

Нелинейная динамика и селективная диссоциация трехатомной молекулы

И. Б. Волковец^{1,2}, А. А. Ефимов², А. М. Кривцов^{1,2}, П. В. Ткачев^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

²Институт проблем машиноведения РАН

Аннотация

Предложена модель описания динамики трехатомной молекулы во внешнем электромагнитном поле, реализованная на примере молекулы диоксида азота. Рассматривается двумерная постановка задачи, взаимодействие между атомами описывается потенциалом Морзе. Введенное силовое взаимодействие позволяет рассматривать не малые движения системы вплоть до разрыва связей. Последнее обстоятельство позволяет проводить моделирование управления нелинейными колебаниями молекулы с целью достижения селективной диссоциации. Выявлены наиболее вероятные каналы диссоциации. Показано, что реализация каналов весьма сложным образом зависит от начальной ориентации молекулы и фазы возбуждения, поэтому устойчивые результаты могут быть получены только в рамках статистического анализа данных большого количества компьютерных экспериментов. Обсуждаются возможности усовершенствования модели для более точного описания известных экспериментальных данных.

Введение

Исследование прочностных свойств материалов на микро и наноуровне тесно связано с исследованием динамики молекулярных систем, где разрушение выражается в разрыве связей между атомами вещества. Простейшим примером подобного разрушения является диссоциация одиночных молекул. В данной работе исследуются динамика разрушения молекулярных систем и возможности оптического управления подобными процессами на примере трехатомной молекулы диоксида азота (NO_2).

Оптическое управление в молекулярных системах является одним из бурно развивающихся направлений современной химии. Сама идея активного управления течением химических реакций на микроуровне с целью получения новых или увеличения выхода определённых продуктов реакции достаточно нова и весьма плодотворна. Целенаправленное воздействие на внутримолекулярную динамику стало возможным, прежде всего, с появлением возможности генерировать интенсивные световые импульсы очень малой длительности с узким спектром [1]. Интенсивное развитие подобных фемтосекундных технологий послужило причиной столь же бурного развития фемтосекундной лазерной химии, основной задачей которой является управление выходом химических реакций с помощью фемтосекундных лазерных импульсов [1, 2].

Одной из наиболее важных и интересных задач управления в молекулярных системах является задача селективной диссоциации многоатомных молекул в слабых переменных электромагнитных полях в инфракрасном диапазоне частот (что приблизительно соответствует молекулярным колебаниям) [3]. Под селективной диссоциацией понимается разрыв (т.е. увеличение полной или потенциальной энергии до достаточно большого уровня) некоторой (или некоторых) валентной связи при сохранении остальных связей (т.е. их энергии должны оставаться на достаточно низком уровне до и после диссоциации). Описанный

выше процесс селективной диссоциации имеет многочисленные применения (управление химическими реакциями, идентификация структуры и состава веществ и др.) [2, 4]. Очевидно, результатами подобного процесса для молекулы может быть распад её на фрагменты или перестройка её структуры (в зависимости от исходного строения молекулы и от того, какие связи подверглись диссоциации).

Вообще говоря, в зависимости от конкретных требований к течению химической реакции или к её выходам, могут быть поставлены две в некотором смысле эквивалентные задачи: исследование поведения молекулы (ансамбля молекул) при определенном типе управления и увеличение выхода реакции по определённому каналу путём подбора (синтеза) управления. Управляющие поля в такого рода системах имеют естественные ограничения (по частоте, интенсивности, длительности), их временные, спектральные, фазовые характеристики могут варьироваться в некоторых пределах [1]. В условиях подобных ограничений мы можем задаться целью подбора управления, удовлетворяющего ограничениям и обеспечивающего необходимую динамику молекулярной системы; с другой стороны, можно решать задачу целенаправленного синтеза управляющего воздействия с учётом ограничений. В этом смысле управление молекулярной системой и исследование её поведения в различных внешних полях являются эквивалентными понятиями.

В силу практической невозможности использования простого полного перебора характеристик внешнего поля в численном или лабораторном эксперименте, на этапе синтеза или подбора управления необходимо использовать информацию о внутримолекулярной динамике, например, используя обратную связь по характеристикам некоторой модельной молекулы при синтезе управления для ансамбля молекул. Знание свойств внутримолекулярной динамики может также ограничить диапазон перебора параметров поля некоторыми характерными интервалами.

