

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра общей физики 1
Направление «Физика»



**Исследование термодинамических свойств материалов
антирелаксационных покрытий**

Бакалаврская работа студента:
Харитонов Александр Дмитриевич

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., доц. Балабас М. В.

Рецензент:
к. ф.-м. н., доц. Немнюгин С. А.

Санкт-Петербург
2018

Оглавление

Постановка задачи.....	3
Методы исследования	4
Материалы для исследования.	5
Экспериментальные данные	8
Заключение	23
Литература.....	24

Постановка задачи

Моя работа связана с исследованиями термодинамических свойств материалов антирелаксационных покрытий кювет.

Антирелаксационное покрытие внутренних стенок вакуумной кюветы с парами атомов щелочного металла (ЩМ) используется для предотвращения релаксации спина атомов при столкновении со стеклом. В качестве материала такого покрытия используется линейные предельные углеводороды (предельные углеводороды еще называют алканами, парафинами) C_nH_{2n+2} с числом звеньев до 60 [1], или альфа-олефины C_nH_{2n} [2,3] (они же алкены, линейные углеводороды с одной двойной связью между крайними звеньями молекулярной цепи), или силоксаны типа октадецилтрихлорсилана (OTS) $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ [4]. Парафины и альфа-олефины покрывают стеклянную поверхность с образованием слабых связей с ней, которые не препятствуют их испарению при высокой температуре. Силоксаны образуют химическую связь со стеклянной поверхностью, тем самым они не испытывают фазового перехода, соответствующего плавлению материала, и покрытие выдерживает нагрев до $200^\circ C$ без разрушения. Покрытия из алканов и алкенов при температурах ниже температуры их плавления обычно демонстрируют лучшее антирелаксационное качество, чем силановые покрытия – с их помощью удалось достигнуть времени релаксации в десятки секунд для кювет сантиметрового размера [3]. Кюветы с покрытием из парафина или альфа-олефина обычно применяют при температуре кюветы ниже температуры плавления материала покрытия, так как при температуре выше температуры плавления материала покрытия их способность препятствовать релаксации спина атомов щелочных металлов ухудшается с дальнейшим ростом температуры [1,5].

До сих пор нет четкого понимания всех процессов взаимодействия атомов щелочных металлов с материалом антирелаксационного покрытия. Для достижения такого понимания проводятся эксперименты по изучению как самих покрытий [15, 16], так и того, что происходит при взаимодействии атомов ЩМ с ними.[12, 13, 17]

Уменьшение времени релаксации спина атомов щелочного металла с ростом температуры кюветы с покрытием из алкана или алкена делает проблематичным достижение режима работы такой кюветы, известного как “SERF - spin-exchange- free” – свободного от спинобменного уширения. Этот режим характеризуется тем, что частота столкновений атомов паров щелочного металла в объеме кюветы существенно больше,

чем частота Ларморовой прецессии, которая в свою очередь существенно больше темпа релаксации спина атома.

Такой режим был реализован для кювет с покрытием из OTS и наполненных буферным газом [6].

Использование буферного газа в кюветах не всегда желательно, и большой интерес представляет исследование возможности реализации SERF-режима в кюветах только с покрытием стенок. Первое такое исследование было проведено в работе [7]. В этом исследовании изучались характеристики кювет с покрытием при нагреве их до температуры 95°C. Однако, интерпретация полученных результатов была сделана при допущении, что вплоть до этой температуры давление насыщенных паров материала покрытия было невелико, то есть влиянием столкновений атомов ЦМ с молекулами материала покрытия в паровой фазе на характер движения атомов ЦМ и их релаксации можно было пренебречь.

Такое предположение должно быть обосновано, и задачей данной работы было исследование поведения материала покрытия при температуре существенно превышающей температуру плавления.

В работе использовались два метода исследования. Первый метод – это термогравиметрический анализ, а второй дифференциально сканирующая калориметрия.

Цель работы определить характеристики покрытий при высоких температурах (до 180°C).

Методы исследования

Термогравиметрический анализ позволяет определить зависимость массы от температуры. Масса образца меняется из-за испарения. Для удаления образовавшегося пара над образцом применяют обдувание его инертным газом, в нашем случае аргоном. Термогравиметрические данные представляют в виде зависимости веса образца, отнесенного к начальному весу, от температуры. Температура образца изменяется медленно так, что измерение веса производится при практически постоянной температуре. В нашем случае используется линейный закон изменения температуры от времени (за одну минуту 3 градуса). Убыль массы образца показывает, что часть его массы перешла в паровую фазу.

Зная объем кюветы и массу материала покрытия, из термогравиметрических данных можно оценить концентрацию паров материала покрытия.

Дифференциально сканирующая калориметрия — это метод, используемый для изучения того, что происходит с веществом при нагревании. Для этого метода используется два одинаковых тигля. В один помещается исследуемый образец, а второй остается пустым. Производится медленный почти линейный во времени нагрев обоих тиглей в одинаковых условиях (количество теплоты, подведенное в единицу времени к каждому тиглю, одинаково), и регистрируется температура каждого тигля. Если при какой-то температуре в образце происходит фазовый переход первого рода, характеризующийся скрытой теплотой, то температура тигля с образцом не будет изменяться, пока вся масса образца не перейдет через фазовый переход. В результате скорость изменения температуры для обоих тиглей будет разной около этой температуры. Таким образом, график зависимости разности температур этих тиглей в зависимости от температуры пустого тигля будет иметь вид колокола около этой температуры, и мы получаем спектр фазовых переходов. И из этого графика находится разность количества тепла, которое надо подвести чтоб нагреть тигель.

Эти данные мы можем использовать для корреляции их с данными по температурной зависимости времени релаксации [12] и кинетики ухода атомов ЦМ в покрытие [13].

Материалы для исследования.

Методом ТГ и ДСК были исследованы следующие материалы:

1. Грозненский ПВД (полиэтиленовый воск низкого давления).
2. Грозненский ПВД, фракция $T=(110,220)^{\circ}\text{C}$.
3. Грозненский ПВД, фракция $T=(110,220)^{\circ}\text{C}$, остаток после приготовления покрытий при $T=330^{\circ}\text{C}$.
4. С-30.
5. С-30, остаток после приготовления покрытий при $T=330^{\circ}\text{C}$.
6. Парафлинт.

7. Дейтерированный полиэтилен.

Первый образец – Полиэтиленовый воск, отход производства полиэтилена низкого давления (ПВНД) Грозненского нефтеперегонного завода, коммерчески доступный продукт.

Второй образец – это фракция после двух перегонок при температуре 110 и 220 градусов.

Третий образец – это оставшийся материал после нанесения покрытия в кювете при температуре 330 градусов.

Четвертый образец – коммерчески доступный материал

Пятый – это остаток после нанесения покрытия в кювете.

Парафлинт и дейтерированный полиэтилен – традиционные вещества для антирелаксационных покрытий

Для понимания методики отбора материалов рассмотрим процедуру приготовления материала покрытия и изготовления кюветы с покрытием.

Так, в качестве материала покрытия мы использовали как коммерчески доступные материалы – альфа-олефин С30 (образец 4), дейтерированный полиэтилен (образец 7), так и приготовленную нами фракцию ПВНД (образец 2). Парафлинт (образец 6) традиционно использовался в качестве материала покрытия в классических работах М.А. Бушиа и Х. Робинсона, и поэтому мы исследовали его тоже в этой работе.

Для приготовления образца 2 мы осуществили двухстадийное термическое фракционирование методом перегонок.

Перегон осуществляется таким образом. На первой стадии фракционирования полиэтиленовый воск (образец 1) загружался в ректор (на рис.1) и прогревается до температуры 110°C в течение 8 часов, тем самым воск освобождается от легколетучих фракций.

