

# 粒子對應技術在化學物理上的應用 (中)

## Coincidence Techniques as Applied to Chemical Physics (II)

李凱弟

Kaidee Lee

本文描述在化學物理領域之中基於電子碰撞與光吸收兩種激發手段下各種粒子對應技術在了解錯綜複雜的激發態蛻變流程上所扮演的角色，藉由粒子對應技術的多樣性，本文意圖展示近十年來同步輻射軟 X 光與 X 光化學物理研究所提供給粒子對應技術的一個更廣大的舞台與更遼闊的視野；本文後段介紹近幾年逐漸被引入粒子對應技術的二維位置探測手段，以及二者結合所產生的即時離子成像術與所衍生出的動量對應在分子裂解動態研究上所預期扮演的開創性之角色。

Various coincidence techniques pertaining to electron impact excitation and photoabsorption in the realm of chemical physics are presented, in an attempt to elucidate the roles they play in unraveling the intricate decay paths of excited states. This article intends to convey, via the diversity of the coincidence techniques mentioned, the broader stage and wider vistas created for them by synchrotron soft X-ray and X-ray chemical physics research in the last ten years. The latter part of the article discusses the two-dimensional position detection schemes introduced into the coincidence techniques gradually in recent years, and the envisioned trailblazing role played by real-time ion imaging and the associated momentum coincidence, resulting from integration of the former two, in the study of molecular fragmentation dynamics.

### 一、引言

在上文中我們提到了粒子對應技術的核心電子儀器及其運作時的基本考量，我們接著來談這個技術如何被用以解決化學物理領域所遭遇到的各種問題。在將要談的題材歸類來說，可以循著用以激發樣品的粒子種類（光子、電子等等）、激發光能範圍（由可見光、紫外光、軟 X 光到硬 X 光）、激發標

的物形態（由氣態穩定原子與分子、氣態暫存原子與分子、原子團與分子團到固態）及對應粒子種類（光電子、歐傑電子、離子與光子）等脈絡來談。本文將按照電子激發與光子激發兩大類，在每一類下再循著第四種脈絡 - 對應粒子種類，並且在每一種對應粒子種類範域下，約略依循其歷史發展的順序來談粒子對應技術在化學物理上的應用。因為本文旨在引介粒子對應技術在各個化學物理次領域所能

提供的無以取代的關鍵資訊，敘述幅度以能在不流於誤導的簡約方式下點出相關物理與化學的主要輪廓為準，不會涉及各個能譜與動態學植基於量子力學的深層現象及其意義。本文雖然不圖鉅細靡遺地囊括在化學物理領域裡所有可能的粒子對應組合，但是為了展現粒子對應技術在審視微觀世界事物上的普遍適用性，仍然選擇了多種較常見諸文獻的粒子對應組合加以討論，讓讀者能夠體會化學物理微觀世界的多樣性也同樣反應在粒子對應組合的繁複程度上。

## 二、以電子能量損失譜為骨幹的粒子對應技術

電子能量損失譜 (electron energy loss spectroscopy, EELS) 是一個以具有已知動能的電子束打擊標的物後，藉由量測彈射開的電子之剩餘動能而了解標的物能態結構的技術。Hans Bethe 導出了高能電子經非彈性碰撞後能量損失的機率，稱其為廣義振子強度 (generalized oscillator strength)<sup>(1)</sup>，這個廣義振子強度  $f$  是電子碰撞標的物時轉移給標的物的動量  $K$  與動能  $E$  的函數，將廣義振子強度在  $K=0$  作泰勒展開可以表示為公式 (1)。

$$f(K, E) = \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{K^{2\lambda}}{\lambda!} f^{(\lambda)}(E) \quad (1)$$

$$= f^{(0)}(E) + K^2 f^{(1)}(E) + \dots$$

當動量轉移  $K$  甚小時，公式 (1) 中右側第一項以外的高次項幾乎消失，以致廣義振子強度  $f(K, E)$  趨近於  $f^{(0)}(E)$ ，而  $f^{(0)}(E)$  即是光學振子強度，也就是能量為  $E$  的光子撞擊標的物時的吸收機率。當撞擊電子束的原始動能甚大於轉移給撞擊標的物的動能，而散射角 (和標的物撞擊後電子之行進方向與其原行進方向的夾角) 為零時，上述條件幾近滿足 (一般稱此為雙極散射 (dipole scattering) 條件)，在此情況下所測得的電子能量損失譜可以被視為等同於光吸收譜。<sup>(2)</sup> 在同步輻射問世之前，物質的高能域光吸收研究因為沒有可用之光而無法直接進行，但是以電子碰撞手段所測得的電子能量損失譜卻可

以間接獲得高能域的光吸收譜，因而扮演了一個重要的歷史性角色。

在上述模擬光吸收的條件下進行電子碰撞實驗時，任何伴隨著損失了動能為  $E$  的散射事件而產生的物理過程，和吸收了光能為  $E$  的光子之後所進行的物理過程是一樣的。基於如此的認知，當我們在雙極散射的條件下，以粒子對應技術鎖定能量損失為  $E$  的散射電子和任何與其相關的粒子測其能譜或質譜時，就猶如以能量為  $E$  的光子激發該吸收體而測其能譜或質譜一樣。以下面所示電子碰撞後物理事件序列為例，

