

队伍编号	21010080056
题号	B

基于机器学习的团簇能量预测及结构全局寻优方法

摘要

团簇是由多个分子或原子聚集在一起的微观结构，研究团簇的全局最优结构（即能量最低）对于发现新型材料的结构和性能具有重要意义。传统的理论研究方法存在计算时间长、计算效果差等问题，而机器学习作为一个极具前景的多学科交叉领域，能够有效提高模型学习与计算的效率。因此本文针对三维团簇的能量预测和结构寻优问题，采用了多种机器学习方法进行研究。

针对问题 1，我们首先分析了传统金属团簇能量模型，将不同模型得到的能量值与样本能量值进行相关性分析，构建了含有变异因子的 *Sutton-Chen* 能量预测模型。在此基础上改进传统 PSO 算法，引入自适应惯性权重，能够自适应调整粒子群的全局与局部搜索能力，解决了传统算法收敛速度慢、容易陷入局部最优的问题。结果表明，金团簇 Au_{20} 的全局最低能量值为-1557.8251，全局最优结构为具有对称性的正四面体。

针对问题 2，我们构建了多条件约束的金团簇 Au_{32} 异构体生成方法，给出了产生团簇异构体的原子结构对称性和原子间距约束条件，结合 AWPSO 算法，对异构体的绝对位置信息进行相对距离化与向量化处理，并完成了全局最优能量的预测及结构的三维重构。结果表明，金团簇 Au_{32} 全局最低能量值为-2544.3431，全局最优结构为类笼型结构。由于异构体各原子之间满足一定的约束关系，因此预测得到的金团簇 Au_{32} 最优结构较为稳定。

针对问题 3，传统模型无法很好地表征硼团簇的能量，为此我们采用机器学习方法对硼团簇能量及空间结构间的关系进行学习，提出了基于库伦矩阵本征谱的能量预测模型。结合 AWPSO 算法改进其适应度函数，设计了基于神经网络适应度函数的 AWPSO 全局寻优算法。结果表明，硼团簇 B_{45}^- 的最低能量值为-114305.0794，全局最优结构为带有一定曲率的类平面结构，中间有一六边形空位。

针对问题 4，我们改进了问题 2 的寻优方法，结合库伦矩阵本征谱，提出了多条件约束的 NN-AWPSO 模型。结果表明，硼团簇 B_{40}^- 的最低能量值为-101954.52，全局最优结构为类平面结构，中间存在两个六边形空位，每个原子均可与临近原子构成类正六边形结构，相较于 B_{45}^- 该结构对称性与稳定性较高。

最后，我们对模型进行了灵敏度分析不断改变学习因子的数值，发现模型预测出的能量值波动幅度较低，具有较强的稳定性，证明了建立模型的可靠性、有效性及鲁棒性，并进行了模型的评价与推广。

关键词：团簇能量预测；结构全局寻优；AWPSO 算法；机器学习

目录

第 1 章 问题重述	1
1.1 问题背景	1
1.2 问题描述	1
第 2 章 思路分析	1
2.1 问题 1 的思路分析	1
2.2 问题 2 的思路分析	2
2.3 问题 3 的思路分析	2
2.4 问题 4 的思路分析	2
第 3 章 符号说明与基本假设	3
3.1 符号说明	3
3.2 基本假设	3
第 4 章 问题 1 的建模与求解	4
4.1 问题 1 分析	4
4.2 传统团簇势能模型的分析 and 选择	4
4.2.1 基于分子相互关系的传统团簇势能模型	4
4.2.2 传统势能模型相关性分析	5
4.3 含有变异因子的 <i>Sutton – Chen</i> 势能函数模型	7
4.4 基于 AWPSO 的 <i>Au</i> ₂₀ 最稳态结构优化模型	8
4.4.1 传统 PSO 算法原理	8
4.4.2 基于自适应权重的 PSO 算法改进	9
4.4.3 基于 AWPSO 的 <i>Au</i> ₂₀ 全局最优结构预测	10
4.5 本章小结	12
第 5 章 问题 2 的建模与求解	12
5.1 问题 2 分析	12
5.2 基于相对距离矩阵的多条件约束异构体生成方法	12
5.2.1 原子结构的对称性约束	13
5.2.2 原子间距约束	13
5.2.3 相对距离矩阵的确定	14
5.3 多条件约束异构体生成方法的全局寻优模型	15
5.3.1 相对距离矩阵的向量化	15
5.3.2 异构体的三维重构	15
5.3.3 应用 AWPSO 算法全局寻优	15
5.3.4 全局寻优结果分析	16
5.4 本章小结	18
第 6 章 问题 3 的建模与求解	18
6.1 问题分析	18
6.2 基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型	19
6.2.1 库伦矩阵及其本征谱向量	19
6.2.2 基于 BP 神经网络的能量预测模型	20
6.2.3 能量预测模型仿真实验结果	20
6.3 基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型	22

6.3.1 NNAF-PSO 算法流程.....	22
6.3.2 NN-AWPSO 算法仿真实验结果.....	23
6.4 本章小结	24
第 7 章 问题 4 的建模与求解.....	24
7.1 问题分析	24
7.2 多条件约束的 NN-AWPSO 算法	25
7.2.1 对称性约束	25
7.2.2 硼原子间距	25
7.2.3 多条件约束的 NN-AWPSO 算法流程.....	25
7.3 仿真实验结果	26
7.4 本章小结	27
第 8 章 灵敏度分析	28
第 9 章 模型的评价与推广	29
9.1 模型评价	29
9.2 模型推广	29
参考文献	
附录	

第 1 章 问题重述

1.1 问题背景

团簇，也称超细小簇，属纳米材料的尺度概念。团簇是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体，其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。

团簇是由多个分子或原子聚集在一起的微观结构，但是团簇的物理或化学性质和它们的尺寸密切相关，在给定尺寸的情况下，如何预测其稳定构型是一个难以解决的实际问题。随着团簇中原子数目的增多，通过实际的物理或化学实验来研究团簇的稳定构型是不切实际的，这会花费大量的资源。另外，传统的理论计算方法需要数值迭代求解薛定谔方程，并且随原子数增加，高精度的理论计算时间呈现指数增长，计算效率不高。

随着计算机性能发展，借助计算机程序建立团簇结构与能量间的关系模型，并利用智能算法对构型进行优化成为可行的方案。

1.2 问题描述

问题 1：针对金属团簇，附件给出了 1000 个金团簇 Au_{20} 的结构，请你们建立金团簇能量预测的数学模型，并预测金团簇 Au_{20} 的全局最优结构，描述形状；

问题 2：在问题 1 的基础上，请你们设计算法，产生金团簇不同结构的异构体，自动搜索和预测金团簇 Au_{32} 的全局最优结构，描述其几何形状，分析稳定性；

问题 3：针对非金属团簇，附件给出了 3751 个硼团簇 B_{45}^- 的结构，请你们建立硼团簇能量预测的数学模型，并预测硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构，描述形状；

问题 4：在问题 3 的基础上，请你们设计算法，产生硼团簇不同结构的异构体，自动搜索和预测硼团簇 B_{40}^- 的全局最优结构，描述其几何形状，分析稳定性

第 2 章 思路分析

2.1 问题 1 的思路分析

本题中，要求根据所给附件中 1000 个金团簇 Au_{20} 的结构及对应能量，建立金团簇的能量预测模型。对于金属团簇，物理化学领域的学者们提出了多种能够较好地描述团簇势能关系的模型，如Lennard – Jones势能模型^[1]、Morse势能模型^[2]、Gupta势能模型^[3]、Sutton – Chen势能模型^[4]等，能将这一物理化学问题转化成纯粹的数学问题。因此，应选择合适的模型，并加入变异因子，采用机器学习非线性回归的方法，得到参数值，构成金团簇能量预测模型。

针对预测金团簇 Au_{20} 的全局最优结构的任务要求，考虑到粒子群优化算法(Particle Swarm optimization, PSO)作为一种具有全局寻优能力的群智能算法，本文对传统 PSO 算法中的惯性权重 w 进行改进，使其在探索阶段很大，而在开发阶段减小，形成自适应权重粒子群优化算法(Adaptive Weight Particle Swarm optimization, AWPSO)。使用 AWPSO 算法预测金团簇 Au_{20} 的全局最优结构，并对预测结果的几何结构和特点进行描述。

2.2 问题 2 的思路分析

本题要求在问题 1 的基础上，设计能够产生金团簇不同结构异构体的算法。考虑到团簇中各个原子的绝对位置坐标信息复杂，无法直观地表现原子间的几何关系，因此应建立相对距离矩阵(Relative Distance Matrix, RDM)，来描述团簇中各原子间的空间位置关系。

不同的相对距离矩阵，即代表金团簇的不同结构异构体。另外，通过查阅文献可知，团簇的全局稳定结构也叫基态结构，一般情况下，结构的对称性越强，其势能也越低，结构也越稳定。并且，团簇中两两原子间的相对距离也有范围要求，相对距离过大，原子间的作用力微弱，无法形成稳定结构；相对距离过小，原子间的斥力变大，团簇势能增加，无法构成基态结构。根据对称性及相对距离的约束条件，本题中我们提出了基于相对距离矩阵的多条件约束异构生成方法，能够产生金团簇不同结构异构体，结合问题 1 中的 AWPSO 算法，预测出金团簇 Au_{32} 的全局最优结构，并描述其几何结构特点。

2.3 问题 3 的思路分析

本题中，研究对象从金属金团簇转变为非金属硼团簇，二者的区别在于，对于非金属团簇，现有的传统势能模型无法很好的表征非金属团簇的势能，因而需要利用神经网络等机器学习的方法，探索硼团簇分子势能和其空间结构间的关系。库伦矩阵(Coulomb Matrix)能把由团簇结构的原子坐标信息和原子核电荷数构成的数据转化为 $n \times n$ 维的数值矩阵，其中 n 为团簇中的原子个数。提取库伦矩阵中的本征谱，将得到的 n 维本征谱向量与团簇能量值之间进行机器学习神经网络训练，从而构建基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型。结合问题 1 中使用的 AWPSO 算法，将其中的适应度函数改进为训练好的神经网络，形成基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型(Neural Network Adaptive Function-AWPSO, NN-AWPSO)。使用 NN-AWPSO 模型预测硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构，并对预测结果的几何结构和特点进行描述。

2.4 问题 4 的思路分析

结合问题 2，本题考虑其对称性限制，将不同的库伦矩阵本征谱向量作为硼团簇不同结构的信息，并约束本征值的最大值最小值，从而生成硼团簇的异构体。利用问题 3

中提出的 NN-AWPSO 算法，预测出硼团簇 B_{40}^- 的全局最优结构，并描述其几何结构特点。

第 3 章 符号说明与基本假设

3.1 符号说明

本文使用的符号及其物理意义说明如表 3.1 所示。

表 3.1 符号说明

符号	物理意义
E	团簇对应的势能
n	团簇中含有的原子个数
r_{ij}	第 <i>i</i> 个和第 <i>j</i> 个原子间的相对距离
c	<i>Sutton – Chen</i> 势能函数模型的无量纲参数
ε	<i>Sutton – Chen</i> 势能函数模型的能量单位参数
a	<i>Sutton – Chen</i> 势能函数模型的长度控制参数
α	基于变异因子的 <i>Sutton – Chen</i> 势能函数模型变异因子
β	基于变异因子的 <i>Sutton – Chen</i> 势能函数模型变异因子
X	粒子位置信息
V	粒子速度信息
ω	PSO 惯性权重
P	团簇的位置坐标矩阵
D	团簇的相对距离矩阵
v_i	第 <i>i</i> 个原子点的位置向量
R	团簇的相对位置向量
Z	原子核电荷数
C	团簇对应的库伦矩阵
ES	本征谱向量

