

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

На правах рукописи



Меньшиков Пётр Леонидович

**О механизмах процессов разделения изотопов и элементов в сверхзвуковых  
потоках**

01.04.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных  
состояний вещества

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель д. ф. м. н., Григорьев Геннадий Юрьевич

Москва — 2016 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
Введение .....	3
1. Постановка задачи и обзор литературы.....	5
2. Теоретическое описание структуры спектра поглощения молекулы UF <sub>6</sub> в области частот вблизи полос $\nu_3$ и $\nu_1+\nu_3$ .....	22
2.1. Детальный расчёт спектра колебания $\nu_1+\nu_3$ .....	30
3. Пороговая зависимость колебательного возбуждения многоатомных молекул от интенсивности лазерного излучения .....	39
3.1. Эволюция гармонического осциллятора под действием внешней силы.....	52
Когерентные состояния свободного осциллятора.....	52
Движение квантового осциллятора под действием вынуждающей силы в случае когерентного начального состояния.....	56
Общее решение Фейнмана для осциллятора с вынуждающей силой и с произвольным начальным состоянием $\psi_{in}(x, t)$ .....	57
Среднее значение колебательного квантового числа осциллятора в когерентном состоянии.	58
3.2. Осциллятор, обменивающийся энергией с термостатом и подвергающийся действию внешней силы .....	59
Наиболее общий случай системы связанных осцилляторов, подвергающихся действию вынуждающих сил.....	62
3.3. Применение метода Боголюбова-Крылова-Митропольского к описанию движения осциллятора со слабыми ангармонизмом и затуханием, подвергающегося воздействию резонансной внешней силы.....	75
Выражение для эффективного заряда колебательной моды молекулы .....	76
Введение безразмерных переменных.....	76
Упрощение системы уравнений по методу усреднения Боголюбова.....	78
3.4. Феноменологическая модель порогового преодоления многоатомной молекулой нижних колебательных состояний .....	80
4. Эффект резкого увеличения коэффициента центробежного разделения газовых смесей в неравновесных условиях.....	83
4.1. Суть рассматриваемого нестационарного центробежного принципа разделения примесей. .....	83
4.2. Количественный анализ процессов.....	85
4.3. Случай $t < t_1 = h/(2\bar{V})$ .....	88
4.4. Случай $t_1 < t < t_2 = h/V$ .....	89
4.5. Случай $t_2 < t < t_3$ .....	90
4.6. Случай $t > t_3$ .....	90
4.7. Выбор оптимального режима разделения.....	91
4.8. Струя малой плотности $n_{Ar}^0 \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .....	92

4.9. Струя высокой плотности $n_{Ar}^0 \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .....	92
4.10. Решение задачи о течении газа в общем случае .....	92
5. Заключение .....	94
5.1. Положения, выносимые на защиту .....	94
5.2. Практическая значимость .....	95
Список литературы.....	95

## Введение

Применения изотопов в науке, технике и производстве весьма разнообразны. Технологии их производства в основном давно разработаны, но продолжают совершенствоваться, прежде всего, с целью повышения эффективности процессов разделения [1].

Продолжается развитие традиционных технологий разделения изотопов, но и проводится поиск новых методов. Направления поиска новых методов значительно расширились с появлением лазеров. Действительно, идея использовать резонансные свойства атомов или молекул крайне привлекательна, поскольку селективность воздействия на требуемый изотоп может на несколько порядков превосходить селективность, получаемую за счет разности масс, давления паров или других атомарных и молекулярных свойств вещества. В последнее время появилось довольно-таки много работ, направленных на поиск низкоэнергетических методов разделения не только изотопов, но и элементов (в основном с целью получения высокочистых материалов). Как правило, используются достаточно сложные и тяжелые молекулы, например гексафториды урана, серы и других элементов, имеющие широкие полосы поглощения. Для получения возможности селективного воздействия на такие молекулы требуется их охлаждение, причем охлаждение в нестационарных условиях в сверхзвуковых потоках, поскольку при обычном охлаждении эти газообразные молекулы переходят в жидкую или твердую форму. Необходимость понимания процессов разделения изотопов и элементов в сверхзвуковых потоках и определило задачи этой работы. Исследованы процессы, происходящие при лазерном разделении изотопов в сверхзвуковых струях по методу селективного низкоэнергетического

возбуждения молекулярных колебаний, а также при неравновесном центробежном разделении газовых смесей в струе, движущейся в изогнутом канале.

Выбранное направление действительно актуально, поскольку согласно доступным литературным данным технологии лазерного разделения изотопов в струях путём селективного низкоэнергетического возбуждения многоатомных молекул с целью подавления их кластеризации могут стать альтернативой центрифужным методам. Впервые этот метод был осуществлён для изотопов серы на молекулах  $SF_6$  в опытах Ван ден Берга [2]. Как уже отмечалось, молекулы тяжёлых элементов, например,  $UF_6$ , имеют широкие полосы в спектре поглощения, но задача еще усложняется вследствие малости величины изотопического сдвига частот молекулярных колебаний. По этой причине здесь требуется понимание деталей трансформации спектра при охлаждении, что также определяет актуальность теоретических исследований в данной области.

Прежде всего, необходимо знать профиль колебательной температуры гексафторидов в струе газа-носителя с погрешностью  $\leq 10$  К. Подходящим для этого методом является измерение ИК спектров поглощения в полосе  $\nu_3$  – моды. Для его применения требуется создать теоретическую модель описания и расчёта этих спектров.

С целью выбора оптимальной для разделения интенсивности лазера необходимо разработать модель резонансного возбуждения  $\nu_3$  – моды с учётом эффектов её ангармонизма и передачи энергии в другие колебательные моды.

Если же говорить о проблеме разделения элементов, то она исходит из необходимости получения высокочистых материалов. Одна из таких задач – получения ядерно чистых материалов без примесей, вызывающих, например, активацию в нейтронном потоке. В случае малых концентраций примесей применение физико-химических методов часто оказывается трудоёмким и дорогим. По этой причине актуален поиск других методов решения указанной проблемы.

Исходя из выше сказанного, можно следующим образом определить цели и задачи исследования:

1) Построение расчётной модели для вычисления формы колебательно-вращательных ИК спектров поглощения молекул при разных температурах, позволяющей по измеренным спектрам определить профиль колебательной температуры гексафторидов в струе с точностью  $\leq 10$  К.

2) Построение модели резонансного низкоэнергетического лазерного возбуждения колебаний многоатомной молекулы с учётом ангармонизма резонансной моды, а также эффектов передачи энергии в другие моды колебаний

3) Изучение вызванного центробежными силами неравновесного дрейфового и диффузионного движения компонентов газовой смеси в струе, движущейся в искривленном канале.

## 1. Постановка задачи и обзор литературы

Существует целый ряд технологий разделения изотопов. Если говорить только о стабильных или долгоживущих изотопах, то методы их получения можно разделить на молекулярно-кинетические, физико-химические и плазменные, в число которых входит электромагнитный метод разделения ионов в магнитном поле. Особо следует отметить оптические методы разделения, в которых используется резонансный процесс поглощения света атомом или молекулой, содержащей целевой изотоп. Идея использовать различие в резонансной линии поглощения изотопов ртути была высказана почти век назад Морозовским [3], а в 80-х годах прошлого века была реализована на технологическом уровне в Курчатовском Институте (см. например [3]). С появлением лазеров интерес к оптическим методам возрос многократно, поскольку появилась возможность селективно возбуждать большое количество атомов или молекул монохроматическим излучением высокой интенсивности [5].

Особое значение имеет технология обогащения урана изотопом  $^{235}\text{U}$ , поскольку именно на использовании этого изотопа базируется современная

атомная энергетика. Первое и второе поколения технологий по разделению изотопов урана - это газодиффузные и центрифужные методы, в физической основе которых лежит различие в молекулярных массах изотопов. Также как и для других изотопов, а может быть в первую очередь для урана, с изобретением лазеров начались поиски методов лазерного разделения изотопов этого важного элемента. С физической точки зрения наиболее простым оказался метод селективной ионизации атомного пара AVLIS [6]. Для атомов урана нашли подходящие линии поглощения из основного состояния и линии поглощения для трехступенчатой ионизации атомов. Казалось, что основные задачи решены и можно создать эффективную технологию. В США даже было запланировано строительство завода по обогащению урана методом AVLIS. Однако до практической реализации дело не дошло, основная трудность, а именно испарение урана при очень высоких температурах не была преодолена.

Конечно, одновременно с исследованиями метода AVLIS начались работы по исследованиям молекулярного лазерного обогащения урана с использованием  $UF_6$ . И это понятно, ведь гексафторид урана, обладающий высокой летучестью, является основным веществом в современной технологии обогащения, основанной на использовании газовых центрифуг. Тем более, что в СССР были опубликованы результаты очень успешных экспериментов с гексафторидом серы [7]. В этих экспериментах была открыта многофотонная изотопически-селективная диссоциация молекул (МЛИС, англ. MLIS).

Успешные эксперименты по МФД (МЛИС) с гексафторидом серы, а затем и с рядом других молекул не могли быть прямо перенесены на гексафторид урана. И  $SF_6$  и другие молекулы, например фреон  $CF_2HCl$ , использованный для разделения изотопов углерода [8], сравнительно легкие и имеют значительный изотопический сдвиг в инфракрасных спектрах поглощения, превышающий ширину полос поглощения. К тому же полосы интенсивные полосы поглощения этих молекул попадают в диапазон генерации ТЕА  $CO_2$ -лазера, наиболее эффективного и мощного лазера в среднем ИК диапазоне.

При МФД лазерная энергия закачивается в одно из колебаний молекулы, и при этом существует её быстрый переток в другие колебания за счёт ангармонических связей колебаний друг с другом. Таким образом энергия молекулярных колебаний накапливается до того момента, когда её становится достаточно для диссоциации молекулы. В то же время, для диссоциации требуется одновременная передача достаточной энергии в одно выделенное колебание, что маловероятно при низком избытке энергии над порогом диссоциации. По этой причине на практике для ИК МФД требуется значительный избыток энергии по сравнению с порогом диссоциации. По этой же причине метод ИК МФД подходит лишь для небольших молекул с числом атомов 7 и менее, поскольку иначе колебательный "термостат" содержит слишком много степеней свободы, и одновременная передача необходимой энергии одному колебанию становится маловероятной.

Таким образом ИК МФД требует значительной затраты энергии на отдельный акт диссоциации и, хотя колебательный квант намного меньше электронного, в целом затраты энергии оказываются сравнимыми. При диссоциации  $UF_6$  образуется нелетучее соединение пентафторид урана  $UF_5$ . Если в одном акте диссоциации не достигается требуемое обогащение, то необходимо заново синтезировать гексафторид урана, что приводит к дополнительным затратам. К тому же между гексафторидом и пентафторидом происходит изотопный обмен, что приводит к дополнительному снижению эффективности [9]. Однако эксперименты с ИК МФД интенсивно проводились рядом групп в США и других странах. Был проект строительства пилотной разделительной установки в Лос-Аламосе [10], но он не был реализован в полном объеме. Были публикации о селективной лазерной диссоциации ГФУ.

Один из первых примеров эффективного ИК МФД ГФУ приведён в [11]. Пучок молекул  $^{235}UF_6$  и  $^{238}UF_6$  облучался двумя частотами, одна из которых была фиксирована -  $596,8 \text{ см}^{-1}$ , а другая менялась. Авторы сообщают о достигнутой селективности (отношение обеднения изотопа 235 к 238) 1,2 и 0,73 для значений второй частоты  $627,8 \text{ см}^{-1}$  и  $613,4 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. В публикации RIKEN [12]

сообщается о значениях полученной селективности  $\sim 4$  в переохлажденной смеси  $\text{UF}_6$ ,  $\text{CH}_4$ , Ar или Kr при температуре  $\sim 100\text{K}$  и облучении рамановским параводородным лазером с перестраиваемой частотой.

Поскольку эксперименты с МФД обнаружили целый ряд трудностей, препятствующих практической реализации, поиски продолжились селективных процессов с малыми энергетическими затратами, и не приводящие к изменению химической формы, облучаемых молекул. Одним из первых предложил использовать низкоэнергетические процессы J.W.Eerkens [13,14].

Затем был широко разрекламирован метод SILEX [15,16]. В открытой печати нет информации, в чем именно заключается метод, но по косвенным данным можно с уверенностью сказать, что в этом методе не происходит химического превращения ГФУ. Таким образом, в технологии SILEX, по-видимому, используются низкоэнергетические процессы, как и ряд других, связанных с управляемой конденсацией. На Рис. 1 представлена условная схема процесса МФД. Очевидно, что для сохранения молекулы необходимо не допускать ее возбуждения до уровня порога диссоциации. Низкоэнергетические процессы лазерного разделения подробно рассмотрены в обзоре Г.Н.Макарова [17].



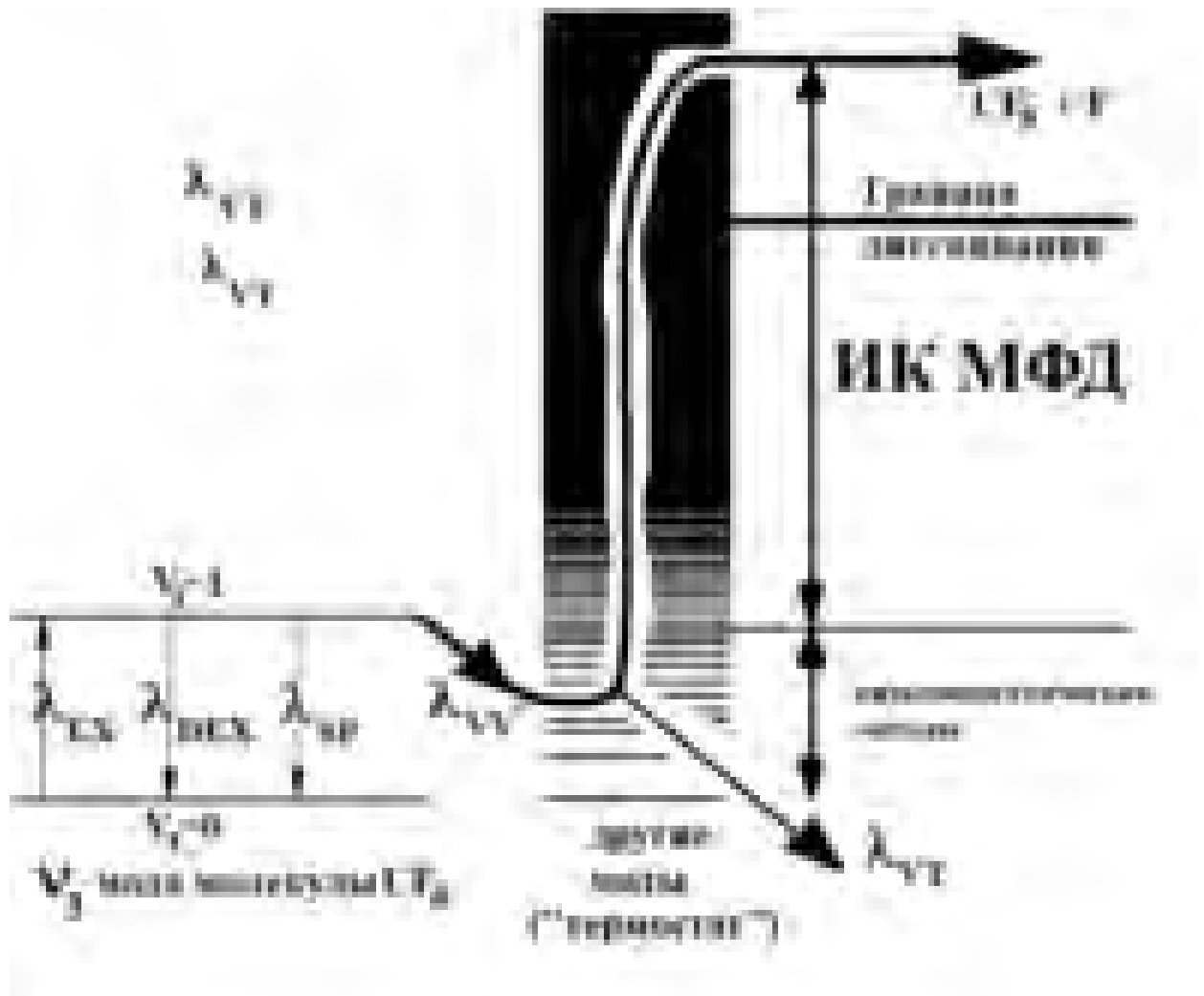


Рис. 1. Физическая схема ИК МФД и сравнение с низкоэнергетическими процессами.

Спектры ИК МФД молекул отличаются большой шириной в десятки  $\text{см}^{-1}$ , поэтому при комнатных температурах селективность может быть достигнута только для молекул с большим изотоп-сдвигом в несколько десятков  $\text{см}^{-1}$ , то есть для лёгких изотопов. В случае  $\text{UF}_6$  сдвиг на основной полосе поглощения  $\nu_3$  составляет всего  $0,6 \text{ см}^{-1}$ , и эффективное разделение возможно лишь при температурах меньше  $100 \text{ К}$ , причём только при ступенчатом возбуждении молекул, требующем одновременного облучения газа лазерами на двух или трёх длинах волн. Причина состоит в том, что из-за ангармонизма резонансной моды частоты переходов между соседними колебательными уровнями уменьшаются, что снижает сечение поглощения на первоначальной частоте.

Однако есть процессы, не требующие значительного возбуждения молекул и, в то же время, способные обеспечить селективность. К таким процессам

относится процесс образования слабых ван-дер-ваальсовых связей молекул друг с другом, молекул с молекулами газа-носителя, или молекул с твёрдой поверхностью. Этот процесс ведет к конденсации и образованию молекулярных кластеров, причем кластеры могут быть различных размеров от димеров до сотен или больше молекул. Энергия, которая требуется для разрыва связей в кластерах, составляет порядка 0.05 эВ, и это намного меньше энергии селективной диссоциации изотопов или их ионизации в несколько эВ. В этом кроется привлекательность лазерных низкоэнергетических методов изотопного разделения, энергетически более эффективных как по сравнению с традиционными газовыми методами разделения, так и с методами, основанными на селективной по изотопам диссоциации молекул, либо ионизации молекул и атомов.

Для лазерного разделения изотопов в охлаждённых струях типична следующая постановка эксперимента (Рис. 2): газ молекул X, содержащих подлежащие разделению изотопы, либо этот же газ, разбавленный в газе - носителе Y до концентраций ~1-5%, испускается из круглого или щелевидного отверстия, либо сопла Лавалия с характерным размером ~0.1мм. В качестве газа-носителя часто применяются атомарные и легкие молекулярные газы (аргон, гелий, азот) с большим показателем адиабаты для того, чтобы обеспечить более эффективное охлаждение смеси при расширении, а также предотвратить столкновения между молекулами X во избежание обмена энергии, ведущего к потере селективности. При этом начальные температура и давление смеси газов над отверстием (перед входом в расширительную камеру) составляют  $T \sim 200-300$  К и  $P \sim 0.5-5$  атм. соответственно, а расширительная камера, в которую выходит струя, откачивается до низкого давления.



Рис. 2. Схематическое изображение процесса разделения изотопов методом селективного лазерного подавления кластерообразования.

При истечении струи смесь расширяется и охлаждается до поступательных температур  $T \leq 50$  К. При этом образуются димеры  $X_2$  и кластеры более общего вида  $X_m Y_n$ . Как уже отмечалось, возникновение таких димеров и кластеров происходит при низких температурах благодаря межмолекулярному ван-дер-ваальсову взаимодействию. Молекулы  $X$  одного из изотопов подвергаются лазерному резонансному колебательному возбуждению. В случае молекул  $SF_6$  и  $UF_6$  возбуждается Q-ветвь оптически активной колебательной моды  $\nu_3$  (далее будем также называть её резонансной модой). Молекулы  $X$ , подвергнутые колебательному возбуждению лазером, неспособны образовать кластер  $X_m Y_n$ , поскольку их внутренняя энергия, превышающая энергию связи в кластере, быстро расходуется на преддиссоциацию кластера. В результате подобного селективного подавления кластеризации один из изотопов остаётся в своём первоначальном молекулярном виде  $X$ , а другой переходит в состав тяжёлых ван-дер-ваальсовых кластеров  $X_m Y_n$ . Таким образом, даже если изначальная относительная разница  $\frac{\Delta m}{m}$  в массах молекул, содержащих разные изотопы, невелика, быстрое кластерообразование значительно увеличивает относительную разницу этих масс. Это приводит к тому, что многократно возрастает разница в

скоростях диффузии частиц разного типа, что кардинально увеличивает эффективность разделения изотопов в единичном процессе. В схеме, представленной на Рис. 2, это приводит к тому, что тяжёлые кластеры, вследствие их большой инерции и малого коэффициента диффузии, концентрируются вблизи оси струи, а молекулы X с отделяемым изотопом оказываются преимущественно на краях струи.

Возможность высокоселективного лазерного колебательного возбуждения  $\text{SF}_6$  и  $\text{UF}_6$  обусловлена тем фактом, что Q-ветвь спектра поглощения молекул типа  $\text{XF}_6$  при низких колебательных температурах ( $T_v \leq 50$  К) имеет малую ширину. На Рис. 3, Рис. 4 и Рис. 5 показаны инфракрасные (ИК) спектры поглощения моды  $\nu_3$  молекулы  $\text{UF}_6$  для колебательных температур молекулы  $T_v = 300, 100$  и  $50$  К, соответственно, рассчитанные нами по методу, приведённому в следующей главе. Сразу же отметим, что колебательная температура молекул  $\text{SF}_6$  в расширяющихся струях значительно превышает поступательную. В случае  $\text{UF}_6$  они близки друг к другу. В действительности, даже при сканировании спектра узкополосным источником, например, лазером, отдельные пики поглощения, представленные на Рис. 3, Рис. 4 и Рис. 5 штрихами, сливаются в одну огибающую. Причина в том, что резонансным переходам, отмеченным на рисунках штрихами нулевой ширины, в действительности свойственна собственная ненулевая ширину (см. ниже).

При  $T \geq 50-70$  К наблюдаемая ширина Q-ветви определяется т.н. эффектом "горячих переходов" (англ. hot band transitions), который приводит к значительному уширению Q-ветви вплоть до  $\sim 5-10$   $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Данный эффект возникает оттого, что молекулярные колебания не являются строго гармоническими. В результате частота возбуждаемого лазером перехода, скажем интересующего нас перехода  $V_3=0 \rightarrow V_3=1$  в колебательной моде  $\nu_3$  (далее чаще всего для определённости будем говорить о нём), зависит от начальных колебательных чисел всех колебательных мод молекулы. Населённости этих состояний значительны при колебательных температурах, сравнимых с колебательными квантами молекулы или превышающих их.

Колебательные кванты мод, скажем, молекулы  $UF_6$  имеют величины в диапазоне  $\sim 200-1000$  К, поэтому эффект горячих переходов можно исключить лишь при температурах  $\sim 50$  К и ниже, когда почти все молекулы газа находятся в основном колебательном состоянии.

Как видно из рисунков, при колебательной температуре 300 К наблюдаемая спектральная ширина Q-ветви значительна. Молекулы распределены по множеству начальных колебательных состояний, и невозможно применить лазер для одновременного воздействия на все из них, так как приходится выбирать одну из множества линий поглощения, соответствующую группе молекул с определённым колебательным состоянием. При 100 К частотный диапазон расщепления Q-ветви составляет оценочно до  $0.5 \text{ см}^{-1}$ , и молекулы газа по-прежнему находятся в нескольких колебательных состояниях. При 50 К почти все молекулы газа находятся в основном колебательном состоянии, и поэтому при  $T_V \leq 50$  К Q-ветвь представляет собой практически один резонанс.

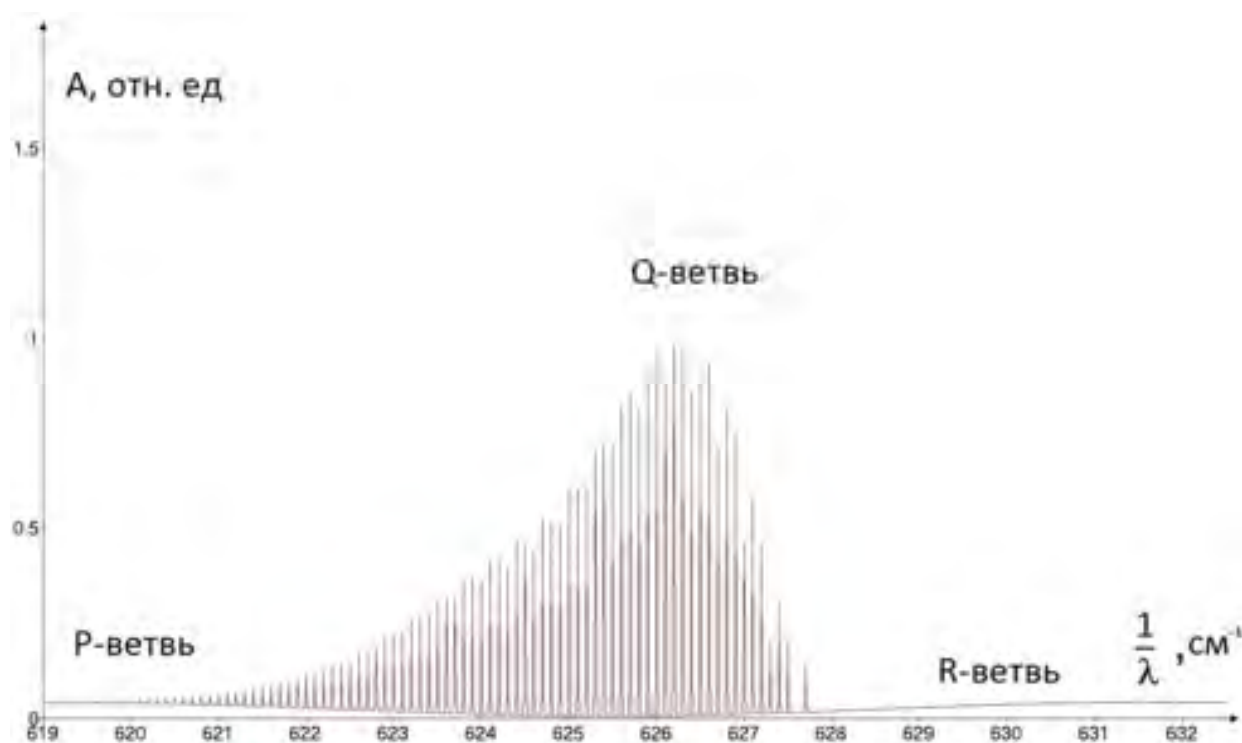


Рис. 3. Спектр поглощения моды  $\nu_3$  молекулы  $UF_6$  при колебательной температуре 300 К. Величина А-амплитуда поглощения, выраженная в относительных единицах. Ширина индивидуальных линий Q-ветви на данном рисунке для большей ясности выбрана равной  $0,005 \text{ см}^{-1}$ . В действительности она на порядок больше (см. основной текст), поэтому спектральный прибор улавливает лишь огибающую кривую данных спектральных линий. Множество линий Q-ветви иллюстрирует многочисленность

колебательных состояний, в которых находятся молекулы при температуре 300 К (это - обсуждающиеся в тексте «горячие переходы»).

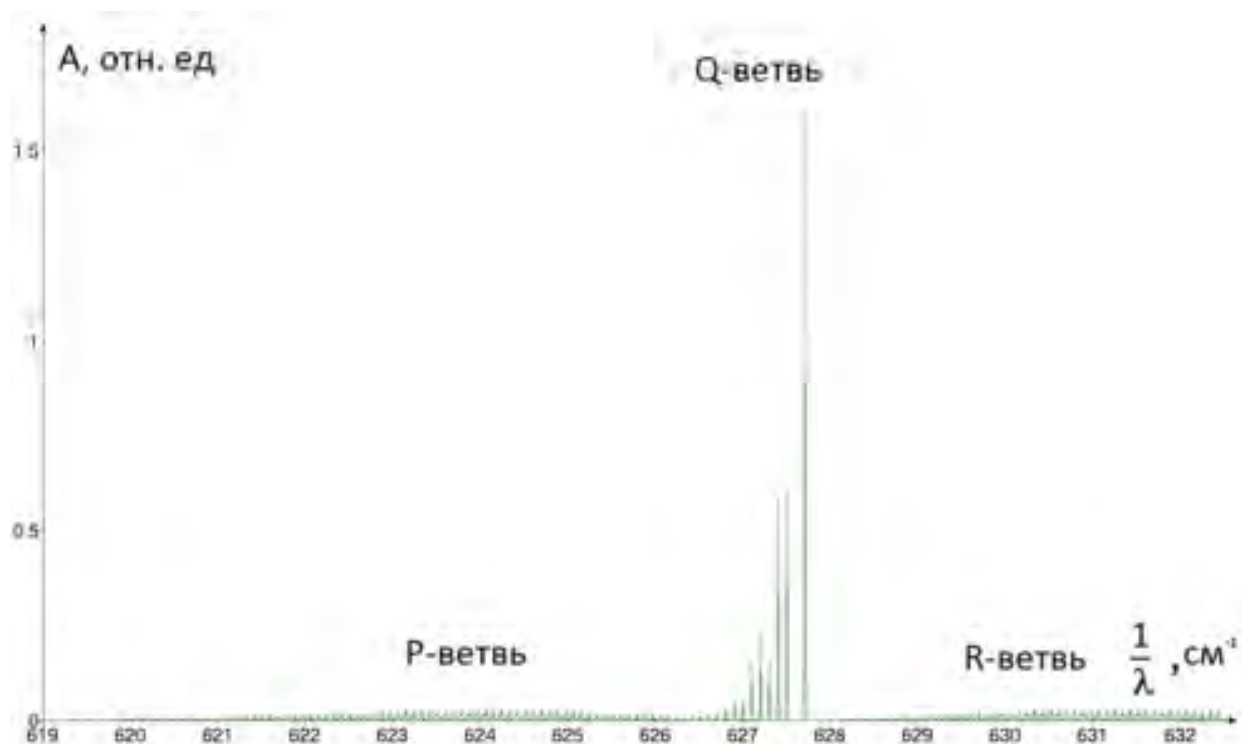


Рис. 4. Спектр поглощения моды  $\nu_3$  молекулы  $\text{UF}_6$  при колебательной температуре 100 К. Величина  $A$ -амплитуда поглощения, выраженная в относительных единицах. Из сравнения с предыдущим рисунком видно, что число населённых колебательных состояний значительно меньше, чем при температуре 300 К.

