

灰色关联度分析及应用

林鹏程, 吴启勋

(青海民族学院化学系 化学计量学研究室, 青海 西宁 810007)

摘要: 研究报道了灰色关联度分析用来考察影响实际化学问题的各种因素,用以找出主要因素。以碱金属结合能的计算为例,说明灰色关联度分析作为新兴的化学计量学的有效方法和技术是很有应用前景的。

关键词: 灰色理论;灰色关联度分析;化学计量学;金属晶体;结合能

中图分类号: O6. 04 文献标识码: A 文章编号: 1008-858X(2001)02-0048-03

灰色理论作为新兴的边缘学科化学计量学的有效方法和技术,已在科学研究和现代化工过程优化中得到应用^[1-2]。依系统论观点,自然界可看成是由许许多多系统所组成的。按灰色理论^[3],可将这些系统分为白色、黑色及灰色三个系统。白色系统是指信息完全已经明确;黑色系统是指信息完全未知不明确;灰色系统则介乎黑白系统之间,即其信息部分已知明确,部分未知不明确。例如大部化工过程属于灰色系统。任何一个化学反应或化工过程都涉及到反应原料配比、温度、时间、压力、酸碱度、催化剂等多个变量以及反应的产率、产品纯度、产品物理化学性质等。在这个多变量的系统里,有些信息是已知的,有的则是未知的,显然是一个灰色系统。利用灰色理论可望帮助解决如何以最少的能源、水资源、原料消耗以及最小的环境损害来获取最高的产率和最优的产品这个人们普遍关注的问题。这方面的研究工作已见报道^[1-2]。但在应用灰色关联度分析研究物理化学性质方面未见报道。本文用灰色关联度分析来考察科学研究对象中各种因素的影响,以金属晶体结合能理论计算为例,通过计算各因素的关联度确定主要因素,剔除次要因素,从而为改进和完善结合

能的理论计算提供依据

1 灰色关联度分析

灰色关联度分析来自灰色系统理论^[3],其基本思想是一种相对性的排序分析。根据序列曲线几何形状的相似程度来判断其联系是否紧密。如果一组几何曲线形状越相似,则关联度越大,反之则越小,由此从所考察的复杂系统中找出主次因素,为系统综合决策及提高综合效益提供信息。关联度量化数学模型如下。

设有几种灰色数据序列,其一为母序列,余为子序列,分别表示如下:

$$\{X_0(i)\} = \{X_0(1), X_0(2), \dots, X_0(n)\} \quad (1)$$

$$\{X_j(i)\} = \{X_j(1), X_j(2), \dots, X_j(n)\} \quad (2)$$

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

$$j = 1, 2, \dots, m$$

定义 $\{X_j(i)\}$ 对 $\{X_0(i)\}$ 的灰色关联系数 (记为 $GR_{Cj}(i)$) 为:

收稿日期: 2000-09-01

作者简介: 林鹏程 (19-), 男。

$$GRC_{oj}(i)= \frac{[\Delta_{\min}+\sigma]}{[\Delta_{oj}(i)+\sigma]}$$
 (3)

式中

$$\Delta_{\min}=\min_j \min_i |X_o(i)-X_j(i)|$$
 (4)

$$\Delta_{oj}(i)=|X_o(i)-X_j(i)|$$
 (5)

$$\sigma=\rho \Delta_{\max}$$
 (6)

$$\Delta_{\max}=\max_j \max_i |X_o(i)-X_j(i)|$$
 (7)

其中 ρ 为分辨系数,其选值影响关联系数间的差异显著性。取值范围为 $0<\rho<1$ 。则灰色关联度 GRC_{oj} 定义为:

$$GRD_{oj}=\sum_{i=1}^n GRC_{oj}(i)/n$$
 (8)

依据灰色关联度的大小可将其 GRD_{oj} ($j=1,2,\cdots,m$) 排序,从而得到灰色关联序。关联度越大,则该因素对结果的影响越大,其关系也就越密切。可见关联度是两个因素间的关联性大小的量度。

以上方法需要对数据进行预处理,其目的是对不同量纲的数据便于比较,最常用的方法是对数据进行标准化处理。

在实际工作中,也可以采用下面介绍的相对比较简便且不需预处理数据的数学模型。

母序列、子序列同上,则灰色关联系数定义为:

$$GRC_{oj}(i)=\frac{1}{\{1+|X_j(i-1)-X_j(i)|/S-X_o(i-1)-X_o(i)|/S|\}}$$
 (9)

式中:

$$S=\left[\sum_{i=1}^n (X_j(i)-X_j)^2/n-1\right]^{1/2}$$
 (10)

$$S_o=\left[\sum_{i=1}^n (X_o(i)-X_o)^2/n-1\right]^{1/2}$$
 (11)

则灰色关联度 (GRD) 定义为:

$$GRD_{oj}=\sum_{i=1}^{n-1} GRC_{oj}(i)/(n-1)$$
 (12)

按上述模型计算出的关联度为正关联度,为了考察各子因素和母因素是否负相关,将 (3) 式正号变负号或 (9) 式中的梯度变化取负值,可计算出各因素的负关联度。负关联度排序可得到各子因素和母因素负相关程度的信息。

2 碱金属结合能的灰色关联度分析

2.1 影响金属晶体结合能的因素

金属晶体结合能,不仅决定固体的宏观性能,而且对于深入揭示分子和固体的微观结构也有重要意义。因此,深入理解结合能,分析研究影响结合能的各种因素,将为解决理论计算结合能奠定基础。根据固体与分子经验电子理论^[4],我们在前人工作的基础上^[5],提出影响金属晶体结合能的主要因素有金属原子的成键能力 (f)、原子间结合的键数 (n)、金属原子半径 (r) 以及晶格电子的性质 (a) 等四种。

