

國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

利用自製單光儀分離並產生波長 118.2 奈米之皮秒真空紫

外光雷射

Using homemade monochromator to produce the isolated 118.2 nm
picosecond vacuum ultraviolet laser

研究生：王政璿

指導教授：曾建銘 博士

中華民國 一百零三年 九月

利用自製單光儀分離並產生波長 118.2 奈米之皮秒真空紫

外光雷射

Using homemade monochromator to produce the isolated 118.2 nm
picosecond vacuum ultraviolet laser

研究生：王政璿

Student: Cheng-Shiuan Wang

指導教授：曾建銘

Advisor: Prof. Chien-Ming Tseng



國立交通大學

應用化學系碩士班

碩士論文

Submitted to M. S. program

Department of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Applied Chemistry

September 2014

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百零三年九月

利用自製單光儀分離並產生波長 118.2 奈米之皮秒真空紫外光雷射

學生:王政璿

指導教授:曾建銘

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

自從 1970 年代開始，雷射的成熟搭配非線性光學的發展，使得可應用的雷射光從長波長擴展到短波長波段，其中，真空紫外光波段是非常好的游離光源，且已經應用在許多研究上。舉例來說，真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜(Vacuum-Ultraviolet-Ionization-detected-infrared predissociation)可以用來了解氣體簇分子間的結構和相互作用，而光共振增強多光子離子化法(REMPI)搭配飛行時間質譜儀，可以用來偵測原子和小分子的光譜，另外也被廣泛地運用在光分解離子成像(Velocity Map Imaging)上。在本論文中，作者和指導教授共同設計單光儀搭配三倍頻腔體和一可產生波長 354.7 nm 的皮秒雷射(Repetition rate: 1 kHz, Pulse duration: ~20 ps)，可將其三倍頻產生波長 118.2 nm 真空紫外光，並和入射光分離，相較於一般利用三倍頻產生真空紫外光應用卻沒有和原入射光分離的方法，有著不被入射光影響的好處。接著參考 Nicholas P. Lockyer 和 John C. Vickerman 等人所整理之理論預測在不同條件下(光束大小和聚焦距離)產生最佳化波長 118.2nm 光所需之純 Xenon 氣體濃度，最後搭配我們所設計之偵測器量測產生的 118.2 nm，在較低入射光能量(200、300 μ J)時和理論預測相符，但隨著能量增強，最大訊號點無呈現等比級數的成長且漸漸向低濃度移動，在此我們推測為光學柯爾效應(Optical Kerr Effect)產生的影響，限制了可產生的最大真空紫外光能量。

Using homemade monochromator to produce the isolated 118.2 nm picosecond vacuum ultraviolet laser

Student: Cheng-Shiuan Wang

Advisor: Prof. Chien-Ming Tseng

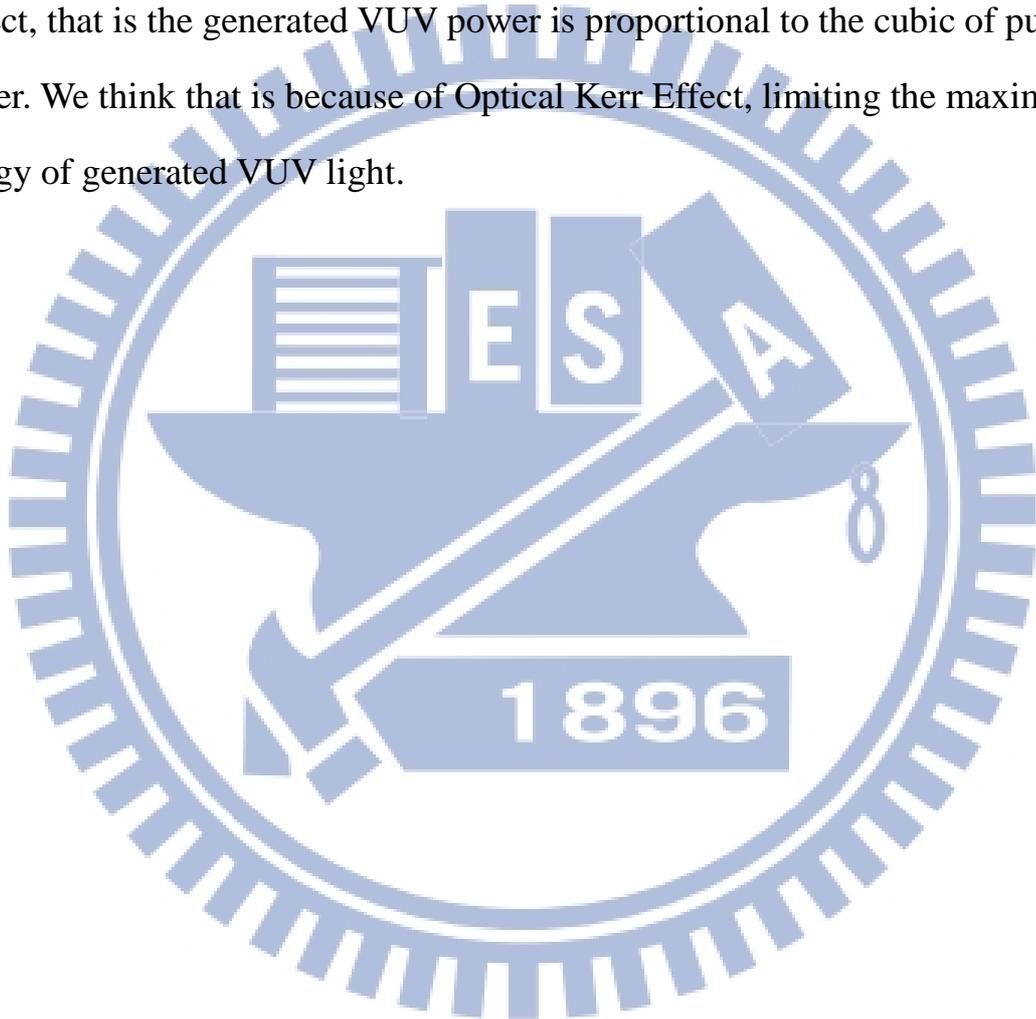
M. S. Program, Department of Applied Chemistry

National Chiao Tung University

Abstrat

Since the beginning of the 1970s, with the development of nonlinear optics and laser system, light source for experiment can be expanded from long wavelength range to short wavelength band. Among them, vacuum ultraviolet light is a very good ionization source, and has already been used in many researches. For example, Vacuum-Ultraviolet-Ionization-detected-infrared predissociation spectroscopy (VUV-ID-IRPDS) of clusters can be used to understand intermolecular structures and interactions at the microscopic level, and the Resonance-enhanced Multiphoton Ionization (REMPI) technique with time-of-flight mass spectrometry (TOFMS) can be applied to the spectroscopy of atoms and small molecules. This technique is also widely used in the Velocity Map Imaging (VMI) for electron kinetic energy analysis in photoelectron photoion coincidence spectroscopy. In this thesis, we design a monochromator combined with a tripling cell to generate and isolate 118.2 nm vacuum ultraviolet light by tripling the third harmonic of a Nd:YAG laser (354.7 nm, repetition rate: 1 kHz, pulse duration: ~20 ps). Compare to those simple methods to get VUV light to do experiment, using the isolated VUV light has the benefits

that the experimental result won't be affected by the original pump light. Then, using the theoretical calculation that discussed by Nicholas P. Lockyer and John C. Vickerman et al to predict the optimized pressure of Xenon needed to generate the highest VUV light power. At last, using the detector we designed to detect 118.2 nm VUV light. The experimental result are not quite match what we expect, that is the generated VUV power is proportional to the cubic of pump power. We think that is because of Optical Kerr Effect, limiting the maximum energy of generated VUV light.



謝誌

在新竹兩年多的生活碩士生活讓我收穫很多，要感謝的人也非常多，從碩一開始加入重藤真介老師的實驗室，認識了很多人，不管是學長還是同屆的同學，大家就像個大家庭般互相關心與照應，但後來因為興趣不合的關係而輾轉來到了曾建銘老師的實驗室。在我加入時，實驗室正處於草創的階段，雖然不像一般的實驗室可以使用前輩們所架設好的儀器來做研究，很多東西都是從無到有，但也因為如此可以讓我學習到更多，包含儀器的設計與架設等等，看著儀器從畫圖階段到最後組裝起來，成就感非常的大，在這邊要非常感謝曾建銘老師對我的的教導與耐心，不僅在實驗上，在閒暇聊天之餘也讓我學到了許多人生道理，讓我在碩二這年學到了很多。

接著要感謝實驗室的各位，包含潘宣元、賴翊瑄、趙吉揚、鄧遠彬，如果沒有你們的陪伴實驗室就會少了許多的歡笑，謝謝你們陪我度過各個不論是辛苦或是快樂的日子。謝謝你們大家。

目錄

	Page
摘要	i
Abstrat	ii
謝誌	iv
目錄	v
圖目錄	vii
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 論文回顧與動機	3
1.2.1 惰性氣體產生較短波長之三倍頻(Third-Harmonic Generation)光學非線性效應	4
1.2.2 相位匹配(phase-match)的基本原理	5
1.2.3 真空紫外光(VUV)之應用	7
參考文獻	11
第二章 儀器設計原理與技術	13
2.1 有效分離真空紫外光(output)與原入射光(fundamental)之方法	13
2.1.1 使用雙凸透鏡(biconvex lens)之分光法	13
2.1.2 使用凹面光柵(concave grating)之分光法	23
參考文獻	31
第三章 儀器裝置設計解析	32
3.1 單光儀主腔體	32
3.2 前端管件	35
3.3 三倍頻腔體(tripling cell)	37

3.4	Window 偏心裝置	39
3.5	光柵裝置.....	41
3.6	光柵轉動裝置.....	48
3.7	氣體管路系統.....	51
3.8	真空紫外光偵測系統.....	55
第四章	結果與討論.....	57
4.1	實驗光路模擬.....	57
4.2	理論預測.....	60
4.3	實驗數據.....	62
4.3.1	純 Xe 實驗(D=8 mm, f=200 mm) 不同 354.7 nm 強度下 Xe 壓力 vs 所測得 118.2 nm 訊號大小.....	62
4.3.2	估計所產生 118.2 nm 真空紫外光強度	64

圖目錄

圖 1-1 介質極化密度與電場強度關係圖。(A)為線性材料；(B)為非線性材料.....	3
圖 1-2 三光子共振(Third Harmonic Generation)產生 118.2 nm 光所涉及的 Xenon 原子能階級轉換機制示意圖.....	5
圖 1-3 真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜.....	8
圖 1-4 真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜實驗 (Vacuum-Ultraviolet Ionization-detected-infrared predissociation)之產生真空紫外光裝置概略圖(參考[16]描繪).....	10
圖 2-1 利用雙凸透鏡分離真空紫外光示意圖(光行徑方向為左至右,經過透鏡後將兩道光分離,不同顏色代表不同波長的光,其中又以波長較短的光向內偏折的角度較大).....	14
圖 2-2 入射光為強聚焦時(tightly focused)(擷取自[1]論文中)....	15
圖 2-3 情況一之模擬圖(藍色虛線為 364.8 nm 光束,紫色實線為 121.56 nm 光束,圖中距離單位為 mm).....	15
圖 2-4 入射光為水平入射(collimated)時(擷取自[1]論文中).....	16
圖 2-5 情況二之模擬圖(藍色虛線為 312.8 nm 光束,紫色線實為 121.56 nm 光束,圖中距離單位為 mm).....	17
圖 2-6 類方案一之入射光以水平透鏡法線方向通過之模擬圖(藍色虛線為 364.8 nm 光束,紫色實線為 121.56 nm 光束,圖中距離單位為 mm).....	18
圖 2-7 模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響(偏心距離 $R_{\text{off}}=10.68$ mm,圖中距離單位為 mm).....	19
圖 2-8 模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響(偏心距離 $R_{\text{off}}=20.16$ mm,圖中距離單位為 mm).....	19

圖 2-9 模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響(偏心距離 $R_{\text{off}}=30.69$ mm, 圖中距離單位為 mm)	19
圖 2-10 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 74.3 mm, 圖中距離單位為 mm).....	20
圖 2-11 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 151.21 mm, 圖中距離單位為 mm).....	20
圖 2-12 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 229.92 mm, 圖中距離單位為 mm).....	21
圖 2-13 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 273.57 mm, 圖中距離單位為 mm).....	21
圖 2-14 模擬在離聚焦點相近距離時(~ 74 mm), 焦聚為 100 mm($@\lambda=5 \mu\text{m}$)之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離的結果(圖中距離單位為 mm)	22
圖 2-15 模擬在離聚焦點相近距離時(~ 74 mm), 焦聚為 150 mm($@\lambda=5 \mu\text{m}$)之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離的結果(圖中距離單位為 mm)	22
圖 2-16 模擬在離聚焦點相近距離時(~ 74 mm), 焦聚為 250 mm($@\lambda=5 \mu\text{m}$)之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離的結果(圖中距離單位為 mm)	22
圖 2-17 羅蘭圓(Rowland circle)示意圖	24
圖 2-18 羅蘭圓直紋凹面光柵(Concave Ruled Reflectance Gratings for Rowland Circle)局部放大示意圖.....	24
圖 2-19 凹面光柵(concave grating)分光原理示意圖 (λ_1 、 λ_2 、 λ_3 分別代表不同波長的光, 其中又以波長較短者衍射角較小).....	25

圖 2-20 當入射角(α)、衍射角(β)和閃耀角(θ_B)相等時(圖中藍色線條)， 所衍射的光能量達到最強。	26
圖 2-21 閃耀角為 2° 時(代表家族 1)，其中實線代表 S 偏振面(S-plane)， 虛線代表 P 偏振面(P-plane)	27
圖 2-22 閃耀角為 9° 時(代表家族 2)，其中實線代表 S 偏振面(S-plane)， 虛線代表 P 偏振面(P-plane)	28
圖 2-23 閃耀角為 14° 時(代表家族 3)，其中粗實線代表 S 偏振面(S-plane)， 細實線代表非極化(Unpolarized)，虛線代表 P 偏振面(P-plane)	28
圖 2-24 閃耀角為 19° 時(代表家族 4)，其中實線代表 S 偏振面(S-plane)， 虛線代表 P 偏振面(P-plane)	29
圖 2-25 閃耀角為 $26^\circ 45'$ 時(代表家族 5)，其中實線代表 S 偏振面 (S-plane)，虛線代表 P 偏振面(P-plane)	29
圖 3-1 單光儀主腔體組合示意圖(共分為上蓋、腔室、下蓋三部分)	33
圖 3-2 單光儀主腔體—上蓋之簡略標示示意圖	33
圖 3-3 單光儀主腔體—腔室之簡略標示示意圖	34
圖 3-4 單光儀主腔體—下蓋之簡略標示示意圖	35
圖 3-5 前端管件與單光儀主腔體組合式意圖	36
圖 3-6 Tube03 真空波紋管示意圖(bellow, 兩端焊上 $3\frac{3}{8}$ 吋和 2.75 吋之法蘭)	37
圖 3-7 三倍頻腔體(tripling cell)組合示意圖，共分為 window 前蓋、三倍 頻主腔體、三倍頻延伸腔體、window 後蓋四部分).....	38
圖 3-8 三倍頻主腔體簡略標示示意圖.....	39
圖 3-9 三倍頻主腔體和 Window 偏心裝置與其偏心延伸空間腔體組合示意 圖	40

圖 3-10 偏心裝置 01(偏心 5 mm)簡略標示示意圖.....	40
圖 3-11 偏心延伸空間小腔體(透明化)示意圖	41
圖 3-12 光柵裝置組合示意圖(共分為視角:左視、上視、前視、下視、等角 視).....	42
圖 3-13 Grating mount 01 簡略標示示意圖	43
圖 3-14 Grating mount 02 簡略標示示意圖	44
圖 3-15 Grating mount 03 簡略標示示意圖	45
圖 3-16 Grating mount 04 簡略標示示意圖	45
圖 3-17 Grating mount 05 簡略標示示意圖	46
圖 3-18 Grating mount 06 簡略標示示意圖	46
圖 3-19 Grating mount 07 簡略標示示意圖	47
圖 3-20 Grating mount up and down 簡略標示示意圖	48
圖 3-21 光柵裝置總組合暨光柵轉動裝置示意圖	49
圖 3-22 Grating mount rotation 01 簡略標示示意圖.....	50
圖 3-23 Grating mount rotation 02 簡略標示示意圖.....	50
圖 3-24 Grating mount rotation 03 簡略標示示意圖.....	51
圖 3-25 氣體管路系統示意圖(上視圖).....	52
圖 3-26 lebow company,0.1 micron Indium foil,10 mm diameter, Ni mesh supported, mounted on Lebow V1.0 rings	53
圖 3-27 金屬薄片(foil)固定裝置與三倍頻腔體組合圖.....	54
圖 3-28 金屬薄片(foil)固定裝置簡略標示示意圖.....	54
圖 3-29 金屬薄片(foil)固定裝置	55
圖 3-30 自製真空紫外光偵測器.....	56
圖 4-1 使用 600 grooves/mm 之光柵光路模擬圖	58

圖 4-2 使用 1200 grooves/mm 之光柵光路模擬圖	59
圖 4-3 使用 2400 grooves/mm 之光柵光路模擬圖	60
圖 4-4 純 Xenon 實驗(with beam expander 50pc+100px) 不同 355 nm 強度下 Xe 壓力 vs 所測得 118.2 nm 訊號大小	62
圖 4-5 純 Xenon 實驗 (without beam expander)不同 354.7nm 強度下 Xe 壓力 vs 所測得 118.2 nm 訊號大小.....	63
圖 4-6 純 Xenon 實驗 (with beam expander 50pc+100px) , 移動雙凸透鏡 使其產生最大訊號.....	64
圖 4-7 擦拭腔體內部所取得之類似碳結晶物體.....	66



第一章 緒論

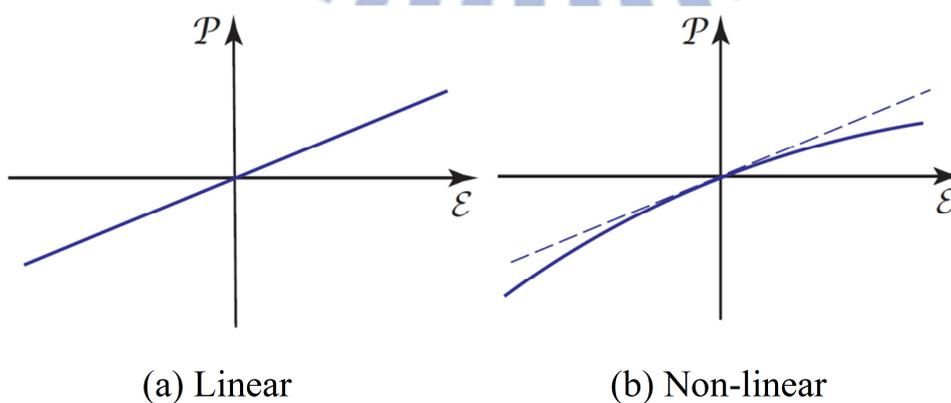
1.1 前言

雷射光具有單一波長、高同調性和能量集中等優點，自從 1960 年美國物理學家梅曼 (T. Maiman) 設計並產生出波長 $0.6943 \mu\text{m}$ 雷射光的紅寶石雷射後，其成為世界上第一個將雷射引入實用領域的科學家[1]；緊接著在 1961 年，可以產生波長 $1.15 \mu\text{m}$ 的氣體雷射—He-Ne Laser 也很快被設計產生[2]，再接著 1962 年出現了半導體雷射、1964 年出現了二氧化碳雷射[3]、1965 年出現了 YAG 固態雷射，從此開啟了雷射科學應用的新紀元；其中倍頻的技術即被廣泛運用在固態雷射系統中，因為雷射為單一波長，若利用非線性材料將頻率轉換，可以達到延長可應用波長範圍的目標，這也因此成為近年來雷射和非線性光學發展應用相當重要的課題。

非線性光學現象的展現最早可以從 1961 年發表在 Physical Review Letters 的一篇 paper 所看到，其是由 P.A. Franken 等人，利用紅寶石雷射，將之聚焦在石英晶體(Quartz crystal)上，產生了原入射波長 694.3 nm 的二倍頻(波長 347.15 nm)的雷射，但由於相位匹配(Phase-matching)不佳，所得到的能量非常低，以至於發生了期刊編輯誤將訊號以為是髒污而去除掉的插曲[4]。從此以後，非線性光學的發展大致經歷了三個時期，第一個時期是 1961 至 1965 年，新的非線性光學效應大量地出現，如光學倍頻、光學和頻與差頻、光學參量放大與振蕩、多光子吸收、光束自聚焦以及受激光散射等。第二個時期是 1965 至 1969 年，除了持續有新的非線性光學效應出現之外，研究學者已經開始致力於對已發現的效應進行深入的了解，並發展出各種非線性光學元件。第三個時期則是 1970 至今日，是非線性光學日趨

成熟的時期，其特點是將以固態為主的非線性光學研究擴展至氣體、原子蒸氣、分子束、液體等的非線性效應，在剛開始的 1970 年時，S.E.Harris 等人成功將波長 1064 nm 的 Nd:YAG 的雷射藉由通過鉀(rubidium)和氙(xenon)的混合氣體，以產生三倍頻(Third-Harmonic Generation)波長 354.7 nm 的光，並再接著幾年的時間將三倍頻技術延伸至產生波長 177.3 nm、152.0 nm、118.2 nm 的光(藉由通過 metal-vapor-inert-gas 來產生)[5]，自此開始，由二階非線性效應為主要的研究發展到三階、四階或更高階的研究，這些高階的非線性效應是獲得真空紫外光(Vacuum Ultraviolet)和 X-ray 的主要途徑[6-8]，而這些光源可成為分子光譜學、分子反應動力學和分子動態學等研究領域的理想光源[9]。而非線性光學效應的發展若以時間範疇而言，則由奈秒(nanosecond)進入皮秒(picosecond)、飛秒(femtosecond)甚至是阿秒(attosecond)的領域。

通常在的弱電場條件下，高階項因為係數較小而可以忽略，極化程度和電場強度接近的正比關係，但在強電場的雷射作用下，極化強度的高階項則越顯重要，而一般我們所提的非線性光學材料是指具有較高二階、三階甚至更高階的非線性係數的材料，因此才能在強光作用下呈現出明顯的非線性效應。在非線性材料中，介質極化密度 P 與電場強度 E 的關係如圖 1-1 及式子 1 所示。



- 圖 1-1 介質極化密度與電場強度關係圖。(a)為線性材料；(b)為非線性材料

$$\begin{aligned}
 P(t) &= P_L + P_{NL} \\
 &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) + \dots \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中

$P(t)$ ：極化密度 (Polarization Density)

P_L ：線性極化密度 (Linear Polarization Density)

P_{NL} ：非線性極化密度 (Non-linear Polarization Density)

$E(t)$ ：電場強度 (Electrical Field)

ε_0 ：真空中的介電常數 (Vacuum Permittivity)

$\chi^{(1)}$ ：線性極化率 (Linear Susceptibility)

$\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ ：二階、三階非線性極化率 (Nonlinear Susceptibility)

若要將非線性材料實用化，則須滿足以下條件：

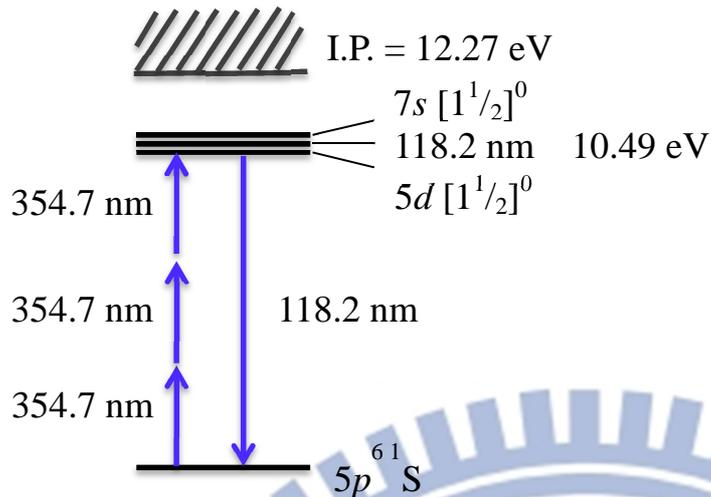
- (1)有效非線性係數 (Effective Nonlinear Coefficient)
- (2)較高的雷射能量 (Higher Laser Power)
- (3)低光吸收係數及寬廣的穿透範圍 (Low Absorption Coefficient and High Transmission Range)
- (4)良好的穩定性，光學性質均勻 (Stable and Homogeneous)

1.2 論文回顧與動機

1.2.1 惰性氣體產生較短波長之三倍頻(Third-Harmonic Generation)光學非線性效應

最早提出藉由氣體產生較短波長三倍頻光學非線性效應的是 J.F. Ward 和 G.H. New 等人，在 1969 年發表的 paper 中，他們將紅寶石雷射(694.3 nm) 聚焦並通過一充滿氣體的腔體來產生三倍頻的光(231.4 nm)，他們分別實驗了惰性 (He、Ne、Ar、Kr、Xe)和 H₂、CO₂、N₂、O₂ 等氣體，並計算了各個氣體所對應的三階非線性係數 χ (third-harmonic coefficient)，發現了 Xenon 的數值相較於其他氣體高出許多[10]，自此以來，許多人開始嘗試利用 Xenon 等惰性氣體來產生較短波長的三倍頻效應，並將其優化[5.12.13]。

