юции и фосфоресценции (см. рисунок) по форме и относительной интенсивности колебательных полос полностью совпадают с соответствующими спектрами ЭТБ [8, 9]. Сдвиги 0—0-полос по сравнению с ЭТБ составляют приблизительно 2000 см$^{-1}$ для флуоресценции и 3000 см$^{-1}$ для фосфоресценции. Эти факты делают предположение авторов [2] весьма правдоподобным.

Можно предполагать, что вышеизложенные представления в определенной степени применимы и к другим молекулам с экзоциклическими тройными связями.

Литература

[1] S. Friedrich, R. Griebel, G. Hohlneicher, F. Metz, S. Schneider. Chem. Phys., *1*, 319, 1972.
[2] S. Friedrich, R. Griebel, G. Hohlneicher, F. Metz, S. Schneider. Chem. Phys., *1*, 330, 1972.
[3] M. H. Hui, S. A. Rice. J. Chem. Phys., *61*, 833, 1974.
[4] С. Паркер. Фотолюминесценция растворов, гл. 3. «Мир», М., 1972.
[5] N. Kanamaru, H. R. Bhattacharjee, E. C. Lim. Chem. Phys. Lett., *26*, 174, 1974.
[6] R. B. Gundall, L. S. Pereira. Chem. Phys. Lett., *16*, 371, 1972.
[7] H. Singh, J. D. Laposa. J. Luminescence, *3*, 281, 1971.
[8] Т. С. Журавлева, Р. Н. Нурмухаметов, Ю. И. Козлов, Д. Н. Шигорин. Опт. и спектр., *22*, 898, 1967.
[9] J. D. Laposa, H. Singh. Chem. Phys. Lett., *4*, 288, 1969.

Поступило в Редакцию 1 февраля 1977 г.

УДК 539.194.01

ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С СОБСТВЕННЫМИ ФУНКЦИЯМИ УРАВНЕНИЯ ШТУРМА—ЛИУВИЛЛЯ ДЛЯ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ

Ю. С. Ефремов

В предыдущем сообщении были приведены результаты вычисления матричных элементов с собственными функциями осциллятора Морзе. Как было отмечено, при применении таких функций для формирования исходного базиса в методе диагонализации гамильтониана возникает проблема учета непрерывного спектра. Она может быть решена, если вместо собственных функций уравнения Шредингера для осциллятора Морзе использовать собственные функции уравнения Штурма—Лиувилля [1].

Уравнение Штурма—Лиувилля с потенциалом Морзе имеет вид

$$\frac{d^2}{dr^2}\varphi_n(r) + [\varepsilon - \alpha_n U(r)]\,\varphi_n(r) = 0, \tag{1}$$

где

$$U(r) = D_0\,\{\exp[-2a(r-r_0)] - 2\exp[-a(r-r_0)]\}, \tag{2}$$

$$D_0 = \frac{2\mu}{\hbar^2}D, \quad \varepsilon = \frac{2\mu}{\hbar^2}E, \tag{3}$$

E, μ, D, a и r_0 имеют свой обычный смысл; α_n и $\varphi_n(r)$ — искомые собственные значения и собственные функции.

В уравнении (1) с потенциалом (2) сделаем стандартную замену

$$x_n = \frac{2\sqrt{\alpha_n D_0}}{a}\exp[-a(r-r_0)] = 2k_n \exp[-a(r-r_0)] \tag{4}$$

и будем считать, что $0 \leqslant x_n < \infty$, воспользовавшись тем, что функции $\varphi_n(r)$ экспоненциально затухают в нефизической области $r < 0$.

Уравнение (1) принимает вид

$$x_n^2\varphi_n''(x_n) + x_n\varphi_n'(x_n) + \left(k_n x_n - \frac{x_n^2}{4} - \lambda^2\right)\varphi_n(x_n) = 0, \tag{5}$$

где штрих над φ_n означает производную по x_n, $\lambda^2 = -\varepsilon/a^2$ и $\varphi_n(x_n)$ удовлетворяет граничным условиям

$$\varphi_n(x_n) \to 0 \quad \text{при} \quad x_n \to 0 \quad \text{и} \quad x_n \to \infty. \tag{6}$$

Параметр ε выберем так, чтобы при $n=0$ уравнение (1) переходило в уравнение Шредингера для основного состояния осциллятора Морзе.

