

УДК 533.27

*Г. Ю. Григорьев¹, А. В. Максимычев², Л. И. Меньшиков^{1,2,3}, П. Л. Меньшиков¹,
Ш. Ш. Набиев¹*

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

²Московский физико-технический институт (государственный университет)

³Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова

О механизмах разделения изотопов в сверхзвуковых потоках

Рассмотрены и решены две задачи, возникающие при анализе возможности разделения изотопов в сверхзвуковых струях. Предложена теория, позволяющая рассчитать инфракрасные спектры (ИК) поглощения молекул типа XF_6 в сверхзвуковых струях газа-носителя Y , например, аргона. Совпадение с данными опытов с гексафторидами UF_6 и SF_6 при комнатной температуре позволяет утверждать, что применение данной теоретической схемы позволит по измеренным ИК-спектрам установить колебательную температуру гексафторидов в струе с погрешностью ~ 10 К. Дано простое объяснение тонкой гребенчатой структуры наблюдаемых ИК-спектров. Указан новый эффект – пороговая зависимость колебательного возбуждения многоатомных молекул от интенсивности лазерного излучения. Этот эффект должен учитываться при решении проблемы селективного возбуждения и изотопного обогащения в струях $\text{XF}_6 + Y$.

Ключевые слова: гексафториды урана и серы, колебательно-вращательные полосы, тонкая структура, горячие переходы, ангармонизм колебаний молекул, постоянные ангармонизма, многоатомная молекула, резонансное ИК-излучение, колебательное возбуждение, бесстолкновительная диссоциация многоатомных молекул, колебательный переход, квазиконтинуум. ключевые слова на русском языке.

*G. Yu. Grigoriev¹, A. V. Maksimychyev², L. I. Menshikov^{1,2,3}, P. L. Menshikov¹,
Sh. Sh. Nabiev¹*

¹National Research Center «Kurchatov Institute»

²Moscow Institute of Physics and Technology (State University)

³Northern (Arctic) Federal University

On mechanisms of isotope separation in supersonic flows

Two problems are considered and solved which arise in the analysis of the possibility of isotope separation in supersonic jets. We propose the theory that allows calculating the infrared absorbing spectra (IR) of molecules such as XF_6 in supersonic jets of the gas carrier the Y , for example, argon. The coincidence of the theory with the experimental data for the hexafluorides UF_6 and SF_6 at room temperature suggests that the combination of this theoretical framework and with IR spectra measurements allows establishing the vibrational temperature of hexafluorides in a flow with an error ~ 10 K. A simple explanation of the observed comblike fine structure of IR spectra is given. The new effect shows the threshold dependence of the vibrational excitation of polyatomic molecules on the laser intensity. This effect should be taken into account when dealing with the problem of selective excitation and isotope enrichment in flows $\text{XF}_6 + Y$.

Key words: uranium and sulfur hexafluorides, vibrational-rotational bands, fine structure, hot transitions, anharmonism of molecular vibrations, anharmonicity constants, polyatomic molecule, resonant IR radiation, vibrational excitation, collisionless dissociation of polyatomic molecules, vibrational transition, quasicontinuum of vibrational spectrum.

1. Введение

Первое и второе поколения технологий по разделению изотопов урана – это газодиффузные и центрифужные методы, в физической основе которых лежит различие в молекулярных массах изотопов. С изобретением лазера в 1960 г. исследователи получили возможность применить его для селективного резонансного возбуждения изотопов. В ходе продолжительных исследований выяснилось, что селективное возбуждение электронов экономически не выгодно, по крайней мере для обогащения урана, из-за низких КПД лазеров и больших энергозатрат на испарение металла. Колебательное возбуждение в этом смысле более привлекательно.

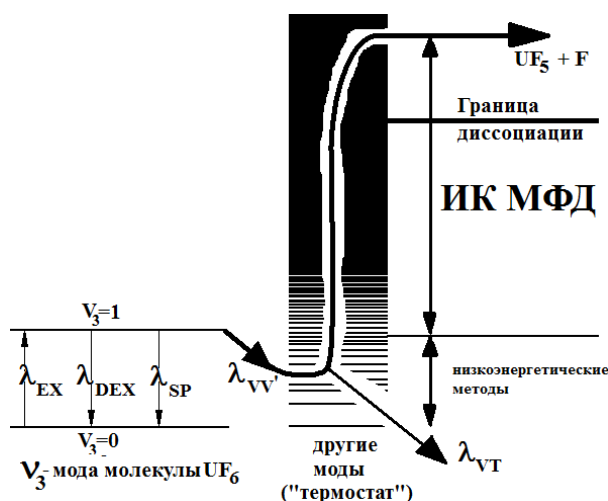


Рис. 1. Физическая схема ИК МФД и сравнение с низкоэнергетическими процессами

Энергетические затраты при колебательном возбуждении, как правило, ниже, чем при электронном, к тому же используются летучие молекулярные соединения и, следовательно, нет больших затрат на испарение. Для некоторых изотопов нашел применение открытый российскими учёными эффект изотопически-селективной бесстолкновительной многофотонной диссоциации молекул ИК-лазерным излучением, ИК МФД (см. рис. 1 и статьи [1, 2]), однако в случае тяжёлых элементов он также проигрывает центрифугам [3]. В печати наблюдается интерес к методам низкоэнергетического лазерно-молекулярного метода изотопного обогащения, в которых не используется диссоциация, а используется различие в молекулярных и кинетических свойствах возбужденных и не возбужденных молекул. В частности, компанией GLE (Global Laser Enrichment) активно рекламируется метод SILEX (Separation of Isotopes by Laser Excitation). Физические и технологические детали этого метода строго охраняются и не публикуются в открытой печати, однако известно, что в данном методе не происходит химического превращения гексафторида урана. Утверждается, что этот метод по эффективности может превзойти центрифужный метод (см., например, [3–5]). Отсюда можно предположить, что в методе SILEX используются процессы, аналогичные описанным в опыте [6], в котором аргоновая струя с примесью молекул SF_6 облучалась лучом CO_2 -лазера, частота которого γ_0 настраивалась на частоту ω_0 перехода $V_3 = 0 \rightarrow V_3 = 1$ ν_3 -моды этой молекулы. У аргона большой показатель адиабаты, что позволяет охладить струю до низких температур, когда в спектре поглощения проявляется хорошо разрешённая Q -ветвь (см. следующий раздел 2), на которую изотопически селективно можно настроить лазер. Схема опыта [6] и осуществлённого в нём принципа разделения представлены на рис. 2. Для упрощения рассмотрен элемент, состоящий из двух изотопов, когда лазер настроен на колебательное возбуждение молекул только с лёгким изотопом. При охлаждении струи, не облучаемой лазером, образуются кластеры SF_6Ar_n с различным числом n атомов аргона, для распознавания которых автор применил специальную методику. Было установлено, что при включении лазера образуются кластеры

исключительно с тяжёлым изотопом, лёгкий же изотоп обнаруживается только в составе молекул SF_6 . В результате поток газа разделяется на составляющие: газообразный лёгкий изотоп и поток кластеров, содержащих другой изотоп. Масса кластеров намного превышает массу молекул, поэтому кластеры летят практически прямолинейно и сосредотачиваются вблизи оси струи. Молекулы же более подвижны и в результате диффузии оказываются на боковых краях струи, чем и обеспечивается разделение изотопов. На основании полученных данных автор сделал вывод, что практически все молекулы с лёгким изотопом в лазерном луче приобретают колебательное возбуждение, энергия которого при образовании кластера идёт на его развал. Таким образом, возникла идея метода разделения изотопов путём изотопически селективного предотвращения образования кластеров.

