

МЕТОДЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ.

Ю.Е. Горбачев

С.-Петербург

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

gorbachev@csa.ru

Аннотация

В обзоре проанализированы работы, в которых развиваются методы расчета сечений и констант скоростей колебательно-вращательных переходов. Особое внимание уделяется вопросам построения моделей межмолекулярных потенциалов взаимодействия, описанию эффектов, сопровождающих VRT переходы и их проявление в поведении сечений и констант скоростей как функций энергии или температуры. В заключении более подробно описан метод Т-матрицы Дубровского-Богданова, использовавшийся для проведения расчетов сечений и констант скоростей VRT переходов.

METHODS FOR VIBRATIONAL-ROTATIONAL RATE CONSTANTS CALCULATION

Cross-section and rate constant calculation methods for vibrational-rotational-translational energy exchange processes are reviewed. The main attention is paid on model intermolecular potential energy surfaces construction, on effects accompanying the VRT transitions and on manifestation of those effects in energy or temperature behavior of the correspondent cross-sections or rate constants. In conclusion the method of Dubrovskii-Bogdanov T-matrix and its application for VRT cross-sections or rate constants calculation is considered in some details.

Задачи колебательно-вращательной релаксации занимают важное место в исследовании и моделировании различных процессов в многоатомных газах. Неупругие переходы в молекулах вызывают интерес как в связи с прогрессом в области эксперимента, так и с ростом вычислительных возможностей. Кроме того, расширяются представления о механизмах энергообмена.

Для проведения исследований процессов в газах с учетом колебательно-вращательного энергообмена необходимо знание релаксационных характеристик среды, какими, в зависимости от детализации описания, являются вероятности (сечения) переходов, константы скоростей элементарных процессов или времена релаксации.

Основные направления теоретических исследований колебательно-вращательных взаимодействий молекул и их результаты, опубликованные до середины 80-х годов, изложены в обзорах [1-4]. В последующее время, в основном, развивались традиционные подходы к расчету параметров рассеяния и соответствующих интегральных характеристик, возросло количество рассматриваемых систем и эффектов, сопровождающих обмен колебательно-вращательными квантами.

Настоящий обзор затрагивает вопросы расчета сечений и констант скоростей переходов с участием вращательных и колебательных степеней свободы, особенности их поведения в различных условиях, а также вопросы выявления механизмов соответствующих процессов.

1. Методы расчета релаксационных характеристик.

Важную роль, особенно в исследовании вращательных переходов, по-прежнему играют различные варианты метода сильной связи (МСС) [4-12]. Этот метод позволяет получить

информацию о вероятностях процессов, с одной стороны, наиболее достоверную, а с другой – необходимую для апробации или тарировки более простых в реализации методов. Помимо выяснения влияния различных моделей потенциальных поверхностей и их различных частей на сечения неупругих процессов [5-7, 11, 12], в этих работах анализируются приближенные правила запрета [12] и делается попытка выбора набора базисных функций, обеспечивающего ускоренную сходимость ("локализованный базис" в [7] и волновые пакеты в [10]). Этот метод использовался также для расчета транспортных сечений [9].

Большую точность расчета вероятностей вращательных переходов обеспечивают методы, основанные на частичном расщеплении системы уравнений метода сильной связи – метод связанных каналов и метод связанных состояний. Первый из них использовался, например, для расчета вклада вращательных переходов в колебательную релаксацию водорода [13]. На основе второго был выявлен ряд особенностей процесса колебательной релаксации молекул CO при их взаимодействии с H₂ с участием вращательных степеней свободы [14, 15], а также колебательно-вращательного энергообмена в системе Li^{*}₂ + Ne [16].

Широкое развитие получили и полуклассические методы, рассматривающие поступательное движение сталкивающихся частиц в рамках классической механики, а внутримолекулярное – в рамках квантовой. В этих подходах для расчета соответствующих амплитуд неупругих переходов используются как приближения типа теории возмущений, так и МСС.

Одним из простейших вариантов такого приближения является сочетание приближений параметра удара (прямолинейные траектории) и Борна (в пространстве внутренних степеней свободы), реализованное, например в [8]. Там же рассмотрено более сложное приближение – метод возмущенного вращательного состояния. Его обобщением является метод возмущенных стационарных состояний, использующий для описания эволюции внутренних степеней свободы вариант метода связанных состояний. Для системы pN₂ + He⁴ он опробован в [17].

Полуклассический расчет сечений колебательно-вращательных переходов в системе HF + HF с использованием лишь приближения больших вращательных квантовых чисел, позволившего провести расщепление по состояниям с различными проекциями вращательного момента, проведен в [18].

В [19] дополнительные предположения, способствовавшие приведению выражений для амплитуд неупругих переходов к специальным функциям (функциям Бесселя – так называемая бесселева аппроксимация), дали возможность исследовать переходы между состояниями с различными проекциями вращательного углового момента в системе Ne + Li^{*}₂.

Еще одно направление, связанное с упрощением системы уравнений МСС, приводит к различного рода приближениям внезапных возмущений (ПВВ). ПВВ бесконечного порядка (ПВВБП), объединяющее предположения энергетического и центробежного ПВВ [1, 2] является существенно высокоэнергетическим. Тем не менее, его простота позволяет проводить расчеты с использованием сложных потенциальных поверхностей [11, 21]. Оно также использовалось при формулировке новой теории комплексного углового момента для описания вращательно-неупругого рассеяния [22]. В рамках этой теории амплитуда неупругого рассеяния представлялась в виде суммы двух. Одна из них соответствует рассеянию частиц на отталкивающем ядре потенциала, а вторая – короткоживущим поверхностным волнам, распространяющимся вокруг ядра. При этом удастся воспроизвести дифракционные эффекты, возникающие вследствие интерференции этих двух процессов. Точность ПВВБП подробно анализируется в работе [23].