$$e_{\text{incident}}(E_0) + A_{(\text{target atom})} \quad (2a)$$

$$\rightarrow A^{*+} + e_{\text{scattered}}(E_0 - E) + e_{\text{ejected}}(E_k)$$

$$\hookrightarrow A^{2+} + e_{\text{Auger}} \quad (2b)$$

$$\hookrightarrow A^{3+} + e'_{\text{Auger}} \quad (2c)$$

$$\hookrightarrow A^{4+} + e''_{\text{Auger}} \quad (2d)$$

$$\hookrightarrow h\nu + A_g^{4+} \quad (2e)$$

一個能量為  $E_0$  的入射電子  $e_{\text{incident}}$  撞擊原子  $A$  時將其部份能量  $E$  轉移給  $A$  原子 (見 (2a))，撞擊後散射出來的電子  $e_{\text{scattered}}$  具有  $E_0 - E$  的能量，能量  $E$  將  $A$  原子中一個具有  $E_b$  束縛能的電子游離出來成為  $e_{\text{ejected}}$ ，並且留下  $A^{*+}$  離子，而  $e_{\text{ejected}}$  的動能  $E_k$  為  $E$  和  $E_b$  之差 ( $E_k = E - E_b$ )；如果  $e_{\text{ejected}}$  來自內層軌域， $A^{*+}$  離子可能進行歐傑蛻變而釋放出  $e_{\text{Auger}}$  (見 (2b))，並留下  $A^{2+}$  離子；某些電子態的  $A^{2+}$  離子可能進行二次歐傑蛻變而產生  $A^{3+}$  離子 (見(2c))，而某些電子態的  $A^{3+}$  離子可能進行三次歐傑蛻變而產生  $A^{4+}$  離子 (見 (2d))； $A^{4+}$  離子可能放射出能量為  $h\nu$  的螢光而進入其穩定態  $A_g^{4+}$ 。能量轉移同樣為  $E$  的一群電子碰撞事件中，因為其所到達的離子態的不同，有些事件在 (2b) 到達穩態因而終止，有些在 (2c) 到達穩態因而終止，有些在 (2d) 到達穩態因而終止，所以產生正二、正三、正四各種價位的離子。有一點要在這裡澄清的是，廣義的來說， $e_{\text{ejected}}$  與  $e_{\text{Auger}}$ 、 $e'_{\text{Auger}}$ 、 $e''_{\text{Auger}}$  等電子都是被彈射出來的「ejected」電子，此處把「ejected」作狹義的認定，用以指在入射電子激發後立即被彈射出來的二次電子，這種電子遵循  $E_k = E - E_b$  的能量守恆法

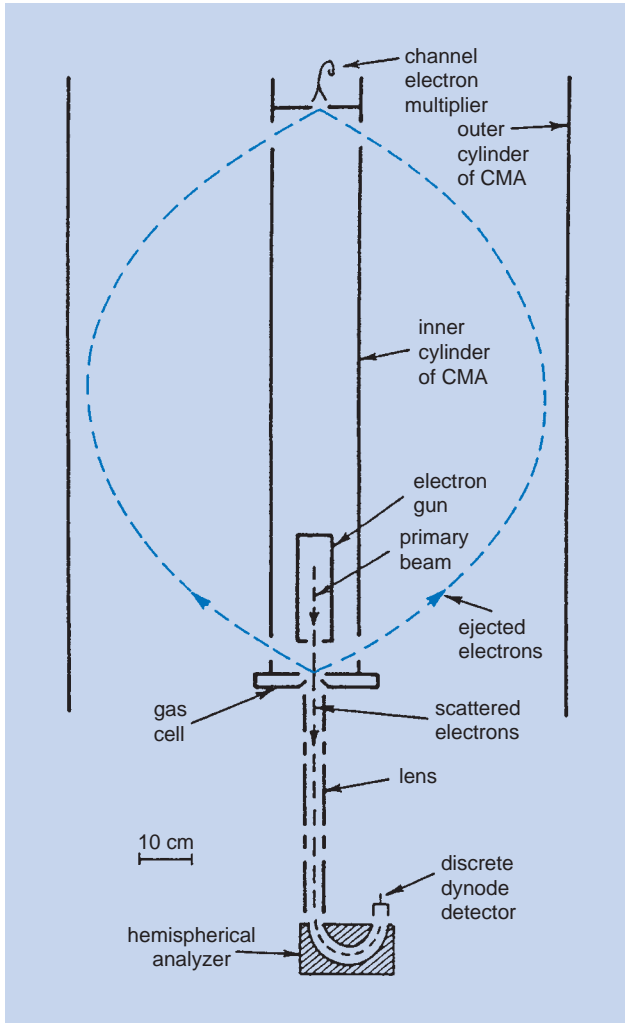


圖 1. T. D. Thomas 實驗群所用，鎖定散射電子與歐傑電子以測得內層電子被激發至中性共振態時所產生之歐傑電子譜的實驗裝置 (H. W. Haak, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 696 (1984))。由隱藏在柱鏡能量分析儀 (cylindrical mirror analyzer, CMA) 中軸的電子槍發射出來的電子打擊到氣室 (gas cell) 中的分子，損失了一些能量而散射出的電子沿著原行進方向進入一個半球能譜儀 (hemispherical analyzer)，經能量分析後為一雙極探測器 (dynode detector) 測得，撞擊後分子所發射出來的歐傑電子飛經柱鏡能量分析儀後為電子倍增管 (channel electron multiplier, CEM) 所測得。

則，隨著  $E$  的改變， $E_k$  也隨之改變，所以其可能具有的能量是連續性的。而具有某一特定束縛能  $E_b$  之電洞的離子所擁有的歐傑電子群 ( $e_{\text{Auger}}$ 、 $e'_{\text{Auger}}$  及  $e''_{\text{Auger}}$ ) 為一群具有固定的、量子化能量的電子，並不隨入射電子能量  $E$  的改變而改變。

早期研究電子碰撞的重點為價電子的游離，在此情況下 (2b) - (2e) 過程並不存在，而觀測的對象為  $e_{\text{scattered}}$  與  $e_{\text{ejected}}$  兩種電子的能量和角度分布情況，亦即電子散射的運動學 (kinematics) 方面的研究，而這也就是傳統的所謂 ( $e, 2e$ ) 的實驗，這種實驗是以粒子對應的技術鎖定  $e_{\text{scattered}}$  與  $e_{\text{ejected}}$  兩種電子進行量測，已有數篇回顧論文介紹這一研究領域<sup>(3-6)</sup>。這種針對  $e_{\text{scattered}}$  與  $e_{\text{ejected}}$  兩種電子所進行的 ( $e, 2e$ ) 實驗近年才延伸至內層電子游離的領域，因為游離內層電子的機率 (截面積) 遠小於游離外層電子的機率，再加上大量外層電子游離所產生的  $e_{\text{ejected}}$  背景電子的干擾，內層電子 ( $e, 2e$ ) 實驗遠較外層電子 ( $e, 2e$ ) 實驗困難得多。

如果我們在雙極散射的條件下鎖定  $e_{\text{scattered}}$  與  $e_{\text{Auger}}$ 、 $e'_{\text{Auger}}$ 、 $e''_{\text{Auger}}$  等電子作粒子對應實驗 (有時被稱為 ( $e; e', e_{\text{Auger}}$ ) 實驗)，我們可以測得在各種光吸收產生之中性共振態下的歐傑電子譜，T. D. Thomas、T. X. Carroll 及其同僚在 1985 至 1992 年間發表了一系列基於這種粒子對應技術的實驗，涵蓋了  $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{COS}$ 、 $\text{NO}$  及  $\text{O}_2$  等分子，<sup>(7-11)</sup> 其實驗設置如圖 1 所示。同樣的資料無需訴諸困難的粒子對應技術，利用單光能同步輻射激發即可相形之下輕易地取得，隨著同步輻射使用的快速普及，這種 ( $e; e', e_{\text{Auger}}$ ) 實驗也結束了它過渡性的歷史功能。

