

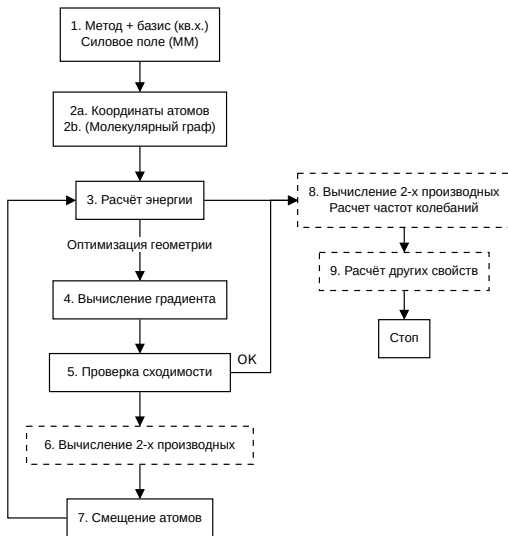
Этапы моделирования (изолированных) молекулярных систем

Иван Федянин

Квантовая химия, НИУ ВШЭ

2026-01-26 3177045c9c02b8f8a3c3ddb053cb4d439b729bd5

1. *Journal of Management Studies*, 1996, 33, 1, 1-15.

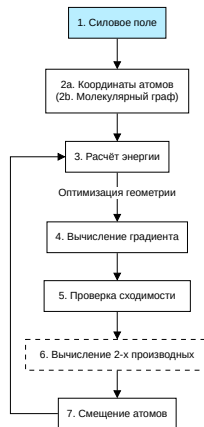


Более сложные потенциалы, более точная энергия

- MM2, MM3, MM4 – «классические» силовые поля, разработанные Н. Эллинджером¹
- MMFF: MMFF94 – разработано в компании Merck на основе MM3²
- GAFF / GAFF2: “General Amber Force field”, силовое поле AMBER, только более универсальное²
- UFF: “Universal force field”², параметры задаются для *атомов*, остальные вычисляются

Более простые потенциалы, быстрее считаются

- GROMOS (из пакета программ GROMACS)
- CHARMM (из пакета CHARMM)
- AMBER
- OPLS-AA



¹ У. Буркерт, Н. Эллингджер, Молекулярная механика. Пер. с англ. - М.: Мир, 1986.

²Доступны в openbabel

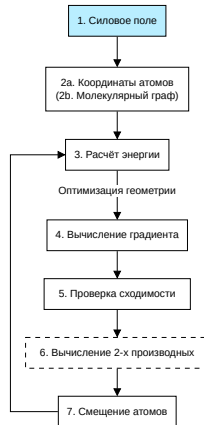
- Amoeba

- Позволяют обойти ограничение ММ на постоянство молекулярного графа

- ReaxFF

- Потенциалы валентных взаимодействий вообще не считаются

- UNI из программы Mercury



MMFF94 — «Хороший выбор по умолчанию для органических молекул»
(с сайта программы Avogadro)

Хорошие геометрии и энергии за счёт (относительно) сложных потенциалов валентных взаимодействий).

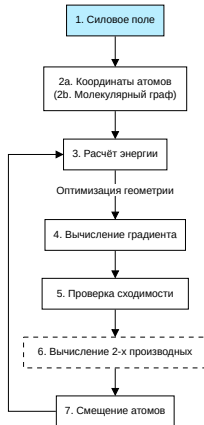
$$V_b(r) = \frac{1}{2}143.9325k_b(r-r_0)^2(1+c_s(r-r_0)+\frac{7}{12}c_s^2(r-r_0)^2)$$

c_ε : кубическая константа

$$V_a(\theta) = \frac{1}{2}0.043844k_i(\theta - \theta_0)^2(1 + c_b(\theta - \theta_0))$$

c_h : кубическая константа

$$V_{ba}(r_{ab}, r_{bc}, \theta) = 2.51210(k_{ab}\Delta r_{ab} + k_{bc}\Delta r_{bc})\Delta\theta$$

