

# 分子における電子緩和の一般論

金沢大学理学部化学教室 西川 清  
青野 茂行

(3月10日受理)

分子における準安定な電子状態が電磁場との相互作用, 及び振動-電子相互作用の如き他の相互作用との結果, 他の状態へ遷移する確率, 或いははじめの状態の Decay Rate を論ずる。摂動論から予想される困難をさけるために Green 関数法が使用される。その運動方程式の連鎖を Decouple する段階を次々に先へのばすことにより, それに応じた高次の過程が得られるが, ここでは2光子過程まで論ずる。

## I 緒 論

分子の励起状態の種々な過程は興味ある問題である。その光の吸収または放出を伴う他の状態への遷移は摂動論により Heitler によって詳しく論じられている。<sup>1)</sup> 電子状態の緩和と称せられる現象はむしろ他の相互作用によるものが多い。Predissociation は2つの電子状態のポテンシャル曲線が交叉するところで, 振動-電子相互作用により一つから他への遷移である。分子内の Radiationless Transition とよばれる過程は, ある励起状態 — 正確には電子-振動準位 — がそれと殆ど縮退する他の電子-振動状態の manifold への電子-振動相互作用による遷移である。この場合電子状態についてだけいえば, 後者のそれは前者のものよりも低い。化学反応の Rate を論ずる Eyring の理論は, 原系と平衡にある活性錯合体と称せられる準安定系が一つ以上の自由度に沿っての生成系への Decay である。その自由度はしばしば振動の規準座標であり, 当然のことながらその固有振動の値は虚数となる。Auto-ionization は化学反応の特別の場合といえよう。

これらの過程は, はじめに述べた純粋な輻射過程以外は摂動論的取扱いが困難である。なぜならば, 殆ど縮退した準位間の遷移であって, 準位の間隔にくらべて相互作用の方がむしろ大きいからである。従って最近多体問題の手法が

試みられるようになり，例えば Goldberger と Watson<sup>2)</sup> に定式化された Green 関数の理論が Mower<sup>3)</sup> によって多電子系に応用されたが如きである。我々が以下に展開する理論は Mower 理論の alternative であるが，再度量子化された Hamiltonian で系を具体的に指定し，問題とすべき過程に対する Green 関数を運動方程式の方法により求め，その際 decoupling の段階を逐次あげることによって，次々に高次の過程を扱うことのできることを示す。

以下，§ 2 では一般論を，§ 3 では具体例として，1 光子過程，2 光子過程，或はそれらと他の過程の共存する系を扱う。§ 4 は，Discussion，最後に Appendix として Mower 理論を具体的に述べ，我々の理論と比較のために供した。

## II 一般論

### II-1, Model Hamiltonian と Green 関数

電子 Hamiltonian の固有状態で張る空間を考えて，そこで数表示により任意の定常状態を

$$|n_0, n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (1)$$

のようにあらわす。ここで添字の 0, 1, 2, …… は電子エネルギーの低い順につけた状態の番号であり， $n_i$  は  $i$  番目の状態に系があるときは 1，そうでないときは零である。詳しくかけば：

$$\begin{aligned} |0\rangle &= |0, 0, 0, \dots\rangle && \text{真 空} \\ |\Phi_0\rangle &= |1, 0, 0, \dots\rangle && \text{基底状態} \\ |\Phi_1\rangle &= |0, 1, 0, \dots\rangle && \text{第一励起状態} \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

すなわち (1) において

$$\sum_i n_i = 1, \quad n_i = 0 \text{ または } 1 \quad (2)$$

である。

次に各状態を生成または消滅させる演算子をそれぞれ次の如く定義する。

$$\begin{aligned} A_i^+ | \dots, n_i, \dots \rangle &= (-1)^{\sum n_k} (1 - n_i) | \dots, (n_i + 1), \dots \rangle, \\ A_i | \dots, n_i, \dots \rangle &= (-1)^{\sum n_k} n_i | \dots, (n_i - 1), \dots \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

そのとき上の演算子は反交換関係

$$\{A_i^+, A_j\} = \delta_{ij} \quad (4)$$

をみたし、同時に

$$A_i^2 = A_i^{+2} = A_i A_j = A_i^+ A_j^+ = 0 \quad (5)$$

も自明である。

これらの演算子をつかい、電磁場またはその他の場と相互作用をしている電子の Hamiltonian を次のようにかく。

$$\begin{aligned} H = \sum_i E_i A_i^+ A_i + \sum_k \omega_k a_k^+ a_k + \sum_{ij} H_{ij}^V A_i^+ A_j \\ + \sum_{ijk} H_{ij,k}^{int} A_i^+ A_j (a_k^+ + a_k), \end{aligned} \quad (6)$$

ここで第1項は電子エネルギー、第2項は波動ベクトル  $\mathbf{k}$ 、偏り  $\lambda$  をもつ光子系のエネルギー、 $a_k^+$ 、 $a_k$  はそれぞれいまのべた光子の生成・消滅の演算子、従って最後の項は電子-光子の相互作用をあらわし、双極子近似： $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \simeq 1$  をつかうと

$$H_k^{int} = - \sqrt{\frac{2\pi\hbar e^2}{Vm^2 \omega_k^2}} \sum_{\mu} \mathbf{p}_{\mu} \cdot \mathbf{e}_k^{\lambda} \quad (7)$$

である。 $\mathbf{p}_{\mu}$  は電子  $\mu$  の運動量、 $\mathbf{e}_k^{\lambda}$  は光子の偏りのベクトルである。第3項は何か他の相互作用を一般的にあらわし、電子部分についてだけ演算子性を強調しておいた。具体的には振動-電子相互作用などを考えればよい。

(6) の Hamiltonian をつかうとき、(3) から明らかなように、はじめの空間が  $(-1)^{\sum n_k}$  で交換されていることに注意する。しかし、この絶対値1の位相因子は(2)の性質を考慮すると、たとえ無視しても我々の以下の計算

