

02;03;11,12

Исследование температурной зависимости кинетики необратимого ухода атомов цезия из паровой фазы в антирелаксационное покрытие

© М.В. Балабас,^{1,2} О.Ю. Третьяк²

¹ Федеральное государственное унитарное предприятие „Научно-производственная корпорация «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова»“

199034 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,

198504 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: mbalabas@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 18 июля 2011 г. В окончательной редакции 15 декабря 2011 г.)

Проведено экспериментальное исследование кинетики ухода атомов цезия в антирелаксационное покрытие в температурном интервале от 298 до 335 К в кювете с затвором при отдельном термостатировании рабочего объема кюветы и отростка с металлом. Найдено, что при всех условиях эксперимента кинетическая кривая хорошо описывается двухэкспоненциальной функцией — быстрой и медленной. Установлено, что эти кинетики не подчиняются закону Аррениуса для исследованного температурного интервала изменения температуры рабочего объема при неизменной температуре отростка с металлом. При одновременном, но неодинаковом изменении температуры рабочего объема и отростка с металлом температурная зависимость быстрой и медленной компонент кинетики распадается на области, в каждой из которых выполняется закон Аррениуса. Точкой раздела служит, по-видимому, температура плавления материала покрытия. Установлено, что в области высоких температур энергия активации ухода атомов цезия в покрытие примерно на порядок выше, чем в области низких температур.

Введение

Парощелочные кюветы с антирелаксационным покрытием стенок используются в приборах квантовой магнитометрии, стандартизации частоты, квантовой памяти (см. ссылки в [1]). Эксперименты по исследованию свойств таких покрытий направлены на лучшее понимание природы взаимодействия атомов щелочных металлов с покрытием. В них исследуется поведение времени релаксации [1–3] и концентрации паров щелочного металла [1,2–9] в зависимости от температуры [1,2,5,6,9], материала покрытия [3], освещенности кюветы [4]. В работе [10] приведены результаты исследования материала покрытия как такового различными физико-химическими методами.

Наименее понятным остается процесс „созревания“ таких кювет сразу после их изготовления. Способ изготовления кюветы с покрытием, примененный авторами, изложен в работах [11,12]. Сначала на стенки кюветы наносится покрытие, а потом отросток кюветы заполняется металлом, и свежее покрытие начинает активно взаимодействовать с атомами щелочного металла, поглощая их. Требуется определенное время, чтобы равновесная концентрация паров атомов металла достигла значительной величины. Впервые этот факт отмечен в работе [9]. В работах [5–7] установлен активационный характер абсорбции атомов покрытием и оценены энергии активации. В работе [6] предложен механизм абсорбции, основанный на захвате атомов молекулами парафина при активированном изменении конформации этих молекул.

В настоящей работе приведены результаты исследования абсорбции атомов цезия покрытием, полученные в результате наблюдения за изменением интенсивности прошедшего кювету резонансного света. Для понимания методики проведения эксперимента рассмотрим поведение атомов в кювете с покрытием. Атомы не живут вечно в объеме кюветы с покрытием, при столкновении с которым у них есть вероятность необратимо взаимодействовать с ним. Таким образом, при наличии постоянного прихода атомов из отростка, содержащего капли металла, и постоянного ухода атомов в покрытие в рабочем объеме кюветы устанавливается равновесная концентрация паров атомов. Впервые результаты исследования температурной зависимости равновесной концентрации паров атомов цезия в кювете с парафиновым покрытием приведены в работе [7]. При анализе экспериментальных данных использовалась модель активационного поглощения атомов покрытием и то, что время жизни τ атомов в объеме кюветы обратно пропорционально скорости реакции ухода атома в покрытие. Наши исследования базировались на изучении переходного процесса, возникающего при резком изменении потока атомов из отростка в рабочий объем. Концентрация атомов в объеме кюветы после такого резкого изменения потока будет стремиться к новому положению равновесия. Этот процесс установления нового положения равновесия концентрации атомов и называется кинетикой поглощения. Именно его мы и регистрируем оптическим методом. Исследование кинетики впервые было выполнено в работе [5] в интервале температур от $T = 223$ до 335 К. Также кинетика паров

атомов щелочных металлов кюветы была исследована в работах [8,13,14].

В настоящей работе в отличие от работы [5], в которой для слежения за динамикой паров атомов использовалась амплитуда сигнала двойного радиооптического резонанса, авторы использовали интенсивность прошедшего кювету резонансного неполяризованного света линии D_1 (894.12 nm).

1. Эксперимент

Функциональная схема эксперимента приведена на рис. 1. Свет от цезиевой лампы высокочастотного разряда проходил через первый световод и попадал на входную линзу конденсора. Эта линза служила также входным окном термостата. Далее свет проходил рабочий объем кюветы и фокусировался выходной линзой (она же служила выходным окном термостата) на торце второго световода, через который попадал на фотодиод (Hamamatsu S5107) и усилитель-преобразователь постоянного тока в напряжение. Выходной сигнал усилителя с помощью 8-разрядного АЦП оцифровывался и регистрировался компьютером.

Лампа высокочастотного разряда имела стабилизацию светового потока с помощью петли обратной связи с опорой на дополнительный фотодиод ФД-115К, что давало стабильность регистрируемого сигнала лучше 0.1% на протяжении 10 min.

На выходной торец первого световода приклеплялся фильтр на основе теллурида кадмия для пропускания только линии D_1 главного дублета (95%).