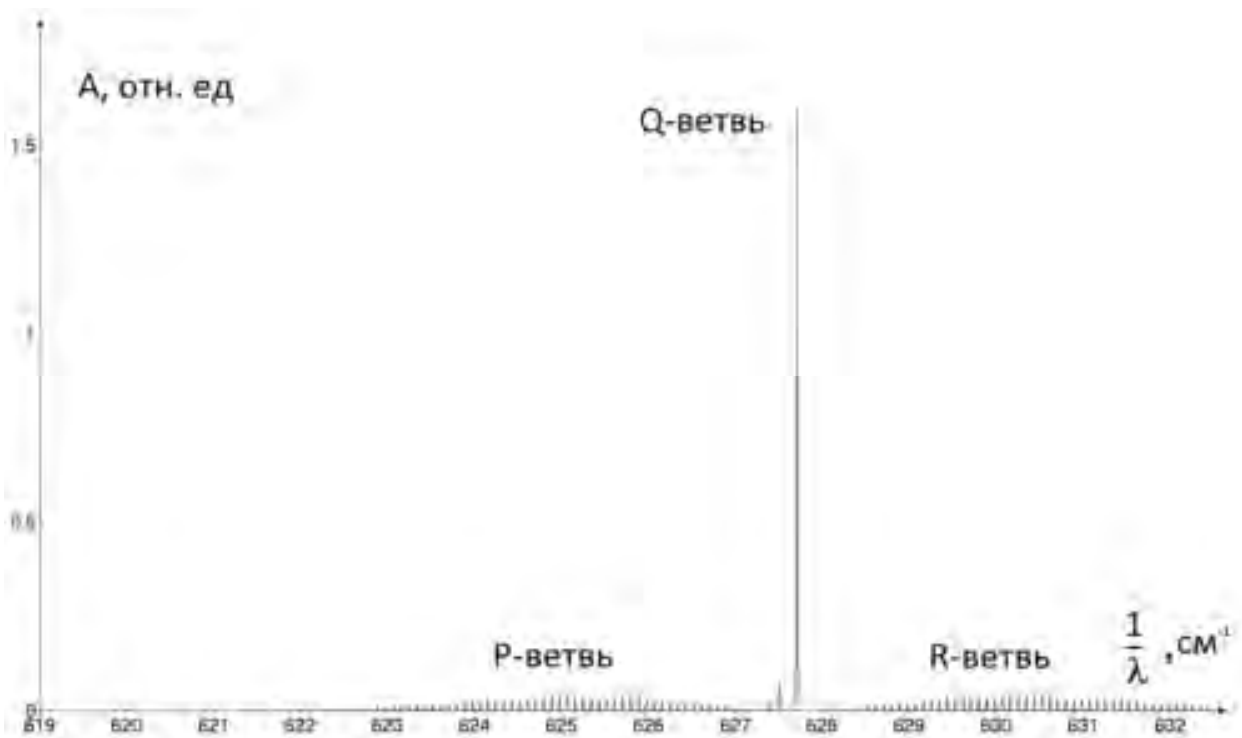


Рис. 5. Спектр поглощения моды  $\nu_3$  молекулы  $\text{UF}_6$  при колебательной температуре 50 К. Величина  $A$ -амплитуда поглощения, выраженная в относительных единицах. Подавляющая часть молекул находится в основном колебательном состоянии, которому соответствует наиболее интенсивная спектральная линия поглощения в  $Q$ -ветви. Резонансное лазерное поглощение на частоте этой линии позволяет эффективно закачивать колебательную энергию во все молекулы. Видно, что  $P$ - и  $R$ - ветви по-прежнему состоят из множества линий, соответствующих теперь основному начальному колебательному состоянию, но разным начальным вращательным состояниям молекул.

Ширина  $Q$ -ветви при  $T_v \leq 50$  К обусловлена шириной отдельных резонансов, которая определяется, главным образом, двумя эффектами. Обсудим их.

Энергия, закачанная в резонансную моду, за время  $\tau_{VV'} \sim 10^{-10}$  с (см. раздел 2), переходит в другие многочисленные колебательные степени свободы многоатомной молекулы, каковыми являются, например, гексафториды. Это приводит к появлению у каждого резонанса ширины  $\lambda_{VV'} = 1/\tau_{VV'} \sim 0,05 \text{ см}^{-1}$ .

Следующий по степени важности эффект уширения является результатом колебательно-вращательного взаимодействия. Последнее возникает вследствие небольшого изменения главных моментов инерции молекулы при увеличении амплитуды относительных колебаний ядер, происходящем при изменении её колебательного состояния. Соответствующее частотное уширение  $\delta\omega$  прямо пропорционально вращательной температуре молекулы,  $T_R$ , которая во всех

случаях с большой точностью равна поступательной температуре  $T$ . По величине оно составляет

$$\delta\omega = \frac{9\theta}{\hbar\omega_0} T$$

Здесь  $I_0$  - момент инерции в основном колебательном состоянии,

$$\theta = \frac{\hbar^2}{2I_0}$$

- вращательный квант молекулы,  $\omega_0$  - частота колебания. В случае колебания  $\nu_3$  молекулы  $\text{UF}_6$   $\hbar\omega_0 \approx 900 \text{ K}$ ,  $\theta = 0,06 \text{ см}^{-1}$ . При температуре 50 К вклад колебательно-вращательного взаимодействия в суммарную ширину Q-ветви спектра  $\text{UF}_6$  составит, таким образом,  $\delta\omega \approx 0,003 \text{ см}^{-1} \ll \lambda_{VV}$ , то есть этим эффектом можно пренебречь. Для сравнения укажем, что изотоп-сдвиг в случае колебания  $\nu_3$  молекулы  $\text{UF}_6$  составляет  $0,6 \text{ см}^{-1}$ . Из вышесказанного видно, что при низких температурах газа Q-ветвь имеет значительно более низкую спектральную ширину по сравнению с изотоп-сдвигом. Таким образом, наиболее интенсивные линии Q-ветвей изотопов, соответствующие колебательным переходам из основного состояния молекулы  $\text{SF}_6$  и  $\text{UF}_6$ , не перекрываются, и при резонансной частоте облучения одного из изотопов в Q-ветви, на другой изотоп не оказывается почти никакого воздействия. По этой причине метод низкоэнергетического селективного лазерного возбуждения перспективен и позволяет одновременно возбуждать в струе газа почти все молекулы данного изотопа.

Впервые возможность селективного подавления кластерообразования и образования димеров молекул в охлаждённых потоках при помощи лазера была доказана в опытах группы Ван ден Берга (Н. Van den Bergh) в Федеральной политехнической школе Лозанны [18-20]. Результаты опытов по разделению изотопов серы, содержащихся в молекулах  $\text{SF}_6$ , приведены в [2]. Доказано, что селективное резонансное облучение молекул  $\text{SF}_6$  с изотопами серы 32, 33, 34 позволяет предотвратить образование кластеров. Для регистрации образованные кластеры ионизовались электронами и анализировались в масс-спектрометре. На Рис. 6 представлены результаты измерений относительных концентраций ионов



$SF_5Ar^+$  до и после воздействия излучения. Считается, что количества ионов  $SF_5Ar^+$ , обнаруженных в масс-спектрах, отражают соответствующие количества кластеров вида  $SF_5Ar_m$  до их ионизации. Из Рис. 6 видно, что лазер практически полностью подавляет кластерообразование выбранного изотопа, и при этом не влияет на кластерообразование других изотопов.

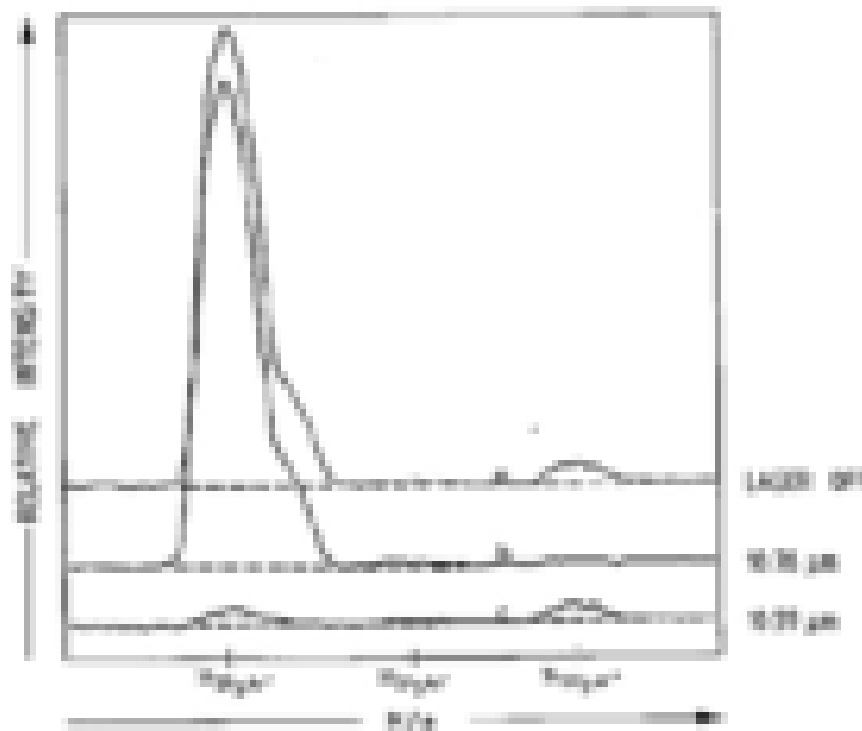


Рис. 6. Масс-спектры ионов  $SF_5Ar^+$  изотопов серы 32, 33, 34 до и после включения лазера. Смесь 0,5%  $SF_6$ , с Ar. Температура над соплом 225 К, давление над соплом 1,5 атм., диаметр сопла 0.1 мм. Расстояние между соплом и облучаемой областью струи 0,2 мм. Дистанция от сопла до скиммера 1 см, диаметр отверстия скиммера 1 мм. Мощность излучения 20 Вт, диаметр пятна лазера в фокусе 0,35 мм. На рисунке: *a* – в масс-спектре с выключенным лазером наблюдается природное изотопическое соотношение атомов серы; *b* – масс-спектр с включённым лазером, настроенным на резонансную частоту молекул  $SF_6$ , содержащих изотоп 34; *c* – масс-спектр с включённым лазером, настроенным на резонансную частоту молекул  $SF_6$ , содержащих изотоп 32.

Из результатов опыта [2] следует важный вывод, не отмеченный в [2]. Согласно правилу Эйнштейна, скорости вызываемых излучением лазера вынужденных переходов молекулы из начального состояния в конечное и обратно равны. В условиях опыта [2] скорость спонтанного излучательного перехода молекулы  $v_3=1 \rightarrow v_3=0$  намного (на  $\sim 5$  порядков) уступает скорости вынужденных переходов. Предположим сначала, что энергия колебательного возбуждения моды

$\nu_3$  не переходит в другие колебательные моды. Тогда 50% молекул будет находиться в конечном "возбужденном" состоянии, а другие 50% молекул - в начальном "невозбужденном". Невозбужденные молекулы неизбежно образовывали бы кластеры. Но лазер постоянно удерживает равные населенности нижнего и верхнего уровней, поэтому, в конечном итоге, все изотопы окажутся в кластерах. Но это противоречит наблюдаемому на Рис. 6 эффекту полного подавления кластерообразования на молекулах, возбуждаемых лазером. Вывод из опыта однозначен: верхнее колебательное состояние  $\nu_3$ -моды с большой скоростью  $\lambda_{\nu\nu'}$  опустошается за счёт обусловленных ангармонизмами переходов молекул в колебательные состояния других мод, играющие роль термостата. Поскольку число этих состояний велико, обратные переходы маловероятны. Так, в разделе 2 показано, что в молекуле  $UF_6$  в области энергий возбуждения, соответствующих  $\nu_3=1$ , на один обратный сантиметр частотной шкалы приходится  $\sim 100$  колебательных состояний. Модель возбуждения  $\nu_3$ -моды с учётом её ангармонизма и диссипации энергии при взаимодействии с термостатом в разделе 2.

К преимуществам метода разделения изотопов путём селективного предотвращения кластерообразования (иногда его называют «метод кластер-молекула») можно отнести высокую достигаемую величину коэффициента разделения, который в [2] для изотопов серы составил  $\alpha \sim 2,0$  в единичном процессе. К недостаткам можно отнести невысокую производительность, обусловленную тем, что целевой газ приходится разбавлять в газе-носителе до концентрации, составляющей порядка одного процента.

Большую важность для успешного осуществления процесса лазерного подавления кластерообразования играет пространственное разрешение эксперимента. Диаметр сфокусированного линзой лазерного пятна в [2] составлял 0,35 мм, а расстояние между соплом и фокусом линзы - 0,2 мм. Требования к пространственным характеристикам эксперимента не могут быть хуже вышеперечисленных, т.е. должна быть обеспечена возможность фокусировки лазера и изменения положения облучаемой области с пространственной

погрешностью не хуже  $\sim 0,2 \div 0,3$  мм. Необходимо облучать участок струи, в котором ещё нет кластеров, поскольку кластеризация вносит значительные изменения в колебательно-вращательные спектры [21], зачастую сдвигая соответствующие частоты спектральных линий на несколько  $\text{см}^{-1}$ , что препятствует одновременному селективному возбуждению всех молекул целевого изотопа.

В главе 2 показано, что при резонансном лазерном возбуждении молекул существует необычный эффект, который необходимо учитывать при планировании опытов:

1) степень колебательного возбуждения (а именно, число  $q$  поглощённых молекулой колебательных квантов резонансной с лазером молекулярной моды) очень мала, если интенсивность лазерного импульса  $P$  (плотность потока энергии в лазерном луче) меньше определённого критического значения  $P_{CR}$ ;

2) степень возбуждения скачкообразно (примерно на порядок) возрастает при переходе через границу  $P=P_{CR}$ ; указанный эффект обусловлен двумя свойствами многоатомных молекул: ангармонизмом взаимодействующей с лазерным полем колебательной моды и обменом энергией с другими модами;

3) при  $P > P_{CR}$  число  $q$  определяется только плотностью энергии  $\Phi = P\tau_P$  (так называемый "флюенс") [22], где  $\tau_P$  - длительность лазерного импульса, причём  $q$  монотонно возрастает с увеличением величины  $\Phi$ . При достаточно большом значении "флюенса",  $\Phi > \Phi_{CR}$ , достигается граница диссоциации, что соответствует в пересчёте на энергию квантов  $\nu_3$  -моды  $q \sim 50$  и молекулы диссоциирует в соответствии с экспериментами (см. обзор [7] и ссылки в нём), то есть происходит ИК МФД - инфракрасная многофотонная диссоциация (см. далее). В случае разделения на молекулы и кластеры требуется создать всего лишь  $q \sim E_{DISS}/\hbar\omega_0 \sim 0,3$ , где  $E_{DISS} \sim 280\text{K}$  - энергия диссоциации димера  $\text{XF}_6\text{Ar}$  [23], 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:  $\lambda_{EX} \gg \lambda_{VT}$ .

Как отмечалось выше, можно предположить, что в методе SILEX используются процессы, аналогичные описанным в опыте [2], то есть метод селективного лазерного подавления кластеризации молекул в охлаждённой струе. Начиналось с того, что ещё ранее, в 1988 году, в Австралии была создана компания SILEX с целью разработки новых технологий разделения. В 2000 году ею был продемонстрирован процесс обогащения урана нового поколения. С 1999 году в сотрудничестве разработки были поддержаны правительством США. В 2007 году вместе с Hitachi, Cameco и General Electric компания начала строить в США пилотную установку по лазерному разделению изотопов, на которой в 2013 году убедились в практической осуществимости технологии SILEX.

По информации SILEX, коэффициент обогащения ступени  $\alpha$ -1 по технологии SILEX намного (1,6-16 раз) выше, чем по действующим центрифужным методам [15]. Отсюда вытекает, что для разделения требуются намного меньшие территории и меньшие затраты энергии.

Возвращаясь к истории исследований по низкоэнергетическому селективному лазерному разделению изотопов, упомянем ещё один метод, рассмотренный, например, в ранее цитированной работе [2].

Ван-дер-ваальсовы молекулы, получившие достаточную энергию за счёт поглощения инфракрасного фотона, способны претерпевать колебательную преддиссоциацию по своей слабейшей связи. Осколки диссоциировавших частиц разлетаются в разные стороны в результате эффектов отдачи и, находясь в бесстолкновительной области струи, покидают струю. Кластеры, содержащие разные изотопы, к примеру,  $^{32}\text{SF}_6\text{Ar}$  и  $^{34}\text{SF}_6\text{Ar}$ , имеют соответствующий изотоп-сдвиг резонансных частот поглощения ИК фотонов, и поэтому существует возможность разделения изотопов по методу селективной преддиссоциации кластеров (ван-дер-ваальсовых молекул). В отличие от метода селективного предотвращения кластерообразования, когда целевые молекулы колебательно накачиваются ИК-лазером в струе ещё до момента начала кластеризации, в

методе селективной преддиссоциации кластеров требуется облучение уже готовых кластеров в бесстолкновительной области струи. В [2] приведены результаты экспериментов, демонстрирующих возможность подобного процесса разделения на примере аргоновой струи, содержащей молекулы SF<sub>6</sub>. Схема эксперимента подобна таковой для метода селективного предотвращения кластеризации (Рис. 2), но с тем различием, что область, подверженная излучению ИК-лазера, сдвинута не на 0,2 мм вниз по течению струи, а на 4 мм в бесстолкновительную область потока, состоящую из кластеров и газа. Было обнаружено, что разделение невозможно при концентрациях SF<sub>6</sub>, превышающих 3%. Этот факт объяснён следующим образом: при высоких концентрациях SF<sub>6</sub> образуются всевозможные кластеры вида (SF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>(Ar)<sub>m</sub>. Вследствие их большого разнообразия наблюдаемый спектр поглощения оказывается широким, что резко снижает селективность метода. Согласно эксперименту, данное затруднение в некоторой степени разрешается, если снизить концентрацию SF<sub>6</sub> до 1 %, когда из-за малости концентрации SF<sub>6</sub> преимущественно образуются кластеры вида SF<sub>6</sub>(Ar)<sub>m</sub>. На Рис. 7 представлены измеренные спектры поглощения различных кластеров SF<sub>6</sub>(Ar)<sub>m</sub> (в действительности снимались масс-спектры ионов, получавшихся в результате ионизации кластеров электронами). Кластеры, имеющие мало атомов Ar, имеют значительно уширенные спектры, поскольку в них имеется много вариантов относительного размещения молекулы SF<sub>6</sub> и атомов аргона. При m>7 спектры перестают меняться, поскольку молекула SF<sub>6</sub> полностью окружена атомами Ar. В таком случае молекула SF<sub>6</sub> поглощает ИК-фотон так, как будто находится в твёрдой матрице из атомов Ar. Заметим, что в изолированной молекуле SF<sub>6</sub> максимум поглощения наблюдается при 949 см<sup>-1</sup>, а у SF<sub>6</sub> в матрице из Ar- при 939 см<sup>-1</sup>. Кластеры SF<sub>6</sub>(Ar)<sub>m>7</sub> с узким спектром поглощения составляют малую долю из всех видов образующихся кластеров, поэтому наблюдаемый спектр поглощения оказывается широким, что снижает селективность. Так, в [2] удалось добиться лишь небольшой величины коэффициента разделения в единичном процессе α~1,2. Это обстоятельство накладывает принципиальное ограничение на эффективность метода колебательной преддиссоциации кластеров.

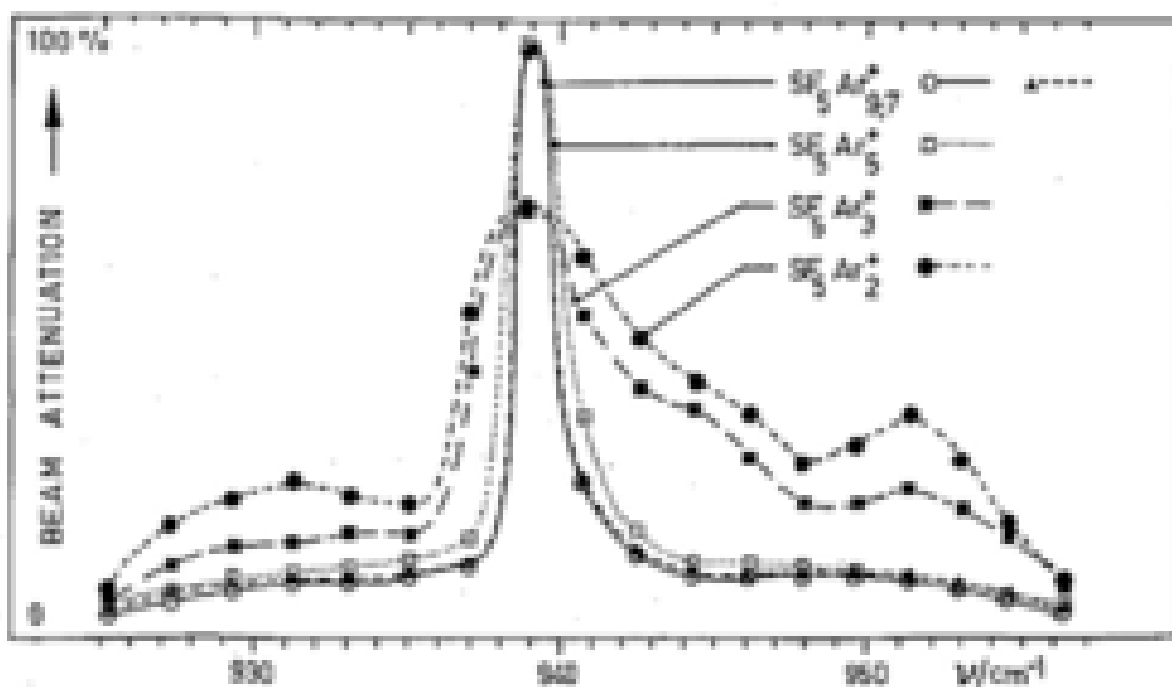


Рис. 7. Спектры поглощения, соответствующие различным кластерам  $SF_6Ar_m$ .

Очевидно, что для теоретического рассмотрения низкоэнергетических процессов лазерного разделения изотопов тяжелых молекул, как  $UF_6$ , необходимо разобраться в процессах охлаждения этих молекул в сверхзвуковых потоках и понять, как при этом трансформируется их спектр поглощения. Этим вопросам посвящена следующая глава.

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

При разработке лазерно-молекулярного метода разделения изотопов одной из ключевых задач является измерение профиля колебательной температуры  $T_V$  молекул  $XF_6$  в сверхзвуковой струе, содержащей эти молекулы. Детали вычислений, приведённых в данном разделе, можно найти в [24]. Рассмотрим для определенности молекулу  $UF_6$ , спектральные свойства которой достаточно хорошо известны. В данном разделе представлена теория, позволяющая по

измеренному спектру поглощения в ИК-активной полосе  $\nu_3$  определить  $T_V$  в каждом сечении расширяющейся струи с погрешностью  $\sim 10\text{K}$ .

Энергию молекулы гексафторида принято записывать следующим образом [25]:

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

Здесь  $i=1, \dots, 6$  – номер колебательной моды,  $V_i=0, 1, 2, \dots$  – полное число колебательных квантов в соответствующей моде,  $d_i$  – её кратность вырождения,  $x_{ij}$  – коэффициенты ангармонизмов,  $B' = B(1 - \zeta_3)$ ,  $B = \hbar^2 / (2I_0)$  – вращательный квант молекулы,  $I_0$  – её момент инерции для случая, когда ядра находятся в положениях равновесия,  $J$  – полный угловой момент молекулы,  $\zeta_3 = 0,18 \pm 0,02$  – параметр, характеризующий эффект кориолисова взаимодействия между вращениями и колебаниями молекулы [25,26]. Матрица коэффициентов ангармонизмов симметрична:  $x_{ij} = x_{ji}$  [26,27]. Известные к настоящему времени значения этих коэффициентов приведены в [28].

Молекула гексафторида урана имеет октаэдрическую структуру (группа симметрии  $O_h$ ), которая характеризуется шестью нормальными колебаниями, обозначаемыми как  $\nu_i$  ( $i=1, \dots, 6$ ), с кратностями вырождения  $d_i$ , равными 1, 2, 3, 3, 3 и 3, соответственно [29]. Три из них ( $\nu_1, \nu_2, \nu_5$ ) активны только в спектре КР, два колебания ( $\nu_3, \nu_4$ ) – только в ИК – спектре, а одно ( $\nu_6$ ) – неактивно в обоих спектрах. 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:

$$\omega_P = \omega_Q - 2B(1 - \zeta_3)J, \quad \omega_R = \omega_Q + 2B(1 - \zeta_3)(J + 1) \quad (2)$$

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

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”) [25]. Помимо этого, каждый «горячий переход» имеет обширную вращательную тонкую структуру, что также вносит вклад в форму ИК-спектра поглощения.

Детали расчёта скорости перехода  $V_3=0 \rightarrow V_3=1$  молекулы  $UF_6$  под действием зависящего от времени по гармоническому закону электрического поля  $E(t)=E_0 \cdot \sin\gamma_0 t$  приведены в разделе 2.1. Расчёт проводился по “золотому” правилу Ферми [26] 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  $\alpha, \beta, \gamma$ - углы Эйлера [26], 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:  $D \equiv \langle V_3 = 0 | \hat{d}_{z'} | V_3 = 0 \rangle = 0,4 \cdot 10^{-18} \text{СГС}$  [30]. 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, описывающие её вращение (см. [26], формула (103.8)) и внутреннее колебательное движение ядер в системе молекулы, которое подобно движению трёхмерного изотропного осциллятора. Для учёта типичной немонаохроматичности спектрального прибора  $\Delta\gamma_0 \sim 0,3 \text{см}^{-1}$  дираковские  $\delta$ -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  $f_J$ , выражения для которых



приведены в разделе 2.1. Первый из них зависит от полного набора  $V$  из шести ранее введённых колебательных квантовых чисел, а второй - от вращательного момента молекулы  $J$ .

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  $\gamma_0$  коэффициент, пропорциональный толщине струи и плотности молекул в ней,

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

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

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

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  $C$  для колебания  $\nu_3$  приведены на Рис. 8.

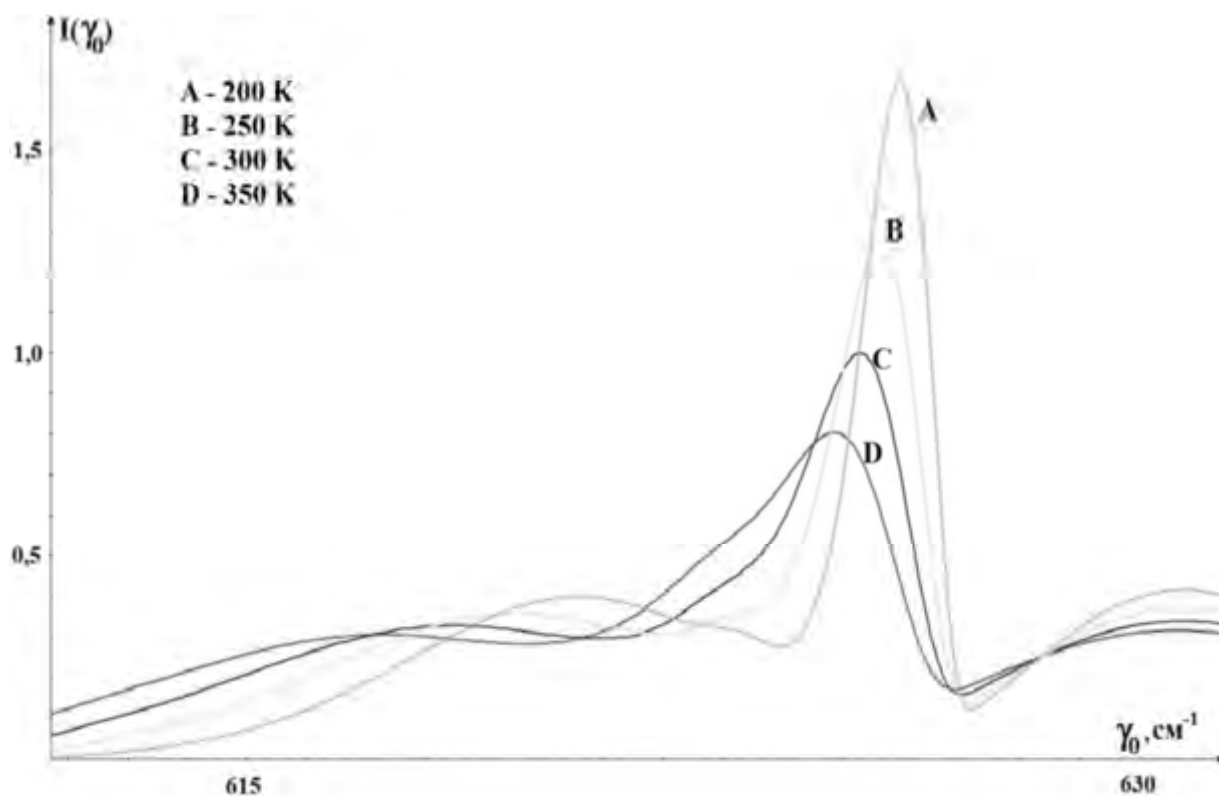


Рис. 8. Теоретическая температурная зависимость ИК-спектра поглощения  $UF_6$  в области полосы  $\nu_3$ .

