

Selective Dissociation of Boron Isotop ^{11}B by TEA CO_2 Laser

Dr. Ali A. Aljubouri

Applied Sciences Department, University of Technology/ Baghdad.

Dr. Faleh Hassan Hamza

Applied Sciences Department, University of Technology/ Baghdad.

Dr. Hassan Hommadi Mohammed

Applied Sciences Department, University of Technology/ Baghdad.

Email: aljubouri1@yahoo.com

Received on: 23/3/2016 & Accepted on: 22/6/2016

ABSTRACT:

The infrared multiphoton dissociation of Boron Trichloride (BCl_3) gas molecules by transversely excited atmospheric (TEA) CO_2 laser has been studied. BCl_3 molecules irradiated with different lines of TEA CO_2 laser which coincided with the frequency of the absorption spectrum of $^{10}\text{BCl}_3$ and $^{11}\text{BCl}_3$ compounds at a ν_3 vibrational mode. The mixture of $^{10}\text{BCl}_3$ and $^{11}\text{BCl}_3$ has been studied in the presence of oxygen (O_2) gas, where O_2 gas used as a scavenger gas of the dissociation products. The TEA CO_2 laser used was tuned to the 10P(20) line of the $10.6\ \mu\text{m}$, which is in resonance with the ν_3 mode of $^{11}\text{BCl}_3$. The mass spectrometer used in isotope ratio analysis of the compounds before and after irradiation. The enrichment coefficient of ^{10}B isotope obtained was about 1.1729.

Keywords : BCl_3 , TEA CO_2 laser, multiphoton dissociation, isotopes enrichment.

التفكك الانتقائي لنظير البورون ^{11}B باستخدام ليزر TEA CO_2

الخلاصة

درس تفكك جزيئات غاز ثالث كلوريد البورون (BCl_3) بواسطة ليزر ثاني أكسيد الكربون ذي التهييج المستعرض عند الضغط الجوي الاعتيادي (TEA- CO_2 laser). حيث اجري تشعيع لجزيئات غاز BCl_3 باستخدام خطوط مختلفة من ليزر TEA CO_2 والتي تتطابق مع طيف امتصاص المركبين $^{10}\text{BCl}_3$, $^{11}\text{BCl}_3$ عند تردد النمط الاهتزازي ν_3 . وايضا اجري تشعيع خليط من غاز BCl_3 بوجود غاز الاوكسجين (O_2) المستخدم كغاز مزيل لنواتج التفكك، باستخدام خط الانبعاث الليزري 10P(20) عند الطول الموجي $10.6\ \mu\text{m}$ والذي يكون في حالة تطابق رنيني مع نمط الاهتزاز ν_3 للمركب $^{11}\text{BCl}_3$. واستخدم محلل الطيف الكتلي للكشف عن نسب النظائر في المركبات قبل وبعد التشعيع. وتم الحصول على عامل تخصيب للنظير ^{10}B مساوي الى 1.1729. الكلمات المرشدة: BCl_3 ، ليزر TEA CO_2 ، التفكك متعدد الفوتونات، تخصيب النظائر.

المقدمة:

بعد النجاح الذي حققته ليزرات الاشعة تحت الحمراء في المجالات البحثية والصناعية تمكن عدد من الباحثين من وضع تحليلات نظرية لتفكك الجزيئات ثنائية الذرة ووجدوا ان كثافة القدرة (power density) اللازمة لتفكك الجزيئة ثنائية الذرة بحدود $10^{11} - 10^{12}\ \text{W/cm}^2$ [1].

ومن خلال دراسة النشريات الخاصة بتقنية التفكك متعدد الفوتونات للجزيئات متعددة الذرات لوحظ ان ليزر ثاني اوكسيد الكربون النابض قد استخدم بصورة واسعة لاجراء مثل هذه الاباحات .