には困難をもちこまない。

さしあたって我々の計算に必要な 2 時間 Green 関数を次のように定義する。

$$G_{ij}(t) \equiv \ll A_i(t); A_j^+ \gg$$

$$= -i\theta(t) \langle 0 | \{A_i(t), A_j^+\} | 0 \rangle, \quad (8)$$

$$G_{ij}^k(t) \equiv \ll a_k(t) A_i(t); A_j^+ \gg,$$

$$G_{ij}^{k+}(t) \equiv \ll a_k^+(t) A_i(t); A_j^+ \gg,$$

ここで

$$A_i(t) = e^{iHt} A_i e^{-iHt}$$

であり、真空  $|0\rangle$  は光子の組  $\{n_k\}$  を考慮して新たに

$$|0\rangle = |0; \{n_k\}\rangle$$

と定義する。

## II-2 Green 関数と相関関数及び遷移振巾との関係

Green 関数  $G_{ij}(t)$  は (8) の定義から 2 つの相関関数であらわされる。

$$G_{ij}(t) = -i\theta(t) \{ \langle 0 | A_i(t) A_j^+ | 0 \rangle + \langle 0 | A_j^+ A_i(t) | 0 \rangle \}$$

ところで

$$\langle 0 | A_i(t) A_j^+ | 0 \rangle = \langle 0; \{n_k\} | e^{iHt} A_i e^{-iHt} A_j^+ | 0; \{n_k\} \rangle$$

$$= e^{i\omega_k \{n_k\} t} \langle \Phi_i; \{n_k\} | e^{-iHt} | \Phi_j; \{n_k\} \rangle, \quad (9)$$

$$\langle 0 | A_j^+ A_i(t) | 0 \rangle = 0.$$

また

$$I_{ii}(t) = \langle \Phi_i; \{n_k\} | e^{-iHt} | \Phi_i; \{n_k\} \rangle \quad (10)$$

は  $|\Phi_i\rangle$  が時間  $t$  後に依然として  $|\Phi_i\rangle$  にある確率振巾だから

$$\begin{aligned}
 G_{ii}(t) &= -i\theta(t) e^{i\omega_k\{n_k\}t} I_{ii}(t), \\
 \langle 0|A_i(t) A_i^\dagger|0\rangle &= e^{i\omega_k\{n_k\}t} I_{ii}(t)
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

同様にして

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^k(t) &= -i\theta(t) \langle 0|a_k(t) A_i(t) A_j^\dagger|0\rangle \\
 &= -i\theta(t) e^{i\omega_k\{n_k\}t} \sqrt{n_k+1} I_{ij}^k(t), \\
 G_{ij}^{k+}(t) &= -i\theta(t) e^{i\omega_k\{n_k\}t} \sqrt{n_k} I_{ij}^{k+}(t)
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

ここで

$$\begin{aligned}
 I_{ij}^k(t) &= \langle \Phi_i; n_k+1\{n_k'\} | e^{-iHt} | \Phi_j; n_k\{n_k'\} \rangle, \\
 I_{ij}^{k+}(t) &= \langle \Phi_i; n_k-1\{n_k'\} | e^{-iHt} | \Phi_j; n_k\{n_k'\} \rangle.
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

上式において  $\{n_k'\}$  は放出, 吸収にあづかる光子以外の光子の組をあらわす。

$G(E)$  を  $G(t)$  の Fourier transform とする。すなわち

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(E) e^{-iEt} dE,
 \tag{14}$$

そのとき相関関数  $\langle 0|A_i(t) A_j^\dagger|0\rangle$ ,  $t > 0$  は  $G(E)$  の retarded part であらわすことができる,

$$\langle 0|A_i(t) A_j^\dagger|0\rangle = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}(E^+) e^{-iEt} dE
 \tag{15}$$

ここで

$$E^+ = E + i\epsilon, \quad (\epsilon \rightarrow +0, E \text{ は実})$$

### II-3 Green 関数の運動方程式, 1 光子過程

Zubarev<sup>4)</sup> に従って Green 関数の運動方程式の Fourier Transform (E-表示) をかけば

$$E \ll A_i; A_j^+ \gg = \langle 0 | \{A_i, A_j^+\} | 0 \rangle + \ll [A_i, H]; A_j^+ \gg \quad (16)$$

となる。[...] は交換子をあらわす，Hamiltonian に (6) を用い，(4) および (5) の性質をつかえば

$$EG_{ij} = \delta_{ij} + E_i G_{ij} + \sum_n H_{in}^V G_{nj} + \sum_{nk} H_{in,k}^{int} (G_{nj}^k + G_{nj}^{k+}) \quad (17)$$

上にあらわれた混合型 Green 関数  $G_{nj}^k$ ， $G_{nj}^{k+}$  に再び (16) を適用すると

$$EG_{nj}^k = (E_n + \omega_k) G_{nj}^k + \sum_l H_{nl}^V G_{lj}^k + \sum_{lk'} H_{nl,k'}^{int} \ll a_k (a_{k'}^+ + a_{k'}) A_l; A_j^+ \gg + \sum_{il} H_{il,k}^{int} \ll A_i^+ A_l A_n; A_j^+ \gg, \quad (18)$$

$$EG_{nj}^{k+} = (E_n - \omega_k) G_{nj}^{k+} + \sum_l H_{nl}^V G_{lj}^{k+} + \sum_{lk'} H_{nl,k'}^{int} \ll a_k^+ (a_{k'}^+ + a_{k'}) A_l; A_j^+ \gg - \sum_{il} H_{il,k}^{int} \ll A_i^+ A_l A_n; A_j^+ \gg.$$

上の2つの式の最後の項は (5) によって消える。右辺にあらわれた高次の Green 関数  $\ll a_k (a_{k'}^+ + a_{k'}) A_l; A_j^+ \gg$  等に対して，また運動方程式を適用すると更に高次の Green 関数があらわれる。この連鎖をたち切るために適当な段階において高次の Green 関数に妥当と思われる近似をする。我々は (18) において光子の部分の期待値でおきかえ，

$$\ll a_k (a_{k'}^+ + a_{k'}) A_l; A_j^+ \gg \approx \delta_{kk'} (1 + n_k) \ll A_l; A_j^+ \gg, \quad (19)$$

$$\ll a_k^+ (a_{k'}^+ + a_{k'}) A_l; A_j^+ \gg \approx \delta_{kk'} n_k \ll A_l; A_j^+ \gg,$$