1970 開始，S.E. Harris 等人提出了藉由混合金屬氣體和惰性氣體來優化相位匹配(phase-match)，進而提高三倍頻轉換效率的概念，然而此方法卻遇到了氣體不能均勻混合(Homogeneous mixing)而限制了三倍頻轉換效率的問題。此後，到 1973 年 S.E. Harris 等人發表的一篇 paper 中，他們不使用金屬氣體，改成了混合不同惰性氣體來優化相位匹配(phase-match)，此方法有較易於操作、均勻性較高和能承受較高的雷射強度等優點。在此篇 paper 中，他們將波長 354.7 nm 的雷射通過 Xenon 和 Argon 氣體來產生波長 118.2 nm 的光，發現所產生的三倍頻光強度要比單使用純 Xenon 氣體要大的許多[5]，使用純 Xenon 氣體產生 118.2 nm 光的能接轉換機制如圖 1-2 所示。



- 圖 1-2 三光子共振(Third Harmonic Generation)產生 118.2 nm 光所涉及的 Xenon 原子能階級轉換機制示意圖

1.2.2 相位匹配(phase-match)的基本原理

在單原子氣體中產生三倍頻轉換的非線性光學原理，已由 Gary C. Bjorklund 和 R. Mahon 等人在其發表的論文中所討論，當入射光聚焦在一個充滿非線性介質(Nonlinear medium)的腔體中，所產生的真空紫外光(VUV)強度可由以下式 2 所表示[9][14]。

$$P_{3\omega} \propto N^2 |\chi^{(3)}|^2 P_{\omega}^3 F(b\Delta k) \quad (2)$$

其中

P_3 ：所產生之三倍頻光強度(Third-harmonic Radiation Power)

P_{ω} ：入射光強度(Incident Beam Power)

N ：非線性介質的粒子數密度(Number Density)

$\chi^{(3)}$ ：三階非線性極化率(Third-order Nonlinear Susceptibility)

$F(b \Delta k)$ ：相位匹配因子(Phase-Matching Function)

b : 共焦參數(Confocal Parameter)

Δk : 波矢量差(Wave Vector Mismatch)

若要將三倍頻的轉換效率提升，可以藉由優化 P_ω 、 $F(b \Delta k)$ 和 N 等項來達到，其中又以相位匹配因子 $F(b \Delta k)$ 最為重要，在強聚焦的情況下，G.C. Bjorklund 描述了其表達式如下式 3 所示[9.14.15]：

$$F(b\Delta k) = \begin{cases} \pi^2 (b\Delta k)^4 e^{b\Delta k}, & \Delta k < 0 \\ 0, & \Delta k \geq 0 \end{cases} \quad (3)$$

由這個式子可得知， $F(b \Delta k)$ 若要非 0 時， Δk 必須為負值，這發生在非線性介質是負色散的(negative dispersive) 情況下，也就是說，非線性介質在三倍頻波長時的折射率要小於原入射光波長時的折射率，這限制了用來產生特定三倍頻波長的非線性介質種類[14]。一般來說，金屬氣體原子(Mercury、Magnesium 等)和惰性氣體原子(Xenon、Argon、Krypton)等，這些介質具有反轉對稱性(inversion symmetry)、可適用於一般市售的雷射系統，且有較大的三階非線性極化率 $\chi^{(3)}$ ，因此成為利用三光子共振來產生真空紫外光(VUV)的常用非線性介質。

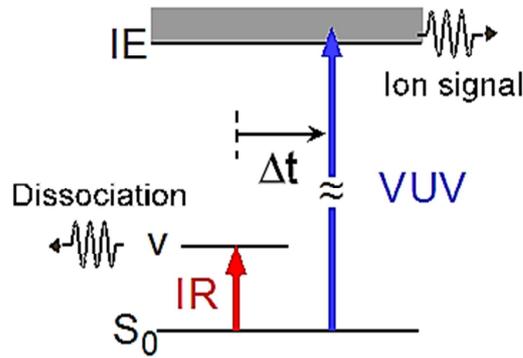
要優化所產生的真空紫外光 (VUV) 強度，可藉由調整非線性氣體的壓力、入射光強度或是將正色散(positive dispersive)的三倍頻氣體和另外一個為負色散(negative dispersive)的三倍頻氣體混合，以達到高相位匹配(phase-matching)的目標，舉例來說，將 354.7 nm 三倍頻成為 118.2 nm 的光，Xe/Ar 混合氣體是非常好的轉換介質，在此情況下，Xenon 為負色散介質，而 Argon 為正色散介質[5]，因為 118.2 nm 能量略高於 Xenon 的一個強共振光譜線(119.2 nm)，這造成在 Xenon 中，118.2 nm 的折射率低於 354.7 nm，

而 118.2 nm 的能量尚未達到 Argon 的第一共振光譜線，所以 118.2 nm 仍是在正色散範圍。

1.2.3 真空紫外光(VUV)之應用

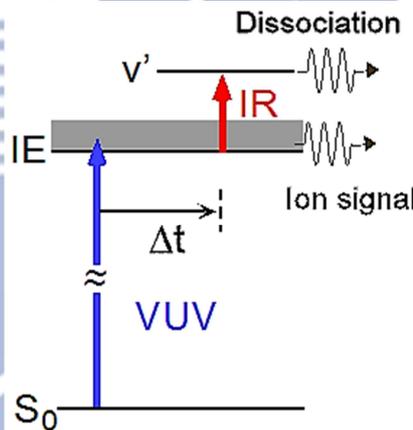
在微觀(microscopic)的世界中，要了解固態或液態分子間(inter-molecular)的結構或是分子間的相互作用，氣態簇族(gas phase molecular clusters)是一個理想的系統，隨著雷射技術及超音波分子束 (supersonic jets) 的進步，科學家發展出許多具有簇族大小選擇性 (clusters size-selectivity) 的光譜技術[16]，這些光譜技術可以將小分子團的研究延伸至大分子團簇族(clusters)上，而且它可以在不被熱效應或環境的干擾下達成無碰撞(collision-free)的條件。舉例來說這些光譜技術有：紅外光-紫外光共振光譜(IR-UV double resonance spectroscopy)、真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜(Vacuum-Ultraviolet-Ionization-detected-infrared predissociation)等，若將這些技術和量子化學計算結合，有助於了解分子間的作用的機制(intermolecular interaction mechanism)和幾何結構(geometrical structure)等資訊[17-20]。

以真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜來說，此技術是由Yoshiyuki Matsuda和Asuka Fujii等人所研發，而其中較廣泛使用的機制為以下圖1-3所示的(a)、(b)兩種[16]，藉由這兩種機制可以分別得到中性和陽離子簇族的紅外線光譜圖。



(a) VUV-ID-IRPDS(VUV-Ionization-Detected IR predissociation

Spectroscopy)，此機制可得到中性簇族(clusters)紅外線光譜(參考[16]繪製)。



(b) IRPDS-VUV-PI(IR predissociation Spectroscopy of VUV-Pumped Ion) ，

此機制可得到陽離子簇族(clusters)紅外線光譜(參考[16]繪製)。

• 圖 1-3 真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜

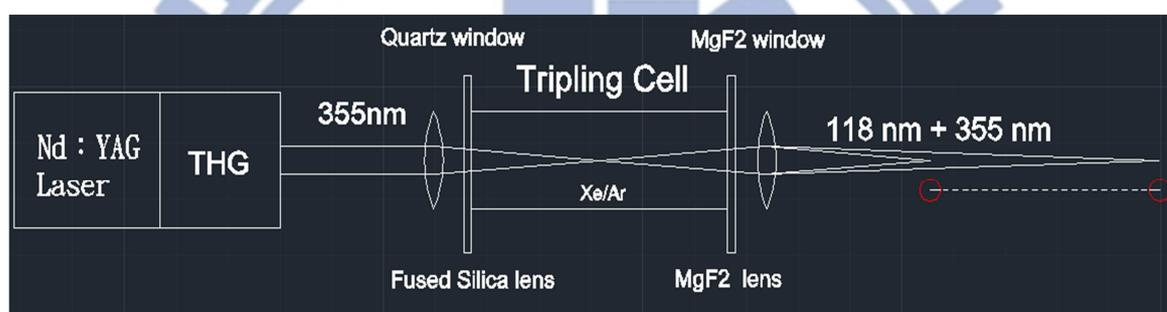
這兩個機制的原理是監控由真空紫外光產生的某特定大小陽離子簇族訊號強度，並藉著控制紅外光相較於真空紫外光的先後順序來分別得到中性和陽離子簇族的紅外線光譜，因為紅外光所產生的預解離(predissociation)會降低監控的某特定陽離子簇族的訊號，接著掃描一段紅外線波段就可以得到具有大小選擇性(size-selected)之簇族的紅外線光譜。至於此技術為何採用真空紫外光(VUV)單光子吸收作為游離源而不使用一般較取得方便

的紫外光(UV)有以下原因：

- (1) 紅外光暨紫外光共振光譜(IR-UV double resonance spectroscopy)只適用於具有中間穩定激發態(intermediate excited state)的發色團分子上，凡如近年來熱門的生物相關分子團，鹼基對等芳香族的分子就不適用，且雙光子游離的截面積較小(cross section)，需使用較強之雷射，這會造成產生多餘離子碎片的缺點。
- (2) 許多簇族分子的游離能在真空紫外光範圍，所以在此，分子吸收單光子真空紫外光後直接游離(one photon ionization)，是為軟性的游離源(soft ionization source)，較不會有不必要的離子碎片產生。

目前較常見的真空紫外光源可分為兩種，一種為利用電子加速產生的同步輻射(synchrotron radiation)可調式真空紫外光，後經單光儀(monochromator)等儀器區分出實驗所需波長後，其放光可達每秒 $\sim 10^{16}$ 顆光子，另外一種則是利用雷射和非線性光學效應的混頻、差頻、倍頻等的方法在實驗室即可產生的真空紫外光源。在Yoshiyuki Matsuda和Asuka Fujii等人的一系列研究中[16-21]，其產生真空紫外光之實驗裝置如下圖1-4所示，其為將Nd:YAG Laser結合THG(Third Harmonic Generation)裝置所產生的波長355 nm紫外光聚焦在一充滿Xenon和Argon(比例1:10)混和氣體腔體內來產生三倍頻波長118.2 nm的真空紫外光，最後再通過一氟化鎂透鏡(MgF₂ lens)聚焦，因在介質中，不同波長的光有不同折射率(refractive index)，故118.2 nm 和354.7 nm 的光聚焦在不同的位置上(圖1-4紅圈處)，接著將分子束和紅外光打在真空紫外光聚焦處來進行真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜的實驗，而從圖中可以發現，兩道光(118.2 nm + 354.7 nm)並未完全分離，在真空紫外光(118.2 nm)聚焦處仍殘留一部分紫外光(354.7 nm)，如此一來，實驗結果是否會受到多光子吸收(multiphoton absorption)的影響是

值得討論的，雖然作者在文獻中提到兩道光聚焦處差了8 mm[16]，所殘留的波長354.7 nm 光已較微弱，並不會影響實驗結果，但現在已有一些方法能有效的將藉由三倍頻所產生的真空紫外光和其原入射光分離，這無非是一個可以改善其實驗的方式。在本論文中，作者和指導教授共同設計了一套真空紫外光暨單光儀系統，這套設備搭配實驗室之Nd：YAG皮秒脈衝雷射系統(picosecond Nd：YAG pulse laser)所產生之紫外光(354.7 nm)，可以產生其三倍頻率的真空紫外光(波長118.2 nm)，並且可以與原入射光(波長354.7 nm)分離。

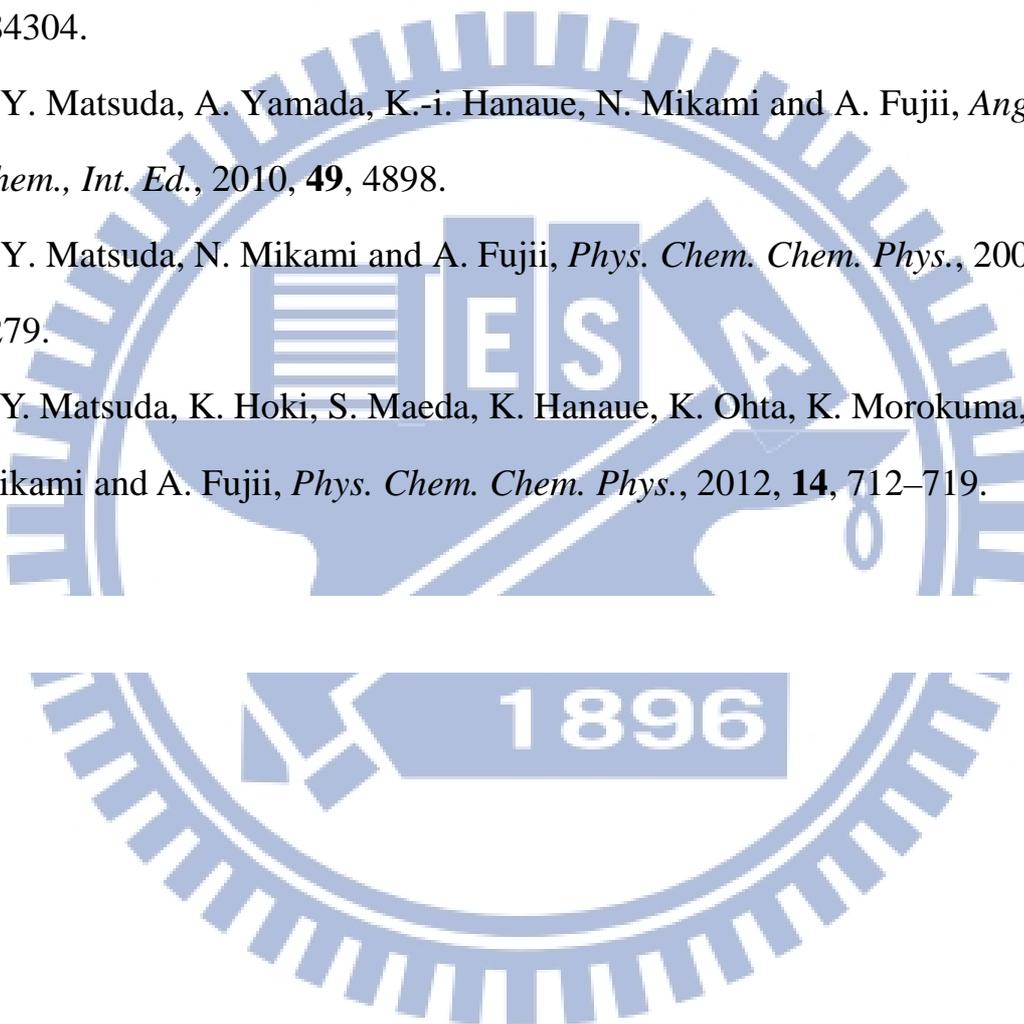


- 圖 1-4 真空紫外光游離偵測紅外光預解離光譜實驗(Vacuum-Ultraviolet Ionization-detected-infrared predissociation)之產生真空紫外光裝置概略圖(參考[16]描繪)

參考文獻

- [1] Maiman, T. H. , *Phys. Rev. Letters*, 4, 564 (1960)
- [2] C. S. Willett "An Introduction to Gas Lasers" Pergamon Press 1974,
p. 407–411.
- [3] Patel, C. K. N. (1964). "Continuous-Wave Laser Action on
Vibrational-Rotational Transitions of CO₂". *Physical Review* 136 (5A):
A1187–A1193.
- [4] P.A. Franken, et al, *Physical Review Letters* 7, p. 118 (1961)
- [5] A.H. Kung, J.F. Young, S.E. Harris, *Appl. Phys. Lett.* 22, 301 (1973)
- [6] J. Reintjes, C.-Y. She, and R. C. Eckardt, "Generation of coherent radiation in
the XUV by fifth and seventh order frequency conversion in rare gases," *IEEE
J. Quantum Electron.*, vol. QE-14, pp. 581–596, 1978.
- [7] M. Ferray, A. L'Huillier, X. F. Li, L. A. Lompré, G. Mainfray, and C. Manus, *J.
Phys. B* 21, L31 (1988)
- [8] J. Reintjes, *Proc. Soc. Photo.-Opt. Instrum. Eng.* 279, 2 (1981)
- [9] S.E. Van Brammer, M.V. Johnston , *Appl. Spectrosc.*, 46 (1992), pp. 255–261.
- [10] J. F. Ward and G. H. C. New, *Phys. Rev.* **185**, p.57–72 (1969)
- [11] L. J. Zych, J. F. Young, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-14, 147 (1978)
- [12] R. Mahon, T. J. McIlrath, V. P. Myerscough, and D.W. Koopman, *IEEE J.
Quant. Elec.* **15**, 444 (1979).
- [13] A. H. Kung, *Opt. Lett.* **8**, 24 (1983)
- [14] J. Kutzner, H. Zacharias, *Appl. Phys. B*, 66, p. 571–577 (1998)
- [15] G. C. Bjorklund, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-11**, p.287-296 (1975)

- [16] Y. Matsuda, M. Mori, M. Hachiya, A. Fujii and N. Mikami, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**, 378.
- [17] Y. Matsuda, K. Ohta, N. Mikami and A. Fujii, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **471**, 50.
- [18] K. Ohta, Y. Matsuda, N. Mikami and A. Fujii, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 184304.
- [19] Y. Matsuda, A. Yamada, K.-i. Hanaue, N. Mikami and A. Fujii, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 4898.
- [20] Y. Matsuda, N. Mikami and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 1279.
- [21] Y. Matsuda, K. Hoki, S. Maeda, K. Hanaue, K. Ohta, K. Morokuma, N. Mikami and A. Fujii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 712–719.



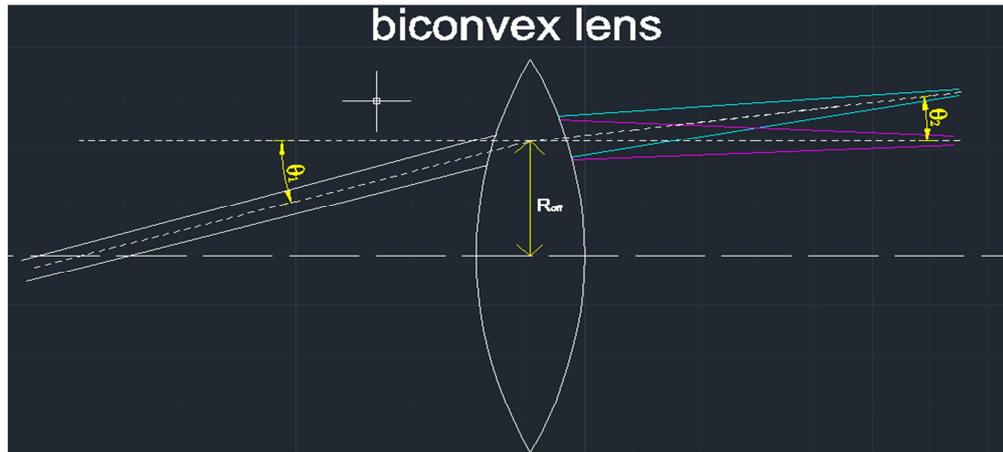
第二章 儀器設計原理與技術

2.1 有效分離真空紫外光(output)與原入射光(fundamental)之方法

本章節介紹兩種有效分離真空紫外光(output)與原激發光(pump source)之方法，分別為雙凸透鏡(biconvex lens)分光法、凹面光柵(Concave grating)分光法。

2.1.1 使用雙凸透鏡(biconvex lens)之分光法

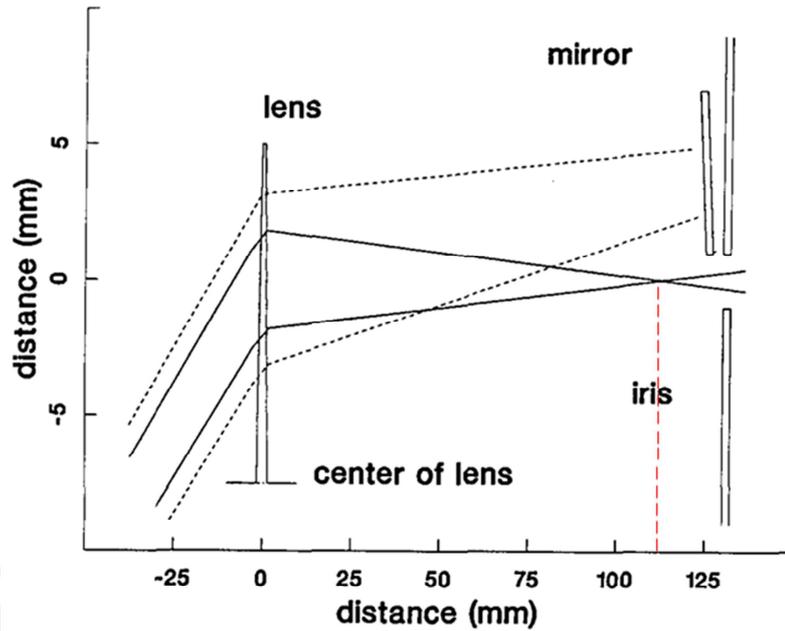
在1988年，William A. VonDrasek 和 Jan P. Hessler 等人發表的論文中，描述了一個可以有效分離從四波混頻(four-wave mixing)所產生的真空紫外光的方法[1]，其原理是利用在同一介質中，不同波長的光具有不同折射率(refractive index)的特性，並將兩道光以傾斜角度(θ_1)通過一偏心於透鏡法線(R_{off})方向的雙凸透鏡(biconvex lens)來達到分離的目的，其中雙凸透鏡的材料選擇為氟化鎂(MgF_2)或氟化鋰 (LiF)，因為在真空紫外光波段，此兩材料具有較高穿透度(transmittance)，此方法示意圖如圖 2-1 所示。



- 圖 2-1 利用雙凸透鏡分離真空紫外光示意圖 (光行徑方向為左至右, 經過透鏡後將兩道光分離, 不同顏色代表不同波長的光, 其中又以波長較短的光向內偏折的角度較大)

接著我便使用 AutoCAD 繪圖軟體以此方法進行針對本論文實驗(產生波長 118 nm 真空紫外光)之單光儀進行設計模擬與規劃, 首先, 就該論文討論的兩種情況, 分別為入射光為強聚焦(tightly focused pump beam)和入射光為水平入射(collimated pump beam)的情況進行模擬(示意圖分別為圖 2-2 和圖 2-4), 以確認該模擬方法是為可行的。

方案 1: 如圖 2-2 表示



- 圖 2-2 入射光為強聚焦時 (tightly focused) (擷取自[1]論文中)

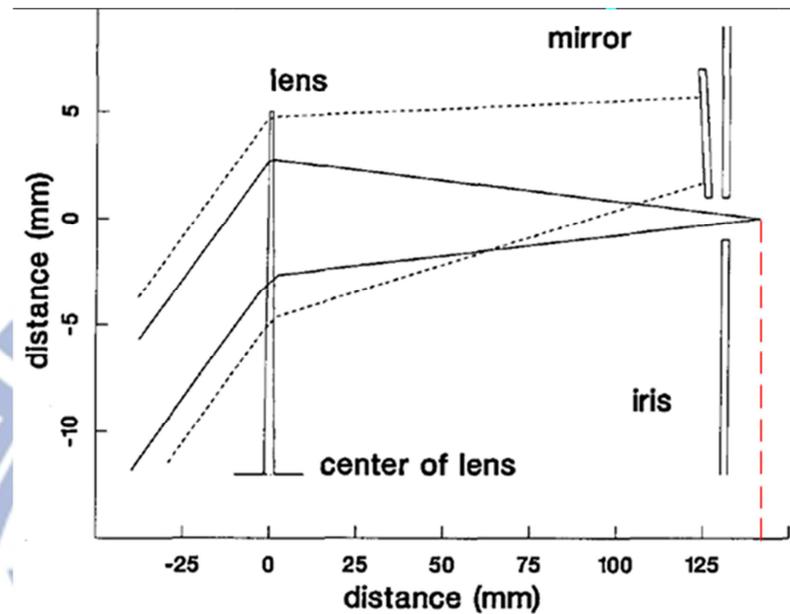
圖 2-2 為該論文計算以 1 吋氟化鋰(LiF)透鏡分離兩道為波長 364.8 nm 和其三倍頻波長 121.56 nm(Lyman- α)光之結果，波長 121.56 nm 的光聚焦在大約 110 mm 的位置(紅線標註)。其中透鏡之曲率半徑(radius of curvature)為 111 mm, 偏心距離 $R_{\text{off}}=7.5\text{mm}$ ，聚焦點為透鏡中心前 440 mm 處，光傾斜角度 $\theta_1=218\text{ mrad}(\sim 12.49^\circ)$ ，根據這些數據所得到的模擬圖為以下圖 2-3 所示。



- 圖 2-3 情況一之模擬圖(藍色虛線為 364.8 nm 光束,紫色實線為 121.56 nm 光束,圖中距離單位為 mm)

