

二励起子束縛状態

京大・原子核工学 馬 洵 真 人

(6月26日受理)

§ 1. 序

最近, 半導体物理の分野で高密度ワニア型励起子に関して, 多くの研究がなされているのに対し, 分子性結晶, 希薄ガス結晶等における高密度フレンケル型励起子に関する研究があまりなされていない。

一般に, 励起子はフェルミ粒子である電子と正孔から構成される, 一種のボーズ粒子の為, その濃度が高くなると, 種々の興味ある現象が期待される。

ここ数年間, フォノン-フォノン, マグノン-マグノン, ロトン-ロトン, ワニア型励起子-ワニア型励起子等の束縛状態が研究されて来ているので, ここでは, フレンケル型励起子の濃度が高くなると問題となる, フレンケル型励起子間束縛状態がいかなる時に可能になるかを求めるのが目的である。

これまでの研究において, 二つのフレンケル型励起子間には種々のチャンネルを通した反応があり, 芳香族結晶において, トリプレット励起子の二つが, シングレット励起子になる反応で, チャージ・トランスファー励起子による束縛状態を通して反応することが知られている。

例えば, ナフタリン, アントラセンにおいては, 最も低いエネルギー状態のトリプレット励起子の励起エネルギー, E_T , は, チャージ・トランスファー励起子の励起エネルギー, E_{CT} , とすると, $2E_T > E_{CT}$, であって, チャージ・トランスファー励起子による中間状態をへて, シングレットになることが知られている。

これに対して, テトラセンにおいては, $2E_T < E_{CT}$, となり, この結晶においては, チャージ・トランスファー励起子による中間状態を通さずに, ここで考える電气的多重極で起る束縛状態を通してシングレットになる反応が起ると考えられる。

又, 二つのトリプレット励起子分子, 及び一般のフレンケル型励起子分子の可能性を考えてみた。

§ 2. 二励起子間相互作用エネルギー

一般に, 体系中に二つの励起子がある時, その励起子間相互作用エネルギーは, 二つ

の励起子が互に無限の距離へだてている時と、有限の距離へだてている時との差で表わされる。

今、体系中の全ハミルトニアンを考える。

$$H = \sum_j H_j + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} V_{jk} \quad (2-1)$$

H_j : j 番目格子点での原子, あるいは, 分子のエネルギー。

V_{jk} : j, k 番目格子間の相互作用エネルギー。

である。

先ず, 二つの励起子が無限の距離へだてている時を考える。

一励起子波動関数は,

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \varphi_n^f \prod_{m \neq n} \varphi_n^0 \quad (2-2)$$

$\mathbf{R}_n$: 格子点 n の位置ベクター。

N : 体系中の原子, 又は, 分子数。

n, m : 格子位置。

$\mathbf{k}$: エキシトンの波数ベクター。

φ_n : 格子位置 n での原子, 又は分子の価電子の原子軌道関数。

$0, f$: 価電子の基底, 及び, 励起レベル。

又, 計算の簡単化の為, 励起子波動関数 (2-2) 式の価電子の原子軌道関数は二準位しかないと仮定する, しかも (2-2) 式の φ_n^0, φ_n^f はスピン, 波動関数の重り, 縮退を無視し, 次の固有関数であるとする。

$$(H_n - E^0) \varphi_n^0 = 0 \quad (2-3)$$

$$(H_n - E^f) \varphi_n^f = 0 \quad (2-4)$$

従って, (2-1) と (2-2) 式より,

馬淵真人

$$\begin{aligned}
 & \int \Phi_1^* H \Phi_1 d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
 &= E^f + \sum_n (E_n^0 + \langle f0 | V_{nm} | f0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\ell} \langle 00 | V_{n\ell} | 00 \rangle) \\
 &+ \frac{1}{2N} \sum_{nn'} \sum_{n \neq m} \langle f0 | V_{nm} | 0f \rangle e^{i\mathbf{k}\{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'}\}}
 \end{aligned} \tag{2-5}$$