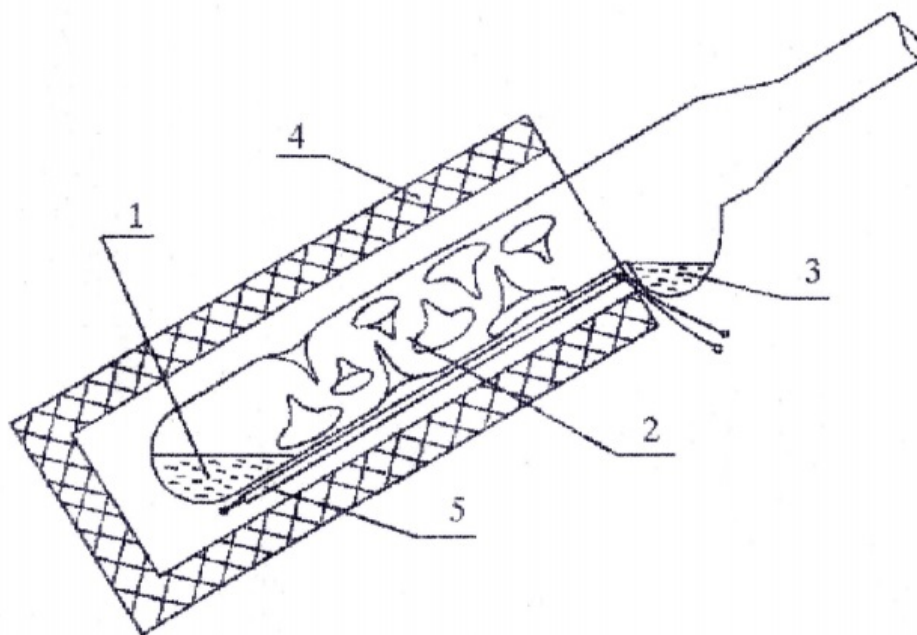


Рис1. 1 - исходное вещество, 2 — барьер для препятствования возвращения фракции, 3 — фракция после перегонки, 4 — печь, 5 — термопара.

На второй стадии оставшийся в контейнере реактор материал перезагружался во второй идентичный реактор и прогревался в нем при температуре 220С в течение 8 часов. Материалом для антирелаксационного покрытия служила та фракция полиэтиленового воска, которая накапливалась в сборнике 3 этого реактора.

Кювета является сферической стеклянной вакуумированной ячейкой с отростком, в которой находится капля щелочного металла. Подобные ячейки производятся следующим образом: сначала при температуре 400 градусов Цельсия кювета обезгаживается под вакуумной откачкой до давления 10^{-5} Торр.

Для того, чтобы нанести материал покрытия, можно использовать различные методы. Можно наносить материал покрытия с нагревателя [8, 9, 10] или методом разгона материала покрытия мягким пламенем горелки [11] или конденсацией пара материала покрытия.

Мы использовали последний метод [14].

Для приготовления покрытия была собрана установка, показанная схематически на рис 2.

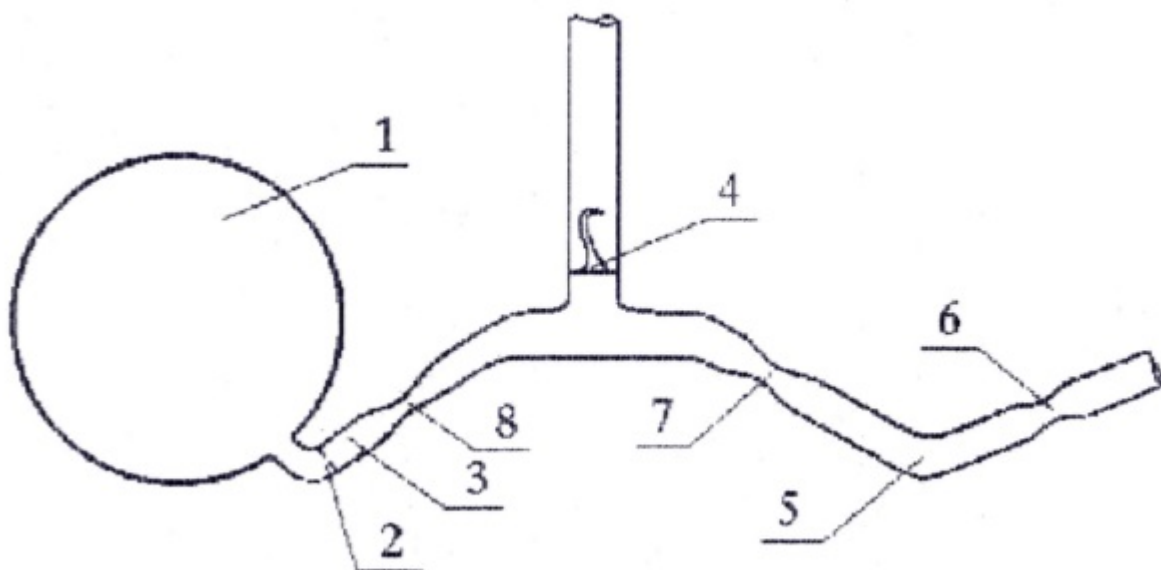


Рис.2 1 — рабочий объем, 2 — диафрагма, 3 — отросток, 4 — разбивалка, 5 — отросток, 6,7,8 - перетяжки

Капля материала покрытия под вакуумом помещается в технологический отросток, соединенный с рабочим объемом. Ячейка отпаивается от вакуумной установки и помещается в печь. Печь нагревается до некоторой температуры, необходимой для создания нужного давления паров материала покрытия в ячейке (в нашем случае до 330°C). Некоторое время вся конструкция выдерживается в печи. Необходимо исключить градиент температур внутри печи. Через некоторое время ячейка равномерно охлаждается до комнатной температуры. В результате такой процедуры внутренняя стенка ячейки оказывается покрытой пленкой парафина.

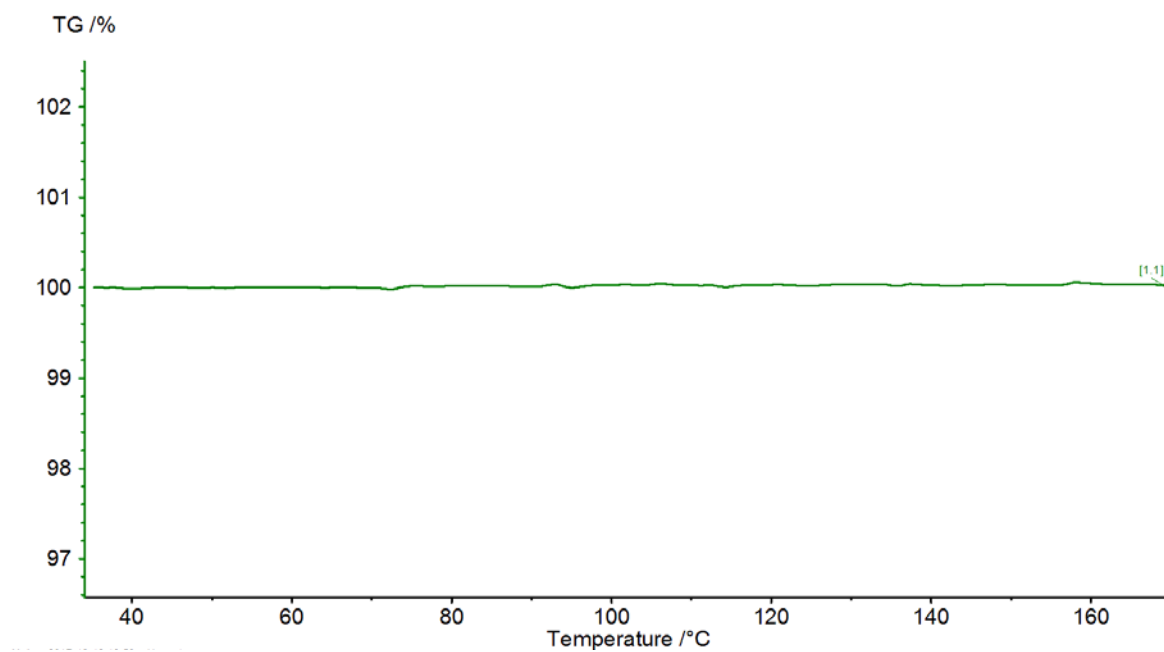
Образцы номер 3 и номер 5 были извлечены из отростка 5 (Рис.2) для того, чтобы исследовать возможное изменение состава материала после длительного нагрева его в течение процедуры приготовления покрытия.