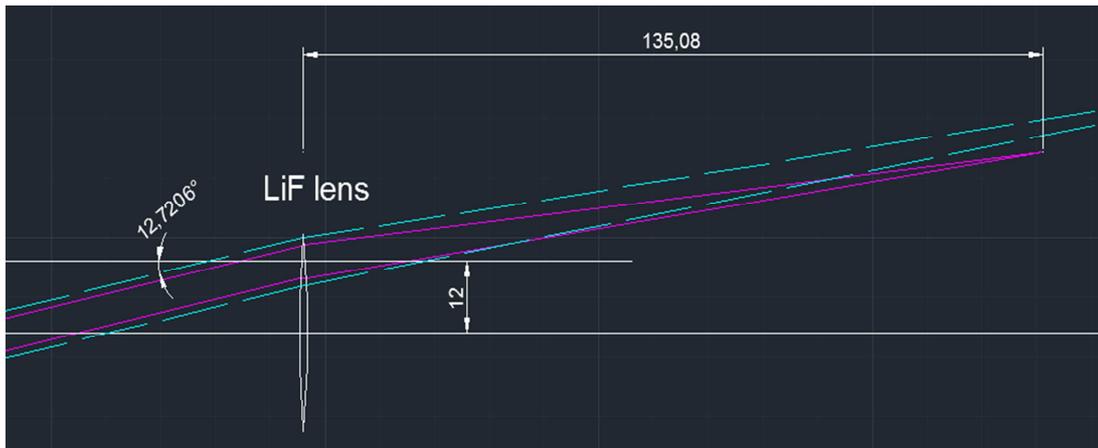
圖 2-3 模擬圖顯示真空紫外光聚焦點為距離透鏡 108.7 mm 處，和圖 2-2 比較可以發現結果大致相符。

方案 2：如圖 2-4 表示



• 圖 2-4 入射光為水平入射(collimated)時(擷取自[1]論文中)

圖 2-4 為該論文計算以 1 吋氟化鋰(LiF)透鏡分離兩道波長為 312.8 nm 和 121.56 nm(Lyman- α)光之結果，121.56 nm 光聚焦在大約 135 mm 的位置。其中透鏡之曲率半徑(radius of curvature)為 175 mm, 偏心距離 $R_{off}=12$ mm, 光傾斜角度 $\theta_1=222$ mrad($\sim 12.72^\circ$)，根據這些數據所得到的模擬圖為以下圖 2-5 所示。



- 圖 2-5 情況二之模擬圖(藍色虛線為 312.8 nm 光束,紫色線實為 121.56 nm 光束,圖中距離單位為 mm)

圖 2-5 模擬圖顯示真空紫外光聚焦點為距離透鏡 135.08 mm 處,和圖 2-4 比較可以發現結果大致相符。

此模擬方法是使用該論文中作者所推導出,光在氟化鋰 (LiF) 中的折射率(refractive index)公式,此式為作者結合 P. Laporte 和 W.L. Wolfe 等人之實驗計算結果所得出[2],可適用於波長範圍 104.65 nm 至 486.1 nm 之間,計算折射率 n 如以下式 4 所示。

$$n^2 = 1 + \frac{a(E_0^2 - E^2)}{(E_0^2 - E^2)^2 + \Gamma^2 E^2} + \frac{b}{E_1^2 - E^2} \quad (4)$$

其中 n 為折射率,而其他常數數值為:

$$E \text{ (eV)} = 1239.8521/\lambda \text{ (nm)}, a = 38 \text{ eV}^2, E_0 = 12.627 \text{ eV}, \Gamma = 0.497 \text{ eV}, b = 255.0 \text{ eV}^2, E_1 = 19.301 \text{ eV}$$

將不同波長的 E 值(單位:eV)代入後可得到不同波長在氟化鋰 (LiF) 中的折射率,接著再將計算得到之折射率代入司乃耳定律 (Snell's Law) 中,計算模擬出光在進透鏡和出透鏡時的偏折角度和行進方向。根據圖 2-2~2-5

比較模擬圖和該論文的結果可以發現是大致符合的，因此確認此模擬方法是為可行。

接著就本論文實驗情況以此方法進行模擬，首先模擬方案一之條件(圖 2-2 入射光為強聚焦時)，但不以傾斜角度(θ_1)來通過透鏡，改以水平透鏡法線方向來通過透鏡的方式，此方式的優點是將來在對光時較好操作，因為無須再調整雷射入射和雙凸透鏡的角度，只需調整透鏡之偏心距離，圖 2-6 為模擬之結果。



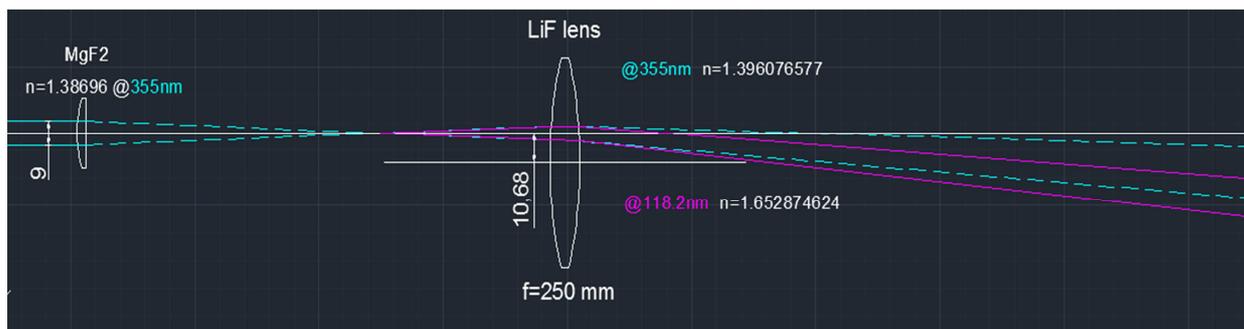
- 圖 2-6 類方案一之入射光以水平透鏡法線方向通過之模擬圖(藍色虛線為 364.8 nm 光束,紫色實線為 121.56 nm 光束,圖中距離單位為 mm)

此模擬結果發現，若將雷射光改以水平透鏡法線方向入射，其結果和原本方案一相差不多，無論是真空紫外光聚焦點和透鏡距離或是分離狀況皆無太大差異，故接下來的模擬皆改以水平入射的方法。

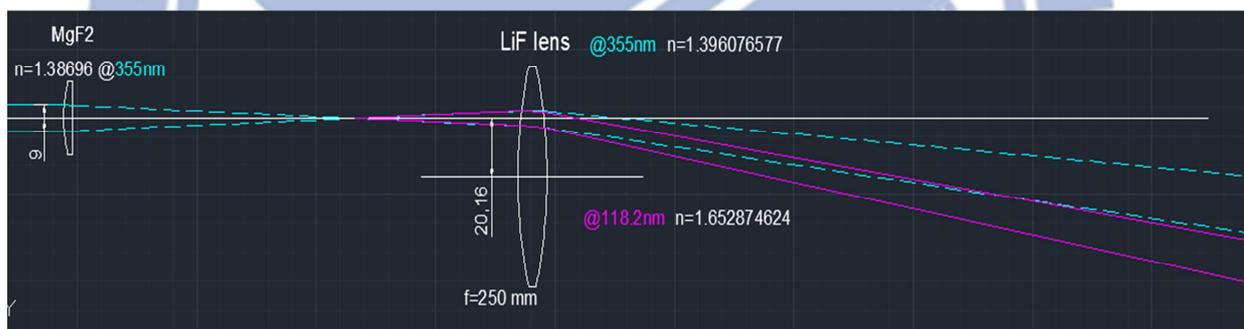
於本實驗目標來說，我們打算使用一氟化鎂(MgF_2)平凸透鏡(CRYSTRAN Ltd, Magnesium Fluoride Positive Lenses)，將波長 354.7 nm、光徑 9 mm 的紫外光聚焦在一充滿惰性氣體之腔體中以產生波長 118.2 nm 真空紫外光，接著將光通過一氟化鋰 (LiF)雙凸透鏡(Crystaltechno Ltd, BCX4 series)分光，以下的模擬圖皆忽略三倍頻腔體構造，僅模擬光之行徑路線。

接著模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響，圖 2-7、2-8、2-9 表

示聚焦之波長 354.7 nm 光和產生之波長 118.2 nm 真空紫外光分別以偏心距離 $R_{off}=10.68\text{ mm}$ 、 20.16 mm 、 30.69 mm 水平方向入射一直徑 3 吋之雙凸透鏡 ($f=250\text{ mm}$ @ $5\mu\text{m}$)，由這三張圖可以發現，偏心距離越大者分離效果越好。



- 圖 2-7 模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響(偏心距離 $R_{off}=10.68\text{ mm}$,圖中距離單位為 mm)



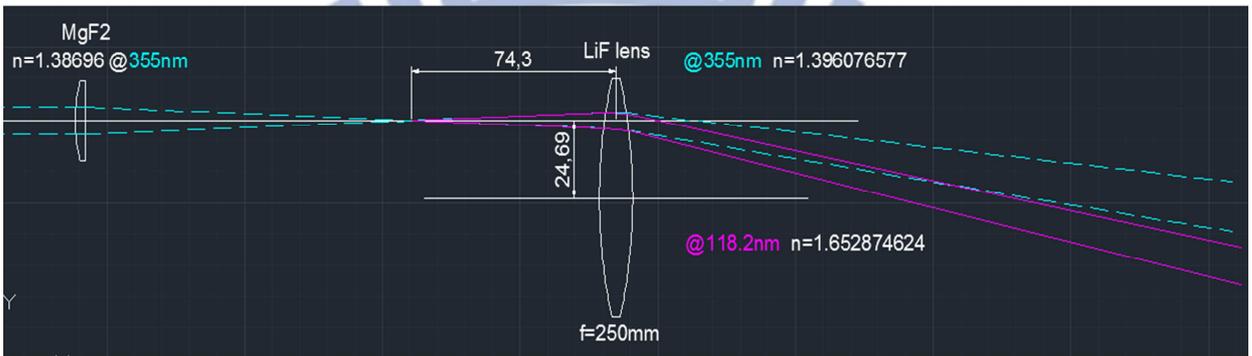
- 圖 2-8 模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響(偏心距離 $R_{off}=20.16\text{ mm}$,圖中距離單位為 mm)



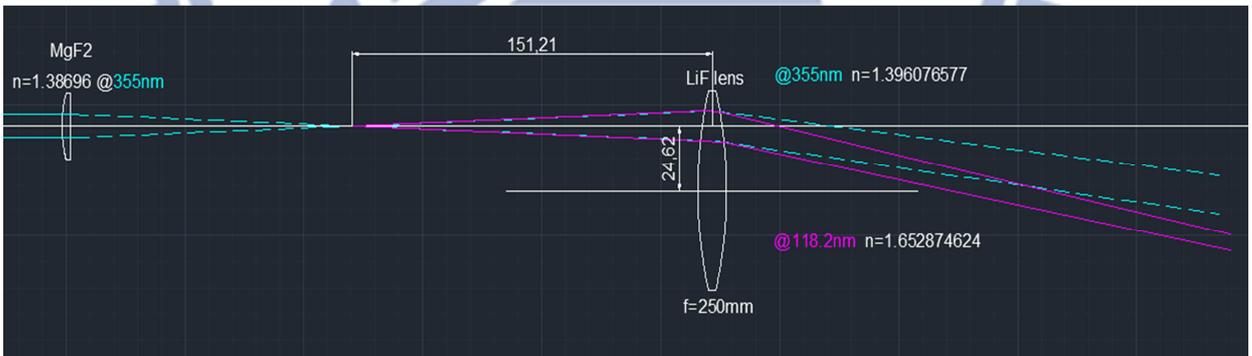
- 圖 2-9 模擬偏心距離大小對兩道光分離結果的影響(偏心距離 $R_{off}=30.69\text{ mm}$)

30.69 mm,圖中距離單位為 mm)

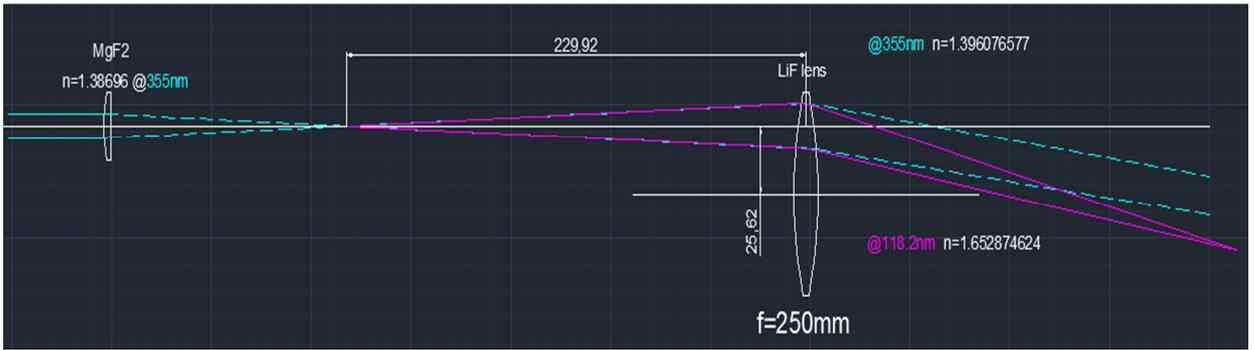
從圖 2-7、2-8、2-9 也可以發現波長 118 nm 的光並無聚焦，在此推測應是氟化鋰雙凸透鏡的位置和氟化鎂平凸透鏡太近所導致，因此，接下來模擬在不同位置的氟化鋰雙凸透鏡對兩道光分離結果的影響，圖 2-10、2-11、2-12、2-13 表示在相近之偏心距離下，氟化鋰雙凸透鏡分別放置於距離聚焦點 74.3 mm、151.21 mm、229.92 mm、273.57 mm 處。



- 圖 2-10 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 74.3 mm,圖中距離單位為 mm)



- 圖 2-11 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 151.21 mm,圖中距離單位為 mm)



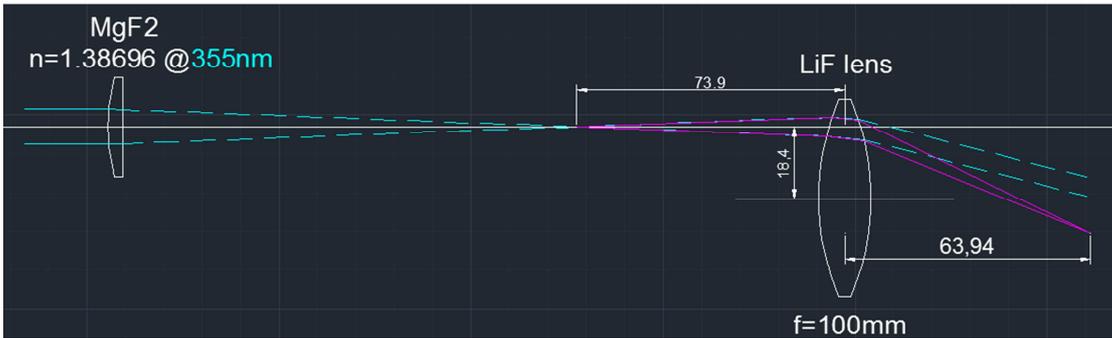
- 圖 2-12 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 229.92 mm, 圖中距離單位為 mm)



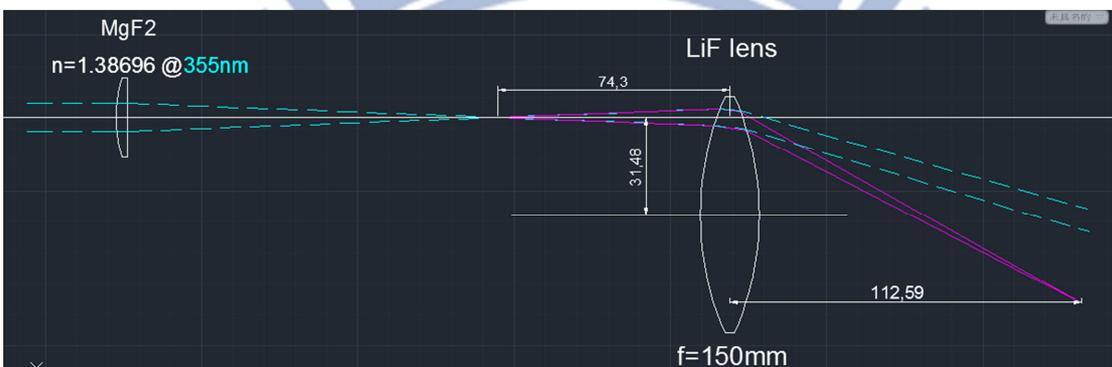
- 圖 2-13 模擬氟化鋰雙凸透鏡和聚焦點之距離不同對兩道光分離結果的影響(離聚焦點 273.57 mm, 圖中距離單位為 mm)

我們希望所產生之真空紫外光可以距離用來分光的雙凸透鏡較近，如此一來可以避免真空紫外光在倍頻腔體行徑時之損耗(例如被氣體所吸收)，但從圖 2-10、2-11、2-12、2-13 可以得知，氟化鋰雙凸透鏡必須要放置離聚焦點一定的距離才可以使波長 118 nm 真空紫外光聚焦，此現象是和雙凸透鏡的有效焦距(EFL, effective focal length)，也就是透鏡之曲率半徑(radius of curvature)參數有關。

接下來模擬在離聚焦點相近距離時，不同焦距之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離效果的影响。圖 2-14、2-15、2-16 分別表示使用焦距為 100 mm、150 mm、250 mm(@ $\lambda=5 \mu\text{m}$, $n=1.3266$)之氟化鋰雙凸透鏡(form Crystaltechno Ltd, 型號 BCX4-14、BCX4-23、BCX4-24)模擬結果。



- 圖 2-14 模擬在離聚焦點相近距離時(~ 74 mm)，焦聚為 100 mm($@\lambda=5$ μm)之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離的結果 (圖中距離單位為 mm)



- 圖 2-15 模擬在離聚焦點相近距離時(~ 74 mm)，焦聚為 150 mm($@\lambda=5$ μm)之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離的結果 (圖中距離單位為 mm)



- 圖 2-16 模擬在離聚焦點相近距離時(~ 74 mm)，焦聚為 250 mm($@\lambda=5$ μm)之雙凸透鏡對真空紫外光聚焦和分離的結果 (圖中距離單位為 mm)

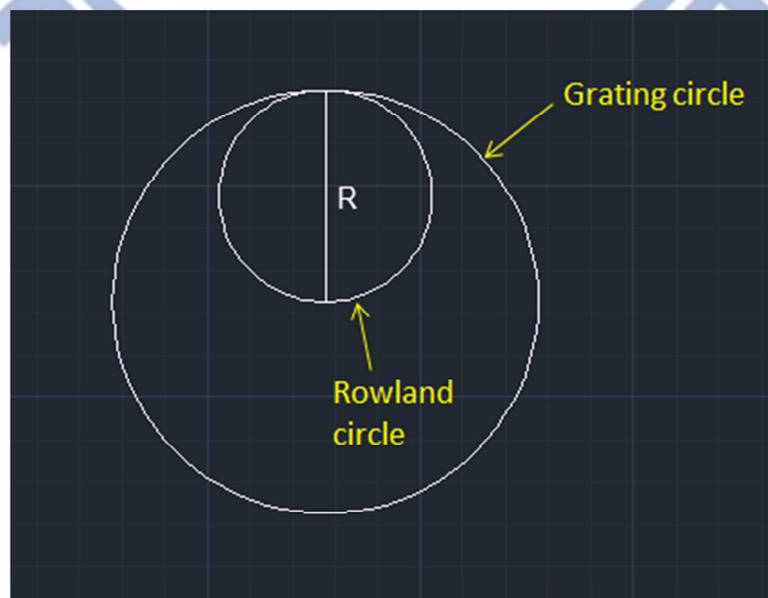
圖 2-14 使用直徑 2 吋的雙凸透鏡，而圖 2-15、2-16 皆為直徑 3 吋，比較此三張圖可以得知，在其他條件大致相同情況下，透鏡之曲率半徑可以影響兩道光分離的效果，甚至是真空紫外光(118 nm)是否能聚焦的決定性因

素。

綜合圖 2-7~2-16 的模擬可以得到一些設計使用雙凸透鏡分光法單光儀和光路架設的基礎，也就是在相同的條件下，偏心距離越大可以有較好的分光效果，但須和聚焦點有一定距離，否則將無法將真空紫外光(118.2 nm)聚焦，而若因空間限制的關係，需設計一較小之單光儀，則可使用焦距較短之雙凸透鏡，如此一來可以在離聚焦點較近的位置將兩道光分離，這也意味著產生之真空紫外光在腔體內行經的距離較短，所消耗之能量較少，可以得到輸出能量較大的真空紫外光。

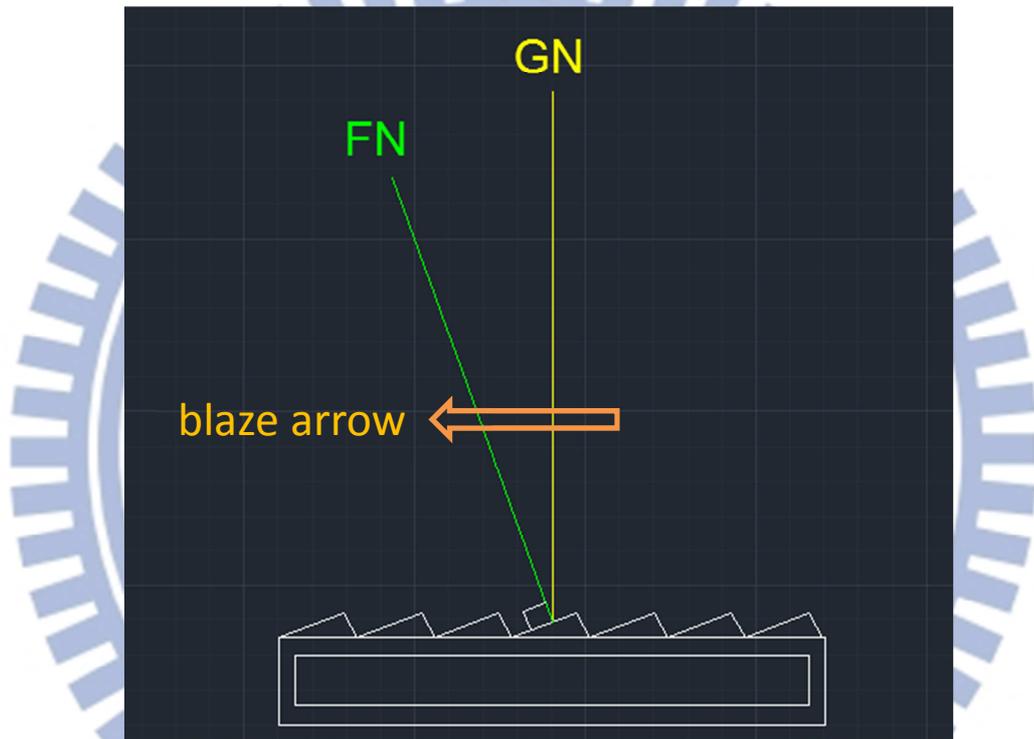
2.1.2 使用凹面光柵(concave grating)之分光法

在 1882 年，H.A. Rowland 構思了一個分光的想法，那就是結合凹面鏡(concave mirror)的聚焦特性和平面衍射光柵(plane diffraction grating)分光的特性，發展出同時具有以上兩種光學元件性質的凹面光柵(concave grating)，又稱之為羅蘭圓(Rowland circle)，也就是其直徑為凹面光柵的曲率半徑的圓，如圖 2-17 所示。



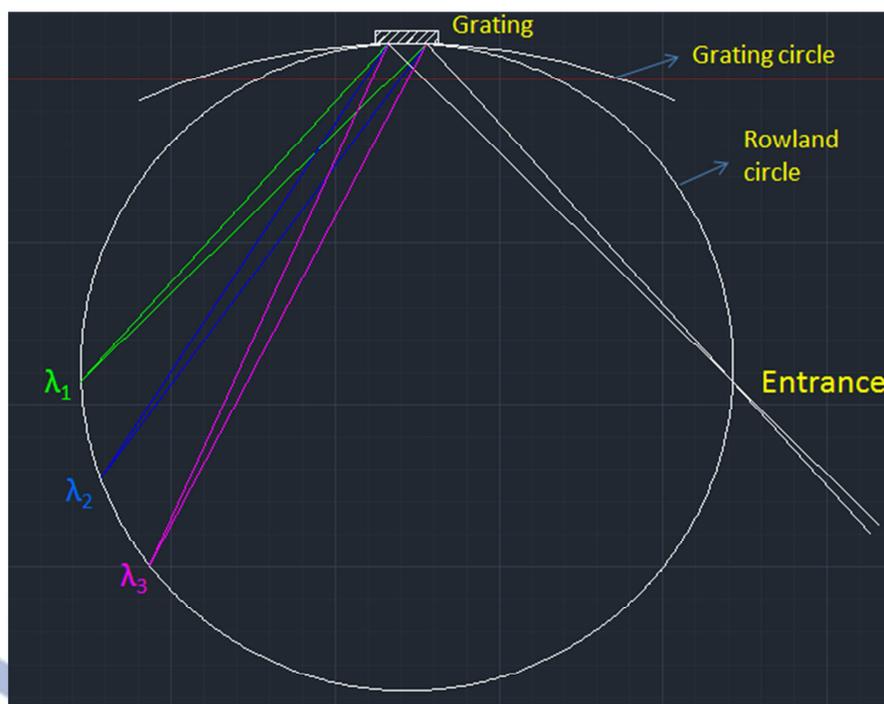
- 圖 2-17 羅蘭圓(Rowland circle)示意圖

一般用來分離單色光的是羅蘭圓直紋凹面光柵(Concave Ruled Reflectance Gratings for Rowland Circle)，若將其表面局部放大，可以看到許多三角形反射鏡整齊排列，為圖 2-18 所示，其中 GN 為光柵法線(grating normal)，FN 為實際法線(fact normal)也就是三角形反射鏡之法線，閃耀方向(blaze arrow)為 GN 向 FN 之方向，入射光需從閃耀方向之反邊射入。