 k_{gh}, k_{gc} : константы сгиба-растяжения

NC(=O)O.CC1=CNC(=O)NC1=O.O=C1NC=CC2=C1N=CN2

Автоматически по элементу, межатомным расстояниям и числу связей



В молекулярной механике энергия вычисляется по простым формулам:

$$V = V_b + V_a + V_t + (V_{it}) + V_e + V_{ydw} + \dots$$

Расчёт *изолированных* молекул в ММ — очень быстрый шаг

простые формулы:

$$V_b(r) = \frac{1}{2}k_b(r - r_0)^2(\dots)$$

$$V_a(\alpha) = \frac{1}{2}k_a(\alpha - \alpha_0)^2(\dots)$$

$$V_t(\omega) = k_{t,3}[1 - \cos 3(\omega - \omega_0)] + [\dots]$$

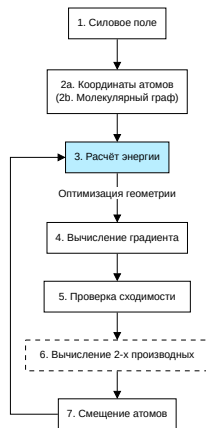
Алгоритмическая сложность $O(N)$

$$V_e(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}}$$

$$V_{vdw}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Алгоритмическая сложность $O(N^2)$

При этом нет проблем сходимости V_ε и V_{vdw} .



Все парные взаимодействия считаются.

алгоритмическая сложность $O(N^2)$ не проблема для $N = 200-1000$ и 100 шагов

3. Расчёт энергии

В молекулярной механике энергия вычисляется по простым формулам:

$$V = V_b + V_a + V_t + (V_{it}) + V_e + V_{vdw} + \dots$$

Для макроскопических систем $N = 1000 - 10000$ также сравнительно быстро, но обычно (в молекулярной динамике и Монте-Карло) 10000–1000000 шагов.

обычно ещё более простые формулы:

$$V_b(r) = \frac{1}{2}k_b(r - r_0)^2$$

$$V_a(\alpha) = \frac{1}{2}k_a(\alpha - \alpha_0)^2$$

$$V_t(\omega) = k_{t,3}[1 - \cos 3(\omega - \omega_0)] + [\dots]$$

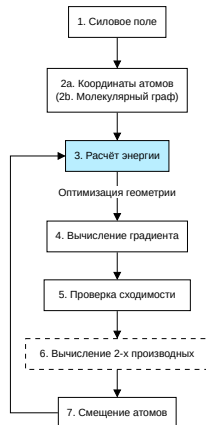
Алгоритмическая сложность $O(N)$, просто их больше

$$V_{vdw}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Алгоритмическая сложность $O(N^2) \rightarrow O(N)$ из-за максимального радиуса

$$V_e(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_{12}} \rightarrow \text{метод Эвальда}$$

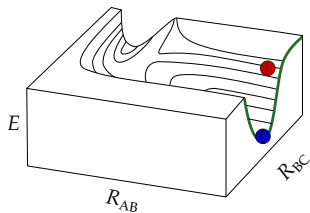
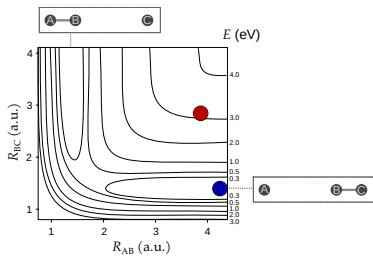
Алгоритмическая сложность $O(N^2)$,
для варианта PME (particle mesh Ewald) $O(N \log N)$



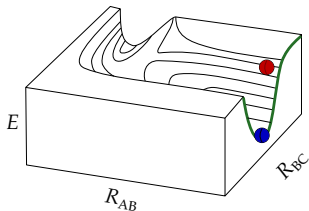
<https://ru.wikipedia.org/wiki/Оптимизация>

Для *изолированной молекулы* — геометрия, соответствующая минимуму энергии.

По какой-то причине, в отсутствии внешних воздействий система в природе стремится к минимуму энергии. Точнее, всё немного сложнее, потому что не бывает изолированных молекул (даже в космическом вакууме есть микроволновое излучение), необходимо учитывать температуру, природа стремится к максимуму энтропии / минимуму другой функции в зависимости от типа рассматриваемой системы и т.д.).