Предпринимавшиеся не раз попытки выйти за рамки ограничений метода ПВВ, сохраняя его достаточную простоту, связаны с введением адиабатических и энергетических поправок, предложенных в работе [24]. Авторы [24], исходя из экспоненциального представле-

ния для S -матрицы, в пределе больших вращательных квантовых чисел получили соотношения, являющиеся обобщением правил пересчета метода ПВВ на случай произвольных соотношений между временем столкновения и периодом вращения молекул. При этом, при определении всей матрицы переходов вместо сечений из основного состояния возникают некоторые "нефизические" объекты, но с ясной процедурой их расчета. В рамках такого приближения рассчитаны сечения и константы скоростей RT -переходов в системе $Ar + N_2$, которая в последнее время играет роль эталонной.

Важным достижением ПВВ является разделение в рамках этих методов эффектов симметрии молекул и динамики столкновений. Этим, по-видимому, объясняется успех импульсного приближения, аккуратно учитывающего первый из вышеупомянутых эффектов, при очень грубом учете второго. Существенное повышение точности этого приближения было достигнуто в [25], где исследовались колебательно-вращательные переходы в системе $Li^+ + N_2$.

Целая серия приближений, предложенная для исследования влияния вращения молекулы на колебательную релаксацию водородосодержащих двухатомных молекул при их столкновении с бесструктурной частицей, обсуждалась в обзоре [26]. Наиболее общее из них – приближение заторможенного вращения – позволило достаточно хорошо описать температурную зависимость константы скорости дезактивации первого колебательного уровня молекул HCl , HF , OH , DCI и DF при столкновении с атомами инертных газов [27]. Основное внимание в этих работах уделяется уточнению решения многомерной динамической задачи и поиску оптимальных конфигураций для передачи энергии. В [26] также рассмотрена модель дышащих оболочек.

Существенное развитие в последнее время получил вариант многомерного квазиклассического приближения, основанный на T -матрице Дубровского-Богданова [28]. Наиболее полно этот подход изложен в монографии [29] и обзоре [30]. Важным моментом этого подхода является использование переменных действие-угол для описания внутримолекулярных движений. При получении аналитических выражений для амплитуд и сечений рассеяния траекторная задача в многомерном фазовом пространстве решается с использованием асимптотического анализа в условиях быстрых и медленных внутренних движений и построения интерполяционных выражений. Этот анализ позволяет сформулировать обобщенное эйкональное приближение, в рамках которого квантовые состояния молекул остаются неизменными во всей области относительного движения частиц, кроме точки наибольшего сближения, где и происходит энергообмен.

Помимо подходов, связанных с последовательными контролируемым упрощением, дальнейшее развитие получили и методы, основанные на параметризации и экстраполяции. В [31] в рамках информационной теории для констант скоростей вращательных переходов зависимость от энергетического дефекта резонанса (переданной энергии) записана в виде комбинации экспоненциальной и степенной. Взяв за основу бесселеву аппроксимацию для амплитуды вращательных переходов, полученную в рамках ПВВП, авторы [32] предложили параметризацию для сечений переходов в основное состояние.

Наиболее апробированные аппроксимации и теоретические выражения для сечений и констант скоростей, как упругих столкновений, так и вращательных и колебательных переходов для большого числа систем собраны в справочнике [33].

В большинстве проведенных исследований существенное место занимал вопрос о потенциальных поверхностях, необходимой точности их задания и чувствительности методов расчета характеристик рассеяния к деталям их поведения. Несмотря на то, что поверхности потенциальной энергии (ППЭ) могут быть рассчитаны исходя из первых принципов в приближении Бора-Оппенгеймера, то есть в результате решения задачи нахождения электронных собственных функций для системы электронов и ядер с электростатическим взаимодействием

[1, 7, 34, 35], большинство данных о ППЭ получено с помощью различных модельных подходов. Одна из таких моделей, базирующаяся на модифицированной версии электронного газа Друде, была введена Гордоном и Кимом и развивалась различными авторами [1, 26]. Другая группа моделей основана на расчетах ППЭ на малых и больших расстояниях с дальнейшей сшивкой полученных результатов. При этом короткодействующая составляющая ППЭ определяется с использованием метода самосогласованного поля Хартри-Фока (SCF), а для нахождения корреляционной (дисперсионной) энергии используются как методы теории возмущений, так и вариационные методы [1, 5, 26, 36 - 38]. Еще одной моделью, служащей для расчета ППЭ, является модель двухатомной молекулы в молекуле [7].

Помимо проблемы расчета ППЭ существует и проблема хранения и использования соответствующей информации, ибо задавать их в виде шестимерных (для двухатомных молекул) массивов чаще всего не имеет практического смысла. Поэтому используют их аналитические аппроксимации в виде разложений по полному набору функций, ограничиваясь конечным (хотя иногда и достаточно большим) количеством членов разложения [1, 2].

Для проведения массовых расчетов даже такие представления ППЭ оказываются слишком громоздкими, особенно при попытках получения аналитических аппроксимаций для сечений рассеяния. В связи с этим, в ряде случаев используется моделирование ППЭ в виде функций, содержащих достаточно мало подгоночных (но чаще всего имеющих физический смысл) параметров, восстанавливаемых либо по экспериментальным [39], либо по расчетным данным. Иногда достаточно информативные и в то же время простые модели удается получить, исходя из парных потенциалов, когда межмолекулярное взаимодействие представляется в виде сумм межатомных с возможным последующим упрощением [26, 40].

2. Основные эффекты, сопровождающие процессы VRT переходов.

