

知識天地

飛秒 (Femtosecond) 電子顯微及繞射術的應用

湯朝暉 (應用科學研究中心研究員及副主任)

在人類文明發展上，長久以來人類藉著感官來感受大自然的千變萬化。六千年前就有文字記載人們如何以自然的時鐘來規劃活動。這些自然的時鐘包括天體星辰規律的運行，河流定時的氾濫及海洋潮汐的變化。早在巴比倫及古埃及文明，就有簡單的水鐘計時，雖然人類對時間的概念可能與人類存在的歷史同樣久遠。四季的變化、月的圓缺、日的昇落、潮汐的漲退、花苞的開謝，是幾世紀文人藝術家歌頌描繪的對象。數千年來，人類在大自然的時鐘下過著和諧安逸的步伐。直到十八世紀的工業大革命後，人類生活逐漸步伐加快，現代生活真是分秒必爭。從百年來齒輪型時鐘演化到 1949 年的原子鐘 (利用銨-133 原子的共振頻率)，精準度達 10^{-9} ，到目前的超低溫銨噴泉原子鐘，精準度可達 10^{-15} 。因此，在原子的小小世界裡，可不只是分秒必爭，而是飛秒必爭呢。

自從 1954 年鎂射 (Maser) 及 1959 年雷射 (Laser) 的發明、1960 年代奈秒 (Nanosecond) 脈衝雷射、1970 年代皮秒 (Picosecond) 雷射，以及 1980 年代飛秒 (Femtosecond) 雷射的發展，科學家們便擁有非常精準的研發工具來探討非常快速的物理、化學以及生物現象和機制。達到飛秒 (10^{-15}) 的精準度是科學史上一大里程碑。原子的運動，譬如在位能曲面上的振動，化學反應中原子間結合或分離、分子組態中原子的移換等都可用飛秒單位來描述。若利用飛秒雷射來激發及測試，一般得從光譜變化及理論的模擬與闡釋，才能間接獲得其相關參數及對其物理原理的洞澈。

直接以快速時間解析的成像術來取得原子的運動，好像電影一樣能看到原子的動畫，是顯微鏡終極的目標。但是人的眼睛是無法直接看到微小的原子。光學顯微鏡也不成，因它受限於可見光的波長，只能得到微米的解析度。為能看到奈米或更小的結構及變化，必需使用 X 光，因它的波長接近原子的大小。利用同步輻射產生的 X 光脈衝，研究者便可觀測到原子的快速運動。除了脈衝 X 光外，還有另法：那就是脈衝型電子顯微術。由於物質波的雙重性，電子是物質也是波，像光波一樣會繞射。一個 200 仟電子伏特的電子顯微鏡就能達到 0.1 奈米的解析度，一顆顆原子的排列能很清楚呈現在你眼前。一般電子顯微鏡是利用陰極電極加熱產生的熱電子，經加速聚焦來呈現。這些熱電子的發射時間分佈像蒲松 (Poisson) 曲線，所呈的像是時間的平均值。它雖有空間的高解析度，但並沒有時間上的解析度。

為了取得時間解析度，需要在電子顯微鏡修改電子槍部位。引用飛秒的脈衝激光來照射電陰極而產生脈衝光電子。這些光電子將被加速並聚焦來呈像。在電子槍室中，加入反射鏡片以便從外窗照入的激光能射至電極。電極的材料需將用低電子工作位能並抗熱的合金。我們只需用一部飛秒激光，將光束一分為二，其一經非線性晶體加倍射頻成紫外光來照射電子槍電極。另一光束則用來照射樣品以改變其結構或產生反應。此一激光脈衝與原先光電子脈衝的時差可利用自動控制的光程器調整。激光脈衝的發射重複週期需適度調整，使被干擾的樣品能有足夠的時間降溫回歸平衡態。和脈衝型 X-光繞射裝置相比，X 光需要龐大的同步輻射加速器，但脈衝型電子顯微儀，只需要比一般傳統顯微鏡多一張光學桌來放飛秒激光器及一些光學小零件。另外，電子的散射截面積是光子的一百萬倍，所以電子繞射更適合用來研究界面物質及現象、奈米晶體、自組合單層分子結構及蛋白質小晶體。這些高生物分子的晶體不易長得很大。雖然 X-光實驗需用大晶體，電子繞射僅需小晶體樣品。

筆者過去曾在加州理工學院作科研，並與齊維爾 (Zewail) 教授及馬可司 (Marcus) 教授團隊合作。我的研究範疇包括量子點和生物單分子的螢光現象和利用飛秒電子繞射及顯微術來研究奈米材料中激光所引發的微觀熱傳導，譬如金屬及 (金及鋁) 和半導體 (矽、鎵砷合金) 等，如圖 1 所示。積體工業的發展一向是將更多的電晶體密集地排擠在一小小晶片上來增加容量、功能及速度。因此，晶片散熱是一個重要的課題。瞭解微觀熱傳導也有助於激光在熔化、熔損、顯微外科手術上的應用。

