

通过反应方向分析快速定位过渡态

张沛沛^a，郭晨曦^{*}，胡P^{*a,c,d}

^a 高级材料重点实验室，工业催化研究所，华东理工大学，上海，200237，中国

^b 工业人工智能技术中心，苏普康科技有限公司，杭州，310053，中国

^c 物理科学与技术学院，上海科技大学，上海，201210，中国

^d 化学与化工学院，贝尔法斯特女王大学，贝尔法斯特 BT9 5AG，英国

ABSTRACT:

过渡态定位对于阐明化学反应机理至关重要，但仍是理论化学中计算最为繁重的挑战之一。本文提出了一种新颖的方法——反应方向分析-二聚体（RDA-D），将反应方向分析（RDA）与二聚体方法结合，实现高效可靠的过渡态搜索。反应方向分析通过动态插值、结构优化和方向分析，直接从初始和最终构型生成高质量的准过渡态结构，这些结构随后作为二聚体法的起点进行优化。在多种气相和表面催化反应的基准测试中，RDA-D平均比弛豫弹性带（NEB）法快5.70倍，减少梯度评估次数4.67倍。此外，反应方向分析无需预定义反应坐标或化学直观的初始猜测，提供了一个稳健、可扩展且易于自动化的过渡态定位框架。

1. 引言

过渡态 (TS) 识别是计算化学的基础，对于计算能垒、构建势能面 (PES) 以及理解反应机理和反应动力学至关重要。¹⁻⁶ 尽管如此，TS 计算仍面临两大挑战：(i) 计算成本远高于反应起始和终止状态的定位；(ii) 通常依赖专家知识和人工干预，尤其是在高维 PES 景观的复杂系统中。

传统的过渡态 (TS) 搜索方法，如弛豫弹性带 (NEB)、弦方法以及相关方法，通常通过构建初始状态 (IS) 与终态 (FS) 之间的特定反应路径开始。然后通过优化该路径来识别过渡态。虽然这些基于路径的策略提供了可靠且稳定的 TS 识别，但其计算效率常受到多重图像优化的限制，这些图像在势能面上穿越。对于复杂反应，这些限制表现为高计算成本和难以收敛到严格的过渡态。为克服这些限制，开发了多种改进方法。例如，结合能量加权弹簧的攀爬弛豫弹性带 (CI-NEB) 方法，称为 EW-CI-NEB，在插值图像之间引入能量加权弹簧，使过渡状态区域的图像分布更密集，从而提高了鞍点附近的精度。此外，EW-CI-NEB 方法还与特征向量追踪 (EF) 方法结合：当 EW-CI-NEB 将图像沿定义的反应坐标接近过渡状态后，自动调用 EF 方法，利用攀爬图像及其切线作为初始猜测，精确优化几何结构至真实的过渡态。尽管这些针对性的改进，但目前的方法很少同时解决计算效率和稳定性的问题，相关的计算成本仍然是一个重大挑战。显然，虽然这些进展在提高效率或准确性方面有所帮助，但关于计算开销和鲁棒性的问题仍未完全解决。

与基于路径的方法相比，另一类主要的过渡态 (TS) 搜索算法依赖于用猜测的 TS 结构初始化过程。诸如二聚体法、受约束优化方法、受约束 Broyden 二聚体 (CBD) 以及有理函数优化 (RFO) 等技术，均利用初始猜测和局部势能面信息以加快优化。与路径法策略相比，这些方法能显著降低计算成本并提高效率。然而，它们的性能高度依赖于提供的初始猜测的质量。不准确或选择不当的初始结构可能导致收敛困难或结果不可靠。这种依赖性限制了这些方法的适用范围，尤其是在难以获得合适初始猜测的不熟悉或复杂反应中。

鉴于这些情况，开发稳健且自动化的高质量初始猜测生成策略变得日益重要。

Growing String Method (GSM) 构建TS搜索的初始猜测，通过从反应物和产物两端逐步延伸反应路径并在中间合并，从而生成更符合物理实际的路径。然而，GSM通常需要多次优化路径节点，导致计算成本较高，并且容易陷入局部极小值，可能阻碍复杂系统的收敛。近年来，Sun等人提出将快速行进树（FMT）路径规划算法应用于自由能景观（FEL），在有FEL的情况下，能自动识别最小能量路径作为初始猜测。然而，该方法的效果依赖于FEL的质量和维度，参数选择仍需一定的经验调节。实现完全自动化的优化并将这些方法适应于多样的化学体系，仍是未解决的挑战。因此，开发高效、自动化且可靠的初始猜测生成方案，对于推动TS搜索方法的发展，尤其是在复杂或高维系统中，具有重要意义。

在本工作中，我们提出了一种新颖的策略，称为反应方向分析（RDA），用于高效且自动的过渡态（TS）定位。RDA直接从初始态（IS）和终态（FS）几何构型生成高质量的准过渡态结构，作为通过二聚体方法进行优化的起点。该结合方法，称为RDA-D，确保了可靠且精确的TS优化。RDA-D的主要优势在于无需依赖化学直觉或预定义的反应坐标作为初始猜测。通过整合动态插值、结构筛选和反应方向分析，RDA大大加快了合适准TS候选的识别，使整个TS搜索过程高度自动化。在以相同的IS和FS作为输入，基准测试传统的弹性带方法（NEB）时，RDA-D工作流程在计算成本方面显著降低，同时保持定量精度。在Baker基准数据集的24个气相反应中，RDA-D平均比NEB快约6.42倍，梯度计算次数少约4.25倍。在一组在Pt(111)和Pt(211)表面发生的8个催化反应中，RDA-D在CPU时间上实现了约4.64倍的加速，梯度计算次数减少约6.05倍。以下章节将介绍RDA方法的详细工作流程、其与二聚体方法的结合，以及在基准反应中的性能表现。

2. METHOD

2.1 转变状态定义

在化学反应过程中，初始状态（IS）可能通过势能面（PES）上的多条路径演变为最终状态（FS），如图1所示。其中，最小能量路径（MEP）连接IS和FS，穿越最低的能量障碍，该路径上的最高点对应于

the transition state (TS).