Остановимся теперь на основных эффектах, сопровождающих процесс неупругого рассеяния молекул и проявляющихся в виде их влияния на зависимость характеристик рассеяния (сечений рассеяния и констант скоростей) от квантовых чисел и энергии или температуры.

Прежде всего, к таковым относится влияние вращения молекул на колебательную релаксацию или так называемая V-T,R-релаксация. Суть явления заключается в возможности протекания процесса колебательной дезактивации как за счет прямых V-T переходов, так и за счет интенсивной передачи колебательной энергии во вращательную, с последующей быстрой перекачкой вращательной энергии в поступательные степени свободы. Вторым путем реакции дезактивации оказывается существенным (его роль увеличивается с уменьшением температуры) для широкого класса двухатомных систем [7, 12 - 15, 21, 26, 27, 35, 41, 42 - 47], в основном, с участием водородосодержащих молекул, что связано с большой величиной вращательного кванта молекул типа НХ. В различных условиях реализуются различные механизмы, обеспечивающие быстрый V-R обмен (механизм заторможенного вращения [26, 27, 45, 46] или механизм резонанса частот колебательного и вращательного движений [48]).

Вторым интересным моментом теории обмена колебательно-вращательными квантами является наличие приближенных правил отбора. В отличие от точных, определяемых группой симметрии гамильтониана изолированных сталкивающихся молекул (с той точностью, с которой используемый модельный гамильтониан описывает реальные объекты), приближенные правила отбора выделяют наиболее вероятные переходы [2]. В этом случае чаще говорят о приближенных правилах запрета и имеют в виду то обстоятельство, что вероятности ряда переходов существенно меньше остальных или, в некотором приближении, просто равны нулю. Рассмотрим, например, одновременный переход в двух различных внутримолекулярных степенях свободы (VV, VR, RR). Если в духе процедуры разделения переменных в соответствующих гамильтонианах перейти к описанию системы через нормальные моды, вводя сумму и разность

частот и фаз внутримолекулярных движений, то может оказаться, что по сумме частот столкновение будет глубоко адиабатическим. Это обстоятельство приводит к так называемым "адиабатическим" правилам отбора, с некоторой точностью разрешающим только обобщенные изоквантовые переходы $\Delta_1/l_1 = -\Delta_2/l_2$ [29, 30], где Δ_i – число переданных квантов в i -ой моде, а l_i – показатели симметрии потенциала межмолекулярного взаимодействия (номера соответствующих гармоник). Наличие таких правил было обнаружено экспериментально при изучении колебательно-вращательных переходов в условиях сильного вращательного возбуждения (см. [49], а также ссылки в [50]). После ряда численных расчетов, проведенных в работах [49, 16, 51] и указанных в статье [49], с достаточной точностью воспроизведших результаты экспериментов, этот эффект исследовался с точки зрения теории резонансов в гамильтоновых системах при наличии приближенных адиабатических инвариантов [52]. Аналогичные вопросы, связанные с обменом колебательной энергией (VV-процессы), рассматривались в [53]. Однако наиболее простая интерпретация этого явления была дана в [48].

В третий класс эффектов, сопровождающих неупругое рассеяние, можно выделить так называемые вращательные и колебательные радуги. Их исследование актуально, например, в связи с тем, что в областях их проявления данные рассеяния особенно чувствительны к параметрам межмолекулярного взаимодействия. Это может повысить точность восстановления ППЭ из соответствующих экспериментальных данных.

Теория этого эффекта рассматривалась в [1, 45, 54]. Следует отметить, что он объединяет целый класс явлений (см. [45, 54, 55]), связанных схожим проявлением – немонотонной зависимостью от управляющего параметра, например от количества переданных квантов или угла рассеяния. Наиболее последовательный анализ этих явлений и их классификацию удастся провести в рамках анализа амплитуд рассеяния с точки зрения теории катастроф [56, 57]. Амплитуды рассеяния при этом выражаются через соответствующие канонические интегралы [56]. Радужным эффектам соответствуют слияния критических точек фазы амплитуды рассеяния, а та ось в многомерном конфигурационном пространстве, на которой появляются особые критические точки, и число сливающихся точек определяют тип радуги. Чаще всего рассматривают случай слияния двух критических точек, что приводит к представлению амплитуды рассеяния в терминах функции Эйри и ее производной. Однако существуют ситуации, когда реализуется слияние трех критических точек и амплитуда выражается через интеграл Пирси и его производную. Одна из таких возможностей рассмотрена в [58]. Хотя там исследуется колебательная радуга, но весь математический аппарат целиком переносится и на случай вращательной. Особый интерес представляет то, что внутримолекулярное движение в описанной ситуации приводит к радужному эффекту и без передачи энергии во внутренние степени свободы, то есть для упругих переходов, что является проявлением влияния внутренней структура молекулы на процесс упругого рассеяния.

Следующим эффектом является проявление влияния резонанса классических частот внутримолекулярных движений на поведение сечений и констант скоростей неупругих процессов. Исследованию нелинейных резонансов посвящено очень большое число работ, причем число публикаций на эту тему лавинообразно нарастает [53, 59, 60]. При этом, однако, рассматривается не задача рассеяния, а изолированное поведение двух (или большего числа) взаимодействующих осцилляторов и основное внимание уделяется вопросам перекачки (туннелирования) колебательной энергии и квантованию таких систем [61 - 67]. Обусловленные резонансным механизмом мономолекулярные колебательно-вращательные переходы рассматривались в [68, 69], а столкновительные – в [50, 52]. Влияние же изолированного резонанса классических частот на характеристики рассеяния впервые описано в [70], где указано на существенное изменение характера энергетической зависимости сечений (констант скоростей) при его наступлении и объяснены связанные с этим изотопические эффекты.