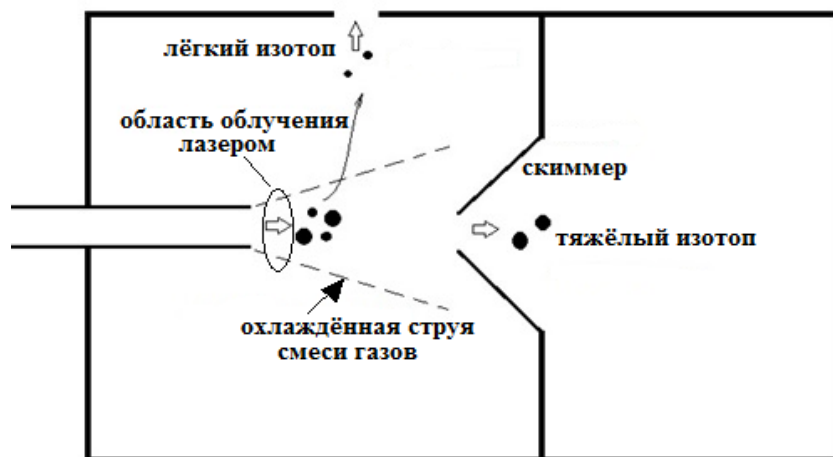


Рис. 2. Схематическое изображение процесса разделения изотопов методом селективного лазерного подавления кластерообразования (опыт Ван ден Берга [6]). Для определённости рассмотрен случай, когда лазером возбуждается лёгкий изотоп

Тонкость этого толкования, на которую автор [6] не обратил внимания, состоит в том, что в условиях опыта скорости индуцированных переходов намного превышали скорость спонтанного девозбуждения молекулы: $\lambda_{EX} = \lambda_{DEX} \sim 10^5 \lambda_{SP}$. В таких условиях населённости верхнего и нижнего уровней должны сравняться и половина молекул с лёгким изотопом не была бы колебательно возбуждена. Тогда эти молекулы неизбежно образовывали бы кластеры. Но лазер постоянно удерживает равные населённости, поэтому, в конечном итоге, все изотопы окажутся в кластерах.

Вывод из опыта однозначен: верхнее колебательное состояние ν_3 -моды с большой скоростью $\lambda_{VV'}$ опустошается за счёт обусловленных ангармонизмами переходов молекул в другие колебательные состояния, играющие роль термостата. Поскольку число этих состояний велико, обратные переходы маловероятны. Если молекулы не сильно «греть» по этому методу, то, по нашему предположению, получается SILEX (см. рис. 1). В разделе 3 показано, что при этом:

- 1) степень колебательного возбуждения (а именно, число q поглощённых молекулой колебательных квантов молекулярной моды, близкой к резонансу с ИК-лазерным полем) очень мала, если интенсивность лазерного импульса P (плотность потока энергии в лазерном луче) меньше определённого критического значения P_{CR} ;
- 2) степень возбуждения скачкообразно (на порядок) возрастает при переходе через границу $P = P_{CR}$;
- 3) указанный эффект обусловлен двумя свойствами многоатомных молекул: ангармонизмом взаимодействующей с лазерным полем колебательной моды и обменом энергией с другими модами;
- 4) при $P > P_{CR}$ число q определяется только плотностью энергии $\Phi = P\tau_P$, где τ_P – длительность лазерного импульса, причём q монотонно возрастает с увеличением величины Φ .

При достаточно большом значении «флюенса», $\Phi > \Phi_{CR}$, достигается граница диссоциации, что соответствует в пересчёте на энергию квантов ν_3 -моды $q \sim 50$ и молекулы диссоциируют в соответствии с экспериментами (см. обзор [2] и ссылки в нём), то есть происходит ИК МФД. В случае разделения на молекулы и кластеры требуется создать всего лишь $q \sim E_{DISS}/\hbar\omega_0 \sim 0,3$, где $E_{DISS} \sim 280$ К – энергия диссоциации димера XF_6Ar [7], в чём и состоит преимущество такого разделения по сравнению с ИК МФД. Помимо условий $P \geq P_{CR}$ и $\Phi \ll \Phi_{CR}$ (последнее следует из требования минимальности затрат энергии), в методе кластер-молекула скорость селективного лазерного возбуждения молекул должна, очевидно, превышать скорость потери ими колебательного возбуждения в результате VT-релаксации: $\lambda_{EX} \gg \lambda_{VT}$.

2. Теоретическое описание структуры спектра поглощения молекулы UF_6 в области частот вблизи полос ν_3 и $\nu_1 + \nu_3$

Как ясно из введения, при разработке лазерно-молекулярного метода разделения изотопов одной из ключевых задач является измерение колебательной температуры T_V молекул XF_6 . Рассмотрим для определенности молекулу UF_6 , для которой достаточно хорошо известны спектральные свойства. В данном разделе представлена теория, позволяющая по измеренному спектру поглощения в ИК-активной полосе ν_3 определить T_V в каждом сечении расширяющейся струи с погрешностью ~ 10 К.

Молекула гексафторида урана имеет октаэдрическую структуру (группа симметрии O_h), которая характеризуется шестью нормальными колебаниями, обозначаемыми как ν_i , $i = 1, \dots, 6$, с кратностями вырождения d_i , равными 1, 2, 3, 3, 3 и 3 соответственно [8]. Три из них (ν_1 , ν_2 , ν_5) активны только в спектре КР, два колебания (ν_3 , ν_4) – только в ИК-спектре, а одно (ν_6) – неактивно в обоих спектрах. Частоты колебательно-вращательных переходов молекулы можно найти с достаточной для описания наших опытов точностью, исходя из следующего выражения для её внутренней энергии [9]:

$$\frac{E_{VR}}{\hbar} = \sum_i \left[\omega_i V_i + x_{ii} V_i (V_i + d_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} x_{ij} V_i (V_j + d_j) \right] + B' J (J + 1). \quad (1)$$

Здесь $V_i = 0, 1, 2, \dots$ – полное число колебательных квантов в моде i , $x_{ij} = x_{ji}$ – коэффициенты ангармонизмов, $B' = B(1 - \varsigma_3)$, $B = \hbar^2/2I_0$ – вращательный квант молекулы, I_0 – её момент инерции для случая, когда ядра находятся в положениях равновесия, J – полный угловой момент молекулы, $\varsigma_3 = 0,18 \pm 0,02$ – параметр, характеризующий эффект кориолисова взаимодействия между вращениями и колебаниями молекулы [9, 10]. Известные к настоящему времени значения коэффициентов x_{ij} для молекулы UF_6 приведены в [11]. Из (1) для частот перехода $V_3 = 0 \rightarrow V_3 = 1$ в P ($\Delta J = J' - J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) и R ($\Delta J = +1$) ветвях спектра получаем выражение

$$\omega_P = \omega_Q - 2B(1 - \varsigma_3)J, \quad \omega_R = \omega_Q + 2B(1 - \varsigma_3)(J + 1), \quad (2)$$

$$\omega_Q = \omega_3 + 4x_{33} + \sum_{j \neq 3} x_{3j}(2V_j + d_j). \quad (3)$$

Из (2) следует, что наблюдаемая спектральная ширина P и R ветвей определяется главным образом распределением молекул по вращательным состояниям J . Для Q -ветви из-за наличия ангармонизмов частота перехода зависит от значений всех квантовых чисел V_i с $i \neq 3$. Таким образом, спектральная ширина Q -ветви определяется молекулами, находящимися в возбуждённых состояниях, главным образом, низкочастотных мод $i = 4, 5, 6$. Этот эффект известен в литературе как уширение Q -ветви за счёт «горячих переходов» («hot band transitions») [9]. Помимо этого, каждый «горячий переход» имеет обширную вращательную тонкую структуру.

