

辛算法在准经典轨迹计算中的应用: H+H₂体系*

吴 韶^① 沈长圣^① 居冠之^{①②**} 居 宁^③

(①南京大学配位化学国家重点实验室, 化学系, 亚微观固态化学研究所, 南京 210093; ②山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; ③Department of Mathematics, Duke University, Durham, NC 27708-0320, USA)

摘要 采用辛算法模拟了 H + H₂ 在 BKMP 势能面上的长时间动力学行为, 并和 Runge-Kutta 方法计算的结果进行了比较。结果表明, 采用 Runge-Kutta 方法模拟长时动力学行为时体系中出现动力学耗散行为, 导致无法真实的模拟体系的物理实际; 而采用辛算法模拟精确度更高, 四阶辛算法误差只有 Runge-Kutta 法的约百分之一, 六阶辛算法的误差则更小, 体系中也未见动力学耗散行为。这些结果说明, 在进行长时动力学行为模拟的时候, 在保持体系能量守恒性上, 辛算法应当是一种更好的积分方法。

关键词 辛算法 准经典轨迹法 H+H₂ 体系

自从 20 世纪 60 年代以来, 准经典轨迹法(QCT)已经经历了很长时间的发展^[1,2]。到今天, 这种方法已经成为动力学的例行方法之一, 有人将它称作化学反应的计算机实验。在准经典轨迹研究中, RK 算法及 Gear 算法^[3]是比较常用的积分算法。长期以来, 对经典轨迹法的结果的改进主要来自于拟合的更精确的势能面。而经典轨迹法的计算结果本身也被当作势能面拟合得好不好的一个判断方法。但是, 在我们的研究中我们发现, 对于很多体系来说, 采用耗散的积分方法(Runge-Kutta 是其中的一个代表, 自然还包括其他一些方法), 当轨迹时间较长时, 发生能量损失现象。换句话说, 在长时间的模拟时, 体系表现出能量耗散现象。这一现象在研究体系非线性行为, 体系 IVR 过程, 以及大分子动力学过程等需要长时间模拟计算的系统时, 将会变得十分严重, 值得关注。从数学上来看, QCT 计算的质量, 显然不仅与势能面的选择有关, 而且与所用的积分算法有关。也就是说, 并不是采用的势能面更精确, 经典轨迹法计算的结果就会更好。积分方法在其中也起到了一定的作用。所以说, 改进经典轨迹法的计算结果包括两个方面: 势能面的改进, 以及积分方法的改进。

近年来, 以辛几何为理论框架发展了一种新的 Hamilton 系统数值积分方法^[4~10], 其插分格式可以精确地反映体系 Hamilton 相流最重要的几何特性, 即辛结构的保持, 而辛结构是 Hamilton 相流的一种整体结构。这种结构能否保持, 往往决定了长期演化计算的有效与否。具体到 QCT 计算所研究的 Hamilton 体系来说, 即决定了体系长时间演化时能量和角动量是否守恒。在辛算法出现以前, Hamilton 系统的一些长时间演化的研究所采用的各种数值方法都因为其截断误差的累积, 导致人工耗散而不能保持其辛结构, 从而引进一些非 Hamilton 相流的特征, 甚至完全歪曲了运动性质, 导致 QCT 研究中体系长时间演化时能量和角动量不守恒。因此, 在动力学研究中, 辛算法的应用有着很大的价值。

2001-05-16 收稿, 2001-08-23 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 29873023)

** 联系人, E-mail: gjzj@nju.edu.cn

Schlier 和 Seiter^[9]对长时轨迹采用了四阶和六阶辛算法, 并与六阶的 Gear 算法^[3]进行比较, 2000 年, 他们还报道了新的六阶和八阶辛算法在经典轨迹中的应用^[10]. 他们固定轨迹时间在不同的积分步长下进行积分. 我们采用四阶和六阶辛算法模拟了 H + H₂ 长时间动力学行为, 并和 Runge-Kutta 方法(一种经典的积分方法)计算的结果进行了比较. 我们固定积分步长, 在不同的轨迹时间下对不同初始条件进行积分.