Теснейшим образом с вопросом о резонансах связана проблема хаотического поведения системы и, хотя динамический аспект этой задачи изучался весьма разносторонне [53, 59, 60, 71, 72], его проявление в характеристиках рассеяния при передаче колебательно-вращательной энергии изучено слабо. Согласно теории Колмогорова-Арнольда-Мозера, хаотическое поведение в системе, размерность которой не превышает два, невозможно. Системы размерности больше двух демонстрируют особое поведение, которое может характеризоваться так называемой диффузией Арнольда [73]. Это означает, что хаотическое поведение присуще только молекулам с числом атомов более двух или при столкновении двухатомной молекулы с бесструктурной частицей в течение того времени, когда они находятся в области взаимодействия. В последнем случае, при удалении частиц друг от друга, причины, приводящие к хаотичности поведения, исчезают и система возвращается к регулярному поведению. Эта картина может быть описана в рамках традиционной постановки задачи теории рассеяния. В случае многоатомных молекул хаотичность поведения частиц может сохраняться и в асимптотическом состоянии (в конечном канале). В такой постановке задача рассеяния до настоящего времени не рассматривалась. Еще одна трудность в решении такой задачи связана с тем, что до настоящего времени не предложен ни один сценарий самопроизвольного выхода системы из состояния хаотического поведения. Исследование столкновений атомов с двухатомными молекулами в отсутствие химических превращений с использованием техники классической S-матрицы Маркуса-Миллера [74, 75] показало, что образование в процессе столкновения трехчастичного комплекса может приводить к хаотической динамике столкновения, которая оказывает сильное влияние на вероятность процесса, особенно если он является классически запрещенным. Аналогичный анализ процесса рассеяния, сопровождающегося химическими реакциями, также показал, что за возникновение хаотического поведения ответственны особенности межатомных потенциалов, одним из проявлений которых является образование переходного комплекса [76]. Это означает, что при поиске хаотического поведения при передаче колебательно-вращательной энергии следует, прежде всего, обратить внимание на выбор систем взаимодействующих молекул.

Еще одна особенность, присущая исключительно многоатомным молекулам, – это поведение так называемых гибких (floppy) молекул [77, 78]. В сильно возбужденных состояниях даже жесткие молекулы демонстрируют свойства гибких, их ядра совершают существенно ангармонические движения с большими амплитудами, далекими от равновесного состояния молекул. По этой причине молекулы могут реализовывать различные виртуальные конфигурации, включая высоковозбужденные изомеры, демонстрирующие необычную структуру и динамику. Эти молекулы характеризуются как сильной связью колебательных мод, так и сильным колебательно-вращательным взаимодействием. Наиболее изученными из таких систем являются HCN/HNC, LiCN/LiNC, H₂O, CH₃ и H₃⁺. До настоящего времени при рассмотрении подобных систем ограничивались сложной проблемой построения гамильтониана изолированной системы и выбором подходящих переменных для описания внутримолекулярных движений.

В заключение отметим еще два эффекта, один из которых связан с наличием межмолекулярного притяжения, а второй – порога реакции. Если первый достаточно хорошо изучен, то второй применительно к внутримолекулярному обмену энергией никогда не учитывался, поскольку основные исследования проводились при достаточно высоких энергиях. Хотя по своей природе эти эффекты совершенно различны, их проявление в поведении соответствующих сечений и констант скоростей в области их сильного влияния оказывается сходным [29, 30]. Проще всего это понять на примере констант дезактивации. Упомянутые эффекты проявляются при понижении энергии соударения. Межмолекулярное притяжение приводит к тому, что какой бы низкой ни была начальная кинетическая энергия частиц, они всегда к моменту

соударения смогут разогнаться до определенной величины, определяемой глубиной потенциальной ямы D . При $D \gg |\Delta E|$ – энергии, передаваемой из внутренних степеней свободы в поступательные, это приводит к независимости вероятности перехода от энергии, а точнее к зависимости, обусловленной изменением только упругого сечения. Соответствующая константа скорости оказывается слабо зависящей функцией температуры. Совершенно аналогичная ситуация возникает при низких энергиях, когда $|\Delta E| \gg D$, только теперь кинетическая энергия в конечном канале определяется не глубиной потенциальной ямы D , а величиной $|\Delta E|$. Константа скорости, как и в предыдущем случае, практически перестает зависеть от температуры, несмотря на то, что при этом выполняются условия адиабатичности движения.

3. Заключение.

Все упомянутые эффекты, за исключением связанных с построением гамильтонианов в асимптотических каналах (описание проявления хаотического поведения и поведения гибких молекул), могут быть описаны в рамках формализма Т-матрицы Дубровского-Богданова [28]:

$$\langle p_f, I_f | T | p_i, I_i \rangle = \frac{i p_0}{\mu} \int d\rho dq_0 \exp\left\{i/\hbar [\rho \cdot (p_i - p_f) + q_0 \cdot (I_i - I_f)]\right\} \times \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt V(\rho + pt/\mu, I, q_0 + \omega t)\right) - 1 \right] \quad (1)$$

