

在不純樣品中量測光分解截面積

Precision Measurements of Photodissociation Cross Sections of a Species of Unknown Concentration in an Impure Sample

連健宇、陳學穎、林衛彥、李遠哲、林志民

Chien-Yu Lien, Hsueh-Ying Chen, Wei-Yen Lin, Yuan T. Lee, Jim J. Lin

重要的問題經常需要新的量測來提供答案或解題的方向，而新的量測往往需要新的儀器。在 2008 年初我們聽聞一個重要的全球難題，在仔細分析問題及現實條件之後，決定加入這場挑戰。在解題過程中，包含著迎向未知挑戰的勇氣，利用現有資源與自我優勢的智慧，以及找出關鍵錯誤並即時修正的醒悟等過程。本文將介紹問題之所在、解題的原理，以及儀器的設計、建造、測試、修改至調整參數等，以達最準確的量測等歷程。

New measurements are usually essential to answer or direct an important question. And new measurements usually require new instruments. We heard of an important international problem in early 2008. After carefully analyzing the problem and our capabilities, we decided to take the challenge. Here we briefly introduce the problem, how to solve the problem, the instrument and eventually acquiring the most precise measurements.

一、問題

臭氧層吸收了陽光中大部分的紫外光，保護地表的動植物免於受到紫外光的傷害。然而人類的污染卻造成臭氧層的破壞，尤其南極上方的臭氧層甚至幾乎消失而形成一個破洞 (ozone hole)。此臭氧洞於 1985 年被證實後，引發世人高度的重視與廣泛的爭論。科學家們的貢獻，讓人們逐漸了解臭氧層破洞的成因，遂促使「蒙特婁公約」(Montreal Protocol) 的訂定，限制相關污染物質的製造與使用；諾貝爾化學獎並於 1995 年頒給研究臭氧形成與分解機制

的三位主要科學家。但近年來臭氧層破壞的化學機制出現了重大爭議，其中的關鍵因素是一個稱為「過氧化氯」(ClOOCl) 的分子吸收陽光的效率。

人類使用冷媒等物質所排放的氟氯碳化合物進入大氣後，會分解產生氯原子 (Cl)。氯原子在臭氧層中會快速地摧毀臭氧形成氧氣 (O₂) 及「氧化氯」(ClO) 自由基。在臭氧層中，氧化氯自由基易兩兩結合形成過氧化氯 (ClOOCl) 分子。過氧化氯分子會吸收陽光而分解，並再次產生氯原子。如此，只要有足夠的陽光，少量的氯原子就能破壞成千上萬倍的臭氧分子。



在這過程中，過氧化氯分子的吸收截面積是十分關鍵的數據。愈大的吸收截面積，代表光愈容易被過氧化氯分子所吸收，氯原子產生的速率也愈快，就會伴隨著破壞愈多的臭氧。近 30 年來科學家們投入大量的心力，對臭氧洞的成因已有相當程度的瞭解。但 2007 年美國太空總署噴射推進實驗室所發表的吸收截面積⁽¹⁾，較之前公認的值⁽²⁾ 小了近十倍，引起了強烈的震撼。若根據他們以新技術量測的結果，則臭氧洞的形成完全無法用目前已知的化學機制來解釋。對此，科學界有著強烈的爭議，國際科學期刊的兩大龍頭 Nature 與 Science 更分別針對此議題作出不一致的評論^(3,4)。學術界遂開始懷疑，人類是否真正了解臭氧洞是如何形成的。如果臭氧洞的形成另有未知的因素，則有些人不免會對目前保護臭氧層的方法產生不信任感。

