

波束法による F C 因子計算プログラムの作成

大谷研究室 9714016 稲田 知義

1, はじめに

我々の研究グループでは二価分子移行イオン分光法を用いて二価分子イオンについて分光研究を行っている。これまで得られた第二イオン化エネルギースペクトルは、中性分子状態と二過分子イオン状態間遷移において Franck-Condon(FC)原理に従う傾向が見られた。この傾向を定量的に調べるために波束法による F C 因子計算プログラムを作成した。

2, F C 原理について

中性状態から二価分子イオン状態への遷移が核間距離が変わらずに垂直的に起こるというのが Franck-Condon 原理であり、F C 原理を定量的に表したのとして F C 因子がある。F C 因子は次の式で定義される。

$$f_{0v'} = \left| \int_0^\infty \psi_{v'}(R) \psi_0(R) dr \right|^2$$

この式をみてわかるように F C 因子とは ψ_0 で表される中性状態の基底状態の振動波動関数と $\psi_{v'}$ で表される二価分子イオン状態の振動波動関数との重なり合いの強度を表している。つまりは振動波動関数の遷移確率を表しているので、中性状態と二価分子イオン状態における平衡核間距離の差が大きいとより高い振動準位への遷移がみられるが、平衡核間距離の差が小さいと低い振動準位への遷移が見られる。この F C 因子は二価分子イオンの分子構造を知る手がかりとなる。

3, F C 因子の計算方法について

F C 因子の計算方法としては、まず先に挙げた F C 因子の定義式に従って直接積分計算する直接法があるが、この計算方法には

1. 固有値固有関数を求める必要がある。
2. 束縛状態、解離状態など状態によって規格化条件が異なる。
3. 各状態を分けて計算しなければいけない。

といった欠点があるために、ここではこの直接法を採用せず、波束法という方法によって F C 因子を計算することにした。

4, 波束法による F C 因子計算について

波束法では定義式をそのまま積分計算せずに、二価分子イオン状態のポテンシャル曲線状での波束の時間発展を高速フーリエ変換で解いて調べた。時間発展する波束の運動から自

自己相関関数を求め、フーリエ変換する事によりFC因子を求める方法である。この方法の特徴としては、

1. 固有値、固有関数を求めずにFC因子を計算することが出来る。
 2. 束縛状態と解離状態をまとめて計算できる。
- などの利点がある。

5, 波束法による計算手順

時間に依存したシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial x^2} | (x,t) \rangle + V(x) | (x,t) \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | (x,t) \rangle$$

と表されるので、この時間に依存した解は時刻 t の時に

$$| (x,t) \rangle = \sum_j c_j e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} | \phi_j(x) \rangle$$

と展開できる。これより

$$AC(t) = \langle (x,0) | (x,t) \rangle$$

で定義される自己相関関数を求める。従って、

$$AC(t) = \langle (x,0) | (x,t) \rangle = \sum_j e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} |c_j|^2$$