Экспериментальные данные

Все измерения проводились в ресурсном центре СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Числовой Ириной Васильевной. Исследования были сделаны на приборах Netzsch TG 209 F1 Libra для термогравиметрии

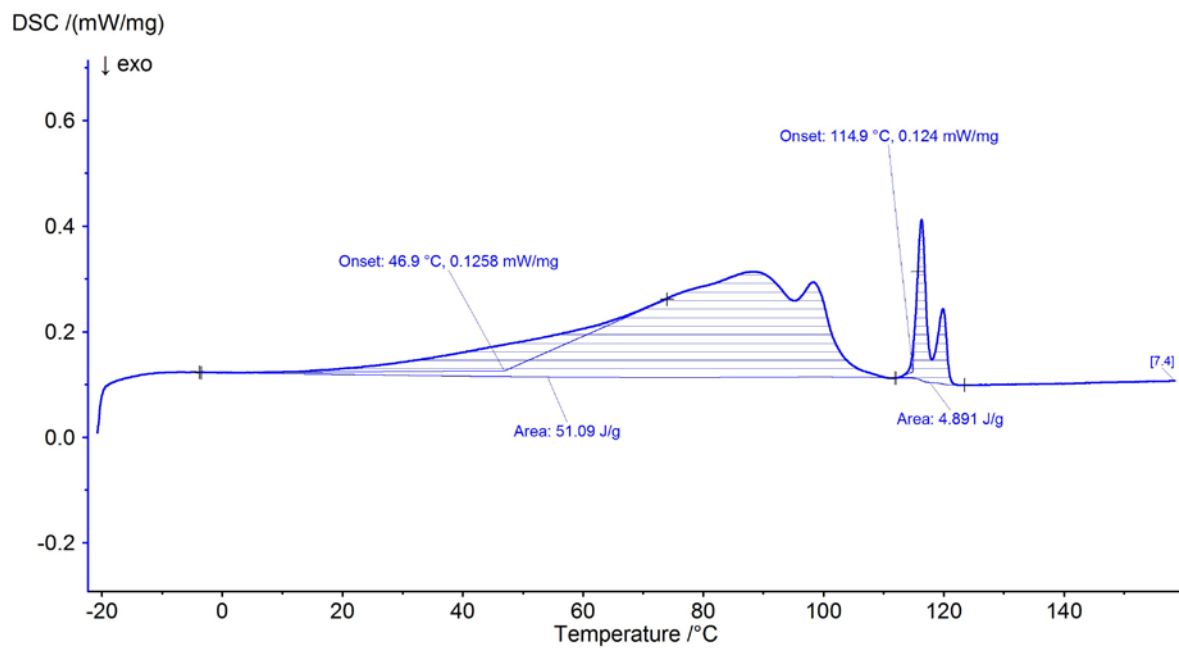
и Netzsch DSC 204 F1 Phoenix для дифференциально сканирующей калориметрии. Для каждого из семи образцов сделан термогравиметрический анализ и дифференциально сканирующая калориметрия.

Термогравиметрия для Грозненского ПВХД.



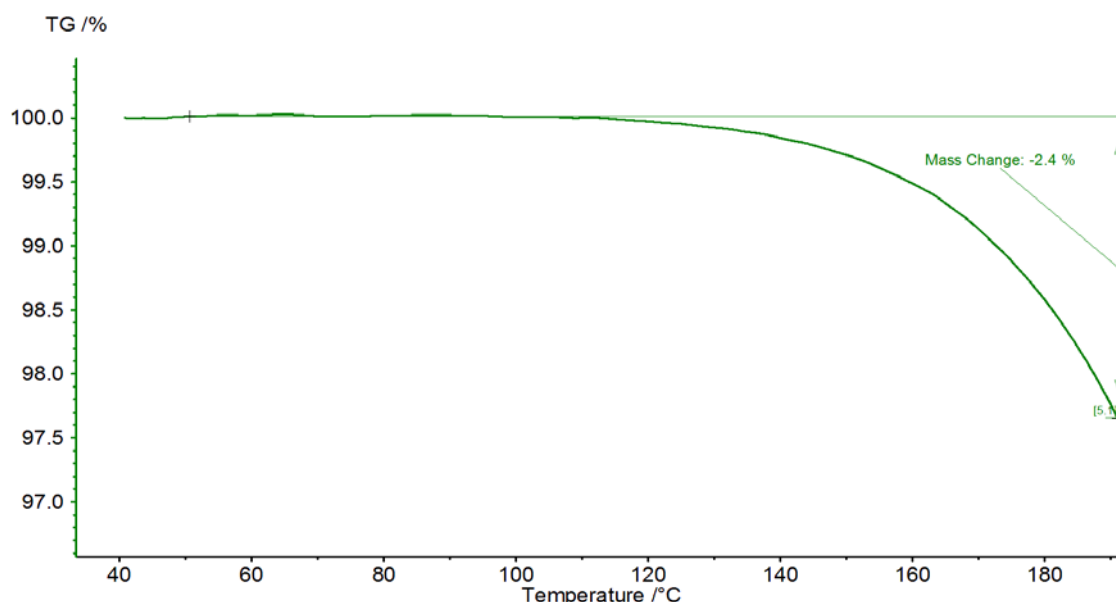
Как видно из ТГ-кривой изменения массы при нагреве до 170°C не произошло.

ДСК для Грозненского ПВХД.



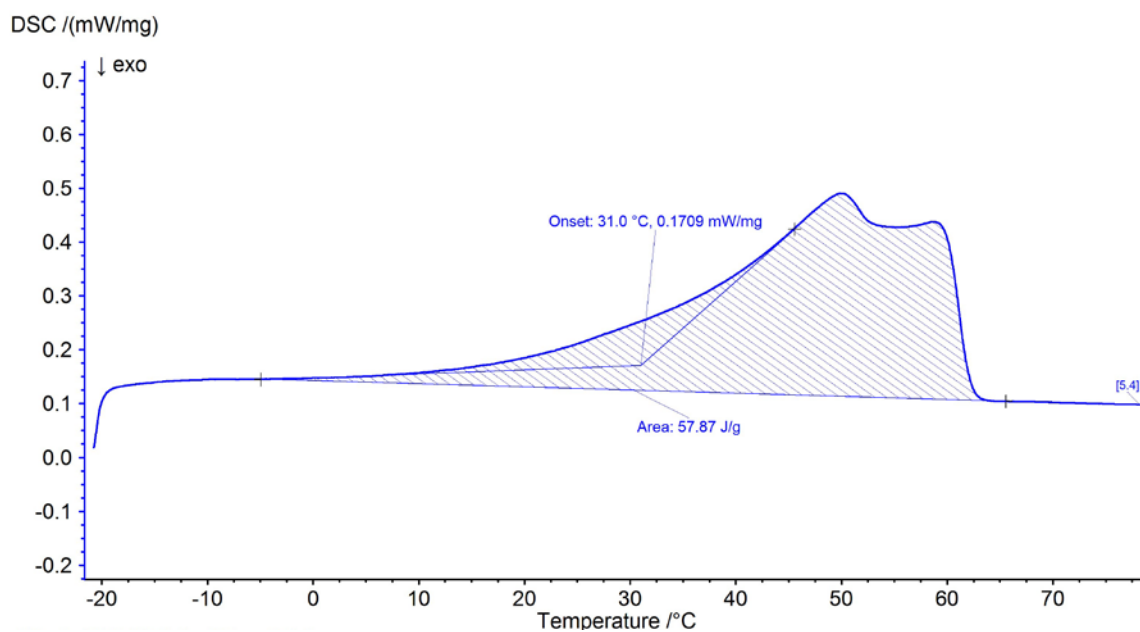
На графике видно два процесса плавления.

Термогравиметрия для Грозненского ПВХД, фракция T=(110,220)°C.