許多著名的研究機構如哈佛大學、劍橋大學等四、五個團隊相繼投入此一議題的研究，重新量測過氧化氯分子的吸收截面積。而他們所面臨的最大困難是純樣品難以製備，以致於不易獲得可信賴的結果。在 2008 年初我們自中央研究院環境變遷研究中心梁茂昌博士處獲悉此一重要的爭議後，便開始構思如何超越其他研究團隊所遭遇的困難。在激烈的國際競爭之下，如果採用類似別人的方法，能勝出的機率必然很低。於是我們跳脫傳統的思維，以新的角度切入，在一年多的努力後解開了這個全球難題⁽⁵⁾。

二、解題

考慮一個通用的光分解例子如下：



利用化學反應式的平衡，可得各物種數量的變化量之間的關係為：

$$-\Delta N_{\text{AB}} = -\Delta N_{h\nu} = \Delta N_{\text{A}} = \Delta N_{\text{B}} \quad (1)$$

理論上，只要測得 ΔN_{AB} 、 $\Delta N_{h\nu}$ 、 ΔN_{A} 或 ΔN_{B} 其中的任何一個，都可以代表此光分解過程發生的事件數目，進而求得光分解截面積。傳統上，科學家利用測量光線經過樣品槽的衰減 (測 $\Delta N_{h\nu}$) 來計算吸收截面積，但不純的樣品會造成誤差。筆者實驗室決定採用測量分子 (ΔN_{AB}) 而非測量光線的方式，來克服樣品不純的問題。

我們利用質譜偵測器⁽⁶⁾ 來量測分子束中過氧化氯分子的數量。因為過氧化氯分子吸收一個光子後本身也會分解 (R1)，所以量測分子被分解的效率也能得到吸收截面積的數值。重要的是，由於質譜偵測器可以篩選質量，過氧化氯分子的訊號不會受到雜質的影響，數據的可信度也就大幅地提升了。雖然測量光子的數量比測量分子的數量容易，但僅測量光子無法排除雜質的吸收，尤其在雜質濃度無法確知的情況下，傳統光吸收的方法並不可靠。

進行實驗之前，先估算訊號的大小是否足夠。我們的準分子雷射 (excimer laser) 每個脈衝能在 351 nm 輸出 100 mJ 以上的能量，在此波長的單光子能量約為 5.7×10^{-19} J，故一個雷射脈衝內所含的

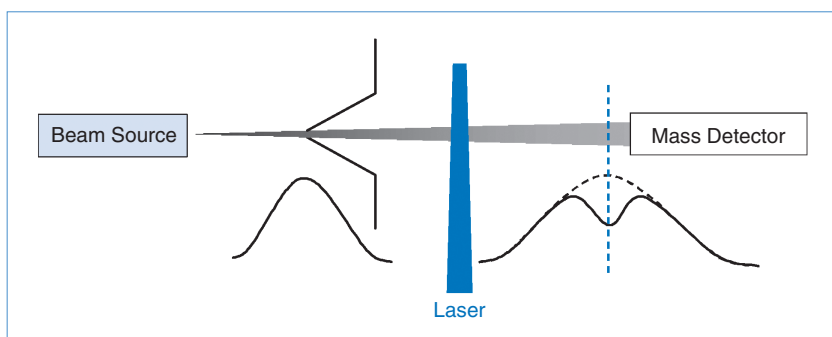
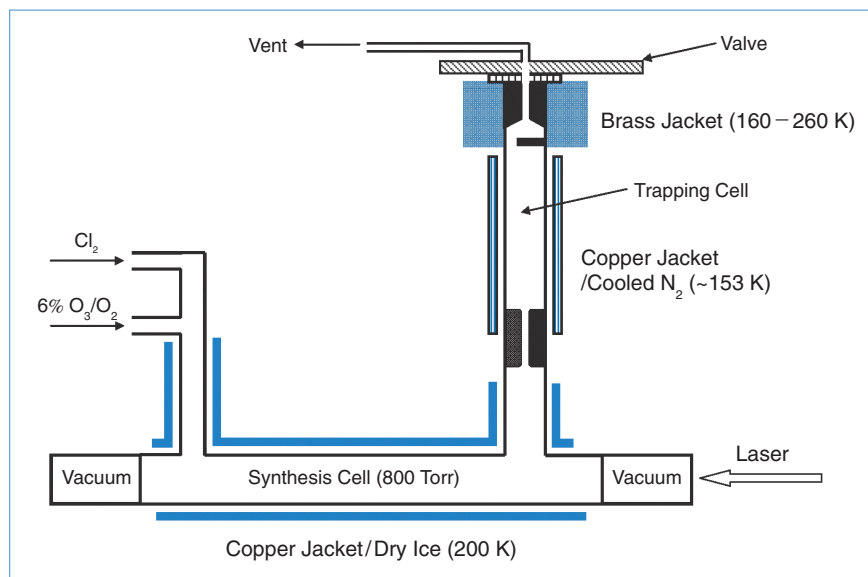