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. 9.

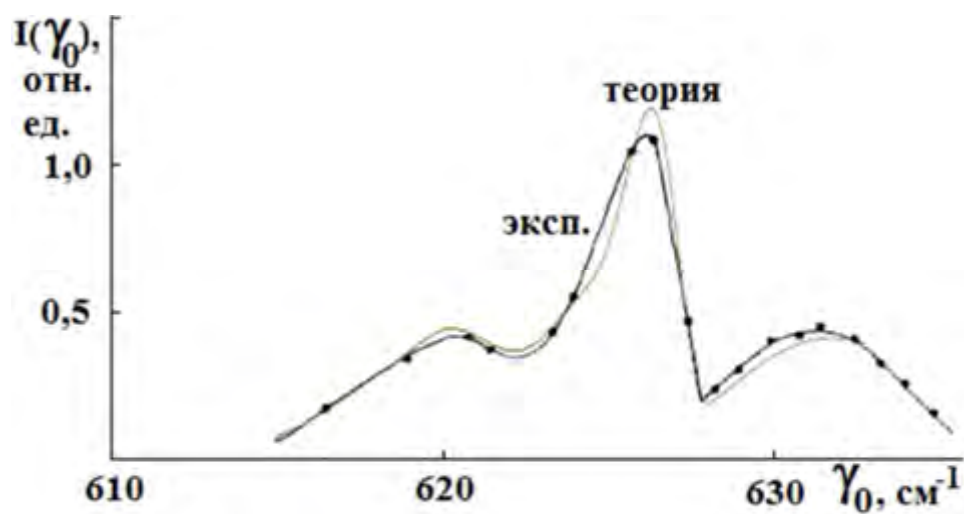


Рис. 9. Сравнение расчёта по формуле (5) с измеренным в [30] спектром поглощения молекул  $UF_6$  в области частот вблизи полос  $\nu_3$  при температуре 300K.

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 [28]. Согласно нашему расчёту, при  $T=300K$  среднеквадратичное отклонение теории от эксперимента увеличивается в два раза при изменении температуры на  $\sim 20K$ . Это означает, что в наиболее существенной для селективного возбуждения температурной области  $T \leq 100K$  можно рассчитывать на погрешность  $\Delta T \sim 10K$ . При  $T=300K$  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.

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 [31] было предложено использовать метод диодной лазерной спектроскопии для измерения степени обогащения гексафторида урана. В связи с этим были произведены измерения тонкой структуры спектров поглощения  $^{238}UF_6$  и  $^{235}UF_6$  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  $\nu_3$ . Дипольно разрешённый переход  $V_3 = 0 \rightarrow V_3 = 1$  по-прежнему обусловлен оператором возмущения (4), а дипольно запрещённый переход  $V_1 = 0 \rightarrow V_1 = 1$  - 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 ИК спектрометра установили наличие в спектре поглощения тонкой гребёнчатой структуры с характерным периодом  $\sim 0,5 \text{ см}^{-1}$ . Измерения с лучшим разрешением, проведённые с помощью квантового каскадного лазера, установили наличие в спектре поглощения "ряби" с характерным периодом  $\sim 0,1 \text{ см}^{-1}$  (см. Рис. 10).

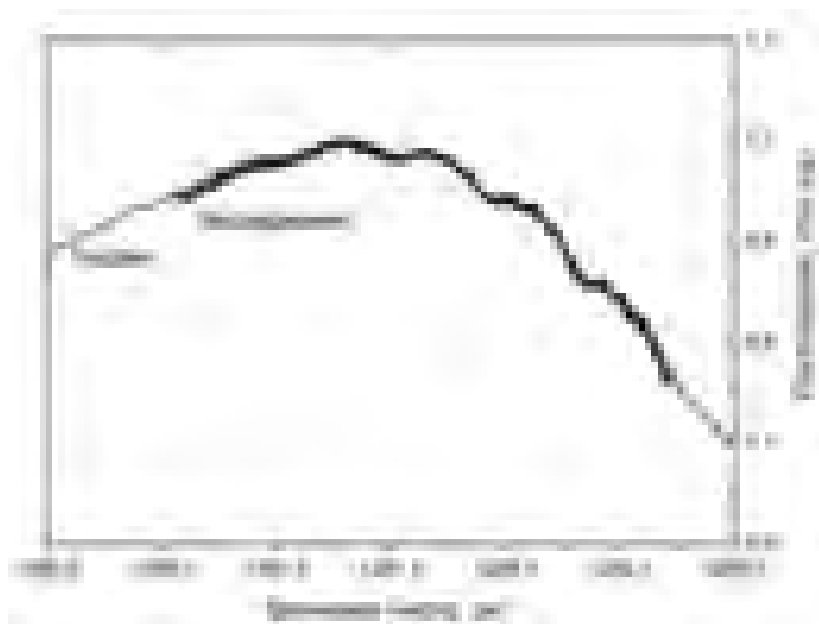


Рис. 10. Сравнение модельного спектра  $\nu_1+\nu_3$   $^{238}\text{UF}_6$  с экспериментальным при температуре 300К, полученным с помощью лазерного спектрометра на основе квантового каскадного лазера.

Нам не удалось отыскать в литературе ясное объяснение этого явления, поэтому приведём его здесь. Как говорилось выше, при  $T=300\text{K}$  форма спектра определяется главным образом распределением молекул по трём низкочастотным модам с большими квантовыми числами  $V_{4,5,6} \leq 10$ . 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 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. Это даёт объяснение для гребенчатой структуры спектра. 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  $UF_6$ . Из Рис. 10 видно, что, помимо огибающей, модель неплохо описывает широкие особенности тонкой структуры, включая P, Q, R - ветви.

Для полосы  $\nu_1 + \nu_3$  теория хуже совпадает с экспериментом (см. Рис. 11), чем для полосы  $\nu_3$  (см. Рис. 9). Причина в том, что формула (1) в данном случае ещё менее точна, чем при описании полосы  $\nu_3$ , поскольку в вычислениях используется большее количество коэффициентов ангармонизмов. Сами по себе коэффициенты точно неизвестны. Кроме того, сама формула при больших значениях квантовых чисел даёт значительные отклонения рассчитанных по ней уровней энергии от истинных.

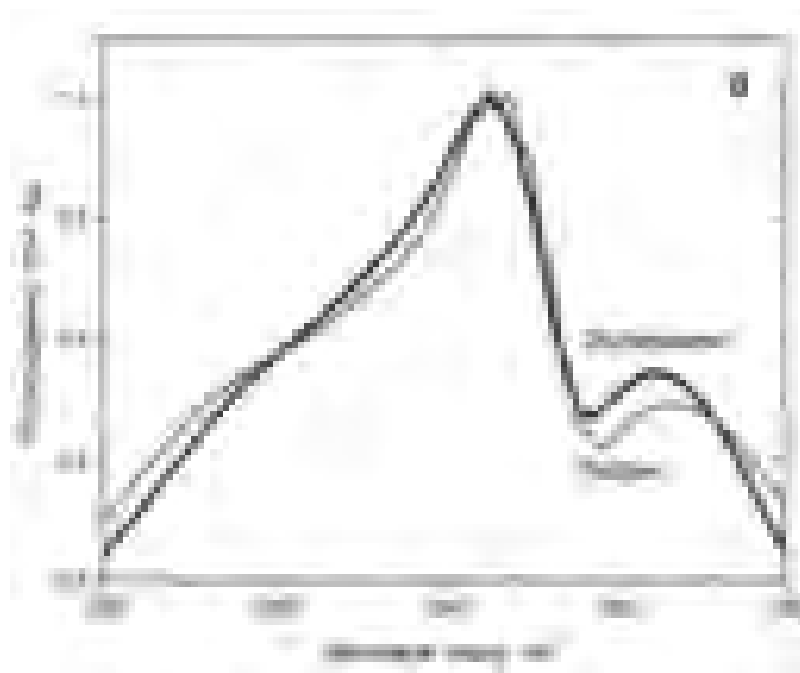


Рис. 11. Сравнение модельного спектра  $\nu_1 + \nu_3$   $^{238}\text{UF}_6$  с экспериментальным при температуре 300K, полученным с помощью ИК Фурье-спектрометра.

В данном расчёте потребовалось оптимизировать большой набор коэффициентов ангармонизма  $x_{ij}$ , чем в предыдущем. Результаты таковы:

$$x_{13} = -1,7 \pm 0,5, \quad x_{33} = -0,8 \begin{pmatrix} -0,7 \\ +1,3 \end{pmatrix}, \quad x_{12} + x_{23} = -4,1, \quad x_{11} = -0,3,$$

$$x_{14} + x_{34} = -0,6,$$

$$x_{15} + x_{35} = -0,6,$$

$$x_{16} + x_{36} = -0,4$$

Эти значения согласуются как с предыдущим расчётом, так и с данными [28]:

$$x_{13}=-1,6\pm 0,3, \quad x_{33}=-0,9\pm 0,4, \quad x_{12}+x_{23}=-4,2\pm 0,9, \quad x_{11}=-0,2\pm 0,3,$$

$$x_{14}+x_{34}=-0,5\pm 0,4, \quad x_{15}+x_{35}=-0,5\pm 0,4, \quad x_{16}+x_{36}=-0,3\pm 0,2$$

Графики интенсивности поглощения  $I(\gamma_0)$  при разных температурах и при фиксированном значении  $S$  для полосы  $\nu_1+\nu_3$  молекулы  $UF_6$  приведены на Рис.12.

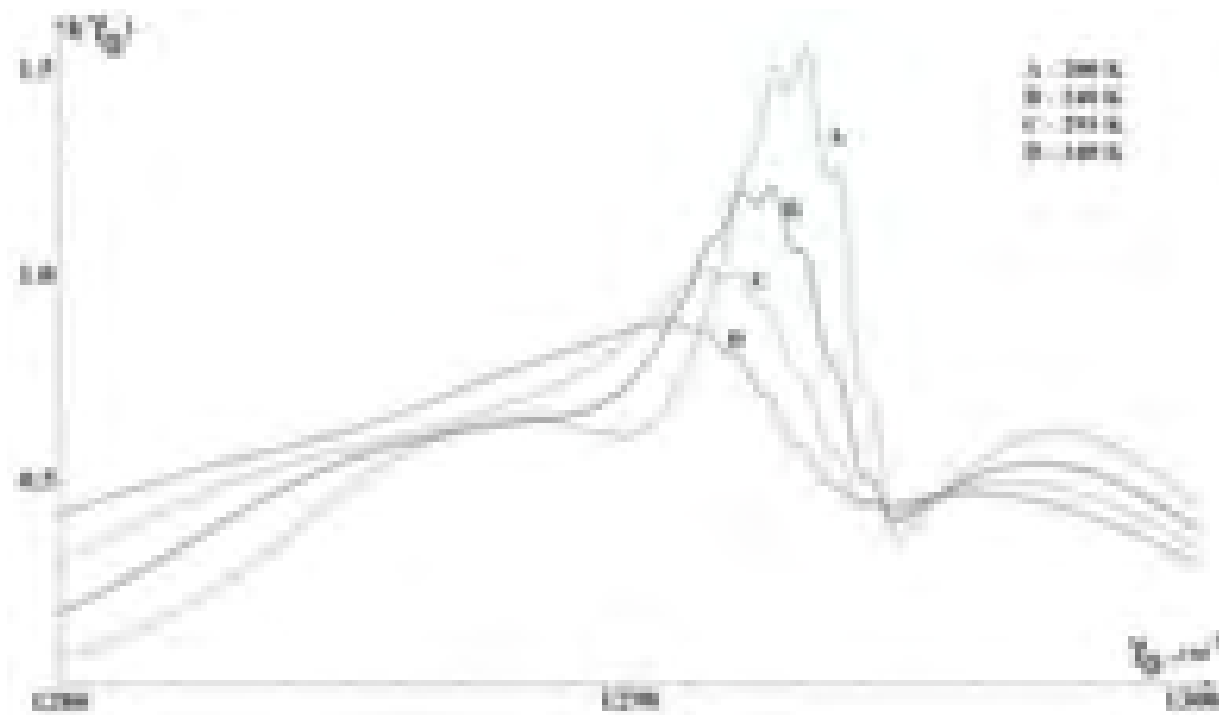


Рис. 12. Теоретическая температурная зависимость ИК-спектра поглощения  $UF_6$  в области полосы  $\nu_1+\nu_3$ .

### 2.1. Детальный расчёт спектра колебания $\nu_1+\nu_3$ .

Обертон  $\nu_1+\nu_3$  характеризуется частотой поглощения  $1292 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в одном элементарном акте, заключающемся в поглощении молекулой одного фотона, на один квант повышаются энергии двух колебательных мод:  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . В данном разделе рассчитан коэффициент поглощения в окрестности обертона. Показано, что этот процесс обусловлен эффектами ангармонизма, присущими колебательным степеням свободы молекулы.

Для нахождения частот колебательно-вращательных переходов молекулы, воспользуемся выражением для её энергии (1):

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

Колебательные моды  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  характеризуются высокими энергиями колебательного кванта, составляющими  $\sim 800\text{--}900\text{ K}$ , поэтому при расчёте формы спектра поглощения вблизи полосы  $\nu_1+\nu_3$  для случая комнатной температуры с достаточной точностью можно учитывать лишь состояния  $V=0,1$  для мод  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $V=0$  для  $\nu_2$ . Такое упрощение не подходит при рассмотрении мод  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_6$ , колебательные кванты которых ( $\sim 200\text{K}$ ) сравнимы с комнатной температурой, вследствие чего в условиях нашего опыта заселены и высоковозбуждённые колебательные состояния этих мод.

Таким образом, наборы колебательных квантовых чисел начального (« $i$ ») и конечного (« $f$ ») состояний молекулы имеют вид

$$V=(V_1=0, V_2=0, V_3=0, V_4, V_5, V_6), \quad V'=(V_1=1, V_2=0, V_3=1, V_4, V_5, V_6) \quad (8)$$

Здесь учтено, что в составном колебании  $\nu_1+\nu_3$  состояния мод  $i=2, 4, 5, 6$  не меняются под воздействием внешнего поля. Полные моменты в этих состояниях связаны соотношениями  $J'=J$ ,  $J'=J-1$  и  $J'=J+1$  для P, Q и R – ветвей, соответственно. Из (1) заключаем, что частоты переходов для P, Q и R ветвей даются соотношениями (см. также [30]):

$$\omega_P=\Omega-2B(1-\zeta_3)J, \omega_Q=\Omega, \quad \omega_R=\Omega+2B(1-\zeta_3)(J+1), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Omega=\omega_1+\omega_3+x_{13}+V_1(2x_{11}+x_{13})+V_2(x_{12}+x_{23})+V_3(2x_{33}+x_{13})+V_4(x_{14}+x_{34})+V_5(x_{15}+x_{35})+ \\ +V_6(x_{16}+x_{36})+2B\zeta_3 \end{aligned} \quad (10)$$

Из (9) и (10) ясно, что из-за наличия ангармонизмов частота перехода зависит от значений всех квантовых чисел  $V_1, \dots, V_6$ , а не только от чисел  $V_1$  и  $V_3$ . Таким образом, наблюдаемая спектральная ширина Q-ветви определяется именно молекулами, находящимися в возбуждённых состояниях низкочастотных мод. Этот эффект известен в литературе как уширение Q-ветви за счёт «горячих переходов» («hot band transitions»).

Теперь рассчитаем коэффициент поглощения  $k(\gamma_0)$  на частоте  $\gamma_0$  вблизи полосы поглощения  $\nu_1+\nu_3$ .

На струю газа толщиной  $L_j$  с объёмной плотностью молекул  $n_m$  падает излучение с частотой  $\gamma_0$  и плотностью потока энергии  $I_0$  на входе в газ.

Интенсивность на выходе равна  $I=I_0 \exp[-k(\gamma_0)L_j]$ , где  $k(\gamma_0)$  – коэффициент поглощения на частоте  $\gamma_0$ .

С достаточной для описания наших опытов точностью выпишем полный гамильтониан молекулы  $UF_6$ , на которую воздействует внешнее переменное электрическое поле  $\mathbf{E}=(0,0,E_0 \cdot \cos(\gamma_0 t))$ , направленное вдоль оси  $z$  неподвижной в пространстве системы отсчёта  $(x,y,z)$ :  $H=H_0+U$ ,  $U=U_E+U_A$ . Здесь

$$H_0 = H_V + H_R \quad (11)$$

– гамильтониан молекулы в гармоническом приближении,

$$H_V = \sum_{i=1}^6 \sum_{\alpha=1}^{d_i} \hbar \omega_i \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{(\partial q_{i\alpha})^2} + \frac{1}{2} q_{i\alpha}^2 \right], \quad H_R = B \hat{\mathbf{J}}^2,$$

– гамильтонианы, описывающие колебания молекулы и её вращение,  $\alpha=1, \dots, d_i$  – номера отдельных моды колебаний, принадлежащих  $i$ -ой вырожденной моде,  $q_{i\alpha}$  – нормальная координата этой отдельной моды. Далее,  $\hat{\mathbf{J}}$  – вектор полного углового момента молекулы,  $U_E = -d_Z E_0 \cdot \cos(\gamma_0 t)$  – энергия молекулы в электрическом поле,  $d_Z$  – проекция оператора её дипольного момента на ось  $z$  неподвижной в пространстве системы отсчёта  $(x,y,z)$ . Наконец,  $U_A$  – слагаемые в энергии, описывающие эффекты ангармонизма колебаний молекулы.

Для описания состояний молекулы наряду с системой отсчёта  $(x,y,z)$  введём перпендикулярные друг другу оси  $(x',y',z')$ , жёстко связанные с «каркасом» молекулы (чаще всего эту систему координат называют «молекулярной»). Эти оси исходят из её центра масс и проведены через положения равновесия трёх пар противоположных атомов фтора. Наглядно движение в моде  $\nu_3$  можно представить, используя термины классической механики. Она аналогична трёхмерному изотропному осциллятору, то есть точечному телу, прикрепленному пружинкой к неподвижной точке. Это тело совершает в пространстве движение по эллипсу с центром в точке закрепления пружинки. Вращение молекулы порождает кориолисовы силы, которые вызывают прецессию плоскости эллипса в системе  $(x',y',z')$ . На квантово-механическом языке это равносильно «перепутыванию» колебаний и вращения, что делает эти степени свободы не



независимыми. Это приводит к небольшому кориолисову расщеплению уровней возбуждённых колебательных состояний моды  $\nu_3$ . В данной работе это расщепление учтено в формулах (1), (11), которые дают правильные выражения (8), (9) для частот переходов. При расчёте коэффициента поглощения, допуская в его величине ошибку  $\sim x_{13}/\omega_l \equiv \xi \sim 0,01 \div 0,05$ , мы будем пренебрегать кориолисовым взаимодействием, чему и соответствует формула (11), оба слагаемых в правой части которой коммутируют. В этом приближении векторы состояний молекулы представляют собой произведение двух множителей, описывающих её вращение и колебания:

$$|\Psi\rangle = |V\rangle \cdot |r\rangle \quad (12)$$

Векторы начального и конечного состояний равны

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |V\rangle \cdot |r\rangle \equiv \Psi_i(\alpha, \beta, \gamma, q), & |r\rangle &\equiv |J, M, K\rangle, \\ |f\rangle &= |V'\rangle \cdot |r'\rangle \equiv \Psi_f(\alpha, \beta, \gamma, q), & |r'\rangle &\equiv |J', M', K'\rangle \end{aligned}$$

Здесь

$$|J, M, K\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)$$

– волновые функции, описывающие вращение жёсткого каркаса молекулы относительно системы  $(x, y, z)$ ,  $\alpha, \beta, \gamma$  – углы Эйлера, задающие положения осей  $(x', y', z')$  относительно  $(x, y, z)$ ,  $K$  и  $M$  – проекции полного момента на оси  $z$  и  $z'$ , соответственно. Углы Эйлера и функция  $D_{KM}^J$  («матрица поворота Вигнера») определены согласно [26]. Далее,

$$|V\rangle = \prod_{i=1}^6 \psi_i, \quad |V'\rangle = \prod_{i=1}^6 \psi'_i, \quad \psi_i = \prod_{\alpha=1}^{d_i} \psi_{i\alpha}(q_{i\alpha}), \quad \psi'_i = \prod_{\alpha=1}^{d_i} \psi_{i\alpha}(q_{i\alpha}) \quad (13)$$

Здесь  $\psi_{i\alpha}(q_{i\alpha})$  – волновая функция моды  $\alpha$  изотропного  $d_i$ -мерного осциллятора, характеризующаяся колебательным квантовым числом  $V_{i\alpha}$ . В гармоническом приближении энергия  $i$ -ой моды равна  $E_i = \hbar\omega_i(V_i + d_i/2)$ , где  $V_i = \sum_{\alpha=1}^{d_i} V_{i\alpha}$  – полное число колебательных квантов в  $i$ -ой моде. В начальном и конечном состояниях эти числа определены в (8). В (13) использовано координатное представление

векторов состояний. Векторы состояний  $i$ -ой моды кратко можно записывать, указывая число квантов  $V_{i\alpha}$  в каждой её отдельной моде. В частности, при  $V_3=1$  имеются три состояния  $|\alpha\rangle$  моды  $\nu_3$ , где  $\alpha=1, 2, 3$ , то есть  $|1,0,0\rangle \equiv |1\rangle$ ,  $|0,1,0\rangle \equiv |2\rangle$  и  $|0,0,1\rangle \equiv |3\rangle$ .

Из мод  $\nu_1$  и  $\nu_3$ , определяющих свойства составного колебания  $\nu_1+\nu_3$ , оптически активной является только  $\nu_3$ , то есть дипольный момент возникает только при колебаниях молекулы в этой моде. По этой причине оператор  $U_E$ , соответствующий дипольному приближению, не может произвести переход  $V_1=0 \rightarrow V_1=1$ , но вызывает переход  $V_3=0 \rightarrow V_3=1$ . В свою очередь переход  $V_1=0 \rightarrow V_1=1$  производится оператором  $U_A$ . Таким образом, суммарный переход, соответствующий составному колебанию  $\nu_1+\nu_3$ , возникает во втором порядке теории возмущений по слагаемому  $U$  в полном гамильтониане молекулы  $H$ . Вероятность перехода равна  $W_{fi} = |C_{fi}|^2$  (см., например, [26]), где  $C_{fi}$ —амплитуда вероятности перехода:

$$C_{fi} = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} dt U_{fn}(t) \exp(-i\omega_{fn}t) \int_{-\infty}^t dt' U_{ni}(t') \exp(-i\omega_{ni}t')$$

Здесь  $U_{fn}$  и  $U_{ni}$ —матричные элементы оператора возмущения  $U$  по собственным состояниям гамильтониана нулевого приближения  $H_0$ ,  $|n\rangle$  — промежуточное («виртуальное») состояние молекулы,  $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ . Из-за малости амплитуды внешнего электрического поля  $E_0$  нас интересуют только линейные по полю слагаемые в  $C_{fi}$ . По этой причине  $C_{fi} \approx C_I + C_{II}$ , где

$$C_I = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} dt (U_E)_{fn}(t) \exp(-i\omega_{fn}t) \int_{-\infty}^t dt' (U_A)_{ni} \exp(-i\omega_{ni}t'),$$

$$C_{II} = \left( -\frac{i}{\hbar} \right)^2 \sum_n \int_{-\infty}^{+\infty} dt (U_A)_{fn} \exp(-i\omega_{fn}t) \int_{-\infty}^t dt' (U_E)_{ni}(t') \exp(-i\omega_{ni}t')$$

Из приведённого выше обсуждения свойств операторов  $U_E$  и  $U_A$ , а также того обстоятельства, что в приближении независимости колебаний и вращения (12) оператор  $U_A$  не меняет вращательные квантовые числа, заключаем, что отличный от нуля вклад в  $C_I$  даёт член с

$$|n\rangle = |A\rangle \cdot |r\rangle \equiv |L\rangle, \quad |A\rangle \equiv |V_1 = 1, V_2 = 0, V_3 = 0, V_4, V_5, V_6\rangle \quad (14)$$

Аналогично, для  $C_{II}$  имеем:

$$|n\rangle = |B\rangle \cdot |r'\rangle \equiv |S\rangle, \quad |B\rangle \equiv |V_1 = 0, V_2 = 0, V_3 = 1, V_4, V_5, V_6\rangle \quad (15)$$

Учитывая соотношение  $\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) = 2\pi\delta(\omega)$ , после интегрирований по временам  $t$  и  $t'$  получаем:

$$C_{fi} = \frac{\pi i E_0}{\hbar^2} \delta(\gamma_0 - \omega_{fi}) T_{fi},$$

$$T_{fi} = T_1 - T_2, \quad T_1 = \frac{(d_Z)_{jL} (U_A)_{Li}}{\omega_{Li}}, \quad T_2 = \frac{(U_A)_{jS} (d_Z)_{Si}}{\omega_{jS}}$$

Здесь

$$(d_Z)_{nm} = \int d\tau \Psi_n^*(\alpha, \beta, \gamma, q) \cdot d_Z(\alpha, \beta, \gamma, q) \cdot \Psi_m(\alpha, \beta, \gamma, q), \quad (16)$$

$$(U_A)_{Li} \equiv \langle A | U_A | V \rangle, \quad (U_A)_{jS} \equiv \langle V' | U_A | B \rangle$$

Элементарный объём конфигурационного пространства молекулы даётся выражением:

$$d\tau = d\Gamma \cdot \prod_{i\alpha} dq_{i\alpha}, \quad d\Gamma = d\alpha \cdot d\beta \cdot d\gamma \sin \beta \quad (17)$$

Для расчёта вероятности перехода  $W_{fi} = |C_{fi}|^2$  применяем формулу (см. [32], параграф 65):  $[2\pi\delta(\omega)]^2 = 2\pi\delta(\omega) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) = 2\pi\delta(\omega) \cdot t$ , где  $t$  – время наблюдения.

Получаем:  $W_{fi} = \lambda \cdot t$ , где

$$\lambda = \frac{\pi E_0^2}{4\hbar^2} \delta(\gamma_0 - \omega_{fi}) |T_{fi}|^2$$

- вероятность перехода в единицу времени. Отсюда получаем формулу для сечения отдельного перехода « $i \rightarrow f$ »

$$\sigma_{if} = \frac{\lambda}{S} = \frac{\pi^2 \gamma_0}{c \hbar^3} G(\gamma_0 - \omega_{fi}) |T_{fi}|^2 \quad (18)$$

Здесь  $S = cE_0^2/(4\pi\hbar\gamma_0)$  - плотность потока фотонов,  $c$  – скорость света,  $G(\gamma_0 - \omega_{fi}) = \delta(\gamma_0 - \omega_{fi})$ . Искомое выражение для коэффициента поглощения имеет вид:

$$k(\gamma_0) = n_m \cdot \sum_{f,i} W_i \cdot \sigma_{if}(\gamma_0) \quad (19)$$

Здесь производится усреднение по начальным (« $i$ »= $(V,J,K,M)$ ) и суммирование по всем возможным конечным (« $f$ »= $(V',J',K',M')$ ) состояниям молекул,  $W_i = f_V \cdot f_J \cdot W_{KM}$  - доля молекул, находящихся в данном начальном состоянии « $i$ »= $(V,J,K,M)$ ,  $W_{KM} = 1/(2J+1)^2$  – доля молекул, находящихся в состоянии с конкретными значениями проекций  $K$  и  $M$ . Далее,  $f_V$  и  $f_J$  – доли молекул в соответствующих колебательных и вращательных состояниях. С учётом кратностей вырождения колебательных и вращательных мод из распределения Гиббса получаем для этих долей выражения:

$$f_V = g\left(V_4, \frac{\hbar\omega_4}{k_B T}\right) \cdot g\left(V_5, \frac{\hbar\omega_5}{k_B T}\right) \cdot g\left(V_6, \frac{\hbar\omega_6}{k_B T}\right), \quad g(x, y) = \frac{1}{2}(x+1)(x+2)(1-e^{-y})^3 e^{-xy},$$

$$f_J = \frac{(2J+1)^2 \exp\left[-\frac{B'J(J+1)}{k_B T}\right]}{\sigma_2}, \quad \sigma_2 = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 \exp\left[-\frac{B'J(J+1)}{k_B T}\right]$$

Реальная ширина  $\Delta\omega$  линии отдельного перехода « $i \rightarrow f$ » в нашем опыте определялась степенью немонахроматичности луча:  $\Delta\omega \approx 0,15 \text{ см}^{-1}$ . С учётом этого обстоятельства при расчёте коэффициента поглощения вместо  $\delta$ - функции в (18) использовался гауссов профиль

$$G(\gamma_0 - \omega_{fi}) = \frac{\Delta\omega}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \exp\left[-\frac{4\ln 2 \cdot (\gamma_0 - \omega_{fi})^2}{\Delta\omega^2}\right]$$

При таком выборе профиля  $\Delta\omega$  - его ширина на полувысоте.

Компоненту  $d_z$  дипольного момента в неподвижной системе отсчёта выражаем через его компоненты  $d'_x, d'_y, d'_z$  в системе отсчёта молекулы:

$$d_z = d'_x \cos \alpha_x + d'_y \cos \alpha_y + d'_z \cos \alpha_z \quad (20)$$

Здесь введены углы  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  между осями молекулы ( $x', y', z'$ ) и осью  $z$ .