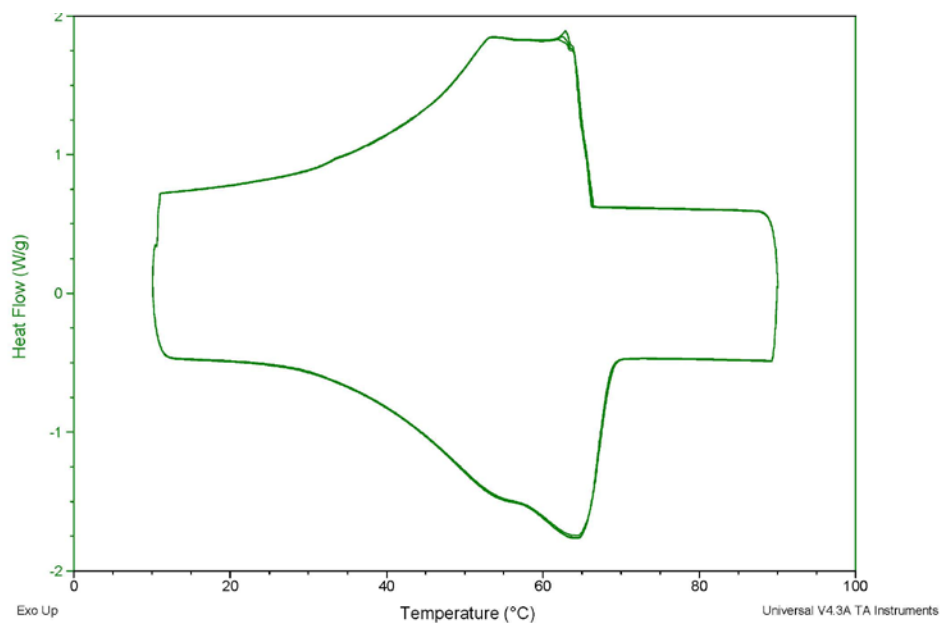
Из графика видно, что при исследовании второго образца произошло изменение массы на 2.4%.

ДСК для Грозненского ПВД, фракция T=(110,220)°C.

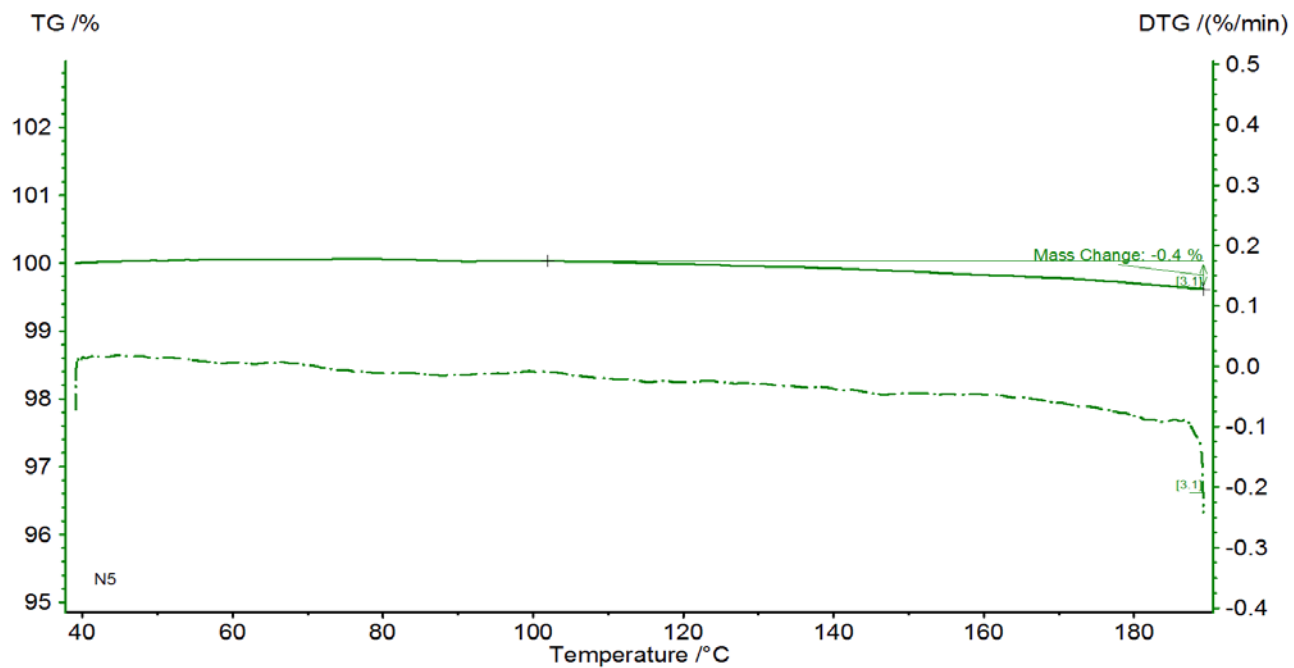


На графике видно изменение кривой. Пропала вторая серия пиков, а первая сместилась левее. Если раньше плавление происходило от 20°C до 110°C, то сейчас с 10°C и до 60°C.

Ниже приведен график ДСК для той же фракции полученный 2008 году [15].

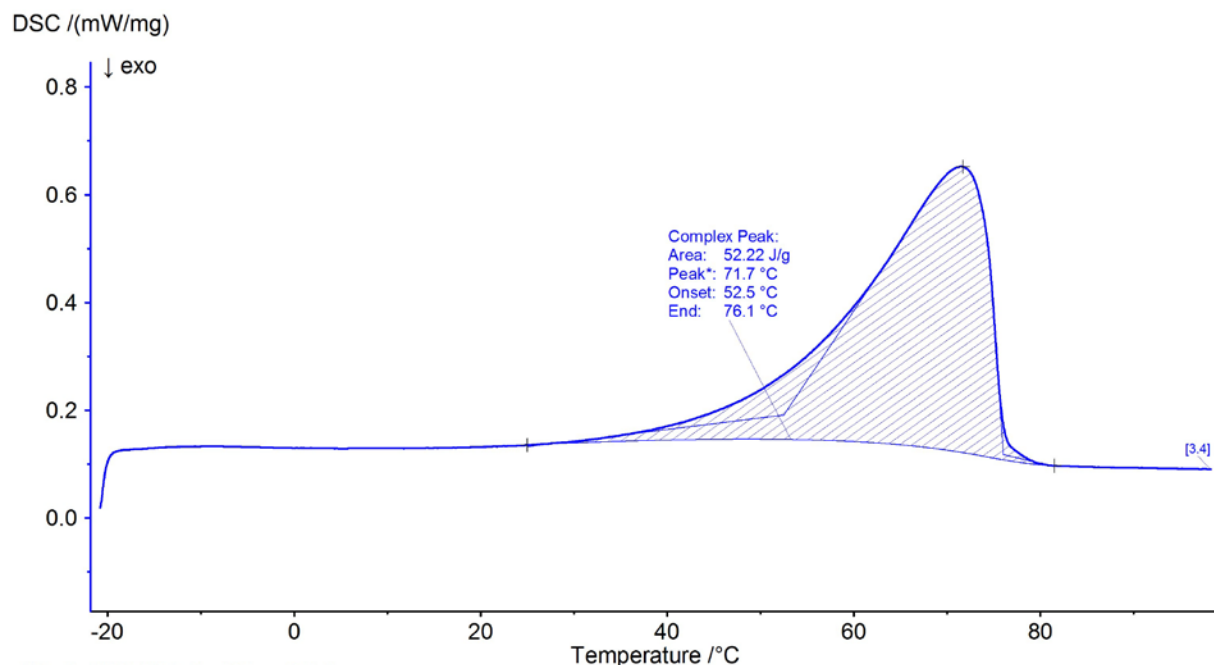


Термогравиметрия для Грозненского ПВХД, фракция T=(110,220)°C, остаток после приготовления покрытий при T=330°С.