Расчёт скорости перехода $V_3 = 0 \rightarrow V_3 = 1$ молекулы UF_6 под действием зависящего от времени по гармоническому закону электрического поля $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \sin \gamma_0 t$ проводился по «золотому» правилу Ферми [10] с оператором возмущения

$$V_d = -d_Z E(t). \quad (4)$$

Компоненту d_Z дипольного момента в неподвижной системе отсчёта выражаем через его компоненты в системе отсчёта, связанной с молекулой: $\hat{d}_Z = -\sin \beta \cos \gamma \hat{d}'_x - \sin \beta \sin \gamma \hat{d}'_y + \cos \beta \hat{d}'_z$, где здесь и далее α, β, γ – углы Эйлера [10], задающие положение каркаса молекулы относительно неподвижной системы координат, $\hat{d}'_x, \hat{d}'_y, \hat{d}'_z$ – проекции дипольного момента на оси, связанные с молекулой. Дипольный момент колебательного перехода в системе покоя молекулы известен: $D \equiv \langle V_3 = 0 | \hat{d}'_z | V_3 = 0 \rangle = 0,4 \cdot 10^{-18}$ СГС [12]. При расчёте матричных элементов мы пренебрегли кориолисовым взаимодействием, что даёт в их значения несущественную погрешность. В этом приближении волновая функция молекулы факторизуется на два множителя, описывающих её вращение (см. [10], формула (103.8)) и внутреннее колебательное движение ядер в системе молекулы, которое подобно движению трёхмерного изотропного осциллятора. Для учёта типичной немонохроматичности спектрального прибора $\Delta \gamma_0 \sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ дираковские δ -функции, входящие в «золотое» правило Ферми, заменялись на гауссовый профиль единичной площади $G(\gamma_0 - \omega_{fi})$ с шириной $\Delta \gamma_0$ на полувысоте. С учётом соотношения $T_V \approx T$ использовалось больцмановское распределение молекул по колебательно-вращательным уровням, которое, согласно (1), факторизуется на множители f_V и f_J . Первый из них зависит от полного набора V из шести ранее введённых колебательных квантовых чисел, а второй – от вращательного момента молекулы J (ввиду громоздкости выражения для множителей не приводим).

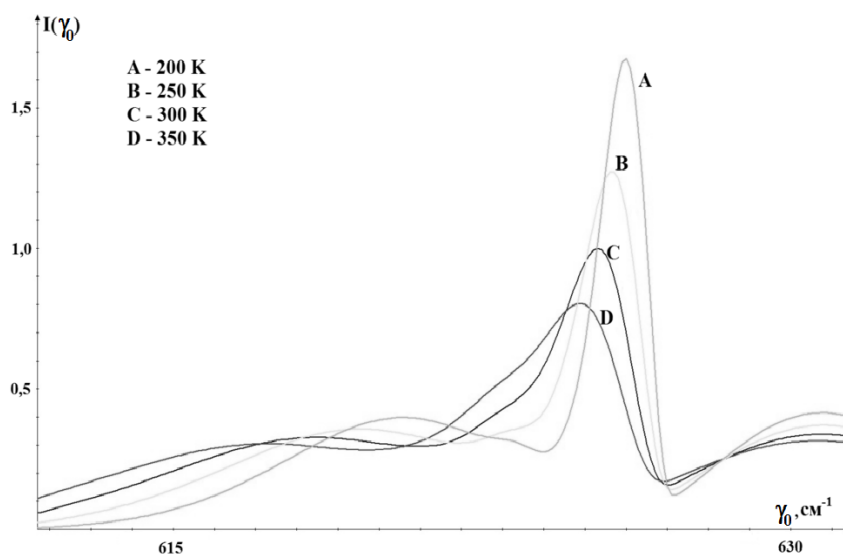


Рис. 3. Теоретическая температурная зависимость ИК-спектра поглощения UF_6 в области полосы ν_3

Искомая формула для интенсивности поглощения на данной частоте имеет вид

$$I(\gamma_0) = C \cdot L(\gamma_0, T), \quad (5)$$

где C – не зависящий от частоты поля γ_0 коэффициент, пропорциональный толщине струи и плотности молекул в ней,

$$L(\gamma_0, T) = \sum_V f_V \sum_{J', J} f_J G(\gamma_0 - \omega_{fi}) \frac{2J' + 1}{2J + 1}. \quad (6)$$

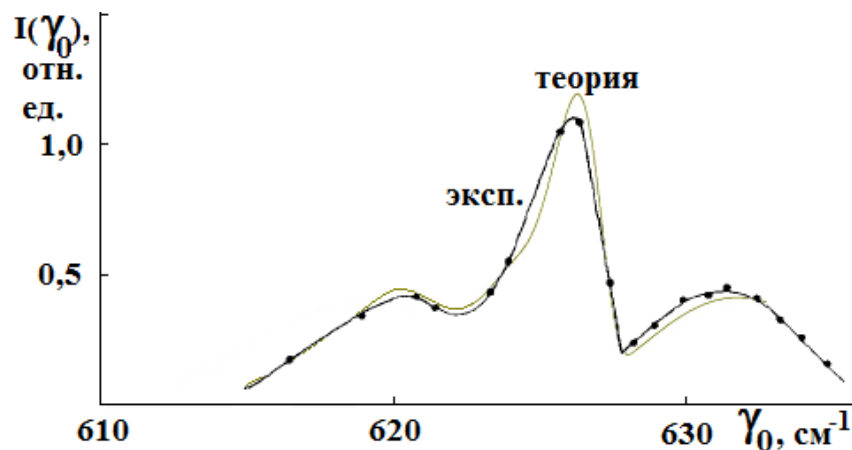


Рис. 4. Сравнение расчёта по формуле (5) с измеренным в [12] спектром поглощения молекул UF_6 в области частот вблизи полос ν_3 при температуре 300 К

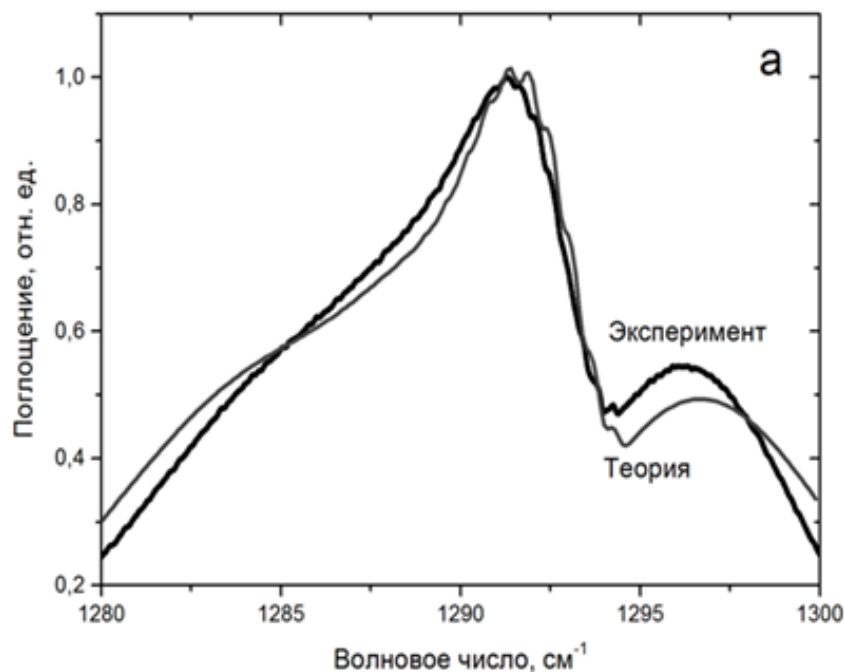


Рис. 5. Сравнение модельного спектра $\nu_1 + \nu_3$ $^{238}UF_6$ с экспериментальным при температуре 300 К, полученным с помощью ИК фурье-спектрометра