Справедливы формулы:

$$\begin{aligned}
\cos\alpha_x &= -\sin\beta \cdot \cos\gamma \\
\cos\alpha_y &= -\sin\beta \cdot \sin\gamma \\
\cos\alpha_z &= \cos\beta \\
(21)
\end{aligned}$$

Используя их, а также матрицы поворота Вигнера для единичного момента, приведённые в [26], получаем:

$$\begin{aligned}
d_z &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{1,0}^1)_{r'r} (d'_-)_{BV} + \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{-1,0}^1)_{r'r} (d'_+)_{BV} + (D_{0,0}^1)_{r'r} (d'_z)_{BV} \\
d'_+ &= d'_x + id'_y \\
d'_- &= d'_x - id'_y \\
(22)
\end{aligned}$$

С учетом (12), (14)-(17), (20)-(22) получаем:

$$(d_z)_{fL} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{1,0}^1)_{r'r} (d'_-)_{V'A} + \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{-1,0}^1)_{r'r} (d'_+)_{V'A} + (D_{0,0}^1)_{r'r} (d'_z)_{V'A} \quad (23)$$

$$(d_z)_{Si} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(D_{1,0}^1)_{r'r} (d'_-)_{BV} + \frac{1}{\sqrt{2}}(D_{-1,0}^1)_{r'r} (d'_+)_{BV} + (D_{0,0}^1)_{r'r} (d'_z)_{BV} \quad (24)$$

При малых колебаниях, описываемых обобщёнными координатами  $q_{31}$ ,  $q_{32}$ ,  $q_{33}$ , атомы смещаются вдоль осей  $x'$ ,  $y'$  и  $z'$ , соответственно. Дипольный момент молекулы пропорционален их смещению из положений равновесия:

$$d'_\beta \approx a \cdot q_{3\beta} \quad (25)$$

Здесь  $a$  – незначительный для дальнейшего коэффициент. В приближении (25) матричные элементы от компонент дипольного момента  $d'_\beta$ , входящие в формулы (23) и (24) с точностью  $\sim \xi$  совпадают:  $(d'_\beta)_{V'A} \approx (d'_\beta)_{BV}$ . Следовательно,  $(d_z)_{fL} \approx (d_z)_{Si}$

и

$$T_{fi} \approx (d_z)_{Si} \cdot Q_{fi}, \quad (26)$$

$$Q_{fi} = \frac{(U_A)_{Li}}{\omega_{Li}} - \frac{(U_A)_{fS}}{\omega_{fS}} \quad (27)$$

В этом же приближении величина матричных элементов от  $d'_\beta$  определяется только состояниями моды  $\nu_3$ . Учитывая симметрию этих колебаний, заключаем, что  $\langle \alpha | d'_\beta | 0 \rangle = \delta_{\alpha\beta} \cdot \langle 3 | d'_3 | 0 \rangle$ , где  $\delta_{\alpha\beta}$  - символ Кронекера.

С учётом (1), имеем:  $\omega_{Li} \approx \omega_l, \omega_{fS} = \omega_{Li} + x_{l3}$ , то есть знаменатели дробей в правой части (27) в пределе  $\xi \rightarrow 0$  совпадают. Аналогичный вывод справедлив для числителей. Поскольку  $U_A \propto \xi$ , заключаем, что  $Q_{fi} \propto \xi^2$ ,  $k(\omega) \propto \xi^4$ .

Матричные элементы от матриц Вигнера вычисляются по формулам из [26]

$$(D_{KM}^J)^* = (-1)^{K-M} D_{-K,-M}^J, \quad \int \frac{d\Gamma}{8\pi^2} (D_{K'M'}^{J'})^* \cdot D_{km}^1 \cdot D_{KM}^J = \begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ -K' & K & k \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ -M' & M & m \end{pmatrix},$$

из которых, всилу свойств  $3j$ -символов, следуют правила отбора:  $J'=J$ ,  $J \pm 1$ ,  $K'=K+k$ ,  $M'=M+m$ . Учитывая эти правила, замечаем, что из пяти слагаемых в правых частях выражений (23) и (24) при любых значениях вращательных квантовых чисел отлично от нуля каждый раз бывает только одно. По этой причине каждое из трёх слагаемых,  $a=1,2,3$ , даёт независимый вклад в коэффициент поглощения:  $k(\gamma_0) = \sum_{a=1}^3 k^{(a)}(\gamma_0)$ . Заметим, что  $\omega_{fi}$  и множитель  $Q_{fi}$  в правой части (26) не зависят от проекций  $K'$ ,  $K$ ,  $M'$ ,  $M$ . Учитывая это, рассчитаем, например, вклад с  $a=3$ :

$$k^{(3)}(\gamma_0) = n_m \frac{\pi^2 \gamma_0}{9c\hbar^3} Q_{fi}^2 \sum_{V,J,J'} f_V f_J G(\gamma_0 - \omega_{fi}) |(d'_z)_{fi}|^2 \frac{2J'+1}{2J+1} S_K S_M$$

Здесь

$$S_K = \sum_{K',K} \begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ -K' & K & -1 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3}, \quad S_M = \sum_{M',M} \begin{pmatrix} J' & J & 1 \\ -M' & M & 1 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3},$$

где применена формула (106.12) из [26]. Кроме того, учтено, что с точностью  $\sim \xi$  множитель  $Q_{fi}$  не зависит от квантовых чисел, то есть является практически постоянным для всех переходов. Вычисляя аналогичным образом оставшиеся слагаемые, получаем:

$$k(\gamma_0) = C \cdot L(\gamma_0), \quad (28)$$

где

$$C = n_m n_m \frac{\pi^2 \gamma_0}{3c \hbar^3} Q_{fi}^2 d^2, \quad d^2 = \langle 001 | d'_z | 000 \rangle^2 = a^2 / 2,$$

$$L(\gamma_0) = \sum_V f_V \sum_{J', J} f_J G(\gamma_0 - \omega_{fi}) \frac{2J'+1}{2J+1}$$

Таким образом, результирующий коэффициент поглощения представляет собой сумму пиков поглощения, соответствующих отдельным колебательно-вращательным переходам. Приведенный в настоящей главе расчет касается линейного поглощения в ИК активных полосах. Однако при даже сравнительно небольшой мощности лазерного излучения имеют место нелинейные процессы, которые рассмотрены в следующей главе.

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

Рассмотренный в данном разделе эффект [24] порождается двумя свойствами многоатомных молекул: высокой плотностью колебательных уровней и ангармонизмами, которые, а) связывают между собой отдельные моды, в результате чего энергия, закачанная в одну моду, быстро (за время  $\tau_{VV'} \sim 0,1$  нс [33]) перераспределяется по другим модам (см. Рис. 1), б) приводят к зависимости частоты колебаний в каждой моде от энергии этой моды.

Как обсуждалось выше, для молекулы SF<sub>6</sub> быстрое перераспределение доказано опытом [2]. Для UF<sub>6</sub> такие опыты нам неизвестны, но имеются все основания полагать, что в ней скорость межмодовой релаксации  $\lambda_{VV'} = 1/\tau_{VV'}$  ещё больше, поскольку, вследствие более низких частот, плотность колебательных состояний  $\rho_f$  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  $\sim 30$  колебательных уровней, что, с учётом приблизительно трёхкратного вырождения, соответствует  $\sim 100$  состояний.

Рассмотрим молекулу, для определённости XF<sub>6</sub>, в поле  $E = E_0(t) \sin \gamma_0 t$  с медленно меняющейся огибающей  $E_0(t)$  и частотой  $\gamma_0$ , близкой к частоте  $\omega_0$  одной из её колебательных мод (далее будем эту моду называть резонансной). В случае

$\nu_3$  – моды 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

$$V_d = -d_z E(t), \quad (29)$$

где  $d_z=Qz$ , а эффективный заряд  $q$  выражается через дипольный момент колебательного перехода:  $Q = D\sqrt{m\omega_0/\hbar}$ . 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 [34,35], тогда и в любой момент времени  $t$  осциллятор остаётся в когерентном состоянии со средним значением координаты  $z(t)$ , описываемым уравнением классической механики

$$m\ddot{z} + m\omega_0^2 z = F(t) \quad (30)$$

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

$$W_V(t) = \frac{\bar{n}^V}{V!} \exp(-\bar{n}) \quad (31)$$

где

$$\bar{n} = \frac{E(t)}{\hbar\omega_0} \quad (32)$$

- среднее число квантов в резонансной моде,

$$E(t) = \frac{m(dz/dt)^2}{2} + U(z) \quad (33)$$

Подробный вывод и уточнение выражения (32) приведены в разделе 3.1. У колебания  $\nu_3$  кубический ангармонизм отсутствует, поэтому в потенциальной энергии достаточно учесть только член четвёртой степени по координате:

$$U(z) \approx \frac{1}{2} m\omega_0^2 z^2 - \frac{1}{4} m\beta z^4 \quad (34)$$

Нас интересует малое колебательное возбуждение молекулы, когда эффекты ангармонизма малы:



$$\bar{\beta}\bar{n} \ll 1 \quad (35)$$

Где  $\bar{\beta} = \frac{\beta\hbar}{m\omega_0^3} = \frac{8|x_{33}|}{3\omega_0} = 0,004$ . 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 (31)-(34) с хорошей точностью остаются справедливыми. Уравнение (30) 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:

$$m\ddot{z} + \frac{\partial U}{\partial z} = F(t) + F_f(t) + F_L(t) \quad (36)$$

Здесь  $F_f = -m\alpha\dot{z}$ - сила трения, характеризующая передачу энергии в термостат,  $F_L$  -сила Ланжевена (“белый шум” от «термостата»). Таким образом, квантово-механическая задача сводится к решению классического уравнения движения (36).

Представление о величине погрешности данного приближения дают работы [36,37,38,39]. Так, в [36] рассмотрено возбуждение осциллятора Морзе без трения и показано, что точность формулы (31) даётся параметром (35). Гармонический осциллятор, слабо взаимодействующий с термостатом (что соответствует нашему случаю), рассмотрен в работах [37,38,39], где учтены также внешние силы, действующие на осцилляторы. Показано, что если при  $t \rightarrow -\infty$  осцилляторы находились в когерентном состоянии, то в произвольный момент 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  $E=E_0\exp(-at)$ , как и следует из (36). Как показано в разделе 3.2, формулы (31)-(33) и (36) в этом случае оказываются точными. Заметим, что в [37,38,39] 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 [37,38,39] 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 приближении состояния осциллятора становятся квазистационарными и распадаются со скоростью, формула для которой похожа на “золотое” правило Ферми (см. [40], стр.56):  $\lambda = \alpha = (2\pi/\hbar)|\langle V_A \rangle_{fi}|^2 \rho_f$ . При современном уровне квантовой химии рассчитать  $\alpha$  не представляется возможным, поэтому значение этого параметра нужно находить из сравнения теории с опытами.

Из приведённого анализа следует общий вывод: погрешность формул (31), (32), (33), (34) и (36) в применении к многоатомным молекулам определяется параметром (35).

Сила Ланжевена в (36) 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 в среднем по времени 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  $\tau = \omega_0 t$ ,  $x = z\sqrt{\beta}/\omega_0$ ,  $\nu_0 = \gamma_0/\omega_0$ ,  $\kappa_0 = 1 - \nu_0$ , ( $|\kappa_0| \ll 1$ ),  $f(t) = DE_0(t)\sqrt{2\beta}/[\hbar\omega_0(1 + \nu_0)]$ ,

$\delta = \frac{\alpha}{2\omega_0} \sim \frac{1}{N_{VIB}} \sim 10^{-3}$ . Решение (36) ищем в виде  $x(\tau) = a(\tau)\cos[v_0\tau + \psi(\tau)]$ . С учётом малости ангармонизмов по методу усреднения Боголюбова-Крылова-Митропольского [41] получаем систему уравнений для амплитуды  $a$  и фазы  $\psi$ :

$$\frac{da}{d\tau} = -\delta \cdot a - f(\tau)\cos\psi, \quad \frac{d\psi}{d\tau} = \kappa_0 - \frac{3}{8}a^2 + \frac{1}{a}f(\tau)\sin\psi \quad (37)$$

Подробный вывод системы (37) приведён в разделе 3.3. Рассмотрим сначала стационарные колебания  $\frac{da}{d\tau} = \frac{d\psi}{d\tau} = 0$ , устанавливающиеся при  $f(\tau) = const$ . В этом случае из (37) получаем известную (см., например, [42]) амплитудно-частотную характеристику (АЧХ) ангармонического осциллятора с затуханием в форме зависимости квадрата амплитуды  $a^2$  от частоты вынуждающего поля  $\nu = \frac{\gamma}{\omega_0} = 1 - \kappa$  при различных амплитудах вынуждающей силы  $f$ :

$$f^2 = a^2[\delta^2 + (\kappa - 3a^2/8)^2] \quad (38)$$

Эта зависимость качественно представлена на Рис.13 при различных значениях интенсивности лазера

$$P = c(\hbar\omega_0 f)^2 / (8\pi\bar{\beta}D^2) \quad (39)$$

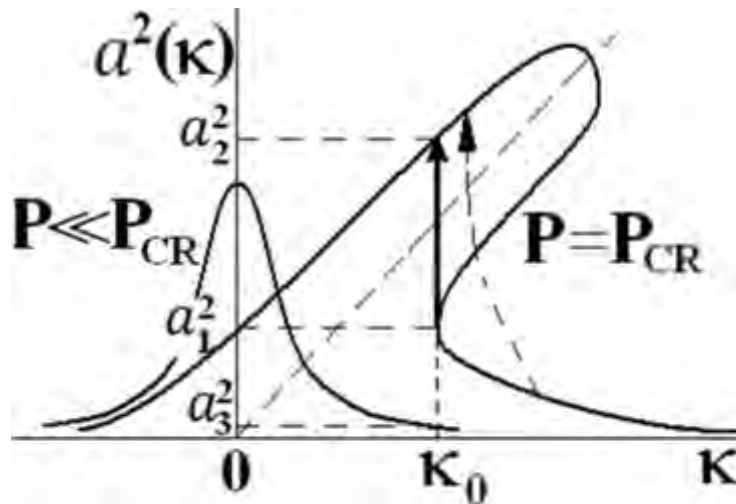


Рис.13. Графический способ нахождения амплитуды колебаний молекулы в поле лазера с частотой  $\gamma_0 < \omega_0$ . Жирной стрелкой показано скачкообразное увеличение амплитуды колебаний, происходящее при низкой колебательной температуре молекулы и медленном увеличении интенсивности лазерного луча  $P$ . Пунктирной линией со стрелкой показаны преждевременные переходы, вызываемые силой Ланжевена.

Форма АЧХ ангармонического осциллятора близка к лоренцевой при малых амплитудах вынуждающей силы ( $P \ll P_{CR}$ ), когда эффекты ангармонизма незначительны. 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 соответствует три значения функции. Согласно [41], устойчивыми являются только колебания с наименьшей и наибольшей амплитудами. Из Рис.13 видно, что для лазера с частотой  $\gamma_0 < \omega_0$  существует критическая величина плотности потока энергии  $P_{CR}$ , определяемая условием  $\left(\frac{da^2}{dk}\right)_{k=k_0} = \infty$ . Для типичного случая  $\delta < \kappa_0$  отсюда получаем:  $a = a_2 \approx 2\sqrt{2\kappa_0}/3$ ,  $f \approx 4\sqrt{2}\kappa_0^{3/2}/9$ . Для  $\nu_3$ -моды UF<sub>6</sub> при отстройке частоты  $\omega_0 - \gamma_0 \sim 1$  см<sup>-1</sup> это даёт величину  $P_{CR} \sim 5$  МВт/см<sup>2</sup>. 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  $\gamma_0$ .

Среднее число квантов в резонансной моде равно

$$\bar{n} = a^2 / (2\bar{\beta}), \quad (40)$$

а число накачанных в молекулу квантов энергии резонансной моды составляет

$$q = \bar{n}(1 + \alpha\tau_p), \quad (41)$$

где  $\tau_p$  -длительность лазерного импульса. Формулу (41) несложно получить из (36), вычисляя работу силы трения. Отсюда видно, что при достижении порогового значения  $P_{CR}$  интенсивности лазера возрастает (в зависимости от величины  $\delta$  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 как это показано на рисунках 14 и 15.

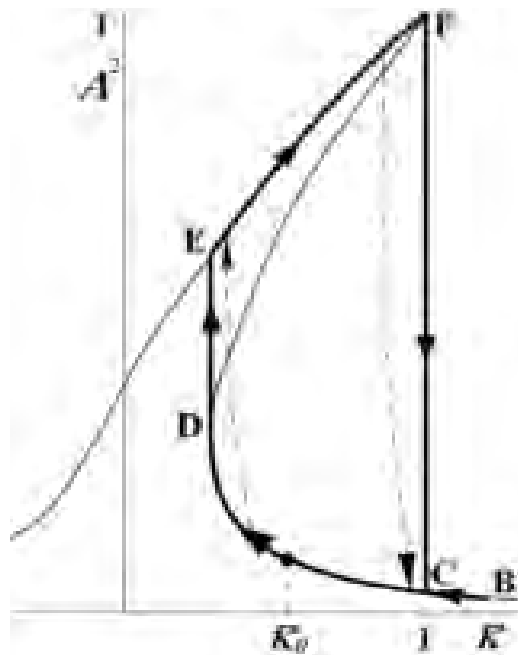


Рис. 14. Гистерезис в колебательном возбуждении резонансной степени свободы многоатомной молекулы при действии на неё поля лазерного импульса. При увеличении амплитуды излучения "клюв" увеличивается в размерах, асимптотически вытягиваясь вдоль некоторой наклонной прямой, при этом при неизменной отстройке частот  $\kappa_0$  в один из моментов происходит скачкообразный переход DE, что означает наступление резонанса. Амплитуда колебаний увеличивается примерно на порядок. При уменьшении амплитуды излучения "клюв" уменьшается, а амплитуда колебаний следует вдоль траектории EF вплоть до скачкообразного падения FC. Аналогичные рассуждения справедливы при неизменной амплитуде излучения (форма и размеры "клюва" неизменны), но переменной отстройке частот излучения  $\kappa_0$ . Смысл пунктирных кривых со стрелками поясняется в разделе 3.4.

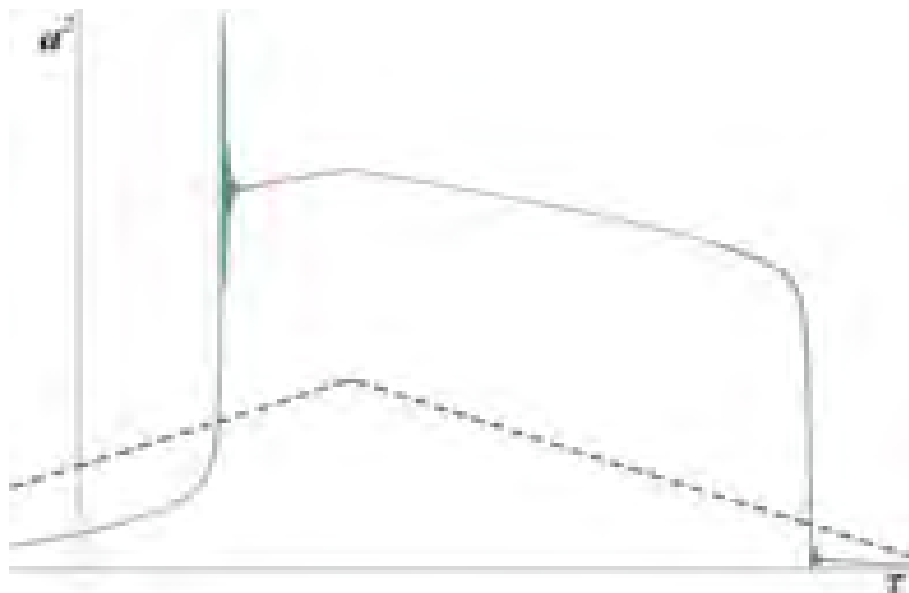


Рис.15. Квадрат амплитуды колебаний как функция времени для лазерного импульса в форме равнобедренного треугольника (соответствующая интенсивность лазера  $P$  в условных единицах изображена пунктирной линией).

Все эти выводы подтверждаются численным решением уравнений (37). Проявление этого порогового эффекта для приблизительно прямоугольного временного профиля амплитуды электрического поля лазерного импульса видно из Рис. 16. Форма импульса лазера, принятая в расчёте, представлена на Рис. 17. По окончании импульса колебания резонансной моды затухают, её энергия уходит в термостат. Также был обнаружен эффект зависимости момента наступления резонанса от величины промежутка времени нарастания импульса как это показано на Рис. 18. Оказалось, что если сократить время нарастания импульса, то резонанс наступает при меньшей амплитуде излучения.

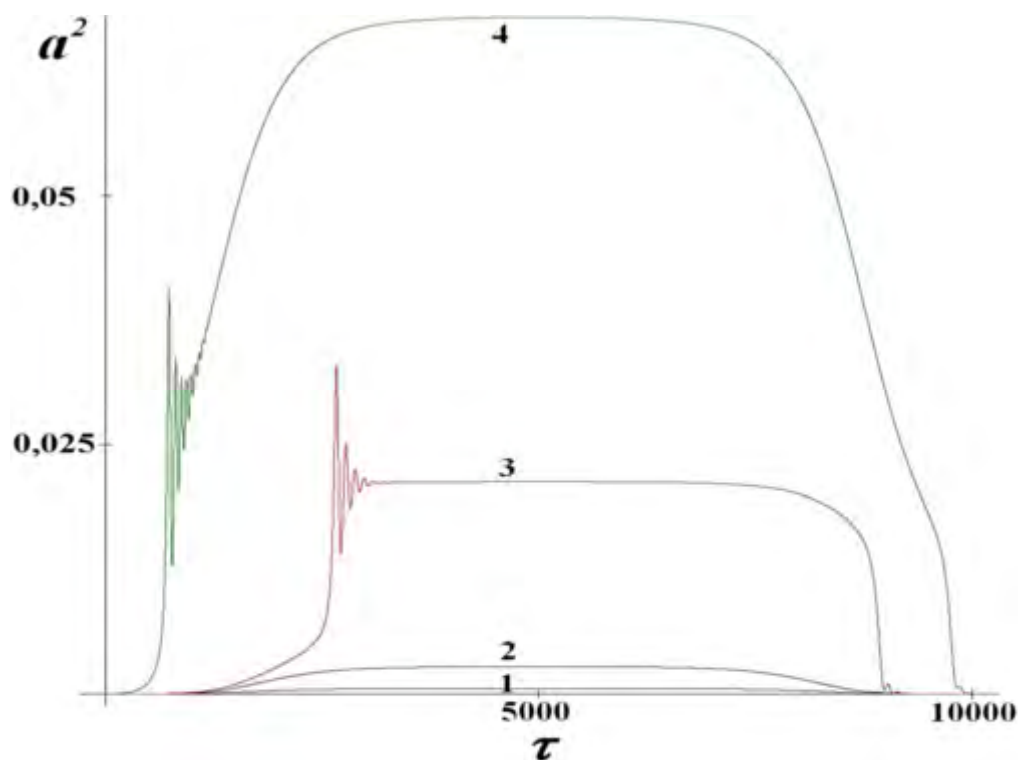


Рис. 16. Зависимость квадрата приведённой амплитуды колебаний молекулы  $a^2$  от обезразмеренного времени  $\tau$ . Кривые 1, 2, 3, и 4 соответствуют приведённой амплитуде вынуждающей силы  $f=0,0002, 0,0004, 0,0005$  и  $0,008$ , соответственно. При малом изменении приведённой амплитуды силы в пределах  $0,0004 < f < 0,0005$  величина  $a^2$  увеличивается на порядок. Расчёт проведён при значениях параметров  $\nu_0=0,99, \delta=0,002$ , которые приблизительно соответствуют возбуждению  $\nu_3$ -моды молекулы  $UF_6$ .



Рис. 17. Принятая в расчёте, приведённом на Рис. 16, амплитуда вынуждающей силы  $f$  в зависимости от времени  $\tau$ .

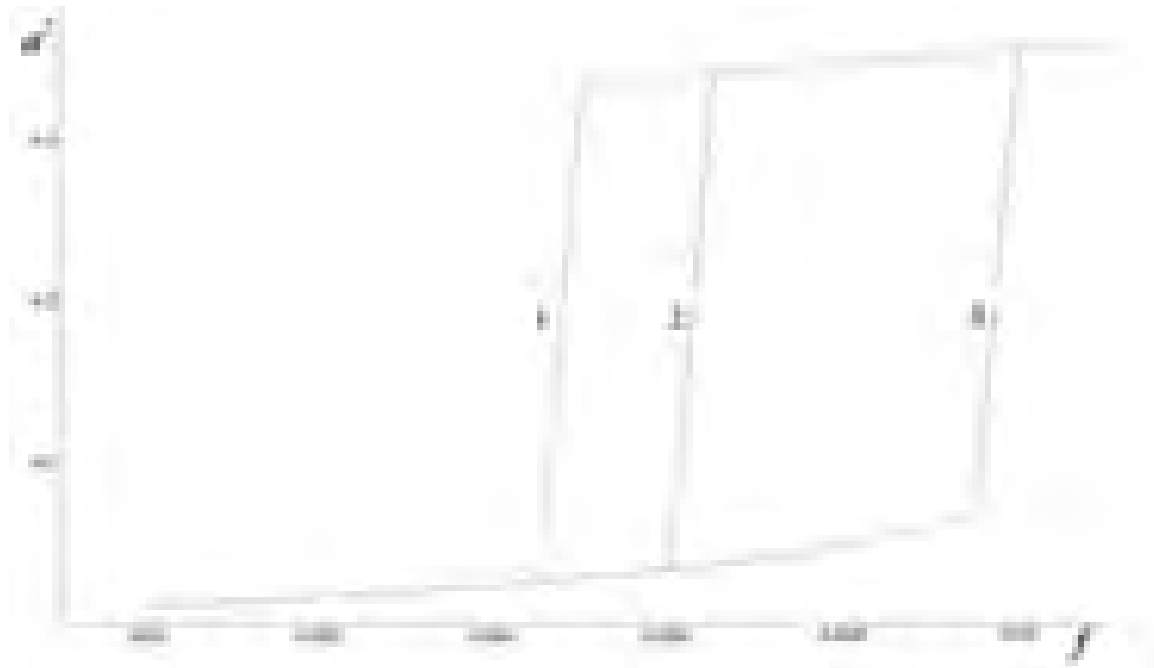


Рис. 18. Квадрат амплитуды колебаний как функция от амплитуды поля лазерного импульса с временным профилем, изображённым на Рис. 17. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют следующим значениям длительности  $\tau_{FR}$  нарастания фронта импульса:  $\tau_{FR} \cdot \kappa_0 = 1, 10$  и  $100$ .

Отметим, что согласно измерениям [43,44], VT-релаксация  $\text{SF}_6$  происходит довольно медленно. Так, колебательную температуру молекул  $\text{SF}_6$  в аргоновой струе удаётся понизить лишь до  $T_V \sim 100\text{K}$  [45] (наш расчёт по программе ANSYS CFX, исходящей из щелевидного сопла шириной  $\sim 0,1$  мм, с учётом данных [43] дал  $T_V \sim 150 \div 200\text{K}$ ). 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.13). 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 [46,47], чем в случае  $SF_6$ . Согласно нашему расчёту (см. Рис.19), для  $UF_6$  отрыв  $T_V$  от поступательной температуры  $T$  мал вплоть до самых низких температур в струе,  $T \sim 10K$ , то есть достигается сильное охлаждение колебаний молекул.

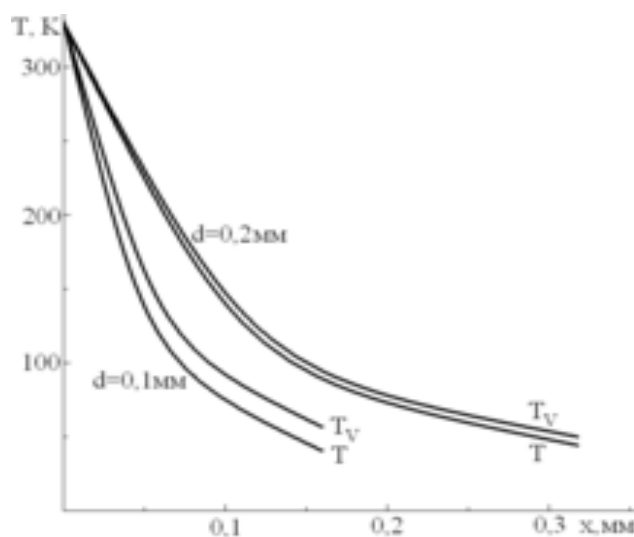


Рис.19. Колебательная и поступательная температура для струи  $UF_6+Ag$  в зависимости от расстояния  $x$  от выходного отверстия шириной  $d$  щелевидного сопла.

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  $T \leq 50K$ , когда “горячими переходами” можно пренебречь, ширина  $\Delta\omega_Q$ , согласно обсуждению, приведённому ранее в литературном обзоре, порядка  $\lambda_{VV'} = 1/\tau_{VV'} \sim 0,05 \text{ см}^{-1}$ ). 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 [48]. На Рис. 20 данной диссертации качественно воспроизведён Рис.3 из статьи [48]. Естественно предположить, что максимумы наблюдаемых коэффициентов поглощения находятся на частотах, при которых при низких температурах



происходит скачкообразное изменение состояния молекулы, изображённое жирной стрелкой на Рис.13. По этой причине примем частоты, соответствующие максимумам поглощения, в качестве экспериментальных значений. Полученное таким образом сопоставление формулы (39) с экспериментом представлено на Рис. 21. Величина коэффициента ангармонизма  $X_{33} \approx -1,75 \text{ см}^{-1}$  взята из работ [49,50,51].