但し、

$$\langle f0 | V_{nm} | 0f \rangle = \int \varphi_n^{f*} \varphi_m^{0*} V_{nm} \varphi_m^f \varphi_n^0 d\tau_n d\tau_m \tag{2-6}$$

となる。

次に、二励起子が有限の距離へだてている時。

二励起子波動関数は

$$\Phi_2 = \frac{1}{N} \sum_{nn'} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{R}_n + \mathbf{k}'\mathbf{R}_{n'})} \varphi_n^f \varphi_{n'}^f \prod_{\substack{m \neq n \\ m \neq n'}} \varphi_m^0 \tag{2-7}$$

であるから、同様にして、

$$\begin{aligned}
 & \int \Phi_2^* H \Phi_2 d\tau_1 \cdots d\tau_N \\
 &= 2E^f + (N-2)E^0 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \langle ff | V_{nn'} | ff \rangle \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \langle f0 | V_{nm} | f0 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m \neq m'} \langle 00 | V_{m'm} | 00 \rangle \\
 &+ \frac{1}{N} \sum_{n, \ell, n \neq m} \langle f0 | V_{nm} | 0f \rangle e^{i\mathbf{k}\{\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{\ell}\}}
 \end{aligned} \tag{2-8}$$

となり、二つの励起子間相互作用エネルギー I_{nm} は、

$$\begin{aligned}
 I_{nm} &= \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \{ \langle ff | V_{nn'} | ff \rangle + \langle 00 | V_{nn'} | 00 \rangle \\
 &- 2 \langle 0f | V_{nn'} | 0f \rangle \}
 \end{aligned} \tag{2-9}$$

但し、体系の基底エネルギーを原点にとってある。

となる。

励起子は電子間のクーロン静電的相互作用にもとづく電子間相互作用の一種であるか

ら、励起子・励起子間相互作用は電気的多重極によるものと考え、四重極以上の効果、及び、格子振動等による励起子・励起子間相互作用を無視すると、

$$\begin{aligned}
 V_{nm} = & -\frac{e^2}{R^3} [2x_n x_m - y_n y_m - z_n z_m] \\
 & + \frac{3}{2} \frac{e^2}{R^4} [r_n^2 x_m - x_n r_m^2 + (2y_n y_m + 2z_n z_m - 3x_n x_m) \times (x_n - x_m)] \\
 & + \frac{3}{4} \frac{e^2}{R^5} [r_n^2 r_m^2 - 5r_m^2 x_n^2 - 5r_n^2 r_m^2 - 15x_n^2 x_m^2 \\
 & + 2(4x_n x_m + y_n y_m + z_n z_m)^2] \quad (2-10)
 \end{aligned}$$

e : 電子の電荷

R : x 軸にとり、二励起子間距離

r_n : 格子点 n にある原子、又は、分子の電子の位置

x_n, y_n, z_n : r_n の各成分

となる。

(2-10) 式を (2-9) 式に代入すると励起子間相互作用エネルギー I_{nm} が求まる。

しかし、(2-3)、(2-4) 式における原子、又は、分子の実際の波動関数はわからないが、フレンケル型励起子が出来た固体において、原子、又は、分子の波動関数は、格子点にある原子、又は、分子の波動関数と他の格子点にある波動関数との重りが無視出来る事。格子間どうしは、ファンデアワールス力によって結びついているので、格子点の原子、又は、分子の波動関数は球対称に近いと考えられるので、 R の依存性を考えると、

$$I_{nm} = \frac{\alpha}{R^5} \quad (2-11)$$

α : 定数

となる。

又、格子点における原子、又は、分子の波動関数を、調和振動子の基底、及び、第一励起準位として、 I_{nm} を求めると、

$$I_{nm} = -47 \frac{e^2}{R^5 A^4} \quad (2-12)$$

$$A = \frac{m\omega}{\hbar} \quad (2-13)$$

m : 電子の質量

ω : 角周波数

となり、この場合、引力となる事がわかる。

§ 3. 二励起子束縛状態

今、二つのフレンケル型励起子の束縛状態を Φ_B とすると、

$$\Phi_B = \sum_{n \neq \ell} U(n, \ell) \varphi_n^f \varphi_\ell^f \prod_{m \neq n, \ell} \varphi_m^0 \quad (3-1)$$