3.2 基本假设

为便于建立团簇的数学模型与最优构型的求解，在建模过程中，进行如下假设：

(1) 所给附件中团簇势能未注明单位，为统一所有问题的分析与求解，将金团簇与硼团簇的势能值单位转换为附件所给对应势能值的相同量纲。

(2) 只考虑原子个数、相对位置对于团簇结构势能的影响，不考虑原子之间的角度对势能的影响。

(3) 假设对于同一种元素构成的团簇，其势能函数中与势能计算有关的常值参数保持不变。

(4) 在计算团簇势能时，假设团簇外部环境对该团簇的势能没有影响，即团簇处在一个孤立的空间内。

第 4 章 问题 1 的建模与求解

4.1 问题 1 分析

针对 Au_{20} 的能量预测与结构寻优问题，本文拟采用如下思路：

(1) 建立四种典型的团簇势能模型，将寻找团簇的最优构型这一物理化学问题转化成纯粹的数学问题；

(2) 将给定的 1000 个 Au_{20} 样本三维坐标数据分别带入四种势能模型，求出对应的势能值，对计算值与样本实际值进行相关性分析，确定适用于 Au_{20} 团簇的势能数学模型；

(3) 在上述势能模型的基础上引入变异因子，采用机器学习非线性回归的方法对改进模型进行非线性回归，得到参数值及对应的置信区间，进而建立 Au_{20} 能量预测模型；

(4) 随机生成多个 Au_{20} 的三维位置坐标，设计自适应权重粒子群优化(Adaptive Weight Particle Swarm Optimization Algorithm, AWPSO)算法对(3)中得到的能量预测模型进行全局寻优，找出 Au_{20} 的全局最优结构。

4.2 传统团簇势能模型的分析 and 选择

4.2.1 基于分子相互关系的传统团簇势能模型

为了将寻找团簇的最优构型转化为数学问题，学者们提出了多种团簇势能模型。

1. Lennard – Jones 势能模型

$$E_{LJ} = 4\epsilon \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Lennard – Jones 势能函数模型提出时间相对较早，该模型通常被用来描述惰性气体分子间的相互关系，其中 σ 与 ϵ 为常数，若要计算势能，只需给出原子个数 n 以及所有原子两两间的相互距离 r_{ij} 。

2. Morse 势能模型

$$E_{\text{Morse}} = \epsilon \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[e^{\rho \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_0} \right)} \left(e^{\rho \left(1 - r_{ij}/r_0 \right)} - 2 \right) \right] \quad (2)$$

Morse 势能函数模型常用于描述金属团簇结构，通过该公式计算团簇势能值时，除

了给定原子个数 n 以及所有原子两两间的相互距离 r_{ij} 外，还可利用对 ρ 的不同取值来表示元素种类，另外 r_0 表示原子间的平衡距离。

3. Sutton – Chen 势能模型

Sutton – Chen 势能模型常用于表示金属原子间的相互作用关系，由 A.P. Sutton 与 J. Chen 于 1990 年提出，他们将势能表示为如下 Finnis – Sinclair 形式：

$$\begin{aligned} E_T &= \epsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right] \\ V(r) &= (a/r)^n \\ \rho_i &= \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \end{aligned} \quad (3)$$

其中 c 为一个无量纲的正参数， ϵ 为能量单位参数， a 为长度控制单位， m, n 是正整数。 ϵ 和 a 通常情况下取 1， c 与 m, n 共同确定团簇中的原子种类，对于 Au 原子而言， c 取 1， m, n 分别为 8 和 10。

4. Gupta 势能模型

$$\begin{aligned} V_n &= \sum_{i=1}^n (V^r(i) - V^m(i)) \\ V^r(i) &= \sum_{j=1(j \neq i)}^n A_{ij} \exp \left[-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^{(0)}} - 1 \right) \right] \\ V^m(i) &= \left\{ \sum_{j=1(j \neq i)}^n \xi_{ij}^2 \exp \left[-2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^{(0)}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

Gupta 势能模型的精度相对较高，该模型也常用于描述金属原子间的相互关系， $r_{ij}^{(0)}$ 表示平衡距离， $A_{ij}, \xi_{ij}, p_{ij}, q_{ij}$ 共同确定团簇中的原子种类。由文献可知，针对 Au 原子的模型非线性回归参数可选为： $A_{ij} = 0.2061$ ， $\xi_{ij} = 1.79$ ， $p_{ij} = 10.229$ ， $q_{ij} = 4.036$ ， $r_{ij}^{(0)} = 1.0$ 。

4.2.2 传统势能模型相关性分析

在建立四种常用模型的基础上，将给定的 1000 个 Au_{20} 团簇样本数据分别带入模型进行验证，得到每种模型对应的计算势能值。以 Gupta 与 Sutton – Chen 势能模型为例，得到的计算结果如图 4.1，图 4.2 所示。将通过各模型得到的计算势能值与真实值分别进行相关性分析，可发现由 Sutton – Chen 势能模型计算得到的能量值与实际样本中对应的能量值呈现出较强的相关性，进一步对实际与计算能量值进行非线性回归得到的拟合优度如表 4.1 所示，对应散点图如图 4.3 所示，因此最终选择 Sutton – Chen 势能模型作为构建 Au_{20} 团簇能量预测模型的基础。

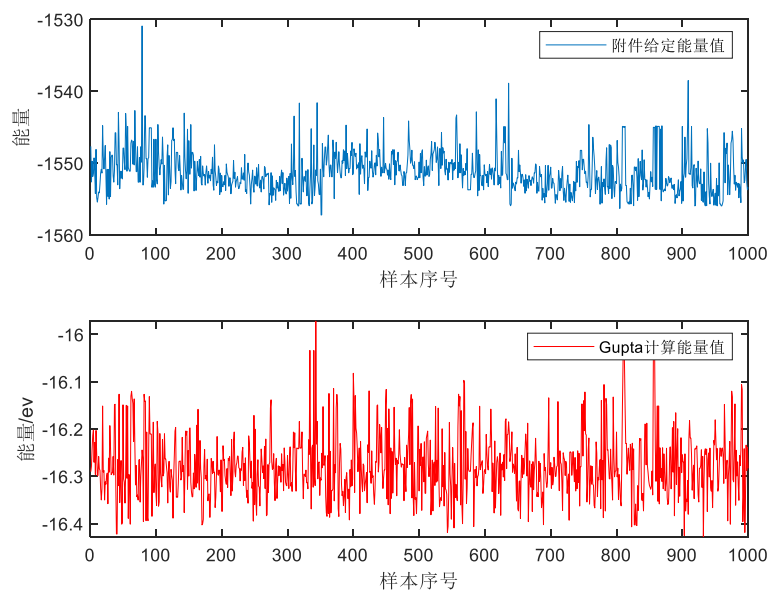


图 4.1 附件能量与 *Gupta* 计算能量

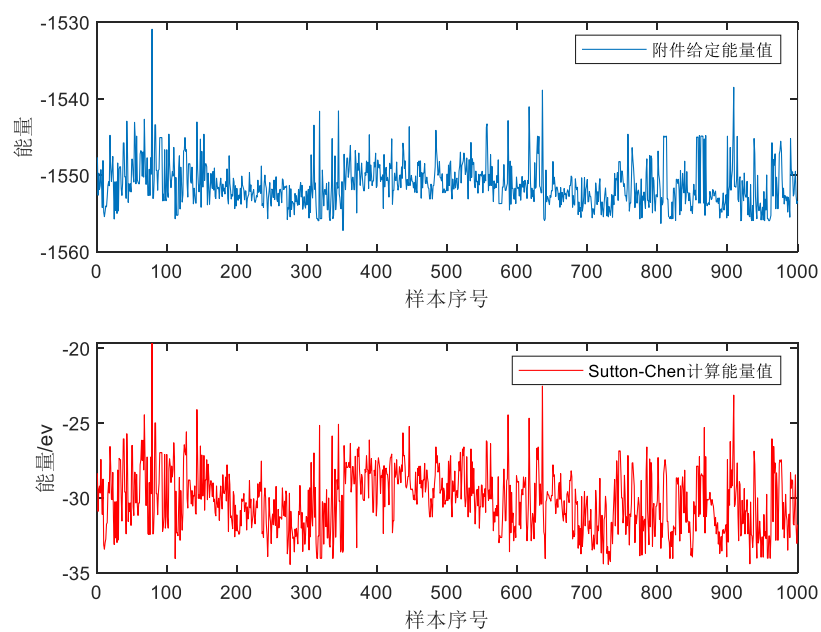


图 4.2 附件能量与 *Sutton – Chen* 计算能量

表 4.1 附件能量与 *Sutton – Chen* 计算能量拟合优度

拟合优度	SSE	R-square	Adjusted R-square	RMSE
	1689	0.7955	0.7953	1.301

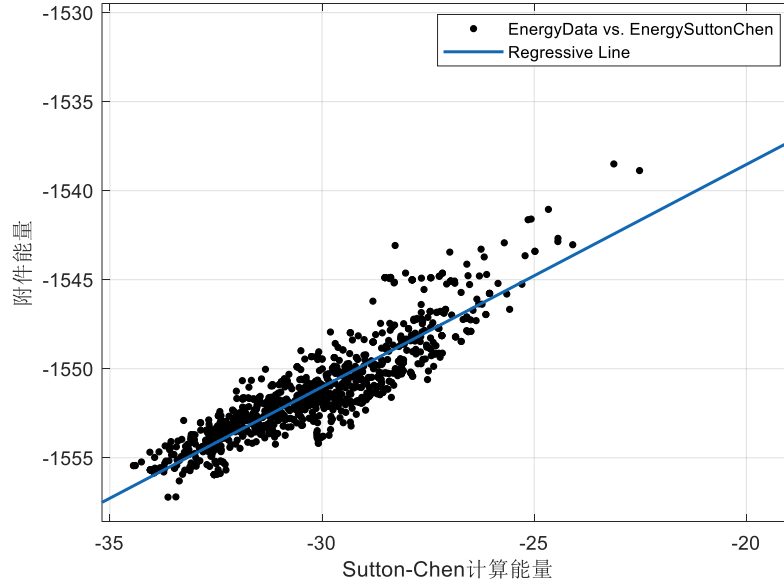


图 4.3 附件能量与 *Sutton – Chen* 计算能量相关性分析

4.3 含有变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数模型

将与原子间距离 r_{ij} 相关的表达式代入 *Sutton – Chen* 势能函数模型，得到势能 E_T 与间距 r_{ij} 的关系，在此基础上针对团簇能量估计问题需要对模型进一步改进。

$$\begin{aligned}
 E_T &= \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m} \right] \\
 &= \varepsilon \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m} \right] \\
 &= \varepsilon \sum_i \left[\frac{a^n}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^n - ca^m \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^m} \right] \\
 &= \sum_i \left[\frac{\varepsilon a^n}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^n - \varepsilon ca^m \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^m} \right]
 \end{aligned} \tag{5}$$

通过查阅文献可知，已经有研究给出了金原子所对应势能公式中的 c, m, n 的取值，但对于 ε, a 两个参数而言，大部分情况下只是说通常情况下将参数设置为 1，在不同条件下的取值并不明确，在本问题所给定的数据下，有必要对相关参数的取值进行非线性回归估计，将 *Sutton – Chen* 势能函数模型进一步化简可得：

$$\begin{aligned}
 E_T &= \sum_i \left[\frac{\varepsilon a^n}{2} \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^n - \varepsilon ca^m \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^m} \right] \\
 &= \sum_i \left[\frac{\varepsilon a^n}{2} r_{ij,n} - \varepsilon ca^m r_{ij,m} \right] \\
 r_{ij,n} &= \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^n, r_{ij,m} = \sum_{j \neq i} \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^m
 \end{aligned} \tag{6}$$

根据对附件中所给的样本进行分析, 需要根据本文情况对函数进行进一步变形, 经过处理后的对应势能函数模型如式(6)。式中定义 α, β 为变异因子, γ 为常数项, 函数中各项的具体形式如下所示。

$$\begin{aligned} E &= \alpha \sum_i r_{ij,n} + \beta \sum_i r_{ij,m} + \gamma \\ &= \alpha R_{ij,n} + \beta R_{ij,m} + \gamma \\ \alpha &= \frac{\varepsilon a^n}{2}, \beta = \varepsilon c a^m \\ R_{ij,n} &= \sum_i r_{ij,n}, R_{ij,m} = \sum_i r_{ij,m} \end{aligned} \quad (7)$$

