

УДК 539.194:544.11

## ГАРМОНИЧЕСКОЕ СИЛОВОЕ ПОЛЕ СИСТЕМЫ СВЯЗАННЫХ АТОМОВ

О.А. Ивашкевич, В.Э. Матулис, Ю.Е. Нагорный, В.И. Репченков

Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь  
E-mail: scienceasn@gmail.com

Статья поступила 18 марта 2015 г.

На примере простой механической модели — линейной цепочки из трех связанных атомов — показано, что условия равновесия сил и моментов сил полностью определяют линейно-упругие свойства структуры и позволяют установить число свободных параметров квадратичного силового поля.

DOI: 10.15372/JSC20160503

**Ключевые слова:** квадратичное силовое поле, условия равновесия, структура матрицы силовых постоянных.

## ВВЕДЕНИЕ

Особое место в различных разделах химии и других научных дисциплинах занимают силовые модели систем связанных атомов (ССА). Все они в той или иной мере основываются на представлениях классической механики о равновесном положении системы материальных точек (ядер), характеристикой которого является матрица жесткости (квадратичных силовых постоянных)  $[K]$  [1—5]. Также это — гессиан поверхности потенциальной энергии (ППЭ), вычисленный в точке минимума. Считается, что с технической точки зрения для понижения размерности математической модели проведение расчетов целесообразно вести в обобщенных координатах, которые представляют собой изменение принятых в структурной химии равновесных параметров системы — длин валентных отрезков и величин различных углов [1, 2, 6]. Однако в этом случае на второй план уходят некоторые фундаментальные основы, что приводит, естественно, к нечеткости предлагаемых моделей силовых полей и, как следствие, к их множественности [7].

Решение задачи динамики ССА начинается с установления числа степеней свободы  $N$ , а значит определения размерности  $N \times N$  матрицы  $[K]$ . Следующий шаг состоит в учете ее симметричности и определении количества независимых элементов  $N_0 = N(N+1)/2$ . Затем учитывается симметрия системы, что позволяет уменьшить значение  $N_0$  [8]. Если же изначально использовать декартовы координаты, то число независимых силовых постоянных, необходимых для полного описания упругих свойств ССА, можно еще понизить, используя тот факт, что столбцы матрицы  $[K]$  в таком представлении являются уравновешенными системами сил [2, 9]. Точнее, каждый элемент матрицы жесткости численно равен проекции узловой силы на одну из осей, а все вместе элементы столбца (строки) составляют уравновешенную систему сил, которая необходима для того, чтобы переместить один из узлов (материальных точек) на единицу длины вдоль соответствующей степени свободы, оставив остальные на месте. Это утверждение следует из уравнения статики

$$[K]\bar{P} = \bar{F}, \quad (1)$$

выражающего равенство внутренних  $[K]\bar{P}$  и внешних  $\bar{F}$  сил, если в него подставлять последовательно векторы перемещений, которые содержат по одному единичному элементу. Например, когда  $\bar{P} = (1, 0, 0 \dots, 0)$

$$[K]\bar{P} = \begin{bmatrix} K_{11} \\ K_{21} \\ \dots \\ K_{N1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \dots \\ F_N \end{bmatrix}, \quad (2)$$

т.е. получается соотношение для первого столбца.

Таким образом, если бы существовала возможность контролировать малые перемещения ядер и силы на субатомном уровне, каждый столбец матрицы жесткости многоатомной равновесной устойчивой системы можно было бы построить непосредственно по данным эксперимента, измеряя отклики на единичные смещения.

Характеристиками системы сил являются главный вектор сил и главный момент сил. В положении равновесия оба вектора равны нулю [10]. Это дает шесть скалярных равенств (равных нулю сумм), связывающих элементы матрицы  $[K]$  (проекции узловых сил на декартовы оси). Следовательно, путем сложения соответствующих строк и столбцов можно обнулить три из них. Еще три строки (столбца) становятся нулевыми, если перед суммированием строки (столбцы) домножить на длины соответствующих отрезков, которые представляют собой плечи сил. После перестановок в итоге получается симметричная подматрица размерности  $(N-6) \times (N-6)$ , содержащая линейные комбинации независимых силовых постоянных числом

$$N_{03} = \frac{(N-5)(N-6)}{2}. \quad (3)$$

Возможность получения шести нулевых строк (столбцов) означает также, что ранг  $[K]$  равен  $N-6$ . Столько же, очевидно, у линейно-упругой системы и собственных частот колебаний в общем случае. Количество силовых постоянных совпадает с числом частот только для систем из двух материальных точек, когда  $N=6$ . В остальных случаях  $(N-5) \times (N-6)/2 > N-6$ .

