

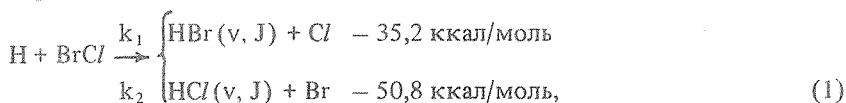
## ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ЭНЕРГОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА С МОЛЕКУЛАМИ МОНОХЛОРИДА БРОМА

Н.А. Коноплев, А.А. Степанов, В.А. Щеглов

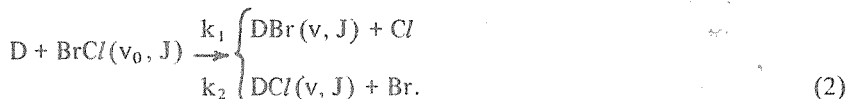
УДК 539.196.198

*Методом классических траекторий рассчитаны константы скоростей образования продуктов элементарного акта  $D + BrCl$ . Проведено сопоставление энергораспределений продуктов реакций с участием легкого и тяжелого изотопов водорода. Исследовано влияние начального возбуждения реагентов на распределение молекул-продуктов.*

В работах /1, 2/ методом классических траекторий проведено исследование реакции



которая представляет интерес для химических лазеров при получении одно-временной генерации на молекулах  $HBr$  и  $HCl$ . Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными /3/ показало их удовлетворительное согласие (в особенности по характеру распределения молекул-продуктов по колебательным уровням). В настоящей работе продолжено исследование реакции (1), при этом основное внимание уделено изучению роли изотопического эффекта при замене легкого изотопа водорода более тяжелым

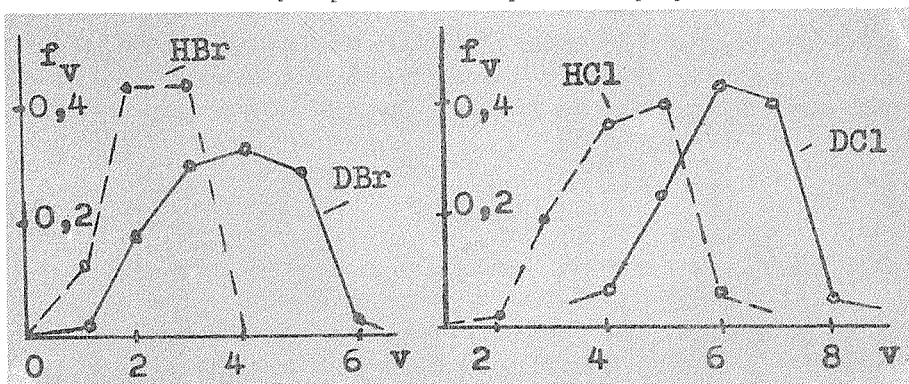


Подробное описание использованной методики расчетов приведено в /1/. Здесь же отметим, что поверхность потенциальной энергии (как и в /1, 2/) задавалась в форме ЛЭПС (см., напр., /4/), а значения молекулярных и спектроскопических постоянных (обозначения аналогичны /1, 2/) для системы  $D - Br - Cl$  брались на основании /5/ (табл. 1).

## Значения молекулярных и спектроскопических постоянных

	$^2\text{D} - ^{79}\text{Br}$	$^{79}\text{Br} - ^{35}\text{Cl}$	$^2\text{D} - ^{35}\text{Cl}$
$R_{ij}^0, \text{\AA}$	1,4115	2,136	1,2744
$a_{ij}, \text{\AA}^{-1}$	1,83	1,973	1,85
$D_{ij}, \text{ккал/моль}$	90,39	52,07	106,4
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	1885,33	444;276	2144,77
$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	22,73	1,843	26,92
$B_e, \text{см}^{-1}$	4,34	0,1526	5,55

Расчеты проводились для 120-ти наборов случайно выбранных ориентационных углов исходной трехчастичной системы и фазы колебаний  $\text{BrCl}$ , 15-ти случайно выбранных значений прицельного параметра ( $b = 0 \div 3,5 \text{ \AA}$ ) и 15-ти значений энергии относительного движения реагентов ( $E = 2 \div 10 \text{ ккал/моль}$ ). Таким образом, для каждого конкретного варианта было исследовано 27000 траекторий. Колебательное ( $v_0$ ) и вращательное ( $J_0$ ) квантовые числа молекулы-реагента  $\text{BrCl}$  в расчетах варьировались.