Кювета с затвором была изготовлена методом, описанным в работе [11], и помещалась в термостат так, что отросток с металлом был вне нагреваемого объема, а затвор в закрытом состоянии находился внутри его. Термостат вместе с линзами конденсатора помещался внутри двух подшипников и мог вращаться вокруг оптической оси, что позволило переводить затвор кюветы из открытого состояния в закрытое, и наоборот, поворотом вокруг оптической оси. Световоды и подшипники жестко

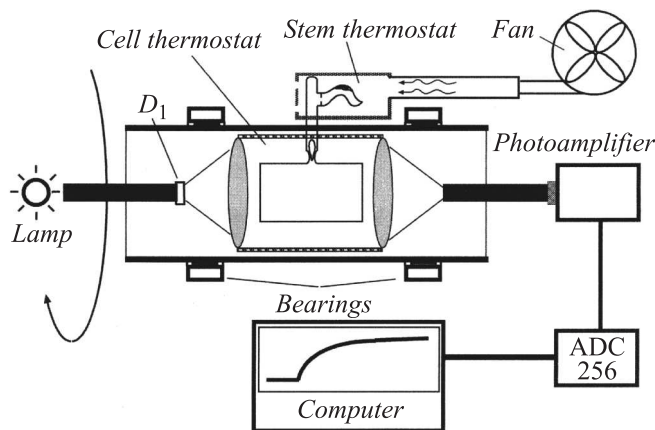


Рис. 1. Функциональная схема эксперимента.

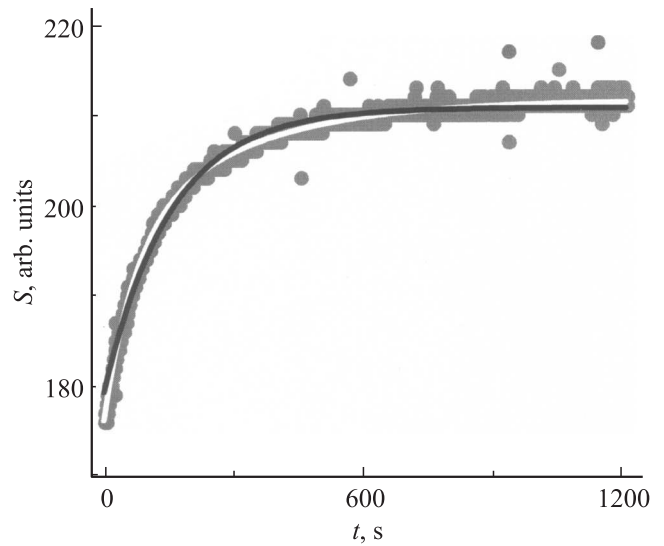


Рис. 2. Пример зарегистрированного сигнала.

механически фиксировались. Такая конструкция давала нам высокую воспроизводимость условий эксперимента.

Именно эта кювета исследовалась в работе [1] при полностью открытом затворе. Элементы затвора выполнены стеклодувным образом с тщательной подгонкой друг к другу, но не притерты и не обеспечивают полное перекрытие капилляра, и диафрагма, отделяющая отросток с металлом от отростка с металлом, покрыты антирелаксационным покрытием.

Температура измерялась калиброванным терморезистором с точностью в 0.5 К.

Суть эксперимента состояла в следующем. Производилась постоянная регистрация интенсивности света, прошедшего через кювету с открытым затвором, при фиксированных параметрах эксперимента. В какой-то момент времени затвор закрывался, запись продолжалась еще в течение времени, достаточного для достижения нового положения равновесия. Пример зарегистрированной записи показан на рис. 2. Особенностью системы регистрации было то, что авторы регистрировали интенсивность прошедшего света с точностью до аддитивной постоянной.

Серыми кружками указаны экспериментальные точки, белой кривой — аппроксимирующая двухэкспоненциальная функция:

$$S(t) = S_{\text{slow}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right) \right] + S_{\text{fast}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) \right], \quad (1)$$

где S_{slow} , S_{fast} — амплитуды медленной и быстрой компонент сигнала, а τ_{slow} , τ_{fast} — их характерные времена изменения, черной кривой — аппроксимирующая одноэкспоненциальная функция, содержащая только одно слагаемое из формулы (1). Видно, что зарегистрированный сигнал более адекватно описывается двухэкспоненциальной моделью при всех условиях эксперимента.

Авторов интересовала динамика концентрации атомов в кювете, которая связана с наблюдаемой величиной через закон Бургера–Ламберта

$$I_{\text{out}} = \sum_{i=1}^4 \int_{\Delta_i} I(\nu) \exp(-\kappa(\nu)nl) d\nu + I_{\text{NR}}, \quad (2)$$

где i — номер сверхтонкой компоненты, Δ_i — область спектра поглощения, соответствующая сверхтонкой компоненте, $I(\nu)$ — интенсивность падающего света на частоте ν , κ — нормированный на единичную концентрацию атомов коэффициент поглощения света на частоте ν , n — концентрация атомов, l — длина кюветы, I_{NR} — нерезонансный фон.

Численная оценка коэффициента поглощения в центре линии $K_0 = \kappa_0 nl \approx 2$ не дает возможности ограничиться линейным членом в разложении экспоненты (2) в ряд по степеням концентрации.

Введем в рассмотрение интегральный коэффициент поглощения K с помощью формулы $I_{\text{out}} = Ie^{-K} + I_{\text{NR}}$. Для его экспериментальной оценки измерили интенсивность прошедшего света без кюветы — 50 arbitrary units (a. u.), с пустой кюветой — 44.5 a.u., с исследуемой кюветой при $T_{\text{cell}} = 20^\circ\text{C}$ — 35.3 a.u. и при $T_{\text{cell}} = 60^\circ\text{C}$ — 16 a.u. Принимая за фоновую интенсивность 16 a.u., получили потери на пустой кювете, равными 16%, $I = 28.5$ a.u., $I_{\text{out}} = 19.5$ a.u., и долю поглощенного света $(I - I_{\text{out}})/I = 32\%$, что дало нам $K = 0.39$.

