УДК 539.194.01

# О ВЫЧИСЛЕНИИ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С СОБСТВЕННЫМИ ФУНКЦИЯМИ ОСЦИЛЛЯТОРОВ МОРЗЕ

*Ю. С. Ефремов*

При расчетах колебательных спектров молекул методом диагонализации гамильтониана возникает вопрос о выборе удобной системы базисных функций. Обычно в качестве такой системы используются волновые функции гармонического осциллятора. Они хороши тем, что имеют простую структуру и образуют полный набор в дискретном спектре энергии. Однако, как было показано в работах [1-3], такой базис имеет очень плохую сходимость и практически непригоден в случае многоатомных молекул.

В этом отношении удобнее базис, построенный из собственных функций осциллятора Морзе. Он обладает хорошей сходимостью и является наиболее естественным в случае, когда межъядерные связи в молекуле моделируются потенциалом Морзе.

Попытка построения теории колебаний многоатомных молекул на базе осцилляторов Морзе была предпринята в работах [4-5]. Однако аналитические выражения для матричных элементов с собственными функциями осциллятора Морзе, полученные в [5], содержат ряд неточностей и непригодны для практического использования из-за наличия гамма-функций $\Gamma(-m)$ с $m=0,1$. Ниже мы приводим правильные выражения для матричных элементов, сохраняя метод вычислений и обозначения работы [5].

Как и в [5], запишем собственные функции осциллятора Морзе в виде

$$\psi_n(r) = N_n e^{-x/2} x^{k-n-1/2} L_n^{2k-2n-1}(x), \tag{1}$$

где

$$x = 2ke^{-a(r-r_0)},$$

$$k = \frac{\sqrt{2\mu D}}{a\hbar},$$

$N_n$ — нормировочный множитель, $L_n^{2k-2n-1}(x)$ — обобщенные полиномы Лагерра, $\mu$, $D$, $r_0$ и $a$ — обычные параметры осциллятора Морзе.

Как обычно (см., например, [6]), мы продолжим область изменения переменной $x$ в нефизическую область $x > 2ke^{ar_0}$ и будем нормировать $\psi_n(x)$ условием

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(r)|^2 \, dr = \frac{1}{a} \int_0^{\infty} |\psi_n(x)|^2 \frac{dx}{x} = 1. \tag{2}$$

Волновые функции (1), нормированные условием (2), принимают вид

$$\psi_n(x) = \left[\frac{a\alpha n!}{\Gamma(\alpha+n+1)}\right]^{1/2} e^{-x/2} x^{\alpha/2} L_n^{\alpha}(x), \tag{3}$$

где

$$\alpha = 2k - 2n - 1. \tag{4}$$

При вычислении вспомогательных интегралов $I_{n+j,\,n}^{\alpha-2j,\,\alpha}[f(x)]$ (обозначения работы [5]) мы использовали соотношение (21) из [5]

$$L_n^{\alpha}(x) = \frac{1}{(j-1)!} \sum_{m=0}^{n} \frac{(j+m-1)!}{m!} L_{n-m}^{\alpha-j}(x), \quad j = 0,\ 1,\ 2 \ldots \tag{5}$$

и выражение

$$L_i^{\beta}(x) = \sum_{m=0}^{\{k,\,i\}} (-1)^m \frac{k!}{(k-m)!\,m!} L_{i-m}^{\beta+k}(x), \quad k = 0,\ 1,\ 2 \ldots, \tag{6}$$

которое является следствием рекуррентной формулы $L_n^{\alpha-1}(x) = L_n^{\alpha}(x) - L_{n-1}^{\alpha}(x)$ и тождества $L_{-n}^{\alpha}(x) = 0$, $n = 1,\ 2,\ 3 \ldots$, $\alpha \neq 0,\ 1,\ 2 \ldots$ Символ $\{k,\ i\}$ введен для обозначения наименьшего из чисел $k$ и $i$.