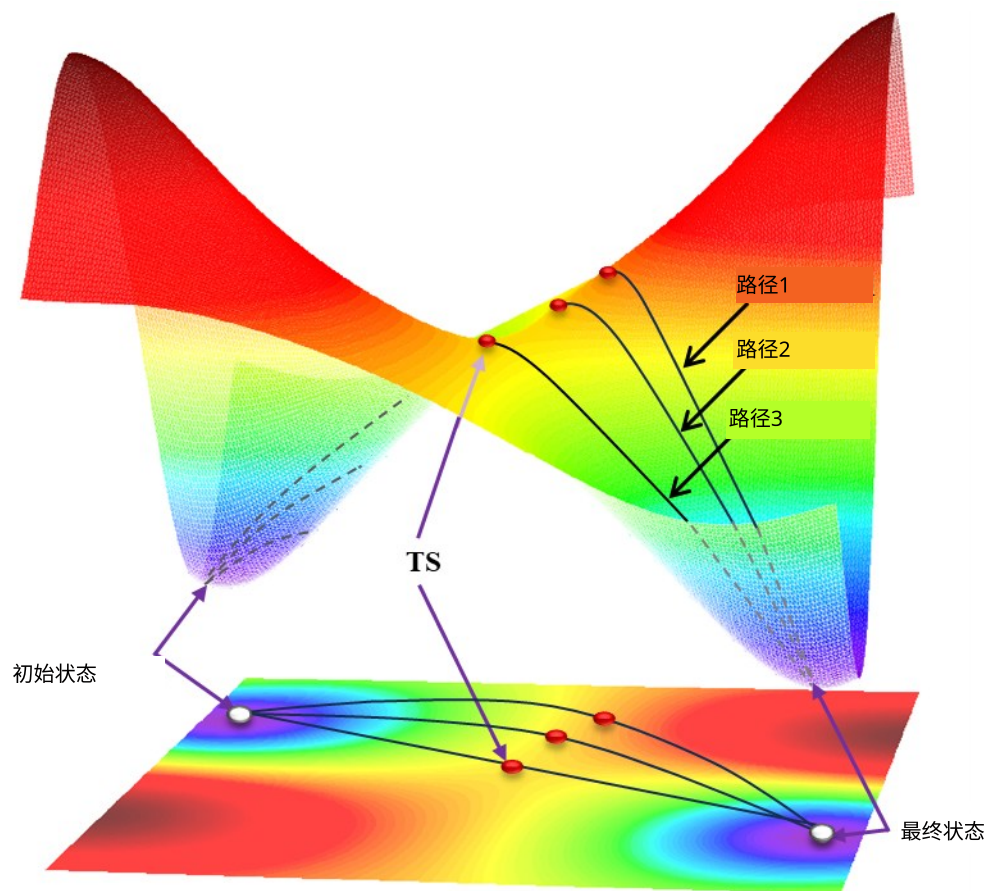


图1. 潜在能量面 (PES) 上连接初始和最终状态的各种可能路径的示意图。路径以黑线表示，沿每条路径的能量极大值 (EM) 点用红点标示。其中，路径3的EM点能量最低，代表连接初始和最终状态的精确过渡态 (TS)。

在示意图中，路径3代表MEP，其最高点对应过渡态。我们的主要目标是高效且准确地定位该路径上的过渡态。

2.2 RDA-D的通用工作流程

本研究提出了一种名为RDA-D的方法，将反应方向分析与二聚体过渡态精炼相结合。RDA-D的简要概述如下，详细内容在后续部分提供。图2展示了整体工作流程。

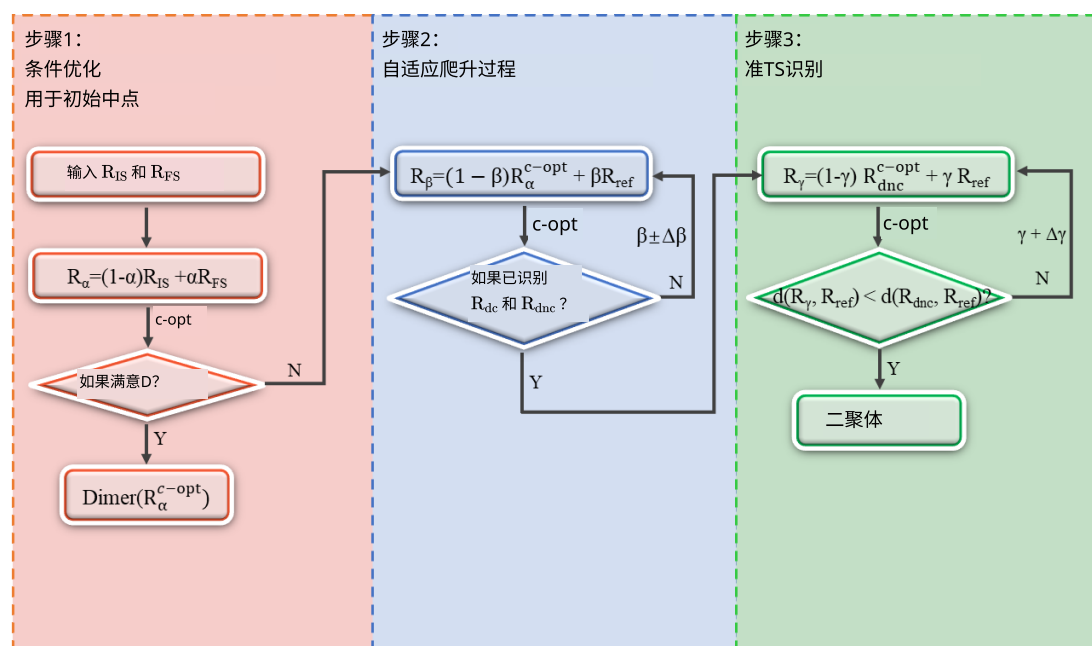


图2. 反应方向性分析结合二聚体（RDA-D）方法的工作流程。

一般而言，RDA-D流程首先构建IS和FS之间的中点结构，然后进行条件优化（c-opt，详见第2.3.1节）。如果条件优化后的结构满足TS候选的初步标准（第2.3.4节），则直接进行二聚体搜索。否则，流程将进入自适应爬升过程，在该过程中通过插值在优化结构和参考状态之间生成新候选（第2.4.1节；参考状态选择见第2.3.3节）。随后对迭代优化的候选结构进行方向性分析，直到识别出两个方向相反的结构，从而界定TS区域（第2.4.2节）。随后在已识别的夹持结构之一与参考结构之间生成额外候选，距离夹持结构更近且几何位置更接近过渡态区域的候选被定义为准过渡态。准过渡态作为二聚体方法的初始猜测，随后收敛到精确的过渡态（第2.4.3节）。

2.3 反应方向分析

反应方向分析（RDA）结合动态插值、结构优化、方向分析和候选结构筛选，有效且可靠地识别准过渡态（准TS），同时降低计算成本，避免优化收敛引起的伪影。该自动化流程系统性地探索反应路径，实现对TS的稳健定位。

2.3.1 条件优化（c-opt）的收敛准则

在本工作中，我们引入了一种专门的优化方法，即条件优化（c-opt），其收敛性由连续优化步骤之间的能量差（ ΔE ）决定，而非传统的力阈值：

$$\Delta E = E_n - E_{n-1} \quad (1)$$

当 ΔE 接近零时，表示结构变化很小，优化过程接近收敛。在反应路径上的插值图像中，该标准防止对中间结构过度优化，避免其偏离预期反应路径，确保它们保持在接近反应路径的位置，而不是完全放松到极小值中。

