

ЭФФЕКТИВНАЯ ИЗОТОПНО-СЕЛЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ИНФРАКРАСНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ $^{11}\text{BCl}_3$ В СМЕСИ С СЕНСИБИЛИЗАТОРОМ И АКЦЕПТОРОМ РАДИКАЛОВ SF_6

Г. Н. Макаров*, А. Н. Петин

*Институт спектроскопии Российской академии наук
108840, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 мая 2023 г.,
после переработки 6 июля 2023 г.
Принята к публикации 7 июля 2023 г.

Представлены результаты исследований изотопно-селективной лазерной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$ излучением импульсного CO_2 -лазера в случае их облучения с сенсibilизатором — молекулами SF_6 , которые являются одновременно и акцепторами радикалов — атомов Cl, образующихся при диссоциации молекул BCl_3 . Обнаружено сильное увеличение эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при их облучении с молекулами SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Измерены основные параметры изотопно-селективной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул BCl_3 — выходы диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$). Получены зависимости этих параметров от давлений облучаемых газов BCl_3 и SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения. Идентифицированы основные продукты, образующиеся при облучении используемой смеси молекул BCl_3 и SF_6 — SF_5Cl , BCl_2F , BClF_2 и BF_3 . Наблюдалось существенное (в несколько раз) увеличение выхода и селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, а также значительное уменьшение пороговой плотности энергии диссоциации при их облучении с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Это открывает возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной (не более 4–5 Дж/см²) плотности энергии возбуждения. Полученные результаты важны и актуальны в плане применения описанного метода для разработки лазерной технологии разделения изотопов бора.

DOI: 10.31857/S0044451024010024

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается большой интерес к лазерному разделению изотопов бора [1–5], что связано с их применением в важных отраслях промышленности, а также в медицине [6–10]. В природе бор содержится в виде двух изотопных модификаций — ^{10}B (около 19.8%) и ^{11}B (около 80.2%) [6–10]. Изотопы бора обладают близкими физико-химическими свойствами и совершен-

но различны по своим ядерно-физическим свойствам. Изотоп ^{10}B имеет очень большое сечение захвата тепловых нейтронов, около 3837 бн [9, 11] (1 бн = 10^{-24} см²). Для большинства нуклидов это сечение близко к единицам или долям барна. Поэтому материалы, обогащенные изотопом ^{10}B (борная кислота, карбид бора и другие соединения), широко применяются в атомной энергетике в системах управления и защиты ядерных реакторов, при изготовлении контейнеров для транспортировки и хранения нейтронно-излучающих материалов, высокочувствительных детекторов нейтронов, а также в системах биологической защиты персонала от тепловых нейтронов. Соединения, содержащие изотоп ^{10}B , применяются в нейтронзахватной терапии в онкологии.

* E-mail: gmakarov@isan.troitsk.ru

Изотоп ^{11}B используется в электронной промышленности как легирующий компонент при производстве полупроводниковых изделий [8–10].

Промышленное обогащение изотопов бора проводится с использованием традиционных разделительных технологий — низкотемпературной ректификации BF_3 или химического изотопного обмена с применением «анизольной» технологии [7–9]. Однако классические методы разделения изотопов бора характеризуются высокими капитальными и энергетическими затратами, связанными с большим числом разделительных элементов, а также длительным периодом выхода разделительного каскада на стационарный режим работы. Промышленные технологии производства изотопа ^{10}B в России сегодня отсутствуют. Вместе с тем наблюдается ренессанс атомной энергетики, и широко обсуждаются планы по ее ускоренному развитию. В связи с этим разработка принципиально новых лазерных методов и эффективной технологии разделения изотопов бора являются важной и актуальной задачей.

Самым эффективным и хорошо развитым методом молекулярного лазерного разделения изотопов сегодня считается метод изотопно-селективной инфракрасной многофотонной диссоциации молекул (ИК МФД) излучением импульсно-периодического CO_2 -лазера [12–16]. Этот метод в России был доведен до практической реализации. В конце прошлого и в начале этого века в Калининграде был создан и успешно работал лазерный комплекс «Углерод», состоящий из четырех лазерных модулей, по лазерному обогащению изотопа углерод-13 (^{13}C) на основе ИК МФД молекул CF_2HCl (фреона-22) [17–19]. В начале 2000-х годов на нем вырабатывалось до 30 кг углерода-13 в год. Было показано, что лазерный метод является вполне конкурентоспособным по сравнению с традиционными методами [19]. Поэтому при реализации технологического процесса разделения изотопов бора целесообразно использовать именно этот метод.

Для молекулярного лазерного разделения изотопов с использованием имеющихся эффективных импульсных CO_2 -лазеров необходимо, чтобы полосы ИК-поглощения выбранных молекул попадали в диапазон генерации CO_2 -лазера и обладали сравнительно большим ($\geq 5\text{--}10\text{ см}^{-1}$) изотопическим сдвигом. Из-за технологических соображений важно, чтобы продукты диссоциации были газообразными. Кроме того, желательно, чтобы эффективная изотопно-селективная диссоциация выбранных молекул осуществлялась при невысокой плотности энергии лазерного излучения. Число борсодержа-

щих молекул, которые удовлетворяют этим требованиям, ограничено. Поэтому эксперименты по лазерному разделению изотопов бора до сегодняшнего дня были проведены лишь с несколькими соединениями — с трихлоридом бора (BCl_3) [20–33], хлорэтилендихлорбораном ($\text{HC1C} = \text{CHBC12}$) [34–37] и комплексом $\text{BCl}_3 \bullet \text{CH}_3\text{SH}$ [38].

