

набора параметров, имеющих физический смысл. Следующая серия статей будет посвящена использованию данного подхода для оценки параметров эффективного вращательного гамильтониана групп колебательных состояний молекулы  $H_2O$ .

*Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией молекулярной спектроскопии Института оптики атмосферы СО РАН, д.ф.-м.н. Л.Н. Синеце и г.н.с. Института оптики атмосферы, д.ф.-м.н. А.Д. Быкову за организационную помощь и консультирование по вопросам колебательно-вращательной спектроскопии.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Watson J.K.G. Simplification of the Molecular Vibration-Rotation Hamiltonian // *Molecular Physics* – 1968. – V. 15. – № 5. – P. 479–490.
2. Polyansky O.L. One-Dimensional Approximation of the Effective Rotational Hamiltonian of the Ground State of the Water Molecule // *Journal of Molecular Spectroscopy* – 1985. – V. 112. – № 1. – P. 79–87.
3. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран, Паскаль. – Томск: МП «Раско», 1991. – 270 с.
4. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979. – 284 с.
5. Emelyanov D.S., Stoinova V.N. Relaxation parameters of  $H_2O-N_2$  spectral lines using Pade-Borel transformation // *Proceedings of SPIE*. – 2008. – V. 6936. – 693603 (6 pages).
6. Стройнова В.Н., Емельянов Д.С. Применение преобразования Паде-Бореля для расчётов релаксационных параметров линий молекулы // *Известия Томского политехнического университета*. – 2008. – Т. 312. – № 2. – С. 48–53.
7. Нурминский Е.А. Нелинейное программирование. – Владивосток: ДВГУ, 2003. – 24 с.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1984. – 831 с.

Поступила 15.05.2008 г.

УДК 539.194:535.621

## МОДЕЛЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ СИЛЬНОМ КОЛЕБАТЕЛЬНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

А.Д. Быков, Д.С. Емельянов, В.Н. Стройнова\*

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

\*Томский политехнический университет

E-mail: vns@tpu.ru

*Представлена теоретическая модель, позволяющая получить расчетные значения полуширины и сдвига центров линий двухатомных молекул для спектральных баз данных и лазерной физики. Достоверность модели подтверждена сравнением с экспериментальными данными для линий полосы 0-3 молекулы СО. Показана хорошая предсказательная способность модели для переходов на высокие колебательные состояния.*

#### Ключевые слова:

*Физика лазеров, высоковозбужденные колебательные состояния, внутримолекулярная динамика, вариационный метод, сдвиг центра линии, полуширина линии.*

#### Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке молекулярных газовых лазеров, способных служить стандартами частоты. Например, в современных СО-лазерах с каскадным механизмом генерации используются переходы на высоковозбужденные колебательные состояния вплоть до  $v=41$  [1],  $v=36, 38$  [2, 3]. Для построения кинетических моделей лазеров, генерирующих на высоких колебательно-вращательных (КВ) переходах, необходимо знание релаксационных параметров контура линий колебательно возбужденного рабочего вещества. Особую важность приобретает исследование колебательной зависимости полуширины и сдвига центров линий молекул рабочего вещества ( $CO$ ,  $NO$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $H_2$ ,  $HD$ ) в лазерах с оп-

тической накачкой и каскадным механизмом генерации [4, 5]. В [4] исследовались свойства плазмы, содержащей смесь  $CO$  с азотом, кислородом или аргоном, накачиваемой излучением  $CO$ -лазера. Было установлено, что вычисленная в рамках кинетической модели заселенность высоких колебательных состояний не согласуется с измеренной величиной (расхождение почти в 1,5 раза). По-видимому, существенное отличие расчета от эксперимента обусловлено некорректными значениями релаксационных параметров высоких колебательных состояний молекулы  $CO$ .

В [6, 7] нами было исследовано влияние внутримолекулярной динамики высоковозбужденных КВ состояний на релаксационные параметры контура линий двухатомных молекул. Было показано,

что изменение дипольного, квадрупольного моментов, поляризуемости, вращательной энергии при сильном колебательном возбуждении могут значительно изменить релаксационные параметры линий СО и НН, принадлежащих высоким КВ состояниям, по сравнению с релаксационными параметрами низких КВ состояний. В [6, 7] проанализированы расчетные колебательные и вращательные зависимости полуширины и сдвига центров линий холодных и горячих полос и проведено сравнение с измеренными значениями полуширины и сдвига центров линий СО и НН, образованных холодными переходами на низкие КВ состояния до  $v=3$ . Измерения полуширин, сдвига центров линий для переходов с более высоким значением колебательного квантового числа верхнего состояния в настоящее время отсутствуют.