圖 1. 實驗的構想示意圖。使用時間解析的質譜偵測器來量測脈衝分子束中 ClOOCl 分子的數量，經過雷射光的照射，ClOOCl 分子的數量因光分解而減少。

圖 2.

CIOOCl 分子的合成設備，氯氣以及混有 6% 臭氧的氧氣被導入溫控的石英玻璃管中，並以雷射 (Nd:YAG, 355nm) 將氯分子光解為氯原子，氯原子再和臭氧反應產生氧化氯 (ClO)。在約 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度和 800 Torr 的壓力下，氧化氯會形成二聚物 (dimer)，CIOOCl。氣態的 CIOOCl 分子流過低溫 ($-125\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的捕捉阱 (trapping cell) 時會凝結成為固態，累積在捕捉阱中。



光子數至少有 $100\text{ mJ}/(5.7 \times 10^{-19}\text{ J}) = 1.8 \times 10^{17}$ 個。假設吸收截面積為 $1 \times 10^{-19}\text{ cm}^2$ ，且將雷射聚焦於 0.1 cm^2 的面積內，則分子吸收的機率將超過

$$10^{-19}\text{ cm}^2 \times \frac{1.8 \times 10^{17}}{0.1\text{ cm}^2} = 0.18 \quad (2)$$

已知 CIOOCl 分子吸光後 100% 會分解，如此我們應該能看見約 18% 的分子被雷射所分解。

三、CIOOCl 的合成

筆者實驗室利用 Pope 等人於 2007 年所發表論文⁽¹⁾中的方法 ($\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$, $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ 與 $2\text{ClO} + \text{M} \rightarrow \text{CIOOCl} + \text{M}$) 來製備 CIOOCl 樣本。合成的方法大致上與 Pope 等人一致，但我們以 355 nm 的 Nd:YAG 雷射 (80 mJ/pulse, 10 Hz, 8 mm beam diameter) 取代 351 nm 的準分子雷射來光解氯氣 (Cl_2)，並以氧氣取代氮氣作為攜帶氣體。此微幅修改不至於影響結果，卻使我們的實驗變得方便許多。

我們測試了各種不同的條件來最佳化 CIOOCl 分子的產率，發現氯氣與氧氣流速的最佳比例為 3:1000。此氧氣的氣流中包含著流經臭氧產生機產生的 6% 臭氧 (此比例經由測量其紫外光譜獲得)。將氯氣的流速增加兩倍或三倍會讓 CIOOCl 的產率

些微上升，但也讓更多的氯氣進到系統中造成腐蝕。此外，若將 355 nm 的雷射功率倍增，CIOOCl 也會被雷射光分解，導致產量沒有增加。

四、分子束的產生

為了控制 CIOOCl 分子的溫度，我們決定採用逸散分子束 (effusive beam)。CIOOCl 分子在一個類似 Pope 等人所使用的氣流管 (flow tube) 中產生後，流經一個控制在低溫下 (150 K) 的石英玻璃管中，CIOOCl 因低溫凝結而累積。在累積了 30 分鐘後，將殘餘在管內的氣體抽出，剩下的就是固態的 CIOOCl。慢慢地加熱石英管可以讓 CIOOCl 分子昇華，經由溫控的毛細管陣列 (五個 $0.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的方形孔) 流出，而形成逸散分子束。我們控制氣體在低壓狀態下，使得分子之間的碰撞次數遠少於分子與器壁間的碰撞次數，這些低壓的分子經孔洞逸散進入真空中，就形成逸散分子束。由於分子與器壁之間達到熱平衡，我們可以經由噴嘴的溫度來控制逸散分子束的溫度。