Наиболее подходящим исходным соединением для лазерного разделения изотопов бора является газообразное химическое соединение BCl_3 , которое выпускается промышленностью. Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ ($\approx 954.2\text{ см}^{-1}$) и $^{10}\text{BCl}_3$ ($\approx 993.7\text{ см}^{-1}$) [39] попадают в резонанс соответственно с *P*- и *R*-ветвями 10.6-мкм полосы генерации CO_2 -лазера (см. ниже рис. 2 *a*). Изотопический сдвиг между указанными полосами ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ составляет $\Delta\nu_{is} \approx 39.5\text{ см}^{-1}$ [39]. Именно с использованием BCl_3 была впервые продемонстрирована изотопно-селективная лазерная ИК МФД молекул [20]. В большом числе последующих работ [21–33] была детально изучена селективная диссоциация молекул BCl_3 в поле излучения мощного импульсного CO_2 -лазера с использованием разных акцепторов радикалов (H_2 , NO , H_2S , D_2S , HBr и др.) для подавления процесса ассоциации образующихся при диссоциации молекул BCl_3 радикалов BCl_2 и атомов Cl [22].

Показано, что в плане получения сравнительно высоких значений селективности и выхода диссоциации молекул BCl_3 хорошим акцептором радикалов является кислород [20, 23–25]. Конечными продуктами ИК МФД молекул BCl_3 и последующих химических реакций в случае использования кислорода являются B_2O_3 и Cl_2 [23]. Твердое соединение B_2O_3 в виде пленки осаждается на стенках и окнах кюветы, в которой облучается газ. Установлено [23, 29], что акцепторы радикалов практически не приводят к сколько-нибудь значительному увеличению селективности и выхода диссоциации BCl_3 , а также уменьшению порога диссоциации молекулы.

В выполненных исследованиях показано также, что для эффективной ИК МФД молекул BCl_3 требуются довольно высокие плотности энергии возбуждающего лазерного излучения ($\Phi \geq 20\text{ Дж/см}^2$) [29, 30], что связано главным образом с большой энергией связи молекулы ($\approx 110\text{ ккал/моль}$ [40]). Поэтому ИК-диссоциация молекул возможна только сфокусированными лазерными пучками. Вместе с тем использование сфокусированных лазерных пучков приводит, как правило, к уменьшению изотопической селективности процесса диссоциации моле-

кул [12–14].

При возбуждении молекул BCl_3 природного изотопического состава одночастотным лазерным излучением селективности диссоциации молекул $^{10}\text{BCl}_3$ и $^{11}\text{BCl}_3$ составляли соответственно $\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \leq 8$ и $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \leq 2.5$ [28–30]. Выходы диссоциации молекул (в пересчете на облучаемый лазером объем газа в кювете) были небольшими [30],

$$\beta_{10} \approx \beta_{11} \leq (2 - 8) \cdot 10^{-2}.$$

Значительно более высокие селективности и выходы диссоциации молекул BCl_3 ($\alpha(^{10}\text{B}/^{11}\text{B}) \geq 8$; $\beta_{10} \geq 10\%$; $\beta_{11} \geq 20\%$) наблюдались в случае их возбуждения и диссоциации двухчастотным лазерным ИК-излучением [41, 42]. При двухчастотном возбуждении существенно уменьшался также порог диссоциации молекул (до значений $\Phi_1, \Phi_2 \geq 2-3$ Дж/см²). Однако реализация технологического процесса лазерного разделения изотопов бора с использованием двухчастотной диссоциации молекул представляется весьма сложной на практике.

Недавно нами было обнаружено, что при изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекулы BCl_3 в случае использования в качестве акцептора радикалов молекул SF_6 , которые одновременно являются для молекул BCl_3 эффективными сенсбилизаторами, происходит существенное увеличение селективности и выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$, а также значительное уменьшение пороговой плотности энергии диссоциации одночастотным ИК-излучением [5]. В результате открывается возможность проводить одночастотную изотопно-селективную диссоциацию молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной (3–5 Дж/см²) плотности энергии возбуждения, что весьма важно при реализации технологического процесса лазерного разделения изотопов бора на практике. В данной работе нами представлены результаты более широкого и детального исследования этого процесса.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Установка включала в себя перестраиваемый по частоте импульсный CO_2 -лазер, формирующую оптику, газовую кювету из нержавеющей стали для облучения исследуемых молекул длиной 112 мм,

объемом 24.2 см³, с окнами из KBr , calorиметрический (ТПИ-2-5) и пироэлектрические (SensorPhysics Model 510) приемники излучения для измерения падающей и прошедшей через кювету энергии. Импульс излучения CO_2 -лазера состоял из переднего пика длительностью около 80 нс по полувысоте и хвостовой части длительностью около 750 нс, в которой содержалась примерно третья часть энергии лазерного импульса. Коллимация лазерного пучка в облучаемую кювету проводилась длиннофокусной ($f = 100$ см) линзой. Энергия излучения лазера в импульсе составляла от 0.7 до 3.0 Дж в зависимости от частоты генерации и парциального состава лазерной смеси. Частота излучения лазера перестраивалась в диапазоне 929.0–985.5 см⁻¹. Для привязки частоты линий излучения CO_2 -лазера использовался оптико-акустический приемник с реперным газом NH_3 . Поперечное распределение плотности энергии и площадь сечения лазерного пучка определялись с помощью микрозонда путем сканирования его поперек лазерного пучка во взаимно-перпендикулярных направлениях на входе и на выходе из кюветы.

2.2. Метод исследования

Основная часть экспериментов по изотопно-селективной диссоциации молекул BCl_3 была проведена при настройке частоты излучения CO_2 -лазера на линию 10P32 (частота 932.96 см⁻¹), которая совпадает с длинноволновым крылом полосы поглощения колебания ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (≈ 954.2 см⁻¹ [39]). Полоса поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 (≈ 948 см⁻¹ [43]) примерно на 6.2 см⁻¹ смещена в низкочастотную сторону от центра полосы поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (см. рис. 2).

