

研究简报

量子动力学研究环状周期大分子运动的约化方法

宋庆飞¹, 陈俊², 孟庆勇^{1*}

(1. 西北工业大学应用化学系, 西安 710072; 2. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要:介绍了一种约化大型周期分子运动方程的方案。基于路径积分形式的量子力学, 环状周期大分子运动与基体运动存在等价关系, 因此完整体系的运动可以约化成为基体运动。这样能够大大减少计算涉及的自由度, 降低计算量, 提高计算效率, 从而基于现有计算资源实现大分子运动的量子力学模拟。

关键词:环状; 周期; 大型分子; 路径积分; 简化

引言

作为微观体系, 分子运动必须通过数值求解量子力学运动方程得到精确描述。在波恩-奥本海默近似条件下, 需要先求解电子定态薛定谔方程获得电子能量, 完成化学反应热力学分析; 接着借助于电子能量数据库通过数值回归或插值方法构建势能面; 然后求解原子核的含时薛定谔方程获得原子核运动的含时波函数; 最后通过原子核波函数获得各种期待值并进行通量分析获得化学反应动力学信息。这种研究化学反应的方案就是理论化学的“标准模型”^[1~14]。原则上, 只要对一个反应完成标准模型计算, 就可以预言包括热力学和动力学在内的全部信息。一般来说, 采用标准模型研究反应体系的计算量与体系的自由度(与体系包含的原子核和电子数目有关)成指数关系^[1~14]。

但是, 包括高分子在内的大型分子通常包含大量原子, 加上这些原子所包括的电子, 使得在现有计算资源上用标准模型研究大分子体系是非常困难的^[15~21]。为了解决这一问题, 很多理论模型和计算技术得到关注和发展。最为简便的方案是经典或准经典方案, 它是标准模型的经典极限。根据这一方案, 不再求解电子薛定谔方程, 大型分子的势能面用模型函数(比如分子力场)来描述, 原子核运动的信息则通过求解牛顿方程得到, 以代替计算量巨大的求解原子核运动含时薛定谔方程。这种经典近似方案的计算量与体系的自由度一般成线性关系, 使得经典近似方案可以大大节约计算量, 同时获得有一定价值的反应热力学和动力学信息。由于经典近似方案的这一优点, 使得其成为当前计算模拟大分子运动的成功而流行的方法。然而, 经典方法的劣势在于, 它忽略了体系的微观特性, 使体系的重要的量子力学效应(比如零点能问题、隧穿效应等)得不到充分研究。对某些体系, 经典方法甚至不能得到合理的结果^[4~6, 10~14]。这一方法也没有能够指出忽略量子效应是否合理的定量指标。因此, 经典近似方法不是一种“从头算”方案。

由于标准模型计算量和体系自由度大小之间存在矛盾, 因此非常有必要继续开发基于量子力学的新模型方案, 以使得标准模型能够应用于大分子。本文针对环状周期大分子体系的量子动力学算法, 提出新的约化方案, 通过对标准模型进行修正以大幅减少计算量。文中将说明, 环状周期大分子的运动可以

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.008

收稿: 2019-06-19; 修回: 2019-07-09;

基金项目: 国家自然科学基金(21773186, 21803046), 陕西省自然科学基金基础研究计划(2019JM-380), 中央高校基本科研业务费(3102017JC01001), 陕西“百人计划”;

作者简介: 宋庆飞(1996-), 男, 在读博士研究生, 主要从事的是大型分子反应动力学研究;

* 通讯联系人: 孟庆勇, E-mail: qingyong.meng@nwpu.edu.cn.

通过约化而成为基体小分子运动的量子力学精确解。我们还将讨论量子力学求解基体小分子运动方程存在的技术难点以及可能的解决方案。

本文首先介绍了模型和理论框架,随后介绍了基体运动问题,并通过几个例子对模型进行讨论以说明这一模型的适用范围,并且进行了总结。

1 模型和理论

假设环状分子具有 N 个基体,其中 N 是一个比较大的自然数。如图 1 所示, N 个基体用谐振弹簧链接,并且假设这些弹簧具有相同的力常数等性质。这一体系就是本文讨论的对象,它的运动问题就是本文要解决的问题。为了方便下面的讨论,本文始终假设分子的基体处于相同的化学环境。下面我们证明,环状周期分子的运动等价于基体分子的量子力学运动。这一命题说明,求解环状周期分子的运动方程可以通过基体分子的全量子动力学完成。这就是大型分子体系与其基体之间的等效关系^[15~20]。