1 计算方法和细节

在反应动力学研究中, 我们常可以把 Hamilton 系统写成可分离形式:

$$H(p, q) = T(p) + V(q) \quad (1)$$

相应的运动方程为

$$\dot{q} = \frac{\partial T}{\partial p} = \Phi(p) \quad (2)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial V}{\partial q} = \Psi(q) \quad (3)$$

四阶^[11]和六阶辛算法^[6]可以表示为下列形式:

$$q_i = q_{i-1} + hc_i \Phi(p_{i-1}) \quad (4)$$

$$p_i = p_{i-1} + hd_i \Psi(q_i) \quad (5)$$

$$i = 1, 2, \dots$$

其中 h 是积分步长, c_i 和 d_i 为待选参数; 关于待选参数的选择, 可以用类似于 Runge-Kutta 的方法确定, 也可利用算法合成的方法.

对于四阶辛算法(S4), 我们选用以下参数^[11]:

$$c_1 = c_4 = 1/6(2+a), \quad c_2 = c_3 = 1/6(1-a), \\ d_1 = d_3 = 1/3(2+a), \quad d_2 = -1/3(1+2a), \quad d_4 = 0 \quad (6)$$

其中 $a = \sqrt[3]{2} + \sqrt[3]{1/2}$.

对于六阶辛算法(S6), 我们选用如下形式^[6]:

$$c_1 = c_8 = W_3/2, \quad c_2 = c_7 = (W_3 + W_2)/2, \quad c_3 = c_6 = (W_2 + W_1)/2, \quad c_4 = c_5 = (W_1 + W_0)/2, \\ d_1 = d_7 = W_3, \quad d_2 = d_6 = W_2, \quad d_3 = d_5 = W_1, \quad d_4 = W_0, \quad d_8 = 0 \quad (7)$$

其中 $W_1 = -1.17767998417887$, $W_2 = 0.235573213359357$, $W_3 = 0.784513610477560$, $W_0 = 1 - 2(W_1 + W_2 + W_3)$.

更详细的证明和推导可参见文献[6,11,12].

2 计算结果与讨论

众所周知, 在反应动力学的研究中, H₃ 体系可以称作反应动力学的“氢原子”^[13], 因此作为例子, 我们就对 H + H₂ 体系比较了分别采用辛算法和常规的 Runge-Kutta 方法模拟的长时动力学行为. 在对 H₃ 体系进行研究的过程中, 人们发展出了许多种不同的势能面. 这里所采用的势能面, 为“Boothroyd-Keogh-Martin-Peterson”(BKMP)势能面^[14]. 该势能面为最新全 *ab initio* 势能面. 对于在该势能面上的 H + H₂ → H₂ + H 反应, 垒高为 (15.20 ± 0.15) mhartree.

我们计算了该体系在该势能面上的长时间动力学行为. 在计算中, 我们比较了四阶辛算

法(S4)、六阶辛算法(S6)和四级 Runge-Kutta 方法(RK4)的长时间动力学行为。积分步长为 0.02 atu(1atu = 5.38E-15s)。为了保证所得的结果具有可比性，我们采用了同样一组初始随机数。为了进一步地了解体系的初始态不同对结果有没有影响，我们针对一系列不同的初始态进行了计算。

模拟计算的结果列于图 1, 2 和表 1。我们在图 1 上描绘体系总能量随着步数变化的曲线。由图 1 上可以看出，如果在模拟时采用 RK 法，其体系总能量随步数增大而迅速减小。这条曲线的斜率为 -1.6×10^{-5} eV/20atu。显然，当步数很大的时候，体系的能量会降低很多。换句话说，体系的能量随着步数增加发生了耗散现象。我们认为计算误差主要包括随机误差和局部截断误差。在积分的开始几步，局部截断误差产生。随着积分的继续，误差不断累积，从而误差不断增大。然而，对于辛算法来说，并没有表现出能量耗散现象。在积分的开始几步，也有局部截断误差产生。但是随着积分的继续，误差不是累积。在计算步数达到 60000 步的时候，对应于辛算法(四阶和六阶)的曲线仍然是一条平直的直线，体系的能量几乎是一个常数。对于四阶辛算法，在图 1 中可以发现它只在小数点后第 5 位数出现变化，体系在其原始能量附近有轻微的振荡现象。但是，并无耗散现象发生。而对于六阶辛算法，在图 1 中就是一条平直的直线。其实能量只在小数点后第 7 位数才出现变化，在图中根本就表现不出来。