Прежде чем исследовать коллективное поведение в управляемом ансамбле, необходимо, таким образом, исследовать динамику модели одной молекулы, решить для неё задачу синтеза управления, обеспечивающего достижение цели. Для решения задачи управления селективной диссоциацией могут применяться различные методы теории управления, качественного анализа динамических систем, теории нелинейных колебаний. Так, в работе [3] для синтеза управления в задаче селективной диссоциации сильной связи в молекуле HCN применён аппарат теории оптимального управления. В работе [5] применён метод эталонной модели по энергии для задачи селективной диссоциации трёхатомной молекулы. Представляется необходимым исследовать гармоническое управление, линейный чирпинг, управления, синтезированные по методу скоростного градиента (в том числе и управление типа отрицательного трения).

В данной работе исследование процесса селективной диссоциации проводится на модели молекулы диоксида азота (NO_2). В качестве модели молекулы рассматривается система трёх кинетически связанных Морзовских осцилляторов, из которых два — одинаковы (связи NO), а третий — в несколько раз слабее (фиктивная связь OO, моделирующая связь по углу). Уже в подобной простейшей модели многоатомной молекулы выявляются характерные черты сложной динамики подобных систем. При исследовании процесса управляемой селективной диссоциации имеется несколько принципиальных трудностей: 1) существенная нелинейность задачи и, соответственно, зависимость частот колебаний от амплитуды (энергии) и невыполнение принципа суперпозиции — т.к. происходящие процессы имеют место при больших значениях энергий, вследствие чего колебания нельзя считать малыми и линейными; 2) наличие значительных обменов энергией между различ-

ными степенями свободы вследствие их связанности — энергия отдельных связей даже при отсутствии управления не сохраняется.

Приведённый список трудностей далеко не полон, и касается лишь механического описания внутримолекулярной динамики. Тем не менее, перечисленные проблемы уже существенно затрудняют анализ уравнений движения (хотя бы потому, что использование асимптотических методов и получение приближённых решений невозможно или сильно затруднено). Также усложняется синтез управления (программного, с использованием обратной связи или без неё), особенно учитывая то, что цель управления поставлена в энергетических терминах. Кроме того, в данной работе мы не касаемся вопросов квантовомеханического моделирования и квантовомеханических эффектов, влияния сильных полей на структуру и динамику молекулы и многих других вопросов физической интерпретации. Отметим, однако, что в силу предположений о кратковременности и малой амплитуде управляющего поля, оно не должно существенно менять параметры внутримолекулярной динамики, а то, что интересующие нас процессы происходят при больших значениях энергий, позволяет говорить о близости классического и квантового подходов к моделированию молекулярной динамики (разумеется, при корректной постановке задачи).

Таким образом, исходная задача сводится к исследованию колебаний системы кинетически связанных нелинейных осцилляторов при отсутствии внешних воздействий и при наличии потенциальных сил специального вида и синтезу управления со специфической целью энергетического типа. При этом желательно учитывать требования малости управления и его робастности (т.е. устойчивости результатов по отношению к изменению начальных данных и параметров системы).

Данная работа является продолжением и развитием исследований авторского коллектива по управлению диссоциацией двухатомных молекулярных систем [6–8].

Модель молекулы диоксида азота

Химическая модель

Диоксид азота (двуокись азота) представляет собой трехатомную молекулу NO_2 , состоящую из атома азота и двух атомов кислорода, схематически она изображена на рисунке 1. Атомы кислорода соединены с атомом азота ковалентными химическими связями, в каждой из которых задействованы по два электрона (на рисунке эти связи изображены двойными линиями). Равновесная длина связи NO составляет 1.19 \AA . Валентный угол (угол между валентными связями) равен 134° , его отклонение от 180° обусловлено наличием неспаренного электрона у атома азота [9]. Свободное электронное облако перетекает с одной связи NO на другую, являясь причиной изогнутости молекулы [10]. Энергия связи NO , то есть работа, которую необходимо потратить для ее разрыва, имеет величину 112 ккал/моль [9]. Также энергию связи называют энергией диссоциации, так как при ее превышении происходит диссоциация (разрушение) связи. В работе будут рассматриваться колебания данной молекулы под действием внешнего переменного электромагнитного поля, генерируемого посредством лазерного излучения.

