

# УПРАВЛЕНИЕ ЭНЕРГИЕЙ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Е. А. Иванова, А. М. Кривцов

*Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург \**

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Управление внутренней динамикой молекул может осуществляться многими путями, однако один из самых перспективных состоит в воздействии на молекулы с помощью электромагнитного поля, осциллирующего на частотах, близких к частотам колебаний атомов в молекулах. Новейшие лазерные технологии позволяют не только создавать такие поля, но оперативно изменять форму и длительность импульсов. Частоты колебаний молекул лежат в инфракрасной области спектра. Соответствующие периоды колебаний измеряются, для двухатомных молекул, десятками фемтосекунд ( $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$ ). Наиболее быстродействующие современные лазеры позволяют создавать импульсы в том же временном диапазоне, позволяя тем самым воздействовать на молекулу в ее реальном времени. С этой возможностью связано возникновение так называемых фемтосекундных технологий [1, 2]. Кроме того, тот же лазерный импульс может быть использован и для установления обратной связи — по изменению импульса, прошедшего через молекулярную среду, можно судить о состоянии системы и оперативно корректировать управляющее воздействие. Осуществление подобной обратной связи в реальном, молекулярном времени, пока еще находится за гранью возможностей современной техники, однако весьма вероятно, что в недалеком будущем это станет доступным для быстроразвивающихся лазерных технологий. Связано это также с быстрым развитием нанотехнологий, требующих совершенствования методов управления нанообъектами, динамика которых относится к фемтосекундному временному масштабу.

В такой ситуации современная механика и теория управления должны не отставать от развития технологий, а по возможности,

---

\* © Е.А. Иванова, А.М. Кривцов, 2004 г.

предвосхищать технологические достижения с тем, чтобы к тому времени, когда возникнет практическая необходимость, уже был развит соответствующий математический аппарат и требуемые физикомеханические модели. Отметим, что задачи, возникающие при управлении колебаниями молекулярных систем, в значительной степени сходны с задачами управления нелинейными механическими системами. Важная особенность молекулярных систем — их сильная нелинейность, проявляющаяся в случае, когда требуется возбуждение настолько сильных колебаний, что это может привести к разрыву молекулярных связей [3, 4]. Подобные задачи и являются наиболее практически интересными, открывая дверь в мир механического управления химическими реакциями — стирая тем самым грань между механикой и химией, науками, на протяжении веков разделенными непреодолимым масштабным барьером.

Нанометровый масштабный уровень ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ) и длительности в десятки и сотни фемтосекунд — это та область, где еще достаточно хорошо работают законы классической механики и использование квантовомеханических подходов оказывается необходимым только для решения ограниченного круга вопросов. Теорема Борна-Оппенгеймера [5], согласно которой с высокой степенью точности движения тяжелых атомных ядер могут рассматриваться независимо от движения легких электронов, позволяет рассматривать динамику многоатомных молекул как динамику механических систем, описываемых классическими уравнениями баланса количества движения и момента количества движения. Следует отметить, что и в квантовомеханических моделях для определения частот колебаний многоатомных молекул используются классическая теория колебаний [6, 7]. Это, разумеется, не относится к электронным спектрам, которые не могут быть получены без использования принципа квантования. Однако, для описания движения тяжелых ядер и соответствующих им частот применяются методы классической механики. Квантово-механическое описание в этом случае, с одной стороны, в силу своей сложности, не позволяет провести точный расчет динамики системы, а, с другой стороны, поправки, которые оно может дать, чрезвычайно малы в силу малости масс электронов по сравнению с атомными ядрами, и лежат практически за пределами точности теории и эксперимента. Не следует, однако, делать из сказанного вывод, что все молекулярные процессы в рассматриваемом временном и масштабном диапазоне могут быть описаны в рамках существующих механических моделей. Целый ряд явлений, прежде всего многие аспекты взаимодействия излучения с веществом, не могут быть описаны существующими механически-

ми моделями, и единственное имеющееся в настоящее время описание основывается на аппарате квантовой механики. Представляется, что наиболее перспективный путь лежит в совместном развитии методов классической и квантовой механики в применении к нанообъектам, что позволит в дальнейшем разработать эффективные методы описания молекулярных систем. В частности, в работе [8] проведено сравнительное решение задачи об управлении диссоциацией двухатомной молекулы HF в классической и квантово-механической постановках и показано, что различие в результатах составляет всего несколько процентов, притом что рассмотренная молекула содержит легкий атом H, наиболее проблематичный для классического описания.