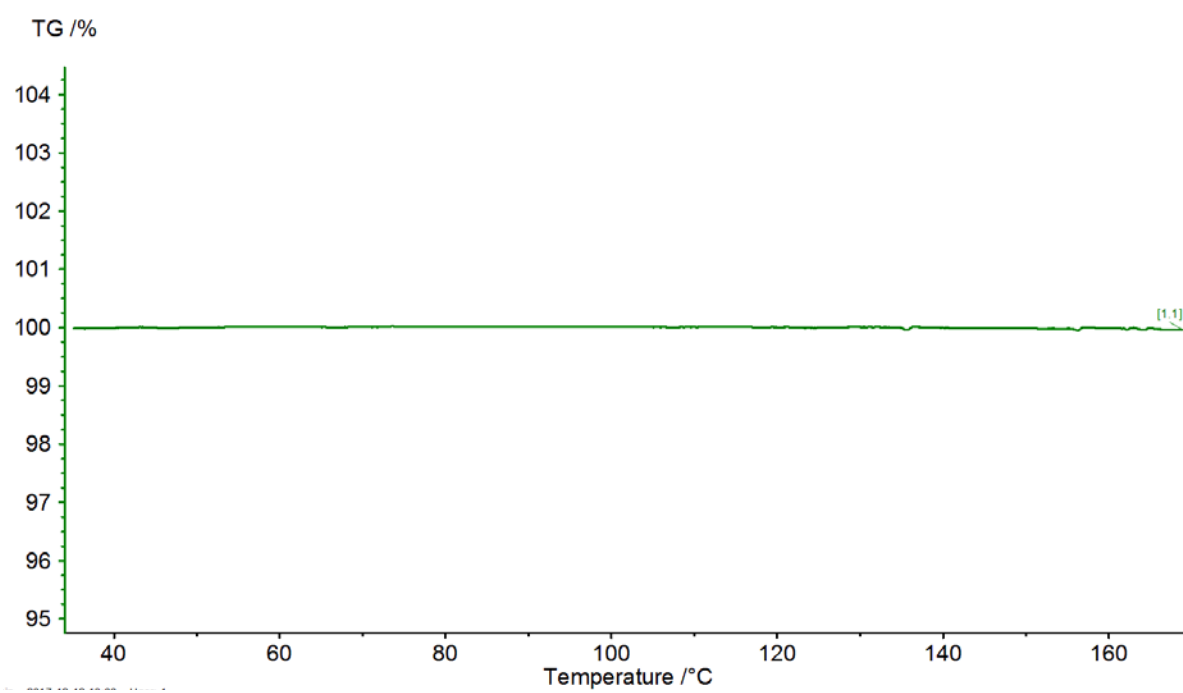
На графике видно, что произошло изменение массы на 0.4%.

ДСК для Грозненского ПВХД, фракция T=(110,220)°C, остаток после приготовления покрытий при T=330°C.



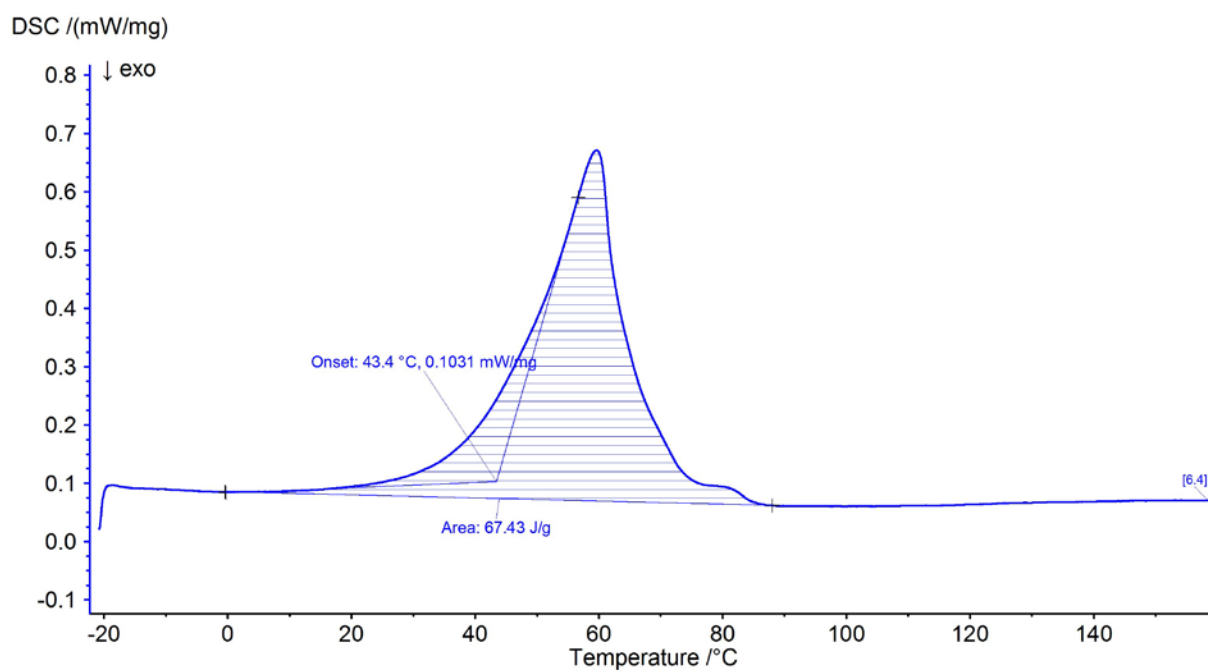
Видно изменение кривой. Плавление происходит при температуре от 20 до 80 градусов.

Термогравиметрия для С-30.



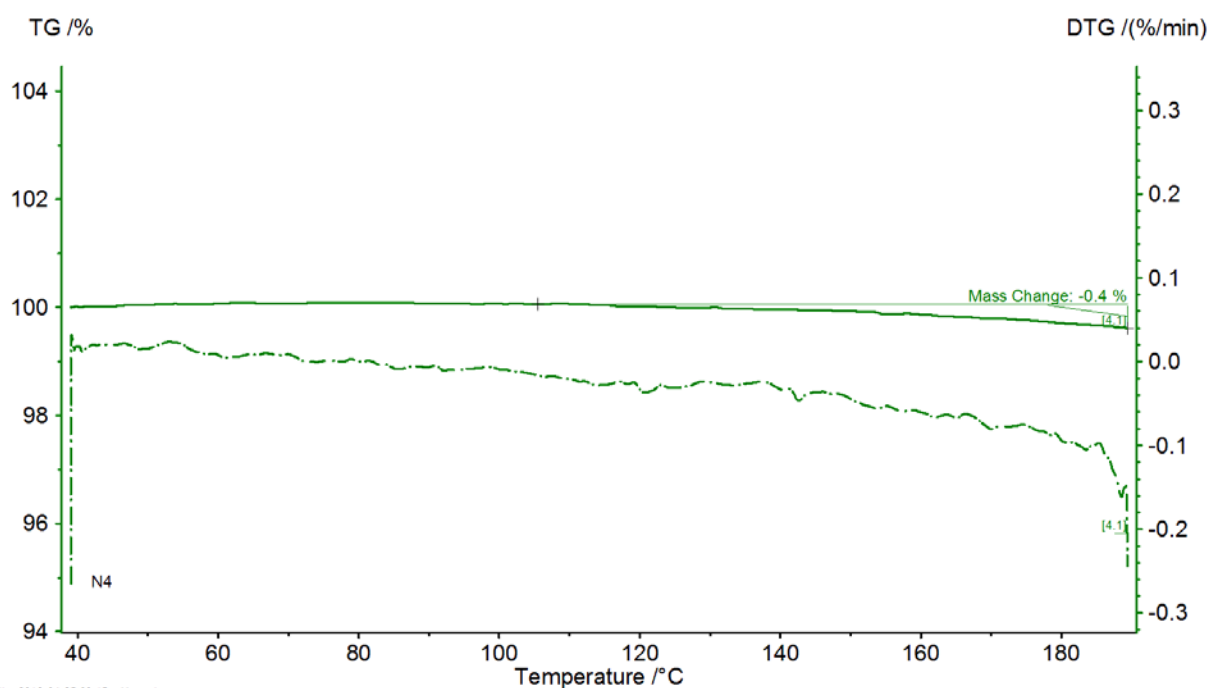
Изменения массы не произошло.