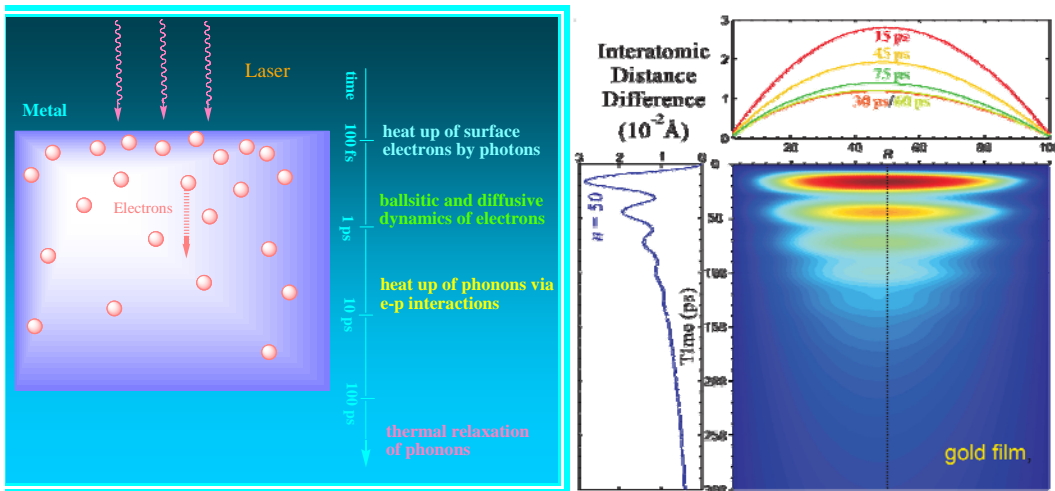


圖 1：
 (左) 金屬薄膜被激光照射後各相關物理機制及時間單位的概要圖解。
 (右) 金屬薄膜被激光照射加熱後，它的空間上(橫軸，原子間距離)及時間上(縱軸，皮秒)的變化，顯示出快速膨脹及收縮的高頻震盪。

除了對上述材料的研究，我也參與研究氧化鈮被激光引發的相位變化。利用飛秒電子顯微及繞射方法，我們可以追蹤氧化鈮奈米顆粒在樣品薄膜上被激光照射後的相位變化。有些顆粒原本是絕緣體，但因被雷射激發而轉換成導體，同時它們的晶體對稱性，晶體結構及原子間的距離也在幾百飛秒中被改變(如圖 2 所示)。由於樣品乃多晶體的奈米顆粒所成，電子繞射成圓弧形的勞伊(Laue)圖樣，我們可從這繞射圖形的時間變化而量得氧化鈮中的熱電子的傳道及所引發的相位變化。

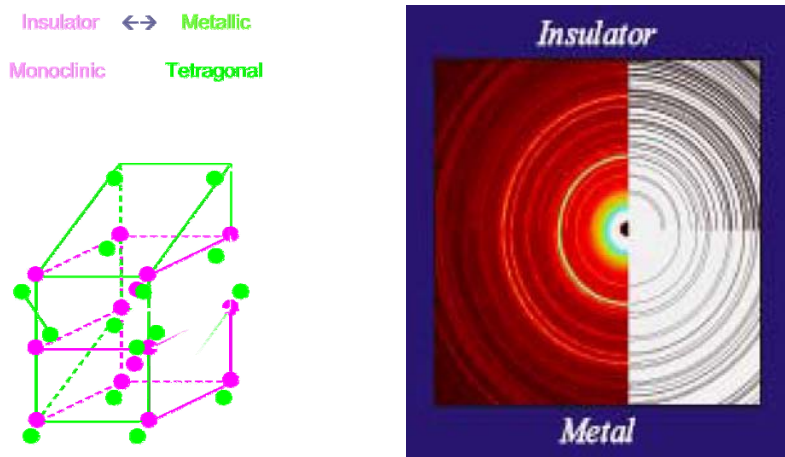


圖 2：
 (左) 氧化鈮的晶體結構及對稱性，其低溫為絕緣體而高溫成為導體。
 (右) 實驗觀察到的繞射圓弧圖形(左半紅色圖)，理論模形結果(右半黑色圖)，絕緣體為上半圖所示，而導體為下半圖所示。

上述的電子顯微儀，既選用連續波的操作模式，如同傳統電子顯微儀，可獲得高空間性的原子解析度，但它也可但若選用脈衝模式來取得如電影般物質結構變化的快速影片。雖然在上述我們只簡單介紹兩種應用的例子，譬如微觀奈米材料的熱傳導及激光引發的物質相位變化。利用飛秒電子顯微及繞射術，我們也可以用來研究高溫超導材料中電子，光性聲子(Optical phonons)及音性聲子(Acoustic phonons)所扮演的角色。飛秒電子顯微術目前還是在草創時期，它的功能及應用將逐漸被提昇及推廣。它是一種多功能性的技術，未來除物理及化學的應用外，也將可在生命科學中被廣為利用，尤其是在分子識別上、水合作用上、電子、質子和離子等的轉移及運送上、構造型態(Conformation)的變化上及光合作用上等等。

[1] J. Tang *et al.* *J. Phys. Chem.* **111**, 8957 (2007).
 [2] V.A. Lobastov *et al.* *Nano Lett.* (in press, 2007).
 [3] N. Gedik *et al.* *Science*, **16**, 425 (2007).