

每一个势能面上,我们都对动态因素进行多种不同的组合,并进行 QCT 计算,每种情况下计算的轨线数是 1 000 条,这样共得到描述动态学可观测量与势能面特征及动态因素之间的关系的样本 240 个^[13]. 计算中,动态因素的选择范围如下:

双原子分子的振动态为 0 ~ 30, 双原子分子的转动态为 0 ~ 40, 反应物之间的相对平动能为 29.29 ~ 167.36 kJ/mol. 反应物分子的总质量为 3 ~ 240 a. u., 反应物原子间的质量比为 0.0125 ~ 127.0, 最大冲击参数由尝试法选取. 以上反应及反应条件基本上覆盖了常见的基元反应.

1.3 样本和原始数据集的确定

一般的说,模式识别方法要求使用的样本数是特征数的 3 ~ 5 倍,因此我们从上述计算的 240 个样本中随机选择了 59 个样本进行研究. 文中将长寿命轨线定义为分子间的相互缠绕时间超过 10^{-12} s 的轨线,并根据轨线的终态产物判断是反应性长寿命轨线还是非反应性长寿命轨线. 理论上讲势能面特性对两者的影响应有所不同,因此本文中两者分别讨论. 将以上 59 个样本按是否形成反应性长寿命

轨线进行分类,形成反应性长寿命轨线的样本为 1 类样本,计 11 个,不能形成的样本为 2 类样本,计 48 个,合计为原始数据集 1;类似的定义形成非反应性长寿命轨线的样本为 1 类样本计 16 个,不形成非反应性长寿命轨线的样本为 2 类样本计 43 个,合计为原始数据集 2.

2 模式识别法的结果与讨论

将与以上两个原始数据集对应的两个因素 - 类别矩阵按以下步骤进行模式识别研究:自标度化 → 特征检验 → 特征分析 → 判别分析. 本文采用的自标度化方法为统计意义上更为严谨的 Z - 变换法,其目的是为了使不同的数据之间可以进行互比较. 本文采用的特征检验方法为 K - W (Kruskal - Wallis) 检验,特征分析的方法为 PCA (principle component analysis;) 或 WT (whiten transformation), 本文采用的判别分析方法讨论如下.

特征检验的目的是分析单个特征对长寿命轨线形成的影响,其结果见表 1.

表 1 K - W 检验给出的特征检验分析结果

Table 1 The characteristics discrimination results by means of the Kruskal - Wallis method

1	势能面吸引性质 F1	5	3	8	反应物分子质量比 F8	9	8
2	势能面出口宽度 F2	6	4	9	反应物总质量 F9	2	1
3	势垒位置 F3	10	9	10	双原子分子振动态 F10	11	12
4	势垒高度 F4	1	2	11	双原子分子转动态 F11	13	11
5	势垒性质 F5	12	13	12	相对平动能 F12	3	5
6	势垒宽度 F6	4	7	13	最大冲击参数 F13	7	6
7	反应物分子质量比 F7	8	10				

每项后的两个数字依次系对反应性和非反应性长寿命轨线的检验分析结果.

各列的值为重要性排序,数值越小,表示越重要.

由表 1 可以看出,对反应性长寿命轨线而言,影响其形成的主要因素依次是势能面上有无势阱 F4、反应体系的总质量 F9 及反应物分子间的相对平动能 F12,而势能面的吸引性质 F1 对反应性长寿命轨线影响不大. 值得注意的是,表现质量组合的两个特征 F7, F8 对长寿命轨线的形成影响很小,这说明反应体系的不同质量组合对反应性长寿命轨线的形成并不重要. 对于非反应性长寿命轨线而言,反应体系的总质量 F9, 势垒的高度 F4 和势能面的吸引与排斥特性 F1 依次排在前 3 位,而势垒的性质 F5、双原子分子反应物的振动量子数 F10 和转动量子数 F11 所起的作用则可以忽略不计. 综合以上两种情况可以看出,反应通道上有无势阱、反应体系的总质量及相对平动能对长寿命轨线的形成具有非常

