

# 在放電中 $\text{Ag}_2$ 產生的發射帶系

## Emission Band Systems of $\text{Ag}_2$ Produced in Discharge

謝 振 權

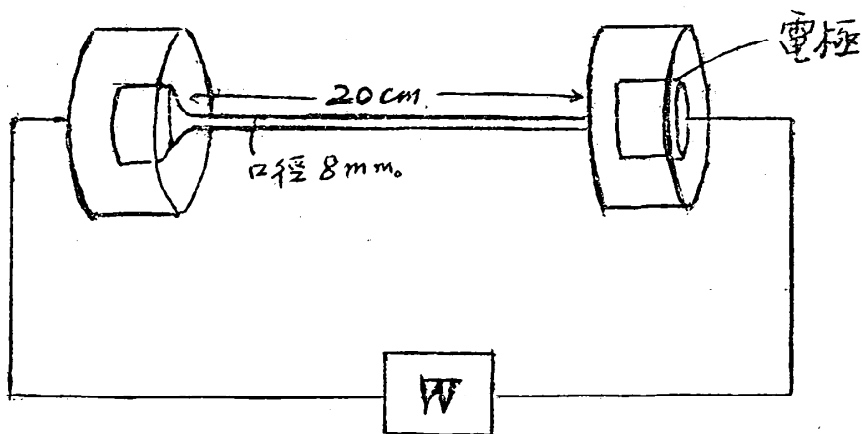
### 一 前 言

近代研究光譜學的人，曾用 King's 爐從事研究銀或其他高沸點金屬的光譜帶，他們所得的結果，發現雙原子銀分子光譜中，含有五個光譜帶系。此五個光譜帶系：(1) Ruamps<sup>1</sup> 首先研究銀發射光譜時，發現  $\lambda\lambda$  4100—5200 帶系，及後又有 Kleman 和 Lindkvist<sup>2</sup> 兩人研究銀發射光譜和吸收光譜時，亦發現同樣的結果。(2)  $\lambda\lambda$  2750—2850 帶系，係由 Ruamps<sup>3</sup> 和 Joshi<sup>4</sup> 從事吸收光譜的研究中，所發現者。(3) Ruamps 及 Maheshwari<sup>5</sup> 分別研究銀吸收光譜時，發現  $\lambda\lambda$  2640—2700 帶系。(4)  $\lambda\lambda$  2560—2620 帶系，是由 Ruamps 於研究吸收光譜中所完成者。(5)  $\lambda\lambda$  2460—2560 帶系，係由 Ruamps 和 Maheshwari 用吸收光譜方法研究中，同時獲得者。他們的工作，皆依振動分析求得，因這五個帶系，皆具有低振動頻率  $192.4\text{ cm}^{-1}$  的電子狀態的緣故。我們相信此電子狀態，實即為  $\text{Ag}_2$  的基態。近年 Choong S. P. 及 Wang L. S.<sup>6</sup> 曾採用水晶吸收管 (quartz absorption tubes) 的新設計，從事銀原子和分子的光譜在  $1100^\circ\text{C}$  低溫度的情況下，產生光譜帶系的研究。

### 二 實驗經過

下面的實驗過程，就是我從事銀的吸收光譜研究中的工作。曾試圖利用放電方法研

究，結果獲得該金屬的發射光譜帶系。此放電管的裝置，如圖所示，係由熔凝的水晶所構成。中間為長 20 厘米，管徑 8 毫米的細管。細管的兩端彎成大而短的圓環，附有平面玻璃。管的兩側端，附入具高熱容量鉛柱作為電極。實驗時，放入幾分



克的純銀粒，並使其分散於全部管中，然後將此放電管置於攝譜儀的準直器軸上。管中間的部分，用鎳鉻電熱線圈加熱，且外層再圍繞石綿，以防止熱量的散失，俾使其升高的溫度，足能達成銀蒸發的程度。其溫度用鉑銻熱電偶 (Platinum-Rhodium Thermocouple) 來量度。實驗進行時，放電管接連抽氣機抽成真空，僅注入少許 1 毫米水銀柱高壓力的純汞氣體，使其適用誘導放電。初步實驗測定結果：(1) 管中溫度升至  $1100^{\circ}\text{C}$  接近於  $1200^{\circ}\text{C}$  時，此溫度便可使銀完全蒸發成蒸汽，而開始放電。(2) 為了便於消除在發射光譜中所產生 OH 帶的干擾，在封入的電極周圍，須被覆一層固體二氧化碳。(3) 熱線圈的平均壽命，在  $1100^{\circ}\text{C}$  時，約達六小時之久；但溫度高達  $1200^{\circ}\text{C}$  時，則很少能超過達二小時壽命的。用一高功率變壓器供給 150 W 的功率至放電管，通電後由 5 至 20 分鐘的時間內，即能充分記錄銀的帶狀光譜於 “Ilford HP3 Hypersensitive Panchromatic” 片上。

