

氏 名 Md. Serajul Islam Prodhan

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1217 号

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 24 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 Construction of a Velocity Map Imaging Apparatus and  
its Application to a Study of Photoionization Processes  
of C<sub>60</sub>

論文審査委員 主 査 教授 岡本 裕巳  
准教授 見附 孝一郎  
准教授 菱川 明栄  
教授 大森 賢治  
准教授 高口 博志（広島大学）

## 論文内容の要旨

Two major topics of his thesis are (i) development of the velocity map imaging (VMI) spectrometer for investigation of the photoion images of fullerenes, and (ii) simulation studies of possible processes for  $C_{60}$  fragmentation. There are two plausible photofragmentation pathways of excited  $C_{60}$  cations, namely the stepwise  $C_2$ -loss and direct fission processes. Several groups have tried to distinguish these two processes by measuring the total average kinetic energy release (KER) in the decomposition of  $C_{60}^+$  into  $C_{56}^+$  and smaller fragments. Such efforts, however, have met with failure. The portion of the KER partitioned to the ionic fragments was found to be a few tens of millielectronvolts, and is comparable to or smaller than the average thermal energies of neutral  $C_{60}$  molecules in an effusive beam. The above two processes therefore give  $C_{56}^+$  and smaller fragments with similar average kinetic energies in the laboratory system. Obviously, we must measure a precise 3D velocity distribution, speed and angular distributions, to gain helpful clue to decide on which process is more dominant. For this purpose we have developed a VMI spectrometer that is very sensitive to thermal ions having small translational energies.

Our VMI spectrometer is based on a time-of-flight (TOF) technique for the fragment ions produced by irradiation of synchrotron radiation. Its basic performance has been experimentally tested by using five rare gases at photon energy  $h\nu = 35$  eV. The 3D velocity distributions were reconstructed by using the inverse Abel transformation (IAT) from the measured 2D images projected on a position-sensitive detector (PSD) to the cross-sectional images in the perpendicular plane of the spectrometer. Using the speed distributions extracted from these cross-sectional images, we have evaluated the temperatures by the least-squares fit of the data points to the Maxwell-Boltzmann distribution. The best fitted curves of the lighter three rare gases are in reasonable agreements with the Maxwell-Boltzmann distributions at the temperature  $T = 300$  K. The temperatures obtained by the fittings are 282, 272 and 295 K for He, Ne and Ar, respectively. Small deviations from the expected value of 300 K can be accounted for by systematic errors peculiar to the numerical image processing in the IAT. For Kr and Xe the agreement is much worse mainly due to smaller signal-to-background ratios. Furthermore, the best fitted curve of Xe appears to shift by 60 K in the direction of lower speed as compared to the expected distribution at 300 K. This shift can be explained as that the raw image of Xe includes not only  $Xe^+$  but also  $Xe^{2+}$  signal counts.

We have simulated the images of five rare gases at 300 K to compare with the experimentally obtained images. From the simulated projections on the PSD they have obtained the cross-sectional images and speed distributions. The temperature of He is evaluated to be 287 K from the least-squares fit of the data points of the simulated speed distribution to the Maxwell-Boltzmann distribution. Similar simulations were executed for Ne and Ar. All the temperatures were found to be in good agreement with those from the experimental images. Moreover, a close inspection of the simulated images revealed that the defocusing effect due to a definite ionization volume can be well reproduced by introducing two Gaussian functions as (a)  $2\sigma_x = 0.2$  and  $2\sigma_y = 2.8$  mm when oven with thickness monitor was not installed inside the experimental vacuum chamber, (b)  $2\sigma_x = 1.7$  and  $2\sigma_y = 3.2$  mm when oven with thickness monitor was installed. Here,  $\sigma_x$  and  $\sigma_y$  are corresponding to the standard deviations of two Gaussian functions which are called defocusing parameters.