と近似する。

その結果運動方程式の連鎖は (18) の段階でとじて，行列の形で書き換えれば

$$EG = 1 + EG + H^V G + \sum_k H^k (G^k + G^{k+}),$$

$$EG^k = (E + H^V + \omega_k) G^k + (1 + n_k) H_k^{int} G, \quad (20)$$

$$\mathbf{E}\mathbf{G}^{k+} = (\mathbf{E} + \mathbf{H}^V - \omega_k)\mathbf{G}^{k+} + n_k \mathbf{H}_k^{\text{int}} \mathbf{G}$$

となる。ここで

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & E_2 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & E_3 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}^V = (H_{ij}^V), \quad \mathbf{H}_k^{\text{int}} = (H_{ij,k}^{\text{int}}). \quad (21)$$

かくして(20)は解くことができ

$$\begin{aligned} \mathbf{G}(\mathbf{E}) &= [\mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{H}^V - \mathbf{M}(\mathbf{E})]^{-1}, \\ \mathbf{G}^k(\mathbf{E}) &= (1+n_k)(\mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{H}^V - \omega_k)^{-1} \mathbf{H}_k^{\text{int}} \mathbf{G}, \\ \mathbf{G}^{k+}(\mathbf{E}) &= n_k(\mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{H}^V + \omega_k)^{-1} \mathbf{H}_k^{\text{int}} \mathbf{G}, \end{aligned} \quad (22)$$

ここで

$$\mathbf{M}(\mathbf{E}) = \sum_k \mathbf{H}_k^{\text{int}} \left\{ \frac{1+n_k}{\mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{H}^V - \omega_k} + \frac{n_k}{\mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{H}^V + \omega_k} \right\} \mathbf{H}_k^{\text{int}} \quad (23)$$

$\mathbf{M}(\mathbf{E})$  は self-energy part とよばれ, Mower<sup>3)</sup> の取扱いにおける level-shift operator と対応する。

### Ⅲ 具体例

はじめに、最も簡単な例として、2つの準位間の1光子吸収または放出による遷移を取扱う ( $\mathbf{H}^V = 0$ )。次に  $\mathbf{H}^V$  を考慮し、Predissociation, Radiationless transition 等を念頭において、3つの準位からなる系を取扱う、それと Mower の結果<sup>3)</sup> を較べてみる。

#### Ⅲ-1 2つの準位からなる系の1光子過程

$\mathbf{H}^V$  は考えないことにして、必要な行列は

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}^{\text{int}} = \begin{pmatrix} 0 & H_{12} \\ H_{21} & 0 \end{pmatrix} \quad (24)$$

で与えられているとする。G(E) と M(E) は (22) と (23) から

$$G(E) = \begin{pmatrix} \frac{1}{E-E_1-M_{11}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{E-E_2-M_{22}} \end{pmatrix}, \quad (25)$$

$$M(E) = \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \left( \frac{1+n_{\mathbf{k}}}{E-E_2-\omega_{\mathbf{k}}} + \frac{n_{\mathbf{k}}}{E-E_2+\omega_{\mathbf{k}}} \right) H_{12} H_{21} & 0 \\ 0 & \left( \frac{1+n_{\mathbf{k}}}{E-E_1-\omega_{\mathbf{k}}} + \frac{n_{\mathbf{k}}}{E-E_1+\omega_{\mathbf{k}}} \right) H_{21} H_{12} \end{pmatrix} \quad (26)$$

かくして (15) から

$$\begin{aligned} \langle A_1(t) A_1^+ \rangle &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} G_{11}(E^+) e^{-iEt} dE \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iEt}}{E-E_1-M_{11}(E)+ir_{11}(E)} dE \\ &= e^{-i(E_1-M_{11}(E_1))t} e^{-r_{11}(E_1)t} \end{aligned} \quad (27)$$

上の積分を行なうときに、我々は次のことを仮定した；M(E) は小さな量であり、しかも E のなめらかな関数である。従って Green 関数の極は  $E^+ = E + i\epsilon$  に対して

$$E \simeq E_1 + M_{11}(E_1) - ir_{11}(E_1)$$

で与えられる。なぜなら

$$M_{11}(E^+) = M_{11}(E) - ir_{11}(E) \quad (29)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\mathbf{k}} P \left\{ \frac{1+n_{\mathbf{k}}}{E-E_2-\omega_{\mathbf{k}}} + \frac{n_{\mathbf{k}}}{E-E_2+\omega_{\mathbf{k}}} \right\} H_{12} H_{21} \\ &\quad - i\pi \sum_{\mathbf{k}} \left\{ (1+n_{\mathbf{k}}) \delta(E-E_2-\omega_{\mathbf{k}}) + n_{\mathbf{k}} \delta(E-E_2+\omega_{\mathbf{k}}) \right\} H_{12} H_{21} \end{aligned} \quad (29')$$



次に (11) をつかえば電子状態  $|\Phi_i\rangle$  が  $t$  時間後には依然として  $|\Phi_i\rangle$  にとどまる確率振幅, ならびに確率は, それぞれ

$$I_{11}(t) = e^{-r_{11}(E_1)t} e^{-i(E_1 + M_{11}(E_1) + \omega_k \{n_k\})t}, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} P_{11}(t) &= |I_{11}(t)|^2 \\ &= e^{-2r_{11}(E_1)t} \end{aligned} \quad (31)$$

一方  $|\Phi_1\rangle$  から  $|\Phi_2\rangle$  への遷移確率を摂動論で求めれば

$$\begin{aligned} w_{21} &= 2\pi \sum_k |H_{21}|^2 \{ (1+n_k) \delta(E_1 - E_2 - \omega_k) + n_k \delta(E_1 - E_2 + \omega_k) \} \\ &= 2r_{11}(E_1). \end{aligned} \quad (32)$$

最後の等号は (29) と (29') の虚数部分をくらべて得られた。  $|\Phi_1\rangle$  の Decay rate は  $|\Phi_1\rangle \rightarrow |\Phi_2\rangle$  の遷移確率であるという当然の結果が見られる。

