

# Наблюдение резонансной радиационно-столкновительной передачи колебательной энергии в молекулах при лазерном ИК многофотонном возбуждении в двухкомпонентной среде

Г. Н. Макаров<sup>1)</sup>, А. Н. Петин

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Москва, Россия

Поступила в редакцию 5 сентября 2024 г.

После переработки 18 сентября 2024 г.

Принята к публикации 19 сентября 2024 г.

Представлены результаты исследований по наблюдению резонансной радиационно-столкновительной передачи колебательной энергии между молекулами при их селективном лазерном ИК многофотонном возбуждении в двухкомпонентной среде. Эксперименты проводились с молекулами  $\text{BCl}_3$  природного изотопического состава в смеси с оптически активным сенсibilизатором и акцептором радикалов – молекулами  $\text{CH}_3\text{F}$ . Оба типа молекул резонансно поглощали излучение лазера. Наблюдалась резонансная радиационно-столкновительная передача энергии от молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  к молекулам  $^{10}\text{BCl}_3$ . Показано, что указанный процесс приводит к большому увеличению выхода диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  по сравнению с выходом диссоциации с нейтральными акцепторами радикалов. Зависимости выходов диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  от частоты возбуждающего лазерного излучения показывают структуру, которая хорошо коррелирует со структурой спектра ИК поглощения молекул  $\text{CH}_3\text{F}$ . Описан метод и приведены результаты экспериментов. Обсуждаются условия, при которых реализуется эффективная резонансная радиационно-столкновительная передача колебательной энергии между молекулами при лазерном ИК многофотонном возбуждении.

DOI: 10.31857/S0370274X24100204, EDN: YUPXUU

**1. Введение.** Процессы передачи энергии между частицами играют важную роль при проведении направленных фотофизических и фотохимических реакций [1–5]. В селективной лазерной ИК фотохимии и фотофизике, включая молекулярное лазерное разделение изотопов, особенно велика роль резонансных радиационно-столкновительных процессов передачи колебательной энергии между молекулами, когда передача энергии происходит одновременно с процессом возбуждения молекул лазером [4–8]. Резонансная передача энергии при этом реализуется за счет того, что молекулы обоих типов одновременно возбуждаются одним и тем же лазером на одной и той же частоте. Такие процессы имеют место при селективном лазерном ИК многофотонном возбуждении и диссоциации молекул с оптически активными сенсibilизаторами – молекулами, которые, как и исследуемые (целевые) молекулы, резонансно поглощают возбуждающее лазерное излучение [9, 10]. Процессы передачи энергии могут приводить к существенному увеличению скорости индуцированных лазером химических реакций, а также к изменению состава образующихся продуктов и парциального соотношения

между ними [2–10]. С другой стороны, они могут также препятствовать проведению направленных реакций и получению желаемых продуктов [2–6, 11, 12].

Передача колебательной энергии от молекул-сенсibilизаторов к исследуемым молекулам во многих случаях используется из-за отсутствия подходящих и мощных лазеров для их возбуждения. Так, на первоначальном этапе исследований по ИК многофотонному возбуждению и диссоциации молекул  $\text{UF}_6$  не было мощных лазеров 16-мкм диапазона для возбуждения  $\text{UF}_6$ . Поэтому исследования по ИК диссоциации  $\text{UF}_6$  проводились с использованием сенсibilизатора  $\text{SF}_6$  [13–17]. Молекулы  $\text{SF}_6$  использовались также для возбуждения и диссоциации целого ряда других молекул ( $\text{XeOF}_4$  [17],  $\text{SF}_5\text{Cl}$  и  $\text{CF}_3\text{I}$  [18],  $\text{CF}_3\text{Cl}$  и  $(\text{CF}_3)_3\text{CH}$  [19]).