合成 CIOOCl 時，石英玻璃管路中的壓力略大於一大氣壓 ($\sim 800\text{ Torr}$)，流量約為每分鐘 0.5 升，氣體流經合成管 (synthesis cell) 及捕捉阱後，經由一個 $1/16''$ 的不鏽鋼細管排出。合成結束後把石英管內的氣體抽出，並將石英管內的壓力控制在低壓

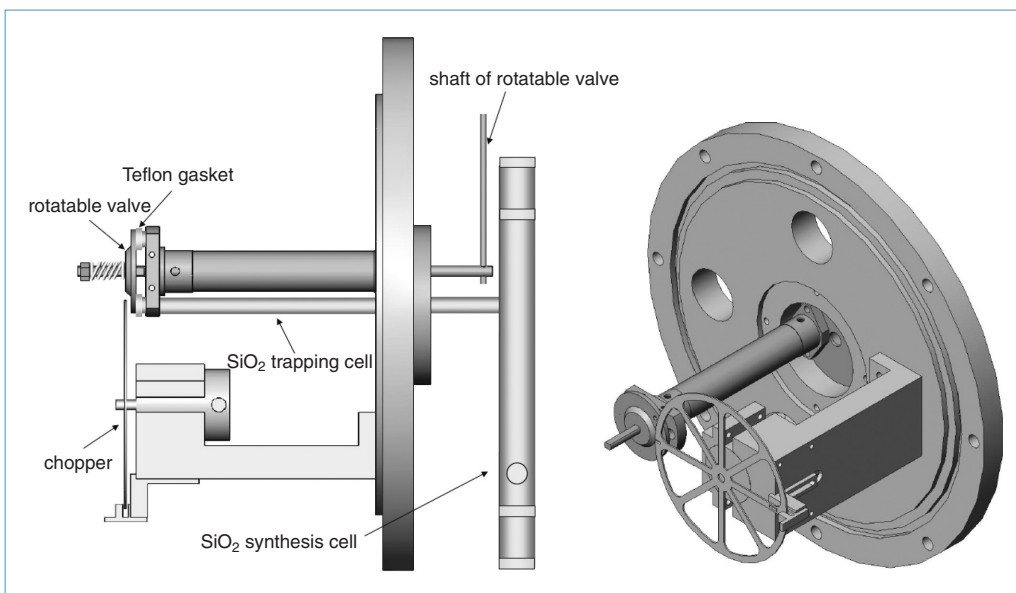


圖 3. 筆者實驗室用以產生 ClOOCl 逸散分子束的設備。在 ClOOCl 分子樣本以固體的形式儲存於石英玻璃管內後，慢慢升溫使其放出。此時就可透過真空腔外的撥桿，打開旋轉閥，使樣本逸散進入真空腔，並透過 chopper 產生脈衝分子束。

(~ 0.1 Torr) 後，打開石英管與真空腔之間的通道，使樣本自捕捉阱中放出，逸散至真空中產生分子束。為此我們設計了一套可以在真空中開關的閥(參見圖 3 的旋轉閥 (rotatable valve))，在製備好樣本後，可以在真空腔外透過撥桿 (shaft of rotatable valve) 來打開真空腔內的旋轉閥。旋轉閥透過一個鐵氟龍 (Teflon) 製的墊片與石英管密接，以免氣體外洩。為了補償不同材質 (不鏽鋼、石英玻璃、鐵氟龍、黃銅) 之熱膨脹係數的不同，以彈簧提供適當的下壓力，使閥在不同的操作溫度 (200 K – 300 K) 下仍可保持氣密。

