

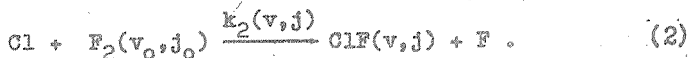
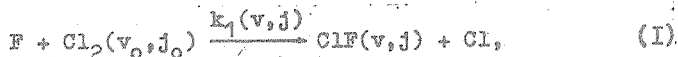
КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИЯХ $F + Cl_2 \rightarrow ClF + Cl$ И $Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$

Н. А. Коношлев, А. А. Степанов, В. А. Щеглов

УДК 539.196.198

Методом классических траекторий выполнен расчет констант скоростей реакций и энергораспределения продуктов для элементарных актов, отвечающих последовательным звеньям цепной реакции $F_2 + Cl_2$.

В последнее время изучение процессов, сопровождающихся химическими превращениями частиц с неравновесным выделением энергии в продуктах реакций, весьма тесно связано с успехами в развитии химических лазеров (см., например, /1/). К настоящему времени получена подробная информация для большого числа элементарных процессов, играющих существенную роль в разных типах химических лазеров, и тем не менее, для целого ряда химических превращений в подобных системах необходимых данных пока все еще недостаточно. Целью данной работы является расчет констант скоростей и энергораспределения продуктов в следующих реакциях:



Заметим, что обе реакции входят в состав кинетического цикла в химическом $HF-Cl_2$ -лазере /2/; кроме того, реакция (2) сопровождается заметным тепловыделением (тепловой эффект $\Delta H_2 = -22$ ккал/моль) и по этой причине может представлять самостоятельный интерес; наконец, конкретных данных (кроме оце-

точных значений констант /3/) для указанных реакций в литературе не имеется.

Для расчета, как и в /4/, мы использовали метод классических траекторий /5,6/, при этом константы скоростей реакций определялись из соотношения ($i = 1, 2$):

$$k_i(v, j, T) = \left(\frac{2}{\pi T} \right)^{3/2} \frac{N_a}{(\pi \mu_1)^{1/2}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \sigma_i(v, j, E_0) e^{-E_0/RT} E_0 dE_0, \quad (3)$$

где v и j - колебательное и вращательное квантовые числа молекул-продуктов (CIF); T - температура газа; μ_1 - приведенная масса атома и налетающей молекулы; E_0 - поступательная энергия относительного движения реагентов; π , N_a и R - универсальные физические постоянные.

Сечения реакций $\sigma_i(v, j, E)$ вычислялись по формуле

$$\sigma_i(v, j, E) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P_i(v, j, b, E) b db. \quad (4)$$

Здесь b - прицельный параметр и P_i - вероятность реакции, усредненная по всем ориентациям (углам φ , θ и η) в пространстве и по фазе колебаний ψ молекулы-реагента:

$$P_i(v, j, b, E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \times \quad (5)$$

$$\times \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\eta \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P_i(v, j, b, E, \varphi, \theta, \eta, \psi) d\psi,$$

где φ и θ определяют взаимную ориентацию сталкивающихся частиц, а η - ориентацию вектора углового момента налетающей молекулы.

Интегрирование в (3) проводилось методом Симпсона (использовалось 9 точек по E_0), для вычисления же интегралов в (4)-(5) использовался метод Монте-Карло. При этом интеграл в (4) опре-

делялся по 9-и случайным значениям прицельного параметра (принимались равномерное распределение по b в интервале $(0, b_{\max})$); кратные интегралы в (5) определялись по 100 (для реакции (1)) или по 30-и (для реакции (2)) случайным значениям углов ϕ , θ , η и ψ (по углам ϕ , η и ψ использовалось равномерное распределение в интервале $(0, 2\pi)$, для $\cos\theta$ - равномерное распределение в интервале $(-1, 1)$).

Вероятности реакций P_i для отдельных траекторий определялись в результате интегрирования классических уравнений движения, записанных в форме Гамильтона, при этом полагалось $P_i = 1$ или 0 в зависимости от того, произошла ли реакция при столкновении частиц или нет.

Потенциал взаимодействия для обеих реакций задавался в приближении ЛЭПС. Конкретные значения использованных параметров потенциала и спектроскопические постоянные молекул приведены в табл. I (обозначения аналогичны обозначениям /4/).

Таблица I.