$U(n, \ell)$: 展開係数

ここで、格子点にある原子、又は、分子は一励起状態しか考えていないので、二つの励起子が同一格子点にこれない。

体系中に二つの励起子がある時、全ハミルトニアン(2-1)式は(2-11)式により、

$$H = H_n + H_\ell + H_0 + I_{n\ell} \quad (3-2)$$

H_n, H_ℓ, H_0 ; それぞれ n, ℓ 格子点の励起状態、及び、
他の格子点の基底状態エネルギー

(3-1), (3-2) 式より、 $U(n, \ell)$ の従う方程式は、

$$\begin{aligned} & \{D(n) + D(\ell)\} U(n, \ell) + \sum_{n'} M(n, n') U(n', \ell) \\ & \quad + \sum_{\ell'} M(\ell, \ell') U(n, \ell') \\ & = E U(n, \ell) - \sum_{n' \neq \ell'} I(n', n; \ell', \ell) U(n', \ell') \end{aligned} \quad (3-3)$$

$$D(n) + D(\ell) = 2E^f + (N-2)E^0$$

$$+ \sum_n \langle f0 | V_{nm} | f0 \rangle + \sum_\ell \langle f0 | V_{\ell m} | f0 \rangle$$

$$- \sum_n \langle 00 | V_{nm} | 00 \rangle - \sum_\ell \langle 00 | V_{\ell m} | 00 \rangle \quad (3-4)$$

$$M(n', n) = \langle 0f | V_{n'n} | f0 \rangle \quad (3-5)$$

となる。

ここで、(3-3)式を、重心、及び、相対座標の動きに分ける。

一般に、

$$\Phi_B = \sum_{n \neq \ell} \exp i K \frac{R_n + R_\ell}{2} F(n-\ell) \varphi_n^f \varphi_\ell^f \prod_{m \neq n, \ell} \varphi_m^0 \quad (3-6)$$

$$K = k_n + k_\ell \quad (3-7)$$

であるから、

$$\begin{aligned} & \{D(n) + D(\ell)\} F(n-\ell) + \sum_{n'} \exp i K \frac{R_n - R_{n'}}{2} M(n, n') F(n' - \ell) \\ & + \sum_{\ell'} \exp i K \frac{R_{\ell'} - R_\ell}{2} M(\ell, \ell') F(n - \ell') \\ & + \sum_{n' - \ell'} I(n' - \ell', n - \ell) F(n - \ell) = E F(n - \ell) \end{aligned} \quad (3-8)$$

となり、(3-8)の $F(n - \ell)$ が求まれば、(3-1)の束縛状態が求まる。

(2-11), (2-12)式より、 $I_{n\ell}$ は R^{-5} に比例する相互作用エネルギーなので、励起子どうしが、最近接格子間隔にある時のみ働く力が支配的と考え、それ以外は無視すると、(3-8)式は、

$$\begin{aligned} & [E - \{D(n) + D(\ell)\}] F(n - \ell) \\ & - \sum_{n'} M(n, n') \exp i K \frac{R_{n'} - R_n}{2} F(n' - \ell) \\ & - \sum_{\ell'} M(\ell, \ell') \exp i K \frac{R_{\ell'} - R_\ell}{2} F(n - \ell') \\ & = \sum_{n' - \ell'} \delta_{n' - \ell', n - \ell = \Delta} I(n' - \ell', n - \ell) F(n' - \ell') \end{aligned} \quad (3-9)$$