وفي عام 1970 تمكن مجموعة من الباحثين [2] من تسجيل طيف تألق مستمر عند تشييع جزيئاتي غاز BCl_3 باشعة ليزر CO_2 . ومن النتائج الهامة في هذا الموضوع هو ماتوصل اليه عدد من الباحثين [3] وهي كون عملية التفكك متعدد الفوتونات عملية انتقاء نظائري. وفي عام 1975 تمكن مجموعة من الباحثين من دراسة تخصيص نظائر البورون باستخدام ليزر ثاني اوكسيد الكربون النابض ذي كثافة قدرة 10^9 W/cm^2 ، وباستخدام محفز للتفاعل الضوئي ووجد بان كفاءة التخصيص تكون حساسة لنوع المادة المحفزة المستخدمة [4]. وانتقائية التفكك تعتمد على تردد اشعة ليزر CO_2 النابض المستخدم [5].

ان جزيئة ثالث كلوريد البورون BCl_3 هي جزيئة مثلثة مستوية، وهي من الجزيئات المتناظرة راسيا المضغوطة (Symmetric Top Oblate) [6]، ولها اربعة انماط اهتزازية ν_4, ν_3, ν_1 فعالة في طيف رامان و ν_2, ν_3, ν_4 فعالة في المنطقة تحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي (حيث ν يمثل نمط الاهتزاز) . وتمتلك جزيئات BCl_3 نظيرين للبورون هما ^{10}B و ^{11}B لذلك يوجد مركبان من غاز ثالث كلوريد البورون وهما $^{10}\text{BCl}_3$ و $^{11}\text{BCl}_3$ ، ولكل مركب حزم امتصاص للاشعة تحت الحمراء تختلف عن حزم الامتصاص للنظير الاخر [7]. وان طيف الامتصاص للمركب $^{11}\text{BCl}_3$ يتطابق مع طيف انبعاث اشعة ليزر CO_2 عند تردد الخط $10\text{P}(10)$ (956 cm^{-1}) وطيف الامتصاص للمركب $^{10}\text{BCl}_3$ يتطابق مع تردد الخط $10\text{R}(30)$ (995 cm^{-1}).

ولتوضيح كيفية الحصول على جزيئات عالية التهيح باستخدام ليزر احادي الطول الموجي بالرغم من ان فرق الطاقة بين المستويات الاهتزازية للجزيئات غير متساوي بسبب اللاتوافقية وان فرق الطاقة هذا يقل كلما ازدادت قيمة عدد الكم الاهتزازي (ν). وبذلك تم تقسيم المستويات الاهتزازية الموجودة ضمن المستوى الالكتروني الارضي الى ثلاثة مناطق، الاولى المستويات الاهتزازية المتقطعة (Discrete) والثانية المستويات الاهتزازية شبه المستمرة (Quasicontinum) والتي تكون فيها كثافة عالية من المستويات الاهتزازية ($100 \text{ level/cm}^{-1}$)، اما المنطقة الثالثة فهي منطقة المستويات الاهتزازية المستمرة والتي تكون فيها المستويات الاهتزازية متقاربة جداً وكثافتها عالية جداً [8] .

وكما ذكرنا مسبقاً بانه بسبب اللاتوافقية لايمكن للاشعة تحت الحمراء ذات الطول الموجي الاحادي ان تهيج الجزيئة من المستوى الاهتزازي الارضي الى مستوى تفككها وبصورة رنينية وهذا يؤدي الى عرقلة عملية التهيح وبالتالي لايجعل تفكك للجزيئة. ويتم التخلص من اللاتوافقية عن طريق اكثر من عامل واهما: اولاً؛ الاتساع بسبب المجال حيث تعمل مركبة المجال الكهربائي للمجال الكهرومغناطيسي القوي للاشعة تحت الحمراء على توسيع المستويات الاهتزازية للجزيئة نتيجة لاتحاده مع المجال الكهربائي للجزيئة. وثانياً؛ الاستعاضة عن اللاتوافقية وبصورة عامة عن طريق الانتقالات الدورانية المتعاقبة والتي من نوع PQR [9] ،