如上述的實驗條件過程中，關於雙原子銀分子 (diatomic molecules of silver) 所產生的光譜帶中，依據 Mulliken<sup>7</sup> 分析方法所得結果，發現計有六個發射帶系，其中一個熱發射帶系，波長在  $\lambda\lambda\ 3150-5630\ \text{cm}^{-1}$  範圍者，係屬本實驗中所發現新的光譜帶系。在此新舊方式獲得的帶系中，實顯示出一件令人興奮而重要的事實。

可見光系 (Visible System)  $\lambda\lambda\ 4100-4700$

在  $\lambda$  4100—4700 範圍內，可發現大約有三十個光譜帶。大部分因幾個鄰近的光帶互相重疊，而形成光譜序。光帶頭的光帶有一側為明銳的邊緣，且發現具有色散的現象，其寬度約為每毫米  $50\text{\AA}$ 。但並未發現有旋轉的結構。這光譜帶，除了最後三個較長波長的序數外，餘皆能用下列公式來代表，其正確程度，可達  $(\pm 4\text{ cm}^{-1})$ ：

$$D = 23,005 + [152(V' + \frac{1}{2}) - 0.3(V' + \frac{1}{2})^2] \\ - [193(V'' + \frac{1}{2}) - 0.6(V'' + \frac{1}{2})^2]$$

在公式中， $D$  表譜帶頭每厘米的波數， $V'$ ， $V''$  表分子在高及低電子狀態下的振動量子。此結果在高及低狀態的基本振動頻率，各為  $\omega'_e = 152$  及  $\omega''_e = 193\text{ cm}^{-1}$ 。其原來帶系  $D_e = 23,005\text{ cm}^{-1}$  ( $D_{00} = 22,984\text{ cm}^{-1}$ )。在實驗誤差內，本實驗結果和 Klemman 及 Lindkvist 所求得的  $\lambda$  4100—5200 的系統，完全相同，只不過是前人使用方法是熱發射，而本實驗的結果係由放電過程中達成的方式不同而已。過去從事光譜研究的工作者，均一致認為  $\text{Ag}_2$  在低電子振動狀態，作為基態，此系統命名為 (A—X) 系。

本實驗所求得的發射帶系中， $V''$  進行至  $V' = 0$  時包含有八帶尚稱符合，唯進行至其振動量子  $\Delta G''$  時，則開始緩慢減小；但在  $\Delta G''_{1/2}$ ， $\Delta G''_{11/2}$  及  $\Delta G''_{13/2}$  時，即有激烈的變化，其中第一和第四個的振動量子數值為  $\Delta G''_{1/2} = 191.8\text{ cm}^{-1}$  及  $\Delta G''_{7/2} = 190\text{ cm}^{-1}$ ，而  $\Delta G''_{9/2}$ ， $\Delta G''_{11/2}$  及  $\Delta G''_{13/2}$  在我觀察所得的數據中，約各為 236，239 及  $217\text{ cm}^{-1}$ 。其他數字的順序，在  $\Delta V = -4$  時變成模糊，在  $\Delta V = -5$ ， $\Delta V = -6$  及  $\Delta V = -7$  時，則趨於消失。其餘至  $4800\text{\AA}$  皆可明晰看見。無疑的，本實驗在此發現有一擾亂及預分離的實例，此事例曾由 Choong, S.P.<sup>8</sup> 觀察  $\text{TeO}$  分子帶系時，所發現者完全相同。

雖然可見光譜帶在  $4700\text{\AA}$  範圍時即行停止，但由於其成分不純的原因，多原子銀

分子的產生有十一個微弱且複雜的光譜帶存在，而不能由前述公式來表達，其波長為：

4807.0,	4811.4,	4861.4,	4884.4,
4915.1,	4917.1,	4957.6,	4972.2,
4994.4,	5016.3,	5024.4Å	

#### 紫外光系 (Ultra—Violet System) $\lambda\lambda$ 3150—3630

此一帶系係本實驗設計所新發現的帶系，實一係不平凡的發現。此帶系包含兩種，強翼狀帶 (Strong Wing-like Bands) 和小塊弱連續條段連結的翼尖帶 (Wing tips bands)。此帶系開始的波長為 3280.7 和 3382.9Å，這是銀第一樂生系，且幾近勻稱而符合，在本實驗所列的條件實驗下，此一小片  $\lambda$  3280.7 帶和  $\lambda$  3382.9 帶，均約各為 140Å 和 80Å。