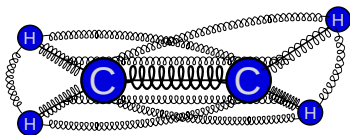


Оптимизация геометрии — поиск ~~минимумов~~ особых точек ППЭ (но чаще минимумов).



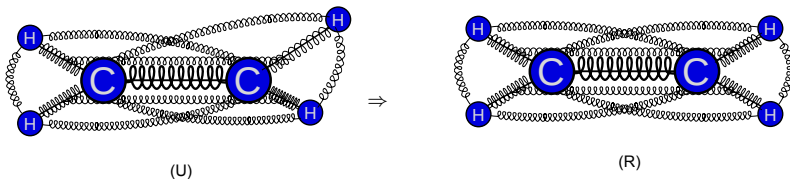
Оптимизация геометрии — поиск ~~минимумов~~ особых точек ППЭ (но чаще минимумов).

Модель «атомов на пружинках» позволяет легко объяснить оптимизацию геометрии с точки зрения физики реальных предметов:

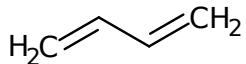


(U)

Модель «атомов на пружинках» позволяет легко объяснить оптимизацию геометрии с точки зрения физики реальных предметов:

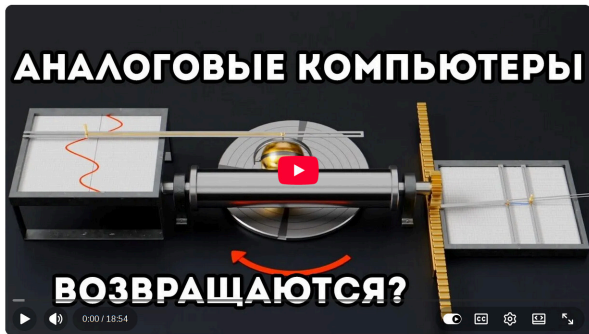


- Переход (U) \rightarrow (R) — «релаксация» системы;
- на (R) пружинки не обязательно ненатянуты!
- Важно, что система (R) в равновесии: *равнодействующая сил* на каждом атоме = 0.



Нет таких «пружинок», которые перевели бы цис- в транс- форму.

«Атомам на пружинках» намного проще перейти в локальный минимум, чем промоделировать это на компьютере: задачи многомерной оптимизации сложные.



Аналоговые компьютеры возвращаются? (Veritasium)



VoicePower

Subscribe

👍 9.1K

 Share

Save



Аналоговые компьютеры возвращаются? (Перевод)

The Most Powerful Computers You've Never Heard Of (оригинал)

4. Вычисление градиента

- Куда и насколько смещать атомы для релаксации?
- Как понять, что оптимизация геометрии завершена?

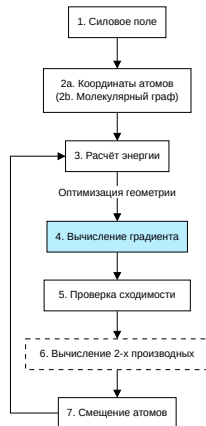
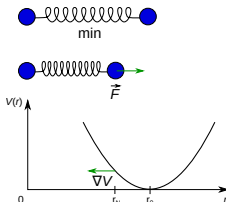
Градиент $\nabla_i V$ — векторная величина, компоненты — частные производные (энергии по координатам).

$\nabla_i V$ показывает направление *возрастания* функции.

$$-\nabla_i V = -\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}, \frac{\partial V}{\partial y_i}, \frac{\partial V}{\partial z_i}\right) = \vec{F}_i$$

Сила = — градиент

Для движения к *минимуму* энергии V атомы нужно смещать в направлении *сил* (минус градиента).

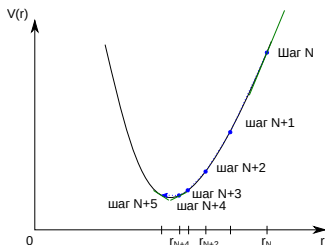


Направление и величина смещения определяются значением ∇V и алгоритмом оптимизации.