图 2 中给出了 H-H 距离随着步数变化的曲线。在步数比较小的时候，体系采用 3 种不同的方法计算的得到的轨迹基本上没有区别。也就是说，采用 3 种方法模拟，其轨迹行为相同。但是，随着步数变大，情况有所改变。可以从图 2 上看出，在这 60000 步的最后 200 步中，用 3

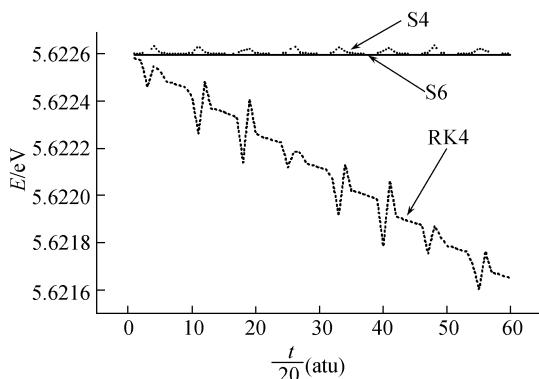


图 1 反应 $\text{H} + \text{H}_2(v = 1, j = 1) \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ 在 0.1 eV 平动能下，RK4, S4, S6 计算的体系总能量随着积分步数的变化

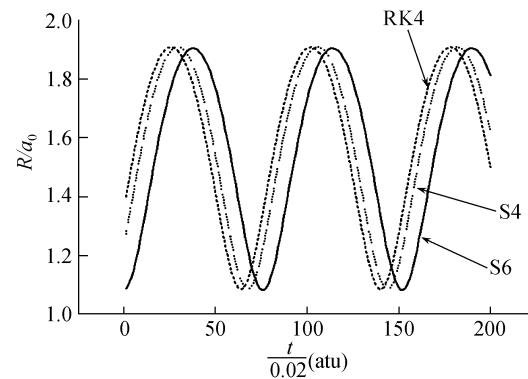


图 2 反应 $\text{H} + \text{H}_2(v = 1, j = 1) \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ 在 0.1 eV 平动能下，60000 步的最后 200 步中 H-H 距离随着积分步数的变化

种方法模拟得到的 3 条轨迹的行为有所不同。其相位有偏差。这种偏差是由模拟中体系能量守恒性的不同带来的。我们现在也无法判定哪条轨迹更精确，而且 Schlier^[9,10]发现体系的能量守恒性不能保证轨迹的正确性。但是，我们认为体系的能量守恒是模拟过程中必要不充分条件，怎样保证轨迹的正确性应该在能量守恒的前提下进行研究，所以研究体系的能量守恒性还是很有必要的。

在表 1 中我们给出了 3 种不同方法对应于不同初始态的能量的相对误差。在 60000 步之后，体系总能量与模拟开始时体系的总能量出现偏差。从表上可以看出，不管采用哪种模拟方法，

表1 不同初始态经过60000步计算之后的能量损失的相对值^{a)}采用四阶Runge-Kutta法计算的结果

		<i>j</i> = 0	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 10	<i>j</i> = 20
<i>E_t</i> = 0.1 eV	<i>v</i> = 0	3.65×10 ⁻⁵	3.45×10 ⁻⁵	1.57×10 ⁻⁵	1.49×10 ⁻⁶
	<i>v</i> = 1	1.75×10 ⁻⁴	1.68×10 ⁻⁴	7.45×10 ⁻⁵	1.12×10 ⁻³
	<i>v</i> = 3	6.65×10 ⁻⁴	4.40×10 ⁻⁴	6.98×10 ⁻⁴	—
	<i>v</i> = 5	1.36×10 ⁻³	1.16×10 ⁻³	3.99×10 ⁻⁴	—
<i>E_t</i> = 0.6 eV	<i>v</i> = 0	3.82×10 ⁻⁵	2.67×10 ⁻⁵	9.13×10 ⁻⁵	1.15×10 ⁻³
	<i>v</i> = 1	1.51×10 ⁻⁴	1.43×10 ⁻⁴	2.69×10 ⁻⁴	1.18×10 ⁻⁴
	<i>v</i> = 3	9.51×10 ⁻⁶	4.86×10 ⁻⁴	2.90×10 ⁻⁵	—
	<i>v</i> = 5	4.50×10 ⁻⁴	3.30×10 ⁻⁵	4.41×10 ⁻⁴	—
<i>E_t</i> = 1.2 eV	<i>v</i> = 0	2.46×10 ⁻⁵	3.55×10 ⁻⁵	1.92×10 ⁻⁵	9.47×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 1	1.12×10 ⁻⁴	1.48×10 ⁻⁴	2.64×10 ⁻⁴	2.12×10 ⁻⁴
	<i>v</i> = 3	1.17×10 ⁻⁴	2.72×10 ⁻⁵	3.27×10 ⁻⁵	—
	<i>v</i> = 5	3.79×10 ⁻⁴	1.08×10 ⁻⁴	1.09×10 ⁻⁴	—
<i>E_t</i> = 1.8 eV	<i>v</i> = 0	3.17×10 ⁻⁶	2.81×10 ⁻⁵	4.47×10 ⁻⁶	2.21×10 ⁻⁵
	<i>v</i> = 1	4.15×10 ⁻⁶	1.30×10 ⁻⁴	6.01×10 ⁻⁶	1.72×10 ⁻⁵
	<i>v</i> = 3	2.56×10 ⁻⁵	5.60×10 ⁻⁴	1.78×10 ⁻⁴	—
	<i>v</i> = 5	4.71×10 ⁻⁴	2.53×10 ⁻⁴	5.82×10 ⁻⁴	—

采用四阶辛算法计算的结果

		<i>j</i> = 0	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 10	<i>j</i> = 20
<i>E_t</i> = 0.1 eV	<i>v</i> = 0	4.05×10 ⁻⁸	-1.35×10 ⁻⁷	-7.96×10 ⁻⁸	4.95×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 1	-1.01×10 ⁻⁶	-1.04×10 ⁻⁶	-1.38×10 ⁻⁷	7.09×10 ⁻⁶
	<i>v</i> = 3	5.77×10 ⁻⁶	-2.56×10 ⁻⁶	1.64×10 ⁻⁸	—
	<i>v</i> = 5	1.38×10 ⁻⁵	-7.21×10 ⁻⁶	-3.37×10 ⁻⁶	—
<i>E_t</i> = 0.6 eV	<i>v</i> = 0	6.17×10 ⁻⁷	-7.51×10 ⁻⁷	-3.32×10 ⁻⁷	-2.59×10 ⁻⁵
	<i>v</i> = 1	-3.64×10 ⁻⁷	1.86×10 ⁻⁶	-2.21×10 ⁻⁶	-4.63×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 3	-4.63×10 ⁻⁶	-1.15×10 ⁻⁵	2.69×10 ⁻⁶	—
	<i>v</i> = 5	3.03×10 ⁻⁶	-4.86×10 ⁻⁶	-4.72×10 ⁻⁶	—
<i>E_t</i> = 1.2 eV	<i>v</i> = 0	-9.42×10 ⁻⁸	-2.65×10 ⁻⁷	-2.89×10 ⁻⁸	6.70×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 1	9.05×10 ⁻⁷	-1.02×10 ⁻⁶	-5.17×10 ⁻⁶	-1.26×10 ⁻⁶
	<i>v</i> = 3	-8.87×10 ⁻⁸	4.07×10 ⁻⁷	-3.87×10 ⁻⁷	—
	<i>v</i> = 5	-4.14×10 ⁻⁶	-2.22×10 ⁻⁵	4.45×10 ⁻⁷	—
<i>E_t</i> = 1.8 eV	<i>v</i> = 0	1.28×10 ⁻⁷	-5.76×10 ⁻⁷	-7.02×10 ⁻⁸	-5.32×10 ⁻⁶
	<i>v</i> = 1	1.23×10 ⁻⁶	1.51×10 ⁻⁶	-9.47×10 ⁻⁸	-4.57×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 3	8.05×10 ⁻⁶	-4.45×10 ⁻⁵	-9.32×10 ⁻⁶	—
	<i>v</i> = 5	9.70×10 ⁻⁶	-1.30×10 ⁻⁵	-9.34×10 ⁻⁶	—