В данной работе будет рассмотрен простейший тип управления молекулярными системами — управление их энергией. Задачи управления энергией многоатомных молекул допускают построение общих подходов, справедливых для большинства молекулярных систем. Являясь наиболее грубыми из возможных, подобные задачи тем не менее очень важны для развития общей теории управления молекулярными системами. Отметим также, что рассмотрение с точки зрения теории управления молекулярных систем очень плодотворно, так как требует непосредственного взаимодействия (хотя бы чисто теоретического) с этими системами, которое практически не осуществимо в реальности. Классический подход теории управления, согласно которому мы взаимодействуем с “черным ящиком”, для которого определяющим является только то, что подается на вход и снимается с выхода, как нельзя лучше подходит для молекулярных систем, являющихся, во многом, такими же “черными ящиками” для современной науки. Использование теории управления позволяет, по аналогии с тем, как это делается с макроскопическими механическими системами, заглянуть внутрь неизвестной нам системы и получить новую информацию, важную не только для практических целей управления, но и для построения фундаментальной теории изучаемых систем.

В данной работе будет использоваться однократное подчеркивание для обозначения векторных величин:  $\underline{a}$ ,  $\underline{b}$ ; двукратное — для тензорных:  $\underline{\underline{A}}$ ; скалярное и векторное произведение обозначаются, соответственно,  $\underline{a} \cdot \underline{b}$  и  $\underline{a} \times \underline{b}$ .

## 2. СИЛОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Рассмотрим сначала динамику многоатомной молекулы в рамках классической Ньютоновской механики, в которой взаимодействие между атомами ограничивается парными центральными силами. Достаточно очевидно, что подобный подход, строго говоря, недостаточен

для большинства многоатомных молекул, способных устойчиво сохранять свою пространственную конфигурацию. Данный факт свидетельствует о наличии моментных взаимодействий, препятствующих повороту молекулярных связей. Однако, чисто силовой подход удобен для рассмотрения общих положений теории, так как в этом случае можно сконцентрироваться на задаче построения управляющего воздействия не отвлекаясь на сложную структуру описывающих систему уравнений. После того, как будут обсуждены основные возникающие здесь вопросы мы перейдем (в следующем разделе) к более сложной моментной модели, позволяющей адекватно описать динамику большинства молекулярных систем.

Уравнения динамики  $N$ -атомной молекулы при чисто силовом взаимодействии имеют вид

$$m_k \ddot{r}_k = \sum_n \underline{E}_{kn} + q_k \underline{E}; \quad k, n = 1, 2, \dots, N; \quad (1)$$

где  $m_k$ ,  $r_k$  и  $q_k$  — масса, радиус-вектор, и заряд  $k$ -го атома;  $\underline{E}_{kn}$  — сила, действующая на атом  $k$  со стороны атома  $n$  (при  $k = n$  величина  $\underline{E}_{kn}$  тождественно равна нулю);  $\underline{E}$  — вектор напряженности внешнего электрического поля. Будем считать, что электрическое поле постоянно по направлению и переменено по величине:

$$\underline{E} = u(t)\underline{e}; \quad \underline{e} = \text{const}, \quad \underline{e} \cdot \underline{e} = 1; \quad (2)$$

где  $u(t)$  — амплитуда напряженности поля, выступающая в качестве управления. Молекулу будем считать нейтральной, тогда, с использованием (1), получим

$$\sum_k q_k = 0 \Rightarrow \sum_k m_k \ddot{r}_k = 0 \Rightarrow \sum_k m_k \dot{r}_k = \text{const} \stackrel{\text{def}}{=} 0 \quad (3)$$

— то есть мы для определенности положили скорость центра масс равной нулю. Кроме электрического, на молекулу должно воздействовать и магнитное поле от внешнего источника, однако оценки показывают, что влияние магнитного поля значительно слабее, поэтому в данной работе оно рассматриваться не будет.

Целью управления будем считать достижение определенного уровня  $E_*$  полной энергии молекулы  $E$ , имеющей вид

$$E = \frac{1}{2} \sum_k m_k \dot{r}_k^2 + \sum_{k < n} \Pi_{kn}; \quad (4)$$

где  $\Pi_{kn} = \Pi_{kn}(|r_k - r_n|)$  — потенциал взаимодействия атомов.