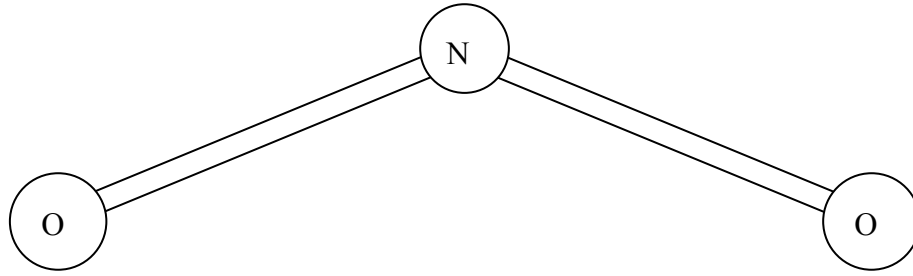


Рис. 1. Схематическое изображение молекулы диоксида азота.

Механическая модель

Рассмотрим двумерную модель молекулы. Атомы моделируются точечными массами, где m_N – масса атома азота, m_O – масса атома кислорода. В положении равновесия конфигурация представляет собой равнобедренный треугольник. Обозначим: a_{NO} – равновесное расстояние между атомами азота и кислорода, a_{OO} – равновесное расстояние между атомами кислорода.

Проведем из центра масс системы радиус-векторы в точечные массы. Обозначим \underline{R}_N — радиус-вектор азота, а \underline{R}_{O_1} и \underline{R}_{O_2} — радиус-векторы атомов кислорода. Пусть \underline{F}_N , \underline{F}_{O_1} и \underline{F}_{O_2} — векторы сил воздействия электромагнитного поля на атомы азота и кислорода, а \underline{F}_{O_1N} , \underline{F}_{NO_1} , \underline{F}_{O_2N} , \underline{F}_{NO_2} , $\underline{F}_{O_1O_2}$, $\underline{F}_{O_2O_1}$ — векторы сил взаимодействия атомов в молекуле. Тогда система уравнений движения имеет вид

$$\begin{cases} m_O \ddot{\underline{R}}_{O_1} = \underline{F}_{O_1} + \underline{F}_{O_1N} + \underline{F}_{O_1O_2}, \\ m_N \ddot{\underline{R}}_N = \underline{F}_N + \underline{F}_{NO_1} + \underline{F}_{NO_2}, \\ m_O \ddot{\underline{R}}_{O_2} = \underline{F}_{O_2} + \underline{F}_{O_2N} + \underline{F}_{O_2O_1}. \end{cases} \quad (1)$$

Будем считать, что его направление электромагнитного поля неизменно во времени, и на атомы действует только его электрическая составляющая. Так как молекула электронейтральна, то суммарное воздействие на молекулу равно нулю,

$$\underline{F}_{O_1} = \underline{F}_{O_2} = F \underline{e}; \quad \underline{F}_N = -2F \underline{e} \quad (2)$$

где \underline{e} — орт, задающий направление силы; F — скалярная величина силы взаимодействия с полем, приближенно определяемая формулой

$$F = \mu_0 E(t),$$

где $E(t)$ — напряженность электрического поля, являющаяся управляющим воздействием; μ_0 — производная от дипольного момента связи NO по расстоянию между атомами, вычисленная в равновесном состоянии.

Будем считать, что между атомами в молекуле действуют силы одной природы, они парные и центральные. Тем самым мы вводим в рассмотрение фиктивную химическую связь между атомами кислорода. Взаимодействие между атомами в системе будем описывать при помощи потенциала Морзе

$$\Pi(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} \right],$$

где D — энергия связи, a — равновесное расстояние между атомами, α — параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы. Тогда сила взаимодействия \underline{F}_{O_1N} вычисляется по формуле

$$\underline{F}_{O_1N} = -\Pi'(R_{O_1N}) \underline{R}_{O_1N} / R_{O_1N}; \quad \underline{R}_{O_1N} = \underline{R}_{O_1} - \underline{R}_N, \quad R_{O_1N} = \left| \underline{R}_{O_1N} \right|,$$

где штрихом обозначена производная потенциала взаимодействия по расстоянию между атомами. Остальные силы взаимодействия вычисляются по аналогии. При этом для сил \underline{F}_{O_1N} , \underline{F}_{NO_1} , \underline{F}_{O_2N} , \underline{F}_{NO_2} (взаимодействие атомов кислорода и азота) и $\underline{F}_{O_1O_2}$, $\underline{F}_{O_2O_1}$ (взаимодействие атомов кислорода) используются различные значения параметров потенциала Морзе. Введенная фиктивная связь между атомами кислорода позволяет описать треугольную конфигурацию молекулы. Данная модель не вполне адекватна химической модели, в которой нет валентной связи между атомами кислорода, однако она наиболее простая из возможных, и поэтому была выбрана в качестве первого приближения.

