

## 基于物理模型构建高精度势能面 ——介绍一个计算化学综合实验

张晓龙\*, 金明善, 刘绍丽, 焉炳飞, 李运

烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005

**摘要:** 势能面在预测化学反应路径、分子光谱和动力学过程模拟等领域至关重要。现有的本科计算化学实验大多侧重应用商业软件对势能面进行拟合, 在编程方面鲜有涉及。本实验利用Fortran程序语言构建CO-He复合物的摩斯长程函数势能面。旨在通过本实验, 加深学生对势能面相关理论的理解, 培养学生编程技能, 为以后从事科研工作打好基础。

**关键词:** 计算化学综合实验; 势能面; 摩斯长程势能; 范德华相互作用

**中图分类号:** G64; O6

## Constructing High-Precision Potential Energy Surfaces Based on Physical Models: A Comprehensive Computational Chemistry Experiment

Xiaolong Zhang\*, Mingshan Jin, Shaoli Liu, Bingfei Yan, Yun Li

School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong Province, China.

**Abstract:** Potential energy surfaces play a pivotal role in predicting chemical reaction pathways, molecular spectroscopy, and simulating kinetic processes. While most existing undergraduate computational chemistry experiments emphasize using commercial software for potential energy surface fitting, they seldom incorporate programming components. This experiment employs Fortran programming to construct the Morse/Long-Range potential energy surface for CO-He complexes. Designed to enhance students' programming proficiency and deepen their theoretical understanding of potential energy surfaces, this experiment provides essential groundwork for future scientific research.

**Key Words:** Computational chemistry experiment; Potential energy surface; Morse/Long-Range potential; van der Waals interactions

势能面是物理化学中化学动力学研究的一个核心概念, 它涵盖了全局最小值、过渡态、反应路径等关键信息, 在分子光谱模拟、反应机理预测、反应散射截面计算、气体传输性质研究及材料设计等领域具有重要地位<sup>[1,2]</sup>。构建高精度势能面通常的思路是: 首先, 求解固定核坐标下电子的薛定谔方程, 获得势能面的能量点; 然后, 采用合适的分析势能函数形式, 利用最小二乘法对初始的能量点进行拟合, 获得分析势能函数形式中的参数; 最后, 通过这些参数获得势能面的表达式, 或者采用神经网络的方法也可以获得势能面。势能面的精度除了与从头算方法有关, 还与势能面解析函

收稿: 2024-11-11; 录用: 2025-02-14; 网络发表: 2025-06-06

\*通讯作者, Email: xiaolongzhang@ytu.edu.cn

基金资助: 烟台大学教学改革研究项目(JYXM2024076Q;JYXM2024047Y); 山东省本科高校教学改革面上项目(M2023301)

数形式及拟合方法有关。对于化学体系而言,一般追求化学精度(误差小于 $4.184\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),对于追求精细的振动转动光谱及超低温动力学模拟则需要光谱精度的势能面(误差小于 $1\text{ cm}^{-1}$ )。数据驱动神经网络模型因其灵活性和普适性,在高维势能面的拟合方面表现优异。蒋彬和郭华等人提出的置换不变多项式神经网络(PIP-NN)模型<sup>[3]</sup>,以及张东辉课题组发展的基本不变量神经网络(FI-NN)模型<sup>[4]</sup>,在小分子体系中展现了极高的拟合精度,并已广泛应用于反应动力学<sup>[5]</sup>和分子-表面相互作用<sup>[6]</sup>的研究领域。尽管神经网络模型拟合精度高,但其“数据驱动”的特性是把“双刃剑”,在缺乏足够的可靠数据或可靠的对称性约束时,神经网络模型会出现非物理外推。李辉课题组提出的基于物理函数的神经网络(MLRNet)模型,在 $\text{H}_2\text{O-Ar}$ 及 $\text{CO}_2\text{-He}$ 体系实现了更高的拟合精度<sup>[7]</sup>。