つづいて我々は 1 個の光子を吸収する確率を  $G^{k+}$  をつかって計算する。まづ Green 関数は,

$$G^{k+}(E) = \begin{pmatrix} 0 & \frac{n_k H_{12}}{(E - E_1 + \omega_k)(E - E_2 - M_{22})} \\ \frac{n_k H_{21}}{(E - E_2 + \omega_k)(E - E_1 - M_{11})} & 0 \end{pmatrix} \quad (33)$$

相関関数は

$$\begin{aligned} \langle a_k^+(t) A_2(t) A_1^+(t) \rangle &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iEt} G_{21}^{k+}(E^+) dE \\ &= \frac{in_k}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_{21} e^{-iEt}}{(E - E_2 + \omega_k + i\epsilon)(E - E_1 - M_{11}(E) + i r_{11}(E))} dE \\ &= \frac{n_k H_{21} e^{-i(E_2 - \omega_k)t}}{E_2 - \omega_k - E_1 - M_{11} + i r_{11}} \left\{ 1 - e^{-i(E_1 + M_{11} - E_2 + \omega_k)t} e^{-r_{11}t} \right\} \end{aligned} \quad (34)$$

この積分は積分の径路を複素面の下半分で閉じ、そこにある2つの極を考えて得られた。なお  $M_{11}$  及び  $M_{22}$  は小さいとして近似的なエネルギー保存則、 $E_1 \simeq E_2 - \omega_k$  をつけた。

遷移の振巾と確率は、それぞれ

$$\begin{aligned}
 I_{21}^{k+}(t) &= \langle \Phi_2; n_k - 1 \{n_{k'}\} | e^{-iHt} | \Phi_1; n_k \{n_{k'}\} \rangle \\
 &= \frac{\sqrt{n_k} H_{21} e^{-i(E_2 - \omega_k + \omega_k \{n_{k'}\})t}}{E_2 - \omega_k - E_1 - M_{11} + ir_{11}} \\
 &\quad \times \{1 - e^{-i(E_1 + M_{11} - E_2 + \omega_k)t} e^{-r_{11}t}\}, \quad (35)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_{21k}(t) &= |I_{21}^{k+}(t)|^2 \\
 &= \frac{n_k |H_{21}|^2}{(E_2 - \omega_k - E_1 - M_{11})^2 + r_{11}^2} \{1 + e^{-2r_{11}t} \\
 &\quad - e^{-i(E_1 + M_{11} - E_2 + \omega_k)t} e^{-r_{11}t} e^{i(E_1 + M_{11} - E_2 + \omega_k)t} e^{-r_{11}t}\}. \quad (36)
 \end{aligned}$$

遷移の全確率を求めるためには吸出される光子のすべての波数にわたって和をとり、

$$\begin{aligned}
 P_{21}(t) &= \sum_{k'} P_{21k'}(t) \\
 &= \frac{1}{r_{11}} \frac{V\pi}{(2\pi)^3 c^3} \int d\Omega \omega_k^2 n_k |H_{21}|^2 (1 - e^{-2r_{11}t}) \\
 &= 1 - e^{-2r_{11}t} \quad (37)
 \end{aligned}$$

この式を導くために、まづ和を積分で代え、(36) から生ずる2つの極、 $\omega_{k'} = E_2 - E_1 - M_{11} \pm ir_{11}$  に対してはそれぞれ積分の径路を複素面の上半分、下半分で閉じた。第二の等号のあとの  $\omega_k$  は近似的なエネルギー保存則、 $\omega_k \simeq E_2 - E_1$  をみたすものであり、また最後の等号を導くために、吸収過程に対しては

$$\begin{aligned}
 r_{11}(E_1) &= \pi \sum_{\mathbf{k}'} |H_{21}|^2 n_{\mathbf{k}'} \delta(E_1 - E_2 + \omega_{\mathbf{k}'}) \\
 &= \frac{V\pi}{(2\pi)^3 c^3} \int d\Omega \omega_{\mathbf{k}}^2 n_{\mathbf{k}} |H_{21}|^2 \quad (38)
 \end{aligned}$$

が成立つことをつかった。

最後に確率の保存

$$P_{11}(t) + P_{12}(t) = 1 \quad (39)$$

が成立っていることに注意する。

### III-2 3つの準位からなる系

緒論で述べた Predissociation や Radiationless transition への応用を念頭において図1のような3つの準位からなる系を考える。縮退する  $|\Phi_1\rangle$  と  $|\Phi_2\rangle$  は  $H^V$  で強く相互作用し、両者は  $H^{int}$  で  $|\Phi_3\rangle$  と関連し光子の吸収、放出を行う。

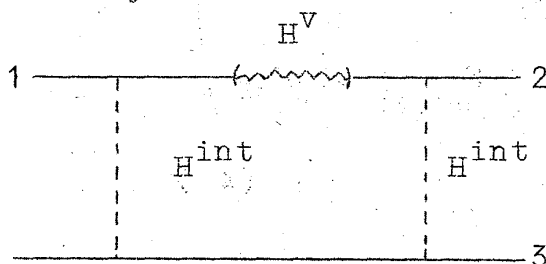


図1 3つの準位とその間の相互作用

摂動の Hamiltonian を行列で与えれば

$$H^V = \begin{pmatrix} 0 & H_{12}^V & 0 \\ H_{21}^V & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad H^{int} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & H_{13} \\ 0 & 0 & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & 0 \end{pmatrix} \quad (40)$$

これらをつかって (22) と (23) から

$$G_e^0(E) = (E - E - H^V - \omega_k)^{-1}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{E - E_2 - \omega_k}{(E - E_1 - \omega_k)(E - E_2 - \omega_k) - H_{12}^V H_{21}^V} & \frac{H_{12}^V}{(E - E_1 - \omega_k)(E - E_2 - \omega_k) - H_{12}^V H_{21}^V} & 0 \\ \frac{H_{21}^V}{(E - E_1 - \omega_k)(E - E_2 - \omega_k) - H_{12}^V H_{21}^V} & \frac{E - E_1 - \omega_k}{(E - E_1 - \omega_k)(E - E_2 - \omega_k) - H_{12}^V H_{21}^V} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{E - E_3 - \omega_k} \end{pmatrix} \quad (41)$$

$$M(E) = \sum_k \{ H_k^{int} G_e^0 H_k^{int} (1 + n_k) + H_k^{int} G_a^0 H_k^{int} n_k \}$$

$$\equiv (\text{emission part}) + (\text{absorption part})$$

$$= \sum_k (1 + n_k) \begin{pmatrix} H_{13} G_{33}^0 H_{31} & H_{13} G_{33}^0 H_{32} & 0 \\ H_{23} G_{33}^0 H_{31} & H_{23} G_{33}^0 H_{32} & 0 \\ 0 & 0 & \sum_{i,j=1,2} H_{31} G_{cj}^0 H_{j3} \end{pmatrix} + (\text{absorption part}), \quad (42)$$