重要的作用. 前人认为形成长寿命轨线有三种途径^[11]:一是对于反应途径上有势垒的反应,有可能在相对平动能较大时,可以形成长寿命轨线. 二是对于有势阱的势能面,前人认为较低的相对平动能有利于形成碰撞复合物,随着相对平动能的增大,多数反应就转变为直接型反应. 三是当反应物的复杂组成时,我们重现了前人的第二条结论,它即证实了前人研究工作的正确性,也反过来说明了我们的方法的可靠性.

前人习惯于按不同的质量组合对化学反应进行分类,如重轻重、重重轻、轻重重等,而本文结果表明对于长寿命轨线的形成而言,对化学反应按反应物分子的总质量进行分类更为简单、直观、有效.

为了考察不同特征间的乘积对长寿命轨线的形

成所起的作用,我们对原始数据集 1,2 进行了各种可能的双因素特征扩展,并进行了模式识别研究(至于三因素或更多因素的组合研究尚待进行)。表 2 为反应性与非反应性长寿命轨线分别给出的 10 个最重要的扩展特征乘积。由表 2 可以看出,单独最重要的特征的组合,不一定是最重要的扩展特征,如:对非反应性长寿命轨线, $F4 \times F9$ 只列在第六位,不过 $F1 \times F9$ 成为第一位,而单独 $F9$ 只列在第十位。同时,无论对反应性长寿命轨线还是对非反应性长寿命轨线,某些其它因素间的乘积都对长寿命轨线的形成具有重要作用。如:不仅势垒的高度 $F4$ 和反应体系的总质量 $F9$ 之间,而且反应体系的总

质量 $F9$ 和势垒的宽度 $F6$ 之间的乘积都对反应性长寿命轨线的形成起着决定性作用,不仅势能面的吸引排斥特性 $F1$ 和反应体系的总质量 $F9$ 之间,而且最大冲击参数 $F13$ 和反应体系的总质量 $F9$ 之间的乘积对非反应性长寿命轨线的形成也起着决定性作用。但是目前限于研究水平,我们对这些乘积的综合作用的物理机制还不清楚,尚需进一步研究。

PCA 分析的结果也显示出与特征检验结果定性一致的结论(数据未列)。而且对于上述原始数据集 1,2,均只用 4 个主成分即可以达到较好的结果,限于本文篇幅不再赘述。

表 2 不同特征之间乘积所起的作用

Table 2 The effects owing to various characteristic products

序号	扩展特征名	K-W 检验值	扩展特征名	K-W 检验值
1	$F4 \times F9$	20.300(1)	$F1 \times F9$	28.844(1)
2	$F6 \times F9$	18.084(2)	$F1 \times F13$	26.865(2)
3	$F4$	17.509(3)	$F9 \times F13$	24.701(3)
4	$F3 \times F4$	17.509(4)	$F1 \times F3$	23.778(4)
5	$F4 \times F13$	17.347(5)	$F2 \times F12$	23.117(5)
6	$F1 \times F9$	16.944(6)	$F4 \times F9$	22.954(6)
7	$F4 \times F10$	16.944(7)	$F3 \times F4$	22.791(7)
8	$F4 \times F5$	16.864(8)	$F1 \times F5$	21.665(8)
9	$F6 \times F13$	16.546(9)	$F4 \times F13$	20.879(9)
10	$F4 \times F12$	16.427(10)	$F9$	20.107(10)

表中第 2 列为反应性长寿命轨线,第 4 列为非反应性长寿命轨线;
第 3,5 列括号中为重要性排序。

表 3 几种判别分析的结果

Table 3 Some discrimination analysis results

序号	Fisher	ICHAM	LGA	SGA	ICHAM-WT	SGA-WT
1	0.780	0.915	0.864	0.881	0.983	0.932
2	0.729	0.915	0.898	0.864	1.000	0.932
3	0.797	0.932	0.881	0.881	0.966	0.814
4	0.746	0.881	0.864	0.864	1.000	0.864
5	0.729	0.881	0.932	0.915	0.932	0.898
6	0.729	0.915	0.847	0.898	0.881	0.864