В качестве сенсibilизатора (донора колебательной энергии) используются молекулы, характеризующиеся большой колебательной теплоемкостью и имеющие интенсивные полосы поглощения в области частот генерации мощных ИК лазеров. Кроме того, желательно, чтобы молекулы-сенсibilизаторы имели более высокую энергию диссоциации, чем исследуемые молекулы. Молекулы  $\text{SF}_6$  имеют сильную полосу ИК поглощения в области 10.6-мкм по-

<sup>1)</sup>e-mail: g.makarov@isan.troitsk.ru

лосы генерации CO<sub>2</sub>-лазера (колебание  $\nu_3$ , частота  $\approx 948 \text{ см}^{-1}$  [20]). Для возбуждения и диссоциации молекул UF<sub>6</sub> в качестве сенсibilизаторов использовались также и другие молекулы (CF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) [14]. Роль сенсibilизаторов состояла в том, чтобы за счет передачи поглощенной ими из лазерного поля энергии возбудить исследуемые молекулы и индуцировать их диссоциацию. Молекулы сенсibilизатора могут и сами сильно возбуждаться лазерным излучением и подвергаться диссоциации. Однако при умеренных плотностях энергии накачки можно реализовать условия, когда исследуемые молекулы подвергаются диссоциации, а молекулы сенсibilизатора – нет [13–17].

В указанных выше работах [13–18] исследуемые молекулы не поглощали лазерное излучение. Они возбуждались за счет передачи энергии от сенсibilизаторов. Недавно были проведены исследования по изотопно-селективному лазерному ИК многофотонному возбуждению молекул с использованием оптически активных сенсibilизаторов – молекул, которые сильно поглощают лазерное излучение на тех же частотах, на которых резонансно возбуждаются исследуемые молекулы [9, 10]. Выполнены также эксперименты по вовлечению молекул, не поглощающих лазерное излучение, в резонанс с лазерным полем за счет использования оптически активных сенсibilизаторов [21, 22].

В условиях, когда исследуемые молекулы и молекулы сенсibilизатора одновременно поглощают излучение лазера, происходит эффективный резонансный столкновительный обмен энергией между молекулами в присутствии лазерного поля, что приводит к сильному возбуждению обоих типов молекул [6–10]. Именно в таких условиях в работах [9, 10] была изучена изотопно-селективная диссоциация молекул <sup>11</sup>BCl<sub>3</sub> в естественной смеси изотопологов с сенсibilизатором и акцептором радикалов SF<sub>6</sub>. Показано, что использование сенсibilизатора приводит к существенному увеличению эффективности диссоциации молекул <sup>11</sup>BCl<sub>3</sub>. Отсутствие структуры в полосе ИК поглощения колебания  $\nu_3$  SF<sub>6</sub> не позволило в работах [9, 10] наглядно продемонстрировать резонансный характер процесса передачи энергии от молекул сенсibilизатора к исследуемым молекулам. В данной работе представлены результаты, которые четко показывают резонансный характер процесса передачи энергии от молекул CH<sub>3</sub>F к молекулам <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub>. Тем самым установлено, что молекулы CH<sub>3</sub>F являются активным сенсibilизатором и акцептором радикалов для эффективной диссоциации молекул <sup>10</sup>BCl<sub>3</sub>. Полученные результаты важны

в плане реализации лазерного разделения изотопов бора на практике.

**2. Установка и метод.** Экспериментальная установка (рис. 1) включала в себя перестраиваемый по частоте импульсный CO<sub>2</sub>-лазер, формирующую оптику, газовую кювету из нержавеющей стали для облучения исследуемых молекул длиной 112 мм, объемом 24.2 см<sup>3</sup>, с окнами из KBr, calorиметрический (ТПИ-2-5) и пирозлектрические (SensorPhysics Model 510) приемники излучения для измерения падающей и прошедшей через кювету энергии. Импульс излучения CO<sub>2</sub>-лазера состоял из переднего пика длительностью около 80 нс по полувысоте и хвостовой части длительностью  $\approx 750$  нс, в которой содержалась примерно третья часть энергии лазерного импульса. Лазерное излучение фокусировалось

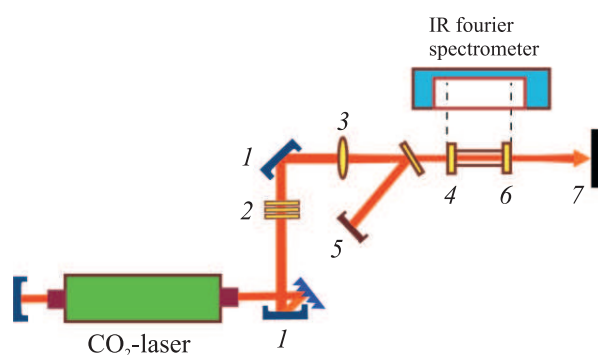
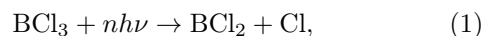