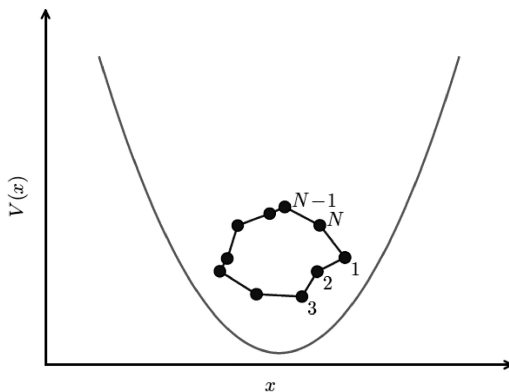


图 1 环状周期大型分子的构型以及能量曲线示意图

Figure 1 Diagrammatic sketch of cyclic molecule and its energy profile

采用路径积分形式的量子力学来证明,这时体系运动的传播子是

$$K(x, x', t) = \langle x | \exp(-iHt/\hbar) | x' \rangle = \lim_{\substack{P \rightarrow \infty \\ \epsilon \rightarrow 0}} \left(\frac{m}{2i\pi\epsilon\hbar} \right)^{\frac{P}{2}} \int_x^{x'} \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) dx_1 \cdots dx_P = \int_x^{x'} \exp\left(\frac{iS}{\hbar}\right) Dx \quad (1)$$

它表示体系在时间 t 内从坐标 x 运动到坐标 x' 的概率,而 S 是体系作用量,可以由体系的拉格朗日量对时间求积分得到。在上式中我们假定时间 t 被分成 ϵ 份而体系位移 $x' - x$ 被分成 P 份,并且有 $P\epsilon = t$ 。根据体系传播子就可以得到自相关函数

$$C(t) = \iint \langle \Psi_0 | x \rangle K(x, x', t) \langle x' | \Psi_0 \rangle dx dx' \quad (2)$$

以及体系的各种性质。为了将体系放入正则系综讨论以引进体系的宏观运动,我们对传播子进行解析延拓。令 $\beta = it/\hbar$, 将之代入式(1)得到

$$\langle x | \exp(-\beta H) | x' \rangle = \int_x^{x'} \exp\left(\frac{S}{\hbar}\right) Dx \quad (3)$$

根据统计力学系综原理, β 表示绝对温标的倒数。于是,注意到体系哈密顿算子的形式是 $H = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 + V(x)$, 就可以得到体系的配分函数为

$$Z(\beta) = \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{P}{2}} \int \exp\left\{ - \sum_{i=1}^P \left[\frac{mP}{2\beta\hbar^2} (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{\beta}{P} V(x_i) \right] \right\} dx_1 \cdots dx_P$$

$$=\left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{P}{2}}\int\exp[-\beta U_{\text{eff}}(x_1,x_2,\cdots,x_P)]dx_1\cdots dx_P$$

其中有效势 $U_{\text{eff}}(x_1,x_2,\cdots,x_P)$ 的形式是

$$U_{\text{eff}}(x_1,x_2,\cdots,x_P)=\sum_{i=1}^P\left(\frac{1}{2}m\omega_P^2\left(x_{i+1}-x_i\right)^2+\frac{1}{P}V(x_i)\right)\tag{4}$$

接着,我们将配分函数的积分从位形空间扩展到相空间,就可以得到基于相空间积分的配分函数形式

$$\begin{aligned} Z(\beta) &= \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{P}{2}}\int\exp[-\beta U_{\text{eff}}(x_1,x_2,\cdots,x_P)]dx_1\cdots dx_P \\ &= N\int\exp\left\{-\beta\left[\sum_{i=1}^P\frac{p_i^2}{2m}+U_{\text{eff}}(x_1,x_2,\cdots,x_P)\right]\right\}dx_1\cdots dx_P dp_1\cdots dp_P \\ &= N\int\exp[-\beta H_{\text{polymer}}(x_1,\cdots,x_P,p_1,\cdots,p_P)]dx_1\cdots dx_P dp_1\cdots dp_P \end{aligned}$$

其中 $H_{\text{polymer}}(x_1,\cdots,x_P,p_1,\cdots,p_P)$ 是有效哈密顿算子,可以写成

$$H_{\text{polymer}}(x_1,\cdots,x_P,p_1,\cdots,p_P)=\sum_{i=1}^P\left(\frac{p_i^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega_P^2\left(x_{i+1}-x_i\right)^2+\frac{1}{P}V(x_i)\right)\tag{5}$$

通过对比基体的哈密顿算子的形式,式(5)的物理意义是非常清楚的。第一项表示所有基体动能之和,第二项是基体之间的所有谐振势之和,第三项是基体势能之和。因此,式(5)正是图 1 所示环状周期分子的哈密顿算子,于是我们将之直接写成 H_{polymer} 。这样就可以得到结论,基体运动与环状周期分子的运动是等价的。

上面的讨论说明,环状周期分子的运动可以从基体的量子动力学得到。也就是说,只要详细求解基体的运动方程,就可以利用上面的等价方法得到大型分子的运动方程的解。下面我们简要说明求解基体运动的方法。

2 基体运动

为了求解基体运动方程,需要首先得到式(5)中的势能项 $V(x)$ 。这一与原子核坐标有关的连续函数称作势能面。为了得到这一项,需要首先针对不同原子核坐标运行大规模从头算能量计算以构建数据库,然后基于此数据库对这一数据库进行拟合或插值^[22~24],最终得到解析形式的势能项^[8~14, 25, 26]。由于运动方程求解的要求,拟合势能项的函数形式必须连续且具有足够的灵活性,通过参数的数值优化确保拟合结果足够精确。2013 年以来,以神经网络^[27, 28]为代表的机器学习算法拟合势能面日益受到关注^[5~14, 29~31]。如图 2 所示,人工神经网络在输入层输入自变量,在输出层返回函数值。输入层和输出层之间可以包含多个隐藏层,各隐藏层中包含有多个神经元,各神经元输入值是上一层所有神经元输出值的线性组合,输入值经过激发函数映射后得到该神经元的输出值。

单输出双隐藏层前馈型神经网络常常被用于势能面的拟合,它的结构可以记作 $I-J-K-1$, 其中 I 、 J 、 K 和 1 分别表示第 0 层(输入层)、第 1 层(隐藏层)、第 2 层(隐藏层)、第 3 层(输出层)神经元数。而第 η 层第 j 个神经元的输出值可以写成

$$y_j^{(\eta)}=f^{(\eta)}\left(b_j^{(\eta)}+\sum_{i=1}^{F^{(\eta-1)}}a_{ji}^{(\eta)}\cdot y_i^{(\eta-1)}\right),j=1,2,\cdots,F^{(\eta)},\eta\neq 0,\tag{6}$$

其中,函数 $f^{(\eta)}(x)$ 是激发函数, $y_i^{(\eta-1)}$ 是第 $\eta-1$ 层第 i 个神经元的输出值。式(6)中待定参数 $b_j^{(\eta)}$ 和 $a_{ji}^{(\eta)}$ 分别是偏置和权值。为了保证最终输出结果处于合理的范围,通常令 $f^{(\eta=3)}(x)=x$ 。而在不涉及输出层时(即 $\eta=1,2$ 时),常常使用非线性函数作为激发函数 $f^{(\eta)}(x)$ 以增强网络灵活性,比如 Sigmoid 函数

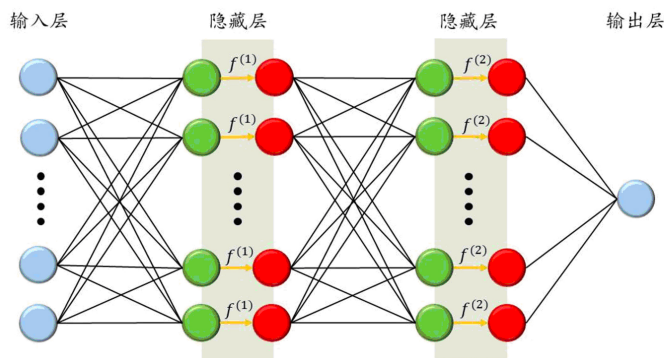


图 2 单输出双隐藏层前馈型人工神经网络结构示意图

Figure 2 The diagram of the structure of feed-forward artificial neural network with single output and double hidden layers

$$f^{(\eta)}(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}, \eta = 1, 2 \quad (7)$$

根据式(6)和(7)就可以构建神经网络势能函数,其中权值和偏置需要基于数据库进行数值优化,这个优化过程称作神经网络的训练。

为了训练神经网络,需要先将数据库随机分为训练集和测试集两部分,训练集用于迭代优化权值和偏置,测试集用于测试训练结果以免出现过拟合。为了优化权值和偏置并定量指示拟合精度,定义均方根误差(RMSE)为

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (E_{\text{NN}}^{(i)} - E_{\text{database}}^{(i)})^2} \quad (8)$$

其中 N 是数据库数据点的数目。采用 Levenberg-Marquardt^[32]等数值优化算法,迭代搜寻 RMSE 的极小值,数值收敛之后就可以最终确定权值和偏置,从而完成势能面的拟合。

最近,运用上述方法,以 $\text{H} + \text{H}_2$ 反应体系为例,我们发展了坐标变换和能量阈值指标,基于多元统计学方法中的偏差-方差权衡的概念,探讨了影响神经网络势能面精度的因素,提出了在较小数据库前提下拟合势能面的思路,找到了适宜的神经网络结构和数据点,得到了多个不同规模的高精度势能面,并在实际动力学计算中取得良好效果。这一方法既节省了神经网络的拟合时间,又降低了神经网络结构的复杂度,减小了过拟合的程度,有利于在计算资源和计算速度限制下后续工作的顺利完成。

得到势能面之后,将哈密顿算子代入含时薛定谔方程进行求解,就可以得到基体的含时波包。对它作有关分析计算之后,就可以计算得到反应几率、含时期待值等动力学信息。从而最终完成基体运动的求解。根据第 2 部分的介绍,由基体运动就可以等价得到大环周期分子的运动信息。可见,求解含时薛定谔方程是一个关键步骤。在给定边界条件和初始条件的情况下,目前求解含时薛定谔方程的方法有定态和非定态两大类。前者基于定态量子散射理论,通过直接求解反应体系的散射矩阵来确定体系散射后的状态^[10~14]。这类方法通常计算量较大,适用于较小体系的态态反应散射计算。后者基于含时波包传播算法,通过已知非含时基函数展开含时波包,将坐标与时间进行分离,接着对含时系数进行求解就可以得到待解的含时波包^[33~39]。这类方法不要求解大量的本征方程,因而计算量较小,有利于对较大体系的动力学计算^[33, 37~39]。

3 讨论和结论

第 1 部分给出了本文的主要理论结果,即环状周期大分子运动等价于其基体的量子力学运动。这一部分,我们通过讨论几个例子来说明上述结论的适用范围。

首先讨论苯的运动。尽管苯是一个环状周期分子,它的基体是 CH。但是它是一个刚性很大的平面分子,基体受到很大的限制。因此,苯的基体之间的相互作用不能用简单的简谐振动势能来代替,也就是说,苯原子核的哈密顿算子不能写成式(5)的形式。这就造成本文的理论结果对于苯是失效的,即苯的运动不等价于其基体 CH 的运动。这一结论显然是符合实际的化学经验的。可见,本文的结果对于苯这样的刚性分子是不适用的。

其次讨论非刚性分子,比如环己烷。与苯类似,环己烷也是环状周期分子,其基体是 CH₂。尽管环己烷的基体已经较苯的基体自由得多,然而环己烷只有有限个构象说明其基体仍然不够自由,即仍然受到限制。因此,环己烷的哈密顿算子也不能写成式(5)的形式,说明环己烷的运动依然不能等价于其基体的运动。这也是符合实际化学经验的。

再次,我们讨论式(5)的形式以说明本文结论的适用范围。式(5)指出,如果期望环状周期分子的运动与其基体量子运动具有等价关系,要求大型分子的哈密顿算子能够写成下面三项的和。第一项和第二项分别是所有基体的动能和势能之和。这两项是平凡的,容易满足。第三项是基体之间的简谐振动势能之和。这一项实际上是较高的限制,它要求基体之间的相互作用只能是简谐弹簧作用,而不能是其他类型的相互作用(比如位阻作用、共轭作用等)。这就是本文结论成立的要求。

最后,真实环状周期分子的哈密顿算子的形式可以写成

$$H(x_1, \cdots, x_P, p_1, \cdots, p_P) = \sum_{i=1}^P \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{P} V(x_i) \right) + V_{\text{coup}}(x_1, \cdots, x_P) \quad (9)$$

其中,第一和第二项分别是基体的动能和势能之和,第三项 $V_{\text{coup}}(x_1, \cdots, x_P)$ 是基体之间的相互作用。比如苯和环己烷的哈密顿算子中,第三项通常是一个与基体坐标有关的复杂函数,包括了位阻和共轭作用等复杂的关联。但是对于较大的周期分子,基体之间的键接方式常常只是简谐弹簧作用。这时就可以将第三项写成简谐振动势能之和,这就回到了式(5)。这说明只有基体之间仅存在简谐弹簧相互作用时,本文的结论才能成立。

致谢 感谢国家自然科学基金委员会(资助号:21773186、21803046)、陕西省自然科学基金基础研究计划(资助号:2019JM-380)、中央高校基本科研业务费(资助号:3102017JC01001)、陕西“百人计划”的资助。

参考文献:

- [1] Nieto P, Pijper E, Barredo D, et al. Science, 2006, 312: 86.
- [2] Kroes GJ. Science, 2008, 321: 794.
- [3] Diaz C, Pijper E, Olsen RA, et al. Science, 2009, 326: 832.
- [4] Jiang B, Ren X, Xie D, et al. PNAS, 2012, 109: 10224.
- [5] Jiang B, Yang M, Xie D, et al. Chem Soc Rev, 2016, 45: 3621.
- [6] Feng Y, Zhou L, Wan Q, et al. Chem Sci, 2018, 9: 5890.
- [7] Yin R, Zhang Y, Libisch F, et al. J Phys Chem Lett, 2018, 9: 3271.
- [8] Liu Q, Zhou X, Zhou L, et al. J Phys Chem C, 2018, 122: 1761.
- [9] Shen X, Zhang Z, Zhang D H. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17: 25499.
- [10] Liu T, Zhang Z, Fu B, et al. Chem Sci, 2016, 7: 1840.
- [11] Zhang Z, Liu T, Fu B, et al. Nat Commun, 2016, 7: 11953.
- [12] Fu B, Shan X, Zhang D H, et al. Chem Soc Rev, 2017, 46: 7625.
- [13] Fu B, Zhang D H. J Chem Theory Comput, 2018, 14: 2289.
- [14] Yuan D, Guan Y, Chen W, et al. Science, 2018, 362: 1289.
- [15] Althorpe S C, Hele T J. J Chem Phys, 2013, 139: 84115.
- [16] Craig I R, Manolopoulos D E. J Chem Phys, 2004, 121: 3368.
- [17] Craig I R, Manolopoulos D E. J Chem Phys, 2005, 122: 84106.
- [18] Craig I R, Manolopoulos D E. J Chem Phys, 2005, 123: 34102.

- [19] Collepardo-Guevara R, Suleimanov YV, Manolopoulos DE. J Chem Phys, 2009, 130: 174713.
- [20] Collepardo-Guevara R, Suleimanov YV, Manolopoulos DE. J Chem Phys, 2010, 133: 049902.
- [21] Lu X, Meng Q, Wang X, et al. J Chem Phys, 2018, 149: 174303.
- [22] Lorenz S, Scheffler M, Gross A. Phys Rev B, 2006, 73: 115431.
- [23] Jordan M J T, Thompson K C, Collins M A. J Chem Phys, 1995, 103: 9669.
- [24] Evenhuis C R, Lin X, Zhang D H, et al. J Chem Phys, 2005, 123: 134110.
- [25] Zhou Y, Zhang D H. J Chem Phys, 2014, 141: 194307.
- [26] Welsch R, Manthe U. J Chem Phys, 2015, 142: 64309.
- [27] Behler J. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13: 17930.
- [28] Chen J, Zhang D H. Scientia Sinica Chimica, 2015, 45: 1241.
- [29] Xu X, Chen J, Liu S, et al. J Comput Chem, 2019, 40: 1151.
- [30] Meng Q, Meyer H D. J Chem Phys, 2017, 146: 184305.
- [31] He D, Zhang T, Yuan J, et al. Chem Phys Lett, 2019, 715: 123.
- [32] Nguyen-Truong H T, Le H M. Chem Phys Lett, 2015, 629: 40.
- [33] Schroder M, Meyer H D. J Chem Phys, 2017, 147: 064105.
- [34] Beck M H, Jackle A, Worth G A, et al. Phys Rep, 2000, 324: 1.
- [35] Meyer H D. WIREs: Comput Mol Sci, 2012, 2: 351.
- [36] Vendrell O, Meyer H D. J Chem Phys, 2011, 134: 44135.
- [37] Meng Q, Faraji S, Vendrell O, et al. J Chem Phys, 2012, 137: 134302.
- [38] Meng Q, Meyer H D. J Chem Phys, 2013, 138: 14313.
- [39] Meng Q, Meyer H D. J Chem Phys, 2014, 141: 124309.

Reduction Method for Quantum Dynamics Study on Large Period Cyclic Molecule

SONG Qing-fei¹, CHEN Jun², MENG Qing-yong^{1*}

(1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A new reduction strategy for quantum dynamics study on the motion of large periodic cyclic molecules is proposed. On the basis of the path-integral quantum mechanics, in this work we show an equivalence relation between large periodic cyclic molecular motion and monomer motion. And hence, to computational study the large molecular motion based on the existing computing resources, only the motion of a single monomer needs to be accurately calculated. This strategy may greatly reduce the system degree of freedom and hence the computational cost, which implies an improvement of the computational cost efficiency.

Key words: Cyclic; Period; Large molecule; Path integral; Simplification