中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 4 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 8 月

分子力学计算中的分形现象*

徐怡庄 陈志达 吴瑾光** 王秀珍 R.D. Soloway①
任镜清② 谢大韬 黎乐民 徐光宪
(北京大学化学系,稀土材料化学及应用国家重点实验室,北京 100871;
①美国德州大学医学院,德克萨斯州 77555;
②美国北卡罗来纳大学化学系,北卡罗来纳州)

摘要 在分子力学计算中,归属各稳定或亚稳构象的点在构象空间混杂分布,可形成分形结构. 计算表明,(1)此分形结构有两个层次:在无镜面对称性吸引子周围,归属该吸引子及其镜面对映体的点相混杂形成第 1 层次分形结构,在各吸引区边界上,归属各吸引子的点混杂,形成第 2 层次分形结构. (2)分子力学参数对吸引区结构及大小有很大影响. 上述结果可能为解决分子势能面上多能量极小点问题提供帮助.

关键词 分子力学计算 分形 吸引子

混沌分形现象的发现及正在日益深入的研究被誉为本世纪物理学继相对论和量子论之后又一大进展. 目前混沌分形理论以前所未有的规模和速度向不同的学科和领域渗透[1~7],并对其发展起到了有力的推进作用. 在科学发展日新月异的今天,混沌分形的研究及与之相关的各个领域正在成为科学发展的最活跃的生长点. 有关混沌分形理论在量子化学中的应用已有人进行了有益的工作[3,6],但在分子力学领域中,对于混沌分形的应用研究到目前为止尚未见报道. 人们发现,用牛顿法求多项式方程的根时,在复平面上可观察到十分有趣的分形现象[2,4,5],例如:

$$X^4 - 1 = 0 \tag{1}$$

方程(1)在复平面上有 4 个解 $X=1, X=-1, X=i, X=-i$. 用牛顿迭代方法求解此方程,则可能得到上述 4 个解之一,但最终究竟收敛于哪一个解取决于迭代起始点在复平面上的位置. 我们定义:任给复平面上的一点 z,以其为迭代起始点,如经迭代后收敛于解 $X=a$,则称 z 是属于解 $X=a$ 的点.

这样,方程的 4 个解成为复平面上的吸引子,分别归属于方程的 4 个解的点的集合构成该解的吸引区,方程的解处在各自的吸引区中,吸引区之间的边界处在复平面实轴与虚轴的两条角平分线附近. 但是,各吸引区之间并无清楚划一的边界线,分属 $X=1, X=-1, X=i, X=-i$ 的点在边界区域上相互渗透,相互缠绕,高度混杂,形成复杂的分形结构.

1996-08-16 收稿,1996-12-10 收修改稿
* 国家攀登计划和稀土材料化学国家重点实验室资助项目
** 联系人

通过研究,人们对上述现象有了更深刻的认识:对多项式方程 $F(z)=0$ 而言,其根是 $F(z)$的牛顿变换 $f(z)=z-F(z)/F'(z)$的不动点,如果 $F(z)$的根是,$\omega_1\cdots\omega_n$,且 $F'(\omega_j)\neq 0$,则(1)牛顿变换的 Julia 集就为 $F(z)$的每个零点吸引区的边界,(2)1 个在任何吸引区边界上的点也一定在其它所有吸引区的边界上[4]. 从上述论断可看出,①吸引区边界的分形结构与 Julia 集有着内在的联系,②如在吸引区边界的分形区内撒点求解,找到 $F(z)$的全部根是可能的.

我们认为上述现象对把分形引入分子力学计算有重要的参考价值,因为两者之间有以下几点相似之处:

(1) 问题类似:两者都是求解有多个解的非线性方程问题,对于方程(1)而言,方程共有 4 个解;对于后者,优化结构是求解方程组$\partial E/\partial x_i=0$,满足方程的稳定构象往往不止 1 个.

(2) 求解方法类似:两者的求解方法都是牛顿迭代求解法,均采用了导数技术. 在方程(1)的求解中,方程的解构成了复平面空间的吸引子,求解过程可看作是复平面上的点流向吸引子的过程;在分子力学计算中,所有可作为初始迭代点的分子构象构成了分子的构象空间,经过分子力学优化而获得的分子稳定或亚稳构象是构象空间中的吸引子,优化求解过程也可看作是构象空间中的点流向吸引子的过程.