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема экспериментальной установки. 1 – зеркало; 2 – ослабители лазерного излучения; 3 – короткофокусная линза; 4 – делительная пластинка; 5 – приемник излучения; 6 – кювета с облучаемым газом; 7 – поглотитель излучения

в облучаемую кювету линзой из NaCl с фокусным расстоянием  $f = 14$  см. Размер лазерного пятна в фокальной области линзы был  $\approx 0.01 \text{ см}^2$ . Энергия излучения лазера в импульсе составляла  $\approx 0.4$  Дж. Плотность энергии возбуждающего излучения в фокальной области линзы достигала  $\approx 40 \text{ Дж/см}^2$ . Частота излучения лазера перестраивалась в диапазоне от  $973.3$  до  $986.6 \text{ см}^{-1}$  (линии генерации лазера 10R(16)–10R(38)). Для привязки частоты линий излучения CO<sub>2</sub>-лазера использовался оптико-акустический приемник с реперным газом NH<sub>3</sub>.

Лазерная ИК многофотонная диссоциация молекул BCl<sub>3</sub> протекает [2, 3] по схеме:



где  $nh\nu$  обозначает количество поглощенных лазерных ИК фотонов.

При облучении молекул на указанных выше частотах генерации лазера продукты диссоциации обогащались изотопом  $^{10}\text{B}$ , а остаточный после облучения газ  $\text{BCl}_3$  обогащался изотопом  $^{11}\text{B}$ . Выходы диссоциации, которые представляют собой доли распавшихся в облучаемом объеме молекул за один лазерный импульс, определялись по изменениям интенсивности полос в ИК спектрах поглощения для каждой из изотопных компонент  $\text{BCl}_3$ . Спектры поглощения измерялись с помощью ИК фурье-спектрометра ФТ-801. Выходы диссоциации  $\beta_{10}$  и  $\beta_{11}$  вычислялись по парциальному давлению каждой компоненты  $^i\text{BCl}_3$  ( $i = 10, 11$ ) до ( $p_{i,0}$ ) и после ( $p_i$ ) облучения лазерными импульсами с использованием соотношения

$$\beta_i = \Gamma^{-1} [1 - (p_i/p_{i,0})^{1/N}], \quad (2)$$

где  $\Gamma \approx 0.02$  – отношение облучаемого объема ( $V_{irr} \approx 0.48 \text{ см}^3$ ) к объему кюветы ( $V_{cell} = 24.2 \text{ см}^3$ ),  $N$  – число импульсов облучения. Селективность  $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$  определялась как отношение выходов диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$ :

$$\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) = \beta_{10}/\beta_{11}. \quad (3)$$

Молекулы  $^{11}\text{BCl}_3$  и  $^{10}\text{BCl}_3$  имеют интенсивные полосы поглощения с центрами соответственно около  $954.2 \text{ см}^{-1}$  и  $993.7 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют асимметричным колебаниям моды  $\nu_3$  связи B–Cl [23]. Изотопический сдвиг между указанными полосами поглощения составляет  $\Delta\nu_{is} \approx 39.5 \text{ см}^{-1}$  [23]. Полоса поглощения колебания  $\nu_3$  молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  (частота Q-ветви  $1048.61 \text{ см}^{-1}$  [24]) примерно на  $54.9 \text{ см}^{-1}$  смещена в высокочастотную сторону от центра полосы поглощения молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  ( $993.7 \text{ см}^{-1}$  [23]) (см. рис. 2а–с).

Однако ряд колебательно-вращательных линий P-ветви полосы ИК поглощения молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  совпадают с полосой поглощения молекул  $^{10}\text{BCl}_3$ . При лазерном ИК многофотонном возбуждении  $\text{CH}_3\text{F}$  спектр поглощения возбужденных молекул смещается из-за ангармонизма колебаний в красную сторону, что приводит их к лучшему резонансу с лазерным полем [2, 3, 21, 22, 25]. Это дает возможность при изотопно-селективной диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  использовать молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  одновременно в качестве сенсibilизатора и акцептора радикалов.