如果我們在雙極散射的條件下鎖定  $e_{\text{scattered}}$  與  $A^+$ 、 $A^{2+}$ 、 $A^{3+}$ 、 $A^{4+}$  等離子 (見 (2a) - (2d)) 作粒子對應實驗，我們可以測得光吸收至游離態和各種共振態時的電荷分布 (charge state distribution)，這種電荷分布的資料雖然無法顯示出瀑流式歐傑蛻變的詳細過程，但是可以提供一個瀑流式歐傑蛻變程度的粗略輪廓，作為進一步歐傑電子之間粒子對應研究的藍圖，而游離態與各個共振態下電荷分布的差異也反應出了各態之下瀑流式歐傑蛻變程度的深淺。如果我們鎖定  $e_{\text{scattered}}$  與  $h\nu$  (見 (2e)) 作粒子對應實

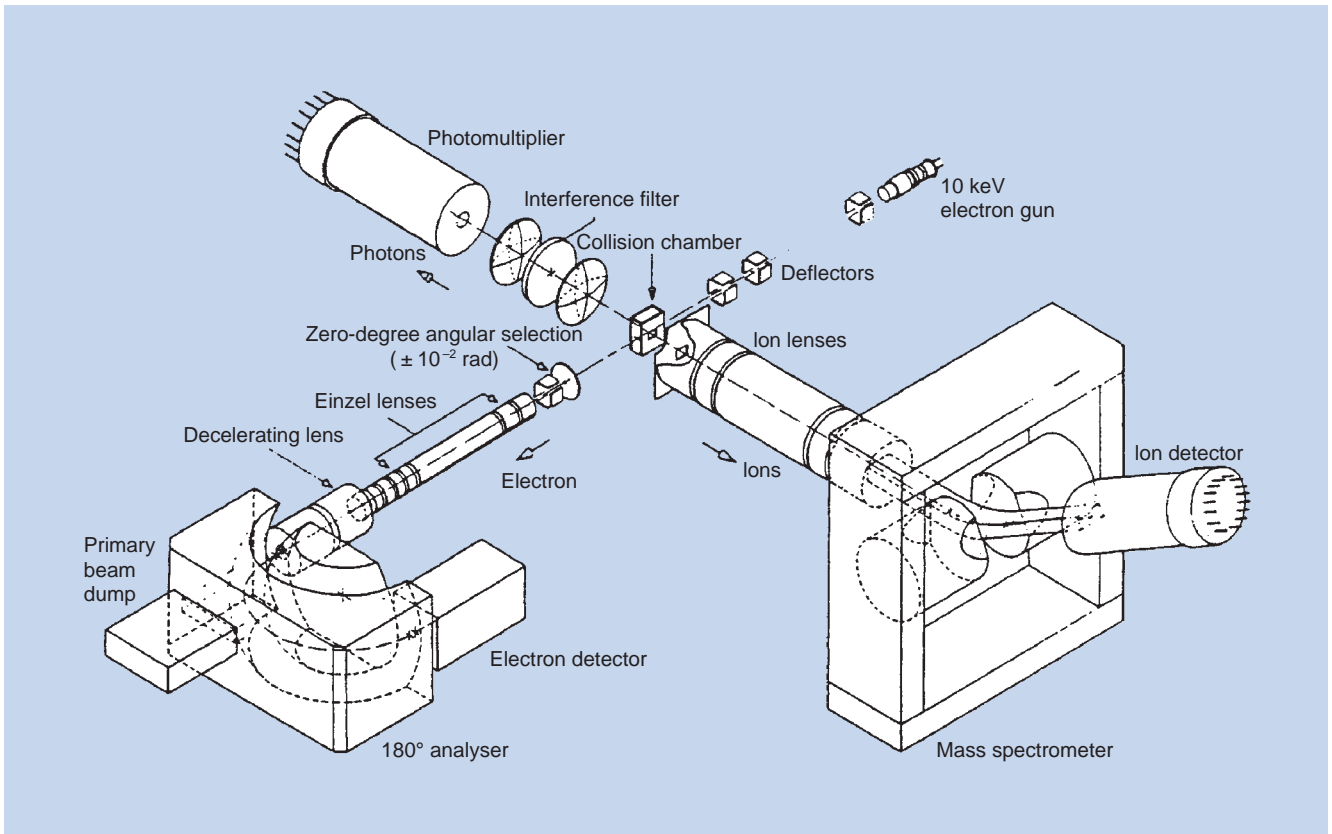


圖 2. Van der Wiel 實驗室以電子束為激發源的粒子對應實驗系統<sup>(12)</sup>，激發源為來自電子槍 (右上) 的 10 keV 電子束，激發電子束在碰撞室 (collision chamber) 和氣體樣品碰撞，和激發電子束行進方向相同 (亦即散射角為零 (在  $\pm 0.01$  rad 以內)) 之散射電子的能量被一個半球能譜儀 (左下) 來分析，而碰撞後所產生的離子與螢光則分別被一個磁扇質譜儀 (右下) 及一個配備著濾鏡系統的光電倍增管 (左上) 來探測。

驗，我們可以獲得在游離態及每一共振態下的螢光譜。

電子撞擊標的物後也可以一次打擊出兩個電子，如公式 (3) 所示。

$$e_{\text{incident}}(E_0) + A_{(\text{target atom})} \rightarrow A^{2+} + e_{\text{scattered}}(E_0 - E) + e_{\text{ejected}}^1(E_{k1}) + e_{\text{ejected}}^2(E_{k2}) \quad (3)$$

入射電子將  $A$  原子中具有  $E_{b1}$  與  $E_{b2}$  束縛能的兩個電子打擊出來，成為  $e_{\text{ejected}}^1$  和  $e_{\text{ejected}}^2$ ，其動能之和為入射電子損失動能  $E$  與兩束縛能之差 ( $E_{k1} + E_{k2} = E - E_{b1} - E_{b2}$ )，除了受限於這個能量守恆的法則之外， $E_{k1}$  和  $E_{k2}$  可以具有在此範圍內的任意值。如果我們在雙極散射的條件下鎖定  $e_{\text{scattered}}$  與  $A^+$ 、 $A^{2+}$  作粒子對應實驗 (見 (2a) 與 (3))，我們可以獲得雙光

游離與單光游離機率比的光譜圖。圖 2 為 Van der Wiel 實驗室建照、以電子碰撞為激發手段的多重粒子對應實驗裝置<sup>(12)</sup>，此裝置符合雙極散射的條件 (被鎖定的散射電子之散射角幾乎為零)，散射電子由一個半球能譜儀 (hemispherical energy analyzer) 來偵測，離子由一個磁扇質譜儀 (magnetic sector mass spectrometer) 來分析，而光子經過干涉濾光鏡後為光電倍增管所測得。圖 3 為基於此一裝置所測得的氫原子雙光游離與單光游離機率比的光譜圖<sup>(13)</sup>，並包含其他實驗群以光激發所測得的同樣數據。