- 圖 2-18 羅蘭圓直紋凹面光柵(Concave Ruled Reflectance Gratings for Rowland Circle)局部放大示意圖

將聚焦後發散的光射入凹面光柵，會產生反射並依不同波長的光分別聚焦的效果，只要入射光打入凹面光柵時，聚焦點落在羅蘭圓上，則經過光柵分光後不同波長的光皆會聚焦在羅蘭圓的不同位置上，如圖 2-19 所示。



- 圖 2-19 凹面光柵(concave grating)分光原理示意圖 (λ_1 、 λ_2 、 λ_3 分別代表不同波長的光，其中又以波長較短者衍射角較小)

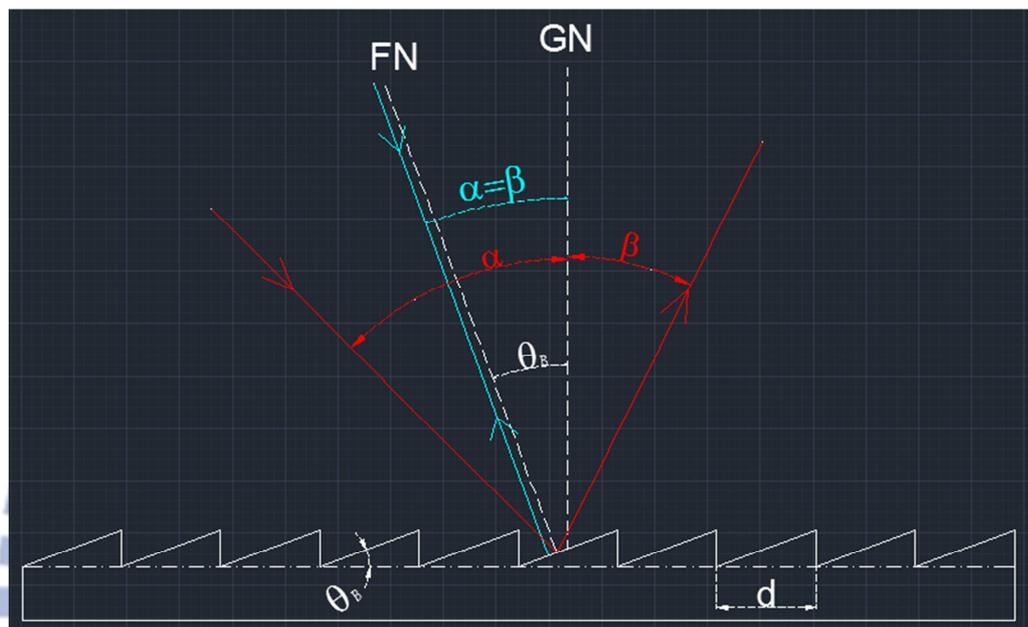
將此分光原理套用在實驗目標上，我們打算使用一氟化鎂(MgF_2)平凸透鏡(CRYSTRAN Ltd)，將波長 354.7 nm、光徑 9 mm 的紫外光聚焦在一充滿惰性氣體之三倍頻腔體中，以產生波長為 118.2 nm 真空紫外光，接著利用凹面光柵將第一級(first order)真空紫外光和原激發光分離，只使用我們所需的真空紫外光。

接著便使用 AutoCAD 繪圖軟體以此方法進行針對本論文實驗目標所需之單光儀進行模擬，在選擇我們所需的產品前，需要了解一些關於凹面透鏡之技術資訊：包含閃耀角(blaze angle)、閃耀波長(blaze wavelength)、槽數(grooves per mm)、凹面半徑(concave radius)等，根據這些資訊條件來選擇適合我們的凹面光柵。

(1) 閃耀角 vs 閃耀波長

閃耀特性可以說是光柵中最重要光學特性，其包含了閃耀角和閃耀波長，閃耀角是為了優化所選擇使用的波長能量，以得到最大衍射效率的角

度，當入射角(incidence angle)、衍射角(diffraction angle)和閃耀角相等時，刻槽面所衍射的光能量達到最強，此時就稱為閃耀狀態，也可稱為利特曼狀態(Littrow condition)，如下列圖 2-20 所示，而光柵之衍射角可以從光柵方程式(grating equation)中得出，如下式 5 所示。



- 圖 2-20 當入射角(α)、衍射角(β)和閃耀角(θ_B)相等時(圖中藍色線條)，所衍射的光能量達到最強。

$$d(\sin \alpha + \sin \beta) = m\lambda \quad (5)$$

其中

d = 槽寬(line spacing)

α = 入射角(incidence angle)

β = 衍射角(diffraction angle)

m = 衍射級數(diffraction order)

λ = 入射光波長(wavelength of incident light)

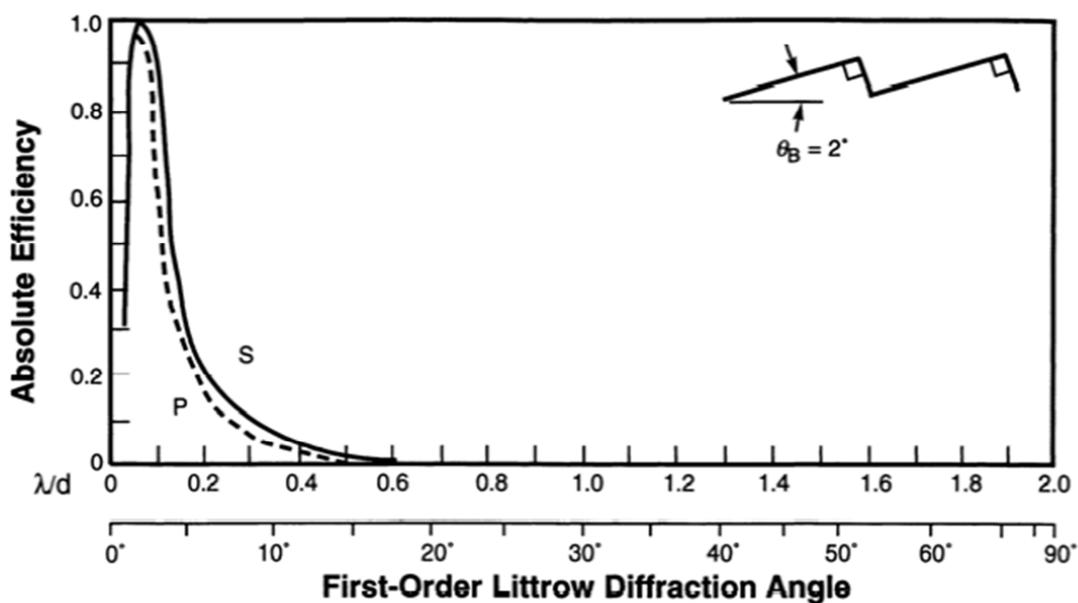
當 $\alpha = \beta = \theta_B$ 時，稱為閃耀狀態(blaze condition)，對於一級衍射 $m=1$ 來說， $2d \sin \theta_B = \lambda_B$ ，因此對於不同槽數之凹面光柵，給定一閃耀角(θ_B)會有一對

應的閃耀波長(λ_B)。

(2) 槽數(grooves per mm)、凹面半徑(concave radius)

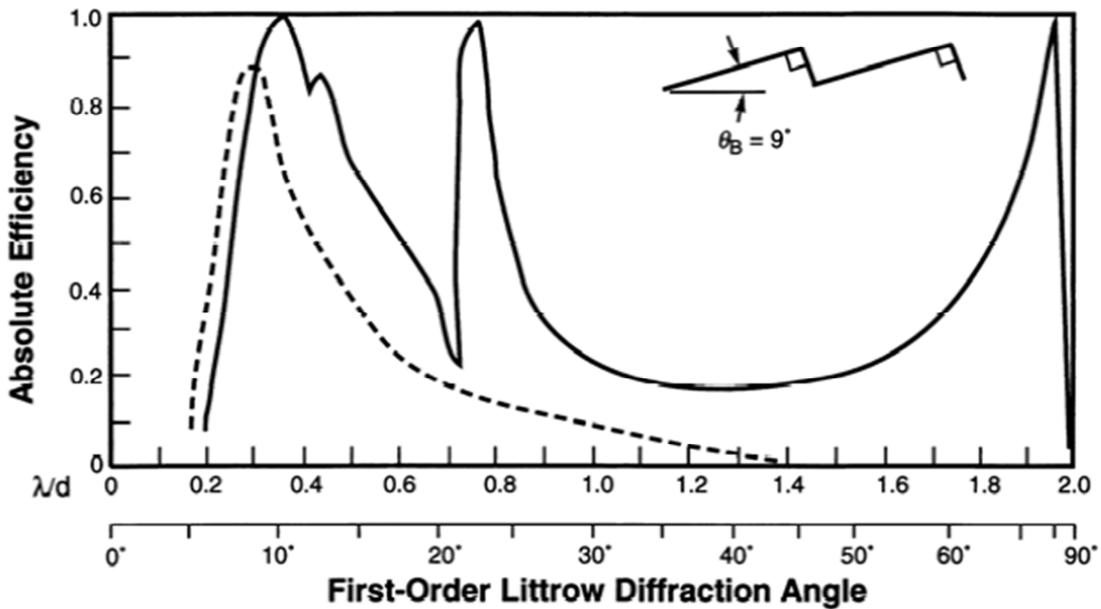
槽數之單位表示為每釐米之槽數量，參考圖 2-20 可看到每一三角形反射鏡為一槽，槽寬則是槽數之倒數，而凹面半徑即為凹面光柵之曲率半徑，亦是羅蘭圓之直徑。

了解以上的技術資訊後，便可開始選擇符合我們實驗所需之凹面光柵。在 1977 年，E.G. Loewen 和 D. Maystre 等人發表的論文中，提出了一個可以應用在此三角槽型(triangular grooves)的凹面光柵之光柵效率理論[3]，該作者依閃耀角大小區分了六個家族，分別是：(1)閃耀角 $< 5^\circ$ (2)閃耀角介於 $5\sim 10^\circ$ (3)閃耀角介於 $10\sim 18^\circ$ (4)閃耀角介於 $18\sim 22^\circ$ (5)閃耀角介於 $22\sim 38^\circ$ (6)閃耀角大於 38° ，圖 2-21~2-25 為代表家族 1 至 5 之絕對效率(absolute efficiency) vs λ/d 和第一級(first order)閃耀角圖，而家族 6 較少用在第一級(first order)的情況，故不再此列出。

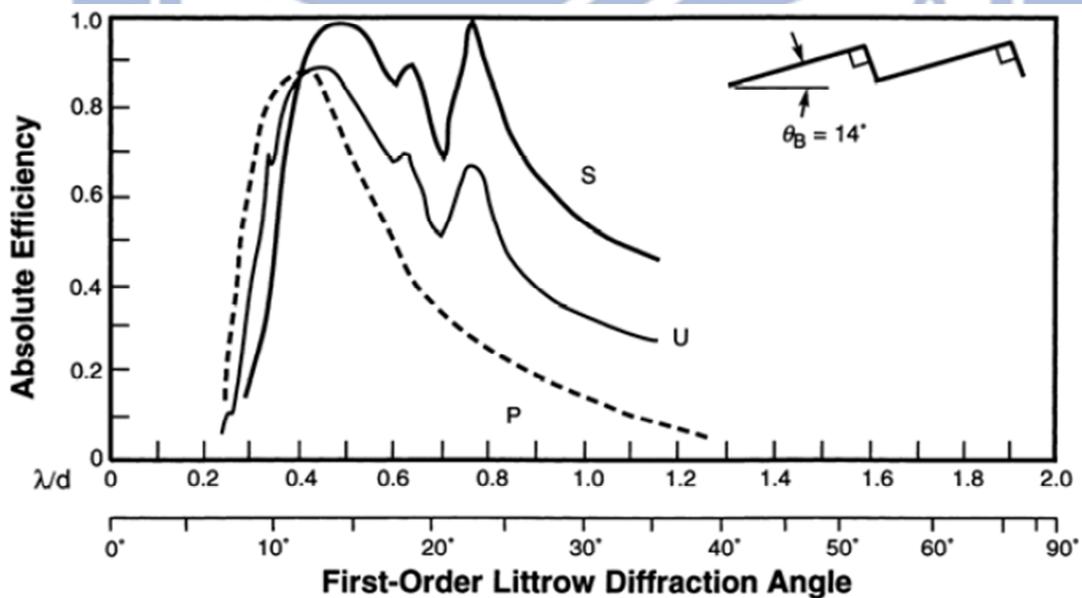


• 圖 2-21 閃耀角為 2° 時(代表家族 1)，其中實線代表 S 偏振面(S-plane)，

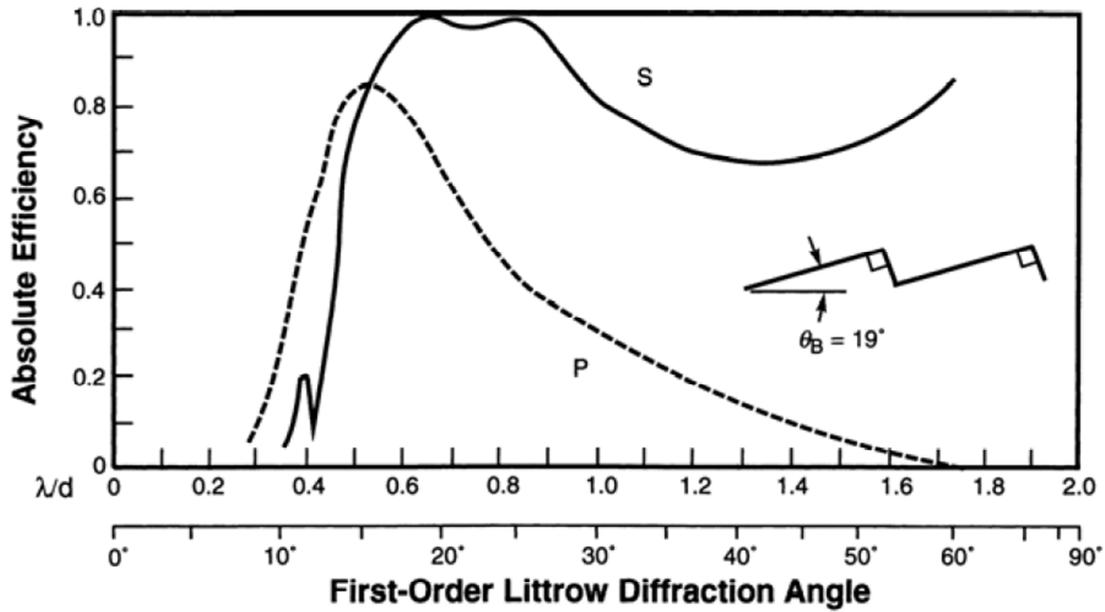
虛線代表 P 偏振面(P-plane)



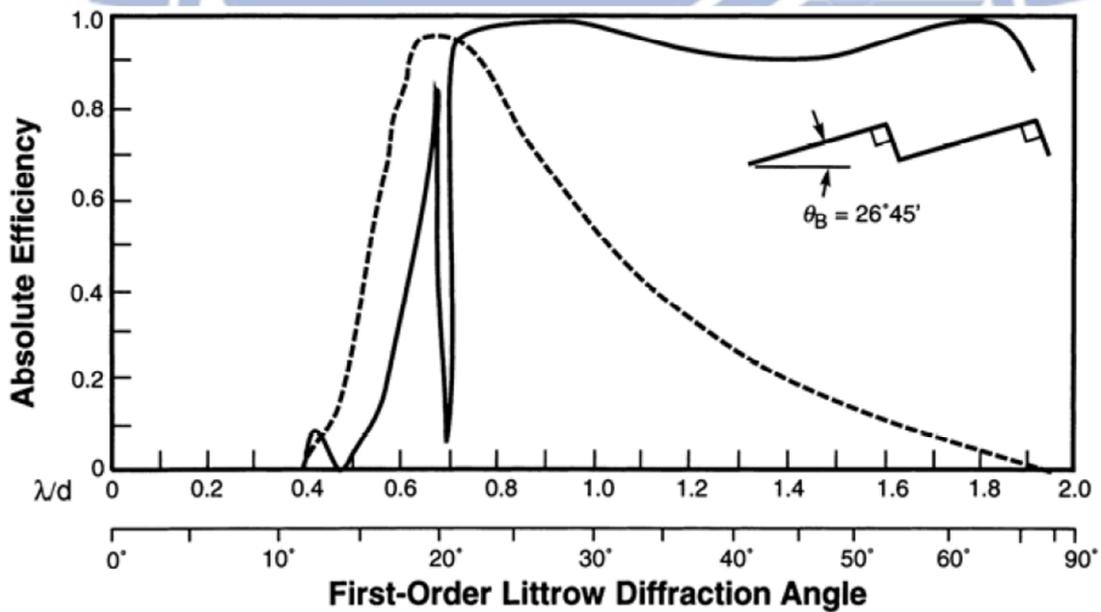
- 圖 2-二-22 閃耀角為 9° 時(代表家族 2)，其中實線代表 S 偏振面(S-plane)，虛線代表 P 偏振面(P-plane)



- 圖 2-23 閃耀角為 14° 時(代表家族 3)，其中粗實線代表 S 偏振面(S-plane)，細實線代表非極化(Unpolarized)，虛線代表 P 偏振面(P-plane)



- 圖 2-24 閃耀角為 19° 時(代表家族 4), 其中實線代表 S 偏振面(S-plane), 虛線代表 P 偏振面(P-plane)



- 圖 2-25 閃耀角為 $26^\circ 45'$ 時(代表家族 5), 其中實線代表 S 偏振面(S-plane), 虛線代表 P 偏振面(P-plane)

隨著閃耀角越大, 最大效率時之 λ/d 值越大, 將我們實驗條件 ($\lambda = 118 \text{ nm}$) 和較長使用之槽數, 分別為 600、1200、2400 (grooves/mm) 代入, 可以得到 λ/d 的值為 0.0708、0.1416、0.2832, 對照圖 25~29, 發現在

本論文實驗之條件下，槽數 600 和 1200 較適合家族 1，而槽數較高者適合家族 2 或 3，因為其效率較高，而依據槽數不同來選擇不同閃耀角，可以得到適合我們實驗條件之凹面光柵。相較於同步輻射用於 X-ray 分光的掠入射衍射(Grazing incidence diffraction)法，我們用於真空紫外光分光的凹面光柵其設計之腔體所占空間較小。

在本章節所討論的兩種分光法各有其優缺點，第一種以雙凸透鏡之分光法早在 1988 年由 William A.Vondrasek 等人發表後，就被廣泛運用，例如 1989 年 J.B.Pallix 等人發表的論文，將所產生的波長 118 nm 真空紫外光和原波長 355 nm 激發光分離，後用在單光子游離質譜上；另外在 2009 年 S.J.Hanna 等人發表了應用在氣膠微粒(aerosol)質譜上的可調式真空紫外光源[4][6]，也是應用雙凸透鏡分光法，因為該實驗為使用兩道光進行四波混頻(four-wave mixing)來產生真空紫外光，應用此分光法來區分三道光，腔體設計較容易且所占空間較小，操作上較為簡單。但考慮到應用性(本實驗為三倍頻產生單一波長 118 nm 真空紫外光)和未來性(產生更短波長之真空紫外光)，本實驗室正在規劃未來產生波長 266 nm 和 213 nm 三倍頻之波長 88.6 nm 和 71 nm 真空紫外光，在此波段，尚未有透鏡材料能將這些短波長的光通過，而凹面光柵分光法較無此限制，因此，本論文實驗將以凹面光柵分光法來設計分光儀腔體。

参考文献

- [1] William A. VonDrasek, Shigeo Okajima, and Jan P. Hessler, *Appl. Opt.* **27**, 4057-4061 (1988)
- [2] P. Laporte, J. L. Subtil, M. Courbon, M. Bon, and L. Vincent, *J. Opt. Soc. Am.* **73**,1062 (1983).
- [3] E. G. Loewen, M. Nevière, and D. Maystr, *Applied Optics*, **16**, 10, pp. 2711-2721 (1977)
- [4] S. J. Hanna, P. Campuzano-Jost, E. A. Simpson, I. Burak, M. W. Blades, J. H. Hepburn and A. K. Bertram, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7963–7975.
- [5] S. J. Hanna, P. Campuzano-Jost, E. A. Simpson, D. B. Robb, I. Burak, M. W. Blades, J. W. Hepburn and A. K. Bertram, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2009, **279**, 134–146
- [6] Simpson, E. A.; Campuzano-Jost, P.; Hanna, S. J.; Kanan, K. M. M.; Hepburn, J. W.; Blades, M. W.; Bertram, A. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, **12**, 11565–11575.

第三章 儀器裝置設計解析

真空紫外光，顧名思義即是只能在真空中行進的光，因大氣對於此波段會產生強烈的吸收，其中又以氧分子最為劇烈，所以需要一腔體來提供真空環境。本章節將詳細介紹基於凹面光柵(Concave grating)分光法所設計之單光儀構造，其中包含了主腔體、前端管件、倍頻腔體、透鏡偏心裝置、光柵裝置、光柵轉動裝置、氣體管路系統和光偵測系統等部分，而設定使用之凹面光柵為Richardson Gratings公司T9系列(Concave Ruled Reflectance Gratings for Rowland Circle)之型號52025BK03-710R，規格為：

