 所代表的質量數。m50 為臭氧單體的同位素質量⁵。..... - 5 -
- 圖 4：分子束儀器俯視圖。..... - 6 -
- 圖 5：本實驗分子束的質譜圖，此圖包含團簇與脈衝閥噴嘴溫度的關係以及團簇的分布。我們以氯氣為參考分子，將 227 K 的質譜乘上 1.7 倍，使得 206 K 與 227 K 的單體質譜強度接近。(normalize 之後：在溫度 206 K， $m/z = 48$ 的訊號為：224833 counts， $m/z = 70$ 的訊號為：44829 counts。在 227 K， $m/z = 48$ 的訊號為：189916 counts， $m/z = 70$ 的訊號為：44370 counts) - 10 -
- 圖 6：在不同脈衝閥的驅動電壓下， $m/z = 118$ 的質譜強度對 $m/z = 86$ 的質譜強度作圖。紅色直線為電壓較小的三個點之線性回歸線。在脈衝閥驅動電壓過大時， $m/z = 86$ 就不會隨著 $m/z = 118$ 線性增加，這時候可能有更大的團簇貢獻於 $m/z = 118$ 的質譜強度。在本實驗中選定的脈衝閥的驅動電壓皆為 22.5 V。..... - 12 -
- 圖 7：在 248 nm， $m/z = 50$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。上圖以小的雷射能量所求得，下圖以大的雷射能量所求得。..... - 13 -
- 圖 8：在 248 nm， $m/z = 86$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後剩餘的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。上圖以小的雷射能量所求得，下圖

- 以大的雷射能量所求得。..... - 14 -
- 圖 9：在 248 nm， $m/z = 118$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。上圖以小的雷射能量所求得，下圖以大的雷射能量所求得。..... - 15 -
- 圖 10：在 248 nm，雷射光分解分子束的比例對雷射的能量作圖。隨著雷射的能量增加，分子束被雷射光分解的訊號也隨之增加，到達足夠大的雷射能量之後，該分子被雷射光分解的訊號已經無法再增加，我們稱之為飽和。.- 16 -
- 圖 11：在 248 nm 波長下，團簇與單體的吸收截面積比值對團簇濃度作圖。紅色十字點為該團簇濃度下所決定的吸收截面積比。團簇的吸收截面積偵測訊號為 $m/z = 86$ ，臭氧單體的吸收截面積偵測訊號為 $m/z = 50$ ，氯氣單體的偵測訊號為 $m/z = 74$ ，單體質譜強度依照同位素比例換算回 $m/z = 70$ 與 $m/z = 48$ 的質譜強度。黑色虛線則是此實驗精確決定吸收截面積比值所選定的團簇濃度。..... - 17 -
- 圖 12：在 352 nm 波長的雷射下， $m/z = 74$ 與 $m/z = 86$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。..... - 18 -
- 圖 13：在 352 nm 波長的雷射下，分子束被雷射光分解的訊號對雷射能量作圖。在 352 nm，使用雷射最大能量仍無法達到飽和，所以在雷射能量所及的範圍內，分子束被雷射光分解的訊號與雷射能量接近線性增加。..... - 19 -
- 圖 14：以 $(N_2 - N_1) / N_2$ 對分子的飛行時間作圖，紅線是 $m/z = 50$ 的訊號，藍線是 $m/z = 86$ 的訊號。..... - 20 -
- 圖 15：在 352 nm 波長雷射下，以團簇和單體的吸收截面積比值對團簇濃度作圖。團簇的偵測訊號是 $m/z = 86$ ， O_3 的偵測訊號是 $m/z = 50$ ， Cl_2 的偵測訊號是 $m/z = 74$ ，單體質譜強度已由同位素比例換算成 $m/z = 48$ 以及 $m/z = 70$ 的強度。圖中藍色十字是該團簇濃度下所求得的吸收截面積比值，紅點是實驗精確決定吸收截面積比值的結果。..... - 21 -
- 圖 16：在 352 nm 雷射下，訊號 $m/z = 74$ 與 $m/z = 86$ 在不同 laser delay time 所得到的飛行時間譜。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，藍色線代表調整不同的 laser delay time 所得到的 laser depletion signal 相加的訊號。其他的顏色代表調整不同的 laser delay time 所得到的 laser depletion signal。..... - 22 -

圖 17：在 308 nm 波長的雷射下， $m/z = 50$ 以及 $m/z = 74$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。..... - 24 -

圖 18：在 308 nm 雷射下， $m/z = 86$ 的訊號強度對時間作圖，黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。..... - 25 -

圖 19：以臭氧的吸收截面積¹²對第一震動激發態的 population 作圖。其中低於 203 K 的溫度之數值為線性外插及二次方外插。..... - 27 -

第一章：緒論

團簇的物理化學性質，介於氣態中的分子與凝態中的分子之間，團簇的研究對於了解凝態的分子有幫助。而在團簇的研究中，團簇之單體的個數（團簇的大小）是一個非常重要的參數，它會影響團簇的各種物理、化學性質，包括轉動光譜，震動光譜，還有吸收截面積。Thomas R. Rizzo 等人¹在 2006 年發表在 J.A.C.S. 期刊上的水與胺基酸片段團簇的研究，發現了 tryptophan 與水的團簇交互作用的現象，因為兩個水分子與 tryptophan 的團簇可以明顯的延長在激發態的生命期，在光分解的離子碎片訊號之紫外光譜，兩個水分子與胺基酸的團簇，比起一個水分子與胺基酸以及沒有水分子的氨基酸，光譜 peaks 的寬度明顯的窄了非常多(如圖 1)。

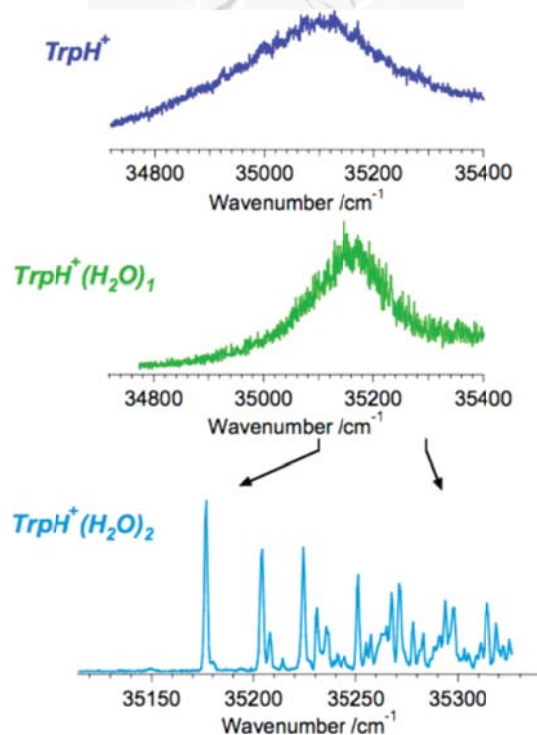


圖 1：Electronic photofragment action spectrum of protonated tryptophan with 0, 1, and 2 attached water molecules.¹

一些方法被應用在決定團簇的大小，像是震動光譜或是轉動光譜。震動光譜會因為團簇增加了單體，而出現新的訊號，但是這個資訊只能提供團簇相對大小

的資訊。轉動光譜則是決定團簇大小更好的工具，因為解析度比震動光譜高，所以比起震動光譜能提供更多的團簇大小資訊。

Nobuaki Tanaka 等人²，研究了由 N_2O 與 H_2O 組成的凡得瓦錯合物。他們以分子束產生凡得瓦錯合物，並且以 193 nm 的雷射來做光分解實驗，光分解的產物中含有 OH 自由基。由於 OH 自由基具有螢光的性質，所以他們利用 LIF (Laser induce fluorescence) 來偵測產物 OH。在他們的研究中，判斷團簇大小的方法為，調整 N_2O 與 H_2O 的濃度並觀察 LIF 的強度，發現這兩者是線性的關係，而推論團簇的組成為一個 N_2O 分子與一個 H_2O 分子。

本實驗中，我們採用的方法是以團簇的吸收截面積，相對於單體的吸收截面積，來得知團簇的大小。其中本實驗室決定吸收截面積的方法，並非是傳統的吸收光譜法。

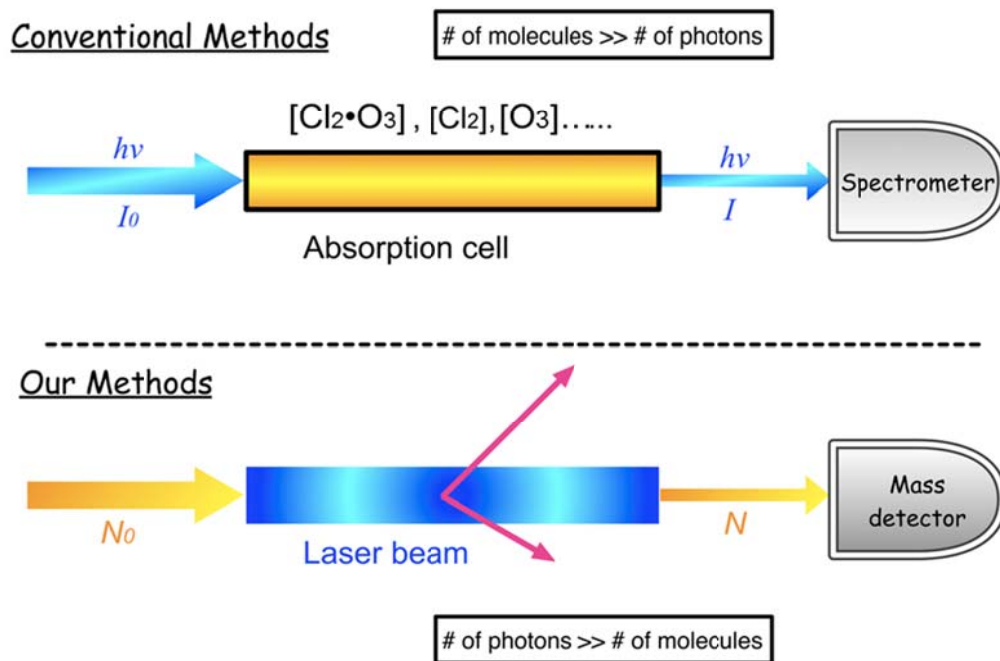


圖 2：本實驗決定吸收截面積的示意圖。

有別於傳統的吸收光譜測量吸收截面積的方式，我們採用新方法克服了傳統吸收光譜法的缺點。傳統的吸收光譜儀乃是偵測光通過樣品槽後剩餘的強度，但

其缺點是：如果樣品槽中有其他物種會吸收在同波長的光，而且測量者不知道這些物種的吸收帶，計算出來的吸收度就不是單純一個物種的吸收度。為了解決其他物種也會貢獻吸收度的問題，本實驗採用的新方法是：產生我們想要的分子束，以雷射光來光分解分子束中的分子，然後由四極柱質譜儀選擇偵測被雷射光分解後剩餘的分子訊號，巧妙地避免其他物種也會吸收同樣波長的問題。

在光子數目遠大於分子的數目時，我們參考比爾吸收定律，以式(1a)描述分子束光分解的行為：

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = I\sigma\phi \quad (1a)$$

其中， N_0 與 N 分別為雷射光分解前的分子數目以及被雷射光分解後的分子數目； I 為雷射的 fluence，單位是每單位面積具有的光子數目； σ 為吸收截面積； ϕ 為光分解量子產率。經由精準地測量被雷射光分解後的訊號以及沒有被雷射光分解的訊號，可以在不知道分析物濃度條件下得到吸收截面積。