在上述形式函数模型的基础上, 利用附件中的 1000 个样本中的坐标值分别计算每个样本对应的 $R_{ij,n}$ 与 $R_{ij,m}$, 结合样本给定能量, 对式(7)进行非线性回归, 从而得出 α, β, γ 的对应值, 进而建立 Au_{20} 能量预测模型。

$$\begin{aligned} \alpha &= 736.2 \\ \beta &= -50.54 \\ \gamma &= -1530 \end{aligned}$$

4.4 基于 AWPSO 的 Au_{20} 最稳态结构优化模型

粒子群算法(Particle Swarm Optimization, PSO)是一种基于群体智能的优化算法, 通过个体与群体粒子的搜索迭代寻优逐渐找到最优解。针对非线性、复杂多峰的函数, PSO 算法简单、通用性强、需要调整的参数少、收敛速度快的特点往往对其具有良好的优化能力, 因此可利用 PSO 算法实现对能量预测模型的最稳态结构寻优。本文在传统 PSO 算法的基础上, 进一步引入自适应权重, 设计 AWPSO 算法, 以能量预测模型为目标函数, 通过对惯性因子的自适应调节, 避免算法过程陷入局部最优。

4.4.1 传统 PSO 算法原理

传统 PSO 每个优化问题的解可假设为搜索空间中一只鸟, 将鸟抽象为没有质量与体积的粒子, 在搜索空间中每个粒子以一定的速度飞行, 该速度根据粒子本身的飞行经验和同伴的飞行经验进行动态调整。

假设在一个 D 维搜索空间中, 由 n 个粒子组成的种群 $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$, 其中第 i 个粒子表示为一个 D 维的向量 $X_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD})^T$, 代表第 i 个粒子在 D 维搜索空间中的位置, 也代表问题的一个潜在解。根据目标函数即可计算出每个粒子位置 X_i 对应的适应度值, 第 i 个粒子的速度为 $V_i = (V_{i1}, V_{i2}, \dots, V_{iD})^T$, 其个体极值为 $P_i = (P_{i1}, P_{i2}, \dots, P_{iD})^T$, 种群的群体极值为 $P_g = (P_{g1}, P_{g2}, \dots, P_{gD})^T$ 。

在每次迭代过程中, 粒子通过个体极值和群体极值更新自身速度和位置, 即:

$$\begin{aligned} V_{id}^{k+1} &= \omega V_{id}^k + c_1 r_1 (P_{id}^k - X_{id}^k) + c_2 r_2 (P_{gd}^k - X_{id}^k) \\ X_{id}^{k+1} &= X_{id}^k + V_{id}^{k+1} \end{aligned} \quad (8)$$

其中, ω 为惯性权重, d, i, k 为当前迭代次数, V_{id} 为粒子速度, c_1, c_2 为加速度因子, r_1 和 r_2 为分布于区间[0,1]的随机数, P_i 是粒子到目前为止搜索到的最优位置, P_g 是整个粒子群到目前为止搜索到的最优位置。

综上所述, 可将 PSO 算法流程总结如下:

- (1) 初始化粒子群, 随机产生所有粒子的位置和速度, 确定 P_i 与 P_g ;
- (2) 对每个粒子将适应度与个体极值的最优位置 P_i 的适应度比较, 若当前粒子适应度更强较好, 则将其作为当前 P_i 值;
- (3) 对每个粒子将适应度与所有粒子所经历过的全局最优位置 P_g 的适应度比较, 若当前粒子适应度更强, 则将其作为当前的 P_g 值;
- (4) 根据公式(8)更新粒子的位置与速度;
- (5) 判断是否满足停止条件, 通常为预设的最大迭代次数和适应度最低值, 若不满足则回到(2), 满足则可得到最优解。

4.4.2 基于自适应权重的 PSO 算法改进

通过分析可知, 传统的 PSO 算法面临的两个最大的问题是收敛的速度和陷入局部最小值, 特别是在搜索后期当大量粒子聚集在一起时会导致粒子移动速度降低, 若此时恰好接近当前小范围内的局部最小值, 由于速度限制无法摆脱局部最优解, 因此本文拟采用的方法是通过引入自适应惯性权重因子对传统 PSO 算法进行改进。

当各粒子的目标值趋于一致或趋于局部最优解时, 将惯性权重值增大, 而当各粒子的目标值优于平均目标值的微粒, 其对应的惯性权重因子较小, 从而保留该微粒, 反之对于目标函数值低于平均目标值微粒, 其对应的惯性权重因子较大, 使得该粒子向目标值更优的搜索区域靠拢, 惯性权重的自适应选取规则如(9)所示, 其中 f 粒子当前的目标函数值。

$$\omega = \begin{cases} \omega_{\min} - \frac{(\omega_{\max} - \omega_{\min}) * (f - f_{\min})}{f_{\text{avg}} - f_{\min}}, & f \leq f_{\text{avg}} \\ \omega_{\max}, & f \geq f_{\text{avg}} \end{cases} \quad (9)$$

通过引入自适应规则动态调整权重因子, 使 PSO 算法性能有了很大提高, 该算法可根据不同的搜索问题自适应调整粒子群的全局与局部搜索能力, 在提高计算效率的同时也保证了能获得全局最优解。

综上所述, 在基础 PSO 算法流程的基础上, 可得 AWPSO 的算法流程如图 4.4 所示。

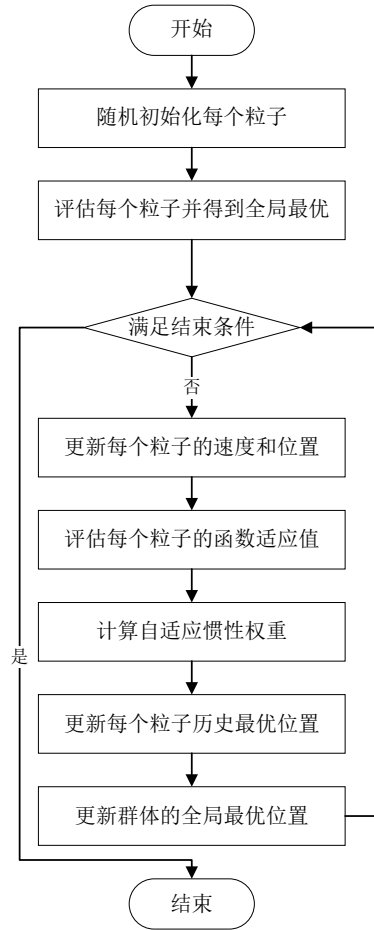


图 4.4 AWPSO 算法流程图

4.4.3 基于 AWPSO 的 Au_{20} 全局最优结构预测

在本文 4.3 节中提出的含有变异因子的 *Sutton-chen* 势能函数模型的基础上，利用 AWPSO 算法对 Au_{20} 全局最优结构进行预测，目的是找出能量最低的粒子。基于 AWPSO 最优结构的预测流程为：

- (1) 随机生成 Au_{20} 团簇的位置信息，作为 AWPSO 的初始粒子群；
- (2) 评估每个粒子并得到全局最优，并判断是否满足迭代结束条件；
- (3) 若不满足，则更新每个速度粒子的速度与位置，并以含有变异因子的 *Sutton-chen* 势能函数模型作为适应度函数进一步计算每个粒子的函数适应度；
- (4) 根据粒子的适应度计算相应的自适应权重，之后对每个粒子的历史最优位置，群体的全局最优位置进行更新；
- (5) 当全局最优位置满足结束条件时搜索结束，从而得到能量最低对应粒子的位置，即 Au_{20} 团簇的最优结构。

将随机生成的 Au_{20} 团簇的位置信息作为初始粒子群，利用 AWPSO 算法进行结构寻优，得到的结果如图 4.5 所示。由图可知，使用含有变异因子的 *Sutton-chen* 势能函数模

型能很好地求出对应团簇的势能值。同时，在寻优过程中出现了若干局部最优解，若使用传统 PSO 算法，则会陷入局部最优，无法满足要求，而 AWPSO 算法由于引入了自适应权重因子，当粒子群聚集到局部最优解时，通过自适应调整权重保证粒子群不会全部陷入局部最优，使种群仍然保持较好的全局搜索能力，进而找出全局最优解。

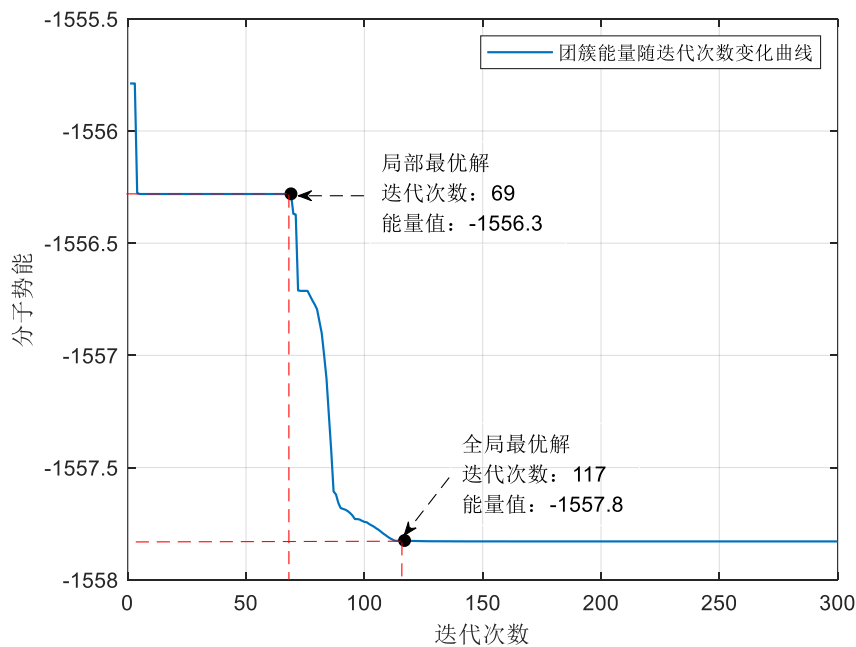


图 4.5 AWPSO 对随机生成 Au_{20} 团簇结构寻优结果

如图 4.5 所示，利用 AWPSO 算法得到建立在含有变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数模型基础上的 Au_{20} 团簇的最低能量值为-1557.825，同时利用最优解点的位置信息求解对应的三维坐标，即可得到 Au_{20} 的全局最优构型的三视图如图 4.6 所示。

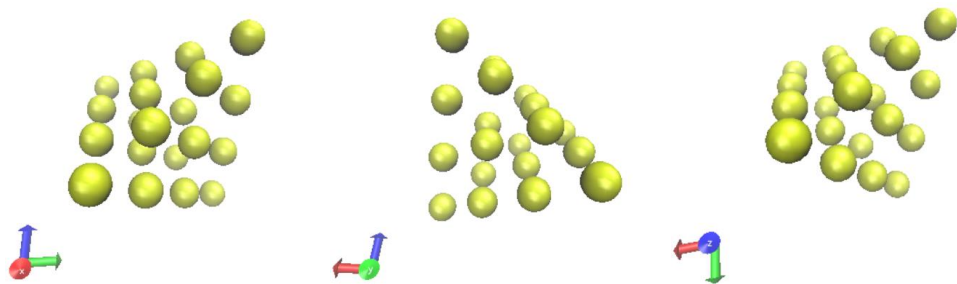


图 4.6 Au_{20} 团簇最优结构示意图

由图 4.6 可知，在本问题条件下，利用含有变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数模型寻优得到的 Au_{20} 团簇最优结构为正四面体结构，团簇取最优构型时能量最低，同时由于正四面体结构为对称构型，各原子的排列与间距都有一定的规律性，这也保证了该团簇的稳定性，与参考文献^[5-10]中预测的结构类似。

4.5 本章小结

针对 Au_{20} 的能量预测与结构寻优问题，本章采用方法与得到结果可总结如下：

(1) 分析了 *Lennard – Jones* , *Morse* , *Sutton – Chen* , *Gupta* 四种典型的团簇势能模型，将 1000 个样本对应的团簇位置信息分别带入每个模型求解对应的能量值，将不同模型得到的能量值与样本中的真实值进行相关性分析，得到结论为使用 *Sutton – Chen* 势能函数与原模型的相关性最高，因此在该势能函数的基础上建立能量预测模型；