Целью данной работы является создание теоретической модели, которая позволяла бы получить достоверные значения релаксационных параметров линий двухатомных молекул при сильном колебательном возбуждении вплоть до предела диссоциации. Предлагаемая модель основана на варианте Ма-Типпинга-Буле полуклассической теории ударного уширения и вариационном методе определения волновых функций и уровней энергии. Также используется электростатическое и поляризационное слагаемые в межмолекулярном потенциале. Для проверки достоверности новой модели проведены расчеты полуширины и сдвига центров линий СО-СО для переходов на колебательное состояние  $v=3$  и сравнение с измеренными значениями [8, 9]. Практическим приложением результатов может быть исследование свойств холодной плазмы, возникающей при генерации излучения молекулярных газовых лазеров с оптической накачкой на высоких колебательных переходах рабочего вещества; использование релаксационных параметров высоких колебательных состояний для баз данных спектроскопической информации.

## 1. Теоретический анализ

### 1.1. Внутримолекулярная динамика при сильном колебательном возбуждении

Традиционный способ определения КВ уровней энергии и волновых функций связан с применением теории возмущений (в общем случае в форме метода эффективного вращательного гамильтониана). Основным предположением метода возмущений является малость внутримолекулярных взаимодействий по сравнению с энергией нулевого приближения. В качестве последнего выбирается гармонический осциллятор, при этом все величины, например, дипольный момент, функция потенциальной энергии или моменты инерции, представляются в виде разложений в ряды Тейлора вблизи равновесной конфигурации молекулы.

Для низких и умеренно возбужденных колебательных состояний КВ волновые функции локали-

зованы в малой окрестности вблизи равновесной конфигурации молекулы. Как следствие, средние значения дипольного и квадрупольного моментов, поляризуемости, определяющих межмолекулярный потенциал, меняются незначительно при возбуждении одного или нескольких колебательных квантов. Изменение средних значений мультипольных моментов, а также изменение вращательных и центробежных постоянных, вращательного энергетического спектра можно легко учесть в рамках теории возмущений.

Кардинальных изменений следует ожидать при сильном колебательном возбуждении оптически активной молекулы. В [6, 7] показано, что в молекуле СО межъядерное расстояние возрастает в 14 раз в колебательном состоянии  $v=65$  по сравнению с его равновесным значением. При колебательном возбуждении двухатомных молекул [6, 7] число узлов волновых функций возрастает в 65 раз при переходе из основного колебательного состояния на  $v=65$ ; они становятся быстроосциллирующими функциями межъядерного расстояния, что затрудняет вычисление необходимых матричных элементов. Для колебательно возбужденных двухатомных молекул ряды матричных элементов гамильтониана (ряды Данхэма) расходятся, что существенно искажает значения уровней энергии. Значительное возрастание амплитуды колебаний атомов и большие отклонения межъядерных расстояний от их равновесных значений приводят к неприменимости приближения малых колебаний и теории возмущений. Чтобы корректно описать внутримолекулярную динамику высоких КВ состояний двухатомных молекул, необходимо использовать вариационный метод [10, 11], который применяется в современной спектроскопии достаточно широко для молекул разного типа симметрии.

В данной работе, в отличие от предыдущих расчетов [7], для определения волновых функций и уровней энергии применялся прямой вариационный метод Ритца, основанный на численной диагонализации матрицы гамильтониана [10, 11]. В качестве базисных использовались волновые функции осциллятора Морзе:

$$\phi_n^{\text{var}}(j) = \sum_{v=0}^{30} C(j, v) \phi^M(v). \quad (1)$$

Здесь  $v, j$  – колебательное и вращательное квантовое число,  $C(j, v)$  – коэффициенты разложения по базисным функциям,  $\phi^M$  – пробные волновые функции,  $\phi^{\text{var}}$  – вариационные волновые функции. Потенциальная функция для молекулы СО восстановлена с параметрами эффективного потенциала [1]. Необходимые в теории уширения матричные элементы вычислялись с функциями дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости, рассчитанными *ab initio* либо полумэмпирически. Матричные элементы определялись с вариационными волновыми функциями (1) посредством численного интегрирования по всей области изменения межъядерного расстояния, в которой вклад от данных функций ненулевой:

$$\langle \phi^{\text{var}} | \mu | \phi^{\text{var}} \rangle = \int_0^a (\phi^{\text{var}}(j, r))^2 \mu(r) dr. \quad (2)$$

Здесь  $r$  – межъядерное расстояние;  $\mu(r)$  – функция дипольного момента; верхний предел интегрирования  $a=7 \text{ \AA}$  для молекулы СО. Далее волновые функции, полученные вариационным методом, применялись для вычисления диагональных матричных элементов дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости молекулы СО. Вариационные уровни энергии использовались для определения частот вращательных переходов молекулы СО.