(3) 在方程(1)的求解中,最终得到哪个解取决于初始迭代点在复平面上的位置;分子力学方法最终得到哪一个稳定构象取决于迭代初始点在构象空间中的位置. 即对二者而言,归属不同吸引子的点在空间中的分布是个值得关心的问题.

综上所述,我们认为,在分子力学的计算中,归属于不同构象的点在构象空间也可能产生分形结构. 果真如此,则可能为解决分子势能面上多极值问题提供一条新路.

分子体系的势能面上往往有许多能量极值点,但是,到目前为止,尚无一个严格的理论方法可以对分子的多维势能面上存在的极值点的数目、性质和分布给出全面和可靠的估计,尽管上述信息对能准确把握分子体系的结构和性质有重要意义. 目前的分子力学计算中用的迭代求解优化方法虽然可以准确计算出势能面上单个极值点的位置以及性质,但在全面认识分子势能面上的极值点问题上还处于“盲人摸象”的状态.

为了解决上述问题,人们尝试各种方法,在构象空间中广泛搜索,但是这些方法往往事倍功半,不能有效解决问题.

如果在分子力学计算中,在各个能量极值点的吸引区边界上,归属各极值点的点相互混杂形成分形结构,则在求取势能面上多个极小点时,只需在分形区内撒点搜寻,而不必在整个构象空间中寻找,这样做有以下几点好处:

(1) 从原则上讲,分形结构的维数要比其嵌入空间的维数低. 因此,上述做法可看作是将在高维空间中搜寻问题转化为在低维空间中搜寻的问题.

(2) 由于方程的不同解在分形区域集中,高度混杂,因此在分形区可能会比较容易找到方程的不同解.

(3) 把全空间搜索变为只在分形区进行搜索,从而在很大程度上减小了搜索空间的范围.

(4) 由于分形结构普遍存在的自仿射,自相似性,使其具有与全息照片类似的性质,即分形区的一小部分可能包含有整个分形区的全部信息. 另外,同样由于分形结构的自相似性,在高分辨率下扫描计算所得到的信息量并不比在较低分辨率下扫描计算所得到的多,因此,在对

分形区进行搜寻求解时，只要以适度的分辨率进行扫描即可．这样，就可以在相当大的程度减小计算工作量．综上所述，利用分形特性，也许可以发展出一种方法，以合理的计算量，获得尽可能多的关于分子势能面上极值点的信息．

为了检验上述想法是否可行，我们进行了初步尝试，获得了一点结果．

1　模型分子的设计

我们设计一个简单的模型分子以验证在分子力学的构象空间中分形结构存在的可能性，并探讨分子力学力场参数对构象空间中的分形行为的影响．

这里，我们选择非线型，链状五原子分子 X_1-Y_2-Y_3-Y_4-Z_5 作为检验用的模型分子．对于上述分子而言，描述分子的结构的内坐标原本共有 9 个，其构象空间是 1 个九维空间．在此，我们对问题做了一些简化．

在模型分子力场中，我们规定，(1)分子中不存在偶极-偶极，偶极-电荷以及电荷-电荷相互作用．(2)分子的 van der Waals 相互作用能项的势阱深度参数为 0，即分子的非键原子之间不存在 van der Waals 相互作用．通过以上的简化，使得模型分子中非键原子之间除了存在 Torsion 相互作用之外，没有其它相互作用．上述处理可使分子的键伸缩、键弯折和二面角扭转运动的相互独立，这样，分子体系中各维内坐标可以不相互影响地达到各自的极值点，而且使分子的九维构象空间问题变为二维构象空间成为可能．

在上述基础上，我们进而规定，模型分子的所有的初始迭代结构的化学键的键长、键角在优化前后皆处于平衡状态，不发生变化，故可将构象空间中用于描述化学键键长，键角变化的内坐标当作结构参量而不作为结构变量处理．这样用于描述分子化学键伸缩运动的四维内坐标及用于描述分子化学键变角运动的三维内坐标可从构象空间中消去，使得分子的构象空间的维数由九维降为二维．这样，分子的两个二面扭变角 ω_1(X_1-Y_2-Y_3-Y_4)和 ω_2(Y_2-Y_3-Y_4-Z_5)就成为描述分子的构象的主要几何变量，这样做有以下几点好处：