Параметры модели

Значения параметров молекулы диоксида азота, взятые согласно монографиям Б. В. Некрасова [9] и Г. Реми [10], приведены в Таблице 1. Значения параметров приведены единицах СИ и атомных единицах Хартри.

Параметр	Символ	Значение (ед. Хартри)	Значение (СИ)
Масса атома азота	m_N	25529	$2.325 \cdot 10^{-26}$ кг
Масса атома кислорода	m_O	29176	$2.657 \cdot 10^{-26}$ кг
Энергия диссоциации связи NO	D_{NO}	0.179	$7.781 \cdot 10^{-19}$ Дж
Равновесное расстояние связи NO	a_{NO}	2.249	$1.190 \cdot 10^{-10}$ м
Равновесное расстояние между атомами кислорода	a_{OO}	4.138	$2.190 \cdot 10^{-10}$ м

Таблица 1. Основные параметры молекулы NO₂.

Для полноты модели не хватает значений еще трех параметров: энергии диссоциации фиктивной связи OO и параметров α (характеризующих ширину потенциальной ямы) для связей OO и NO. В силу того, что валентный угол велик, энергия фиктивной связи OO должна быть в несколько раз меньше энергии связи NO. Примем для определенности, что $D_{OO} = 0.2D_{NO}$. Для определения оставшихся параметров обратимся к экспериментальным данным [11], согласно которым:

- частоты симметричных колебаний $\omega_s^1 = 1318 \text{ см}^{-1} = 6.00 \cdot 10^{-3}$, $\omega_s^2 = 750 \text{ см}^{-1} = 3.42 \cdot 10^{-3}$;
- частота антисимметричных колебаний $\omega_{as} = 1618 \text{ см}^{-1} = 7.37 \cdot 10^{-3}$.

Здесь и далее, если размерность величин не указана, то используются относительные атомные единицы Хартри.

Используем собственные частоты колебаний молекулы для нахождения жесткостей связей. Для этого линеаризуем систему (1) в окрестности положения равновесия при отсутствии

внешних электромагнитных сил. В результате могут быть получены следующие уравнения для частот собственных колебаний

$$\begin{aligned}
 & (2m_N a_{ON}^2 + m_O a_{OO}^2) C_{ON} - 2m_N m_O a_{ON}^2 \omega^2 = 0 \\
 & 2a_{ON}^2 m_N m_O^2 \omega^4 + \\
 & + (m_O^2 a_{OO}^2 C_{ON} - 4m_O^2 a_{ON}^2 C_{ON} - 4m_N m_O a_{ON}^2 C_{OO} - 2m_N m_O a_{ON}^2 C_{ON}) \omega^2 + \\
 & + 4m_N a_{ON}^2 C_{ON} C_{OO} + 8m_O a_{ON}^2 C_{ON} C_{OO} - m_N a_{OO}^2 C_{ON} C_{OO} - 2m_O a_{OO}^2 C_{ON} C_{OO} = 0
 \end{aligned} \tag{5}$$

Первое из уравнений отвечает за антисимметричные колебания. Поэтому в первое уравнение подставим частоту антисимметричных колебаний, а во второе последовательно подставим вначале первую, затем вторую частоту симметричных колебаний. Результаты вычисления жесткостей приведены в Таблице 2.

Используемые частоты	C_{ON}	C_{OO}
ω_s^1 и ω_{as}	0.540	0.217
ω_s^2 и ω_{as}	0.540	-0.954

Таблица 2. Результаты вычисления жесткостей связей.