分子束源的背向壓力 (backing pressure) 是經由調整捕捉阱的溫度來控制的，為了確保產生的是逸散分子束而非超音速分子束，背向壓力必須降低，以使得氣體分子的平均自由徑 (mean free path) 超過噴嘴的大小，此時各種分子的飛行速度與背向壓力無關，僅與其溫度與質量有關。我們的背向壓力在採集數據時始終低於 0.1 Torr。

我們以刻有狹縫的轉盤 (rotating chopper) 將連續的逸散分子束切成週期性的短脈衝 ($40 \mu\text{s}$, 150 Hz)，並經由一個 skimmer (3 mm 直徑) 以及低溫的狹縫 (0.5 mm 高 \times 3 mm 寬) 來限制分子束的空間分布。通過狹縫後的分子束，以垂直的角度和準分子雷射 (1.0 mm 高 \times 21 mm 寬, 75 Hz; XeF for 351 nm、XeCl for 308 nm 與 KrF for 248 nm) 光束相

交，最終進入四極質譜儀⁽⁶⁾。我們使用質譜儀分別量測 ClOOCl 分子與雷射作用前、後的數目，且藉由量測 ClOOCl 的母離子 (parent mass)，以避免來自其他分子的干擾。

五、雜質與異構物的確認

圖 4 ClOOCl 樣本的質譜，藉此可以確認我們的分子束中沒有比 $m/z = 102$ (ClOOCl^+) 更高質量的物種存在，免除雜質干擾的疑慮。Von Hobe 等人於 2009 年發表的論文⁽⁷⁾ 以相同的方式合成 ClOOCl 樣本，並以 IR 和 Raman 光譜來檢驗樣品純度。他

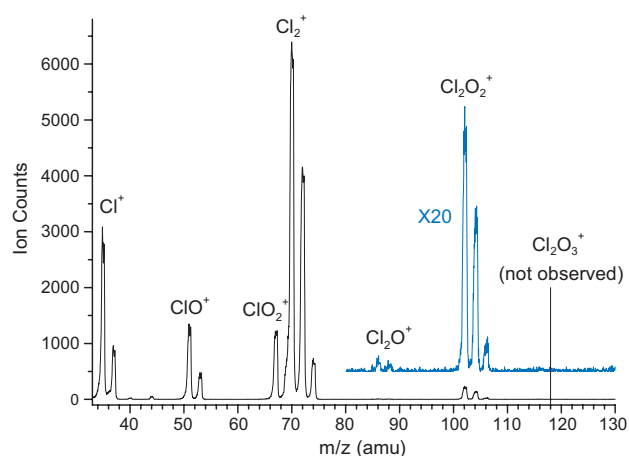
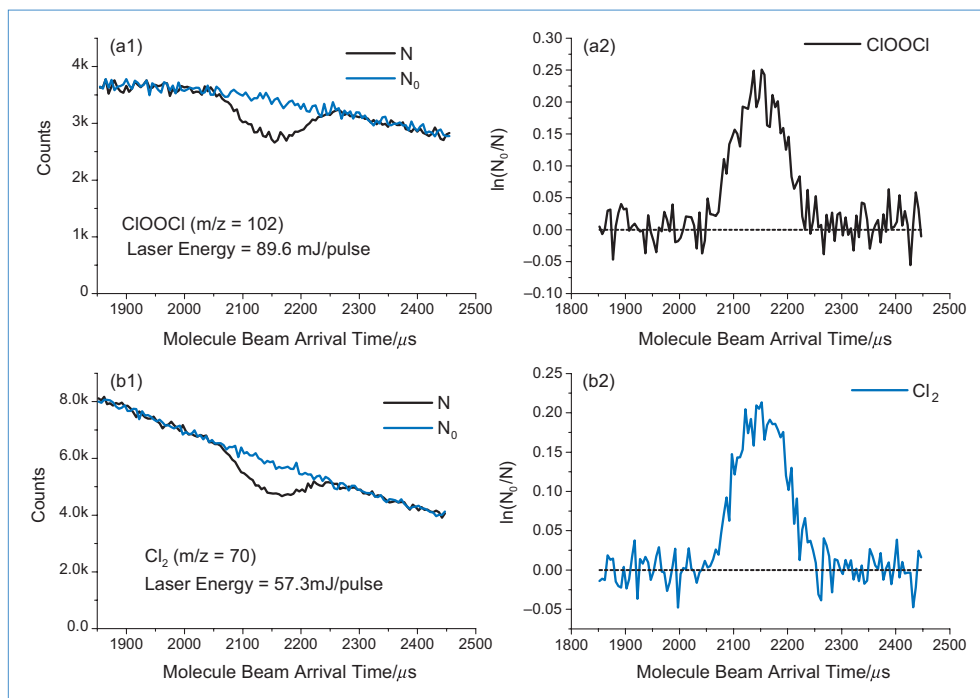