Р и с. 1. Распределение молекул-продуктов по колебательным уровням в реакциях (1) (пунктир) и (2) (сплошные линии) при  $v_0 = 0$  и  $J_0 = 50$  ( $T = 300 \text{ K}$ ).

На рис. 1 показано влияние изотопического эффекта на характер распределения молекул-продуктов по колебательным уровням  $v$ . В случае тяжелого изотопа максимум функции распределения смещается в область более высоких значений колебательного квантового числа. В табл. 2 приведены относительные доли энергии, выделяющейся в виде колебательной и вращательной энергии молекул-продуктов, а также средние числа колебательных квантов  $\epsilon_i = \sum_v v f_v^{(i)}$ , приходящихся на одну образованную молекулу, относящиеся к реакциям (1) и (2).

Т а б л и ц а 2

*Энергораспределения по продуктам реакций*  
( $v_0 = 0, J_0 = 50$ )

	HBr	DBr	HCl	DCI
$\eta_{vib}, \%$	45	47	59	62
$\eta_{rot}, \%$	3	5	2	3
$\epsilon_i$	2,4	3,8	4,16	6,06

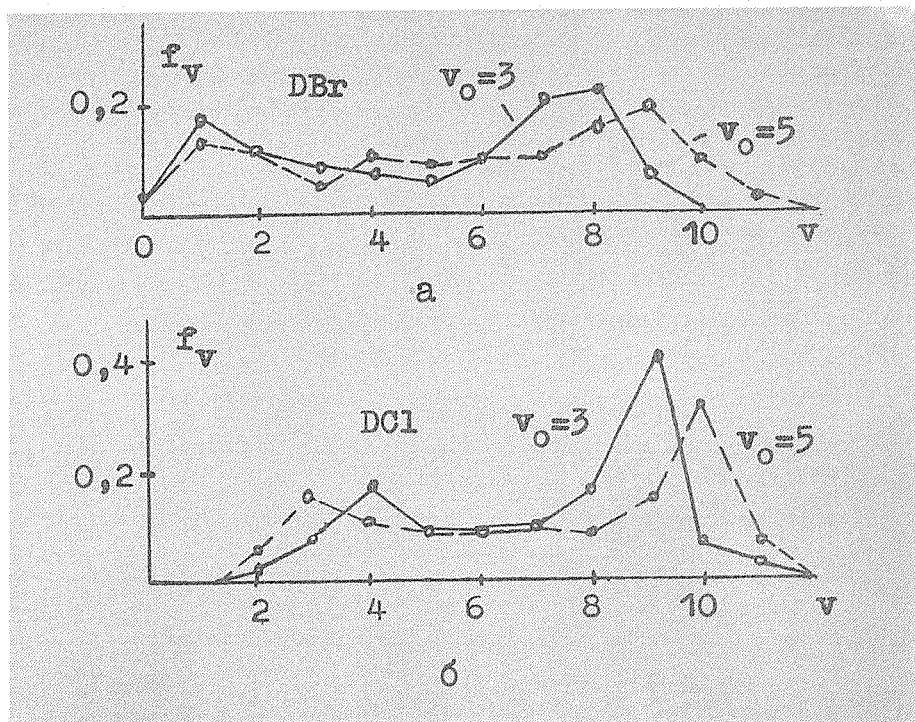
Аппроксимация результатов расчета температурных зависимостей констант скоростей реакции (2) по методу наименьших квадратов приводит к следующему виду зависимостей констант скоростей от температуры (в интервале  $T = 100 \div 1600$  К):