Согласно таблице 2, что при использовании одной из пар частот получается отрицательная жесткость. Это говорит о том, что данная модель не вполне адекватна. Такой результат получен вследствие того, что была принята гипотеза об одинаковой природе взаимодействия между каждой парой атомов в молекуле. Это подтверждается тем, что при подстановке экспериментальных частот в выражения, полученные М. В. Волькенштейном [12], появление отрицательных жесткостей не наблюдается. Отметим, что в монографии [12] рассматривались только малые колебания молекулы, и для учета валентного угла использовалась угловая пружина, что позволило получить следующие частотные уравнения

$$\begin{aligned}
 \omega_{as}^2 &= C_{ON} \left(\frac{1}{m_O} + \frac{1 - \cos \vartheta}{m_N} \right) \\
 \frac{2 \left(\frac{1}{m_N a_{ON}^2} + \frac{1}{m_O a_{ON}^2} \right) k_g - \omega^2}{\frac{C_{ON} \sin \vartheta}{m_N a_{ON}}} &= \frac{2k_g \sin \vartheta}{m_N a_{ON} \left(\left(\frac{1}{m_N} + \frac{1}{m_O} \right) C_{ON} + \frac{C_{ON} \cos \vartheta}{m_N} - \omega^2 \right)},
 \end{aligned} \tag{6}$$

Результаты вычисления жесткостей по формулам (6) приведены в Таблице 3. При подстановке представления a_{OO} через валентный угол и a_{NO} в первое уравнение системы (5) получается уравнение, тождественное первому уравнению системы (6). Жесткости угловой пружины, определенные по разным парам частот, различаются на 12%, что характеризует погрешность модели, использованной в [12].

Частоты	C_{ON}	k_g
ω_s^1 и ω_{as}	0.540	0.811
ω_s^2 и ω_{as}	0.540	0.719

Таблица 3. Результаты вычисления жесткостей связей согласно [12].

Согласно данным расчетам можно сделать вывод, что угловая пружина лучше описывает колебания валентного угла, чем линейная. Это говорит о том, что в данной задаче важен

учет моментного взаимодействия между атомами молекулы. Однако распространение моментного взаимодействия на полный нелинейный случай, требуемый для исследования задачи диссоциации, весьма затруднительно, поэтому в данной работе мы останемся в рамках чисто силового взаимодействия, а для расчетов будем использовать только пару частот, позволяющую получить положительные жесткости. Используя связь параметра α с жесткостью межатомной связи

$$\alpha = \sqrt{\frac{C}{2D}}, \quad (7)$$

получим значения недостающих параметров системы. Полный набор значений параметров системы приведен в Таблице 4.

Параметр	Символ	Значение (ед. Хартри)	Значение СИ
Масса атома азота	m_N	25529	$2.325 \cdot 10^{-26}$ кг
Масса атома кислорода	m_O	29176	$2.657 \cdot 10^{-26}$ кг
Равновесное расстояние связи NO	a_{NO}	2.249	$1.190 \cdot 10^{-10}$ м
Энергия диссоциации связи NO	D_{NO}	0.1790	$7.781 \cdot 10^{-19}$ Дж
Параметр α для связи NO	α_{NO}	1.122	$2.326 \cdot 10^{10}$ м ⁻¹
Равновесное расстояние между атомами кислорода	a_{OO}	4.138	$2.190 \cdot 10^{-10}$ м
Энергия диссоциации связи OO	D_{OO}	0.0358	$1.556 \cdot 10^{-19}$ Дж
Параметр α для связи OO	α_{OO}	1.592	$3.286 \cdot 10^{10}$ м ⁻¹

Таблица 4. Полный набор расчетных параметров молекулы NO₂.

Таким образом, введение фиктивной связи OO позволяет учесть валентный угол, но приводит к противоречивым данным при нахождении жесткостей по экспериментально известным частотам. Эта проблема в значительной степени разрешается, если использовать угловую пружину вместо линейной. Но в этом случае при разрыве обеих связей NO модель не опишет образование молекулы кислорода. Поэтому для полной адекватности необходимо использовать обе пружины. При этом угловая пружина должна иметь три положения равновесия: при валентном угле, при нулевом угле, при угле большем, чем валентный на π , а линейная в положении равновесия молекулы должна находиться в области за критическим расстоянием.

Моделирование

Требуется изучить поведение нелинейной колебательной системы во внешнем электромагнитном поле. При этом в первую очередь необходимо рассмотреть такое движение системы, которое соответствует разрыву одной или нескольких межатомных связей. Под разрывом связи понимается уменьшение абсолютного значения энергии взаимодействия атомов до некоторого заданного значения. Конкретные критерии разрыва, использованные при численных расчетах, будут приведены ниже.