## 1.2. Способ вычисления оптического сечения столкновений (вариант Ма-Типпинга-Буле)

В наших предыдущих работах для расчетов релаксационных параметров двухатомных молекул применялся вариант полуклассической ударной теории Корфа-Левита-Черкасова [12, 13], использующий ударное приближение, приближение прямолинейных траекторий и средней относительной скорости столкновений. В данной работе применяется современный вариант Ма-Типпинга-Буле [14] с теми же приближениями, но способный более корректно учесть усреднение по состояниям возмущающей молекулы. В общем случае комплексная функция прерывания  $S(i, f, b, v) = \text{Re} S(i, f, b, v) + i \text{Im} S(i, f, b, v)$  содержит полную информацию о внутримолекулярной динамике оптически активной молекулы ( $i, f$  – колебательные квантовые числа начального и конечного состояний перехода) и динамике столкновений ( $b$  – прицельное расстояние,  $v$  – средняя относительная скорость столкновений). В [12–14] для определения функции прерывания используется теория возмущений  $S(i, f, b, v) = S_1(i, f, b, v) + S_2(i, f, b, v) + \dots$ . Ограничившись вторым порядком теории возмущений, можно записать выражения для полуширины

$$\begin{aligned} \gamma(i, f) = & \\ = \frac{mv}{c} \int_0^\infty & \left[ 1 - \exp \left\{ \sum_{j_2, v_2} \rho(v_2, j_2) (-\text{Re} S_2^{\text{outer}} - S_2^{\text{middle}}) \right\} \times \right. \\ & \left. \times \cos \left\{ \sum_{j_2, v_2} \rho(v_2, j_2) (S_1 + \text{Im} S_2^{\text{outer}}) \right\} \right] b db \quad (3) \end{aligned}$$

и сдвига центров линий двухатомных молекул

$$\begin{aligned} \delta(i, f) = & \\ = \frac{mv}{c} \int_0^\infty & \sin \left( \sum_{j_2, v_2} \rho(v_2, j_2) (S_1 + \text{Im} S_2^{\text{outer}}) \times \right. \\ & \left. \times \exp \left( \sum_{j_2, v_2} \rho(v_2, j_2) (-\text{Re} S_2^{\text{outer}} - S_2^{\text{middle}}) \right) \right) b db. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь  $n$  – концентрация возмущающих молекул,  $c$  – скорость света,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $\rho(v_2, j_2)$  – заселенность колебательных и вращательных уровней возмущающей молекулы. В первом порядке теории возмущений вклад в релаксационные параметры линий определяется изотропной частью поляризационных (индукционное и дисперсионное) взаимодействий:

$$S_1(i, f, b, v) = \frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \times \left\{ \alpha_2 \{ \langle V_i | \mu_1^2(r) | V_i \rangle - \langle V_f | \mu_1^2(r) | V_f \rangle \} + \right. \\ \left. + [\mu_2^2(r) + \frac{3}{2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \alpha_2(r)] \times \right. \\ \left. \times \{ \langle V_i | \alpha_1(r) | V_i \rangle - \langle V_f | \alpha_1(r) | V_f \rangle \} \right\}. \quad (5)$$

Здесь  $\mu_1(r)$ ,  $\mu_2(r)$ ,  $\alpha_1(r)$ ,  $\alpha_2(r)$  – функции дипольного момента и поляризуемости поглощающей и возмущающей молекул соответственно;  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  – потенциалы ионизации;  $|V_i\rangle$ ,  $|V_f\rangle$  – волновые функции начального и конечного колебательных состояний поглощающей молекулы. Матричные элементы квадрата дипольного момента и поляризуемости в (5) вычислялись с вариационными волновыми функциями (1).

Во втором порядке теории возмущений вклад в полуширину и сдвиг центров линий определяется анизотропной частью диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного взаимодействий. Для краткости здесь приводятся формулы только для случая диполь-дипольного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \text{Re} S_2^{\text{outer}}(i, f, b, v) = & \frac{4}{9} \frac{1}{(\hbar v b^2)^2} \sum_{v_2, j_2'} D_2(v_2 v_2' | 1) \times \\ \times \{ & \sum_{i'} D(ii' | 1) \text{Re} \varphi_{11}(k_{ii', jj'}) + \sum_{f'} D(ff' | 1) \text{Re} \varphi_{11}(k_{ff', jj'}) \}. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь  $\varphi_{11} = \text{Re} \varphi_{11} + i \text{Im} \varphi_{11}$  – комплексная резонансная функция для диполь-дипольного взаимодействия. Сила линии дипольного перехода  $D$  определяется как произведение квадрата приведенного матричного элемента оператора дипольного момента  $\mu$  поглощающей молекулы в колебательном состоянии  $v_2$ ,  $i$  или  $f$  на коэффициент Клебша-Гордана [15]. Для холодных переходов  $0 \rightarrow v_i$  в поглощающей молекуле вычислялся диагональный матричный элемент дипольного момента с вариационными волновыми функциями (1):

$$D(ii' | 1) = \left| \langle V_i | \mu | V_i \rangle \right|^2 (J_i 100 | J_i' 0)^2. \quad (7)$$