ここで  $G_e^0$ ,  $G_a^0$  の下の添字は放出, 吸収をそれぞれあらわす。さらに

$$G(E) = (E - E - H^V - M(E))^{-1}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{E - E_2 - M_{22}}{(E - E_1 - M_{11})(E - E_2 - M_{22}) - |H_{12}^V + M_{12}|^2} & \frac{H_{12}^V + M_{12}}{(E - E_1 - M_{11})(E - E_2 - M_{22}) - |H_{12}^V + M_{12}|^2} & 0 \\ \frac{H_{21}^V + M_{21}}{(E - E_1 - M_{11})(E - E_2 - M_{22}) - |H_{12}^V + M_{12}|^2} & \frac{E - E_1 - M_{11}}{(E - E_1 - M_{11})(E - E_2 - M_{22}) - |H_{12}^V + M_{12}|^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{E - E_3 - M_{33}} \end{pmatrix}, \quad (43)$$

光子の放出に対応する混合型 Green 関数は

$$G^k(E) = (1+n_k) G_e^0 H_k^{int} G$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & (G_{11}^0 H_{13} + G_{12}^0 H_{23}) G_{33} \\ 0 & 0 & (G_{21}^0 H_{13} + G_{22}^0 H_{23}) G_{33} \\ G_{33}^0 (H_{31} G_{11} + H_{32} G_{21}) & G_{33}^0 (H_{31} G_{12} + H_{32} G_{22}) & 0 \end{pmatrix} \quad (44)$$

これらの結果を附録に与えた Mower の結果と対比するために 2, 3 の行列要素を改めて書いてみる。

(i) 我々の結果

$$G_{11}(E) = \frac{E - E_2 - M_{22}}{(E - E_1 - M_{11})(E - E_2 - M_{22}) - (H_{12}^V + M_{12})(H_{21}^V + M_{21})},$$

$$G_{12}(E) = \frac{H_{12}^V + M_{12}}{(E - E_1 - M_{11})(E - E_2 - M_{22}) - (H_{12}^V + M_{12})(H_{21}^V + M_{21})} \quad (45)$$

$$G_{13}^k(E) = (G_{11}^0 H_{13} + G_{12}^0 H_{23}) G_{33} (1+n_k).$$

(ii) Mower の結果

$$G_{11}(E) = \frac{E - E_2 - R_{22}}{(E - E_1 - R_{11})(E - E_2 - R_{22}) - R_{12} R_{21}},$$

$$G_{12}(E) = \frac{R_{12}}{(E - E_1 - R_{11})(E - E_2 - R_{22}) - R_{12} R_{21}}, \quad (46)$$

$$G_{13}(E) = (G_{11}^0 H_{13} + G_{12}^0 H_{23}) G_{33}.$$

上の 2 つの Green 関数は,  $R(E)$  と  $M(E)$  の内容をはっきり書けば互に一致する。

かくして我々は上で求めた Green 関数をつかい、2つの不安定な準位間の stimulated transition や1個の metastable を準位の rf-quenching を調べることができる。ここでは前者のみを扱うことにし、Mower<sup>3)</sup>と同様に self-energy part,  $M$  の非対角項を無視できると仮定する。そのとき必要な相関関数は

$$\begin{aligned} \langle A_2(t) A_1^+ \rangle &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE e^{-iEt} G_{21}(E) \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{H_{21}^V e^{-iEt}}{(E-E_+)(E-E_-)} \\ &= \frac{H_{21}^V}{E_+ - E_-} (e^{-iE_+t} - e^{-iE_-t}), \end{aligned} \quad (47)$$

ここで  $E_+$ ,  $E_-$  は (43) で  $G_{21}(E)$  の極を与える2つの根であり

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \{ \bar{E}_1 + \bar{E}_2 - i(r_{11} + r_{22}) \pm \sqrt{(\bar{E}_1 - \bar{E}_2 - ir_{11} + ir_{22})^2 + 4|H_{21}^V|^2} \}. \quad (48)$$

$\bar{E}_1$ ,  $\bar{E}_2$  は、それぞれ、準位のシフトを与える  $M_{11}$ ,  $M_{22}$  の実数部分を含んでいる。

遷移振巾の  $\bar{E}_1$ ,  $\bar{E}_2$  への依存性を示すために  $E_{\pm}$  を実部と虚部にわける、

$$E_+ = (a+b) + i(-c+d), \quad (49)$$

$$E_- = (a-b) + i(-c-d),$$

ここで

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2} (\bar{E}_1 + \bar{E}_2), \\ b &= \frac{\sqrt{2}}{4} [(A^2 + B^2)^{1/2} + A]^{1/2}, \\ c &= \frac{1}{2} (r_{11} + r_{22}), \\ d &= \frac{\sqrt{2}}{4} [(A^2 + B^2)^{1/2} - A]^{1/2} \operatorname{sgn} B, \end{aligned} \quad (50)$$

また

$$\begin{aligned}
 A &= (\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2 - (r_{11} - r_{22})^2 + 4|H_{21}^V|^2, \\
 B &= 2(\bar{E}_1 - \bar{E}_2)(r_{22} - r_{11}).
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

これらをつかうと遷移振幅は

$$I_{21}(t) = \frac{H_{21}^V}{2(b+id)} \left( e^{-ibt+dt} - e^{-ibt-dt} \right) e^{-iat-ct-i\omega_k\{n_k\}t}
 \tag{52}$$