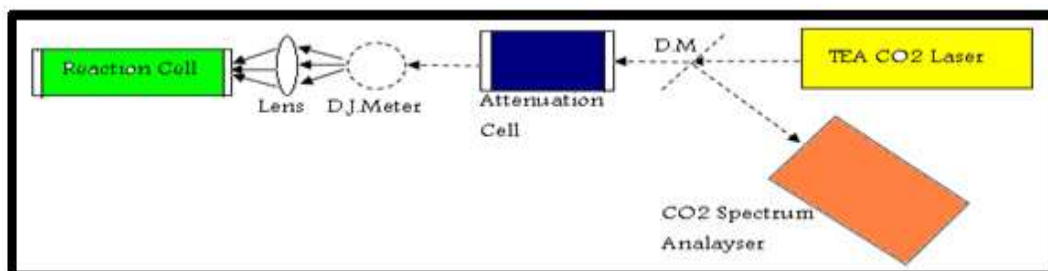
وبما ان كثافة المستويات الاهتزازية تزداد بزيادة الطاقة الاهتزازية والتي سببها امتلاك الجزيئات لعدد كبير من الانماط الاهتزازية. وبسبب الكثافة العالية للمستويات الاهتزازية شبه المستمرة فان الامتصاص في هذه المنطقة تمتاز بطبيعة غير رنينية كما تساعد على امتصاص اي فوتون للاشعة تحت الحمراء وبالتالي استمرار عملية التهيح وصولاً الى عتبة التفكك مما يؤدي بالتالي الى تفكك الجزيئة الى نواتج ايسط [10]. وتكمن أهمية تخصيص نظير البورون ^{10}B لامتلاكه مساحة مقطع لامتصاص النيوترونات قليلة الطاقة أكبر بكثير من تلك التي تعود الى نظير البورون ^{11}B [11]

المواد و طريقة العمل

يبين الشكل (١) الوصف العام للمنظومة المستخدمة، حيث استخدام ليزر ثاني اوكسيد الكربون ذي التهيح المستعرض عند الضغط الجوي (TEA CO_2) موديل 920L حيث اعظم طاقة يمكن الحصول عليها من هذه المنظومة الليزرية هي (4J) لكل نبضة و بتكرارية (Repitition rate) (1 Hz) ، وعرض نبضة الليزر عند منتصف الارتفاع هو 100 ns.

استخدم هذا الليزر كمصدر لتهيح جزيئات غاز ثالث كلوريدالبورون، واستخدام محلل طيف ليزر ثاني اوكسيد الكربون موديل 16A لغرض تحديد الاطوال الموجية ما بين ($9.1 \rightarrow 11.3 \mu\text{m}$) واستخدمت خلية توهين (Attenuation cell) من مادة الحديد المقاوم للصدأ (Stainless steel) ثبت في نهايتها نافذتان بصريتان من مادة كلوريد البوتاسيوم (KCl) قطر كل منها (5 cm) ويوضع داخل الخلية غاز ماص للاشعة تحت الحمراء مثل غاز سادس فلوريد الكبريت (SF_6) ، حيث يتم التحكم بطاقة الاشعة النافذة بتغيير ضغط غاز (SF_6) داخل خلية التوهين وقيست طاقة الاشعة النافذة بواسطة كاشف حراري (Thermal Detector) موديل 20D المجهز من شركة Lumonics ويرفع الكاشف الحراري من طريق الاشعة تستسقط على عدسة من مادة الزنك سلينايد