Следует отметить, что молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$ , как и молекулы  $\text{BCl}_3$ , имеют довольно большую энергию диссоциации ( $\text{BCl}_3 \approx 110 \text{ ккал/моль}$ ,  $\text{CH}_3\text{F} \approx 112 \text{ ккал/моль}$  по каналу образования  $\text{CH}_3 + \text{F}$  и  $\approx 110.2 \text{ ккал/моль}$  по каналу образования  $\text{CH}_2\text{F} + \text{H}$  [26]). Поэтому при сравнительно высоких плотностях

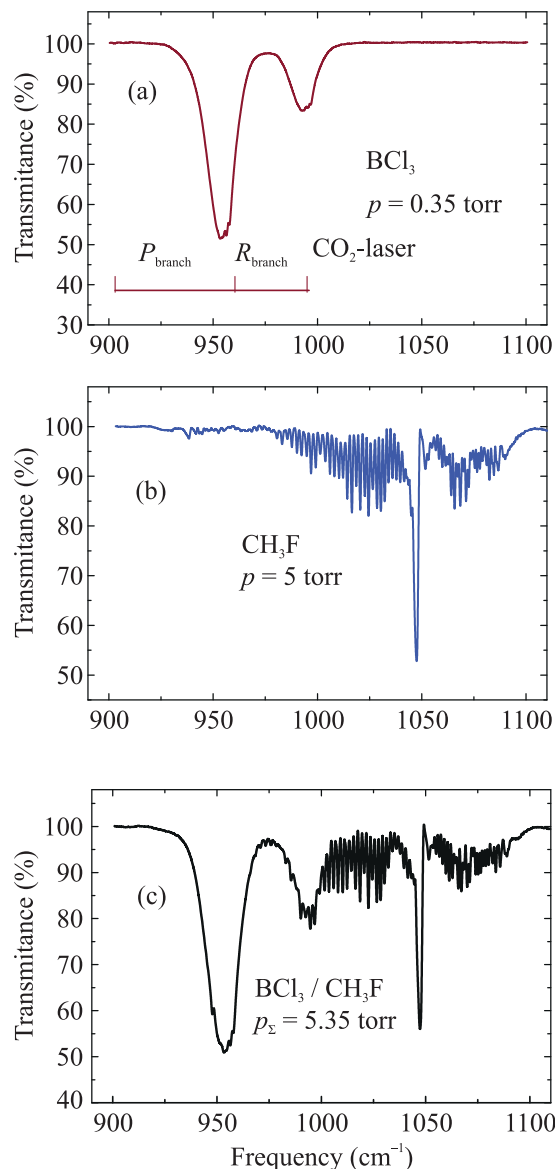


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Полосы ИК поглощения колебаний  $\nu_3$  молекул  $^{11}\text{BCl}_3$  и  $^{10}\text{BCl}_3$ . Давление  $\text{BCl}_3$  в кювете – 0.35 торр, длина кюветы – 11.2 см. (б) – Полоса ИК поглощения колебания  $\nu_3$  молекул  $\text{CH}_3\text{F}$ . Давление  $\text{CH}_3\text{F}$  в кювете – 5 торр. (с) – Полосы ИК поглощения колебаний  $\nu_3$  молекул  $^{11}\text{BCl}_3$ ,  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{F}$ . Давление  $\text{BCl}_3$  в кювете – 0.35 торр,  $\text{CH}_3\text{F}$  – 5 торр

энергии возбуждения могла иметь место диссоциация и молекул  $\text{CH}_3\text{F}$ . Однако молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  характеризуются значительно большей, чем молекулы  $\text{BCl}_3$ , величиной ангармонизма колебаний возбуждаемой лазером моды  $\nu_3$  ( $\Delta\nu_{anh} \approx 3.3 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{BCl}_3$  [27] и  $\Delta\nu_{anh} \approx 15.8 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CH}_3\text{F}$  [28]), что затрудняет процесс их многофотонного возбуждения [2, 3]. При используемых нами плотностях энергии возбуждения ( $\Phi \leq 40 \text{ Дж/см}^2$ ) эффективная диссоциация молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  (без  $\text{BCl}_3$ ) не происходила.

