

# Сравнительное исследование парощелочных кювет с алкановым, алкеновым и нонадецилбензеновым антирелаксационным покрытием стенок

М.В.Балабас, О.Ю.Третьяк

*Впервые экспериментально исследована зависимость как продольного, так и поперечного времён релаксации магнитной поляризации основного состояния атомов щелочного металла от температуры покрытия в кювете, заполненной парами цезия, с алкановым антирелаксационным покрытием и в кювете, заполненной парами рубидия, с нонадецилбензеновым антирелаксационным покрытием внутренних стенок. Представлено сравнение этих времён с временами релаксации в кювете с парами цезия и алкановым покрытием стенок. Найдено, что в исследованном температурном диапазоне (294–340 К) время поперечной релаксации уменьшается с ростом температуры алканового и нонадецилбензенового покрытий. Для алканового покрытия явно такой зависимости не обнаружено. Время продольной релаксации начинает уменьшаться во всех случаях при переходе через некоторую критическую температуру материала покрытия. Установлено, что структура ненасыщенного радикала в молекуле материала покрытия сильно влияет на его антирелаксационные свойства.*

**Ключевые слова:** антирелаксационное покрытие, кювета, пары щелочных металлов, спиновая релаксация.

## 1. Введение

Угледородное антирелаксационное покрытие стенок вакуумных стеклянных кювет, предназначенных для экспериментов по оптической накачке паров атомов щелочных металлов, впервые было применено Демельтом с сотрудниками в 1958 г. [1]. Наиболее полное исследование кювет с антирелаксационными покрытиями из парафина провели М.А.Бушиа и Ж.Броссель [2] и Х.Робинсон [3]. Всестороннее теоретическое рассмотрение взаимодействия атомов щелочных металлов с покрытием и обсуждение полученных к тому времени экспериментальных результатов приведены в монографии Ж.Ванье [4] (к сожалению, малодоступной у нас).

Кювета представляет собой вакуумированую стеклянную конструкцию, которая состоит из рабочего объема и соединенного с ним через капилляр маленького объема – отростка, содержащего небольшое количество щелочного металла. Внутренняя поверхность рабочего объема и капилляра покрыты прозрачным угледородным покрытием, при столкновении с которым оптически накачанные атомы щелочного металла с малой вероятностью изменяют свое квантовое состояние (релаксируют). Чем меньше эта вероятность, тем выше качество антирелаксационного покрытия. Кювете с покрытием для достижения стационарной концентрации паров атомов щелочного металла требуется некоторое время и повышенная температура (около 70°C–80°C). За это время, названное периодом «созревания» кюветы с покрытием, происходит активное взаимодействие атомов металла с материалом покрытия. Характер этого взаимодействия еще детально не исследован.

М.В.Балабас, О.Ю.Третьяк. Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, Россия, 198504 С.-Петербург, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, 3; e-mail: mbalabas@yandex.ru

Поступила в редакцию 10 апреля 2013 г., после доработки – 14 июня 2013 г.

На данный момент наибольшее распространение получили изготавливаемые нами кюветы с покрытием на основе фракции полиэтиленового воска низкого давления [5], в основном состоящего из предельных углеводородов. Эти кюветы используются в многочисленных экспериментах в области квантовой магнитометрии и квантовой оптики [5–17]. Характерные времена релаксации на таком покрытии линейно связаны с размером кюветы и составляют  $\sim 1$  с/см.

Результаты исследования релаксационных характеристик вышеописанных кювет представлены в работах [18–23]. В этих кюветах использовались калий, рубидий и цезий. Времена релаксации на покрытии практически не зависели от сорта щелочного металла.