となる。さらに自己相関関数はフーリエ変換を用いて以下のように表せる。

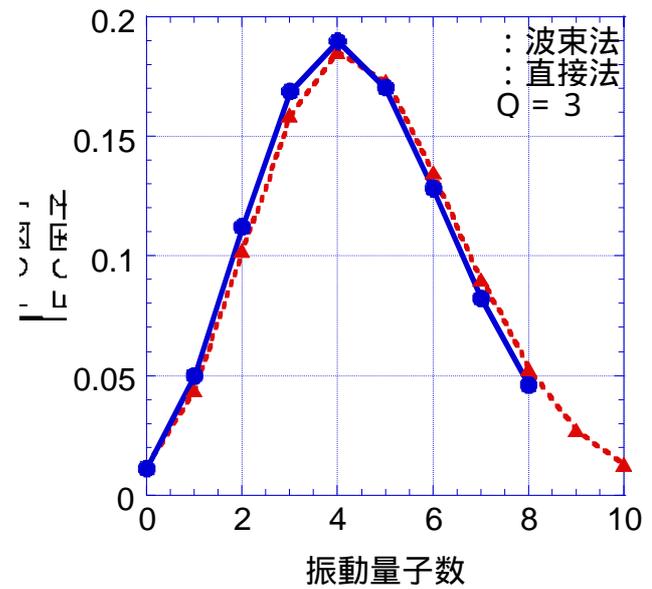
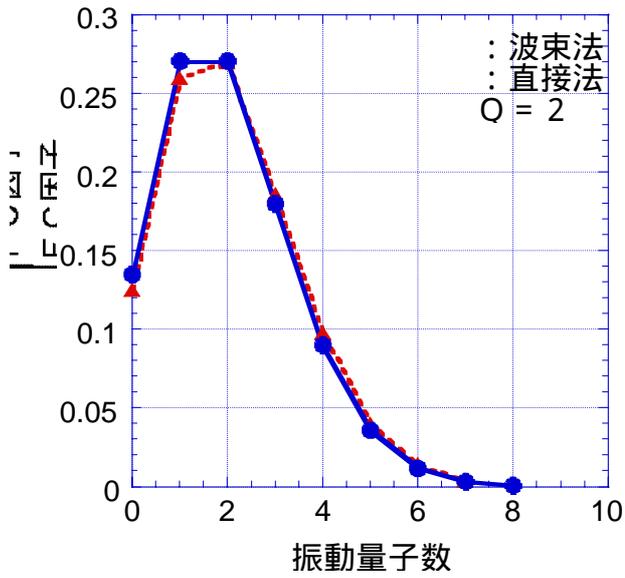
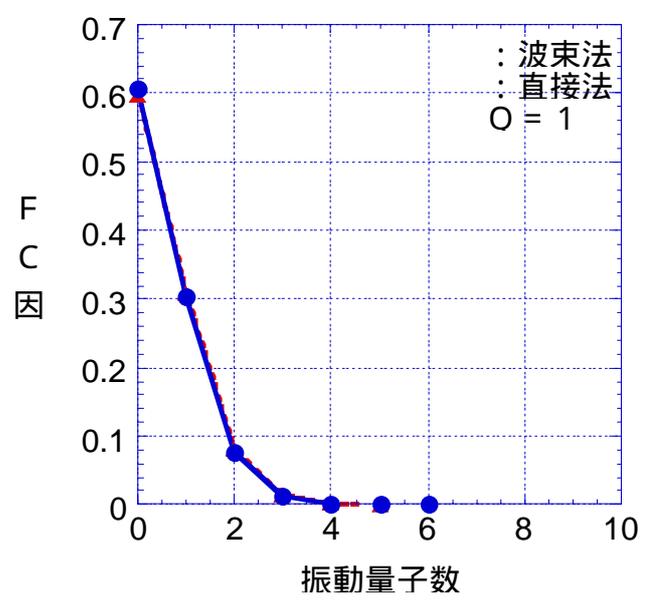
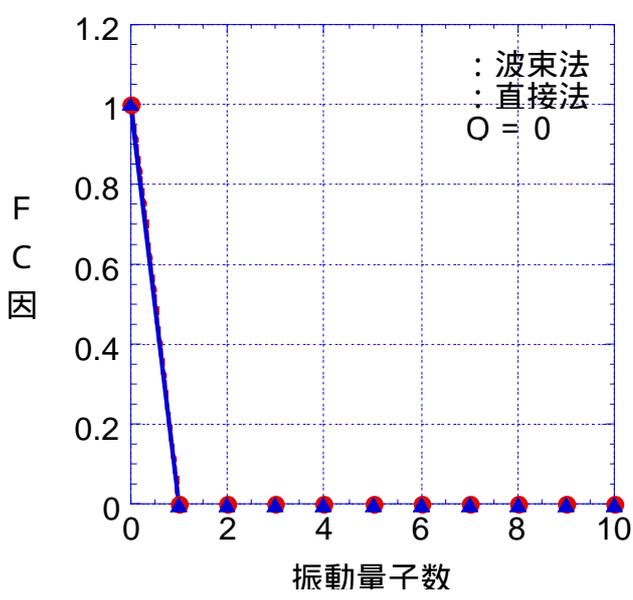
$$FT(E) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T e^{\frac{i}{\hbar} Et} \langle (x,0) | (x,t) \rangle dt = \sum_j \delta_{E_j E} |c_j|^2$$