雙游離所產生的兩個電子共享激發能扣除了束縛能之後的剩餘能量，這兩者之間的動能分配與動量角度分布的高度相關性是受複雜的多體運動力學來宰制的；近年來隨著實驗技術的精進，數個電子



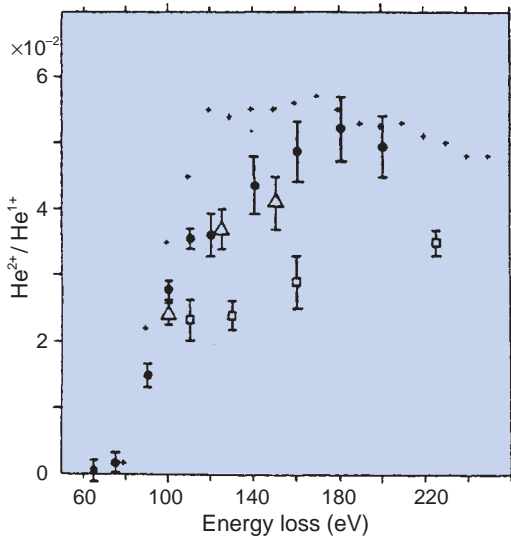


圖 3. 氦原子雙光游離與單光游離比率圖<sup>(13)</sup>。「●」與「+」數據為散射電子與離子對應實驗所獲得的結果(此時橫座標為電子碰撞之後的動能損失量)、「△」與「□」數據為光游離實驗所獲得的結果(此時橫座標為激發光能)。

碰撞實驗群已經將研究觸角由單游離的 ( $e, 2e$ ) 實驗推向雙游離的 ( $e, 3e$ ) 實驗，鎖定  $e_{\text{scattered}}$ 、 $e_{\text{ejected}}^1$  與  $e_{\text{ejected}}^2$  三種電子作粒子對應實驗。圖 4 為 Lahmam-Bennani 實驗群用以執行 ( $e, 3e$ ) 實驗的裝置<sup>(14)</sup>，此裝置以一個柱面分析儀 (cylindrical analyzer) 來分析  $e_{\text{scattered}}$ ，而  $e_{\text{ejected}}^1$ 、 $e_{\text{ejected}}^2$  電子則為兩個環形分析儀 (toroidal analyzer) 所測得，每個環形分析儀分別負責探測分布在同一平面 ( $xy$  平面) 上  $180^\circ$  方位角的游離電子，每個環形分析儀大部分對  $z$  軸有柱狀對稱，但是在接近其入口處有部分被截斷，以容許另一個環形分析儀入口的存在。為了能得知  $e_{\text{ejected}}^1$ 、 $e_{\text{ejected}}^2$  的原始發射角度，每一個環形分析儀的終端都配置了一個位置探測器 (position sensitive detector, PSD)，而其所用的位置探測器是電阻陽極 (resistive anode) 式的位置探測器。圖 5 為 Moore 實驗群用以執行 ( $e, 3e$ ) 實驗的裝置<sup>(15)</sup>，在此裝置中散射電子為前後相連的一對半球能譜儀所量測，游離電子 ( $e_{\text{ejected}}^1$ 、 $e_{\text{ejected}}^2$ ) 則由兩個球狀分析儀來探測，每一個球狀分析儀的終端安置了八個電子倍增管，以便同時測得射往八個方位的游離電子。圖 6 為圖 5 的截面圖。

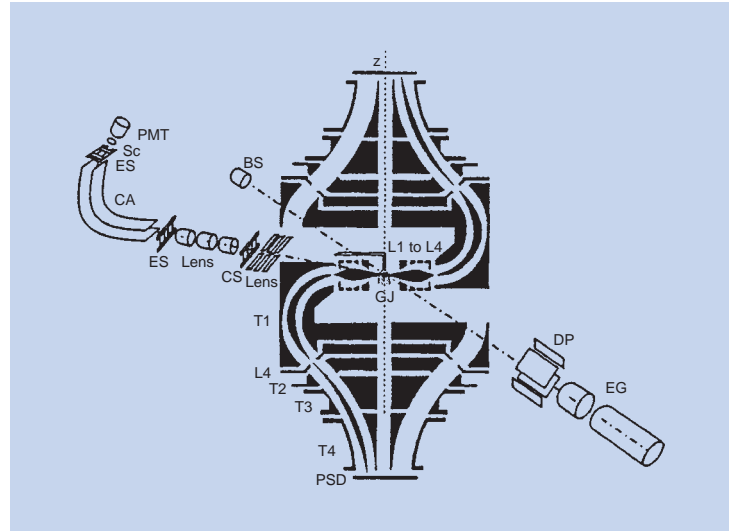


圖 4. Lahmam-Bennani 實驗群用以執行 ( $e, 3e$ ) 實驗的裝置<sup>(14)</sup>，顯示電子槍 (EG)、偏向板 (DP)、氣體噴束 (GJ)、電子阻板 (BS)、柱狀分析儀 (CA)、環形分析儀 ( $T_1$ ) 及其入口環狀電子透鏡 ( $L_1 - L_4$ ) 與出口環形電子透鏡 ( $T_2 - T_4$ )。柱狀分析儀是用來探測散射電子，而兩個環形分析儀則是用來探測兩個被彈射出來的電子。

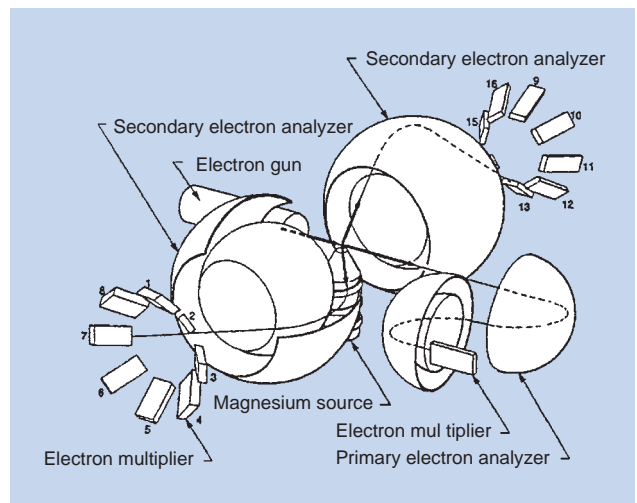


圖 5. Moore 實驗群用以執行 ( $e, 3e$ ) 實驗的設置<sup>(15)</sup>，來自電子槍的電子和鎂原子束碰撞後的散射電子被一對前後串接的半球能譜儀所偵測，兩個被彈射出的電子則分別為兩個配備了八個電子倍增管的球狀分析儀所探測。