Также было исследовано влияние режима работы лампы и интенсивности падающего света на устойчивость результатов эксперимента. В пределах погрешностей не было выявлено зависимости от этих величин.

Для исследования влияния на сигнал интегрального коэффициента поглощения больше единицы был проведен численный эксперимент для $K = 2$ и 3 . Он состоял в следующем. Мы построили численно наблюдаемые сигналы при нескольких температурах покрытия и фиксированной температуре отростка с металлом, используя модель сигнала

$$S(T, t) = \exp\left\{-2n_0(T) \exp\left[-\frac{t}{\tau(T)}\right]\right\}, \quad (3)$$

где

$$n_0(T) = \left[1 + \frac{1}{\tau(T)}\right]^{-1} \quad (4)$$

и

$$\tau(T) = \exp\left(-17.05 + \frac{6410.9}{T}\right). \quad (5)$$

Для такой модели при увеличении температуры от 293 до 360 К время жизни τ и коэффициент поглощения в начальный момент времени изменялись от $\tau = 125$ до 2 с и от $\kappa = 2$ до 1.35 соответственно.

Обработка модельного сигнала с использованием одноэкспоненциальной функции по методу наименьших квадратов (МНК) дает величину $\tau = 178$ s вместо модельных 125 s при $T = 293$ К. Применение двуэкспоненциальной функции для обработки данной модели дает

разные знаки амплитуд экспонент, что не имеет смысла. Установлено, что во всем модельном температурном интервале обработка сигнала по одноэкспоненциальной функции приводит к завышенным значениям τ . Однако зависимость логарифма τ от обратной температуры (аррениусовские координаты), построенная по результатам такой обработки, имеет аррениусовский вид, а энергия активации ухода атомов отличается от модельной всего на 3.5%.

Также был проведен численный эксперимент с двуэкспоненциальной модельной кинетикой

$$S(T, t) = \exp\left[-n_0(T) \left\{ \exp\left[-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}(T)}\right] + \exp\left[-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}(T)}\right] \right\}\right] \quad (6)$$

и

$$S(T, t) = \exp\left[-1.5n_0(T) \left\{ \exp\left[-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}(T)}\right] + \exp\left[-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}(T)}\right] \right\}\right], \quad (7)$$

где n_0 и τ_{fast} описываются формулами (4) и (5), а

$$\tau_{\text{slow}} = \exp\left(-4 + \frac{3000}{T}\right). \quad (8)$$

Видно, что в начальный момент времени, согласно формулам (6) и (7), коэффициенты поглощения равны 2 и 3 соответственно.

На рис. 3 приведены зависимости τ от температуры в аррениусовских координатах для модельных зависимостей (5), (8) и зависимостей, полученных подгонкой

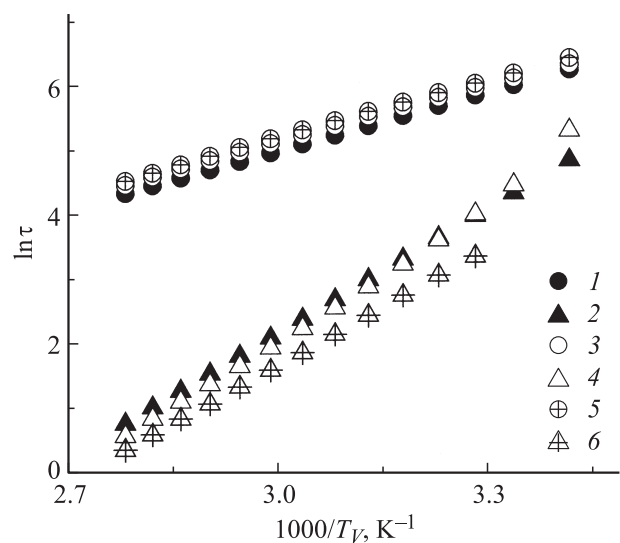


Рис. 3. Зависимости времен жизни атома в кювете от температуры покрытия в аррениусовских координатах для модельных зависимостей (1 — τ_{slow} , 2 — τ_{fast}), результатов обработки модельного эксперимента для $K = 2$ (3 и 4) и $K = 3$ (перечеркнутые крестом 5 и 6 соответственно.)

сигнала (6) и (7) по формуле (1) МНК. Видно очень хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными зависимостями. Отклонение от линейности для результатов численного эксперимента невелико, и наклон этих линейных аппроксимаций отличается от наклонов модельных зависимостей в пределах 11%. На основании этого можем отождествить наблюдаемый сигнал с кинетикой.

Таким образом, модельный эксперимент дает основание использовать регистрируемый в эксперименте сигнал для определения характера ухода атомов в покрытие с учетом возможной систематической погрешности в определении энергии активации и в случае коэффициента поглощения вплоть до 3.

Двуэкспоненциальность сигнала не была отмечена ни в одной из цитированных выше работ, возможно, из-за исследования более узкого интервала температуры, и все они использовали одноэкспоненциальную модель абсорбции. Однако двуэкспоненциальный сигнал был зарегистрирован для калиевой кюветы с более высокотемпературной фракцией полиэтиленового воска [15], использованного как исходное вещество и для исследуемого здесь покрытия.

В настоящей работе было проведено несколько серий измерений кинетик.