Резонансный параметр  $k$  в (5) определяется балансом энергий вращательных уровней в верхнем  $E_j$ ,  $E_j'$  или нижнем  $E_i$ ,  $E_i'$  колебательных состояниях:

$$k_{ii', jj'} = \frac{2\pi c b}{v} (E_i - E_i' + E_j - E_j'). \quad (8)$$

Заменив индексы  $i, i'$  на  $f, f'$  в (8), можно получить резонансный параметр  $k_{ff'}$  в верхнем колебательном состоянии перехода. Уровни энергии  $E_i$ ,  $E_j$ ,  $E_j'$ ,  $E_i'$ ,  $E_j$ ,  $E_j'$  вычислялись вариационным методом. Заменив индексы  $i, i'$  на  $f, f'$  в (7), можно получить силу линии в колебательном состоянии  $f$ . В отличие от предыдущей статьи [7], в данной работе учтены дополнительно вклады от перекрестных членов с учетом диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий:

$$S_2^{middle} = -\frac{32}{45} \frac{q_2^2 (v_2 v_2' | 2)}{(h\nu)^2 b^6} D \sum_{j_i} D(ii' | 1) \varphi_{12}(k_{ii'jj'}). \quad (9)$$

В (9)  $D = ((2j_i + 1)(2j_f + 1))^{1/2} W(j_i 1 2 j_f | j j_i)$ , где  $W$  – коэффициент Рака [15];  $q_2(v_2 v_2' | 2)$  – сила линии квадрупольного перехода в возмущающей молекуле;  $\varphi_{12} = \text{Re} \varphi_{12} + i \text{Im} \varphi_{12}$  – комплексная резонансная функция для диполь-квадрупольного взаимодействия.

$$S_2^{middle} = -\frac{32}{25} \frac{q_2^2 (v_2 v_2' | 2)}{(h\nu)^2 b^8} D \sum_{j_i} Q(ii' | 2) \varphi_{22}(k_{ii'jj'}). \quad (10)$$

Здесь  $\varphi_{22} = \text{Re} \varphi_{22} + i \text{Im} \varphi_{22}$  – комплексная резонансная функция для квадруполь-квадрупольного взаимодействия;  $Q(ii' | 2)$  – сила линии квадрупольного перехода в поглощающей молекуле:

$$Q(ii' | 2) = |\langle V_i | q | V_i \rangle|^2 (J_i 200 | J_i' 0)^2, \quad (11)$$

определяемая как произведение квадрата приведенного матричного элемента оператора квадрупольного момента на коэффициент Клебша-Гордана [15]. В данной работе вычислялись диагональные матричные элементы дипольного и квадрупольного моментов с вариационными волновыми функциями (1).

## 2. Результаты и обсуждение

Ранее в наших работах [16, 17] вариационный метод был впервые применен в рамках ударной теории уширения при сильном колебательном возбуждении молекулы CO вплоть до предела диссоциации. Было показано, что вариационный метод как способ описания внутримолекулярной дина-

мики высоковозбужденных состояний молекул позволяет правильно воспроизвести колебательные и вращательные зависимости полуширин и сдвига центров молекулы CO. В данной работе подробный анализ формул (3)–(10) показал, что вариационные волновые функции (1), (2) должны быть использованы для вычисления диагональных матричных элементов дипольного (6), (7), (9), квадрупольного (10) моментов, поляризуемости (5) молекулы CO. Необходимые функции, рассчитанные *ab initio* либо полуэмпирически, взяты из [18–20]. Вариационные уровни энергии  $E_j, E_j, E_j, E_j, E_j, E_j$  должны быть использованы для вычисления частот переходов (8). Диагональные матричные элементы вычислялись от функций [18–20] с вариационными волновыми функциями (1), (2) и затем применялись в рамках варианта Ма-Типпинга-Буле (3)–(4).

Вычисленные значения сдвига центров линий CO-CO в полосе 0-3 (R-ветвь) вместе с измеренными величинами [8, 9] представлены на рис. 1.

Здесь 1 – экспериментальные данные [8], 2 – экспериментальные данные [9], 3 – рассчитанные в [7], 4 – рассчитанные в данной работе. Из рис. 1 видно, что результаты обоих расчетов согласуются между собой и достаточно хорошо воспроизводят экспериментальную зависимость от вращательного квантового числа верхнего состояния перехода.

Рассчитанные в данной работе полуширины тех же линий CO-CO в сравнении с измеренными в [8, 9] можно видеть на рис. 2. Здесь 1 – измеренные полуширины [8], 2 – измеренные [9], 3 – рассчитанные в [7], 4 – рассчитанные в данной работе.