При лазерном многофотонном ИК-возбуждении молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 их полосы ИК-поглощения смещаются из-за ангармонизма колебаний в красную сторону (в сторону частоты излучения лазера) и приходят в оптимальный резонанс с лазерным полем [44–48]. Происходит эффективное многофотонное ИК-возбуждение обоих типов молекул, в том числе молекул SF_6 , поглощенная энергия от которых передается молекулам $^{11}\text{BCl}_3$. Поскольку полосы поглощения молекул SF_6 и $^{11}\text{BCl}_3$ практически совпадают, процесс колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией между ними имеет резонансный характер и происходит очень эффективно [46, 49, 50]. Это и приводит к увеличению выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Более подробно механизмы и вероятность передачи ко-

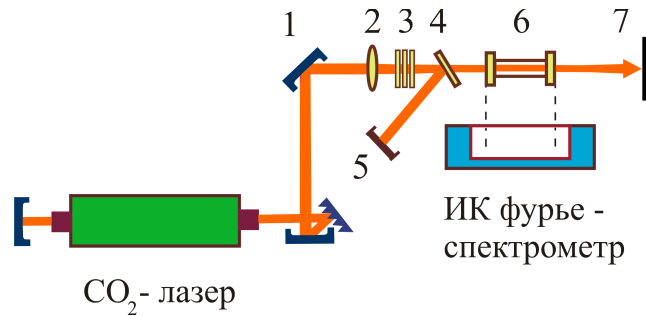


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — зеркало; 2 — длиннофокусная линза; 3 — ослабители лазерного излучения; 4 — делительная пластинка; 5 — приемник излучения; 6 — кювета с облучаемым газом; 7 — поглотитель излучения

лебательной энергии при одновременном лазерном многофотонном ИК-возбуждении молекул в двухкомпонентной молекулярной среде рассмотрены (на примере смеси молекул $\text{CF}_2\text{HCl}/\text{CF}_3\text{Br}$) в недавних работах [46, 48]. Следует отметить, что поскольку энергия диссоциации молекул SF_6 (≈ 92 ккал/моль [51]) меньше энергии диссоциации молекул BCl_3 , при высоких плотностях энергии возбуждения происходит также диссоциация и молекул SF_6 .

Лазерная ИК МФД молекул $^{11}\text{BCl}_3$ протекает по схеме



где $nh\nu$ — количество поглощенных лазерных ИК-фотонов.

При облучении молекул продукты диссоциации обогащались изотопом ^{11}B , а остаточный газ BCl_3 обогащался изотопом ^{10}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 BCl_3 . Спектры поглощения измерялись с помощью инфракрасного фурье-спектрометра ФТ-801. Выходы диссоциации β_{11} и β_{10} 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 $\Gamma \approx 0.083$ — отношение облучаемого объема ($V_{irr} \approx 2.0 \text{ см}^3$) к объему кюветы ($V_{cell} = 24.2 \text{ см}^3$), N — число импульсов облучения. Поскольку полосы ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 перекрываются (рис. 2 в), измерение расхода газа $^{11}\text{BCl}_3$ по спектру ИК-поглощения требовало особого внимания. Измерения интенсивности полосы поглоще-

ния молекул $^{11}\text{BCl}_3$ до и после облучения проводились на частоте $\approx 954.2 \text{ см}^{-1}$ (примерно в максимуме полосы поглощения $^{11}\text{BCl}_3$), на которой практически никакого вклада от поглощения молекул SF_6 при используемых в эксперименте давлениях не было (рис. 2 б). Селективность $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ определялась как отношение выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$:

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

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от давления SF_6

В экспериментах измерялись основные параметры изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 — выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$). Получены зависимости этих параметров от давлений облучаемых газов BCl_3 и SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения.

На рис. 3 приведены результаты, отражающие методику измерений. Показаны полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и молекул SF_6 до облучения (1) и после облучения (2) лазером. Показаны также полосы ИК-поглощения колебаний ν_1 ($\approx 851.4 \text{ см}^{-1}$) и ν_8 ($\approx 909.1 \text{ см}^{-1}$) образующегося продукта SF_5Cl [52, 53]. Исходное давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, SF_6 — 0.15 Торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения 1.91 Дж/см^2 . Число импульсов облучения $N = 1800$. Кроме SF_5Cl в образующихся продуктах нами были обнаружены

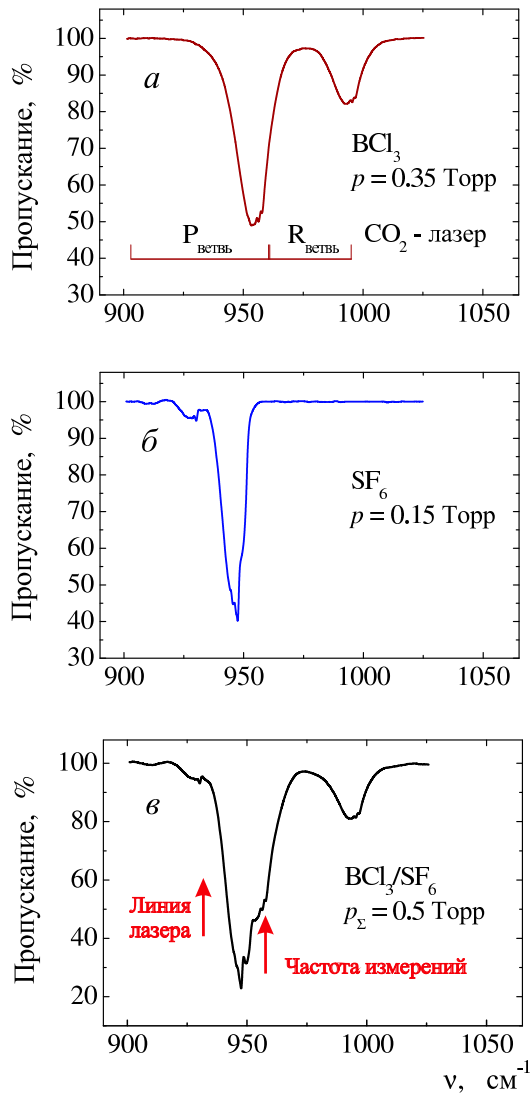


Рис. 2. *а* — Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$. Давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, длина кюветы 11.2 см. *б* — Полоса ИК-поглощения колебания ν_3 молекул SF_6 . Давление SF_6 в кювете 0.15 Торр. *в* — Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и SF_6 . Давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, SF_6 — 0.15 Торр

также (спектры ИК-поглощения других продуктов на рис. 3 не показаны) молекулы BCl_2F , BClF_2 и BF_3 .