Воспользуемся алгоритмом скоростного градиента [2]. В качестве целевой функции возьмем

$$Q \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} (E - E_*)^2 \quad \Rightarrow \quad \dot{Q} = (E - E_*) \dot{E}. \quad (5)$$

Вычислим  $\dot{E}$  согласно (4)

$$\dot{E} = \sum_k m_k \dot{r}_k \cdot \ddot{r}_k - \sum_{k < n} \underline{F}_{kn} \cdot \dot{r}_{kn}; \quad r_{kn} \stackrel{\text{def}}{=} r_k - r_n. \quad (6)$$

Здесь использовано, что скорость убывания межатомного потенциала равна мощности сил взаимодействия:  $\dot{P}_{kn} = -\underline{F}_{kn} \cdot \dot{r}_{kn}$ . В силу третьего закона Ньютона  $\underline{F}_{kn} = -\underline{F}_{nk}$  выполняется тождество

$$\sum_{k < n} \underline{F}_{kn} \cdot \dot{r}_{kn} \equiv \sum_{k, n} \underline{F}_{kn} \cdot \dot{r}_k, \quad (7)$$

что позволяет записать (6) в виде

$$\dot{E} = \sum_k \left( m_k \ddot{r}_k - \sum_n \underline{F}_{kn} \right) \cdot \dot{r}_k. \quad (8)$$

Используя теперь уравнения движения (1) с учетом (2) получим окончательно

$$\dot{E} = u \underline{e} \cdot \sum_k q_k \dot{r}_k. \quad (9)$$

Согласно соотношению (9), скорость изменения энергии зависит от абсолютных скоростей атомов. Несложно однако показать, что в силу нейтральности молекулы скорость изменения энергии (9) и полученные ниже на ее основании алгоритмы управления будут зависеть только от *относительных* скоростей атомов и их *относительных* зарядов. Действительно, из тождеств (3) получаем

$$q_k = \frac{1}{N} \sum_n q_{kn}, \quad \dot{r}_k = \frac{1}{m} \sum_n m_q \dot{r}_{kn}, \quad (10)$$

где

$$m \stackrel{\text{def}}{=} \sum_k m_k, \quad q_{kn} \stackrel{\text{def}}{=} q_k - q_n. \quad (11)$$

что позволяет представить сумму из формулы (9) через относительные скорости и заряды

$$\sum_k q_k \dot{r}_k = \frac{1}{Nm} \sum_{k, i, j} m_q q_{ki} \dot{r}_{kj} \quad (12)$$

После того, как получено выражение (9) для скорости изменения энергии, согласно алгоритму скоростного градиента [2], управление может быть построено по формуле

$$\dot{u} = -\Gamma \frac{\partial \dot{Q}}{\partial u}. \quad (13)$$

где  $\Gamma$  — некоторый положительный коэффициент. Подстановка (5) и (9) в соотношение (13) дает

$$\dot{u} = -\Gamma(E - E_*) \epsilon \cdot \sum_k q_k \dot{r}_k. \quad (14)$$

Недостаток данного алгоритма состоит в том, что управление стремится к нулю при приближении к цели управления. Это приводит к тому, что система будет стремиться к требуемому значению энергии относительно медленно. В более общем алгоритме псевдоградиента величина  $\Gamma$  может быть не только константой, но и произвольной положительной переменной. Выбрав  $\Gamma = \gamma/|E - E_*|$ , где  $\gamma$  — некоторая положительная константа, получим

$$\dot{u} = -\text{sign}(E - E_*) \epsilon \cdot \sum_k q_k \dot{r}_k. \quad (15)$$

Отметим, что этот же закон управления можно получить и непосредственно из алгоритма скоростного градиента, если взять вместо целевой функции (5) модуль отклонения энергии от значения  $E_*$ . Далее будем считать, что управление предназначено для увеличения энергии молекулы до значения  $E_*$ , тогда  $\text{sign}(E - E_*) \equiv -1$ . Если положить заряды  $q_k$  постоянными, то соотношение (15) может быть проинтегрировано<sup>1</sup>:

$$u = \gamma \epsilon \cdot \sum_k q_k r_k + \text{const}. \quad (16)$$

Согласно (16), данный метод управления можно трактовать как внесение в систему отрицательных жесткостей, причем, как следует из тождества (12), дополнительные отрицательные жесткости вносятся в связи между молекулами<sup>2</sup>. Из этой механической аналогии следует,

<sup>1</sup>Предположение о постоянстве зарядов можно принять только для приближенных расчетов — вообще говоря, с ростом расстояния между атомами заряды должны уменьшаться. Возможно описание  $q_k = \frac{1}{N} \sum_n q_{kn}$ , где относительные заряды  $q_{kn}$  являются убывающей функцией межатомного расстояния  $r_{kn} = |r_{kn}|$ . Однако в этом случае соотношение (15) не имеет общего интеграла.