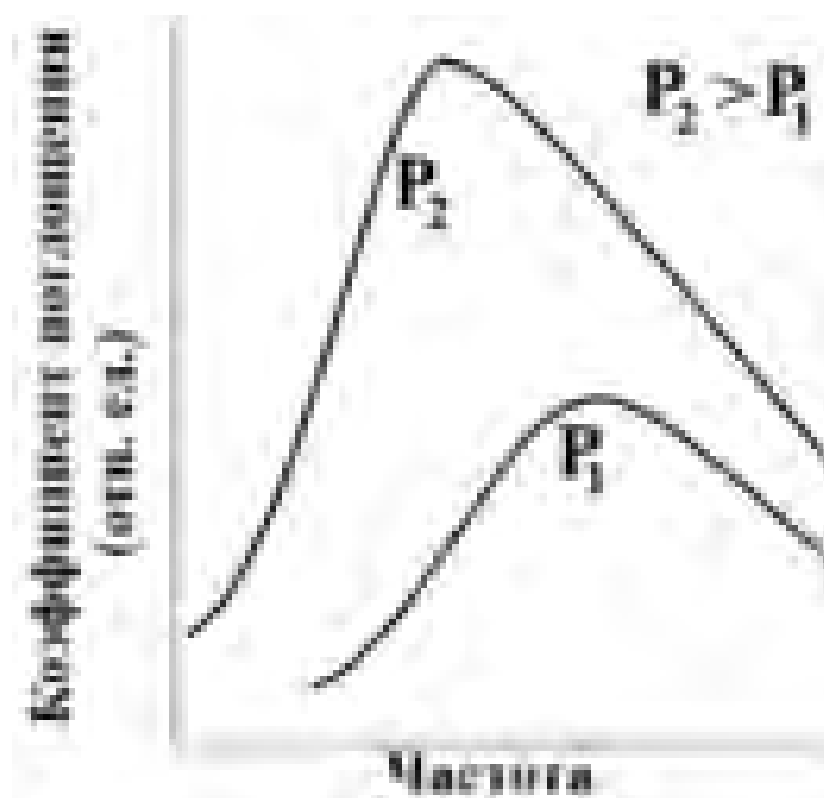


Рис. 20. Качественная зависимость спектра поглощения в полосе  $\nu_3$ -моды молекул  $\text{SF}_6$  при комнатной температуре от интенсивности лазерного луча согласно опыту [48].

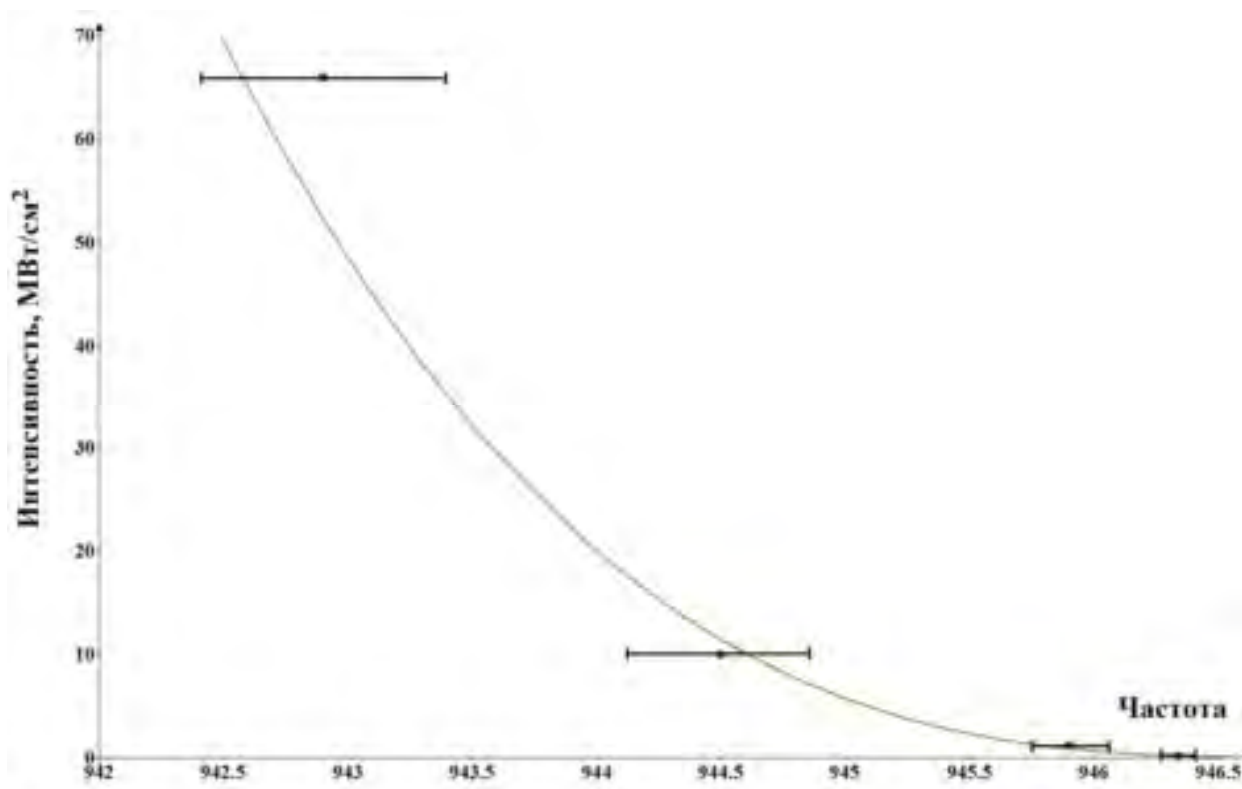


Рис. 21. Сравнение теории с экспериментом [48] для молекулы  $SF_6$ . Кривой изображена зависимость (39). В качестве экспериментальных точек взяты значения частот, на которых наблюдается максимум коэффициента поглощения (см. Рис. 20).



Рис. 22. Качественная картина колебательного распределения при возбуждении молекулы  $CF_3Br$  лазером согласно работе [52].

Укажем ещё на один опыт [52], проведённый на многоатомной молекуле и косвенно подтверждающий выводы этой главы. В этом опыте молекулы  $CF_3Br$  возбуждались при комнатной температуре импульсами  $CO_2$  лазера длительностью 25 нс. Было установлено, что при интенсивности выше некоторой критической возникают две группы молекул: слабо и сильно возбуждённые (см. Рис. 22).

Разобраться с этим явлением помогает феноменологическая модель, рассмотренная в разделе 3.4. Там показано, что скачкообразный переход в резонансной моде, изображённый на Рис.13 и происходящий при  $P=P_{CR}$ , это - бифуркационный эффект, принципиально невозможный при  $\delta=0$ , то есть в отсутствие диссипации. С ростом интенсивности лазера одно положение равновесия, характеризующее колебания в резонансной моде с амплитудой  $a_1$ , теряет устойчивость и сменяется другим - с амплитудой  $a_2$ . При  $P < P_{CR}$  имеется потенциальный барьер, разделяющий эти два состояния. Отметим, что согласно Рис. 22, это явление наблюдается при достаточно высокой степени возбуждения молекулы, когда «термостат» разогрет. Как отмечено в конце раздела 3.4, при достаточном разогреве «термостата» осуществляются аррениусовские переходы, показанные пунктирными линиями на Рис.13. При этом оба состояния являются устойчивыми и между их населённостями устанавливается определённое соотношение. В зависимости от разности фаз между колебаниями в резонансной моде и внешним полем это поле может увеличивать, либо уменьшать внутреннюю энергию молекулы. Так, когда молекула в результате действия силы Ланжевена совершает диффузионный аррениусовский переход из состояния «1» в состояние «2», поле передаёт энергию молекуле, а при переходе «1»→ «2» отбирает. По формуле (40) этим двум состояниям соответствуют числа квантов в резонансной моде  $\bar{n}_1 \ll \bar{n}_2$ . Согласно (41) в течение лазерного импульса молекулы, находящиеся в этих состояниях, получают существенно различную степень возбуждения  $q_1 \ll q_2$ , что даёт две группы молекул и может объяснить результат опыта [52], представленный на Рис. 22. В работе [53] даётся другое объяснение опыта. По методу квазиэнергии в квазиклассическом приближении решена квантово-механическая задача о поведении ангармонического осциллятора, на который действует осциллирующая сила. Трение не учитывалось. Показано, что сразу после «включения» силы молекулы разделяются на две группы, вначале подобные друг другу, между которыми, однако, отсутствуют переходы. Согласно [53] скорость колебательного возбуждения молекул из первой группы мала, а из второй велика. Этим объясняется результат, представленный на Рис. 22. Такое

объяснение, по нашему мнению, неудовлетворительно. Причина состоит в принятом в указанной работе приближении  $\delta=0$ , то есть в неучёте диссипации, обусловленной межмодовым обменом энергией. Как указывалось выше, скорость  $\lambda_{VV'}$  этого процесса намного превосходит скорости других процессов, например, вынужденных переходов. Ясно, что запрет на переходы между двумя группами молекул, указанных [53], практически мгновенно снимается сразу же после включения лазерного поля.

### 3.1. Эволюция гармонического осциллятора под действием внешней силы

В данном разделе воспроизводится в нужном нам виде известное решение Фейнмана [34,35] задачи о вынужденных колебаниях квантового осциллятора. Требуется получить выражение для величины энергии осциллятора в зависимости от времени. Для этого нужно решить нестационарное уравнение Шрёдингера:

$$i\dot{\psi} = -\frac{1}{2}\psi'' + \frac{1}{2}x^2\psi - F(t)x\psi \quad (42)$$

В выражении (42) и далее применяется осцилляторная система единиц ( $\hbar = 1, m = 1, \omega_0 = 1$ , все величины обезразмерены). В (42) слагаемое  $-F(t)x\psi$  — это добавок к энергии за счёт внешнего вынуждающего воздействия. Считается, что вынуждающая сила постоянна во всём пространстве, то есть расчёт производится в дипольном приближении. Нас интересует случай, когда вначале, при  $t \rightarrow -\infty$ , сила отсутствовала,  $F \rightarrow 0$ , а осциллятор находился в основном состоянии:

$$\psi \rightarrow \psi_0(x, t) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \exp \left[ -\frac{i}{2}t - \frac{1}{2}x^2 \right]$$

Энергия этого состояния в осцилляторных единицах равна  $1/2$ .

### Когерентные состояния свободного осциллятора

Эволюция свободного осциллятора, без вынуждающей силы, описывается уравнением (42) с  $F(t)=0$ :

$$i\dot{\psi} = -\frac{1}{2}\psi'' + \frac{1}{2}x^2\psi \quad (43)$$

Для описания поведения молекулы в лазерном поле наибольший интерес представляют особые решения (2) - когерентные состояния (см. [54], гл. 8 §. 5). В начальный момент времени  $t=0$  они являются собственными функциями оператора уничтожения  $\hat{a}$  с комплексным собственным числом  $\alpha$ :

$$\hat{a}\psi_{\text{ког}}(x, 0) = \alpha_0\psi_{\text{ког}}(x, 0) \quad (44)$$

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (45)$$

Такие состояния в любой момент времени будут оставаться когерентными, но уже с зависящим от времени комплексным собственным числом  $\alpha(t)$ :

$$\hat{a}\psi_{\text{ког}}(x, t) = \alpha(t)\psi_{\text{ког}}(x, t), \quad (46)$$

где  $\alpha(0) = \alpha_0$ . Когерентные состояния свободного осциллятора представляют собой нерасплывающиеся со временем волновые пакеты и являются наиболее близким квантовым аналогом классического колебательного движения. Такой волновой пакет движется со временем точно так же как и классический осциллятор. В когерентных состояниях точно выполняется соотношение неопределённостей  $\langle \Delta x^2 \rangle \langle \Delta p^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$ . Основное состояние осциллятора также является когерентным, но возбуждённые стационарные состояния не когерентны.

Найдём волновую функцию когерентного состояния. Уже сейчас будем считать, что когерентное состояние с течением времени остаётся таковым с собственным числом  $\alpha(t)$ . Условие на собственную функцию оператора уничтожения (45), (46) записывается следующим образом:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x, t) = \alpha(t)\psi(x, t) \quad (47)$$

Разделим переменные:

$$\frac{\partial\psi}{\psi} = -(x - \sqrt{2}\alpha)\partial x \quad (48)$$

Интегрируем:

$$\ln|\psi| = -\frac{1}{2}(x - \sqrt{2}\alpha)^2 + if(t) \quad (49)$$

В (49) «константа» интегрирования обозначена как  $if(t)$ . Упрощаем:

$$\psi_{\text{кор}}(x, t) = \exp \left[ if(t) - \frac{1}{2}(x - \sqrt{2}\alpha(t))^2 \right] \quad (50)$$

Для того, чтобы найти выражения для  $f(t)$  и  $\alpha(t)$ , подставим (50) в (43):

$$-f + \sqrt{2}i\dot{\alpha}(x - \sqrt{2}\alpha) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}(x - \sqrt{2}\alpha)^2 + \frac{1}{2}x^2 \quad (51)$$

Уравнение (51) должно быть справедливо при всех значениях координаты  $x$ , поэтому коэффициенты при всех степенях переменной  $x$  должны быть равны нулю. Поскольку  $x^2$  сокращается, получаем два уравнения:

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = -i\alpha \\ \dot{f} = -\frac{1}{2} - \alpha^2 \end{cases} \quad (52)$$

Первое уравнение (52) поддается прямому интегрированию:

$$\alpha(t) = \alpha_0 \exp(-it) \quad (53)$$

Из (53) следует, что модуль числа  $\alpha$  сохраняется с течением времени:

$$|\alpha(t)| = |\alpha_0| \quad (54)$$

Запишем явным образом  $\alpha(t)$  как комплексное число с действительной и мнимой частями  $\alpha_r$  и  $\alpha_i$ , соответственно:

$$\alpha = \alpha_r + i\alpha_i \quad (55)$$

Подставим (55) в первую формулу (52):

$$\dot{\alpha}_r + i\dot{\alpha}_i = -i\alpha_r + \alpha_i \quad (56)$$

Сравнивая действительные части уравнения, получаем:

$$\alpha_i = \dot{\alpha}_r \quad (57)$$

Следовательно:

$$\alpha(t) = \alpha_r(t) + i\dot{\alpha}_r(t) \quad (58)$$

Перепишем уравнение (58) в более удобном для дальнейшего виде:

$$\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}(g_k(t) + ig_k(t)), \quad (59)$$

где  $g_k(t)$  - вещественная функция времени. В (59) сделана замена:

$$\alpha_r(t) = \frac{1}{\sqrt{2}}g_k(t) \quad (60)$$

Из мнимой части (56) и (57) следует уравнение для  $g_k(t)$ :

$$\ddot{g}_k(t) + g_k(t) = 0 \quad (61)$$

Это уравнение классического осциллятора, поэтому сохраняется аналог полной энергии:

$$\frac{1}{2}g_k^2 + \frac{1}{2}\dot{g}_k^2 = const \quad (62)$$

Второе уравнение (11) интегрируется при помощи подстановки выражения (53):

$$f(t) = -\frac{1}{2}t - \frac{i}{2}\alpha^2(t) + const \quad (63)$$

Собирая результаты (49), (50), (59), (61), (62), и принимая во внимание нормировку на единицу, получим искомое выражение для волновой функции когерентного состояния осциллятора:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{\text{ког}}(x, t) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \exp \left[ -\frac{i}{2}t - \frac{i}{2}g_k\dot{g}_k + i\dot{g}_k x - \frac{1}{2}(x - g_k)^2 \right] \\ \ddot{g}_k(t) + g_k(t) = 0 \end{array} \right. \quad (64)$$

Введя эквивалентный лагранжиан,  $L = (g_k^2 - \dot{g}_k^2)/2$ , запишем выражение (64) в равносильном виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{\text{ког}}(x, t) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \exp \left[ -\frac{i}{2}t - \frac{i}{2} \int_{-\infty}^t (g_k^2 - \dot{g}_k^2) dt' + i\dot{g}_k x - \frac{1}{2}(x - g_k)^2 \right] \\ \ddot{g}_k(t) + g_k(t) = 0 \end{array} \right. \quad (65)$$

Для того, чтобы убедиться в эквивалентности (64) и (65), необходимо взять интеграл по частям и применить выражение (61), упрощая показатель экспоненты:

$$\int_{-\infty}^t \dot{g}_k^2 dt' = g_k \dot{g}_k |_{t'=-\infty}^{t'=t} - \int_{-\infty}^t g_k \ddot{g}_k dt' = g_k \dot{g}_k + \int_{-\infty}^t g_k^2 dt'$$

В выкладках опускалась константа, приводящая к появлению в волновой функции несущественного постоянного фазового множителя.

Отдельно обратим внимание на тот факт, что вычисление средних величин безразмерных координаты и импульса осциллятора в данный момент времени даёт следующий ответ:

$$\bar{B} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{B} \psi dx$$

$$\bar{x}(t) = g_{\kappa}(t) = \sqrt{2} \alpha_r(t) \quad (66)$$

$$\bar{p}(t) = g_{\kappa}(t) = \sqrt{2} \alpha_i(t) \quad (67)$$

Размерности координаты и импульса равны  $\sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$  и  $\sqrt{m\hbar\omega_0}$ , соответственно.

Результаты (59), (66), (67) приводят к следующему уравнению в безразмерных величинах:

$$\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \bar{x}(t) + \frac{i}{\sqrt{2}} \bar{p}(t) \quad (68)$$

Соответствующее уравнение с размерными величинами импульса и координаты:

$$\alpha(t) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \bar{x}(t) + \frac{i}{\sqrt{2m\hbar\omega_0}} \bar{p}(t) \quad (69)$$

Учитывая тождество  $\bar{p} = m\dot{\bar{x}}$ , перепишем (69):

$$\alpha(t) = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \bar{x}(t) + i \sqrt{\frac{m}{2\hbar\omega_0}} \dot{\bar{x}}(t) \quad (70)$$

Функция  $\psi_{\text{ког}}(x, t)$  при тождественно равном нулю  $g_{\kappa}(t)=0$  и, соответственно,  $\alpha(t)=0$  совпадает с волновой функцией основного состояния осциллятора, энергия которого равна  $\frac{1}{2}$  в осцилляторных единицах:

$$\psi_0(x, t) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \exp \left[ -\frac{i}{2} t - \frac{1}{2} x^2 \right] \quad (71)$$

### **Движение квантового осциллятора под действием вынуждающей силы в случае когерентного начального состояния.**

Пусть до включения силы, при  $t \rightarrow -\infty$ , осциллятор находился в когерентном состоянии (64). Будем искать решение уравнения (42) в виде, аналогичном (65):



$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(x, t) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \exp \left[ -\frac{i}{2} t - \frac{i}{2} \int_{-\infty}^t (\dot{G}^2 - G^2) dt' + i\dot{G}x - \frac{1}{2}(x - G)^2 \right] \\ \ddot{G}(t) + G(t) = F(t) \\ G(t) = g_k(t) + g(t) \\ g(t) = \int_{-\infty}^t \sin(t - t') F(t') dt' \end{array} \right. \quad (72)$$

При  $t \rightarrow -\infty, g(t) \rightarrow 0$ , поэтому  $G(t) \rightarrow g_k(t)$ ,  $\psi(x, t) \rightarrow \psi_{\text{кор}}(x, t)$ , что и требовалось. Заметим, что  $\hat{a}\psi(x, t) = \alpha(t)\psi(x, t)$ , где

$$\alpha(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} [G(t) + i\dot{G}(t)] \quad (73)$$

Таким образом, если до воздействия силы осциллятор находился в когерентном состоянии, то в произвольный момент времени, под действием силы, он также будет находиться в когерентном состоянии, но уже с другим значением параметра  $\alpha(t)$ .

### **Общее решение Фейнмана для осциллятора с вынуждающей силой и с произвольным начальным состоянием $\psi_{in}(x, t)$**

Часть молекул в расширяющейся струе, иногда значительная, не успевает передать свою начальную колебательную энергию в поступательное движение других молекул и атомов газа-носителя, поэтому требуется решение уравнения (42) для произвольного начального состояния осциллятора с волновой функцией  $\psi_{in}(x, t)$ , то есть нужно отыскать решение следующей задачи:

$$\left\{ \begin{array}{l} i\dot{\psi} = -\frac{1}{2}\psi'' + \frac{1}{2}x^2\psi - Fx\psi \\ \psi(t \rightarrow -\infty) = \psi_{in}(x, t) \end{array} \right. \quad (74)$$

Решение имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi(x, t) = \exp \left[ -\frac{i}{2} \int_{-\infty}^t (\dot{g}(t)^2 - g(t)^2) dt' + i\dot{g}(t)x \right] \cdot \psi_{in}(x - g(t), t) \\ \ddot{g}(t) + g(t) = F(t) \\ g(t) = \int_{-\infty}^t \sin(t - t') F(t') dt' \\ g(t \rightarrow -\infty) = 0 \end{array} \right. \quad (75)$$

Справедливость решения (75) системы уравнений (74) легко проверить прямой подстановкой. В том случае, когда начальное состояние является когерентным, решение (74) совпадает с полученным ранее (72).

### **Среднее значение колебательного квантового числа осциллятора в когерентном состоянии**

Найдём величину средней энергии осциллятора, на которого действует вынуждающая сила. Как говорилось выше, оно является когерентным с  $\alpha(t) = [G(t) + i\dot{G}(t)]/\sqrt{2}$ . Оператор колебательного квантового числа осциллятора  $\hat{n}$  записывается при помощи операторов рождения и уничтожения квантов  $\hat{a}^+$  и  $\hat{a}$ :

$$\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a} \quad (76)$$

Средняя величина колебательного квантового числа:

$$\bar{n} = \langle \alpha | \hat{a}^+ \hat{a} | \alpha \rangle \quad (77)$$

В выражении (77)  $|\alpha\rangle$  и  $\langle \alpha|$  - кет- и бра- векторы когерентного состояния с собственным числом  $\alpha$ . Действуя по правилам квантовой механики, получаем:

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \hat{a}^+ \hat{a} | \alpha \rangle &= \langle \hat{a} \alpha | \hat{a} \alpha \rangle = \alpha^* \alpha \langle \alpha | \alpha \rangle = |\alpha|^2 \\ \bar{n} &= |\alpha|^2 \end{aligned} \quad (78)$$

В том случае, когда изначально, при  $t \rightarrow -\infty$ , осциллятор находился в основном состоянии (71) с колебательным числом 0, выполняется условие  $g_k(t) = 0$ , и собственное число  $\alpha(t)$  когерентного состояния согласно (72) и (73) равно:

$$\alpha(t) = \frac{i}{\sqrt{2}} \int_{-\infty}^t \exp[-i(t - t')] F(t') dt' \quad (79)$$

В момент времени  $t$  колебательное число осциллятора равно:

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \left| \int_{-\infty}^t \exp(it') F(t') dt' \right|^2 \quad (80)$$

### **3.2. Осциллятор, обменивающийся энергией с термостатом и подвергающийся действию внешней силы**

В данном разделе, следуя работам Глаубера, Зельдовича, Переломова и Попова, рассмотрена система, состоящая из гармонического осциллятора (будем далее называть резонансным, имея ввиду моду  $\nu_3$ ), связанного с термостатом. Такое рассмотрение позволит нам при описании эволюции квантово-механической системы, каковою является колеблющаяся молекула, корректным образом ввести диссипацию. На резонансный осциллятор действует внешняя сила, произвольным образом зависящая от времени. В свою очередь, термостат также состоит из связанных гармонических осцилляторов, которые мы будем называть термостатными. Мы докажем, что эту систему можно диагонализировать, то есть выделить фундаментальные колебания системы. После диагонализации гамильтониан системы будет состоять из суммы коммутирующих независимых слагаемых, и вследствие этого волновая функция системы предстанет в виде произведения волновых функций каждого фундаментального колебания в отдельности. Мы покажем, что, если изначально, при  $t \rightarrow -\infty$ , вся эта система осцилляторов находилась в когерентном состоянии, то и в дальнейшем это состояние останется когерентным. Конкретно, нас интересует случай, когда при  $t \rightarrow -\infty$  система находится в основном состоянии (это соответствует невозбуждённой молекуле), являющемся частным случаем когерентного, а внешняя сила равна нулю. Мы покажем, что тогда и в произвольный момент времени система будет находиться в когерентном состоянии, а значит и резонансный осциллятор тоже. При этом убедимся, что параметры когерентного

состояния будут удовлетворять классическому уравнению движения (36). Тем самым, докажем применимость подхода, изложенного в разделе 3, к описанию резонансного возбуждения многоатомной молекулы с учётом внутримолекулярного перераспределения энергии.

Итак, рассмотрим задачу о колебаниях осциллятора, связанного с "термостатом" - бесконечным набором осцилляторов, а также подвергающегося воздействию вынуждающей силы. Энергию данной системы запишем в рамках квантовой механики, а также, используя операторы рождения  $A^+$  и уничтожения  $A$  кванта осциллятора:

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \left( A^+ A + \frac{1}{2} \right) + \sum_k \hbar\omega_k \left( A_k^+ A_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k g_k x x_k - F(t)x$$

В данном уравнении координата осциллятора обозначена как  $x$ , а координаты осцилляторов термостата -  $x_k$ . Видно, что осциллятор связан с термостатом при помощи квадратичных по координатам осцилляторов слагаемых с постоянными связи  $g_k$ . Эти постоянные подбираем таким образом, чтобы недиагональные матричные элементы от этих квадратичных слагаемых, ответственные за межмодовую передачу энергии, совпадали с истинными матричными элементами от осуществляющих эту передачу энергии ангармонических членов в гамильтониане. Такой подход можно назвать методом псевдопотенциалов. Последний впервые был применён Н.Н. Боголюбовым при создании микроскопической теории сверхтекучести. На резонансный осциллятор действует вынуждающая сила  $F(t)$ , описывающая воздействие лазера. Напомним формулы для операторов рождения и уничтожения квантов:

$$A^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}} \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$[A, A^+] = 1$$

Координату выражаем через операторы рождения и уничтожения. Перепишем также гамильтониан, введя переобозначения:

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \left( A^+ A + \frac{1}{2} \right) + \sum_k \hbar\omega_k \left( A_k^+ A_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k G_k (A + A^+) (A_k + A_k^+) - f(t) (A + A^+)$$

$$G_k = g_k \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}}$$

$$f(t) = F(t) \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}}$$

Оператор взаимодействия с термостатом состоит из двух частей:

$$\hat{V} = \sum_k G_k (A A_k^+ + A^+ A_k) + \sum_k G_k (A A_k + A^+ A_k^+) \equiv \hat{V}_1 + \hat{V}_2$$

В приближении слабой связи осциллятора и термостата, что равносильно малости эффектов ангармонизма, слагаемое  $\hat{V}_2$  приводит к возникновению в дифференциальных уравнениях Гейзенберга быстро осциллирующих членов, которые приводят к пренебрежимо малым осцилляциям операторов  $A$  вблизи медленно меняющихся величин, определяемых слагаемым  $V_1$ . Также можно сказать, что комбинация оператора рождения и уничтожения имеет "резонансный" эффект в том смысле, что полная энергия системы остаётся почти неизменной, когда рождение кванта компенсирует исчезновение другого. Слагаемые  $\hat{V}_2$ , напротив, описывают маловероятные эффекты с возникновением двух квантов или исчезновением двух квантов. По этой причине здесь и далее мы пренебрегаем слагаемым взаимодействия  $\hat{V}_2$  (так называемое «приближение вращающейся волны, ПВВ»). В рамках ПВВ гамильтониан принимает вид:

$$\hat{H} = \hbar\omega_0 \left( A^+ A + \frac{1}{2} \right) + \sum_k \hbar\omega_k \left( A_k^+ A_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k G_k (A A_k^+ + A^+ A_k) - f(t) (A + A^+)$$

## Наиболее общий случай системы связанных осцилляторов, подвергающихся действию вынуждающих сил

Пусть теперь существует множество осцилляторов, связанных друг с другом взаимодействиями, на каждый из которых действуют вынуждающие силы. Перепишем гамильтониан системы (81) в более общем виде:

$$\hat{H} = \sum_{i,k} K_{ik} A_i^+ A_k + \sum_i (c_i(t) A_i + c_i^*(t) A_i^+), \quad (82)$$

где  $K$ -квадратная эрмитова матрица. По означенным выше причинам мы не учитываем в гамильтониане слагаемые вида  $A_i^+ A_k^+$  и  $A_i A_k$ . Также мы опускаем для каждого осциллятора постоянное слагаемое в энергии  $\hbar\omega_k/2$ , которые не оказывает влияния на эффекты взаимодействия колебаний. Обратим внимание на соотношения, которые следуют из сравнения (81) и (82), и которые понадобятся нам впоследствии. Здесь и далее считаем, что индексы пробегают значения, начиная с нуля. Нулевым индексом нумеруем выделенный, резонансный осциллятор, движение которого мы изучаем. В случае (81):

$$\begin{aligned} K_{l0} &= K_{0l} = G_l \\ K_{ij} &= \hbar\omega_i \delta_{ij}, \quad i, j \neq 0 \\ c_0(t) &= c_0^*(t) = -f(t), \quad c_{i \neq 0} = 0 \end{aligned} \quad (83)$$

Теперь диагонализуем гамильтониан. Для этого введём новые операторы рождения и уничтожения, которые выражаются через старые в виде их линейных комбинаций. Другими словами, применим к операторам рождения и уничтожения линейное преобразование с матрицей  $S$ :

$$\begin{aligned} a_i &= S_{il} A_l \\ a_k^+ &= S_{km}^* A_m^+ \end{aligned}$$

Здесь и далее предполагается суммирование по повторяющимся индексам. Если предположить, что преобразование  $S$  не меняет правила коммутации для операторов  $a$ , то получается, что оно - унитарное. Действительно:

$$[a_i, a_k^+] = S_{il} S_{km}^* [A_l, A_m^+] = S_{il} S_{km}^* \delta_{lm} = \delta_{ik}$$

$$S_{il}S_{lk}^+ = \delta_{ik}$$

Здесь мы воспользовались тем, что транспонирование и комплексное сопряжение переводит матрицу в её эрмитово сопряжённую. Если эрмитово сопряжённая матрица является также и обратной, то она - унитарна, что в данном случае оказывается справедливо для оператора  $S$ :

$$S^{-1} = S^+$$

Запишем "старые" операторы  $A$  как линейную комбинацию "новых" операторов  $a$ . Иными словами, домножим  $a$  на  $S^{-1}$  и получим операторы  $A$ :

$$\begin{aligned} A_k &= (S^{-1})_{km}a_m = (S^+)_{km}a_m = S_{mk}^*a_m \\ A_i^+ &= ((S^*)^{-1})_{il}a_l^+ = ((S^+)^*)_{il}a_l^+ = S_{li}a_l^+ \end{aligned}$$