В соответствии с этим положим

$$\varepsilon = \frac{2\mu}{\hbar^2} E_0, \tag{7}$$

где $E_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\sqrt{D_0} - \frac{a}{2}\right)^2$ — энергия основного состояния осциллятора Морзе. Тогда

$$\lambda^2 = \left(\frac{\sqrt{D_0}}{a} - \frac{1}{2}\right)^2 > 0. \tag{8}$$

Выбором ε в форме (7) полностью исключается непрерывный спектр и получаемые собственные значения α_n и собственные функции φ_n принадлежат только дискретному спектру.

Заменой

$$\varphi_n(x_n) = x_n^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}x_n} f(x_n) \tag{9}$$

уравнение (5) приводится к гипергеометрическому уравнению для функции $f(x_n)$.

Поэтому решение (5) имеет вид

$$\varphi_n(x_n) = C_n' x_n^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}x_n} \Phi\left(\lambda + \frac{1}{2} - k_n,\ 2\lambda + 1,\ x_n\right) +$$
$$+ C_n'' x_n^{-\lambda} e^{-\frac{1}{2}x_n} \Phi\left(-\lambda - k_n + \frac{1}{2},\ 1 - 2\lambda,\ x_n\right), \tag{10}$$

где $\Phi(\alpha, \gamma, x_n)$ — вырожденная гипергеометрическая функция.

Для того чтобы удовлетворить граничным условиям (6), необходимо положить

$$C_n'' = 0, \tag{11}$$

$$\lambda + \frac{1}{2} - k_n = -n, \quad n = 0, 1 \ldots \tag{12}$$

Следовательно, собственные функции и собственные значения уравнения (1) равны

$$\varphi_n(x_n) = C_n' x_n^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}x_n} \Phi(-n,\ 2\lambda + 1,\ x_n), \tag{13}$$

$$\alpha_n = \left(1 + \frac{a}{\sqrt{D_0}} n\right)^2, \tag{14}$$

где x_n определяется выражением (4).

Удобнее записать (13) в виде

$$\varphi_n(x) = C_n x^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}k_n x} \Phi(-n,\ \alpha + 1,\ k_n x), \tag{15}$$

с

$$x = 2 \exp[-a(r - r_0)] \tag{16}$$

и

$$k_n = \frac{\sqrt{\alpha_n D_0}}{a}, \quad \alpha = 2\lambda = \frac{2\sqrt{D_0}}{a} - 1. \tag{17}$$

Как известно (см. [1]), собственные функции уравнения Штурма—Лиувилля ортогональны с весом $U(r)$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(r)\, U(r)\, \varphi_n(r)\, dr = -\delta_{mn} \tag{18}$$

и образуют полную систему.

В «x-представлении» условие (18) принимает вид

$$\int_0^\infty \varphi_m(x)\left(1-\frac{x}{4}\right)\varphi_n(x)\,dx=\frac{a}{D_0}\,\delta_{mn}, \tag{19}$$

где x определяется выражением (16).

В соответствии с (19) нормировочная постоянная C_n равна

$$C_n=\frac{1}{\Gamma(\alpha+1)}\sqrt{\frac{2ak_n^{\alpha+1}\Gamma(\alpha+n+1)}{D_0 n\,!}}\,. \tag{20}$$

Отметим, что в отличие от собственных функций уравнения Шредингера для осциллятора Морзе волновые функции (15) сохраняют свой вид при любых значениях квантового числа n, а собственные значения (14) образуют бесконечную возрастающую последовательность положительных чисел.