(ZnSe) بعدها البؤري (10 cm) توضع مباشرة امام خلية التفاعل وتعمل على تجميع الاشعة داخل خلية التفاعل والمصنوعة من مادة الحديد المقاوم للصدأ والتي صنعت محلياً وهي على شكل متوازي المستطيلات وابعاد (6cmx15cmx3.5cm). وثبتت في نهايتي الخلية نافذتان بصريتان احدهما من مادة KCl بقطر (5 cm) والاخرى من الكوارتز بقطر (5 cm)، وفرغت خلية التفاعل من الهواء باستخدام مضخة تفريغ ميكانيكية ليصل الضغط داخل الخلية الى 10^{-3}mbar كما نُصِب مقياس ضغط مطلق (Absolute Gauge) لغرض قياس ضغط الغاز بصورة دقيقة داخل الخلية. واستخدام جهاز المطياف الكتلي (Mass Spectrometer) والمستخدم للكشف عن محتويات خلية التفاعل قبل وبعد تفاعل الغازات فيها مع اشعة الليزر.



الشكل (1): مخطط لترتيب الاجهزة المستخدمة.

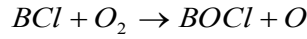
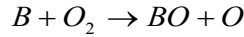
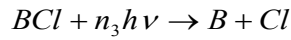
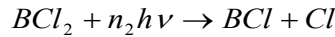
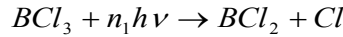
النتائج والمناقشة :

بعد ان فرغت خلية التفاعل الى ضغط 10^{-3}mbar باستخدام المضخة الدوارة مع مصيدة النتروجين السائل (Liquid N_2 Trap) ثم ادخل 0.4 mbar من غاز BCl_3 في الخلية ووصلت الخلية بجهاز المطياف الكتلي ثم حلت نواتج تفكك غاز BCl_3 قبل تعريضه الى ليزر ثاني اوكسيد الكربون النبضي. اختير احد خطوط انبعاث ليزر (TEA CO_2) وكان الخط (20) P 10 وتم تعريض الغاز الى نبضة ليزرية وبمعدل تكرارية واحد هيرتز وبطاقة (1J) لكل نبضة.

ونتيجة هذه الدراسة مبينة بالشكل (٢) حيث لوحظ ان تركيز كل من $^{10}\text{BCl}_3$ ، $^{11}\text{BCl}_3$ بعد التشعيع اصبح اقل مما هو عليه قبل التشعيع ونقصان قليل في تركيز $^{10}\text{BCl}_2$ و $^{11}\text{BCl}_2$ مع بقاء تركيز نظائر الكلور (Cl) ونظائر البورون (B) ثابت تقريباً. وان نقصان تركيز مركبات جزيئات BCl_2 و BCl_3 بعد تعرض جزيئات BCl_3 لاشعة الليزر يشير الى حدوث عملية التفكك متعدد الفوتونات لجزيئة BCl_3 . وعند تشعيع غاز BCl_3 بخطوط مختلفة كل على حدة وتحت نفس الشروط المذكورة سابقا اي 0.4 mbar من الغاز و 1000 نبضة وبطاقة 1J لكل نبضة وكانت النتائج كما في الشكل (٣). ولوحظ من الشكلين الاخيرين انفة الذكر بان هناك تغيراً طفيفاً في تركيز نواتج التفكك اي في نسب المركبات ونظائرها بالرغم من حصول عملية التفكك الانتقائي. والسبب في التغير الطفيف والذي من المفروض ان يكون واضحاً هو حدوث ظاهرة التفاعلات العكسية بين نواتج التفكك، اي تفاعل نواتج التفكك مع بعضها لاعادة تكوين الجزيئة الاصلية.

ولحل مشكلة اعادة الاتحاد هذه تم اضافة مايسمى بالغاز المزيل (Scavenger Gas) والذي يعمل على فصل نواتج التفكك من خلال اتحاد هذا الغاز مع احد نواتج التفكك والغاز الذي استخدم هنا كغاز مزيل هو غاز الاوكسجين (O_2). بالاضافة الى ان العديد من الدراسات اثبتت تحسن امكانية قياس وفرة النظائر باستخدام طيف الانبعاث الجزيئي المنبعث من الجذور الحرة بالمقارنة مع القياسات المستنتجة باستخدام طيف الانبعاث الذري [12]. وبالامكان تعزيز عملية الانتقاء النظائري اذا كان الفرق كبيراً بين عرض نبضة الليزر و زمن الاسترخاء بين المستويات الاهتزازية للجزيئة المراد تفككها والمساوي الى 250 ns لجزيئات غاز ثالث كلوريد البورون عند ضغط 2 mbar تقريباً [5]، مقارنة بعرض نبضة الليزر المستخدم في هذه التجربة والبالغة 100 ns.