Проинтегрируем $I(\gamma_0)$ по некоторому достаточно широкому ($\gamma_2 - \gamma_1 \gg \Delta\gamma_0$) интервалу частот (γ_2, γ_1):

$$\int_{\gamma_1}^{\gamma_2} d\gamma_0 I(\gamma_0) = C \sum_{in} f_V f_J G(\gamma_0 - \omega_{fi}) \frac{2J' + 1}{2J + 1}, \quad (7)$$

где производится суммирование по всем пикам, попавшим в данный интервал. По смыслу левая часть (7) есть площадь под кривой на графике зависимости коэффициента поглощения от частоты. Таким образом, следует рассчитать величину $L(\gamma_0, T)$ и домножить её на такой множитель C , чтобы площади под теоретической и экспериментальной кривой совпали. Рассчитанные для UF_6 графики $I(\gamma_0)$ при разных температурах и при фиксированном значении C приведены на рис. 3. Видно, что спектр поглощения существенно зависит от температуры, что позволяет из сравнения теории с измерениями установить профиль температур в расширяющихся струях. О точности определения температуры по

этой методике можно судить по рис. 4. По методу градиентного спуска нами была проведена процедура минимизации среднеквадратичного отклонения модельного и экспериментального спектров. Подгоночными параметрами являлись коэффициенты ангармонизмов x_{ij} , для которых получены значения, согласующиеся с опубликованными в [11]. Согласно нашему расчёту, при $T = 300$ К среднеквадратичное отклонение теории от эксперимента увеличивается в два раза при изменении температуры на ~ 20 К. Это означает, что в наиболее существенной для селективного возбуждения температурной области $T \lesssim 100$ К можно рассчитывать на погрешность $\Delta T \sim 10$ К. При $T = 300$ К для достижения точности $\sim 5\%$ в сумме (6) необходимо учитывать слагаемые с колебательными квантовыми числами низкочастотных мод вплоть до $V_{4,5,6} \sim 10$ (для высокочастотных же мод достаточно учесть состояния $V_{1,2,3} \leq 1$). При больших значениях квантовых чисел формула (1) неточна и вносит основную погрешность в расчёт спектра.

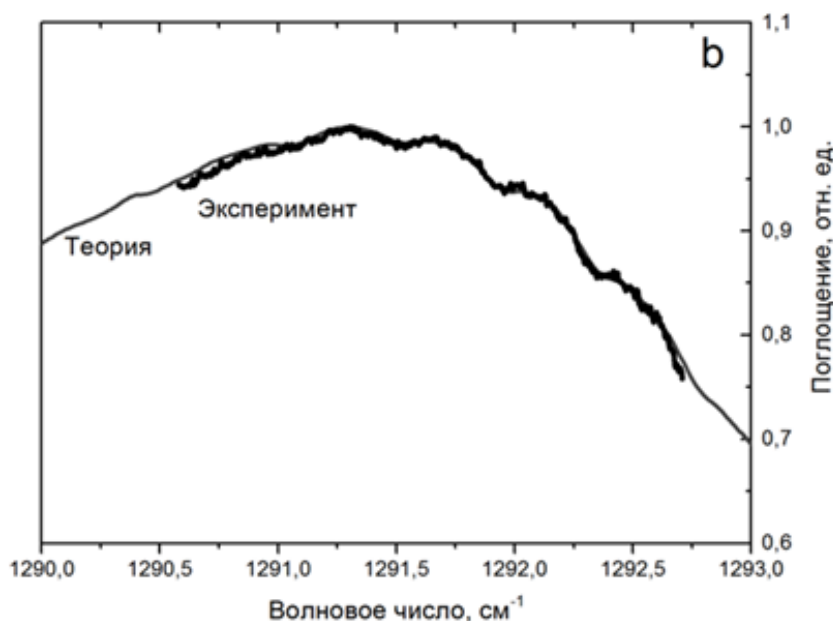


Рис. 6. Сравнение модельного спектра $\nu_1 + \nu_3$ $^{238}\text{UF}_6$ с экспериментальным при температуре 300 К, полученным с помощью лазерного спектрометра на основе ККЛ

В целях упрощения деятельности инспекторов МАГАТЭ по контролю допустимого уровня обогащения на предприятиях ядерного топливного цикла исследовались мобильные экспресс-методы определения степени обогащения UF_6 . В работе [13] было предложено использовать метод диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) для измерения степени обогащения гексафторида урана. В связи с этим были произведены измерения тонкой структуры спектров поглощения $^{238}\text{UF}_6$ и $^{235}\text{UF}_6$ и их смесей в области Q -ветви составного колебания $\nu_1 + \nu_3$, соответствующего переходу $V_1 = 0, V_3 = 0 \rightarrow V_1 = 1, V_3 = 1$, вызванному переменным электрическим полем, и разработана соответствующая теория, детали которой приводятся ниже.

Расчёт спектра поглощения в полосе $\nu_1 + \nu_3$ производится вполне аналогично приведённому выше для полосы ν_3 . Дипольно разрешённый переход $V_3 = 0 \rightarrow V_3 = 1$ по-прежнему обусловлен оператором возмущения (4), а запрещённый переход – ангармоническими слагаемыми V_A в гамильтониане молекулы. Таким образом, возбуждение составного колебания возникает во втором порядке теории возмущений в перекрёстных слагаемых по операторам V_d и V_A . Конкретный вид V_A для расчёта спектра поглощения оказался несуществен, поскольку соответствующий матричный элемент вошёл, аналогично (5), в коэффициент C . Измерения с помощью квантового каскадного лазера установили наличие в спектре поглощения тонкой гребёчатой структуры с характерным периодом $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 6). Нам

не удалось отыскать в литературе ясное объяснение этого явления, поэтому приведём его здесь. Как говорилось выше, при $T = 300$ К форма спектра определяется, главным образом, молекулами с большими квантовыми числами по трём низкочастотным модам $V_{4,5,6} \lesssim 10$. По этой причине формулу (3) для частот пиков поглощения в Q -ветви можно записать как $\omega_Q \approx \text{const} + x_{34}V_4 + x_{35}V_5 + x_{36}V_6$. Поскольку $V_{4,5,6}$ – целые числа, то, согласно этой формуле, на шкале частот имеются сгущения и разрежения пиков поглощения. Сгущения дают максимумы поглощения, а разрежения – минимумы. Подобная картина наблюдается при наложении друг на друга двух (в нашем случае – трёх) расчёсок с разным периодом между зубьями. Из рис. 6 видно, что помимо огибающей, приведенной на рис. 5, модель неплохо описывает широкие особенности тонкой структуры. Мелкую «рябь» на спектре с периодом $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$, по всей видимости, следует отнести к проявлению октаэдрического расщепления вращательных переходов, которое не учитывалось в нашей модели. В пользу этой гипотезы говорит близость периода «ряби» к величине вращательной постоянной UF_6 . В данном расчёте потребовалось оптимизировать большой набор коэффициентов ангармонизма x_{ij} , чем в предыдущем. Полученные для них значения согласуются как с предыдущим расчётом, так и с данными [11].