(2) 在上述势能模型的基础上引入变异因子 α, β ，构建含有变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数模型，并采用机器学习方法对改进模型进行非线性回归分析，得到 α, β 的参数值及对应的置信区间，得到完整的含有变异因子的 Au_{20} 能量预测模型；

(3) 对传统 PSO 算法进行改进，设计 AWPSO 算法，通过引入自适应权重因子，根据每个粒子的目标函数值，实现对惯性权重的自适应调整，该算法可根据不同的搜索问题自适应调整粒子群的全局与局部搜索能力，解决了传统算法容易陷入局部最优的问题，保证最优解为 Au_{20} 团簇的最稳态结构；

(4) 随机生成多个 Au_{20} 团簇的三维位置信息作为初始种群，利用 AWPSO 对含有变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数模型进行最优结构预测，得到 Au_{20} 团簇最优结构为高度对称的正四面体结构。

第 5 章 问题 2 的建模与求解

5.1 问题 2 分析

在问题 1 中，已经建立了金团簇的能量预测数学模型即变异因子 *Sutton – Chen* 势能预测模型，并完成了对 Au_{20} 金团簇的全局最优结构预测。在此基础上，考虑利用量子化学的相关理论及数学先验知识为 Au_{32} 产生金原子不同结构的异构体，并使用自适应权重粒子群算法对的最小能量及其对应结构进行全局寻优，之后完成对此最优结构的描述与稳定性分析。

5.2 基于相对距离矩阵的多条件约束异构体生成方法

考虑到团簇结构中各个原子的绝对位置坐标信息复杂，单纯使用绝对位置表示团簇结构无法直观显示出原子间的几何关系，因此需要对原子的绝对位置坐标进行处理实现形式转换以便于数值计算与分析。因此设计了一种基于相对距离矩阵（Relative Distance Matrix, RDM）的多条件约束异构体生成方法来描述团簇中各原子间的空间位置关系。

5.2.1 原子结构的对称性约束

对于团簇结构而言，其若想保持稳定存在就需要具备对称性的形态，同时也有文献表明在几何构型对称性的高低也会影响团簇势能的高低^[11]。如果只在计算机中随机产生原子点来生成初始构型，那么产生的原子在很大程度上都不具有对称性结构，并且随着原子数量的上升，对称结构存在的概率也会逐渐降低。一方面非对称的构型会对团簇的稳定性造成不利影响；另一方面即便是在非对称限制下找到了能量极小的对应结构也与实际微观情况不符。为此，我们在设计团簇的异构体时，考虑加入对于原子的对称性的限制。生成团簇异构体的过程中加入对称性限制，在满足实际物理意义的同时提高全局寻优算法的效率。已经有文献表明，仅仅利用少量简单的点群对称性限制产生的团簇构型就已经可以对于问题求解大有帮助^[12]。

生成具有对称性构型的过程可以描述如下：在生成随机构型的时候，首先在空间群对称性中随机选择一种，然后使用与其对应的操作矩阵(W, ω)进行对称性操作以产生相应的原子的位置，该过程对应的有

$$\tilde{x} = Wx + \omega \quad (10)$$

其中， W 指点对称操作，为一个 3×3 的矩阵； ω 指平移操作，为一个 3×1 的向量； x 表示操作前的位置坐标， \tilde{x} 表示对称性限制操作后的位置坐标。

5.2.2 原子间距约束

团簇结构中，原子与原子之间的距离与团簇整体势能的大小具有密切关系。如果原子间相对距离过大，那么原子间的相互作用力就会十分微弱，不利于形成稳定的团簇结构；如果原子间的相对距离过小，则原子间的斥力就会增大致使团簇势能增加。因此，在建立 Au_{32} 团簇异构体的过程中，需要对金原子间的相对距离进行约束。

无论是在物理、化学还是材料科学领域，对于团簇中原子之间相对距离的研究都是一项重要的课题，众多研究者在其中投入了大量的精力并取得了丰硕的成果。对于某一特定的元素（例如金）而言，无论团簇中原子数目的多少，若想保持结构的稳定，其原子间距离的范围是一致有界的。因此在本题中，为简化对问题的分析和求解，考虑使用附件给出的 1000 个金团簇 Au_{20} 的结构数据，通过数学分析的方法计算附件数据中金原子相对距离的最大值与最小值，并以此原子间距离的上下界作为生成的金团簇 Au_{32} 中 32 个金原子间距离的取值范围。

$$\begin{aligned} r_l &= \min(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n}, r_{23}, r_{24}, \dots, r_{ij}, \dots, r_{(n-1)n}) \\ r_u &= \max(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n}, r_{23}, r_{24}, \dots, r_{ij}, \dots, r_{(n-1)n}) \\ i &= 1 \dots n-1; \quad j = 2 \dots n (i \neq j) \end{aligned} \quad (11)$$

其中, r_{ij} 表示第 i 个和第 j 个原子间的相对距离; r_l 为金原子间相对距离的下界; r_u 为金原子间相对距离的上界。由于此原子距离是根据 Au_{20} 的信息获得, 因此 $n = 20$ 。

5.2.3 相对距离矩阵的确定

确定生成异构体的对称性约束和原子间距后, 便可以给出表示特定 Au_{32} 团簇的相对距离矩阵 D 。具体实现可以描述如下:

首先, 在三维空间中任意生成一个金原子点, 其位置坐标有 $[x_1 \ y_1 \ z_1]^T$, 利用对称性的约束, 可以产生其余 31 个金原子点, 分别对应位置坐标 $[x_k \ y_k \ z_k]^T, 2 \leq k \leq 32$ 。有位置坐标矩阵 $P_{Au_{32}}$

$$P_{Au_{32}} = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{32} & y_{32} & z_{32} \end{bmatrix} \quad (12)$$

位置坐标矩阵 $P_{Au_{32}}$ 就表示了 Au_{32} 的一种异构体形状。需要注意的是, 此时产生的 Au_{32} 异构体并没有对原子间的距离进行约束, 在实际情况中有可能造成团簇的势能过高或者团簇结构不稳定。为此, 需要进一步对 Au_{32} 中原子的相对距离进行约束。

根据式(11)得到的金原子间距离的下界与上界, 对位置坐标矩阵 $P_{Au_{32}}$ 中 32 个金原子间两两相对距离进行检验。如果不满足原子间距的约束条件则重新生成位置坐标矩阵 $P_{Au_{32}}$, 直至同时满足对称性约束与原子间距约束, 并获得 Au_{32} 可信的异构体, 其空间位置坐标矩阵即满足约束条件后的 $P_{Au_{32}}$, 其在形式上与式(12)一致。

在形成团簇异构体并得到其位置信息的基础上, 进一步求解团簇原子的位置向量。若设置位置原点为 $[0 \ 0 \ 0]^T$, 则第 i 个原子点的位置向量 V_i 可以表示为

$$V_i = [x_i \ y_i \ z_i]^T - [0 \ 0 \ 0]^T$$

其中 $i = 1, \dots, 32$, $[x_i \ y_i \ z_i]^T$ 为第 i 个原子点的位置坐标。

最后便可以得到相对距离矩阵 D , 该矩阵的形式有

$$D = \begin{bmatrix} 0 & d_{12} & \cdots & d_{1n} \\ d_{21} & 0 & \cdots & d_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{n1} & d_{n2} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (13)$$

其中, $d_{ij}(1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq n, i \neq j)$ 为 i 原子与 j 原子间的相对距离, 它的计算可以通过如下式(14)

$$d_{ij} = \begin{cases} 0 & i = j \\ \|V_i - V_j\|_p & i \neq j \end{cases} \quad (14)$$

其中, V_i 和 V_j 是第 i 和第 j 个金原子的位置向量。当 $i \neq j$ 时, d_{ij} 为两个向量间的 p -范数, p 的取值一般情况下可以取为 1,2 或 ∞ 。

5.3 多条件约束异构体生成方法的全局寻优模型

5.3.1 相对距离矩阵的向量化

在上一节中得到的相对距离矩阵 D 是将三维空间中所有原子的位置进行数学化的表述,但是此时 D 是一个 $n \times n$ 维的矩阵并不适用于直接作为全局寻优算法的输入参数。因此,需要将方阵形式的相对距离矩阵 D 向量化为相对位置向量 R ,以便于作为优化算法的输入参数。具体的向量化方法可以描述如下:

在相对距离矩阵 D 即式(12)中,对于原子 a 和原子 b , ($\forall a, b \in n$),二者间的相对距离有关系 $d_{ab} = d_{ba}$,反映在矩阵中即表示式(12)是一个对称矩阵。除去其中的冗余项和零值项,有用的非冗余相对距离信息有 C_n^2 项

$$C_n^2 = \frac{n(n-1)}{2}$$

其中 n 为团簇中原子数目。

非冗余相对距离信息在式(13)中就是相对距离矩阵 D 的上三角矩阵除去对角线上的全零元素,按行读取这些元素并重排为一个行向量,构成相对位置向量 R

$$R = [d_{12} \quad \cdots \quad d_{1n} \quad d_{23} \quad \cdots \quad d_{2n} \quad \cdots \quad d_{(n-1)n}]$$

该相对位置向量中具有 C_n^2 个相对距离信息。

5.3.2 异构体的三维重构

在全局寻优算法中,得到的最佳势能对应构型参数是相对距离向量 R ,而此向量无法直接得到对应团簇异构体所有原子的三维坐标信息,为此需要设计异构体的三维重构算法,以得到金团簇 Au_{32} 的 32 个位置坐标信息。该算法思路可以表示为

$$R_y \xrightarrow[\text{重构}]{\text{相对距离矩阵}} D_y \xrightarrow[\text{重构}]{\text{位置坐标矩阵}} P_y$$

其中,下标 y 表示寻优得到的结果, R_y 、 D_y 和 P_y 分别对应最优构型下的相对位置向量、相对位置矩阵和位置坐标矩阵。

5.3.3 应用 AWPSO 算法全局寻优

在完成对金团簇 Au_{32} 异构体的生成后,便可以利用全局寻优算法对其最优结构进行

搜索预测。在问题 1 的基础上，本问题中使用已经提出的 AWPSO 算法完成对 Au_{32} 的最佳势能及其对应结构的计算。具体的 AWPSO 算法流程在问题 1 中已经有了详细的描述。求解问题 2 的算法流程图如图 5.1 所示。

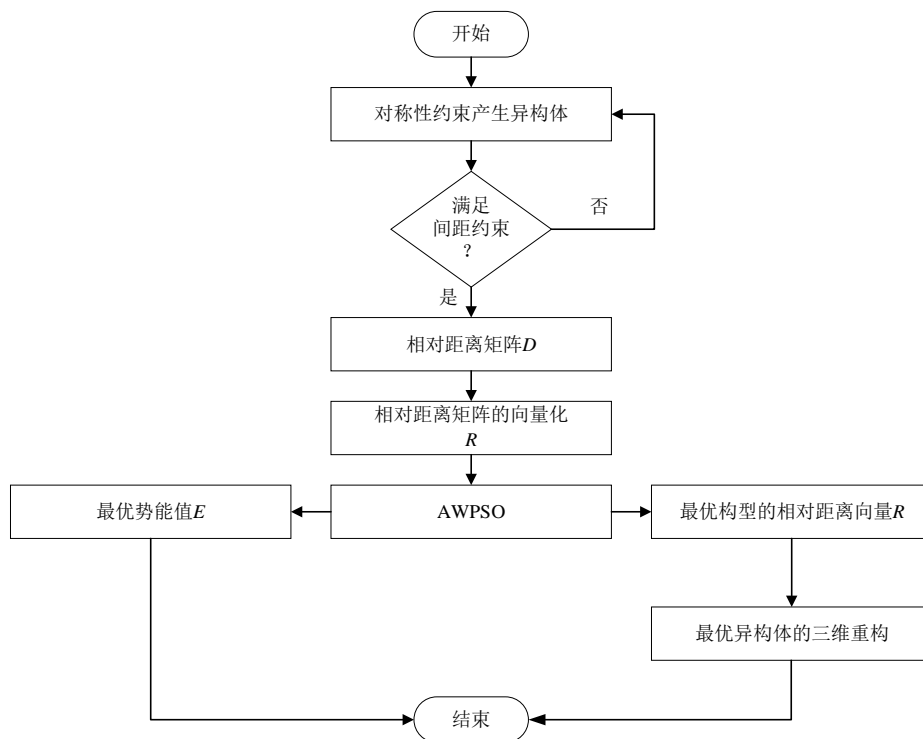


图 5.1 问题 2 求解过程的流程图

利用多条件约束生成团簇异构体后，将其三维位置信息转化为相对距离矩阵实现位置表述的直观化。为便于 AWPSO 计算处理，对相对距离矩阵进行向量化操作。在本问题中 AWPSO 算法内的适应度函数即为问题 1 中已经通过 Au_{20} 的数据非线性回归得到的基于变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数。最终利用 AWPSO 全局寻优，即可寻找到能量最小的金团簇 Au_{32} 的最低势能值 E 及对应结构的相对位置向量 R ，通过前文所述的异构体三维重构方法即可得到此时的异构体三维结构。