Grooves/mm：1200

Radius Curvature：995.4 mm

Blaze wavelength：120.2 nm

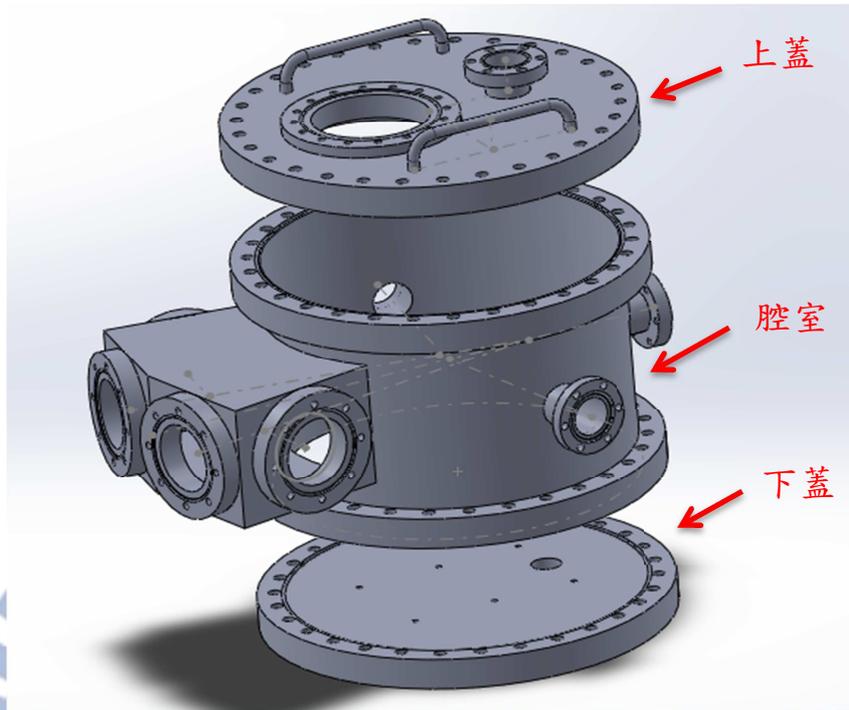
Blaze Angle：4.133 degree

Ruled Area：110 Dia mm

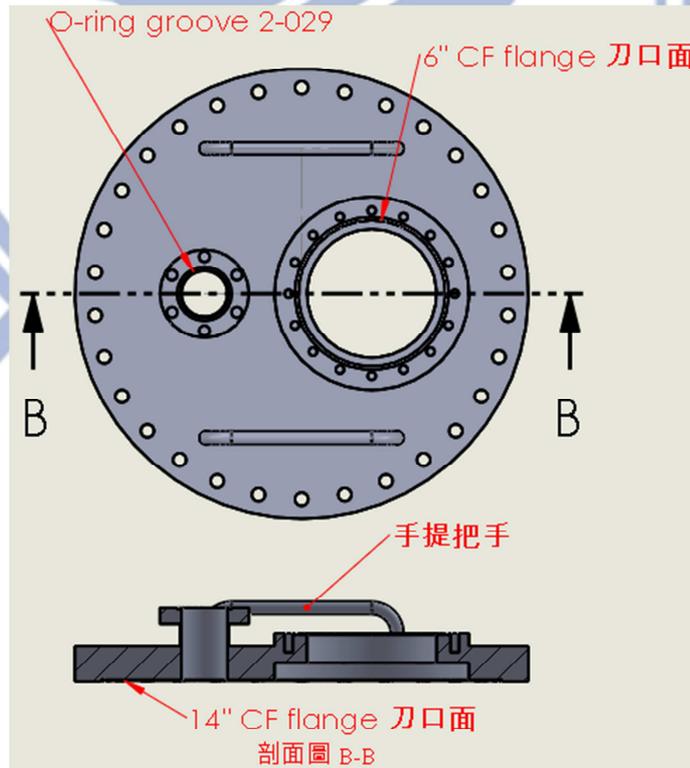
Blank size：114.3 Dia mm

3.1 單光儀主腔體

單光儀主腔體共分為三個部分，其為上蓋、腔室、下蓋，如以下圖 3-1 所示：

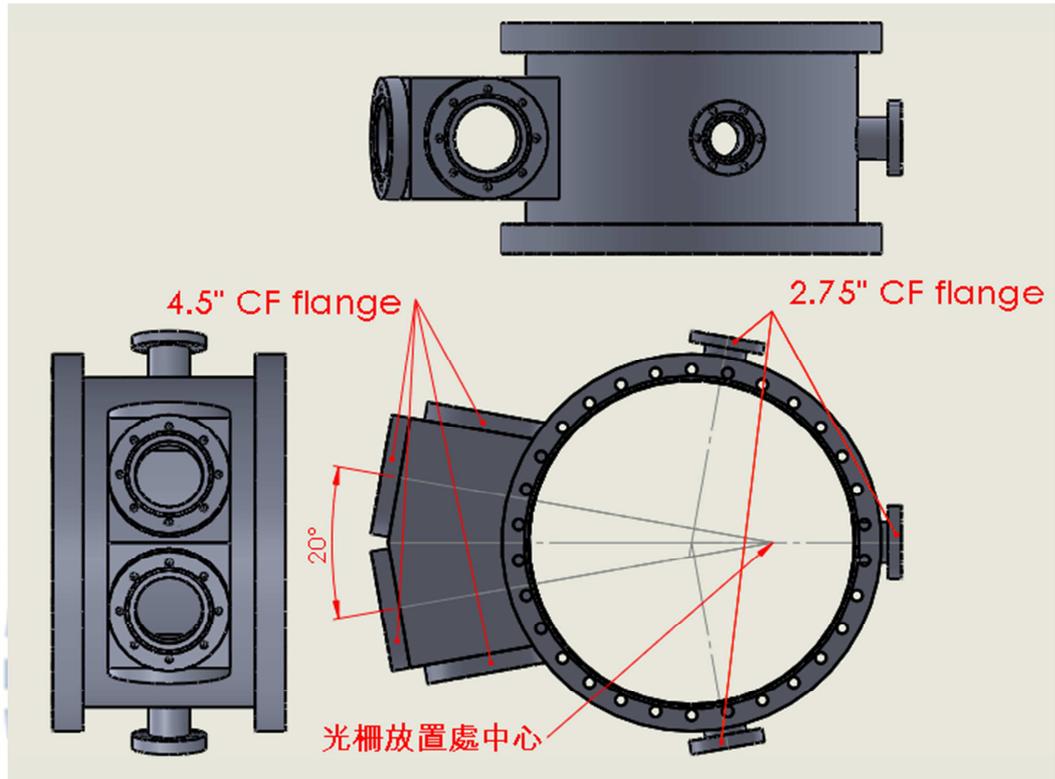


- 圖 3-1 單光儀主腔體組合示意圖(共分為上蓋、腔室、下蓋三部分)
單光儀主腔體之三部分詳細解析為以下圖 3-2~3-4 所示：



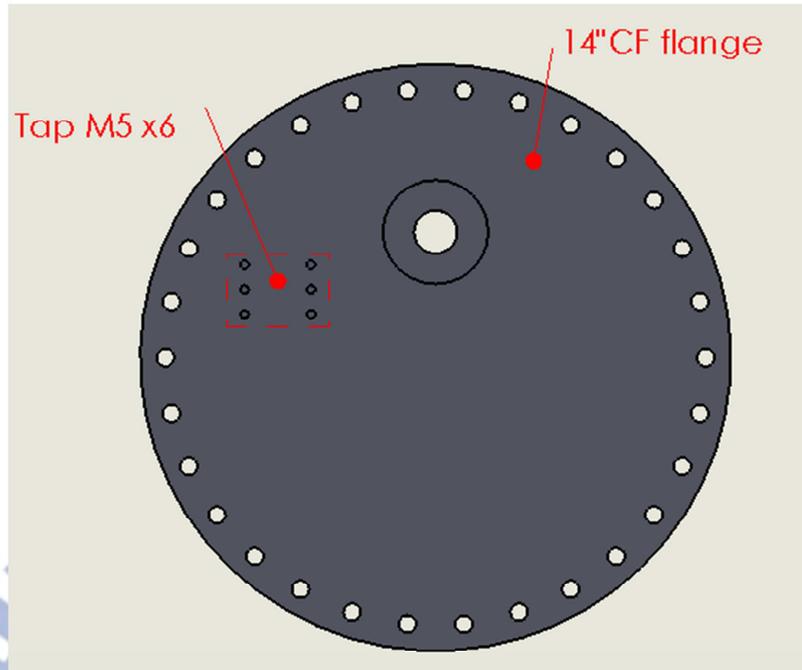
- 圖 3-2 單光儀主腔體—上蓋之簡略標示示意圖

圖 3-2 腔體上蓋為 14 吋之封蓋法蘭(blank flange)焊上一 2.75 吋之半法蘭管件(half-nipple)和一六吋法蘭，並設計兩握把，以便在組合時可方便拿取。詳細標示工程圖見圖 4-1。



• 圖 3-3 單光儀主腔體一腔室之簡略標示示意圖

如圖 3-3 所示，我們設計一開口角 20° 之腔室，亦即設定入射激發光和一級衍射之真空紫外光夾角為 20° ，而凹面光柵將放置於偏心於腔室圓心處，以光柵固定裝置旋轉時不碰到腔室內壁為原則，光柵固定裝置將在圖 3-說明，腔體焊上四個 4.5 吋之法蘭和三個 2.75 吋之半法蘭管件，可用來接上渦輪分子幫浦(turbopump)和其他延伸管件。

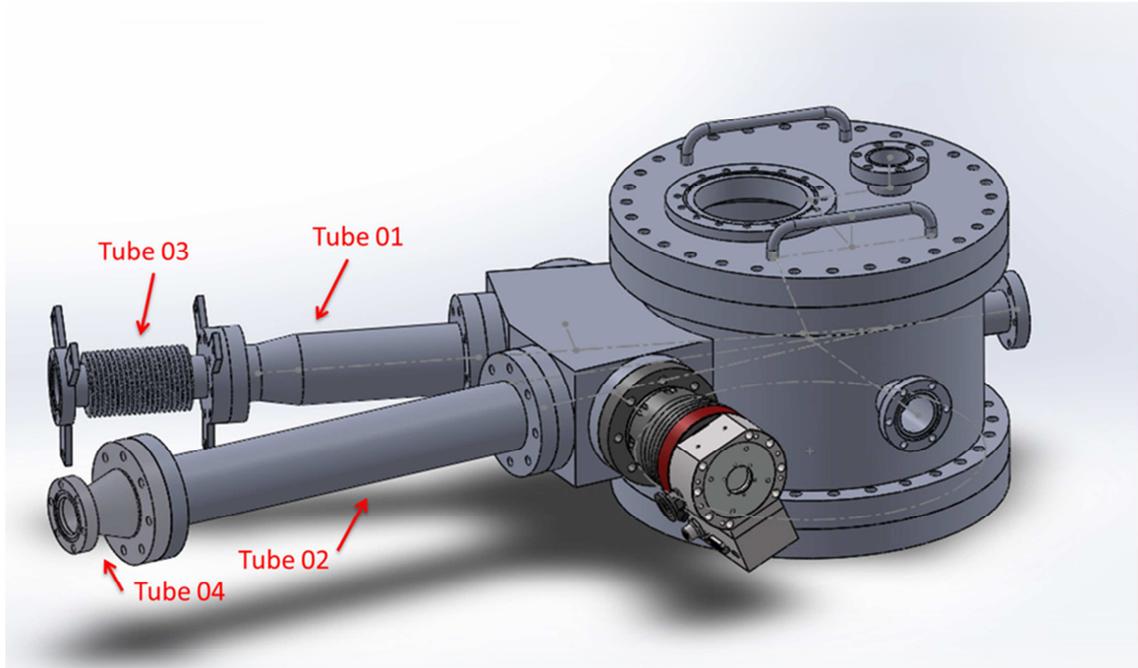


- 圖 3-4 單光儀主腔體一下蓋之簡略標示示意圖

圖 3-4 腔體下蓋為一 14 吋之封蓋法蘭上攻六個 M5 牙孔，以便接上光柵轉動裝置(如圖 3-說明)，和一可裝上光柵裝置(如圖 3-說明)之沉頭孔。

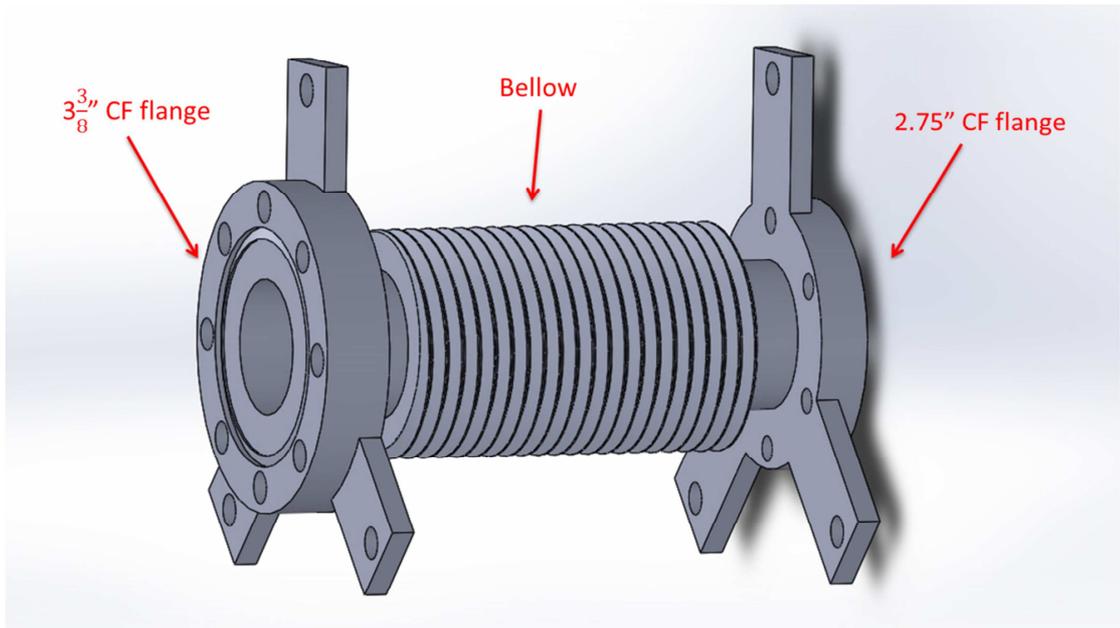
3.2 前端管件

前端管件安裝於主腔室前兩個 4.5 吋法蘭上，用以延伸腔體真空環境，其中一端接上三倍頻腔體，另一端設計為可伸縮式，以便因應使用不同凹面光柵時之不同曲率半徑和對光需求做調整。如下圖 3-5 所示



- 圖 3-5 前端管件與單光儀主腔體組合式意圖

圖 3-5 前端管件共有四個部分， Tube 01 為全長 230 mm 之 4.5 吋末端轉 $3\frac{3}{8}$ 吋法蘭管件； Tube 02 為全長 396 mm 之 4.5 吋之全法蘭管件(full nipple)； Tube 03 為兩端各焊上 $3\frac{3}{8}$ 和 2.75 吋法蘭之真空波紋管(bellow)，詳細圖解見下圖 3-6 所示； Tube 04 則為一般市售之 4.5 轉 2.75 吋法蘭圓錐漸縮管(CF flange conical reducer)。

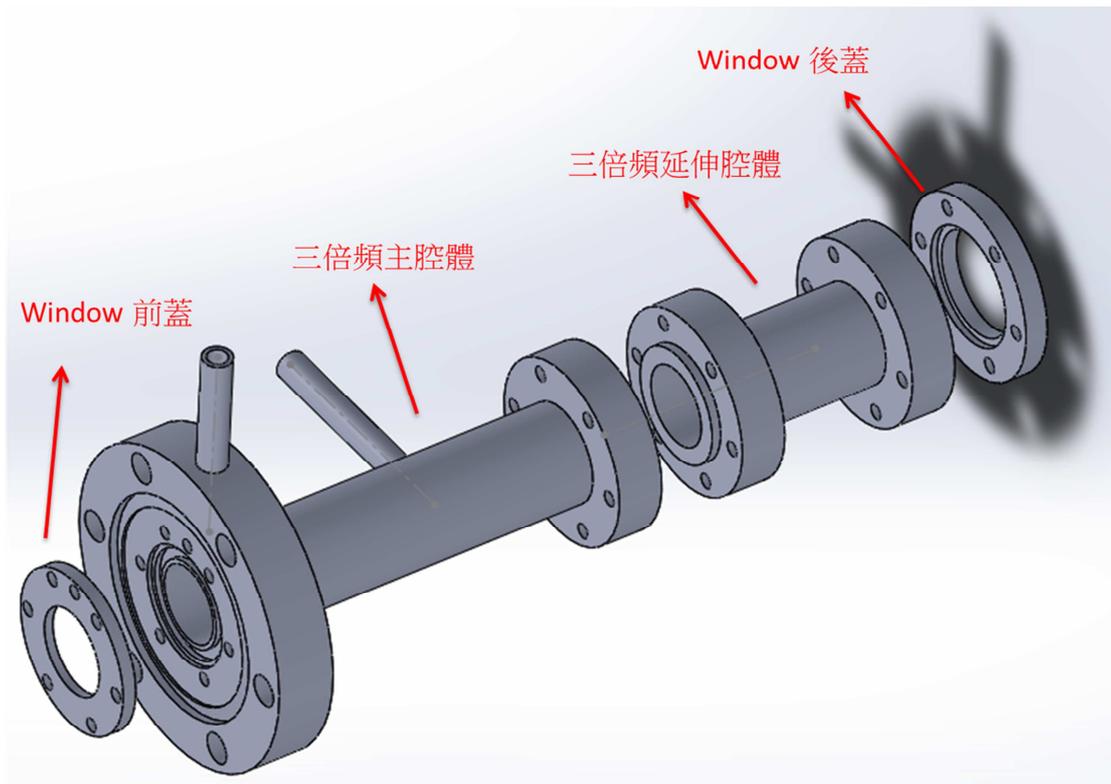


- 圖 3-6 Tube03 真空波紋管示意圖(bellow,兩端焊上 $3\frac{3}{8}$ 吋和 2.75 吋之法蘭)

圖 3-6 Tube 03 使用真空波紋管是因為其具有橫向移動(lateral movement)、離軸移動(off-axis movement)與隔離振動等效用，此優點可以方便對光，也可因應不同曲率半徑之凹面光柵所聚焦之不同距離真空紫外光，調整聚焦點與真空腔體距離，而兩邊法蘭各上焊三片鑽有 $\text{Ø}8.5 \text{ mm}$ 孔洞之基座，將 M8 螺桿穿過相互對應的兩個洞，配合螺帽固定可用來確定兩圓為同軸心，且可以支撐保護真空波紋管。

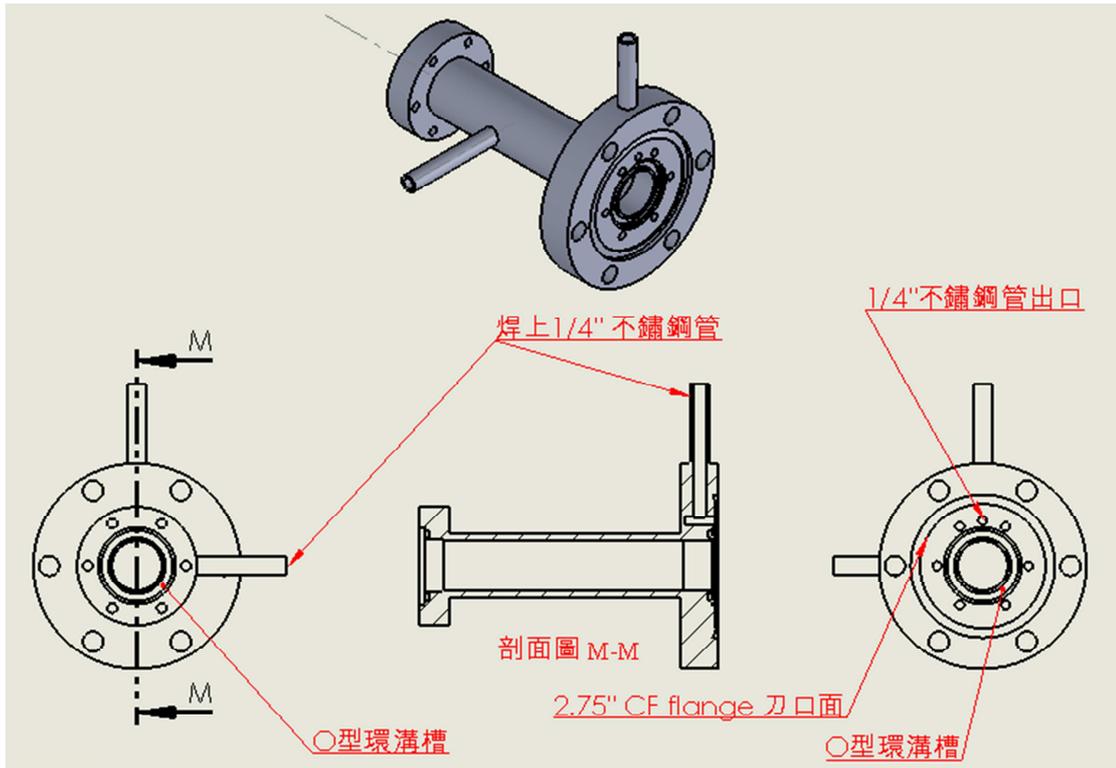
3.3 三倍頻腔體(tripling cell)

三倍頻腔體為真空紫外光產生處，共分為四個部分，其為 window 前蓋、三倍頻主腔體、三倍頻延伸腔體、window 後蓋，如以下圖 3-7 所示。



- 圖 3-7 三倍頻腔體(tripling cell)組合示意圖，共分為 window 前蓋、三倍頻主腔體、三倍頻延伸腔體、window 後蓋四部分)

圖 3-7 三倍頻腔體中，主腔體總長為 100 mm，而延伸腔體長為 50 mm，我們另有製作一總長為 200 mm 之主腔體，如此一來，可以依據入射激發光之不同聚焦狀況(長 or 短聚焦)、不同聚焦位置(離氟化鋰窗(LiF window)距離大小)，以及不同凹面光柵之曲率半徑大小來調整三倍頻腔體之總長(共有 100、150、200、250 mm 四種選擇)；window 前蓋和後蓋分別為封住紫外光石英窗(UV fused silica window)和氟化鋰窗(lithium fluoride ,LiF window)之用，將其鎖在主腔體和延伸腔體上，中間放置 O 型環(O-ring)擠壓做緩衝，以免 window 碎裂，即可產生真空環境；而三倍頻延伸腔體和主腔體也是以鎖螺絲來擠壓 O 型環的方式結合；其中三倍頻主腔體解析為以下圖 3-8 所示。

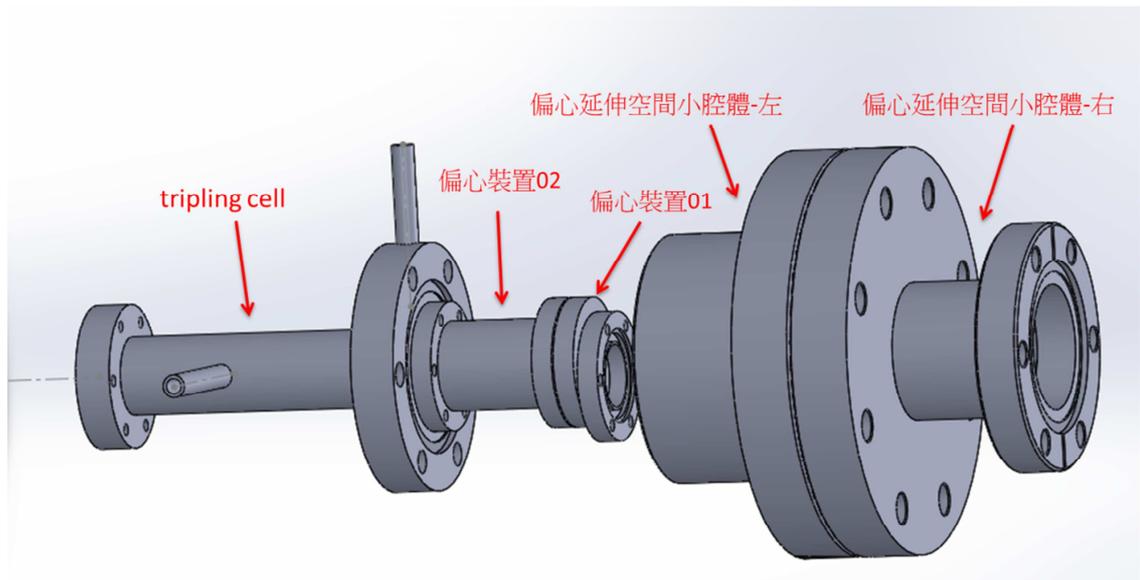


• 圖 3-8 三倍頻主腔體簡略標示示意圖

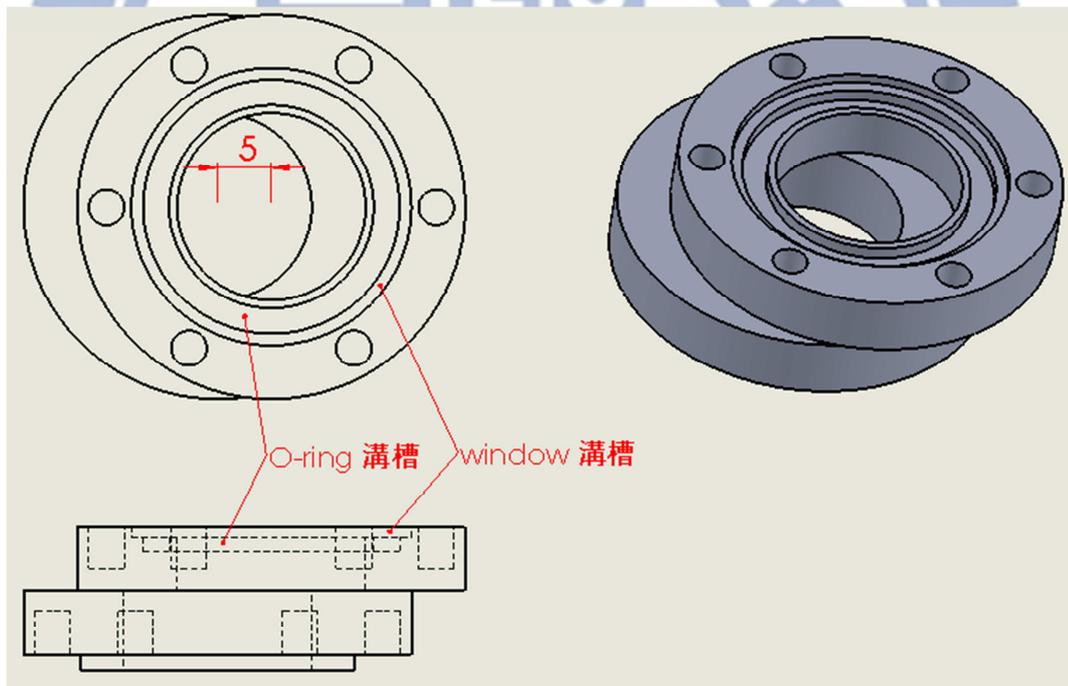
圖 3-8 三倍頻主腔體管路和 2.75 吋法蘭法蘭上各焊上一支 1/4 吋不鏽鋼管，將其接上 Swagelok 接頭即可連接氣體管路系統，管壁上的不鏽鋼管用途為灌入倍頻氣體，而 2.75 吋法蘭上之不鏽鋼管用途為將三倍頻主腔體和閘門閥(gate valve)之間的小腔室抽真空。

3.4 Window 偏心裝置

Window 偏心裝置為考慮到做實驗時，因雷射強度過強、聚焦距離調整過近或使用時間長等原因導致氟化鋰窗(LiF window)中心被雷射所破壞變質，影響真空紫外光的穿透度並考慮到氟化鋰窗(LiF window)的購買費用較一般紫外光石英窗(UV fused silica window)高出許多，進而設計出的一可增加氟化鋰窗(LiF window)使用次數的裝置，如以下圖 3-9、3-10 所示。