相同的方法曾經用來解決有關臭氧層的問題。2009年在 Science 期刊³中，報導本實驗室，推翻噴射推進實驗室（Jet Propulsion Laboratory）的 Pope 等人⁴所提出新的 ClOOCl 的吸收截面積。Pope 等人所測得的結果，暗示目前的臭氧層中的臭氧減少並不遵循目前所提出的機制。但是 Hsueh-Ying Chen 等人所測得的結果支持目前所提出臭氧層破洞的機制。Hsueh-Ying Chen 等人猜測 Pope 等人在量測 ClOOCl 的吸收截面積時，高估了不純物氯氣的濃度，而造成失誤。本實驗室所發展的新方法，以質譜儀選擇要偵測的物種，避開了在同波長也會吸收的其它不純物，因此可以精準的測量樣品的吸收截面積。

本實驗室 I-Cheng Chen 等人⁵，研究了兩個臭氧組成的團簇，使用 248 nm 以及 308 nm 波長的雷射來決定其吸收截面積，以團簇相對與單體之吸收截面積，決定團簇的大小。其中團簇的訊號相對於單體的訊號來說非常小，但我們的質譜儀可以選擇測得團簇的吸收，而不是團簇加上單體的吸收。最後的結果為，團簇的吸收截面積等於單體的吸收截面積相加，表示凡得瓦作用不影響其吸收光譜。

本篇論文所要探討的是，由氯氣以及臭氧組成的凡得瓦團簇之吸收截面積，所以先討論單體的光分解實驗。氯氣的光分解實驗，由 Samartzis 等人⁶作了詳細的分析。他們產生氯氣的分子束，並且將其光分解，解析氯原子的速度分布。氯氣最大吸收峰約在 330 nm，而氯氣在 352 nm 波長的吸收截面積 ($1.79 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 @ 240 \text{ K}$)⁷ 比臭氧 ($2.6 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 @ 223 \text{ K}$)⁸ 大得多，而且在激發波長 310 nm ~ 470 nm 範圍內，會有兩種氯原子產物通道，在他們的研究中也有詳細的探討。在本實驗當中所使用的準分子雷射波長為 308 nm 還有 352 nm，能量都足以使氯氣激發至電子激發態 C state，而在非常快的時間內解離 (pico second)，所以氯氣在我們的實驗中，光分解量子產率為 1 ($\phi_{\text{Cl}_2} = 1$)。

臭氧在大氣化學中佔有舉足輕重的地位，近年來臭氧層的破洞是眾多科學家所致力要解決的問題。臭氧在 255 nm 波長附近有最大吸收，所以在 248 nm 波長下，臭氧的吸收非常強 ($1.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 @ 223 \text{ K}$)⁸。而氯氣在 248 nm 波長的吸收 ($1.66 \times 10^{-22} \text{ cm}^2 @ 223 \text{ K}$)⁷ 遠小於臭氧，所以我們在 248 nm 波長量測吸收截面積，可以得到團簇中臭氧個數的資訊。Grebenshchikov 等人⁹的研究中，經由理論計算所得到的 potential energy curve，可以推知，以 248 nm 以及 308 nm 波長的雷射光激發臭氧，可以激發到電子激發態 B state 的 repulsive 區域，而促成百分之百解離 ($\phi_{\text{O}_3} = 1$)。

由於我們的興趣在於一個臭氧分子與一個氯氣分子所形成的凡得瓦鍵結團簇 ($\text{O}_3 \cdot \text{Cl}_2$)，所以我們必須小心控制分子束的膨脹條件，因為在低溫的條件下，很有可能產生氯氣或是臭氧個數大於二個以上組成的凡得瓦團簇產生。而在 I-Cheng Chen 等人的臭氧 dimer 研究中，表示團簇的吸收截面積與團簇的大小有關，而我們相信團簇的形成，應該是由尺寸最小開始，接著更大的團簇才會形成。所以由圖 3 可以觀察到，在分子束中團簇濃度較低的範圍內，觀察到團簇與單體的吸收截面積比例不變，代表 I-Cheng Chen 等人成功地產生臭氧 dimer。

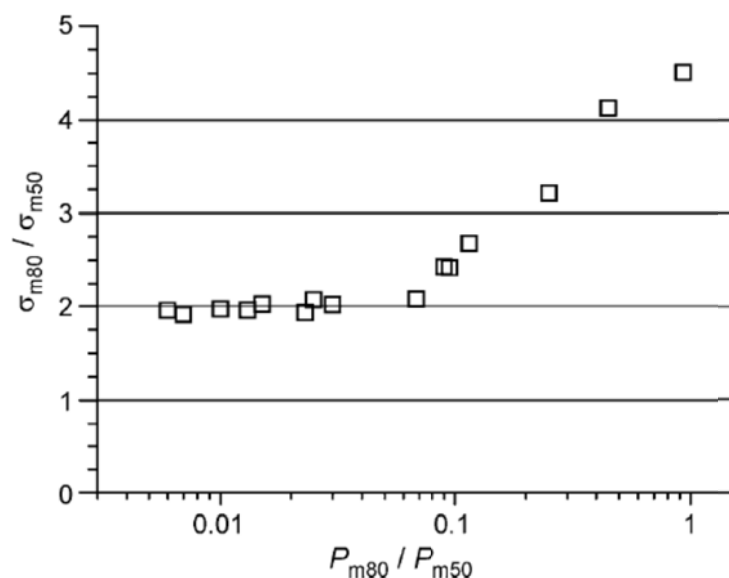


圖 3：臭氧團簇與臭氧單體的吸收截面積比對團簇的濃度作圖。m80 為臭氧 dimer 所代表的質量數。m50 為臭氧單體的同位素質量⁵。

因為在本實驗中，要偵測的團簇是臭氧及氯氣以 1：1 的個數組成，又其中團簇的吸收截面積與其組成之單體個數有關，所以我們以團簇相對於單體的吸收截面積之資訊來得到單體個數的資訊。因為在 248 nm，臭氧的吸收遠大於氯氣，在 352 nm，氯氣的吸收遠大於臭氧，所以我們在波長 248 nm 求得團簇與臭氧單體的吸收截面積比例，在波長 352 nm 求得團簇以及氯氣單體的吸收截面積比例，即可得知團簇的相對大小。因為團簇的生成應該是從 dimer 開始，接著 trimer 以及更大的團簇才會形成，所以在本實驗中，在分子束中團簇濃度較低的範圍內，觀察到團簇與單體的吸收截面積比例不變，代表我們成功的產生出一個氯氣以及一個臭氧所組成的凡得瓦團簇。分別確認臭氧團簇與氯氣在團簇中所占有的個數之後，以同樣的條件決定此凡得瓦團簇在 308 nm 的吸收截面積。因為在 308 nm，臭氧與氯氣皆有吸收，兩者吸收截面積相近，臭氧的吸收截面積為 $1.21 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 @ 223 \text{ K}$ ⁸，氯氣的吸收截面積為 $1.76 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 @ 240 \text{ K}$ ⁷。而凡得瓦力會不會影響吸收光譜帶呢？如果凡得瓦力不會影響吸收光譜帶，那麼在 308 nm，此凡得瓦團簇的吸收截面積應該只是簡單的將氯氣與臭氧的吸收截面積相加。

第二章：實驗

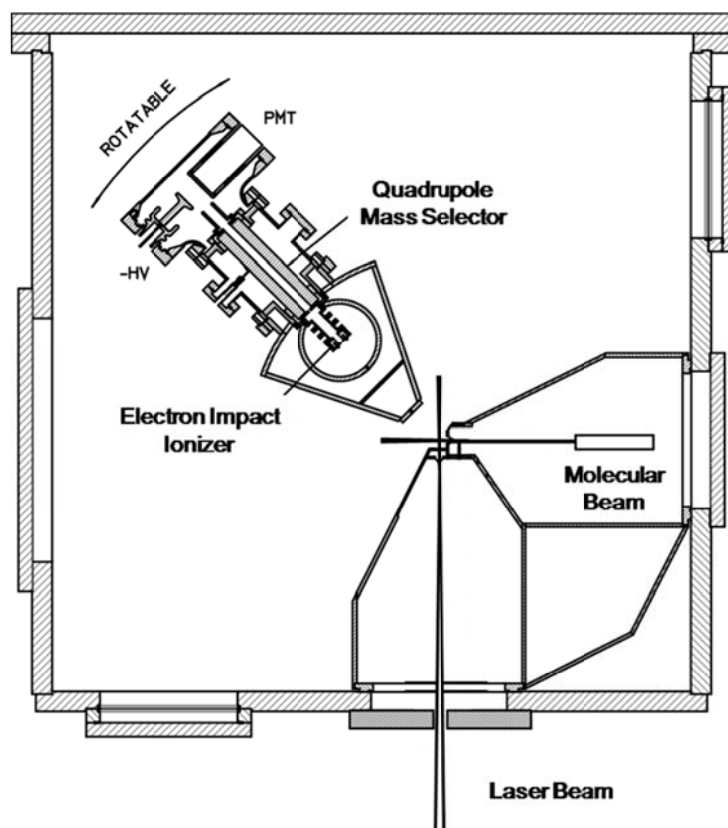


圖 4：分子束儀器俯視圖。

本實驗都是在改良過的交叉分子束儀器上進行的¹⁰。如圖 4，分子束與雷射的方向互相垂直。分子束經過雷射被光分解後，進入與分子束在同一直線上的四極柱質譜儀，其中雷射與分子束交會的地方我們稱為光解點。噴出分子束的脈衝閥與光解點的距離為 30 cm，光解點與偵測器的距離為 25 cm。進入質譜儀的分子束先被電子轟擊而離子化，經過四極柱選擇質量後，進入 Daly detector，最後連接 MCS(multichannel scaler, EG&G ORTEC, Turbo-MCS)就可以得到飛行時間譜。

2.1 樣品的合成：

樣品的合成主要重點在於臭氧。市面上的臭氧機所產生的臭氧濃度不適合直接拿來做實驗，因為臭氧機只有產生少部分的臭氧，其餘大部分是氧氣，所以必須純化從臭氧機產生的臭氧。一開始使純氧氣通過臭氧機 (C-Lasky-C-L10I)，

臭氧機放電後會產生臭氧，臭氧濃度 (O_3/O_2) 以吸收光譜儀得到約 6%。讓此氣體通過低溫的 Silica gel ($\sim -65^\circ C$)，無色的 Silica gel 會慢慢地吸附臭氧並且顏色轉變為藍色，但是氧氣並不會被低溫的 Silica gel 所吸附。在低溫的條件下把裝載 Silica gel 的玻璃 U 型管抽真空，目的是想要把氧氣抽走，提高臭氧的濃度。純化的臭氧傳送到一個容量約五公升的大不銹鋼瓶內，約有 110 torr，接著直接充入純氯氣 (Matheson gas product, 99.9% Cl_2)，約 20 torr；我們調整臭氧比氯氣多的原因是，因為氯氣與氯氣比起臭氧與臭氧更容易 dimerize，最後再充入氬氣當作 buffer gas，使得約五公升的大不銹鋼瓶內有總壓約 46 psia，此時在大不銹鋼瓶內 O_3 的濃度為 4%， Cl_2 濃度為 0.8%，而為了防止臭氧在常溫下會分解成氧氣，所以在不銹鋼瓶外加乾冰，讓不銹鋼瓶的溫度降至 $-50^\circ C$ 附近。

