

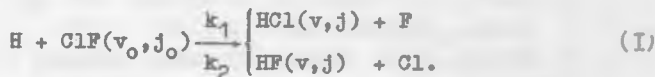
КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ
ПРОДУКТОВ В ДВУХКАНАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ $H + ClF(v_0, j_0) \rightarrow$
 $\rightarrow HCl(v, j) + F; HF(v, j) + Cl$

А. А. Степанов, В. А. Щеглов

УДК 541.14/15 + 541 : 537.525 + 772/773

Методом классических траекторий выполнены расчеты для элементарного обменного акта с участием атомарного водорода и молекулы ClF . Получены температурные зависимости констант скоростей обоих каналов и энергораспределение в продуктах реакции.

Недавние исследования /1,2/ показали, что химический лазер на смеси $ClF - H_2$ является перспективной системой с точки зрения получения генерации на молекулах хлористого водорода. Заметим, что из всей совокупности цепных превращений в такой системе одним из наиболее основных и в то же время одним из наименее изученных процессов из числа приводящих к образованию инверсии на HCl , является двухканальная реакция атомарного водорода с молекулой ClF



В опубликованной литературе по реакции (I) приведено совсем немного сведений. Так, имеются оценочные значения констант скоростей k_1 и k_2 /3/ и недавно опубликованные результаты непосредственного измерения (при комнатной температуре) величины k_1 лазерным методом /4/ и соотношения констант скоростей k_1/k_2 фотолизным методом /5/. Отметим также, что результаты работ /4,5/ дают примерно в 4 - 5 раз более низкое значение для k_1 и примерно такое же как и в /3/ значение для k_2 . Что же касается энергетического распределения продуктов в реакции (I), то насколько нам

известно, оно ни для одного из каналов пока еще исследовано не было, хотя само по себе энергораспределение представляет практический интерес для анализа работы химического $\text{ClF} - \text{H}_2$ -лазера.

В этой связи в настоящей работе предпринята попытка восполнить имеющийся пробел с помощью непосредственного численного расчета элементарного акта (I) на основе метода классических траекторий (метода Монте-Карло). Поскольку методика таких расчетов с участием трех и даже более частиц хорошо известна [6 - 8], мы на ней не будем специально останавливаться. Необходимо лишь напомнить, что по этой методике классические уравнения движения в форме Гамильтона численно интегрируются (в системе центра масс) вдоль траектории при произвольных ориентациях частиц в пространстве, а результаты расчетов затем усредняются по всем таким ориентациям. Для вычисления кратных интегралов, возникающих при усреднении, пользуются, как правило, методом Монте-Карло, при котором ориентации частиц можно задавать случайным образом с соответствующими законами распределения. В наших расчетах взаимная ориентация частиц (H и ClF) характеризовалась следующими параметрами: 1) начальным расстоянием между атомом H и центром масс молекулы ClF - R_0 ; 2) прицельным параметром столкновения - b ; 3) энергией E_0 относительного движения H и ClF; 4) углами φ , θ и η , задающими ориентацию молекулы ClF и вектора ее углового момента в пространстве; 5) начальной фазой ψ колебаний ClF; 6) колебательным v_0 и вращательным j_0 квантовыми числами, задающими значение колебательно-вращательной энергии молекулы - реагента. Заметим, что углы ориентации φ , θ , η , фаза колебаний ψ и величина прицельного параметра b задавались в расчетах случайным образом, при этом для φ_1 , η_1 и ψ_1 использовалось равномерное распределение в интервале $(0, 2\pi)$; для b_1 - в интервале $(0, b_{\max})$ и для $\cos\theta_1$ - в интервале $(-1, +1)$.