表中数字为准确率判别值,1.000 代表判别准确率为 100%。

根据模式识别的研究方法,我们又对以上原始数据集中的样本集进行了判别分析研究。针对具有不同空间分布的样本集采用不同的判别分析方法,是模式识别的重要特征之一^[9]。本文采用了 Fisher 线性分类器的方法、ICHAM(improving continuous hamming)方法、基于遗传算法的线性判别函数 LGA(linear discrimination function based on genetic algorithms)和球形判别函数 SGA(sopher discrimination function based on genetic algorithms)方法,以及将 ICHAM 和 SGA 同 WT 相结合的 ICHAM-WT 和 SGA-WT 方法,分别对以全部 3 个特征和主要特征为

基础的样本集进行了研究,结果见表 3。表 3 中,1,2 是以全部 13 个特征为基础的非反应性和反应性长寿命轨线样本集,3,5 是根据模式识别的结果,将不显著因素删掉,分别保留 11 个和 6 个特征为基础的非反应性长寿命轨线样本集。4,6 是根据模式识别的结果,分别保留 11 个和 4 个特征为基础的反应性长寿命轨线样本集。

由表 3 可以看出,对于所研究的样本集,模式识别的判别分析都可以给出非常令人满意的研究结果,尤其对于样本集 5,6 尽管各自只保留了 6 个和 4 个特征,但它们同样可以给出令人满意的判别分析

结果,这不仅可以大大简化预报的工作量,而且也说明模式识别应用于长寿命轨线形成的研究是有效的.对于只包含 4 个特征的反应性长寿命轨线样本集,其最优判别方程为一个超球面(S_p),按 ICHAM 法,其形式如下:

$$F = + (F5 - 27.284)^2 / 423.1 + (F6 - 5.004)^2 / 6.99 + (F10 - 4.818)^2 / 54.58 + (F12 - 1.909)^2 / 66.936 - 0.5418 \quad (1)$$

其中 $F < 0$ 代表可形成反应性长寿命轨线.从该方程可以看出,对于反应性长寿命轨线,只需要知道势垒的性质 $F5$ 、势垒的宽度 $F6$ 、双原子反应物的振动量子数 $F10$ 和相对平动能 $F12$,而不需要模式识别前的全部 13 个特征,就可以对未知的反应体系进行定性预报,就可以判断它是否能形成反应性长寿命轨线,并且仍具有较高的准确率.这就便于我们

可以根据预报结果来设计实验.从而可以大大减少实验设计工作量,也说明模式识别应用于微观化学反应动力学是有效的.

对于只包含 6 个特征的非反应性长寿命轨线样本集,得到的最优判别方程为一个超平面(F_p),按 LGA 法,其形式如下:

$$F = + 0.8678 F1 + 0.0005781 F2 + 0.05752 F6 - 0.0074679 F9 + 0.009595 F11 - 0.36317 F13 + 2.302 \quad (2)$$

其中 $F < 0$ 代表可形成非反应性长寿命轨线.从该方程可以看出,只需知道势能面的吸引性质 $F1$ 、势能面出口处的宽度 $F2$ 、势垒的宽度 $F6$ 、反应物分子的总质量 $F9$ 、双原子分子反应物的转动量子数 $F11$ 和最大冲击参数 $F13$ 就可以较准确的判断该反应是否能形成非反应性长寿命轨线.

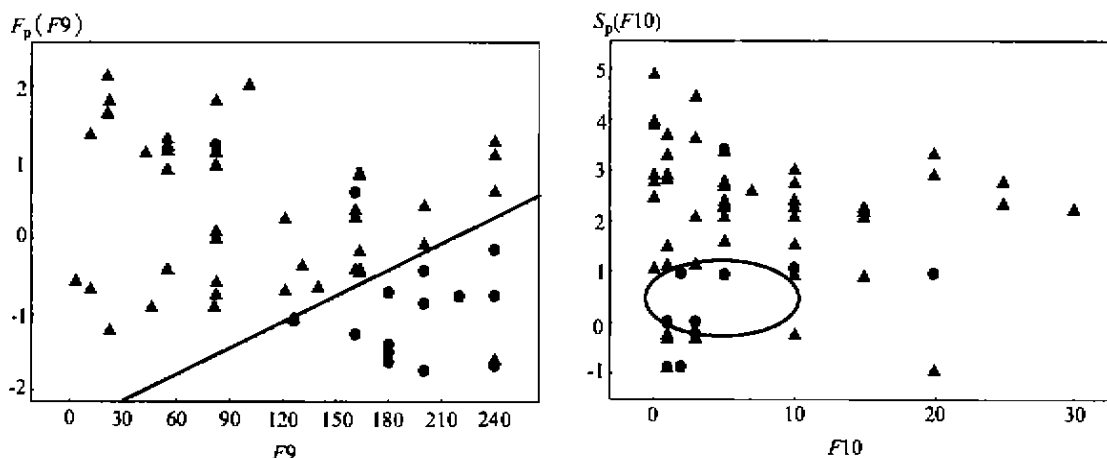


图 1 (a)非反应性长寿命轨线分类图,最少特征(6个特征),判别准确率 93.2%;

(b)反应性长寿命轨线分类图,最少特征(4个特征),判别准确率 91.5%

fig. 1 (a) The classification map for non-reactive long-lived trajectory with 6 characteristics, degree of accuracy: 93.2%.

(b) The classification map for reactive long-lived trajectory with 4 characteristics, degree of accuracy: 91.5%

本文又应用分类图对样本集进行了研究.分类图是用于多元非线性数据定性分析的一种几何模型,能给出定性或半定量分析结论,特别适合于研究对象比较复杂、机理不明、非线性程度高、一般的模型化方法难以实施的体系.它不仅是一种显示工具,而且是一种计算工具,是一种算图,详细做法参阅文献[9].

对于只包含 6 个特征参数($F1, F2, F6, F9, F11$ 和 $F13$)的非反应性长寿命轨线样本集,按 LGA 法得到的最优判别方程(2).当 $F = 0$ 时,方程(2)对应于由上述六个特征参数构成的六维空间中的五维超平面.为了用直观的图象表示,采用分类图的方法.如果将方程(2)改写为:

$$\Phi = cF + \alpha F9 = \alpha F1 + \alpha 2 F2 + \alpha 6 F6 + \alpha 11 F11 + \alpha 13 F13 + \alpha 0 \quad (3)$$

其中各项系数(c 与 α 值)容易由式(2)界定,则在绘制分类图时,可选定 $F9$ 和 $F_p(F9)$ 为基本的坐标.其中 $F_p(F9)$ 是 Φ 的线性函数(即等于 $\alpha\Phi + \beta$; α 与 β 为常数),那么在 $F_p(F9)$ 和 $F9$ 构成的平面上, $F = 0$ 的判别方程(2)为一直线,如图 1(a)所示(由 F_p 映射产生).图中对任一个样本点而言,图上横坐标值是其 $F9$ 值,而其纵坐标值为:

$$F_p(F9) = 1.337 F1 + 0.00089 F2 + 0.0886 F6 + 0.0148 F11 - 0.5595 F13 + 1.052 \quad (4)$$

于是图中每一点对应一个轨线样本.●与▲分别代表形成长寿命与非长寿命轨线的样本.可以看

出●与▲基本分别分布在 $F=0$ 的判别方程直线的两侧。

对只含 4 个特征参数 ($F5, F6, F10$ 和 $F12$) 的反应性长寿命轨线样本集,按 ICHAM 法得到的超球面最优判别方程(1)。当 $F=0$ 时,方程(1)对应于由上述 4 个特征参数构成的四维空间中的三维超球面。也可用较直观的分类图方法讨论。其分类图如图 1b 所示(由 S_p 映射产生)。其 $F=0$ 的判别方程对应于一椭圆曲线。