Из условия равновесия сил и моментов сил вытекает еще одно важное следствие. Оно заключается в том, что выполняется требование физического характера о допустимости уравнением движения

$$[m]\ddot{\bar{P}} = \bar{F} - [K]\bar{P} \quad (4)$$

при отсутствии внешних сил ( $\bar{F} = 0$ ) тривиального решения в виде трех поступательных перемещений системы как целого вдоль координатных осей и трех поворотов вокруг неподвижной точки. Покажем это на примере. Сгруппируем в векторе  $\bar{P}$  все смещения, параллельные оси  $Ox$ , по порядку, вначале:

$$\bar{P}^T = [x_1, x_2, \dots, x_{N/3}, 0, 0, \dots, 0], \quad (5)$$

положив остальные равными нулю. Пусть  $x_i = a = \text{const}$ ,  $i = 1, N/3$ . Подставив (5) в (4), получим

$$[K]\bar{P} = a(k_{11} + k_{12} + \dots + k_{1N/3}) \equiv 0. \quad (6)$$

В заключение заметим, что соотношение (1) есть аналог закона Гука для дискретных структур [11]. Роль тензора модулей упругости играет матрица силовых постоянных  $[K]$ . Физическая трактовка упругих модулей в линейной теории упругости дается в терминах напряжений (сил) и деформаций (перемещений) через введение модулей Юнга, модулей сдвига, коэффициентов Пуассона, коэффициентов Ченцова, коэффициентов взаимного влияния первого и второго рода [12].

Далее в данной работе представлен пример построения и анализа квадратичного силового поля трехатомной упругой линейной системы с учетом всех, указанных выше, обстоятельств.

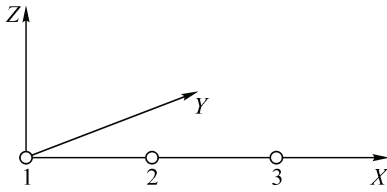
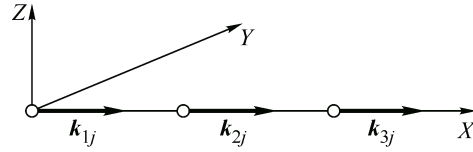


Рис. 1. Система координат

Рис. 2. Составляющие узловых сил, входящие в  $[K_{XX}]$ ;  $j = 1, 2, 3$ 

### УЧЕТ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ

Свяжем с рассматриваемой структурой глобальную декартову систему координат  $XYZ$ , поместив начало в положение первого атома и направив ось  $OX$  вдоль структуры (рис. 1). Пусть расстояние между первым и вторым атомами будет равно  $a$ , а между первым и третьим —  $b$ .

Начала локальных декартовых систем координат совместим с положениями равновесия атомов, сонаправив их оси с глобальными осями. Степеней свободы у структуры девять. Прономеруем их и составим вектор-столбец перемещений, сгруппировав локальные (обобщенные) координаты материальных точек следующим образом:

$$\bar{P}^T = [x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3, z_1, z_2, z_3]. \quad (7)$$

При этом матрица жесткости  $[K]$ , размерности  $9 \times 9$ , разобьется на блоки  $3 \times 3$ :

$$[K] = \begin{bmatrix} K_{XX} & K_{XY} & K_{XZ} \\ K_{YX} & K_{YY} & K_{YZ} \\ K_{ZX} & K_{ZY} & K_{ZZ} \end{bmatrix}. \quad (8)$$

В соответствии со сформулированным выше базовым утверждением и физической интерпретацией (1) заметим, что первый диагональный блок содержит проекции сил на продольную ось, которые возникают при единичных смещениях атомов вдоль этой же оси. Блок  $[K_{YY}]$  состоит из проекции сил, лежащих в плоскости  $XOY$ , которые появляются, когда  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ ,  $z_1 = z_2 = z_3 = 0$ , а  $y_1, y_2, y_3$  поочередно принимают значения, равные единице. Часть матрицы силовых постоянных  $[K_{ZZ}]$  имеет такой же смысл, только единичные смещения должны происходить вдоль оси  $Z$  в плоскости  $XOZ$ .