为平衡准确性与效率，采用了双阈值条件优化（c-opt）方案。考虑到初始阶段生成的插值结构可能偏离真实反应路径，在步骤1的c-opt过程中采用了严格的收敛阈值 $\Delta E < 0.01$ eV。当生成的结构接近反应路径，即在步骤2中，使用了更宽松的阈值 $\Delta E < 0.05$ eV。此双阈值策略能高效地向鞍点区域优化，同时降低计算成本，仅在RDA-D的步骤1和步骤2中应用。

2.3.2 RDA中标签的确定

在RDA计算过程中，会生成多种中间结构，并引入系统的命名规则来表示它们。符号 R 用于表示分子结构，上标和下标表示特定特征。上标对应条件优化的步骤：数字上标表示特定优化步骤的结构（例如， R^n 表示第 n^{th} 步的结构），而 $R^{\text{c-opt}}$ 指条件优化完成后得到的结构。

下标表示结构的特定状态或角色： R_{IS} 和 R_{FS} 分别表示初始状态和最终状态； R_{ref} 表示在插值过程中使用的参考结构，可能是 R_{IS} 或 R_{FS} 。参考结构的具体定义和选择在第2.3.3节中描述。

在工作流程的第1-3步中采用插值，插值比率用希腊字母 α , β 和 γ 表示。例如，在第1步中，插值结构

$$R_\alpha = (1 - \alpha)R_{\text{IS}} + \alpha R_{\text{FS}} \quad (2)$$

表示初始状态和最终状态的组合，其中 R_{IS} 贡献了 $1 - \alpha$ 的部分， R_{FS} 贡献了 α 的部分。通常采用线性插值³⁶。但在少数情况下，当插值结构在条件优化的早期阶段就已出现明显畸变时，采用图像依赖的对偶势（IDPP）插值方法³⁷作为补充，以生成更平滑的初始路径。

2.3.3 方向分析

欧几里得距离（ d ）用于定量衡量两个结构之间的几何差异。对于任意两个结构 R_1 和 R_2 ，欧几里得距离 d 定义如下：

$$d(R_1, R_2) = \sqrt{\sum_{x=1}^N [(R_1(x) - R_2(x))^2]} \quad (3)$$

其中 $R_1(x)$ 和 $R_2(x)$ 分别表示原子 x 在 R_1 和 R_2 中的坐标， N 为原子总数。该指标在整个流程中用于监控结构优化过程中的演变以及评估给定结构与中间状态 (IS)、最终状态 (FS) 或过渡态 (TS) 的接近程度。

结构演化的方向性通过评估每个中间结构与 IS 或 FS 之间的欧几里得距离来分析。具体而言，在条件优化过程中追踪 $d(R, R_{IS})$ 和 $d(R, R_{FS})$ 的变化。 $d(R, R_{IS})$ 的减小表示向初始状态移动，而 $d(R, R_{FS})$ 的减小则表明接近最终状态。方向性由欧几里得距离差异 (Δd) 的符号和大小正式确定，从而识别反应坐标的进展。

$$\Delta d_{IS}(R^{c-opt}) = d(R^{c-opt}, R_{IS}) - d(R^1, R_{IS}) \quad (4)$$

$$\Delta d_{FS}(R^{c-opt}) = d(R^{c-opt}, R_{FS}) - d(R^1, R_{FS}) \quad (5)$$

其中， R^{c-opt} 表示根据条件优化准则收敛的结构， R^1 对应于第一步优化的结构，即初始结构。 R_{IS} 和 R_{FS} 分别代表初始状态 (IS) 或最终状态

(FS) 结构。欧几里得距离差异 Δd 提供了一种稳健的指标，用于评估结构位置相对于反应坐标和潜在过渡态 (TS) 接近度。较大的 $|\Delta d|$ 表示在优化过程中原子位置发生了显著变化，而较小的 $|\Delta d|$ 则意味着 R^{c-opt} 与 R^1 之间的相似性更高。

方向性 $\sigma(R^{c-opt})$ 定义为：

$$\sigma(R^{c-opt}) = \begin{cases} IS & \Delta d_{IS} < 0, \Delta d_{FS} > 0 \\ FS & \Delta d_{IS} > 0, \Delta d_{FS} < 0 \\ \text{Nondirectional} & \Delta d_{IS} \cdot \Delta d_{FS} > 0 \end{cases} \quad (6)$$

应注意，在实际应用中，存在两个方向性指标同时为正的情况，如图3b所示。在这种情况下，方向性的解释和处理将在第2.3.4节中详细阐述和讨论。

此外，在对条件优化结构与参考结构进行插值时， R_{ref} 的选择由优化方向决定：如果方向性指示朝向 IS，则选择 FS 作为新的 R_{ref} ，反之亦然。

2.3.4 确定标准

为解决两个方向性指标同时为正的问题（即结构未能收敛到初始或最终状态，见第2.3.3节），并进一步提高计算效率，我们建立了一套定量标准，统称为 D 标准，用于评估结构是否位于 TS 区域附近的中间结构。

条件优化过程中可能场景的示意图如图3a所示。如果条件优化结构满足以下任何标准，则视为接近过渡态。在这种情况下，直接对该结构应用二聚体方法，无需额外的爬升步骤（步骤2，详见2.4.2），从而简化整体过渡态搜索过程。

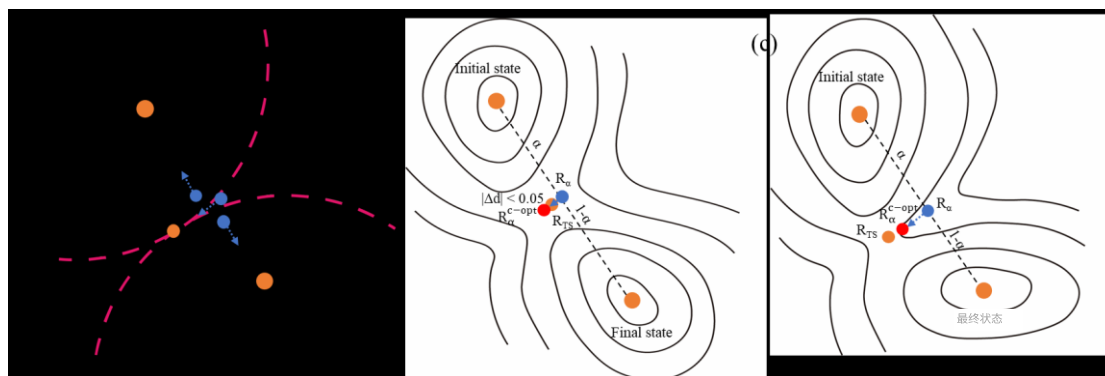


图3. 条件优化在反应定向分析（RDA）中的典型场景：(a)在势能面（PES）不同位置的优化方向示意图。(b)同时具有 $|\Delta d_{IS}| < 0.05$ 和 $|\Delta d_{FS}| < 0.05$ ，表示结构变化最小且接近驻点的情况。(c)结构远离反应物和产物，常位于平滑势能面上的过渡状态附近的场景。红色虚线表示所有点共享的优化区域，蓝色虚线箭头指示优化中的主要结构演变方向。橙色点代表初始、过渡和最终状态的结构，蓝色点为插值结构，红色点为条件优化后得到的结构。