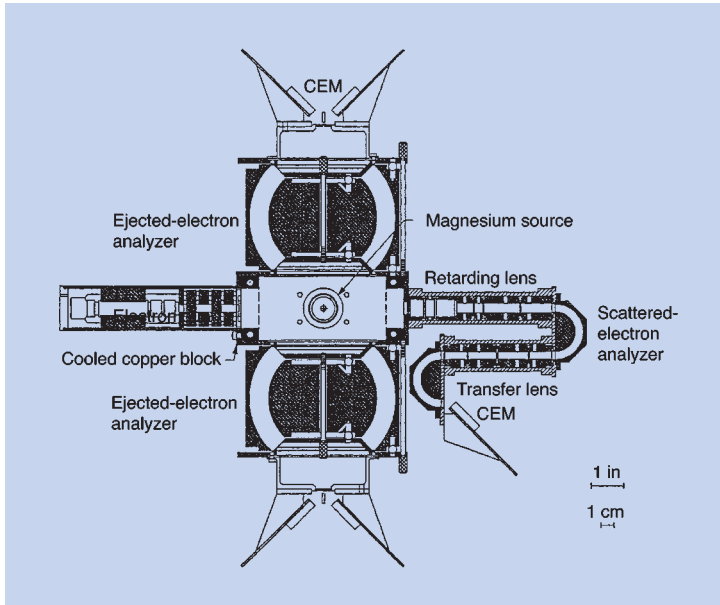


圖 6. 圖 5 的截面圖。

### 三、基於光吸收的粒子對應技術

#### 1. 光電子、光離子對應

光電子、光離子對應技術 (photoelectron photoion coincidence, PEPICO) 是光電子譜在 1950、1960 年代蓬勃發展後自然催生出來的技術，第一篇光電子、光離子對應的文章在 1967 年出現，數篇近期論文將這一個技術<sup>(16-18)</sup> 及數個相關的粒子對應技術<sup>(19,20)</sup> 在價電子游離方面的運用做了一個回顧。光電子、光離子對應技術在分子中價電子游離後所產生的事件能夠提供什麼樣的資訊可以由以下歷程來說明。



當分子  $ABC$  吸收了  $h\nu$  的光能之後，其中一個價電子  $e$  被游離出來，並且具有  $E_k$  的動能，因此而產生的離子  $ABC^+$  存在於某一電子能階  $E_e$  中的某一振動能階  $E_v$  中的某一轉動能階  $E_r$ ，這個過程 (4a)

滿足  $h\nu - E_k = E_e + E_v + E_r$  的能量守恆之要求，在某一固定光能  $h\nu$  之下具有不同動能  $E_k$  的光電子和處於不同內能 ( $E_e + E_v + E_r$ ) 的離子態相對應，而處於不同內能的離子可能採取 (4b) 至 (4e) 四種分解方式中的一種或數種來分解。

如果我們鎖定動能  $E_k$  和某一電子能階  $E_e$  相對應的光電子，以粒子對應的手段來偵測各個離子，我們就能獲知某一個電子態所具有的獨特分解方式；如果我們更進一步鎖定和同一電子能階但是不同的振動與轉動能階相對應的光電子，並以粒子對應技術測量各個分解離子的數目隨著這種光電子能量改變而異動的狀況，我們更可以獲得分解途徑隨著振動與轉動能的增加而變化的細部資料。這種在固定光能激發之下，各個分解途徑隨著母離子 (以反應式 (4) 而言就是  $ABC^+$ ) 內能的增加由無到有、由弱轉強，進而由盛而衰的現象一般是以所謂的比例圖 (breakdown diagram) 來展現，比例圖中母離子與每一分解離子 (如 (4b) - (4e) 中各離子) 的生滅演變都以該離子在某一母離子內能下佔所有離子的百分比對內能作圖來表示。簡單的來說，PEPICO 技術就是研究分子吸收光之後的單分子分解 (unimolecular dissociation) 過程 - 或被稱為半反應、自分解 - 的一種手段。

圖 7 為 Dehmer 實驗群的 PEPICO 實驗設置。

<sup>(21)</sup> 圖 8 為 Eland 實驗群以 PEPICO 技術測得 HCN 吸收了 40.8 eV (He II) 光能後游離分解產物之數目隨游離能 (亦即上述母離子內能 ( $E_e + E_v + E_r$ )) 增加而變動的情況<sup>(22)</sup>。

#### 2. 門檻光電子、光離子對應

門檻光電子、光離子對應技術 (threshold photoelectron photoion coincidence, TPEPICO) 和光電子、光離子對應技術的不同在於前者鎖定零能電子而變動激發光能，而後者在固定的光能下變動受測光電子動能，以和分解離子進行對應實驗。門檻光電子、光離子對應技術將  $h\nu - E_k = E_e + E_v + E_r$  的能量守恆公式中的  $E_k$  鎖定為零，以致於激發光能  $h\nu$  就是母離子的內能。在價電子游離的能域裡 (以下敘述不適用於內層電子游離能域)，任何原生 (primary, 非原生電子碰撞後所產生的二次) 零能