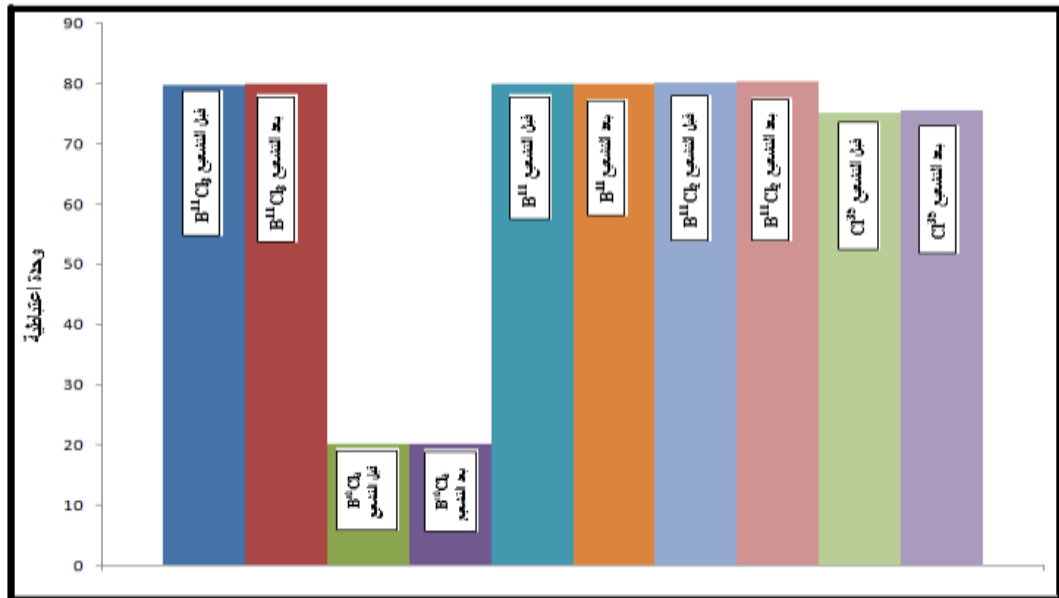
في هذه الدراسة استخدم خليط من غازي BCl_3 و O_2 ، حيث كان ضغط غاز الاوكسجين (0.3 mbar) وضغط غاز BCl_3 (0.4 mbar) وقد فحص المزيج الغازي قبل تعريضه الى اشعة الليزر بوساطة المطياف الكتلي. والشكل (٤) يبين نتائج تحليل الخليط الغازي قبل تعريض الخليط الى اشعة الليزر وبعد تعريضه الى 1000 نبضة باستخدام خط انبعاث الليزر (20) P 10. ان اضافة غاز الاوكسجين الى غاز ثالث كلوريد البورون ادت الى حدوث تغيرات ملحوظة : اولهما ؛ نقصان في نسب مركبات $^{10}\text{BCl}_3$ ، $^{11}\text{BCl}_3$ وزيادة ملحوظة في مركبات $^{10}\text{BCl}_2$ ، $^{11}\text{BCl}_2$ اللذان يمثلان نواتج تفكك. ثانيهما ؛ زيادة في تركيز اول اوكسيد البورون BO بعد التشعيع وبشكل ملحوظ. وثالثهما؛ تكون جزيئات $^{11}\text{B}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$. ويمكن تفسير النقاط الثلاثة اعلاه بموجب الآلية المحتملة بالليزر الاتية [13].