где \mathbf{I} , \mathbf{q} и $\boldsymbol{\omega}$ означают $\mathbf{I} = \{I_1, I_2\}$, $\mathbf{q} = \{q_1, q_2\}$, $\boldsymbol{\omega} = \{\omega_1, \omega_2\}$, для каждой из сталкивающихся молекул ($s = 1, 2$) переменные действие-угол \mathbf{I}_s , \mathbf{q}_s вводятся в соответствии с моделью молекулы (см. [29, 30]), частоты определяются соотношением (H_0 – гамильтониан невзаимодействующих молекул)

$$\boldsymbol{\omega} = \nabla_{\mathbf{I}} H_0. \quad (2)$$

Интегрирование по времени в фазе экспоненты выражения (1) проводится вдоль классической траектории, определяемой системой уравнений ($V(\mathbf{R}, \mathbf{I}, \mathbf{q})$ – потенциал межмолекулярного взаимодействия, $V' \equiv V(\mathbf{R} + \mathbf{p}t/\mu, \mathbf{I}, \mathbf{q} + \boldsymbol{\omega}t)$):

$$\begin{aligned} d\mathbf{p}/dt &= -\nabla_{\mathbf{R}} V', & d\mathbf{R}/dt &= t\mu^{-1}\nabla_{\mathbf{R}} V', \\ d\mathbf{I}/dt &= -\nabla_{\mathbf{q}} V', & d\mathbf{q}/dt &= [t\partial\boldsymbol{\omega}/\partial\mathbf{I} \cdot \nabla_{\mathbf{q}} + \nabla_{\mathbf{I}}] V', \end{aligned} \quad (3)$$

с граничными условиями

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t = -\infty) &= \mathbf{p}_i, & \mathbf{I}(t = -\infty) &= \mathbf{I}_i, & \mathbf{p}(t = \infty) &= \mathbf{p}_f, & \mathbf{I}(t = \infty) &= \mathbf{I}_f, \\ \mathbf{R}(t = 0) &= \boldsymbol{\rho}, & \mathbf{q}(t = 0) &= \mathbf{q}_0. \end{aligned} \quad (4)$$

Динамическая поверхность параметров удара, вдоль которой проводится интегрирование в представлении для Т-амплитуда (1), выбирается перпендикулярно биссектрисе угла рассеяния, задаваемой вектором $\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_f$.

После выделения упругой $V_0(\mathbf{R})$ (зависящей только от межмолекулярного расстояния \mathbf{R}) части потенциала $V = V_0(\mathbf{R}) + V_{\text{inel}}$, Т-амплитуда (1) может быть записана в виде:

$$T = \frac{ip_0}{\mu} \int d\rho \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\rho \cdot (\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_f) - \int_{-\infty}^{+\infty} V_0 dt \right) \right] \Gamma,$$

$$\Gamma = \int dq_0 \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{q}_0 \cdot (\mathbf{I}_i - \mathbf{I}_f) - \int_{-\infty}^{+\infty} V_{inel}(\rho + \mathbf{p}t/\mu, \mathbf{I}, \mathbf{q}_0 + \omega t) dt \right) \right]. \quad (5)$$

Этим соотношением вводится профиль неупругого рассеяния Γ . Заметим, что в отсутствии взаимодействия между внутренними степенями свободы молекулы, проявляющемся в аддитивности неупругой части потенциала $V_{inel} = \sum_{s=1,2} V_{inel,s}(\mathbf{R}, \mathbf{I}_s, \mathbf{q}_s)$, профиль неупругого рассеяния представляется в мультипликативном виде: $\Gamma = \Gamma_1 \cdot \Gamma_2$. Это соответствует RT- или VT-переходам в каждой из молекул $s = 1, 2$.

В предельных случаях быстрых и медленных столкновений, когда характерные времена внутримолекулярных τ_{in} и поступательных τ_{tr} движений существенно отличаются друг от друга, в рамках канонической теории возмущений процедуру интегрирования в (5) удастся расщепить, вынося выражение для Γ из под знака интеграла, вычисленное в точке наибольшего сближения сталкивающихся частиц ρ_0 . Во всех остальных случаях факторизованным выражением для T-амплитуды

$$T = T_0 \cdot \Gamma(\rho_0) \quad (6)$$

(где T_0 – амплитуда упругого рассеяния, вычисленная по формуле (5) с $\Gamma \equiv 1$, а $\Gamma(\rho_0)$ – профиль неупругого рассеяния, вычисляемый по формуле (5) в точке ρ_0) можно пользоваться как интерполяционной формулой [29, 30].

Учет процессов обмена внутренней энергией при описании течений релаксирующих сред требует создания метода расчета сечений и констант скоростей процессов обмена колебательной, вращательной и поступательной энергиями, позволяющего рассчитывать эти характеристики в очень широком диапазоне энергий и квантовых чисел. Рассмотренные в этом обзоре методы получения таких данных требуют, как правило, громоздких вычислений и больших затрат машинного времени, что не приемлемо для проведения массовых газодинамических расчетов. Одним из немногих подходов, позволяющих получать аналитические выражения для сечений и констант скоростей, основывается на представлении для T-амплитуды (6). Результаты, полученные на его основы можно найти в работах [29, 30, 48, 70, 79 - 89].

ЛИТЕРАТУРА

1. Faubel M. Vibrational and Rotational excitation in molecular collisions. *Adv. At. Mol. Phys.*, 1983, v. 19, pp. 345-394.
2. Богданов А.В., Дубровский Г.В., Осипов А.И. Вращательное возбуждение двухатомных и полиатомных молекул при столкновениях. *Хим. Физ.*, 1985, т. 4, N 9, стр. 1155-1173.
3. Flower D.D. Molecular collision processes in interstellar clouds. *Phys. Rep.*, 1989, v. 174, N 1, pp. 1-66.
4. Богданов А.В., Дубровский Г.В., Осипов А.И., Стрельченя В.М. Вращательная релаксация в газах и плазме. М.: Энергоатомиздат, 1991, 216 стр.