Недиагональные блоки  $[K_{YX}]$  и  $[K_{XY}]$ ,  $[K_{XZ}]$  и  $[K_{ZX}]$  характеризуют процесс появления поперечных сил при продольных смещениях атомов и наоборот.

Подматрицы  $[K_{YZ}]$  и  $[K_{ZY}]$  связывают поперечные деформации и силы.

Рассмотрим уравновешенные системы сил, входящие в  $[K_{XX}]$  (рис. 2).

Запишем условия равновесия в проекциях на оси координат, здесь и далее сразу учитывая условие симметричности  $k_{ij} = k_{ji}$ :

$$\begin{aligned} OX: \quad k_{11} + k_{21} + k_{31} &= 0, \\ k_{21} + k_{22} + k_{32} &= 0, \\ k_{31} + k_{32} + k_{33} &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Моменты сил будем рассчитывать относительно начала глобальной системы координат. В соответствии с этим проекции моментов сил, входящих в соотношения (9), равны нулю, так как их линии действия совпадают с осью  $OX$ . Следовательно, на шесть элементов  $k_{11}, k_{21}, k_{31}, k_{22}, k_{32}, k_{33}$  наложено три условия, поэтому блок  $[K_{XX}]$  содержит три независимых силовых постоянных. Пусть это будут  $k_{21} = -k_1, k_{32} = -k_2, k_{31} = -k_3$ , тогда

$$[K_{XX}] = \begin{bmatrix} k_1 + k_3 & -k_1 & -k_3 \\ -k_1 & k_1 + k_2 & -k_2 \\ -k_3 & -k_2 & k_2 + k_3 \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Величины  $k_1$  и  $k_2$  представляют собой жесткости валентных отрезков, работающих когда  $x_1 = 0, x_2 \neq 0, x_3 = 0$ ;  $k_3$  — параметр центрального взаимодействия атомов 1 и 3, проявляющийся при

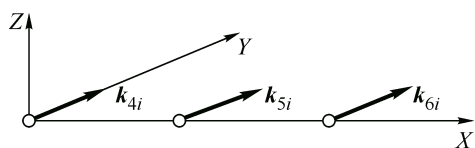


Рис. 3. Составляющие узловых сил, входящие в  $[K_{YY}]$ ;  $i = 4, 5, 6$

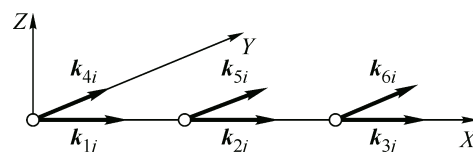


Рис. 4. Составляющие узловых сил, входящие в  $[K_{YX}]$  и  $[K_{XY}]$ ;  $i = 1, 2, 3$ ;  $j = 4, 5, 6$

изменении длины отрезка 1—3. Такая интерпретация силовой постоянной  $k_{31}$  представляется более естественной, чем введение "недиагональных силовых постоянных взаимодействия координат растяжения".

Перейдем к подматрице  $[K_{YY}]$ . Здесь условий равновесия сил и моментов шесть (рис. 3):

$$\begin{aligned} OY: \quad k_{44} + k_{54} + k_{64} &= 0, & M_Z: \quad k_{54}a + k_{64}b &= 0, \\ k_{54} + k_{55} + k_{65} &= 0, & k_{55}a + k_{65}b &= 0, \\ k_{64} + k_{65} + k_{66} &= 0, & k_{65}a + k_{66}b &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Если сложить последние три равенства, то в силу первых трех получим тождество. Значит число линейно независимых соотношений равно пяти. Всего силовых постоянных в (11) шесть, поэтому пять из них можно выразить через шестую:

$$\begin{aligned} k_{44} &= k_4, & k_{55} &= \beta^2 k_4, \\ k_{54} &= -\beta k_4, & k_{65} &= -\alpha\beta^2 k_4, \\ k_{64} &= \alpha\beta k_4, & k_{66} &= \alpha^2\beta^2 k_4, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $\alpha = a/b$ ,  $\beta = 1/1 - \alpha$ .