● Линейные методы требуют только знания градиента ∇V

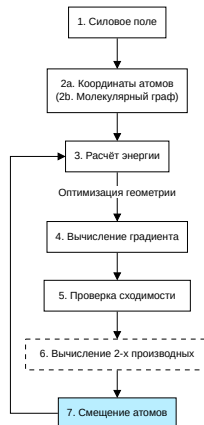
● Метод наискорейшего спуска [Steepest descent, SD]:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 - c \nabla V(\mathbf{x}_0)$$



хорошо работает при больших значениях ∇V ;
плохо вблизи пологих минимумов.

● метод сопряженных градиентов [conjugate gradient, CG] — требует запоминания значений градиента для нескольких точек. Сходится намного быстрее SD.



Направление и фактор смещения:

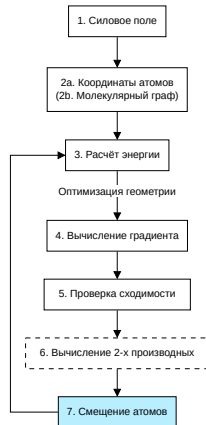
$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + c_k \mathbf{p}_k$$

$$\mathbf{p}_k = -\nabla f(\mathbf{x}_k) + \beta_k \mathbf{p}_{k-1}$$

Коррекция для градиента с учетом предыдущего (2 варианта):

$$\beta_k^{\text{FR}} = \frac{\nabla f(\mathbf{x}_k) \cdot \nabla f(\mathbf{x}_k)}{\nabla f(\mathbf{x}_{k-1}) \cdot \nabla f(\mathbf{x}_{k-1})}$$

$$\beta_k^{\text{PR}} = \frac{\nabla f(\mathbf{x}_k) \cdot (\nabla f(\mathbf{x}_k) - \nabla f(\mathbf{x}_{k-1}))}{\nabla f(\mathbf{x}_{k-1}) \cdot \nabla f(\mathbf{x}_{k-1})}$$



Направление и величина смещения определяются значением ∇V и алгоритмом оптимизации.

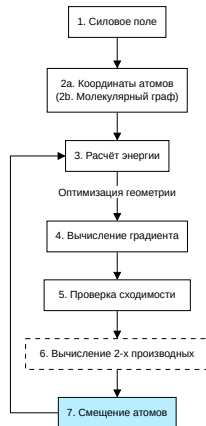
- Квадратичные методы требуют знания вторых производных

- Метод Ньютона-Рафсона [Newton-Raphson, NR]

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \mathcal{V}''^{-1} \nabla V(\mathbf{x}_0)$$

- Псевдо-квадратичные методы (quasi-NR), BGFS, RFO и др. Матрица \mathcal{V}'' или её производные оцениваются по предыдущим шагам.

В сложных случаях, в начале оптимизации или для поиска локальных минимумов может быть использован “trust radius” — максимально допустимая величина смещения $x - x_0$ (фиксированная или зависящая от других параметров или числа прошедших циклов оптимизации).



6. Вычисление 2-х производных

Матрица 2-х производных (матрица Гессе [Hessian matrix]; часто простор. Гессиан [Hessian]) используется некоторыми алгоритмами оптимизации для ускорения сходимости.

А также необходима для оптимизации переходного состояния

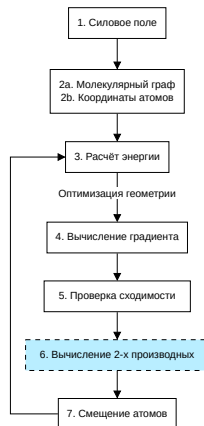
2-е производные быстро аналитически рассчитываются в ММ.

В методах квантовой химии — долго и сложно программировать.

Используется приближённая матрица вторых производных: на 1-м шаге из силового поля (ММ пригодилась!), а дальше обновляется с учётом смещений атомов и градиента выполненного шага. Даёт хорошую сходимость при оптимизации.

Численное вычисление 2-х производных (мин. 3N вычислений градиента!) обычно не используется при оптимизации геометрии.