圖 4. ClOOCl 樣本的質譜。

圖 5. ClOOCl 分子與參考分子 Cl₂ 在 351 nm 的光衰減訊號。注意其所使用雷射脈衝能量不同。



們的結果確認了主要的雜質為氯分子 (Cl₂)，且 ClOOCl 為合成產物中唯一的結構，並無其他異構物的存在。

六、數據分析

在我們的實驗條件下，光子數量遠大於分子數量。此時分子因吸收光子而分解的機率正比於吸收截面積 σ (cm²)、光分解量子產率 ϕ 及光子通量 I (photon/cm²)。考慮光通量增加 dI 所造成的分子數量變化 dN ，其關係可表示為

$$-dN = N\sigma\phi dI \quad (3)$$

積分此式可得

$$\ln \frac{N_0}{N} = \sigma\phi I \quad (4)$$

其中 N_0 為初始的分子數量， N 為雷射光照射後所剩餘的分子數量。

因分子數目 N 與光子通量 I 之間的關係 (見方程式 (4)) 並非線性，需要光子通量的空間分布才能求得光分解截面 ($\sigma\phi$)，但所使用的高強度雷射的

空間分布並不易準確量測，因此利用已知吸收截面 σ 和解離效率 ϕ 的參考分子，藉由比較 ClOOCl 分子束與參考分子束及雷射作用後衰減程度的比例，根據方程式 (5) 代入雷射強度比例，即可得 ClOOCl 的光分解截面。

$$\frac{[\sigma\phi]_{\text{ClOOCl}}}{[\sigma\phi]_{\text{ref}}} = \frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{ClOOCl}}} \times \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)_{\text{ClOOCl}}}{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)_{\text{ref}}} \quad (5)$$

測量的結果請參見圖 5、6 及表 1，由表 1 中可得知此方法的精確度甚高。

七、可能誤差成因分析

各種可能的誤差成因都經過小心的分析與評估，羅列如下。

1. 分子束的穩定度

我們每一次都產生兩發分子束，其中一發會受雷射照射而另一發則無，並將這樣的訊號平均一萬次以上；如此，即使分子束的強度受捕捉阱的溫度影響而緩慢變化，並不會影響 N_0/N 的比值。

Wavelength	Temperature	Ref. Molecule (Temperature)	$\frac{[\sigma\phi]_{\text{ClOOCl}}}{[\sigma\phi]_{\text{ref}}}$	Standard deviation	Number of repeated measurements
351 nm	200 K	Cl ₂ (200 K)	0.608	0.012	5
	250 K	Cl ₂ (250 K)	0.687	0.012	5
308 nm	200 K	Cl ₂ O (296 K)	1.116	0.031	7
		Cl ₂ (250 K)	2.829	0.067	3
	250 K	Cl ₂ O (296 K)	1.154	0.039	8
		Cl ₂ (250 K)	2.953	0.089	5