また遷移確率は

$$\begin{aligned}
 P_{21}(t) &= |I_{21}(t)|^2 \\
 &= \frac{|H_{21}^V|^2}{2(b^2+d^2)} e^{-2ct} (\cosh 2dt - \cos 2bt)
 \end{aligned}
 \tag{53}$$

式(50)から  $d < c$  なる関係を常に得る、従って遷移確率はすべての時間にわかって有限である。全確率を求めるときは、始状態について平均し、終状態について和をとって、時間について積分する、

$$\begin{aligned}
 P_T &= \int_0^\infty \sum_{1,2} \frac{1}{r_{11}} P_{21}(t) dt \\
 &= \frac{r_{22} |H_{21}^V|^2 c}{(c^2 - d^2)(c^2 + b^2)} \\
 &= \frac{|H_{21}^V|^2 r_{22} (r_{11} + r_{22})}{r_{11} r_{22} (\bar{E}_1 - \bar{E}_2)^2 + (r_{11} + r_{22})^2 (|H_{12}^V|^2 + r_{11} r_{22})}.
 \end{aligned}
 \tag{54}$$

これはまた Mower の結果と同じである。

### III-3 2光子過程

これを扱うためには(18)までもどり、次のような高次の Green 関数を定義する。

$$\begin{aligned}
 G_{lj}^{kk'+} &= \langle\langle a_k a_{k'}^+, A_l; A_j^+ \rangle\rangle, \\
 G_{lj}^{k+k'} &= \langle\langle a_k^+ a_{k'}, A_l; A_j^+ \rangle\rangle, \\
 G_{lj}^{kk'} &= \langle\langle a_k a_{k'}, A_l; A_j^+ \rangle\rangle, \\
 G_{lj}^{k+k'+} &= \langle\langle a_k^+ a_{k'}^+, A_l; A_j^+ \rangle\rangle.
 \end{aligned} \tag{55}$$

これらの Green 関数に対する運動方程式を前と同様にしてつづれば,

$$\begin{aligned}
 (E-E_l-\omega_k+\omega_{k'}) G_{lj}^{kk'+} &= (1+n_k) \delta_{kk'} \delta_{lj} + \sum_m H_{lm}^V G_{mj}^{kk'+} \\
 &+ \sum_{mk''} H_{lm,k''}^{int} \langle\langle a_k a_{k'}^+, (a_{k''}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \rangle\rangle, \\
 (E-E_l+\omega_k-\omega_{k'}) G_{lj}^{k+k'} &= n_k \delta_{kk'} \delta_{lj} + \sum_m H_{lm}^V G_{mj}^{k+k'} \\
 &+ \sum_{mk''} H_{lm,k''}^{int} \langle\langle a_k^+ a_{k'}, (a_{k''}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \rangle\rangle, \\
 (E-E_l-\omega_k-\omega_{k'}) G_{lj}^{kk'} &= \sum_m H_{lm}^V G_{mj}^{kk'} \\
 &+ \sum_{mk''} H_{lm,k''}^{int} \langle\langle a_k a_{k'}, (a_{k''}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \rangle\rangle, \\
 (E-E_l+\omega_k+\omega_{k'}) G_{lj}^{k+k'+} &= \sum_m H_{lm}^V G_{mj}^{k+k'+} \\
 &+ \sum_{mk''} H_{lm,k''}^{int} \langle\langle a_k^+ a_{k'}^+, (a_{k''}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \rangle\rangle.
 \end{aligned} \tag{56}$$

これらを解くために (19) と同様な decoupling を行なう;

$$\begin{aligned}
 \langle\langle a_k a_{k'}^+, (a_{k''}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \rangle\rangle &\simeq \delta_{kk''} (1+n_k) \langle\langle a_{k'}^+, A_m; A_j^+ \rangle\rangle \\
 &+ \delta_{kk'} (1+n_{k'}) \langle\langle a_k^+, A_m; A_j^+ \rangle\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\langle\langle a_k a_{k'}^+, (a_{k''}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \rangle\rangle \simeq \delta_{kk''} (1+n_k) \langle\langle a_k^+, A_m; A_j^+ \rangle\rangle$$



$$+ \delta_{kk'} n_{k'} \ll a_{k'm} A_j^+ \gg + \delta_{kk'} (1+n_k) \ll (a_{k'}^+ + a_{k''}) A_m; A_j^+ \gg \quad (57)$$

(57) を (56) にいれ行列の形でかけば

$$\begin{aligned} (E-E-H^V-\omega_k+\omega_{k'}) G^{kk'+} &= (1+n_k) \delta_{kk'} G + (1+n_k) H_k^{int} G^{k'+} \\ &\quad + n_{k'} H_{k'}^{int} G^k, \\ (E-E-H^V+\omega_k-\omega_{k'}) G^{k+k'} &= n_k \delta_{kk'} G + n_k H_k^{int} G^{k'+} + (1+n_{k'}) H_{k'}^{int} G^{k'+}, \\ (E-E-H^V-\omega_k-\omega_{k'}) G^{kk'} &= (1+n_k) H_k^{int} G^{k'+} + (1+n_k) H_{k'}^{int} G^k, \\ (E-E-H^V+\omega_k+\omega_{k'}) G^{k+k'+} &= n_{k'} H_{k'}^{int} G^{k'+} + n_k H_k^{int} G^{k'+}. \end{aligned} \quad (58)$$

これらを (18) にいれると

$$\begin{aligned} (E-E-H^V-\omega_k-L'_k) G^k &= (1+n_k) H_k^{int} G \\ &\quad + (1+n_k) \sum_{k'} H_{k'}^{int} \{ (E-E-H^V-\omega_k+\omega_{k'})^{-1} H_k^{int} G^{k'+} \\ &\quad + (E-E-H^V-\omega_k-\omega_{k'})^{-1} H_{k'}^{int} G^{k'+} \}, \\ (E-E-H^V+\omega_k-L''_k) G^{k'+} &= n_k H_k^{int} G \\ &\quad + n_k \sum_{k'} H_{k'}^{int} \{ (E-E-H^V+\omega_k-\omega_{k'})^{-1} H_k^{int} G^{k'+} \\ &\quad + (E-E-H^V+\omega_k+\omega_{k'})^{-1} H_{k'}^{int} G^{k'+} \}, \end{aligned} \quad (59)$$