**3. Результаты и их обсуждение.** На рисунке 2а–с приведены спектры линейного ИК поглощения молекул  $\text{BCl}_3$  (а),  $\text{CH}_3\text{F}$  (б) и смеси молекул  $\text{BCl}_3$  с  $\text{CH}_3\text{F}$  (с) в области частот, на которых молекулы возбуждались лазером, полученные со спектральным разрешением  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  с помощью спектрометра ФТ-801. При таком разрешении тонкая структура отдельных линий поглощения молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  не разрешалась. В нижней части рис. 2а показаны участки *P*- и *R*-ветвей 10.6-мкм полосы генерации  $\text{CO}_2$ -лазера. Частотные отстройки между некоторыми используемыми в экспериментах линиями генерации лазера и линиями поглощения молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  составляют  $\leq 0.1 \text{ cm}^{-1}$  [29]. Наименьшие частотные отстройки реализуются для линий лазера 10R(16), 10R(24), 10R(30) и 10R(36) [29]. При возбуждении смеси молекул  $\text{BCl}_3 + \text{CH}_3\text{F}$  можно ожидать проявления структуры в спектральной зависимости выхода диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$ , хотя многофотонное поглощение молекул в сильном ИК поле лазера может сильно повлиять на спектральную зависимость выхода диссоциации [2, 3]. В экспериментах при возбуждении молекул  $\text{BCl}_3 + \text{CH}_3\text{F}$  именно на этих линиях генерации лазера нами наблюдались максимумы в выходах диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$ .

Рисунок 3 демонстрирует методику измерений. На нем показаны спектры ИК поглощения смеси молекул  $\text{BCl}_3 + \text{CH}_3\text{F}$  (при давлении 0.35 + 5.0 торр) до облучения (1) и после облучения (2) лазером на частоте  $983.25 \text{ cm}^{-1}$  (на линии 10R(32) лазера). Энергия возбуждающего лазерного излучения составляла около 0.3 Дж. Видно, что в результате облучения происходит диссоциация молекул  $\text{BCl}_3$ , причем как  $^{10}\text{BCl}_3$ , так и  $^{11}\text{BCl}_3$ . При этом большого расхода газа  $\text{CH}_3\text{F}$  не наблюдается. Следует особо отметить, что в результате облучения  $\text{BCl}_3$  в смеси с  $\text{CH}_3\text{F}$  образуется продукт  $\text{BCl}_2\text{F}$ . Полоса поглощения колебания  $\nu_4$  молекул  $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$  (частота  $993.7 \text{ cm}^{-1}$  [23]) практически совпадает с полосой поглощения колебания  $\nu_3$  молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  (накладывается на нее) [23]. В результате полученные нами данные по расходу  $^{10}\text{BCl}_3$  значительно занижены. Это не давало также возможности определять селективность диссоциации  $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})$  молекул  $\text{BCl}_3$  по расходу газа.

Основное внимание в экспериментах было уделено измерению выхода диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  по расходу  $^{11}\text{BCl}_3$ . На полосу поглощения молекул  $^{11}\text{BCl}_3$  никакие полосы поглощения продуктов не накладывались. При этом полагалось, что селективность диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  в проводимых нами экспериментах сопоставима с селективностью их диссоциации с другими акцепторами радикалов [9, 10],

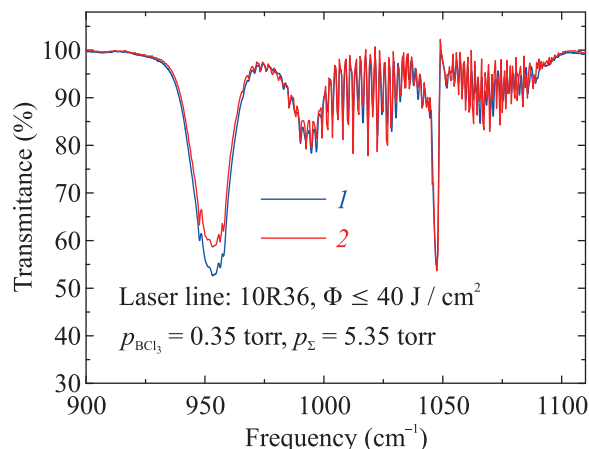


Рис. 3. (Цветной онлайн) Полосы ИК поглощения колебаний  $\nu_3$  молекул  $^{11}\text{BCl}_3$ ,  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $\text{CH}_3\text{F}$  до облучения (1) и после облучения (2) лазером. Исходное давление  $\text{BCl}_3$  в кювете – 0.35 торр,  $\text{CH}_3\text{F}$  – 5 торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения  $\leq 40 \text{ Дж/см}^2$ . Число импульсов облучения  $N = 900$

и она составляет  $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 2.5\text{--}3.5$  (см. работы [30, 31]). Кроме того, на полосу поглощения молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  накладывались линии поглощения молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  (см. рис. 2с и 3), что также ограничивало уменьшение интенсивности полосы поглощения  $^{10}\text{BCl}_3$  за счет облучения. Поэтому в представленных нами на рис. 4 и 5 данных выходы диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  определены неточно, они занижены. Данные по выходу диссоциации  $^{10}\text{BCl}_3$  приведены нами лишь для качественного сравнения с данными по измерению выхода диссоциации молекул  $^{11}\text{BCl}_3$ . Для точного определения выхода, а также селективности диссоциации  $^{10}\text{BCl}_3$  с использованием сенсibilизатора  $\text{CH}_3\text{F}$  требуется проводить масс-спектрометрический анализ остаточного после облучения газа  $\text{BCl}_3$ .