(1) 二面扭变角是用来描述真实分子的构型和构象变化的主要几何参数．以其作为构象空间的几何变量来探讨构象空间中的分形问题对真实的分子研究有现实的意义．

(2) 任何两个不相同的二面扭变角，原则上讲是相互独立的，可以实现变量的正交化．

(3) 二面扭转角的定义域是(－180，180)，以其为构象空间的几何变量会使空间变为有限空间．

(4) 由于在分子力学计算中，二面扭变角有关的 Torsion 相互作用能写为关于二面扭变角的有限项 Fourier 级数，故 Torsion 作用能的极值点的数目、性质和分布可事先确准估计．

至此，上述问题可简化为，模型分子的构象空间是由分子的两个二面扭转角变量所构成的有限二维空间，分子的全部键长、键角在优化前后皆处于平衡状态，不发生变化，故与分子键伸缩、健弯曲相关的变量可作为构象空间的参数处理．在分子中，除了两面角扭转运动所引起的相互作用之外，没有其它形式的非键相互作用．在下面计算中我们把模型分子的二面扭转角 X_1-Y_2-Y_3-Y_4 为 ω_1，且二面扭转角 Y_2-Y_3-Y_4-Z_5 为 ω_2 时分子的构象对应于上述构象空间中的点(ω_1，ω_2)．另外，我们选定，与分子的二面扭转角势能函数的参数 V_1 和 V_3 为 0，且 V_2 小于 0，这样，描述分子的二面角扭转能的函数可简化为：

$$E = V_2 - (V_2/2)(\cos(2\omega_1) + \cos(2\omega_2)) \tag{2}$$

从(2)式不难看出，在所研究的构象空间中，一共有 16 个作为吸引子的能量极值点，其中，4 个是能量极小点，4 个为能量极大点，还有 8 个鞍点，见表 1.

表 1 势能面上的各极值点

性质	数目	位置
能量极小点	4	(90,90) (−90,90) (90,−90) (−90,−90)
能量极大点	4	(0,0) (0,180) (180,0) (180,180)
鞍点	8	(0,90) (0,−90) (90,0) (−90,0), (180,90) (180,−90) (90,180) (−90,180)

2 结果与讨论

计算工作是在北京大学信息中心的 VAX 785 小型计算机上，用 MM3 分子力学计算程序[8,9]完成的，在计算中，我们以一定步长在构象空间中扫描的方式选取不同的初始构象点并进行优化，以求得归属于不同吸引子的点在构象空间中的分布，然后，根据计算结果画出归属于不同吸引子的点在构象空间的分布图.

首先，我们在分子的全部键长皆为 0.1 nm，键角皆为 90°，二面角扭转能的参数 $V_2=-1$，$K_{st}=300$，$K_{bend}=200$ 的条件下. 利用 MM3 程序的先块矩阵优化再全矩阵优化的方法，计算了若干个构象空间点的归属，部分结果列于表 2.

表 2 部分计算结果

初始点		优化点	
ω_1	ω_2	ω_1	ω_2
180	90	90	90
180	91	−90	90
180	92	—	—
180	93	180	−90
180	94	−90	−90
180	95	−90	−90
180	96	−90	90
180	97	−90	−90
180	98	−90	−90
180	99	90	−90

从中不难看出：

(1) 所有起始构象点均在鞍点(180, 90)附近，但优化结果往往并不归于鞍点，而归于较遥远的能量极小点.

(2) 归属不同能量极小点吸引子的点混杂分布，哪怕初始构象相差仅 1°，优化结果也截然不同.

(3) 整个构象空间中的全部能量极小点竟在上表中所涉及的很小范围内高度集中，高度混杂.

通过计算，我们还发现，X-Y, Y-Y, Y-Z 键长相同与键长不同的分子体系，尽管各吸引子在构象空间中的位置没有变化，但各吸引区的分布行为却表现出很大不同. 我们在 Y-Y 的化学键键长为 0.2 nm，X-Y, Y-Z 的化学键键长为 0.1 nm，$K_{st}=300$，$K_{bend}=200$，$V_2=-1$ 的条件下，以 15°为间隔，计算了归属各个吸引子的点在整个构象空间中的分布情况，如图 1 所示.