Потенциал взаимодействия для системы H - Cl - F задавался в форме модифицированного приближения ЛЭПС

$$U = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} - (1/\sqrt{2}) \left\{ (J_{12} - J_{23})^2 + (J_{12} - J_{13})^2 + (J_{23} - J_{13})^2 \right\}^{1/2}, \quad (2)$$

где $Q_{ij}(R_{ij})$ и $J_{ij}(R_{ij})$ - кулоновские и обменные интегралы:

$$Q_{ij}(R_{ij}) = \frac{1}{2} \left\{ E_{ij}^b(R_{ij}) - ((1 - K_{ij})/(1 + K_{ij})) E_{ij}^a(R_{ij}) \right\},$$

$$J_{ij}(R_{ij}) = \frac{1}{2} \left\{ E_{ij}^b(R_{ij}) + ((1 - K_{ij})/(1 + K_{ij})) E_{ij}^a(R_{ij}) \right\},$$

при этом R_{ij} - межатомное расстояние между i -той и j -той частицами, K_{ij} - свободные параметры, а E_{ij}^b и E_{ij}^a - функции Морзе и анти-Морзе соответственно:

$$E_{ij}^b(R_{ij}) = D_{ij} \left\{ e^{-2\alpha_{ij}(R_{ij}-R_{ij}^0)} - 2e^{-\alpha_{ij}(R_{ij}-R_{ij}^0)} \right\},$$

$$E_{ij}^a(R_{ij}) = A_{ij} \left\{ e^{-2\alpha_{ij}(R_{ij}-R_{ij}^0)} + 2e^{-\alpha_{ij}(R_{ij}-R_{ij}^0)} \right\}.$$

Отметим, что обычно $A_{ij} = (1/2)D_{ij}$, где D_{ij} - энергия диссоциации по i - j -связи, отсчитываемая от минимума кривой потенциальной энергии; величины α_{ij} определяются на основе спектроскопических данных. В частности, использованные в расчетах значения молекулярных и спектроскопических постоянных для системы Н - Cl - F приведены в табл. I.

Таблица I

	Н - F	Н - Cl	Cl - F
$R_{ij}, \text{ \AA}$	0,9168	1,2746	1,6281
$\alpha_{ij}, \text{ \AA}^{-1}$	2,2320	1,870	2,320
$D_{ij}, \frac{\text{ККАЛ}}{\text{МОЛЬ}}$	139,8	106,0	60,1
$\omega_e, \text{ см}^{-1}$	4141,03	2990,95	787,5
$\omega_e x_e, \text{ см}^{-1}$	90,439	52,818	7,0
$\nu_e, \text{ см}^{-1}$	20,949	10,591	0,517
K_{ij}	0	0	0

Константы скоростей $k_k(T)$ для реакции (I) определялись, как и обычно, соотношением

$$k_k(T) = \left(\frac{2}{\pi T} \right)^{3/2} \frac{N_a}{(\mu_{H,ClF})^{1/2}} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \sigma_k(E_0) e^{-E_0/RT} E_0 dE_0, \quad (3)$$

где $\mu_{H,ClF}$ - приведенная масса системы, N_a - число Авогадро и

$\sigma_k(E_0)$ - сечение реакции для k -того канала ($k = 1, 2$). Для расчета сечений $\sigma_k(E_0)$ применялся метод Монте-Карло (заметим, что при этом использовалось 540 траекторий при фиксированном значении E_0), интегрирование же в (3) проводилось обычным методом Симпсона в интервале энергий $E_0 = 1,5 - 6$ ккал/моль (использовалось 8 точек по E_0).

Интегрирование уравнений движения осуществлялось методом Кутты-Мерсона четвертого порядка точности с автоматическим выбором шага. Начальное расстояние между взаимодействующими частицами принималось равным $R_0 = 4,5 \text{ \AA}$, максимальное значение прицельного параметра - $b_{\max} = 2,5 \text{ \AA}$. Рассчитанные температурные зависимости констант скоростей приведены в табл. 2; там же приведены и экспериментальные значения этих констант на основании работ /4,5/.