На рисунке 4 приведены зависимости выходов диссоциации молекул  $^{11}\text{BCl}_3$  и  $^{10}\text{BCl}_3$  от частоты возбуждающего излучения  $\text{CO}_2$ -лазера.

Молекулы возбуждались на линиях 10R(16)–10R(38). Энергия лазерного импульса – 0.3 Дж. Облучалась смесь 0.35 торр  $\text{BCl}_3 + 5 \text{ торр } \text{CH}_3\text{F}$ . Установлено, что структура в зависимостях выходов диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  от частоты возбуждающего излучения довольно хорошо коррелирует со структурой спектра линейного ИК поглощения колебания  $\nu_3$  молекул  $\text{CH}_3\text{F}$ , состоящей из отдельных колебательно-вращательных линий поглощения (рис. 2б). Максимальные выходы диссоциации  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  наблюдаются при возбуждении молекул именно на тех линиях гене-

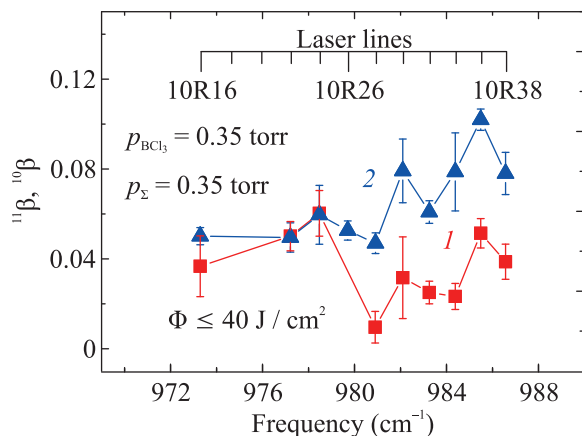


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости выходов диссоциации  $\beta_{10}$  (1) и  $\beta_{11}$  (2) от частоты возбуждающего лазерного излучения. Область перестройки линий лазера: 10R(16)–10R(38). Давление газа в кювете: 0.35 торр  $\text{BCl}_3$  + 5 торр  $\text{CH}_3\text{F}$ . В верхней части рисунка показано частотное положение линий генерации  $\text{CO}_2$ -лазера, на которых возбуждались молекулы

рации лазера (R(24), R(30) и R(36)), для которых реализуются минимальные частотные отстройки от линий поглощения молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  [29]. Полученные результаты ясно показывают резонансный характер процесса передачи энергии от молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  к молекулам  $\text{BCl}_3$ .

На рисунке 5 показаны зависимости выходов диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  от давления сенсibilизатора и акцептора радикалов  $\text{CH}_3\text{F}$ . Заметим сразу, что без  $\text{CH}_3\text{F}$  выход диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  больше таковой  $^{11}\text{BCl}_3$ . Селективность диссоциации  $^{10}\text{BCl}_3$  составляла  $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \approx 3.5$  (см. рис. 5). С использованием  $\text{CH}_3\text{F}$ , как отмечено выше, измерять селективность мы не могли, поскольку на полосу поглощения молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  накладывались полосы поглощения продукта  $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$  и сенсibilизатора. Как видно на рис. 5, в исследуемом диапазоне выходы диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  монотонно растут с увеличением давления  $\text{CH}_3\text{F}$  и увеличиваются почти на 2 порядка (в 60–80 раз) при увеличении давления  $\text{CH}_3\text{F}$  примерно от 1.0 до 15 торр. Этот результат существенно отличается от результатов, полученных ранее в случае ИК диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  с другими акцепторами радикалов, таких как  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и другие [30–33], которые не поглощают возбуждающее молекулы  $\text{BCl}_3$  лазерное излучение. В случае использования оптически нейтральных акцепторов радикалов выход диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  с ростом давления акцепторного газа увеличивался всего в 2–3 раза, а оптимальная величина выхода диссоциации  $\text{BCl}_3$  достигалась при давлении