Первое измерение кинетики по вышеописанной методике было проведено через 18 d после изготовления кюветы, остальные измерения были проведены через 5 уг после изготовления кюветы. При первом измерении контролировалась температура рабочего объема кюветы T_V в интервале от 296 до 322 К. Отросток с металлом был вне термостата, и его температура менялась незначительно и специально не контролировалась.

В первой серии малые амплитуды медленной кинетики приводили к большой неопределенности в характерном времени τ_{slow} , в то время как параметры быстрой кинетики практически совпадали с параметрами одноэк-

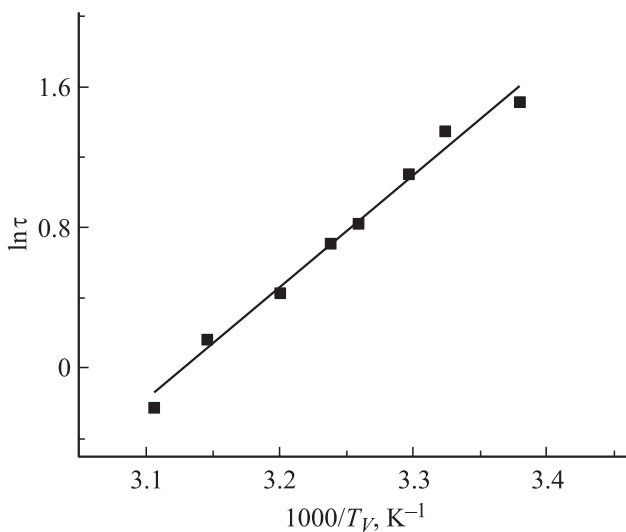


Рис. 4. Оценка энергии активации ухода атомов в покрытие для первой серии экспериментов.

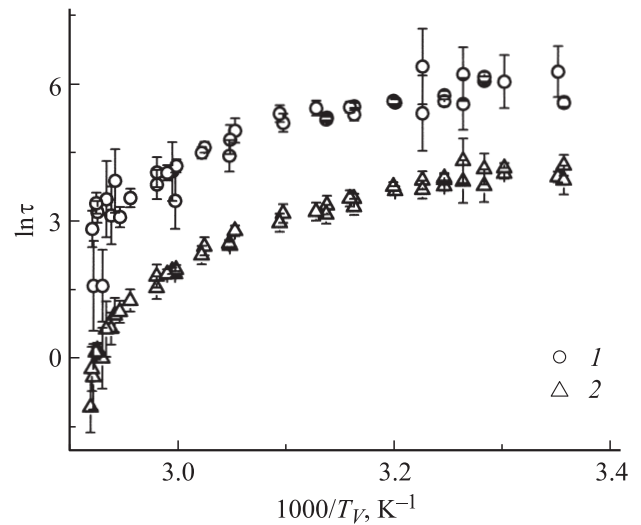


Рис. 5. Зависимость логарифма характерного времени от обратной температуры для второй серии экспериментов: 1 — τ_{slow} , 2 — τ_{fast} .

споненциальной модели кинетики, и авторы пренебрегали учетом медленной кинетики в дальнейшем анализе. Зависимость логарифма характерного времени τ от обратной температуры рабочего объема T_V^{-1} (рис. 4) хорошо описывается линейной функцией, что указывает на аррениусовский характер реакции ухода атомов в покрытие. По этой зависимости была оценена энергия активации ухода атомов в покрытие $E_{\text{activation}} = 0.5(\pm 0.05)$ eV.

Вторая серия измерений проводилась при условии, что температура отростка поддерживалась постоянной и равной $T_m = 299$ К, температура рабочего объема кюветы с покрытием варьировала в интервале от 299 до 335 К. Отметим, что именно при таких условиях проводился эксперимент по исследованию температурной зависимости времени продольной релаксации в этой же кювете годом ранее и описанный в работе [1].

Для второй серии экспериментов зависимости натурального логарифма характерных времен от обратной температуры представлены на рис. 5.

Из графика на этом рисунке видно, что в условиях второй серии экспериментов реакция ухода атомов в покрытие носит неаррениусовский характер (имеется в виду нелинейная зависимость логарифма характерного времени от обратной температуры). Почти в каждой температурной точке записывались 2 и иногда 3 сигнала для определения статистической достоверности данных. Наибольшая погрешность была в определении самых длинных и самых коротких времен. В первом случае вероятной причиной могло быть недостаточно долгое время регистрации (10–20 min) для достоверного определения нулевого уровня и относительно малое отношение сигнала к шуму, а во втором случае — неидеальность затвора.

В третьей серии измерений температура рабочего объема поддерживалась постоянной $T_V = 355$ К, в то время как температура отростка с металлом варьировала в интервале от 299 до 324 К.

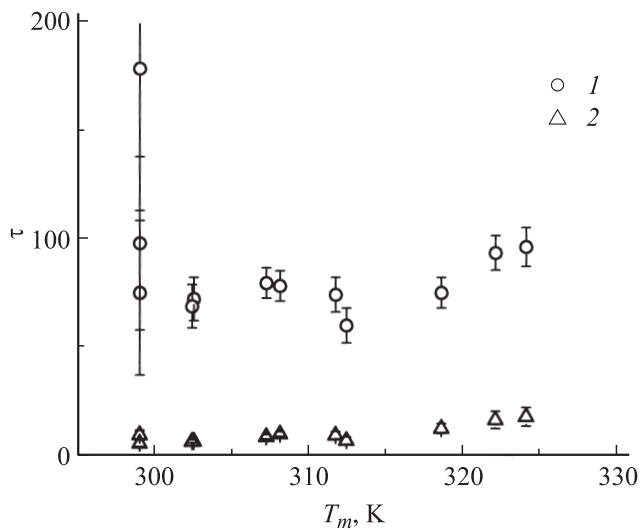


Рис. 6. Зависимость характерных времен от температуры отрезка с металлом в третьей серии экспериментов: 1 — τ_{slow} , 2 — τ_{fast} .

