

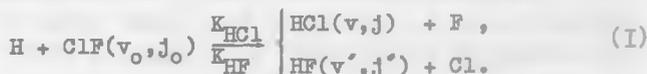
ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ЭНЕРГОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА С МОЛЕКУЛАМИ МОНОФТОРИДА  
ХЛОРА

А. А. Степанов, В. А. Шеглов

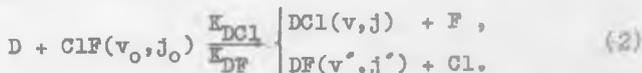
УДК 539.196.198

Методом классических траекторий рассчитаны константы скоростей образования продуктов элементарного акта  $D + ClF$ . Проведено сравнение энергораспределений продуктов реакции с участием тяжелого и легкого изотопов водорода.

В работе /1/ теоретически исследовалась реакция <sup>\*)</sup>



Эта реакция играет важную роль в общем кинетическом цикле химического лазера на смеси  $H_2 - ClF$ . Цель настоящей работы сводится к изучению влияния изотопического эффекта на энергораспределение продуктов реакции при замене легкого изотопа водорода (H) на тяжелый (D):



Как и в /1/, использовался метод классических траекторий. Суть метода подробно изложена в /4,5/. Потенциальная поверхность задавалась в форме ЛЭПС /6,7/. Значения соответствующих молекулярных и спектроскопических констант для системы  $D - Cl - F$  (реакция (2)) приведены в табл. I, свободные параметры  $K_{v,j}$  полагались равными нулю (обозначения см. в /1/).

<sup>\*)</sup> Отметим хорошее соответствие между результатами расчетов /1/ и имеющимися экспериментальными данными /2,3/.

Таблица I

	D-F	D-Cl	Cl-F
$R_{1j}, \text{Å}$	0,9171	1,2744	1,6281
$\alpha_{1j}, \text{Å}$	2,22	1,85	2,32
$D_{1j}, \text{ккал/моль}$	140,5	106,4	60,1
$\omega_e, \text{см}^{-1}$	3001,0	2144,77	787,5
$\omega_e x_e, \text{см}^{-1}$	47,97	26,92	7,0
$B_e, \text{см}^{-1}$	11,1	5,55	0,517

Расчеты сечений различных элементарных каналов  $\sigma = \frac{v_{1j}^2 v_{0j}^2}{v_{0j}^2 v_{0j}^2}$  реакций (1) и (2) проводились для 60 наборов случайно выбранных ориентационных углов исходной трехчастичной системы и фазы колебаний молекулы ClF, 9 случайно выбранных значений прицельного параметра ( $b = 0 + 2,5 \text{ Å}$ ) и 9 значений энергии относительного движения реагентов ( $E = 2,5 + 6,5 \text{ ккал/моль}$  с шагом  $\Delta E = 0,5 \text{ ккал/моль}$ ). Во всех расчетах вращательное и колебательное квантовые числа молекулы - реагента ClF соответственно полагались  $j_0 = 15$  и  $v_0 = 0$ . В итоге число исследованных траекторий для каждой из реакций (1) и (2) равнялось  $60 \times 9 \times 9 = 4860$ .

Расчеты показали, что число реактивных траекторий, приводящих к образованию молекул DC1(HCl), составляло около одной трети от общего числа, и траекторий, приводящих к образованию DF(HF), было в 5-7 раз меньше.

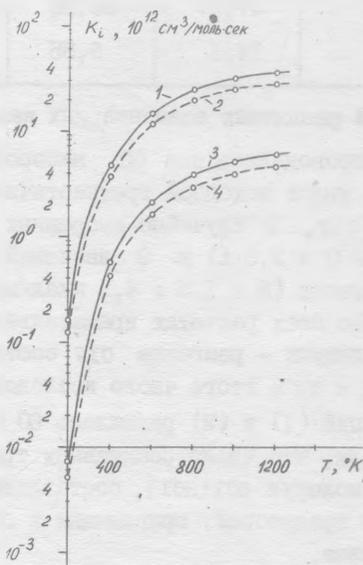
Ниже приводятся конкретные результаты, касающиеся реакции (2). На рис. I-3 для сравнения представлена также и информация, относящаяся к реакции (1).

На рис. I приведены температурные зависимости полных констант скоростей реакций (1) и (2) по всем возможным каналам (с образованием HCl, DC1, HF и DF). Для наглядности в табл. 2 приведены отношения соответствующих констант при трех значениях температуры. Из таблицы видно, что температурная зависимость отношений весьма слабая, особенно для первой из приведенных величин. При этом в случае легкого изотопа водорода значение константы выше. Последнее может быть объяснено изменением частотного фактора в константе при изменении массы атома (нормальный первичный изотопичес-

кий эффект (8/).