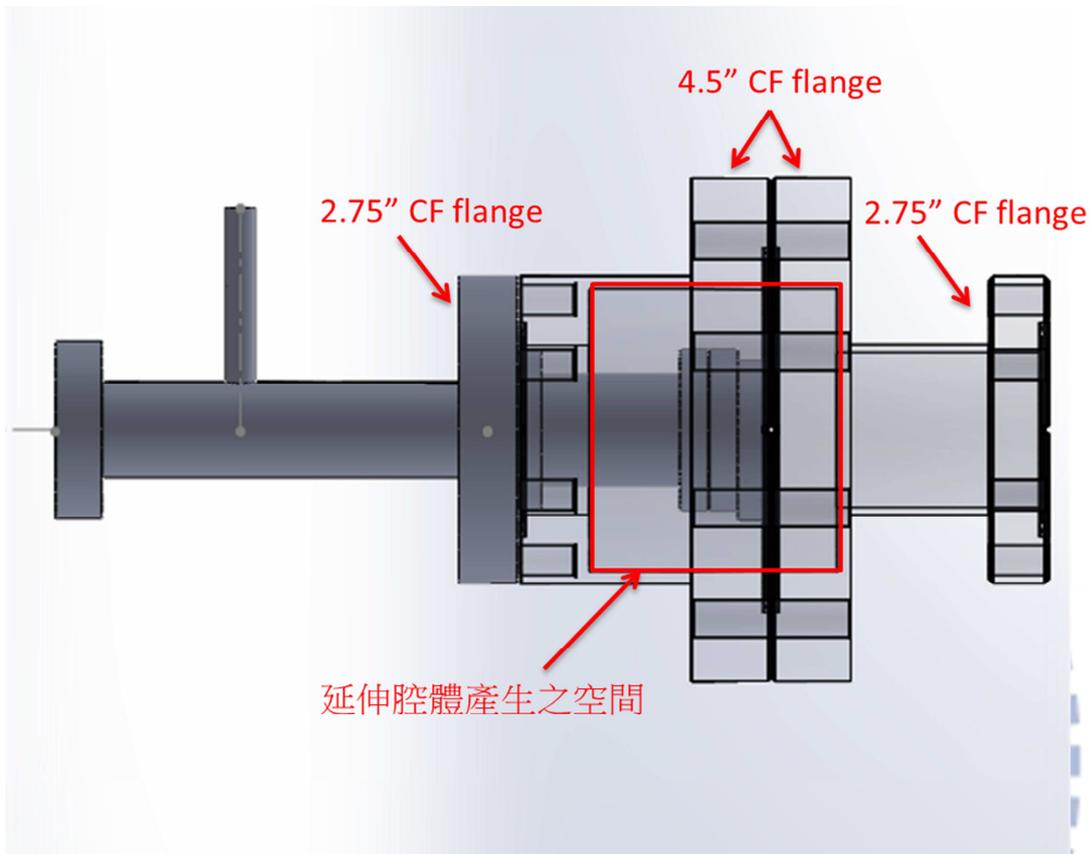
- 圖 3-9 三倍頻主腔體和 Window 偏心裝置與其偏心延伸空間腔體組合示意圖



- 圖 3-10 偏心裝置 01(偏心 5 mm)簡略標示示意圖

圖 3-9、3-10 偏心裝置 01 可將雷射偏心 5 mm 射入 window，如此一來可以避開已被雷射損壞之中心處，增加 window 使用次數。偏心裝置 01 與三倍頻腔體組合需一小段延伸管(偏心裝置 02)，是因其空間上會干涉到閘門閥(gate valve)之 2.75 吋法蘭，造成無法結合的緣故，而延伸出的這一小

段距離無法直接放進閘門閥內，所以需要設計一小腔體來產生出可放置偏心裝置的空間，延伸空間腔體解析如下圖 3-11 所示。

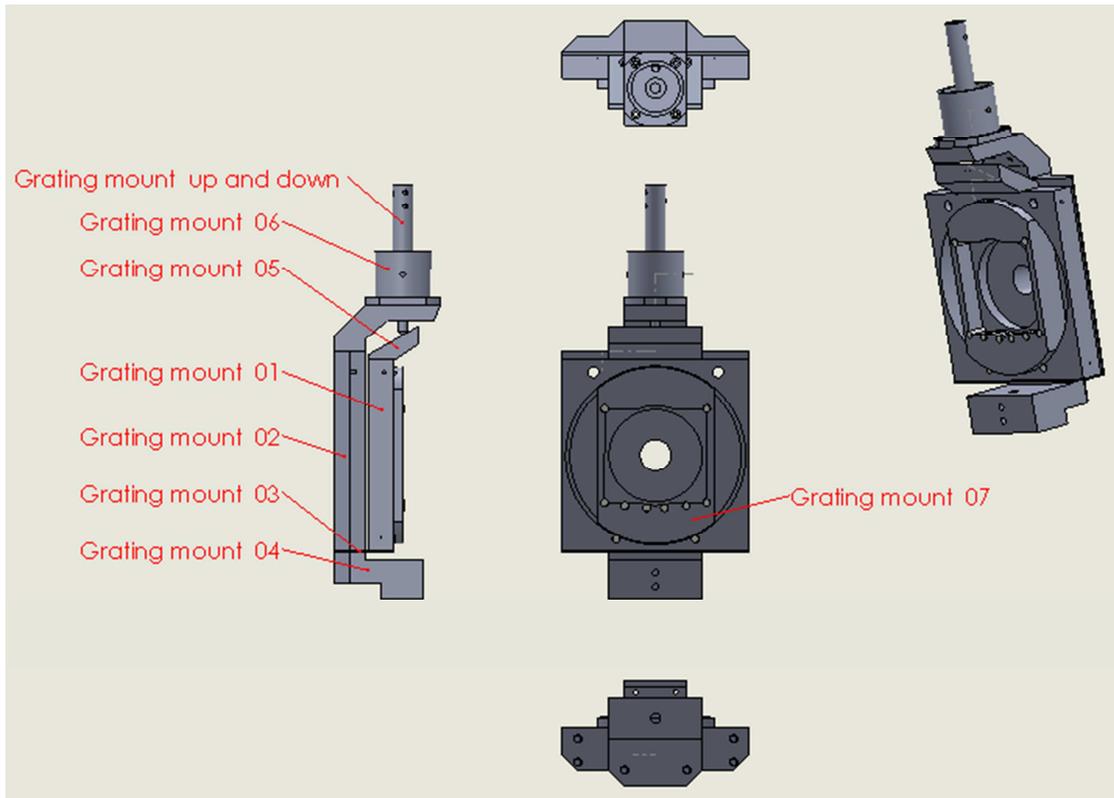


• 圖 3-11 偏心延伸空間小腔體(透明化)示意圖

圖 3-10 偏心延伸空間小腔體左和右(透明區)組合時可產生一空間來放置延伸的偏心裝置，其中偏心延伸空間小腔體-左和三倍頻腔體連接，偏心延伸空間小腔體-右和閘門閥連接。

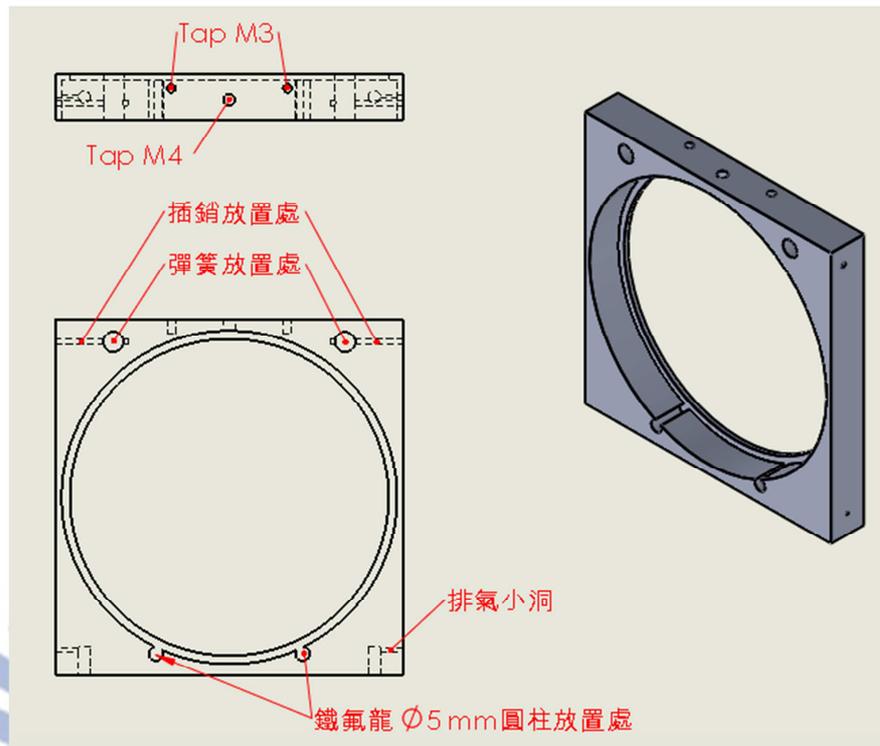
3.5 光柵裝置

在此，我們設計了一能安裝放置凹面裝柵，並且可以依光柵凹面中心點為圓心旋轉的裝置，其組合圖如下圖 3-12 所示。



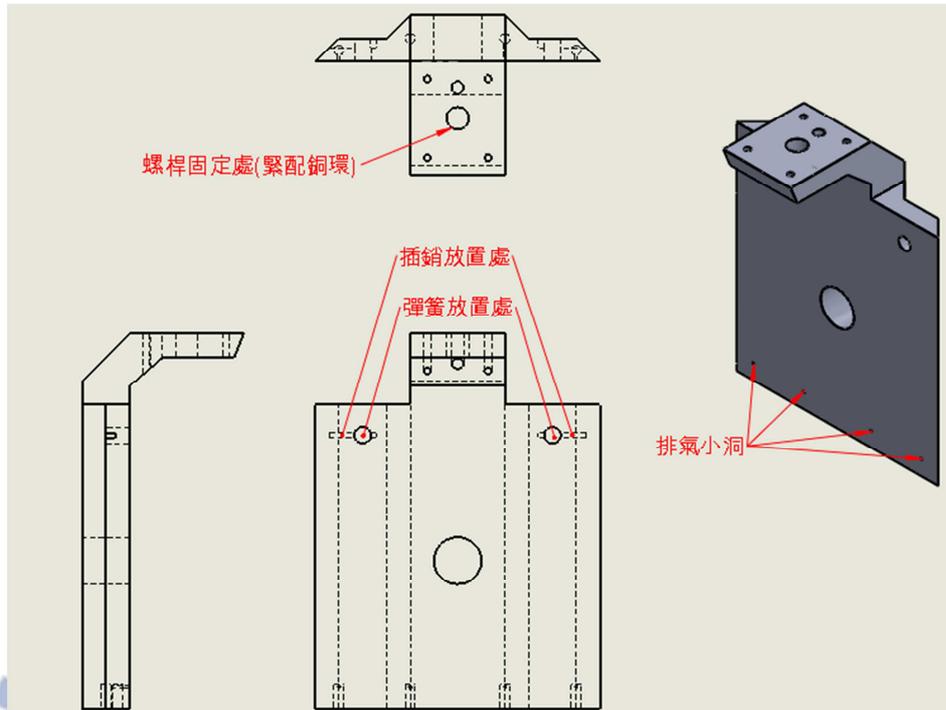
- 圖 3-12 光柵裝置組合示意圖(共分為視角:左視、上視、前視、下視、等角視)

在此，我們參考一般鏡座調整轉向的原理，即是利用彈簧、插銷和一螺桿相互作用控制彈簧的伸縮，即可控制 Grating mount 01 做小幅度的傾斜，而 Grating mount 04 則和單光儀主腔體下蓋上面之一旋轉引入裝置(from M.D.C. Rotary Feedthrough, Direct Drive Shaft Seal, part number:652000)結合，即可控制整個光柵裝置隨著凹面光柵中心旋轉；藉由調整傾斜角度和旋轉角度，可以將真空紫外光導出單光儀並聚焦在我們所需的位置。圖 3-12 光柵裝置共分為 8 個部分，分別為 Grating mount01~07 和 Grating mount up and down，各部分之解析見以下圖 3-13~3-20 所示。



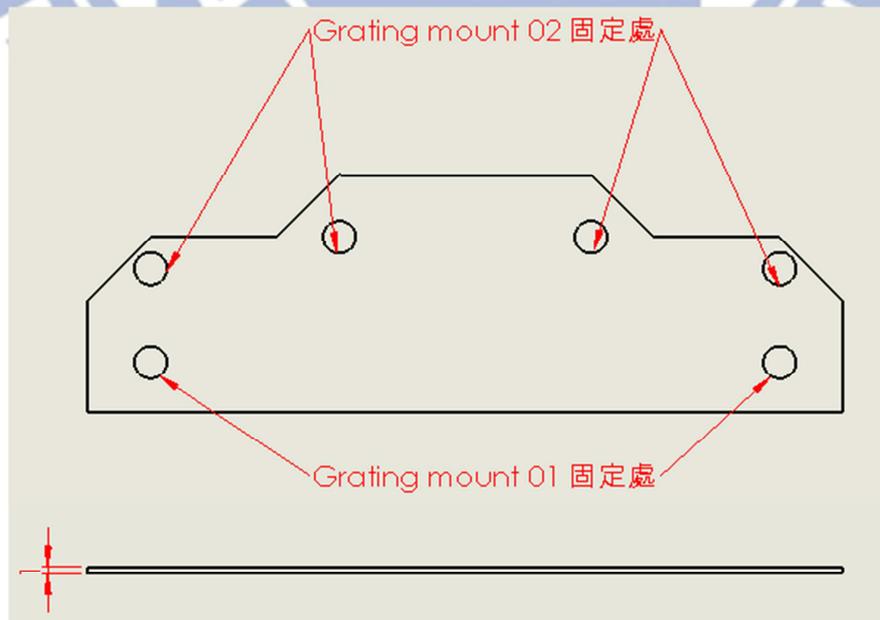
- 圖 3-13 Grating mount 01 簡略標示示意圖

圖 3-13 Grating mount 01 中心洞為放置所設定之凹面光柵(Richardson Gratings, 52025BK03-710R)，上方鎖上一 M4 止付螺絲(一端接有 Teflon 頭)配合下方兩個鐵氟龍(Teflon)圓柱來固定，而排氣洞為 $\text{Ø}1\text{ mm}$ 之小洞，其用途是將孔洞內的大氣排出，因螺絲鎖上時，幫浦較難將此大氣抽出。



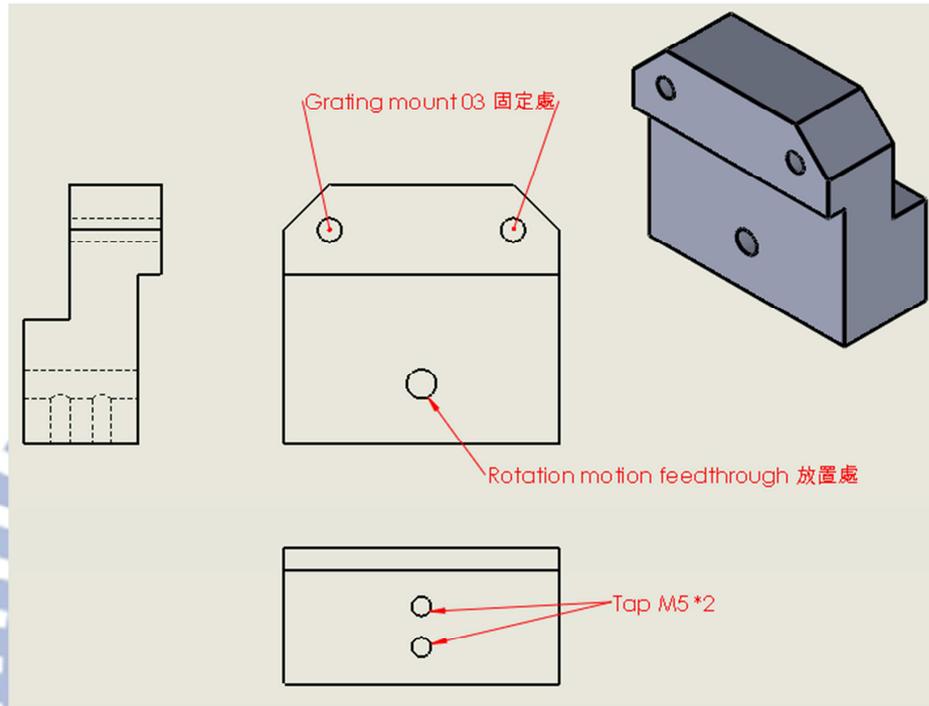
• 圖 3-14 Grating mount 02 簡略標示示意圖

圖 3-14 Grating mount 02 上方之 $\text{Ø}9.48 \text{ mm}$ 圓洞為放置緊配銅環($\text{Ø}9.5 \text{ mm}$)處，銅環內有螺牙可以藉由轉動螺桿頂住下方 Grating mount 05(見圖 3-17)的藍寶石基板(Sapphire)，即可控制 Grating mount 01 傾斜角度，協助對光。



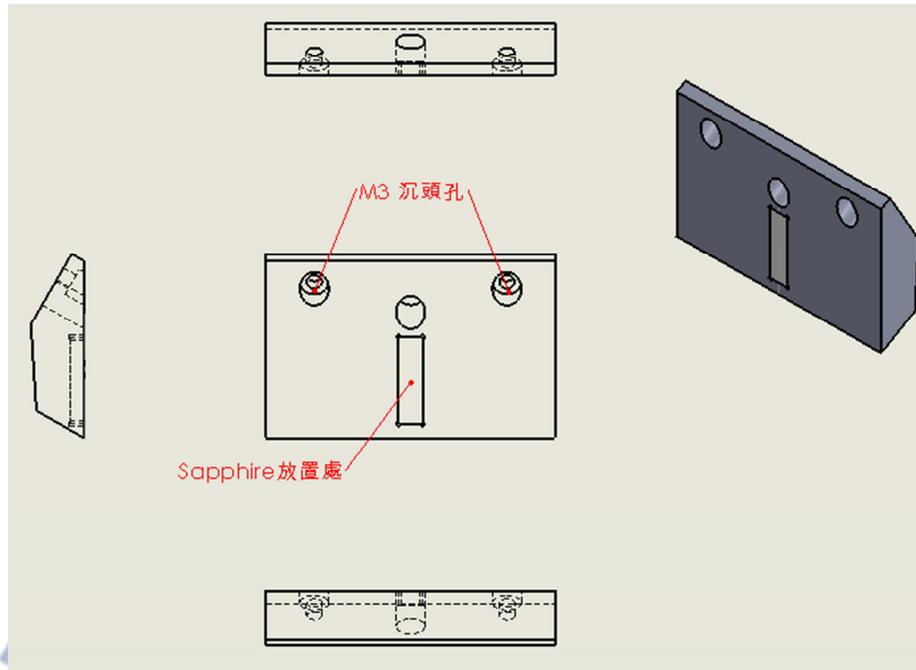
- 圖 3-15 Grating mount 03 簡略標示示意圖

圖 3-15 為連接固定 Grating mount 01 和 Grating mount 02 之不鏽鋼基板，其厚度為 1 mm。



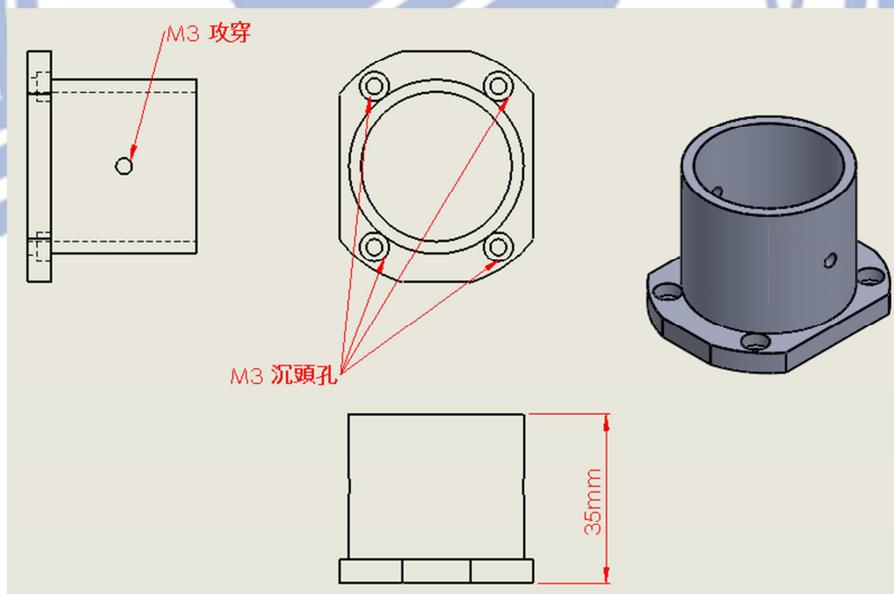
- 圖 3-16 Grating mount 04 簡略標示示意圖

圖 3-16 Grating mount 04 中間為真空旋轉引入裝置之轉軸放置處，並利用側邊兩 M5 螺絲頂住轉軸固定。



- 圖 3-17 Grating mount 05 簡略標示示意圖

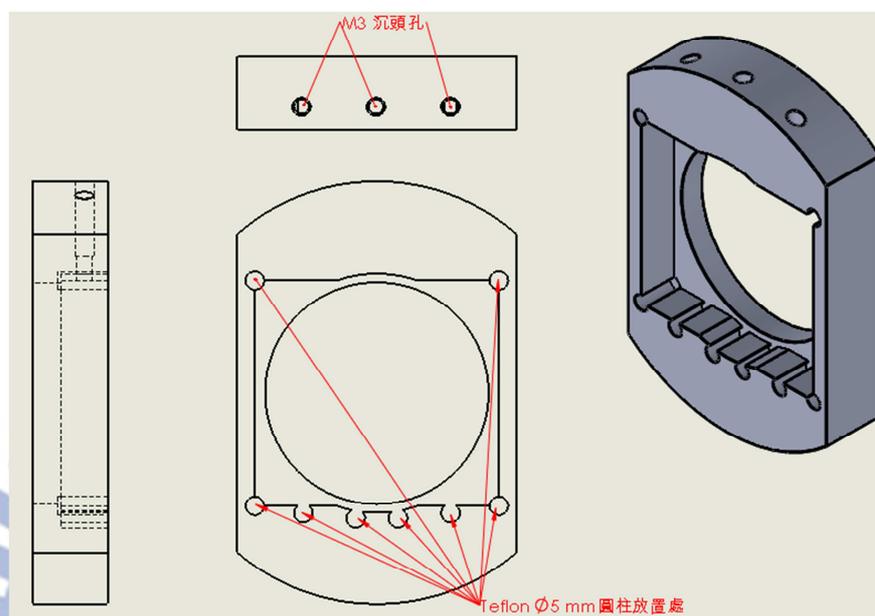
圖 3-17 Grating mount 05 中兩個 M3 沉頭孔為和 Grating mount 01 固定用，中間之凹槽用來放置一訂製藍寶石基板(5×18 mm)。



- 圖 3-18 Grating mount 06 簡略標示示意圖

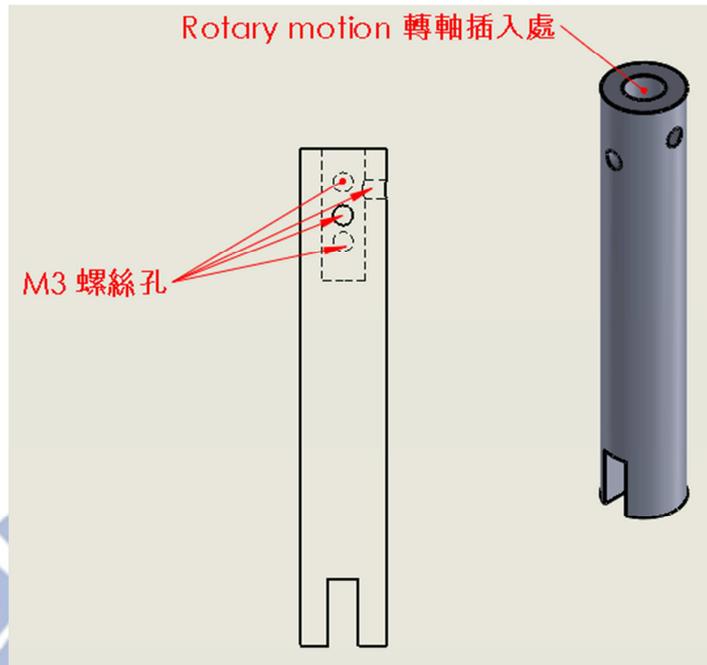
圖 3-18 Grating mount 06 中四個 M3 沉頭孔為和 Grating mount 02 固定用，左右兩側之 M3 牙孔用來鎖上 PEEK 材質的 M3 螺絲，此 PEEK 螺絲用來頂住單光儀主腔體上蓋之 2.75 吋之半法蘭管件(half-nipple)內壁，可以使

轉動調整凹面光柵傾斜角度時，整個光柵裝置不至於產生過大晃動，以幫助對光時的穩定性。



- 圖 3-19 Grating mount 07 簡略標示示意圖

圖 3-19 Grating mount 07 為設計用來安裝其它尺寸之凹面光柵用，除了原本設定之凹面光柵外也可放置較小圓型和方形凹面光柵，圓形凹面光柵用上方中間沉頭孔，而方形凹面光柵則用上方兩邊沉頭孔鎖上一止付螺絲(光柵接觸端接有 Teflon 頭)，搭配下方鐵氟龍圓柱來固定。