Подставим данные преобразования в выражения для гамильтониана (82):

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum K_{ik}S_{li}S_{mk}^*a_l^+a_m + \sum \left( c_i \sum S_{li}^*a_l + c_i^* \sum S_{li}a_l^+ \right) = \\ &= \sum S_{li}K_{ik}S_{km}^+a_l^+a_m + \sum (d_i(t)a_i + d_i^*(t)a_i^+) \end{aligned}$$

Здесь введено обозначение:

$$d_i(t) = \sum_l c_l(t)S_{il}^*$$

Первое слагаемое в гамильтониане можно переписать следующим образом:

$$\hat{H} = \sum (SKS^+)_{lm}a_l^+a_m + \sum (d_ia_i + d_i^*a_i^+)$$

Воспользуемся известной теорема о возможности приведения эрмитовой матрицы к диагональному виду при помощи унитарного преобразования. Будем считать, что изначально преобразование  $S^{-1}$  является именно тем преобразованием, которое приводит эрмитовый  $K$  к диагональному виду  $E$ :

Линейное унитарное преобразование  $S^{-1}$  преобразует оператор  $K$ , превращая его в единичный оператор  $E$ :

$$E = SKS^+, \tag{84}$$

или в индексах:

$$(E)_{lm} = (SKS^+)_{lm} = \delta_{lm}E_l \tag{85}$$

Получаем:

$$\hat{H} = \sum E_i a_i^\dagger a_i + \sum (d_i a_i + d_i^* a_i^\dagger) \quad (86)$$

Формула (86) является диагонализированной записью гамильтониана. Мы доказали тот факт, что в произвольной системе взаимодействующих осцилляторов, которые при этом подвергаются воздействиям вынуждающих сил, можно выделить так называемые фундаментальные колебания и координаты, причём их особенностью является то, что данные колебания происходят независимо друг от друга и их энергия записывается в виде простой суммы без перекрёстных слагаемых взаимодействий. Гамильтонианы каждого отдельного осциллятора коммутируют друг с другом, и поэтому волновая функция всей системы осцилляторов записывается в виде произведения волновых функций отдельных осцилляторов:

$$\psi = \prod_k \Psi_k$$

$$\hat{H}_i = E_i a_i^\dagger a_i + d_i a_i + d_i^* a_i^\dagger$$

Для волновой функции каждого осциллятора выполняется временное уравнение Шредингера со своим гамильтонианом:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_i}{\partial t} = \hat{H}_i \psi_i \quad (87)$$

В разделе 3.1 доказано, что если квантовый осциллятор изначально находится в когерентном состоянии (в частности, в основном состоянии, что верно в интересующем нас случае), то при воздействии внешней силы он продолжает находиться в когерентном состоянии. Когерентное состояние по определению описывается собственной функцией оператора уничтожения осциллятора, с собственным комплексным числом  $\beta(t)$ , причём это число может меняться со временем:

$$\hat{a}\psi(x, t) = \beta(t)\psi(x, t)$$

Как доказано в разделе 3.1, собственное число оператора уничтожения осциллятора позволяет вычислять квантово-механические средние значения



координаты и импульса, а также среднее квантовое колебательное число осциллятора, поэтому мы будем стремиться получить выражение для собственного числа  $\beta$  каждого осциллятора, что полностью решит задачу о движении системы. Согласно [55] когерентное состояние отдельного осциллятора можно выразить через основное состояние осциллятора  $|0\rangle$  и унитарный оператор  $\hat{U}(\beta)$ :

$$\begin{aligned}\psi &= \hat{U}(\beta)|0\rangle \\ \hat{U}(\beta) &= \exp(\beta\hat{a}^+ - \beta^*\hat{a})\end{aligned}$$

Тождество Вейля [55] позволяет упростить вид оператора  $\hat{U}$ :

$$\begin{aligned}\exp(\hat{X} + \hat{Y}) &= e^{-\frac{1}{2}[\hat{X}, \hat{Y}]} \exp(\hat{X}) \exp(\hat{Y}) \\ \hat{U}(\beta) &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\beta^*\right) \cdot \exp(\beta\hat{a}^+) \cdot \exp(-\beta^*\hat{a})\end{aligned}\quad (88)$$

Оператор  $\hat{U}$  также имеет свойства:

$$\hat{a}\hat{U}(\beta) = \hat{U}(\beta)(\hat{a} + \beta), \quad \hat{a}^+\hat{U}(\beta) = \hat{U}(\beta)(\hat{a}^+ + \beta^*),\quad (89)$$

Как пояснялось выше, будем искать решение уравнения (87) в виде когерентного состояния и, кроме того, введём фазу  $\Phi(t)$ , которая необходима для отыскания строгого решения нестационарного уравнения Шредингера. Итак, ищем решение уравнения (87) для отдельного осциллятора в виде:

$$\psi_i = e^{i\Phi(t)}\hat{U}(\beta(t))|0\rangle_i\quad (90)$$

Вычислим производную по времени. Здесь и далее мы будем опускать крышечки над операторами, помня при этом, что  $a$ ,  $a^+$  и  $U$  - операторы, а также опустим номер фундаментальной осцилляторной моды  $i$ , помня при этом, что речь идёт о волновой функции отдельной моды:

$$\begin{aligned}\frac{\partial\psi}{\partial t} &= i\dot{\Phi}e^{i\Phi}U|0\rangle + e^{i\Phi}\dot{U}|0\rangle \\ \dot{U}(\beta) &= -\frac{1}{2}(\dot{\beta}\beta^* + \beta\dot{\beta}^*) \cdot \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\beta^*\right) \cdot \exp(\beta\hat{a}^+) \cdot \exp(-\beta^*\hat{a}) + \\ &+ \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\beta^*\right) \cdot \exp(\beta\hat{a}^+) \cdot \dot{\beta}a^+ \cdot \exp(-\beta^*\hat{a}) -\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\beta^*\right) \cdot \exp(\beta\hat{a}^+) \cdot \exp(-\beta^*\hat{a}) \cdot \dot{\beta}^*a = \\
& = -\frac{1}{2}(\dot{\beta}\beta^* + \beta\dot{\beta}^*)U + \dot{\beta}a^+U - U\dot{\beta}^*a
\end{aligned}$$

При вычислении производной  $U$  необходимо помнить о том, что  $a$  и  $a^+$  не коммутируют, и соответствующие операторные множители нельзя менять местами. Подставим выражение для производной  $U$  в выражение для производной  $\psi$ , а последнее - в нестационарное уравнение Шредингера (87):

$$\begin{aligned}
-\hbar\dot{\Phi}U|0\rangle - \frac{i\hbar}{2}(\dot{\beta}\beta^* + \beta\dot{\beta}^*)U|0\rangle + i\hbar\dot{\beta}a^+U|0\rangle - i\hbar\dot{\beta}Ua|0\rangle = \\
= (Ea^+a + da + d^*a^+)U|0\rangle
\end{aligned}$$

Последнее слагаемое в левой части уравнения равно нулю, поскольку оператор уничтожения не может понизить квантовое число осциллятора с 0 до -1:  $a|0\rangle = 0$ . Такое состояние не существует. Подействуем на обе части уравнения оператором  $U^+$  слева, помня о том, что  $U^+ = U^{-1}$ . Таким образом удаётся исключить из уравнения оператор  $U$ :

$$\begin{aligned}
-\hbar\dot{\Phi}|0\rangle - \frac{i\hbar}{2}(\dot{\beta}\beta^* + \beta\dot{\beta}^*)|0\rangle + i\hbar\dot{\beta}U^+a^+U|0\rangle = \\
= U^+(Ea^+a + da + d^*a^+)U|0\rangle
\end{aligned}$$

Для дальнейшего упрощения уравнения воспользуемся свойством (89).

$$\begin{aligned}
-\hbar\dot{\Phi}|0\rangle - \frac{i\hbar}{2}(\dot{\beta}\beta^* + \beta\dot{\beta}^*)|0\rangle + i\hbar\dot{\beta}U^+a^+U|0\rangle = \\
= E(a^+ + \beta^*)(a + \beta)|0\rangle + d(a + \beta)|0\rangle + d^*(a^+ + \beta^*)|0\rangle
\end{aligned}$$

Оператор рождения повышает квантовое число осциллятора на 1 без дополнительного множителя:  $a^+|0\rangle = |1\rangle$ . Воспользуемся этим свойством:

$$\begin{aligned}
-\hbar\dot{\Phi}|0\rangle - \frac{i\hbar}{2}(\dot{\beta}\beta^* + \beta\dot{\beta}^*)|0\rangle + i\hbar\dot{\beta}\beta^*|0\rangle + i\hbar\dot{\beta}|1\rangle = \\
= E\beta^*\beta|0\rangle + E\beta|1\rangle + d\beta|0\rangle + d^*\beta^*|0\rangle + d^*|1\rangle
\end{aligned}$$

Состояния  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$  являются линейно независимыми, поэтому уравнение разбивается на систему, в которой мы приравниваем соответствующие коэффициенты в обеих частях уравнения:

$$\begin{cases} -\hbar\dot{\Phi} - \frac{i\hbar}{2}(\beta\dot{\beta}^* - \dot{\beta}\beta^*) = E\beta^*\beta + d\beta + d^*\beta^* \\ i\hbar\dot{\beta} = E\beta + d^* \end{cases}$$

Данная система описывает эволюцию волновой функции отдельного  $j$ -го осциллятора, предполагаемую в виде (90). Второе уравнение системы решается по методу неопределённых коэффициентов Эйлера:

$$\beta_j(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t d_j^*(t') \exp\left[-\frac{i}{\hbar} E_j(t-t')\right] dt'$$

Здесь восстановлен индекс  $j$ , который по-прежнему обозначает номер осциллятора. Учтено, что при  $t \rightarrow -\infty$  система находилась в основном состоянии, в котором  $\beta=0$ . Полная волновая функция системы записывается как произведение волновых функций независимых осцилляторов:

$$\begin{aligned} \psi &= \prod \psi_i = e^{iF(t)} \exp\left(\sum [\beta_i a_i^+ - \beta_i^* a_i]\right) |0\rangle \\ F(t) &= \sum \Phi_i(t) \\ |0\rangle &= \prod |0\rangle_i \end{aligned}$$

В данном случае  $|0\rangle$  - основное состояние всей системы без выделения отдельно основных состояний отдельных осцилляторов. Нулевое состояние как произведение нулевых состояний осцилляторов оказывается одинаковым, как в диагонализированном гамильтониане, так и в исходном. Операторы  $a$  и собственные числа  $\beta$  соответствуют диагонализированной форме гамильтониана. Вернёмся к "изначальным" операторам  $A$  недиагонализированного гамильтониана и найдём выражения для их собственных чисел  $\alpha$ . Для этого подставим в уравнение для волновой функции системы операторы  $a$  в виде линейных комбинаций  $A$ :

$$\psi = e^{iF(t)} \exp\left(\sum [\beta_i S_{ii}^* A_i^+ - \beta_i^* S_{ii} A_i]\right) |0\rangle$$

Видно, что можно ввести собственные числа  $\alpha$  операторов  $A$ :

$$\begin{aligned} \psi &= e^{iF(t)} \exp\left(\sum [\alpha_l A_l^+ - \alpha_l^* A_l]\right) |0\rangle \\ \alpha_l(t) &= \sum \beta_i(t) S_{il}^* \end{aligned}$$

В таком виде решение по-прежнему соответствует общему выражению для когерентного состояния (90), и поэтому мы доказали, что состояние каждого осциллятора снова является когерентным, но уже с числом  $\alpha_i$ . Мы получили также выражения для интересующих нас собственных чисел исходных осцилляторов со связями:

$$\alpha_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum \int_{-\infty}^t d_i^*(t') \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} E_i(t-t') \right] \cdot S_{il}^* dt'$$

Подставим выражение для  $d_i$ :

$$\alpha_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{i,m} \int_{-\infty}^t c_m^*(t') S_{im} S_{il}^* \cdot \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} E_i(t-t') \right] dt'$$

Экспонента может быть представлена в виде обычного экспоненциального степенного ряда. Рассмотрим для примера квадратичное слагаемое ряда совместно с матричными элементами унитарного оператора  $S$  согласно подынтегральному выражению:

$$\sum S_{li}^+ E_i E_i S_{im} = \sum S_{li}^+ E_i \delta_{ij} E_j S_{jm}$$

Воспользуемся унитарностью  $S$ . Оператор, обратный  $S$ , является также и эрмитово сопряжённым:

$$\begin{aligned} \sum S_{in} S_{nj}^+ &= \delta_{ij} \\ \sum S_{li}^+ E_i \delta_{ij} E_j S_{jm} &= \sum (S_{li}^+ E_i S_{in}) (S_{nj}^+ E_j S_{jm}) = \\ &= \sum (S_{li}^+ (E_p \delta_{ip}) S_{pn}) (S_{nj}^+ (E_q \delta_{jq}) S_{qm}) = \sum (S_{li}^+ E_{ip} S_{pn}) (S_{nj}^+ E_{jq} S_{qm}) = \\ &= \sum (S^+ E S)_{ln} (S^+ E S)_{nm} = (S^+ E S)_{lm}^2 = K^2_{lm} \end{aligned}$$

Здесь мы воспользовались определением оператора  $E$  и его матричных элементов согласно (84) и (85). Точно таким же образом любое степенное слагаемое экспоненциального ряда в подынтегральном выражении можно представить в виде матричного элемента оператора - возведения в степень матрицы  $K$ :

$$\sum S_{li}^+ (E_i)^n S_{im} = (K^n)_{lm}$$

Отсюда мы заключаем, что подинтегральное выражение можно упростить, введя экспоненту от матрицы  $K$ :

$$\alpha_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^t c_m^*(t') \cdot \left( e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K}(t-t')} \right)_{lm} dt'$$

Введём обозначение:

$$\hat{N}(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K}\tau}$$

$$\alpha_l(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_m \int_{-\infty}^t c_m^*(t') \cdot N_{lm}(t-t') dt'$$

Далее будем считать, как и требуется в рассматриваемом нами случае, что сила  $f(t)$  действует только на самый резонансный осциллятор с индексом 0, который мы считаем "выделенным" и соответствующим резонансной моде  $\nu_3$ . Согласно (83):

$$c_m(\tau) = -f(\tau) \delta_{m0}$$

В таком случае в выражении для  $\alpha_l(t)$  сумма исчезает:

$$\alpha_l(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t f(t') \cdot N_{l0}(t-t') dt'$$

В частности, резонансной моды  $\nu_3$  получаем:

$$\alpha_0(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t f(t') \cdot N_{00}(t-t') dt' \quad (91)$$

Запишем начальное условие для матричных элементов матрицы  $N$ . Матрица-экспонента  $N(\tau)$  в начальный момент времени  $\tau=-\infty$  совпадает с единичным оператором:

$$N_{ik}(0) = \delta_{ik}$$

С учётом того, что  $N$  коммутирует с  $K$ , дифференцируя по времени, получаем уравнение для матрицы  $N$

$$i\hbar \frac{dN}{d\tau} = KN,$$

или в индексах

$$i\hbar \left( \frac{dN}{d\tau} \right)_{ij} = (KN)_{ij}$$

Отсюда выписываем систему уравнений:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{dN_{00}}{d\tau} = \hbar\omega_0 N_{00} + \sum_{l \neq 0} G_l N_{l0} \\ i\hbar \frac{dN_{l0}}{d\tau} = G_l N_{00} + \hbar\omega_l N_{l0} \\ N_{00}(\tau = 0) = 1 \\ N_{l0}(\tau = 0) = 0, \quad l \neq 0 \end{cases} \quad (92)$$

С учётом (91) вычислим производную по времени  $\dot{\alpha}_0$ , используя (92):

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_0}{dt} = & \frac{i}{\hbar} f(t) - i\omega_0 \cdot \left( \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t f(t') \cdot N_{00}(t-t') dt' \right) - \\ & - \frac{i}{\hbar} \sum_{l \neq 0} G_l \left( \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t f(t') \cdot N_{l0}(t-t') dt' \right) \end{aligned}$$

Видно, что выражения в скобках совпадают с  $\alpha_0$  и  $\alpha_l$  соответственно:

$$\frac{d\alpha_0}{dt} = \frac{i}{\hbar} f(t) - i\omega_0 \alpha_0 - \frac{i}{\hbar} \sum_{l \neq 0} G_l \alpha_l$$

Получаем аналогичное выражение для  $\alpha_l$ :

$$\frac{d\alpha_l}{dt} = -i\omega_l \alpha_l - \frac{i}{\hbar} G_l \alpha_0$$

Система уравнений для величин  $\alpha$ :

$$\begin{cases} \frac{d\alpha_0}{dt} = \frac{i}{\hbar} f(t) - i\omega_0 \alpha_0 - \frac{i}{\hbar} \sum_{l \neq 0} G_l \alpha_l \\ \frac{d\alpha_l}{dt} = -i\omega_l \alpha_l - \frac{i}{\hbar} G_l \alpha_0 \end{cases} \quad (93)$$

Обратим внимание на то, что система (93) получена в предположении о том, что вынуждающая сила действует лишь на осциллятор с индексом 0.

Для решения системы (93) применим к обеим частям уравнений преобразование Лапласа:

$$\tilde{\alpha}(p) = \int_0^{\infty} e^{-pt} \alpha(t) dt$$

Преобразование Лапласа позволяет дифференциальные уравнения заменить на алгебраические:

$$\begin{cases} p\tilde{\alpha}_0 = \frac{i}{\hbar}\tilde{f} - i\omega_0\tilde{\alpha}_0 - \frac{i}{\hbar}\sum_{l \neq 0} G_l\tilde{\alpha}_l \\ p\tilde{\alpha}_l = -i\omega_l\tilde{\alpha}_l - \frac{i}{\hbar}G_l\tilde{\alpha}_0 \end{cases}$$

Отсюда получаем выражение для  $\tilde{\alpha}_0$ :

$$\tilde{\alpha}_0 = \frac{i}{\hbar} \cdot \frac{\tilde{f}}{p + i\omega_0 + \Delta(p)} \quad (94)$$

$$\Delta(p) = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{l \neq 0} \frac{G_l^2}{p + i\omega_l} \quad (95)$$

Теперь, когда мы нашли выражение для лапласовского изображения  $\tilde{\alpha}_0(p)$ , требуется применить к нему обратное преобразование Лапласа, и тогда будет получено выражение для исходной функции  $\alpha_0(t)$ . Обратное преобразование Лапласа записывается следующим образом:

$$\varphi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{pt} \tilde{\varphi}(p) dp$$

При этом контур интегрирования  $C$  в комплексной плоскости является прямой линией, оставляющей все особенности  $\tilde{\varphi}(p)$  слева от себя, либо любая возможная деформация этой линии с единственным условием непересечения особенностей. Примером такого незамкнутого контура интегрирования может служить прямая, соединяющая бесконечно отстоящие точки  $const - i\infty$  и  $const + i\infty$ , причём величина  $const$  достаточно велика для того, чтобы все особенности находились слева от прямой.

Заметим, что обусловленные ангармонизмами связи осцилляторов  $G_l$  являются малыми величинами, поэтому величина  $\Delta(p)$  в нулевом приближении равна нулю. В этом приближении и согласно (94) полюс комплексной функции  $\tilde{\alpha}_0(p)$  находится точно в точке  $p_{\Pi} = -i\omega_0$ , то есть на мнимой оси плоскости комплексных чисел  $p$ . По этой причине контур интегрирования  $C$  обратного

преобразования Лапласа должен быть расположен правее мнимой оси, но может проходить сколь угодно близко к ней.

Не удаётся найти напрямую прообраз изображения (94). Тем не менее, поскольку  $\tilde{\alpha}_0(p)$  является произведением двух функций  $\frac{1}{p+i\omega_0+\Delta(p)}$  и  $\frac{1}{\hbar}\tilde{f}(p)$ , чьи прообразы можно вычислить, в данном случае применима теорема о лапласовском образе свёртки двух функций. Согласно этой теореме, имеем:

$$\tilde{\varphi}(p) = \tilde{\chi}(p) \cdot \tilde{\gamma}(p)$$

$$\varphi(t) = \int_0^t \chi(t-\tau)\gamma(\tau)d\tau$$

Теорема позволяет найти прообраз произведения двух изображений, чьи прообразы известны, в виде интеграла. В нашем случае изображение  $\tilde{\gamma}(p) = \frac{1}{\hbar}\tilde{f}(p)$  имеет прообразом, очевидно, функцию  $\gamma(t) = \frac{1}{\hbar}f(t)$ .

Займёмся вычислением прообраза  $\tilde{\chi}(p) = \frac{1}{p+i\omega_0+\Delta(p)}$ . Для этого сначала получим выражение для  $\Delta(p)$ . Сумму в (95) заменяем интегралом, пользуясь многочисленностью осцилляторов системы, и, вводя величину плотности осцилляторных квантов  $\rho(\omega)$ , а также, используя явное выражение для действительной и мнимой частей комплексного числа  $p = p' + ip''$ , запишем:

$$\Delta(p) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G^2(\omega)}{p' + i(p'' + \omega)} \rho(\omega) d\omega$$

Теперь мы устремим  $p'$  к нулю справа:

$$p' \rightarrow +0$$

Это означает, что контур интегрирования  $S$  обратного преобразования Лапласа является прямой, сколь угодно близко стремящейся к мнимой оси справа. При этом полюс комплексной функции  $\tilde{\alpha}_0(p)$  находится на мнимой оси, то есть слева от контура. Формула Сохоцкого позволяет упростить интеграл при вычислении  $\Delta(p)$ :

$$\frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp \pi i \delta(x), \quad \varepsilon \rightarrow 0$$



Здесь  $\frac{1}{x}$  в случае, если выражение требуется проинтегрировать, следует интегрировать в смысле главного значения. Применяем формулу Сохоцкого:

$$\begin{aligned}
 p' \rightarrow +0: \Delta(p) &= -\frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(p'' + \omega) - ip'} G^2(\omega) \rho(\omega) d\omega = \\
 &= -\frac{i}{\hbar^2} V.P. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G^2(\omega)}{p'' + \omega} \rho(\omega) d\omega + \pi i \left(-\frac{i}{\hbar^2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} G^2(\omega) \rho(\omega) \delta(p'' + \omega) d\omega = \\
 &= \frac{\pi}{\hbar^2} G^2(\omega_l = -p'') \rho(\omega_l = -p'') - \frac{i}{\hbar^2} V.P. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G^2(\omega)}{p'' + \omega} \rho(\omega) d\omega = \\
 &= \Delta'(p) + i\Delta''(p)
 \end{aligned}$$

Заметим, что  $\Delta'$  - величина положительная.

Выражение для  $\tilde{\chi}(p)$  принимает вид:

$$\tilde{\chi} = \frac{1}{p + \Delta' + i(\omega_0 + \Delta'')}$$

Находим преобраз  $\tilde{\chi}(p)$ :

$$\chi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{pt}}{p + \Delta' + i(\omega_0 + \Delta'')} dp$$

Контур интегрирования  $C$  и полюс  $p_n = -\Delta' - i(\omega_0 + \Delta'')$  подынтегральной функции показаны на рисунке 23. По теореме Коши контур интегрирования можно свободно деформировать в области аналитичности функции комплексной переменной, поэтому мы деформируем контур  $C$  в контур  $\Gamma$ . Особенность  $p_n$  является полюсом первого порядка, а не точкой ветвления, и поэтому интегралы по верхней и нижней прямолинейным частям контура  $\Gamma$  равны по модулю, но имеют противоположные знаки. По этой причине прямолинейная часть контура даёт нулевой вклад в интеграл. Остаётся интеграл по окружности вокруг полюса, который мы вычисляем, пользуясь теоремой о вычетах:

$$\begin{aligned}
 \chi(t) &= \frac{1}{2\pi i} 2\pi i \cdot \text{Res} \left( \frac{e^{pt}}{p + \Delta' + i(\omega_0 + \Delta'')} \right)_{p=p_n} \\
 \chi(t) &= \exp[-\Delta't] \exp[-i(\omega_0 + \Delta'')t]
 \end{aligned}$$

Пользуемся теоремой о свёртке функций для нахождения  $\alpha_0(t)$ :

$$\alpha_0(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t \exp[-i\Omega(t - \tau)] \cdot f(\tau) d\tau$$

где

$$\Omega = \omega_0 + \Delta'' - i\Delta'$$

Выражение для производной по времени от  $\alpha_0(t)$  имеет вид:

$$\dot{\alpha}_0(t) = \frac{i}{\hbar} f(t) - i\Omega\alpha_0 \quad (96)$$

Согласно [55] параметр когерентного состояния осциллятора с волновой функцией  $\psi(x, t)$  равен:

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{m\omega_0}{2\hbar}} \bar{x} + i \sqrt{\frac{m}{2\hbar\omega_0}} \dot{\bar{x}} \quad (97)$$

где

$$\bar{x} = \int \psi^*(x, t) x \psi(x, t) dx$$

$$\dot{\bar{x}} = \frac{d}{dt} \bar{x}$$

Из (96) и (97) получаем уравнение (36) с  $\alpha = \Delta'$ , что и требовалось доказать.

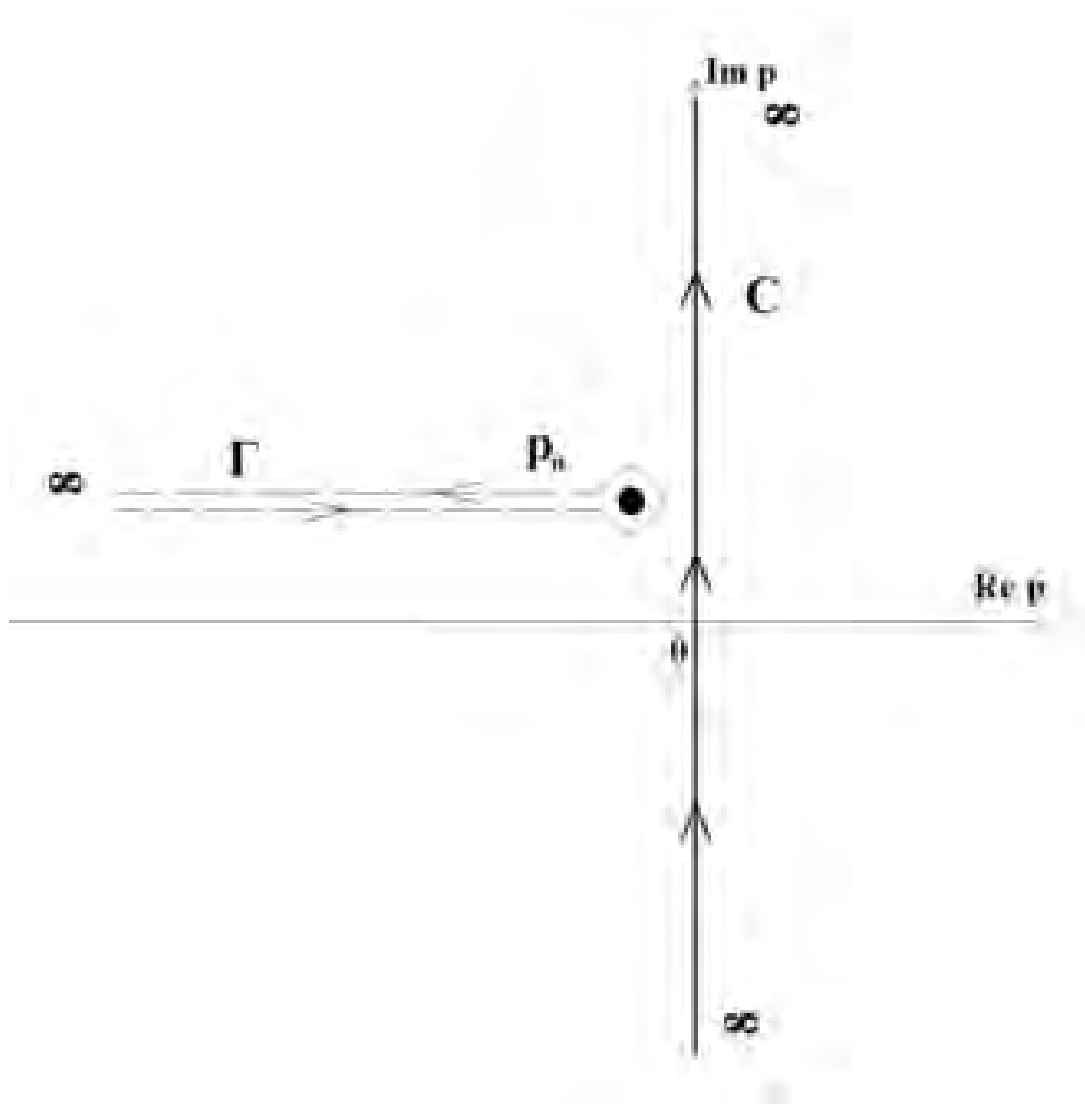


Рис. 23. Иллюстрация к вычислению  $\tilde{\theta}(t)$ .

### 3.3. Применение метода Боголюбова-Крылова-Митропольского к описанию движения осциллятора со слабыми ангармонизмом и затуханием, подвергающегося воздействию резонансной внешней силы.