<sup>2</sup>Данная аналогия выполняется только приближенно — внесенные управлением связи зависят не от межатомного расстояния, а от проекции вектора, соединяющего атомы, на направление электрического поля.

что если все жесткости межатомных связей положительны, то данное управление не позволит достичь цели при сколь угодно малом значении коэффициента  $\gamma$ .

Возможны однако и другие алгоритмы управления. Так, алгоритм скоростного градиента в конечной форме [2] имеет вид

$$u = u_0 - \Gamma \frac{\partial \dot{Q}}{\partial u}, \quad (17)$$

что при  $u_0 = 0$  дает

$$u = -\Gamma(E - E_*) e \cdot \sum_k q_k \dot{r}_k. \quad (18)$$

То есть получаем алгоритм, аналогичный (14), для самой функции  $u$ , а не ее производной. Рассматривая более общий алгоритм псевдоградиента, как выше, положим  $\Gamma = \gamma/|E - E_*|$ , что дает

$$u = \gamma e \cdot \sum_k q_k \dot{r}_k. \quad (19)$$

Данное управление может трактоваться как внесение в систему отрицательного вязкого трения. Из этой механической аналогии следует, что данное управление, в отличие от (16), позволит достичь цели при сколь угодно малом значении коэффициента  $\gamma$ . Неудобство алгоритма (19) состоит в том, что по мере роста амплитуды колебаний в системе управление должно усиливаться. Этот недостаток устранен в релейном управлении [2]

$$u = u_0 - \gamma \operatorname{sign} \frac{\partial \dot{Q}}{\partial u}, \quad (20)$$

которое в нашем случае принимает вид

$$u = \gamma \operatorname{sign} \left( e \cdot \sum_k q_k \dot{r}_k \right). \quad (21)$$

Здесь имеется определенная аналогия с отрицательным сухим трением. Как известно, сухое трение, в отличие от вязкого, позволяет диссипировать энергию за конечное время, а следовательно данный алгоритм может быть эффективнее, чем (19). Однако, здесь можно ожидать проблем, аналогичных проблемам в системах с сухим трением — разрывность внешнего воздействия может порождать такие нелинейные эффекты, как неединственность или отсутствие решений уравнений движения (парадоксы Пенлеве) [9].

### 3. ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ УЧЕТА МОМЕНТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Парное центральное взаимодействие, рассмотренное выше, не может обеспечить устойчивость пространственной структуры и адекватно описать частоты колебаний большинства многоатомных молекул. Простейший пример, иллюстрирующий этот факт — линейно ориентированная трехатомная молекула (молекула, у которой обе связи лежат на одной прямой). Очевидно, что если потенциальная энергия такой молекулы зависит только от координат входящих в нее атомов, то изгибные колебания такой молекулы будут существенно нелинейными, а соответствующая частота малых колебаний — нулевой, что противоречит экспериментальным данным. Значительные расхождения с экспериментальными данными возникают также и для трехатомных молекул, у которых валентный угол отличен от  $180^\circ$  [6, 10]. Традиционное решение этой проблемы состоит во внесении в систему угловой пружины, создающей момент, пропорциональный отклонению угла между связями от его равновесного значения [6, 7]. Это простейший пример многочастичного взаимодействия — фактически, возникающие в системе усилия зависят от координат всех трех атомов. Многочастичные потенциалы взаимодействия получили большое распространения в описании молекулярных систем [11], однако, как правило, этот подход оказывается сугубо эмпирическим, требующим подбора большого числа констант, справедливых только для данного конкретного соединения.

Более перспективным представляется подход, основанный на введении моментного взаимодействия между атомами. В этом случае удается остаться в рамках парного (хотя и не центрального) взаимодействия. Парное взаимодействие имеет важные количественные преимущества: для  $n$ -атомной молекулы число взаимодействий, приходящихся на один атом, оказывается пропорциональным  $n$ , в то время как для трехчастичного взаимодействия это число уже пропорционально  $n^2$ . Кроме того, моментное взаимодействие имеет более ярко выраженный физический смысл и отражает тот важный факт, что физические величины, характеризующие систему, должны входить парами, отвечающими поступательным и вращательным степеням свободы.