Δ : 最近接格子間ベクター

となる。

又、励起子の他の格子点への移動を表わす $M(n, n')$ は最近接格子点への移動が支配的であると考え、

$$\begin{aligned} \sum_{n'} \exp i K \frac{R_{n'} - R_n}{2} M(n, n') F(n' - \ell) \\ = \sum_{\Delta} \exp i \frac{K \Delta}{2} M F(n - \ell + \Delta) \end{aligned} \quad (3-10)$$

$$|\Delta| = a \quad (\text{格子間隔}) \quad (3-11)$$

となる。

(3-9) 式は $R_n - R_\ell = R_{n'} - R_{\ell'}$ の所に $\sum_{n' - \ell'} I(n' - \ell', n - \ell) F(n' - \ell')$ が源としてある時の定差波動方程式であるから、下の様な $F(n - \ell)$ の解がある。

$$F(n - \ell) = \sum_{\substack{k \\ n' - \ell' = \Delta}} \frac{I(n' - \ell', n - \ell) F(n' - \ell')}{E - E(K, k)} \quad (3-12)$$

$$E(K, k) = D(n) + D(\ell) + 4M \cos \frac{K \cdot \Delta}{2} \cos k \Delta \quad (3-13)$$

$$2k = k_n - k_\ell \quad (3-14)$$

となる。

(3-12) 式を、相互作用 $I_{m\ell}$ がない時の格子グリーン関数 $g(n - \ell, n' - \ell')$ を用いて表わすと、

$$F(n - \ell) = \sum_{\substack{n' - \ell' = \Delta \\ n' - \ell' = \Delta}} \delta_{n - \ell, n' - \ell'} g(n - \ell, n' - \ell') F(n' - \ell') \quad (3-15)$$

$$g(n - \ell, n' - \ell') = \sum_k \frac{F^{\circ}(n - \ell) F^{\circ}(n' - \ell')}{E - E(K, k)} \quad (3-16)$$

尚、(3-16) 式における $F^{\circ}(n - \ell)$ は (3-9) 式において、 $I_{n\ell}$ が零の時にける波動関数である。

以上より、フレンケル型励起子の束縛状態を表わす波動関数が求まった、しかし、(3

- 15) 式における $F(n-\ell)$ が解として存在するのは,

$$\det \left| 1 - \sum_{n'-\ell'=\Delta} g(n-\ell, n'-\ell') \frac{\alpha}{|\Delta|^5} \right| = 0 \quad (3-17)$$

となる条件を満たす時である。

§ 4. 単純立方格子における束縛状態

格子間隔 a の一次元、及び、三次元の単純立方格子において、(3-17)式を満たすエネルギー状態があるかを考察してみる。

i) 一次元の場合

今、 R_ℓ を原点にとると、(3-17)式は、

$$F(n) = \sum_{\Delta} g(n, \Delta) \frac{\alpha}{a^5} F(\Delta) \quad (4-1)$$

であるから、 $F(n)$ が存在する条件は

$$\frac{\alpha}{a^5} \{ g(1, 1) \pm g(1, \bar{1}) \} = 1 \quad (4-2)$$

$$g(1, 1) = \frac{1}{\sqrt{A^2 - B^2}} \quad (4-3)$$

$$g(1, \bar{1}) = \frac{1}{\sqrt{A^2 - B^2}} \left(\frac{\sqrt{A^2 - B^2} - A}{B} \right)^2 \quad (4-4)$$

$$A = E - D(n) - D(\ell) \quad (4-5)$$

$$B = -4M \cos \frac{Ka}{2} \quad (4-6)$$

a) (4-2) 式の負符号の場合

今、特に $A=B$ とすると (4-2) 式は、

$$1 = \frac{\alpha}{a^5} \frac{2}{B} \quad (4-7)$$

となり、 $\alpha \rightarrow 0$ の極限で、(4-7)式を満たすことがないので、(4-2)式の負符号は不適当となる。

b) (4-2) 式の正符号の場合

a) の場合と同様の吟味をすると、この場合は適当となる。

従って、(4-2) 式は、

$$A^3 + \left(\frac{B^2}{4 \frac{\alpha}{a^5}} - \frac{\alpha}{a^5} \right) A^2 - B^2 A - \frac{B^4}{4 \frac{\alpha}{a^5}} = 0 \quad (4-8)$$