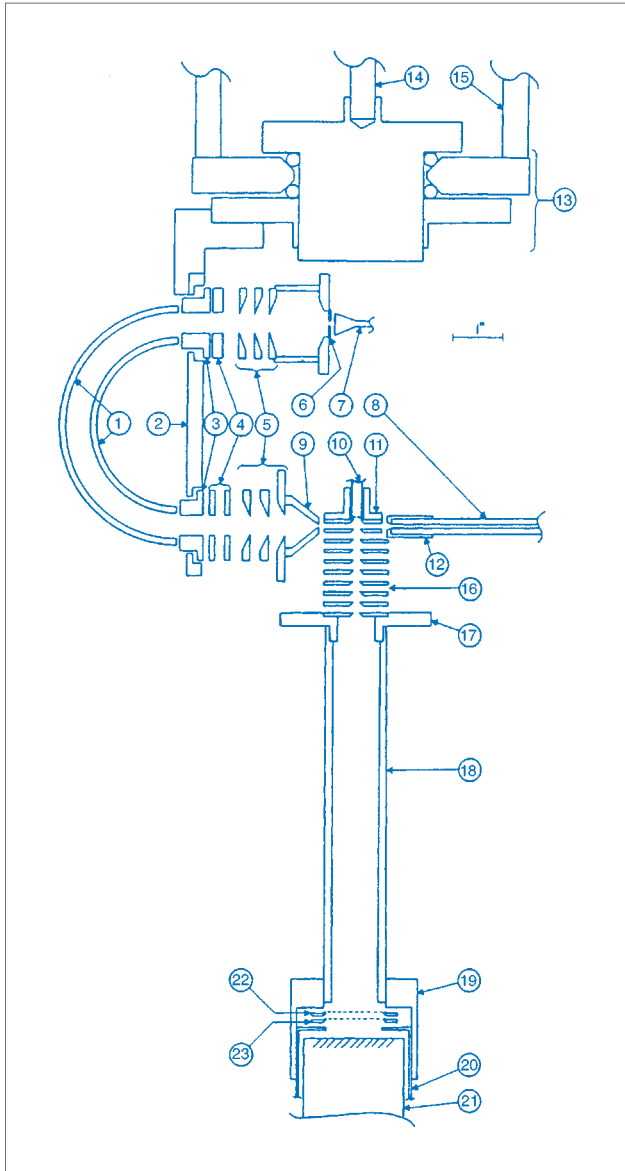


圖 7. Dehmer 實驗群的 PEPICO 實驗裝置<sup>(21)</sup>，由氣體放電所產生的共振態放射光經導管 引至反應區，為來自超音速氣體噴束 的分子所吸收，游離出的光電子為半球能譜儀測得，而離子則為飛行時間質譜儀所測得；半球能譜儀是由入孔、出孔 ( )、廣域聚焦透鏡、偏向板、Herzog 透鏡、半球面及號角狀電子倍增管 所組成，飛行時間質譜儀是由加速電板 ⑯、飄行管 ⑱、電位網 (⑳、㉑) 及百葉式電子倍增管 ㉒ 所組成。

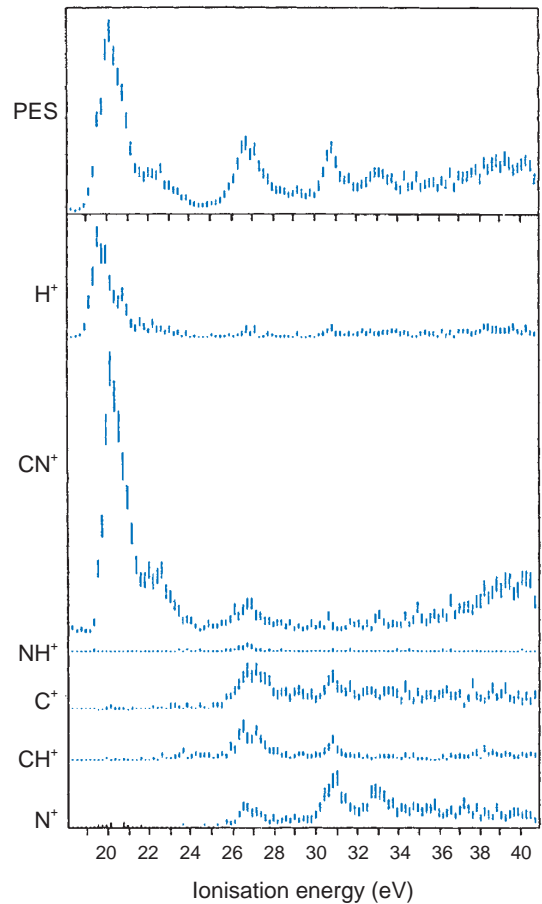


圖 8. 上方為 HCN 分子吸收了 40.8 eV 的光子後所產生的光電子譜，下方是在同樣光吸收條件下以 PEPICO 技術所測得之各種分解離子產量隨著游離能 (亦即分解前母離子內能) 變動而變化的情況<sup>(22)</sup>，各離子的強度尺標是一樣的，所以譜峰的高低反應出了各離子的相對強度。

電子的存在就表示恰好有一個能量為  $(E_e + E_v + E_r) = h\nu$  的離子能階的首次存在，所以這種零能光電子也被稱為門檻光電子；零能電子的探測手段在前期刊出的本文上部已略有提及。在 TPEPICO 技術裡，以掃描  $h\nu$  所獲致的門檻光電子、光離子對應譜也一樣是以離子比例圖來展示的。

乍看之下 PEPICO 和 TPEPICO 兩種手段所獲得的離子比例圖應該是一樣的，因為兩者都是離子百分比對其母離子內能所作的圖，但是嚴究之後可以發現這兩種比例圖是有差異的。PEPICO 手段是以固定光能將分子提升至某個所謂的虛擬態

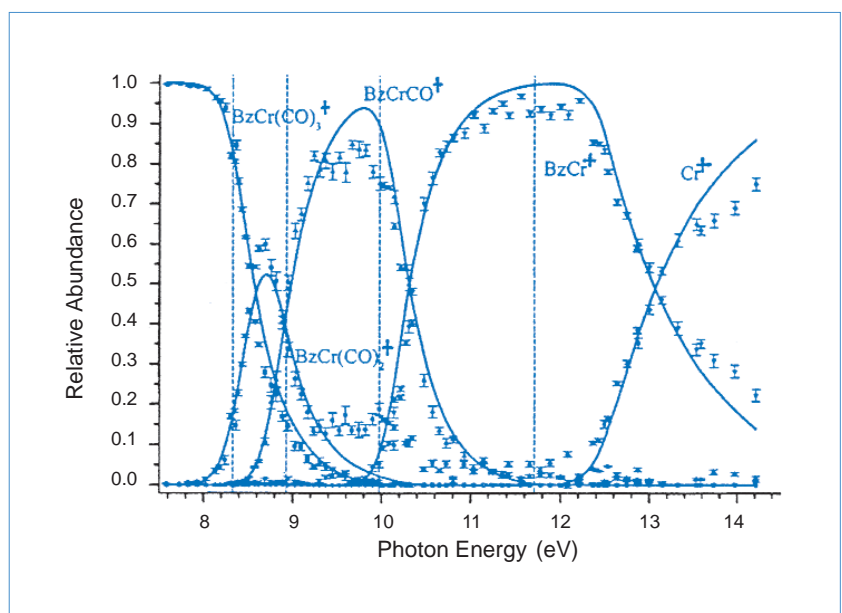
(virtual state) 後再游離成各個母離子的拘束 (bound) 和無拘 (unbound) 態，到達拘束態中超越其分解能限的位能面或無拘態時，母離子立即分解，這就是所謂的分解游離 (dissociative ionization) 過程；如果到達拘束態中低於其分解能限的位能面，該母離子必須跨越至另一個具有比其內能更低的分解能限之離子態，才能進行分解。光吸收至虛擬態所產生的游離與光直接吸收至某一離子態所產生的游離都是直接游離 (direct ionization)。

再看 TPEPICO 技術，當吸收了某一光能後，分子可能到達某一離子態或某一中性激發態。若為前者，其所到達的離子態，在相同母離子內能的情況下，應該是以 PEPICO 手段所到達的同一態，而且無論是以 PEPICO 或是以 TPEPICO 到達此離子態，因為法蘭克 - 康登 (Franck-Condon) 區域一樣，其所到達的初始相域 (phase space) 是一樣的，而其後續分解行為自然也是一樣的。若為後者，該分子是由中性態跨越至某一離子態的等能面而游離出零能電子，這就是所謂的自游離 (autoionization) 過程，並由此離子態進行分解；此離子態可能並非以 PEPICO 手段所產生的同一離子態，即使它是以 PEPICO 手段所產生的同一離子態，在分解之前其所經歷的相域也可能和以 PEPICO 手段產生之後、分解之前所經歷的相域有所不同，而分解前所經歷相域的差異可能導致分解途徑與機率的歧異。總而