	Cl-Cl	Cl-F	F-F
$R_{ij}^0, \text{Å}$	1,988	1,6281	1,417
$\alpha_{ij}, \text{Å}^{-1}$	2,033	2,32	2,902
$D_{ij}, \text{ккал/моль}$	57,9	60,1	38,02
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	564,9	787,5	924
$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	4	7	16
$B_e, \text{см}^{-1}$	0,2407	0,517	0,882

Интегрирование уравнений движения проводилось методом Кутта-Мерсона 5-го порядка с автоматическим выбором шага. Точность интегрирования контролировалась законом сохранения полной энергии (в системе центра масс) и составляла $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$. Радиус реакционного объема принимался равным 5,1 Å. Колебательное и вращательное числа молекул-реактивов считались фиксированными ($v_0 = 0$, а $j_0 = 25$ и 20 для реакций (1) и (2), соответственно). Другие характерные параметры, использованные в расчетах, принимались равными (для реакций (1) и (2), соответственно):

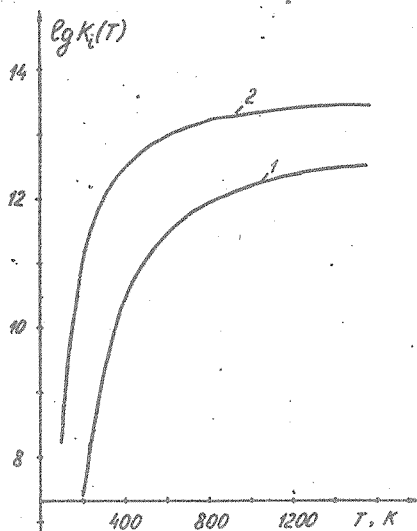
$\nu_{\text{max}} = 2,7$ и $2,5 \text{ \AA}$; $E_{\text{min}} = 5$ и $2,5 \text{ ккал/моль}$; $E_{\text{max}} = 10$ и 8 ккал/моль .

Расчитанные температурные зависимости полных констант скоростей реакции приведены на рис. 1. Аппроксимация результатов расчета по методу наименьших квадратов дает следующий вид функциональных зависимостей констант скоростей от температуры:

$$K_1 \approx 2,71 \cdot 10^{13} T^{-0,0284} \exp(-5621/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с},$$

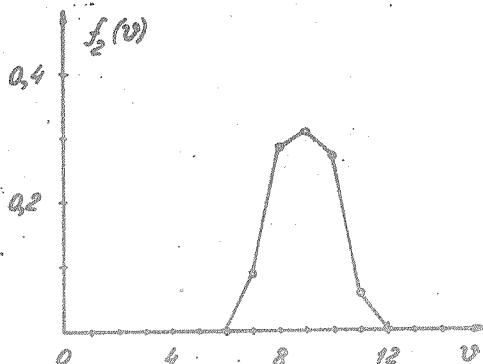
$$K_2 \approx 2,485 \cdot 10^{13} T^{0,143} \exp(-2366/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Распределение молекул-продуктов ClF по колебательным уровням в реакции (2) показано на рис. 2 ($f_2(v) = K_2(v)/K_2$). Расчеты показывают, что это распределение оказывается существенно неравновесным, при этом в ходе реакции заселяются главным образом колебательные уровни с $\bar{v} = 7 - 11$, нижние же уровни практически не заселены. С другой стороны, для реакции (1)



Р и с. 1. Температурные зависимости констант скоростей реакций $F + Cl_2$ (1) и $Cl + F_2$ (2)

из-за незначительного тепловыделения (тепловой эффект $\Delta H_1 \approx -2$ ккал/моль) колебательные уровни с $v > 0$, по существу, вообще не заселяются, при этом скорость реакции оказывается значительно ниже, чем у (2), а порог — вдвое выше.



Р и с. 2. Распределение молекул-продуктов ClF по колебательным уровням для элементарного акта $Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$ при $T = 300$ К.

Из расчетов следует, что в случае реакции (2) подавляющая часть всей энергии (до 90 – 95%) выделяется в виде колебательной и вращательной энергии молекул ClF . Так, при $T = 300$ К доля колебательной энергии составляет $\eta_{vib_2} = 82,7\%$ (среднее число квантов, приходящихся на одну молекулу ClF , составляет $\bar{v}_2 = \sum v f_2(v) = 8,9$), вращательной — $\eta_{rot_2} = 11,9\%$.

Отметим, что в этом плане реакция (2) не уступает, например, реакции $F + H_2 \rightarrow HF + H$, широко используемой в химических лазерах непрерывного действия на "холодной" реакции накачки, и, по всей видимости, может представлять интерес с точки зрения использования в системах подобного типа.

Поступила в редакцию
28 января 1981 г.

Л и т е р а т у р а

1. Химические лазеры, под ред. Р. Гросса и Дж. Ботта, "Мир", М., 1980 г.

2. В. И. Игошин, Квантовая электроника, 6, 528 (1979).
3. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газозазных реакций, Справочник, "Наука", М., 1970 г.
3. А. А. Степанов, В. А. Шеглов, Краткие сообщения по физике ФИАН № II; 8 (1979); № 3, 14 (1980).
5. Д. Банкер, в кн. Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений, "Мир", М., 1974 г., с. 277.
6. R. W. Porter, L. M. Raff, Dynam. molec. collisions, Part B. N.-Y.-London, 1976, p. 1.