На рис. 4 показаны зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (β_{11}) и $^{10}\text{BCl}_3$ (β_{10}), а также селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ ($\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$) от давления SF_6 в диапазоне 0.05–2.0 Торр при фиксированном давлении BCl_3 , равном 0.35 Торр, и плотности энергии возбуждающего излучения $\Phi \approx 2.1$ Дж/см². Видно, что в исследуемом диапазоне давлений SF_6

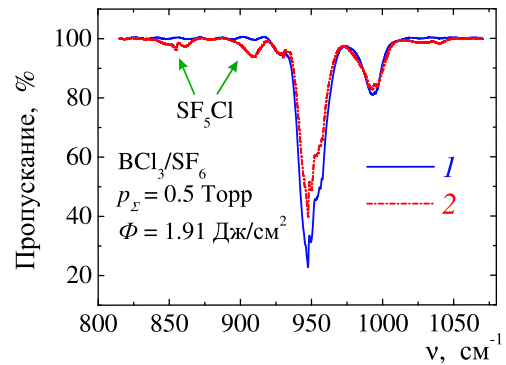


Рис. 3. (В цвете онлайн) Полосы ИК-поглощения колебаний ν_3 молекул $^{11}\text{BCl}_3$, $^{10}\text{BCl}_3$ и молекул SF_6 до облучения (1) и после облучения (2) лазером. Показаны также полосы ИК-поглощения образующегося продукта SF_5Cl с центрами полос на частотах 851.4 см^{-1} (колебание ν_1) и 909.1 см^{-1} (колебание ν_8) [52,53]. Исходное давление BCl_3 в кювете 0.35 Торр, SF_6 — 0.15 Торр. Плотность энергии возбуждающего лазерного излучения 1.91 Дж/см². Число импульсов облучения $N = 1800$

выходы диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ растут соответственно от значений $\beta_{11} \approx 4.5 \cdot 10^{-4}$ и $\beta_{10} \approx 3.4 \cdot 10^{-4}$ при облучении молекул BCl_3 без SF_6 до значений $\beta_{11} \approx 8.5 \cdot 10^{-2}$ и $\beta_{10} \approx 7.2 \cdot 10^{-2}$ в случае облучения молекул BCl_3 с SF_6 при давлении 2.0 Торр.

Таким образом, из приведенных на рис. 4 *а* результатов следует, что при облучении молекул BCl_3 в смеси с SF_6 наблюдается увеличение выходов диссоциации молекул BCl_3 более чем на два порядка. Отметим резкое увеличение (более чем на порядок) выхода диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ при добавлении к 0.35 Торр BCl_3 всего лишь 0.1 Торр SF_6 . Это означает также, что за счет использования SF_6 значительно уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Рост выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ с увеличением давления SF_6 в области 0.5–2.0 Торр носит монотонный характер и отражает процесс увеличения количества переданной молекулам BCl_3 энергии от возбужденных лазером молекул SF_6 .

Селективность диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ по отношению к молекулам $^{10}\text{BCl}_3$ резко увеличивается от значения $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 1.3$ в случае облучения молекул без SF_6 до величины $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 7\text{--}8$ в случае облучения молекул с SF_6 при давлении 0.15–0.2 Торр. При дальнейшем увеличении давления SF_6 до 0.4 Торр селективность быстро падает до значения $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 3.0$ и далее медленно уменьшается до величины $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) \approx 1.0$ при давлении

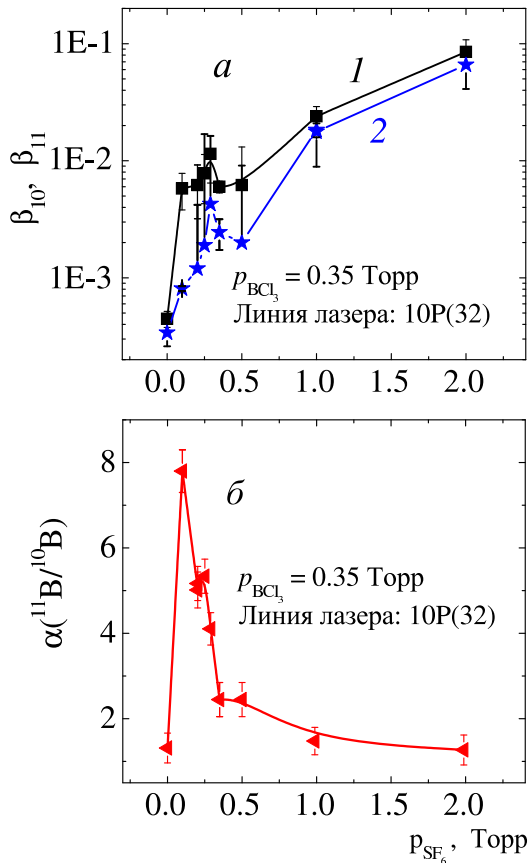


Рис. 4. Зависимости выходов диссоциации β_{11} (кривая 1) и β_{10} (кривая 2) (а), а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ (б) от давления SF_6 при фиксированном давлении BCl_3 , равном 0.35 Торр, и плотности энергии возбуждающего излучения 2.1 Дж/см²

$SF_6 \geq 1.5$ Торр. Быстрое уменьшение селективности $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ в области 0.15–0.4 Торр, вероятно, связано с резким уменьшением количества переданной молекулам $^{11}BCl_3$ энергии от молекул SF_6 . Причиной этого может быть «уход» энергии из возбуждаемой лазером моды ν_3 SF_6 (резонансной с колебанием молекул $^{11}BCl_3$) в другие моды молекулы в результате процесса внутримолекулярной межмодовой колебательно-колебательной $V-V$ -релаксации энергии, а также вылет возбужденных молекул SF_6 из зоны облучения и релаксация их колебательной энергии при столкновении со стенками кюветы.