案例1：结构偏差最小

如果 $|\Delta d_{IS}| < 0.05$ 和 $|\Delta d_{FS}| < 0.05$ ，结构在条件优化过程中几何变化最小。这表明初始插值结构已接近驻点，如势能面（PES）上的极小值或过渡态，最终优化结构与起始点偏差不大（图3b）。

案例2：非定向轨迹

如果 $|\Delta d_{IS}| \cdot |\Delta d_{FS}| > 0$ ，结构优化轨迹是无方向的，即结构不会向IS或FS靠近，而是保持在远离两者的PES区域内。这通常发生在初始结构位于过渡态附近且PES沿反应路径相对平滑的情况下，此时只需几次优化步骤即可保持接近过渡态区域。应注意，此标准依赖于局部平滑PES的假设；对于具有多个邻近极小值或显著非谐性的更复杂系统，其可靠性可能降低（见图3c）。

最重要的是，D标准提供了明确的决策规则，定义如下：

$$D(R^{c-opt}) = (a) \Delta d_{IS} \cdot \Delta d_{FS} > 0 \text{ or } (b) |\Delta d_{IS}| < 0.05 \text{ and } |\Delta d_{FS}| < 0.05 \quad (7)$$

2.4 RDA的步骤细节

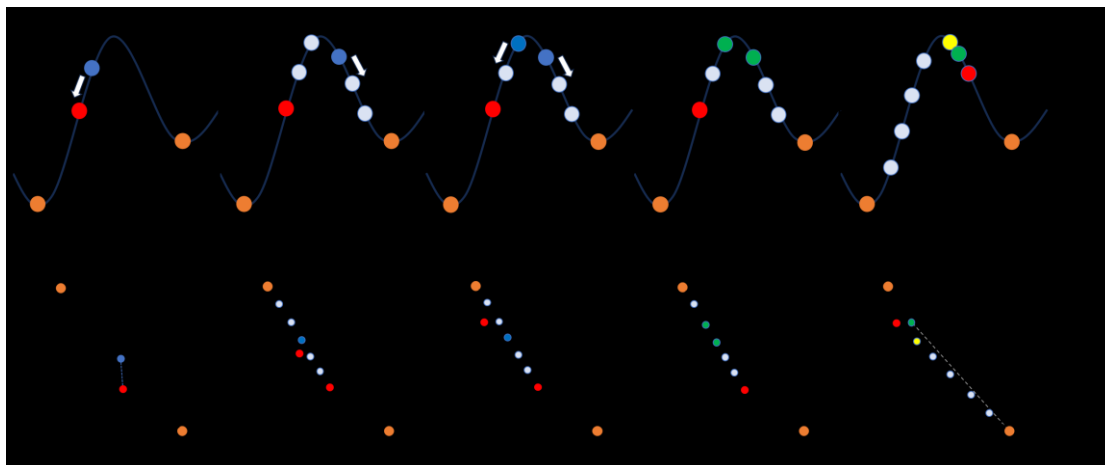


图4. 准过渡态（quasi-TS）识别的RDA流程示范。(a-e) 一维情况，优化方向 R_a 指向中间态（IS）；在 R_{α}^{c-opt} 和 R_{FS} 之间进行插值。(f-j) 二维情况示范，优化方向 R_{α} 指向过渡态（FS）；在 R_{α}^{c-opt} 和 R_{IS} 之间进行插值。(a-e) 和 (f-j) 展示相同步骤：(a) 和 (f) 路径离散与中点选择；(b)-(c) 和 (g)-(h) 自适应爬升与夹逼；(d) 和 (i) 识别 R_{dc} （方向一致）和 R_{dnc} （方向不一致）。(e) 和 (j) 进行准过渡态识别。橙色点表示初始态和终态结构，蓝色点为插值获得的结构，红色点为条件优化后插值结构。绿色点突出显示距离过渡态最近的两个夹逼结构，位于能垒两侧，依据优化方向分析确定。最后，黄色点代表准过渡态。这里， R_{dc} （方向一致）指距离过渡态最近且方向发生变化的结构， R_a ； R_{dnc} （方向不一致）指距离过渡态最近且保持相同优化方向的结构。

2.4.1 步骤1：初始中点的条件优化

连接初始和最终状态 (R_{IS} 与 R_{FS}) 的反应路径通过线性插值离散化。插值结构 R_{α} 的生成方式为：

$$R_{\alpha} = (1 - \alpha)R_{IS} + \alpha R_{FS} \quad (8)$$

其中 $\alpha = 0.5$ 。然后，将 R_{α} 根据第2.3.1节所述的收敛标准进行条件优化。在条件优化过程中，通过计算每一步到 R_{IS} 和 R_{FS} 的欧几里得距离，监测 R_{α} 的演变，从而了解其在势能面（PES）上的相对位置（见图4a的向中间状态（IS）优化和图4f的向最终状态（FS）优化）。

在条件优化完成后，分析了到IS和FS的欧几里得距离差异 (Δd_{IS} 和 Δd_{FS})。第2.3.4节中定义的D准则用于评估 R_a 是否位于势能面上的驻点附近。如果满足D准则，则直接调用二聚体方法；否则，流程进入第2步。

2.4.2 步骤2：自适应爬升与夹持

在此步骤中，在参考结构 (R_{ref}) 与 R_{α}^{c-opt} 之间进行新一轮线性插值，通常从第2.3.3节定义的 R_{IS} 或 R_{FS} 中选择。插值结构 R_{β} 的生成公式为：

$$R_{\beta} = (1 - \beta)R_{\alpha}^{c-opt} + \beta R_{ref} \quad (9)$$

其中， β 最初设为 0.5. R_{β} ，随后进行条件优化，得到的方向性指标 $\sigma(R_{\alpha}^{c-opt})$ 和 $\sigma(R_{\beta}^{c-opt})$ 将被评估（见式6）。

如果优化方向不一致（即 $\sigma(R_{\alpha}^{c-opt}) \neq \sigma(R_{\beta}^{c-opt})$ ）（见图4b），过渡态夹在 R_{α} 和 R_{β} 之间，进一步探索的合适区域位于这两个结构之间。因此，插值系数 β 被减小 ($\beta \rightarrow \beta - \Delta\beta$)，以生成更接近 R_{α} 的候选结构，从而更接近TS区域（图4c）。相反，如果 R_{α} 和 R_{β} 的优化方向一致（即 $\sigma(R_{\alpha}^{c-opt}) = \sigma(R_{\beta}^{c-opt})$ ；见图 4 g），这表明过渡态夹在 R_{β} 和 R_{ref} 之间，搜索区域向参考结构偏移。在这种情况下， β 被增加（例如 $\beta \rightarrow \beta + \Delta\beta$ ），使候选结构更接近 R_{ref} 。这里， $\Delta\beta$ 定义为0.1。