Таблица 2

T, K	200	600	1200
$K_{\text{HCl}}/K_{\text{DCl}}$	1,31	1,30	1,29
$K_{\text{HF}}/K_{\text{DF}}$	1,41	1,34	1,31



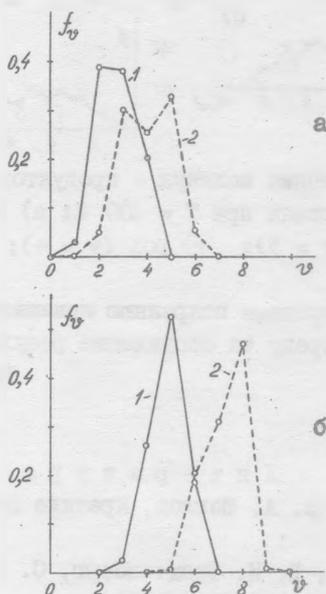
Р и с. 1. Температурные зависимости констант скоростей реакций (1) и (2); 1 -  $k_{\text{HCl}}$ ; 2 -  $k_{\text{DCl}}$ ; 3 -  $k_{\text{HF}}$ ; 4 -  $k_{\text{DF}}$

На рис. 2 и 3 представлены распределения продуктов реакций по колебательным и вращательным уровням. Величины  $f_v$  и  $f_j$  соответственно равны  $f_v^i = k_i(v)/\sum_v k_i(v)$  и  $f_j^i = k_i(v,j)/\sum_j k_i(v,j)$ . индексы  $i = 1, 2, 3, 4$  относятся к молекулам HCl, DCl, HF и DF. Можно отметить, что результаты по распределениям вполне аналогичны результатам, полученным ранее при исследовании изотопического эффекта в реакции  $\text{H(D)} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF(DF)} + \text{F}$  /9/.

В табл. 3 приведена информация об относительных долях энергии (от величины всей высвобождающейся в ходе реакции энергии),

Таблица 3

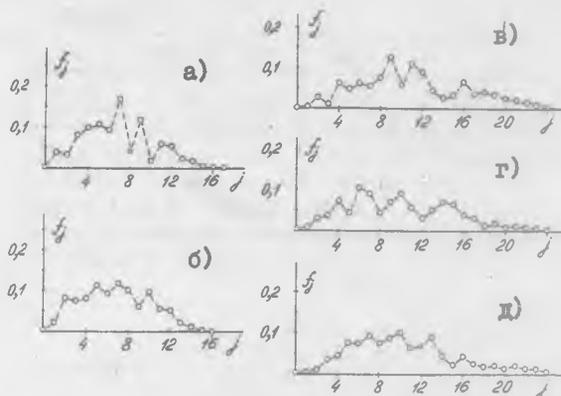
	HCl	DCl	HF	DF
$\eta_{\text{vib}}, \%$	47,6	50,0	63,5	67,3
$\eta_{\text{rot}}, \%$	3,5	4,5	0,85	1,85
$\varepsilon_1$	2,75	4,05	4,9	7,28



Р и с. 2. Распределения молекул - продуктов реакций (1) и (2) по колебательным уровням при  $T = 400$  К; а) 1 - HCl, 2 - DCl; б) 1 - HF, 2 - DF

приходящейся на колебательные и вращательные степени свободы молекул - продуктов, рассчитанная при  $T = 400$  К. Здесь же приведены средние числа колебательных квантов возбуждения, приходящихся на одну вновь образованную молекулу  $i$ -го сорта  $\left( \varepsilon_i = \sum_v v t_v^i \right)$ .

Температурные зависимости  $\eta_{\text{vib}}$  и  $\eta_{\text{rot}}(T)$  имеют стандартный вид (с ростом температуры  $\eta_{\text{rot}}$  растет, а  $\eta_{\text{vib}}$  падает). Отметим, что зависимость  $\eta_{\text{vib}}$ , а также  $\varepsilon_1$  от температуры довольно слабая.



Р и с. 3. Распределения молекул - продуктов реакций (I) и (2) по вращательным уровням при  $T = 400 \text{ K}$ ; а)  $\text{HCl}$  ( $v = 2$ ); б)  $\text{HCl}$  ( $v = 3$ ); в)  $\text{DCl}$  ( $v = 3$ ); г)  $\text{DCl}$  ( $v = 4$ ); д)  $\text{DCl}$  ( $v = 5$ )

В заключение выражаем искреннюю признательность Г. В. Пухальской и Н. Ф. Чеботареву за обсуждение результатов данной работы.

Поступила в редакцию  
10 декабря 1979 г.

#### Л и т е р а т у р а

1. А. А. Степанов, В. А. Шеглов, Краткие сообщения по физике ФИАН № II, 8 (1979).
2. Н. Ф. Чеботарев, Л. И. Трахтенберг, С. Я. Пшежецкий, Квантовая электроника, 3, 2552 (1976).
3. D. Brandt, J. C. Polanyi, Chem. Phys., 35, 23° (1978).
4. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, J. Chem. Phys., 43, 3259 (1965).
5. R. N. Porter, L. M. Raff, Dynam. Molecul. Collisions, part B. N.-Y. - London, 1976, p. 1.
6. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций. Изд. иностр.лит. М., 1948 г.
7. S. Sato, J. Chem. Phys., 23, 592 (1955).
8. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов. Изд. "Химия", М., 1970 г.
9. R. L. Wilkins, J. Chem. Phys., 58, 2326 (1973).