采用六阶辛算法计算的结果

		<i>j</i> = 0	<i>j</i> = 1	<i>j</i> = 10	<i>j</i> = 20
<i>E_t</i> = 0.1 eV	<i>v</i> = 0	5.88×10 ⁻⁸	-5.32×10 ⁻⁸	5.64×10 ⁻⁸	-2.44×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 1	8.04×10 ⁻⁸	6.18×10 ⁻⁸	-8.36×10 ⁻⁸	-2.17×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 3	2.23×10 ⁻⁷	-9.03×10 ⁻⁸	4.35×10 ⁻⁷	1.99×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 5	1.57×10 ⁻⁷	-5.47×10 ⁻⁷	4.11×10 ⁻⁷	-8.64×10 ⁻⁸
<i>E_t</i> = 0.6 eV	<i>v</i> = 0	2.55×10 ⁻⁸	-1.31×10 ⁻⁸	4.86×10 ⁻⁸	-1.10×10 ⁻⁶
	<i>v</i> = 1	2.63×10 ⁻⁷	1.36×10 ⁻⁷	1.75×10 ⁻⁷	-7.76×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 3	5.93×10 ⁻⁷	4.64×10 ⁻⁷	-1.33×10 ⁻⁷	-7.84×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 5	-4.03×10 ⁻⁷	-5.25×10 ⁻⁸	6.99×10 ⁻⁷	-2.49×10 ⁻⁷
<i>E_t</i> = 1.2 eV	<i>v</i> = 0	3.80×10 ⁻⁸	-1.29×10 ⁻⁷	-8.66×10 ⁻⁸	1.28×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 1	-1.41×10 ⁻⁷	-4.97×10 ⁻⁸	5.04×10 ⁻⁷	-8.51×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 3	-7.53×10 ⁻⁷	-9.26×10 ⁻⁸	-1.52×10 ⁻⁷	4.73×10 ⁻⁸
	<i>v</i> = 5	-4.50×10 ⁻⁷	5.54×10 ⁻⁸	6.57×10 ⁻⁸	-3.13×10 ⁻⁷
<i>E_t</i> = 1.8 eV	<i>v</i> = 0	-5.04×10 ⁻⁹	-3.70×10 ⁻⁸	-1.57×10 ⁻⁸	4.13×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 1	1.49×10 ⁻⁷	-2.16×10 ⁻⁷	1.11×10 ⁻⁷	2.09×10 ⁻⁹
	<i>v</i> = 3	-1.09×10 ⁻⁶	2.43×10 ⁻⁶	1.17×10 ⁻⁶	2.28×10 ⁻⁷
	<i>v</i> = 5	6.39×10 ⁻⁷	-1.57×10 ⁻⁷	3.89×10 ⁻⁷	1.98×10 ⁻⁷

a) 表中表示三原子在模拟中分离了(H+H₂→H+H+H), *v*, *j* 表示初始振动量子数和转动量子数, *E_t* 表示初始平动能

对于体系不同的初始态, 所得到的能量差值都是不同的. 对于 Runge-Kutta 方法来说, 体系的能量始终是降低的. 所以, 这个差值始终是个正值. 由于在不同的初始态下, 长时间模拟得到