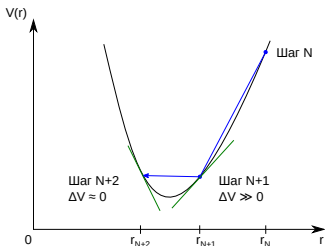
Но может быть использована в особо сложных случаях



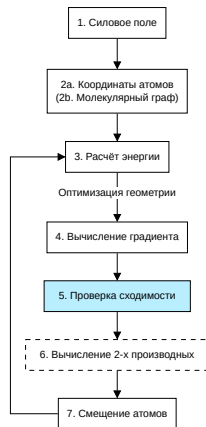
- Куда и насколько смещать атомы для релаксации?
- Как понять, что оптимизация геометрии завершена?

Используются *критерии сходимости*: численные величины, позволяющие понять, что достигнут минимум (или другая критическая точка):

- Изменение энергии по сравнению с предыдущим шагом: плохой и ненадёжный критерий.



- Максимальные и среднеквадратичные значения градиента / сил на атомах.
- Максимальная и среднеквадратичная величина смещения.
- Число циклов оптимизации



Примеры предельных значений в различных программах:

- obminimize (openbabel/Avogadro):

по энергии 1×10^{-7} «единиц» или 2500 шагов

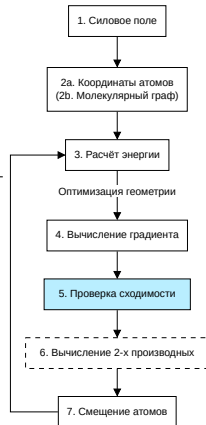
(из кода: ккал/моль или кДж/моль, зависит от силового поля + внутреннее ограничение на градиент в 1×10^{-2})

- Gaussian

Критерий	"Loose"	Обычный	"Tight"	"VeryTight"
Maximum Force	0.002500	0.000450	0.000015	0.000002
RMS Force	0.001667	0.000300	0.000010	0.000001
Maximum Displacement	0.010000	0.001800	0.000060	0.000006
RMS Displacement	0.006667	0.001200	0.000040	0.000004

- Orca

Критерий	"Loose"	Обычный	"VeryTight"
Energy change		0.000005	
RMS gradient		0.000100	
MAX gradient		0.000300	
RMS step		0.002000	
MAX step		0.004000	

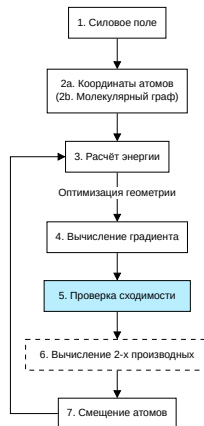


Примеры

-----[Geometry convergence]-----			
Item	value	Tolerance	Converged
Energy change	-0.0000071240	0.0000050000	NO
RMS gradient	0.0000817698	0.0001000000	YES
MAX gradient	0.0002887703	0.0003000000	YES
RMS step	0.0007282607	0.0020000000	YES
MAX step	0.0021850833	0.0040000000	YES
.....			
Max(Bonds)	0.0003	Max(Angles)	0.07
Max(Dihed)	0.13	Max(Improp)	0.00

Everything but the energy has converged. However, the energy appears to be close enough to convergence to make sure that the final evaluation at the new geometry represents the equilibrium energy. Convergence will therefore be signaled now

Вывод комплекса программ ORCA

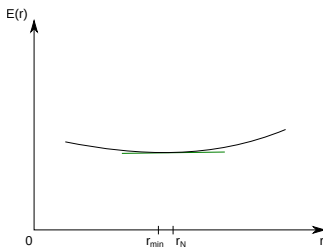


Примеры

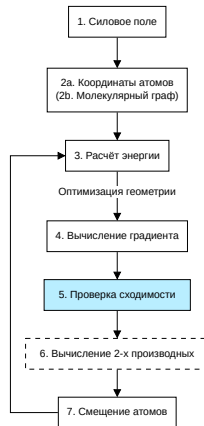
```

Item           Value      Threshold  Converged?
Maximum Force   0.000000    0.000015    YES
RMS Force       0.000000    0.000010    YES
Maximum Displacement 0.001386    0.000060    NO
RMS Displacement 0.000209    0.000040    NO
Predicted change in Energy=-1.507965D-11
Optimization completed on the basis of negligible forces.
-- Stationary point found.
    
```

Вывод комплекса Gaussian: значения в а. е.