ДСК для С-30.



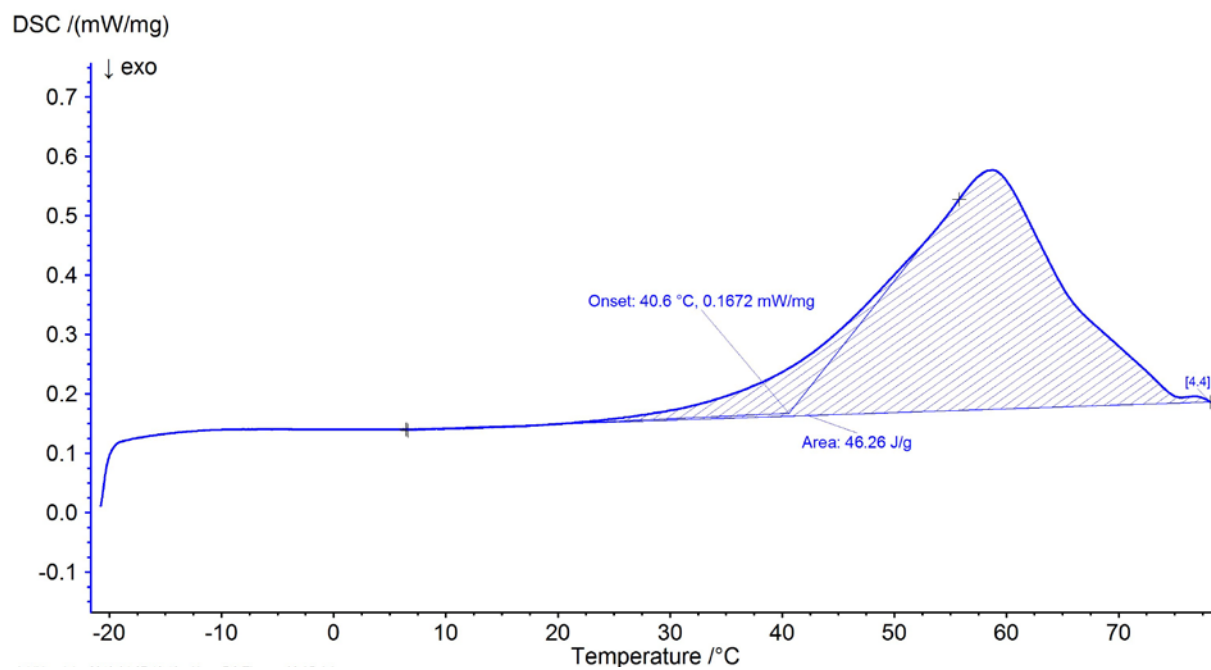
На графике видно температуры плавления исходного вещества.

Термогравиметрия для С-30, остаток после приготовления покрытий при T=330°C.



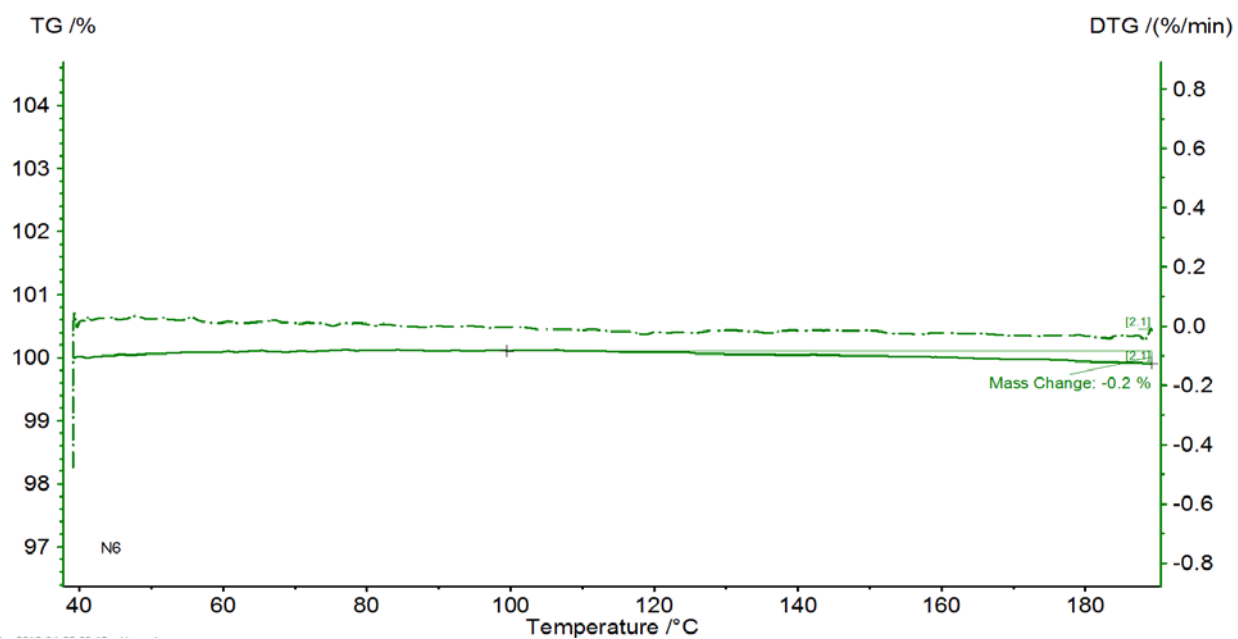
Видно изменение массы на 0.4%.

ДСК для С-30, остаток после приготовления покрытий при $T=330^{\circ}\text{C}$.



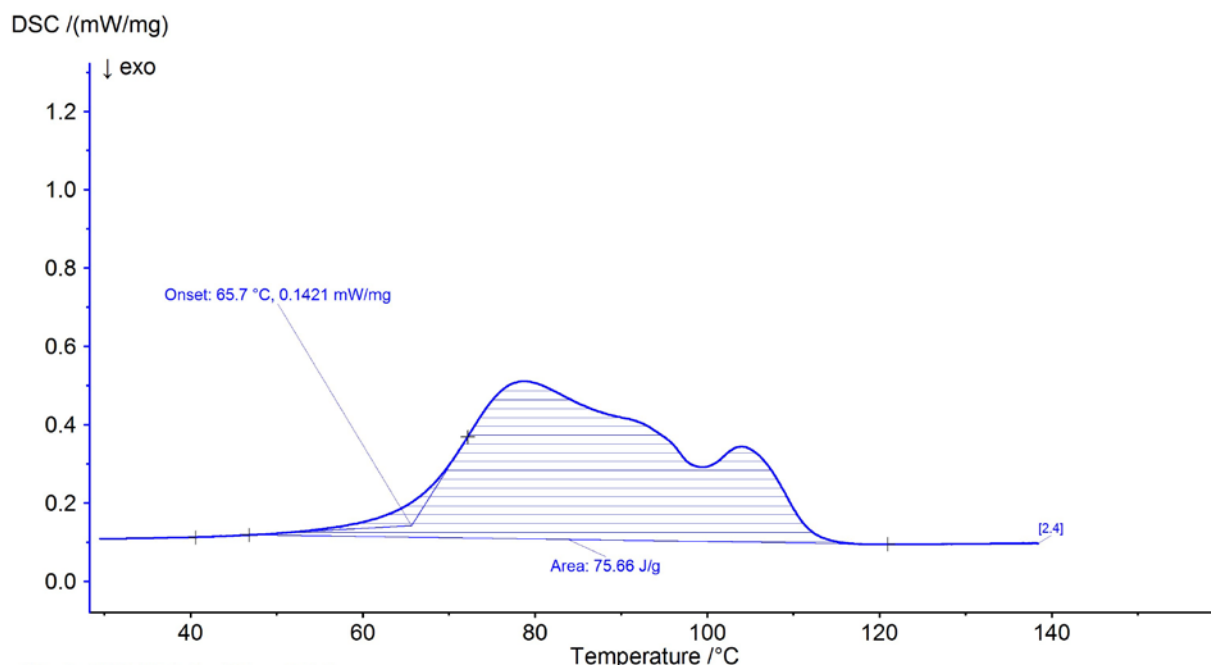
Из графика видно, что произошло изменение температуры плавления.