5. Battaglia F., Gianturco F.A., Palma A. Rotational inelasticity in He-HF collisions: a computational analysis. *Chem. Phys.*, 1984, v. 84, N 1, pp. 233-241.
6. Hutson J.M., McCourt F.R. Cross-coupling calculations of transport and relaxation cross sections for H₂ in Ar. *Chem. Phys.*, 1984, v. 80, N 3, pp. 1135-1149.
7. Clary D.C. Use of localized rotational basis functions in non-reactive scattering with application to H + HF ($v = 1 \rightarrow 0$). *Mol. Phys.*, 1984, v. 51, N 6, pp. 1311-1319.
8. Takayanagi K., Wada T. Rotational energy transfer in molecular collisions. I. Resonant case. *J. Phys. Soc. Jap.*, 1985, v. 54, N 6, pp. 2122-2131.
9. Maitland G.C., Mustafa M., Wakeham W.A. et al. An essentially exact evaluation of transport cross-sections for a model of the helium nitrogen interaction. *Mol. Phys.*, 1987, v. 61, N 2, pp. 359-387.
10. Sun Y., Kouri D.Y. Wave packet study of gas phase atom-rigid rotor scattering. *Chem. Phys.*, 1988, v. 80, N 5, pp. 2958-2964.
11. Beneventy L., Casaveccia P., Vecchiocattivi F. et al. The Ne-N₂ potential energy surface from high-resolution total differential scattering experiments and close-coupling and infinite-order-sudden analysis. *J. Chem. Phys.*, 1988, v. 89, N 6, pp. 3505-3518.
12. Vohralic P.F., Watts R.O., Alexander M.H. Rotational energy transfer in HF: A computational study. *J. Chem. Phys.*, 1989, v. 91, N 12, pp. 7563-7589.
13. Клоповский К.С., Померанцев В.Н., Жук Ю.Н. Влияние вращательных переходов на колебательную релаксацию в системе He - H₂. *ЖТФ*, 1987, т. 57, N 6, стр. 1077-1084.
14. Bacic Z, Schinke R., Dierksen. Vibrational relaxation of CO (n=1) in collisions with H₂. I. Potential energy surface and test of dynamical approximations. *J. Chem. Phys.*, 1985, v. 82, N 1, pp. 236-244.
15. Bacic Z, Schinke R., Dierksen. Vibrational relaxation of CO (n=1) in collisions with H₂. II. Influence of H₂ rotation. *J. Chem. Phys.*, 1985, v. 82, N 1, pp. 245-253.
16. Maricq M.M. Quantum dynamics of quasiresonant vibration-rotation energy transfer in Li₂ - Ne scattering. *Phys. Rev. A.*, 1989, v. 39, N 7, pp. 3710-3713.
17. Jolicard G., Bonancy J. Rotational cross sections: A new semiclassical perturbed stationary states (PSS) approach. *J. Chem. Phys.*, 1983, v. 73, N 3, pp. 1248-1251.
18. Billing G.D. Semiclassical calculation of cross sections for vibration-rotation energy transfer in HF-HF collisions. *J. Chem. Phys.*, 1986, v. 84, N 5, pp. 2593-2603.
19. Neyland C., Billing G.D. Semiclassical coupled state sudden approximation for multipole cross sections in atom-diatom systems. *Chem. Phys.*, 1989, v. 138, N 5, pp. 245-253.
20. Adamovich I.V., William R. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions. *J. Chem. Phys.*, 1998, v. 109, N 18, pp. 7711-7724.
21. Gianturco F.A. Collisional transfer of rotovibrational energy from quantum calculations. III. Interference patterns in He-N₂ encounters. *Nuovo Cimento*, 1984, v. 4D, N 6, pp. 529-547.
22. Thylwe K.-E., Connor J.N.L. Complex angular momentum analysis of rotationally inelastic diffraction scattering in sudden atom - homonuclear-molecule collisions. *J. Chem. Phys.*, 1989, v. 91, N 3, pp. 1668-1687.
23. Gianturco F.A., Bernardi M., Venanzi M. Accuracy of the IOS approximation for highly inelastic RET collisions. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, v. 165, N 4, pp. 344-350.
24. Сторожев А.В., Стрекалов М.Л. Адиабатическая и энергетическая коррекция метода внезапных возмущений для неупругих вращательных переходов. *Хим. Физ.*, 1990, т. 9, N 7, стр. 867-876.
25. Sharma R.D., Bakshi P.M., Sindoni J.M. Impulse formalism for atom--molecule collisions: Inadequacy of the peaking approximation. *Phys. Rev. A.*, 1989, v. 40, N 3, pp. 1692-1695.
26. Никитин Е.Е., Уманский С.Я., Шалашилин Д.В. Колебательно-вращательный обмен энерги-