$$k_1^{DBr} = 1,3 \cdot 10^{12} \cdot T^{0,57} \cdot \exp(-2363/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с},$$

$$k_2^{DCI} = 4,3 \cdot 10^{12} \cdot T^{0,46} \cdot \exp(-2075/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Сопоставление с результатами работ /1, 2/ показывает, что в случае более тяжелого изотопа константы скоростей реакции по обоим каналам оказываются заметно ниже (примерно в 2–2,5 раза при  $T = 300$  К). С ростом температуры эта разница уменьшается.

Представляет интерес исследование влияния начального колебательного (а также и вращательного) возбуждения исходных молекул-реагентов  $BrCl$  на характер распределения по колебательным уровням молекул-продуктов. Некоторые результаты подобных расчетов представлены на рисунке 2.



Р и с. 2. Бимодальный характер распределения молекул DBr (а) и DCl (б) по колебательным уровням при некоторых уровнях колебательного возбуждения молекул-реактентов ( $J_0 = 50$ ).

Обращает внимание сильное влияние колебательного возбуждения BrCl на характер распределения молекул-продуктов по колебательным состояниям. Расчеты показывают, что при относительно небольшом колебательном возбуждении ( $v_0 = 1, 2$ ) максимумы функций распределения как для DBr, так и для DCl смещаются в область более высоких колебательных чисел  $v$  т.к. с ростом колебательного возбуждения BrCl промежуточный трехчастичный комплекс распадается быстрее и большая часть энергии при этом остается в колебаниях молекул-продуктов. Однако с дальнейшим ростом колебательного возбуждения BrCl ( $v_0 = 3 \div 5$ ) характер распределения меняется уже и качественно — возникает бимодальное распределение молекул DBr и DCl по колебательным уровням (рис. 2). Детальное объяснение этого эффекта требует специального аналитического рассмотрения; качественное же

объяснение связано с тем, что в силу анизотропии потенциала взаимодействия  $D - Br - Cl$  характер образования молекул-продуктов будет разным при приближении атома дейтерия к молекуле  $BrCl$  с разных концов. Значительное колебательное возбуждение молекул-реагентов  $BrCl$  способствует образованию молекул-продуктов данного типа даже если атом дейтерия налетает на молекулу  $BrCl$  с более дальнего конца. Определенным подтверждением этому служит (как показали непосредственные расчеты) и то обстоятельство, что с дальнейшим ростом колебательного возбуждения  $BrCl$  ( $v_0 \geq 10$ ) бимодальный характер распределения постепенно исчезает, уступая место практически равномерному распределению молекул-продуктов по колебательным уровням.

Влияние начального вращательного возбуждения  $BrCl$  на характер распределения продуктов по колебательным уровням менее существенно. Из расчетов следует, что изменение вращательной энергии молекул  $BrCl$  почти на порядок качественно не изменяет характера распределения молекул-продуктов по колебательным уровням.

Вращательные распределения  $DBr$  и  $DCI$  имеют практически больцмановский характер с температурой, отвечающей энергии, запасаемой в виде вращательной энергии молекул-продуктов.

Поступила в редакцию 18 октября 1984 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коноплев Н.А., Степанов А.А., Щеглов В.А. Препринт ФИАН № 34, М., 1983.
2. Коноплев Н.А., Степанов А.А., Щеглов В.А. Химическая физика, 3, 828 (1984).
3. Polanyi J.C., Skrlac W.J. Chem. Phys., 23, 167 (1977).
4. Кондратьев В.Н. и др. Термические бимолекулярные реакции в газах. М., Наука, 1976.
5. Молекулярные постоянные неорганических соединений (под ред. К.С. Краснова), Л., Химия, 1979.