Для иллюстрации сказанного покажем, что для трехатомной молекулы упомянутое выше многочастичное взаимодействие, описываемое угловой пружиной, является частным случаем моментного взаимодействия между атомами, формирующими молекулу. Рассмотрим две модели симметричной трехатомной молекулы, связи в которой не параллельны — например, молекулу диоксида азота  $\text{NO}_2$  (рис. 1). В

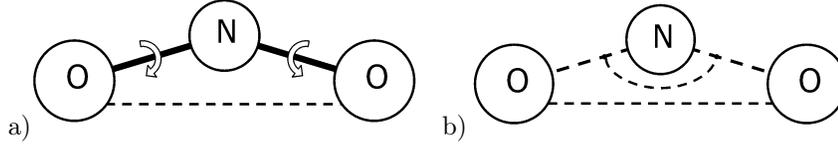


Рис. 1: Две модели симметричной трехатомной молекулы ( $\text{NO}_2$ ): а) парное силовое + моментное взаимодействие, б) могочастичное взаимодействие. На рисунке обозначено: пунктирные отрезки — силовое центральное взаимодействие (пружина); пунктирная дуга — угловая пружина; сплошные отрезки — нецентральное силовое взаимодействие; дуговые стрелки — моментное взаимодействие.

основу первой модели (рис. 1а) положено моментное взаимодействия между атомами, вторая (рис. 1б) базируется на трехчастичном взаимодействии. В первой модели, для упрощения, ограничимся чисто силовым взаимодействием между атомами кислорода, сохраняя полное силовое и моментное взаимодействие между атомами азота и кислорода. Тогда связь  $\text{O} - \text{O}$  характеризуется одной продольной жесткостью  $C_{\text{OO}}$  (жесткостью на растяжение), а связь  $\text{N} - \text{O}$  описывается тремя жесткостями:  $C_{\text{NO}}^{(1)}$  — продольная жесткость,  $C_{\text{NO}}^{(2)}$  — поперечная жесткость,  $C_{\text{NO}}^{(3)}$  — жесткость на поворот. Вторая модель (рис. 1б) основана на учете трехчастичного взаимодействия. Эта модель характеризуется двумя продольными жесткостями  $C_{\text{NO}}^{(1)}$  и  $C_{\text{OO}}$  и жесткостью валентного угла  $C_\alpha$ . Жесткости связей определяются экспериментально по частотам свободных колебаний молекулы. Покажем, что рассматриваемые здесь модели молекулы математически эквивалентны. Обе модели характеризуются тремя собственными частотами, причем одна из частот соответствует антисимметричным колебаниям, а две другие — симметричным. Частотное уравнение для антисимметричных колебаний имеет вид

$$\omega^2 - C_{\text{NO}}^{(1)} \left( \frac{1}{m_{\text{O}}} + \frac{2 \sin^2 \alpha}{m_{\text{N}}} \right) = 0; \quad (22)$$

частотное уравнение для симметричных колебаний выглядит так:

$$\omega^4 - \left[ \frac{C_{\text{NO}}^{(1)} + C_{\text{NO}}^{*} + 2C_{\text{OO}}}{m_{\text{O}}} + \frac{2 \left( C_{\text{NO}}^{(1)} \cos^2 \alpha + C_{\text{NO}}^{*} \sin^2 \alpha \right)}{m_{\text{N}}} \right] \omega^2 + \frac{m_{\text{O}} + m_{\text{N}}}{m_{\text{O}}^2 m_{\text{N}}} \left[ C_{\text{NO}}^{(1)} C_{\text{NO}}^{*} + 2C_{\text{OO}} \left( C_{\text{NO}}^{(1)} \cos^2 \alpha + C_{\text{NO}}^{*} \sin^2 \alpha \right) \right] = 0. \quad (23)$$

Здесь  $\omega$  — круговая частота;  $m_O, m_N$  — массы атомов;  $\alpha$  — половина валентного угла;  $C_{NO}^*$  — приведенная поперечная жесткость. Частотные уравнения (22)–(23) справедливы для обоих рассматриваемых моделей. Единственное различие состоит в том, как связана с параметрами модели приведенная жесткость  $C_{NO}^*$ . Для модели, учитывающей моментное взаимодействие, она выражается через поперечную жесткость, жесткость на поворот и расстояние  $l$  между атомами N – O:

$$C_{NO}^* = \frac{4C_{NO}^{(2)}C_{NO}^{(3)}}{l^2C_{NO}^{(2)} + 4C_{NO}^{(3)}}. \quad (24)$$

Для трехчастичной модели приведенная жесткость  $C_{NO}^*$  непосредственно связана с жесткостью валентного угла:

$$C_{NO}^* = \frac{2C_\alpha}{l^2}. \quad (25)$$

Главный недостаток трехчастичной модели заключается в том, что жесткость валентного угла имеет смысл только когда атомы принадлежат данной молекуле. При исследовании химических реакций, в частности, диссоциации молекул, эта модель оказывается неприменимой. Модель с парным моментным взаимодействием этим недостатком не обладает.