物理驱动的势能模型具有明确的解析形式和可实验确定的模型参数。常用的模型势包括Lennard-Jones势、Buckingham势、Morse势和简谐势等。摩斯长程(Morse/Long-Range, MLR)势是Morse势的衍生模型,它在长程和短程性质上表现最佳,具有可靠的物理基础和出色的光谱精度拟合能力,在范德华复合物体系中显示出优异的光谱预测和模拟效果<sup>[8]</sup>。掌握构建势能面的方法有助于加深对物理化学基础的理解,并为科研工作奠定基础。近年来,国内多所高校开设了计算化学及实验课程<sup>[9-12]</sup>,显著提高了学生对计算化学概念的理解。对于未来从事计算化学研究的学生而言,除了熟练使用商业软件,还需具备扎实的计算机编程能力。Fortran是一种专为科学和工程计算设计的编程语言,以其高效的执行效率著称。众多数学计算库(包括标准库)均采用Fortran编写,且它是高斯软件的主要编程语言。因此,本文设计了一个计算化学综合实验,使用Fortran语言构建CO-He复合物的摩斯长程势能面,旨在加深学生对势能面概念的理解,并培养其编程技能。

## 1 实验目的

- (1) 理解势能面的概念及物理意义,了解势能面的构建方法;
- (2) 掌握范德华复合物能量的从头算方法,能够使用计算化学软件进行单点能的计算;
- (3) 了解摩斯长程势能函数的表达形式,能在已有代码的基础上修改代码,养成分析解决问题的思维方法。
- (4) 分析CO-He复合物势能面中的全局最小点、过渡态与最小能量路径。

## 2 实验原理

在玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer, B-O)近似下,体系整体的波函数表示为电子波函数与原子核波函数的乘积。通过在不同几何构型下求解电子薛定谔方程,可以得到势能面(Potential Energy Surface, PES),这个过程被称为电子结构计算。根据所需的计算精度和计算能力,可以采用多种从头算方法,包括Hartree-Fock (HF)方法、密度泛函理论(如B3LYP)、半经验方法(如AM1)以及后自洽场方法(如CCSD)。

如上所述,势能面(PES)由特定核构型下的能量 $E(\mathbf{R})$ 构成。对于由 $N$ 个原子组成的非线性分子体系,其能量是 $3N-6$ 个坐标变量的函数(线性分子则为 $3N-5$ )。这个函数的几何图形是一个 $3N-6$ 或 $3N-5$ 维的超曲面,即PES。势能面包含以下概念:(1) 全局最小点(global minima)即最稳定的构型。(2) 局域最小点(local minima),即在数学上对坐标函数的一阶导数为0而二阶导数大于等于0。(3) 鞍点(saddle point),即对坐标一阶导数为0而二阶导数不全大于0。一般情况下,一阶鞍点常被称为过渡态(transition state)。

势能面可以用分析函数形式表示,二维MLR势能函数可以表示为<sup>[13]</sup>:

$$V_{\text{MLR}}(R, \theta) = D_e(\theta) \times \left[ 1 - \frac{u_{\text{LR}}(R, \theta)}{u_{\text{LR}}(R_e, \theta)} e^{-\beta(R, \theta) \gamma_p^{\text{eq}}(R, \theta)} \right]^2 \quad (1)$$

其中,  $D_e(\theta)$ 表示为势阱深度,  $R_e$ 表示平衡核间距,  $u_{\text{LR}}(R, \theta)$ 表示长程相互作用函数:

$$u_{LR}(R, \theta) = \frac{C_{m1}(\theta)}{R^{m1}} + \frac{C_{m2}(\theta)}{R^{m2}} + \dots + \frac{C_{m(last)}(\theta)}{R^{m(last)}} \quad (2)$$

指数项的径向变量为:

$$y_p^{eq}(R, \theta) = \frac{R^p - R_e^p(\theta)}{R^p + R_e^p(\theta)} \quad (3)$$

指数项系数可以展开为:

$$\beta(R, \theta) = y_p^{ref}(R, \theta)\beta_\infty(\theta) + [1 - y_p^{ref}(R, \theta)] \sum_{i=0}^N \beta_i(\theta) y_q^{ref}(R, \theta)^i \quad (4)$$

$\beta_\infty$ 数学表达式为 $\beta_\infty(\theta) = \ln[2D_e/u_{LR}(R_e, \theta)]$ , 参数 $D_e(\theta)$ ,  $R_e(\theta)$ ,  $\beta_i(\theta)$ 可以通过勒让德多项式进行展开, 如 $D_e(\theta) = \sum_l D_e P_l(\cos\theta)$ 。