Выполненные нами оценки показывают, что средняя длина свободного пробега $\langle l \rangle$ молекул SF_6 (при давлении 0.15 Торр) в смеси с молекулами BCl_3 (0.35 Торр) в двухкомпонентной смеси составляет $\langle l \rangle \leq 0.25$ мм. Диаметр лазерного пучка в зоне облучения молекул составлял примерно 0.5 см,

а диаметр кюветы — 1.4 см. Следовательно, при указанной длине свободного пробега молекул SF_6 вылет частиц из пучка не влиял сколько-нибудь значительно на уменьшение переданной молекулам $^{11}BCl_3$ энергии. Более вероятным в уменьшении доли переданной молекулам $^{11}BCl_3$ энергии от молекул SF_6 является, по нашему мнению, влияние процесса внутримолекулярной межмодовой колебательно-колебательной $V-V$ -релаксации энергии. В молекулах SF_6 он протекает с константой скорости $p\tau_{V-V} \leq 1$ мкс · Торр в случае не сильно возбужденных молекул [54]. В случае сильно возбужденных молекул этот процесс, как и процесс колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации энергии, протекает значительно быстрее [54, 55].

Уменьшение селективности диссоциации молекул $^{11}BCl_3$ с ростом давления SF_6 при высоких давлениях связано с ускорением процессов колебательно-колебательного обмена энергией между облучаемыми молекулами. Таким образом, в случае облучения BCl_3 при давлении 0.35 Торр в смеси с SF_6 максимальные значения селективности диссоциации $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ достигаются при давлении SF_6 в диапазоне 0.15–0.25 Торр. При этом селективность $\alpha(^{11}B/^{10}B)$ в случае облучения с SF_6 более чем в 3–5 раз больше, чем при облучении молекул BCl_3 без SF_6 .

3.2. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения

Отметим, что представляющие большой интерес в плане практических приложений зависимости выходов и селективности диссоциации молекул BCl_3 от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения с использованием несфокусированной геометрии облучения при одночастотном возбуждении ранее не исследовались. Это связано с тем, что высокие плотности энергии, необходимые для эффективной диссоциации молекул, без фокусировки излучения трудно реализовать, поскольку они приводят к разрушению окон кюветы, в которой облучаются молекулы. Такие зависимости с использованием несфокусированной геометрии облучения BCl_3 нами получены именно благодаря значительному увеличению эффективности диссоциации молекул BCl_3 за счет использования сенситизатора и акцентора радикалов — молекул SF_6 . На рис. 5 приведены зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}BCl_3$ и $^{10}BCl_3$, а также селективно-

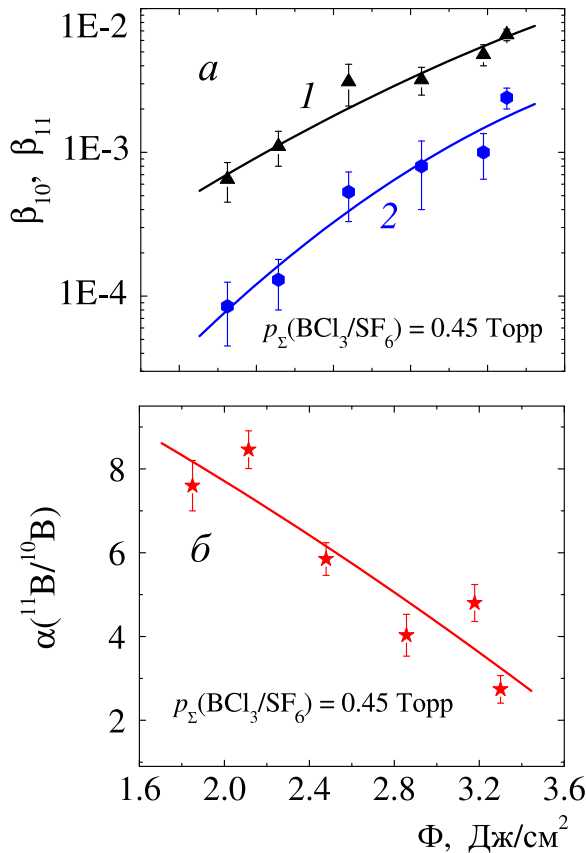


Рис. 5. Зависимости выходов диссоциации β_{11} (кривая 1) и β_{10} (кривая 2) (а), а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ (б) от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения. Давление газа в кювете: 0.35 Torr BCl₃ + 0.1 Torr SF₆

сти диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от плотности энергии возбуждающего лазерного излучения в диапазоне от 1.8 до 3.4 Дж/см². Облучалась смесь молекул 0.35 Torr BCl₃ + 0.15 Torr SF₆. Видно, что выходы диссоциации молекул BCl₃ быстро растут с увеличением плотности энергии возбуждения. Столь быстрый рост выходов диссоциации объясняется тем [12–14], что из-за большой энергии связи молекул при указанных плотностях энергии лазерного излучения процесс диссоциации носит надпороговый характер и сравнительно далек от насыщения.

Селективность диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ молекул ¹¹BCl₃, наоборот, резко уменьшается с увеличением плотности энергии возбуждения. Вместе с тем при всех исследуемых плотностях энергии возбуждения селективность диссоциации с использованием SF₆ значительно (в 2–5 раз) больше, чем без SF₆. Наблюдаемое поведение зависимостей выходов диссоциации и селективности от плотности энергии воз-

буждающего лазерного излучения характерно для процесса изотопно-селективной ИК МФД большого числа молекул [12–14, 16].

3.3. Зависимости выходов и селективности диссоциации BCl₃ от частоты возбуждающего лазерного излучения

На рис. 6 а, б приведены зависимости выходов диссоциации молекул ¹¹BCl₃ и ¹⁰BCl₃, а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от частоты возбуждающего лазерного излучения в области P-ветви 10.6-мкм полосы генерации CO₂-лазера (в диапазоне от 932.96 до 949.5 см⁻¹). Приведены также результаты отдельных измерений в области R-ветви излучения CO₂-лазера (на частоте 971.9 см⁻¹). Облучалась смесь молекул 0.35 Torr BCl₃ + 0.15 Torr SF₆ при плотности энергии возбуждающего излучения 2.5 Дж/см². Видно, что максимальные выходы диссоциации молекул ¹¹BCl₃ и ¹⁰BCl₃ наблюдаются в области частот 935–948 см⁻¹, а максимальная селективность — в области 932.96 см⁻¹ (на линии 10P(32) генерации лазера).