- ей при столкновении молекул галогеноводородов с атомами инертных газов. Хим. Физ., 1989, т. 8, N 8, стр. 1011-1027.
27. Ovchinnikova M.Ya. Vibrational relaxation of diatomic hydrides in inert gases. Chem. Phys. Lett., 1985, v. 93, N 1, pp. 101-113.
 28. Dubrovsky G.V., Bogdanov A.V. A general quasiclassical approximation for the T-operator in action-angle variables. Chem. Phys. Lett., 1979, v. 62, N 1, pp. 89-94.
 29. Дубровский Г.В., Богданов А.В., Горбачев Ю.Е., Головнев И.Ф. Квазиклассическая теория столкновений в газах. Новосибир.: Наука, СО, 1989, 202 стр.
 30. Bogdanov A.V., Dubrovskii G.V., Gorbachev Yu.E., Strelchenya V.M. Theory of vibrational and rotational excitation of polyatomic molecules. Phys. Rep., 1989, v. 181, N 3, pp. 121-206.
 31. Wilkins R.L., Kwok M.A. Rotational energy transfer in HF. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, N 12, pp. 7153-7158.
 32. Brechignac Ph., Whitaker B.J. Energy dependence of rotationally inelastic cross sections and fitting laws. Chem. Phys., 1984, v. 88, N 2, pp. 425-436.
 33. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Ред. Черный Г.Г., Лосев С.А. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Том первый. М.: МГУ, 1995, 350 стр.
 34. Bunker P.R., Kofrank M., Lischka H., Karpfen A. An analytical six-dimensional potential energy surface for (HF)₂ from ab initio calculations. J. Chem. Phys., 1988, v. 89, N 5, pp. 3002-3007.
 35. Rensberger K.Y., Blair J.T., Weinhold F., Grim F.F. Experimental and theoretical study of the relaxation of vibrationally excited HF by NO and CO. J. Chem. Phys., 1989, v. 91, N 3, pp. 1688-1696.
 36. Brobjer J.T., Murrell J.N. the intermolecular potential of HF. Mol. Phys., 1983, v. 50, N 5, pp. 885-899.
 37. Douketis C., Hutson J.M., Orr B.J., Scoles G. Anisotropic intermolecular forces from Hartree-Fock plus damped dispersion (HFD) calculations. Application to Ar-HCl and Ar-HF. Mol. Phys., 1984, v. 52, N 4, pp. 763-782.
 38. Redmon M.J., Binkley J.S. Global potential energy hypersurface for dynamical studies of energy transfer in HF-HF collisions. J. Chem. Phys., 1987, v. 87, N 2, pp. 969-982.
 39. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982, 312 стр.
 40. Kunc J.A. Central force potentials for interaction of rotationally and vibrationally excited molecules. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1990, v. 23, pp. 2553-2556.
 41. Shin H.K. Vibrational relaxation of hydrogen chloride molecules: HCl(v) + HCl(0) → HCl(v-1) + HCl(0). Chem. Phys. Lett., 1983, v. 98, N 6, pp. 566-572.
 42. Dzelzkalns L.S., Kaufman F. Vibration relaxation of highly excited diatomics. V. The V-V channel in HF(v) + HF(0) collisions. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, N 7, pp. 3363-3366.
 43. Dzelzkalns L.S., Kaufman F. Vibration relaxation of highly excited diatomics. VII. DF(v=9-12) and HF(v=5-7) + HF(v=0), DF(v=0) in all combinations. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, N 11, pp. 4975-4978.
 44. Yang Xue-Feng, Pimentel G.C. HF multiquantum V-R relaxation rates with N₂ and CO. J. Chem. Phys., 1984, v. 81, N 3, pp. 1346-1351.
 45. Никитин Е.Е. Элементарные процессы передачи энергии в системе трех атомов. М.: ВИНТИ, Итоги науки и техники. Серия Радиационная химия. Фотохимия. 1985, 148 стр.
 46. Никитин Е.Е., Овчинникова М.Я. Аналитическая модель колебательно-вращательной передачи энергии при сильном анизотропном взаимодействии атома с двухатомной молекулой. Хим. Физ., 1986, т. 5, N 3, стр. 291-298.
 47. Robinson J.M., Muyskens M.A., Rensberger K.J., Crim F.F. State-to-state vibrational energy trans-

- fer in DF($v=1-3$). *J. Chem. Phys.*, 1990, v. 93, N 5, pp. 3207-3214.
48. Горбачев Ю.Е., Игнатъева И.М. О механизмах колебательно-вращательного обмена энергией. *Хим. Физ.*, 1993, т. 12, N 10, стр. 1320-1329.
 49. Stewart B., Magill P., Scott T., Derouard J., Pritchard D.E. Quasiresonant vibration-rotation transfer in atom-diatom collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, v. 60, N 4, pp. 282-285.
 50. Magill P., Stewart B., Smith N., Pritchard D.E. Dynamics of quasiresonant vibration-rotation transfer in atom-diatom scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, v. 60, N 19, pp. 1943-1946.
 51. Alexander M.H., Berning A., Degli Esposti A. et al. Theoretical studies of collision-induced energy transfer in electronically excited states. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1990, v. 94, N 11, pp. 1253-1262.
 52. Hoving W.J., Parson R. Quasiresonant vibration-rotation transfer in atom-diatom collisions: a classical adiabatic interpretation. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 158, N 3,4, pp. 222-228.
 53. Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984, 272 стр.
 54. Horn T.C.M., Kleyn A.W. Classical differential cross sections and rainbows from a system of arbitrary dimensionality. *Chem. Phys.*, 1988, v. 127, N 1, pp. 81-95.
 55. Горбачев Ю.Е. Колебательная радуга при высоких энергиях и модели потенциальных поверхностей. *Физика горения и взрыва*, 1987, N 6, стр. 73-76.
 56. Connor J.N.L. Catastrophes and molecular collisions. *Mol. Phys.*, 1976, v. 31, N 1, pp. 33-55.
 57. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984, т. 1, 350 стр., т. 2, 386 стр.
 58. Горбачев Ю.Е. Колебательная радуга при молекулярных столкновениях. *Хим. Физ.*, 1988, т. 7, N 6, стр. 723-726.
 59. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир, 1984, 528 стр.
 60. Заславский Г.М., Сагдеев Р.З. Введение в нелинейную физику. М.: Наука, 1988, 368 стр.
 61. Hutchinson J.S., Sibert III E.L., Hynes J.T. Quantum dynamics of energy transfer between bonds in coupling Morse oscillator systems. *J. Chem. Phys.*, 1984, v. 81, N 3, pp. 1314-1326.
 62. Ozorio de Almeida A.M. Tunneling and the semiclassical spectrum for an isolated classical resonance. *Chem. Phys.*, 1984, v.88, N 25, pp. 6139-6146.
 63. Ozorio de Almeida A.M. Semiclassical matrix elements. *Revista Brasileira de Fisica.*, 1984, v. 14, N 1, pp. 62-85.
 64. Voth G.A. On the relationship of classical resonances to the quantum mechanics of coupled oscillator systems. *J. Phys. Chem.*, 1986, v. 90, N 16, pp. 3624-3629.
 65. Neshyba S.P., De Lean N. Classical resonances, fermi resonances, and canonical transformations for three nonlinearly coupled oscillators. *J. Chem. Phys.*, 1987, v. 86, N 11, pp. 6295-6308.
 66. Parson R. Classical-quantum correspondence in vibrational energy relaxation of nonlinear systems. *J. Chem. Phys.*, 1988, v. 89, N 1, pp. 262-272.
 67. Engel Y.M., Levine R.D. Vibration-vibration resonance conditions in intramolecular classical dynamics of triatomic and larger molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, v. 164, N 2,3, pp. 270-278.
 68. Knight A.E.W. Rotational involvement in intramolecular vibrational redistribution. Excited states. v. 7, *Rotational Eff. Behav. Excited Mol. San Diego est.*, 1988, pp. 1-81.
 69. McClelland G.M., Nathanson G.M., Frederick J.H., Farly F.W. Intermolecular vibration-rotation energy transfer and orientational dynamics of molecules. *Ibid.*, pp. 83-106.
 70. Богданов А.В., Горбачев Ю.Е. О природе резонансов в процессе обмена колебательно-вращательно-поступательной энергией. *Письма в ЖТФ*, 1984, т. 10, N 4, pp. 234-237.
 71. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир, 1986, 528 стр.
 72. Неймарк Ю.И., Ланда П.С. Стохастические и хаотические колебания. М.: Наука, 1987, 424 стр.
 73. Арнольд В.И. Математические методы классической механики. М.: Наука, 1974, 432 стр.