这种自适应迭代持续进行，直到识别出一对结构：一个具有与 R_{α} 相同的优化方向（记为 R_{dc} ），另一个具有相反方向（见图 4 d 和 4i）。这两种结构有效地夹在势能面上的过渡态区域。一旦满足夹持条件，流程将进入第3步进行过渡态的精细化。

2.4.3 第3步：准过渡态识别

在定义了两个括号结构 (R_{dnc} 和 R_{dc}) 之后，通过在 R_{dnc}^{c-opt} 和 R_{ref} 之间进行线性插值，生成一组新的候选结构

$$R_{\gamma} = (1 - \gamma)R_{dnc}^{c-opt} + \gamma R_{ref} \quad (10)$$

其中 γ 最初设定为0.1。从最接近 R_{dnc} ($\gamma = 0.1$) 的候选结构开始，依次比较它们到 R_{ref} 的欧几里得距离与到 R_{dnc} 的距离。如果 $\gamma = 0.1$ 候选结构的距离仍然较大，则通过将 γ 以 $\Delta\gamma = 0.1$ 的增量增加来生成下一个候选结构。重复此过程，直到找到第一个距离小于 R_{dnc} 的候选结构，该结构被定义为准TS。选择第一个满足条件的候选结构的原因是前一轮优化中的收敛准则 ($\Delta E < 0.05$) 较为宽松，导致优化步骤较少。因此，最接近 R_{dnc} 且在几何上更接近过渡态的候选结构最有可能作为准过渡态（图4e、4j）。最后，将该准TS作为二聚体方法的初始猜测，快速收敛到精确的过渡态。

3. 结果与讨论

3.1 计算细节

在本研究中，采用Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)^{39,40} 对使用Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)³⁸ 泛函的密度泛函理论 (DFT) 计算进行了研究。截断能设定为 450eV。在气相反应的结构优化计算中，采用 Monkhorst-Pack k点 $1 \times 1 \times 1$ ，超晶格边长为 $20 \times 20 \times 20 \text{Å}$ ，而在催化反应中，采用 $2 \times 2 \times 1$ ，超晶格边长为 p (3×3)。结构优化基于残差最小化法与直接反演 (RMM-DIIS)。无论是结构优化还是二聚体计算，力的收敛标准均设为 $0.05 \text{eV} \cdot \text{Å}^{-1}$ 。为了比较，还采用 nudged elastic band (NEB) 方法确定反应的过渡态 (TS)，并通过线性插值法在初始态和终态之间插值反应路径。在催化反应研究中，为避免周期像之间的相互作用，在样品上方设置了超过 10Å 的真空空间。在结构优化过程中，反应物的所有原子和样品的上两层允许自由弛豫，而底部两层则固定不动。

3.2 气相反应中的应用

为了评估RDA-D方法的效率，从贝克的基准数据集中选择了24个气相反应。³⁵ 关于使用RDA-D和NEB方法进行过渡态搜索的计算成本和效率的评估结果总结在表1中。

表1. RDA-D方法与NEB方法在气相反应中寻找过渡态的比较

no.	反应	原子数	NEB/RDA-D	
			CPU	梯度
1	$\text{HCN} \leftrightarrow \text{HNC}$	3	2.51	1.15
2	$\text{HCCH} \leftrightarrow \text{CCH}_2$	4	22.19	12.18
3	$\text{H}_2\text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	4	1.28	1.73
4	$\text{CH}_3\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	5	2.66	1.37
5	环丙基环开环	8	1.29	1.31
6	双环丁烷过渡态1	10	3.02	2.40
7	1,2-迁移 (甲酰氧基) 乙基	10	5.71	2.32
8	母体Diels-Alder反应	16	42.10	24.33
9	s-四嗪	8	6.54	5.31
10	反式丁二烯 \leftrightarrow 顺式丁二烯	10	1.42	1.48
11	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{H}_2$	8	2.68	1.51

12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{HF}$	8	1.84	1.70
13	乙醇	7	4.55	3.19
14	$\text{HCOCl} \leftrightarrow \text{HCl} + \text{CO}$	4	3.46	2.34
15	$\text{H}_2\text{PO}_4^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{PO}_3^+$	7	9.60	8.50
16	克莱森重排	14	12.42	5.24
17	$\text{SiH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{SiH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_3$	11	1.18	1.14
18	$\text{HNCCS} \leftrightarrow \text{HNC} + \text{CS}$	5	7.41	3.50
19	$\text{HCONH}_3^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CO}$	7	4.38	2.88
20	丙烯醛中的旋转过渡态	8	1.59	2.17
21	$\text{OCHNHOH} \leftrightarrow \text{HOCHNOH}$	7	2.03	2.86
22	$\text{H}_2\text{CNH} \leftrightarrow \text{HNC} + \text{H}_2$	5	7.29	6.59
23	$\text{H}_2\text{CNH} \leftrightarrow \text{HCNH}_2$	5	2.29	2.46
24	$\text{HCNH}_2 \leftrightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	5	4.73	4.41
平均值			6.42	4.25

该表比较了在Baker基准数据集中24个气相反应中，NEB和RDA-D方法在寻找过渡态（TS）所需的计算成本和结构优化步骤数。反应涵盖多种机制，包括异构化、解离、插入、重排、开环和闭环，系统中的原子数从3到16不等。在整个数据集中，RDA-D在计算效率方面始终优于NEB。平均而言，RDA-D在CPU时间上比NEB快约6.42倍，梯度计算次数少约4.25倍。对于较简单的系统，例如反应1和反应5，RDA-D的表现与NEB相当，但计算成本和优化步骤更少。然而，对于复杂反应，如反应8（环形成反应），RDA-D相较于NEB有显著提升，优化步骤明显减少，CPU时间也更短。这些结果显示，RDA-D在气相反应的过渡态搜索中具有稳健性和优越的计算效率。

3.3 异质催化反应中的应用

为了评估RDA-D方法在异相催化反应中的有效性，我们选择了8个反应作为测试集。^{41–53} 这8个反应涵盖两个主要类别：在同一表面上的不同反应和在不同表面上的相同反应。此外，反应包括我们之前工作中描述的三种基本反应类型：⁴⁶ 脱氢（类别I）；双原子分子激活与烃类裂解（类别II）；三原子激活（类别III）。使用RDA-D和NEB方法进行过渡态搜索的计算成本和效率总结在表2中。