となるが、(4-8) 式を解析的に解くと複雑になるので、次の近似をする。

イ) $K = \frac{\pi}{a}$ の時

(4-2) から (4-6) 式より、

$$A = \frac{\alpha}{a^5} \quad (4-9)$$

ロ) $A = B + \delta$ の時

一般に、励起子間相互作用エネルギーが微量の時、 $A = B + \delta$ という様に、微量 δ によって表わされる。これを (4-8) 式に代入し、 δ の高次の項を無視すると、

$$A = B + \frac{2}{B} \left(\frac{\alpha}{a^5} \right)^2$$

となる。

以上を図示すると、図 1 の様になる。

ii) 三次元の場合

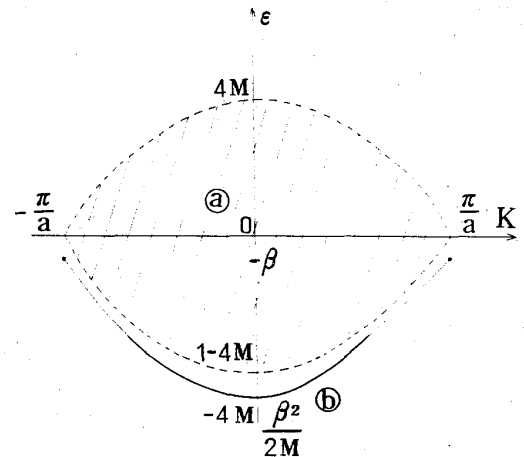
一次元の場合と同様にして、

$$\frac{\alpha}{a^5} (g_0 + g_2 + 4g_{11}) = 1 \quad (4-11)$$

$$\frac{\alpha}{a^5} (g_0 - g_2) = 1 \quad (4-12)$$

$$\frac{\alpha}{a^5} (g_0 + g_2 - 2g_{11}) = 1 \quad (4-13)$$

但し、(3-16) 式より、



$$\epsilon = E - D(n) - D(\ell)$$

$$(a) : E - D(n) - D(\ell) = 4M \cos \frac{Ka}{2} \cos ka$$

$$(b) : E - D(n) - D(\ell) = -4M \cos \frac{Ka}{2} - \frac{s^2}{2M \cos \frac{Ka}{2}}$$

曲線(b)が二励起子の束縛状態を表わすエネルギー準位である。

図 1

$$g_{ij} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{F^{\circ}(\mathbf{R}_i) F^{\circ*}(\mathbf{R}_j)}{E - E(\mathbf{K}, \mathbf{k})} \quad (4-14)$$

となる。

(4-14) 式より, g_0, g_2, g_{11} は次の形の式になる。

$$g_0 = \frac{1}{4M\pi^3 \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \int_0^\pi \frac{dk_x dk_y dk_z}{\frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} - (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)} \quad (4-15)$$

$$g_2 = \frac{1}{4M\pi^3 \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \int_0^\pi \frac{\cos 2k_x dk_x dk_y dk_z}{\frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} - (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)} \quad (4-16)$$

$$g_{11} = \frac{1}{4M\pi^3 \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \int_0^\pi \frac{\cos k_x \cos k_y dk_x dk_y dk_z}{\frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} - (\cos k_x + \cos k_y + \cos k_z)} \quad (4-17)$$