このようにFC因子が求められる。

6, 計算結果の比較

波束法プログラムの動作確認のために、調和振動子型ポテンシャルについて直接法と波束法によるFC因子をそれぞれ計算したものを比較してみた。

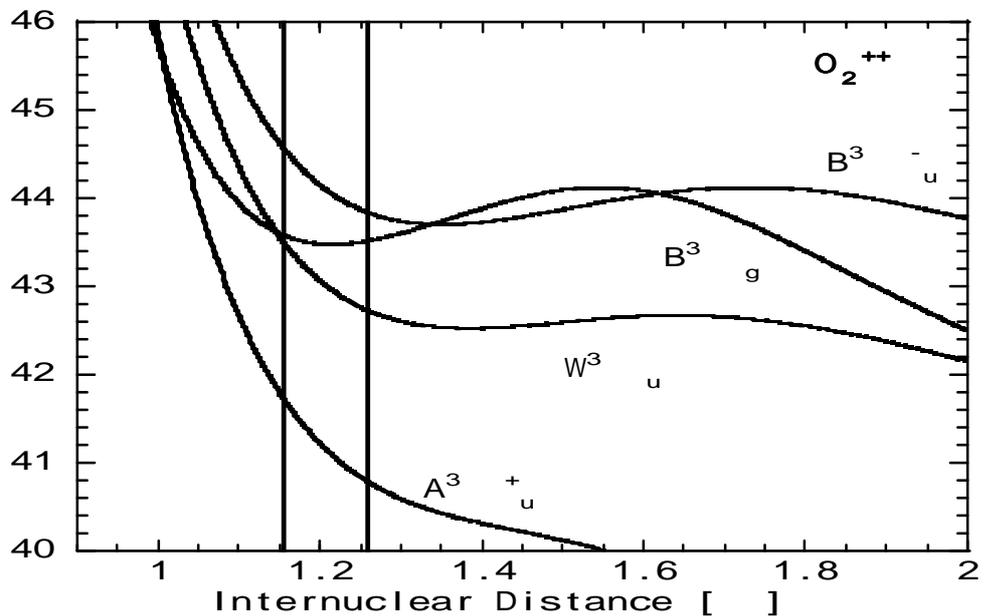
平均核間距離の差を Q とすると



この結果から波束法プログラムによる計算と直接法による計算結果がほぼ等しいということが言え、波束法プログラムが正しいということが言える

7, O_2^{++} への適用

O_2^{++} 三重項状態のポテンシャルカーブに波束法プログラムを適用した。



実験スペクトルと計算F C因子の比較

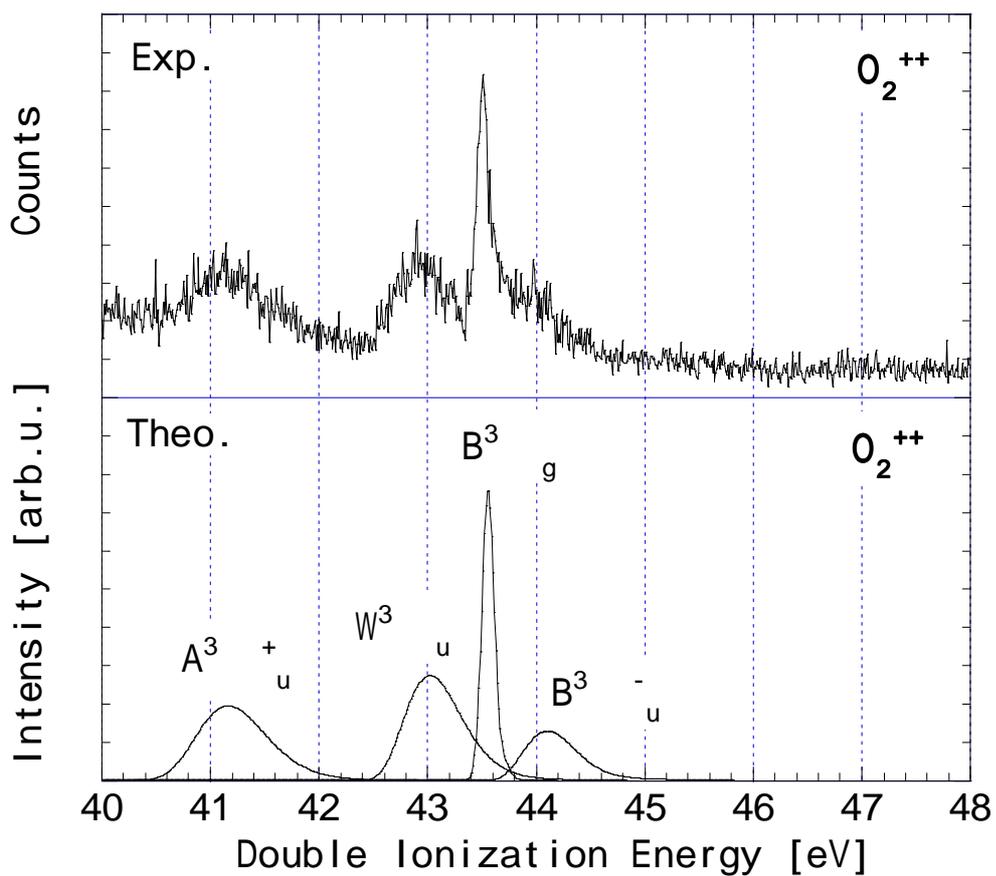


図. 実験スペクトルと計算F C因子の比較

8 , まとめ

波束法プログラムを作成し、プログラムを O_2^{++} へ適用した結果、実験スペクトルとほぼ等しい結果が得られた。今後の発展としてこのプログラムを二次元に拡張して多原子分子への適用を測っていきたい。