3. Пороговая зависимость колебательного возбуждения многоатомных молекул от интенсивности лазерного излучения

Рассмотренный в данном разделе эффект порождается двумя свойствами многоатомных молекул: высокой плотностью колебательных уровней и ангармонизмами, которые, во-первых, связывают между собой отдельные моды, в результате чего энергия, закачанная в одну моду, быстро (за время $\tau_{VV'} \sim 0,1 \text{ нс}$ [15]) перераспределяется по другим модам (см. рис. 1), и, во-вторых, приводят к зависимости частоты колебаний в каждой моде от энергии этой моды. Как обсуждалось во введении, для молекулы SF_6 быстрое перераспределение доказано опытом [6]. Для UF_6 такие опыты нам неизвестны, но имеются все основания полагать, что в ней $\lambda_{VV'} = 1/\tau_{VV'}$ ещё больше, поскольку, вследствие более низких частот, плотность колебательных состояний ρ_f выше в $\sim 1,5$ раза. Расчёт по формуле (1) показывает, что в области энергий возбуждения, соответствующих $V_3 = 1$, на один обратный сантиметр частотной шкалы приходится ~ 30 колебательных уровней, что, с учётом приблизительно трёхкратного вырождения, соответствует ~ 100 состояниям.

Как и в предыдущем разделе, рассмотрим молекулу, для определённости XF_6 , в поле $E = E_0(t) \sin \gamma_0 t$ с медленно меняющейся огибающей $E_0(t)$ и частотой γ_0 , близкой к частоте ω_0 одной из её колебательных мод (далее будем эту моду называть *резонансной*). В случае ν_3 поле возбуждает колебание вдоль оси z , направленной вдоль вектора поля. В приближении гармонического осциллятора колебание описывается потенциальной энергией $U(z) = m\omega_0^2 z^2/2$, где z и m – обобщённая координата и эффективная масса колебания соответственно. Действие поля $E(t)$, произвольным образом зависящего от времени, описывается слагаемым в гамильтониане (4), где $dz = Qz$, а эффективный заряд Q выражается через дипольный момент колебательного перехода: $Q = D\sqrt{2m\omega_0/\hbar}$. Нас интересует случай, когда при $t \rightarrow -\infty$, то есть до включения поля, осциллятор находился в основном состоянии, являющемся, как известно, частным случаем когерентного состояния. Согласно [16, 17], тогда и в любой момент времени t осциллятор остаётся в когерентном состоянии со средним значением координаты $z(t)$, описываемым уравнением классической механики

$$m\ddot{z} + m\omega_0^2 z = F(t), \quad (8)$$

где $F(t) = QE(t)$. Вероятность обнаружения осциллятора в колебательном состоянии V даётся распределением Пуассона:

$$W_V(t) = \frac{\bar{n}^V}{V!} \exp(-\bar{n}), \quad (9)$$

где

$$\bar{n} = \frac{E(t)}{\hbar\omega_0} \quad (10)$$

— среднее число квантов в резонансной моде,

$$E(t) = \frac{m\dot{z}^2}{2} + U(z). \quad (11)$$

У колебания ν_3 кубический ангармонизм отсутствует, поэтому в потенциальной энергии достаточно учесть только член четвёртой степени по координате

$$U(z) \approx \frac{1}{2}m\omega_0^2 z^2 - \frac{1}{4}m\beta z^4. \quad (12)$$

Как указано во введении, нас интересует малое колебательное возбуждение молекулы, когда эффекты ангармонизма малы:

$$\bar{\beta}\bar{n} \ll 1, \quad (13)$$

где $\bar{\beta} = \beta\hbar/m\omega_0^3 = 8|x_{33}|/(3\omega_0) = 0,004$. Кроме того, за время внутримолекулярной релаксации $\tau_{VV'} \sim 0,1$ нс происходит $N_{VIB} \sim 10^3$ колебаний резонансной моды, то есть в этом смысле релаксация является слабым эффектом. Достаточно очевидно, что в таком случае уравнения (9) – (12) с хорошей точностью остаются справедливыми. Уравнение (8) следует изменить таким образом, чтобы учесть взаимодействие резонансной моды с остальными колебательными модами молекулы, играющими роль термостата. Пример с броуновской частицей подсказывает, как это правильно сделать:

$$m\ddot{z} + \frac{\partial U}{\partial z} = F(t) + F_f(t) + F_L(t). \quad (14)$$

Здесь $F_f = -m\alpha\dot{z}$ – сила трения, характеризующая передачу энергии в термостат, F_L – сила Ланжевена («белый шум»). Таким образом, квантово-механическая задача сводится к решению классического уравнения движения (14).

Представление о величине погрешности данного приближения дают работы [18–21]. Так, в [18] рассмотрено возбуждение осциллятора Морзе без трения и показано, что точность формулы (9) даётся параметром (13). Гармонический осциллятор, слабо взаимодействующий с термостатом (что соответствует нашему случаю), рассмотрен в работах [19–21], где учтены также внешние силы, действующие на осцилляторы. Показано, что если при $t \rightarrow 0$ осцилляторы находились в когерентном состоянии, то в произвольный момент времени вся система также находится в когерентном состоянии. В частности, если термостат при $t = 0$ находится в основном состоянии, то при $t > 0$ энергия рассматриваемого осциллятора уменьшается по закону $E = E_0 \exp(-\alpha t)$, как и следует из (14). Формулы (9)–(11) и (14) в этом случае оказываются точными. Заметим, что в [19–21] рассмотрено взаимодействие, квадратичное по координатам рассматриваемого осциллятора и осцилляторов термостата. Гамильтониан молекулы диагонализирован по таким слагаемым, поэтому в нашем случае они отсутствуют, что, казалось бы, соответствует $\alpha = 0$. В действительности передача энергии осуществляется за счёт ангармонических слагаемых V_A в гамильтониане. Выводы [19–21] остаются применимыми к нашему случаю, если коэффициенты в указанном квадратичном взаимодействии выбрать так, чтобы недиагональные матричные элементы этого взаимодействия, отвечающие за передачу энергии к термостату, совпали с вычисленными для истинного, ангармонического взаимодействия. Термостат представляет собой бесконечно большой набор гармонических осцилляторов, уровни энергии которых образуют непрерывный спектр, подобный квазинепрерывному спектру в нашем случае (см. рис. 1). В этом случае состояния осциллятора становятся квазистационарными и распадаются со скоростью, формула для которой похожа на «золотое» правило Ферми ([22], с. 56): $\lambda = \alpha = (2\pi/\hbar) \left| (V_A)_{fi} \right|^2 \rho_f$. При современном уровне квантовой химии рассчитать α не представляется возможным.