イ) $\mathbf{K} = \pm \frac{\pi}{2} \mathbf{a}$ の時

(4-11) ~ (4-13) より,

$$E - D(n) - D(\ell) = 12 \frac{\alpha}{a^5} \quad (4-18)$$

$$E - D(n) - D(\ell) = 4 \frac{\alpha}{a^5} \quad (4-19)$$

ここで, $\frac{\alpha}{a^5}$ を次の様におく,

$$\beta = \frac{4\pi^3 a^5 M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}}{\alpha} \quad (4-20)$$

ロ) 一般の場合

(4-11) ~ (4-13) の実数部を図示し, $\frac{1}{\beta}$ を変数として, 束縛, 及び, 共鳴状

態のエネルギー領域を求める。

ここで、相互作用エネルギーは(2-12)の類推より、(4-20)式の β を負と考える。

a) (4-11)の場合

図2より

束縛状態

$$-0.2301 \leq -\beta \leq 0 \quad (4-21)$$

$$\frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq -3 \quad (4-22)$$

共鳴状態

$$-1.4708 \leq -\beta < -0.0291 \quad (4-23)$$

$$-3 \leq \frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq 0 \quad (4-24)$$

となる。

b) (4-12)の場合

図3より

束縛状態

$$-0.5653 \leq -\beta \leq 0 \quad (4-25)$$

$$\frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq -3 \quad (4-26)$$

共鳴状態

$$-0.6418 \leq -\beta \leq -0.4845 \quad (4-27)$$

$$-2.2 \leq \frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq 0 \quad (4-28)$$

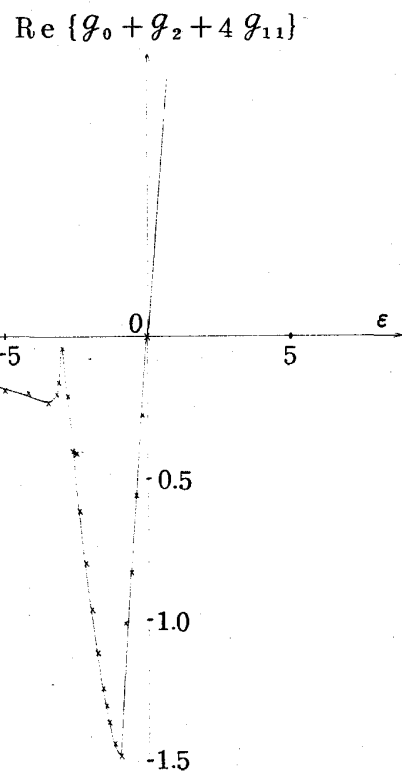


図 2

$\text{Re}\{g_0 - g_2\}$

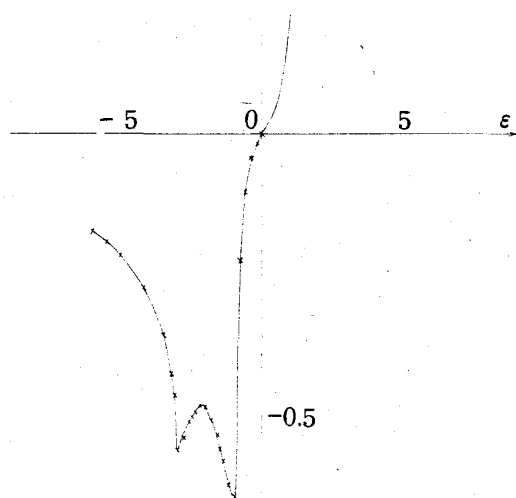


図 3

$$\operatorname{Re}\{g_0 + g_2 - 2g_{11}\}$$

c) (4-13)の時

図4より

束縛状態

$$-0.6153 \leq -\beta \leq 0 \quad (4-29)$$

$$\frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq -3 \quad (4-30)$$

共鳴状態

$$-0.1874 \leq -\beta < -0.1160 \quad (4-31)$$

$$-1 \leq \frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq 0 \quad (4-32)$$

$$-0.6251 \leq -\beta \leq -0.5071 \quad (4-33)$$

$$-3 \leq \frac{E-D}{4M \cos \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{a}}{2}} \leq -2.8 \quad (4-34)$$

