

氏 名 KAFLE BHIM PRASAD

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1116 号

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 19 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Study of Photoionization and Dissociation Dynamics of
Fullerene C60

論文審査委員 主 査 教授 小杉 信博
准教授 見附 孝一郎
准教授 繁政 英治
准教授 信定 克幸
准教授 鵜飼 正敏（東京農工大学）

論文内容の要旨

In the doctoral thesis of Mr. Kafle, the results of the study on the absolute total photoionization cross section $\sigma_{\text{abs,I}}$ of gaseous C_{60} in the photon energy $h\nu$ range from 25 to 120 eV are presented. The measurements were carried out using photoionization mass spectrometry in combination with synchrotron radiation. Absolute partial cross sections $\sigma_{\text{abs}}(z+)$ ($z = 1-3$) for the formation of the ions in a charge state z from C_{60} were evaluated by considering the absolute detection efficiencies of photoions in different charge states. Then the absolute total photoionization cross section ($\sigma_{\text{abs,I}}$) was obtained by summing up all of the $\sigma_{\text{abs}}(z+)$ and compared with available experimental data in the literature. For instance, the $\sigma_{\text{abs,I}}$ obtained from his study takes the value of 401 Mb at $h\nu = 25.5$ eV. This value is a little smaller than $\sigma_{\text{abs,A}}$ determined by Jaensch and Kamke using the gas chamber technique [R. Jaensch and W. Kamke, *Mol. Mater.* 13 (2000) 143] ($\sim 450 \pm 213$ Mb at 25.5 eV). Moreover, the $\sigma_{\text{abs,I}}$ curve obtained from his study was combined with the photoabsorption cross section curves of C_{60} at $h\nu = 3.5 - 26$ eV in the literature (specifically, the data of Jaensch and Kamke at $h\nu = 11.4 - 25$ eV, and of Yasumatsu *et al.* at $h\nu = 3.5 - 11.4$ eV [J. Chem. Phys. 104 (1996) 899] were used), after appropriate alterations of the vapor pressure are taken into account. The oscillator strengths are computed from the composite curve to be 178.5 and 230.5 for the $h\nu$ ranges from 3.5 to 40.8 eV and from 3.5 to 119 eV, respectively. These oscillator strengths agree well with those expected from the Thomas-Kuhn-Reiche sum rule and 60 times the photoabsorption cross section of a carbon atom. Moreover, the $\sigma_{\text{abs,I}}$ curve obtained from his study behaves similarly to the relative photoionization cross section curve reported by Reinköster *et al.* [J. Phys. B, 37(2004) 2135].

When a fullerene, in particular C_{60} molecule, absorbs a photon of energy ~ 41 eV or above, a highly excited ion of C_{60} is produced and then dissociates into smaller ionic and neutral fragments. In his doctoral thesis, description is also made on a design of a new version of photofragment imaging spectrometer, which will be applied to observe the momentum distributions of ionic fragments from large molecules, clusters, and fullerenes. The apparatus consists of several

components: circular electrodes, a time-of-flight drift tube, a potential-switchable *mass gate*, *ion reflector*, and a position sensitive detector (PSD). The velocity focusing lens system of Eppink-Parker type [Eppink and Parker, Rev. Sci. Instrum. 68, 3477 (1997)] realizes high resolution of the photofragment images. Moreover, the *mass gate* is incorporated inside the tube in order to separate fragment ions with a particular cluster size (e.g. C_{58}^+) from those with other sizes (e.g. C_{60}^+ , and C_{56}^+).

The optimum arrangement and dimensions of the components are determined from the results of ion trajectories of C_{56}^+ , C_{58}^+ and C_{60}^+ simulated by using the SIMION software. The calculated images of C_{58}^+ ions show that kinetic-energy resolution of 10 meV is achievable. Moreover, a linear dependence between (quasi-linear relation) the y-component of the momentum (P_y) and that of the displacement on PSD (Δy) is obtained. This observation allows one to transform the displacement of ionic fragment on PSD to obtain velocity and spatial distribution of a desired fragment.

The present momentum imaging spectrometer has been constructed and installed in the end station of beam line 2B in the UVSOR facility. The preliminary experimental results on Kr sample at room temperature (Kr^+ and Kr^{2+} were focused on to the PSD) obtained using this spectrometer show that ions produced in the ionization region can be focused at the center of the PSD (within 2mm), if image defocusing due to thermal energy of the molecule is omitted. These experimentally observed results guides us that one of the objectives of the present design is fulfilled. Thus, present momentum imaging spectrometer can be utilized to obtain reliable velocity distributions of the fullerene fragments. From the close analysis of photofragment images, one will be able to decide on which mechanism dominates the fragmentation of fullerene ions between sequential loss of C_2 unit ($C_{60-2n+2}^{Z+} \rightarrow C_{60-2n}^+ + C_2$) and single-step two-fragment fission ($C_{60}^+ \rightarrow C_{60-2n}^+ + C_{2n}$) of the parent C_{60}^+ ions. Because three-dimensional velocity distributions are expected to considerably differ for different mechanisms.