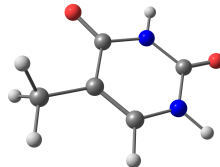
Пологая ППЭ: алгоритм «перепрыгивает» минимум

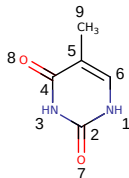


Чем плохо? Возможно наличие мнимых частот. Очень плохо? Нет.

Redundant Internal Coordinates

Definition	Initial Value	Approx d2E/dq
1. B(C 1,C 0)	1.4925	0.428755
2. B(C 2,C 1)	1.2828	0.926461
3. B(N 3,C 2)	1.3621	0.619958
4. B(C 4,N 3)	1.3678	0.607100
5. B(O 5,C 4)	1.2468	0.946935
6. B(N 6,C 4)	1.3648	0.613933
7. B(C 7,C 1)	1.4880	0.435837
8. B(C 7,N 6)	1.3673	0.608303
9. B(O 8,C 7)	1.3913	0.556938
10. B(H 9,C 0)	1.0952	0.353304
11. B(H 10,C 0)	1.0948	0.353777
12. B(H 11,C 0)	1.0949	0.353705
13. B(H 12,C 2)	1.1777	0.260933
14. B(H 13,N 3)	1.0140	0.426428
15. B(H 14,N 6)	1.0072	0.437160
16. A(H 10,C 0,H 11)	108.5690	0.289218
17. A(C 1,C 0,H 10)	110.6201	0.330801
18. A(C 1,C 0,H 9)	111.7139	0.330727
19. A(H 9,C 0,H 10)	107.6527	0.289167
20. A(H 9,C 0,H 11)	107.7016	0.289157
21. A(C 1,C 0,H 11)	110.4583	0.330789
22. A(C 0,C 1,C 7)	117.5873	0.382091
23. A(C 0,C 1,C 2)	126.4717	0.436639
24. A(C 2,C 1,C 7)	115.9205	0.437930
25. A(C 1,C 2,N 3)	126.1792	0.463790





Тимин

Программа: obminimize (<http://openbabel.org>)

Связь	ГЭД+МВ*	X-RAY**		MP2(full)/cc-pVQZ*		PBE0-D3/def2-TZVPP	
			$\Delta(\%)$		$\Delta(\%)$		$\Delta(\%)$
N1-C2	1.377(3)	1.353	-1.7	1.374	-0.2	1.377	0.0
C2-N3	1.378(3)	1.364	-1.0	1.374	-0.3	1.374	-0.3
N3-C4	1.395(3)	1.389	-0.4	1.392	-0.2	1.393	-0.1
C4-C5	1.466(9)	1.456	-0.7	1.452	-0.9	1.459	-0.5
C5=C6	1.344(16)	1.348	0.3	1.345	0.1	1.343	-0.1
N1-C6	1.372(3)	1.377	0.4	1.369	-0.2	1.369	-0.2
C2=O7	1.210(1)	1.238	2.3	1.212	0.1	1.209	-0.1
C4=O8	1.215(1)	1.226	0.9	1.217	0.1	1.212	-0.3
C5-C9	1.487(8)	1.496	0.6	1.486	-0.1	1.488	0.1
среднее абс.			0.9		0.3		0.2