5.3.4 全局寻优结果分析

在完成对问题 2 的分析与数据预处理后，利用 AWPSO 算法进行全局寻优，通过算法中粒子群的移动收敛至势能函数的全局极值。该寻优过程如图 5.2 所示，得到在变异因子的 *Sutton – Chen* 势能函数模型下金团簇 Au_{32} 的最低能量值为 -2544.3431。根据寻优过程的图片可以看到 AWPSO 算法对团簇的寻优也具有较好的全局搜索能力，对权重加入的自适应一方面可以帮助粒子群跳出局部最优，另一方面也加速了粒子群向最优结果的收敛过程。

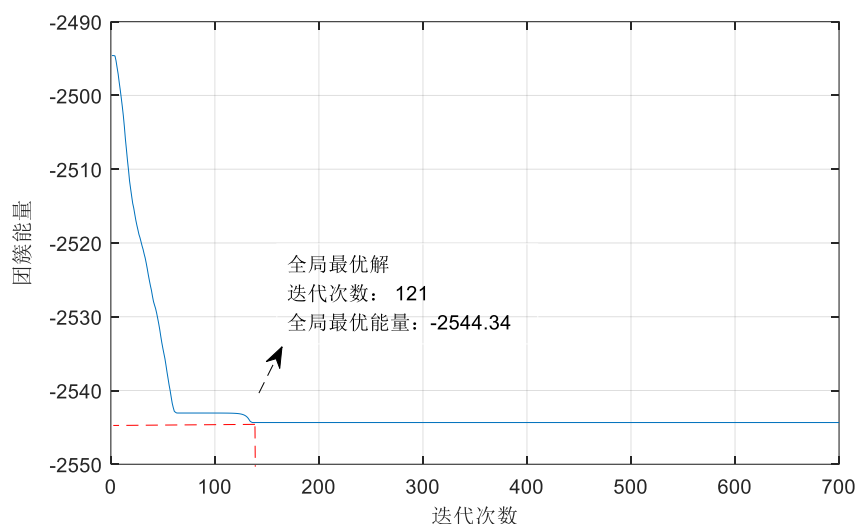


图 5.2 AWPSO 对多条件约束 Au_{32} 异构体结构寻优过程

从图 5.2 所示的寻优迭代过程中可以看出,算法经过 121 代后,达到了全局最优解,金团簇 Au_{32} 的全局最小能量为-2544.3431。AWPSO 在得到最低势能同时也可以得到最低能量值下的相对距离向量,利用提出的异构体三维重构方法计算出的 Au_{32} 团簇 32 个 Au 原子的位置坐标,如问题 2 的附录所示。根据这 32 个位置坐标,在 VMD 软件中可以绘制出如图 5.3 所示的 Au_{32} 团簇最优构型。

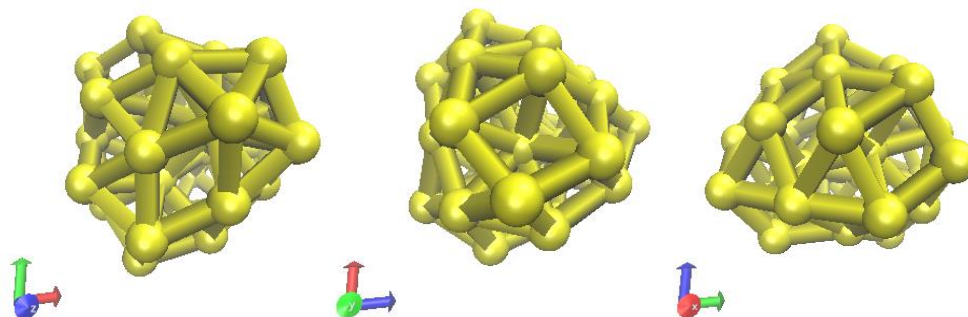


图 5.3 Au_{32} 团簇最优结构示意图

对于问题 2,利用基于相对距离矩阵的多条件约束异构体生成方法生成初始异构体粒子群,并利用这些异构体与 AWPSO 进行 Au_{32} 团簇的最优结构进行预测。通过观察预测生成的构型,可看出与 Au_{32} 的最优结构与问题 1 中 Au_{20} 的结构不同,并不是一个标准的正四面体,而是一个类笼状结构,结构内部包含较少的原子,外部被较多的原子包围,这表明 Au_{32} 的最优结构并不是通过简单地增加原子数目在 Au_{20} 的基础上向外扩展得到,相同种类但不同数量的原子构成的团簇结构可能存在较大的差异性。本题中 Au_{32} 的异构体是利用多约束条件生成的,各原子之间满足一定的位置约束关系,因此预测得到的最优结构较为稳定。另外,由于构成该团簇的原子数为 32,不是幻数系列中的原子数,同

时考虑建模过程中存在的模型与计算误差,因此相对于 Au_{20} 呈现出的高度对称的正四面体结构, Au_{32} 团簇构型的对称性与稳定性相对较差。

5.4 本章小结

在问题 2 中,我们采用的方法与得到的结果可总结如下:

(1)根据文献查阅与对数学模型适当的简化,给出了产生团簇异构体的原子结构对称性和原子间距两种约束条件,使用基于以上约束条件的异构体完成对 Au_{32} 团簇最优构型的预测。

(2)为便于使用设计的 AWPSO 算法,对 Au_{32} 团簇原子的绝对位置信息进行相对距离化与向量化处理,得到了相对距离矩阵 D 和相对距离向量 R 。

(3)利用 AWPSO 算法完成了对 Au_{32} 团簇最优结构的预测,其中设计的异构体三维重构算法可以将 AWPSO 处理的不同团簇构型的相对距离距离向量重构为团簇的三维坐标矩阵,实现了对于微观层面团簇结构的数学模型化与数学模型对实际构型的重构反演。该设计可以作为一种使用数学手段分析团簇研究的有效手段。

(4)得到了 Au_{32} 团簇的最优结构,发现此结构与问题 1 中的正四面体结构不同,为此我们给出了对结果的分析, Au_{32} 的最优结构是一个类笼状结构,结构内部包含较少的原子,外部被较多的原子包围,各原子之间满足一定的位置约束关系,因此预测得到的最优结构较为稳定。另外由于 32 不属于幻数系列,考虑建模求解中的各种误差, Au_{32} 团簇最优构型的对称性与稳定性相对于高度对称的团簇较差。

本问题中设计的基于多条件约束的异构体生成方法、对坐标位置的相对距离化及异构体三维重构算法可以实现在特定元素的势能函数模型已知情形下不同团簇原子数的最优构型的预测,为数学分析团簇的能量与结构提供了一种有效的手段。

第 6 章 问题 3 的建模与求解

6.1 问题分析

本题中,研究对象从金属金团簇转变为非金属硼团簇。硼,化学元素周期表第Ⅲ族(类)主族元素,符号 B,原子序数 5。对于非金属团簇,现有的传统势能模型无法很好的表征非金属团簇的势能,尤其对于硼元素,其缺电子性造成硼原子拥有异常高的配位数,使其具有相当复杂的团簇结构。因而需要利用神经网络等机器学习的方法,探索硼团簇分子势能和其空间结构间的关系。

然而,硼团簇的各原子绝对位置坐标虽然能表征其空间结构,但数据维度很大,无法成为机器学习的训练样本,因而,本文采用库伦矩阵本征谱的方法,将硼团簇空间结

构信息转化为本征谱向量，从而降低了数据维度，有利于机器学习算法的运行。库伦矩阵能把由团簇结构的原子坐标信息和原子核电荷数构成的数据转化为 $n \times n$ 维的数值矩阵，其中 n 为团簇中的原子个数。对库伦矩阵按照本征谱进行降维操作，将得到的 n 维本征谱向量与团簇能量值之间进行 BP 神经网络训练，从而构建基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型。结合问题 1 中使用的 AWPSO 算法，将其中的适应度函数改进为训练好的神经网络，形成基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型(Neutral Network Adaptive Function-AWPSO, NN-AWPSO)，从而能够准确地预测硼团簇的全局最优结构。

6.2 基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型

6.2.1 库伦矩阵及其本征谱向量

为了用矩阵表示团簇的分子势能，我们采用了由原子本身能量和不同原子间相对核排斥能量的库伦矩阵。其计算规则如下：

$$C_{ij} = \begin{cases} 0.5Z_i^{2.4} & \forall i = j \\ \frac{Z_i Z_j}{|v_i - v_j|} & \forall i \neq j \end{cases} \quad (15)$$

其中 v_i 为第 i 个原子的坐标向量， Z_i 为第 i 个原子的核电荷，硼是元素周期表中第 5 个元素，核电荷数量为 5，因此本文中 Z_i 的取值均为 5。库伦矩阵的主对角线由原子核电荷与自由原子总能量的多项式拟合而成，而其余元素包含分子中每对原子核的库伦排斥。除了同质结构（不存在于数据集中）外，库伦矩阵是分子的唯一表示。旋转、平移和对称操作（如分子在三维空间中的镜面反射）保持总能量不变的事实，反映在库伦矩阵对这些操作的不变性上。

为了满足机器学习算法的向量输入需求，需要对 $n \times n$ 维的库伦矩阵进行降维处理。矩阵的特征值作为描述矩阵信息的重要参数，常被用来进行矩阵的降维操作。本征谱 (EigenSpectrum) 指的是将矩阵的 n 个特征值按照从大到小的顺序构成的 N 维向量。其中的每个特征值都必须满足：

$$AM_c = \lambda_i M_c \quad (16)$$

由式(13)所得到的各个特征值，组成矩阵的本征谱 $ES_T = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_N)$ ，其中， $\lambda_i > \lambda_{i+1}$ 。

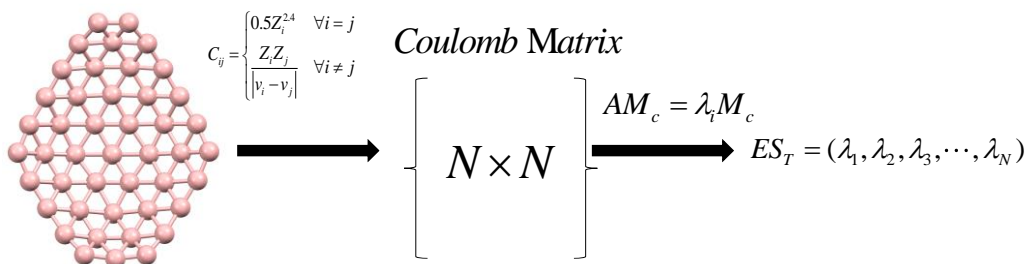


图 6.1 库伦矩阵及其本征谱向量计算过程

通过对团簇分子库伦矩阵的本征谱计算,可以将矩阵维数从 $n \times n$ 个自由度降低到仅 n 个,在机器学习中,维数降低有时会通过提供一些正则化模式来对预测精度产生积极影响。

6.2.2 基于 BP 神经网络的能量预测模型

1985 年,McClelland 等学者提出了著名的误差反向传播神经网络(Back Propagation Neural Network, BP),这是一种信息前向传播、误差反向传播的多层前向神经网络模型,它包含了一层或多层的隐含层,能够完成输入到输出的非线性映射,解决线性不可分问题,在结构上具有并行处理、分布式存储和容错性的优势,在功能上具有自学习、自组织和自适应的优势。BP 神经网络结构如图 6.2 所示。