Полученные зависимости выходов диссоциации молекул BCl₃ от частоты возбуждающего лазерного излучения довольно хорошо коррелируют с аналогичными данными, полученными ранее в работах [28, 30] с использованием геометрии облучения молекул сфокусированным лазерным излучением. Существенное отличие полученных нами данных от результатов работ [28, 30] состоит в том, что как выходы диссоциации молекул ¹¹BCl₃ и ¹⁰BCl₃, так и селективность диссоциации молекул ¹¹BCl₃, полученные нами, значительно больше аналогичных величин, полученных в работах [28, 30].

В указанных работах [28, 30] зависимости выходов диссоциации молекул ¹¹BCl₃ и ¹⁰BCl₃ от частоты возбуждающего лазерного излучения были измерены с использованием в качестве акцептора радикалов кислорода. Максимальное значение выхода диссоциации молекул ¹¹BCl₃ при перестройке частоты излучения лазера в области P-ветви 10.6-мкм полосы генерации CO₂-лазера (в диапазоне от 956.2 до 925 см⁻¹) было всего в 4–5 раз больше по сравнению с минимальным значением, наблюдаемым в области частот 956.2 см⁻¹. В наших экспериментах выход диссоциации молекул ¹¹BCl₃ увеличивался по сравнению с минимальным значением в указанном диапазоне примерно в 40–50 раз. Селективность диссоциации молекул ¹¹BCl₃ на всех частотах в области P-ветви 10.6-мкм полосы генерации CO₂-лазера

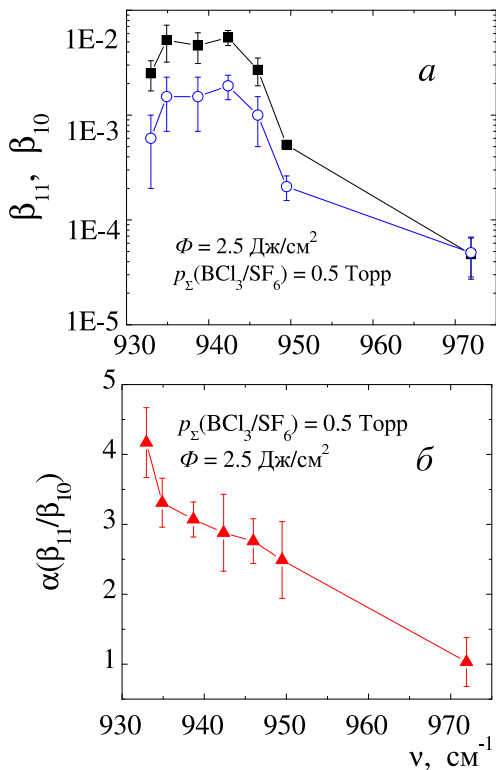


Рис. 6. Зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$ (а), а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ (б) от частоты возбуждающего лазерного излучения. Облучалась смесь молекул 0.35 Торр BCl_3 + 0.15 Торр SF_6 при плотности энергии возбуждающего излучения 2.5 Дж/см²

при используемой плотности энергии возбуждающего излучения 2.5 Дж/см² примерно в 1.5–2.2 раза больше наблюдаемой в работах [28, 30].

Следует отметить, что в случае облучения молекул BCl_3 в смеси с SF_6 весьма большой вклад в увеличение выхода и селективности диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ вносят процессы колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией между молекулами BCl_3 и SF_6 , которые происходят в условиях сравнительно высокой плотности облучаемого газа (суммарное давление 0.5–1.5 Торр).

Процессы столкновений возбужденных молекул BCl_3 и SF_6 между собой приводят совместно с процессами резонансного для молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и SF_6 радиационного возбуждения к сильному увеличению выходов диссоциации $^{11}\text{BCl}_3$ при их облучении в смеси с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Роль колебательно-колебательного обмена энергией между молекулами, в том числе разного типа, особенно велика в условиях наличия почти

резонансных колебательных уровней молекул [50], что и реализовывалось в наших экспериментах. Вероятность перехода из состояния 1 в состояние 2, индуцированного зависящим от времени возмущением $V(t)$, в первом порядке приближения Борна–Оппенгеймера дается [56] выражением

$$P_{12}(t) = \hbar^{-2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \langle 1|V(t)|2 \rangle \exp(i\Delta\omega t) dt \right|^2. \quad (4)$$

В отличие от процессов колебательно-поступательной $V-T$ -релаксации, когда разность частот $\Delta\omega$ между состояниями 1 и 2 велика (релаксация колебательной энергии молекулы в поступательные степени свободы происходит через низкочастотные моды молекулы), в процессах колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией разность частот $\Delta\omega$ переходов между состояниями может быть незначительной или даже равной нулю для резонансных переходов. Такие дальнедействующие дипольно-дипольные взаимодействия могут индуцировать почти резонансные процессы колебательно-колебательного $V-V$ -обмена энергией [50]. Это приводит к эффективной передаче энергии между сталкивающимися молекулами (см., например, работу [49] и приведенные в ней ссылки).

Быстрые процессы почти резонансного колебательно-колебательного $V-V$ обмена энергией между молекулами в результате дальнедействующего дипольно-дипольного взаимодействия [49] уже в течение возбуждающего лазерного импульса как бы создают очень плотную «сетку» заселенных колебательно-вращательных уровней, состоящую из энергетических уровней обоих типов молекул. В результате возникают дополнительные резонансные каналы для возбуждения молекул через последовательность колебательно-вращательных переходов обоих типов молекул, что приводит к более эффективному их возбуждению вплоть до границы диссоциации.

Полученные нами частотные зависимости выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ показывают, что именно за счет резонансной передачи энергии от молекул SF_6 (полоса ИК-поглощения которых хорошо совпадает с полосой ИК-поглощения молекул $^{11}\text{BCl}_3$) к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$ происходит сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$. Это проявляется в значительном росте выхода и селективности диссоциации молекул и уменьшении пороговой плотности энергии их диссоциации.