#### 4. МОМЕНТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Обобщим полученные выше результаты решения задачи об управлении энергией  $N$ -атомной молекулы на случай моментных взаимодействий. Целью управления будем считать достижение определенного уровня полной энергии молекулы. При рассмотрении чисто силового взаимодействия уравнение баланса энергии, необходимое для построения управления, выводилось из уравнений движения системы. В данном случае, мы будем рассматривать этот закон как независимый. При учете моментных взаимодействий общая формулировка уравнения баланса энергии имеет вид

$$\dot{E} = \sum_k \left( \underline{F}_k \cdot \underline{v}_k + \underline{M}_k \cdot \underline{\omega}_k \right), \quad (26)$$

где  $\underline{F}_k, \underline{M}_k$  — произвольные внешние силы и моменты, действующие на частицы, входящие в систему.

В принципе, если векторы сил и моментов, характеризующие взаимодействия атомов, заданы явно, то уравнение баланса (26) может

быть выведено из уравнений движения молекулы, аналогично тому, как это было сделано для силового взаимодействия. Однако, в случае моментного взаимодействия непосредственное задание выражений для сил и моментов значительно сложнее, чем в случае чисто силового взаимодействия. Покажем это. В механике Ньютона силы центральные, поэтому при описании парных силовых взаимодействий между материальными точками требуется задание только величины силы. При этом, согласно принципу материальной объективности, сила не должна изменяться при движении системы как жесткого целого. Следовательно, сила взаимодействия материальных точек зависит только от расстояния между ними. Таким образом, в случае чисто силовых взаимодействий задание силы сводится к заданию одной скалярной функции одного скалярного аргумента. При учете вращательных степеней свободы взаимодействие частиц характеризуется двумя векторными величинами — вектором силы (который в данном случае не является центральным) и вектором момента (на который также не накладывается никаких ограничений). Векторы силы и момента взаимодействия двух частиц зависят, вообще говоря, от четырех векторных аргументов — векторов положений и векторов поворотов обеих частиц. Принцип материальной объективности сокращает число аргументов сводя их к двум векторным величинам. Итак, при учете вращательных степеней свободы, описание взаимодействия частиц требует задания двух векторных величин в виде функций двух векторных аргументов. Для решения этой проблемы плодотворным оказывается использование идеологии механики моментных сплошных сред [14], где выражения для сил и моментов находятся при помощи уравнения баланса энергии, которое считается независимым законом. Итак, следуя [14], будем считать уравнение (26) независимым законом.

Рассмотрим динамику  $N$ -атомной молекулы в электрическом поле, напряженность которого определяется формулой (2). Сила и момент, действующие на  $k$ -й атом молекулы со стороны электрического поля имеют вид:

$$\underline{F}_k = q_k \underline{E}, \quad \underline{M}_k = \underline{\mu}_k \times \underline{E}, \quad (27)$$

где  $q_k$  — заряд  $k$ -го атома,  $\underline{\mu}_k$  — дипольный момент  $k$ -го атома. Для управления энергией молекулы, также как и в случае чисто силовых взаимодействий, воспользуемся алгоритмом скоростного градиента [2] с целевой функцией (5). Полная энергия молекулы имеет вид

$$E = \sum_k \left( \frac{1}{2} m_k \underline{v}_k \cdot \underline{v}_k + \frac{1}{2} \underline{\omega}_k \cdot \underline{\theta}_k \cdot \underline{\omega}_k \right) + \sum_{k < m} P_{km}, \quad (28)$$

где  $m_k$ ,  $\underline{v}_k$ ,  $\underline{\theta}_k$  и  $\underline{\omega}_k$  — масса, скорость, тензор инерции и угловая ско-

рость  $k$ -го атома;  $P_{kn}$  — энергия взаимодействия  $k$ -го и  $n$ -го атомов; суммирование ведется по всем атомам в молекуле (от 1 до  $N$ ). В отличие от случая чисто силовых взаимодействий  $P_{kn}$  зависит не только от расстояния между атомами, но и от их взаимной ориентации, а также от угла сдвига (угла между прямой, проходящей через центры атомов и вектором, характеризующим угловую ориентацию атомов в пространстве). Описание моментного взаимодействия атомов можно найти в работах [12], [13].