Связь	ГЭД+МВ	MMFF94		GAFF		UFF	
			$\Delta(\%)$		$\Delta(\%)$		$\Delta(\%)$
N1-C2	1.377(3)	1.368	-0.7	1.352	-1.8	1.372	-0.4
C2-N3	1.378(3)	1.365	-0.9	1.351	-2.0	1.371	-0.5
N3-C4	1.395(3)	1.367	-2.0	1.351	-3.2	1.373	-1.6
C4-C5	1.466(9)	1.488	1.5	1.476	0.7	1.404	-4.2
C5=C6	1.344(16)	1.339	-0.4	1.38	2.7	1.401	4.2
N1-C6	1.372(3)	1.366	-0.4	1.389	1.2	1.401	2.1
C2=O7	1.210(1)	1.226	1.3	1.212	0.2	1.219	0.7
C4=O8	1.215(1)	1.226	0.9	1.215	0.0	1.22	0.4
C5-C9	1.487(8)	1.492	0.3	1.505	1.2	1.504	1.1
среднее абс.			0.9		1.4		1.7

* N. Vogt et al., *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 7662–7670** D. Braun et al., *Cryst. Growth Des*, 2016, 16, 6, 3480-3496

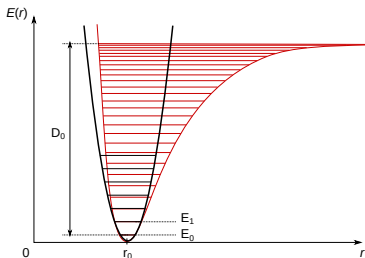
Зачем?

- Для установления типа точки на ППЭ (минимум, переходное состояние)
- Расчёт спектров ИК или КР, сравнение с экспериментом
- Расчёт энергии нулевых колебаний (ZPE)
- Расчёт термодинамических свойств (S , H , G)

Какие?

- Гармонические
- С учётом ангармонизма

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$



Молекула HCl: гармоническое приближение и ангармонизм

E_0 — Энергия нулевых колебаний [“Zero-point energy”, ZPE]

D_0 — Энергия диссоциации

Частоты колебаний можно вычислить, зная геометрию и 2-е производные энергии по всем координатам (т.е. матрицу Гессе) \mathcal{V}'' .

$$\mathcal{V}'' = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_1^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_1 \partial r_2} & \cdots & \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_1 \partial r_n} \\ \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_2 \partial r_1} & \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_2 \partial r_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 \mathcal{V}}{\partial r_n^2} \end{pmatrix}$$

Нормальные моды — коллективные движения атомов молекулы при возбуждении фотоном определённой частоты.

Нормальным модам соответствуют частоты колебаний.

Обычно вычисления проводятся в декартовых координатах, матрица V'' размерностью $3N \times 3N$ разбивается на блоки 3×3 , соответствующие координатам x_i , y_i и z_i соответствующих атомов.

$$V'' = \left(\begin{array}{ccc|ccc} \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 \partial z_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 \partial x_2} & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial y_1 \partial z_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial z_1 \partial x_2} & \dots & \dots \\ \hline \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial y_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2 \partial z_1} & \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right)$$

Система *масс-взвешенных* координат:

$$x_1 = \sqrt{m_1} \Delta x_1,$$

$$y_1 = \sqrt{m_1} \Delta y_1,$$

$$z_1 = \sqrt{m_1} \Delta z_1,$$

$$x_2 = \sqrt{m_2} \Delta x_2 \text{ и т.д.}$$

В такой системе координат

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathcal{V}'' \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$$

$$\mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} = \left(\begin{array}{ccc|cc} \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_1}} & 0 & \dots \\ \hline 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{m_2}} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \right)$$

По правилам умножения матриц получается $f_{ij} = v_{ij}'' / (\sqrt{m_i} \sqrt{m_j})$

Собственные значения матрицы \mathbf{F} связаны с частотами колебаний, а собственные вектора — направления и амплитуды смещений атомов.

Решение векового уравнения

$$|\mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}| = 0$$

обычно находят диагонализацией матрицы.

Частоты ν связаны с собственными значениями λ как

$$\nu_i = \frac{\sqrt{\lambda_i}}{2\pi}$$

Собственные значения λ могут быть

- Положительными: обычное колебание
- Нулевыми: трансляция и/или либрация
- Отрицательными: в переходном состоянии или седловой точке более высокого порядка (напр. $\nu = 50 \text{ i cm}^{-1}$; в программах часто записывается как -50 cm^{-1})

$$\left[E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] \Rightarrow E_{ZPE} = \frac{1}{2} h \sum_{i=0}^N \nu_i$$

В зависимости от числа мнимых частот особые точки ППЭ:

- 0: минимум
- 1: седловая точка (переходное состояние);
- > 1 : что-то странное и неинтересное.

Особая точка подразумевает $\nabla V(r) = 0$!

В зависимости от числа мнимых частот особые точки ППЭ:

- 0: минимум
- 1: седловая точка (переходное состояние);
- > 1 : что-то странное и неинтересное.

Особая точка подразумевает $\nabla V(r) = 0$!

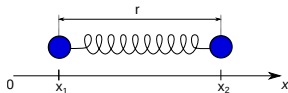
А если нет: $\nabla V(r) \neq 0$?

Оптимизация не закончена: малое число циклов, полагая ППЭ, ...;

По одной и более координатам r_x минимум не достигнут, поэтому $\frac{\partial^2 V}{\partial r_x^2} < 0$;

Именно из-за этого обычно наблюдаются мнимые частоты.

Для двухатомной молекулы (с квадратичным потенциалом, гармонического осциллятора):



Поскольку $r = x_2 - x_1$

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \Rightarrow V(x_1, x_2) = \frac{1}{2}k(x_2 - x_1 - r_0)^2$$

$$\frac{\partial^2 V(x_1, x_2)}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 V(x_1, x_2)}{\partial x_2^2} = k$$

$$\frac{\partial^2 V(x_1, x_2)}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 V(x_1, x_2)}{\partial x_2 \partial x_1} = -k$$

$$\mathcal{V}'' = \left(\begin{array}{c|c} k & -k \\ \hline -k & k \end{array} \right)$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{M}^{-1/2} \mathcal{V}'' \mathbf{M}^{-1/2} = \left(\begin{array}{cc} \frac{k}{m_1} & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} \end{array} \right)$$

$$|\mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}| = \left| \begin{array}{cc} \frac{k}{m_1} - \lambda & -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} \\ -\frac{k}{\sqrt{m_1 m_2}} & \frac{k}{m_2} - \lambda \end{array} \right| = 0$$

$$\left(\frac{k}{m_1} - \lambda \right) \left(\frac{k}{m_2} - \lambda \right) - \frac{k^2}{m_1 m_2} = \lambda^2 - \lambda k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) + \frac{k^2}{m_1 m_2} - \frac{k^2}{m_1 m_2} = 0$$

$$\lambda^2 - \lambda k \frac{1}{\mu} = 0$$

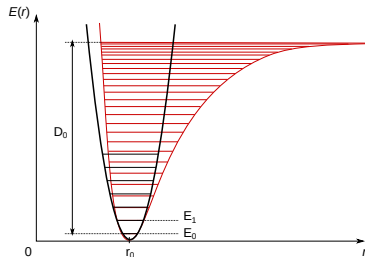
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ — приведённая масса}$$

$$\lambda^2 - \lambda k \frac{1}{\mu} = 0$$

$$\lambda_2 = \frac{k}{\mu} \Rightarrow \nu_2 = \left[\frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi} \right] = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\lambda_2 = \frac{k}{\mu} \Rightarrow \nu_2 = \left[\frac{\sqrt{\lambda}}{2\pi} \right] = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu^2}{4D_0} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$



HCl

Правила отбора для ИК-спектров в ангармоническом приближении: Δn — любой

Интенсивность I пропорциональна квадрату дипольного момента перехода:

$$I \propto \left| \langle \psi_{final} | \hat{\mu} | \psi_{initial} \rangle \right|^2$$

В ММ поглощение (интегральная интенсивность) описывается классически через

$$A_i = \frac{1}{nl} \int_{band_i} \ln(I_0/I) \, dv = C \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right)^2$$

Q_i — нормальные координаты колебания с частотой ν_i , n — концентрация, l — длина ячейки

($C = N_A \pi g_i / 3c^2$, g_i — степень вырождения колебания, c — скорость света, N_A — постоянная Авогадро)

$$\mu = \sum_{i=0}^N q_i \mathbf{r}_i$$

Колебания по нормальным координатам мнимой частоты — в направлении минимума.