3.4. Идентификация образовавшихся продуктов

Газообразные продукты, которые образовывались в результате лазерной ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций, идентифицировались по их спектрам ИК-поглощения в спектральной области примерно от 750 до 3600 cm^{-1} . В большинстве проведенных экспериментов парциальные давления облучаемых газов BCl_3 и SF_6 в кювете были в диапазоне 0.1–1.0 Торр, а отношение давлений BCl_3/SF_6 составляло примерно от 5/1 до 1/10. Установлено, что состав и количество образовавшихся продуктов зависит от соотношения парциальных давлений исходных газов BCl_3 и SF_6 , а также от степени их выработки в ходе облучения.

Так, при небольших выработках $^{11}\text{BCl}_3$ ($\leq 15\text{--}20\%$) основными конечными продуктами были SF_5Cl и $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ (рис. 7). При расходах $^{11}\text{BCl}_3$

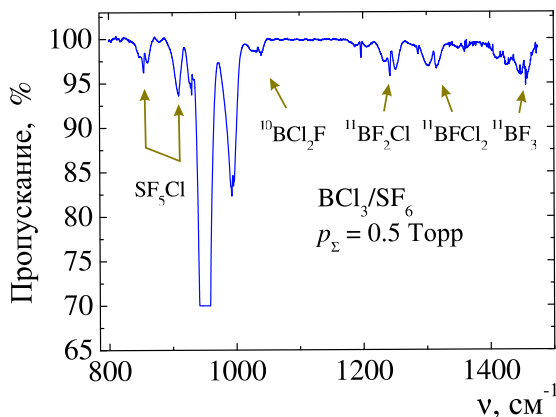


Рис. 7. Полосы ИК-поглощения продуктов, образовавшихся в результате лазерной ИК МФД молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций. Облучалась смесь молекул 0.35 Торр BCl_3 + 0.15 Торр SF_6

более 20–30%, а также при парциальных давлениях SF_6 , значительно превышающих парциальное давление BCl_3 , состав образовавшихся продуктов был гораздо шире — SF_5Cl , $^{11}\text{BCl}_2\text{F}$ и $^{10}\text{BCl}_2\text{F}$, $^{11}\text{BClF}_2$ и $^{10}\text{BClF}_2$. При еще больших расходах BCl_3 (не менее 35–40%) основными конечными продуктами были SF_5Cl , $^{11}\text{BF}_3$ и $^{10}\text{BF}_3$, в то время как содержание молекул BCl_2F и BClF_2 в продуктах было незначительным.

Преимущественное образование продукта BF_3 , вероятно, объясняется тем, что в условиях высокой температуры смеси в моменты облучения лазерным импульсом и наличия в реакционном объеме атомов

фтора (в составе акцептора SF_6) происходит эффективный процесс замещения ими атомов хлора в молекулах BCl_2F и BClF_2 .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена изотопно-селективная лазерная ИК МФД молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в естественной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$ в случае их облучения с резонансно поглощающим излучением лазера сенсбилизатором и акцептором радикалов SF_6 . Обнаружено сильное увеличение эффективности диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в случае облучения с SF_6 по сравнению со случаем облучения без SF_6 . Получены зависимости основных параметров изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул BCl_3 — селективности и выходов диссоциации — от давления SF_6 , а также от плотности энергии и частоты возбуждающего лазерного излучения.

На основе полученных зависимостей выходов диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ и $^{10}\text{BCl}_3$, а также селективности диссоциации $\alpha(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ от давления SF_6 , от плотности энергии и частоты возбуждающего излучения установлено, что сильное увеличение эффективности изотопно-селективной диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ происходит за счет резонансной передачи энергии от молекул SF_6 к молекулам $^{11}\text{BCl}_3$.

Идентифицированы основные продукты, которые образуются в результате лазерной ИК-диссоциации молекул BCl_3 в смеси с SF_6 и последующих химических реакций. Установлено, что основными продуктами являются SF_5Cl , BCl_2F , BClF_2 и BF_3 .

Показано, что при облучении BCl_3 в смеси с SF_6 сильно увеличиваются выход диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ (на 1–2 порядка) и селективность диссоциации (в 2–5 раз), а также значительно (примерно на порядок) уменьшается пороговая плотность энергии диссоциации по сравнению со случаем облучения BCl_3 без SF_6 . Это открывает возможность реализации одночастотной изотопно-селективной лазерной ИК-диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в несфокусированных лазерных пучках при умеренной (не более 4–5 Дж/см²) плотности энергии возбуждения.

Полученные результаты важны и актуальны в плане применения описанного метода для разработки лазерной технологии разделения изотопов бора, поскольку становится возможным получать высокообогащенный изотопом ^{10}B молекулярный газ BCl_3 за счет диссоциации молекул $^{11}\text{BCl}_3$ в природной смеси с $^{10}\text{BCl}_3$.

В заключение отметим, что изученный процесс применим также по отношению к другим молекулам, включая молекулы $^{10}\text{BCl}_3$. Так, в случае изотопно-селективной лазерной ИК МФД молекул $^{10}\text{BCl}_3$ в качестве одновременно сенсбилизатора и акцептора радикалов, вероятно, можно использовать молекулы CH_3F , C_2H_4 , SiH_4 или SiH_3F , имеющие сильные полосы ИК-поглощения вблизи полосы поглощения молекул $^{10}\text{BCl}_3$ [53].