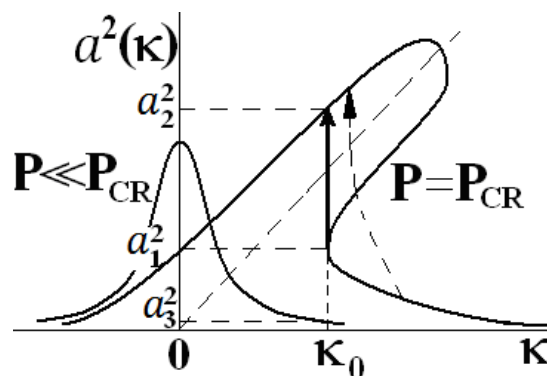


Рис. 7. Графический способ нахождения амплитуды колебаний молекулы в поле лазера с частотой $\gamma_0 < \omega_0$. Жирной стрелкой показано скачкообразное увеличение амплитуды колебаний, происходящее при низкой колебательной температуре молекулы и медленном увеличении интенсивности лазерного луча P . Пунктирной линией со стрелкой показаны преждевременные переходы, вызываемые силой Ланжевена

Из приведённого анализа следует общий вывод: погрешность формул (9), (10), (11), (12) и (14) в применении к многоатомным молекулам определяется параметром (13).

Сила Ланжевена в (14) описывает случайные, хаотические воздействия на резонансную моду со стороны термостата. Она становится сравнимой с силой трения, когда в термостате накопится достаточно большая энергия. В этом случае устанавливается квазистационарное равновесие, когда потоки энергии из резонансной степени свободы в термостат и обратно сравниваются. После этого суммарная внутренняя энергия молекулы начинает возрастать под воздействием поля лазера. Для интересующих нас низких возбуждений молекулы указанное равновесие не успевает установиться, поэтому передачу энергии в термостат можно считать необратимой и пренебречь силой Ланжевена.

Введём безразмерные переменные и параметры $\tau = \omega_0 t$, $x = z\sqrt{\beta}/\omega_0$, $\nu_0 = \gamma_0/\omega_0$, $\kappa_0 = 1 - \nu_0$, ($|\kappa_0| \ll 1$), $f(t) = DE_0(t) \sqrt{2\beta}/[\hbar\omega_0(1 + \nu_0)]$, $\delta = \alpha/(2\omega_0) \sim 1/N_{VIB} \sim 10^{-3}$. Решение (14) ищем в виде $x(\tau) = a(\tau) \cos[\nu_0\tau + \psi(\tau)]$. С учётом малости ангармонизмов по методу Боголюбова [23] получаем систему уравнений для амплитуды a и фазы ψ :

$$\frac{da}{d\tau} = -\delta \cdot a - f(\tau) \cos \psi, \quad \frac{d\psi}{d\tau} = \kappa_0 - \frac{3}{8}a^2 + \frac{1}{a}f(\tau) \sin \psi. \quad (15)$$

Рассмотрим сначала стационарные колебания $da/d\tau = d\psi/d\tau = 0$, устанавливающиеся при $f(\tau) = \text{const}$. В этом случае из (15) получаем известную (см., например, [24]) амплитудно-частотную характеристику (АЧХ) ангармонического осциллятора с затуханием в форме зависимости квадрата амплитуды a^2 от частоты вынуждающего поля $\nu = \gamma/\omega_0 = 1 - \kappa$ при различных амплитудах вынуждающей силы f : $f^2 = a^2 [\delta^2 + (\kappa - 3a^2/8)^2]$. Эта зависимость качественно представлена на рис. 7 при различных значениях интенсивности лазера $P = c(\hbar\omega_0 f)^2 / (8\pi\beta D^2)$. Форма АЧХ ангармонического осциллятора близка к лоренцевой при малых амплитудах вынуждающей силы ($P \ll P_{CR}$); здесь эффекты ангармонизма несут существенны. При повышении амплитуды вынуждающей силы кривая АЧХ претерпевает принципиальные изменения. Наивысшая часть гребня сдвигается в область более низких частот. При этом АЧХ представляет собой кривую, в которой одному значению аргумента соответствуют три значения функции. Согласно [23] устойчивыми являются только колебания с наименьшей и наибольшей амплитудами. Из рис. 7 видно, что для лазера с частотой $\gamma_0 < \omega_0$ существует критическая величина плотности потока энергии P_{CR} , определяемая условием $(da^2/d\kappa)_{\kappa=\kappa_0} = \infty$. Для типичного случая $\delta \lesssim \kappa_0$ получаем: $a = a_2 \approx 2\sqrt{2\kappa_0}/3$, $f \approx 4\sqrt{2\kappa_0^3}/9$. Для ν_3 -моды UF_6 при отстройке частоты $\omega_0 - \gamma_0 = 1 \text{ см}^{-1}$ это даёт величину $P_{CR} \sim 5 \text{ МВт/см}^2$. В новом состоянии,

которому соответствует амплитуда a_3 , частота колебаний молекулы $\omega(a) \approx \omega_0(1 - 3a^2/8)$ практически совпадает с частотой лазерного поля γ_0 .

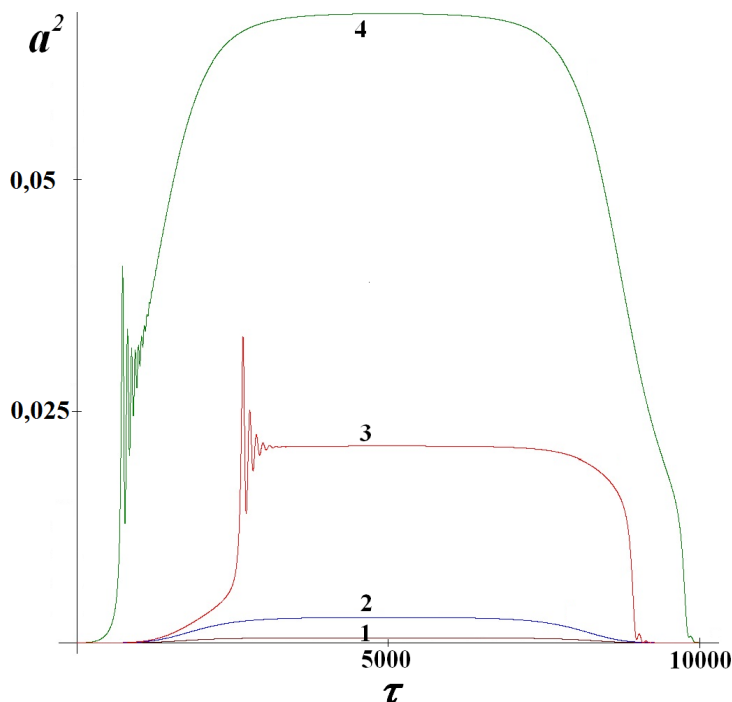


Рис. 8. Зависимость квадрата приведённой амплитуды колебаний молекулы a^2 от приведённого времени τ . Кривые 1, 2, 3, и 4 соответствуют приведённой амплитуде вынуждающей силы $f=0,0002, 0,0004, 0,0005$ и $0,008$ соответственно. При малом изменении приведённой амплитуды силы в пределах $0,0004 < f < 0,0005$ величина a^2 увеличивается на порядок. Расчёт проведён при значениях параметров $\nu_0 = 0,99$, $\delta = 0,002$, которые приблизительно соответствуют возбуждению ν_3 -моды молекулы UF_6

Среднее число квантов в резонансной моде равно $\bar{n} = a^2 / (2\bar{\beta})$, а число накачанных в молекулу квантов составляет $q = \bar{n}(1 + \alpha t_P)$, где t_P — длительность лазерного импульса. Отсюда видно, что при достижении порогового значения P_{CR} интенсивности лазера возрастают (в зависимости от величины δ примерно на порядок) как число квантов в резонансной моде \bar{n} , так и мощность поглощения энергии молекулой. Добавим также, что при повышении амплитуды вынуждающей силы и дальнейшем её понижении возникает гистерезис. Все эти выводы подтверждаются численным решением уравнений (15). Проявление этого порогового эффекта для прямоугольного временного профиля амплитуды электрического поля лазерного импульса представлено на рис. 8. По окончании импульса колебания резонансной моды затухают, её энергия уходит в термостат.