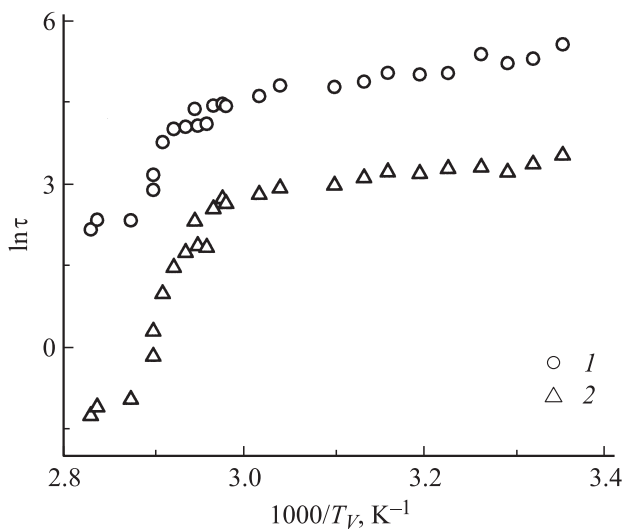


Рис. 7. Зависимость логарифма характерного времени от обратной температуры объема кюветы в четвертой серии экспериментов: 1 — τ_{slow} , 2 — τ_{fast} .

Результаты третьей серии экспериментов представлены на рис. 6. Видно, что характерное время быстрой кинетики возрастает в 2.5 раза, а время медленной кинетики не меняется.

В четвертой серии измерений ваиворовали обе температуры таким образом, что соотношение между ними хорошо описывается уравнением

$$T_V = -388.8 + 2.31T_m. \quad (9)$$

При этом температура T_m изменялась в интервале от 297 до 323 К, T_V изменялась в интервале от 298 до 354 К. Эти условия эксперимента близки к условиям эксперимента, представленного в работах [5,6], где термостатировалась вся кювета целиком.

В четвертой серии экспериментов были получены результаты, представленные на рис. 7. В каждой точке записывался только один сигнал, и можно полагать погрешность определения времен соответствующей приведенным на рис. 5.

Возможно, увеличение коэффициента поглощения при увеличении температуры отрезка приводило к эффективному удлинению времен. Видно, что при температуре $T_V \approx 338$ К происходит качественное изменение взаимодействия атомов цезия с покрытием.

2. Обсуждение результатов экспериментов

Прежде всего построим модель, позволяющую получить двухэкспоненциальность кинетики паров атомов в кювете с покрытием. Рассмотрим динамику концентрации паров атомов щелочного металла в кювете, схематическое изображение которой показано на рис. 8. Эта динамика описывается системой балансных уравнений (10), (11) для числа атомов в объеме кюветы $N_1 = V_0 n_1$, числа атомов на поверхности покрытия $N_2 = S n_2$ и числа атомов в объеме покрытия $N_3 = V_{\text{coating}} n_3$:

$$\frac{d}{dt} N_1 = DV_0(n_0 - n_1) + W_{\uparrow} N_2 - W_{\downarrow} N_1, \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt} N_2 = W_{\downarrow} N_1 - W_{\uparrow} N_2 - W_{\downarrow\downarrow} N_2 + W_{\uparrow\uparrow} N_3, \quad (11)$$

$$\frac{d}{dt} N_3 = W_{\downarrow\downarrow} N_2 - W_{\uparrow\uparrow} N_3 - W_{\text{out}} N_3, \quad (12)$$

где n_1 — концентрация паров атомов в рабочем объеме кюветы, n_2 — концентрация атомов на покрытии (поверхностная концентрация), n_0 — концентрация насыщенных паров атомов в отрезке с металлом, n_3 — концентрация атомов в материале покрытия, W_{\downarrow} , W_{\uparrow} , $W_{\downarrow\downarrow}$ — темпы адсорбции на покрытие, десорбции с покрытием и ухода внутрь покрытия соответственно, $W_{\uparrow\uparrow}$ — темп ухода атомов из объема материала на поверхность покрытия, W_{out} — темп ухода атомов из объема материала покрытия на стекло или химически активные примеси

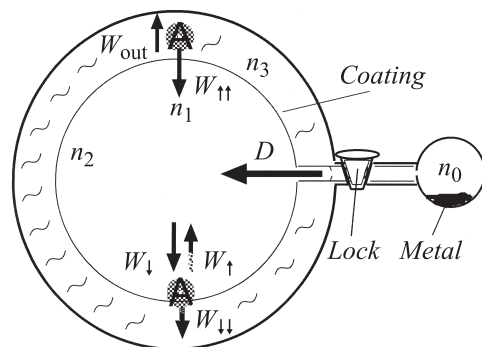


Рис. 8. Описание модели динамики атомов в кювете с покрытием.

с химическим связыванием на них, D — эффективный темп прихода атомов из отростка в рабочий объем V_0 кюветы, S — площадь поверхности покрытия, V_{coating} — объем покрытия. Полагаем, что все величины W не зависят от концентраций $W_{\downarrow, \uparrow, \parallel, \uparrow, \text{out}} \neq f(n_0, n_1, n_2, n_3)$.

Сначала ограничимся упрощенной моделью, учитывающей только кинетику атомов в объеме кюветы и на поверхности покрытия ($D = 0$), которая описывается только первыми двумя уравнениями (10) и (11).