2.2 分子束：

混合好的氣體由大鋼瓶經過 regulator 到脈衝閥 (Even-Lavie valve)。其中 regulator 是為了調整脈衝閥的 backing pressure，在本實驗中皆為 15psia。分子束由脈衝閥的噴嘴進入到真空腔體時，分子束即具有超音速膨脹的效果，使得分子束溫度更低，更有利於團簇生成。而後分子束由在腔體內的質譜儀偵測。噴嘴的溫度由部分液化的氮氣冷卻脈衝閥的方式控制，目的是因為在低溫的條件下更有利於團簇生成。其方法是將一個通有氮氣的銅管浸泡在液態氮裡，使得常溫的氮氣由液態氮冷卻，再把冷卻的氮氣送至與脈衝閥焊接在一起的銅管裡，其中脈衝閥的溫度由貼在脈衝閥上的 RTD (Resistance temperature detector) 偵測。由調整不同的氮氣流量可以調整脈衝閥的溫度。分子束的大小由 skimmer 與 defining slit 所定義，垂直的高度大約在 0.5 mm。

2.3 雷射：

本實驗總共用到 3 台準分子雷射 (excimer laser)，出光的波長為 248 nm 的雷射機型是 COHERENT, Compex Pro205，填充的氣體為 ArF/Ne。出光波長為 308 nm 以及 352 nm 的雷射機型相同 (Lambda Physik, LPX 210i)，308 nm 填充的氣

體為 XeCl/Ne，352 nm 填充的氣體為 KrF/Ne。

2.4 雷射光路：

三台雷射並排放置，power meter (Gentec-EO) 放置於真空腔體後方，其中 352 nm 波長的雷射光不經過反射鏡片，直接經過水平發散鏡片還有球面聚焦鏡片之後，進入真空腔體與分子束交互作用，再進入 power meter。如果要調整雷射能量大小，雷射出光口前，會放置 352 nm 的 polarizer (Laseroptik)。308 nm 波長的雷射光經過一個反射鏡後，到達 352 nm 的出光口附近，有一個 beam flipper (New focus, Model 9892)，將 flipper 的反射鏡升起後，就可以反射 308 nm 的雷射光進入 IVA (Inversely Variable Attenuators) (Laseroptik) 以及水平發散鏡片還有球面聚焦鏡片後進入真空腔體。248 nm 光路也類似於 308 nm 的設計，但是使用的 flipper 是獨立的。關於雷射光斑，248 nm、308 nm 及 352 nm 這些波長的垂直高度為 1 mm，至於水平的寬度約為 20 mm。

2.5 訊號觸發：

觸發脈衝閥的第一台數位延遲/脈衝產生器 (S.R.S DG-535)，也同時給了第二台控制雷射的數位延遲/脈衝產生器時間零點，也同時觸發了 MCS。由於光速遠大於分子束分子的速度，以及脈衝閥接收到觸發訊號後需要 60 μ sec 才會打開噴嘴，所以第二台控制雷射的產生器需要調整 delay time，使得分子束先進入真空腔體一段時間後，再觸發雷射，才可以使雷射打中分子束。在實驗過程中，為了使我們質譜儀可以得到沒有與雷射交互作用的分子束訊號，以及有與雷射交互作用的分子束訊號，我們調整脈衝閥以及雷射的頻率。以 248 nm 為例，脈衝閥觸發頻率為 150 Hz，雷射觸發頻率為 50 Hz，即可得到分子束有與雷射交互作用及沒有交互作用的訊號。在處理數據時，將兩種訊號相減，即可得到分子束因為被雷射光分解而減少的訊號 (laser depletion signal)。

2.6 吸收截面積的決定：

在本實驗，光子的數目遠大於分子的數目，類比比爾吸收定律得到式(1b)：

$$\frac{-dN}{N} = \sigma\phi dI \quad (1b)$$

式(1b)兩邊積分後得到式(1a)：

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = I\sigma\phi \quad (1a)$$

N_0 與 N 分別為雷射光分解前的分子數目以及被雷射光分解後剩餘的分子數目； I 為雷射的 fluence，單位是每單位面積具有的光子數目； σ 為吸收截面積 (cm^2)； ϕ 為光分解量子產率。重新整理上式，我們可以得到式(2)：

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - e^{-I\sigma\phi} \quad (2)$$

式(2)中 ($N_0 - N$) 在這裡稱為 laser depletion signal，此訊號為分子束因為被雷射光分解而減少的訊號，可以寫成 ΔN 。上式說明了在大的 laser fluence 下有”飽和”的現象，也就是說 laser depletion signal 在 $I\sigma\phi$ 遠大於 1 時，會收斂至 N_0 。

一般來說，在處理數據時，我們由分子束的飛行時間譜上，可以得到 ΔN 以及 N_0 的資訊，所以我們整理(1a)式，以式(3)表示：

$$-\ln\left(1 - \frac{\Delta N}{N_0}\right) = I\sigma\phi \quad (3)$$

以式(3)計算吸收截面積。但是其中 laser fluences 不好得到精確的值，於是我們利用比較的方法，使用已知吸收截面積的參考分子做光分解，用未知的 $I\sigma$ 除以已知的 $I\sigma$ ，因為雷射光斑一模一樣，這樣一來 laser fluences 就可以簡單的用雷射能量代替，未知的吸收截面積也可以得知。

本實驗量測臭氧的訊號，是偵測 $m/z = 50$ ($\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$) 的訊號而不是偵測 $m/z = 48$ ($\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}$) 的訊號，原因是 $m/z = 48$ 的質譜訊號強度太強，在短時間內偵測器累積的訊號就達到飽和，而因為 $\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ 的自然存量相對於 $\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}$ 小了很多，所以選擇偵測臭氧的同位素訊號 $m/z = 50$ ，訊號強度比較合適做分析處理。在本實驗中氯氣選擇偵測的訊號為 $m/z = 74$ ($\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{37}$) 而不是 $m/z = 70$ ($\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}$)，原因類似於臭氧的情況，因為同位素的強度比較適合作分析。

第三章：結果與討論

3.1 團簇的生成：

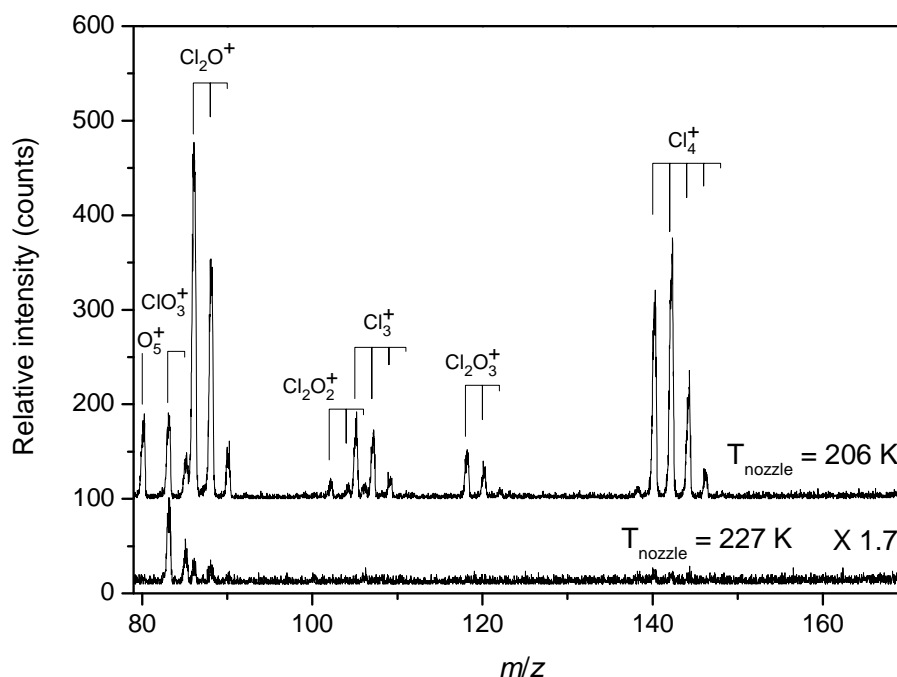


圖 5：本實驗分子束的質譜圖，此圖包含團簇與脈衝閥噴嘴溫度的關係以及團簇的分布。我們以氯氣為參考分子，將 227 K 的質譜乘上 1.7 倍，使得 206 K 與 227 K 的單體質譜強度接近。

(normalize 之後：在溫度 206 K， $m/z = 48$ 的訊號為：224833 counts， $m/z = 70$ 的訊號為：44829 counts。在 227 K， $m/z = 48$ 的訊號為：189916 counts， $m/z = 70$ 的訊號為：44370 counts)

圖 5 為脈衝閥的噴嘴溫度分別是 206 K 與 227 K 所得到的分子束質譜。在噴嘴溫度為 206 K 時，可觀察到下列的訊號： $m/z = 140$ ($(\text{Cl}_2)_2^+$)， $m/z = 118$ (Cl_2O_3^+)， $m/z = 105$ (Cl_3^+)， $m/z = 102$ (Cl_2O_2^+)， $m/z = 86$ (Cl_2O^+)， $m/z = 80$ (O_5^+)。當噴嘴溫度升高至 227 K 時，質譜上只剩下 $m/z = 83$ (ClO_3^+) 的訊號，我們判斷 $m/z = 83$ 的訊號應是來自於雜質，因為此訊號在管線中只放氬氣的情況下依然存在。除了 $m/z = 83$ 訊號以外，團簇的訊號在 227 K 的條件下幾乎消失。熱力學上可由下式說明溫度與團簇生成的關係：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中 ΔG 為自由能變化； ΔH 為反應熱； ΔS 為反應熵； T 為溫度。一般來說，生成團簇的反應為放熱反應，而且生成團簇後，亂度變小。依上式，反應熱為負值，反應熵為負值，當溫度愈高時 ΔG 愈高，愈不利於團簇生成。在上述的變溫實驗當中，偵測的質量範圍內，除了雜質 $m/z = 83$ 訊號以外，在低溫下所出現的訊號，符合了熱力學上對團簇的推論，所以我們可以證明在低溫下所出現的訊號為團簇的訊號。再者，溫度由 206 K 上升至 227 K 不足以使共價鍵化合物分解，但是可能會破壞以凡得瓦力鍵結的團簇。

接下來要探討本實驗中分子束產生的團簇，以及其在電子轟擊的游離方法下，母離子和子離子的關係。首先，分子束只有三種氣體的組成： O_3 、 Cl_2 及 Ne，所以比較有可能生成的團簇為 $(Cl_2)_n \cdot (O_3)_m$ 。在噴嘴溫度更低的情況下我們有機會看到 $m/z = 166 (Cl_2(O_3)_2^+)$ 的訊號，此質荷比的子離子訊號可能為 $m/z = 118 (Cl_2O_3^+)$ 、 $m/z = 102 (Cl_2O_2^+)$ 、 $m/z = 86 (Cl_2O^+)$ ，而 $m/z = 118 (Cl_2O_3^+)$ 的子離子可能為 $m/z = 102 (Cl_2O_2^+)$ 、 $m/z = 86 (Cl_2O^+)$ ，依此類推。再來看到質譜的強度，有關於 $(Cl_2)_n \cdot (O_3)_m$ 團簇的質譜訊號中， $m/z = 86 (Cl_2O^+)$ 的質譜強度是最強的，而且幾乎是其他有關於 $(Cl_2)_n \cdot (O_3)_m$ 團簇訊號的 10 倍以上，所以此訊號應該可以代表分子束中所有 $(Cl_2)_n \cdot (O_3)_m$ 團簇的訊號。

脈衝閥驅動電壓越大，每個脈衝的分子數目就越多。如圖 6， $m/z = 118$ 的質譜強度對 $m/z = 86$ 的質譜強度作圖，在一定的脈衝閥驅動電壓範圍內，這兩個訊號強度有線性關係。當脈衝閥驅動電壓太高時， $m/z = 118$ 訊號強度可能包含更大團簇的子離子，所以脫離了線性的關係。