ここで

$$\begin{aligned} L'_k &= \sum_{k'} H_{k'}^{int} \left\{ \frac{n_{k'}}{E-E-H^V-\omega_k+\omega_{k'}} + \frac{1+n_{k'}}{E-E-H^V-\omega_k-\omega_{k'}} \right\} H_k^{int} \\ L''_k &= \sum_{k'} H_{k'}^{int} \left\{ \frac{n_{k'}}{E-E-H^V+\omega_k+\omega_{k'}} + \frac{1+n_{k'}}{E-E-H^V+\omega_k-\omega_{k'}} \right\} H_k^{int} \end{aligned} \quad (60)$$

(58) と (59) から必要な Green 関数を得ようとしても, (59) のなかにある  $\Sigma$  のために困難である。そこで  $G^k$  と  $G^{k+}$  を次の形で求めることを考える

$$\begin{aligned} G^k(E) &= (1+n_k) U_k(E) G(E), \\ G^{k+}(E) &= n_k V_k(E) G(E). \end{aligned} \quad (61)$$

(61) を (59) にいれると,  $U_k$  と  $V_k$  に対する連立方程式を得る。

$$\begin{aligned} U_k(E) &= (E-E-H^V-\omega_k-L')^{-1} \left\{ H_k^{\text{int}} + \sum_{k'} H_{k',k'}^{\text{int}} \left[ \frac{n_{k'}}{E-E-H^V-\omega_k+\omega_{k'}} H_{k'}^{\text{int}} V_{k'}(E) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1+n_{k'}}{E-E-H^V-\omega_k-\omega_{k'}} H_{k'}^{\text{int}} U_{k'}(E) \right] \right\}, \\ V_k(E) &= (E-E-H^V-\omega_k-L'')^{-1} \left\{ H_k^{\text{int}} + \sum_{k'} H_{k',k'}^{\text{int}} \left[ \frac{1+n_{k'}}{E-E-H^V+\omega_k-\omega_{k'}} H_{k'}^{\text{int}} U_{k'}(E) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{n_{k'}}{E-E-H^V+\omega_k+\omega_{k'}} H_{k'}^{\text{int}} V_{k'}(E) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (62)$$

(61) を (20) のはじめの式及び (58) と組合わせて我々に必要な Green 関数を次のように得ることができる。

$$\begin{aligned} G(E) &= [E-E-H^V-M(E)]^{-1}, \\ M(E) &= \sum_k H_k^{\text{int}} \{ (1+n_k) U_k(E) + n_k V_k(E) \}, \\ G^{kk'+}(E) &= (E-E-H^V-\omega_k+\omega_{k'})^{-1} \{ (1+n_k) \delta_{kk'} + (1+n_k) n_{k'} [ H_{k'}^{\text{int}} V_{k'} \\ &\quad + H_{k',k}^{\text{int}} U_k ] \} G, \\ G^{k+k'}(E) &= (E-E-H^V+\omega_k-\omega_{k'})^{-1} \{ n_k \delta_{kk'} + n_k (1+n_{k'}) [ H_k^{\text{int}} U_k \\ &\quad + H_{k',k}^{\text{int}} V_k ] \} G, \end{aligned} \quad (63)$$

$$G^{kk'}(E) = (E - E - H^V - \omega_k - \omega_{k'})^{-1} (1 + n_k)(1 + n_{k'}) \{H_k^{\text{int}U_{k'}} + H_{k'}^{\text{int}U_k}\} G,$$

$$G^{k+k'}(E) = (E - E - H^V + \omega_k + \omega_{k'})^{-1} n_k n_{k'} \{H_k^{\text{int}V_{k'}} + H_{k'}^{\text{int}V_k}\} G.$$

これらの Green 関数のうち、 $G^{kk'+}$  と  $G^{k+k'}$  が 2 光子の散乱を、 $G^{kk'}$  と  $G^{k+k'+}$  がそれぞれ 2 光子の放出と吸収を与えるものであることは形のうえから明らかである。

我々はかくして 2 光子過程を解析する準備を完了した。それは 1 光子過程の場合と同様に行なうことが可能であるが、複雑を極めるので稿を改めることにする。

#### IV 議 論

多電子系の輻射過程や非輻射過程に Goldberger と Watson<sup>2)</sup> の定式化を利用した例として我々は Mower<sup>3)</sup> の理論を挙げてきた。しかし具体的な問題に対して同種の取扱いは外にもある。Harris<sup>5)</sup> は predissociation を取扱い、続いて Chock, Jortner, Rice<sup>6)</sup> は殆どそのままの形で分子内の無輻射遷移に応用した。Freed と Jortner はこれに輻射過程も含めて Mower の理論により一般化した。これらの理論が一見して甚だ抽象的に感ぜられるのは、系を指定する Hamiltonian が具体的にあたえられておらず、従って計算の途中で行なう近似がどのような物理的過程を前提とするのか、かなり不鮮明なためである。得られた結果を実測と対比して定量的な検討を行なうためにはまだ相当に距離があるように思われる。

我々の理論は、上記のものとは内容的には等価であるが、Hamiltonian を具体的にかくことによって問題の所在を明らかにし、Green 関数の運動方程式を段階を追って解いてゆく。その際、decoupling の操作を先へのばすことにより高次の Green 関数を得、それがそのまま問題とする物理的過程と対応する。こんな意味で、行なう近似と目的とする過程が極めて明確に対比し、非常に直観的な描象を与える。従ってより物理的であり、操作し易い理論であるといえる。

前章までの議論を振りかえってみると、光子との相互作用については Hamiltonian を明瞭に書いたが、 $H^V$  については抽象的な段階にとどめた。もし  $H^V$  を電子と振動との相互作用とし、振動を量子化して、それから生ずる Green 関数を求めれば、Predissociation, Radiationless Transition 等を輻射場との共存のもとで取扱うことができる。それは直ちに、しかも容易になされるであろう。2光子過程は前章の終りで指摘したように相当に複雑である。正確に解くことはできないとしても、逐次近似で求めることは可能であり、それだけでも従来の振動論による結果よりは多くの内容を含むにちがいない。通常分子におけるレーザー利用による2光子吸収の実験は漸く緒についたばかりであり、我々の理論による解析が予言的なものになる可能性はある。