Именно рассмотрением объемной [7,8], объемной и поверхностной фазы атомов [6] обычно и ограничивался анализ динамики атомов.

Решение системы уравнений (10), (11) дает

$$N_1(t) = C_1 \exp(-\alpha_1 t) + C_2 \exp(-\alpha_2 t) \quad (13)$$

с характерными временами $\tau_{1,2}$, определяемыми формулой

$$\tau_{1,2} = \alpha_{1,2}^{-1} = 2 / \left[(W_{\uparrow} + W_{\downarrow} + W_{\parallel}) \pm \left((W_{\downarrow} - W_{\parallel})^2 + W_{\uparrow}^2 + 2W_{\uparrow}(W_{\downarrow} + W_{\parallel}) \right)^{1/2} \right]. \quad (14)$$

Темпы адсорбции, десорбции на покрытие и ухода внутрь покрытия описываются формулами:

$$W_{\downarrow} = \left\langle \frac{V}{R} \right\rangle = 2 \frac{\langle V \rangle}{R}, \quad (15)$$

$$W_{\uparrow} = \omega_{\text{ph}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ph}}}{kT}\right), \quad (16)$$

$$W_{\parallel} = \omega_{\text{ch}} \exp\left(-\frac{E_{\text{ch}}}{kT}\right), \quad (17)$$

где R — характерный размер кюветы (для сферической кюветы — радиус), $\langle V \rangle = \sqrt{2kT/m}$ — наиболее вероятная скорость атомов, k — постоянная Больцмана, m — масса атома, ω_{ph} , ω_{ch} — предэкспоненциальные множители, E_{ph} , E_{ch} — энергии активации десорбции и адсорбции атомов соответственно.

Темп адсорбции $W_{\downarrow} \approx 10^4$ (s^{-1}), темп десорбции обратно в объем кюветы $W_{\uparrow} = \omega_{\text{ph}} \exp[-E_{\text{ph}}/(kT)] \approx 10^{12} \exp(-0.12/0.025) \approx 10^{11}$ (s^{-1}). Темп ухода атома в покрытие $W_{\parallel} = \omega_{\text{ch}} \exp[-E_{\text{ch}}/(kT)]$ мал и оценивается в 1 s^{-1} сверху из экспериментальных данных [6].

Таким образом, реализуется условие $W_{\downarrow}, W_{\uparrow} \gg W_{\parallel}$ и под корнем пренебрегаем W_{\parallel} как слагаемым получаем

$$\tau_1 = \frac{1}{(W_{\uparrow} + W_{\downarrow})}, \quad \tau_2 = \frac{2}{W_{\parallel}}. \quad (18)$$

Одна — быстрая τ_1 — экспонента ассоциируется с обменом атомами между поверхностью и объемом, а вторая — медленная τ_2 — с адсорбцией атомов покрытием:

$$n_1(t) = C_1 \exp\left(- (W_{\uparrow} + W_{\downarrow})t\right) + C_2 \exp(-W_{\parallel}t/2). \quad (19)$$

Быструю экспоненту кинетики мы не в состоянии зарегистрировать. Медленная зависит только от темпа адсорбции атомов. Эта модель может быть применена для первой серии измерений, когда уходом атомов из покрытия на стекло можно пренебречь из-за слабой насыщенности покрытия атомами. Так, для рубидиевой кюветы с аналогичным покрытием была проведена EXAFS-спектроскопия через несколько дней после ее изготовления, и было найдено распределение отношения концентрации атомов рубидия к атомам углерода на протяжении глубин в 5, 12 и 19 Å: 442, 69 и 9 соответственно при толщине покрытия в 100 Å, что указывает на резко неоднородное распределение атомов щелочного металла в покрытии. Концентрации атомов цезия и углерода считались пропорциональными площади спектрального контура соответствующего элемента.

Для получения решения с двумя относительно медленными кинетиками была рассмотрена динамика атомов во всех фазах при закрытии затвора.

Система уравнений (10)–(12) была упрощена, полагая, что быстрый обмен атомами между газом и поверхностью устанавливает пропорциональность между N_1 и N_2 во все моменты времени

$$N_1 = \eta N_2, \quad (20)$$

где $\eta = W_{\uparrow}/W_{\downarrow}$.

При этом система уравнений для N_2 и N_3 имеет вид

$$\frac{d}{dt} N_2 = -W_{\parallel} N_2 + W_{\uparrow} N_3, \quad (21)$$

$$\frac{d}{dt} N_3 = W_{\parallel} N_2 - W_{\uparrow} N_3 - W_{\text{out}} N_3. \quad (22)$$

Характерные времена для решения этой системы описываются формулой

$$\tau_{1,2} = \alpha_{1,2}^{-1} = 2 / \left[(W_{\uparrow} + W_{\parallel} + W_{\text{out}}) \pm \left((W_{\parallel} - W_{\text{out}})^2 + W_{\uparrow}^2 + 2W_{\uparrow}(W_{\parallel} + W_{\text{out}}) \right)^{1/2} \right]. \quad (23)$$

Для дальнейшего упрощения положим, что темпы ухода атомов из объема материала покрытия на поверхность W_{\uparrow} и на стекло W_{out} равны и определяются диффузией атомов в покрытии. Тогда выражение для $\alpha_{1,2}$ сводится к

$$\alpha_{1,2} = (2W_{\text{out}} + W_{\parallel}) \pm \sqrt{4W_{\text{out}}^2 + W_{\parallel}^2}. \quad (24)$$

Рассмотрим 2 предельных случая: $W_{\parallel} \gg W_{\text{out}}$ и $W_{\uparrow} \ll W_{\text{out}}$. Для них получим

$$\alpha_1 = 2(W_{\text{out}} + W_{\parallel}) \approx 2W_{\parallel}, \quad \alpha_2 \approx 2W_{\text{out}} \quad (25)$$

и

$$\alpha_1 = 4W_{\text{out}} + W_{\parallel} \approx 4W_{\text{out}}, \quad \alpha_2 \approx W_{\parallel} \quad (26)$$

соответственно.