在實驗產生的連續光譜，係連結於曾已知發射線數的長或短波長端。而此種現象，Oldenberg<sup>9</sup> 首先在高壓下研究水銀蒸氣的螢光光譜時，所得的結果相似。由此看來，本實驗所獲得的結果，可視作為具有正確的可靠性，翼狀帶的產生，係  $\text{Ag}_2$  由高不穩狀態傳至低不穩狀態之間所引起者，即  $\text{Ag}(^2P_{1/2}, ^3_{3/2}) + \text{Ag}(^2S_{1/2})$  的結果。而光帶中的一小塊弱部分的延續及凹狀現象，可能是由於  $\text{Ag}_2$  或  $\text{AgNe}$  分子的弱區域範圍。

由此樂生線所引起注意的問題，產生於汞在 30 cm 水銀柱高壓力下，及溫度約 1200°C 時，可僅在 3Å 範圍內求得。其他如銀弧光在空氣中，一大氣壓下亦可產生相同的樂生線。本實驗所得強翼狀帶的同樣帶系，係由  $\text{Ag}_2$  在放電中所得者，在目前光譜的研究上，它可以說是  $\text{Ag}_2$  的不穩定，由於  $\text{Ag}(^2P_{1/2}, ^3_{3/2}) + \text{Ag}(^2S_{1/2})$  的結果。

#### 紫外光系 (Ultra—Violet System) $\lambda\lambda$ 2750—2880

在  $\lambda\lambda$  2750—2880 區域內，可分析出有二十一個光譜帶。這光帶均係向紅色墮落，其帶頭可由下列公式來表示，其正確度，幾近於 ( $\pm 4\text{cm}^{-1}$ )。

$$D = 35,646 + [180(V' + \frac{1}{2}) - 3.8(V' + \frac{1}{2})^2] \\ - [207(V'' + \frac{1}{2}) - 0.1(V'' + \frac{1}{2})^2]$$

由上公式中，我們可以看出  $\omega'_e$  及  $\omega''_e$  的值各為 180 及 207  $\text{cm}^{-1}$ ， $D_e$  值為 35,646  $\text{cm}^{-1}$  ( $D_{00} = 35631$ )。研究結果，發現沒有共同的高及低電子狀態，均屬 Ag<sub>2</sub> 一般的已知帶系。此帶頭觀得的波長、強度估計及振動的量子數，分別表列如下：

表 一

$\lambda$	I	$V', V''$	$\lambda$	I	$V', V''$
2756.8	1	4.0	2825.4	8	1.2
2761.4	2	5.1	2828.6	5	2.3
2768.4	4	3.0	2839.8	4	0.2
2771.7	3	4.1	2842.7	5	1.3
2780.1	8	2.0	2845.6	4	2.4
2792.6	10	1.0	2849.3	2	3.5
2796.0	5	2.1	2856.4	1	0.3
2806.5	8	0.0	2861.9	2	2.5
2809.6	7	1.1	2866.7	2	3.6
2812.5	5	2.2	2873.3	1	0.4
2822.5	8	0.1			

Ruamps<sup>3</sup> 所指出的 Ag<sub>2</sub> 吸收帶系  $\lambda\lambda$  2758—2850 即為 (B-X) 系和暗示為一定大小分子值。其主要常數規定為  $D_e = 35827.3 \text{ cm}^{-1}$ ，( $D_{00} = 35806.1 \text{ cm}^{-1}$ )。  $\omega'_e =$

151.3 及  $\omega''_e = 192.4 \text{ cm}^{-1}$ ，但在十九帶由他觀察所得計有  $0.5\text{\AA}$ ，第十三帶最強之一波長與本實驗所得者相同。由此得知，他所求得的系統與本研究所得者，無疑的相符合為相同的系統。這差異係在一定分子出現，適當的選擇  $D_{00}$  常數值而已。本實驗研究所選擇之主要數不規常則的振動量子值  $\Delta G''$  是非常小，故由此結果觀之，我相信  $\text{Ag}_2$  的基態振動基本頻率實為  $\omega''_e = 207 \text{ cm}^{-1}$ ，而非通常大家所共信的  $192.4 \text{ cm}^{-1}$  數值。

### 三個遠離紫外光系 (Three far Ultra Violet System)

此三個遠離紫外光  $\text{Ag}_2$  吸收帶系，觀得的區域為  $\lambda\lambda 2640-2700$ ， $\lambda\lambda 2560-2620$  及  $\lambda\lambda 2460-2560$ 。在 Ruamps 的研究中指出該帶系為 (C—X)，(D—X) 及 (E—X)，在本實驗的放電中所得的發射帶特徵，均有相同的結果。茲分述如下：

本實驗求得的發射帶，相當於 (C—X) 系者，計有

2645.5 (1,0),	2656.5 (0,0),	2658.0 (1,1),
2660.3 (2,2),	2661.7 (3,3),	2663.2 (4,4),
2665.2 (5,5),	2666.8 (6,6),	2668.7 (7,7),
2674.9 (10,10),		