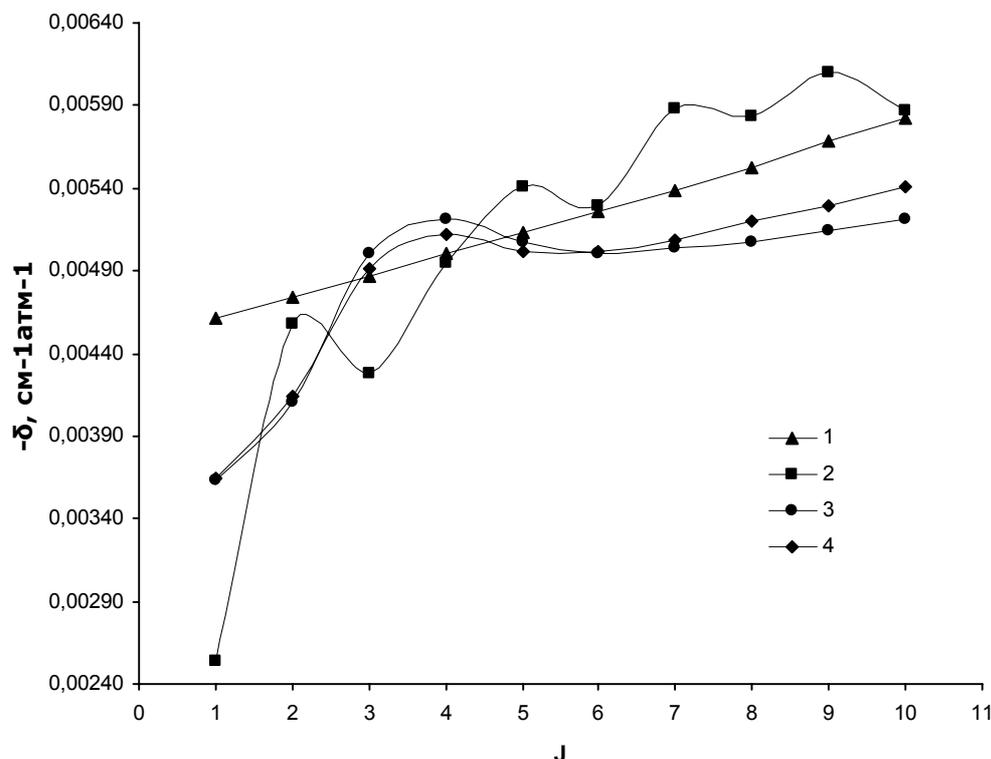


Рис. 1. Сдвиги центров линий CO-CO в полосе 0-3 (R-ветвь) в зависимости от вращательного квантового числа J

Рис. 2 демонстрирует хорошее согласие расчетных значений полуширин 3 и 4, а также согласие вычисленных полуширин с измеренными – 1 и 2.

Среднеквадратичные отклонения

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (\gamma_{\text{exp}} - \gamma_{\text{calc}})^2}{N-1}}$$

обоих расчетов  $\gamma_{\text{calc}}$  (либо сдвига центров  $\delta_{\text{calc}}$ ) от экспериментальных значений полуширины  $\gamma_{\text{exp}}$  (либо сдвига центров  $\delta_{\text{exp}}$ ) приведены в таблице. В первой строке таблицы приведены  $\sigma_3$  – среднеквадратичное отклонение расчета [7] от эксперимента [8],  $\sigma_4$  – нашего расчета от измерений [8]. Во второй строке записаны  $\sigma_3$ ,  $\sigma_4$  для измеренных значений [9]. Отклонения для обоих расчетов находятся в пределах экспериментальной погрешности [8, 9]. Имеющиеся расхождения в результатах расчета полуширин и сдвига центров линий [7] и данной работы обусловлены различием теоретических моделей:

- внутримолекулярная динамика поглощающей молекулы в данной работе описана посредством прямого вариационного метода, а в [7] использовались волновые функции и уровни энергии осциллятора Морзе;
- в данной работе дополнительно учтены перекрестные слагаемые (9), (10) в функции эффективности;
- настоящая модель, использующая вариант Ма-Типпинга-Буле [14] полуклассической ударной теории уширения, в отличие от [7], позволяет более корректно провести усреднение по колебательным и вращательным состояниям возмущающей молекулы.