Молекулярные осцилляторы являются ангармоническими, и их потенциальная энергия в первом приближении записывается в следующем виде:

$$U(x) = U_0 - xF(t), \quad U_0 = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 - \frac{1}{4}m\beta x^4$$

где  $F(t)$  - вынуждающая сила,  $\beta$  - коэффициент, определяющий отклонение колебаний от гармонических. Кубическое слагаемое опускается, поскольку осцилляторный потенциал считается симметричным. Уравнение осциллятора с затуханием записывается следующим образом:

$$\ddot{x} + \alpha\dot{x} + \omega_0^2 x - \beta x^3 = \frac{q}{m} E_0(t) \sin(\gamma t)$$

где  $\alpha$  - коэффициент затухания  $E_0(t)$  - амплитуда вынуждающего электрического поля,  $q$  - эффективный заряд моды.

### **Выражение для эффективного заряда колебательной моды молекулы**

Запишем выражение для оператора дипольного момента колебательной моды через оператор её обобщённой координаты и её заряд:

$$\hat{d} = q\hat{x}$$

Подставим в данное уравнение кет-вектор состояния с колебательным числом  $V=0$  справа и бра-вектор состояния с колебательным числом  $V=1$  слева:

$$\langle V = 1 | \hat{d} | V = 0 \rangle = q \langle V = 1 | \hat{x} | V = 0 \rangle$$

Используем известное выражение для матричного элемента координаты осциллятора и получим выражение для эффективного заряда колебательной моды:

$$q = D \sqrt{\frac{2m\omega_0}{\hbar}}$$

$$D = \langle V = 1 | \hat{d} | V = 0 \rangle$$

### **Введение безразмерных переменных.**

Введём новые переменные  $\tau$ ,  $x_1$  и обозначения  $g(\tau)$  и  $\delta$ ,  $\nu$ :

$$\tau = \omega_0 t$$

$$x_1 = x \frac{\sqrt{\beta}}{\omega_0}$$

$$g(\tau) = \frac{D}{\omega_0^2} \sqrt{\frac{2\beta}{\hbar m \omega_0}} E_0(\tau)$$

$$\delta = \frac{\alpha}{2\omega_0}$$

$$\nu = \frac{\gamma}{\omega_0}$$

В новых безразмерных переменных осцилляторное уравнение принимает следующий вид:

$$\frac{d^2x_1}{d\tau^2} + 2\delta \frac{dx_1}{d\tau} + x_1 - x_1^3 = g(\tau)\sin(\nu\tau) \quad (98)$$

В уравнении (98) имеются малые слагаемые:  $-2\delta \frac{\partial x_1}{\partial \tau}$  (из-за малого коэффициента затухания) и  $-x_1^3$  (из-за малости эффектов ангармонизмы для рассматриваемого в работе случая низкоэнергетического колебательного возбуждения молекул). Кроме того, в смысле минимизации энергетических затрат наиболее важен случай достаточно малой амплитуды электрического поля в лазерном луче. При этом существенный рост амплитуды колебания осциллятора происходит в течение многих периодов лазерного поля. По этой причине вынуждающая колебания сила, находящаяся в правой части уравнения, также представляет малый эффект.

Метод Боголюбова - Крылова - Митропольского позволяет решать нелинейные дифференциальные уравнения при условии малости отдельных слагаемых, если известно решение уравнения «нулевого» приближения, в котором эти слагаемые отсутствуют. Решение нелинейного уравнения ищется в виде известного решения для линейного уравнения, но при этом считается, что малые нелинейные поправки приводят к возникновению медленной по сравнению с периодом колебаний временной эволюции инвариантов линейной задачи, таких как, например, фаза и амплитуда колебаний. В конечном счёте, целью является получение уравнений для этих инвариантов, которые в исходной задаче, содержащей все малые эффекты, уже не являются инвариантами.

Будем поэтому искать решение (98) в виде известного решения уравнения без упомянутых трёх малых слагаемых:

$$\begin{aligned} x_1(\tau) &= a(\tau)\cos(\nu\tau + \psi(\tau)) \\ \nu\tau + \psi(\tau) &= \Phi(\tau) \end{aligned} \quad (99)$$

Как видно из записи, уже на данном этапе явно закладывается определённая временная зависимость амплитуды и фазы, которые в линейной задаче были бы постоянны. В нашем решении перейдём от переменных  $\tau$ ,  $x_1$  к переменным  $a$ ,  $\psi$ , соответствующим образом вычисляя производные. Первая производная:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = \frac{da}{d\tau} \cos\Phi - av \sin\Phi - a \sin\Phi \frac{d\psi}{d\tau}$$

Выражение (99) описывает переход от старых двух к новым двум переменным, однако его можно произвести сколь угодно большим количеством способов, и требуется дополнительное условие для того, чтобы данный переход произошёл определённо и однозначно. Такое условие выберем из соображения удобства при вычислении производных:

$$\frac{da}{d\tau} \cos\Phi - a \sin\Phi \frac{d\psi}{d\tau} = 0 \quad (100)$$

Отсюда сразу следует:

$$\frac{dx_1}{d\tau} = -av \sin\Phi$$

Вычисляем вторую производную, точно также имея ввиду условие (100):

$$\frac{d^2x_1}{d\tau^2} = -\frac{da}{d\tau} v \sin\Phi - av \cos\Phi \left( v + \frac{d\psi}{d\tau} \right)$$

Подставляем производные в уравнение (98), и вместе с (100) получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} -\dot{a}v \sin\Phi - av^2 \cos\Phi - av \cos\Phi \dot{\psi} - 2\delta v a \sin\Phi + a \cos\Phi - a^3 \cos^2\Phi = \\ \quad = g(\tau) \sin(v\tau) \\ \dot{a} \cos\Phi - a \sin\Phi \dot{\psi} = 0 \end{cases}$$

Преобразуем систему к более подходящему виду:

$$\begin{cases} \dot{a} = -\frac{g}{v} \sin\Phi \sin(\Phi - \psi) + \frac{a}{v} \cos\Phi \sin\Phi \cdot (1 - v^2) - 2\delta a \sin^2\Phi - \frac{a^3}{v} \cos^3\Phi \sin\Phi \\ \dot{\psi} = -\frac{g}{av} \cos\Phi \sin(\Phi - \psi) + \frac{1}{v} \cos^2\Phi \cdot (1 - v^2) - 2\delta \cos\Phi \sin\Phi - \frac{a^2}{v} \cos^4\Phi \end{cases} \quad (101)$$

### **Упрощение системы уравнений по методу усреднения Боголюбова.**

Малая величина нелинейного слагаемого в исходном уравнении (98) и слагаемого с трением обуславливает тот факт, что производные  $\dot{a}$ ,  $\dot{\psi}$  малы. Но в системе уравнений (101) присутствует быстроизменяющееся слагаемое  $\Phi$ , которое включает в себя время, причём слагаемые с  $\Phi$  характеризуются

периодичностью. Выпишем выражение для изменения величины амплитуды  $a$  за один период  $\Phi$ :

$$\Delta a_T = \int_0^T \frac{da}{d\tau} d\tau = T \dot{\tilde{a}}$$

Отсюда находим выражение для "адиабатической", медленной производной  $a$  по времени без учёта быстрых осцилляций  $\Phi$ :

$$\dot{\tilde{a}} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{da}{d\tau} d\tau$$

Таким образом, оба уравнения системы (101) можно проинтегрировать от 0 до  $2\pi$  по "быстрому" параметру  $\Phi$ , и в таком случае этот параметр будет исключён из решения для  $a$ ,  $\psi$  вследствие "усреднения", причём, поскольку  $a$ ,  $\psi$  практически не меняются за один период  $\Phi$ , то при интегрировании они считаются постоянными. В этом приёме заключается суть метода Боголюбова-Крылова-Митропольского.

Применим в системе (101) формулу синуса разности углов, и далее проинтегрируем обе части обоих уравнений по  $\Phi$  от 0 до  $2\pi$ :

$$\begin{cases} \dot{a} = -\frac{g}{2\nu} \cos\psi - \delta a \\ \dot{\psi} = \frac{g}{2a\nu} \sin\psi + \frac{1-\nu^2}{2\nu} - \frac{3a^2}{8\nu} \end{cases} \quad (102)$$

В том случае если вынуждающее излучение резонансное, то  $\nu \approx 1$  и систему можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{da}{d\tau} \approx -f(\tau) \cos\psi - \delta a \\ \frac{d\psi}{d\tau} \approx \kappa_0 - \frac{3}{8} a^2 + \frac{1}{a} f(\tau) \sin\psi \end{cases} \quad (103)$$

$$f(\tau) = \frac{g(\tau)}{(1+\nu)}$$

$$\kappa_0 = 1 - \nu \ll 1$$

Система (102) является искомым решением нелинейной задачи и может быть проанализирована численно.

### 3.4. Феноменологическая модель порогового преодоления многоатомной молекулой нижних колебательных состояний

В данном разделе поясняется, каким образом происходят скачкообразные переходы DE и FC (см. Рис.14).

Как уже указывалось, трение в интересующих нас случаях является малым эффектом,  $\delta \ll \kappa_0$ . По этой причине отбросим сначала в уравнении (37) слагаемое с  $\delta$ . Для получения аналитического решения рассмотрим случай

$$f=f_0 = \text{const}, a(0)=0, \psi(0)=\pi \quad (104)$$

который соответствует  $\tau_{FR}=0$ . Выбор  $\psi(0)=\pi$  диктуется видом последнего слагаемого в правой части второго уравнения (37). Согласно первому же уравнению другая возможность,  $\psi(0)=0$ , привела бы к отрицательным значениям амплитуды колебаний  $a$ , что допустимо, но неудобно.

Полученные указанным образом уравнения имеют интеграл

$$C(\tau) = f_0 a \sin \psi + \frac{1}{2} \kappa_0 a^2 - \frac{3}{32} a^4 = \text{const}_1 \quad (105)$$

Отсюда, а также из первого уравнения (37) и тождества  $\sin^2 \psi + \cos^2 \psi = 1$  получаем:

$$\varepsilon = (\dot{a})^2 + u(a) = \text{const}_2, \quad u(a) = \left( \frac{C}{a} - \frac{1}{2} \kappa_0 a + \frac{3}{32} a^3 \right)^2 \quad (106)$$

Отметим, что в (105) и (106), с учетом начального условия (104), постоянные равны, соответственно

$$\text{const}_1 = 0, \quad \text{const}_2 = f_0^2 \quad (107)$$

Согласно (106) колебания молекулы аналогичны движению частицы с полной «энергией»  $\varepsilon$  в поле с «потенциальной энергией»  $u(a)$ . В случае (107) потенциальная энергия представлена на Рис. 24. Итак, при  $\delta=0$  частица совершает периодические колебания с энергией  $\varepsilon$ . При  $\varepsilon < u_0$ , что соответствует участку BCD на Рис. 14, амплитуда колебаний невелика. При  $\varepsilon = u_0$  амплитуда скачком возрастает, что соответствует участку DE.





Рис. 24. Эффективная потенциальная энергия колебаний молекулы при  $C=0$  в резонансной моде и характер движения при  $C=0$ .

Проследим за временным изменением величин  $\varepsilon$ ,  $C$  и профиля потенциальной энергии  $u(a)$  с учётом трения. Зависимости  $\varepsilon(\tau)$  и  $C(\tau)$  при начальных значениях (107) были рассчитаны численно. При  $\tau \rightarrow \infty$  обе эти величины вследствие наличия трения стремятся к постоянным значениям,  $\varepsilon_\infty$  и  $C_\infty < 0$ , соответствующим стационарному колебанию  $da/d\tau = 0$ ,  $d\psi/d\tau = 0$ . Отсюда, из (37) и (105) находим:

$$C_\infty = -\frac{1}{2}\kappa_0 a^2 + \frac{9}{32}a^4 \quad (108)$$

Графики  $u(a)$  при  $C < 0$  представлены на Рис. 25. Кривые 1 и 2 соответствуют  $C_{CR} < C < 0$  и  $C < C_{CR}$ , где  $C_{CR} = -2\kappa_0^2/3$ . Отсюда становится понятной вся картина в целом. При  $C_{CR} < C_\infty < 0$  всегда имеются две потенциальные ямы. При нулевой начальной амплитуде колебаний частица остаётся всё время в левой яме, что соответствует колебаниям молекулы с малой амплитудой (кривая BCD на Рис.14). При  $C_\infty < C_{CR}$  остаётся одна яма, что соответствует необратимому переходу DE, происходящему при условии  $C_\infty = C_{CR}$ . Отсюда и из (38) получаем выражение для амплитуды установившихся колебаний  $a^2 = 8\kappa_0/9$ , а также для величины

амплитуды вынуждающей силы, при которой происходит скачкообразный переход DE:

$$f_{CR} = \frac{4\sqrt{2}}{9} \kappa_0^{3/2} \quad (109)$$

Аналогично модели Фольмера-Френкеля-Зельдовича роста критических зародышей при фазовых переходах первого рода (см., например, [60]) сила Ланжевена даёт возможность для диффузионного преодоления эффективного потенциального барьера, имеющегося на кривой 1 из Рис. 25. Это приводит к более ранним, случайным переходам, изображённым штриховыми линиями со стрелками на Рис.14. Следовательно, реальное значение  $f_{CR}$  несколько меньше величины (109).

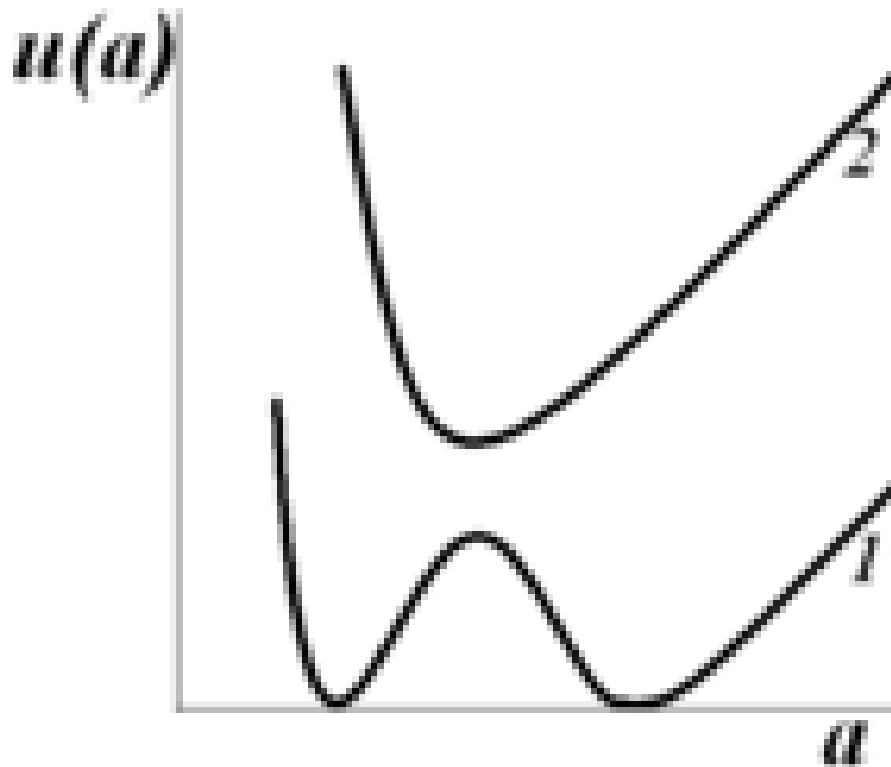


Рис. 25. Профиль «потенциальной энергии»  $u(a)$  при  $C < 0$ .

#### **4. Эффект резкого увеличения коэффициента центробежного разделения газовых смесей в неравновесных условиях.**

В данном разделе показано, что при приведении во вращательное движение струи, состоящей из смеси газов, коэффициент центробежного разделения газов сначала увеличивается, достигает максимума, и далее уменьшается до стандартной величины, достигаемой в аппаратах по центробежному разделению при установившемся больцмановском равновесии. Его величина в максимуме может превышать стандартное значение на один-два порядка. Детали вычислений приведены в [56].

##### **4.1. Суть рассматриваемого нестационарного центробежного принципа разделения примесей.**

Приведенные в предыдущих главах подходы к анализу поведения молекул в сверхзвуковых потоках могут быть использованы и для рассмотрения возможного разделения не молекул и кластеров, а разделение примерно равных по летучести, но отличающихся по массе соединений. Эта задача представляет интерес для разработки технологий получения высокочистых веществ. Для определенности в настоящей главе рассмотрена проблема очистки циркония от гафния. Получение высокочистого циркония является крайне важной задачей в атомной энергетике [57].

В принципе разделение элементов и даже изотопов в сверхзвуковых потоках известно давно (см. например [58,59]). Однако детального рассмотрения этих процессов, позволяющего оценить возможность и условия применения для конкретных элементов и изотопов, а также количественные оценки, практически нигде не приводятся.

Итак рассмотрим следующую задачу: имеется смесь паров  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  с относительным содержанием гафния  $HfCl_4/ZrCl_4=C$ . Требуется уменьшить величину  $C$  на несколько порядков. Величина  $C$  столь мала, что обычные физико-химические методы разделения экономически невыгодны.

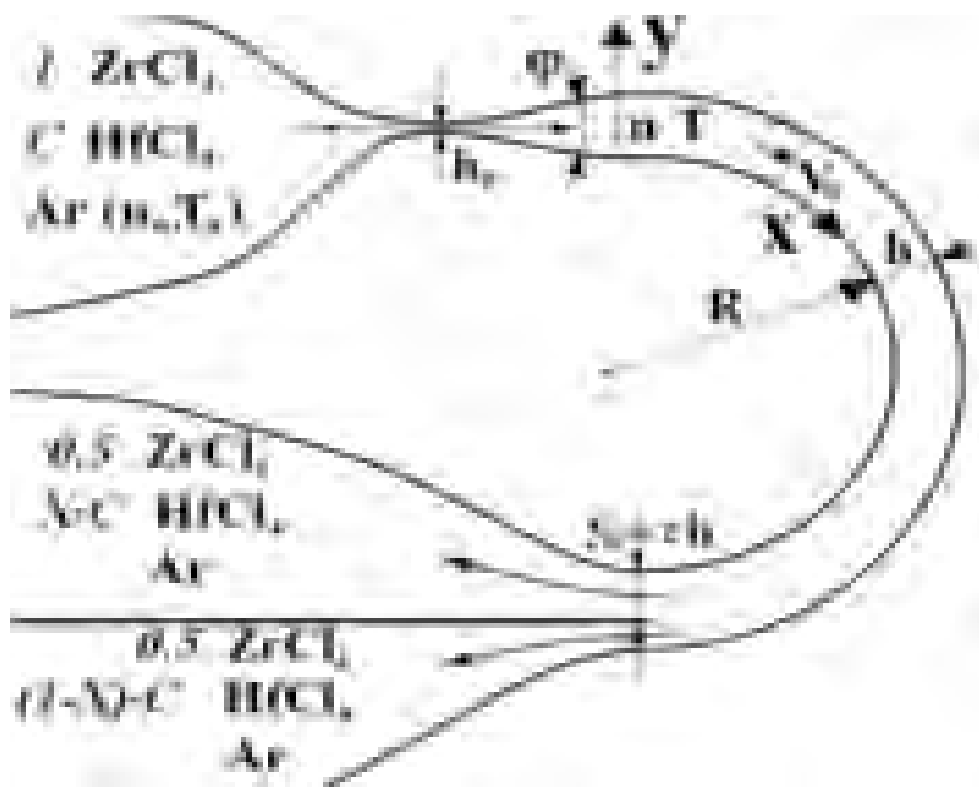


Рис. 26. Схема центробежного разделения  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  в потоке газа-носителя (аргон), выходящем из щелевидного сопла в пространство, ограниченное концентрическими цилиндрическими поверхностями.

Суть рассматриваемого метода решения задачи ясна из Рис. 26. Подлежащая разделению газовая смесь  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  смешивается с газом-носителем, например, аргоном, и помещается в резервуар, из которого через узкое щелевидное сопло шириной  $h_0$  выпускается в откачиваемое пространство. Аргон характеризуется большим показателем адиабаты  $\gamma=5/3$ , что позволяет струе достичь высокой скорости и охладиться до низкой температуры при выходе из щели. Откачиваемое пространство представляет собой зазор шириной  $h$  между двумя концентрическими цилиндрическими поверхностями. На выходе из этой области струя разделяется на два потока, например, содержащих одинаковое число молекул  $ZrCl_4$ . Для этого плоскость, рассекающую два потока, нужно разместить на определённом расстоянии от внутренней цилиндрической поверхности  $y_0=\chi h$ . Под действием центробежных сил, возникающих в системе отсчёта, движущейся вместе со струёй газа у внешней стенки преимущественно накапливаются более тяжёлые молекулы  $HfCl_4$ , поэтому доля  $X$  этих молекул во внутреннем потоке будет меньше их доли  $1-X$  во внутреннем потоке, что

обеспечивает эффект разделения, который будем характеризовать коэффициентом разделения

$$\alpha=(1-X)/X>1 \quad (110)$$

#### 4.2. Количественный анализ процессов.

В аргоновой струе, движущейся со скоростью  $V_0$ , происходит диффузия молекул-примесей с коэффициентом диффузии  $D$ . Струя движется по дуге окружности радиусом  $R$ , поэтому в системе покоя струи на молекулу массы  $M$  действует центробежная сила  $F = MV_0^2 / R$ . Под действием силы  $F$  молекулы дрейфуют к внешней стенке со скоростями  $V = \mu F$  и  $\bar{V} = \bar{\mu} \bar{F}$ . Здесь  $\mu = D/T$  и  $\bar{\mu} = \bar{D}/T$  - подвижности молекул. Здесь и далее величины, относящиеся к более лёгким молекулам  $ZrCl_4$ , будут снабжаться верхней чертой. Постоянная Больцмана полагается равной единице, то есть температура  $T$  измеряется в единицах энергии. В системе покоя введём координатную систему  $x', y'$ , где оси  $x'$  и  $y'$  направлены, соответственно, вдоль и поперёк движения струи. Координаты лабораторной системы связаны с ними соотношениями  $x=x'+V_0t$ ,  $y=y'$ . Изменение концентраций примесей  $n$  и  $\bar{n}$  описывается уравнениями диффузии

$$\frac{\partial n(x', y', t)}{\partial t} + \frac{\partial j_y(x', y', t)}{\partial y'} = 0 \quad j_y(x', y', t) = -D \frac{\partial n(x', y', t)}{\partial y'} + \mu F n(x', y', t)$$

(уравнение для концентрации  $\bar{n}(x, y, t)$  лёгких молекул записывается аналогично).

Преобразуя уравнение к координатам лабораторной системы, получаем:

$$\frac{\partial n(x, y, t)}{\partial t} + V_0 \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(x, y, t)}{\partial y} = 0 \quad j_y(x, y, t) = -D \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial y} + \mu F n(x, y, t)$$

В установившемся режиме движения струи плотности примесей  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  в газе-носителе (аргоне) не зависят от времени и находятся из уравнений

$$V_0 \frac{\partial n(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial j_y(x, y)}{\partial y} = 0 \quad j_y(x, y) = -D \frac{\partial n(x, y)}{\partial y} + \frac{D}{T} F n(x, y) \quad V_0 \frac{\partial \bar{n}(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial \bar{j}_y(x, y)}{\partial y} = 0$$

$$\bar{j}_y(x, y) = -\bar{D} \frac{\partial \bar{n}(x, y)}{\partial y} + \frac{\bar{D}}{T} \bar{F} \bar{n}(x, y)$$

$$(111)$$

с граничными условиями

$$\bar{n}(0, y) = 1, \quad n(0, y) = C, \quad \bar{j}_y(x, 0) = \bar{j}_y(x, h) = 0, \quad j_y(x, 0) = j_y(x, h) = 0$$

Некоторые обозначения приведены на Рис. 26,

$$D = \frac{3}{4n_{Ar}\sigma} \sqrt{\frac{\pi T}{2M_{Ar}}}$$

- коэффициент диффузии тяжёлых молекул  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  в газе-носителе (см. [60], §12), вычисленный в приближении  $M, \bar{M} \gg M_{Ar}$ ,  $\sigma = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  – сечение рассеяния атомов аргона на тяжёлых молекулах. Таким образом, в принятом здесь приближении  $D = \bar{D}$ ,  $\mu = \bar{\mu}$ . Далее,

$$n_{Ar} \sim n_{Ar}^0 \frac{h_0}{h}$$

- плотность атомов аргона в струе,  $n_{Ar}^0$  – плотность атомов аргона в резервуаре (здесь и далее величины с верхним индексом ноль относятся к резервуару, без индекса – к расширившейся струе),

$$T = T_0 \left( \frac{h_0}{h} \right)^{2/3}$$

- температура в струе,  $T_0$  - температура в резервуаре. Установка по разделению должно иметь высокую производительность. По этой причине давление насыщенных паров в резервуаре должно быть слишком низким, то есть величина  $T_0$  не должна быть слишком малой. С другой стороны, по техническим причинам, она не должна быть слишком высокой. Из этих соображений выберем для последующих количественных оценок  $T_0 = 500 \text{ К}$ . Во избежание образования кластеров температура  $T$  в струе не должна быть слишком низкой. Далее полагаем  $T = 100 \text{ К}$ , что соответствует  $h_0/h = 0,089$ . Тогда для скорости струи и коэффициента диффузии молекул  $ZrCl_4$  и  $HfCl_4$  в аргоне в струе, движущейся по кругу, получаем оценки:

$$V_0 = \sqrt{\frac{5T_0}{M_{Ar}} \left[ 1 - \left( \frac{h_0}{h} \right)^{2/3} \right]} = 6 \cdot 10^4 \text{ см/с}, \quad D = \frac{3 \cdot 10^{19}}{n_{Ar}^0 \left( \frac{1}{\text{см}^3} \right)}, \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

Наряду с координатой  $x$ , отсчитываемой от сопла вдоль движения струи, будем пользоваться временем  $t=x/V_0$  движения газа от сопла до точки  $x$ . Диффузия и дрейф молекул характеризуются временами  $t_{DIF}=h^2/D$  и  $t_{DR}=h/V$ . Их отношения для тяжёлых и лёгких молекул равны, соответственно,

$$\beta = \frac{t_{DIF}}{t_{DR}} = \frac{\mu F h}{D} = \frac{F h}{T} \approx 1880 \frac{h_0}{R}, \quad \bar{\beta} = \frac{\bar{t}_{DIF}}{\bar{t}_{DR}} = \frac{\bar{\mu} \bar{F} h}{\bar{D}} = \frac{\bar{F} h}{T} \approx 1400 \frac{h_0}{R}$$

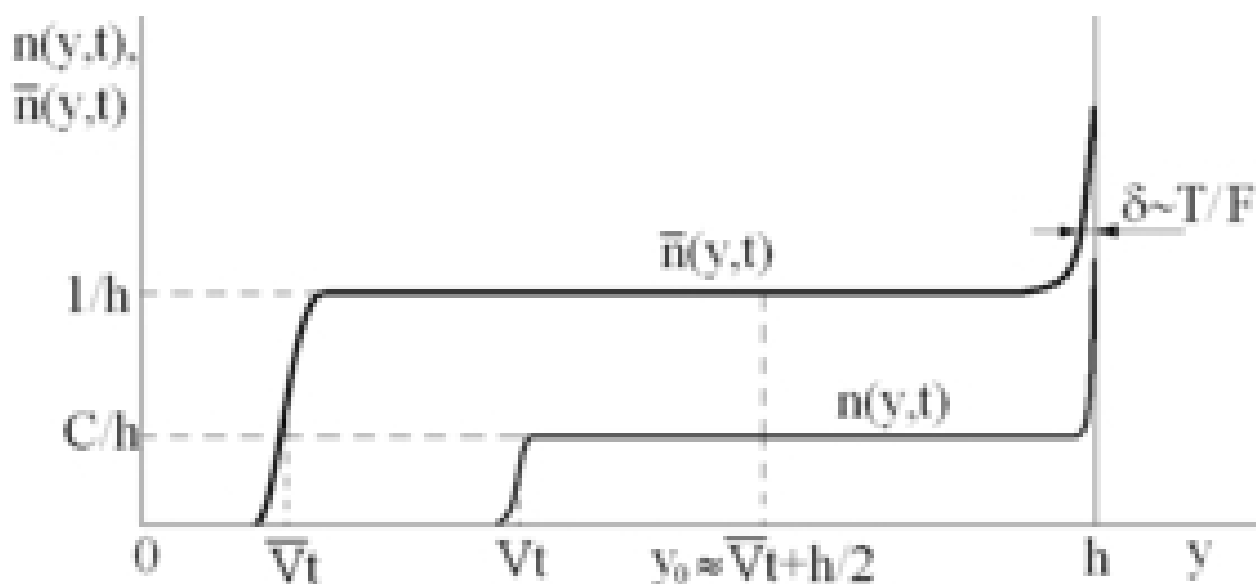


Рис. 27. Поперечные профили концентраций лёгких ( $\bar{n}$ ) и тяжёлых ( $n$ ) молекул при  $t < t_1 = h/(2\bar{V})$ .