Отметим, что, согласно измерениям [25, 26], VT-релаксация SF_6 происходит довольно медленно. Так, колебательную температуру молекул SF_6 в аргоновой струе удаётся понизить лишь до $T_V \sim 100 \text{ K}$ [27] (наш расчёт по программе ANSYS CFX, исходящей из целевидного сопла шириной $\sim 0,1 \text{ мм}$, с учётом данных [25] дал $T_V \sim 150 - 200 \text{ K}$). При таких условиях эффект пороговой зависимости от интенсивности лазера трудно выявить по двум причинам: 1) вследствие большого разброса молекул по начальным состояниям; 2) из-за большой характерной амплитуды силы Ланжевена, вызывающей преждевременные переходы (см. рис. 7). То и другое приводит к «размазыванию» порогового эффекта. По-видимому, по этим причинам эффект не был отмечен в известных нам работах. Более обнадеживающими для его наблюдения выглядят опыты с молекулами UF_6 , время VT-релаксации которых на три порядка меньше [28, 29], чем в случае SF_6 . Согласно нашему расчёту, для UF_6 отрыв T_V от поступательной температуры T мал вплоть до самых низких температур в струе, $T \sim 10 \text{ K}$, то есть достигается сильное охлаждение колебаний молекул.

Таким образом, прямое наблюдение порогового эффекта возможно только при низких температурах, достигаемых, например, при истечении газа из сопла. Предпочтительнее при этом производить измерения на Q -ветви, ширина $\Delta\omega_Q$ которой мала по сравнению с таковой для P - и R -переходов (так, при $T \lesssim 50$ К, когда «горячими переходами» можно пренебречь, ширина $\Delta\omega_Q$ определяется колебательно-вращательным взаимодействием, пропорциональна температуре и при $T = 50$ К составляет $\Delta\omega_Q \sim 0,05 \text{ см}^{-1}$ [30]). Из опытов при комнатной температуре видны лишь косвенные проявления эффекта. Так, согласно полученным выше формулам $P_{CR} \propto \kappa_0^3$, то есть максимум спектра поглощения медленно, как $\kappa_0 \propto P^{1/3}$, должен смещаться с ростом интенсивности в область низких частот, что согласуется с опытом (см. рис. 3 из статьи [31]).

Литература

1. Амбарцумян Р.В., Летохов В.С., Рябов Е.А., Чекалин Н.В. Изотопически селективная химическая реакция молекул BCl_3 в сильном инфракрасном поле лазера // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 20, № 9. С. 597–600.
2. Летохов В.С., Рябов Е.А. Многофотонная изотопически-селективная ИК-диссоциация молекул. Изотопы. Свойства, получение, применение / под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАТ, 2000. С. 329–342.
3. Баранов В.Ю., Козлова Е.И., Колесников Ю.А., Котов А.А. Лазерно-молекулярное разделение изотопов урана. М.: ИздАТ, 2000. С. 357–372.
4. Eerkens J.W., Kim J. Isotope separation by selective laser-assisted repression of condensation in supersonic free jets // AIChE journal. 2010. V. 56. P. 2331–2337.
5. Макаров Г.Н. Низкоэнергетические методы молекулярного лазерного разделения изотопов // УФН. 2015. Т. 185, № 7. С. 717–751.
6. Van den Bergh H. Laser assisted aerodynamic isotope separation // Laser und Optoelectronik. 1985. V. 3. P. 263–273.
7. Eerkens J.W. Equilibrium dimer concentration in gases and gas mixtures // Chem. Phys. 2001. V. 269. P. 189–241.
8. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: Изд-во ИЛ, 1949.
9. McDowell R.S., Asprey L.B., Paine R.T. Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3571–3580.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2002.
11. Aldridge J.P., Brock E.G., Filip H., Flicker H., Fox K. Measurement and analysis of the infrared active stretching fundamental ν_3 of UF_6 // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 34–48.
12. Kim K.C., Person W.B. A study of the absolute infrared intensity of ν_3 , absorption from vibrationally excited molecules, and the vapor pressure of UF_6 // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 171–178.
13. Григорьев Г.Ю., Набиев Ш.Ш., Надеждинский А.И., Вязов И.Е., Малюгин С.Л., Пономарёв Ю.Н., Понуровский Я.Я., Ставровский Д.Б., Болясов Д.А. Экспресс-методы измерения степени обогащения гексафторида урана и следовых количеств UF_6 и HF в атмосфере на основе диодных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазона // Оптика атмосферы и океана. 2005. Т. 18, № 9. С. 785–794.
14. Nabiev Sh.Sh., Semenov V.M., Stavrovskii D.V., Menshikov P.L., Menshikov L.I., Ponorovskii Ya. Ya., Grigoriev G. Yu. Studies of $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$ $\nu_1 + \nu_3$ band spectra with a quantum cascade laser (QCL): fine structure of a Q -branch and enrichment measurements // 10th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy. TDLS-2015, July 06–10, 2015, Moscow, Russia. Abstracts of papers. P. 25.

15. *Felker P.M., Zewail A.H.* Direct picosecond time resolution of dissipative intramolecular vibrational-energy redistribution (IVR) in isolated molecules // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 108. P. 303–310.
16. *Feynman R.P.* Mathematical Formulation of the Quantum Theory of Electromagnetic Interaction // *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 440–457.
17. *Feynman R.P.* An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics // *Phys. Rev.* 1951. V. 84. P. 108–127.
18. *Ree T., Kim Y.H., Shin H.K.* An algebraic approach to vibrational transitions in the forced Morse oscillator // *Chem. Phys. Lett. A.* 1983. V. 103, № 2. P. 149–155.
19. *Glauber R.J.* Classical behavior of systems of quantum oscillators // *Phys. Lett.* 1966. V. 21, № 6. P. 650–652.
20. *Зельдович Б.Я., Переломов А.М., Попов В.С.* Релаксация квантового осциллятора // *ЖЭТФ.* 1968. Т. 55, № 2. С. 589–606.
21. *Зельдович Б.Я., Переломов А.М., Попов В.С.* Релаксация квантового осциллятора в присутствии внешней силы // *ЖЭТФ.* 1969. Т. 57, № 1. С. 196–206.
22. *Переломов А.М., Попов В.С., Терентьев М.В.* Ионизация атомов в переменном электрическом поле // *ЖЭТФ.* 1966. Т. 50. С. 1393–1409.
23. *Боголюбов Н.Н., Крылов Н.М.* Введение в нелинейную механику. Киев: Изд-во АН УССР, 1937.
24. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика. М.: Наука, 1973.
25. *Рутковский К.С., Тохадзе К.Г.* Исследование колебательной релаксации SF₆ при низких температурах методом двойного ИК-резонанса // *ЖЭТФ.* 1978. Т. 75. С. 408–411.
26. *Breshears W.D., Blair L.S.* Vibrational relaxation in polyatomic molecules: SF₆ // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. P. 5824–5827.
27. *Okada Y., Yamaguchi S., Takeuchi K.* Growth of van der Waals clusters in steady supersonic Laval nozzle flow: change in number density of SF₆ monomers undergoing clustering // *Appl. Phys. B.* 2001. V. 72. P. 507–513.
28. *Bass H.E., Shields F.D., Breshears W.D., Asprey L.B.* Vibrational relaxation of uranium hexafluoride: Ultrasonic measurements // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. P. 1136–1138.
29. *Cravens D., Shields F.D., Bass H.E., Breshears W.D.* Vibrational relaxation of UF₆: Ultrasonic measurements in mixtures with Ar and N₂ // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 2797–2802.
30. *Houston P.L., Steinfeld J.I.* Low-temperature absorption contour of the ν_3 band of SF₆ // *J. Mol. Spectr.* 1975. V. 54. P. 335–337.
31. *Bagratashvili V.N., Knyazev I.N., Letokhov V.S., Lobko V.V.* Optoacoustic detection of multiple photon molecular absorption in a strong IR field // *Opt. Comm.* 1976. V. 18. P. 525–528.