**Таблица.** Среднеквадратичные отклонения расчетных значений полуширины и сдвига центров линий CO-CO от измеренных

Полуширина, см <sup>-1</sup> атм <sup>-1</sup>		Сдвиг центра, см <sup>-1</sup> атм <sup>-1</sup>	
$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_3$	$\sigma_4$
0,006032	0,004881	0,001011	0,001061
0,007991	0,006662	0,001232	0,001055

На рис. 3 приведены вращательные зависимости полуширины (треугольники) и сдвига центров (ромбики) линий CO-CO для R-ветви полосы 0-65. Верхнее состояние перехода соответствует энергии 86500 см<sup>-1</sup>, то есть расположено вблизи диссоциационного предела (89500 см<sup>-1</sup>) молекулы CO. Так как измерения отсутствуют для столь высоких колебательных состояний молекулы CO, наши расчеты следует рассматривать как предсказательные. Предсказательная способность теоретической модели определяется правильными волновыми функциями, определяемыми вариационным методом; рассчитанными *ab initio* либо полумэмпирически функциями дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости [18–20]; корректностью варианта Ма-Типпинга-Буле полуклассической ударной теории. Представленная модель может быть применена для расчетов релаксационных параметров линий любых двухатомных молекул в смеси с двухатомными молекулами либо атомами.

Таким образом, представленная теоретическая модель способна правильно воспроизводить экспериментальные данные для полуширин и сдвига центров линий CO-CO в полосе 0-3 и проводить предсказательные расчеты релаксационных параметров линий высоких КВ полос вплоть до предела диссоциации двухатомных молекул.

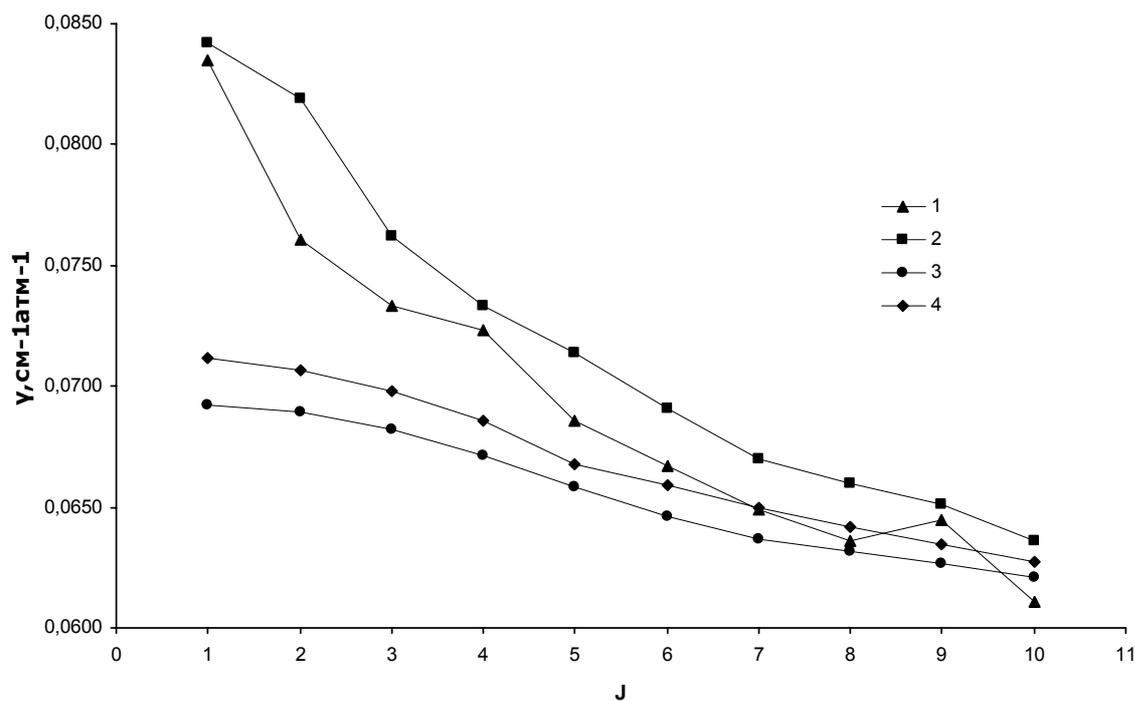


Рис. 2. Полуширины линий CO-CO в полосе 0-3 (R-ветвь) в зависимости от вращательного квантового числа J