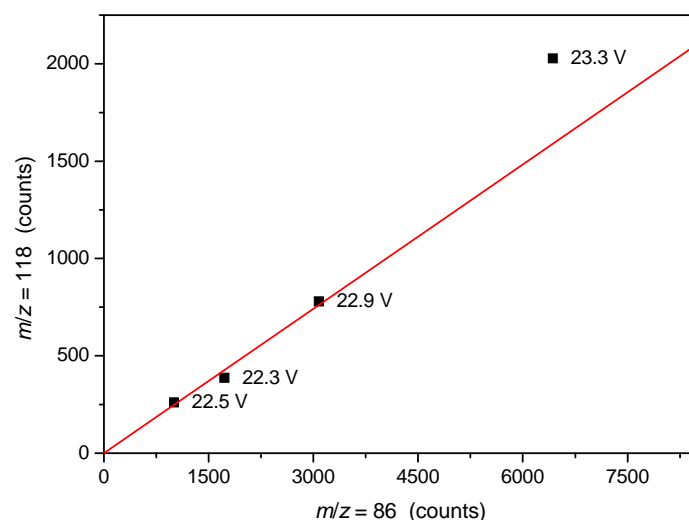


圖 6：在不同脈衝閥的驅動電壓下， $m/z = 118$ 的質譜強度對 $m/z = 86$ 的質譜強度作圖。紅色直線為電壓較小的三個點之線性回歸線。在脈衝閥驅動電壓過大時， $m/z = 86$ 就不會隨著 $m/z = 118$ 線性增加，這時候可能有更大的團簇貢獻於 $m/z = 118$ 的質譜強度。在本實驗中選定的脈衝閥的驅動電壓皆為 22.5 V。

以上對於質譜的分析，證明分子束內含有氯氣-臭氧的團簇，本實驗選擇了離子訊號為 $m/z = 86$ (Cl_2O^+)，代表中性團簇 $\text{Cl}_2\cdot\text{O}_3$ ，來做吸收截面積的分析。

3.2 248 nm 波長的結果

在 248 nm 波長，臭氧的吸收遠大於氯氣，團簇中臭氧的個數如果大於二，其吸收截面積應該會大於一倍的臭氧吸收截面積⁵。

在 248 nm 波長下，臭氧的吸收截面積足夠大 ($1.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 @ 223 \text{ K}$)⁸，在本實驗室 248 nm 雷射 fluences 範圍內，可以把分子束中 99% 以上的臭氧分子光分解成氯氣與氧原子。

首先，我們想要知道團簇相對於臭氧的吸收截面積，所以我們在 248 nm 波長下，測試 $m/z = 50$ ($\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$)、 $m/z = 86$ (Cl_2O^+)、 $m/z = 118$ (Cl_2O_3^+) 與雷射交互作用後的行為。

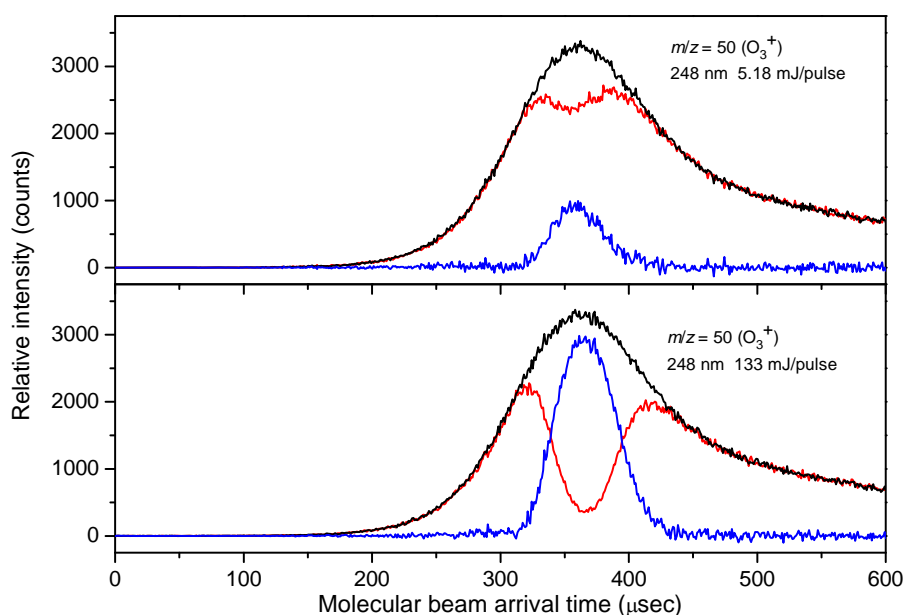


圖 7：在 248 nm， $m/z = 50$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。上圖以小的雷射能量所求得，下圖以大的雷射能量所求得。

圖 7 為 $m/z = 50$ 與雷射交互作用的結果，小的 laser fluence 分解臭氧 1/3 的量，而大的 laser fluence 是小的 laser fluence 的約 20 倍，應當分解所有的臭氧分子，但是在我們偵測器上讀取的訊號卻不是如此（紅色線並沒有接近 0 counts）。對此現象的解釋為：光解點與偵測器之間有 25 cm 的距離，以及分子束具有速度分佈，使偵測器上的時間分布，會隨著分子束行進的距離增加而變寬；並且，在同一個脈衝的分子束中，在空間上有部分的分子並沒有在與雷射光交互作用的區域內，這些未與雷射交互作用的分子，會因為時間分布變寬，填補到與雷射交互作用的時間區域。簡單來說，偵測器上所記錄到的訊號並不是分子束在光解點發生的行為，而是分子束被光分解後經過一段飛行距離的行為。因此，在足夠大的 laser fluence 以及足夠大的吸收截面積下，分子束被雷射光照到的部分應該是沒有剩餘的分子了，但是在飛行了 25 cm 之後，偵測器所讀到之時間的分佈（如圖 7，375 μsec 附近）上出現了沒有被雷射光照到的分子。有鑑於上述的現象，在

處理實驗數據時，並不能直接把黑色線（分子束沒有與雷射交互作用的訊號）當作 N_0 ，必須使用接近飽和所需要的 laser fluence 下得到的 laser depletion signal ($N_0 - N$) 來趨近 N_0 。為了避免公式中的符號與實驗所得的數據混淆，所以把偵測器所讀到沒有與雷射交互作用的分子束訊號當作 N_2 ，分子束與雷射光交互作用後的訊號當作 N_1 ，而 laser depletion signal 即是 ($N_2 - N_1$)。而為了求得吸收截面積，大 laser fluence 所求得的 laser depletion signal ($N_2 - N_1$) 被當作分母（當作 N_0 ），小 laser fluence 所求得的 laser depletion signal ($N_2 - N_1$) 當作分子 (ΔN)，兩者對時間積分再相除後 ($\Delta N/N_0$) 即可得知吸收截面積的資訊。 $m/z = 86$ 以及 $m/z = 118$ 的離子與雷射交互作用的結果如圖 8、圖 9：

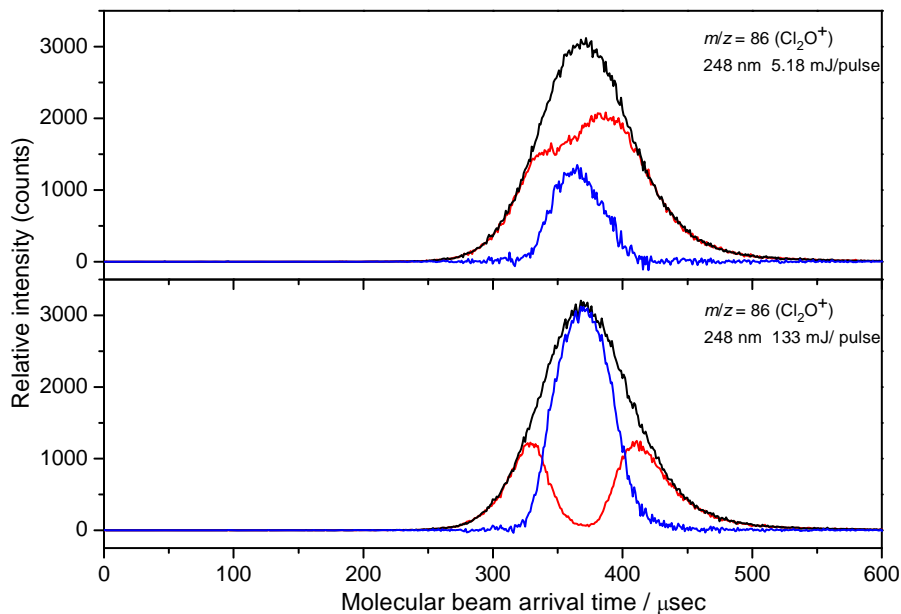


圖 8：在 248 nm， $m/z = 86$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後剩餘的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。上圖以小的雷射能量所求得，下圖以大的雷射能量所求得。

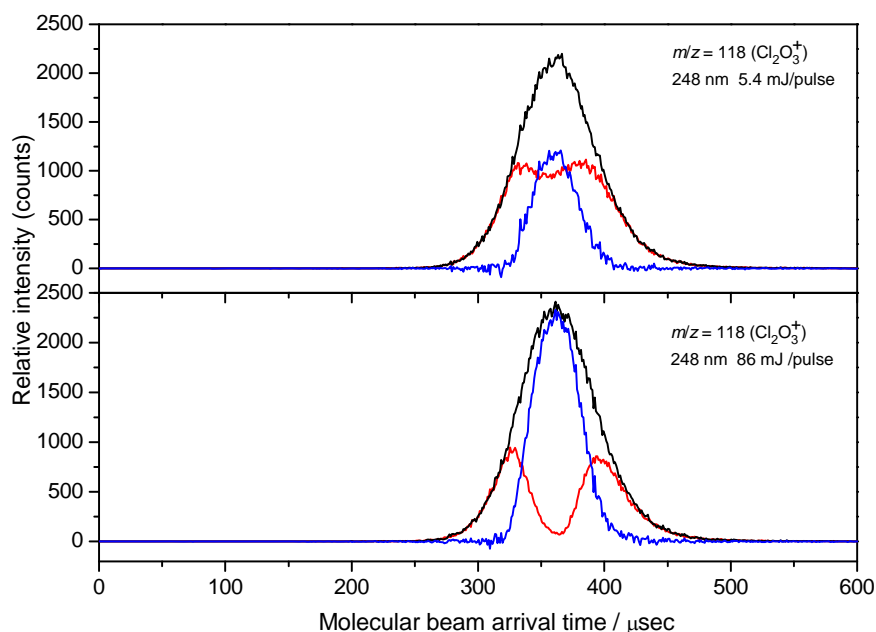


圖 9：在 248 nm， $m/z = 118$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。上圖以小的雷射能量所求得，下圖以大的雷射能量所求得。

由圖 8 可知，團簇 $m/z = 86$ 的訊號在時間上的分布比 $m/z = 50$ 訊號的分布狹窄，可以推論分子束內 $m/z = 86$ 的分子溫度較低。同理， $m/z = 86$ 在大的 laser fluence 下光分解後，laser depletion signal ($N_2 - N_1$) 幾乎與黑色線同高度。上述的現象，再次驗證低溫較有利於團簇的形成。

圖 9 為團簇 $m/z = 118$ 的訊號，可以看出其吸收截面積略大於 $m/z = 86$ ，說明 $m/z = 118$ 的訊號可能包含更大團簇的離子碎片。