буферных газов 5–10 торр [30–33]. При дальнейшем увеличении давления буферного газа наблюдалась дезактивация возбужденных молекул и уменьшение их выхода диссоциации. Показано также, что в плане получения сравнительно высоких значений селективности и выхода диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  хорошим акцептором радикалов является кислород [32, 33]. Полученные нами зависимости выходов диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  от частоты возбуждающего

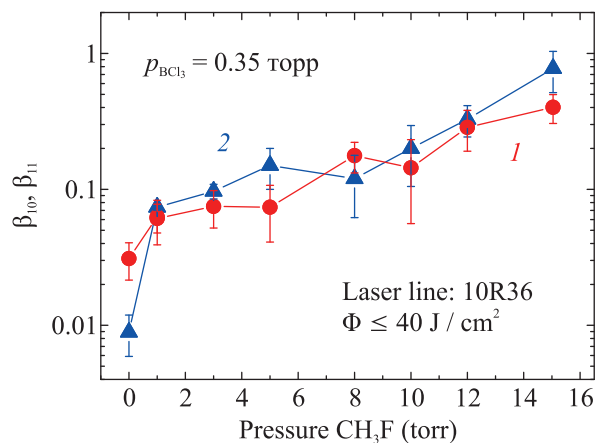


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости выходов диссоциации  $\beta_{10}$  (1) и  $\beta_{11}$  (2) от давления сенсibilизатора и акцептора радикалов  $\text{CH}_3\text{F}$ . Давление газа  $\text{BCl}_3$  в кювете – 0.35 торр, плотность энергии возбуждающего лазерного излучения  $\leq 40$  Дж/см<sup>2</sup>

излучения и от давления сенсibilизатора и акцептора радикалов  $\text{CH}_3\text{F}$  четко показывают, что именно за счет передачи колебательной энергии от молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  исследуемым молекулам  $^{10}\text{BCl}_3$  происходит существенное увеличение выхода диссоциации  $\text{BCl}_3$ . Эффективная передача колебательной энергии от молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  к молекулам  $^{10}\text{BCl}_3$  происходит ввиду резонансного характера процесса передачи энергии [1, 14, 25, 34]. В результате последующего довольно быстрого столкновительного процесса колебательно-колебательного  $V \leftrightarrow V$  обмена энергией между молекулами  $^{10}\text{BCl}_3$  и  $^{11}\text{BCl}_3$  (константа скорости  $\rho\tau_{V-V} \approx 0.5$  мкс · торр [24]) происходит возбуждение также и не поглощающих лазерное излучение молекул  $^{11}\text{BCl}_3$ . Константа скорости колебательно-поступательной релаксации молекул  $\text{BCl}_3$  в собственном газе составляет  $\rho\tau_{V-T} \approx 5.8$  мкс · торр, а в  $\text{CH}_3\text{F}$  –  $\rho\tau_{V-T} \approx 15.3$  мкс · торр [24]. Поскольку полная длительность возбуждающего лазерного импульса составляла  $\approx 0.75$  мкс, в проведенных нами экспериментах реализовывался преимущественно радиационно-столкновительный режим возбуждения молекул.



Газообразные продукты, которые образовывались в результате лазерной ИК многофотонной диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  в смеси с  $\text{CH}_3\text{F}$  и последующих химических реакций, идентифицировались по их спектрам ИК поглощения в спектральной области примерно от  $750\text{ см}^{-1}$  до  $3600\text{ см}^{-1}$ . Установлено, что основными конечными продуктами являются  $^{10}\text{BCl}_2\text{F}$  и  $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ ,  $^{10}\text{BClF}_2$  и  $^{11}\text{BClF}_2$ , а также  $\text{HCl}$ .

**4. Заключение.** Изучена резонансная передача колебательной энергии при изотопно-селективной лазерной ИК многофотонной диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  в смеси с оптически активным сенсibilизатором и акцептором радикалов – молекулами  $\text{CH}_3\text{F}$ . Молекулы  $\text{CH}_3\text{F}$  имеют структурированную полосу ИК поглощения, перекрывающуюся с полосой поглощения молекул  $^{10}\text{BCl}_3$ , что позволяет наблюдать процесс резонансной радиационно-столкновительной передачи колебательной энергии от молекул  $\text{CH}_3\text{F}$  к молекулам  $^{10}\text{BCl}_3$ .