Ассоциация медленной кинетики с динамикой атома внутри покрытия хорошо объясняет независимость τ_{slow}

от N_1 , полученной в третьей серии измерений, и указывает на выполнение условия $W_{\downarrow} \gg W_{\text{out}}$ в принятом приближении. Зависимость τ_{fast} от n_1 указывают на зависимость W_{\downarrow} от n_1 и (или) зависимость W_{\downarrow} от n_2 . Т.е. абсорбция может происходить на центрах абсорбции и носить ленгмюровский характер, что дает описание динамики поглощения атомов системой нелинейных дифференциальных уравнений. Решение такой системы требует дополнительного исследования.

Возможны еще усложнения модели, учитывающие неидеальность затвора и наличие химической реакции в газовой фазе атомов цезия с парами материала покрытия. В обоих случаях уравнение для N_1 следует дополнить членами вида $dV_0(n_0 - n_1)$ в первом случае и $kN_p N_1$ во втором случае, где d — коэффициент диффузии закрытого затвора, k — константа скорости бимолекулярной реакции в газе, N_p — число молекул материала покрытия в газовой фазе.

В первом случае при условии, что $W_{\uparrow}, W_{\downarrow} \gg W_{\downarrow}$, получим опять очень быструю и медленную компоненты с

$$\tau_1 = \frac{1}{W_{\uparrow} + W_{\downarrow}} \quad (27)$$

и

$$\tau_2 = \frac{2}{W_{\downarrow} + d}. \quad (28)$$

Для второго случая получим выражение для τ , аналогичное первому случаю, с заменой d на k/N_p . В частности, в том же приближении, что и для (27), (28), получим

$$\begin{aligned} \tau_2 &= \frac{2}{W_{\downarrow} + kN_p} \\ &= 2 / \left(W_{\downarrow} + C_3 \exp[-E_{\text{act}}/(kT)] 10^{(A-B/(C+T))} / T \right), \end{aligned} \quad (29)$$

где E_{act} — энергия активации реакции в газовой фазе, C_3 — постоянная, A , B и C — коэффициенты уравнения Антуана, описывающего давление паров молекул материала покрытия.

Для объяснения полученных температурных зависимостей нужно построить модель взаимодействия атомов цезия с покрытием. Мы здесь не претендуем на объяснение этой зависимости и приведем лишь некоторые соображения о возможном подходе к построению такой модели. Отметим, что на основании формул (28) и (или) (29) не удалось объяснить экспериментальную температурную зависимость.

В работе [6] была предложена модель абсорбции атомов щелочных металлов покрытием, основанная на захвате атома молекулами парафина через „опутывание“ его при конформационном трансформировании молекул парафина. При этом считалось, что атом не влияет на процесс „опутывания“, т.е. атом рассматривался в качестве абсолютно инертного „пробного тела“. В рамках этой модели движение атома внутри покрытия может

быть рассмотрено как перескок в место, где флуктуационным образом образовался свободный объем достаточного размера. С ростом температуры в парафине последовательно размораживаются степени свободы, связанные со все более массивными сегментами углеводородной цепи. Размораживание каждой определенной степени свободы происходит при определенной температуре и рассматривается как структурный фазовый переход, характеризующийся своей энергией активации. Этот высокотемпературный процесс соответствует переходу парафина из твердого состояния в жидкое (и наоборот) и называется α -переходом или стеклованием.

В частности, если принять во внимание, что энергия активации α -перехода зависит от температуры, согласно феноменологическому уравнению Фульчера–Фогсыля–Таммана [16] $E_{\text{act}}(T) = E_{\infty}/(1 - T_0/T)$, то аппроксимация зависимостей τ_{fast} и τ_{slow} от температуры объема кюветы, полученных во второй серии, хорошо описываются формулами

$$\ln[\tau_{\text{fast}}(T_V)] = \frac{5 \cdot (4) + 0.006(3)[\text{eV}]}{(1 - 35(5)/T_0)(kT_V)}, \quad (30)$$

$$\ln[\tau_{\text{slow}}(T_V)] = \frac{7 \cdot (4) + 0.007(2)[\text{eV}]}{(1 - 36(0)/T_0)(kT_V)}. \quad (31)$$

Хотя следует отметить, что в физике полимеров уравнение Фульчера используется при $T > T_0$, и тогда энергия активации падает с ростом температуры, а в нашем случае $T < T_0$, и энергия активации возрастала при увеличении температуры. Такое использование этого уравнения может быть оправдано тем, что гибкость молекул парафина, которая и определяет динамику свободного объема, зависит от температуры существенно нелинейным образом — сначала растет с температурой, а потом падает [17], и мы, возможно, находимся на температурном участке, где гибкость падает с температурой, а энергия для образования свободного объема растет.

Возможен и другой подход к объяснению температурной зависимости в теории свободного объема, полагая, что в материале покрытия происходит серия термических переходов α , β , γ ... со все возрастающей энергией активации [18]. На наличие серии таких переходов в исследуемом покрытии указывает вид кривой дифференциальной сканирующей калориметрии, приведенный в [10].