Основными характеристиками таких кювет служит время как продольной ( $T_1$ ), так и поперечной ( $T_2$ ) релаксации, а также максимальная температура, при которой антирелаксационное покрытие не теряет своих свойств, и, следовательно, предельно возможная концентрация паров атомов щелочного металла. До последнего времени в качестве материала антирелаксационного покрытия традиционно использовали насыщенные углеводороды – алканы  $C_nH_{2n+2}$  как наиболее химически инертные по отношению к атомам щелочных металлов вещества и октадецилтрихлорсилан (предельный линейный углеводород с радикалом  $SiCl_3$  на одном конце) как достаточно инертный и наиболее термостойкий [24]. Однако недавно нами была продемонстрирована высокая эффективность непредельных углеводородов, алкенов  $CH_3-C_nH_{2n}-CH=CH_2$ , в качестве материалов для антирелаксационных покрытий [25–28], которые позволили увеличить время релаксации поляризации основного состояния паров атомов щелочных металлов во много раз, вплоть до 1 мин в сферической кювете диаметром 3 см, заполненной парами рубидия, что соответствует  $5 \times 10^5$  неразрушающим поляризации столкновениям.

Такая высокая эффективность алкенов открывает путь к поиску других материалов, изначально химически ак-

тивно взаимодействующих с атомами щелочных металлов, что, вероятно, приводит к образованию инертного продукта реакции с высокими антирелаксационными характеристиками. Взаимодействие атомов щелочного металла с насыщенным и ненасыщенным углеводородом должно приводить к различиям физико-химических свойств «созревших» антирелаксационных покрытий, приготовленных из этих углеводородов. Различия могут проявиться при исследовании температурных зависимостей времени релаксации поляризации основного состояния атомов щелочных металлов и кинетики поглощения атомов покрытием. Для выявления влияния характера неопределенности материала покрытия мы также исследовали кювету с наонадецилбензеновым покрытием.

В настоящей работе мы представляем результаты первого сравнительного исследования температурной зависимости времён продольной и поперечной релаксации поляризации основного состояния атомов щелочного металла в кюветах с алкеновым, наонадецилбензеновым и алкановым покрытиями.

## 2. Объект исследования

Эксперименты проводились со сферической кюветой диаметром 33 мм с алкеновым покрытием, заполненной парами цезия, сферической кюветой диаметром 32 мм с парами рубидия и наонадецилбензеновым покрытием ( $C_{10}H_5(CH_2)_{18}CH_3$ ) и кюветой цилиндрической формы (длина 50 мм, диаметр 20 мм) с парами цезия и алкановым покрытием.

На внутреннюю поверхность рабочего объема кюветы с алкеновым покрытием было нанесено антирелаксационное покрытие из фракции смеси альфа-олефинов, производимых компанией Chevron Phillips, марки C20-24 (CAS-№ 93924-10-8). Техника приготовления покрытия, описанная в работе [26], состояла в предварительной вакуумной отгонке из исходного материала легких фракций при температуре  $80^\circ\text{C}$  и нанесении покрытия методом осаждения пара при остывании кюветы до комнатной температуры после нагрева кюветы с каплей приготовленного материала покрытия до  $175^\circ\text{C}$  в течение часа. Наонадецилбензеновое покрытие было приготовлено из материала, предоставленного компанией Sigma-Aldrich (Fluka 74238, CAS-№ 29136-19-4), по той же технологии, что и алкеновое покрытие, но без предварительной отгонки. Исследования алкеновой кюветы были проведены после прошествия 14 месяцев со дня её изготовления, наонадецилбензеновой кюветы – через 3 года после изготовления. Кювета с алкановым покрытием, описанная в работе [29], была изготовлена 6 лет назад. Отметим, что взаимодействие атомов с покрытием, приводящее к необратимому уходу атомов в покрытие, носит активационный характер.

## 3. Описание эксперимента

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Во всех экспериментах кювета помещалась в термостат так, что отросток с металлом выходил из него наружу, обдувался воздухом комнатной температуры и имел постоянную температуру  $T_m \approx 21^\circ\text{C}$ . Температура рабочего объема кюветы  $T_v$  варьировалась от 294 до 340 К и контролировалась при помощи калиброванного терморезистора.