74. Tiyapan A., Jaffe Ch. Classical S-matrix theory for chaotic atom-diatom collisions. *J. Chem. Phys.*, 1994, v. 101, N 12, pp. 10393-10403.
75. Marston C.C. Resonances in the chaotic regime. Interpretation in term of periodic orbits. *J. Chem. Phys.*, 1995, v. 103, N 19, pp. 8456-8467.
76. Bogdanov A.V., Gevorkyan A.S. Three-body multichannel scattering as a model of irreversible quantum mechanics. *Proceedings of the International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, Hilton Hawaiian Village, 1997, v. 2, pp. 693-696.*
77. Basic Z., Light J.H. Theoretical methods for rovibrational states of floppy molecules. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, v. 40, pp. 469-498.
78. Prasmiti R., Farantos S.C., Guentes R., Borondo F., Benito R.M. A periodic orbit analysis of the vibrationally highly excited LiCN/LiNC: A comparison with quantum mechanics. *J. Chem. Phys.*, 1996, v. 104, N 8, pp. 2921-2931.
79. Gorbachev Yu.E. On the vibrational-rotational energy exchange process during molecular collisions. *Proc. 19th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 25-29 July, Oxford, UK, 1994, Ed. J. Harvey, G. Lord, Oxford, NY, Tokio, 1995, pp. 462-468.*
80. Богданов А.В., Горбачев Ю.Е. Обобщенная модель Ландау-Теллера для процессов колебательного и вращательного обмена. *Хим. физика*, 1986, т. 5, N 2, стр. 184-189.
81. Горбачев Ю.Е., Игнатъева И.М. Аналитические аппроксимации сечений и констант скоростей RT-процессов при быстрых столкновениях. *Хим. физика*, 1986, т. 5, N 5, стр. 598-604.
82. Богданов А.В., Горбачев Ю.Е. О принципе детального равновесия и приближении средней энергии в квазиклассической теории колебательно-вращательного возбуждения. *Хим. физика*, 1988, т. 7, N 3, стр. 291-296.
83. Горбачев Ю.Е., Стрельченя В.М. Квазиклассический расчет констант скоростей VT-процессов на примере N₂, CO и их изотопических модификаций. *ИФЖ*, 1989, т. 57, N 5, стр. 798-805.
84. Горбачев Ю.Е., Игнатъева И.М. Аналитические аппроксимации сечений вращательного обмена N₂ + N₂ *Хим. физика*, 1989, т. 8, N 2, стр. 163-165.
85. Горбачев Ю.Е., Игнатъева И.М. Исследование вращательного возбуждения в системах Ar + Li₂, Ar + HCl, Ar + LiH, He + CO. *ТВТ*, 1989, т. 27, N 3, стр. 461-464.
86. Горбачев Ю.Е., Каганович И.Д., Стрельченя В.М. Квазиклассическое описание вращательных переходов в молекулах типа асимметричного волчка. *ЖЭТФ*, 1989, т. 95, N 5, стр. 1571-1585.
87. Горбачев Ю.Е., Игнатъева И.М. Расчет констант скорости колебательной дезактивации с учетом резонанса классических частот. *Хим. Физика*, 1994, т. 13, N 1, стр. 33-36.
88. Gimelshein S.G., Ivanov M.S., Markelov G.N., Gorbachev Yu.E. Statistical simulation of nonequilibrium rarefied flows with quasiclassical VVT transition models. *J. of Thermophys. and Heat Transfer*, 1998, v. 12, N 4, pp. 489-495.
89. Gorbachev Yu.E., Mallinger F. Quasi-classical Model for Vibrational-Translational and Vibrational-Vibrational Rate Constants. *J. Thermophys. Heat Transfer*, 1999, v. 13, N 4, pp. 411-423.