В случае, когда внешние воздействия создаются электрическим полем (2), уравнение баланса энергии с использованием (27) принимает вид

$$\dot{E} = u(t)e \cdot \sum_k \left( q_k v_k + \omega_k \times \mu_k \right). \quad (29)$$

Теперь, согласно алгоритму скоростного градиента [2], управление может быть построено по формуле (13). Как и в случае чисто силовых взаимодействий, примем  $\Gamma = \gamma/|E - E_*|$ , где  $\gamma$  — некоторая положительная константа и будем считать, что управление предназначено для увеличения энергии молекулы до значения  $E_*$ , т. е.  $\text{sign}(E - E_*) \equiv -1$ . Подстановка (5) и (29) в соотношение (13) с учетом сформулированных предположений дает

$$\dot{u} = \gamma e \cdot \sum_k \left( q_k v_k + \omega_k \times \mu_k \right). \quad (30)$$

Предполагая суммарный электрический момент молекулы равным нулю, т. е. считая

$$\sum_k \left( \mu_k + q_k r_k \right) = 0, \quad (31)$$

легко показать, что

$$\mu_k = \frac{1}{N} \left( \sum_p \mu_{kp} - \sum_p q_p r_p \right), \quad \mu_{kp} = \mu_k - \mu_p. \quad (32)$$

Используя предположение (31) или более слабое, и вместе с тем, более реалистичное предположение о том, что суммарный электрический момент молекулы коллинеарен вектору напряженности электрического поля

$$\sum_k \left( \mu_k + q_k r_k \right) \parallel \underline{E}, \quad (33)$$

нетрудно показать, что

$$\omega_k = \left( \sum_p \theta_p \right)^{-1} \cdot \left( \sum_p \theta_p \cdot \omega_{kp} - \sum_p r_p \times m_p \dot{r}_p \right), \quad \omega_{kp} = \omega_k - \omega_p. \quad (34)$$

Итак, формулы (10), (32), (34) показывают, что управление (30) зависит только от относительных величин  $q_{kp}$ ,  $\mu_{kp}$ ,  $r_{kp}$ ,  $\omega_{kp}$ . Если же отказаться от предположения (31) и ограничиться предположением (33), то управление (30) будет зависеть от относительных скоростей, относительных зарядов и абсолютных величин  $\mu_k$ . Заметим, что в отличие от соотношения (15), имеющего место при чисто силовых взаимодействиях, соотношение (30) не интегрируется. Таким образом, в случае учета моментных взаимодействий механическая аналогия с введением в систему внутренних отрицательных жесткостей не очевидна даже при использовании предположения (31). Если же указанное предположение не принимается, то аналогия с отрицательными внутренними жесткостями, вообще говоря, отсутствует. Скорее здесь можно провести механическую аналогию с пружинами, соединяющими атомы с некоторой неподвижной точкой пространства.

Рассмотрим алгоритм скоростного градиента в конечной форме [2], описываемый формулой (17). С учетом предположений  $u_0 = 0$ ,  $\Gamma = \gamma/|E - E_*|$ ,  $\text{sign}(E - E_*) \equiv -1$  получим алгоритм, аналогичный (30), для самой функции  $u$ , а не ее производной:

$$u = \gamma e \cdot \sum_k \left( q_k v_k + \omega_k \times \mu_k \right). \quad (35)$$

При использовании предположения (31), данное управление может трактоваться как внесение в систему отрицательного внутреннего вязкого трения. Если же предположение (31) не принимается, для данного управления можно провести механическую аналогию с внешним вязким трением. Как отмечалось выше, неудобство алгоритма (35) состоит в том, что по мере роста амплитуды колебаний в системе управление должно усиливаться. Этот недостаток устранен в релейном управлении (20), которое в рассматриваемом случае принимает вид

$$u = \gamma \text{sign} \left[ e \cdot \sum_k \left( q_k v_k + \omega_k \times \mu_k \right) \right]. \quad (36)$$

В отличие от случая чисто силовых взаимодействий, найти аналогию с отрицательным сухим трением здесь крайне трудно даже при использовании предположения (31). Это связано прежде всего с тем, что

закон сухого трения в системах с вращательными степенями свободы выглядит очень сложно.