表 1. 筆者實驗室所量得的吸收截面積比例之平均值與標準差⁽⁵⁾。

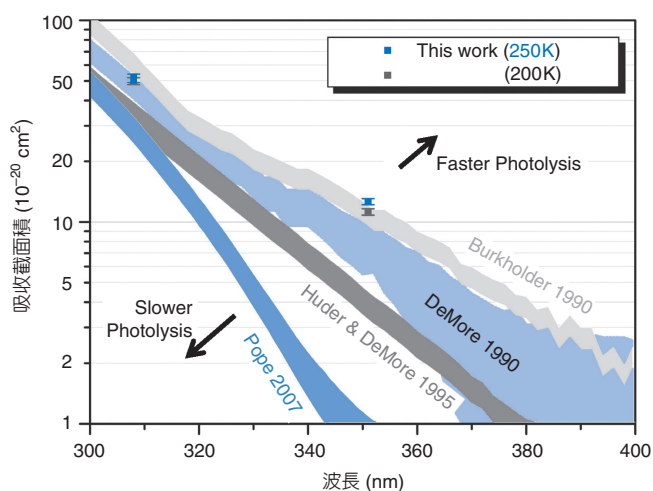


圖 6. 比較四個研究小組^(1, 8-10)及筆者實驗室⁽⁵⁾所測量的吸收截面積，其中數據寬度為各文獻所報導之誤差範圍。

2. 雜質與多聚體

本方法藉由質量的篩選可排除絕大部分雜質的干擾。令人擔憂的是，若樣品中含有分子量較 ClOOCl 大的氯氧化物 (Cl_nO_m)，在離子化後可能裂解成子離子，若其質量與 ClOOCl 相同，則會造成干擾。類似圖 4 的質譜掃描結果免除此疑慮。再者，由於分子量較大的氯氧化物沸點較高，這些雜質不會在升溫時，與 ClOOCl 同時昇華。

雖然已知逸散分子束不易產生多聚體 (cluster) ((ClOOCl)_n, n ≥ 2)，我們仍在不同的背向壓力下比較實驗結果，排除了多聚體干擾的可能性。

3. 雷射強度在空間中分布不均造成訊號局部飽和

因 N/N_0 並不與光解雷射之強度 I 成線性關

係，局部太強的雷射將會導致實驗訊號的扭曲失真，同一發雷射中強度分布不均與每發雷射之間強度分布不一致都可能造成此現象。然而雷射強度在空間上的分布並不易準確量測，我們使用的雷射能量計 (Gentec-EO, QE25) 與雷射功率計 (Gentec-EO, UP55N-100H) 僅能量測雷射的平均強度。我們透過一可變衰減片 (Laseroptik, IVA308) 均勻地減弱雷射光束強度，並量測 ClOOCl、Cl₂O 和 Cl₂ 等分子束與雷射作用後的衰減程度，如圖 7 所示，衰減程度取自然對數後隨著雷射強度呈線性，表示實驗中局部飽和現象 (local saturation effect) 的干擾並不大，並可推論光分解反應僅吸收單光子。在整個量測吸收截面的實驗中，盡可能控制 $\ln(N_0/N)$ 小於 0.5，以減少局部飽和現象所造成的誤差。

