

第三章 實驗裝置與實驗步驟

本次實驗所用來研究 $O(^3P)+C_2H_5OH$ 反應的系統為活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜系統 (diaphragmless shock tube-atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。^{1,2}圖(3-1)為此系統的構造圖，整個實驗系統主要包含兩部分：一·衝擊波管，主要利用活塞型的衝擊波管提供研究所需的高溫環境。衝擊波管中尚包括衝擊波速度偵測裝置及真空抽氣系統，前者主要儀器包含壓力變化偵測器與計時器，後者則以真空幫浦使系統保持真空度。二·偵測系統，包含微波共振燈、真空紫外單光儀、光電倍增管、訊號放大器、示波器及數據處理電腦。儀器與實驗的詳細運作方式將在接下來的幾個小節作詳細的介紹。



3-1 衝擊波管

依其功能及其構造我們可將衝擊波管分成低壓反應區、高壓驅動區和真空抽氣系統三個部份，分別敘述如下：

(a)低壓反應區(或稱為被驅動區)

此區由內徑 7.6 公分，長度約 5.9 公尺的不鏽鋼管所組成。不鏽鋼管的內側經過電子鍍膜處理，表面極為光滑不易吸附雜質，有利於達到高度真空。在距離不鏽鋼管末端 3、20、30、及 40 公分處，裝置了四個壓力變化感知器，用以偵測衝擊波的速度。不鏽鋼管的末端以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，當所研究的反應需要光解前驅

物時，可將光解雷射光由此導入。此區是待測物進行反應的地方，當衝擊波進入此區後，會壓縮其內的待測氣體，而產生高溫。

低壓反應區不鏽鋼管長度的選擇也與研究的溫度範圍有關，由第二章的實驗原理可知，衝擊波管能提供的溫度範圍，是由衝擊波的速度所決定，因此當我們要研究較高溫度的反應時，勢必要產生速度較快的衝擊波，當衝擊波在管內前進時，紊亂的衝擊波會逐漸形成歸一化的衝擊波，在這段過程中，如果衝擊波管的長度不夠長，衝擊波在形成歸一化之前，即已撞到末端平面而反射回去，如此所得的高溫環境並非在均勻的狀態；相反地，如果我們要研究較低溫的反應，則會使用移動速度較慢的衝擊波，此時會衍生出另一個問題，而限制住衝擊波管的長度。在較低溫的研究中，衝擊波有足夠的時間與距離達到歸一化的狀態，但是如果此時衝擊波管的長度太長，衝擊波在行進到末端平面之前，即因能量不足的緣故，原本歸一化的波前會再次崩解，因而形成的高溫環境亦是不均勻的狀態。以我們的系統而言，我們可以研究的溫度在 800 - 4500 K 左右。

(b) 高壓驅動區

此區主要由主活塞、副活塞[圖(3-1)中綠色的區域]和兩個高壓氣室[圖(3-1)中黃色與藍色的區域]所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區和低壓反應區；副活塞中間有一小孔，當高壓氣體洩出，其協助

主活塞能更快速的向後退，造成均勻的衝擊波。衝擊波管是藉由讓黃色氣室與藍色氣室間產生壓力差，控制活塞的運動，產生衝擊波。而控制活塞運動的程序是，首先利用 V2 的進氣閥將高壓的氬氣灌入黃色的高壓氣室中，此時副活塞會將黃色氣室分隔成兩個部分。因為 V1 進氣閥與 V2 進氣閥之間有一導管相通，所以打開 V1 進氣閥時，藍色氣室與黃色氣室的壓力會自動平衡，高壓會迫使主活塞緊緊的壓住低壓區的衝擊波管，達到分離高壓驅動區與低壓反應區的效果。此時我們再藉由 V2 進氣閥增加高壓氣室的壓力，直到我們所需的壓力值。待達到所需的壓力後，關閉 V1、V2 進氣閥，此時黃色與藍色氣室完全隔離。最後再將 V3 洩氣閥打開，黃色氣室的壓力驟然變小，使副活塞快速的向後退。亦使得藍色氣室的高壓氣體便將主活塞瞬間地推開，並進入低壓區，形成衝擊波往低壓反應區行進，壓縮其內的反應氣體。