可以看出,尽管只保留了很少的特征(保留的特征见判别方程),但它们同样具有较好的分类效果,这就为定性预测长寿命轨线的形成提供了一个比较简便实用的方法。图中能形成长寿命轨线的样本集集中在一个区域内(图中的●号区),两类样本可以被一个超平面(或超球面)很好地分离,这就指出了进一步优化的方向,对于我们进行实验设计和判断未知样本的属性也给出了直观、明确的表示。由于分类图中的点与原始的多维空间存在着——对应关系,所以可以很方便的通过逆映射技术在形成长寿命轨线的区域进行实验设计。

3 结论

势能面的性质及动态特征对长寿命轨线形成的影响是十分复杂的,而基于机理性分析的物理建模方法,往往由于机理不明确,难以得到比较理想的结果,至今尚无一个较好的模型来预测长寿命轨线的形成与动态和静态之间关系的原因。本文应用模式识别来处理该研究课题,重现了前人的一些结论。如在有势阱的势能面上,较低的相对平动能有利于形成碰撞复合物,而随着相对平动能的增加,多数反应就转变为直接型反应,并给出了一些新的发现。例如:

(1)前人讨论单个因素的影响,而我们则运用模式识别,得到多因素的综合影响结果。

(2)我们通过模式识别给出判别方程和分类图,可用来预报实验结果。

(3)我们找出了若干影响长寿命配合物形成的主要因素,并对质量效应的处理提出新的建议。

本文的研究结果不仅有助于减少实验设计的工作量,而且也为该研究领域提供了一个更为简单有效的方法。

致谢 美国 Wayne State University 的 Hase, W.L. 教授为作者提供了 Venus 95 程序。北京钢铁研究总院功能材料所苏航博士为本文提供模式识别程序,并在使用方面给予宝贵帮助。

References

- 1 Du, F. - P.; Chen, L.; Cai, Z. - S.; Hao, X. - Z. *Chemistry*, **1999**, 9, 8 (in Chinese).
- 2 Wright, S. A.; Tuchler, M. F.; McDonald, J. D.; *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 226, 25.
- 3 Tiyyapan, A.; Jaffe, C. J. *Chem. Phys.*, **1993**, 99(4), 2765; **1995**, 103(13), 5499.
- 4 Bleher, S.; Grebogi, C.; Ou, E. *Physica D*, **1990**, 46, 87.
- 5 Kosmas, A. M.; Williams, R. J. *Chem. Phys.*, **1990**, 140, 413.
- 6 Kosmas, A. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 187, 512.
- 7 Borne, T. B.; Bunker, D. L. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55(10), 4861.
- 8 Du, F. - P.; Su, H.; Yun, H. - Q. *Explosive*, **1995**, 1, 5 (in Chinese).
- 9 Su, H. *Ph. D Thesis*, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, **1997**(in Chinese).
- 10 Laidler, K. J. "Chemical Kinetics", 3rd Edn., Harper Cloouns, New York, **1987**, p. 460.
- 11 Zhao, X. - Z.; Luo, Y. - R.; Zang, Y. - R.; Wan, X. - S. In *Theorem of Chemical Reaction Kinetics* (II), HEP, **1990**, Chapters 12 & 13 (in Chinese).
- 12 Hase, W. L.; Duchovic, R. J.; Hu, X.; Lin, K. F.; Lu, D.; Pestherbe, G. H.; Swamy, K. N.; Linde, S. R. V.; Wang, H.; Wolf, R. J. *Venus 95*, Department of Chemistry, Wayne State University, MI 48202, **1995**.
- 13 Du, F. - P. *Ph. D Thesis*, Nankai University, **1999**(in Chinese).

(Ed. SHEN Hong)