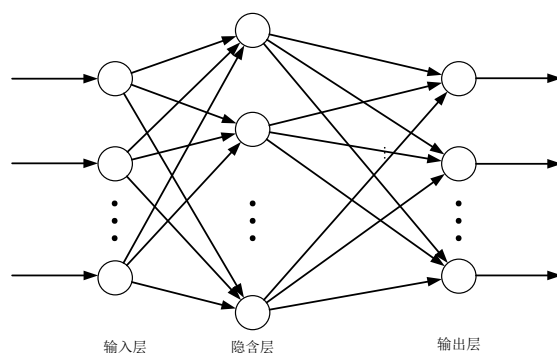


图 6.2 BP 神经网络的基本结构

BP 神经网络的基本思想:输入样本数据,其训练过程由信号的正向传播与误差的反向传播两个阶段组成。正向传播阶段,输入样本从输入层传入,经各隐含层逐层处理并计算输出实际输出值;若输出层的实际输出与期望的输出不符,则转入误差的反向传播阶段;反向传播就是将误差信号按原联接通路反向计算,由梯度下降法调整各层神经元的权值和阈值,从而使网络输出逼近期望输出,这一过程循环进行,权值不断调整。此过程一直进行到网络输出的误差减少到可接受的程度,或者进行到预先设定的最大学习次数为止。

本文将库伦矩阵本征谱向量中的特征值作为输入量,附件中提供的团簇能量值作为输出量,对 BP 神经网络进行训练。构建出基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型。

6.2.3 能量预测模型仿真实验结果

实验所选用的神经网络输入为 45 维特征值,对应硼团簇 B_{45}^- 中包含的硼原子数目。输入层采用经典感知机模型,隐含层包含两层,第一层隐含层中含有 10 个神经元,第二层隐含层中含有 20 个神经元,输出层含有 1 个神经元,对应输出的能量预测值。最

大训练代数设置为 300 代。70%的样本用作训练集，15%的样本用作验证集，15%的样本用作测试集。

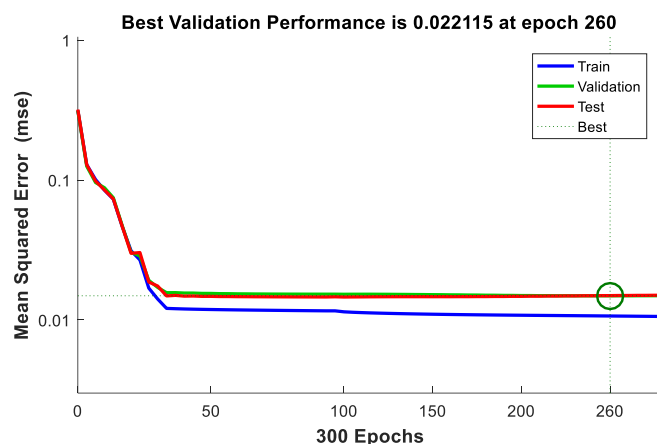


图 6.3 训练表现随训练代数变化图

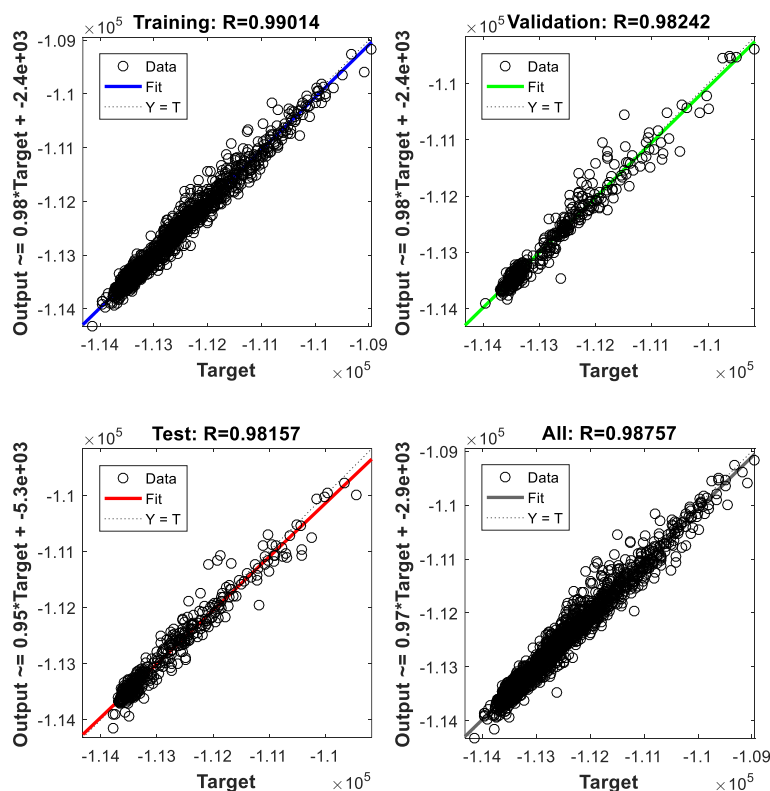


图 6.4 训练集、验证集和测试集回归系数

从图 6.3 和图 6.4 中可以看出，经过 260 代的训练，整体误差稳定，神经网络已经达到收敛状态，验证集的均方差达到了 0.022115，满足对能量预测的精度要求。同时，验证集的相关系数 R 为 0.98242，测试集的相关系数 R 为 0.98157，表明神经网络预测出的能量值与附件中所给能量值高度正相关，从而证明了本文提出的基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型的有效性。

6.3 基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型

6.3.1 NNAF-PSO 算法流程

问题 1 中建立的自适应权重粒子群优化 AWPSO 算法包含，初始化粒子群、计算适应度并比较、更新粒子的位置与速度、判断是否停止。本题的研究对象从金团簇转变为硼团簇，相应的 AWPSO 算法的适应度函数也从含有变异因子的 *Sutton-chen* 模型变为基于库伦矩阵本征谱的能量预测模型，其余算法的流程及操作不变，构建了基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型(Neural Network Adaptive Function-AWPSO, NN-AWPSO)。基于库伦矩阵本征谱的能量预测适应度函数本质上是一种神经网络，因此，基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型的流程图如图 6.5 所示。

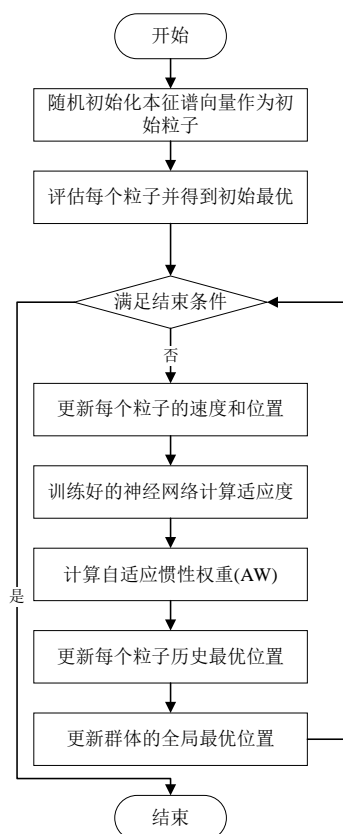


图 6.5 基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优过程

在种群中，每个粒子包含的信息为一个团簇对应的库伦矩阵本征谱向量，初始化时，随机构建不同的本征谱向量，即作为不同的团簇的结构信息。将粒子中包含的本征谱向量输入到训练好的神经网络中计算适应度，并与个体极值的最优位置进行比较，若当前粒子适应度更强较好，则将其作为当前个体极值的最优位置；对每个粒子将适应度与所有粒子所经历过的全局最优位置的适应度比较，若当前粒子适应度更强，则将其作为当前的值；根据自适应权重计算调整算法中的惯性权重，并更新粒子

的位置与速度。判断是否满足停止条件，停止条件为最大迭代次数 1000 代和适应度最低改变量 1×10^{-4} 。若不满足则返回进行迭代计算，否则输出能量最低值及粒子中包含的团簇结构信息。

6.3.2 NN-AWPSO 算法仿真实验结果

利用 MATLAB 软件对上文所述的基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优模型进行仿真，如图 6.5 所示流程，初始种群中粒子数量设置为 100 个，最大迭代次数为 1000 代，惯性权重 w 的值随当前粒子能量值和全局平均能量值的对比而自适应改变，寻找硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构。

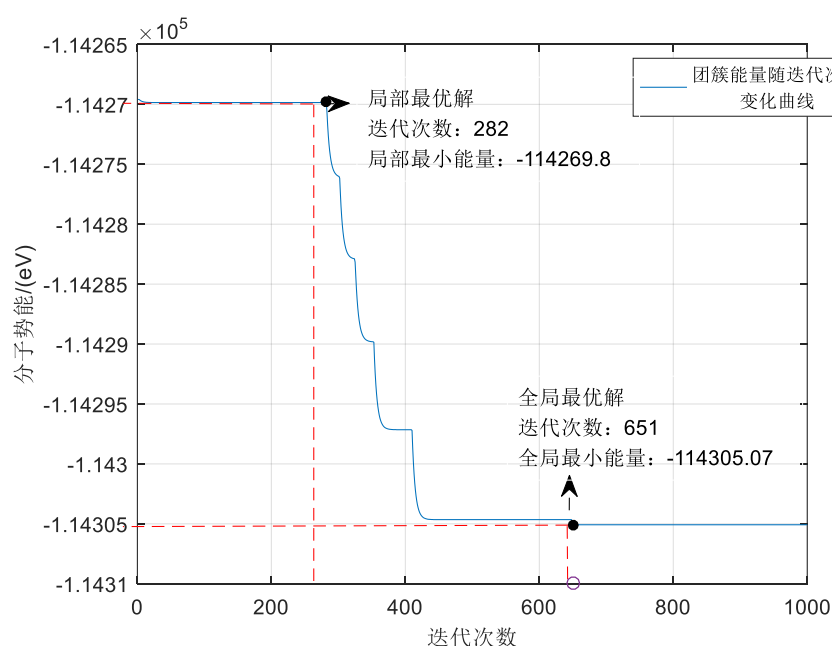


图 6.6 NN-AWPSO 寻优迭代过程

从图 6.6 所示的寻优迭代过程中可以看出，算法经过 651 代后，达到了全局最优解，硼团簇 B_{45}^- 的全局最小能量为 -114305.0794，同时对应的最小能量粒子的具体本征谱信息见附件。利用最优粒子信息，重构出硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构三视图为：

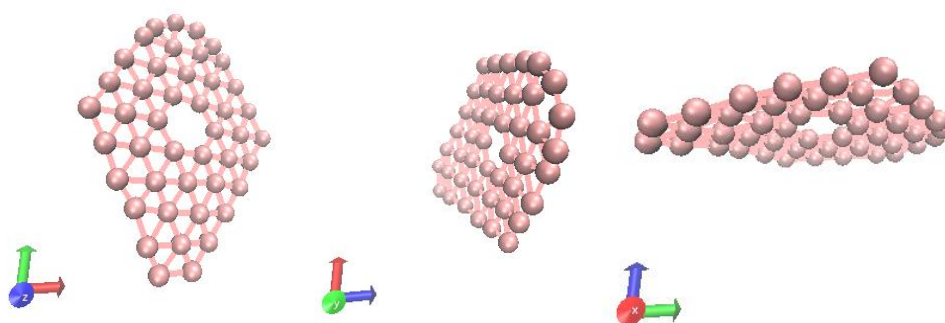


图 6.7 硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构

从图 6.7 中可以看出, 硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构是一个带有一定曲率的类平面结构, 若忽略在 Z 轴方向上的微小差异, 构成团簇的所有原子可认为近似位于一个平面内, 通过观察可发现, B_{45}^- 团簇中心有一六边形空位, 其类平面形状可认为关于 Y 轴对称, 构成团簇的各原子间距大致相同, 且大部分单个原子可与相邻原子构成正六边形结构, 但顶部少数原子无法构成此结构, 因此可考虑 B_{45}^- 团簇结构相对稳定, 但其稳定性与由偶数原子构成的团簇结构相比可能较差。