(c) 真空抽氣系統

衝擊波管的真空度是以一渦輪分子幫浦 (turbo molecular pump ; Varian , Turbo-V 700HT , 700 L/s) 及一乾式漩渦真空幫浦 (dry-scroll vacuum pump ; Varian , Triscroll 300 , 250 L/m) 的組合來維持。衝擊波管在抽氣 30 分鐘後真空度可達 5.0×10^{-7} torr , 如再加熱管壁 , 並持續抽氣三小時 , 可達終極壓力 2.5×10^{-7} torr 。

在實驗原理已經說明，在衝擊波中，要得到反射衝擊波通過後的實驗條件如：壓力、濃度、及溫度，必須要靠衝擊波的速度來換算取得，因此速度偵測的精確性對整個實驗結果的影響相當深遠。

本實驗的速度偵測系統是由裝設的位置在距離衝擊波管末端 3、20、30、及 40 公分處的四個壓力變化感知器 S_1 - S_4 及三個時間計數器 (time counter, Tabor Electronic, model 6010) 所組成。壓力變化感知器的構造及相關電路如圖(3-2)所示。當衝擊波抵達偵測器所在的位置時，衝擊波會壓縮反應區內的氣體，造成壓力的突然升高，氣體分子撞擊緊貼管壁的壓電裝置，引發其觸發電晶體 (FET 2SK30) 送出 0.5-5.0 V 的信號，此信號可觸發時間計數器。此時如果能測出兩個壓力變化感知器所送出之訊號的時間差，即可求出入射衝擊波前進的速度。三個時間計數器分別量測衝擊波通過壓力變化感知器 S_1 與 S_2 、 S_2 與 S_3 、及 S_3 與 S_4 的時間差[如圖(3-1)所示]，進而求出每一區間的衝擊波速度，將之平均即為所求。不過要注意的一點是，當三個區域所得的時間差 (每走 10 cm 所花的時間)，彼此之間大於 5% 的差異時，則表示此衝擊波之行進有問題，因而此次實驗所得的結果不可採用。

3-2 偵測系統

3-2-1 微波共振燈

本實驗是以偵測氧原子的濃度隨時間之變化，來求得 $O(^3P)+C_2H_5OH$ 的反應速率。在偵測系統中，我們是以微波共振燈來做為偵測的光源，其原理為將氧氣和氬氣導至玻璃管中，其中氬氣為載流氣體，再以微波裂解 (microwave discharge) 氧氣而產生激發態的氧原子，並放出該原子的特性光。表(3-1)列出一系列常用的紫外原子光譜線。³

此次實驗將內含約 1% 氧氣及 99% 氬氣的混合氣體，在工作壓力 8 torr 左右的條件下，以 70 W 的功率微波裂解氧分子，產生的激發態氧原子可在 130.22、130.49、130.60 nm 放出特性螢光 ($^3S_1 \rightarrow ^3P_2$ 、 $^3S_1 \rightarrow ^3P_1$ 、 $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$)。但是由於目前使用之單光儀解析度為 1.4 nm(後詳)，所以無法區分此三重態之放光譜線，而僅能觀察到共振螢光在波長範圍 128.7–132.1nm 之間所形成的寬廣譜帶。

3-2-2 真空紫外單光儀

共振螢光經過直徑半英吋，厚度 5mm 的氟化鋰 (LiF) 平面視窗後，進入衝擊波管中反應進行的區域，經由反應物吸收之後，再通過另一側相同的氟化鋰平面視窗離開衝擊波管，經一氟化鋰透鏡 ($f = 11.25$ cm) 聚焦後導入單光儀 (Acton Research Corporation, model VM-502, 1200 G/mm) 分光，再由光電倍增管偵測。

由單光儀的線性色散的倒數(reciprocal linear dispersion) 方程式：

$$D^{-1}=d/nF \quad (3-1)$$

其中 d 為光柵之刻痕間距 (groove spacing), n 為干涉級數 (order of the diffraction), F 為反射鏡焦距。藉由此公式推算得到其線性色散的倒數 $D^{-1} = (1 \text{ mm}/1200 \text{ gr}) / (1 \times 208 \text{ mm}) = 4 \text{ nm/mm}$ 。由於進行實驗時單光儀入口及出口狹縫寬度皆設為 $350 \mu\text{m}$ ，由上式得到的結果可以推算得到單光儀之解析度為 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。

3-2-3 光電倍增管 (photomultiplier tube, PMT)