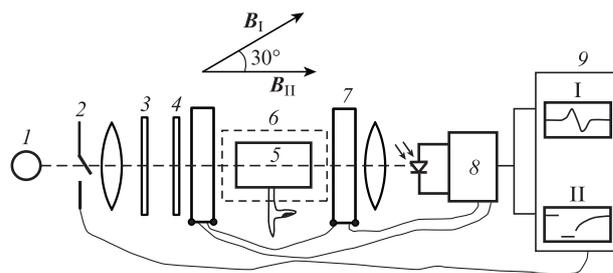


Рис.1. Схема экспериментальной установки для наблюдения сигнала двойного радиооптического резонанса  $M_x$ -типа (I) и сигнала «релаксации в темноте» (II):

$B_I$  – вектор магнитной индукции, направленный под углом  $30^\circ$  к оптической оси;  $B_{II}$  – вектор магнитной индукции направленный вдоль пучка света; 1 – спектральная цезиевая лампа; 2 – механический затвор; 3 – фильтр для выделения  $D_1$ -линии цезия; 4 – циркулярный поляризатор; 5 – исследуемая кювета; 6 – термостат; 7 – катушки радиополя; 8 – блок цифровой обработки сигнала; 9 – компьютер.

Исследование времени продольной релаксации поляризации основного состояния щелочного металла в кюветах было проведено методом Франзена («релаксации в темноте»), который заключается в регистрации серии переходных процессов в прошедшем резонансном свете, осуществляющем оптическую накачку, после резкого его перекрытия и открытия через известное время. Результаты исследования кюветы с парами цезия и алкановым покрытием представлены в работе [30]. Там же подробно описана экспериментальная установка, методика проведения эксперимента и характер получаемого сигнала. Сигнал содержит две экспоненциально затухающие компоненты, существенно различающиеся по временам затухания. Наличие двух компонент (а в общем случае их может быть и больше [20]) обусловлено как вкладом в сигнал двух процессов – релаксации полного электронного момента и релаксации разности населенностей сверхтонких подуровней, так и несколькими качественно различными каналами релаксации, одни из которых зависят от начального и конечного состояния атома в результате релаксационного перехода (переход между сверхтонкими подуровнями, затрагивающими ядерную подсистему), а другие не зависят от них (необратимый уход атомов в отросток (так называемая релаксация на дырке) или в покрытие). Есть общепринятая классификация релаксационных процессов: равномерная по состояниям релаксация, релаксация вследствие электронной рандомизации, релаксация из-за спинового обмена. В нашем случае основной вклад в сигнал дает релаксация полного электронного момента, и мы можем пренебречь спиновым обменом, так как при нем сохраняется электронный полный момент.

В отличие от работы [30], для наблюдения сигнала «релаксации в темноте» в кюветах с алкеновым и наонадецилбензеновым покрытием они помещались в центр колец Гельмгольца диаметром 30 см, создававших магнитное поле величиной около 5 Гс, параллельное пучку света накачки.

Для измерения времени поперечной релаксации регистрировался сигнал двойного радиооптического резонанса в стабилизированном магнитном поле 3440нТ, создаваемом помещенным внутри пермаллового магнитного экрана [31] соленоидом. В этом эксперименте свет направлялся под углом  $30^\circ$  к вектору магнитной индукции. Термостат с исследуемой кюветой, оптическими элемен-