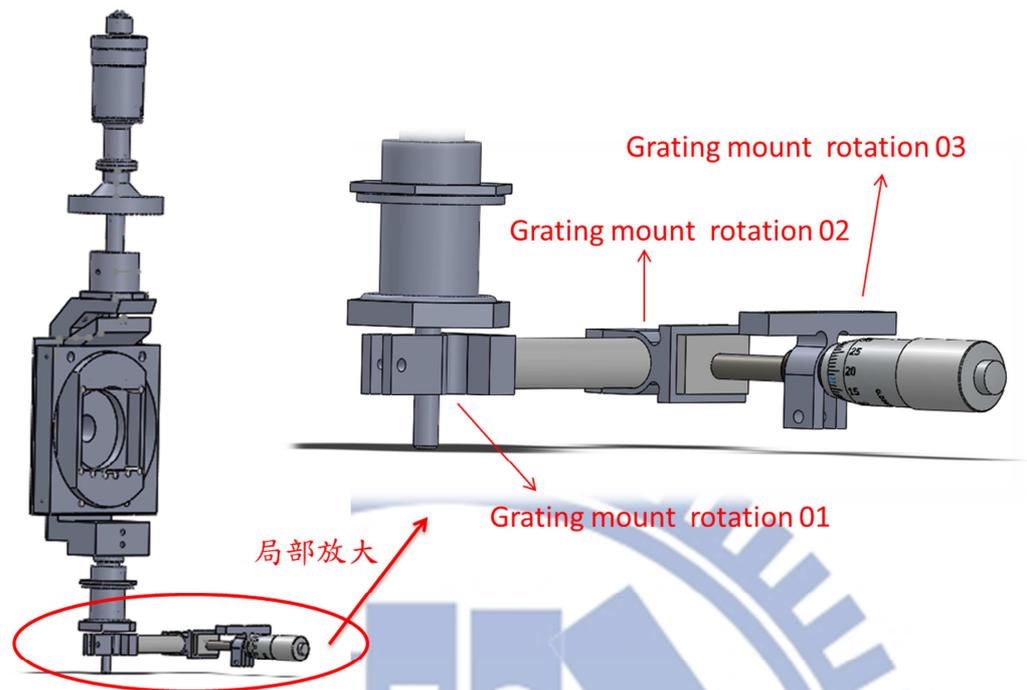


- 圖 3-20 Grating mount up and down 簡略標示示意圖

圖 3-20 Grating mount up and down 為連接單光儀主腔體上蓋上面的旋轉引入裝置(from M.D.C. Rotary Motion Standard, part number: 670020)和下方緊配銅環螺桿的裝置。

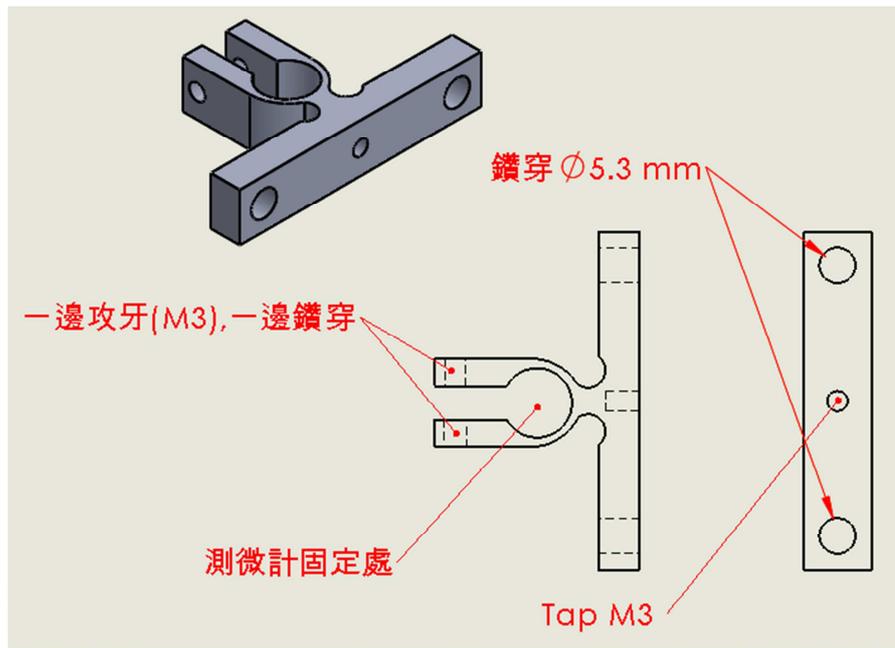
3.6 光柵轉動裝置

光柵轉動裝置固定在單光儀主腔體下蓋，用途為轉動光柵裝置將我們所需之真空紫外光導出單光儀並調整聚焦點在我們所需的位置，光柵裝置總組合圖為下圖 3-21 所示，其中放大光柵轉動裝置來說明。



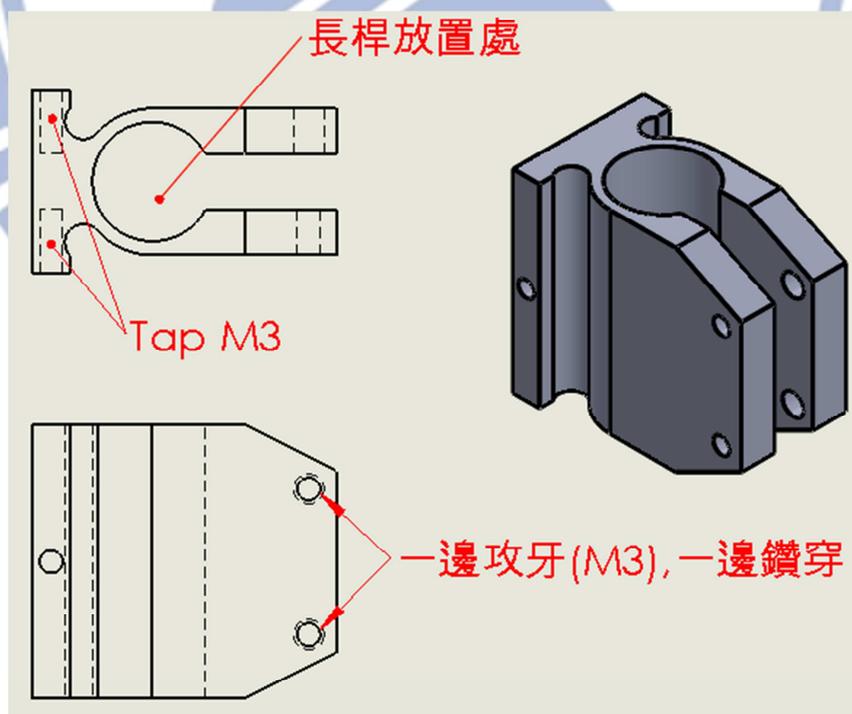
• 圖 3-21 光柵裝置總組合暨光柵轉動裝置示意圖

圖 3-21 局部放大了光柵轉動裝置，其轉動裝置原理很簡單，先利用 Grating mount rotation 03(固定在單光儀主腔體下蓋)夾住一測微計 (micrometer head)，再用一彈簧連接 Grating mount rotation 02 使測微計能頂住貼在 Grating mount rotation 02 上的藍寶石基板(Sapphire)，在這裡使用藍寶石基板是因其硬度高，測微計頂久了不易變形，接著將一長桿鎖在 Grating mount rotation 01 上並夾住旋轉引入裝置(Rotary Feedthrough)，便可以藉由調整測微計的伸縮距離來轉動旋轉引入裝置的轉軸，進而轉動整個光柵裝置。Grating mount rotation 01~03 解析為以下圖 3-22~24 所示。



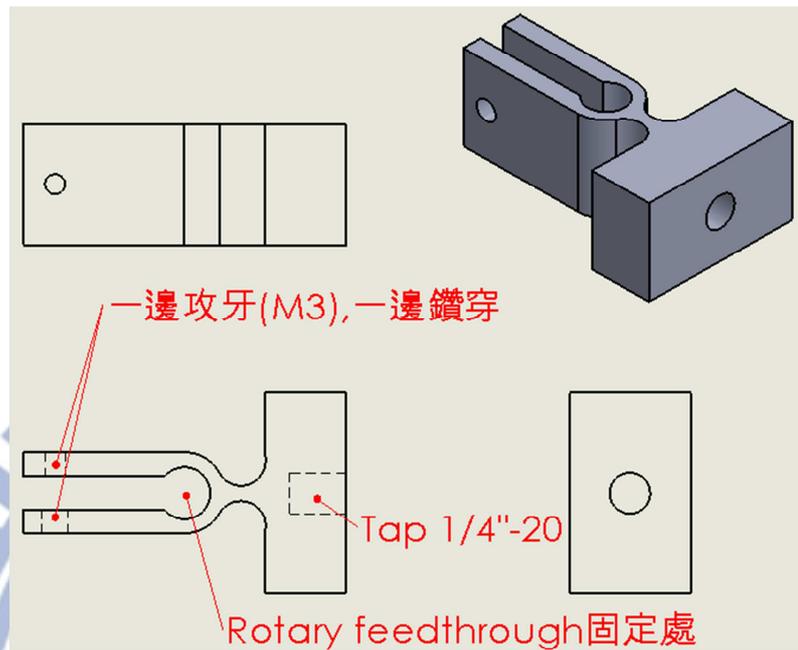
- 圖 3-22 Grating mount rotation 01 簡略標示示意圖

圖 3-22 Grating mount rotation 01 上端用一 M3 螺絲鎖緊夾住測微計，下方兩個 $\text{Ø}5.3 \text{ mm}$ 洞為鎖在單光儀主腔體下蓋用，而下方 M3 孔(5 mm 深)鎖上一長 10 mm 之 M3 螺絲，作為套上彈簧之用。



- 圖 3-23 Grating mount rotation 02 簡略標示示意圖

圖 3-23 Grating mount rotation 02 上端用兩 M3 螺絲鎖緊夾住長桿，而下方 M3 孔(7 mm 深)鎖上一長 10 mm 之 M3 螺絲，作為套上彈簧之用。

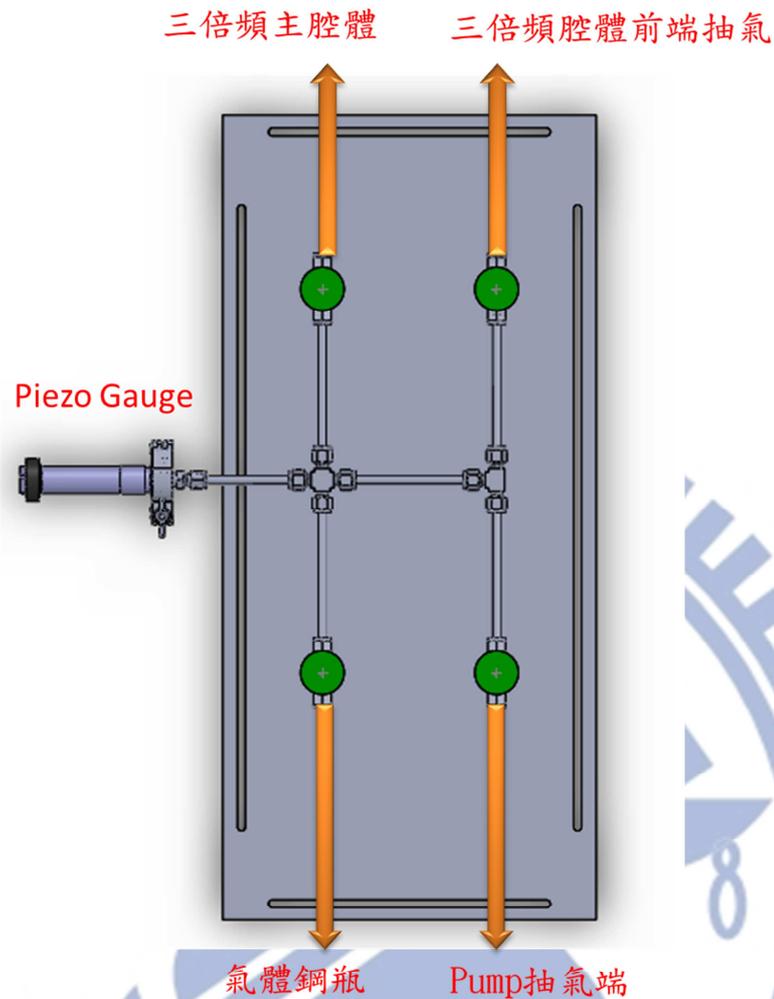


- 圖 3-24 Grating mount rotation 03 簡略標示示意圖

圖 3-24 Grating mount rotation 03 上端用一 M3 螺絲鎖緊夾住旋轉引入裝置之轉軸，下方的 1/4 吋 20 牙孔用來將長桿鎖上固定。

3.7 氣體管路系統

在此，我們設一氣體管路系統同時具有抽氣和灌入氣體的功能，包含有四個 1/4 吋波紋管式密封閥(from Swagelok Bellows-Sealed Valve, part number:SS-4H)，一個 1/4 吋四通管接頭(from Swagelok Tube Fitting, Union Cross, part number:SS-400-4)，一個 1/4 吋 T 字管接頭(from Swagelok Tube Fitting, Union Tee, part number:SS-400-3)，和一個壓力計(from Pfeiffer Vacuum Piezo Gauge, part number:APR250)，其中各部件用 1/4 吋不鏽鋼管和銅管接通，如下圖 3-25 所表示。



• 圖 3-25 氣體管路系統示意圖(上視圖)

圖 3-25 氣體管路系統中，左上角的開關閥控制三倍頻主腔體抽氣與灌入惰性氣體用，左下角的開關閥控制惰性氣體灌入用，右上角的開關閥控制三倍頻腔體前端與閘門閥(Gate Valve)之間的小腔室抽氣用，而右下角的開關閥則為控制幫浦抽氣使用，壓力計則可用來偵測三倍頻腔體真空度和灌入惰性氣體時的壓力。

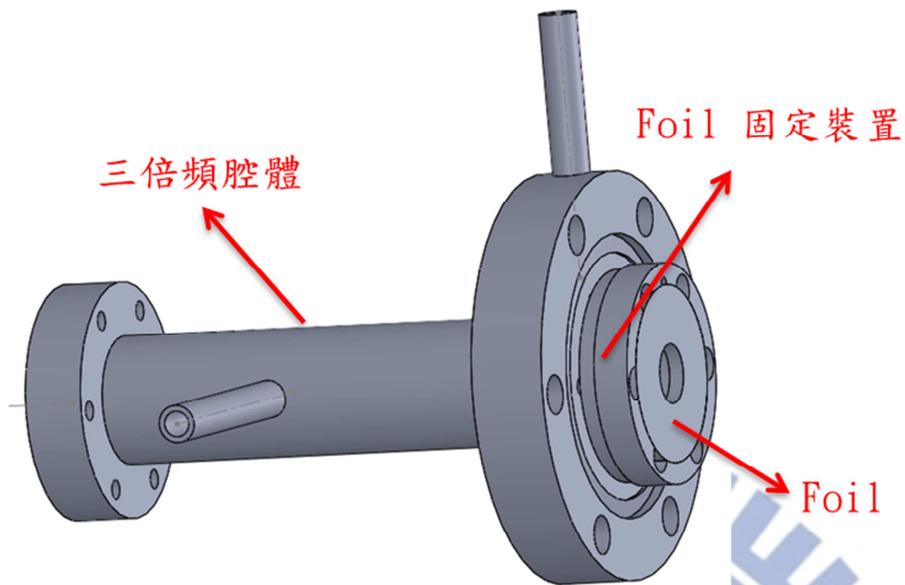
以上為設計產生波長 118.2 nm 真空紫外光單光儀的所有部件，除此之外，在第二章提過本實驗室未來規劃產生更短波長之真空紫外光，例如波長 266 nm 之三倍頻(波長 88.6 nm)，在此波段下，已無任何材料之 window

能有好的光穿透率，故在此計畫以一金屬薄片(foil)取代，根據 Lebow Company 所提供之資料，厚度 $0.1\ \mu\text{m}$ 的 Indium(銻金屬)薄片對於波長 $88.6\ \text{nm}$ ($\sim 14\ \text{eV}$)的光具有接近 50%的穿透度(transmission)，接著便以此產品(如圖 3-26 所示)規劃固定裝置。



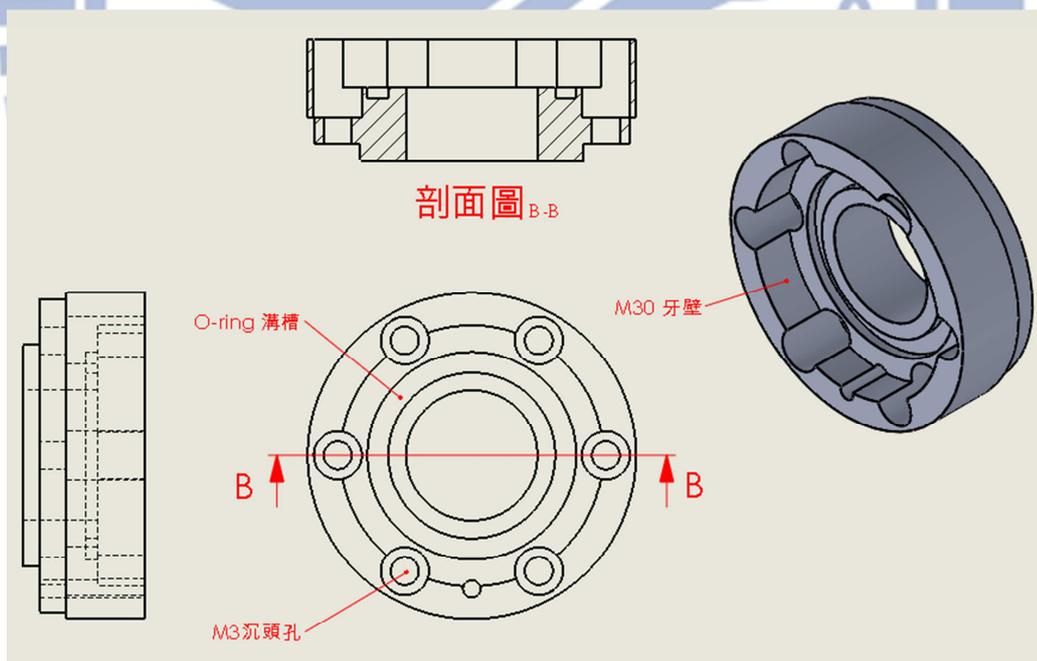
- 圖 3-26 Lebow Company, 0.1 micron Indium foil, 10 mm diameter, Ni mesh supported, mounted on Lebow V1.0 rings

圖 3-26 為 Lebow Company 的產品，在鎳(nickel)金屬網(mesh)上鋪一層 $0.1\ \mu\text{m}$ 厚的銻金屬，並黏在在周圍有 M30 螺牙之不鏽鋼圓片中心。在此，我設計了一固定裝置能將此產品和三倍頻腔體結合並封真空，組合圖為以下圖 3-27 所示。



- 圖 3-27 金屬薄片(foil)固定裝置與三倍頻腔體組合圖

圖 3-27 為圖 3-26 產品之固定裝置和三倍頻腔體總組合圖，此固定裝置功能和圖 3-7 中視窗前蓋一樣，用來固定金屬薄片和封住三倍頻腔體一端以產生真空環境，金屬薄片固定裝置如下圖 3-28 所示。



- 圖 3-28 金屬薄片(foil)固定裝置簡略標示示意圖

圖 3-28 金屬薄片固定裝置設計原理為利用 Lebow V1.0 ring(見圖 3-26) 的 M30 牙，從上方將其鎖入並擠壓 O 型環的方式以達到封真空的效果，而

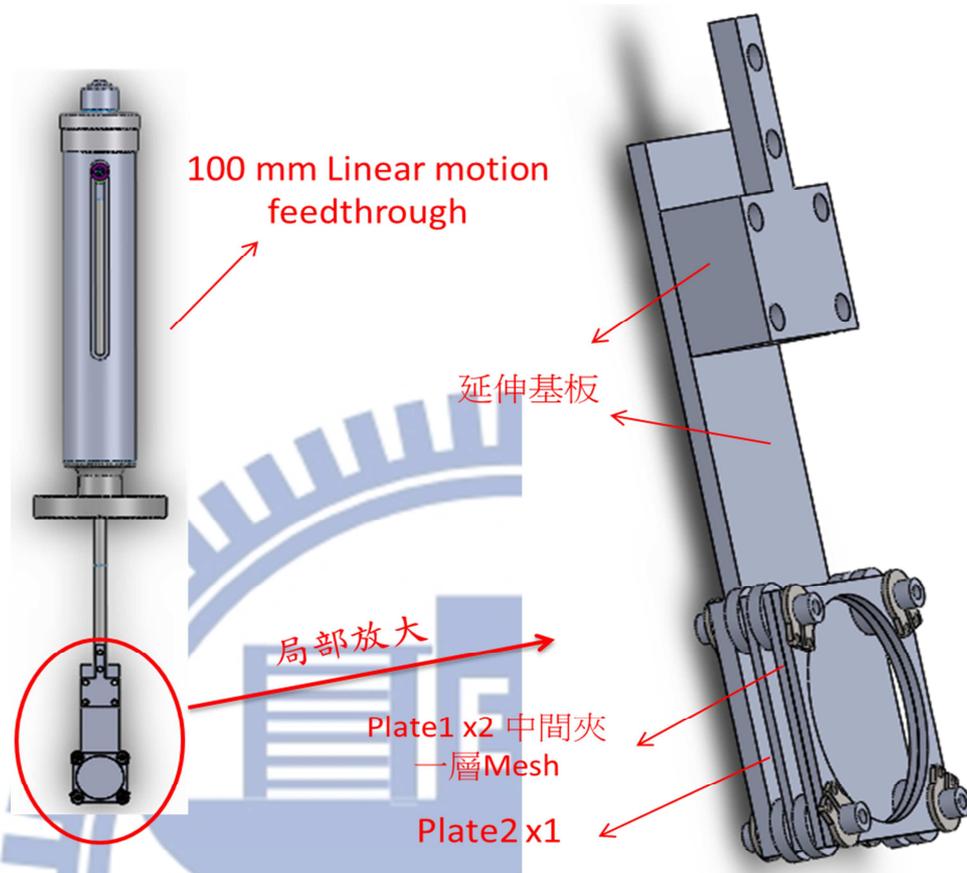
M3 沉頭孔為和三倍頻腔體固定用，實際樣品為下圖 3-29 所示。



- 圖 3-29 金屬薄片(foil)固定裝置

3.8 真空紫外光偵測系統

因為一般市售之光電二極體(photodiode)所能偵測的波長範圍並無涵蓋到真空紫外光波段，舉例來說，矽光電二極體的偵測範圍為 190 nm~1100 nm。因此，我們設計了一簡單的真空紫外光偵測器用來偵測產生之波長 118.2 nm 真空紫外光。示意圖如下圖所示。



• 圖 3-30 自製真空紫外光偵測器

圖 3-30 光偵測器中，Plate 1 和 Plate 2 各焊上 1 mm 不鏽鋼線接至真空電引入(electrical feedthrough)上，用以加電壓和偵側訊號大小，兩片 Plate 1 中間夾了一薄層鎳金屬網為加電壓使用，其鎳金屬網的穿透率有 88.6%，並不會阻擋太多真空紫外光，而 Plate 2 為一片 304 級不鏽鋼。一般不鏽鋼的功函數大概在 4.5 eV 左右，因此將波長 118.2 nm(10.49 eV)的真空紫外光打入可產生光電子，接著將所產生的光電子加電壓(700V)移除，量測 Plate 2 上之正電壓，即可在示波器上看到所產生的真空紫外光訊號。

第四章 結果與討論

4.1 實驗光路模擬

在將腔體組裝好後，先行模擬光行經路線以方便日後實驗，在此我使用 AutoCAD 繪圖軟體分別模擬了 600、1200、2400 grooves/mm 的光路圖。模擬方法是結合我們所設計之 20 度分光需求和光柵分光公式所得出之結果，如以下式 6 所示。

$$\begin{cases} \alpha + \beta = 20 \\ m\lambda = d(\sin \alpha - \sin \beta) \end{cases} \quad (6)$$