4. 離子計數的統計誤差

可從圖 5(a2) 與 (b2) 的基線變動評估此類型誤差，在累積數千離子計數後，實驗數據 $\ln(N_0/N)$ 中的基線變動僅有峰值的 1-2%。

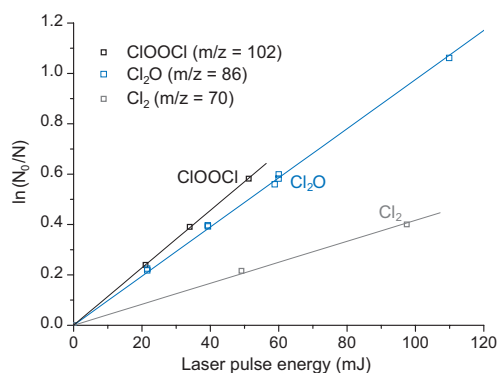


圖 7. ClOOCl 分子以及參考分子 (Cl₂O, Cl₂) 與不同強度的 308 nm 雷射作用。

八、結語

筆者的實驗結果建立了新的標準，為大氣化學家提供精確的參考數據，科學家對於臭氧層中的化學反應能依此作更深入的研究；亦為量測不穩定分子的光分解截面積提供了準確可靠的方法，尤其可以免除傳統上測量光吸收截面積時必須推估樣本中待測物與雜質濃度所造成的不準確。

在研究的歷程中曾遇到一些困難，我們從中學習事物的道理，並即時改正與改善儀器，以達到最佳的效果。對進行未知的實驗，以下幾點會是重要的關鍵：

1. 正確估算情勢以挑戰未知；
2. 紮實的基本工夫與想像力、創造力同樣重要；
3. 在失敗中學習，即時修正；

總之，「機會是留給準備好的人」，如此才能在國際競爭之下即時解決重要問題。

誌謝

感謝中央研究院與國家科學委員會給予筆者在經費上的支持。

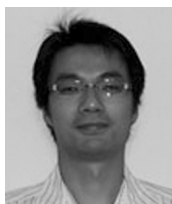
參考文獻

1. F. D. Pope, J. C. Hansen, K. D. Bayes, R. R. Friedl, and S. P. Sander, *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 4322 (2007).
2. S. P. Sander et al., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2*, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, California (2006).
3. Q. Schiermeier, *Nature*, **449**, 382 (2007).
4. M. von Hobe, *Science*, **318**, 1878 (2007).
5. H. Y. Chen, C. Y. Lien, W. Y. Lin, Y. T. Lee, and J. J. Lin, *Science*, **324**, 781 (2009).
6. J. J. Lin, D. W. Hwang, S. Harich, Y. T. Lee, and X. M. Yang, *Review of Scientific Instruments*, **69**, 1642 (1998).
7. M. von Hobe, F. Stroh, H. Beckers, T. Benter, and H. Willner, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 1571 (2009).
8. J. B. Burkholder, J. J. Orlando, and C. J. Howard, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 687 (1990).
9. W. B. Demore and E. Tschukowroux, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 5856 (1990).
10. K. J. Huder and W. B. Demore, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 3905 (1995).



連健宇先生為國立清華大學物理碩士，曾任中央研究院原子與分子科學研究所專任助理，現為美國西北大學物理研究所博士班學生。

Chien-Yu Lien received his M.S. in physics from National Tsing Hua University, and worked as a research assistant in the Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica. He is currently a Ph.D. student in the Department of Physics and Astronomy at Northwestern University, USA.



陳學穎先生為國立清華大學化學碩士，曾任中央研究院原子與分子科學研究所專任助理，現為美國德州農工大學化學研究所博士班學生。

Hsueh-Ying Chen received his M.S. in chemistry from National Tsing Hua University, and worked as a research assistant in the Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica. He is currently a Ph.D. student in the Department of Chemistry at Texas A&M University, USA.



林衛彥先生為國立台灣大學化學碩士。Wei-Yen Lin received his M.S. in chemistry from National Taiwan University.



李遠哲先生為美國加州大學柏克萊分校化學博士，現任中央研究院院士與特聘研究員。

Yuan T. Lee received his Ph.D. in chemistry from the University of California, Berkeley, USA. He is currently an academician and a distinguished research fellow at Academia Sinica.



林志民先生為國立台灣大學化學博士，現任中央研究院原子與分子科學研究所副研究員。

Jim J. Lin received his Ph.D. in chemistry from National Taiwan University. He is currently an associate research fellow in the Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica.