

封面说明 阈值光电子-光离子符合速度成像质谱仪是电子-离子符合测量技术与离子速度成像技术的完美结合,通过对光电子和符合的光离子同时进行速度聚焦控制,可以大幅度提高电子和离子的收集效率及离子平动能分辨率,从而成为开展气相分子光电离和光电离-解离动力学研究的强有力的工具。利用该技术,不仅可以精确地测量分子的电离能、离子出现势等重要参数,还可以实现量子态或内能选择的离子解离动力学研究。(见本期专题论述文章: 周晓国, 唐小锋, 刘世林, 盛六四. 量子态选择的分子离子解离动力学: 阈值光电子-光离子符合成像技术的应用. p1700~1712)

化学方法学专刊

· 前言 ·

赵东元, 杨金龙, 任斌

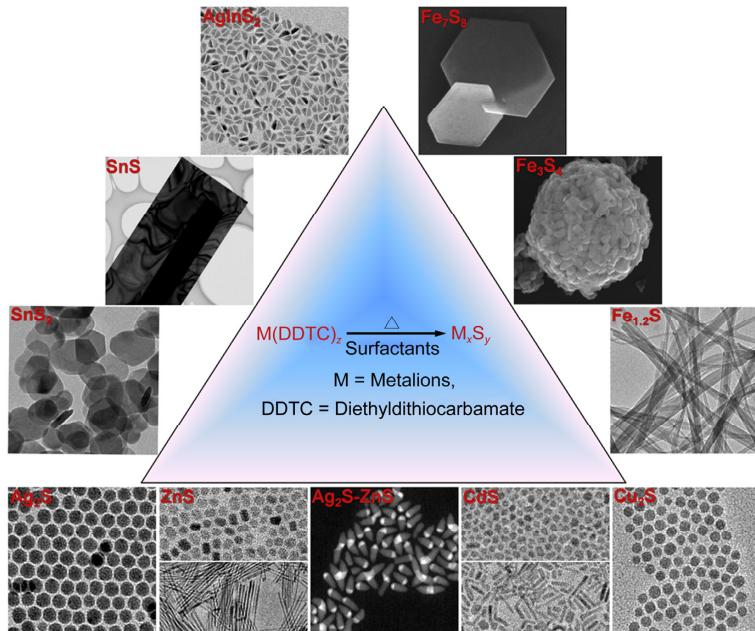
中国科学:化学, 2013, 43(12): 1599–1600

专题论述

热解单源前驱体方法可控制备纳米金属硫化物

董博华, 张叶俊, 王强斌

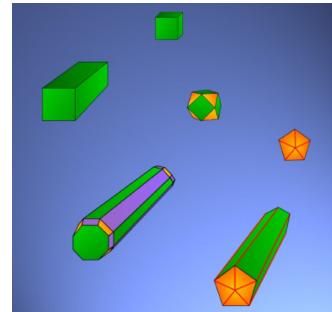
中国科学:化学, 2013, 43(12): 1601–1613



金属纳米结构的氧化刻蚀调控与催化性能优化

王成名, 钟玮, 廖玲文, 熊宇杰

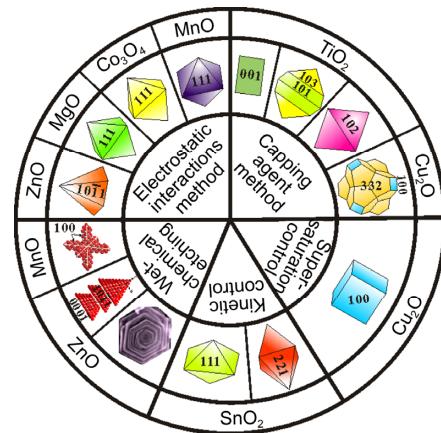
中国科学:化学, 2013, 43(12): 1614–1629



高表面能晶面裸露的金属氧化物微纳米晶体的可控合成

王雪, 江智渊, 蒋亚琪, 林海昕, 匡勤, 谢兆雄

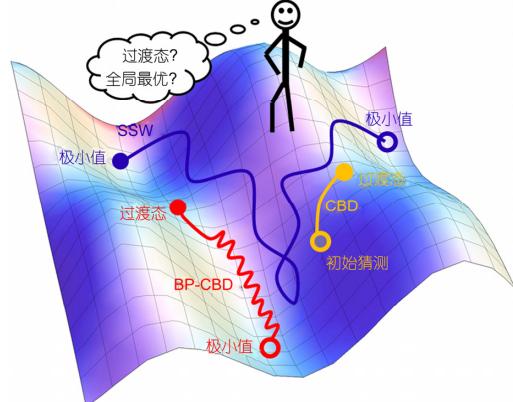
中国科学:化学, 2013, 43(12): 1630–1639



自动化势能面搜索方法新进展

商城, 刘智攀

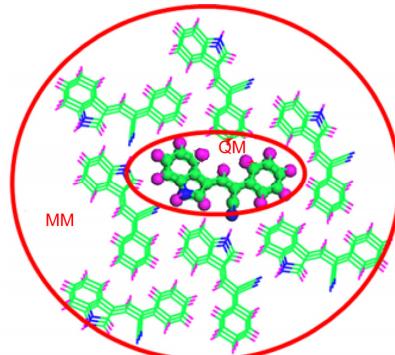
中国科学:化学, 2013, 43(12): 1640–1653



面向有机光电材料的电子激发态结构与过程的计算方法

帅志刚

中国科学:化学, 2013, 43(12): 1654–1668



自动化势能面搜索方法新进展

商城, 刘智攀*

物质计算科学教育部重点实验室; 上海市分子催化和功能材料重点实验室; 复旦大学化学系, 上海 200433

*通讯作者, E-mail: zpliu@fudan.edu.cn

收稿日期: 2013-08-06; 接受日期: 2013-09-06; 网络版发表日期: 2013-11-18

doi: 10.1360/032013-260

摘要 本文简要介绍了势能面搜索的两个主要问题, 即过渡态搜索和全局势能面搜索, 并针对这两个问题介绍了本研究组最近发展的3种方法, 即限制最小化双子算法、偏置势函数辅助限制性最小化双子算法以及势能面随机行走方法。这3种方法均只需计算一阶梯度, 能够用于快速自动化的搜索过渡态以及势能面。通过几个典型例子分别说明了3种方法的特点及优势。

关键词
势能面搜索
过渡态搜索
全局最优化

1 引言

分子的结构可以通过定义分子中每个原子在直角坐标系(或内禀坐标系)内的位置来确定。对于确定量子态体系的任何一个确定的几何结构, 均对应着一个唯一确定的势能。而一个体系在全空间或给定形变范围内所有可能的微观态所对应的势能的集合称为势能面^[1]。根据这个定义, 势能面即为体系几何结构的能量函数, 在计算模拟过程中, 势能面既可运用预先确定的势函数进行描述, 也可通过迭代自洽求解薛定谔方程(Schrödinger equation)得到每个结构的势能。

图1所示为简单的势能面, 其中能量(颜色所示)为两个几何结构参数(两个水平坐标)的函数, 其像是一张连绵起伏的地形图, 具有山谷、山峰、隘口等重要的地形特征。即使大多数分子具有超过两个结构变量, 但势能面的绝大多数重要特征均可从这张图中看出。势能面上的谷地所对应的极小值点代表化学反应中的反应物、产物以及稳定中间体的结构。连接反应物和产物所在的极小值点的能量最低通道为反应通道, 其能量最高点为反应对应的过渡态。过渡态与反应物之间的能量差为反应能垒。过渡态在势

能面上是一个隘口, 从数学角度上讲是一阶鞍点, 在反应发生的自由度上为极大值, 在其他自由度上为极小值。势能面上的山峰是高阶鞍点, 在化学反应研究中一般不关心高阶鞍点的信息。

利用能量对几何结构参数的一阶导数和二阶导数, 可以根据式(1)建立势能面的二次近似函数。

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}_0^\top \Delta \mathbf{x} + 1/2 \Delta \mathbf{x}^\top \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x} \quad (1)$$

式中, \mathbf{g}_0 是 \mathbf{x}_0 的梯度($dE/d\mathbf{x}$), \mathbf{H}_0 是 Hessian 矩阵($d^2E/d\mathbf{x}^2$)^[1]。

运用梯度和 Hessian 矩阵信息, 可以进行过渡态搜索。负梯度是分子中原子受力的向量。由于在能量极小点、过渡态以及高阶鞍点处的力向量均为零, 因此将这些点称为驻点。Hessian 矩阵被称为力常数矩阵, 使用直角坐标得到的质量加权的 Hessian 矩阵中, 本征向量对应分子的简谐振动模式。对于能量极小点, 对应于不同振动模式的 Hessian 矩阵的本征值均必须为正数; 相应地, 振动频率均为实数。对于过渡态, Hessian 矩阵中有且仅有一个负数; 相应地, 过渡态有且仅有一个虚振动频率。

1.1 过渡态搜索技术

因所有原子受力方向均指向山的方向, 所以,

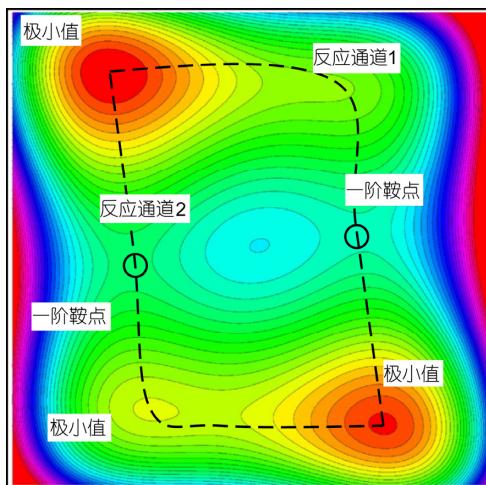


图 1 势能面示意图, 图中标示出势能面上的特殊结构. 其对应的势函数为 Wolfe-Quapp potential^[2], 即 $V(x,y) = x^4 + y^4 - 2x^2 - 4y^2 + xy + 0.3x + 0.1y$

在势能面上搜索能量极小值点相对容易. 然而, 对于搜索过渡态, 必须在一个方向上爬山而在其他正交方向上朝山下运动. 一般, 上山的方向不能预先得到, 只能在优化过程中通过计算得到. 目前, 已有许多种过渡态搜索方法, 其存在很多共同点. 一般地, 这些方法可大致分为势能面行走方法和链式搜索方法^[3]: 势能面行走方法从一个初始猜测结构开始, 并在势能面上逐步向过渡态运动, 此类方法包括拟牛顿方法^[4-8]、分区有理函数优化算法(P-RFO)^[9-12]、杂化本征向量跟踪方法^[13, 14]、双子算法(Dimer)^[15-18]以及键长限制优化算法^[19]等; 链式搜索方法同时需要反应物和产物的信息, 从两边同时开始操作以逼近过渡态及反应通道, 此类方法包括微扰橡皮筋模拟方法(NEB)^[20-24]、双微扰橡皮筋模拟方法(DNEB)^[25-27]以及绳状模拟方法(string)^[28, 29].

势能面行走搜索方法, 需要初始猜测一个结构, 此结构一般需落在过渡态附近的凸函数区域(Hessian 矩阵具有一个负的本征值). 此外, 势能面行走方法还需一个初始估计的 Hessian 矩阵或其部分信息. 这个 Hessian 矩阵最好在与反应通道近似平行的本征向量方向上具有一个负的本征值. 但目前没有可靠的方法可以得到一个估计的 Hessian 矩阵^[30, 31], 因此, 一般采用解析的 Hessian 矩阵作为初始条件. 在实际应用中, 一般通过对步长进行限制以解决步长过大的问题^[32].

链式搜索方法通过模拟优化势能面上一系列关联的结构坐标点(像点)来搜索能量最低反应通道 (MEP). 由于对这些像点的优化相关, 此类方法被称为链式搜索. 属于此类不同方法间的主要集中于如何选取初始像点、运用何种公式对每个像点进行优化、使用什么手段限制优化行为. 算法通过优化每一个像点, 实现整条链总能量最小化的目的^[24, 33]. 而且常添加额外的势函数来防止整条链收缩到能量极小点^[34]. 所需像点的个数(10~50 个)取决于反应通道的性质. 由于前后像点之间的强相互关联作用, 经常需要数千步优化才能实现收敛. 所以, 相比势能面行走方法, 链式搜索方法需要更多的计算资源. 然而, 链式搜索方法的优点在于其可以得到完整的反应通道. 当一个反应通道包含多个过渡态和中间体, 以及很难进行过渡态猜测时, 此类方法的优势便得以体现.

1.2 势能面全局搜索技术

除了搜索过渡态外, 势能面的全局搜索也是一种非常重要的搜索技术, 在物理和化学的许多领域中均有广泛应用, 如生物大分子的构象变化研究、生物体及纳米材料的自主装、固体材料不同压强下的晶体结构等.

传统的基于分子动力学的模拟退火(simulated annealing, SA)方法^[39]可通过升高体系温度以克服结构变化所需的能垒, 并通过间断的降温动作找到稳定结构. 但是, 对于在自由能势能面上不稳定及在高温区域不会出现的稳定结构, SA 方法的搜索效率非常低. 与此相似, 能量极小值跳跃(minima hopping, MH)方法^[40, 41]同样是基于分子动力学的势能面全局搜索方法, 并通过升高温度克服势能面上的能垒. 与 SA 方法不同的是, MH 方法的升温机制根据势能面搜索轨迹的反馈信息控制, 若一段时间内没有新的能量极小值产生, 则会升高体系温度; 而一旦找到了新的能量极小值, 则将温度调回初始值. 相对地, 全局最优化(GM)方法, 如盆地跳跃(basin-hopping, BH)^[35-37]和遗传算法(genetic algorithm, GA)^[38, 42-44], 以寻找势能面上能量最小点, 即以势能面上的最稳定结构为目的, 完全不关心搜索过程中的反应通道. 由 Wales 研究组发展的 BH 方法被用于结构, 如分子团簇以及生物大分子的迅速预测. 此类方法将原始的势能面变形为仅存在一系列能量极小值的势能面(图 2 中虚

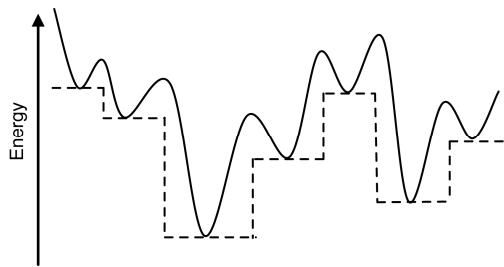


图 2 全局最优化方法示意图. 虚线表示使用盆地跳跃方法(BH^[35~37])以及拉马克型遗传算法^[38]通过改变势能面来寻找全局极小

线). 此类方法的共同点是: 需要进行一些剧烈的破坏结构的动作, 从而达到从当前的能量最小点跳出去的目的. 例如, BH 方法通过对任意一个能量极小值点进行一次沿随机方向剧烈的结构改变(沿体系的每一维度变化平衡键长的 40%左右); 而遗传算法通常将两个结构分别拆分, 再从两个碎片中各取一部分进行重新组合. 因此, 这类方法的弊端是毫无选择地破坏当前结构中所有的化学键, 包括已经成型的化学键结构. 并且需在初始提供更多的限制条件来处理共价键分子体系.

近几年, 本研究组发展了一系列势能面搜索新方法, 包括两个过渡态搜索方法(限制(拟牛顿)最小化双子算法(constrained Broyden dimer, CBD)和偏置势函数辅助限制最小化双子算法(bias potential-constrained Broyden dimer, BP-CBD))和一个全局势能面搜索方法(随机势能面行走方法(stochastic surface walking method, SSW)).

2 限制最小化双子算法

2.1 算法简介

双子方法(dimer)由 Henkelman 和 Jonsson 提出^[15]并被其他研究组改进^[16~18], 其可在不需要 Hessian 矩阵的前提下搜索过渡态. 双子算法的操作单元是势能面上的两个结构像点, 由这两个像点可以定义一个双子体系. 这两个像点之间的距离固定为 $2\Delta R$ (ΔR 一般为 0.005 Å), 指向的方向由单位向量 \hat{N} 确定. 整个双子算法由相互独立的两部分组成: (1) 通过旋转双子来确定双子所在势能面上的局部曲率, 这一曲率在数值上等于 Hessian 矩阵中的某一个本征值, 旋转操作通过式(2)定义的旋转力实现, 其比求解整个 Hessian

矩阵获得所需信息的效率更高, 其中 \mathbf{F}_1 和 \mathbf{F}_2 分别为作用在双子的两个像点上的力. 双子体系的 \hat{N} 方向对应的曲率可利用有限差分方法通过式(3)计算得到; (2) 通过在势能面上平移双子体系的中点使双子向过渡态移动, 平移通过式(4)定义的平移力 \mathbf{F}_{tran} 实现.

$$\Delta\mathbf{F}^\perp = (\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2) - [(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_2) \cdot \mathbf{N}] \cdot \mathbf{N} \\ = 2(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_0) - 2[(\mathbf{F}_1 - \mathbf{F}_0) \cdot \mathbf{N}] \cdot \mathbf{N} \quad (2)$$

$$C = \frac{(\mathbf{F}_2 - \mathbf{F}_1) \cdot \mathbf{N}}{2\Delta R} = \frac{(\mathbf{F}_0 - \mathbf{F}_1) \cdot \mathbf{N}}{\Delta R} \quad (3)$$

$$\mathbf{F}_{\text{tran}} = \lambda_1 \mathbf{F}^\perp - \lambda_2 \mathbf{F}^\parallel \quad (4)$$

式(4)中, λ_1 和 λ_2 在曲率为正的区间分别等于 0 和 1, 在曲率为负的区间则均等于 1; \mathbf{F}_0 为双子体系中点上所受的力, 平行力 \mathbf{F}^\parallel ($\mathbf{F}^\parallel \equiv (\mathbf{F}_0 \cdot \hat{N}) \hat{N}$) 为 \mathbf{F}_0 在双子 \hat{N} 方向上的投影; 垂直力 \mathbf{F}^\perp 由公式 $\mathbf{F}^\perp \equiv \mathbf{F}_0 - \mathbf{F}^\parallel$ 定义. 为了提高效率, Olsen 等^[16]建议像点 2 上的受力(\mathbf{F}_2)可由公式 $\mathbf{F}_2 = 2\mathbf{F}_0 - \mathbf{F}_1$ 近似得到, 因此可在旋转的过程中节省计算能量和梯度的次数.

最近, 本研究组在双子算法的基础上发展了一种限制最小化双子算法(CBD)搜索过渡态^[45]. 这一算法是通过限制最小化优化双子转动得到近似的振动模式之后, 利用限制拟牛顿方法的优化轨迹实现的. CBD 方法可在不需要 Hessian 矩阵的情况下很大程度上降低旋转操作和平移操作的次数, 其流程示意图如图 3(a)所示. 与原始的双子算法相比, CBD 方法具有以下特点:

(1) 将双子的旋转操作看作以双子的中点(R_0)为球心, 半径为 $1/2$ 双子长度(ΔR)的球面上移动像点 1 (R_1), 旋转操作中使用拟牛顿 Broyden 方法^[45]进行优化, 即

$$x_{i+1} = x_i - J^{-1}R_i \quad (5)$$

式中, x 为双子的结构, R 为旋转力.

(2) 搜索轨迹只是基于近似的振动模式, 利用近似的振动模式通过 Broyden 算法进行连续的平移操作, 并以此降低旋转所需的总步数. CBD 方法中最重要的特点是, 通过调节式(4)中的两个参数 λ_1 和 λ_2 可对算法的轨迹进行优化, 即在曲率大于零的情况下 λ_1 并不为零, 并且在曲率小于零的情况下 λ_2 可以小于 1. 这两个特点使得 CBD 方法可以更快、更稳定地找到包括非均相催化体系在内的复杂反应的反应通道^[45~47].

为了说明 CBD 方法的这一特点, 本研究组设计了一个简单的二维势能面(图 3), 势能面由公式 $E = x^4$

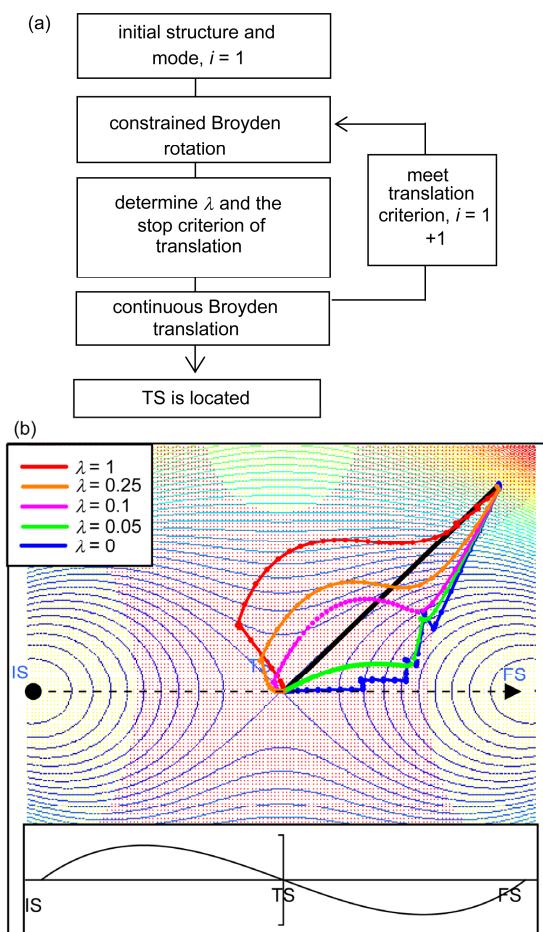


图 3 (a) CBD 方法流程图; (b) 二维势能面上的过渡态搜索轨迹. 红色区域的 Hessian 矩阵中包含一个负本征值. 插图为沿着能量最低通道从初态到终态过程中平行力的变化情况. 图中不同颜色的曲线代表不同 λ_2 取值情况下的轨迹

$+ 4x^2y^2 - 2x^2 + 2y^2$ 得到. 通过比较不同 λ 取值下的搜索轨迹可清楚地看出参数 λ 对方法效率的影响. 如图 3 所示, 所有的轨迹中 λ_1 均为 1, 红色曲线代表 $\lambda_2 = 1$ 的情况, 蓝色曲线代表 $\lambda_2 = 0$ 的情况. 虽然红色和蓝色的曲线最终均成功找到了正确的过渡态, 但是这两条曲线很明显偏离了最优轨迹(图 3 中的黑线). 若在 0~1 范围内调整式(4)中 λ_2 的值, 则能够得到处于红线和蓝线之前的一些轨迹, 如 $\lambda_2 = 0.25$ 的橙色曲线, $\lambda_2 = 0.1$ 的紫色曲线以及 $\lambda_2 = 0.05$ 的绿色曲线. 很明显, 紫色曲线是 5 条曲线中最好的一条.

2.2 应用举例

通过 Baker 测试体系^[48]验证了我们方法的效率

(表 1). 结果发现, 与原始的双子算法相比, CBD 方法总体上可将过渡态搜索的效率提高近 3 倍.

虽然 CBD 方法可以提高过渡态搜索的效率及稳定性, 但是其作为一种势能面行走算法, 具有一切势能面行走方法所固有的缺点: (1) 初始结构和初始振动模式对于方法最终的效率影响非常大, 由于合理的初始猜测需对所研究的反应有很好的化学直觉, 而对于复杂的多步连续反应, 一般不知道其准确的反应态, 因此, 对这类反应进行良好的初始猜测十分困难; (2) 在靠近初态、终态或中间体结构的区域(盆地区域, Hessian 矩阵的本征值均为正), CBD 算法并不稳定, 有时可能找不到目标过渡态, 这是由于初始猜测的结构不够好, 甚至初始猜测落在了初态或终态附近.

3 偏置势函数辅助限制最小化双子算法

3.1 算法简介

为了消除 CBD 方法主要的限制并保留其在过渡态区域能够迅速定位过渡态的优点, 本研究组设计了一种新的过渡态搜索方法, 即偏置势函数辅助限制最小化双子算法. 这种方法主要是在势能面的盆地区域进行双子旋转操作和平移操作的过程中添加偏置势函数. 添加偏置势函数的想法已被广泛应用于分子动力学, 来增加势能面搜索的效率, 如变形动力学(metadynamics)方法^[49-52]. 本研究组的新方法通过在真实势能面上引入偏置势函数使得势能面上的像点可以逐步“走出”盆地区域并且在过渡态附近的区域利用 CBD 方法准确地找到过渡态. 这个方法可分为 3 个部分, 分别为偏置旋转、偏置平移以及使用 CBD 方法定位过渡态. 前两部分的作用是逐步使像点从盆地区域移动到过渡态附近, 第三部分的作用是准确地定位过渡态.

3.1.1 偏置旋转操作

CBD 方法中的旋转操作是一种非常有效的在振动模式空间($3N$ 个自由度)中搜索具有最小本征值的振动模式的方法. 然而, 当像点处于盆地区域时, 旋转操作往往会收敛到本征值等于零的分子平动或转动模式上. 很明显, 在这种情况下, 过渡态搜索方法将无法成功找到想要的反应方向.

表 1 CBD 方法以及 BP-CBD 方法搜索 Baker 体系过渡态时所需的能量和梯度计算次数(step), 及相对于双子方法所需步数的比例(ratio). 由于双子方法未能找到 10, 11 和 15 这 3 个反应的过渡态, 因此在计算 CBD 方法平均值时不予考虑

System	Dimer	CBD		BP-CBD	
	steps	steps	ratio	steps (F)	steps (B)
1	HCN→HNC	71	32	45%	67
2	HCCCH→CCH ₂	93	40	43%	79
3	H ₂ CO→H ₂ + CO	62	31	50%	125
4	CH ₃ O→CH ₂ OH	68	29	43%	56
5	ring opening cyclopropyl	88	32	36%	292
6	bicyclo110 butane TS1	96	40	42%	147
7	bicyclo110 butane TS2	144	46	32%	212
8	β-(formyloxy) ethyl	88	19	22%	134
9	parent Diels-Alder	132	52	39%	126
10	s-tetrazine→2HCN + N ₂	###	59	/	163
11	rotational TS in butadiene	###	29	/	102
12	H ₃ CCH ₃ →H ₂ CCH ₂ + H ₂	77	32	42%	133
13	H ₃ CCH ₂ F→H ₂ CCH ₂ + HF	89	41	46%	80
14	H ₂ CCHOH→H ₃ CCHO	141	101	72%	191
15	HCOCl→HCl + CO	###	109	/	58
16	H ₂ O + PO ₃ ⁻ →H ₂ PO ₄	181	35	19%	75
17	Claisen rearrangement	127	37	29%	122
18	silylene insertion	70	26	37%	126
19	HNCCS→HNC + CS	47	25	53%	79
20	HCONH ₃ ⁺ →NH ₄ ⁺ + CO	113	35	31%	183
21	rotational TS in acrolein	67	17	25%	60
22	HCONHOH→HCOHNHO	63	25	40%	119
23	HNC + H ₂ →H ₂ CNH	59	25	42%	115
24	H ₂ CNH→HCNH ₂	109	40	37%	89
25	HCNH ₂ →HCN + H ₂	32	17	53%	238
average		91.7	35.3	40%	126.8
					96.0

为了解决这个问题, 在双子体系的像点 1 所在的势能面上引入偏置势函数 V_N (式(6)), 其目的是为了能够将振动模式限制在初始给定的振动模式附近. 事实上, 许多数学函数形式均可作为偏置势函数, 如高斯函数、二次函数和对数函数等. 本文选择式(7)所示的二次函数形式作为偏置势函数, 在这个公式中, 只需要参数 a 来调节函数值的大小. 偏置势函数产生的力 \mathbf{F}_N 、旋转力 $\Delta\mathbf{F}^\perp$ 以及曲率 C_{rot} 可通过式(6~11)计算得到.

$$V_{R1} = V_{\text{real}} + V_N \quad (6)$$

$$V_N = -\frac{a}{2} \cdot \left[(R_1 - R_0) \cdot N_{\text{init}} \right]^2 \quad (7)$$

$$= -\frac{a}{2} \cdot (\Delta R \cdot N_t \cdot N_{\text{init}})^2$$

$$\mathbf{F}_N = -\frac{\partial V_N}{\partial q} = -\frac{\partial V_N}{\partial [(R_1 - R_0) \cdot N_{\text{init}}]} \cdot \frac{\partial [(R_1 - R_0) \cdot N_{\text{init}}]}{\partial q} \quad (8)$$

$$= a \cdot \Delta R \cdot (N_t \cdot N_{\text{init}}) \cdot N_{\text{init}}$$

$$\Delta\mathbf{F}^\perp = \Delta\mathbf{F}_{\text{real}}^\perp + \Delta\mathbf{F}_N^\perp \quad (9)$$

$$= 2(\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_N - \mathbf{F}_0) - 2[(\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_N - \mathbf{F}_0) \cdot \mathbf{N}_t] \cdot \mathbf{N}_t$$

$$C_e = \frac{(\mathbf{F}_0 - \mathbf{F}_1) \cdot \mathbf{N}_t}{\Delta R} \quad (10)$$

$$C_{\text{rot}} = C_e + C_N = \frac{(\mathbf{F}_0 - \mathbf{F}_N - \mathbf{F}_1) \cdot \mathbf{N}_t}{\Delta R} \quad (11)$$

$$= \frac{(\mathbf{F}_0 - \mathbf{F}_1) \cdot \mathbf{N}_t}{\Delta R} - a \cdot (N_t \cdot N_{\text{init}})^2$$

式中, q 为体系中原子的位置的集合, \mathbf{N}_t 为当前的偏置旋转操作所对应的振动模式, \mathbf{N}_{init} 为当前偏置旋转操作的初始振动模式, 其通过对粗糙初始振动模式进行非偏置旋转而得到, C_e 为对真实势能面(V_{real})在当前迭代次数中曲率的估计值. 由于 $\mathbf{N}_t = \mathbf{N}_{\text{init}}$, 即偏置旋转第一步的情况下曲率 $C_{\text{rot}} = C_e - a$, 因此 a 的大小可以由 C_e 确定($a = C_e$), 从而保证在接下来的旋转操作中 $C_{\text{rot}} < 0$. 换言之, 通过在真实势能面上叠加偏置势函数 V_N , 可以将双子体系的振动模式固定在初始

振动模式周围, 这也可从 $\Delta\mathbf{F}^\perp$ 的表达式中看出。根据式(9), 偏置势函数将产生指向 \mathbf{N}_{init} 的偏置旋转力 $\Delta\mathbf{F}_N^\perp = 2\mathbf{F}_N - 2(\mathbf{F}_N \cdot \mathbf{N}_t) \cdot \mathbf{N}_t$ 。当旋转操作收敛 ($|\Delta\mathbf{F}^\perp|$ 趋近于 0) 时, 优化得到的振动模式 \mathbf{N}_t 可保留初始振动模式 \mathbf{N}_{init} 的主要信息 (\mathbf{N}_t 与 \mathbf{N}_{init} 之间的夹角, $\theta = \text{acos}(\mathbf{N}_{\text{init}} \cdot \mathbf{N}_t)$, 一般小于 30°), 并可得到势能面上其他有用信息。

3.1.2 偏置的平移操作

通过在偏置旋转操作中得到的振动模式, 接下来可以利用振动模式中所包含的信息将像点 R_0 平移向过渡态。在这部分, 使用偏置势函数将像点推出盆地区域。如图 4 所示, 通过逐步添加偏置势函数可填平势阱, 并将像点逐步从盆地的底部推出来。将盆地填平的基本思想与变形动力学(metadynamics)方法的基本思想相同^[49-52]。

如图 4 所示, 沿着反应坐标方向连续添加偏置势函数, 并在偏置势能面上产生一系列能量极小点。将这些点标记为 R_0^i ($i = 1, 2, \dots$, 即偏置势函数的个数)。对于这些能量极小点的优化可使用传统的能量最小化方法, 如拟牛顿方法进行。 R_0 所在的势能面通过式(12)进行修正, 其中偏置势函数 V_G 是沿着反应坐标方向的一系列高斯函数 v_i 的加和(参考式(12~16))。偏置势函数产生的力由式(17)和(18)定义, 其中 \mathbf{F}_{R_0} 是

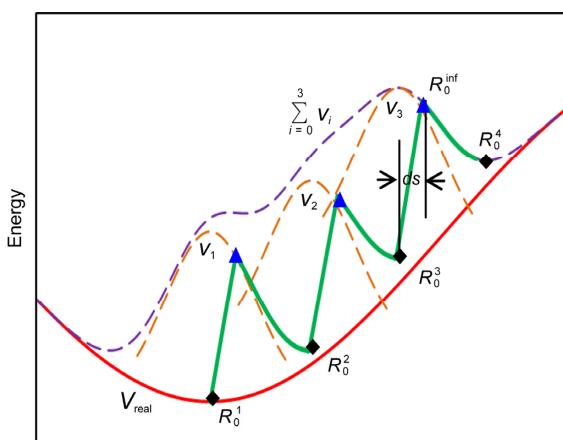


图 4 偏置平移示意图。红色、橙色、紫色、绿色曲线分别代表真实势能面(V_{real})、高斯势函数(v_1 , v_2 和 v_3)、偏置势函数修改过的势能面(V_{R_0})以及过渡态搜索轨迹。 R_0^i 代表搜索轨迹上的局域能量极小值点(黑点)。图中蓝色三角表示高斯势函数拐点的位置。

修改后势能面(V_{R_0})上产生的力。 \mathbf{F}_G 是偏置势函数(V_G)产生的力。

$$V_{R_0} = V_{\text{real}} + V_G \quad (12)$$

$$V_G = \sum_i v_i \quad (i = 1, 2, 3 \dots k) \quad (13)$$

$$v_i = w_i \cdot \exp \left[-\frac{(s_t^i - s_0^i)^2}{2ds^2} \right] \quad (14)$$

$$s_t^i = R_0^i \cdot \mathbf{N}_i \quad (15)$$

$$s_0^i = R_0^i \cdot \mathbf{N}_i \quad (16)$$

$$\mathbf{F}_{R_0} = -\frac{\partial V_{R_0}}{\partial q} = \mathbf{F}_{\text{real}} + \mathbf{F}_G \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_G &= -\frac{\partial V_G}{\partial s} \cdot \frac{\partial s}{\partial q} \\ &= \sum_i w_i \cdot \exp \left[-\frac{(s_t^i - s_0^i)^2}{2ds^2} \right] \cdot \frac{s_t^i - s_0^i}{ds^2} \cdot \mathbf{N}_i \end{aligned} \quad (18)$$

式中, R_0^i 为当前平移操作对应的结构, \mathbf{N}_i 为通过偏置转动产生的 R_0^i 对应的振动模式。高斯势函数 v_i 具有两个参数, 即 w 和 ds , 分别对应于高斯势函数的高度和宽度。在实际操作中, ds 被设置为常数, 如 0.1 \AA 。由于高斯势函数的主要作用是沿着反应坐标方向产生伪的能量极小点, 因此, 对高斯势函数的参数选择必须满足在第 k 个迭代过程中, 在点 $R_0^k = R_0^k + ds \cdot \mathbf{N}_k$ 处(高斯势函数的拐点处), $\mathbf{F}_{R_0} \cdot \mathbf{N}_i \geq 0$, 使得 R_0 上受到的力 \mathbf{F}_{R_0} 指向过渡态而非初态。

3.1.3 使用 CBD 方法定位过渡态

在偏置旋转操作中, 一旦发现沿着反应坐标方向上的曲率小于零($C_e < 0$), 则将进行非偏置旋转以验证在真实势能面上的曲率, 若在真实势能面上得到的曲率仍小于零($C < 0$), 则利用 CBD 方法来定位过渡态的结构。在实际操作中, 常遇到一种情况: 当在势能面上添加一个新高斯势函数后, 像点直接越过过渡态, 甚至到达终态附近。为了避免此问题, 在整个搜索过程中始终使用 $\mathbf{F}_{\text{real}} \cdot \mathbf{N}_i < 0$ 标准进行验证, 若不满足此标准(即当前结构的受力方向指向初态), 则意味着当前结构可能已经越过过渡态。此时, 停止偏置平移并进行偏置转动来验证是否已经到达过渡态附近。如果是, 则当前双子体系的爬山方向会反向,

像点可从反方向(终态方向)再次爬山.

3.1.4 反应通道搜索的完整方法说明

将当前方法进行反应通道搜索的过程流程图如图 5 所示. 主要包括 4 个模块, 即偏置旋转、偏置平移、CBD 搜索过渡态和优化至终态. 详述如下: (1) 向程序中输入能量极小值点(IS)对应的结构 R_0^i ($i = 1$) 和反应信息(如某一对原子成键或断键); (2) 产生原始振动向量 N_0 并通过非偏置转动优化直到 $|\Delta F^\perp| < \tau_1$ (如 0.1 eV/Å), 得到初始振动模式 N_{init} . 再通过偏置转动得到 N_i ($i = 1, 2, 3 \dots$), 并计算得到 C_e ; (3) 若 $C_e > 0$, 则利用偏置平移将像点拉向过渡态, 一旦 $|F_{R_0}| < \tau_2$ (如 0.15 eV/Å), 结束过程(3); (4) 若在过程(2)中得到的 C_e 为负, 或在过程(3)中发现 $F_{\text{real}} \cdot N_i > 0$, 则程序会进行非偏置旋转以验证真实势能面的曲率 C 是否为负; (5) 重复过程(2)~(3), 直到过程(4)中发现 $C < 0$; (6) 使用 CBD 方法定位过渡态; (7) 将过渡态结构向终态外推, 并使用限制内存 BFGS (L-BFGS) 方法^[53]优化至终态.

3.2 应用举例

为了更清楚地了解我们的方法的工作过程, 使用三维的相图跟踪搜索轨迹. 其中 x 轴沿初态结构-终态结构(IS-FS)向量方向, 并定义初态 IS 的坐标为 (0,0,0), 终态坐标为 (1,0,0); y 轴通过将过渡态的结构

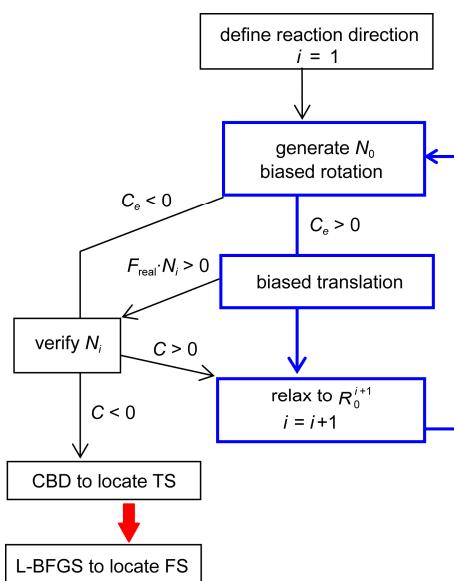


图 5 BP-CBD 过渡态搜索流程图

放置在 $(x^{\text{TS}}, 1, 0)$ 来定义的, 其中 x^{TS} 是过渡态在 IS-FS 向量方向上的投影; z 轴是垂直于 IS-TS-FS 平面的方向. x 轴与 y 轴的单位向量 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} , 以及 z 轴的值(z)的定义如下:

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{R}^{\text{FS}} - \mathbf{R}^{\text{IS}}}{|\mathbf{R}^{\text{FS}} - \mathbf{R}^{\text{IS}}|} \quad (19)$$

$$\mathbf{Y} = \frac{(\mathbf{R}^{\text{TS}} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) - [(\mathbf{R}^{\text{TS}} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) \cdot \mathbf{X}] \mathbf{X}}{|(\mathbf{R}^{\text{TS}} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) - [(\mathbf{R}^{\text{TS}} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) \cdot \mathbf{X}] \mathbf{X}|} \quad (20)$$

$$z = |(\mathbf{R} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) - [(\mathbf{R} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) \cdot \mathbf{X}] \mathbf{X} - [(\mathbf{R} - \mathbf{R}^{\text{IS}}) \cdot \mathbf{Y}] \mathbf{Y}| \quad (21)$$

以克莱森重排反应 ($\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOCH}_2\text{CHCH}_2$) 和 $\text{HCOCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CO}$ 反应为例, 其三维轨迹如图 6 所示: 蓝色的曲线对应当前方法得到的轨迹(从初态出发), 黑色曲线为只使用 CBD 方法搜索过渡态(初始猜测的结构由之前提到的 Baker 测试体系^[45]); 红色曲线为优化的模拟反应通道(使用最速下降法从过渡态优化到初态和终态). 从图 6(a)可知, 当猜测的初始结构与过渡态相似时, CBD 方法是搜索过渡态的最有效方法, 而 BP-CBD 方法也可沿势能面找到过渡态. 但是, 对于不能猜测出初始结构的反应, CBD 方法效率较低. 例如, 对于 $\text{HCOCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{CO}$ 反应(图 6(b)), 由于猜测结构差, 使用 CBD 方法需绕很大的弯路才能找到过渡态(图中黑色曲线)^[45]. 很显然, CBD 方法的效率对于猜测的初始结构非常敏感. 在这种情况下, BP-CBD 方法(蓝色轨迹)显现出其不需初始猜测构型的优越性. 事实上, 蓝色轨迹中的总步数(58 步)比红色轨迹中(21)大, 这属于合理范围; 同时, 其比黑色轨迹(109)小很多. 值得一提的是, BP-CBD 方法开始使用 CBD 方法搜索过渡态时, 结构已十分接近过渡态.

由于 BP-CBD 方法的架构简单, 可以很容易地将当前方法拓展到搜索多步连续反应的反应通道上, 而我们需要做的仅是将当前一步找到的反应终态当作下一步反应的初态, 并给程序一个新的反应方向. 但需要指出的是, 并不能证明程序所得到的反应通道即为连接这些态的最低能量通道. 其主要原因是不能仅仅简单寻找某些特殊吸附位上的反应. 由于运用拟牛顿法进行优化得到的终态(初态)均为势能面上的局域最低点. 用于搜索全局最低点的方法, 如基于 Metropolis 蒙特卡洛算法的盆地跳跃方法^[37]显

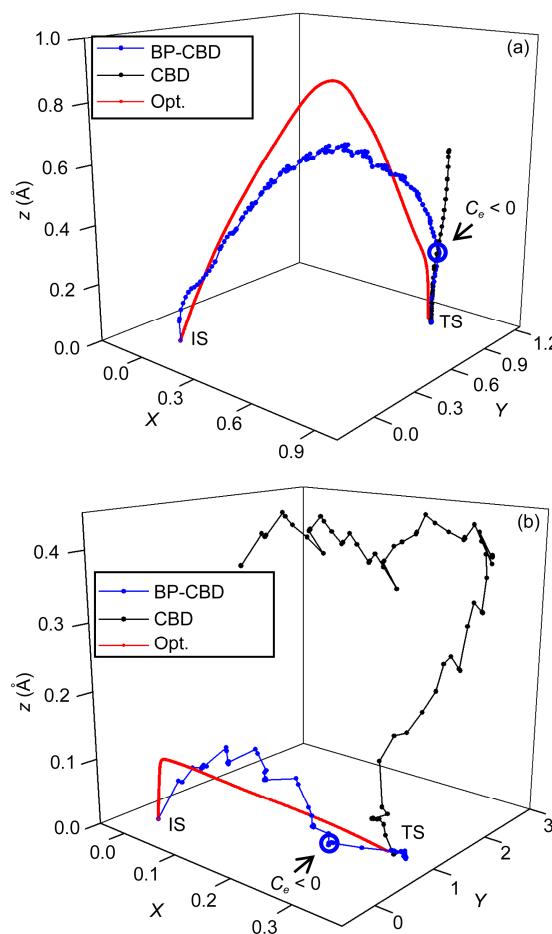


图 6 过渡态搜索三维轨迹图. (a) 克莱森重排反应; (b) $\text{HCOC1} \rightarrow \text{HCl} + \text{CO}$ 反应. 坐标轴由式(19~21)定义. 蓝色轨迹: 当前方法(从初态出发的搜索轨迹); 黑色轨迹: CBD 方法的搜索轨迹(从初始猜测出发); 红色曲线: 运用最速下降法从过渡态到初态的轨迹

然是搜索能量可能最小值的更好方法. 例如, 在表面发生的非均相催化反应, 对于吸附物种有许多可能的吸附位点, 如空穴位、桥位和顶点位等. 从技术层面来讲, 将 BP-CBD 方法与势能面全局搜索技术结合在一起可以产生随机振动模式从而更好地搜索整个势能面.

4 随机表面行走方法

4.1 算法简介

受 BP-CBD 方法^[45, 54]的启发, 本研究组发展了一种新的方法, 即随机势能面行走方法(stochastic

surface walking method, SSW). 此方法没有任何倾向性, 普遍适用于任何体系. 其基于偏置势函数靶向分子动力学思想^[51]及 Metropolis 蒙特卡洛^[55]. 通过在势能面上将体系平滑地从一个稳定的结构像点变化为另一个稳定的像点, 并通过 Metropolis 蒙特卡洛方法判断是否接收当前一步的变化. 这一方法可在不需要体系任何先验知识的前提下(如体系的对称性、材料的组分分布等信息)迅速搜索复杂的势能面(图 7). SSW 方法中的每个蒙特卡洛步(MC 步)均包含 3 个独立的计算部分: (1) 沿势能面向上爬山; (2) 优化; (3) Metropolis 蒙特卡洛. 其中每一步均称为一个 MC 步. 如图所示, 在简单的一维势能面上, 一个稳定结构到另一个稳定结构的过程说明了一个 MC 步所包含的爬山过程和优化过程. 下面将详细介绍作为 SSW 方法核心的爬山过程.

4.1.1 爬山过程

SSW 方法中的爬山过程是偏置势函数驱动的爬山及局部优化过程的组合. 在这个过程中, 首先需要在当前结构 R_i^m 产生一个随机方向 N_i^0 , 其中 i 为当前 MC 步的指标. 然后根据 N_i^0 , R_i^m 逐渐被推向一个高能量的结构 R_i^H .

为了实现无倾向性地对整个势能面的搜索, 初始方向 N_i^0 根据当前结构随机产生. 在 SSW 方法中, 根据下式通过结合全局振动模式(N_i^g)和局部振动模式(N_i^l)产生随机方向 N_i^0 .

$$N_i^0 = (N_i^g + \lambda N_i^l) / |N_i^g + \lambda N_i^l| \quad (22)$$

式中, 参数 λ 为 0.1~1.5 之间的随机数, 控制着两种模

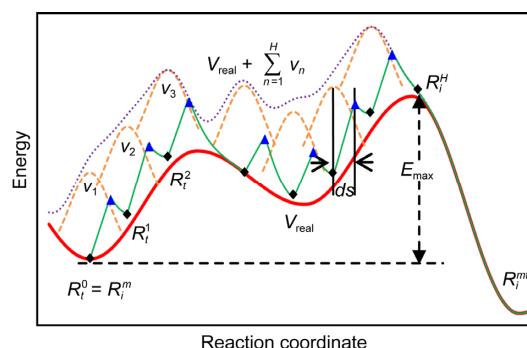


图 7 SSW 方法在一维势能面上的示意图. 红、橙、紫、绿 4 种曲线分别代表真实势能面(V_{real})、高斯势函数(V_n , $n = 1, 2, \dots, H$)修改过的势能面以及搜索轨迹

式分别在总振动模式中所占的比例. 随机产生的向量方向 \mathbf{N}_i^s 各个维度上的值符合 300 K 条件下麦克斯韦-波尔兹曼分布, 可以使用标准分子动力学方法中产生初始随机速度的方法实现. 由于 \mathbf{N}_i^s 分布在一群原子上, 其主要成分是一种比较“软”的全局运动(运动模式对应 Hessian 矩阵中的本征值比较小). 另一方面, \mathbf{N}_i^l 描述了某种特别设定的比较“硬”的局部运动模式(运动模式对应 Hessian 矩阵中的本征值比较大). 在实际操作中, 根据之前的工作^[54]将此运动模式设置为两个非相邻原子之间成键的运动模式. 与之前的 BP-CBD 方法(即指定一对原子对以搜索目标化学反应对应的过渡态)不同, 在 SSW 方法中, 此原子对为随机选取的、不相邻的原子对(如要求两个原子之间的距离大于 3 Å). 一旦得到了 \mathbf{N}_i^0 , 则可使用 BP-CBD 方法中的偏置双子转动操作来定义这个随机产生的振动模式.

在从结构 R_i^m 移动到高能量构型 R_i^H 的过程中, 使用式(23)所示的修正过的势能面 $V_{m \rightarrow H}$, 其中一系列偏置高斯势函数 v_n (n 为高斯势函数的个数指标, $n = 1, 2, \dots, H$) 一个接一个地沿着 \mathbf{N}_i^n 所定义的方向叠加在真实势能面上. \mathbf{N}_i^n 使用上述偏置双子旋转方法根据初始的随机方向 \mathbf{N}_i^0 进行更新.

$$\begin{aligned} V_{m \rightarrow H} &= V_{\text{real}} + \sum_{n=1}^H v_n \\ &= V_{\text{real}} + \sum_{n=1}^H w_n \cdot \exp \left[-\frac{((R^t - R_i^{n-1}) \cdot \mathbf{N}_i^n)^2}{(2ds^2)} \right] \quad (23) \end{aligned}$$

式中, w 和 ds 分别为高斯函数 v_n 的高度和宽度, R_i^n 为在移动轨迹上的第 n 个局域极小值点, 即在势能面上添加 n 个高斯函数后产生的新局域极小值点. 在

R_i^n 处的势能面由公式 $V_{m \rightarrow n} = V_{\text{real}} + \sum_{k=1}^n v_k$ 定义得到.

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{\text{tot}} &= \mathbf{F}_{\text{real}} + \sum_n w_n \cdot \exp \left[-\frac{((R^t - R_i^{n-1}) \cdot \mathbf{N}_i^n)^2}{2 \times ds^2} \right] \\ &\cdot \frac{(R^t - R_i^{n-1}) \cdot \mathbf{N}_i^n}{ds^2} \cdot \mathbf{N}_i^n \quad (24) \end{aligned}$$

总体上, 从 R_i^m 运动到 R_i^H 运动的过程包括 3 个重复操作: (1) 在第 $n-1$ 个局域极小值点 R_i^{n-1} 更新振动

模式 \mathbf{N}_i^n ; (2) 沿着振动模式 \mathbf{N}_i^n 在势能面上所指向的方向添加新的高斯函数 v_n 并将当前的像点 R_i^{n-1} 沿着 \mathbf{N}_i^n 向前平移 ds 的距离($R_i^{n-1} + \mathbf{N}_i^n \cdot ds$); (3) 在偏置势能面上优化得到新的局域极小值点 R_i^n . 在修正的势能面上用来优化的力可通过式(24)求得. 其他爬山过程的细节可参考 BP-CBD 方法的偏置平动部分^[54].

高斯势函数的宽度 ds 是非常重要的参数, 其控制着势能面行走的步长. 一般地, 这个变量的取值范围为 0.2~0.6 Å, 即化学键键长的 10%~40%. 若使用比较大的 ds 值, 此方法则可对较大区域的势能面进行迅速扫描, 但同时导致反应通道的分辨率较低. 高斯势函数的最大个数(H)同样为体系相关参数, 在此工作中, 若没有额外说明, $H = 14$. 对应于这个参数的构型变化约为 4~5 Å.

4.1.2 总流程

SSW 方法的总流程图如图 8 所示, 其详述如下: (1) 在当前的稳定结构 R_i^m 处产生一个初始的随机方向 \mathbf{N}_i^0 . 并设定 $n = 1$, 以及 $R_i^0 = R_i^m$; (2) 通过偏置双子转动方法从 \mathbf{N}_i^0 优化得到 \mathbf{N}_i^n ; (3) 在势能面上添加第 n 个高斯势函数并将局域极小值点 R_i^{n-1} 沿 \mathbf{N}_i^n 方向在偏置势能面上平移 ds 的距离; (4) 将当前结构在偏

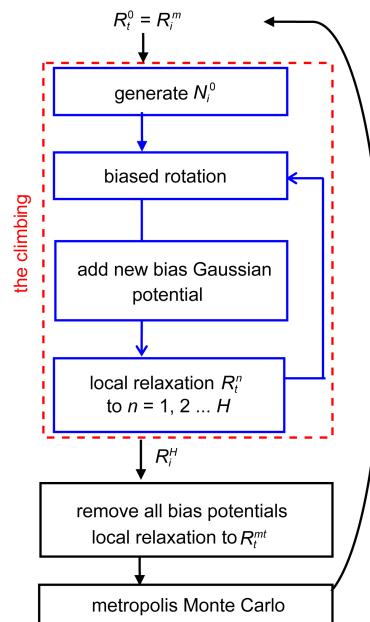


图 8 SSW 方法流程图

置势能面上优化到新的局域能量极小值点 R_i^n , 并设定 $n = n + 1$, 使用拟牛顿优化方法(L-BFGS)^[53]优化当前结构; (4) 若遇到以下两种情况中的任何一种, 即高斯势函数在当前 MC 步中的总个数 n 等于预先设定的最大高斯势函数个数 H 以及局域最低点 R_i^n 的能量低于初始结构 R_i^m 的能量, 则停止爬山过程, 若两种情况均没遇到, 则重复步骤(2)~(4); (5) 将全部偏置势函数从势能面上去除, 并且使用 L-BFGS 方法^[53], 将当前结构优化至真实势能面上一个新的能量极小值点 R_i^{mt} ; (6) 根据 Metropolis 蒙特卡洛方法, 接收新结构作为下一个 MC 步的概率 P 由式(25)确定, 其中 $E(X)$ 对应于结构 X 的能量; (7) 设定 $i = i + 1$, 并重复步骤(1)~(7)。

$$P = \begin{cases} \exp\left[\left(E(R_i^m) - E(R_i^{mt})\right)/RT\right], & E(R_i^{mt}) > E(R_i^m) \\ 1, & \text{其他情况} \end{cases} \quad (25)$$

4.2 应用举例

4.2.1 C₄H₆构象变化

为了描述 SSW 方法, 首先在一个简单的分子体系中测试我们的方法, 即研究 C₄H₆ 同分异构体的相互转化, 使用第一性原理密度泛函理论在 GGA-PBE 精度级别^[56]对体系的能量和原子的受力进行计算。得到的轨迹中包含 90 个 MC 步。这一分子的最稳定同分异构体——反式丁二烯作为初始结构。

总体来讲, 在 90 MC 步中找到了这个分子的 4 种构型, 即顺式丁二烯、反式丁二烯、环丁烯以及一个高能量的自由基。图 9 中展示了所有轨迹中最稳定的 3 种构型之间相互转化轨迹。其中, 发生次数最多的化学过程是反式向顺式丁二烯转化的旋转反应(绿色曲线, 61 次); 其次为从顺式丁二烯闭环生成环丁烯的过程(5 次); 得到高能量自由基的化学过程只有 3 次, 属于小概率事件。由此可知, 虽然低能垒过程是搜索过程中的最概然事件, 但 SSW 方法也找到了高能垒的闭环反应。值得注意的是, 对于顺式向反式转化的几条轨迹中, E_{\max} 值最小为 0.36 eV; 对于顺式丁二烯成环转化, E_{\max} 值最小为 1.75 eV (红色曲线)。这与严格搜索过渡态得到的能垒(分别为 0.33 和 1.56 eV)在数值上非常接近。在较少的搜索轨迹中, 我们的方法可以得到 3 个最稳定能量构型, 同时大致估计

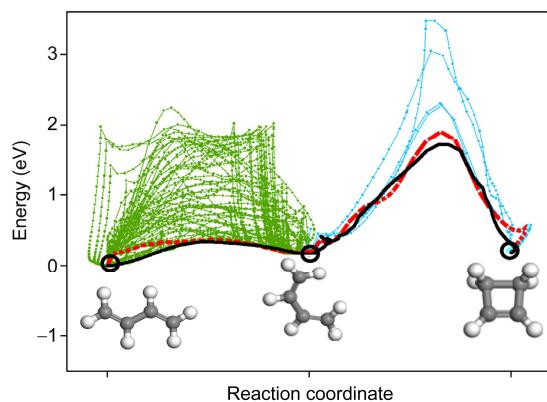


图 9 C₄H₆ 分子的势能面搜索图。Metropolis 蒙特卡洛的温度为 1000 K, 高斯展宽为 0.1 Å, 最大高斯函数的数目为 25。横坐标为沿着 3 个稳定结构变化方向的反应坐标。红色曲线表示反应轨迹中能垒最低通道。为了比较, 使用最速下降法从过渡态向两边的稳定结构优化得到能量最低通道

连接这些稳定构型的能垒。

因 C₄H₆ 有许多高能量的同分异构体。所以, 本研究组通过将 ds 的值增大到 0.4 Å, 并将 MC 步增大到 150, 进行了第二次搜索, 并且找到了 5 种其他构型, 包括 1,2-丁二烯、亚甲基环丙烷、[1.1.0]环丁二烯、3-甲基环丙-1-烯和 1-甲基环丙-1-烯。这些构型在 150 步中均只出现过 1 次, 说明这些不稳定构型的产生需要很高的能垒。

4.2.2 Morse 团簇的结构预测

SSW 方法最具应用潜力的领域是对材料全局最优结构的搜索, 尤其是具有复杂势能面的体系。本研究组以短程 Morse 团簇为例测试了 SSW 搜索全局能量最小值的效率。Morse 团簇的势函数如式(26)所示, 其中 $\rho_0 = 14$, $\epsilon = 1$, $r_0 = 2.7$ 。这个势函数模拟了局部较强的成键相互作用, 如应用于碳材料模拟中(如 C₆₀ 分子团簇)。模拟所用的 MC 温度为 0.8, 高斯展宽 ds 为 0.6。当结构中每个维度上的受力分量均小于 0.04 ϵ/σ 时, 认为此为能量极小值点。

$$V_M = \epsilon \sum_{i < j} e^{\rho_0(1-r_{ij}/r_0)} \left(e^{\rho_0(1-r_{ij}/r_0)} - 2 \right) \quad (26)$$

Morse 团簇的全局最优化问题已得到广泛研究。由于其具有复杂的势能面, 即使对于较小的团簇(原子数小于 80)^[57], 目前也不存在一种不具有任何倾向性的搜索全局最优点的方法, 可成功搜索到所有全局最小值对应的结构。最近的工作表明, 通过引入

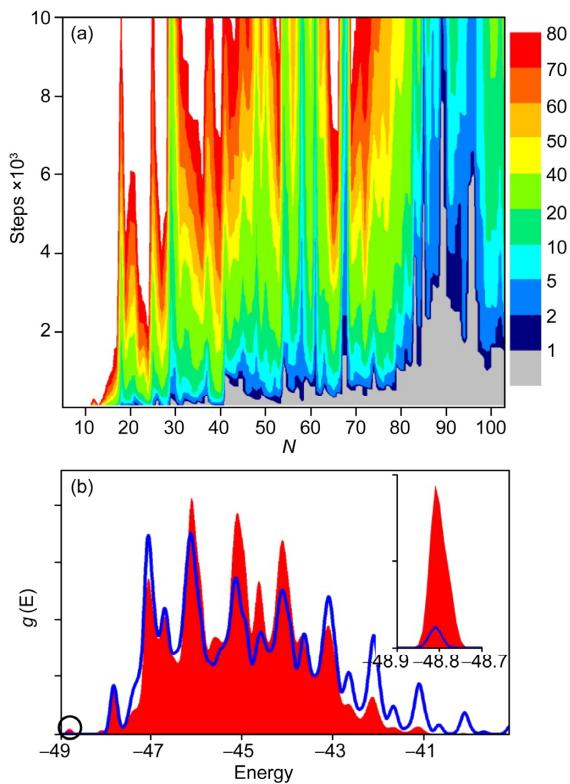


图 10 (a) 运用 SSW 方法找到 Morse 团簇的全局能量最小值的概率(%). 横坐标 N 表示 Morse 团簇的原子数, 纵坐标表示 MC 步数, 颜色表示成功率; (b) 使用两种不同方法得到的密度几率. 红色, SSW 方法; 蓝色, 随机运动

结构对称性的信息可以找到所有的全局最稳定结构^[58, 59]. 采用 SSW 方法, 本研究组研究了包含 5~103 个原子的 Morse 团簇, 结果发现, 所有的能量最小值结构均可被发现. 对于每个尺寸的团簇, 建立了 100 次独立的搜索, 每次搜索均从随机的初始结构开始. 本研究组计算了找到全局最稳定结构的概率, 如图 10(a)所示. 从图中可以看出, 随着体系的增大, 方法的效率逐渐降低. 其中, 包含 29 个原子的团簇(M_{29})是第一个具有挑战性的例子. 在这个例子中, 找到全局最低点的概率为在 10000MC 步中达到 25% 的概率. 对于 80 个原子以上的体系的全局最稳定结构搜索则难度更大, 如 M_{89} 团簇在 100 次搜索中只有一条轨迹在 10000MC 步中找到了全局能量最小值. 对于原子个数大于 30 的体系, 每个 MC 步均需 443 ± 20 次能量及梯度计算, 其中 80% 时间用于爬山, 20% 时间用于优化当前结构并找出全局最低点. 标准的 BH 方法虽然可以有效地找到 Lennard-Jones 团簇所有的能量极小值结构, 但对于短程 Morse 团簇却遇到了很大的

困难^[60]. 例如, 对于 M_{80} , 使用 BH 方法在 100 次相互独立的搜索中, 在 10000MC 步内未能找到全局最优结构, 但是使用 SSW 方法, 在 100 次相互独立的搜索中, 有 8 次成功在 2000MC 步内找到了全局最低点.

理论方法搜索全局最优结构的效率可以通过统计每个能量窗口(能量为 E_j)找到稳定结构的次数的概率分布 $P(E_j)$ 进行表征. 图 10(b)展示了使用王-兰道 (Wang-Landau, WL) 平坦直方图方法^[61]计算 M_{16} 团簇得到的概率密度 $g(E)$ ($P(E) = g(E)dE$). 在 WL 算法中, 通过在势能面上进行一系列随机行走得到态密度 (DOS), 其中在任何一个稳定结构停留的概率由态密度的倒数决定. 通过调整估计系统的态密度值, 可以得到一定能量区间内的概率直方图, 而态密度图也将逐渐收敛于真实的值. 在我们的模拟中, 只关注第一个 WL 迭代过程中首先找到 10 次的前 700 个稳定结构. 共进行了 6 次 WL 迭代以达到态密度的收敛. 图 10(b)所示为使用两种不同方法得到的 $g(E)$ 态密度. 第一种使用 SSW 方法进行小而连续的结构改变; 第二种则在每一维均进行较大的随机位移, 最大的步长为 BH 方法中默认的 40% 平衡键长. 结果发现, 与随机的大位移改变结构相比, SSW 方法在高能量区的概率密度较小, 而在低能量区的概率密度较大. 特别是对于全局最优结构, 使用 SSW 得到的概率密度是使用随机位移的 10 倍(图 10(b)插图). 这说明小而连续的结构改变更倾向于找到低能量的稳定结构, 并因此增加了找到全局最低能量结构的概率.

值得注意的是, SSW 方法只需要体系的原子坐标、体系能量及一阶梯度(体系的受力)作为输入, 因此, 此方法可应用于任何势能面, 包括第一性原理计算及经验势函数. 由于在每一步运动中只进行很小的结构位移, 所以此方法特别适用于进行第一性原理的电子结构计算. 因具有相似的框架, SSW 方法及之前发展的 BP-CBD 方法可一起被用来处理一系列势能面上的主要问题, 包括预测稳定及亚稳定结构、搜索过渡态以及反应通道的定位.

SSW 方法并不仅局限于搜索小分子或团簇模型体系中. 此方法不需进行太多修改即可应用于周期性体相及表面结构的处理. 由于晶胞的限制, 这些问题事实上比搜索团簇的稳定结构更容易. 同时, 如果在方法中加入额外处理, 如进行对称性限制、限制搜索的反应方向、进行并行副本交换或与其他全局最优化方法结合(如遗传算法), 则可能得到解决某些特定

问题的更高效方法。预计 SSW 方法可以拓展计算模拟的应用领域并对新材料设计提供强大的技术支持。

5 总结

本文简要介绍了本研究组在最近几年发展的系列势能面搜索方法, 包括两个过渡态搜索方法及一个势能面全局搜索方法, 并通过若干应用实例说明了这些方法的特点及优势。我们期望, 这些新方法的运用, 可促进原子尺度上的化学反应研究及新材料的理性设计。简单总结, CBD 算法通过采用限制 Broyden 算法进行双子旋转优化, 和在连续平动中引

入参数调节平行力和垂直力的比例, 提高了双子算法搜索过渡态的效率及稳定性; BP-CBD 算法结合了之前发展的 CBD 搜索过渡态方法与通过添加偏置势函数在势能面上填盆地的方法, 能够从初始结构出发且不需对过渡态或终态进行初始猜测, 降低了对所研究反应的先验知识的依赖程度; SSW 方法是基于偏置势函数驱动分子动力学的思想及 Metropolis 蒙特卡洛的一种势能面全局搜索方法, 通过在势能面上将体系平滑地从一个稳定的结构像点变化为另一个稳定像点。SSW 方法可在不需要体系任何先验知识的前提下(如体系对称性、化学键分布等信息)迅速搜索复杂的势能面, 以用于结构和反应的预测。

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(21361130019, 21173051)、国家重点基础研究发展计划项目(973 项目, 2011CB808500, 2013CB834603)、上海市科学技术委员会(08DZ2270500)和上海市教委高校特聘教授岗位(东方学者)资助, 特此一并致谢。

参考文献

- 1 Schlegel HB. Geometry optimization. *WIREs Comput Mol Sci*, 2011, 1: 790–809
- 2 Quapp W. A growing string method for the reaction pathway defined by a Newton trajectory. *J Chem Phys*, 2005, 122: 174106
- 3 Wales DJ. *Energy Landscapes*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003
- 4 Broyden CG. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations. *Math Comput*, 1965, 19: 557–593
- 5 Vanderbilt D, Louie SG. Total energies of diamond (111) surface reconstructions by a linear combination of atomic orbitals method. *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys*, 1984, 30: 6118–6130
- 6 Johnson DD. Modified broyden method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys*, 1988, 38: 12807–12813
- 7 Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comp Mater Sci*, 1996, 6: 15–50
- 8 Peng CY, Schlegel HB. Combining synchronous transit and quasi-newton methods to find transition-states. *Isr J Chem*, 1993, 33: 449–454
- 9 Simons J, Jorgensen P, Taylor H, Ozment J. Walking on potential-energy surfaces. *J Phys Chem*, 1983, 87: 2745–2753
- 10 Cerjan CJ, Miller WH. On finding transition-states. *J Chem Phys*, 1981, 75: 2800–2806
- 11 Baker J. An algorithm for the location of transition-states. *J Comput Chem*, 1986, 7: 385–395
- 12 Khait YG, Puzanov YV. Search for stationary points on multidimensional surfaces. *J Mol Struct*, 1997, 398: 101–109
- 13 Munro LJ, Wales DJ. Defect migration in crystalline silicon. *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys*, 1999, 59: 3969–3980
- 14 Kumeda Y, Wales DJ, Munro LJ. Transition states and rearrangement mechanisms from hybrid eigenvector-following and density functional theory. Application to $C_{10}H_{10}$ and defect migration in crystalline silicon. *Chem Phys Lett*, 2001, 341: 185–194
- 15 Henkelman G, Jonsson H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J Chem Phys*, 1999, 111: 7010–7022
- 16 Olsen RA, Kroes GJ, Henkelman G, Arnaldsson A, Jonsson H. Comparison of methods for finding saddle points without knowledge of the final states. *J Chem Phys*, 2004, 121: 9776–9792
- 17 Heyden A, Bell AT, Keil FJ. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method. *J Chem Phys*, 2005, 123: 224101
- 18 Kaestner J, Sherwood P. Superlinearly converging dimer method for transition state search. *J Chem Phys*, 2008, 128: 014106
- 19 Wang HF, Liu ZP. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 10996–11004

- 20 Henkelman G, Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J Chem Phys*, 2000, 113: 9978–9985
- 21 Henkelman G, Uberuaga BP, Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J Chem Phys*, 2000, 113: 9901–9904
- 22 Mills G, Jonsson H. Quantum and thermal effects in H-2 dissociative adsorption—Evaluation of free-energy barriers in multidimensional quantum-systems. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 1124–1127
- 23 Sheppard D, Terrell R, Henkelman G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J Chem Phys*, 2008, 128: 134106
- 24 Elber R, Karplus M. A method for determining reaction paths in large molecules—Application to myoglobin. *Chem Phys Lett*, 1987, 139: 375–380
- 25 Trygubenko SA, Wales DJ. A doubly nudged elastic band method for finding transition states. *J Chem Phys*, 2004, 120: 2082–2094
- 26 Koslover EF, Wales DJ. Comparison of double-ended transition state search methods. *J Chem Phys*, 2007, 127: 134102
- 27 Carr JM, Trygubenko SA, Wales DJ. Finding pathways between distant local minima. *J Chem Phys*, 2005, 122: 234903
- 28 Peters B, Heyden A, Bell AT, Chakraborty A. A growing string method for determining transition states: Comparison to the nudged elastic band and string methods. *J Chem Phys*, 2004, 120: 7877–7886
- 29 E WN, Ren WQ, Vanden-Eijnden E. String method for the study of rare events. *Phys Rev B: Condens Matter Mater Phys*, 2002, 66: 052301
- 30 Schlegel HB. Estimating the hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theor Chim Acta*, 1984, 66: 333–340
- 31 Fischer TH, Almlöf J. General-methods for geometry and wave-function optimization. *J Phys Chem*, 1992, 96: 9768–9774
- 32 Besalu E, Bofill JM. On the automatic restricted-step rational-function-optimization method. *Theor Chem Acc*, 1998, 100: 265–274
- 33 Quapp W. Chemical reaction paths and calculus of variations. *Theor Chem Acc*, 2008, 121: 227–237
- 34 Choi C, Elber R. Reaction-path study of helix formation in tetrapeptides—Effect of side-chains. *J Chem Phys*, 1991, 94: 751–760
- 35 Doye JPK, Wales DJ. Thermodynamics of global optimization. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 1357–1360
- 36 Wales DJ, Scheraga HA. Review: Chemistry-global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, 1999, 285: 1368–1372
- 37 Wales DJ, Doye JPK. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 5111–5116
- 38 Turner GW, Tedesco E, Harris KDM, Johnston RL, Kariuki BM. Implementation of Lamarckian concepts in a genetic algorithm for structure solution from powder diffraction data. *Chem Phys Lett*, 2000, 321: 183–190
- 39 Kirkpatrick S, Gelatt CD, Vecchi MP. Optimization by simulated annealing. *Science*, 1983, 220: 671–680
- 40 Goedecker S, Hellmann W, Lenosky T. Global minimum determination of the Born-Oppenheimer surface within density functional theory. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 055501
- 41 Goedecker S. Minima hopping: An efficient search method for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems. *J Chem Phys*, 2004, 120: 9911–9917
- 42 Woodley SM, Battle PD, Gale JD, Richard C, Catlow A. The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimisation. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 2535–2542
- 43 Deaven DM, Ho KM. Molecular geometry optimization with a genetic algorithm. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 288–291
- 44 Oganov AR, Glass CW. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244704
- 45 Shang C, Liu ZP. Constrained Broyden minimization combined with the dimer method for locating transition state of complex reactions. *J Chem Theory Comput*, 2010, 6: 1136–1144
- 46 Shang C, Liu ZP. Origin and activity of gold nanoparticles as aerobic oxidation catalysts in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9938–9947
- 47 Fang YH, Liu ZP. Mechanism and Tafel lines of electro-oxidation of water to oxygen on RuO₂(110). *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 18214
- 48 Baker J, Chan FR. The location of transition states: A comparison of cartesian, Z-matrix, and natural internal coordinates. *J Comput Chem*, 1996, 17: 888–904
- 49 Laio A, Parrinello M. Escaping free-energy minima. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12562–12566
- 50 Laio A, Gervasio FL. Metadynamics: A method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Rep Prog Phys*, 2008, 71: 126601
- 51 Iannuzzi M, Laio A, Parrinello M. Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using car-parrinello molecular dynamics. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 238302
- 52 Barducci A, Bonomi M, Parrinello M. Metadynamics. *WIREs Comput Mol Sci*, 2011, 1: 826–843

- 53 Liu DC, Nocedal J. On the limited memory BFGS method for large scale optimization. *Math Program*, 1989, 45: 503–528
- 54 Shang C, Liu ZP. Constrained broyden dimer method with bias potential for exploring potential energy surface of multistep reaction process. *J Chem Theory Comput*, 2012, 8: 2215–2222
- 55 Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J Chem Phys*, 1953, 21: 1087–1092
- 56 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 57 Wales DJ, Doya JPK, Dullweber A, Hodges MP, Naumkin FY, Calvo F, Hernández-Rojas J, Middleton TF. The cambridge cluster database. <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>. 2013-10-24
- 58 Doya JPK, Leary RH, Locatelli M, Schoen F. Global optimization of morse clusters by potential energy transformations. *Informs J Comput*, 2004, 16: 371–379
- 59 Cheng LJ, Yang JL. Global minimum structures of Morse clusters as a function of the range of the potential: $81 \leq N \leq 160$. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 5287–5293
- 60 Gallezot P. Selective oxidation with air on metal catalysts. *Catal Today*, 1997, 37: 405–418
- 61 Wang FG, Landau DP. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 2050–2053

The recent development of automated methods for potential energy surface exploration

SHANG Cheng, LIU ZhiPan*

Key Laboratory of Computational Physical Science, Ministry of Education; Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials; Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

*Corresponding author (email: zpliu@fudan.edu.cn)

Abstract: In this review, we briefly outline two key problems of potential energy surface searching, namely the location of the transition state and exploration of PES. Besides, we introduce three new methods developed recently: the constrained Broyden dimer method (CBD), the bias potential constrained Broyden dimer method (BP-CBD) and the stochastic surface walking method (SSW). By several example systems applying these methods, the feature of our methods is discussed, and the possibility for automated PES exploration for structure and pathway prediction is demonstrated.

Keywords: exploration of potential energy surface, location of transition state, global optimization

中国科学化学

SCIENTIA SINICA Chimica

第43卷 第12期 2013年12月出版

变更声明

本刊自2010年起,中文版刊名由《中国科学B辑:化学》变更为《中国科学:化学》(对应的外文名称为: *SCIENTIA SINICA Chimica*); 英文版刊名由 *Science in China Series B: Chemistry* 变更为 *SCIENCE CHINA Chemistry*.

中文版ISSN号由ISSN 1006-9240变更为ISSN 1674-7224;CN号由CN 11-1788/N变更为CN 11-5838/O6.

英文版ISSN号由ISSN 1006-9291变更为ISSN 1674-7291;CN号由CN 11-1789/N变更为CN 11-5839/O6.

特此声明.

地 址: 北京东黄城根北街16号
电 话: (010) 64016732 (编辑部)
(010) 64019709 (发行部)
(010) 64008316 (广告部)
传 真: (010) 64016350

邮 政 编 码: 100717
电 子 信 箱: chemistry@scichina.org (编辑部)
sales@scichina.org (发行部)
ads@scichina.org (广告部)

版权所有,未经许可,不得转载

主 管	中 国 科 学 院	出 版	《中国科学》杂 志 社
编 辑	中 国 科 学 院	印 刷 装 订	北京中科印刷有限公司
	《中国科学》编辑委员会	总 发 行 处	北京报刊发行局
	北京(100717)东黄城根北街16号	订 购 处	全国各邮电局
主 编	万 立 骏		《中国科学》杂志社发行部

刊号: ISSN 1674-7224 代号: 国 外 BM40B
CN 11-5838/O6 国内邮发 80-202 每期定价: 128.00 元 全年定价: 1536.00 元

广告经营许可证: 京东工商广字第 0429 号