我々の理論の難点は、 $A_i^+$ ,  $A_i$  という多体系の生成、消滅演算子をはじめから導入したことであろう。1体の演算子はよく性質がわかっているから、これらから  $A_i^+$ ,  $A_i$  等を組立てることが望ましい。固体における励起子の理論ではたしかにそうになっており、しかも  $A_i^+$ ,  $A_i$  に相当する演算子は Boson-like である。これについては改めて検討する必要がある、それをおこたっては分子について広く求められている Hartree-Fock の1電子軌道が安じて使用できないことになる。

#### Acknowledgments

この仕事の最中、堀尚一教授から貴重な助言を頂いた。また根木山幸夫、吉田准一の両君は常時議論に参加してくれた。併せて感謝の意を表す。

#### Appendix: 3つの準位からなる

##### Mower 理論の応用

はじめに Mower 理論を概説する。全 Hamiltonian が  $K$  と振動項  $V$  で与えられているとする。

$$H = K + V \quad (A1)$$

$K$  の定常状態  $|a\rangle$  が時刻  $t$  でとる状態は

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iHt} |a\rangle, \quad \hbar = 1 \quad (\text{A2})$$

従って  $|b\rangle$  への遷移振幅は

$$I_{ba}(t) = \langle b | \Psi(t) \rangle = \langle b | e^{-iHt} | a \rangle. \quad (\text{A3})$$

これは

$$(E-H)G(E) = 1 \quad (\text{A4})$$

をみたす Green 関数をつかって

$$I_{ba}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_c dE e^{-iEt} \langle b | G(E) | a \rangle \quad (\text{A5})$$

とかける。積分径路  $c$  は  $-\infty \rightarrow \infty$  の実軸を含む。

$K$  の固有状態で張る空間を 2 分する射影演算子  $P$  と  $Q$  を導入する。

$$P+Q=1, \quad PQ=QP=0, \quad P^2=P, \quad Q^2=Q. \quad (\text{A6})$$

これをつかって  $G$  の成分,  $PGP$ ,  $QGP$  等を求めると

$$\begin{aligned} PG(E)P &= (E-PKP-PRP)^{-1}, \\ QG(E)P &= (E-QKQ)^{-1} QRP(E-PKP-PRP)^{-1} \\ &= (E-QHQ)^{-1} QHP(E-PKP-PRP)^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

ここで  $R$  は level-shift operator とよばれ,

$$R(E) = V + VQ(E-QHQ)^{-1} QV \quad (\text{A8})$$

となる。  $R$  の解析性が重要であり, Goldberger と Watson<sup>2)</sup> に詳説されている。

Ⅲ-2 で扱われた 3 つの準位に適用するために

$$P = |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1| + |\Phi_2\rangle\langle\Phi_2|, \quad (\text{A9})$$

$$Q = |\Phi_3\rangle\langle\Phi_3|,$$

ととる。  $V$  は

$$V = \begin{pmatrix} 0 & H_{12}^V & H_{13} \\ H_{21}^V & 0 & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & 0 \end{pmatrix} \quad (A10)$$

(A9) により  $G_{11}$ ,  $G_{12}$  は PGP より,  $G_{31}$  は QGP より得られる。まづ level-shift operator を求めると,

$$R(E) = \begin{pmatrix} PRP & PRQ \\ QRP & QRQ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} H_{13}G_{33}^0H_{31} & H_{12}^V + H_{13}G_{33}^0H_{32} & H_{13} \\ H_{21}^V + H_{23}G_{33}^0H_{31} & H_{23}G_{33}^0H_{32} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & \sum_{i,j=1,2} H_{3i}G_{ij}^0H_{j3} \end{pmatrix} \quad (A11)$$

ここで

$$G^0(E) = \begin{pmatrix} (E-PHP)^{-1} & 0 \\ 0 & (E-QHQ)^{-1} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{E-E_2}{(E-E_1)(E-E_2)-H_{12}^V H_{21}^V} & \frac{H_{12}^V}{(E-E_1)(E-E_2)-H_{12}^V H_{21}^V} & 0 \\ \frac{H_{21}^V}{(E-E_1)(E-E_2)-H_{12}^V H_{21}^V} & \frac{E-E_1}{(E-E_1)(E-E_2)-H_{12}^V H_{21}^V} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{E-E_3} \end{pmatrix} \quad (A12)$$

Green 関数は上の結果から

$$\mathbf{G}(E) = \begin{pmatrix} \frac{E-E_2-R_{22}}{(E-E_1-R_{11})(E-E_2-R_{22})-R_{12}R_{21}} & \frac{R_{12}}{(E-E_1-R_{11})(E-E_2-R_{22})-R_{12}R_{21}} & (G_{11}^0 H_{13} + G_{12}^0 H_{23}) G_{33} \\ \frac{R_{21}}{(E-E_1-R_{11})(E-E_2-R_{22})-R_{12}R_{21}} & \frac{E-E_1-R_{11}}{(E-E_1-R_{11})(E-E_2-R_{22})-R_{12}R_{21}} & (G_{11}^0 H_{13} + G_{22}^0 H_{23}) G_{33} \\ G_{33}^0 (H_{31} G_{11} + H_{32} G_{21}) & G_{33}^0 (H_{31} G_{12} + H_{32} G_{22}) & \frac{1}{E-E_3-R_{33}} \end{pmatrix}$$

(A13)

参 考 文 献

- 1) W.Heitler, The Quantum Theory of Radiation, (Oxford University Press, London, 1954)
- 2) M.L.Goldberger and K.M.Watson, Collision Theory (John Wiley and Sons Ins. New York, 1964)
- 3) L.Mower, Phys. Rev., 142, 799 (1966)
- 4) D.N.Zubarev, Soviet Phys. Usp. 3 320 (1960)
- 5) R.A.Harris, J.Chem. Phys. 39, 978 (1963)
- 6) D.P.Chock, J.Jortner and S.A.Rice, J.Chem. Phys. 49 610 (1968)
- 7) K.F.Freed and J.Jortner, J.Chem. Phys. 50 2916 (1969)