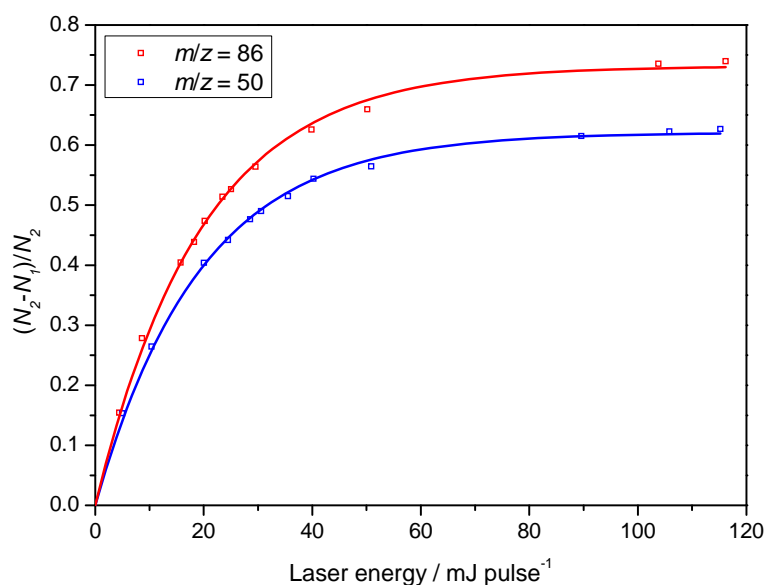


圖 10：在 248 nm，雷射光分解分子束的比例對雷射的能量作圖。隨著雷射的能量增加，分子束被雷射光分解的訊號也隨之增加，到達足夠大的雷射能量之後，該分子被雷射光分解的訊號已經無法再增加，我們稱之為飽和。

以 $(N_2 - N_1) / N_2$ 對 laser fluences 作圖即可得圖 10。圖 10 的曲線是由式(2) 擬合得到，即可以得知 $I\sigma$ 的值，將 $m/z = 86$ 與 $m/z = 50$ 的 $I\sigma$ 相除之後就可以得到 $I\sigma$ 的比值，非常接近 1。 $m/z = 86$ 曲線飽和的位置高於 $m/z = 50$ 曲線，原因就是前面所敘述的時間分布與儀器構造的問題，與吸收截面積無關。

為了研究團簇的大小與分子束中團簇含量的變化關係。我們利用調整噴嘴的溫度來調整團簇的大小，並以比較團簇的吸收截面積與單體的吸收截面積來觀察團簇大小變化。在圖 11 中橫軸代表分子束中團簇與單體的比例，也就是分子束中團簇的濃度。由於 $\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_3$ 是 O_3 加上 Cl_2 產生，所以平衡常數為團簇的濃度除以單體的濃度相乘。如此的橫軸也可以代表分子束中團簇相對於單體的濃度。我們把 $m/z=86$ 質譜訊號強度除以 $m/z = 48$ 與 $m/z = 70$ 的質譜訊號強度相乘為橫軸。縱軸是吸收截面積的比例。結果如圖 11 所示。

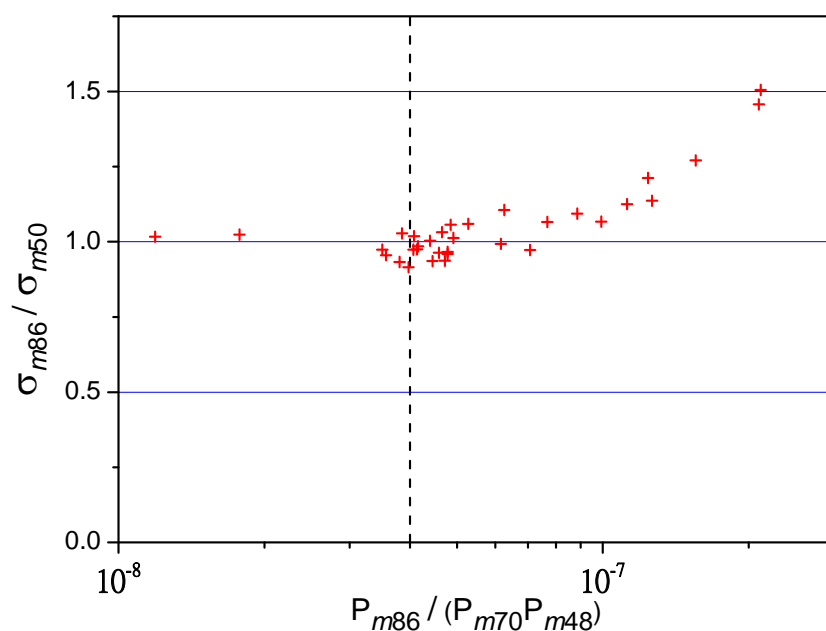


圖 11：在 248 nm 波長下，團簇與單體的吸收截面積比值對團簇濃度作圖。紅色十字點為該團簇濃度下所決定的吸收截面積比。團簇的吸收截面積偵測訊號為 $m/z = 86$ ，臭氧單體的吸收截面積偵測訊號為 $m/z = 50$ ，氧氣單體的偵測訊號為 $m/z = 74$ ，單體質譜強度依照同位素比例換算回 $m/z = 70$ 與 $m/z = 48$ 的質譜強度。黑色虛線則是此實驗精確決定吸收截面積比值所選定的團簇濃度。

在 248 nm 可以觀察到，當團簇與單體質譜強度比值小於 1×10^{-7} 時， $m/z = 86$ (Cl_2O^+) 的吸收截面積除以 $m/z = 50$ ($\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$) 的吸收截面積其比值約為定值 1，當質譜強度比值超過了 1×10^{-7} ，吸收截面積比值就會大於 1。由於在噴嘴溫度高的情況下，比較不利於團簇生成，因此分子束中團簇的濃度較小。隨著噴嘴溫度的降低，有利於團簇的生成，所以團簇的濃度上升，且分子束中含有比較大的團簇，可能由 2 個臭氧以上所組成，使 $m/z = 86$ 訊號含有更大的團簇之子離子，使平均吸收截面積比值逐漸地上升。由於團簇的形成是從 dimer 開始，接著 trimer 以及更大的團簇才會形成，於是在吸收截面積比值幾乎為定值的團簇濃度範圍內，存在的團簇是由 1 個臭氧所組成的團簇。在 248 nm 的結論是當質譜強度比小於 1×10^{-7} 時，團簇中所含的臭氧個數為 1，大於此值時，團簇中所含的臭氧個數大於 1。而我們有興趣的是團簇中只含有 1 個臭氧的團簇，所以我們控制

分子束膨脹條件不變，使得團簇在分子束的濃度約為 4×10^{-8} ，使用相同方法重複決定吸收截面積的比值，其值約為 0.97（如表 1）。

3.3 352 nm 波長的結果

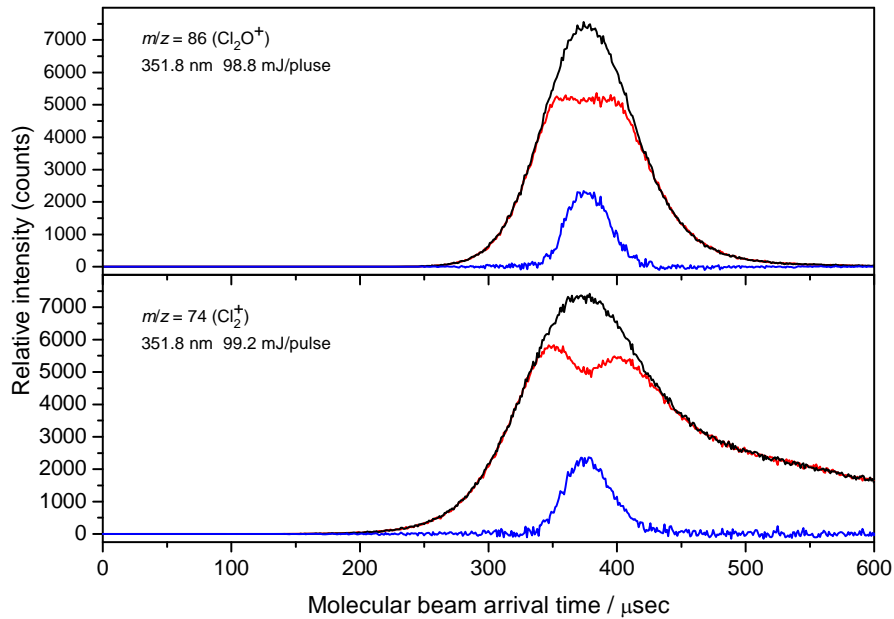


圖 12：在 352 nm 波長的雷射下， $m/z = 74$ 與 $m/z = 86$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。

在 352 nm 波長，氯氣的吸收截面積不夠大，以至於在本實驗室中的雷射即使調整能量到最大也不足以使 laser depletion signal 達到飽和。如圖 12，在與 248 nm 雷射類似的雷射光斑下，352 nm 的雷射 power 接近 100 mJ/pulse，只能將氯氣光分解為大約原來的 2/3，而同樣大的 laser power 在 248 nm 波長光分解臭氧卻幾乎已經達到飽和。

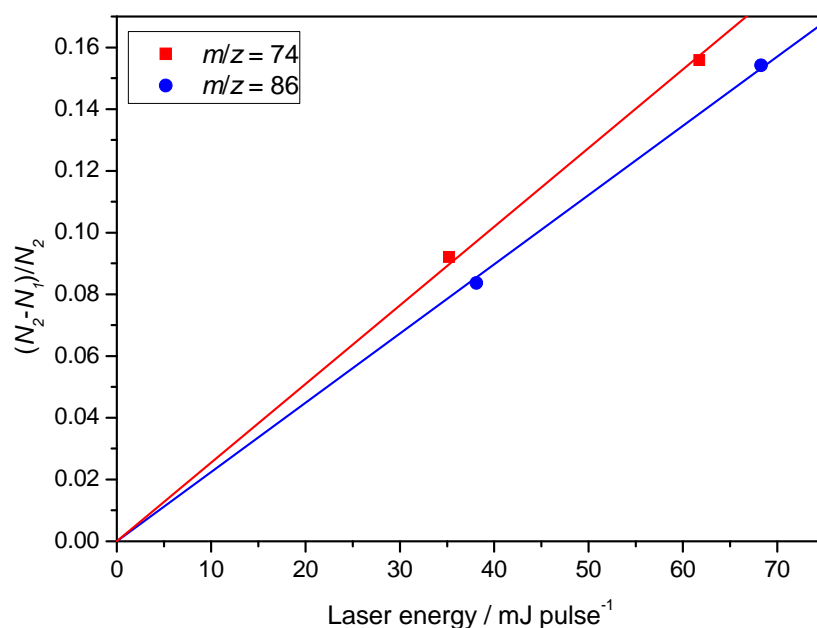


圖 13：在 352 nm 波長的雷射下，分子束被雷射光分解的訊號對雷射能量作圖。在 352 nm，使用雷射最大能量仍無法達到飽和，所以在雷射能量所及的範圍內，分子束被雷射光分解的訊號與雷射能量接近線性增加。

我們以 $(N_2 - N_1) / N_2$ 所得到的值，對雷射 fluences 作圖，如圖 13。因為在 352 nm 波長的 laser fluences 下，最多只能光分解 40% 的氮氣，所以在此 laser fluences 範圍內 $(N_2 - N_1) / N_2$ 與 laser fluences 幾乎是直線的關係。最後以直線擬合結果，如圖 13。