为了对归属不同吸引子的点在构象空间中的分布有更为清楚的了解，我们对构象空间的局部区域以 3°或 5°为间隔，进行扫描计算，结果如图 2～4 所示.

从上图我们可以看出，归属于不同吸引子的点混杂分布，所产生的有分形特征的结构在构象空间中是普遍存在的，而且分形结构有两个层次：

(1) 每个吸引子都与其结构互为镜面对映体的另一吸引子相联系，使得在无镜面对称性构象吸引子的附近区域是双色的，归属于该吸引子的点和归属于该吸引子镜面对映体吸引子的点相互混杂，构成了构象空间中的第 1 层次的有分形特征的结构. 而且，令人不可思议的是，即使以吸引子所在的点为迭代初始点，优化结果竟往往并不是此吸引子，而是其镜面对映体. 对于能量极大点的情况而言，情况有所不同，由于其本身含有镜面，与其镜面对映体是同

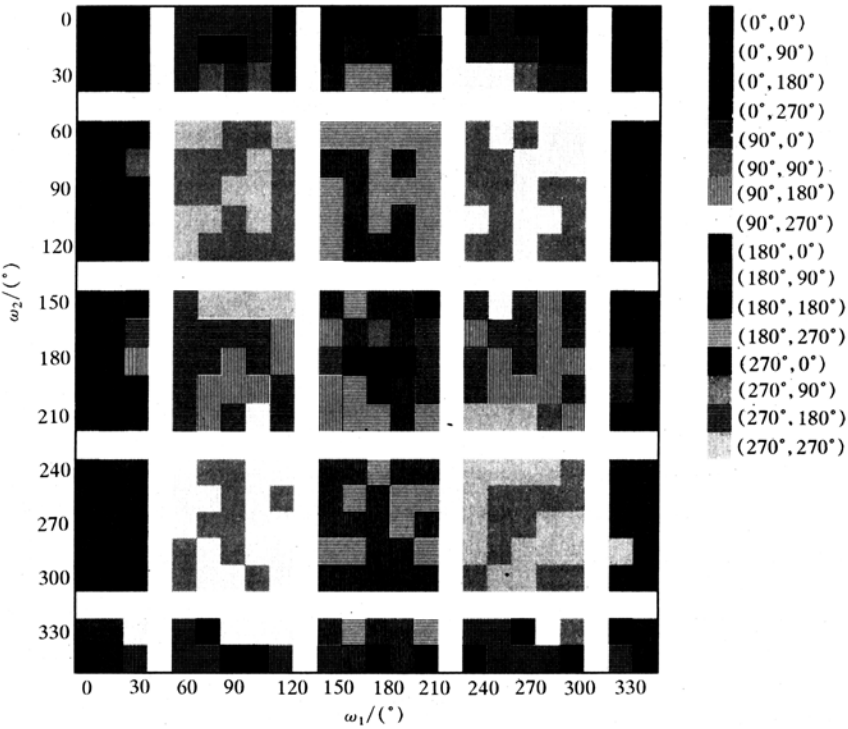


图 1　先经块矩阵再经全矩阵优化所得到的模型分子的各吸引区在构象空间中的分布情况

一结构，故在能量极大点附近是单色的，皆由属于能量极大点吸引子的点所组成.

(2) 与各化学键键长相同体系的计算结果完全不同的是，在鞍点吸引子附近的点归于鞍点吸引子而不归于能量极小点吸引子. 这样整个构象空间可大致分为 16 个区：其中 4 个是由能量极大点所构成的单色吸引区，4 个能量极小点所构成的双色吸引区和 8 个由鞍点构成的双色吸引区，在相邻吸引区之间，归属不同吸引子的点会进一步混杂，构成第 2 个层次的有分形特征的结构.

另外，我们在完全相同的条件下，使用 MM3 程序的全矩阵优化方法又对上述构象空间进行了计算，结果与先块矩阵再全矩阵优化方法所得的计算结果大致相仿，如图 5 所示.