Масштабирование

Установим характерные величины параметров системы. Линейные размеры будем сравнивать с равновесной длиной связи NO, обозначаемой a , энергии – с энергией этой связи NO, обозначаемой далее D , времена – с периодом T_0 малых колебаний связи N-O,

$$T_0 = 2\pi (2D\alpha^2 (M+m) / (Mm))^{1/2}.$$

Также использована характерная сила F_0 . Если к атомам N и O приложить постоянные разнонаправленные силы, то, в зависимости от величины полусуммы абсолютных значений этих сил, связь либо приобретет конечное удлинение, либо разорвется. Величина

$$F_0 = \alpha D/2,$$

соответствует той полусумме сил, при которой происходит переход от удлинения к разрыву.

Расчет

Для выяснения характера поведения молекулы во внешнем поле рассмотрим следующий численный эксперимент. Молекула помещается в переменное внешнее поле, изменяющееся по гармоническому закону,

$$\mathbf{E} = (F_E / \mu_0) \cos(\omega t + \psi),$$

где F_E / μ_0 – амплитуда электрического поля. В начальный момент молекула находится в равновесии и ее ось симметрии повернута по отношению к вектору F_E на угол φ .

При величине $F_E < F_0$ молекула совершает колебания сложной формы, и не наблюдается диссоциации ни одной из связей за время $t < 100T_0$. Частота поля ω берется близкой к $\omega_0 = 2\pi/T_0$ или к частотам малых колебаний молекулы. Как показывает практика численных экспериментов, резонансных эффектов при достаточно больших амплитудах колебаний не наблюдается. Характер движения молекулы не меняется существенно при различных частотах внешнего гармонического поля, лежащих в области собственных частот малых колебаний системы. Связано это с существенной нелинейностью рассматриваемой системы при больших амплитудах колебаний — увеличение амплитуды приводит к изменению собственной частоты, поэтому возбуждение на постоянной частоте оказывается малоэффективно — на временах до $100T_0$ диссоциации нет.

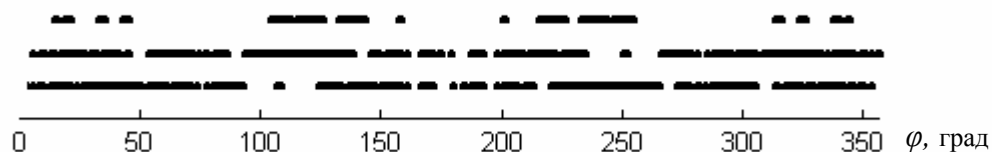


Рис. 2. Диаграмма диссоциации связей в зависимости от начального угла поворота. Точки в верхнем ряду показывают диссоциацию связи OO, в среднем и нижнем — диссоциацию связей NO₁ и NO₂.

При величине $F_E > 1.5F_0 \div 5F_0$ наблюдается диссоциация молекулы с разрывом одной, двух или трех связей. На рис.2 приведена диаграмма диссоциации связей в зависимости от начального угла поворота молекулы φ в момент времени $T = 10T_0$ при $\psi = 0$, $F_E = 1.5F_0$, $\omega = \omega_0$. Точки в верхнем ряду показывают диссоциацию связи OO, в среднем и нижнем — диссоциацию связей NO₁ и NO₂. Точка означает, что если молекула имела начальный угол по-

ворота, соответствующий абсциссе точки, то данная связь в результате воздействия электромагнитного поля оказалась разорванной.

В качестве критерия диссоциации выступает удлинение связи более чем в 10 раз. Вид диаграммы, вообще говоря, зависит от выбора данного критерия. Однако практика численного эксперимента показывает, что общая структура диаграммы остается прежней. Например, при увеличении критериального удлинения области диссоциации сужаются, но положение их центров в целом не меняется. Как видно из рисунка, разрыв или отсутствие разрыва связи определяется начальным углом поворота молекулы относительно поля достаточно сложным образом. Выбранная амплитуда внешнего поля оказалась достаточной для того, чтобы в подавляющем большинстве случаев связи NO диссоциировали. Имеются также две области параметров, в которых также высока вероятность диссоциации связей ОО и распада молекулы на три продукта. На Рис.3 фрагмент одной из таких областей показан подробнее.