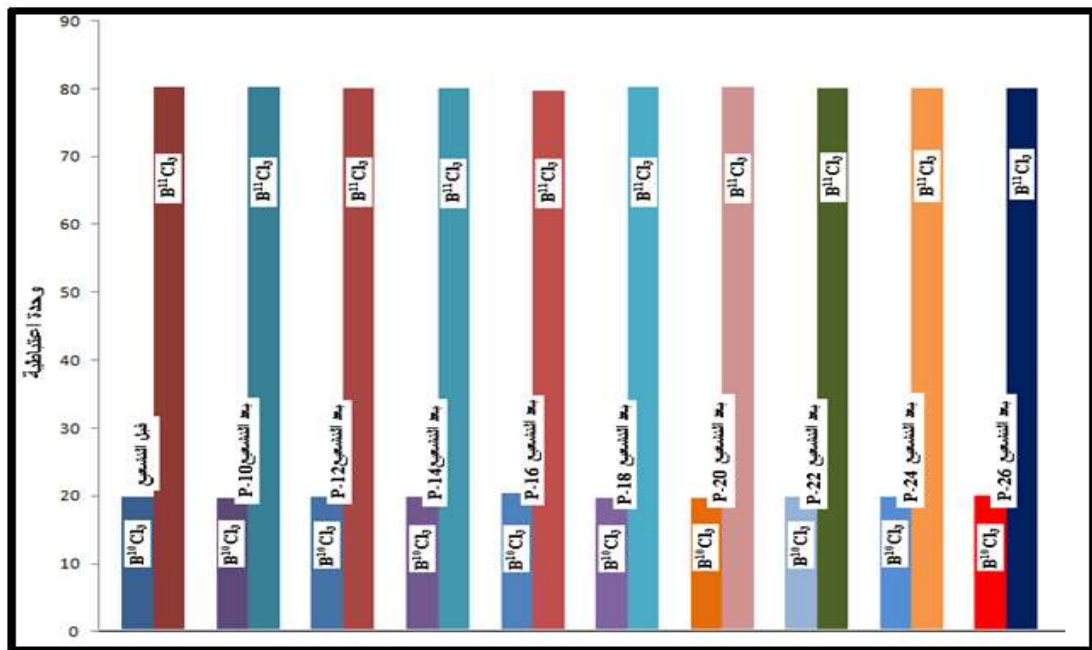
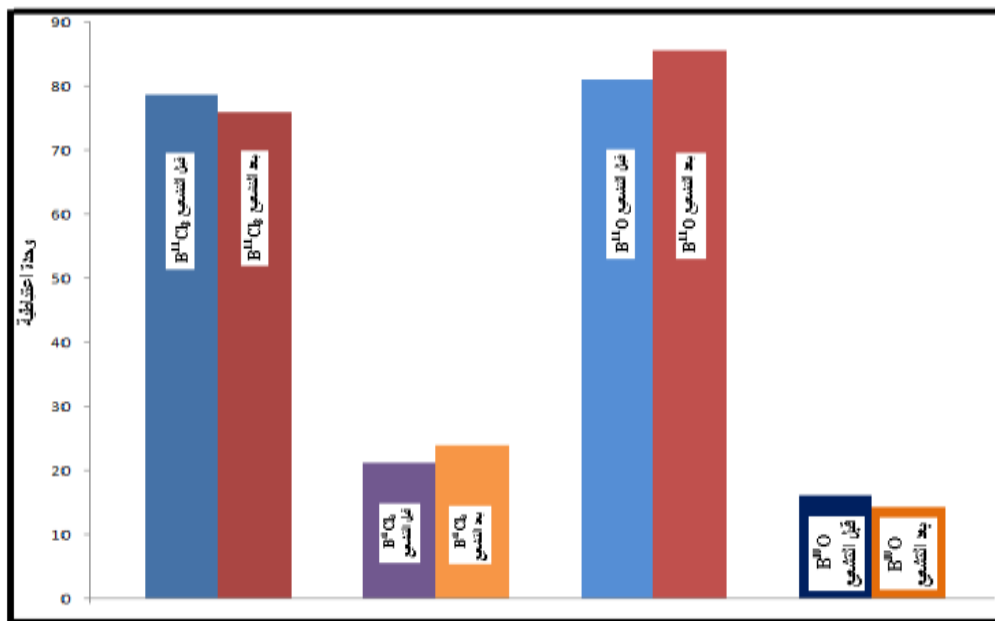
حيث n_1, n_2 and n_3 تمثل اعداد صحيحة مختلفة من نبضات الليزر اما سبب نقصان تركيز BCl_3 وزيادة تركيز BCl_2 بعد التشعيع هو تفكك جزيئات غاز BCl_3 وعدم اتحاد نواتج التفكك مع بعضها لاعادة تكوين الجزيئة الاصلية. ومن الملاحظ ان نسبة $^{10}\text{BCl}_3 : ^{11}\text{BCl}_3$ هي 1 : 3.714 قبل التشعيع ، ومقدار النسبة بعد التشعيع اصبحت 1 : 3.166 وهذا يعني حصول نقصان في نسبة $^{11}\text{BCl}_3$ و زيادة في نسبة $^{10}\text{BCl}_3$ مما يدل على حصول تفكك انتقائي، حيث ان نسبة جزيئات $^{11}\text{BCl}_3$ المتفككة قياسا لعددها الكلي قبل التشعيع اكثر مما هو في حالة $^{10}\text{BCl}_3$ لان تردد خط الليزر $10\text{P}(20)$ (944 cm^{-1}) اكثر تطابقا مع تردد الامتصاص الاساسي للمركب $^{11}\text{BCl}_3$ مما هو عليه بالنسبة للنظير $^{10}\text{BCl}_3$. ونلاحظ ايضا من الشكل ان النسبة بين $^{10}\text{BO} : ^{11}\text{BO}$ بعد التشعيع اصبحت اعلى منها قبل التشعيع حيث مقدار النسبة قبل التشعيع مساوي (1:4.5) اما بعد التشعيع فمقدار النسبة مساوي الى (1:6) وهذا يدل ايضا على حدوث عملية التفكك بشكل انتقائي. وان تهيج $^{11}\text{BCl}_3$ يؤدي الى تخصيب النظير ^{10}B [14]. وعامل التخصيب (Enrichment Factor) للنظير ^{10}B يمكن حسابه من العلاقة ادناه [15]