表2. RDA方法与NEB在异相催化中寻找过渡态的比较。采用我们的方法和NEB对五种不同催化剂上的典型反应进行了比较。

表面	反应	原子	NEB/RDA-D		类别
			CPU	梯度	
Pt(111)	$\text{CO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2$	39	3.86	5.69	III
Pt(111)	$\text{C} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}$	38	3.09	3.10	I
Pt(111)	$\text{C} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}$	38	1.62	2.20	II
Pt(111)	$\text{C} + \text{N} \leftrightarrow \text{CN}$	38	13.53	23.33	II
Pt(111)	$\text{N} + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2$	38	3.46	2.87	II
Pt(211)	$\text{C} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}$	26	3.68	5.47	I
Pt(211)	$\text{C} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}$	26	5.14	3.46	II
Pt(211)	$\text{C} + \text{N} \leftrightarrow \text{CN}$	26	2.77	2.32	II
平均值			4.64	6.05	

该表总结了NEB和RDA-D方法在定位一组在Pt(111)和Pt(211)表面发生的8个反应的过渡态（TS）中的表现。这些反应涉及26到39个原子的系统，涵盖多种反应类别。平均而言，RDA-D在CPU时间方面比NEB快约4.64倍，梯度评估次数少约6.05倍，显示出该方法的稳定性和计算效率。

所选反应的中间体（IS）、过渡态（TS）和最终态（FS）的几何结构如图5所示。以使用 Pt (111) 反应进行的TS搜索过程为例（如图5k所示），RDA-D流程如下：

(i) 工作流程从初始状态和最终状态（IS和FS）开始。生成插值中点 R_α ，然后经过多步条件优化，得到 $R_\alpha^{c-\text{opt}}$ 。 $R_\alpha^{c-\text{opt}}$ 的优化方向指向IS。应用D准则表明其尚未足够接近驻点。

(ii) 通过在 $R_\alpha^{c-\text{opt}}$ 和 R_{FS} 之间插值生成一个新的中点 R_β ($\beta = 0.5$)，随后选择用于条件优化。条件优化结构 $R_\beta^{c-\text{opt}}$ 仍指向IS。为了引导优化方向的变化，逐步增加插值中FS的权重 ($\beta \rightarrow \beta + 0.1$)，并对 $R_{\beta+0.1}$ 进行优化和重新评估。重复此过程，直到获得指向FS的 $R_{\beta+0.2}^{c-\text{opt}}$ ，表明方向发生反转。此时， $R_{\beta+0.2}$ 和 $R_{\beta+0.1}$ 分别被识别为 R_{dnc} （方向不一致）和 R_{dc} （方向一致）。

(iii) 进一步插值在 $R_{\text{dnc}}^{c-\text{opt}}$ 与 R_{IS} 之间进行。

在生成的候选结构中，最接近 R_{ref} 而非 R_{dnc} 的结构被定义为准TS。最后，准TS被细化以准确定位TS，完成工作流程。

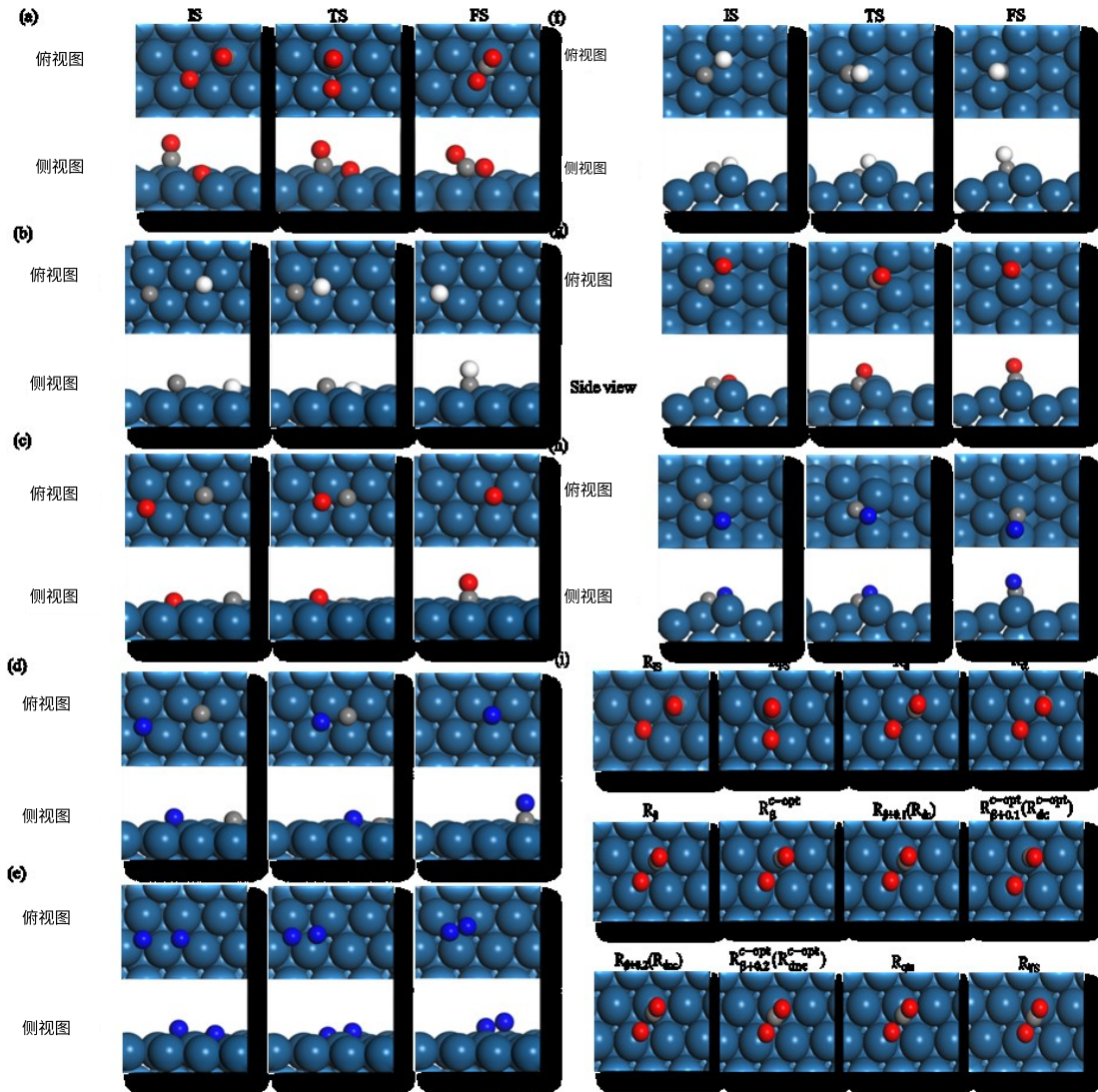


图5. 在Pt(111)表面上对IS、TS和FS结构的顶部和侧面示意图，涉及以下反应：(a) $\text{CO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2$ ，(b) $\text{C} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}$ ，(c) $\text{C} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}$ ，(d) $\text{C} + \text{N} \leftrightarrow \text{CN}$ ，(e) $\text{N} + \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2$ 。在Pt(211)表面上对IS、TS和FS结构的顶部和侧面示意图，涉及以下反应：(f) $\text{C} + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}$ ，(g) $\text{C} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}$ ，(h) $\text{C} + \text{N} \leftrightarrow \text{CN}$ 。(i) 针对 $\text{CO} + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2$ 反应在 Pt (111) 上的过渡态搜索过程，作为典型示例。逐步插值和条件优化方法帮助识别准过渡态，随后利用二聚体法进行精确定位。