Для вычисления матричных элементов с собственными функциями (15) воспользуемся известными выражениями для интегралов с гипергеометрическими функциями [2]. В результате получим

$$\langle m\,|\,n\rangle=C_mC_n\int_0^\infty x^\alpha e^{-\frac{1}{2}(k_n+k_m)x}\,\Phi(-n,\ \alpha+1,\ k_nx)\,\Phi(-m,\ \alpha+1,\ k_mx)\,dx=$$

$$=(-1)^m 2^{\alpha+1}C_mC_n\frac{\Gamma(\alpha+1)}{(k_n+k_m)^{\alpha+1}}\left(\frac{k_m-k_n}{K_m+k_n}\right)^{n+m}F\left(-n,\ -m,\ \alpha+1,\ -\frac{4k_nk_m}{(k_m-k_n)^2}\right). \tag{21}$$

Подставляя сюда выражение для гипергеометрического ряда [3], найдем, что

$$\langle m\,|\,n\rangle=C_mC_n\frac{\Gamma^2(\alpha+1)\,n\,!\,m\,!}{(k_n+k_m)^{\alpha+n+m+1}}(k_nk_m)^n(k_m-k_n)^{m-n}\times$$

$$\times\sum_{j=0}^{n}\frac{(-1)^{m+n-j}2^{\alpha+1+2n-2j}}{j\,!\,(n-j)\,!\,(m-n+j)\,!\,\Gamma(\alpha+n-j+1)}\left[\frac{(k_m-k_n)^2}{k_mk_n}\right]^j,\quad m\neq n. \tag{22}$$

Для диагонального матричного элемента получим выражение

$$\langle n\,|\,n\rangle=C_n^2\frac{\Gamma^2(\alpha+1)\,n\,!}{k_n^{\alpha+1}\,\Gamma(\alpha+n+1)}\,. \tag{23}$$

Матричные элементы $\langle m\,|\,x^\lambda\,|\,n\rangle$ (с $\lambda>0$) могут быть вычислены с помощью рекуррентного соотношения [3]

$$\langle m\,|\,x^{\lambda+1}\,|\,n\rangle=\frac{4}{k_n^2-k_m^2}\Big\{(k_n^2-k_m^2-k_n\lambda)\,\langle m\,|\,x^\lambda\,|\,n\rangle+\lambda\,(\alpha+2m+\lambda)\,\langle m\,|\,x^{\lambda-1}\,|\,n\rangle-$$

$$-2m\lambda\frac{C_m}{C_{m-1}}\langle m-1\,|\,x^{\lambda-1}\,|\,n\rangle\Big\}, \tag{24}$$

где матричные элементы $\langle m-1\,|\,x^{\lambda-1}\,|\,n\rangle$ отличаются от матричных элементов $\langle m\,|\,x^{\lambda-1}\,|\,n\rangle$ заменой m на $m-1$ всюду, кроме выражения для k_m.

В частности,

$$\langle m\,|\,x\,|\,n\rangle=4\,\langle m\,|\,n\rangle, \tag{25}$$

$$\langle m\,|\,x^2\,|\,n\rangle=16\,\langle m\,|\,n\rangle+\frac{8k_m}{(k_n^2-k_m^2)}\langle m\,|\,n\rangle+\frac{8mC_m}{(k_n^2-k_m^2)\,C_{m-1}}\langle m-1\,|\,n\rangle, \tag{26}$$

где матричный элемент $\langle m-1\,|\,n\rangle$ в соответствии с указанным выше правилом определяется выражением

$$\langle m-1\,|\,n\rangle=C_{m-1}C_m\frac{n\,!\,\Gamma^2(\alpha+1)\,(m-1)\,!}{(k_n+k_m)^{\alpha+n+m}}(k_nk_m)^n(k_m-k_n)^{m-n-1}\times$$

$$\times\sum_{j=0}^{n}\frac{(-1)^{m+n-j-1}\,(4)^{k_n-j}}{j\,!\,(n-j)\,!\,(m-n+j-1)\,!\,\Gamma(\alpha+n-j+1)}\left[\frac{(k_m-k_n)^2}{k_mk_n}\right]^j. \tag{27}$$

Соответствующие диагональные матричные элементы равны

$$\langle n\,|\,x\,|\,n\rangle=2\,\langle n\,|\,n\rangle, \tag{28}$$

$$\langle n\,|\,x^2\,|\,n\rangle=4\,\langle n\,|\,n\rangle+2\,\frac{k_n+n\,(\alpha+n)}{k_n^2}\,\langle n\,|\,n\rangle. \tag{29}$$