Итак, связь поперечных упругих деформаций и сил в системе в плоскости  $XOY$  характеризуется одним параметром  $k_4$ , который в общем случае есть линейная комбинация жесткостей трех упругих углов — 2-1-3 ( $0^\circ$ ), 1-2-3 ( $180^\circ$ ), 1-3-2 ( $360^\circ$ ) [9].

Аналогичные формулы можно получить для элементов в  $[K_{ZZ}]$ . При этом параметр  $k_5$  необходимо по аналогии отождествить с элементом матрицы жесткости  $k_{77}$ .

Блоки  $[K_{YX}]$  и  $[K_{XY}]$  необходимо рассматривать вместе, поскольку они состоят из одинаковых элементов, а именно: столбцы первого являются строками второго. Всего различных элементов здесь девять.

В соответствии с рис. 4 условий равновесия теперь также девять:

$$\begin{aligned} OX: \quad k_{41} + k_{42} + k_{43} &= 0, & OY: \quad k_{41} + k_{51} + k_{61} &= 0, & M_z: \quad k_{51}a + k_{61}b &= 0, \\ k_{51} + k_{52} + k_{53} &= 0, & k_{42} + k_{52} + k_{62} &= 0, & k_{52}a + k_{62}b &= 0, \\ k_{61} + k_{62} + k_{63} &= 0, & k_{43} + k_{53} + k_{63} &= 0, & k_{53}a + k_{63}b &= 0, \end{aligned} \quad (13)$$

однако линейно независимых среди них семь. Это позволяет выразить семь силовых постоянных через две:

$$\begin{aligned} k_{41} &= k_6, & k_{51} &= -\beta k_6, & k_{61} &= \alpha\beta k_6, \\ k_{42} &= -k_6 - k_7, & k_{52} &= \beta(k_6 + k_7), & k_{62} &= -\alpha\beta(k_6 + k_7), \\ k_{43} &= k_7, & k_{53} &= -\beta k_7, & k_{63} &= \alpha\beta k_7. \end{aligned} \quad (14)$$

Такая же ситуация имеет место и в плоскости  $XOZ$ . В качестве независимых здесь удобно выбрать элементы  $k_{71} = k_8$ ,  $k_{73} = k_9$ .

Взаимное силовое влияние двух развернутых упругих углов, "работающих" в плоскостях  $XOY$  и  $XOZ$ , описывается частями матрицы жесткости  $[K_{ZY}]$  и  $[K_{YZ}]$ . Полный набор условий равновесия, как следует из рис. 5, состоит из двенадцати равенств:

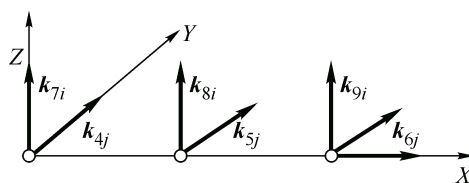


Рис. 5. Составляющие узловых сил, входящие в  $[K_{ZY}]$  и  $[K_{YZ}]$ ;  $i = 4, 5, 6$ ;  $j = 7, 8, 9$

$$\begin{aligned}
OY: \quad k_{74} + k_{75} + k_{76} &= 0, & OZ: \quad k_{74} + k_{84} + k_{94} &= 0, \\
k_{84} + k_{85} + k_{86} &= 0, & k_{75} + k_{85} + k_{95} &= 0, \\
k_{94} + k_{95} + k_{96} &= 0, & k_{76} + k_{86} + k_{96} &= 0, \\
M_Y: \quad k_{84}a + k_{94}b &= 0, & M_Z: \quad k_{75}a + k_{76}b &= 0, \\
k_{85}a + k_{95}b &= 0, & k_{85}a + k_{86}b &= 0, \\
k_{86}a + k_{96}b &= 0, & k_{95}a + k_{96}b &= 0.
\end{aligned} \tag{15}$$