Термогравиметрия для Парафлинта.



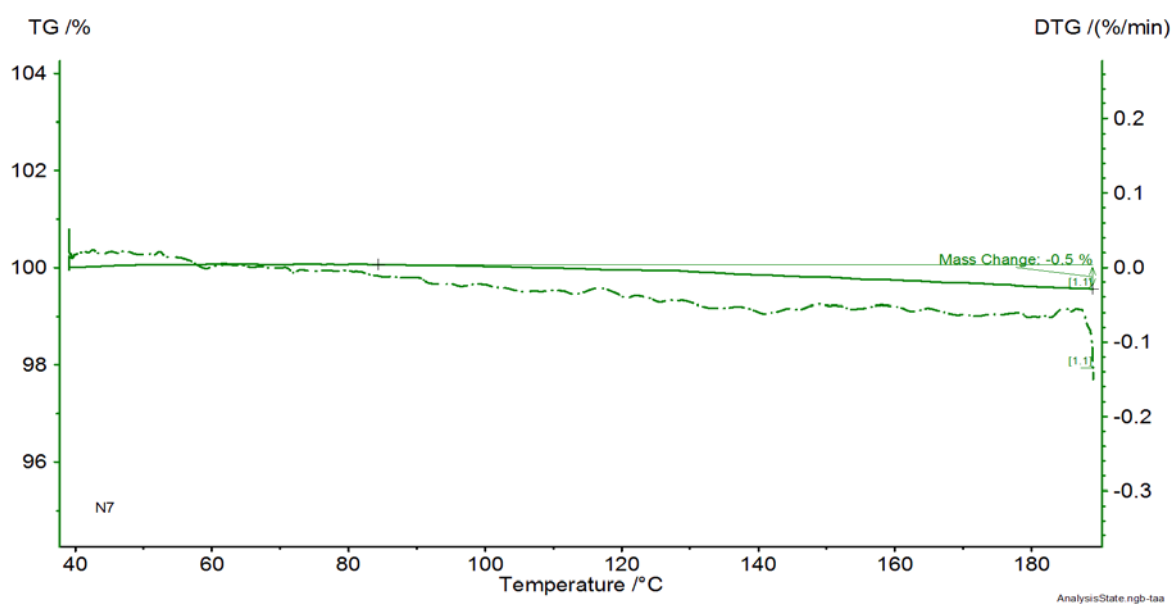
Изменение массы 0.2%.

ДСК для Парафлинта.



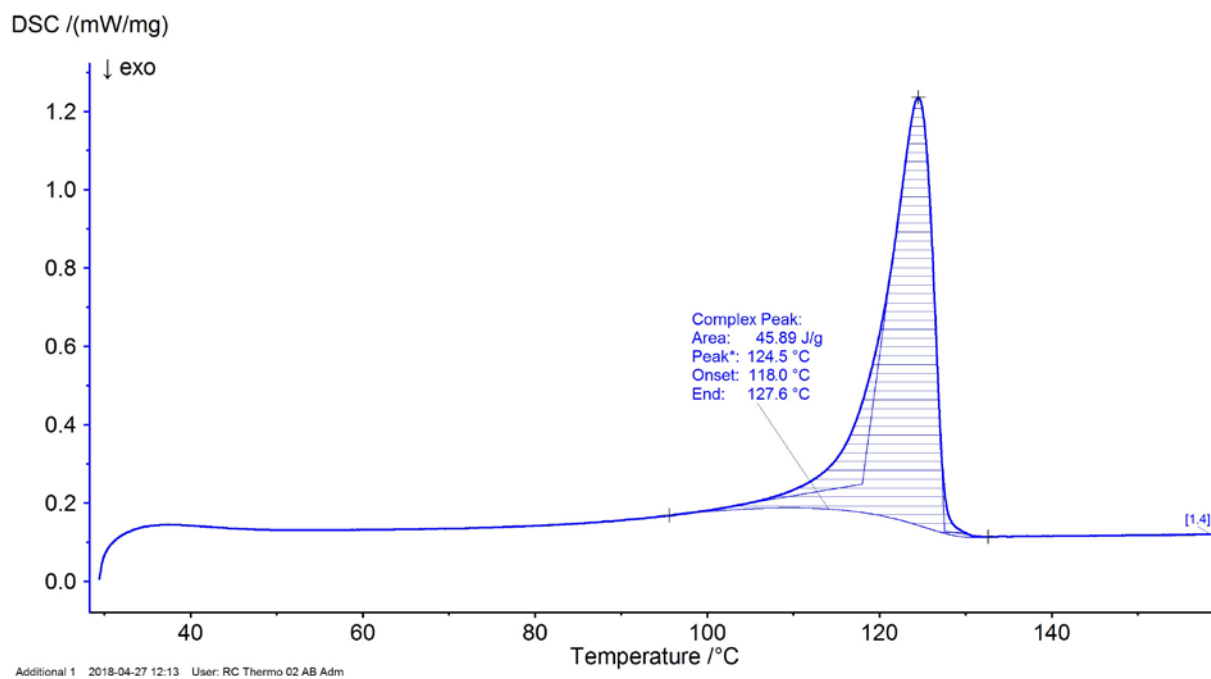
Определены температуры плавления.

Термогравиметрия для Дейтерированного полиэтилена.



Видно изменение массы на 0.5%.

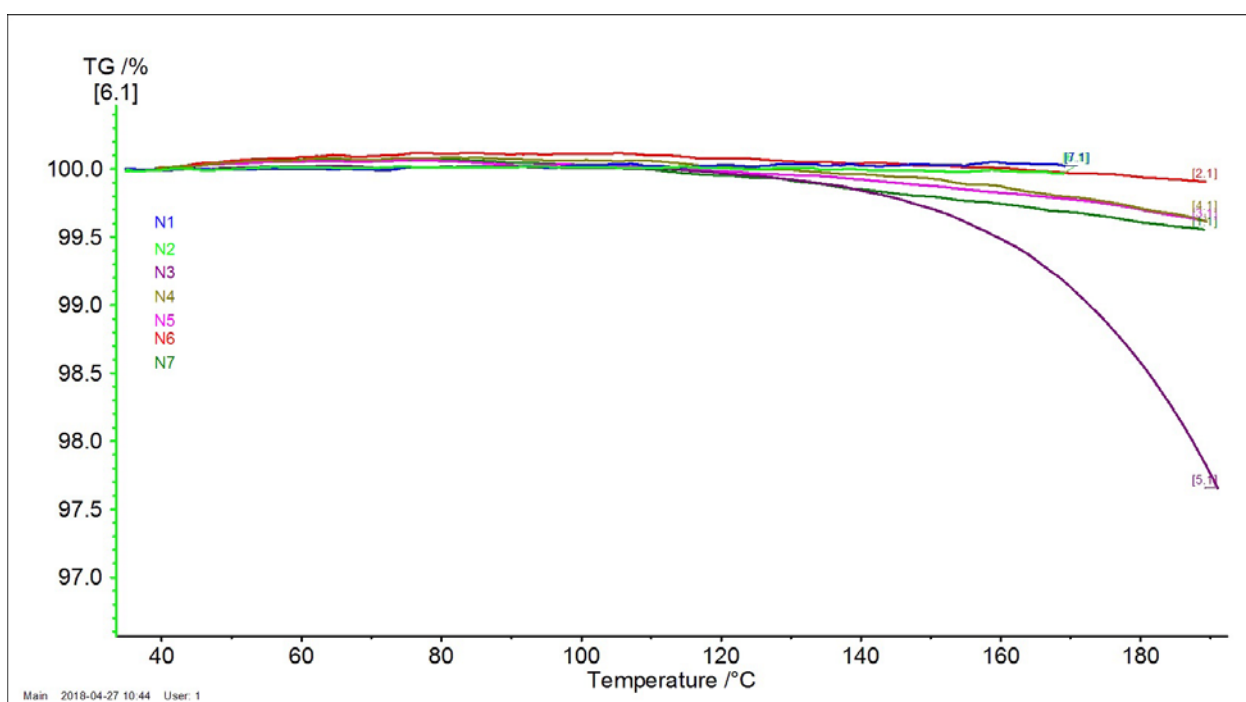
ДСК для Дейтерированного полиэтилена.