Финансирование. Работа выполнена в рамках Госзадания FFUU-2022-0004.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Guo, Y.-J. Li, J.-P. Ma, X. Tang, and X.-S. Liu, *Chem. Phys. Lett.* **773**, 138572 (2021).
2. K. A. Lyakhov and A. N. Pechen, *Appl. Phys. B* **126**, paper 141 (2020).
3. A. A. Aljubouri, F. H. Hamza, and H. H. Mohammed, *Engin. Technol. J.* **34**, Part (B) Scientific, 157 (2016).
4. K. A. Lyakhov, H. J. Lee, and A. N. Pechen, *Separat. Purificat. Technol.* **76**, 402 (2017).
5. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Письма в ЖЭТФ **117**, 734 (2023).
6. С. П. Потапов, *Атомная энергия* **10**, 244 (1961).
7. А. С. Полевой, *Разделение и использование стабильных изотопов бора. Итоги науки и техники. Серия: Радиохимия. Ядерная технология*, ВИНТИ, Москва (1990).
8. В. В. Громов, *Разделение и использование стабильных изотопов бора*, ВИНТИ, Москва (1990).
9. А. Ф. Чабак, А. С. Полевой, *Изотопы в реакторостроении*, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. II, с. 192.
10. В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. П. Клочков, Т. М. Гусева, *Бор в ядерной технике*, ОАО «ГНЦ НИИАР», Димитровград (2011).
11. A. A. Palko and J. S. Drury, *Adv. Chem. Ser.* **89**, 40 (1969).
12. 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).
13. C. D. Cantrell (Ed.), *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, Topics in Current Physics, Vol. 35, Springer-Verlag, Berlin (1986).
14. J. L. Lyman, G. P. Quigley, and O. P. Judd, *Multiple-Photon Excitation and Dissociation of Polyatomic Molecules*, ed. by C. D. Cantrell, Springer, Berlin (1986), p. 34.
15. Е. П. Велихов, В. Ю. Баранов, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, А. Н. Старостин, *Импульсные CO₂-лазеры и их применение для разделения изотопов*, Наука, Москва (1983).
16. Г. Н. Макаров, *УФН* **175**, 41 (2005).
17. В. Ю. Баранов, А. П. Дядькин, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 460.
18. В. С. Летохов, Е. А. Рябов, в кн. *Изотопы: свойства, получение, применение*, под ред. В. Ю. Баранова, Физматлит, Москва (2005), т. I, с. 445.
19. V. Yu. Baranov, A. P. Dyadkin, D. D. Maljuta et al., *Production of Carbon Isotopes by Laser Separation*, Proc. SPIE (Progress in Research and Development of High-Power Industrial CO₂-lasers) **4165**, 323 (2000).
20. Р. В. Амбарцумян, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **20**, 597 (1974).
21. S. M. Freund and J. J. Ritter, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 255 (1975).
22. J. L. Lyman and S. D. Rockwood, *J. Appl. Phys.* **47**, 595 (1975).
23. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *КЭ* **2**, 2197 (1975).
24. Р. В. Амбарцумян, В. С. Должиков, В. С. Летохов, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *ЖЭТФ* **69**, 72 (1975).
25. Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, Е. А. Рябов, Н. В. Чекалин, *КЭ* **3**, 802 (1976).
26. C. D. Rockwood and J. W. Hudson, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 542 (1975).
27. C. T. Lin, T. D. Z. Atvars, and F. B. T. Pessine, *J. Appl. Phys.* **48**, 1720 (1977).
28. Ю. Р. Коломыйский, Е. А. Рябов, *КЭ* **5**, 651 (1978).
29. Y. Ishikawa, O. Kurihara, R. Nakane, and S. Arai, *Chem. Phys.* **52**, 143 (1980).

30. Z. Peiran, Z. Wensen, and Z. Yuying, *Chinese J. Lasers* **8**, 20 (1981).
31. K. Takeuchi, O. Kurihara, and R. Nakane, *Chem. Phys.* **54**, 383 (1981).
32. K.-H. Lee, H. Takeo, S. Kondo, and C. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1772 (1985).
33. T. Fuhai, Y. Yansheng, and L. Xiliang, *Chinese J. Lasers* **11**, 416 (1994).
34. R. J. Jensen, J. K. Hayes, C. L. Cluff, and J. M. Thorne, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-16**, 1352 (1980).
35. Т. Г. Абзианидзе, Г. И. Абдушелишвили, А. Б. Бахтадзе и др., *Письма в ЖТФ* **8**, 1234 (1982).
36. Г. И. Абдушелишвили, Т. Г. Абзианидзе, А. С. Егизаров и др., *Атомная энергия* **57**, 203 (1984).
37. Г. И. Абдушелишвили, Т. Г. Абзианидзе, А. С. Егизаров и др., *КЭ* **13**, 443 (1986).
38. Y. Ishikawa, O. Kurihara, S. Arai, and R. Nakane, *J. Phys. Chem.* **85**, 3817 (1981).
39. D. F. Wolfe and G. L. Humphrey, *J. Mol. Struct.* **3**, 293 (1969).
40. *Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и средство к электрону*, под ред. В. Н. Кондратьева, Наука, Москва (1974).
41. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, *КЭ* **13**, 2368 (1986).
42. В. Б. Лаптев, Е. А. Рябов, *Хим. физика* **7**, 165 (1988).
43. R. S. McDowell, B. J. Krohn, H. Flicker, and M. C. Vasquez, *Spectrochim. Acta* **42A**, 351 (1986).
44. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 226 (2020).
45. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *КЭ* **50**, 1036 (2020).
46. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *ЖЭТФ* **159**, 281 (2021).
47. Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 292 (2022).
48. В. Б. Лаптев, Г. Н. Макаров, А. Н. Петин, Е. А. Рябов, *ЖЭТФ* **162**, 60 (2022).
49. R. S. Karve, S. K. Sarkar, K. V. S. Rama Rao, and J. P. Mittal, *Appl. Phys. B* **53**, 108 (1991).
50. B. Y. Mohan, *J. Chem. Phys.* **46**, 98 (1967).
51. S. W. Benson, *Chem. Rev.* **78**, 23 (1978).
52. J. E. Griffiths, *Spectrochim. Acta A* **23**, 2145 (1966).
53. К. С. Краснов (ред.), *Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник*, Химия, Ленинград (1979).
54. J. I. Steinfeld, I. Burak, D. G. Sutton, and A. V. Novak, *J. Chem. Phys.* **52**, 5421 (1970).
55. С. А. Ахманов, В. М. Гордиенко, А. В. Михеенко, В. Я. Панченко, *Письма в ЖЭТФ* **26**, 603 (1977).
56. J. T. Yardley, in *Introduction to Molecular Energy Transfer*, Academic Press, New York (1980), p. 130.