為了求得在波長 352 nm 下，團簇與氮氣單體的吸收截面積比值，我們必須注意吸收截面積不夠大的問題。在 248 nm 波長的雷射下，分子束中被雷射打中的分子幾乎完全光分解，所以可以在大的 laser fluence 下求得 N_0 。但是在 352 nm 波長無法以 248 nm 波長的方法求得 N_0 ，所以我們利用 248 nm 波長在大 laser fluence 下所得到的 ΔN 來當作在 352 nm 波長的 N_0 。我們仔細分析數據後發現，即使各個質荷比的速度分布不同，但是在 248 nm 波長，在雷射能量可以使 laser depletion signal 到達飽和時（我們相信此時已經得到 N_0 的資訊）， $m/z = 50$ 以及 $m/z = 86$ 對抵達偵測器的時間作圖，它們的 $(N_2 - N_1) / N_2$ peak 只有高度不同，

而寬度相同。此時 $m/z = 86$ 的 $(N_2 - N_1) / N_2$ peak 高度降低 10% 剛好可以完全符合 $m/z = 50$ 的 $(N_2 - N_1) / N_2$ peak，換句話說，波長 248 nm 下， $m/z = 86$ 與 $m/z = 50$ 的 N_0 因為速度分布的不同而相差 10%，如圖 14。

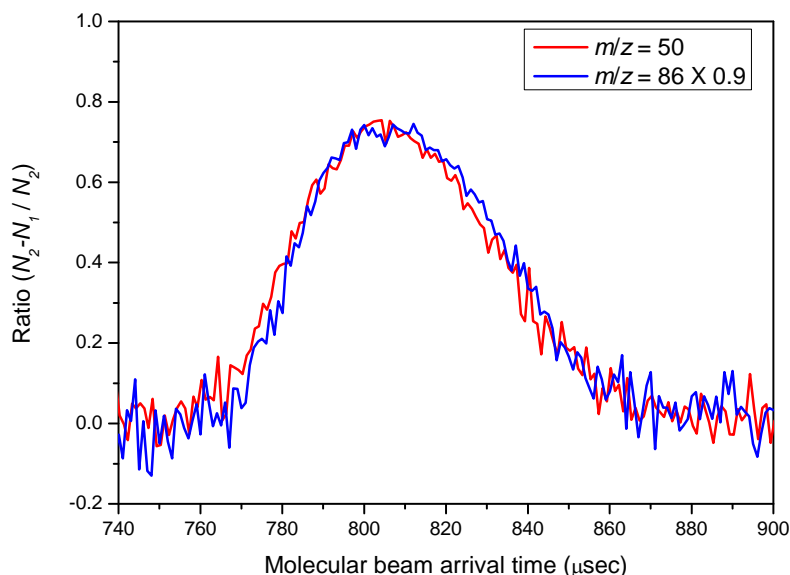


圖 14：以 $(N_2 - N_1) / N_2$ 對分子的飛行時間作圖，紅線是 $m/z = 50$ 的訊號，藍線是 $m/z = 86$ 的訊號。

在波長 248 nm，雷射能量足以使 $m/z = 86$ 的 laser depletion signal $(N_2 - N_1)$ 訊號達到飽和時， $(N_2 - N_1)$ 與沒有雷射交互作用的分子束訊號 (N_2) 相差約 3%（見圖 8），也就是如果我們直接使用偵測器所讀到的分子束沒有與雷射交互作用的訊號 (N_2) 當作 N_0 ，誤差約有 3%。 $m/z = 50$ 在 248 nm 波長，我們也可得到 N_0 的資訊，以我們對於 $m/z = 50$ 以及 $m/z = 86$ 的 $(N_2 - N_1) / N_2$ peak 之分析，我們推論在 $m/z = 50$ ， N_2 與 N_0 相差約 13%，而用實驗數據求得也驗證了此結果（見圖 7）。其中速度分布最寬的臭氧的訊號 $m/z = 50$ 與稍窄的氯氣的訊號 $m/z = 74$ 之分布比較接近。有鑒於此我們猜測氯氣的 N_2 與 N_0 相差約 8%。實驗最後決定使用在 248 nm 下所得到的臭氧的訊號以及速度分布最窄的團簇的訊號兩個 N_0 ，來近似氯氣的 N_0 。

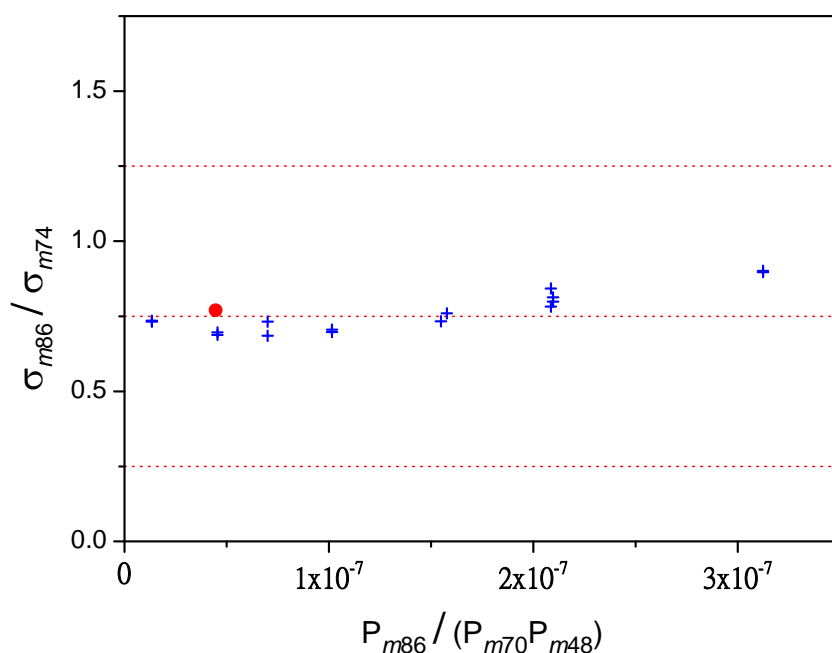


圖 15：在 352 nm 波長雷射下，以團簇和單體的吸收截面比值對團簇濃度作圖。團簇的偵測訊號是 $m/z = 86$ ， O_3 的偵測訊號是 $m/z = 50$ ， Cl_2 的偵測訊號是 $m/z = 74$ ，單體質譜強度已由同位素比例換算成 $m/z = 48$ 以及 $m/z = 70$ 的強度。圖中藍色十字是該團簇濃度下所求得的吸收截面比值，紅點是實驗精確決定吸收截面比值的結果。

解決了 N_0 的問題後，為了求得團簇中氯氣的個數與分子束中團簇含量的關係，同樣地我們以團簇與氯氣單體的吸收截面比值 $\sigma_{m86}/\sigma_{m74}$ ，對團簇濃度作圖，如圖 15。

由圖 15 中可以發現，當團簇濃度小於 1.5×10^{-7} 時，吸收截面比值約在 0.75 附近，大於 1.5×10^{-7} 時，團簇與單體的吸收截面比上升。同樣的，我們有興趣的是只包含一個氯氣的團簇，所以選擇團簇濃度為 4×10^{-8} 所對應到的噴嘴溫度，固定分子束的膨脹條件來精確決定吸收截面比例。

在 352 nm 波長下，為了求得 Cl_2 與 $Cl_2 \cdot O_3$ 精確的吸收截面比例，必須克服因 Cl_2 的吸收截面不夠大，以致於無法求得 Cl_2 的 N_0 。為了克服 N_0 問題，我們開始思考：如果讓一個脈衝內所有的分子，全部都被雷射光照到，這麼一來就不會有未與雷射交互作用的分子。在分子束中當所有的分子都與雷射交互作用後，

在時間分布上看到的分子，都會因為有相同的吸收截面積以及相同的雷射 fluences，而有相同的 $\Delta N/N_0$ 值。所以如果我們做到了這件事，laser depletion signal (ΔN) 乘上一個倍數後，應該要跟沒有雷射時，偵測器所收到的訊號要相同 ($\Delta N = CN_0$)。也因為分子束中所有的分子都已經與雷射交互作用過，所以不會有未與雷射交互作用的分子，在時間上分布到與雷射交互作用的時間。所以，公式中的 N_0 ，就可以視為沒有雷射時偵測器所收到的分子束訊號 (N_2)，且 C 與吸收截面積成正比。

在實驗上，如果想要不更動 laser alignment 而達成上述的效果，做法就是調整雷射的 delay time，可以使雷射打在分子束上不同的位置，而其他實驗條件不變。將一個 laser delay time 所得到的飛行時間譜，存成一張圖，再將不同 laser delay time 之飛行時間譜加起來之後，得到一張新的飛行時間譜，即相當於一發雷射打中所有分子束的分子所得的飛行時間譜（如圖 16）。

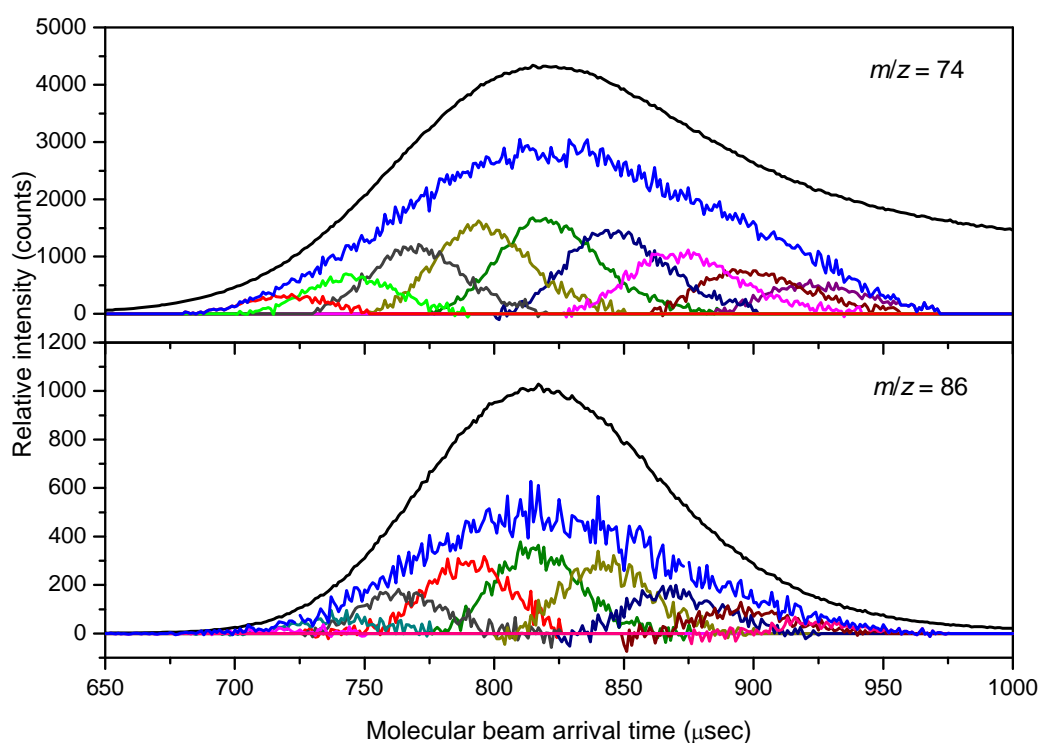


圖 16: 在 352 nm 雷射下，訊號 $m/z = 74$ 與 $m/z = 86$ 在不同 laser delay time 所得到的飛行時間譜。

黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，藍色線代表調整不同的 laser delay time 所得到的 laser depletion signal 相加的訊號。其他的顏色代表調整不同的 laser delay time 所得到的 laser depletion signal。