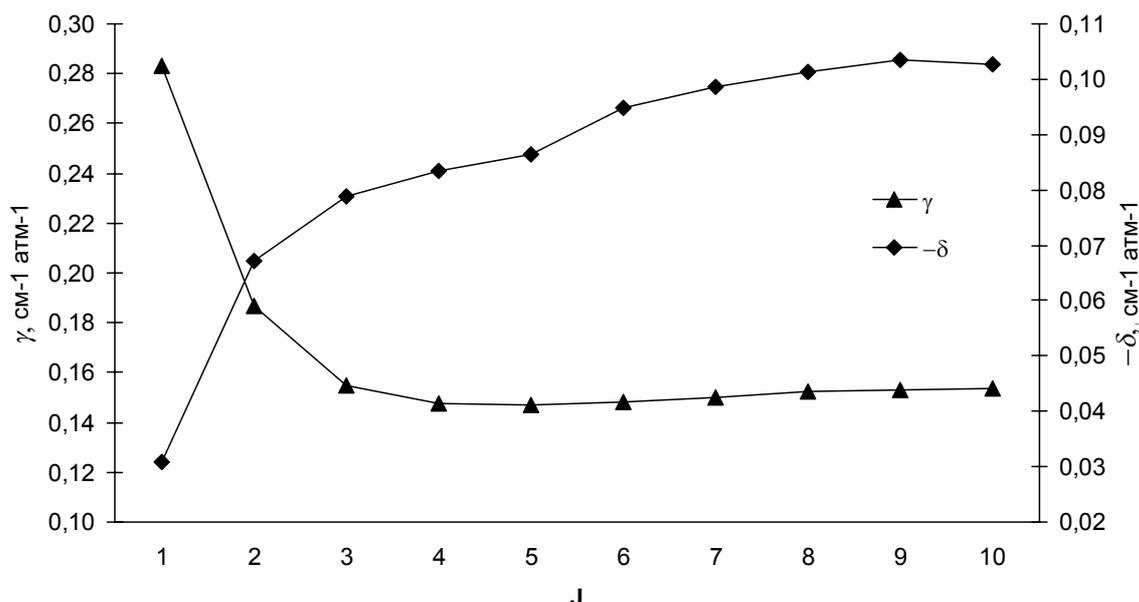


Рис. 3. Полуширина и сдвиг центров линий CO-CO в полосе 0-65 в зависимости от вращательного квантового числа J

### Заключение

Представленная теоретическая модель позволяет рассчитать релаксационные параметры спектральных линий, образованные переходами на высокие КВ состояния двухатомных молекул. Достоверность модели подтверждена сравнением с измеренными значениями полуширины и сдвига центров линий CO-CO [8, 9] и с рассчитанными в [7] для линий R-ветви полосы 0-3. Модель учитывает основные факторы внутримолекулярной динамики высоковозбужденных КВ состояний двухатомных молекул (сильный ангармонизм колебаний, значительное изменение дипольного, квадрупольного моментов и поляризуемости, существенное изменение параметров межмолекулярного потенциала) и включает наиболее точный в настоящее время вариационный метод определения волновых функций и уровней

энергии. В рамках нашей модели использован современный вариант Ма-Типпинга-Буле [14] ударной теории уширения, который позволяет провести корректное усреднение по колебательным и вращательным состояниям возмущающей молекулы.

Практическим применением модели могут быть расчеты полуширин и сдвига центров линий колебательно возбужденных сред лазеров на смесях CO, H<sub>2</sub>, HD, NO, HF с азотом и аргоном, генерирующих в ультрафиолетовом и вакуумном ультрафиолетовом диапазонах. Представленная модель позволяет получить полуширину и сдвиг центров линий, соответствующих горячим и холодным переходам на высокие КВ состояния двухатомных молекул. Полученные результаты могут быть использованы также в банках данных спектроскопической информации, например, ATMOS [21].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Coxon J.A., Hajigeorgiou Ph.G. Direct potential fit analysis of the X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> ground state of CO // J. Chem. Phys. – 2004. – V. 121. – № 7. – P. 2992–3008.
- Ionin A., Kotkov A., Klimachev Yu., Seleznev L., Sinitsyn D. Small-signal gain and kinetic processes on highly excited vibrational levels in active medium of pulsed first-overtone CO laser // Proc. SPIE. – 2002. – V. 4760. – P. 1047–1054.
- Ionin A., Napartovich A. Physics of overtone CO laser operating on highly excited vibrational transitions // Abstracts of International Conference on Quantum Electronics and Lasers. – Moscow, 2002. – P. 122.
- Lee W., Adamovich I.V., Walter R.L. Optical pumping studies of vibrational energy transfer in high-pressure diatomic gases // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 114. – № 3. – P. 1178–1186.
- Гордиц Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. – М.: Наука, 1980. – 542 с.
- Быков А.Д., Стройнова В.Н. Полуширина и сдвиг центров линий двухатомных молекул при сильном колебательном возбуждении // Оптика атмосферы и океана. – 2006. – Т. 19. – № 8. – С. 719–726.
- Стройнова В.Н. Полуширина и сдвиг центров линий, образованных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния молекулы CO // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 311. – № 2. – С. 96–102.
- Henningsen J., Siminsen H., Mogelberg T., Trudso E. The 0-3 overtone band of CO: Precise line strengths and broadening parameters // J. Mol. Spectrosc. – 1999. – V. 193. – P. 354–362.
- Chackerian C., Freedman R.S., Giver L.P., Brown L.R. Absolute rovibrational intensities and self-broadening and self-shift coefficients for the X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> V=3←V=0 band of CO // J. Mol. Spectrosc. – 2001. – V. 210. – P. 119–126.
- Флайгер У. Структура и динамика молекул. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 406 с.
- Carter S., Handy N.S. The variational method for the calculation of the ro-vibrational energy levels // Computer Physics Reports. – 1986. – V. 5. – P. 115–172.