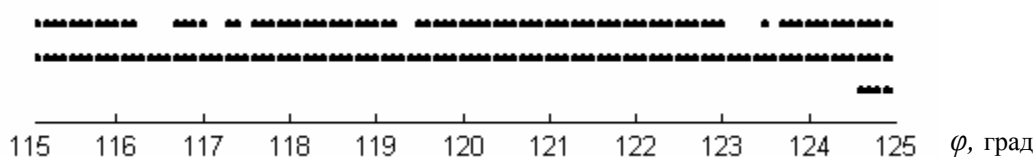


Рис. 3. Увеличенный участок диаграммы диссоциации связей в зависимости от начального угла поворота.

На Рис.4 приведена диаграмма диссоциации связи ОО на плоскости параметров фаза управления — начальный угол поворота молекулы. Области на плоскости параметров, ок-

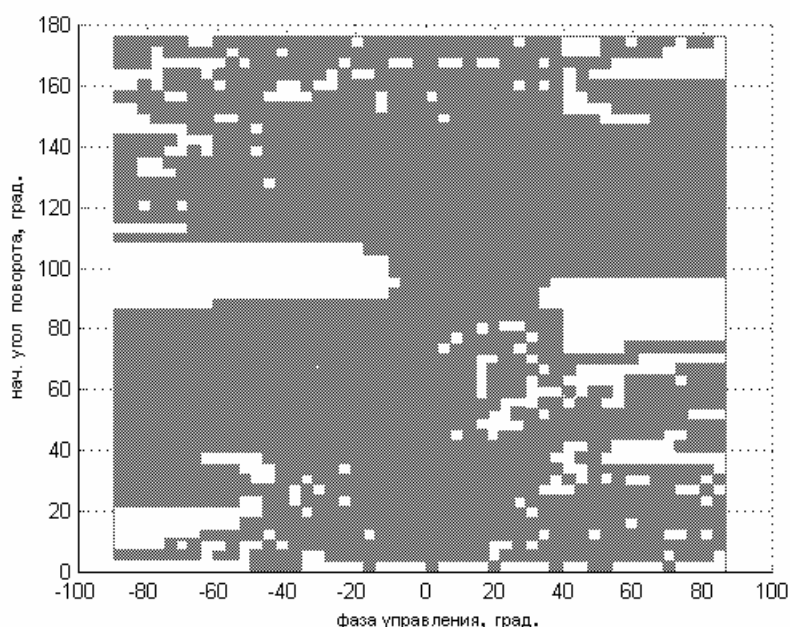


Рис. 4. Диаграмма диссоциации связи ОО на плоскости параметров фаза управления — начальный угол поворота молекулы.

рашенные в серый цвет, соответствуют диссоциации. Согласно диаграмме, реализация каналов весьма сложным образом зависит от начальной ориентации молекулы и фазы возбуждения, ряд областей диссоциации видимо имеют фрактальный характер. Для получения

устойчивых результатов в таких условиях требуется статистический анализ данных большого количества компьютерных экспериментов.

Анализ конечных конфигураций

В результате воздействия управления на молекулу диоксида азота возможно несколько сценариев поведения системы.

1. Молекула колеблется около положения равновесия, диссоциации связей нет. Данный сценарий наименее интересен, так как он говорит о недостаточности воздействия на молекулу двуокиси азота или о его неэффективности.
2. Разрыв связи кислород-кислород, две другие не диссоциировали. Численное моделирование показывает, что при втором сценарии за счет колебания связей азота и кислорода произойдет повторное образование связи между атомами кислорода.
3. Разрыв связи азот-кислород, две другие не диссоциировали. В силу природы связей чрезвычайно затруднено разрушение взаимодействия между атомом кислорода и азота без разрушения взаимодействия между атомами кислорода. Практически всегда при разрушении связи азот-кислород происходит разрыв связи кислород-кислород, поэтому данный сценарий маловероятен и может реализовываться только специфическим внешним полем.
4. Разрыв двух связей азот-кислород, связь кислород-кислород не диссоциировала. Данный сценарий приводит к диссоциации на молекулу кислорода и атом азота, в рассматриваемой модели парного взаимодействия он реализуем при подходящем выборе параметров внешнего поля.
5. Разрыв связи азот-кислород и связи кислород-кислород, другая связь азот-кислород не диссоциировала. Данный сценарий является наиболее вероятным и приводит к образованию оксида азота и атома кислорода.
6. Разрыв всех трех связей молекулы. Молекула разрушается на атомы. Может быть реализован, однако в рассмотренных экспериментах этот сценарий реализуется наиболее редко.