言之，PEPICO 和 TPEPICO 兩手段下所獲得的離子比例圖有其共通之處，也有其相異之處，而其相異之處正足以彰顯自游離在 TPEPICO 中所扮演的重要角色。圖 9 為 Baer 實驗群以 TPEPICO 技術測得  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  光游離後各分解產物百分比隨光能 (以 TPEPICO 而言，亦即母離子內能) 增加而變化的情況<sup>(23)</sup>。

1984 年 Müller-Dethlefs 與 Schlag 的研究群利用日臻純熟的高解析雷射開創出了被其簡稱為 ZEKE (zero electron kinetic energy) 的零能電子術<sup>(24-26)</sup>，這個技術以高解析雷射脈衝激發分子，因直接游離而產生的光電子在數十微秒後離開了反應區，而留下了一群存活期長、位居高雷得堡 (Rydberg) 軌域的中性分子，此時以微小的脈衝電場加諸反應區就能將已瀕臨游離邊緣的雷得堡電子游離出來，成為零能電子，本技術的關鍵是以脈衝場游離 (pulsed-field ionization) 的手段將受激中性分子中雷得堡電子游離出來，所以這種零能電子在本質上並非光電子，而是場游離電子，不過仍然有人把這種技術稱為脈衝場游離光電子術 (PFI-PES)。近幾年 Ng、Baer 及其同僚運用高解析度分光儀將 ZEKE 技術成功地由雷射領域移植到同步輻射研究領域，而且更進一步以這種零能電子和分解離子作粒子對應實驗，稱之為脈衝場游離光電子、光離子對應 (PFI-PEPICO)<sup>(27-31)</sup>，他們運用這個技術以史無前例

圖 9. 以 TPEPICO 技術測得  $(C_6H_6)Cr(CO)_3$  (亦即  $BzCr(CO)_3$ ) 光游離後各分解離子佔離子總產量百分比隨光能 (亦即分解前母離子內能) 增加而變動的情況。<sup>(23)</sup>

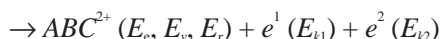




的精確度 ( $\pm 0.001$  eV) 測得了  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{C}_2\text{H}^+$  離子的門檻分解能<sup>(28,29)</sup>。

### 3. 光電子、雙光離子對應 (Photoelectron Photoion Coincidence, PEPIPICO)

當激發光能足以將兩個價電子游離時 (以分子而言大約需要 22 到 48 eV 的光能), 吸收了這種光能的分子除了游離出一個電子 (單游離) 之外也有部份機率游離出兩個電子 (雙游離), 產生帶了兩個正電荷的母離子 (如公式 (5a) 所示),



以反應式 (5) 為例, 其分解產物多為兩個單價離子 (如式 (5b)、(5d)) 或兩個單價離子加上一個中性分子或原子 (如式 (5c)、(5e)), (基於兩個正電荷彼此排斥的效應, 分裂為一個雙價離子加上其他中性分子或原子的可能性極低)。以 PEPIPICO 技術鎖定光電子與兩個離子作粒子對應實驗可以獲得雙價母離子分解態結構與分解動力學方面的諸多資料, 表達這種資料的常用手段是將每一個對應事件記錄中的第一個 (以到達時序而言) 離子到達時間 ( $t_1$ ) 對第二個離子到達時間 ( $t_2$ ) 作圖, 如圖 10 所示<sup>(32)</sup> ( $x$  座標為  $t_1$ ,  $y$  座標為  $t_2$ )。

這種看似簡單直接的  $t_1 - t_2$  圖資料表示法, 實際是蘊含著相當豐富的分子裂解反應動力學的資訊的, 在 PEPIPICO 領域執泰斗、著作連綿的 John Eland 對此有深入的研究剖析<sup>(19,20,33-35)</sup>, Lavollée 和 Bergeron 也曾著文對此加以探討<sup>(36)</sup>。具有某一質量及某一分解動能的分解離子之飛行時間並非一個單一數值。若其初始、本質 (而非外加電場所賦予的) 速度是指向探測器的, 它將是最快到達探測器的該類離子; 若其初始、本質速度是指向探測器的反方向, 它將是該類離子中最慢到達探測器的; 初始、本質速度指向任何其他方向的該類離子之到達時間

則介於這兩個極端之間; 最快與最慢到達的時差是和分解告終時分解離子所獲得的動量成正比。從最單純的二體分解 (two-body dissociation, 如式 (5b)、(5d)) 來說, 母離子只分解為甲乙兩個離子, 因為線動量守恆, 甲離子因分解而獲得的動量和乙離子所獲得的是一樣的; 因為每一離子的最大時差和其動量成正比, 所以甲離子到達探測器的最大時差和乙離子到達探測器的最大時差是一樣的。在  $x$ 、 $y$  座標時間尺度一樣的  $t_1 - t_2$  圖中, 具有同樣最大到達時差、因二體分解而產生的一對甲乙離子因

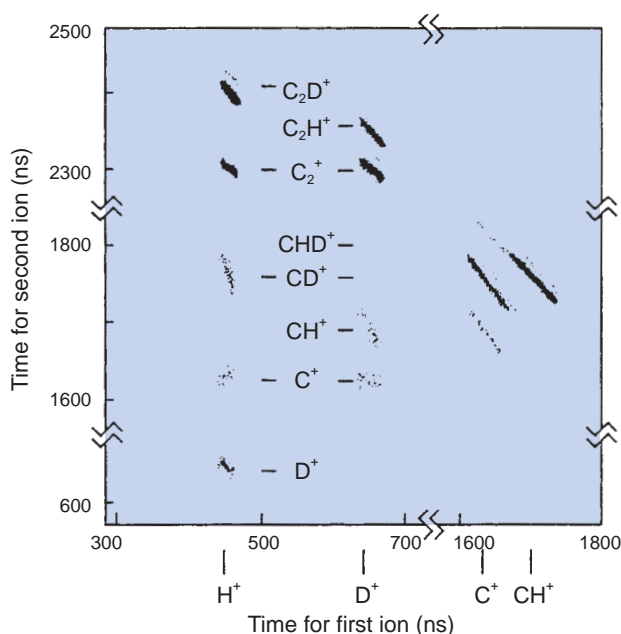


圖 10. 以 PEPIPICO 技術測得  $\text{HC}_2\text{D}$  分子吸收了 48.4 eV 光子, 產生雙光游離後分裂為兩個單價離子的情況<sup>(32)</sup>, 圖中每一點的橫座標為某一雙離子對應事件中首先到達的離子之到達時間 ( $t_1$ ), 而該點的縱座標則為該對應事件中隨後到達的離子之到達時間 ( $t_2$ ), 將所有探測到的對應事件以此法所繪出的點集就是所謂的  $t_1 - t_2$  圖, 圖中每一個由密集數據點所形成的條狀區塊代表了一對相關的分解離子, 條狀區塊的點集疏密 (或濃淡) 反應出該類分解事件的多寡, 而其幅寬、縱深、軸向等等區塊分布的特徵則反應出了該類分解事件中母離子的內能及分解的動態行為。本圖中每一條狀區塊所代表之一對離子的身分被分別標示於橫座標下方及圖中。