A novel simulation method has been established for the image of the 3D velocity distributions of  $C_{56}^+$  produced by dissociative photoionization of  $C_{60}$ . We calculated the arrival positions of  $C_{56}^+$  ions, the spatial density functions, and the projections on the PSD. The 2D cross-sectional images were derived from the projected images of  $C_{56}^+$  ions produced through the stepwise  $C_2$ - and  $C_4$ -loss processes. At  $T = 0$  K a marked difference in the image pattern could be seen between the two processes but it is almost smeared out under bulk conditions of  $C_{60}$  at  $T = 273$  K owing to the convolution of the thermal velocity of nascent parent  $C_{60}^+$  ions. In contrast, a remarkable difference at  $T = 0$  K were found to remain even at  $T = 785$  K for the  $C_{56}^+$  formation in the  $C_{60}$  beam, because the transverse velocity of the beam is extremely low. The difference in the image pattern between the two processes permits us to provide conclusive evidence on which mechanism dominates photofragmentation of  $C_{60}$  in the extreme UV region. We therefore consider that the present VMI spectrometer will be available for future studies of the excited-state dynamics of fullerene ions. Experimentally the image of  $C_{56}^+$  might be contaminated by the background dark counts due to impurities such as water, air, and organic compounds. We have tried to remove the background counts from the measured 2D image by means of deconvolution using the low-pass and Wiener filters.

## 論文の審査結果の要旨

Md. Serajul Isram Prodhan 氏は、極端紫外軌道放射光と速度分布画像観測法 (VMI 法) を用いたフラーレンの光イオン化と生成イオンの解離過程の研究を主題とし、UVSOR 施設における VMI 装置の作製と組み込み、同装置の撮影条件の最適化と各種性能の評価、及び解離断片イオンの速度分布画像のシミュレーション計算などの課題に取り組んだ。

Prodhan 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。その主要部分の内、第 3 章全体と第 4 章の前半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。まず、VMI 法の原理と特徴が述べられ、続いてフラーレンの光イオン化に後続する他段階解離過程に関して、解離反応機構とダイナミクスの理解を目指した先行研究の事例と問題点をまとめて、自身の研究の位置づけを明確にしている。第 2 章は UVSOR 施設のビームライン 2B の放射光分光器や実験用真空槽の概要紹介と、低速イオンの観測に適合させた VMI 装置のデザイン・仕様及び操作手順の説明がなされている。第 3 章では、希ガスを試料として得られた速度分布画像データを示し、モンテカルロ計算から予測されるシミュレーション画像と比較することで、本 VMI 装置が期待通りに動作する事を検証している。具体的には、まず、速度分布画像の歪をもたらすイオン化領域の広がりやを定量的に評価するための解析法を考案し、速度分布画像の分解能の向上には、イオン化領域の光軸方向への広がりの影響を最小にする撮像条件を探索することが重要であることを示した。さらに、3次元速度の断層像から導かれる1次元速度分布をマックスウェル-ボルツマン分布でフィッティングする解析手順で、試料の並進温度を±5K以内の精度で見積もれると結論している。このことは、3種類の希ガスの結果からも支持されている。第4章では、フラーレンの光解離過程をVMI法で研究することの意義を、シミュレーション計算の結果に基づいて議論している。フラーレンの光解離では、フラーレンのケージ構造を維持しながらC<sub>2</sub>を段階的に放出する機構が有力とされているが、C<sub>4</sub>以上の中性種を一度に放出する反応機構も可能性がある。Prodhan氏は、この章でまず、いずれの経路が主要であるか、決定的証拠を得るには生成物の3次元速度分布を測定することが必要であると述べている。そしてC<sub>60</sub>からC<sub>56</sub><sup>+</sup>を生成する過程に注目し、1段階のC<sub>4</sub>解離と2段階C<sub>2</sub>解離のそれぞれの過程に対して、C<sub>56</sub><sup>+</sup>の速度分布画像をシミュレーションした。その結果、C<sub>60</sub>分子線の流れ方向の並進温度が785Kと高温であっても、二通りの解離過程が速度分布画像から明瞭に区別できることを明らかにした。その理由として、(a) 分子線を絞り孔で整形すれば、流れに垂直な方向の並進温度を約10Kに抑えられること、(b) 2種類の解離様式の運動学的相違点が速度分布画像に強く反映されること、の二点を挙げている。その他、第4章では、分子線の初期速度分布の寄与を取り除く為のデコンボリューションプログラムの開発についても述べられている。第5章には本学位論文の結論が簡潔にまとめられている。

以上の研究内容は、高温分子線から解離生成する低速イオンの速度分布画像観測という困難な課題の克服に向けて、新たな実験装置及び解析手法並びにシミュレーション計算法の総合的な開発を目指しており、それらの独創性と有効性が高く評価された。本論文の成果は今後のフラーレンの高励起分子ダイナミクスの研究に大きく貢献するものと判断された。よって、Prodhan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。