Подставляя (5) и (6) (с $\beta=\alpha-2j$, $i=n+j$ и $k=j$) в выражение для $I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}\times[f(x)]$, получим

$$I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}[f(x)]=\int\limits_0^\infty e^{-x}x^{\alpha-j}L^{\alpha-2j}_{n+j}(x)\,f(x)\,L^{\alpha}_{n}(x)\,dx=$$

$$=j\sum_{m=0}^{n}\sum_{p=0}^{j}(-1)^p\frac{(j+m-1)!}{m!\,p!\,(j-p)!}\int\limits_0^\infty e^{-x}x^{\alpha-j}L^{\alpha-j}_{n+j-p}(x)\,f(x)\,L^{\alpha-j}_{n-m}(x)\,dx. \qquad (7)$$

Учитывая ортогональность полиномов Лагерра

$$\int\limits_0^\infty e^{-x}x^{\alpha}L^{\alpha}_{n}(x)\,L^{\alpha}_{m}(x)\,dx=\frac{\Gamma(\alpha+n+1)}{n!}\delta_{m,\,n} \qquad (8)$$

и соотношения (17) и (19) из [5], найдем, что

$$I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}[1]=(-1)^j\frac{\Gamma(\alpha+n-j+1)}{n!}, \qquad (9)$$

$$I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}[x]=(-1)^j\frac{\Gamma(\alpha+n-j+1)}{n!}[j(\alpha-j)+2n+\alpha+1], \qquad (10)$$

$$I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}[x^\lambda]=$$

$$=\begin{cases}\dfrac{(j+\lambda)!}{(j-\lambda-1)!}\displaystyle\sum_{m=0}^{\{\lambda,\,n\}}(-1)^{j+m}\frac{(j+m-\lambda-1)!}{(\lambda-m)!\,m!\,(j+m)!}\frac{\Gamma(\alpha+n+\lambda-j-m+1)}{(n-m)!}, & j>\lambda\geqslant 0,\\[2ex] (\lambda-j)!\,(\lambda+j)!\displaystyle\sum_{m=0}^{\{\lambda-j,\,n\}}\frac{(-1)^j\,\Gamma(\alpha+n+\lambda-j-m+1)}{(\lambda-j-m)!\,(j+m)!\,(\lambda-m)!\,m!\,(n-m)!}, & \lambda\geqslant j\geqslant 0,\end{cases} \qquad (11)$$

$$I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}\left[\frac{d}{dx}\right]=0, \qquad (12)$$

$$I^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}\left[x\frac{d}{dx}\right]=(-1)^j\frac{\Gamma(\alpha+n-j+1)}{(n-1)!}. \qquad (13)$$

Матричные элементы выражаются через интегралы (9)—(13) с помощью соотношений

$$\langle n+j\,|\,n\rangle=N_{n+j}N_nI^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}[1], \qquad (14)$$

$$\langle n+j\,|\,x^\lambda\,|\,n\rangle=N_{n+j}N_nI^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}[x^\lambda], \qquad (15)$$

$$\left\langle n+j\,\middle|\,x\frac{d}{dx}\,\middle|\,n\right\rangle=\frac{1}{2}\alpha\langle n+j\,|\,n\rangle-\frac{1}{2}\langle n+j\,|\,x\,|\,n\rangle+N_{n+j}N_nI^{\alpha-2j,\,\alpha}_{n+j,\,n}\left[x\frac{d}{dx}\right], \qquad (16)$$

$$\left\langle n+j\,\middle|\,\frac{d}{dx}\,\middle|\,n\right\rangle=-\frac{1}{2}\langle n+j\,|\,n\rangle, \qquad (17)$$

где $N_n$ — нормировочная постоянная; согласно (3) и (4), она равна

$$N_n=\sqrt{\frac{a\,(2k-2n-1)}{\Gamma(2k-n)}\,n!}$$

Отметим, что матричные элементы (14)—(17) вычислены в «$x$-представлении», т. е. определяются интегралами типа

$$\langle n+j\,|\,\hat{A}(x)\,|\,n\rangle=\int\limits_0^\infty\psi_{n+j}(x)\,\hat{A}(x)\,\psi_n(x)\,dx. \qquad (18)$$