的最终产物的态有所不同。虽然我们还没有办法给出对应于初始态能量损失大小的比较好的关系表示方法，但是，仍然可以说，对于不同的初始态，由 Runge-Kutta 法计算所得到结果都具有耗散性。对于采用辛算法模拟所得到的结果来说，情况完全不同。显然，其能量有时升高，有时降低。也就是说，其能量差值有正有负，是随机性的。实际上，对比前面的图，可以很容易地看出，由于在传播过程中体系总能量几乎不发生变化，这种能量差值主要是来自开始时计算的误差。在 60000 步之后，辛算法带来的误差比起 Runge-Kutta 方法带来的误差要小得多。实际上，四阶辛算法的误差只有 Runge-Kutta 法的大约百分之一，而六阶辛算法的误差比四阶辛算法的又要小一些。换句话说，采用 Runge-Kutta 进行模拟时由于积分方法耗散带来的误差，在采用辛算法时可以被消除。从这个意义上来说，采用辛算法可以改进原先采用 Runge-Kutta 法进行计算得到的结果，而且六阶辛算法比四阶辛算法更好些。

3 结论

通过对辛算法和常规的 Runge-Kutta 方法的长时间行为进行对比，我们发现后者对于长时间动力学行为的描述中出现耗散现象，从而降低了模拟结果的可信程度。而辛算法则能较好的保证体系能量保守性，四阶辛算法误差只有 Runge-Kutta 法的约百分之一，六阶辛算法的误差则更小，所以在采用经典轨迹法进行长时间动力学行为的研究时，为了提高模拟结果的质量，除了采用更好的(更高精度的)势能面外，还应该考虑采用辛算法作为积分方法。

参 考 文 献

- 1 Karplus M, Porter R N, Sharma R D. Exchange reactions with activation energy. I . Simple barrier potential for (H, H₂). *J Chem Phys*, 1965, 43: 3259~3287
- 2 Porter R N. Molecular trajectory calculations. *Ann Rev Phys Chem*, 1974, 25: 317~355
- 3 Gear C W. Hybrid methods for initial value problems in ordinary differential equations. *SIAM J Numer Anal, Ser B*, 1965, 2: 69~86
- 4 Feng K. Proceedings of the 1984 Beijing Symposium on Differential Geometry and Differential Equations-Computation of Partial Differential Equation. Feng K, ed. Beijing: Science Press, 1985. 42~58
- 5 Feng K, Wu H, Qin M, et al. Construction of canonical difference schemes for Hamiltonian formalism via generating functions. *J Comp Math*, 1989, 7: 71~96
- 6 Yoshida H. Construction of higher order symplectic integrators. *Phys Lett A*, 1990, 150: 262~268
- 7 廖新浩, 刘林. 辛算法在限制性三体问题数值研究中的应用. *计算物理*, 1995, 12: 102~108
- 8 吴连均, 井孝功, 吴兆麟. Schrödinger 方程的辛结构与量子力学的辛算法. *计算物理*, 1995, 12: 127~130
- 9 Schlier Ch, Seiter A. Symplectic integration of classical trajectories: A case study. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 9399~9404
- 10 Schlier Ch, Seiter A. High-order symplectic integration: An assessment. *Comp Phys Comm*, 2000, 130: 176~189
- 11 Qin M, Wang D, Zhang M. Explicit symplectic difference schemes for separable Hamiltonian systems. *J Comp Math*, 1991, 9: 211~221
- 12 Feng K, Wang D. A note on conservation laws of symplectic difference schemes for Hamiltonian systems. *J Comp Math*, 1991, 3: 229~237
- 13 Baer M. Theory of Chemical Reaction Dynamics. Baer M, ed. Bocaraton FL: CRC Press, 1985. Vol I, 91
- 14 Boothroyd A I, Keogh W J, Martin P G, et al. An improved H₃ potential energy surface. *J Chem Phys*, 1991, 95: 4343~4359