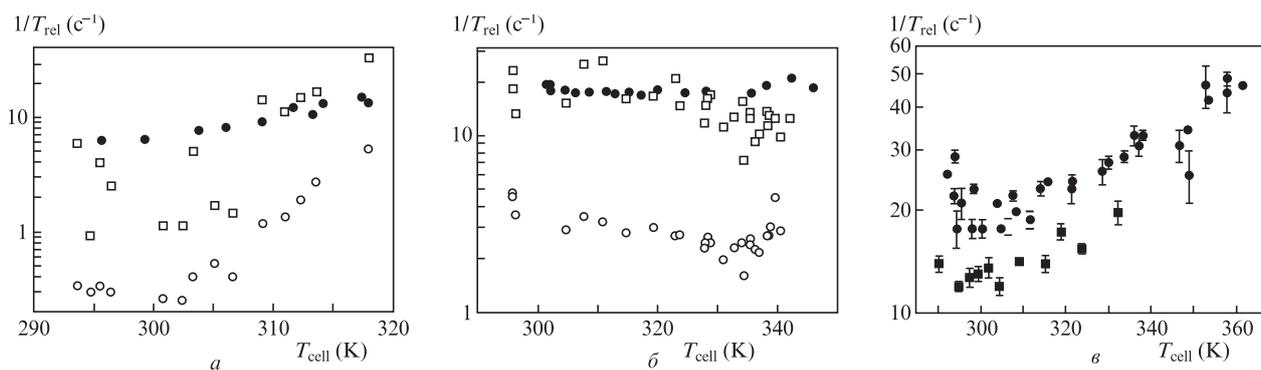


Рис.2. Зависимости обратных времён продольной релаксации  $1/T_1$  (■) и её медленной  $1/T_1^{\text{slow}}$  (○) и быстрой  $1/T_1^{\text{fast}}$  (□) компонент, а также обратного времени поперечной релаксации  $1/T_2$  (●) от температуры алкенового (а), алканового (б) и нонадецилбензенового (в) покрытий.

тами и катушкой для создания переменного резонансного поля помещался в центр соленоида. Для регистрации сигнала использовался малошумящий предусилитель с фотодиодом Hamamatsu S5107 и блок цифровой обработки сигнала MagTerm, разработанные А.К.Вершовским [32]. Блок цифровой обработки осуществлял цифровое синхронное детектирование сигнала резонанса. Источником света служила лампа высокочастотного разряда. Накачка осуществлялась циркулярно поляризованным светом  $D_1$ -линии главного дублета. При каждом значении  $T_v$  резонансные кривые записывались при 6–7 различных интенсивностях света и очень малой мощности радиополя, вкладом в регистрируемую ширину от которого можно было пренебречь. Для изменения интенсивности использовались стеклянные фильтры из стекла НС, калиброванные по пропусканию на используемой частоте света. Полученная зависимость ширины резонанса от интенсивности света экстраполировалась к нулевой интенсивности, что и определяло темновую ширину линии.

#### 4. Экспериментальные результаты

На рис.2 приведены экспериментальные зависимости обратных времён поперечной  $1/T_2$  и продольной  $1/T_1$  релаксации, а также её быстрой  $1/T_1^{\text{fast}}$  и медленной  $1/T_1^{\text{slow}}$  компонент от температуры для кювет с алкеновым, алкановым и нонадецилбензеновым покрытиями стенок. Большой разброс данных по временам быстрой продольной релаксации обусловлен малой относительной амплитудой соответствующей компоненты, что приводит к значительному влиянию на её определение низкочастотного шума и позволяет сделать только самые общие выводы. Погрешности определения данных внутри одного измерения обратного времени релаксации для алканового и алкенового покрытий находятся в пределах символа соответствующей точки на рис.2.

Сигнал «релаксации в темноте» имел явно двухэкспоненциальный характер как для кюветы с алкеновым, так и с алкановым покрытием стенок. Для кюветы с нонадецилбензеновым покрытием не удалось надежно выделить две компоненты в сигнале из-за весьма быстрой релаксации и меньшего отношения сигнал/шум.

В кювете с нонадецилбензеновым покрытием скорости релаксации оказались наибольшими и сравнимыми с таковыми для покрытия из октадецилтрихлорсилана [24]. Видно, что время продольной релаксации в кювете с алкеновым покрытием стенок почти не меняется до  $T \approx$

305 К, а потом резко уменьшается, как и в описанной в работе [8] кювете с парами рубидия с покрытием из такого же материала, что, вероятно, связано с плавлением материала покрытия. При этом существенно уменьшается и амплитуда сигнала. Температуры  $T_{\text{crit}}$ , соответствующие точке перехода к быстрому увеличению скорости продольной релаксации для каждого материала покрытия, приведены в табл.1. Температура плавления нонадецилбензена, использованного нами, по данным компании-продавца Sigma-Aldrich лежит в пределах 309–314 К, что близко к температуре  $T_{\text{crit}}$ .