在 352 nm 波長，我們對 $m/z = 74$ 還有 $m/z = 86$ 做了上述的分析，結果如圖 16。因為這種方法都是在相同雷射能量下進行，所以在圖 16，把沒有與雷射交互作用的分子束訊號（黑色線）降低到與 laser depletion signal（紅色線）同高度，降低的倍數即正比於吸收截面積。對於單體 $m/z = 74$ 的訊號，黑色線必須乘上 0.65 後才會與紅色線同高度。至於團簇 $m/z = 86$ 的訊號，黑色線必須乘上 0.5 才會與紅色線同高度。依據倍數正比於吸收截面積，我們可以得知在 352 nm 波長下，團簇濃度約為 4×10^{-8} ，吸收截面積的比值 $\sigma_{m/z=86} / \sigma_{m/z=74}$ 為 $(0.5/0.65) = 0.77$ （如表 1）。

然而，在此方法中，以 $\Delta N/N_0$ 直接相除得到吸收截面積的比例，與之前比較吸收截面積的方法不同。在 248 nm 吸收截面積比值對團簇濃度作圖，還有固定團簇濃度精確求得吸收截面積比值，以及 352 nm 吸收截面積比值對團簇濃度作圖，求得吸收截面積比值都是使用式(3)相除而得。為了估計兩個不同求吸收截面積比值的方法之誤差，我們在 $m/z = 74$ 與 $m/z = 86$ 兩個質荷比所得到不同的 laser depletion signal 中，分別取其訊號最大者，計算 $\Delta N/N_0$ ，再把此數值代入式(3)。 $m/z = 86$ 所得到的 $\Delta N/N_0$ 與 $-\ln(1-\Delta N/N_0)$ 分別為 0.33 及 0.40，誤差約為 18%， $m/z=74$ 則是 0.37、0.46，誤差約為 18%。但是當兩個質量數所得到的 $\Delta N/N_0$ 相除，與兩個質量數所得到的 $-\ln(1-\Delta N/N_0)$ 相除，所得結果兩者（0.90、0.87）相差只有 3%，代表此種方法（ $\Delta N/N_0$ ）與之前所使用的方法（ $-\ln(1-\Delta N/N_0)$ ）在相除之後，誤差會大幅縮小。如果兩個質量數之 $\Delta N/N_0$ 數值一樣，那麼誤差將會因為相除而完全抵消。

3.4 308 nm 波長的結果

前面我們做過 248 nm 以及 352 nm 的吸收截面比例對團簇濃度作圖，確定團簇中氯氣與臭氧的個數各為 1 之團簇濃度範圍。在 308 nm 的波長下，我們想直接在氯氣與臭氧的個數為 1 : 1 的團簇濃度條件下，得到吸收截面比例的資訊，於是將團簇濃度固定約為 4×10^{-8} 。

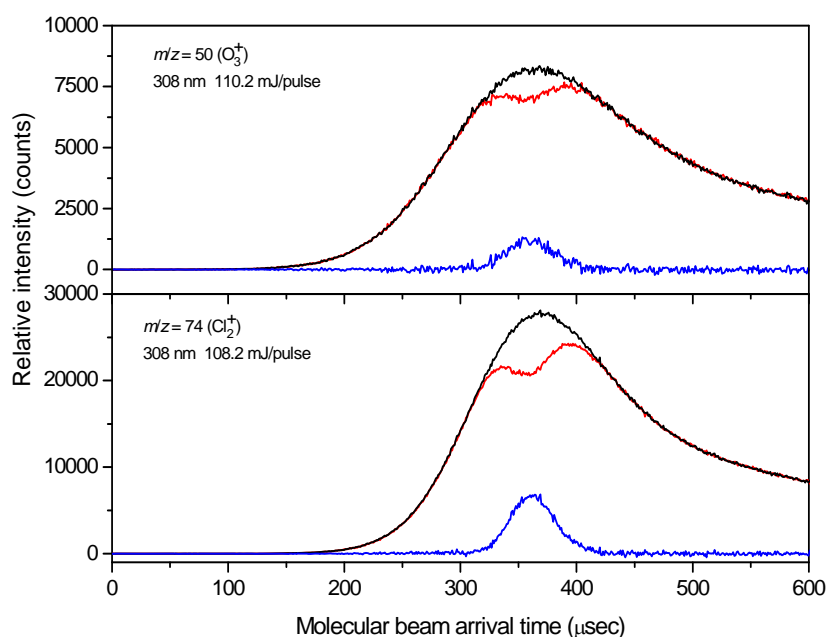


圖 17: 在 308 nm 波長的雷射下, $m/z = 50$ 以及 $m/z = 74$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號, 紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號, 藍色線為分子束光分解量的訊號。

在本實驗中 308 nm 波長的雷射光斑與前兩個波長相似，所以在相同的雷射能量可以視為相近的 laser fluence。圖 17 為在 308 nm 雷射下，臭氧同位素 $m/z = 50$ 與氯氣同位素 $m/z = 74$ 的訊號對分子束抵達偵測器的時間作圖。值得注意的是，在雷射能量為 100 mJ/pulse 時，248 nm 的雷射可以把臭氧光分解至飽和，但是圖 17 中，308 nm 波長在能量為 110 mJ/pulse 時，只能分解約 16% 的臭氧。而對於氯氣來說，在 308 nm 的吸收截面與 352 nm 的吸收截面相近，所以雷射在約 100 mJ/pulse 的能量下，可以分解約 30%~40% 的氯氣。圖 18 為在波長 308 nm

的雷射下，能量為 100 mJ/pulse 時， $m/z = 86$ 的飛行時間譜。在 308 nm 比較 $m/z = 50$ 、74 與 86， $m/z = 86$ 之 laser depletion signal 大得多，約同樣的雷射能量可以光分解大於 60% 的量。我們粗略的推論在 308 nm 波長，團簇的吸收截面積大於臭氧單體以及氯氣單體的吸收截面積。

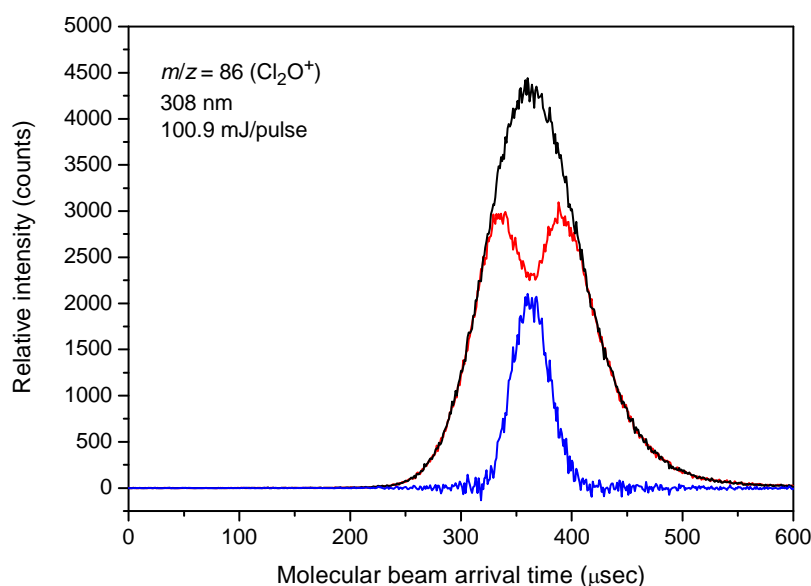


圖 18：在 308 nm 雷射下， $m/z = 86$ 的訊號強度對時間作圖，黑色線為分子束沒有與雷射交互作用的訊號，紅色線為分子束與雷射交互作用後的訊號，藍色線為分子束光分解量的訊號。

在 308 nm 波長下，氯氣以及臭氧單體的吸收截面積依然不夠大，而無法求得 N_0 。 $m/z = 50$ 、74 及 86 的 laser depletion signal 偏小，最大 $(N_2 - N_1) / N_2$ 不超過 30%，而由飽和曲線可以得知，在此 laser depletion signal 範圍內， $(N_2 - N_1) / N_2$ 與 laser fluences 接近線性關係。在 laser depletion signal 尚未飽和的情況下，考慮由(3)式推導而得到的(4)式：

$$\frac{[\sigma\phi]}{[\sigma\phi]_{ref}} = \frac{I_{ref}}{I} \times \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)_{ref}} \quad (4)$$

(4) 式中 $[\sigma\phi]$ 為參考分子的吸收截面積乘以分解量子產率； I 為 laser fluences，

N_0 為被雷射光分解之前的分子數目； N 為被雷射光分解後剩餘的分子數目，下標 ref 表示參考分子之物理量。吸收截面積可由上式藉由參考分子求得。因為二種單體分子在 308 nm 的吸收截面積已經有現成的數據，所以我們必須先要知道二種單體分子的吸收截面積比例，以確定我們方法的可行性，再以兩種單體為參考分子，比較出團簇的吸收截面積。

最後實驗的結果為，臭氧的吸收截面積與氯氣的吸收截面積之比值為 0.52，數值誤差在 3% 以內。團簇的吸收截面積除以氯氣的吸收截面積，其值約為 2，數值誤差約 3%。團簇的吸收截面積除以臭氧的吸收截面積，其值約為 3.5，數值誤差約 5%（見表 1）。

表 1：在 248 nm 和 308 nm 以及 352 nm 三個波長下所決定出的吸收截面積。

Wavelength	Reference	$\frac{\sigma\phi(m86)}{\sigma\phi(ref)}$	$\sigma\phi(ref)$ ($10^{-20} cm^2$)	$\sigma\phi(m86)$ ($10^{-20} cm^2$)
	Molecule ^[a] (temperature)			
308 nm	Cl_2 (< 100 K)	2.07 ± 0.03 ^[e]	17.6 ^[b]	36.43 ± 0.52
	O_3 (< 100 K)	3.55 ± 0.1 ^[e]	10.6 ^[c]	37.63 ± 1.06
248 nm	O_3 (< 100 K)	0.97 ± 0.016 ^[e]	1075.9 ^[d]	1043.6 ± 17.2
352 nm	Cl_2 (< 100 K)	0.77 ± 0.037 ^[e]	18.0 ^[b]	13.86 ± 0.67

[a]Extrapolated to low temperature. [b]Jet Propulsion Laboratory database⁷. [c]Molina *et al.*¹¹. [d]Bass *et al.*¹². [e]實驗數據所得數值之間的誤差。

以脈衝方式進入真空腔體的分子束，因為具有超音速膨脹的效果，而其具有的溫度會大幅的下降。另外，吸收截面積與溫度有關，因此我們必須知道在極低溫的條件下吸收截面積之值。由分子束的時間分布可以轉換成速度分布，並且利用波茲曼分布去求出此速度分布的 translational temperature，可以得知分子束利用超音速膨脹的效果可以輕易的達到 50 K 以下的溫度。而在現有的文獻中如此

低溫的吸收截面積，因此我們想了簡易的辦法去模擬分子在極低溫下的吸收截面積。假設分子的吸收截面積與分子的震動態有強相關，而隨著溫度上升，分子在第一震動激發態的分布就會增加。對於臭氧來說，吸收截面積隨溫度上升而上升¹¹，對氯氣來說吸收截面積則是隨溫度上升而下降⁷。臭氧有三個震動模式¹³：A₁ symmetry stretching at 1103 cm⁻¹，A₁ bending at 701 cm⁻¹，B₁ anti-symmetry stretching at 1042 cm⁻¹，其中 A₁ bending mode 在極低溫下，比起其他兩個震動模式，有更多的第一震動激發態的分布，因此我們假設臭氧的吸收截面積與 A₁ bending mode 有強相關。氯氣的振動模式為 stretching at 554 cm⁻¹。關於臭氧的吸收截面積文獻值，我們採用 Molina 等人¹¹ 以及 Bass 等人¹² 在不同的溫度下求得的吸收截面積。為了模擬極低溫的吸收截面積，我們求出特定振動模式中，某溫度所對應到的第一激發態與基態之 population 的比例，並查出此溫度所對應到的吸收截面積，以吸收截面積對 population 比例作圖，再外插到溫度 100 K 以下，就可以得到低溫下的吸收截面積，如圖 19。