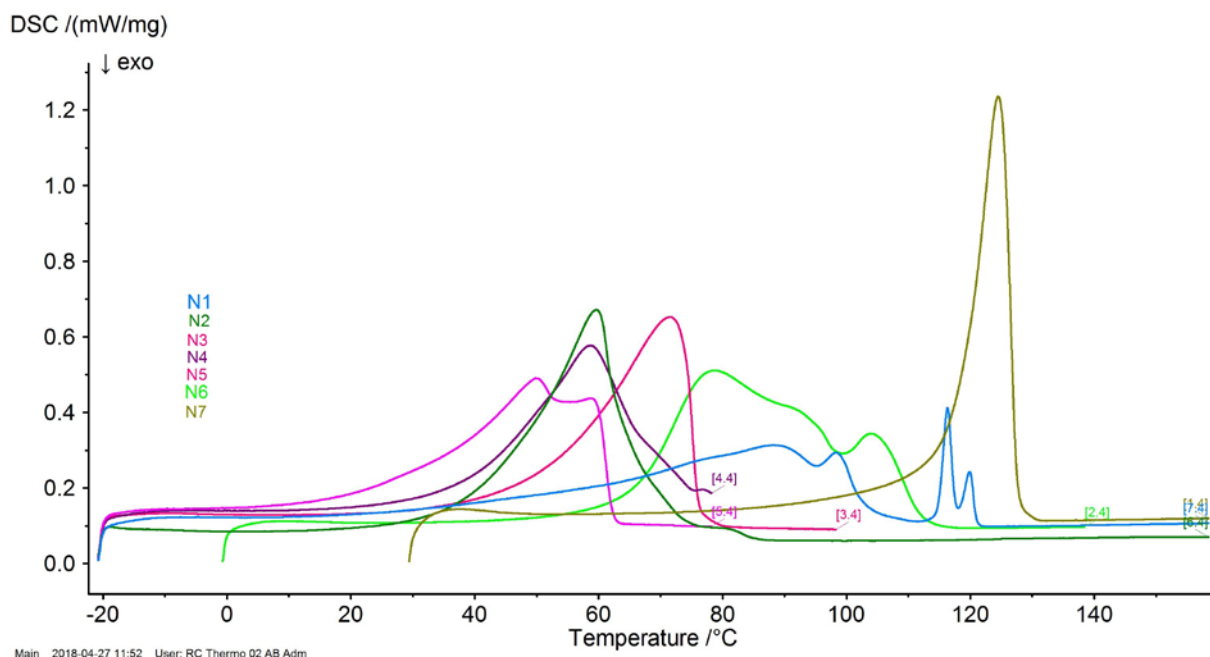
Найдены температуры плавления.

Заклучение

1. Впервые получены данные методом ТГА и ДСК для двух материалов покрытия (С30 и ПВНД) до применения их в приготовлении покрытия и после приготовления покрытия. Из результатов сделан вывод о влиянии процедуры нанесения покрытия на термодинамические характеристики материала покрытия.
2. Впервые экспериментально проведено сравнение ТДХ материалов, наиболее часто используемых в качестве антирелаксационного покрытия: ПВНД, С30, Парафлинт, Дейтерированный полиэтилен.
3. Из данных термогравиметрии в будущем будет сделана оценка концентрации молекул в буферном газе.



N1 - Грозненский ПВНД; N2 - С-30; N3 - Грозненский ПВНД, фракция T=(110,220)°C; N4 - С-30, остаток после приготовления покрытий при T=330°C; N5 - Грозненский ПВНД, фракция T=(110,220)°C, остаток после приготовления покрытий при T=320°C; N6 – Парафлинт; N7 - Дейтерированный полиэтилен.



N1 - Грозненский ПВНД; N2 - С-30; N3 - Грозненский ПВНД, фракция $T=(110,220)^{\circ}\text{C}$; N4 - С-30, остаток после приготовления покрытий при $T=330^{\circ}\text{C}$; N5 - Грозненский ПВНД, фракция $T=(110,220)^{\circ}\text{C}$, остаток после приготовления покрытий при $T=320^{\circ}\text{C}$; N6 – Парафлент; N7 - Дейтерированный полиэтилен.

Также хочу поблагодарить сотрудницу ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Числову Ирину Васильевну за проведение экспериментальных исследований.

Литература

1. M.-A. Bouchiat and J. Brossel, Phys. Rev. 147, 41 (1966).
2. High quality anti-relaxation coating material for alkali atom vapor cells
3. Polarized Alkali-Metal Vapor with Minute-Long Transverse Spin-Relaxation Time
4. S. J. Seltzer and M. V. Romalis, J. Appl. Phys. 106, 114905 (2009).
5. Исследование зависимости времени продольной релаксации поляризации основного состояния атомов цезия в кювете с антирелаксационным покрытием стенок от температуры покрытия
6. I. M. Savukov and M. V. Romalis, Phys. Rev. A 71, 023405 (2005).

7. Characterization of high-temperature performance of cesium vapor cells with antirelaxation coating
8. Bouchiat M. A., Brossel J. Relaxation of optically pumped Rb atoms on paraffin-coated walls //Physical Review. – 1966. – Т. 147. – №. 1. – С. 41.
9. Борисова Ю. П., Дашевская Е. И., Козлов А. Н. Изготовление и исследование поглощающих ячеек магнитометров с двойным радиооптическим резонансом. Геофизическая аппаратура, Л //Недра. – 1965. – №. 23. – С. 16-19.
10. Борисова Ю. П., Майсурадзе О. Я. Методы изготовления парощелочных ячеек поглощения с различными покрытиями и их сравнительные характеристики //Геомагнитное приборостроение М. Наука - 1977. - С. 36-39.
11. Gibbs H. M., Hull R. J. Spin-Exchange Cross Sections for Rb 87-Rb 87 and Rb 87-Cs 133 Collisions //Physical Review. – 1967. – Т. 153. – №. 1. – С. 132.
12. Балабас М.В. Исследование зависимости времени продольной релаксации поляризации основного состояния атомов цезия в кювете с антирелаксационным покрытием стенок от температуры покрытия. // Журнал технической физики, 2010, том 80, вып. 9
13. М.В. Балабас, О.Ю. Третьяк Исследование температурной зависимости кинетики необратимого ухода атомов цезия из паровой фазы в антирелаксационное покрытие // Журнал технической физики, 2012, том 82, вып. 9
14. D. Budker, Derek F. Jackson Kimball, Optical Magnetometry
15. S. J. Seltzer, D. J. Michalak, M. H. Donaldson, M. V. Balabas, S. K. Barber, S. L. Bernasek, M.-A. Bouchiat, A. Hexemer, A. M. Hibberd, D. F. Jackson Kimball, C. Jaye, T. Karaulanov, F. A. Narducci, S. A. Rangwala, H. G. Robinson, A. K. Shmakov, D. L. Voronov, V. V. Yashchuk, A. Pines, and D. Budker, Investigation of Anti-Relaxation Coatings for Alkali-Metal Vapor Cells Using Surface Science Techniques, J. Chem. Phys.133, 144703 (2010)

16. M. Hibberd, S. J. Seltzer, M. V. Balabas, M. Morse, D. Budker, and S. L. Bernasek, Light-induced changes in an alkali metal atomic vapor cell coating studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 114, 094513 (2013)

17. T. Karaulanov, M. T. Graf, D. English, S. M. Rochester, Y. Rosen, K. Tsigutkin, D. Budker, M. V. Balabas, D. F. Jackson Kimball, F. A. Narducci, S. Pustelny, V. V. Yashchuk, Controlling atomic vapor density in paraffin-coated cells using light-induced atomic desorption, *Phys. Rev. A* 79, 012902 (2009)