两种方法都以相同的初始和最终结构作为起点；然而，NEB需要更多的图像以完整描述反应路径，这也导致每次迭代的梯度评估次数增加。对于路径复杂、变化剧烈的反应，NEB可能会变得计算成本高且难以收敛。

相比之下，RDA-D通过自适应地关注势能面（PES）的关键区域，显著降低了计算负担。通常，RDA方法在不超过三轮插值的情况下实现准过渡态（TS）识别，甚至在具有挑战性的情况下，条件优化的结构少至一个，最多六个。通过结合二聚体方法进行精细化，RDA-D不仅免除了二聚体方法所需的初始猜测，还保持了高精度和高效率。重要的是，RDA-D成功定位了测试集中气相和表面反应的所有过渡态，展示了基于RDA-D方法在过渡态搜索中的鲁棒性和多样性。

4. 结论

本研究提出了反应方向分析与二聚体精细化（RDA-D）方法，作为一种系统且高效的过渡态（TS）搜索策略，适用于各种反应。通过结合动态插值、结构优化、方向分析和结构筛选，RDA提供了一个稳健的自动化框架，用于准过渡态的识别。该方法有效缩小搜索空间，定量评估候选结构，并引导条件优化朝向过渡态区域。

RDA-D的一个主要优势在于它不依赖预定义的反应坐标或化学直觉，只需输入初始和最终状态，这使其具有高度的通用性和用户友好性。此外，通过引入二聚体方法进行进一步优化，RDA-D克服了为二聚体方法提供初始猜测的难题，同时保持了高精度和高效率。

与依赖多个中间图像的传统方法如弯曲弹性带（NEB）相比，RDA-D动态优化候选结构，将计算资源集中在势能面（PES）的关键区域。在多种气相反应和固体表面催化反应的基准测试中，RDA-D在CPU时间方面平均比NEB快5.70倍，梯度计算次数减少了4.67倍，同时保持能量精度。

RDA-D的自动化友好设计和可扩展性使其成为探索复杂PES景观、催化剂筛选和异质系统机理研究的有前景工具。其处理多种反应类型、几乎无需用户干预的能力，使RDA-D成为一种强大且多功能的过渡态搜索方法，兼具计算效率和稳健性，适用于基础和应用化学研究。

相关内容

补充信息。

所有优化结构的笛卡尔坐标在补充信息（PDF）中提供。

作者信息

通讯作者

* C.X.G的邮箱: guochenxi@supcon.com

* P.H.的邮箱: hupj@shanghaitech.edu.cn

作者贡献

P.H和C.X.G构思了该项目。P.P.Z完成了所有计算。P.P.Z撰写了手稿的初稿并准备了图表，所有作者共同修订了手稿。

备注

作者声明没有竞争性财务利益。

致谢

感谢NKRDPC（2021YFA1500700）和NSFC（92045303）。

参考文献

1. Liu, Y.; Qi, H.; Lei, M. 改进的弹性图像对方法用于寻找过渡态。J. Chem. Theory Comput. 2023, 19, 2410-2417.
2. Liu, Z.-P. 基于第一性原理的表面与界面化学反应：理论与应用。Pure Appl. Chem. 2004, 76, 2069-2083.
3. Schlegel, H. B. 探索化学反应的势能面：一些实用方法的概述。J. Comput. Chem. 2003, 24, 1514-1527.
4. Lewis-Atwell, T.; Townsend, P. A.; Grayson, M. N. 机器学习化学反应的活化能。Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2022, 12,e1593.
5. Park, S.; Han, H.; Kim, H.; Choi, S. 机器学习在化学反应中的应用。Chem. Asian J. 2022, 17, e202200203.
6. Ismail, I.; Robertson, C.; Habershon, S. 在动力学模拟中使用机器学习激活能的成功与挑战。J. Chem. Phys. 2022, 157,014801。
7. Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H. 用于寻找鞍点和最小能量路径的爬升图像 nudged 弹性带方法。J. Chem. Phys. 2000, 113,9901-9904。
8. Jonsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. 寻找转变最小能量路径的 nudged 弹性带方法；世界科学出版社：新加坡，1998，第385-404页。
9. Zhao, L.; Watanabe, K.-j.; Nakatani, N.; Nakayama, A.; Xu, X.; Hasegawa, J.-y. 将 nudged 弹性带方法扩展到涉及多自旋态的反应路径。J. Chem. Phys. 2020, 153, 134115。
10. Galván, I. F.; Field, M. J. 改善NEB反应路径搜索算法的效率。计算化学杂志 2008, 29, 139-143。

11. 韦南, E.; 任, W.; 范登-艾伊登, E. 用弦方法研究罕见事件。物理评论B 2002, 66, 052301。
12. 任, W.; 范登-艾伊登, E. 简化且改进的弦方法, 用于计算穿越能垒事件中的最小能量路径。化学物理杂志 2007, 126, 164103。
13. 贝恩, A.; 齐默尔曼, P. M.; 贝尔, A. T.; 赫德-戈登, M. 通过冻结弦方法高效探索反应路径。化学物理杂志 2011, 135, 224108。
14. 苏莱曼诺夫, Y. V.; 格林, W. H. 使用冻结弦和伯尼优化方法自动发现基本化学反应步骤。化学理论与计算杂志 2015, 11, 4248-4259。
15. 张晓军; 尚超; 刘志鹏。复杂反应路径构建与过渡态定位的双端表面行走方法。化学理论与计算化学杂志, 2013, 9, 5745-5753。
16. 张俊; 陈杰; 胡鹏; 王宏。利用机器学习和遗传算法识别Pt-Au双金属纳米粒子的组成与原子分布。中国化学快报, 2020, 31, 890-896。
17. 张俊; 胡鹏; 王宏。非晶催化: 基于机器学习的高通量筛选氢演化反应优良活性位点。物理化学杂志C, 2020, 124, 10483-10494。
18. 毛罗, J. C.; 卢克斯, R. J.; 巴拉克里什南, J. 一种简化的特征向量跟随技术, 用于在能量景观中定位过渡点。物理化学A杂志, 2005, 109, 9578-9583。
19. Asgeirsson, V.; Birgisson, B. O.; Bjornsson, R.; Becker, U.; Neese, F.; Riplinger, C.; Jónsson, H. 使用能量加权弹簧结合特征向量跟踪的分子反应推动弹性带方法。J. Chem. Theory Comput. 2021, 17, 4929-4945。
20. Henkelman, G.; Jónsson, H. 一种仅用一阶导数在高维势能面上寻找鞍点的二聚体方法。J. Chem. Phys. 1999, 111, 7010-7022。
21. Chen, P.; Liu, Y.; Xu, Y.; Guo, C.; Hu, P. 用于挑战传统异相催化模型的定量证据: 乙烷脱氢的动力学建模, 基于Fe/SAPO-34。JACS Au. 2022, 3, 165-175。
22. 郭超, 毛颖, 姚志强, 陈俊, 胡鹏。微动力学关键问题研究: Rh(111)上的一氧化碳氧化反应。催化学报, 2019, 379, 52-59。
23. 傅翔, 李杰, 龙俊, 郭超, 肖杰。复杂反应网络与结构演变下合成气转化产物选择性机理的理解。美国化学会催化, 2021, 11, 12264-12273。
24. 郭超, 傅翔, 龙俊, 李浩, 秦刚, 曹安, 景宏, 肖杰。基于反应相图的化学反应计算设计方法。Wiley跨学科计算分子科学评论, 2021, 11, e1514。
25. Wang, H.-F.; Liu, Z.-P. 乙醇在铂上的氧化的全面机理与结构敏感性: 一种解决复杂反应网络的新过渡态搜索方法。J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 10996-11004。