Матричные элементы $\left\langle m \left| x\frac{d}{dx} \right| n \right\rangle$ могут быть вычислены с помощью соотношения [3]

$$x\frac{d}{dx}\Phi(-m,\ \alpha+1,\ k_m x) = m[\Phi(-m,\ \alpha+1,\ k_m x) - \Phi(-m+1,\ \alpha+1,\ k_m x)]. \qquad (30)$$

После простого вычисления получим

$$\left\langle m \left| x\frac{d}{dx} \right| n \right\rangle = -\left(n+\frac{1}{2}\right)\langle m \mid n\rangle - \frac{nC_n}{C_{n-1}}\langle m \mid n-1\rangle, \qquad (31)$$

где матричные элементы $\langle m \mid n-1\rangle$ получаются из матричных элементов $\langle m \mid n\rangle$ с помощью замены n на $n-1$ всюду, кроме k_n.

Для вычисления матричных элементов оператора d/dx заметим, что

$$\left\langle m \left| \frac{d}{dx} \right| n \right\rangle = \frac{k_m-k_n}{4}\langle m \mid n\rangle + \frac{C_mC_n}{2}\int\limits_0^\infty e^{-\frac{1}{2}(k_n+k_m)x} x^\alpha \left\{\Phi(-m,\ \alpha+1,\ k_m x)\times\right.$$

$$\left.\times\frac{d}{dx}\Phi(-n,\ \alpha+1,\ k_n x) - \Phi(-n,\ \alpha+1,\ k_n x)\frac{d}{dx}\Phi(-m,\ \alpha+1,\ k_m x)\right\} dx \qquad (32)$$

и воспользуемся соотношениями [3]

$$\frac{d}{dx}\Phi(-n,\ \alpha+1,\ x) = -\frac{n}{\alpha+1}\Phi(-n+1,\ \alpha+2,\ x),$$

$$\Phi(-n+1,\ \alpha+2,\ x) = \frac{(n-1)!\,(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+n+1)}\sum_{i=0}^{n-1}\frac{\Gamma(\alpha+n-i)}{(n-i-1)!}\Phi(-n+i+1,\ \alpha+1,\ x). \qquad (33)$$

Тогда

$$\left\langle m \left| \frac{d}{dx} \right| n \right\rangle = \frac{k_m-k_n}{4}\langle m \mid n\rangle - \frac{C_n}{2}\cdot\frac{n!\,k_n}{\Gamma(\alpha+n+1)}\sum_{i=0}^{n-1}\frac{\Gamma(\alpha+n-i)}{(n-i-1)!}\times$$

$$\times\frac{1}{C_{n-i-1}}\langle m/n-i-1\rangle + \frac{C_m}{2}\,\frac{m!\,k_m}{\Gamma(\alpha+m+1)}\sum_{i=0}^{m-1}\frac{\Gamma(\alpha+m-i)}{(n-i-1)!}\times$$

$$\times\frac{1}{C_{m-i-1}}\langle m-i-1 \mid n\rangle. \qquad (34)$$

Соответствующие (31) и (34) диагональные матричные элементы равны

$$\left\langle n \left| x\frac{d}{dx} \right| n \right\rangle = -\frac{1}{2}\langle n \mid n\rangle, \qquad (35)$$

$$\left\langle n \left| \frac{d}{dx} \right| n \right\rangle = 0. \qquad (36)$$

Выражения (22), (23), (25), (26), (28), (29), (31), (34)—(36) и рекуррентное соотношение (24) позволяют вычислить матричные элементы операторов x^λ, $x\frac{d}{dx}$ и $\frac{d}{dx}$. Все выражения имеют довольно простую структуру и удобны для практического применения.

Автор глубоко благодарен Н. И. Жирнову за постановку задачи и постоянную помощь в работе.

Литература

[1] Ф. А. Гареев, С. П. Иванова, Н. Ю. Ширикова. ТМФ, *8*, 97, 1971.
[2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. «Наука», М., 1974.
[3] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. *1—2*, «Наука», М., 1974.

Поступило в Редакцию 9 марта 1977 г.