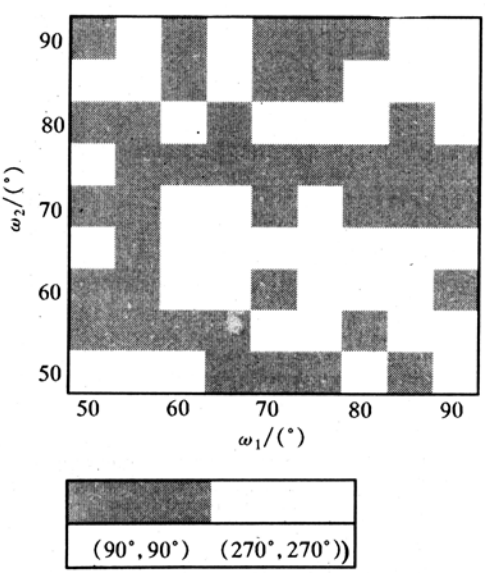


图 2　图 1 的局部，能量极小点周围，归属各吸引子的点分布
5°间隔扫描

通过比较，我们发现，上述计算结果与各化学键键长相同体系结果明显不同，对于前者，存在稳定的鞍点吸引区，而后者的鞍点吸引区为能量极小点吸引区所吞噬. 我们推测，这是由于不同类型的吸引子在构象空间中相互争夺，势力消长所造成，其中构象空间的参量(如分子的键长，键角以及有关的力常数和二面角扭转作用能势函数的参数