Выводы

В данной работе предложена модель описания динамики молекулы диоксида азота во внешнем электромагнитном поле. Введенное силовое взаимодействие между атомами обладает рядом недостатков, однако оно позволяет рассматривать не малые движения системы вплоть до разрыва связей. Последнее обстоятельство позволяет проводить моделирование управления колебаниями молекулы с целью достижения селективной диссоциации. Выявлены наиболее вероятные каналы диссоциации. Показано, что реализация каналов весьма сложным образом зависит от начальной ориентации молекулы и фазы возбуждения, поэтому устойчивые результаты могут быть получены только в рамках статистического анализа данных большого количества компьютерных экспериментов. Для более точного моделирования динамики системы необходимо введение в систему дополнительного моментного взаимодействия, ответственного за колебания валентного угла, с сохранением, однако, рассмотренных в данной работе силовых взаимодействий между всеми тремя атомами системы.

Авторы благодарны А. Л. Фрадкову за предложенную задачу и полезные обсуждения. Данная работа выполнена при поддержке Программы 19 Президиума РАН, проект 1.4 и при частичной поддержке Министерства Образования России, грант А 03-2.8-449.

Список использованной литературы

1. Rice S. A., Zhao M. Optical control of molecular dynamics. A Wiley-Interscience Publication, 2000.
2. Саркисов О. М., Петрухин А. Н., Гостев Ф. Е., Титов А. А. Управление элементарными химическими реакциями с помощью фемтосекундных импульсов света. Квантовая электроника, 31, №6, 2001.
3. Botina J., Rabitz H., Rahman N. A new approach to molecular classical optimal control: Application to the reaction $\text{HCN} \rightarrow \text{HC} + \text{N}$. Chem. Phys., v.102, 1, 1995, p. 226–236.
4. Laser Control and Manipulation of Molecules. Edited by A. D. Bandrauk, Y. Fujimura and R. J. Gordon. Oxford Univ. Press, 2002.
5. Chen Yu., Gross P., Ramakrishna V., Rabitz H., Mease K., Singh H. Control of classical regime molecular objectives — applications of tracking and variations of the theme. Automatica v.9, 1997, p.1617–1633.
6. Fradkov A. L., Krivtsov A. M., Efimov A. A. Dissociation of diatomic molecule by speed-gradient feedback control. Differential Equations and Control Processes, 2001, 4, 36–46.
7. Ananjevsky M., Efimov A., Fradkov A., Krivtsov A. Resonance curve and speed-gradient design of control algorithms for dissociation of diatomic molecule ensembles. Proceedings of 2003 International Conference Physics and Control (Physcon'03), Saint-Petersburg, august 20-22, 2003, vol.3, pp. 867-878.
8. Efimov A., Fradkov A., Krivtsov A. Feedback design of control algorithms for dissociation of diatomic molecules. CD-Proceedings of ECC'03 September 1-4, 2003 (The 7-th European Control Conference Cambridge, UK), 6 p.
9. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Т.1. М.: Химия. 1973. 656 с.
10. Реми Г. Курс неорганической химии. Т.1. М.: Издательство иностранной литературы. Москва. 1963. 920 с.
11. Shimanouchi, T., Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume II, O. Phys. Chem. Ref. Data, 1972, 6, 3, 993-1102.
12. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 639 с.

Nonlinear dynamics and selective dissociation of triatomic molecule

I. B. Volkovets^{1,2}, A. A. Efimov², A. M. Krivtsov^{1,2}, P. V. Tkachev^{1,2}

¹Saint Petersburg State Polytechnical University

²Institute for Problems in Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences

Abstract

2D model for analysis of the nonlinear dynamics of triatomic molecule of nitrogen dioxide in external electromagnetic field is presented. The interaction law considered describes nonlinear oscillations up to the bonds breakage. This allows simulation of the laser control aiming selective dissociation of the molecule. It is shown that realization of the dissociation channels depends on the system parameters in a sophisticated way, demanding statistical analysis of the computer experiment results. Further extensions of the model are discussed.

Контактные данные:

Ткачев Павел Викторович

e-mail: pavel.tkachev@mail.ru

тел.: 344-6664

м.тел.: 8-921-339-2666

Кривцов Антон Мирославович

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
каф. "Теоретическая механика"

195251 С.-Петербург, Политехническая 29.

Тел. 5504208

Эл. почта: krivtsov@AK5744.spb.edu