共振螢光通過單光儀分光後，特定波長的光會被導引至光電倍增管而被偵測。圖(3-3)為光電倍增管簡單的構造示意圖。光電倍增管工作的原理如下：當光子打到由功函數 (work function) 很小的材質製成的光敏陰極 (photocathode) 時，光敏陰極會放出光電子，電子受到高電壓之電場加速後，連續撞擊增益電極群 (dynodes)，產生電子流逐級放大之效果，在短時間內 (10-50 ns) 可以放大為 10^5 - 10^8 倍。一般光電倍增管之頻譜響應 (spectral response) 取決於光敏陰極及封管視窗之材質。本實驗所使用的光電倍增管為 Hamamatsu R972 型 (MgF_2 視窗，直徑 19 mm)，其陽極靈敏度為 980 A/W，有效波長範圍為 115 到 200 nm。此種光電倍增管是一種 solar-blind 的光電倍增管，無法偵測到可見光波長範圍的光子。因為本實驗使用的光源，皆在真空紫外光的範圍，故使用此種光電倍增管，可以避免不必要的光源如：日光燈、日光、原子光源燈之可見光...等的干擾。同時其亦可

避開因高溫而產生的放光干擾，或因待測氣體與產物在照射真空紫外光之後，所產生的可見光螢光干擾。

3-2-4 訊號放大器

光電倍增管所得的電流可利用訊號放大器作進一步的訊號增大。本實驗所用的訊號放大器有兩種，分別是電流放大器（low-noise current amplifier；Stanford Research Systems，SR570）及電壓放大器（low-noise voltage amplifier；Stanford Research Systems，SR560）。

PMT 所得的電流會先經電流放大器放大，並將電流訊號轉為電壓的訊號。目前電流放大器 SR570 的設定為放大倍率： $2 \mu\text{A/V}$ ；filter type：low-pass 12 dB；bandwidth.：1 MHz；gain mode：low-noise。而轉換所得的電壓訊號會再由電壓放大器作進一步的訊號放大。而目前電壓放大器 SR560 的設定為放大倍率：5；filter type：low-pass 12 dB；bandwidth.：1 MHz；gain mode：low-noise；coupling：DC。

3-2-5 示波器

共振螢光變化的訊號最後會被傳送到示波器上，由其捕捉瞬間的信號波形，利用電腦擷取波形變化進而得到濃度衰減速率常數值。本實驗中使用 Tektronix TDS 380 之數位示波器（digital real time oscilloscope），解析度 8 bit，取樣速度為 2 GS/s，頻寬為 400 MHz。而實驗時示波器之設定為：horizontal time scale：20-100 μs /格；vertical

scale : 300-500 mV/格 ; trigger coupling : DC ; trigger level : 780 mV ;
coupling : DC ; trigger source : Ext.。 上述條件中，scale 會隨著實驗
條件而變動。本實驗是以最後一個壓力變化偵測器送出的電壓訊號，
當作訊號觸發來源。當衝擊波到達此偵測器時，可直接觸發示波器或
者可另外觸發一脈波產生器，讓脈波產生器另外觸發雷射或者示波
器。

3-3 樣品的配製

3-3-1 無水乙醇的製備方式

本實驗所使用光譜級的乙醇，純度為 99.8 % (Merck 生產)。進行
實驗時必須先進行除水的步驟，實驗裝置如圖(3-4)所示。一開始將乙
醇置入瓶 A 裡，利用液態氮使乙醇凝固，乙醇凝固之後將上方的氣
體利用真空系統抽走，藉此去除空氣等不純物，將不純物抽走之後再
讓瓶中的溫度回到室溫。重複此步驟二到三次。即完成初步的純化步
驟的起始樣品。其後，將實驗裝置如圖(3-4)設置完成後，開啟 V_1 、
 V_2 ，以裝有液氮的杜耳瓶將瓶 B 冷卻，使乙醇由瓶 A 流過內部填充
五氧化二磷(P_2O_5)的 U 型管，由瓶 B 收集乙醇。收集完之後，將裝有
液態氮的杜耳瓶改置於瓶 A，使乙醇氣體再經過五氧化二磷一次，重
複此步驟二到三次之後，即可得到不含水的乙醇。因為乙醇經過五氧
化二磷後會產生大量 CO_2 氣體，所以得再一次利用液態氮使得到的無

水乙醇凝固。當乙醇凝固之後使其回溫，利用回溫過程使反應後所生成的 CO_2 漸漸逸出，再利用真空系統抽走，將 CO_2 抽走之後再讓瓶中的溫度回到室溫。重複此步驟二到三次，以去除反應後所產生的不純物。