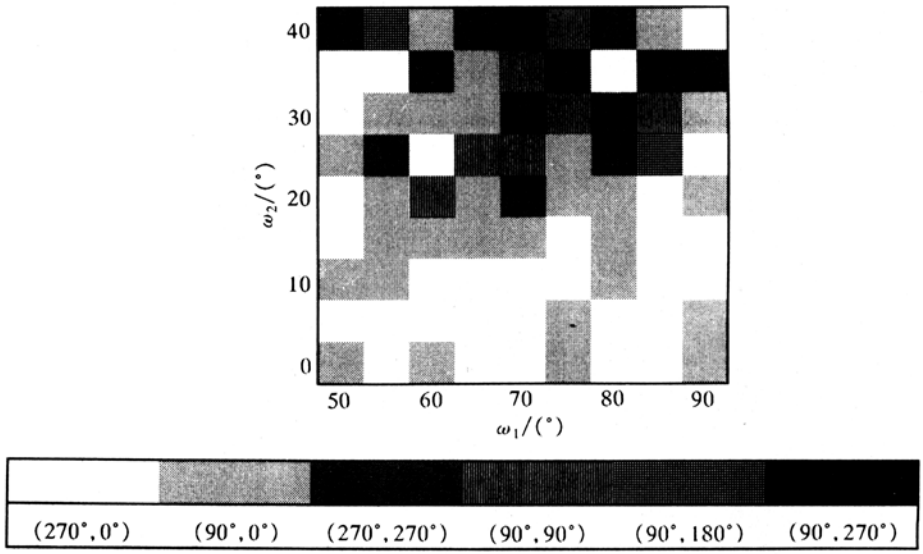


图 3 图 1 的局部,鞍点吸引区及其与能量极小点吸引区的接界处,归属各吸引子的点在构象空间的分布

5°间隔扫描

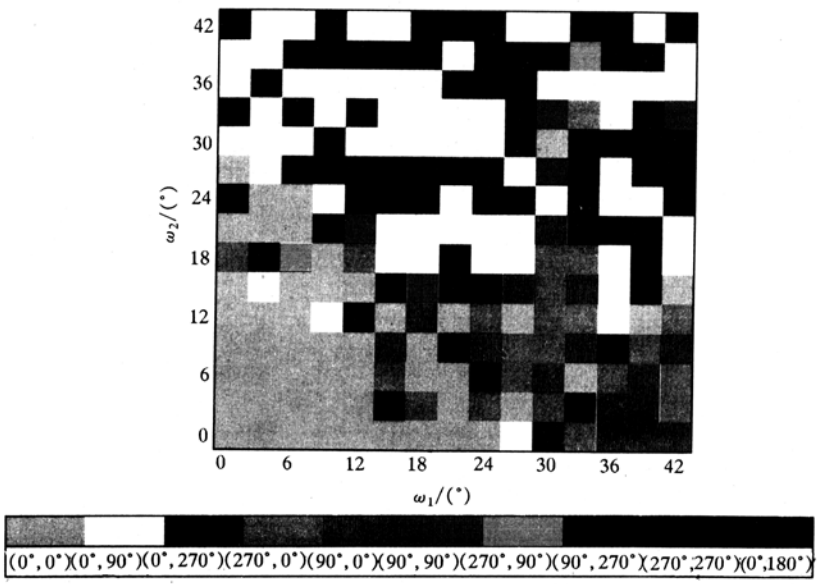


图 4 图 1 的局部,能量极大点吸引区及其与鞍点,能量极小点吸引区的接界处,归属各吸引子的点的分布

3°间隔扫描

V_2 等等)可能起着十分重要的作用. 在某一参数状态下,能量极小点,极大点和鞍点作为吸引子在构象空间中各占有一块势力范围. 当构象空间的某些参变量发生变化时,能量极小点吸引区的范围会逐渐加大,而夹在两个能量极小点吸引区中间的鞍点吸引区由于前者的挤压

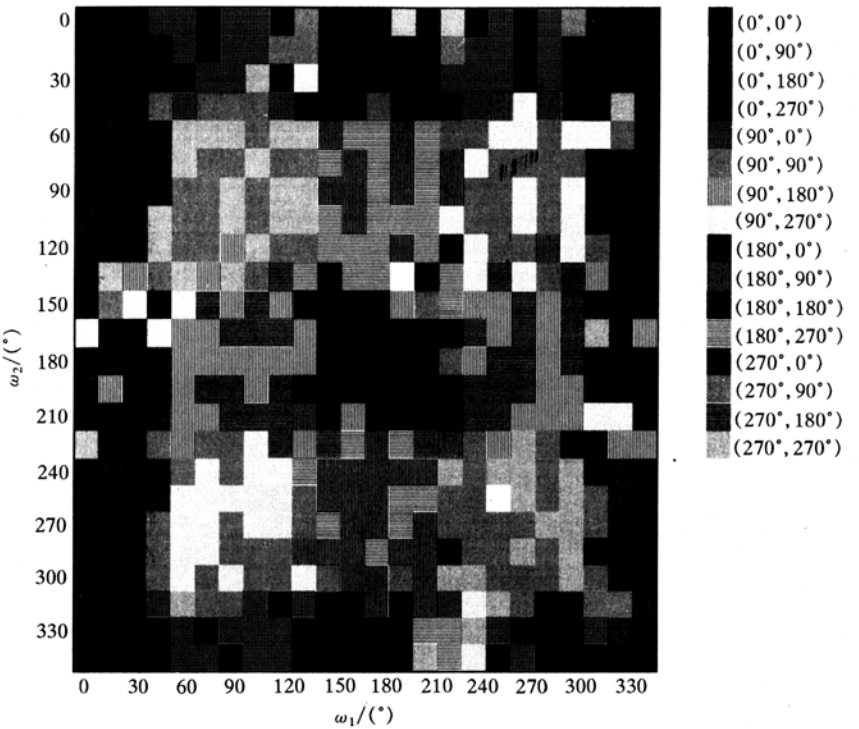


图 5　经全矩阵优化所得到的模型分子的各吸引子的吸引区在构象空间的分布

作用，势力范围随之缩小，最后，两边的能量极小点吸引区把各自的势力范围扩张到了鞍点吸引子附近，由此带来了以下的后果：(1)鞍点势力范围完全被与之相邻的能量极小点吸引子所剥夺，彻底失势．(2)两个能量极小点吸引区在原鞍点吸引区附近接触，二者之间的关系由相隔变为相邻，在边界区自然免不了有新的角逐，其结果就产生我们初试条件下看到的分别归属于不同能量极小点吸引子的点在鞍点附近高度混杂的现象．为此我们尝试性地探讨了改变构象空间参数对分形行为的影响．

表 3 列出了在 Y-Y 键长为 0.1 nm，X-Y 键长为 0.099 nm，$K_{st}=3$，$K_{bend}=10$ 的条件下，改变 V_2 对能量极小点吸引域大小的影响，可以看出，V_2 数值的变化确实可使各吸引子的吸引区大小发生相当明显的变化，在一定范围内，V_2 的增加使能量极小点的吸引域加大，(90,90)的吸引域与(0,90)的吸引域之间的边界从大约 $\omega_2=47°$移至 $\omega_2=17°$左右．但是若进一步加大 V_2 的数值，则反而使(90,90)的吸引域减小．