本實驗求得的發射帶，相當於 (D—X) 系者，計有

2562.4 (1,0),	2564.2 (1,1),	2566.0 (2,2),
2568.0 (3,3),	2570.0 (4,4),	

。本實驗求得的發射帶，相當於 (E—X) 系者，計有

2481.9 (1,0),	2485.2 (2,1),	2488.1 (3,2),
2490.6 (0,0),		

前述實驗求得的  $\text{Ag}_2$  帶系內，所存留的 Si O 八個帶，發覺非常微弱，其區域為

$\lambda\lambda$  2290—2590。自然銀的界限和氬雖表現於不同的系統工作範圍，幸運的它出現數字很小，實堪告慰的事。

### 三 結 論

本人所做的  $\text{Ag}_2$  在放電中產生發射帶系的工作，顯露出有如下四點的事實：(1) 獲得一新的光譜帶系，其波長範圍為  $\lambda\lambda$  3150—3630  $\text{cm}^{-1}$ 。(2) 所有由吸收光譜中已求得的帶系，都能在發射光譜帶系中求得。(3) 發現 ( $\text{Ag}_2$ ) 的基本振動頻率，為 207  $\text{cm}^{-1}$  而非通常所相信的 192.4  $\text{cm}^{-1}$  數值。(4) 在  $\lambda\lambda$  4100—4700 發射系統中，存在着振動混亂和預分離的現象。

### 參 考 文 獻

1. Ruamps, J., C. R. Acad. Sci. Paris, 238, 1489 (1954).
2. Kleman, B., and Lindkvist, S., Ark. Fys., 9, 385 (1955).
3. Ruamps, J., Ann. Phys. (Paris), 4, 1111 (1959).
4. Joshi, M. M. thesis, Allahabad University (1958).
5. Maheshwari, R. C., Ind. J. Phys., 37, 41 (1963).
6. Choong S. P. and Wang, L. S. Nature, 204, 276 (1964).
7. Mulliken, R. S. Rev. Mod. Phys (parts), 111, 4. (1964).
8. Choong, S. P. Ann. Phys. (Paris), 10, 173 (1938).
9. Oldenbesg, O., Z. Physik, 47, 184 (1928); 55, 1 (1929).

## Emission Band System of Diatomic Silver

by

Cheng-chuan SHIEH

Several workers have recently used King's furnace to study the band spectra of silver and other high boiling-point metals. Five band systems of diatomic silver have been found: (1)  $\lambda\lambda 4100-5200$ , (2)  $\lambda\lambda 2750-2850$ , (3)  $\lambda\lambda 2640-2700$ , (4)  $\lambda\lambda 2560-2620$ , and (5)  $\lambda\lambda 2460-2560$ . These five band systems have a common lower electronic state of vibrational frequency  $1924. \text{ cm}^{-1}$  which is the ground state of  $\text{Ag}_2$ . In my work on the absorption of silver, I have obtained silver emission band system during discharging at a temperature as low as  $1100^\circ\text{C}$ . Preliminary tests showed six emission band systems attributable to diatomic silver. Five of the band systems are known previously in absorption and one of them also in thermal emission, the sixth band system, the new one, is situated in the region  $\lambda\lambda 3150-3630$ .

In my experiment about 30 bands have been observed in the region  $\lambda\lambda 4100-4700$ . All the bands can be represented to within  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  by the formula.

$$v = 23,005 + [152(v' + \frac{1}{2}) - 0.3(v' + \frac{1}{2})^2] - [193(v'' + \frac{1}{2}) - 0.6(v'' + \frac{1}{2})^2]$$

The new system  $\lambda\lambda 3150-3630$  consists of two strong wing-like bands and patches of weak continua and flutings which link the wing tips of the bands. Twenty-one bands have been observed in the region  $\lambda\lambda 2750-2880$ . They can be represented to within  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$  by the formula.

$$v = 35,646 + [180(v' + \frac{1}{2}) - 3.3(v' + \frac{1}{2})^2] - [207(v'' + \frac{1}{2}) - 0.1(v'' + \frac{1}{2})^2]$$

The three for UV absorption systems of  $\text{Ag}_2$  in the regions  $\lambda\lambda 2640-2700$ ,  $\lambda\lambda 2560-2620$ , and  $\lambda\lambda 2460-2560$ , designated by Ruamps as systems (C $\times$ ), (D $\times$ ), and (E $\times$ ) have also been found.

My work on the emission band systems of  $\text{Ag}_2$  reveals (1) the existence of a new band system in the region  $\lambda\lambda 3150-3630$ ; (2) all the absorption band systems have their counter part in emission; (3) the fundamental vibrational frequency of  $\text{Ag}_2$  is  $207 \text{ cm}^{-1}$ , not  $192.4 \text{ cm}^{-1}$ ; (4) the existence of vibrational perturbation and predissociation in the emission system  $\lambda\lambda 4100-4700$ .