12. Leawitt R.P. Pressure broadening and shifting in microwave and infrared spectra of molecules of arbitrary symmetry: An irreducible tensor approach. // J. Chem. Phys. – 1980. – V. 73. – P. 5432–5450.
13. Черкасов М.Р. Формализм квантовомеханического оператора Лиувилля в расчетах релаксационных параметров // Томск: ИОА СО АН СССР, 1975. – 47 с. (Препринт № 26).
14. Ma Q., Tipping R.H., Boulet C. Irreducible correlation functions of the S matrix in the coordinate representation: Application in calculating Lorentzian half-widths and shifts // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – 014109 (14 pages).
15. Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. – Л.: Наука, 1975. – 436 с.
16. Bykov A.D., Stroina V.N., Smekalina E.L. Application of variational technique to relaxation parameters calculation of highly vibrationally excited CO molecule // Atomic and molecular pulsed lasers: Abstracts of papers of 8<sup>th</sup> Intern. Conf. – Tomsk, 2007. – P. 108.
17. Bykov A.D., Stroina V.N., Smekalina E.L. Application of variational technique to relaxation parameters calculation of highly vibrationally excited CO molecule // Atmospheric and ocean optics: Proc.s of XIV Intern. Symp. – Moscow, 2007. – V. 6936. – 693604 (5 pages).
18. Булдаков М.А., Черепанов В.Н. Полуэмпирические функции дипольного момента молекул СО и NO // Оптика атмосферы и океана. – 2004. – Т. 17. – № 1. – С. 42–46.
19. Maroulis G. Accurate higher electric multipole moments for carbon monoxide // J. Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 334. – P. 214–219.
20. Maroulis G. Electric polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 13466–13473.
21. Gordov E.P., Lykov V.N., Fazliev A.Z. Web portal on environmental sciences «ATMOS» // Advances in Geophysical Sciences. – 2006. – V. 8. – № 1. – P. 33–38.

Поступила 19.06.2008 г.

УДК 531.355

## РАЗВИТИЕ ФОРМАЛИЗМА МЕТОДА ЧАСТИЦ ДЛЯ РАСЧЕТА УСЛОВИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОГО ТЕЛА С ЖИДКОЙ СРЕДОЙ

А.Ю. Панченко, Е.В. Шилько, С.В. Астафуров, С.Ю. Коростелев, С.Г. Псахье

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск  
E-mail: lion@usgroups.com

*Для численного моделирования методом частиц поведения твердых тел в жидкой среде предложен базовый формализм граничных условий, позволяющих эффективным образом осуществлять учет «механического» влияния жидкости. Несмотря на ряд ограничений, развитый алгоритм реализации условий на границе твердое тело – жидкость продемонстрировал применимость для решения широкого класса задач, связанных, в частности, с изучением поведения плитных сред различной природы (ледовых покровов водоемов, фрагментов литосферы и т. д.), покоящихся на жидкоподобном основании. При этом простота и эффективность предложенного подхода делает возможным реализацию граничных условий данного типа в рамках различных методов частиц, относящихся к классу методов дискретных элементов.*

### **Ключевые слова:**

*Методы частиц, метод подвижных клеточных автоматов, граничные условия, граница «твердое тело – жидкость».*

### **1. Введение**

Интенсивное развитие вычислительной техники, наблюдаемое на протяжении последних трех десятилетий, стимулировало создание новых, а также развитие формализма существующих методов компьютерного моделирования процессов деформации и разрушения материалов на различных масштабных уровнях. В целом совокупность таких методов может быть условно разбита на два класса: методы механики сплошной среды (представленные, главным образом, методом конечных разностей [1] и методом конечных элементов [2]) и методы частиц. Последние также развиваются в рамках двух основных направлений: методов динамики частиц, в рамках которого дискретный элемент определяется на основе использования функции распределения плотности [3], и методов дискретных элементов с явным учетом размеров и формы элементов (методы «кундалловского типа») [4].

Адаптация методов частиц для решения задач механики сложных гетерогенных материалов и сред в значительной степени связана с разработкой эффективных алгоритмов расчета условий на контактных границах твердого тела, моделируемого ансамблем элементов конечного размера. При этом особенности задания граничных условий определяются не только природой взаимодействующих тел, но и характеристиками (в частности, скоростями) деформационных процессов.

Важным классом задач механики структурно-неоднородных сред является изучение поведения твердого тела (или ансамбля тел), частично или полностью погруженного в среду с нулевым или близким к нулю сопротивлением сдвигу. К таким системам относятся, например, фрагменты литосферы [5] или ледовые покровы водоемов [6], характеризующиеся наличием стесненных граничных условий в плоскости «залегания» (подобные среды