### 3 实验仪器

计算机, Molpro2012软件<sup>[14]</sup>, Tecplot (或Veusz)等绘图软件。

## 4 实验内容

### 4.1 CO-He复合物在不同构型下能量点的计算

CO-He复合物的构型在Jacobi坐标下如图1所示,  $R$ 为CO质心到He原子间的距离,  $\theta$ 为 $R$ 与CO轴之间的夹角,  $r$ 为C原子到O原子的距离, 本实验固定为1.05241 Å (1 Å = 0.1 nm)。

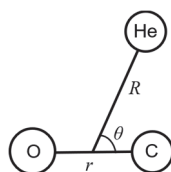


图1 Jacobi坐标下的CO-He复合物构型示意图

计算CO-He复合物的从头算能量点步骤如下: 首先, 打开一个名为“example.com”的文本文件, 并输入表1所示的内容。然后, 在服务器中运行“molpro example.com”命令, 生成输出文件“example.out”, 并从中提取“eccsdT”关键词对应的数值。最后, 设置 $R$ 从3.2 Å变化到10.0 Å, 步长为0.1 Å;  $\theta$ 从0°变化到180°, 步长为10°, 以获得不同构型下CO-He复合物的能量点。

### 4.2 CO-He复合物势能面的构建

#### 4.2.1 MLR势能参数的选取

首先, 将获得的能量分为两种情况: 角度固定和径向固定。对于角度固定的情况, 执行命令“./betafit < 1D-in.5 > 1D-out.6”, 并在“1D-out.6”文件中提取“ $p = q = 3$ ”对应的MLR势能参数 $\{D_e(\theta), R_e(\theta), \beta_i(\theta)\}$ 的初始值。接着, 使用这些初始值进行角度和径向的二维拟合, 执行“./tdfit < 2D-in.5 > 2D-out.6”命令。在拟合过程中, 调整“2D-in.5”文件中的参数 $D_e(\theta), R_e(\theta), \beta_i(\theta)$ , 以找到使均方根偏差(RMSD)最小的参数组合, 具体参数见表2。文中提到的“betafit”和“tdfit”分别是一维和二维最小二乘法拟合程序<sup>[15]</sup>。

#### 4.2.2 势能面Fortran程序的构建

将RMSD最小的参数集输入Fortran势能面程序“2DPES”, 并将整个程序命名为“PES.f”。程序的主要结构详见表3, 其中展示了如何通过“call+子程序名”语句调用Fortran势能面代码。表3还包含了“2DPES”子程序的部分代码, 涉及参数输入和MLR形式。使用gfortran或ifort命令编译“PES.f”文件(例如, ifort PES.f ./a.out), 生成势能面数据文件“co-he-eng.dat”。通过判段程序输出值与初始值是否一致, 来验证验证势能面代码的准确性。

**表1 势能面扫描输入文件及注解**

内容	注释	内容	注释
***,CO-He	! 标题	DUMMY He;	! 计算CO能量
Geometry={angstrom	! Z 矩阵结构输入	hf;	
X;		{ccsd(t),NOCHECK;maxit,50;}	
C, X, RC;		Eco=energy;	
He, X, R, C, Theta;		DUMMY C,O;	! 计算He能量
O, X, RO, He, 180.0-Theta, C, 180.0;}		hf;	
RC= 0.601295		{ccsd(t),NOCHECK;maxit,50;}	
RO=0.451115		EHe=energy;	
R=3.0	! R变量输入	eccsd=Etot-Eco-EHe	! 相互作用能
Theta=30.0	! $\theta$ 变量输入	{table,Theta,R,eccsd;	! 打印结果的表格
basis=avtz	! 机组输入	head, Theta,R,eccsd;	! 表格的标题
hf;	! 闭壳层scf	ftyp,F,F,F;	! 数据类型
{ccsd(t),NOCHECK;maxit,50;}	! 进行ccsd(t)计算	digits,2,2,6;}	! 小数点位数
Etot=energy;	! 计算总能量		

**表2 不同参数个数对应的拟合RMSD**

次数	$D_e$	$R_e$	$\beta_i$	RMSD
1	8	8	5	0.192
2	8	6	5	0.167
3	10	8	5	0.197

**表3 势能面的部分Fortran程序及注解**

内容	注释
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)	! 定义变量
OPEN(6,FILE='co-he-eng.dat')	! 打开'co-he-eng.dat'文件
do 11 theta=0.0d0,180.1d0, 1.0d0	! 角度部分从0到180, 步长为1
do 22 r=3.0d0,10.00d0,0.1d0	! 径向部分从3到10, 步长为0.1
call 2DPES(r,theta,veng)	! 打开子程序, 输出变量veng
write(6,999) theta, r, veng	! 将角度, 径向, 能量输出到6文件
22 continue	! 径向部分循环结束
11 continue	! 角度部分循环结束
999 format(1x,2F8.4,15.5)	! 格式输出
end	! 结束程序
Subroutine 2DPES(R,TH,YC)	! 势能面子程序
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)	! 定义变量
DATA (DE(1,1),I=1,8)/.../	! 输入 $D_e$ 参数
DATA (RE(1,1),I=1,6) /.../	! 输入 $R_e$ 参数
DATA (PHI(1,1),I=1,5) /.../	! 输入 $\beta$ 参数
VLR= (CN/Re**6)*(C6Sum+C7Sum/Re+C8Sum/Re**2)	! 公式(2)
phiINF= DLOG(2.d0*De/VLR)	! 公式(4)
yp= (RTPp - AREFp)/(RTPp + AREFp)	! 公式(3)
XPW= DEXP(-XP*ype) * VLR/VLR	
YC= De*(1.d0 - XPW)**2-De+Vasy	! 公式(1)

本实验提到的MLR模型Fortran程序代码可以适用于线性分子与原子组成的范德华相互作用体系，需对“2DPES”子程序代码中 $D_e$ 、 $R_e$ 、 $\beta$ 拟合参数个数及数值进行修改。

### 4.3 数据处理与势能面构象分析

根据势能面输出文件“co-he-eng.dat”，绘制能量关于角度和径向的等高线图(见图2)，并标出全局最小值、局部最小值和过渡态的位置。通过势能面程序确定这些构型的具体能量值。CO-He复合物的全局最小值出现在 $\theta = 65.9^\circ$ ， $R = 3.11 \text{ \AA}$ 能量为 $E = -24.604 \text{ cm}^{-1}$ 。存在两个局部最小值，分别在 $\theta = 180.0^\circ$ ， $R = 4.28 \text{ \AA}$ 和 $\theta = 0.0^\circ$ ， $R = 3.65 \text{ \AA}$ ，能量分别为 $-11.889 \text{ cm}^{-1}$ 与 $-11.489 \text{ cm}^{-1}$ 。势能面的各向异性可以通过对称性适配的微扰理论(SAPT)，从能量分解角度进行理解。在局部最小值区域，色散作用能为主要贡献；而在全局最小值区域，短程交换能为主要贡献<sup>[16]</sup>。

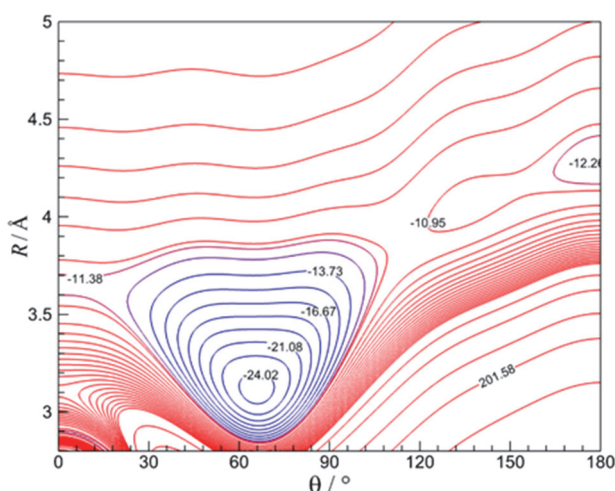


图2 CO-He复合物关于径向与角度部分的势能面示意图

## 5 思考题

- (1) 依据构建的势能面，绘制角度方向的最小能量曲线。(提示：参考表2中的代码，保留角度方向循环，以寻找径向部分的最小能量值。)
- (2) 对比HF、MP2、CCSD(T)等不同从头算方法计算得到的全局最小点能量点的差异。
- (3) 利用势能面程序，确定 $\theta = 0^\circ$ 和 $180^\circ$ 时的能量最低值，并分析He原子在C端或O端的稳定性。
- (4) 根据本实验的物理模型构建策略，构建CO与Ne、Ar等稀有气体的势能面，寻找全局最小点，并与CO-He体系进行比较。
- (5) 使用Gaussian软件计算能量点，并比较不同计算软件的优劣。考虑分子非刚性处理时，分子特征振动及其他振动模式的耦合可能对计算结果产生偏差。