Таким образом, алгоритмы управления энергией многоатомной молекулы могут успешно применяться и в случае моментных взаимодействий. Однако, механические аналогии с отрицательными внутренними жесткостями и отрицательным внутренним трением имеют место только при выполнении условия (31). В противном случае возможны механические аналогии с внешними жесткостями и внешним трением.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были предложены алгоритмы управления энергией многоатомной молекулы при силовом и моментном взаимодействии между атомами. Управление осуществляется внешним электромагнитным полем, имеющим постоянное направление и переменную амплитуду, выступающую в качестве управляющего сигнала. В качестве алгоритма управления выбран метод скоростного градиента и его модификации: метод скоростного псевдоградиента в дифференциальной форме и в конечных разностях, релейное управление. Показано, что в простейших случаях выбранные методы управления имеют наглядные механические аналогии, связанные с внесением в систему дополнительных позиционных и скоростных сил, которые могут интерпретироваться как упругие и диссипативные силы с противоположным знаком. Внесение таких сил в консервативную систему как правило приводит к неустойчивости, с чем и связана реализация управления, приводящая к росту энергии системы. Указанные механические аналогии позволяют оценить эффективность методов управления без решения соответствующих дифференциальных уравнений, руководствуясь сведениями из теории колебаний механических систем. В частности, по данным оценкам наиболее эффективным оказывается релейное управление — факт, хорошо согласующийся с результатами теории оптимального управления.

Для более адекватного описания многоатомных молекул в данной работе предложены модели, учитывающие моментное взаимодействие между молекулами и инерцию вращения атомов. Данные модели устраняют недостаток простейших моделей, основанных на чисто силовом взаимодействии и не позволяющих обеспечить устойчивость многих молекулярных структур. С другой стороны, взаимодействие в рамках данных моделей остается парным (хоть и не центральным), что дает им определенные преимущества по сравнению с многочастичными моделями, прежде всего с точки зрения наглядности и уменьшения числа эмпирических коэффициентов. Для моментных моделей также

построены алгоритмы управления на основе метода скоростного градиента и родственных ему методов, по аналогии с тем, как это делалось в приближении чисто силового взаимодействия. Механические аналогии в усложненных моделях также могут быть рассмотрены, однако они уже не являются столь прозрачными, как в случае чисто силового взаимодействия. Тем не менее они по-прежнему могут использоваться для сравнительного рассмотрения различных методов управления.

В заключение отметим, что применение теории управления, и, в частности, метода скоростного градиента к рассмотренным молекулярным системам, кроме чисто практической разработки алгоритмов управления, оказывается чрезвычайно полезными и для построения самих моделей управляемых систем. Необходимость активно взаимодействовать с системой, диктуемая теорией управления, позволяет лучше изучить ее внутреннюю структуру и помогает в построении адекватных математических моделей. Так, при рассмотрении управления моментными системами возникла необходимость введения в модель молекулы дипольного момента атома, как объекта, через который управляющее воздействие передается на внутренние вращательные степени свободы молекулы.

Работа выполнена при поддержке Научной программы № 19 Президиума РАН (проект 1.4) и гранта Президента РФ МД-180.2003.01. Авторы благодарны А. Л. Фрадкову за полезные обсуждения.

#### Список литературы

1. *Zewail A.* Femtochemistry: Atomic-Scale dynamics of the chemical bond. (Adapted from the Nobel Lecture) // *J. Phys. Chemistry. A*, 2000, 104, P. 5660–5694.
2. *Фрадков А.Л.* Кибернетическая физика: принципы и примеры. СПб.: Наука. 2003. 208 с.
3. *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.
4. *Efimov A., Fradkov A., Krivtsov A.* Feedback design of control algorithms for dissociation of diatomic molecules. CD-Proceedings of The 7-th European Control Conference (ECC'03). Cambridge, UK. September 1–4, 2003. 6 p.
5. *Физическая энциклопедия.* / Гл. ред. А. М. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия. Т.1. 1988. 704 с.

6. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул // М.: ИЛ. 1945. 647 с.
7. *Волькенштейн М. В.* Строение и физические свойства молекул. М.–Л.: Изд-во АН СССР. 1955. 639 с.
8. *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). S. Petersburg, Russia. August 20–22, 2003, vol.3, pp. 867–878.
9. *Ле Суан Ань.* Динамика систем с кулоновым трением (теория и эксперимент). СПб.: Нестор. 1999. 299 с.
10. *Волковец И.Б., Ефимов А.А., Кривцов А.М., Ткачев П.В.* Нелинейная динамика и селективная диссоциация молекулы диоксида азота // Труды СПбГТУ. 2004. №489. 152–161.
11. *Erkoc S.* Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties. Physics Reports. 1997. V. 278. № 2. P. 80–105.
12. *Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д.* Учет моментного взаимодействия при расчете изгибной жесткости наноструктур // ДАН. 2003. Т. 391, №6, с. 764–768.
13. *Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф., Фирсова А.Д.* Описание кристаллической упаковки частиц с учетом моментных взаимодействий // Известия РАН. Механика твердого тела. 2003. №4, 110–127.
14. *Жилин П. А.* Основные уравнения неклассической теории оболочек // Тр. ленингр. политехн. ин-та. 1982. **386**, 29–46.