Табл.1.

Материал покрытия	$T_{\text{crit}}$ (К)
Алкан	332(2)
Алкен	306(1)
Нонадецилбензен	304(1)

Аналогично работе [30] из зависимости обратного времени релаксации ( $1/T_1^{\text{slow}}$ ) от обратной температуры  $1/T$  (при  $T < 305$  К) была оценена энергия активации десорбции атомов цезия с поверхности алкенового покрытия  $E_{\text{act}} = 0.24(7)$  эВ. Для сравнения для алканового покрытия  $E_{\text{act}} = 0.13$  эВ [30].

#### 5. Заключение

Для всех исследованных покрытий получены качественно схожие результаты. Температурная зависимость обратного времени медленной продольной релаксации имеет минимум, который, по всей видимости, соответствует температуре плавления покрытия. Корреляция температур, соответствующих точкам перегиба температурной зависимости скорости релаксации, с температурой плавления материала покрытия была отмечена в классических работах М.А.Буши и Х.Робинсона [2, 3].

Обратное время поперечной релаксации для алкенового и нонадецилбензенового покрытий растёт с увеличением температуры в исследованном диапазоне. Для алканового покрытия такого роста не наблюдается.

Авторы благодарят Д.Будкера, И.Машека и Е.Ползика за постоянный интерес к работе и обеспечение условий для проведения исследований, А.К.Вершовского за предоставленные измерительные электронные блоки. Работа поддержана организацией Delzell Foundation (грант U-3) и компанией ООО «Теплотехника».