26. Shang, C.; Liu, Z.-P. 约束布罗伊登最小化结合二聚体法用于复杂反应过渡态的定位。化学理论与计算杂志, 2010, 6, 1136-1144。
27. Shang, C.; Liu, Z.-P. 具有偏置势的约束布罗伊登二聚体法用于多步反应过程的势能面探索。化学理论与计算杂志, 2012, 8, 2215-2222。
28. Shang, C.; Liu, Z.-P. 随机表面行走法用于结构预测与路径搜索。化学理论与计算杂志, 2013, 9, 1838-1845。
29. Khait, Y. G.; Puzanov, Y. V. 多维势面上的驻点搜索。分子结构杂志: 理论化学, 1997, 398-399, 101-109。
30. Banerjee, A.; Adams, N.; Simons, J.; Shepard, R. 表面驻点搜索。化学物理学杂志 1985, 89, 52-57。
31. Baker, J. 过渡态定位算法。计算化学杂志 1986, 7, 385-395。
32. Peters, B.; Heyden, A.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. 用于确定过渡态的增长串法: 与 nudged elastic band 和串法的比较。化学物理学杂志 2004, 120, 7877-7886。
33. Zimmerman, P. 结合增长串法的可靠过渡态搜索。计算化学理论与计算 2013, 9, 3043-3050。
34. Sun, Y. 通过路径规划生成的初始猜测高效加速最小自由能路径的收敛。计算化学杂志 2025, 46, e27504。
35. Baker, J.; Chan, F. 过渡态位置: 笛卡尔坐标、Z矩阵和自然内部坐标的比较。计算化学杂志 1996, 17, 888-904。
36. Halgren, T. A.; Lipscomb, W. N. 同步过渡法用于确定反应路径和定位分子过渡态。化学物理快报 1977, 49, 225-232。
37. Smidstrup, S.; Pedersen, A.; Stokbro, K.; Jónsson, H. 改进的最小能量路径计算初始猜测。化学物理杂志 2014, 140, 214106。
38. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. 广义梯度近似的简化。物理评论快报 1996, 77, 3865。
39. Kresse, G.; Furthmüller, J. 使用平面波基组的金属和半导体第一性原子总能量计算的效率。计算材料科学 1996, 6, 15-50。
40. Kresse, G.; Hafner, J. 赝势分子动力学模拟锆液态金属-非晶半导体转变。物理评论B: 凝聚态物理。1994, 49, 14251-14269。
41. Scaranto, J.; Mavrikakis, M. HCOOH在铂(111)上的分解: 密度泛函理论研究。表面科学。2016, 648, 201-211。
42. Offermans, W.; Jansen, A.; Van Santen, R.; Novell-Leruth, G.; Ricart, J.; Perez-Ramirez, J. 氨在铂(100)、铂(111)和铂(211)上的解离: 一种比较的密度泛函理论研究。物理化学杂志C。2007, 111, 17551-17557。
43. Alavi, A.; Hu, P.; Deutsch, T.; Silvestrelli, P. L.; Hutter, J. 铂(111)上的一氧化碳氧化反应: 赝势密度泛函理论研究。物理评论快报。1998, 80, 3650。
44. 刘志鹏, 胡鹏。过渡金属表面一氧化碳解离的总体趋势。化学物理杂志, 2001, 114, 8244-8247。

45. Mukerji, R. J.; Bolina, A. S.; Brown, W. A.; Liu, Z.-P.; Hu, P. 氮氧化物在铂(211)表面的吸附温度依赖性: RAIRS与DFT研究。 *J 物理化学B* 2004, 108, 289-296。
46. Michaelides, A.; Liu, Z.-P.; Zhang, C.; Alavi, A.; King, D. A.; Hu, P. 识别表面解离反应的活化能与焓变之间的一般线性关系。 *美国化学会志* 2003, 125, 3704-3705。
47. Chen, Y.; Vlachos, D. G. 基于密度泛函理论的甲烷氧化与重整在Pt(111)和Pt(211)表面的研究。 *工业工程与化学研究* 2012, 51, 12244-12252。
48. Ford, D. C.; Nilekar, A. U.; Xu, Y.; Mavrikakis, M. 过渡金属表面氢气部分和完全还原 O_2 。 *表面科学* 2010, 604, 1565-1575。
49. Michaelides, A.; Hu, P. 异相催化反应路径中的价态效应: 密度泛函理论计算的见解。在《异相催化的理论方面》; Joyner, R. W.; van Santen, R. A. 编; 施普林格: 多德雷赫特, 2001; 第199-215页。
50. Michaelides, A.; Hu, P. 吸附甲基的软化C-H振动模式及其对脱氢的影响: 一项从头算研究。 *化学物理杂志* 2001, 114, 2523-2526。
51. Michaelides, A.; Hu, P. 铂表面催化水的形成: 一项第一性原理研究。 *美国化学会杂志* 2001, 123, 4235-4242。
52. 刘志鹏; 胡鹏; 阿拉维, A. 钨氧化物上CO氧化高反应性的机理。 *化学物理杂志* 2001, 114, 5956-5957。
53. 刘志鹏; 胡鹏。预测催化反应在金属表面发生位置的通用规则: 基于密度泛函理论的平面、阶梯和缺口金属表面上的键断裂/形成研究。 *美国化学学会杂志* 2003, 125, 1958-1967。