6.4 本章小结

针对非金属硼团簇 B_{45}^- 的能量预测问题, 本章构建了基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型。利用原子本身能量和不同原子间相对核排斥能量建立库伦矩阵, 其主对角线由原子核电荷与自由原子总能量的多项式拟合而成, 而其余元素包含分子中每对原子核的库仑排斥。库伦矩阵能够唯一表示不同结构的硼团簇 B_{45}^- 。同时, 考虑到现有传统的分子势能模型, 如 *Sutton-chen*、*Lennard-Jones* 等模型, 无法准确的描述非金属团簇的能量, 本章采用 BP 神经网络的方式对非金属硼团簇 B_{45}^- 进行能量预测。通过对不同结构的硼团簇 B_{45}^- 的库伦矩阵求取特征值并构建本征谱, 达到降低网络输入参数维数的目的。仿真实验结果显示, 测试集内通过网络预测的能量值与附件提供真实能量值间的相关系数为 0.98157, 表明本章建立的基于库伦矩阵本征谱的硼团簇能量预测模型的有效性强、准确度高。

针对预测硼团簇 B_{45}^- 的全局最优结构问题, 本章结合了问题 1 中所提出的 AWPSO 算法, 改变算法中种群个体的信息, 同时改进其适应度函数, 将训练好的基于库伦矩阵本征谱的能量预测网络作为适应度的计算方式, 形成基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优算法。仿真实验显示, 硼团簇 B_{45}^- 的全局最小能量值为-114305.0794, 全局最优结构为带有一定曲率的类平面结构, 若忽略在 Z 轴方向上的微小差异, 构成团簇的所有原子可认为近似位于一个平面内且关于 Y 轴对称, 由于构成 B_{45}^- 团簇的原子数为奇数, 可考虑在预测 B_{40}^- 团簇最优结构后进行进一步的对比分析。

第 7 章 问题 4 的建模与求解

7.1 问题分析

结合问题 3 中建立的基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优算法, 本题中, 综合考虑其对称性约束和原子间距约束, 将不同的库伦矩阵本征谱向量作为硼团簇不同结构的信息, 并约束本征值的最大值最小值, 从而生成硼团簇的异构体, 预测出硼团簇 B_{40}^-

的全局最优结构，并描述其几何结构特点，同时与问题 1、2 中预测出的金属团簇最优结构进行对比，分析非金属硼团簇的稳定性特点。

7.2 多条件约束的 NN-AWPSO 算法

7.2.1 对称性约束

查阅文献可知，团簇的全局最优结构，往往都是极具对称性规律的，对称性结构往往能够降低团簇的表面能量。很多元素的常见团簇对应的都是高对称的柏拉图多面体构型^[13-18]。因此，在生成随机构型的时候，首先在空间群对称性中随机选择一种，然后结合团簇对称性规律，使用与其对应的操作矩阵(W, ω)进行对称性操作以产生相应的原子的位置，进而产生不同结构的硼团簇 B_{40}^- 的异构体。

7.2.2 硼原子间距

对于硼元素而言，无论团簇中原子数目的多少，若想保持结构的稳定，其原子间距离的范围是一致有界的。因此在本题中，为简化对问题的分析和求解，考虑使用附件给出的 3751 个硼团簇 B_{45}^- 的结构数据，通过数学分析的方法计算附件数据中硼原子相对距离的最大值与最小值，并以此原子间距离的上下界作为生成的金团簇 B_{40}^- 中 40 个硼原子间距离的取值范围。

$$\begin{aligned} r_{lB} &= \min(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n}, r_{23}, r_{24}, \dots, r_{ij}, \dots, r_{(n-1)n}) \\ r_{uB} &= \max(r_{12}, r_{13}, \dots, r_{1n}, r_{23}, r_{24}, \dots, r_{ij}, \dots, r_{(n-1)n}) \\ i &= 1 \dots n-1; \quad j = 2 \dots n \quad (i \neq j) \end{aligned}$$

其中， r_{ij} 表示第 i 个和第 j 个硼原子间的相对距离； r_{lB} 为硼原子间相对距离的下界； r_{uB} 为硼原子间相对距离的上界。其中， r_{ij} 表示第 i 个和第 j 个原子间的相对距离； r_{lB} 为硼原子间相对距离的下界； r_{uB} 为硼原子间相对距离的上界。

7.2.3 多条件约束的 NN-AWPSO 算法流程

根据上述对称性约束和硼原子间距约束，同时结合问题 3 中建立的基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优算法，可以得出多条件约束的 NN-AWPSO 算法流程如下图所示：

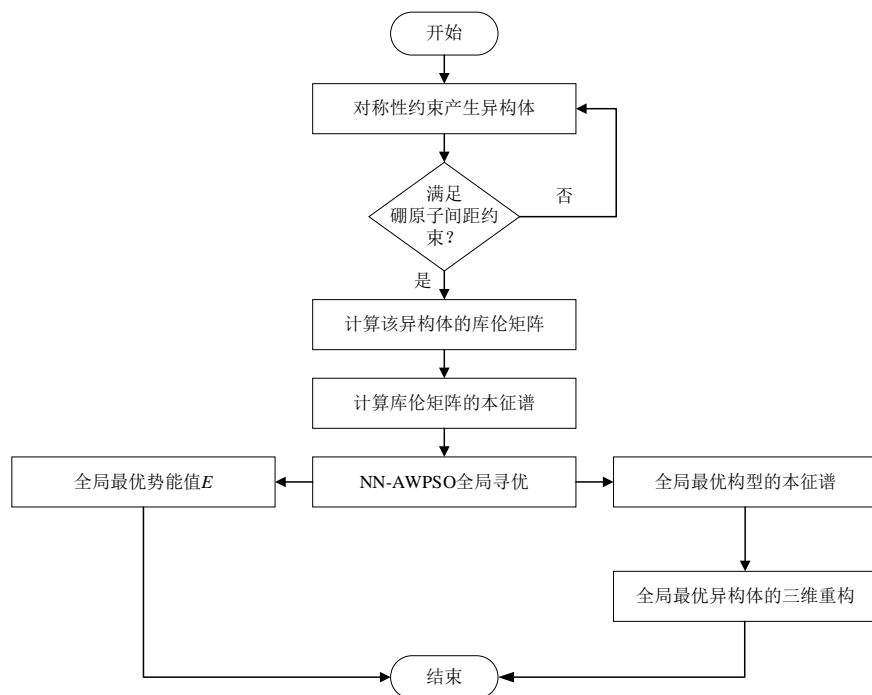


图 7.1 多条件约束的 NN-AWPSO 算法流程图

7.3 仿真实验结果

利用多条件约束的 NN-AWPSO 算法进行全局寻优，通过算法中硼团簇 B_{40}^- 粒子群的移动收敛至势能函数的全局极值。初始种群中粒子数量设置为 150 个，最大迭代次数为 1500 代。

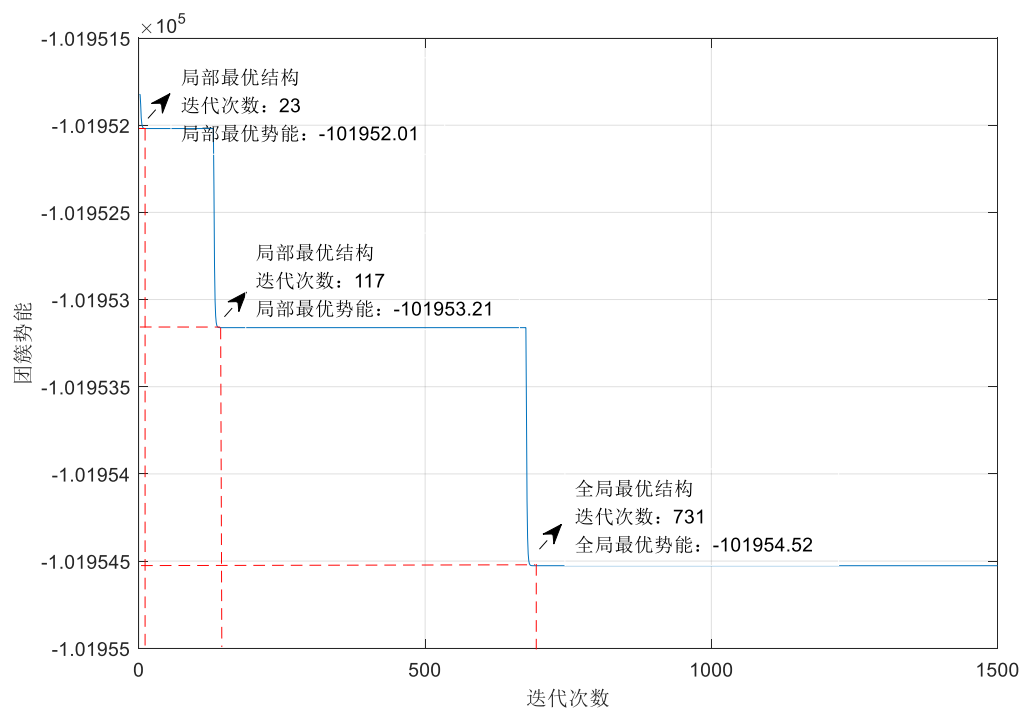


图 7.2 NN-AWPSO 算法寻优迭代过程

从图 7.2 的 NN-AWPSO 算法寻优迭代过程图中可以看出，整个寻优过程分为了三个阶段，算法共搜寻到了 2 个局部最优解和 1 个全局最优解。从图 7.2 中不难看出，基于神经网络适应度函数的自适应权重粒子群算法拥有很强的跳出局部最优的能力，表明本文所构建模型的有效性和准确性。经过 731 次迭代后，算法最终收敛，全局最优团簇能量为-101954.52，与之对应的硼团簇 B_{40}^- 全局最优结构三视图如下图 7.3 所示。

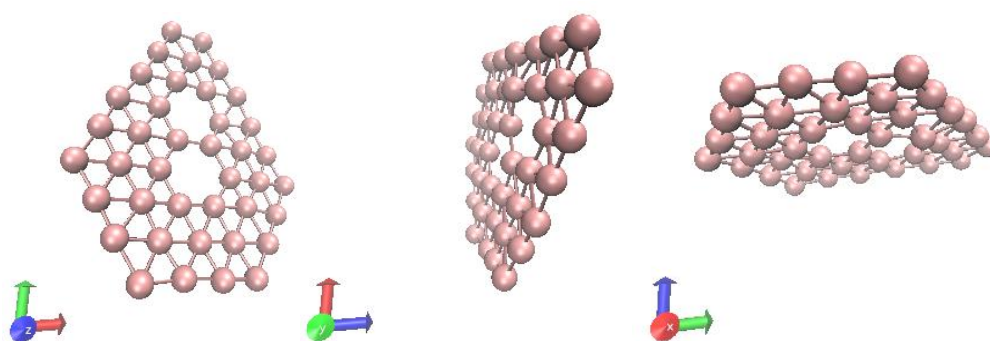


图 7.3 硼团簇 B_{40}^- 的全局最优结构

从图 7.3 中可以看出，与 B_{45}^- 类似，硼团簇 B_{40}^- 的全局最优结构也可认为是一个带有一定曲率的类平面结构，若忽略 Z 轴方向上的位置差异，可认为该结构为关于 Y 轴对称的对称结构，中间存在两个六边形空位，团簇中所有硼原子均可与周围邻近原子构成近似正六边形结构，因此可认为预测的 B_{40}^- 的全局最优结构具有较强的稳定性。经查阅文献可知，与金属团簇类似，非金属团簇也存在稳定性极高的幻数团簇，而在已有文献中满足幻数系列的原子数均为偶数，因此 B_{40}^- 团簇最优结构也应为高度对称的类平面结构，由于建模与计算过程中的误差，预测得出的最优结构并不完全满足对称关系，但也在一定程度上满足了理论预测分析给出的最优结果。另外，由于 B_{40}^- 团簇中每个原子都可与周围原子构成六边形的稳定结构，因此与预测得出的 B_{45}^- 团簇结构相比 B_{40}^- 团簇结构的稳定性更高。同时，通过观察 B_{40}^- 与 B_{45}^- 团簇的构型，可猜测当构成一个硼团簇的原子数目与 40、45 相近时，其最优构型也可合理假设为近似为具有一定曲率的曲面，且原子数目为偶数时，由于其结构相较于由奇数原子构成结构的对称性更强，因此其结构稳定性应更高。

