

サイズ選別銀クラスター負イオン 3–11 量体の光解離・脱離過程： 光子エネルギーに依存する励起状態寿命

(九大院理) ○河村駿・河野聖・山口雅人・荒川雅・堀尾琢哉・寺寄亨

Photodissociation and detachment processes of size-selected silver cluster anions, Ag_N^- ($N = 3-11$): Photon-energy dependent lifetime of excited states

(Department of Chemistry, Kyushu University) ○Shun Kawamura, Satoshi Kono, Masato Yamaguchi, Masashi Arakawa, Takuya Horio, Akira Terasaki

Typical values of electron detachment thresholds of metal cluster anions are a few electron volts. Consequently, the excess electrons are detached by visible (VIS) and ultraviolet (UV) light, which also induces electronic transitions into bound excited states. Such bound states embedded in the continuum have not been fully explored for metal cluster anions. Here, we present photodestruction action spectra of Ag_N^- ($N = 3-19$) using a temperature-controlled ion trap to reveal their bound excited states in the energy range of 2–5 eV.

Keywords : silver cluster; electron detachment; photodissociation; lifetime broadening; hot band

金属クラスター負イオン M_N^- の電子脱離エネルギーの閾値は、一般的に数 eV であるため、可視・紫外光により余剰電子の脱離 (連続状態 $\text{M}_N + e^-$ への遷移) が起こる。一方、同波長域の光は、 M_N^- の束縛励起状態 M_N^{*-} への遷移も誘起するため、閾値以上のエネルギーでは 2 つの状態への遷移が競合する。このような連続状態に“埋もれた”束縛状態の探究は極めて限定的であった[1]。本研究では、温度制御可能なイオントラップを用い、約 0.015 eV の測定間隔で、 Ag_N^- ($N = 3-19$) の光解離・脱離の作用スペクトル (光吸収スペクトル) を測定し、束縛励起状態の全容解明を目指した。

例として、10 量体の作用スペクトルを図 1 に示す。図中の破線は垂直電子脱離エネルギー (VDE) の実測値 (2.13 eV [2]) であり、その高エネルギー側に明確な構造が現れている。300 K での測定 (●) では、2.8 eV に鋭いピーク (i)、3.6 eV に幅広な吸収帯 (ii) が現れた。このピークの分裂は幾何構造が扁長型であることに起因する。さらに、100 K で再測定したところ (青線)、ピーク (i) のみが先鋭化した。これは、(i) のピーク幅がホットバンドの影響を強く受けているのに対し、(ii) のバンド幅は主に寿命幅に起因することを示唆している。さらに、ピーク (i) では光吸収後に電子脱離と解離が競合することも実験的に確認できた。解離は内部転換、分子内振動エネルギー再分配 (IVR) の後に発生するため、一般的に脱離よりも長寿命である。以上より、VDE の近傍では励起状態寿命が長く、逆に高エネルギー側では短寿命であることが示唆された。講演では他のサイズの結果についても議論する。

[1] J. Tiggesbäumker et al., *Chem. Phys. Lett.* **260**, 428 (1996). [2] G. Ganteför et al., *J. Chem. Phys.* **102**, 6406 (1995).

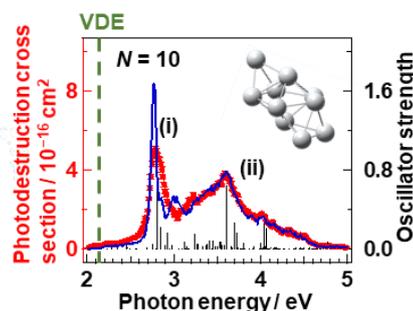


Figure 1. Action spectrum of Ag_{10}^- . ●: experiment at 300 K, blue line: experiment at 100 K, bar: VEEs obtained by TDDFT, green dashed line: VDE obtained by experiment [2], inset: geometric structure.