2.2 碱金属晶体结合能各影响因素的灰色关联度分析

现以碱金属晶体结合能为例,运用灰色关联度分析,找出影响金属晶体结合能的主要因素,剔除次要因素,从而为建立计算晶体结合能的数学模型奠定基础。

为简化计算,使用 (9)~ (12) 式的模型计算,将各碱金属晶体结合能的实验值视为母序列 (见表 1),每个因素视为影响母序列的子序列,取 $\rho=0.5$,用表 1 的数据计算每个因素的关联系数 (GRC) 和关联度 (GRD),其结果见表 2。

表 1 碱金属结合能和各影响因素^[3]

Table 1 Various factors affecting cohesive energy of Alkali-metals						
碱金属	Li	Na	K	Rb	Cs	
结合能 (kJ/mol)	159.75	108.82	90.71	84.48	80.38	
实验值 (298K)						
结合能 (kJ/mol)	159.75	107.77	92.92	84.48	79.21	
本文理论计算值						
偏差	0.00	-1.05	2.21	0.00	-1.17	
相对误差	0	1.0%	2.4%	0	1.4%	
成键能力 (f) (X_1)	1.10	0.79	0.79	0.73	0.79	
键数 (n) (X_2)	0.84	0.96	0.96	1.04	0.96	
金属原子半径 $A(r)$ (X_3)	1.51	1.85	2.25	2.44	2.62	
晶格电子性质 (a) (X_4)	0.81	0.92	0.92	1.00	0.92	

表 2 碱金属结合能各影响因素的灰色关联度分析

Table 2 Grey relational degree analysis of various factors affecting cohesive energy of alkali-metals

因素	成键能力 f(x ₁)	键数 (n) f(x ₂)	金属原子半径 r(x ₃)	晶格电子性 a(x ₄)
	0. 651	0. 236	0. 301	0. 239
关联度系数	0. 643	0. 643	0. 409	0. 643
GRC	0. 823	0. 433	0. 620	0. 421
	0. 653	0. 502	0. 656	0. 486
关联度 GRD	0. 693	0. 454	0. 497	0. 447

从关联度分析能够找出影响结合能的最大因素。由表 2得出各因素的正关联度排序为:

$$GRD(x_1) > GRD(x_3) > GRD(x_2) > GRD(x_4)$$

说明金属原子的成键能力 f(x₁)对结合能的影响最大,金属原子半径 r(x₃)影响次之,而晶格中电子的性质 a(x₄)影响最小。据此我们可以选取原子成键能力、金属原子半径、键数三个主要因素作为理论计算晶体结合能的依据。为简化数学处理,因晶格中电子的性质 a(x₄)影响最小,可以略去。

采用多元线性回归模型对表 1中的数据进行处理(自编程序),即得到计算碱金属结合能的数学模型:

$$E_M = - 62. 638 + 169. 476x_1 + 109. 405x_2 - 37. 044x_3 \quad (13)$$

$(R= 0. 999 \quad S= 0. 652 \quad n= 5)$

该方程的全相关系数 R= 0. 999,非常接近 1,剩余标准偏差 S= 0. 652,说明所建的多元线性方程属于优级,用该方程预报碱金属晶体结合能是可靠的。这从理论计算的晶体结合能与实验值的比较(见

表 1)也可以得到说明。平均偏差仅 0. 21,最大相对误差不超过 2. 3%,已在实验测定结合能的误差范围(3%)内。

3 结语

(1) 用灰色关联度分析考察研究对象,可以定量地知道影响研究对象的主次因素,有利于抓住关键性因素,为建立数学模型,解决实际化学问题提供依据。碱金属晶体结合能的理论计算就是该方法的成功应用实例。用这一方法也可以研究碱土金属晶体结合能的变化,数据处理类似,不再赘述。

(2) 灰色关联度分析,其实质是一种相对性的排序分析。数学模型较简单,尤其适合于解决多变量复杂系统的问题(已有应用软件供交流)。与文献上理论计算晶体结合能的类似工作相比^[5],用灰色关联度分析找出的主要因素建模,不仅所用的参数少,而且预报结果十分准确。因此,灰色关联度分析作为新的化学计量学的有效方法和技术,值得推广重视。

参考文献:

[1] 周声勋,梁亮,梁逸曾.合成计量学与化学化工系统优化[M].长沙:湖南大学出版社,1996. 117-119.

[2] 吴启勋,梁永欣,卢永昌.灰色理论在碱金属和碱土金属性质研究中的应用[J].计算机与应用化学,200,17(1): 55-56.

[3] 曹军.灰色系统理论及方法[M].哈尔滨:东北林业大学出版社,1993. 8-16.

[4] Pauling, L. The Nature of the Chemical Bond[M]. Cornell University Press, 1960 Chapter 4. 11.

[5] 吕振家,王绍铿.碱金属和碱土金属结合能的计算[J].科学通报,1979,24(16): 742-745.

The Grey Relational Degree Analysis and Its Application

LIN peng-cheng, WU Qi-xun

(Department of Chemistry, The Laboratory of Chemometrics, Qinghai Nationalities College, Xining 810007, China)

Abstract The Grey relational degree analysis is made on chemical question in order find some important factors which may affect the yields of the question. Calculation of cohesive energy of Grey theory and The Grey relational degree analysis are useful as the novel powerful chemometrics method and technique.

Key words Grey theory; Grey relational degree analysis; Chemometrics; Cohesive energy, Metallic crystalloid