Показано, что зависимости выходов диссоциации молекул  $\text{BCl}_3$  от частоты возбуждающего лазерного излучения имеют структуру, которая хорошо коррелирует со структурой спектра ИК поглощения колебания  $\nu_3$  молекул  $\text{CH}_3\text{F}$ . Установлено, что указанный процесс приводит к значительному (более, чем в 5–10 раз) увеличению выхода диссоциации молекул  $^{10}\text{BCl}_3$  по сравнению с выходом диссоциации при облучении с нейтральными акцепторами радикалов.

Полученные результаты четко показывают резонансный характер индуцированных мощным ИК лазером процессов передачи энергии от молекул сенсibilизатора  $\text{CH}_3\text{F}$  к исследуемым молекулам  $^{10}\text{BCl}_3$  и представляют большой интерес в плане применения лазерных методов для разделения изотопов бора на практике.

**Финансирование работы.** Исследование выполнено в рамках государственного задания FFUU-2022-0004.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. J. T. Yardley, in *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic, N.Y. (1980), p. 130.
2. V. N. Bagratashvili, V. S. Letokhov, A. A. Makarov, and E. A. Ryabov, *Multiple Photon Infrared Laser Photophysics and Photochemistry*, Harwood Acad. Publ., Chur (1985).
3. C. D. Cantrell (editor), *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, Topics in Current Physics, Springer-Verlag, Berlin (1986), v. 35.
4. Г. Н. Макаров, УФН **192**, 569 (2022).

5. Г. Н. Макаров, УФН **194**, 48 (2024).
6. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **112**, 226 (2020).
7. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Квантовая электроника **50**, 1036 (2020).
8. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **159**, 281 (2021).
9. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **117**, 734 (2023).
10. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, ЖЭТФ **165**, 14 (2024).
11. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, Квантовая электроника **13**, 2368 (1986).
12. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, Химическая физика **7**, 165 (1988).
13. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, Chem. Phys. Lett. **78**, 273 (1981).
14. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, Appl. Phys. B **53**, 108 (1991).
15. K. C. Kim, S. Freund, R. K. Sander, D. F. Smith, and W. B. Person, J. Chem. Phys. **78**, 32 (1983).
16. C. Chin, H. Hou, Yi. Bao, and T. Li, Chem. Phys. Lett. **101**, 69 (1983).
17. C. Angelie, M. Cauchetier, and J. Paris, Chem. Phys. **66**, 129 (1982).
18. M. Cauchetier, M. Luce, and C. Angelie, Chem. Phys. Lett. **88**, 146 (1982).
19. В. Н. Баграташвили, В. Н. Буримов, Л. Е. Деев, В. И. Носков, А. П. Свиридов, Квантовая электроника **10**, 1682 (1983).
20. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, Spectrochim. Acta **42A**, 351 (1986).
21. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **115**, 292 (2022).
22. В. Б. Лаптев, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, ЖЭТФ **162**, 60 (2022).
23. D. F. Wolfe and G. L. Humphrey, J. Mol. Struct. **3**, 293 (1969).
24. P. L. Houston, A. V. Nowak, and J. I. Steinfeld, J. Chem. Phys. **58**, 3373 (1973).
25. Г. Н. Макаров, Письма в ЖЭТФ **115**, 703 (2022).
26. В. Н. Кондратьев (ред.), *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону*, Наука, М. (1974).
27. Н. В. Карлов, Ю. Н. Петров, А. М. Прохоров, О. М. Стельмах, Письма в ЖЭТФ **11**, 220 (1970).
28. A. Owens, A. Yachmenev, J. Kupper, S. N. Yurchenko, and W. Thie, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 3496 (2018).
29. D. G. Biron, R. J. Temkin, B. Lax, and B. G. Danly, Opt. Lett. **4**, 381 (1979).
30. Ю. П. Коломыйский, Е. А. Рябов, Квантовая электроника **5**, 651 (1978).

31. Z. Peiran, Z. Wensen, and Z. Yuqing, *Chinese J. Lasers* **8**(10), 20 (1981).
32. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *Квантовая электроника* **2**, 2197 (1975).
33. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *Квантовая электроника* **3**, 802 (1976).
34. В. У. Мохан, *J. Chem. Phys.* **46**, 98 (1967).