表 3　V_3 对能量极小点吸引域大小的影响

初始点		$V_2=-1$		$V_2=-2$		$V_2=-3$		$V_2=-4$		$V_2=-5$	
2.0	95.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0	90.0
7.0	95.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	90.0
12.0	95.0	0.0	90.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	90.0	90.0	−90.0
17.0	95.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0	0.0	−90.0
22.0	95.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0

表 3(续)

初始点		$V_2=-1$		$V_2=-2$		$V_2=-3$		$V_2=-4$		$V_2=-5$	
27.0	95.0	0.0	90.0	0.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	-90.0
32.0	95.0	0.0	90.0	0.0	90.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0
37.0	95.0	0.0	-90.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	-90.0	90.0
42.0	95.0	0.0	90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	90.0	-90.0
47.0	95.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	-90.0	90.0
初始点		$V_2=-6$		$V_2=-7$		$V_2=-8$		$V_2=-10$		$V_2=-20$	
2.0	95.0	0.0	-90.0	0.0	90.0	0.0	-90.0	0.0	-90.0	0.0	90.0
7.0	95.0	0.0	90.0	0.0	90.0	0.0	-90.0	0.0	90.0	0.0	-90.0
12.0	95.0	0.0	90.0	0.0	-90.0	0.0	-90.0	0.0	90.0	0.0	90.0
17.0	95.0	90.0	90.0	90.0	-90.0	0.0	90.0	0.0	-90.0	0.0	-90.0
22.0	95.0	90.0	90.0	0.0	-90.0	-90.0	90.0	0.0	90.0	0.0	90.0
27.0	95.0	90.0	90.0	90.0	90.0	0.0	-90.0	0.0	-90.0	0.0	-90.0
32.0	95.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	0.0	90.0
37.0	95.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	0.0	-90.0
42.0	95.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	0.0	90.0
47.0	95.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0	90.0	90.0	-90.0	-90.0

另外,在 X-Y, Y-Y, Y-Z 键长相同的条件下,较容易观察到能量极小点吸引区侵吞鞍点吸引区的现象,而对 X-Y, Y-Y, Y-Z 键长不同的体系,则难以观察到上述现象.

3 结论

(1) 计算表明,分形结构在构象空间中似乎是普遍存在,而且存在着两种层次. 在无镜面对称性的稳定或亚稳构象吸引子周围,归属于该吸引子及其镜面对映体的点相互混杂形成第 1 层次有分形特征的结构,在各吸引区边界上,归属不同吸引子的点混杂形成第 2 层次分形结构.

(2) 参数的选择与归属各吸引子的点在构象空间中分布情况之间有十分密切的关系. 改变参数条件会明显地影响各个吸引子的吸引区的大小及混杂行为.

(3) 利用此现象也许今后能发展出一种新的,有效的方法以解决分子势能面上多个能量极小点的问题.

参 考 文 献

1 汪富泉,李后强. 分形几何与动力系统. 哈尔滨:黑龙江教育出版社,1993

2 卢侃,孙建华. 混沌学传奇. 上海:上海翻译出版公司,1996

3 辛厚文,廖结楼,周 沛,等. Cantor 集分形结构上的振动态和电子态特征. 合肥:中国科学技术大学出版社,1993. 132~141

4 法尔科内 K 著. 分形几何-数学基础及其应用. 曾文曲,刘世耀等译. 长春:东北大学出版社,1991. 294~299

5 Curry J H, Garnett L, Sullivan D. On the iternation of a rational function: computer experiments with newtons' method. Commun Math Phys, 1983, 91: 267~277

6 辛厚文,廖结楼. 势能面上反应途径分叉的理论及其应用. 化学物理学报,1994, 7(1): 1~13

7 Moon F C, Li G X. Fractal basin boundaries and homoclinic orbits for periodic motion in a two-well potentail. Physical Review Letters, 1985, 55(14): 1 439

8 Allinger N L, Yuh Y H, Lii J H. Molecular mechanics the MM3 force field for hydrocarbon 1. JACS, 1989, 11(23): 8 551~8 566

9 Lii J H, Allinger N L. Molecular mechanics the MM3 force field for hydrocarbons 2. Vibrational frequencies and thermodynamics. JACS, 1989, 111(23): 8 566~8 575