1. Robinson H., Ensberg E., Dehmelt H. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **3**, 9 (1958).
2. Bouchiat M.A., Brossel J. *Phys. Rev.*, **147** (1), 41 (1966).
3. Robinson J. *IEEE J. Quantum Electron.*, **23** (4), 452 (1987).
4. Vanier J., Audoin C. *The Quantum Physics of Atomic Frequency Standards* (Bristol: Adam Hilger, 1989, Vol. 1, p. 365–403).
5. Балабас М.В., Бонч-Бруевич В.А., Провоторов С.В. В сб. *Тезисы докл. I Всесоюзного семинара «Квантовые магнитометры»* (Л.: ГОИ им. С.И.Вавилова, 1988, с. 55–56).
6. Александров Е.Б., Балабас М.В., Бонч-Бруевич В.А., Провоторов С.В. *Письма в ЖТФ*, **13** (12), 749 (1987).
7. Александров Е.Б., Балабас М.В., Бонч-Бруевич В.А., Провоторов С.В. *Письма в ЖТФ*, **13** (24), 1501 (1987).
8. Васюточкин Г.С., Балабас М.В., Карузин М.И., Пазгалев А.С. *Российский геофизический журн.*, **31–32**, 96 (2003).
9. Budker D., Kimball D.F., Rochester S.M., Yashchuk V.V., Zolotarev M. *Phys. Rev. A*, **62**, 043403 (2000).
10. Acosta, V. et al. *Phys. Rev. A*, **73**, 053404 (2006).
11. Budker D., Kimball D.F., Rochester S.M., Yashchuk V.V. *Phys. Rev. Lett.*, **83** (9), 1767 (1999).
12. Kuzmich A., Mølmer K., Polzik E.S. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4782 (1997).
13. Julsgaard B., Kozhekin A., Polzik E.S. *Nature*, **413**, 400 (2001).
14. Sherson J.F., Krauter H., Olsson R.K., Julsgaard B., Hammerer K., Cirac I., Polzik E.S. *Nature Lett.*, **443** (5), 05136 (2006).
15. Александров Е.Б., Балабас М.В., Дмитриев С.П. и др. *Письма в ЖТФ*, **32** (14), 58 (2006).
16. Cviklinski J., Ortalo J., Laurat J., Bramati A., Pinarid M., Giacobino E. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 133601 (2008).
17. Wasilewski W., Jensen K., Krauter H., Renema J.J., Balabas M.V., Polzik E.S. *Phys. Rev. Lett.*, **104** (13), 133601 (2010).
18. Balabas M.V., Przhibel'sky S.G. *Chem. Phys. Rep.*, **4** (6), 882 (1995).
19. Балабас М.В., Карузин М.И., Пазгалев А.С. *Письма в ЖЭТФ*, **70** (3), 198 (1999).
20. Graf M.T., Kimball D.F., Rochester S.M., Kerner K., Wong C., Budker D., Alexandrov E.B., Balabas M.V., Yashchuk V.V. *Phys. Rev. A*, **72**, 023401 (2005).
21. Budker D., Hollberg L., Kimball D.F., Kitching J., Pustelny S., Yashchuk V.V. *Phys. Rev. A*, **71**, 012903 (2005).
22. Guzman J.S., Wojciechowski A., Stalnaker J.E., Tsigutkin K., Yashchuk V.V., Budker D. *Phys. Rev. A*, **74** (5), 053415 (2006).
23. Balabas M.V., Budker D., Kitching J., Schwindt P.D.D., Stalnaker J.E. *J. Opt. Soc. Am. B*, **23** (6), 1001 (2006).
24. Seltzer S.J., Romalis M.V. *J. Appl. Phys.*, **106**, 114905 (2009).
25. Balabas M.V., Jensen K., Wasilewski W., Polzik E.S. *Opt. Express*, **18** (6), 5825 (2010).
26. Balabas M.V., Karaulanov T., Ledbetter M.P., Budker D. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 070801 (2010).
27. Tretiak O.Yu., Balabas M.V. *Abstr. 23rd Int. Conf. Atomic Phys. ICAP* (Paris, 2012, p. 137).
28. Corsini E.P., Karaulanov T., Balabas M., Budker D. *Phys. Rev. A*, **87**, 022901 (2013).
29. Balabas V.V., Tret'yak O.Yu. *Technical Phys.*, **57** (9), 1257 (2012).
30. Балабас М.В. *ЖТФ*, **80** (9), 91 (2010).
31. Alexandrov E.B., Balabas M.V., Bonch-Bruevich V.A., Provotorov S.V. *Instr. & Exp. Tech. (USA)*, **29** (1), Pt. 2, 241 (1986).
32. Вершовский А.К., Пазгалев А.С. *ЖТФ*, **76** (7), 108 (2006).

## ДОПОЛНЕНИЯ К СТАТЬЯМ

**Н.Ф.Абрамов, О.Д.Вольпян, Ю.А.Обод, Р.В.Дронский.** Получение наноградиентных покрытий для лазерных приборов методом магнетронного распыления («Квантовая электроника», 2013, т. 43, № 9, с. 791–794).

Авторы сообщают, что работа была поддержана Минобрнауки РФ (госконтракт № 14.513.12.0004 от 28.02.2013 г.) в рамках ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

**А.Л.Соколов, В.В.Мурашкин, А.С.Акентьев, Е.А.Карасева.** Угловые отражатели с интерференционным диэлектрическим покрытием («Квантовая электроника», 2013, т. 43, № 9, с. 795–799) и **В.Б.Бурмистров, М.А.Садовников, А.Л.Соколов, В.Д.Шаргородский.** Кольцевая ретрорефлекторная система из угловых отражателей со специальным покрытием («Квантовая электроника», 2013, т. 43, №9, с. 800–806).

Авторы сообщают, что обе работы были поддержаны Минобрнауки РФ (госконтракт № 14.527.12.0022 от 20.10.2011 г.) в рамках ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».