$$K\left(\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}}\right) = \frac{\left(^{10}\text{BCl}_3\right)_1 \left(^{11}\text{BCl}_3\right)_o}{\left(^{11}\text{BCl}_3\right)_1 \left(^{10}\text{BCl}_3\right)_o} = 1.1729$$

حيث $(\text{BCl}_3)_o$ و $(\text{BCl}_3)_1$ يمثلان تركيز جزيئات BCl_3 قبل وبعد التشعيع على التوالي.



الشكل (٢): النسب المئوية لبعض المركبات ونظائرها قبل وبعد التشعيع بالخط $10\text{P}(20)$ لليزر CO_2

الشكل (٣): النسب المنوية لنظائر البورون ^{10}B و ^{11}B قبل وبعد التشعيع باستخدام خطوط انبعاثالشكل (٤): النسب المنوية لبعض النظائر في خليط من BCl_3 و O_2 قبل وبعد التشعيع بخط الانبعاث 10P (20) لليزر CO_2

الاستنتاجات

عند تشعيع غاز BCl_3 باي خط من خطوط انبعاث ليزر TEA CO_2 فان نسبة نظائر البورون لا تتغير بشكل ملحوظ بسبب اعادة اتحاد نواتج التفكك لتكوين الجزيئة الام. اما باضافة غاز الاوكسجين والذي عمل كغاز مزيل، حيث يتفاعل مع نواتج التفكك قبل اتحادهما ببعضهما لولحظ ان نسب النظائر تغيرت وبشكل واضح وتم تخصيص نظير البورون ^{10}B على حساب النظير ^{11}B ، وتكون الجذر BO. ان التفكك بوجود الاوكسجين هو عملية انتقائية من خلال تفكك نظير البورون ^{11}B و تخصيص النظير ^{10}B .