В четвертой серии отчетливо видно, что исследованный температурный интервал распадается на два участка со своей энергией активации каждый, и точкой разбивания является температура $T_V = 388$ К. Предполагаем, что при этой температуре происходит плавление покрытия [10]. Для обоих участков температурного интервала была оценена энергия активации ухода атомов в предположении аррениусовского характера реакции ухода (см. таблицу). Там же приведены энергии активации, рассчитанные по всем точкам температурного диапазона, и эта энергия активации достаточно хорошо

Оценка энергии активации

Температурный интервал	E_{act} [eV]	E_{act}^{fast} [eV]	E_{act}^{slow} [eV]
298 < T < 338 К	0.18(±0.04)	0.16(±0.02)	0.21(±0.02)
338 < T < 354 К	2.9(±0.2)	2.16(±0.2)	1.5(±0.2)
298 < T < 354 К	0.7(±0.1)	0.6(±0.1)	0.5(±0.1)

совпадает с таковой из работы [6]. Отметим, что в работах [6,7] в приведенных экспериментальных графиках зависимости логарифма времени жизни атомов цезия от обратной температуры тоже можно заметить разбиение исследованного температурного интервала на два участка с разными энергиями активации, но, по-видимому, недостаточная статистика измерений не позволила отметить этот факт как принципиальный.

Положение в основу модели постулата об инертном взаимодействии атомов щелочного металла с материалом покрытия (физическая абсорбция) может оказаться неверным, так как в работе [10] указано на возможность образования химических связей между атомами цезия и молекулой материала покрытия через двойную углерод-углеродную связь. В монографии [19] указано, что „уменьшение энергии активации реакции при понижении температуры является одной из наиболее ярких закономерностей туннельного механизма химических реакций“ и что „гарпунные“ реакции атомов щелочных металлов с галогенами в газовой фазе исторически явились, по-видимому, первым примером наблюдения химических реакций переноса электрона на расстояния, несколько превышающие газокинетические диаметры [20]. Таким образом, вполне возможно, что атомы цезия участвуют в реакции с материалом покрытия, которая имеет туннельный механизм.

Заключение

В настоящей работе приведены результаты экспериментального и теоретического исследований кинетики ухода атомов цезия из объема кюветы с антирелаксационным покрытием. Установлен двуэкспоненциальный характер зарегистрированных кинетик и предложена простая адекватная модель для описания такого характера, при этом медленная компонента кинетики связывается с уходом атома из покрытия на стекло или химически активные примеси в материале покрытия, а быстрая кинетика — с уходом из объема кюветы в покрытие. Установлены неаррениусовский характер обеих компонент кинетики при рассмотрении всего исследованного температурного интервала и возможность применения аррениусовского описания для каждого из двух температурных интервалов, разделенных температурой плавления материала покрытия. Установлена зависимость быстрой компоненты кинетики от концентрации атомов в объеме кюветы, что может указывать на

влияние увеличения коэффициента поглощения с ростом температуры.

Авторы благодарят профессоров Д. Будкера, И. Машека и Е. Ползика за постоянный интерес к работе и обеспечение условий проведения исследований и Амбер Хибберд (Amber M. Hibberd) за предоставленные результаты EXAFS-эксперимента.

Список литературы

- [1] Балабас М.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 91.
- [2] Graf M.T., Kimball D.F., Rochester S.M. et al. // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72. P. 023 401.
- [3] Balabas M.V., Jensen K., Wasilevski W. et al. // Opt. Express. 2010. Vol. 18. N 6. P. 5825.
- [4] Karaulanov T., Graf M.T., English D. et al. // Phys. Rev. A. 2009. Vol. 79. P. 012 002.
- [5] Балабас М.В., Бонч-Бруевич В.А. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 7. С. 6.
- [6] Balabas M.V., Przhibelsky S.G. // Chem. Phys. Rep. 1995. Vol. 4. N 6. P. 882.
- [7] Liberman V., Knize R.J. // Phys. Rev. 1986. Vol. 34. N 6. P. 5115.
- [8] Stephens M., Rhodes R., Wieman C.J. // Appl. Phys. 1994. Vol. 76. N 6. P. 3479.
- [9] Bouchiat M.A., Brossel J. // Phys. Rev. 1966. Vol. 147. N 1. P. 41.
- [10] Seltzer S.J., Michalak D.J., Donaldson M.H. et al. // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. P. 144 703.
- [11] Балабас М.В., Бонч-Бруевич В.А., Провоторов С.В. Методика изготовления ячеек для прецизионных квантовых магнитометров. Сб. тезисы Докл. I Всесоюз. семинара „Квантовые магнитометры“. Л.: ГОИ им. С.И. Вавилова, 1988. С. 55.
- [12] Alexandrov E.B., Balabas M.V., Budker D. et al. // Phys. Rev. A. 2002. Vol. 66. P. 042 903.
- [13] Ma J., Kishinevski A., Jau Y.-Y., Reuter C., Happer W. // Phys. Rev. A. 2009. Vol. 79. P. 042 905.
- [14] Waxman M.A., Morgus T., Streater A.D. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2002. Vol. 35. P. 4125.
- [15] Балабас М.В. Автореф. канд. дис. „Исследование методов улучшения метрологических характеристик квантовых магнитометров на парах щелочных металлов“. Л.: ГОИ им. С.И. Вавилова, 1995.
- [16] Бартнев Г.М., Френкель С.Ф. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. Гл. 8. С. 185.
- [17] Lal M., Spenser D. // Mol. Phys. 1973. Vol. 26. N 1. P. 1–6.
- [18] Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986. Гл. 2. С. 51–53.
- [19] Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. Гл. 1. С. 46.
- [20] Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. Гл. 1. С. 52.