Нетрудно видеть, что в силу определения

$$x = 2ke^{-a(r-r_0)}$$

они связаны с матричными элементами в «$r$-представлении» соотношениями

$$\langle n+j \,|\, \hat{A}(r) \,|\, n\rangle_r = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n+j}(r)\, \hat{A}(r)\, \psi_n(r)\, dr = \frac{1}{a}\left\langle n+j \left| \frac{1}{x} \hat{A}(x) \right| n \right\rangle. \tag{19}$$

В силу эрмитовости оператора Гамильтона для осциллятора Морзе волновые функции в «$r$-представлении» ортогональны

$$\langle n+j \,|\, n\rangle_r = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{n+j}(r)\, \psi_n(r)\, dr = 0, \; j \neq 0. \tag{20}$$

В заключение отметим, что базис, построенный из волновых функций осциллятора Морзе, обладает существенным недостатком — такие функции не образуют полного набора в дискретном спектре. Выражения же (14)—(17) применимы лишь для значений $j$, удовлетворяющих условию $\alpha - 2j > -1$, т. е. для переходов между уровнями энергии, принадлежащими дискретному спектру. Поэтому при больших квантовых числах возникает проблема учета непрерывного спектра. Как было отмечено в [8], эта проблема может быть решена, если вместо собственных функций уравнения Шредингера для осциллятора Морзе использовать собственные функции уравнения Штурма—Лиувилля для соответствующей системы. В следующем сообщении будет рассмотрено решение задачи Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе и представлены результаты вычисления соответствующих матричных элементов.

## Литература


[1] P. F. Ender, D. I. Wilson. J. Chem. Phys., *46*, 425, 1967.
[2] V. R. Park, C. T. Tahk, D. J. Wilson. J. Chem. Phys., *53*, 786, 1970.
[3] О. П. Шадрин, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., *34*, 590, 1973.
[4] R. Wallace. Chem. Phys., *11*, 189, 1975.
[5] R. Wallace. Chem. Phys. Lett., *37*, 115, 1976.
[6] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин. Опт. и спектр., *32*, 28, 1972.
[7] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. *1*, *2*, «Наука», М., 1974.
[8] Ф. А. Гареев, С. П. Иванова, Н. Ю. Ширикова. ТМФ, *8*, 97, 1971.


Поступило в Редакцию 9 марта 1977 г.

---

*УДК 535.37 : 548.0*

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ БРОМИСТОГО СЕРЕБРА С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ИОДА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

*Е. Б. Козырева* и *Ж. С. Яковлева*

Низкотемпературные спектры люминесценции чистых и смешанных кристаллов AgHal широко исследуются в настоящее время. Стимулом к этому служит отсутствие единого теоретического объяснения природы спектров излучения всего ряда (AgBr, AgCl, AgJ), хотя в спектрах люминесценции этих веществ имеется ряд общих закономерностей [1-4].

Новую информацию о природе и свойствах уровней, расположенных в запрещенной зоне кристаллов AgHal, ответственных за излучательную рекомбинацию, дает использование лазеров в качестве источников возбуждения спектров люминесценции.

Предыдущие исследования показали [3], что образцы одинакового химического состава с естественными поверхностями, приготовленные различными способами (затекание между стеклами, затвердевание расплава, прессование соли), при соблюдении некоторых общих условий имеют практически идентичные спектры излучения, совпадающие со спектрами излучения соответствующих фотоэмульсий без красителей. Это показывает, что монокристалличность образцов не имеет существенного значения для возбуждения центров излучения.

Более важной оказывается обработка поверхностей кристаллов (шлифовка, полировка, травление), часто приводящая к полному исчезновению тонкой структуры в спектре излучения соответствующего образца. Поэтому для такого рода исследований