而描繪出一道和水平軸成 45 度夾角的時間記錄，所以在  $t_1 - t_2$  圖中任何一對對應離子的點集軸向是否和水平軸成 45 度夾角就成為二體分解的典型標誌，在圖 10 中 ( $H^+, C_2D^+$ )、( $D^+, C_2H^+$ ) 和 ( $CH^+, CD^+$ ) 是三對二體分解的例子。

至於三體分解 (three-body dissociation, 如 (5c)、(5e)) 在  $t_1 - t_2$  圖中的表徵就十分複雜而有趣了，三體分解所產生的一對離子之到達時間點集軸向有各種的可能 (如圖 10 所示)。狹義的三體分解是指某一母離子「同時」分解為甲乙丙三個裂片，所謂「同時」是指在分解過程中甲乙丙三者兩兩之間都具有相當的排斥力，以致於兩兩之間越離越遠；廣義的三體分解也包含由兩個先後發生的二體分解序列將母離子分裂為甲乙丙三個裂片的過程。三體分解的到達時間點集軸向所代表的意義必須和分解過程理論模式的模擬結果比對才能獲得，而非可以直接由實驗結果正向推演出來；因為實驗與基於假設模式模擬結果的比對並不具有一對一的函數對應關係，也就是說，可能有兩個或兩個以上的假設模式能夠模擬出同樣的到達時間點集分布，對於只能探測到兩個分解產物的三體分解來說，它的實驗數據意義的確認是有某種程度的不確定性存在的。

## 參考文獻

1. H. Bethe, *Ann. Phys.*, **5**, 325 (1930).
2. M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.*, **43**, 297 (1971).
3. H. Ehrhardt, K. Jung, G. Knoth, and P. Schlemmer, *Z. Phys.*, **D 1**, 3 (1986).
4. A. Lahmam-Bennani, *J. Phys.*, **B 24**, 2401 (1991).
5. M. A. Coplan, J. H. Moore, and J. P. Doering, *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 985 (1994).
6. I. E. McCarthy and E. Weigold, *Electron-Atom Collisions*, Cambridge University Press (1995).
7. L. Ungier and T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3146 (1985).
8. T. X. Carroll and T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3479 (1989).
9. T. X. Carroll and T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **92**, 7171 (1990).
10. T. X. Carroll and T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **94**, 11 (1991).
11. T. X. Carroll and T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.*, **97**, 894 (1992).
12. C. Backx, R. R. Tol, G. R. Wight, and M. J. Van der Wiel, *J. Phys.*, **B 8**, 2050 (1975).
13. G. R. Wight and M. J. Van der Wiel, *J. Phys.*, **B 9**, 1319 (1976).
14. A. Duguet, A. Lahmam-Bennani, M. Lecas, and B. El Marji, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 3524 (1998).
15. M. J. Ford, J. P. Doering, J. H. Moore, and M. A. Coplan, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 3137 (1995).
16. T. Baer, *Adv. Chem. Phys.*, **64**, 111 (1986).
17. C. Y. Ng, in *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, 169, edited by C. Y. Ng, World Scientific, Singapore (1991).
18. T. Baer, J. Booze, and K.-M. Weitzel, in *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, 259, edited by C. Y. Ng, World Scientific, Singapore (1991).
19. J. H. D. Eland, in *Vacuum Ultraviolet Photoionization and Photodissociation of Molecules and Clusters*, 297, edited by C. Y. Ng, World Scientific, Singapore (1991).
20. J. H. D. Eland and V. Schmidt, in *VUV and Soft X-Ray Photoionization*, 495, edited by U. Becker and D. A. Shirley, Plenum Press, New York (1996).
21. E. D. Poliakov, P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, and R. Stockbauer, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5214 (1982).
22. J. H. D. Eland, T. Field, P. Baltzer, and D. M. Hirst, *Chem. Phys.*, **229**, 149 (1998).
23. Y. Li, J. E. McGrady, and T. Baer, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4487 (2002).
24. K. Muller-Dethlefs, E. W. Schlag, E. R. Grant, K. Wang, and B. V. McKoy, *Adv. Chem. Phys.*, **90**, 1 (1995).
25. E. W. Schlag, *Adv. Chem. Phys.*, **101**, 607 (1997).
26. E. W. Schlag, *ZEKE Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
27. G. K. Jarvis, K.-M. Weitzel, M. Malow, T. Baer, Y. Song, and C. Y. Ng, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3892 (1999).
28. K.-M. Weitzel, M. Malow, G. K. Jarvis, T. Baer, Y. Song, and C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **111**, 8267 (1999).
29. G. K. Jarvis, K.-M. Weitzel, M. Malow, T. Baer, Y. Song, and C. Y. Ng, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5259 (1999).
30. T. Baer, Y. Song, C. Y. Ng, J. Liu, and W. Chen, *J. Phys. Chem.*, **A 104**, 1959 (2000).
31. T. Baer, Y. Song, J. Liu, W. Chen, and C. Y. Ng, *Faraday Discuss.*, **115**, 137 (2000).
32. R. Thissen, J. Delwiche, J. M. Robbe, D. Duflot, J. P. Flament, and J. H. D. Eland, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6590 (1993).
33. J. H. D. Eland, *Mol. Phys.*, **61**, 725 (1987).
34. J. H. D. Eland, *Laser Chem.*, **11**, 259 (1991).
35. S. Hsieh and J. H. D. Eland, *J. Phys.*, **B 30**, 4515 (1997).
36. M. Lavollee and H. Bergeron, *J. Phys.*, **B 25**, 3101 (1992).

(本文的第一部份係刊載於本刊第 23 卷第 6 期第 19 - 29 頁)

李凱弟先生為美國明尼蘇達大學化學博士，現任行政院同步輻射研究中心副研究員。

Kaidee Lee received his Ph.D. in physical chemistry from the University of Minnesota, USA. He is currently an associate scientist in the Synchrotron Radiation Research Center.