3-3-2 樣品配置系統的使用

樣品配置系統如圖(3-5)所示，由六個不鏽鋼樣品瓶及三個電容式壓力計（MKS 211BA-25000B、211BA-00010B、622A-000625398）所組成。在加熱烘烤所有樣品瓶及管件，並且利用渦輪分子泵浦對系統抽氣。經過八小時後，真空度可達 3.0×10^{-7} torr 左右。

在配製稀薄濃度之混合氣體時，我們採取逐次稀釋的方式。即先配製一瓶濃度較高（通常是 1%）的混合氣體，然後再利用此高濃度的樣品稀釋成所需濃度（約數十到數百 ppm）之氣體樣品。配製樣品的步驟如下：以在 1 號鋼瓶中配製 2000 torr 的 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 為例，參考圖(3-5)，首先關閉除了 V12 與 V14 號以外的閥，隨後打開 V3 與 V4 閥，將 30 torr 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 灌入鋼瓶 1 中，關閉 V4 閥，靜置 30 分鐘左右後，打開 V9 閥，利用真空幫浦將所有氣體抽掉，當真空度到達 5.0×10^{-7} torr 時，關閉 V9 閥，再次打開 V4 閥，灌入 20 torr 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 於 1 號鋼瓶中，待壓力到達預定值後，關閉 V3 與 V4 閥，並打開 V9 閥，將鋼瓶外區域，如圖(3-5)中藍色區塊所示，把此區塊的氣體抽掉。

當真空度再次到達 5.0×10^{-7} torr 時，關閉 V9 與 V14 閥，打開 V2 閥，將 2000 torr 高純度的 Ne 灌入藍色區域的管中，然後關 V2 閥，開 V3 閥，此時藍色區域的高壓 Ne 氣體，會向 1 號鋼瓶擴散，待壓力接近平衡時，關 V3 閥，再次打開 V2 閥將高壓 Ne 氣體灌入藍色區域的管中，關 V2 閥，開 V3 閥，Ne 再次灌入鋼瓶中，如此反覆數次，直到鋼瓶的壓力到達 2000 torr 為止，然後將其靜置一晚，待其混合均勻，如此即可得 1% 的 C_2H_5OH 樣品。接下來我們可以利用類似步驟將高濃度氣體樣品稀釋成所需的濃度。本實驗所使用的各類高純度氣體如下：Ne：99.9995%，He：99.9995% (均為 AGA Specialty Gas 生產)， O_2 ：99.995%， N_2O ：99.999%，(均為 Scott Specialty Gas 生產)， SO_2 ：99.98% (為 Metheson 生產)。



3-4 溫度及濃度的計算

在衝擊波管的研究中，反應區的壓力、濃度與溫度皆由流體力學相關方程式所換算求得，即第二章中的式(2-17)-式(2-19)。只要能正確的估計馬赫數的數值，就可以求得壓力、濃度與溫度等物理量，而入射衝擊波的馬赫數就是入射衝擊波速度 u_1 和聲速 a_1 的比值。在衝擊波管的實驗中，聲速 a_1 值係由氣體動力學理論求得：

$$a_1 = (\gamma R_s T_1)^{1/2} \quad (3-2)$$

其中 $\gamma = C_p/C_v$ ，以 Ar 為例，單原子分子 $\gamma = 5/3$ 。 R_s 為單位重量(kg)的氣體常數，Ar 的 $R_s = 8.314/0.039984 = 207.9 \text{ m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$ ，所以：

$$a_1(\text{Ar}) \cong 18.62 T_1^{1/2} \text{ m s}^{-1} \quad (3-3)$$

在 298 K 時，利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 298^{1/2} = 321 \text{ m s}^{-1}$ 。在 1500 K 時利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 1500^{1/2} = 721 \text{ m s}^{-1}$ 。

衝擊波的速度則由實驗直接量測，藉由計時器所偵測到的時間差，我們可得知衝擊波在衝擊波管的行進速度 u_1 ，再依式 $M_1 = u_1 / a_1$ 即可求出入射衝擊波行進速率之馬赫值，再將馬赫值代入方程式 (2-17)-(2-19) 便可求出反射衝擊波後，氣體分子的壓力 (P_5)、密度 (ρ_5)、及溫度 (T_5)。從 $M_1 = u_1 / a_1$ 和式 (2-19) 亦可知，若以某氣體為介質所得之聲速越大，相同的衝擊波速度可得到較低的溫度。本實驗因為欲研究的溫度範圍大多在 1000 K 以內，若使用 Ar 氣體，為了達到較低的溫度需要較低的高低壓比，因此低壓區需要較高的壓力；當壓力差小，產生的衝擊波便有可能未達歸一化，使實驗產生誤差。因此在較低溫度時可改用 Ne，Ne 的 $a_1 = 432.7 \text{ m s}^{-1}$ ，以同樣的壓力差，Ne 可以達到較低的溫度，另外無形中也節省了氣體樣品的使用。