其中

α : 354.7 nm 入射角

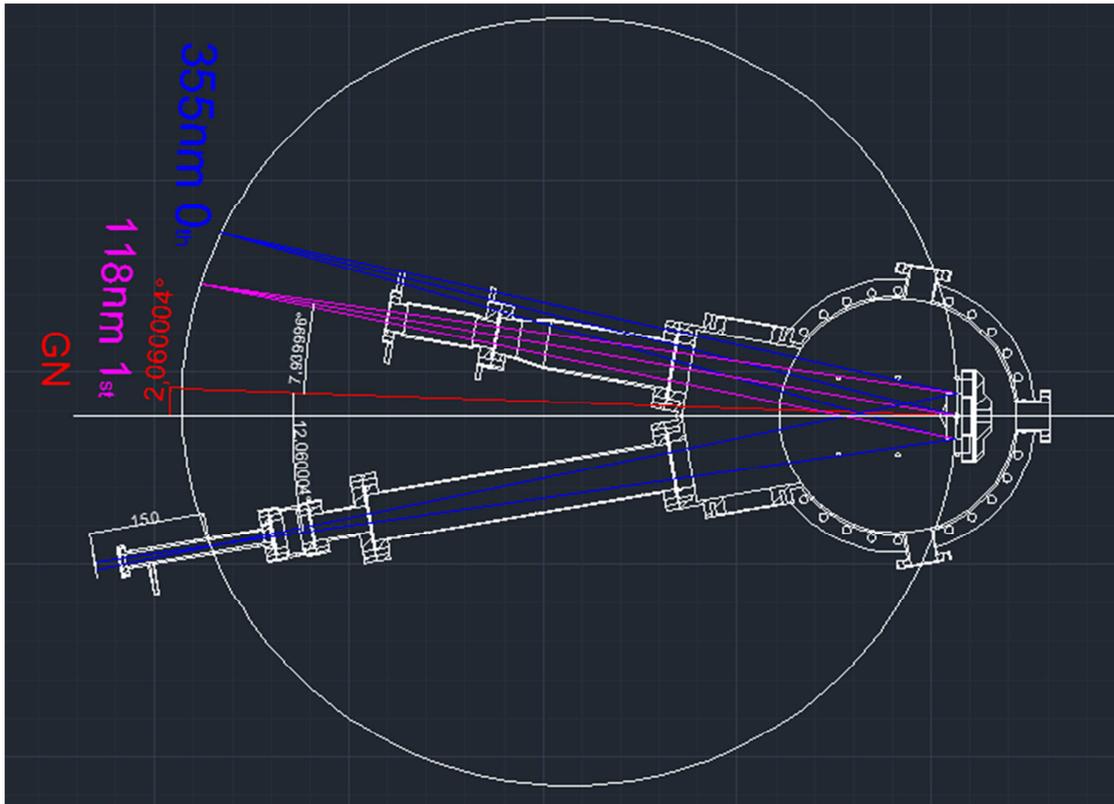
β : 118.2 nm 反射角

m : 衍射級數(1 級衍射角，代入 1)

λ : 118.2×10^{-9} m

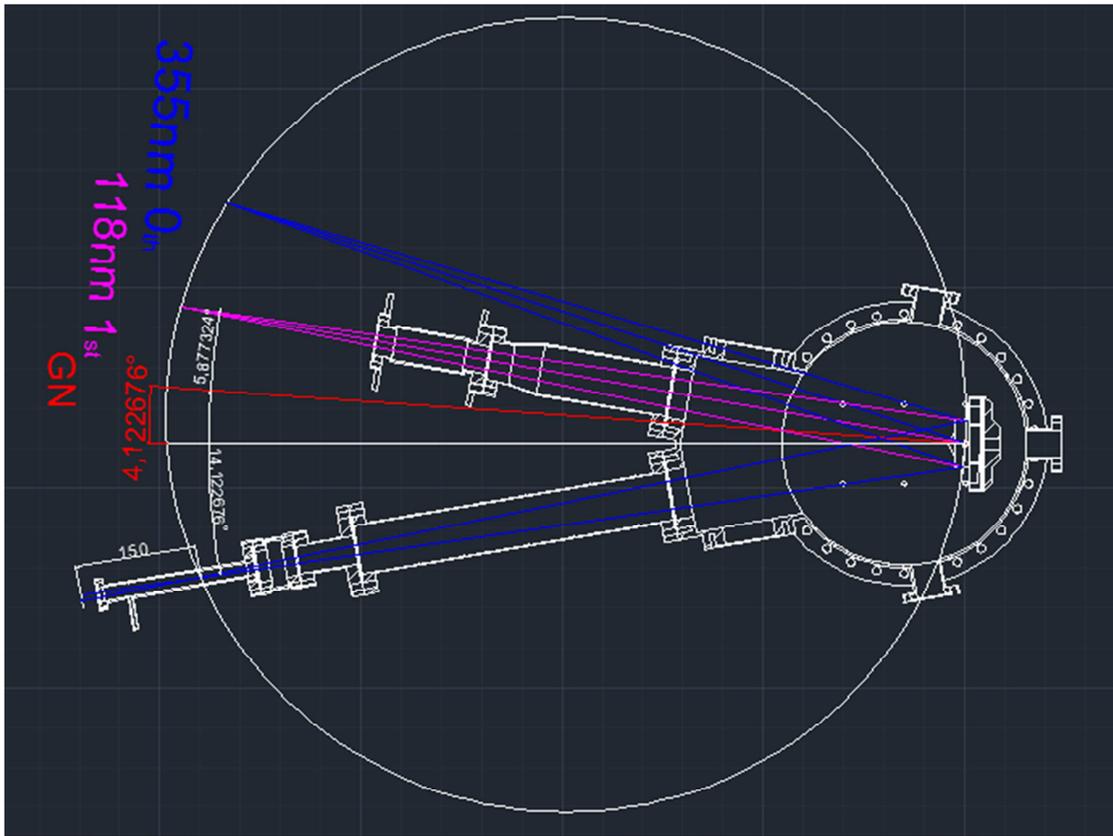
d : 槽寬(分別代入 $1/600$ 、 $1/1200$ 、 $1/2400 \times 10^{-3}$ m)

之後可以算出不同條數之光柵所代表的入射角和反射角；1.600 條之光柵時 $\alpha=12.060^\circ$ ， $\beta=7.940^\circ$ ，1200 條之光柵時 $\alpha=14.122^\circ$ ， $\beta=5.877^\circ$ ，2400 條之光柵時 $\alpha=18.266^\circ$ ， $\beta=1.733^\circ$ 。接著依照此數據模擬出光路如下圖 4-1~4-3 所示。



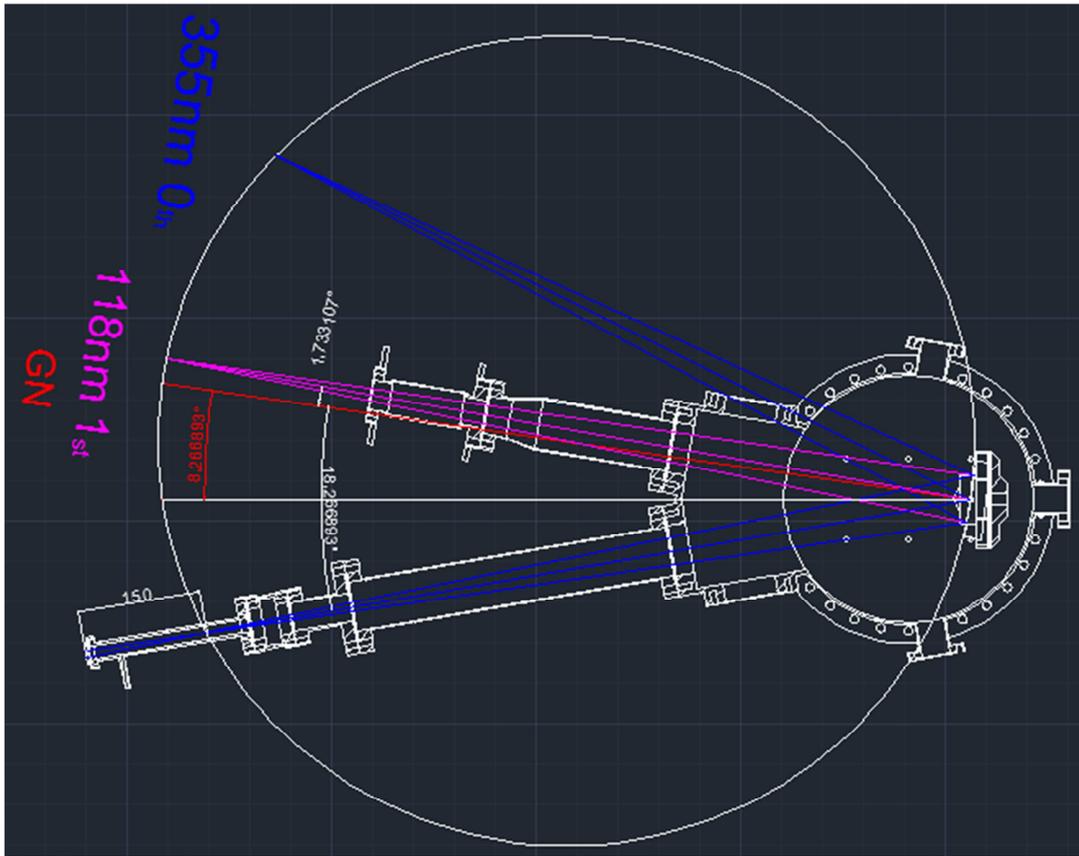
- 圖 4-1 使用 600grooves/mm 之光柵光路模擬圖

圖 4-1 為使用 600 條光柵和 15 公分聚焦時的光束行經路線，其中藍色光束為 354.7nm 的入射光和 0 級衍射反射光，紫色光束為第一級衍射 118.2 nm，紅色線為光柵法線(Grating normal)，由此圖可以得知要將光柵旋轉約 2.060 度才能將 118.2 nm 出光。



- 圖 4-2 使用 1200grooves/mm 之光柵光路模擬圖

圖 4-2 為使用 1200 條光柵和 15 公分聚焦時的光束行經路線，其中藍色光束為 354.7 nm 的入射光和 0 級衍射反射光，紫色光束為第一級衍射 118.2 nm，紅色線為光柵法線(Grating normal)，由此圖可以得知要將光柵旋轉約 4.123 度才能將 118.2 nm 出光。



- 圖 4-3 使用 2400grooves/mm 之光柵光路模擬圖

圖 4-3 為使用 2400 條光柵和 15 公分聚焦時的光束行經路線，其中藍色光束為 354.7 nm 的入射光和 0 級衍射反射光，紫色光束為第一級衍射 118.2 nm，紅色線為光柵法線(Grating normal)，由此圖可以得知要將光柵旋轉約 8.267 度才能將 118.2 nm 出光。

4.2 理論預測

在此，依據 Nicholas P. Lockyer 和 John C. Vickerman 在 1997 年發表的論文(Nicholas P. Lockyer and John C. Vickerman,*Laser Chem.*, 1997, 17, pp. 139-159)中所討論的在不同條件下(beam diameter 大小和聚焦距離) 理論預測產生最佳化波長 118.2nm 光所需之純 Xenon 氣體濃度，其計算式子如下式 7、8 所示。

$$b = 2\pi\omega_0^2 n / \lambda_1 \quad (7)$$

式 7 中 b 為高斯光束(Gaussian beam)中的共焦參數(confocal parameter)， ω_0 為光束腰半徑 (beam waist radius)

其中

$n=1$ (refractive index for Xe at 355nm)

$\lambda_1=354.7$ nm

$\omega_0=f\times\theta$ (θ : beam divergence)

而光束腰半徑 ω_0 中

$$\theta = 1/2 K(n_1)(D/f)^3 + 1.22\lambda_1/nD$$

其中

D =diameter of 354.7 nm beam at lens

$n_1=1.461$ (for SiO₂ at 354.7 nm)

$$K(n_1) = 1/32(n_1 - 1)^{-2}(n_1^2 - 2n_1 + 2/n_1)$$

f = 聚焦長度

接著將得到的共焦參數 b 代入式 8

$$P_{Xe,opt} = b\Delta k_{opt}\beta / C_{Xe}b \quad (8)$$

其中

β (氣體密度)=壓力/粒子數= 3.036×10^{-17} Torr/atom @ 20° C

C_{Xe} (Wave vector mismatch per atom)= $\Delta k/N=-6\times 10^{-17}$ cm²

$b\Delta k_{opt}=-4$ for single-componet at TEM₀₀ mode

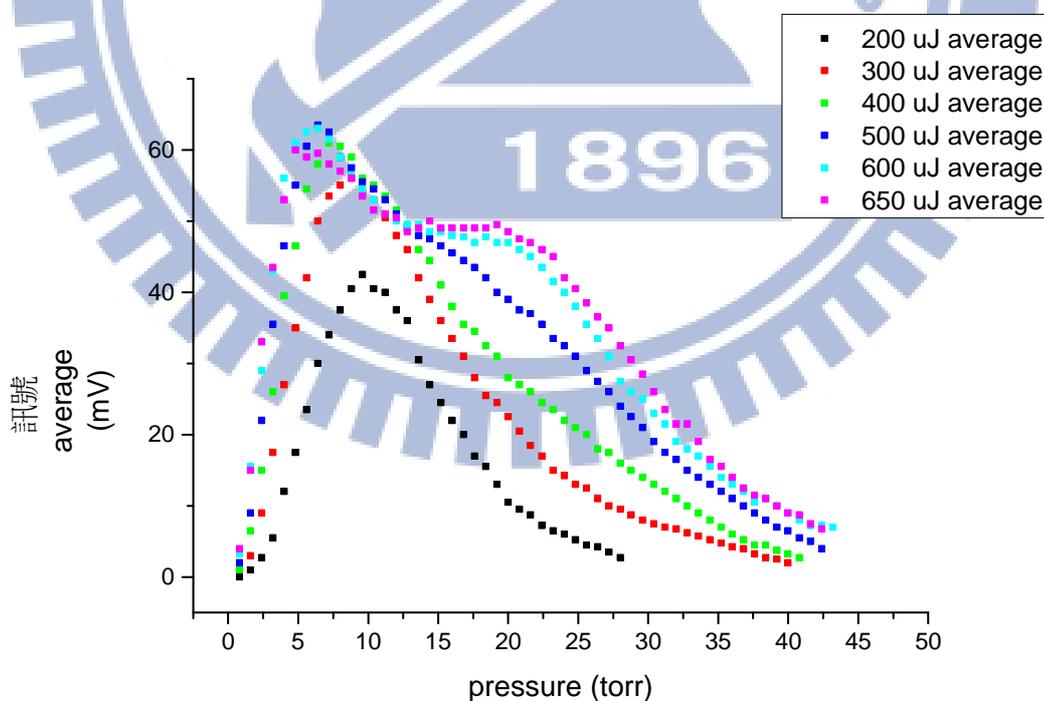
根據以上式子可先行預測出在不同光束大小和不同聚焦長度時，所具有最高轉換效率之 Xenon 氣體所需濃度。且可得知在相同條件下(光束大小、聚焦長度) 產生最大波長 118.2 nm 光所需純 Xenon 氣體濃度並不會隨入射

激發光強度改變(power independence)。

4.3 實驗數據

4.3.1 純 Xe 實驗(D=8 mm, f=200 mm) 不同 354.7nm 強度下 Xe 壓力 vs 所測得 118.2 nm 訊號大小

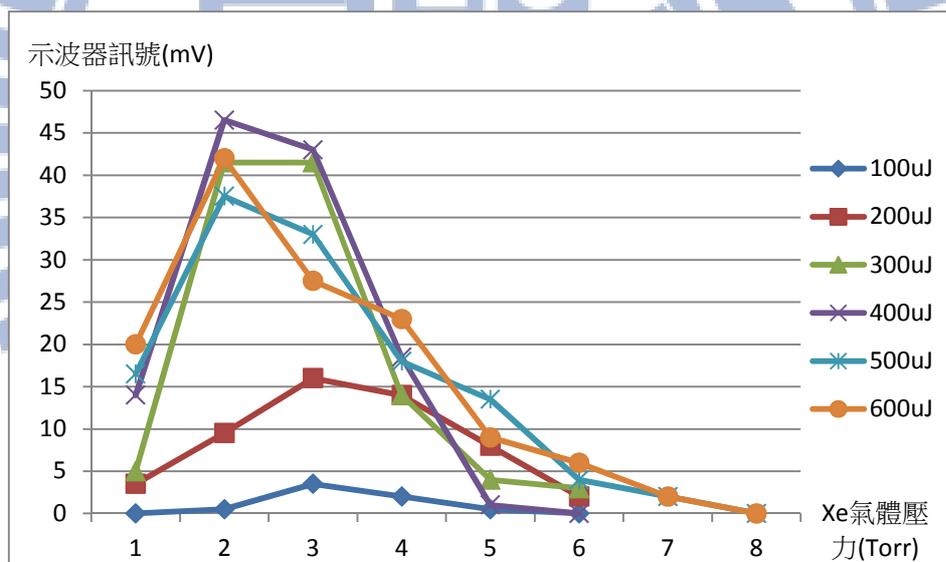
首先，我們在光路中架設一組光束放大器(beam expander)，使用 50 mm 的平凹透鏡和 100 mm 的平凸透鏡組合，將光束放大兩倍(約為 8 mm)，並搭配焦距 200 mm 雙凸透鏡將波長 354.7 nm 光聚焦在三倍頻腔體中。最後調整入射光強度分別為 200、300、400、500、600、650 μJ ，使用自製偵測器(圖 3-30)紀錄隨著不同純 Xenon 氣體濃度所對應產生的 118.2 nm 真空紫外光強度，結果如下圖 4-4 所示。



- 圖 4-4 純 Xenon 實驗(with beam expander 50pc+100px) 不同 355 nm 強度下 Xenon 壓力 vs 所測得 118.2 nm 訊號大小

在 $D=8\text{ mm}$ 和 $f=200\text{ mm}$ 實驗條件下，由式子 7、8 推出獲得最大轉換效率之所需 Xenon 氣體壓力大約為 8.9 Torr，而由圖 4-4 可發現，在入射光能量 200 和 300 μJ 時大致符合，但隨著能量越高，最大訊號點無呈現等比級數的成長且漸漸向低濃度移動，並在 13 Torr 左右開始出現拖尾的現象。在此，我們認為是光學柯爾效應(Optical Kerr Effect)所產生的影響，也就是物質在強場作用下改變了其折射率(refractive index)，進而降低了相位匹配的狀態(phase matching condition)，因此，則無法達到原本預期的，真空紫外光強度有著和入射光能量的三次方成正比的關係。

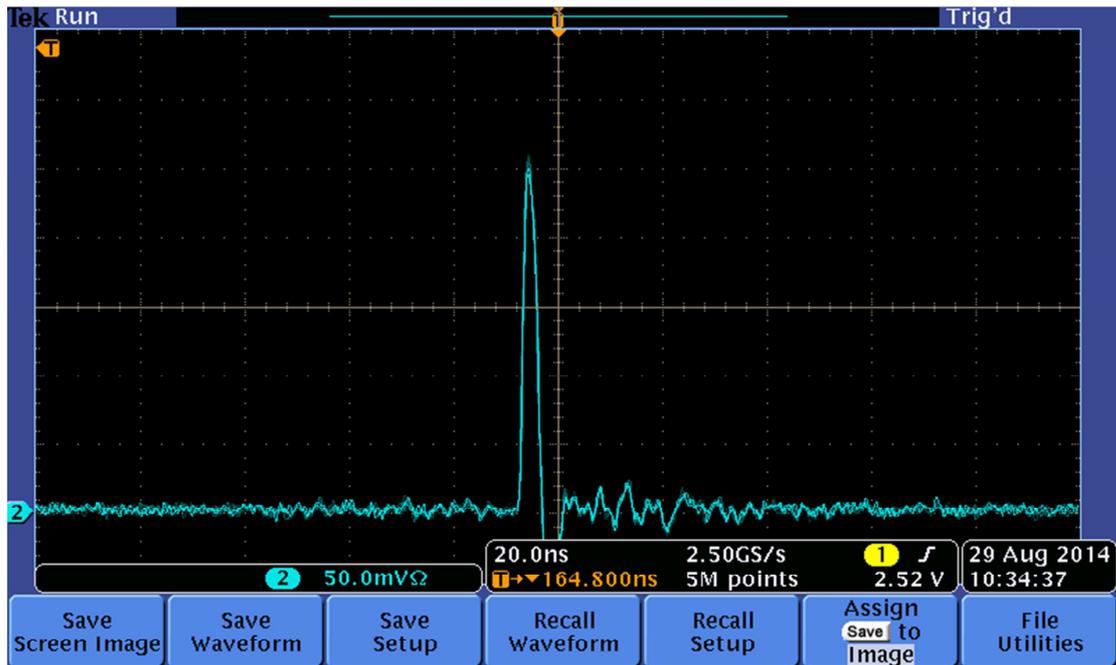
我們另外也嘗試過不使用光束放大器來進行純 Xe 實驗($D=4\text{ mm}$, $f=200\text{ mm}$)，其結果可以下圖 4.5 所示。



- 圖 4-5 純 Xenon 實驗 (without beam expander) 不同 354.7nm 強度下 Xe 壓力 vs 所測得 118.2 nm 訊號大小

在 $D=4\text{ mm}$ 和 $f=200\text{ mm}$ 實驗條件下，由式子 7、8 推出獲得最大轉換效率之所需 Xenon 氣體壓力大約為 2.4 Torr，實驗結果大致和理論預測相符，但可以發現在不使用光束放大器的條件下，其產生的 118.2 nm 真空紫外光強度相較於使用光束放大器的條件下要弱的許多。

4.3.2 估計所產生 118.2 nm 真空紫外光強度



- 圖 4-6 純 Xenon 實驗 (with beam expander 50pc+100px)，移動雙凸透鏡，使其產生最大訊號

圖 4-6 為 $D=8\text{ mm}$, $f=200\text{ mm}$, $400\text{ }\mu\text{J}$ 的 354.7 nm 入射光能量條件下，小幅度移動雙凸透鏡的聚焦點，來得到最大真空紫外光訊號大約為 250 mV ，因為在此我們使用的是多次使用後的舊氟化鋰 (LiF) 視窗，考慮到三倍頻腔體後端的氟化鋰 window 會隨著雷射使用的時間而產生些微的變質(肉眼觀察不再是透明無色)導致真空紫外光的穿透變差，影響到出光的 118.2 nm 能量，因此移動雙凸透鏡以產生最大訊號來估計未來作為實驗用光源時的光強度大小。由圖 4-5 可知在示波器設定電阻為 $50\text{ }\Omega$ 下，觀察到訊號約為 250 mV 且半高寬約為 3 ns ，考慮到不鏽鋼之量子產率約為 10% (C.V.S. Rao, Y.Shankara Joisa, C.J.Hansalia, Amit K.Hui, Ratan Paul and Prabhat Ranjan, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1142 (1997))，計算可得所產生之波長 118.2 nm 真空紫外光強度約為每發雷射可產生 10^9 顆光子，且預計未來更換新的氟化鋰 window 時，可以再增加不少出光之 118.2 nm 強度。

而在出光之後，未來可以測量此真空紫外光的參數(beam profile)，包含脈衝寬度(pulse duration)、真空紫外光的絕對強度...等資訊，因為考慮到光經過氟化鋰視窗所產生的發散(beam dispersion)，會產生脈衝寬度相較於入射光 355 nm(~ 20 ps)較寬的現象；由於我們雷射系統產生的波長 355 nm 光頻譜寬度(Spectral width)只有小於 12 cm^{-1} ，預估產生真空紫外光的脈衝寬度仍是接近 20 皮秒，但藉由自製的偵測器量測到在示波器上顯示則是約為 3 奈秒，我們認為是因為該示波器的反應時間為 500 皮秒，相較於入射雷射脈衝寬度約為 20 皮秒來說太長所致；而量測真空紫外光的絕對強度，可以設計一腔體內灌入特定的氣體樣品，接著使用真空紫外光將其游離，並量測電流大小來計算出其絕對強度，根據我們產生的 118.2 nm 真空紫外光強度約為 10^{12} photons/s、樣品游離效率 10% 來估算，可以產生的電流強度約為 10^{-8} 安培，這是可以用电流計量測到的。

其實在一開始我們將 118.2 nm 的出光時便嘗試了混入 Argon 氣體來觀察真空紫外光的訊號是否有提高，因為根據其他研究，一般使用三倍頻產生波長 118.2 nm 的真空紫外光源，皆是同時混合了 Xenon 和 Argon(比例 $\sim 1:10$)來改善項位匹配(phase-match)進而增加了三倍頻的轉換效率，可以得到能量更強的真空紫外光。而在我們的嘗試中，先以能量 400uJ 的 355nm, D=8 mm, f=200 mm 的實驗條件下試出產生 118nm 能量最強時之純 Xenon 壓力大約為 2 torr，接著再以相同實驗條件混入不同比例的 Argon 進三倍頻腔體中，來觀察真空紫外光的訊號(以 1:1、1:2、1:3...比例實驗)，我們發現的是在一開始灌入 Argon 時，訊號瞬間變大約五倍，但隨著時間過去開始慢慢的降低，直到靜置了約五分鐘左右訊號大小不再改變時記錄下來，由紀錄發現 Xenon 和 Argon 比例從 1:4 開始至 1:13 時訊號增強幅度都差不多(約 1.5 倍)，呈現一個平原的分佈，而從比例 1:14 之後訊號明顯的不再增強

甚至變弱。我們認為這個現象可能是氣體混合的不均所造成，而未來如果要研究改善這個現象可以嘗試使用多個空的鋼瓶中灌入不同比例的 Xenon 和 Argon，分別靜置一晚之後再灌入三倍頻腔體中紀錄產生的真空紫外光訊號，觀察訊號是否有先很快地變大再隨著時間慢慢變小的現象。而最後在一次偶然的情況，我們發現裝置在單光儀主腔體上的渦輪分子幫浦 (turbopump) 出現錯誤，也就是轉速上不去，拆開單光儀腔體後發現在腔體內部表面覆蓋了一層閃亮的灰塵，推測有可能是此灰塵造成分子幫浦內部葉片卡住，之後經過我們擦拭腔體內部發現該灰塵為類似碳的結晶，如下圖 4-7 所示，而目前還無法了解此現象的成因。



• 圖 4-7 擦拭腔體內部所取得之類似碳結晶物體