## 6 实验安排与建议

本研究性计算化学实验涵盖从头算、摩斯长程势能函数及Fortran编程等内容，适合大三下学期或大四上学期学生，他们已具备结构化学、计算化学知识及基础计算机语言技能。实验共设8学时，安排如下：(1) 介绍Molpro软件，包括编写输入文件、提交作业、整理输出结果，2学时；(2) 讲解Fortran语法基础，介绍摩斯长程势函数，改写并运行简单Fortran程序，2学时；(3) 讲解数据拟合方法，获取拟合势能面参数，2学时；(4) 讲解利用Fortran构建势能面的原理，分析整理数据，2学时。实验过程中，将根据每学时的完成情况，对过程性评价和实验效果进行衡量，如整理从头算结果、获取势能参数、分析程序运行结果等。

教学中, 本实验不过多讲解各种从头算方法, 而侧重培养科学思维和研究能力: (1) 引导学生从封闭性实验转向开放性、研究导向的探索; (2) 介绍现代计算化学生态系统, 了解其发展历程; (3) 强调计算结果的不确定性分析和批判性思维, 探索提高势能面拟合精度的方法; (4) 融入跨学科计算思维, 如机器学习在势能面构建中的应用; (5) 建立以科研为导向的实验教学模式, 培养创新能力和方法学思维。

## 7 结语

通过本实验的开设, 使学生充分认识到量子化学计算能够从微观层面描述化学反应的势能面、反应路径、全局最小点、过渡态等抽象概念。同时, 本实验侧重培养学生的编程能力, 通过动手编写程序代码, 从原理上搞清楚势能面的构建原理与流程。该实验加强了学生对基本概念和基本原理的理解, 让学生体验到计算化学的魅力, 培养学生的科学思维和研究能力。

## 参 考 文 献

- [1] 朱文涛. 基础物理化学(下册). 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [2] 孙冰清, 张婷, 刘磊. 化学教育(中英文), **2023**, *44* (20), 103.
- [3] Jiang, B.; Guo, H. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 054112.
- [4] Chen, R.; Shao, K.; Fu, B.; Zhang, D. H. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 204307.
- [5] Jiang, B.; Guo, H. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, 166101.
- [6] Shi, H.; Liu, T.; Fu, Y.; Wu, H.; Fu, B.; Zhang, D. H. *Chin. J. Chem. Phys.* **2022**, *35*, 443.
- [7] Li, Y.; Zhai, Y.; Li, H. *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19*, 1421.
- [8] Zhang, X. L.; Ma, Y. T.; Zhai, Y.; Li, H. *J. Chem. Phys.* **2018**, *139*, 164315.
- [9] 张恒, 贾春江, 宋其圣, 苑世领. 化学教育(中英文)**2023**, *44* (20), 121.
- [10] 袁汝明, 傅钢, 韩国彬. 大学化学, **2011**, *26* (3), 47.
- [11] 周佳. 大学化学, **2024**, *39* (3), 351.
- [12] 李辉, 钱虎军, 曲泽星, 朱有亮, 李延春, 翟羽. 化学教育(中英文), **2022**, *43* (14), 86.
- [13] Li, H.; Zhang, X. L.; Le Roy R. J.; Roy P.-N. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 164315.
- [14] Werner, H. J.; Knowles, J. R.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schutz, M. MOLPRO Version 2012.1; MOLPRO: Stuttgart, Germany, 2012.
- [15] Le Roy R. J. betaFIT 2.0. [2025-05-14]. <http://leroy.uwaterloo.ca/programs/>
- [16] Moszynski, R.; Korona, T.; Wormer, P. E. S.; van der Avoird, A. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 321.