Из них следует, что:

$$\begin{aligned}
k_{74} &= k_{10}, & k_{75} &= -\beta k_{10}, & k_{76} &= \alpha\beta k_{10}, \\
k_{84} &= -\beta k_{10}, & k_{85} &= \beta^2 k_{10}, & k_{86} &= -\alpha\beta^2 k_{10}, \\
k_{94} &= \alpha\beta k_{10}, & k_{95} &= -\alpha\beta^2 k_{10}, & k_{96} &= \alpha^2\beta^2 k_{10}.
\end{aligned} \tag{16}$$

Формула (3) в рассматриваемом случае не работает, поскольку условий равновесия здесь не шесть, а пять ( $M_X \equiv 0$  всегда). Поэтому число независимых параметров дается формулой  $(N - 4) \times (N - 5) / 2 = 10$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Уравнений, связывающих неизвестные из систем (9), (11), (13), (15), нет, значит, объединяя промежуточные результаты (10), (12), (14) и (16), приходим к матрице:

$$[K] = \left[ \begin{array}{ccc|ccc|ccc}
k_1 + k_3 & -k_1 & -k_3 & k_6 & -\beta k_6 & \alpha\beta k_6 & k_8 & -\beta k_8 & \alpha\beta k_8 \\
-k_1 & k_1 + k_2 & -k_2 & -(k_6 + k_7) & \beta(k_6 + k_7) & -\alpha\beta(k_6 + k_7) & -(k_8 + k_9) & \beta(k_8 + k_9) & -\alpha\beta(k_8 + k_9) \\
-k_3 & -k_2 & k_2 + k_3 & k_7 & -\beta k_7 & \alpha\beta k_7 & k_9 & -\beta k_9 & \alpha\beta k_9 \\
\hline
k_6 & -(k_6 + k_7) & k_7 & k_4 & -\beta k_4 & \alpha\beta k_4 & k_{10} & -\beta k_{10} & \alpha\beta k_{10} \\
-\beta k_6 & \beta(k_6 + k_7) & -\beta k_7 & -\beta k_4 & \beta^2 k_4 & -\alpha\beta^2 k_4 & -\beta k_{10} & \beta^2 k_{10} & -\alpha\beta^2 k_{10} \\
\alpha\beta k_6 & -\alpha\beta(k_6 + k_7) & \alpha\beta k_7 & \alpha\beta k_4 & -\alpha\beta^2 k_4 & \alpha^2\beta^2 k_4 & \alpha\beta k_{10} & -\alpha\beta^2 k_{10} & \alpha^2\beta^2 k_{10} \\
\hline
k_8 & -(k_8 + k_9) & k_9 & k_{10} & -\beta k_{10} & \alpha\beta k_{10} & k_5 & -\beta k_5 & \alpha\beta k_5 \\
-\beta k_8 & \beta(k_8 + k_9) & -\beta k_9 & -\beta k_{10} & \beta^2 k_{10} & -\alpha\beta^2 k_{10} & -\beta k_5 & \beta^2 k_5 & -\alpha\beta^2 k_5 \\
\alpha\beta k_8 & -\alpha\beta(k_8 + k_9) & \alpha\beta k_9 & \alpha\beta k_{10} & -\alpha\beta^2 k_{10} & \alpha^2\beta^2 k_{10} & \alpha\beta k_5 & -\alpha\beta^2 k_5 & \alpha^2\beta^2 k_5
\end{array} \right]. \tag{17}$$

Отсюда видно, что продольная упругость системы определяется тремя параметрами  $k_1, k_2, k_3$ ; поперечная — двумя  $k_4, k_5$ . Причем постоянная  $k_4$  связывает силы и деформации, возникающие в плоскости  $XOY$ , а постоянная  $k_5$  характеризует упругие процессы в координатной плоскости  $XOZ$ . Три диагональных блока матрицы соответствуют механическим моделям (конечным элементам) в виде упругих отрезков и упругих углов [ 9 ].