Bhim Prasad Kafle 氏は、放射光と質量分析法を用いたフラーレンの極端紫外分光の実験的研究を主題とし、 C_{60} の部分イオン生成断面積の測定、絶対光吸収断面積の導出とその評価、解離断片イオンの運動量画像観測装置の開発の課題に取り組んだ。

Kafle 氏の研究成果は5章から構成される学位論文にまとめられている。その主要部分(4章と5章)は既に国際論文雑誌に発表されている。第1章では序論として研究の背景と目的が記述されている。特に C_{60} の光吸収と光解離の分光学、エネルギー緩和の速度論と解離ダイナミクスについて、先行研究の知見と問題点を分かり易くまとめ、自身の研究の位置づけを明確にしている。第2章では実験結果の解析や議論に必要な原子分子の光吸収の基礎原理、光吸収断面積と振動子強度の関係が簡潔に解説されている。第3章では研究に使用した実験装置と測定手順が記されており、放射光分光器、飛行時間型質量分析計、実時間昇華量測定計、データ取得・解析システムの詳細が説明されている。

第4章では光子エネルギー $h\nu = 25 \text{ eV}$ から 120 eV における光吸収断面積曲線の測定と絶対値化、総和則に基づく振動子強度の妥当性の検証について詳しく記載されている。原子分子の光吸収断面積は振動子強度、静電分極率、屈折率等の光学的諸量に結びつく重要な概念である。試料を充満させた容器内に窓無し条件で光を通して吸光度を測定して光吸収断面積を求める方法が一般的であるが、 C_{60} の蒸気圧が未確定なので、 $h\nu \leq 30 \text{ eV}$ では研究者によって断面積値に5倍以上の開きがある。一方、 $h\nu > 30 \text{ eV}$ では、絶対断面積測定の試みすらなされていなかった。Kafle 氏は質量分析法によって1価から3価までの3種類の C_{60} イオンを観測し、 $25 \text{ eV} \leq h\nu \leq 119 \text{ eV}$ の範囲で、それぞれの部分生成断面積曲線を精密に測定した。その際に、所属研究室の過去のデータを比較・再検討することによって、 C_{60} イオンの正確な断面積を決定するには質量数と電荷の比に依存する検出感度の補正が不可欠であることを明らかにした。次に、3種類の C_{60} イオンの部分生成断面積の合計から吸収断面積曲線を求め、他の研究グループが報告した相対断面積曲線と比較した。さらに、Kamkeらの文献値と25eVで規格化し、蒸気圧の温度依存性を再検討するなどして、最終的に3 eV から119 eV の範囲で光吸収断面積曲線を得た。これに基づいて導出した振動子強度230.5は、総和則から期待される233.4とほぼ一致した(全価電子数は240)。

第5章では C_{60} イオンの光分解機構を解明する為に必要な運動量画像観測装置の設計指針および具体案が記述されている。現状の C_{60} イオンの光分解機構では、フラーレンのケージ構造を維持しながらの、逐次 C_2 放出反応機構が有力であるが、これを支持する直接的証拠はまだ得られていない。光分解機構を追究するためには、解離断片イオンの並進エネルギー分布の測定を行うことが急務である。Kafle 氏は、特定のイオン種を選択できるポテンシャルゲートと10meVの運動エネルギー差が分解できる撮像電極系を工夫し、従来型の画像観測装置にそれらの機能を組み込んだ新しいデザインを提言している。イオンの軌道解析によって、最適な電極配置や印加電圧を計算し、等方的な角度分布を仮定して C_{58}^+ の3次元散乱分布の2次元投影像を具体的に求めている。また、この装置を利用して測定する際に留意しなければならない諸問題として、イオン化領域の大きさや初期熱分布の影響について検討を行っている。

本論文の研究内容は、 C_{60} の基礎的な分光学的データを供給するだけでなく、フラーレンの光イオン化ダイナミクスと励起分子ダイナミクスを解明する為の新たな方法論の開発を目指したもので

ある。本論文の成果は、フラーレンを対象とする極端紫外分光研究の進歩に今後大きく貢献するものと判断された。よって Kafle 氏の提出論文は学位を与えるに相応しいと審査委員全員が結論した。