Таблица 2

Т, К	Расчет			Эксперимент
	300	500	900	
k_1 , см ³ /моль·с	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{12}$
k_1/k_2	7,8	5,9	5,3	6,1

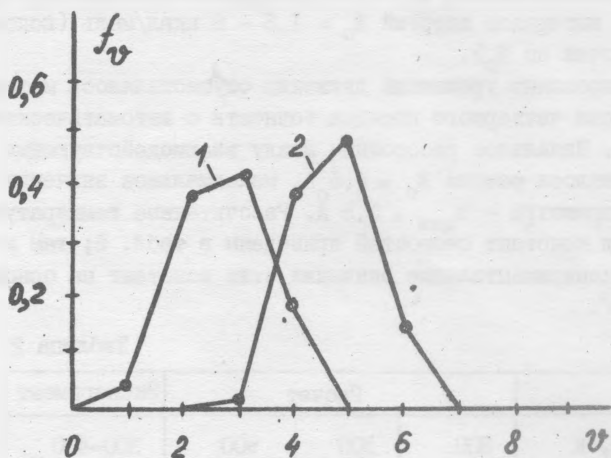
Как видно из табл. 2, согласие расчета с экспериментом является достаточно удовлетворительным. Аппроксимация результатов расчета по трем точкам дает следующие температурные зависимости для констант скоростей ($200 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$):

$$k_1 \approx 2,8 \cdot 10^{16} T^{-0,79} \exp(-1510/T),$$

$$k_2 \approx 4,4 \cdot 10^{16} T^{-1,05} \exp(-1820/T) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Расчеты показывают, что влияние вращательной энергии реагента ClF (квантового числа j_0) является сравнительно слабым (расчеты проводились с $j_0 = 9, 15, 20$), поэтому усреднения по j_0 нами не проводилось. Влияние колебательной энергии ClF (квантового числа v_0) более заметно (расчеты проводились с $v_0 = 0, 1, 2$), однако в области температур $T \leq 10^3 \text{ K}$ доля возбужденных молекул ClF довольно мала и в этой области состояния с $v_0 > 0$ дают небольшой вклад в $k_k(T)$.

Распределение продуктов реакции (I) по колебательным уровням представлено на рис. I. Отметим, что в среднем на один осциллятор HCl в ходе реакции приходится примерно 2,75 кванта



Р и с. I. Относительные распределения молекул-продуктов по колебательным уровням при $T = 400 \text{ K}$ ($v_0 = 0$, $j_0 = 15$): 1 — HCl , 2 — HF

возбуждения ($\epsilon_{\text{HCl}} = \sum_v v f_1(v) \approx 2,75$), а на один осциллятор HF — $\epsilon_{\text{HF}} \approx 4,8$. Согласно расчетам в колебательную энергию молекул HCl переходит примерно 47–48% энергии реакции, а во вращательную — примерно 2,5 – 4%. Аналогично, для случая образования молекул HF эти цифры соответственно равны 58 – 60% и 1 – 2% (в зависимости от температуры).

Пользуясь случаем, мы хотели бы выразить искреннюю признательность Н. Ф. Чеботареву за предоставление отписок работ по измерению констант скоростей для рассматриваемой реакции.

Поступила в редакцию
12 июня 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. С. Башкин и др., Квантовая электроника, 5, 2657 (1978).
2. В. И. Игошин, Квантовая электроника, 6, 528 (1979).
3. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Справочник, М., "Наука", 1970 г.
4. Н. Ф. Чеботарев, Л. И. Трахтенберг, С. Я. Пшежецкий, Квантовая электроника, 3, 2552 (1976).
5. Г. П. Житнева, С. Я. Пшежецкий, Кинетика и катализ, 19, 296 (1978).
6. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma. J. Chem. Phys., 43, 3259 (1965).
7. Д. Банкер, В кн. "Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений", М., "Мир", 1974 г., с. 277.
8. R. N. Porter, L. M. Raff, Dynam. Molec. Collisions, Part B. N.-Y.-London, 1976, p. 1.