Автономные недиагональные части матрицы жесткости показывают как при появлении в структуре продольных деформаций возникают поперечные узловые силы за счет постоянных  $k_6, k_7$  и  $k_8, k_9$ , а также описывают взаимное влияние изменений упругих углов ( $k_{10}$ ).

Необходимо отметить существенную зависимость механических свойств рассматриваемой системы от геометрии, поскольку величина отношения  $\alpha = a/b$  заключена в пределах  $0 < \alpha < 1$ , а  $\beta = 1/(1 - \alpha)$  может принимать неограниченные значения.

Итак, исходя из основных положений классической механики, линейной теории упругости и метода конечных элементов, удалось однозначно определить квадратичное силовое поле линейной трехатомной упругой системы и интерпретировать все независимые параметры матрицы жесткости.

Из условий равновесия сил и моментов сил следует, что среди первых трех строк матрицы  $[K]$  линейно независимых две. Также две линейно независимые строки можно выделить из последних шести строк. Следовательно, ранг полученной матрицы равен четырем. Это, в свою

очередь, означает, что линейная трехатомная система в общем случае может иметь четыре различные собственные частоты, отвечающие двум продольным и двум поперечным свободным колебаниям. Наличие же шести линейно зависимых строк указывает на возможность трех поступательных перемещений и трех поворотов структуры как целого.

В качестве примера рассмотрим молекулу карбонилсульфида. Для нее  $\alpha = 0,425$ ,  $\beta = 1,74$ . Рассчитанная с использованием B3LYP/6-31G(d) уровня теории матрица силовых постоянных

$$[K] = \begin{bmatrix} 1.0771 & -1.0125 & -0.0646 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1.0125 & 1.4197 & -0.4072 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0.0646 & -0.4072 & 0.4718 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0.0296 & -0.0515 & 0.0218 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.0515 & 0.0896 & -0.0381 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0219 & -0.0381 & 0.0162 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0296 & -0.0515 & 0.0218 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0.0515 & 0.0896 & -0.0381 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.0219 & -0.0381 & 0.0162 \end{bmatrix} \quad (18)$$

совпадает с (17) с точностью, практически равной точности вычислений, если положить:

$$k_1 = 1,013, \quad k_2 = 0,41, \quad k_3 = 0,065, \quad k_4 = k_5 = 0,03, \quad k_6 = k_7 = k_8 = k_9 = k_{10} = 0. \quad (19)$$

### ВЫВОДЫ

Таким образом, условия равновесия сил и моментов сил, записанные в точке минимума ППЭ, представляют собой эффективный инструмент исследования силовых полей. Они дают возможность:

- установить число свободных параметров квадратичного силового поля;
- определить структуру гессиана ППЭ в точке равновесия системы;
- оценить относительные величины силовых постоянных и дать их физическую интерпретацию;
- получить дополнительные соотношения на параметры ППЭ при ее составлении;
- протестировать ППЭ и оценить погрешности метода при ее вычислении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – М.: БИНОМ, 2010.
2. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: ЛИБРИКОМ, 2009.
3. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1975.
4. Бабаков И.М. Теория колебаний. – М.: Наука, 1968.
5. Блейкмор Дж. Физика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1972.
6. Коптев Г.С. Расчет колебаний молекул. – М.: МГУ, 1977.
7. Буркерт У. Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986.
8. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия: Молекулярная спектроскопия. Изд. 5-е. – М.: Книжный дом "ЛИБРИКОМ", 2009.
9. Zhuravkov M.A. Finite Element Modeling of Nanoscale Structures // Nanotechnologies in Russia. – 2011. – 6, Nos. 9-10. – P. 597 – 606.
10. Вярвильская О.Н. Теоретическая механика / Д.Г. Медведева. – Минск: БГУ, 2006.
11. Ландау Л.Д. Теоретическая физика: 4-е изд. – М.: Наука, 1987. – Т. 7. Теория упругости.
12. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела. – М.: Наука, 1977.