المصادر

- [1]. Askaryan, G.A., "Strong Excitation and Dissociation of Molecules in an Intense Light Field", Phys. JETP 21, 439, 1965.
- [2]. Karlov, N.V., Petrov, Yu.N., Prokhorov, A.M., Stelmakh, O.M., "Dislocation of Boron Trichloride Molecules by CO_2 Laser Radiation", JETP Lett 11, 135, 1970. [3]. Lyman, J. L., Jensen, R. Rink J., J., Robinson, C. P., Rockwood, S. D., "Isotopic Enrichment of SF_6 in S^{34} by Multiple Absorption of CO_2 Laser Radiation", Appl. Phys. Lett. 27, 87-89, 1975.
- [4]. Lin, C.T., Atvar, T.D.Z., Pessine, F.B.T., "Laser Isotopic Enrichment of Boron Using Catalysis", J. Appl. Phys. 48, 1720, 1977.
- [5]. Masaki Hashida, Masayori Matsuoka, Yasukazu Izawa, Yukinori Nagaya, Muneo Ayabe, "FEL Multiphoton Dissociation and Isotope Separation of Boron", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 429, 485-488, 1999.
- [6]. Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure" Vol. 2 (IR and Raman Spectra of Polyatomic Molecules). D. Van Nostrand Company- London, 1945.
- [7]. Karlov, N. V., "Laser Induced Chemical Reactions", Appl. Optics 13, 301, 1974.
- [8]. Dolzhikov, V. N., Letokhov, V.S., Makarov, A.A., Ryabov, E.A., Tyakht, V. V., "Multiphoton IR Excitation and Dissociation of CF_4 : The Experiment and Model Model" Sov. Phys. JETP 50, 1075-108, 1979.
- [9]. Ambartsumian, R.V., Gorokhov, Yu. A., Letokhov, V.S., Makarov, G. N., Puretskii, A.A., "Explanation of the Selective Dissociation of the SF_6 Molecule in a Strong IR Laser Field", JETP Lett. 23, 22, 1976.
- [10]. Ambartsumian, R.V., Furzikov, N.P., Gorokhov, Yu.A., Letokhov, V.S., Makarov, G.N., Puretsky, A.A., "Selective Dissociation of SF_6 Molecules in a Two-Frequency Infrared Laser Field", Optics Comms. 18, 4, 517-521, 1976.
- [11]. Yee, B., Hartig, K.C., P. Ko, McNutt, J., Jovanovic, I., "Measurement of Boron Isotopic Ratio With Non-Gated Molecular Spectroscopy of Femtosecond Laser-Produced Plasma", Spectrochimica Acta Part B 79-80, 72-76, 2013.
- [12]. Mao, X., Bol'shakov, A.A., Perry, D.L., Sorkhabi, O., Russo, R.E., "Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry: Parameter Influence on Boron Isotope Measurements", Spectrochim. Acta Part B 66, 604-609, 2011.
- [13]. Rockwood, S.D. and Hudson, J.W., "Laser Driven Synthesis of BHCl_2 From BCl_3 and H_2 " Chemical Physics Letters, 34, 3, 542-545, 1975.
- [14]. Freund, S.M. and Ritter, J.J., " CO_2 TEA Laser-Induced Photochemical Enrichment of Boron Isotopes", Chem Phys. Lett. 32, 2, 255, 1975.
- [15]. Ambartsumian, R. V., Gorokhov, Yu.A., Letokhov, V.S., Maakrov, G.N., Ryabov, E.A., Chekalin, N.V., "Separation of Isotopes In a Strong Infrared Laser Field", Sov. J.Q. E. 6, 14, 437, 1976.