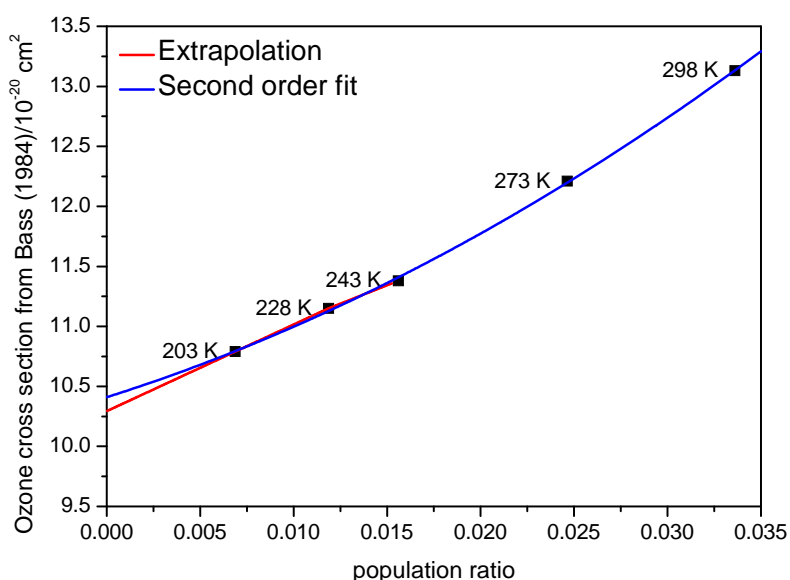


圖 19：以臭氧的吸收截面積¹²對第一震動激發態的 population 作圖。其中低於 203 K 的溫度之數值為線性外插及二次方外插。

得到模擬的臭氧與氯氣在低溫下的吸收截面積之後，就可與本實驗所得到的

氯氣與臭氧吸收截面積比值做比較。我們發現在高溫下（未外插到低溫），臭氧與氯氣的吸收截面積文獻值比例，與我們的實驗結果誤差較大（30%~20%），而由文獻值外插到低溫的吸收截面積比例，與我們的實驗結果比較相近，誤差在15%以下，符合分子束具有冷卻分子的功能之推論，之後我們便以低溫的臭氧以及氯氣吸收截面積當作參考分子，比較出團簇的吸收截面積。

如果凡得瓦作用力不會影響團簇的吸收截面積，那麼團簇的吸收截面積應該就等於兩個單體的吸收截面積相加。但是在本實驗中，308 nm 的結果顯示，團簇的吸收截面積除以兩單體的吸收截面積相加，結果為 1.3，誤差為 12%。綜合 352 nm 的結果可以發現，此團簇的吸收光譜的確有受到凡得瓦力的影響，而改變吸收光譜帶。

3.5 誤差分析：

關於本實驗吸收截面積比的誤差槓（error bar），我們先討論系統性誤差。實驗儀器之系統性誤差的來源可能有三種，第一是我們的雷射光斑可能是不均勻的，第二是測量雷射能量的時候所造成的誤差，第三是我們所使用的四極柱，對於不同的偵測質量有不同的磁場有效通過孔徑（effective entrance aperture）。這些主要的系統性誤差總加起來大約 4%¹⁴。考慮系統性誤差，我們歸納出吸收截面積比例之誤差百分比，可以用下式來表達：

$$\pm\sqrt{(\beta/\alpha)^2 + 0.04^2} \times 100\%$$

其中 α 為求得的平均吸收截面積比例， β 為吸收截面積比例之標準差。在前面我們提過，因為時間的分布以及我們儀器的特性，使得我們無法在大 laser fluence 求得 N_0 ，而我們在前面已經提過，在各質量數直接把沒有與雷射交互作用的分子束訊號當作 N_0 的誤差， $m/z = 86$ 的誤差為 3%， $m/z = 74$ 的誤差為 8%， $m/z = 50$ 的誤差為 13%，當兩質量數的吸收截面積相除，誤差相抵消，當我們決定吸收截面積時有考慮 N_0 ，則此誤差視為 0%。將此誤差考慮後我們可以將式子改寫：

$$\pm\sqrt{(\beta/\alpha)^2 + 0.04^2 + (N_0\text{近似誤差})^2} \times 100\%$$

於是我們對於精確決定吸收截面積比例，整理出的結果在表 2。

表 2：各波長下所決定的吸收截面積比例以及誤差及最後的結論。

	α	β	系統 誤差	N_0 近似誤差	誤差 總結	結論
248 nm	$\sigma(\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_3)/\sigma(\text{O}_3)$ = 0.97	0.03	4%	0%	5%	0.97 ± 0.05
352 nm	$\sigma(\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_3)/$ $\sigma(\text{Cl}_2) = 0.77$	$0.03^{[a]}$	4%	0%	5%	0.77 ± 0.04
308 nm	$\sigma(\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_3)/\sigma(\text{O}_3)$ = 3.55	0.093	4%	(13-3)%=10%	11%	3.55 ± 0.39
	$\sigma(\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_3)/$ $\sigma(\text{Cl}_2) = 2.07$	0.012	4%	(8-3)%=5%	6%	2.07 ± 0.12
	$\sigma(\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_3)/$ $(\sigma(\text{Cl}_2) + \sigma(\text{O}_3))$ = $1.3^{[b]}$				$12\%^{[c]}$	1.3 ± 0.16

* α ：平均吸收截面積比； β ：吸收截面積比之標準差。

[a]在本論文 352 nm 的部分，精確決定吸收截面積的方法，調整 delay time 做了三次，求出的標準差非常小，在這裡我們採用我們所提過的誤差來源： $\Delta N/N_0$ 以及 $-\ln(1-\Delta N/N_0)$ 兩者之間的誤差 (0.90、0.87)，為 3%。

[b]在波長 308 nm，我們由團簇與兩種單體所求得的吸收截面積比，求出團簇與兩種單體吸收截面積相加的比值，結果為 1.3。

[c]考慮在波長 308 nm，團簇與臭氧單體吸收截面積比誤差為 11%，團簇與氯氣單體吸收截面積比誤差為 6%，將這兩項誤差平方相加後開根號結果為 12%。

第四章：結論

本實驗成功地在分子束中產生弱鍵結的氯氣-臭氧團簇，藉由改變脈衝閥的噴嘴溫度，調整分子束中團簇的大小分布。並且分別在 248 nm、308 nm 及 352 nm 波長下測試團簇相對於臭氧單體與氯氣單體的吸收截面積。在本實驗中，使分子束與雷射交互作用後，測量剩餘的分子數量，並由已知的雷射能量、光分解量子產率，以及參考單體分子的吸收截面積，就可以得到團簇的吸收截面積。此法的優點是不需要傳統的吸收光譜法中，要求各個物種絕對濃度的資訊，且質譜儀可以選擇偵測團簇或是單體的訊號，克服了一般吸收光譜儀的問題。實驗的第一個重點是得知凡得瓦團簇的組成。我們利用團簇愈大，團簇的吸收截面積也會愈大的性質，找出團簇中氯氣與臭氧個數為 1:1 的條件。在 248 nm 波長，因為臭氧的吸收遠大於氯氣，所以我們以團簇相對於臭氧單體的吸收截面積，對團簇濃度作圖，找出團簇只含一個臭氧之濃度範圍。在 352 nm 波長，氯氣的吸收遠大於臭氧，我們同樣以吸收截面積比對團簇濃度作圖，找出團簇只含一個氯氣之濃度範圍。找到此條件後，在 248 nm 波長，我們求得團簇與臭氧的吸收截面積比為 0.97，在 352 nm 波長，團簇與氯氣的吸收截面積比為 0.77。在 308 nm 波長由於氯氣與臭氧皆有吸收，所以我們可以求得氯氣單體與臭氧單體吸收截面積比例，與現有的文獻值比較，結果發現相差不大，驗證此篇所使用的方法是成功的，最後團簇的吸收截面積為氯氣單體及臭氧單體吸收截面積和的 1.3 倍。綜合上述三個波長的結果，證明在此團簇中，凡得瓦作用力會影響吸收光譜。

第五章：參考資料

1. Mercier, S. R.; Boyarkin, O. V.; Kamariotis, A.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Cascella, M.; Rothlisberger, U.; Rizzo, T. R., Microsolvation effects on the excited-state dynamics of protonated tryptophan. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (51), 16938-43.
2. Tanaka, N.; Nagashima, U.; Takayanagi, M.; Kim, H. L.; Hanazaki, I., Photochemical reaction dynamics of the N2OH center dot(H2O)-O-18 van der Waals complex. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (4), 507-512.
3. Chen, H. Y.; Lien, C. Y.; Lin, W. Y.; Lee, Y. T.; Lin, J. J., UV absorption cross sections of ClOOCl are consistent with ozone degradation models. *Science* **2009**, *324* (5928), 781-4.
4. Pope, F. D.; Hansen, J. C.; Bayes, K. D.; Friedl, R. R.; Sander, S. P., Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOCl. *J Phys Chem A* **2007**, *111* (20), 4322-32.
5. Chen, I.-C.; Chen, A. F.; Huang, W.-T.; Takahashi, K.; Lin, J. J., Photolysis Cross-Section of Ozone Dimer. *Chem.-Asian J.* **2011**, *6* (11), 2925.
6. Samartzis, P. C.; Bakker, B. L. G.; Rakitzis, T. P.; Parker, D. H.; Kitsopoulos, T. N., Spin-orbit branching ratios for the Cl atom photofragments following the excitation of Cl-2 from 310 to 470 nm. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (11), 5201-5207.
7. Sander, S. P., J. Abbatt, J. R. Barker, J. B. Burkholder, R. R. Friedl, D. M. Golden, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, V. L. Orkin and P. H. Wine *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 17*. Jet Propulsion Laboratory: 2011; Vol. 10-6.
8. Bogumil, K.; Orphal, J.; Homann, T.; Voigt, S.; Spietz, P.; Fleischmann, O. C.; Vogel, A.; Hartmann, M.; Kromminga, H.; Bovensmann, H.; Frerick, J.; Burrows, J. P., Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230-2380 nm region. *J Photoch Photobio A* **2003**, *157* (2-3), 167-184.
9. Grebenshchikov, S. Y.; Qu, Z. W.; Zhu, H.; Schinke, R., New theoretical investigations of the photodissociation of ozone in the Hartley, Huggins, Chappuis, and Wulf bands. *Phys Chem Chem Phys* **2007**, *9* (17), 2044-64.
10. Lee, Y. T.; McDonald, J. D.; Lebreton, P. R.; Herschba, Dr, Molecular Beam Reactive Scattering Apparatus with Electron Bombardment Detector. *Review of Scientific Instruments* **1969**, *40* (11), 1402-&.
11. Molina, L. T.; Molina, M. J., Absolute Absorption Cross-Sections of Ozone in the 185-Nm to 350-Nm Wavelength Range. *J Geophys Res-Atmos* **1986**, *91* (D13),

14501-14508.

12. Bass, A. M. personal communication to R. Meller.

13. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

14. Jin, B.; Chen, I. C.; Huang, W. T.; Lien, C. Y.; Guchhait, N.; Lin, J. J.,
Photodissociation Cross Section of ClOOCl at 330 nm. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*
(14), 4791-4797.