Начнём с рассмотрения поддающегося простому расчёту случая

$$\beta \gg 1, \quad \bar{\beta} \gg 1 \tag{112}$$

В этом случае размеры диффузионного расплывания малы, поэтому профили концентраций выглядят примерно как на Рис.27. Для определённости принято, что  $\bar{n}(x=0, y) = 1/h$ ,  $n(x=0, y) = C/h$ , поэтому

$$\int_0^h dy \bar{n}(x=0, y) = 1, \quad \int_0^h dy n(x=0, y) = C$$

Молекулы не поглощаются стенками, поэтому, как следует из (111), эти соотношения выполняются для произвольного значения координаты  $x$ :

$$\bar{N}(x, h) = 1, \quad N(x, h) = C, \tag{113}$$

где

$$\bar{N}(x, y) = \int_0^y dy' \bar{n}(x, y') \quad , \quad N(x, y) = \int_0^y dy' n(x, y') \quad (114)$$

В случае (112) диффузией нельзя пренебречь по сравнению с дрейфом только вблизи внешней стенки в слое толщиной  $\delta \sim T/D \ll h$ , где между этими двумя процессами приближённо устанавливается равновесие:  $j_y \approx 0$ ,  $\bar{j}_y \approx 0$  (далее будем его называть  $\delta$ -слоем). Отсюда и из (111) заключаем, что вблизи внешней стенки

$$\bar{n}(x, y) \approx \eta_L \cdot \frac{\bar{F}}{T} \cdot \exp\left[\frac{\bar{F}(y-h)}{T}\right], \quad (115)$$

$$n(x, y) \approx \eta_H \cdot \frac{F}{T} \cdot \exp\left[\frac{F(y-h)}{T}\right], \quad (116)$$

где  $\eta_L(x)$  и  $\eta_H(x)$  – доли лёгких и тяжёлых молекул, находящихся в  $\delta$ -слое.

### 4.3. Случай $t < t_1 = h/(2\bar{V})$ .

Согласно (113) площади под кривыми на Рис. 27 с течением времени остаются постоянными. Как пояснялось выше, граничная поверхность  $y_0 = y_0(x)$  определена так, что в областях  $0 < y < y_0$  и  $y_0 < y < h$  находятся по 50% молекул  $ZrCl_4$ . Положение границы  $y_0$  и величина  $X$ , необходимая для нахождения коэффициента разделения (110), вычисляются из совместного решения уравнений:

$$\bar{N}(x, y_0) = \frac{1}{2} \quad (117)$$

$$X = N(y_0)/C \quad (118)$$

При  $t < t_1 = h/(2\bar{V})$ , как ясно из Рис.27, больше половины молекул  $ZrCl_4$  находятся в объёме, а в  $\delta$ -слое их ещё меньше половины. Простой расчёт с использованием Рис. 27 и уравнений (117), (118) даёт:

$$y_0 \approx \bar{V}t + h/2, \quad X \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{t}{\tau}\right), \quad \tau = \frac{h}{2(\bar{V} - \bar{V})} > t_1, \quad \alpha(t) = \frac{\tau + t}{\tau - t}$$

Таким образом, с ростом  $t$  при  $t < t_1 = h/(2\bar{V})$  коэффициент разделения монотонно возрастает от значения  $\alpha(0) = 1$  до



$$\alpha(t_1) = \frac{\tau + t_1}{\tau - t_1} = \frac{1}{\frac{2M}{M} - 1} = 2,2$$

#### 4.4. Случай $t_1 < t < t_2 = h/V$ .

Тяжёлые молекулы движутся к внешней стенке быстрее лёгких ( $V > \bar{V}$ ), поэтому они раньше лёгких оказываются в  $\delta$  - слое:  $t_2 < t_3 = h/\bar{V}$ . При  $t_1 < t < t_2 = h/V$  граница  $y = y_0$  расположена внутри  $\delta$  - слоя, но в нём находятся ещё не все тяжёлые молекулы, а лишь часть их, равная

$$\eta_H \approx t/t_2 \quad (119)$$

Соответственно, доля лёгких молекул в  $\delta$  - слое составляет

$$\eta_L \approx t/t_3 \quad (120)$$

Из (114) и (115) получаем соотношение:

$$1 - \bar{N}(x, y) \approx \eta_L \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{\bar{F}(y - h)}{T} \right] \right\}$$

Отсюда и из (117) следует уравнение, определяющее положение граничной поверхности:

$$\eta_L \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{\bar{F}(y_0 - h)}{T} \right] \right\} = \frac{1}{2},$$

то есть

$$\exp \left[ \frac{\bar{F}(y_0 - h)}{T} \right] = 1 - \frac{1}{2\eta_L} \quad (121)$$

Соответствующие соотношения для тяжёлых молекул получаются аналогично:

$$1 - X \approx \eta_H \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{F(y_0 - h)}{T} \right] \right\} = \eta_H \cdot \left[ 1 - \left( 1 - \frac{1}{2\eta_L} \right)^{\frac{M}{\bar{M}}} \right] \quad (122)$$

Отсюда и из (119), (120) следует, что во временном интервале  $t_1 < t < t_2$  коэффициент разделения (110) продолжает увеличиваться с ростом  $t$ . При  $t = t_2$  все тяжёлые молекулы оказываются у внешней стенки ( $\eta_H = 1$ ), а часть лёгких

молекул, равная  $1 - \eta_L = 1 - t_2 / t_3 = 1 - \bar{M} / M = 0,27$ , ещё остаётся в объёме. В этот момент величина параметра  $X$  составляет

$$X = \left(1 - \frac{M}{2\bar{M}}\right)^{\frac{M}{\bar{M}}} = 0,203$$

и коэффициент разделения достигает наибольшей величины  $\alpha_{MAX} = \alpha(t_2) \approx 4$ .

#### 4.5. Случай $t_2 < t < t_3$ .

В этом интервале  $\eta_H = 1$ , поэтому из (122) и (110) имеем:

$$X \approx \exp\left[\frac{F(y_0 - h)}{T}\right] = \left(1 - \frac{1}{2\eta_L}\right)^{\frac{M}{\bar{M}}}, \quad \alpha = \frac{1 - X}{X},$$

где  $\eta_L \approx t/t_3$ . С ростом  $t$  лёгкие молекулы поступают из объёма в  $\delta$  - слой. Из-за возникающего разбавления коэффициент разделения монотонно уменьшается от величины  $\alpha_{MAX}$  до  $\alpha(t_3) = [1 - X(t_3)] / X(t_3) \approx 1,59$ , где  $X(t_3) = 2^{-M/\bar{M}} \approx 0,386$ .

#### 4.6. Случай $t > t_3$ .

В этом интервале оба типа молекул находятся в  $\delta$  - слое, устанавливается равновесное состояние. Коэффициент разделения не меняется и равен стационарному значению  $\alpha(t_3) \approx 1,59$ .

Диффузионное расплывание границ понижает коэффициент разделения. Для учёта этого эффекта требуется выйти за рамки приближения (112) и решить уравнения (111) точно. Расчёт усложняется и поэтому вынесен в конец данной главы. Результаты расчёта приведены на Рис.28 и 29. На Рис.29 приводится безразмерная координата вдоль струи

$$x' = \frac{xD}{V_0 h^2} \approx 8,5 \cdot 10^{12} \frac{x(\text{см})}{n_0 \left(\frac{1}{\text{см}^3}\right) h_0^2(\text{см})}$$

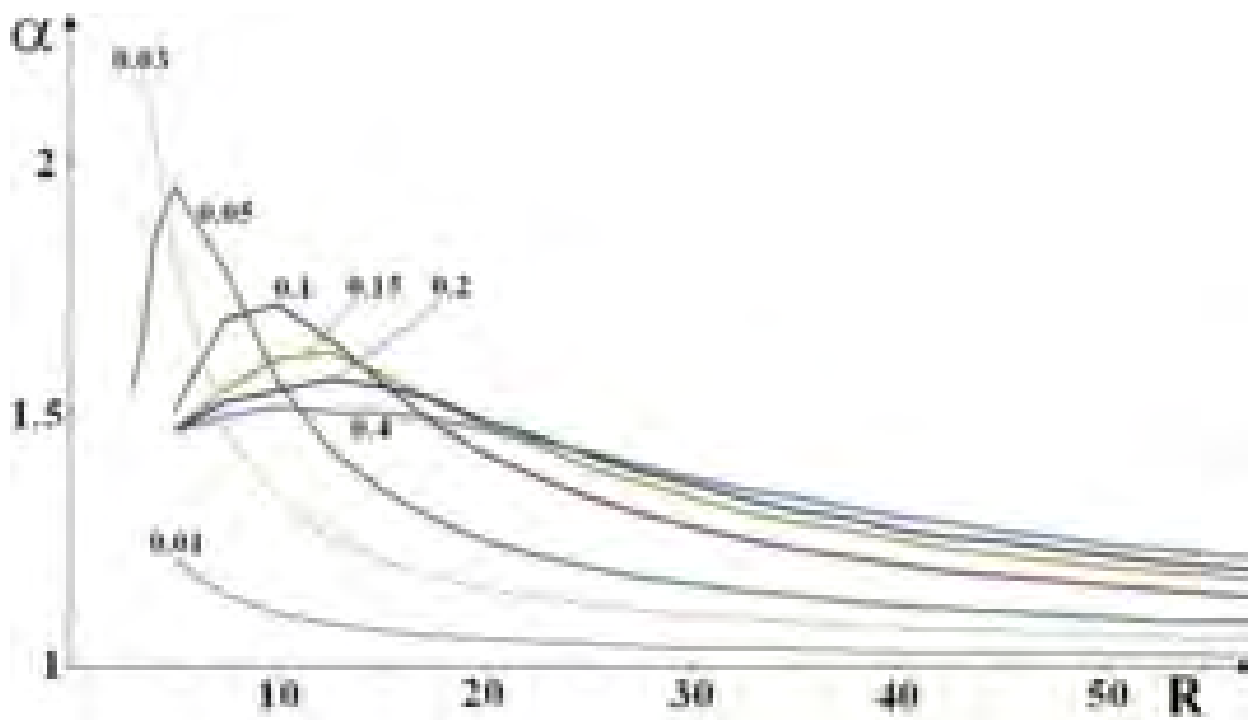


Рис. 28. Зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  от радиуса  $R$  (дан в сантиметрах) концентрических цилиндрических поверхностей (см. Рис. 26, при разных значениях безразмерной координаты  $x'$  (указаны цифрами у кривых) для ширины щелевидного сопла  $h_0=0,05$  см.

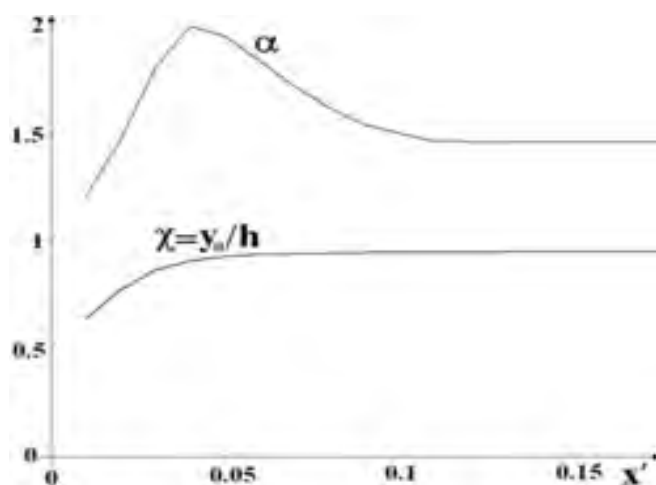


Рис. 29. Зависимость коэффициента разделения  $\alpha$  и безразмерной координаты граничной поверхности  $\chi=y_0/h$  от безразмерной координаты вдоль струи  $x'=xD/(V_0h^2)$  при  $R=5$  см для ширины щелевидного сопла  $h_0=0,05$  см.

#### 4.7. Выбор оптимального режима разделения.

Как показано выше, с ростом координаты вдоль струи  $x$  коэффициент разделения  $\alpha$  проходит через максимум. Физическая причина состоит в том, что более тяжёлые молекулы  $\text{HfCl}_4$  раньше подходят к внешней стенке, чем  $\text{ZrCl}_4$ .

При дальнейшем увеличении  $x$  к стенке приближаются уже газ более лёгких молекул. Происходит «разбавление» в нём более тяжёлых, что ведёт к уменьшению коэффициента разделения.

Пользуясь Рис. 28 и 29, несложно установить приемлемые для практики параметры установки. При выборе учитываем кажущееся естественным конструктивное ограничение на длину дуги:  $x < 2\pi R$ .

#### 4.8. Струя малой плотности $n_{Ar}^0 \sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

При этом давление в камере-источнике струи составляет  $p \sim 0,3$  атм.,  $h_0 = 0,05$  см,  $h = 0,5$  см,  $n_{Ar} \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $x' = 0,03$ ,  $x = 17$  см,  $R = 6$  см,  $T \sim 100 \text{ K}$ ,  $T_0 = 500 \text{ K}$ ,  $\chi \approx 0,8$ . Коэффициент разделения порядка  $\alpha \approx 2$ . Чтобы не усложнять изложение, мы не будем здесь употреблять строгое выражение Дирака для производительности  $Q$  установки по разделению. Вместо этого определим её не строго, но наглядно, а именно, как число молей  $ZrCl_4$ , освобождённых от примесей  $HfCl_4$  за одну секунду на одном сантиметре длины вдоль щелевидного сопла:  $Q \approx h_0 V_0 n_{Zr}^0 / A \sim (1 \div 3) \cdot 10^{-3}$  моль/см·с, где  $n_{Zr}^0 \approx 2 \cdot 10^{17} \text{ 1/см}^3$  – плотность молекул  $ZrCl_4$  в насыщенном паре в резервуаре,  $A = 6 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль}$  – число Авогадро. Это не строгое, но наглядное определение годится при представляющих практический интерес достаточно больших значениях коэффициента разделения  $\alpha > 1,5$ .

#### 4.9. Струя высокой плотности $n_{Ar}^0 \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

При этом давление в камере-источнике струи составляет  $p \sim 1,5$  атм.,  $h_0 = 0,05$  см,  $h = 0,5$  см,  $n_{Ar} \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $x' = 0,03$ ,  $x = 80$  см,  $R = 20$  см,  $T \sim 100 \text{ K}$ ,  $T_0 = 500 \text{ K}$ ,  $\chi \approx 0,65$ . Коэффициент разделения порядка  $\alpha \approx 1,2$ , то есть при высокой плотности струи он мал.

#### 4.10. Решение задачи о течении газа в общем случае

Решение уравнений (111) в общем случае, без обращения к рассмотрению крайних случаев, для молекул каждого вида находится по методу Фурье разделения переменных и имеет вид:

$$n(x, y) = \sum_{s=1}^{\infty} b_s \Phi_s(y) \exp\left(-\Lambda_s \frac{D}{Vh^2} x\right)$$

$$b_0 = \frac{\beta}{\exp \beta - 1}, \quad \beta = \frac{Fh}{T}, \quad \Phi_0(y) = \exp\left(\frac{Fy}{T}\right), \quad \Phi_s(y) = \exp\left(\frac{Fy}{2T}\right) \sin\left(k_s \frac{y}{h} + \varphi_s\right),$$

$$k_s = \pi s, \quad \varphi_s = \operatorname{arctg}\left(\frac{2k_s}{\beta}\right), \quad \Lambda_s = k_s^2 + \frac{\beta^2}{4}, \quad b_{s \neq 1} = \frac{2k_s \beta [1 - (-1)^s \exp(-\beta/2)]}{\Lambda_s^{3/2}}$$

Здесь  $\Phi_s(y)$ ,  $\Lambda_s$  - собственные функции оператора  $-\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{F}{T} \frac{\partial}{\partial y}$  уравнения (111) и их собственные числа соответственно. Далее,  $\Phi_0(y)$  - функция, соответствующая частному случаю нулевого собственного числа. Она определяет установившееся равновесное распределение молекул. Набор функций  $\Phi_s(y)$ ,  $s = 0, 1, 2, 3, \dots$  - полный ортогональный набор функций, описывающий решения уравнений (111) с указанными выше граничными условиями. Ортогональность данных функций выполняется относительно их скалярного произведения

$$(\Phi_m, \Phi_n) = \int_0^1 \exp\left(-\frac{Fy}{T}\right) \Phi_m(y) \Phi_n(y) dy = \text{const} \cdot \delta_{mn}.$$

Отсюда и из (117), (118), получаем уравнения для нахождения величин  $\chi$  и  $X$ :

$$\frac{1}{2} = \frac{e^{\bar{\beta}\chi} - 1}{e^{\bar{\beta}} - 1} + 2\bar{\beta} e^{\bar{\beta}\chi/2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{k_s [1 - e^{-\bar{\beta}/2} (-1)^s] e^{-\bar{\Lambda}_s \chi'}}{(\bar{\Lambda}_s)^2} \sin(k_s \chi)$$

$$X = \frac{e^{\beta\chi} - 1}{e^{\beta} - 1} + 2\beta e^{\beta\chi/2} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{k_s [1 - e^{-\beta/2} (-1)^s] e^{-\Lambda_s \chi'}}{(\Lambda_s)^2} \sin(k_s \chi)$$

Из приведённого анализа следует, что центробежное разделение смеси газов намного выгоднее производить в неустановившемся режиме течения струи. Полученные оценки указывают на перспективность и возможность практического применения изложенного метода.

Рассмотренное течение устойчиво по отношению к развитию турбулентности при угле раствора диффузора (см. Рис. 26)  $\varphi < \sqrt{18,8\nu/V_0 h_0} \sim 0,3$  радиана (см. [61], §23). Здесь  $\nu \sim 15$  см<sup>2</sup>/с - кинематическая вязкость расширившейся струи. Чтобы избежать скачков уплотнения, следует использовать сопло Лавала. Кроме того, из расчёта, представленного ниже,

следует, что при наиболее выгодном режиме разделения смесей движение струи является околоснудсеновским: на ширине канала тяжёлые молекулы испытывают лишь  $\sim 5 \div 10$  столкновений с молекулами газа-носителя (под столкновением здесь понимается длина пути тяжёлой молекулы, на которой существенно меняется направление и величина её импульса). Это обстоятельство также не способствует образованию скачков уплотнения при ударе струи о внешнюю стенку изогнутого канала. В околоснудсеновском режиме существенен также эффект проскальзывания газа у стенок, который приводит к выпрямлению стационарного скоростного профиля течения газа. Такой профиль и предполагается в нашем расчёте. В пользу такого предположения говорит и то обстоятельство, что на длине пути струи, на которой достигается наибольшая величина коэффициента разделения, стационарный режим течения не успевает установиться. Но, в любом случае, для исследования этих вопросов и выбора наиболее выгодных условий разделения смесей требуется постановка опытов.

## **5. Заключение**

### **5.1. Положения, выносимые на защиту**

1) Предложена модель расчёта формы колебательно-вращательных ИК - спектров поглощения молекул гексафторидов при разных температурах. Предложенная модель позволяет определять колебательную температуру молекул по форме спектра с погрешностью  $\leq 10$  К.

2) Разработана модель резонансного низкоэнергетического лазерного возбуждения колебаний многоатомной молекулы с учётом ангармонизма резонансной моды, а также эффектов передачи энергии в другие моды колебаний. Обнаружен пороговый по интенсивности лазера эффект колебательного возбуждения молекулярных колебаний.

3) Обнаружен эффект резкого увеличения центробежного разделения газовой смеси в струе, движущейся в искривленном канале, в начальном неравновесном режиме, когда больцмановское распределение концентраций газов ещё не установилось.

## 5.2. Практическая значимость

Развитая теоретическая модель расчёта формы ИК спектров поглощения гексафторидов в области частот вблизи полосы  $\nu_3$  позволяет бесконтактным образом измерять колебательную температуру этих молекул, в частности,  $UF_6$ , в быстро расширяющихся струях с погрешностью  $\leq 10$  К. Эта величина погрешности приемлема при разработке методов низкоэнергетического селективного изотопного разделения молекул  $UF_6$ .

Приведённый в диссертации расчёт спектра молекул в полосе составного колебания  $\nu_1 + \nu_3$  необходим для разработки методов дистанционного измерения степени обогащения гексафторида урана.

Обнаруженный и представленный в диссертации эффект пороговой зависимости амплитуды колебаний от интенсивности излучения лазера следует учитывать при оптимизации величины интенсивности лазера, необходимой для селективного по изотопам низкоэнергетического возбуждения колебаний молекулы.

Указанный в диссертации эффект резкого увеличения коэффициента центробежного разделения газовых смесей в неравновесных условиях позволяет говорить об эффективности и практической применимости метода отделения малых примесей в сверхзвуковых струях, движущихся по искривленным каналам. Нестационарный коэффициент центробежного обогащения газов минимум на порядок превосходит достигаемый в стационарном случае. Указанный метод отделения примесей может стать альтернативой физико-химическим методам очистки, особенно при малых концентрациях примесей, когда применение физико-химических методов является трудоёмким и дорогостоящим.

## Список литературы

1. Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т.2 // Под ред. В.Ю. Баранова- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
2. van den Bergh H. Laser assisted aerodynamic isotope separation // Laser und Optoelectronik.-1985.-V.3.-P.263-273.

3. Mrowzowski S. Stoßerscheinungen bei optischer Anregung verschiedener Quecksilberisotopen// Zs. für Phys.-1932.-V.78.-P. 826-843
4. Вязовецкий Ю.В., Сенченков А.П., Шестопапов А.М., Чувилин Ю.Ю. // Установка "Фотон" для фотохимического разделения изотопов ртути // ЖТФ.-1987.-Т. 57.-Вып.8.-С.1643-1648.
5. В.С.Летохов. Принципы лазерного разделения изотопов. Гл.8.1 в книге Изотопы: свойства, получение, применение. В 2 т. Т.2 // Под ред. В.Ю. Баранова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
6. И.С.Григорьев, В.П.Лабозин, А.В.Песня. Лазерное разделение изотопов в атомарном паре элементов. Гл. 8.2 в книге Изотопы: свойства, получение, применение. Т.2 // Под ред. В.Ю. Баранова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
7. В.С.Летохов, Е.А.Рябов. Многофотонная изотопически-селективная диссоциация молекул. Гл.8.3 в книге «Изотопы: свойства, получение, применение». Т.2 // Под ред. В.Ю. Баранова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
8. В.Ю.Баранов, А.П.Дядькин, В.С.Летохов, Е.А.Рябов. Лазерное разделение изотопов углерода. Гл.8.4. в книге Изотопы: свойства, получение, применение. Т.2// Под ред. В.Ю. Баранова. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
9. Григорьев Г.Ю., Дорофеев С.Б., Заметалов В.А., Колесников О.Н., Терентьев А.А. Изотопный обмен между гексафторидом и пентафторидом урана// Химическая физика-1984.-Т.3.-№ 10.-С. 1438-1441.
10. Jensen R.J., Judd O.P., Sullivan J.A. Separation of isotopes with lasers// Los Alamos Sciences.-1982.-V.13.-№1.
11. Rabinowitz P., Kaldor A., Gnauck A. et al. Two-color infrared isotopically selective decomposition of  $UF_6$ // Optics Letters.-1982.-V.7-P.212-214.
12. Kato S., Satooka S., Oyama T. et al. Int. Symp. Advanced Nuclear Energy Research. Near-Future Chemistry in Nuclear Fuel. Tokyo. 1989. P. 53.



13. Eerkens J.W. Laser-induced migration and isotope separation of epithermal monomers and dimers in supercooled free jets, US Patent 5,883,350, 1999.
14. Eerkens J.W. Nucleation and particle growth in supercooled flows of SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> and UF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> mixtures, Chemical Physics 293 (2003) 111–153.
15. Silex Systems Limited, <http://www.silex.com.au>
16. Lyman J.L. Enrichment separative capacity for SILEX, LA-UR-05-3786, 2005.
17. Макаров Г.Н. Низкоэнергетические методы молекулярного лазерного разделения изотопов// УФН.-2015.-Т.185.-С.742-743.
18. Rechsteiner R. et. al. The effect of infrared-laser light on the formation of SF<sub>6</sub> Van der Waals clusters in a supersonic jet// Helv. Phys. Acta.-1981.-V.54.-P.282-287.
19. Rechsteiner R., PhD Thesis (Lausanne: EPLF, 1982) pp. 91, 92.
20. Melinon P., et. al. Infrared laser action on the spatial, velocity, and cluster-size distributions in an SF<sub>6</sub> free jet// Chem. Phys.-1984.-V.84.-P. 345-358.
21. Beu T., Onoe J., Takeuchi K. Calculations of structure and IR spectrum for small UF<sub>6</sub> clusters. // J. Chem. Phys.-1997.-V.106.-P.5910-5915.
22. Амбарцумян Р.В., Горохов Ю.А., Летохов В.С., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. Mechanism of isotopically selective dissociation of SF<sub>6</sub> molecules by CO<sub>2</sub> laser radiation // ЖЭТФ.-1976.-Т.71.-С.440-453.
23. Eerkens J.W. Equilibrium dimer concentration in gases and gas mixtures// Chem. Phys.-2001.-V.269.-P.189-241.
24. Г.Ю. Григорьев, Л.И. Меньшиков, П.Л. Меньшиков, Ш.Ш. Набиев. О механизмах разделения изотопов в сверхзвуковых потоках// Труды МФТИ.-2016.-Т. 8.-№ 3.- С. 142-156.
25. 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.
26. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Физматлит, Москва, 2002.

27. Nielsen H.H. The Vibration-Rotation Energies of Polyatomic Molecules// Phys. Rev.-1941.-V.60.-P. 794-810.
28. Aldridge J.P., Brock E.G., Filip H., Flicker H., Fox K., et. al. Measurement and analysis of the infrared-active stretching fundamental  $\nu_3$  of  $UF_6$ // J. Chem. Phys.-1985.-V.83.-P.34-48.
29. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. Издательство иностранной литературы. Москва, 1949.
30. K. S. Kim, W. B. Person, A study of the absolute infrared intensity of  $\nu_3$ , absorption from vibrationally excited molecules, and the vapor pressure of  $UF_6$ // J. Chem. Phys.-1981.-V.74.-P.171-178.
31. 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  $NF$  в атмосфере на основе диодных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазона// Оптика атмосферы и океана.-2005.-Т.18.-№9.-С.785-794.
32. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Релятивистская квантовая теория. Часть I. Москва, Наука, 1968
33. 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.
34. Feynman R.P. Mathematical Formulation of the Quantum Theory of Electromagnetic Interaction // Phys. Rev.-1950.-V. 80.-P.440-457.
35. Feynman R.P. An Operator Calculus Having Applications in Quantum Electrodynamics // Phys. Rev.-1951.-V. 84.-P.108-127.
36. 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.
37. Glauber R. J. Classical behavior of systems of quantum oscillators// Phys. Lett.-1966.-V. 21, № 6.-P. 650-652.

38. Зельдович Б.Я., Переломов А.М., Попов В.С. Релаксация квантового осциллятора // ЖЭТФ.-1968.-Т. 55, № 2.-С. 589-606.
39. Зельдович Б.Я., Переломов А.М., Попов В.С. Релаксация квантового осциллятора в присутствии внешней силы // ЖЭТФ.-1969.-Т. 57, № 1.-С.196-206.
40. Переломов А.М., Попов В.С., Терентьев М.В. Ионизация атомов в переменном электрическом поле // ЖЭТФ.-1966.-Т.50.-С.1393-1409.
41. Боголюбов Н.Н., Крылов Н.М. Введение в нелинейную механику. Киев: Изд-во АН УССР, 1937.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика. М.: Наука, 1973.
43. Рутковский К.С., Тохадзе К.Г. Исследование колебательной релаксации SF<sub>6</sub> при низких температурах методом двойного ИК резонанса// ЖЭТФ.-1978.-Т.75.-С.408-411.
44. Breshears W.D., Blair L.S. Vibrational relaxation in polyatomic molecules: SF<sub>6</sub>// J. Chem. Phys.-1973.-V.59.-P.5824-5827.
45. Okada Y., Yamaguchi S., Takeuchi K. Growth of van der Waals clusters in steady supersonic Laval nozzle flow: change in number density of SF<sub>6</sub> monomers undergoing clustering // Appl. Phys. B.-2001.- V. 72.-P. 507-513.
46. 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.
47. Cravens D., Shields F.D., Bass H.E., Breshears W.D. Vibrational relaxation of UF<sub>6</sub>: Ultrasonic measurements in mixtures with Ar and N<sub>2</sub>// J. Chem. Phys.-1979.-V.71.-P.2797-2802.
48. 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.

49. Patterson C.W., Krohn B.J., Pine A.S. Interacting band analysis of the high-resolution spectrum of the  $3\nu_3$  manifold of  $\text{SF}_6$ // J. Mol. Spectrosc.-1981.-V.88.-P.133-166.
50. Patterson C.W., Herlemont F., Azizi M., Lemaire J. Doppler-free two-photon spectroscopy of the  $2\nu_3$  band of  $\text{SF}_6$ // J. Mol. Spectrosc.-1984.-V.108.-P.31-41.
51. Pine A.S., Robiette A.G. Doppler-limited spectroscopy of the  $3\nu_3$  band of  $\text{SF}_6$ // J. Mol. Spectrosc.-1980.-V.80.-P.388-402.
52. Должиков Ю.С., Летохов В.С., Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. Меж- и внутримолекулярное распределение колебательной энергии при ИК многофотонном возбуждении. Молекула  $\text{CF}_3\text{Br}$ // ЖЭТФ.-1986.-Т.90.-С.1882-1994.
53. Гордиенко С.Н., Демьяненко А.В. Многофотонное возбуждение молекул и спектр квазиэнергии ангармонического осциллятора// Письма в ЖЭТФ.-1996.-Т.64.-С.13-18.
54. Друкарев Г.Ф. Квантовая механика. Ленинград. Изд. Ленинградского университета, 1988.
55. Давыдов А.С. Квантовая механика. Москва. Наука. 1973.
56. Григорьев Г.Ю., Максимычев А.В., Меньшиков Л.И., Меньшиков П.Л., Эффект резкого увеличения коэффициента центробежного разделения газовых смесей в неравновесных условиях// Труды МФТИ.-2016.-Т.8.-№1.-С.163-173.
57. Пилипенко Н. Н. Получение циркония ядерной чистоты. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение.-2008.-Т.92.-№2.-С.66-72.
58. Van Osdol J.G. Apparatus and process for the separation of gases using supersonic expansion and oblique wave compression. US Patent 0036764, 2013.
59. Bloom M.R. Aerodynamic separation nozzle. US Patent 8,313547, 2011.

60. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979.
61. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М.: Наука, 1986.