References

1. *Ambartsumyan R.V., Letokhov V.S., Ryabov E.A., Chekalin N.V.* Isotopic selective chemical reaction of BCl₃ molecules in a strong infrared laser field. *JETP Letters.* 1974. V. 20, N 9. P. 273–274.
2. *Letokhov V.S., Ryabov E.A.* Isotopically selective infrared dissociation of molecules. In: *Isotopes. Properties, production, applications.* Ed. V.Yu. Baranov. Moscow: Izdat, 2000. P. 329–342 (in Russian).

3. *Baranov V.Yu., Kozlova E.I., Kolesnikov Yu.A., Kotov A.A.* Laser-molecular separation of uranium isotopes. *Ibid.* P. 357–372 (in Russian).
4. *Eerkens J.W., Kim J.* Isotope separation by selective laser-assisted repression of condensation in supersonic free jets. *AIChE journal.* 2010. V. 56. P. 2331–2337.
5. *Makarov G.N.* Low energy methods of molecular laser isotope separation. *Physics-Uspekhi.* 2015. V. 58. P. 670–700.
6. *van den Bergh H.* Laser assisted aerodynamic isotope separation. *Laser und Optoelectronik.* 1985. V. 3. P.263–273.
7. *Eerkens J.W.* Equilibrium dimer concentration in gases and gas mixtures. *Chem. Phys.* 2001. V. 269. P. 189–241.
8. *Herzberg G.* Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. New York: Van Nostrand, 1956.
9. *McDowell R.S., Asprey L.B., Paine R.T.* Vibrational spectrum and force field of uranium hexafluoride. *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. P. 3571–3580.
10. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. V. 3 (3rd ed.). New York: Pergamon Press, 1977.
11. *Aldridge J.P., Brock E.G., Filip H., Flicker H., Fox K.* Measurement and analysis of the infraredactive stretching fundamental ν_3 of UF_6 . *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 34–48.
12. *Kim K.C., Person W.B.* A study of the absolute infrared intensity of ν_3 , absorption from vibrationally excited molecules, and the vapor pressure of UF_6 . *J. Chem. Phys.* 1981. V. 74. P. 171–178.
13. *Grigoriev G.Yu., Nabiev Sh.Sh., Nadezhdinskiy A.I., Vyazov I.E., Malugin S.L., Ponomarev Yu.N., Ponurovskiy Ya.Ya., Stavrovskiy D.B., Bolyasov D.A.* Rapid methods for measuring the degree of enrichment of uranium hexafluoride and trace amounts of UF_6 and HF in the atmosphere based on diode lasers near and mid-infrared diapason. *Atmospheric and Oceanic Optics.* 2005. T. 18, N 9. P. 785–794.
14. *Nabiev Sh.Sh., Semenov V.M., Stavrovskii D.V., Menshikov P.L., Menshikov L.I., Ponurovskii Ya.Ya., Grigor'iev G.Yu.* Studies of $^{238}\text{UF}_6$ and $^{238}\text{UF}_6$ and $^{235}\text{UF}_6$ $\nu_1+\nu_3$ band spectra with a quantum cascade laser (QCL): fine structure of a Q -branch and enrichment measurements. 10th International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy. TDLS-2015, July 06–10, 2015, Moscow, Russia. Abstracts of papers. P. 25.
15. *Felker P.M., Zewail A.H.* Direct picosecond time resolution of dissipative intramolecular vibrational-energy redistribution (IVR) in isolated molecules. *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 108. P. 303–310.
16. *Feynman R.P.* Mathematical Formulation of the Quantum Theory of Electromagnetic Interaction. *Phys. Rev.* 1950. V. 80. P. 440–457.
17. *Feynman R.P.* An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics. *Phys. Rev.* 1951. V. 84. P. 108–127.
18. *Ree T., Kim Y.H., Shin H.K.* An algebraic approach to vibrational transitions in the forced Morse oscillator. *Chem. Phys. Lett. A.* 1983. V. 103, N 2. P. 149–155.
19. *Glauber R. J.* Classical behavior of systems of quantum oscillators. *Phys. Lett.* 1966. V. 21, N 6. P. 650–652.
20. *Zeldovich B.Ya., Perelomov A.M., Popov V.S.* Relaxation of quantum oscillator. *Zh. Exper. Teor. Fiz.* 1968. V. 55, N 2. P. 589–606 (in Russian).
21. *Zeldovich B.Ya., Perelomov A.M., Popov V.S.* Relaxation of a quantum oscillator in the presence of an external force. *Zh. Exper. Teor. Fiz.* 1969. V. 57, N 1. P. 196–206 (in Russian).

22. *Perelomov A.M., Popov V.S., Terentiev M.V.* Ionization of atoms in an alternating electric field. Zh. Exper. Teor. Fiz. 1969. V. 50. P. 1393–1409 (in Russian).
23. *Krylov N.M., Bogolyubov N.N.* Introduction to non-linear mechanics. Princeton: Princeton Univ. Press, 1947.
24. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Mechanics. V. 1 (3rd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann, 1976.
25. *Rutkovskii K.S., Tokhadze K.G.* Study of vibrational relaxation of SF_6 at low temperatures by the method of double infrared resonance. JETP. 1978. V. 48. P. 204–207.
26. *Breshears W.D., Blair L.S.* Vibrational relaxation in polyatomic molecules: SF_6 . J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5824–5827.
27. *Okada Y., Yamaguchi S., Takeuchi K.* Growth of van der Waals clusters in steady supersonic Laval nozzle flow: change in number density of SF_6 monomers undergoing clustering. Appl. Phys. B. 2001. V. 72. P. 507–513.
28. *Bass H.E., Shields F.D., Breshears W.D., Asprey L.B.* Vibrational relaxation of uranium hexafluoride: Ultrasonic measurements. J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P.1136–1138.
29. *Cravens D., Shields F.D., Bass H.E., Breshears W.D.* Vibrational relaxation of UF_6 : Ultrasonic measurements in mixtures with Ar and N_2 . J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2797–2802.
30. *Houston P.L., Steinfeld J.I.* Low-temperature absorption contour of the ν_3 band of SF_6 . J. Mol. Spectr. 1975. V. 54. P. 335–337.
31. *Bagratashvili V.N., Knyazev I.N., Letokhov V.S., Lobko V.V.* Optoacoustic detection of multiple photon molecular absorption in a strong IR field. Opt. Comm. 1976. V. 18. P. 525–528.

Поступила в редакцию 25.08.2016