對動力學研究來說，要研究的溫度，通常不是單一溫度而是一個溫度範圍，在衝擊波管系統中，我們只要固定驅動區和被驅動區的壓力比例，就能使入射衝擊波的馬赫數恒定，而達到控制溫度的效果。同時在固定的馬赫數之下，我們只要調整反應前的樣品濃度，經由方

程式(2-18)推算就可以估計反射衝擊波壓縮過後的濃度。以實驗溫度為 1250 K，介質為 Ne 為例，當起始濃度為 100 ppm 時，經由反射衝擊波壓縮過後的濃度為 $9.29 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ 。若要讓進行實驗的濃度為 $2.79 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ ，可推算得起始樣品濃度為 300 ppm。若在不同的起始濃度之下，要得到相同之 ρ_5 (反射衝擊波壓縮過後的濃度)，亦可由式(2-18)反推，得到其驅動區和被驅動區的分壓比，亦可得知進行反應時的溫度。因此使用本實驗系統，我們可以讓反應在特定的濃度和溫度下進行。

3-5 訊號擷取



示波器所捕捉到的瞬間的信號波形，可以傳送到的電腦進一步處理而得到濃度衰減速率常數值。若僅以衝擊波管尾端壓力變化偵測器送出的電壓訊號，當作其訊號觸發來源，那示波器會在觸發的那一刻開始將所有的圖形記錄下來。以待測物 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SO}_2/\text{Ar}$ 混合氣體為例，所得之瞬間波形如圖(3-6a)所示。從圖中我們可發現在入射衝擊波與反射衝擊波過後，光電倍增管的訊號皆有階梯式地變小(圖中為向上)的現象，這是因為：(1) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{SO}_2/\text{Ar}$ 混合氣體受到衝擊波的壓縮，氣體分子密度(ρ)增加，(2) SO_2 吸收截面積(σ)隨溫度的上升而增大，此二項原因而造成光電倍增管的訊號驟然變小；而第三次訊號的減小，是因為光解雷射導入衝擊波管時，偵測區內的 SO_2 被光解產生

氧原子，氧原子吸收共振燈的放光，造成信號的減小。

然而，對後續的數據處理而言，整張圖重要的部分只有從 SO_2 光解出氧原子，信號減小部份，從這部份可以藉著電腦而得到衰減速率常數值。為了讓示波器所擷取的圖形能以可使用的數據為主，可另外在壓力偵測器和示波器之間加入脈波產生器，如 DG535、BNC555 等。加入脈波產生器的好處在於，此類機器通常可以在本身接收到觸發訊號後，按照所設定的延遲時間經過後，再發出另一道觸發訊號，如此便可以將入射衝擊波過後訊號減小那段的變化略過不記錄。而此段的時間估計可由偵測器至尾端距離除以入射衝擊波速度再加上尾端至偵測器距離除以反射衝擊波速度，只要設定讓此段時間過後，示波器再開始擷取圖形，就能把無用的前半部份略過，結果如圖(3-6b)。除此之外，脈波產生器還可控制雷射發射的時間。在較高溫的實驗中，待測物本身亦有可能產生熱解現象，時間越久情況越發嚴重，因此研究較高溫度時，可以讓雷射儘可能地早觸發。

3-6 實驗條件

茲將進行本實驗的實驗條件條列如下：

反應區初始壓力(P_1)：49.0-180.5 Torr

驅動區壓力(P_4)：2100-2450 Torr

壓縮後反應區溫度(T_5)：782-1410 K

壓縮後反應區密度(ρ_5) :

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 : (0.38-9.20) \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$

$[\text{SO}_2]_0 : (1.92-10.30) \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$

3-7 參考文獻：

¹ Koshi, M.; Yoshimura, M.; Fukuda, K.; Matsui, H.; Saito, K.; Watanabe, M.; Imamura, A.; Chen, C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8703.

² Hsiao, C.-C.; Lee, Y.-P.; Wang, N.-S.; Wang, J. H.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10231.

³ Davis, D.; Bruan, W. *Applied Optics* **1968**, *7*, 2071.