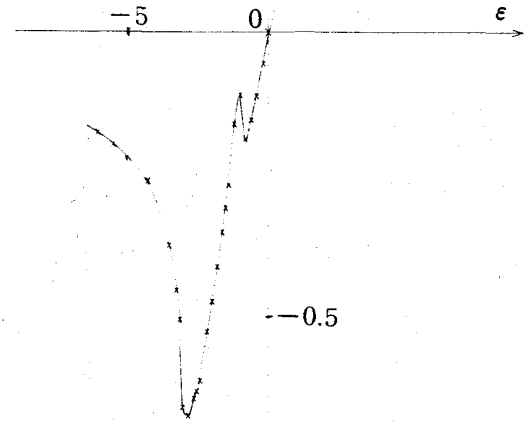


図 4

となる。

以上より、フレンケル型励起子の束縛状態が存在することがわかる。

§5. 結論、及び、今後の問題

ここでは、フレンケル型励起子どうしの衝突で起るいろいろの過程の中、束縛状態、及び、共鳴状態の可能性、又、フレンケル型励起子間の相互作用エネルギーを、次なる模型で求めることであつた。

i) フレンケル型励起子間相互作用エネルギーを求める時の仮定。

a) フレンケル型励起子間に働く相互作用は電磁的多重極相互作用として、格子振動等を媒介する相互作用を無視した。

b) 格子点にある原子、及び、分子の波動関数の重り、スピン、及び、縮退の効果を無視した。

c) 格子点にある原子、及び、分子の励起準位は一つと考えた。

以上より、フレンケル型励起子間相互作用エネルギーは、(2-11)、(2-12)の様になった。

ii) フレンケル型励起子間束縛状態を求める時の仮定

a) フレンケル型励起子間相互作用エネルギーは、(2-11)、(2-12)式のように R^{-5} に比例する為、相互作用エネルギーは最近接励起子間のみに働くと考えた。

b) 計算のめんどうを少なくする為、単純立方格子結晶内の振舞を考えた。

以上より、フレンケル型励起子の束縛状態は、(3-15)式から求まり、束縛状態のエネルギー準位は、一次元では、(4-9)、(4-10)式となり、三次元では、(4-18)~(4-33)式になる事がわかり、フレンケル型励起子の束縛状態が、単純立方格子で存在する事がわかった。

今後の問題として、

i) フレンケル型励起子の束縛状態がいかなる物理現象をひき起すか。

ii) 非線型光学、光化学反応、及び、生物現象等の微視的解釈。

iii) チャージ・トランスファー励起子分子の可能性。

等である。

謝 辞

この研究に当って、種々の御指導いただいた西原先生、武野先生、及び、研究室の方々に感謝いたします。

参 考 文 献

励起子の描像

励起子の固体論的取扱

Robert S. Knox Theory of Excitons.

В.М. АГРАНОВИЧ. ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ .

新編物理学選集 31 励起子

格子グリーン関数

YU. A. Izyumov Theory of an Impurity State in a Crystal.

数理解析研究所講究録 130 lattice greens function.

フレンケル型励起子間相互作用エネルギー

H.Margenau Rev. Mod. Phys. vol 11. 1 (1939).

Schiff 量子力学

二つのフレンケル型励起子の束縛状態

J.C.Slater. H.Slaty. G.F.Koster. Phy. Rev. vol 91 1323 (1953)

J.Van. Kranendonk. Physica XX1 749~765 (1955)

立方格子におけるフレンケル型励起子の振舞

Mattis the theory of magnetism.

C.E.Swenberg. J.Chem. Phys. 51, 1753 (1969)

R.E.Merrifield. J.Chem. Phys. 34, 1835 (1961)

Sang-il Choi, Stuart A.Rice. J.Chem. Phys. 38 366 (1963)