7.4 本章小结

针对自动搜索和预测硼团簇 B_{40}^- 的全局最优结构问题，本章提出了多条件约束的 NN-AWPSO 算法。考虑到团簇的全局最优结构，往往都是极具对称性规律的。另外，对于硼元素而言，无论团簇中原子数目的多少，若想保持结构的稳定，其原子间距离的范

围是一致有界的。因此算法中生成的种群需要满足对称性约束和原子间距约束。结合问题 3 中建立的基于神经网络适应度函数的 AWPSO 寻优算法，本章利用多条件约束的 NN-AWPSO 算法进行全局寻优，最终得到的全局最优团簇能量为-101954.52，全局最优团簇结构为带有一定曲率的类平面结构，若不考虑建模计算过程中引入的误差，可认为该结构为关于 Y 轴对称的对称结构，中间存在两个六边形空位，团簇中所有硼原子均可与周围邻近原子构成近似正六边形结构，相较于由奇数原子构成的 B_{45}^- 对称性更强，结构更稳定。同时在此基础上对构成原子数在 40、45 左右的硼团簇结构进行了类比推理，分析了其可能的构型，但需要通过进一步的分析与计算验证假设是否合理。

第 8 章 灵敏度分析

灵敏度分析是研究与分析一个系统（或模型）的状态或输出变化对系统参数或周围条件变化的敏感程度的方法。在最优化方法中经常利用灵敏度分析来研究原始数据不准确或发生变化时最优解的稳定性。本文中，无论是问题 1、2 中构建的 AWPSO 算法，还是问题 3、4 中使用的 NN-AWPSO 算法，其主体部分都是初始化粒子群、计算适应度并比较、更新粒子的位置与速度、判断是否停止等粒子群算法流程。其中，针对其学习因子 $c = c_1 + c_2$ 的灵敏度分析是十分有必要的。

本文的算法中，通常给定的学习因子的值为 $c = c_1 + c_2 = 4$ 。但是学习因子的值往往会随着模型的应用领域不同而发生变化，因此，本章通过改变学习因子 c 的取值，同时计算在不同学习因子的条件下，自适应权重 PSO 算法全局寻优结果是否发生变化，以及变化程度是否剧烈。

本章利用问题 1 中建立的 AWPSO 算法及数据，改变学习因子 c 的值，得出金团簇全局最优能量随学习因子 c 的变化曲线如图 8.1 所示。

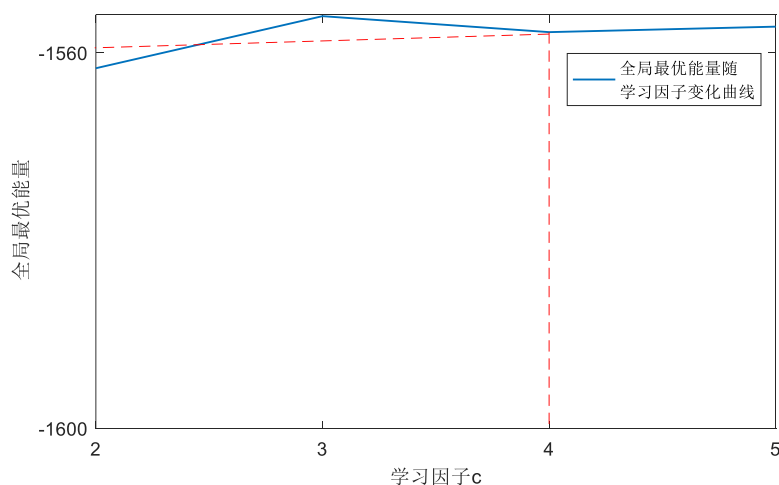


图 8.1 全局最优能量随学习因子 c 的变化曲线

从图 8.1 中可以看出，当粒子群算法中的学习因子 c 发生变化时，算法得到的全局最有能量值会发生变化，但是变化不大。考虑到粒子群算法本身作为一种群智能算法，其最优解与初始种群等随机生成的因素相关，因此可以认为，本文所采用的 AWPSO 算法以及 NN-AWPSO 算法对于学习因子 c 的灵敏度并不高，说明本文构建的算法稳健性强，具有很强的扩展性和鲁棒性。

第 9 章 模型的评价与推广

9.1 模型评价

本文为解决三维团簇的能量预测问题，在传统势能函数模型的基础上提出了新的函数模型，并采用机器学习方法与智能寻优算法实现了金属与非金属元素构成团簇的最优构型预测。本文提出模型的主要创新点有：

(1) 在 *Sutton-Chen* 势能函数的基础上设计含有变异因子的改进 *Sutton-Chen* 势能函数模型，进而得到金团簇的能量预测模型；

(2) 设计自适应权重粒子群算法 AWPSO 对改进函数模型进行寻优，避免寻优过程陷入局部最优，保证金团簇结构为全局最优；

(3) 对于没有合适势能函数描述的团簇，利用机器学习方法训练得到适用于硼团簇结构预测的势能函数模型；

(4) 在 AWPSO 的基础上，设计 NN-AWPSO 算法对 B 团簇最优结构进行寻优，得到 B 团簇的最优结构，并通过类比对团簇的构型进行了合理推测。

模型存在的主要不足在于考虑影响团簇势能的因素相对较少，建模和计算时可能引入一定的误差，造成对团簇最优结构的预测结果与真实情况之间存在差异。

9.2 模型推广

在建立的团簇能量预测与寻优模型的基础上，可进一步利用该模型对由不同数目的金原子或硼原子构成的异构体最优结构进行预测。另外，本文实际是解决预测与寻优问题，在解决类似问题时可通过概念抽象，关系分析等重新建立符合问题给定条件的模型，通过相应算法实现全局寻优。

参考文献

- [1] North by J A. Structure and binding of Lennard - Jones clusters: $13 \leq N \leq 147$. Journal of Chemical Physics, 1987, 87(10):6166-6177.
- [2] Cheng L J, Yang J L. Global Minimum Structures of Morse Clusters as a Function of the Range of the Potential: $81 \leq V \leq 160$. Journal of Physical Chemistry A, 2007, 111(24): 5287-5293.
- [3] Sutton A P, Chen J. Long-rang Finnis Sinclair potential. Philosophical Magazine Letters, 1990,61(3): 139-146.
- [4] Gupta R P. Lattice relaxation at a metal surface. Physical Review B, 1981, 23(12): 6265-6270.
- [5] Qi X Z, Xu R C, Wang G L, et al. A modified dynamic lattice searching method to predict the lowest energy structure of clusters for the Au clusters. Scientia Sinica, 2016, 46(3): 330-338.
- [6] YANJ, HUTS, HUANG CHCH, et al. An improved particle swarm optimization algorithm. Applied Mathematics and Computation, 2007 (27):1232-1247.
- [7] Johansson M P, Sundholm D, Vaara J. Au₃₂: A 24-Carat Golden Fullerene. Angewandte Chemie, 2004, 43(20):2678-81.
- [8] 赖向京,许如初,黄文奇. Lennard-Jones 团簇最低能量构型的预测.中国科学:化学,2011,41(07):1137-1144.
- [9] 吴夏. 团簇结构优化算法与在金属团簇优化中的应用. 南开大学,2010.
- [10] 程龙玖. 团簇结构的优化算法与应用研究. 中国科学技术大学,2006.
- [11] Wales D J. Symmetry, near-symmetry and energetics. Chemical physics letters, 1998, 285(5-6): 330-336.
- [12] Wheeler S E, Schleyer P V R, Schaefer H F. SASS: A symmetry adapted stochastic search algorithm exploiting site symmetry. The Journal of chemical physics, 2007, 126(10): 104104.
- [13] Hnyk D, Mckee M. Classical and Multicenter Bonding in Boron: Two Faces of Boron. Springer International Publishing, 2015, 10.1007/978-3-319-22282-0(Chapter 1):1-16.
- [14] Observation of an all-boron fullerene. Nature Chemistry, 2014, 6(8):727-731.
- [15] Sergeeva A P, Popov I A, Piazza Z A, et al. Understanding Boron through Size-Selected Clusters: Structure, Chemical Bonding, and Fluxionality. Cheminform, 2014, 45(4):1349-1358.
- [16] Rahane A B, Kumar V. B₈₄: A quasi-planar boron cluster stabilized with hexagonal holes. Nanoscale, 2015, 7(9).
- [17] 刘立仁,雷雪玲,陈杭,祝恒江. B_n(n=2—15)团簇的几何结构和电子性质.物理学报,2009,58(08):5355-5361.
- [18] 许少刚. 硼平面及团簇的理论研究. 华南理工大学,2018.

附录

问题 1 坐标:

20

-1557.196241

Au	2.14765894	-3.28538130	-2.77408248
Au	-2.14765895	3.28538130	-2.77408247
Au	-3.28538124	-2.14765325	2.77408354
Au	3.28538124	2.14765325	2.77408353
Au	1.50708633	2.60287343	0.92657803
Au	-1.50708633	-2.60287343	0.92657804
Au	2.60288245	-1.50708853	-0.92657771
Au	-2.60288245	1.50708851	-0.92657771
Au	-1.16752519	-0.74814680	-0.97423686
Au	1.16752520	0.74814678	-0.97423681
Au	-0.74815099	1.16751457	0.97428242
Au	0.74815098	-1.16751457	0.97428243
Au	0.72319682	-1.10558306	-2.83457542
Au	-0.72319680	1.10558307	-2.83457542
Au	-1.10558174	-0.72319304	2.83452204
Au	1.10558173	0.72319305	2.83452199
Au	2.96751035	0.32600872	0.93987126
Au	-2.96751035	-0.32600874	0.93987125
Au	0.32601159	-2.96750473	-0.93986483
Au	-0.32601160	2.96750476	-0.93986482

问题 2 坐标:

32

Au	-0.7517636223	0.7331275158	-0.4077194600
Au	-0.2590252432	-1.0176101538	-0.4077194556
Au	1.0107888645	0.2844826347	-0.4077194602
Au	-0.5133381204	-0.8657650217	0.1634162091
Au	1.0064435633	-0.0116813416	0.1634162056
Au	-0.4931054425	0.8774463646	0.1634162044
Au	-0.3510579757	-0.1489825640	0.9991134111
Au	0.3045516765	-0.2295338398	0.9991134109
Au	0.0465063015	0.3785164119	0.9991134094
Au	0.6617055681	-0.1369593943	-0.7524011772
Au	-0.4494630979	-0.5045741382	-0.7524011754
Au	-0.2122424719	0.6415335264	-0.7524011787
Au	0.7778470377	-0.5363181274	-0.2144615032
Au	0.0755416033	0.9417943578	-0.2144615067
Au	-0.8533886414	-0.4054762322	-0.2144615023
Au	0.2063970455	-0.8547363822	0.0352557117
Au	-0.8434219433	0.2486231066	0.0352557096
Au	0.6370248979	0.6061132759	0.0352557074

Au	0.5941965684	0.2508029493	0.6123560644
Au	-0.0798965595	-0.6399907948	0.6123560673
Au	-0.5143000074	0.3891878505	0.6123560648
Au	-0.6549821687	0.1087440636	-0.6006968148
Au	0.4216662067	0.5128591625	-0.6006968167
Au	0.2333159606	-0.6216032310	-0.6006968135
Au	-0.6415645579	-0.2642574328	0.4118526517
Au	0.0919286286	0.6877399237	0.4118526485
Au	0.5496359303	-0.4234824875	0.4118526512
Au	-0.0000000006	-0.0000000020	-0.7372359006
Au	0.0000000003	0.0000000012	0.4252963215
Au	-0.2012672722	-0.3486051423	-0.1427352268
Au	0.4025345447	0.0000000000	-0.1427352282
Au	-0.2012672728	0.3486051411	-0.1427352287

问题 3 坐标:

45

B	-1.1200000001	-6.8282032300	0.02330000894
B	1.0000000003	-6.7282032300	0.0800000745
B	-2.0000000004	-5.2961524230	0.2200007856
B	1.9999999997	-5.0961524230	0.26000451328
B	0.1000000005	-5.1961524230	0.23006123187
B	-2.9999999898	-3.2641016150	0.5316486451
B	3.0000000000	-3.3641016150	0.55646511332
B	-0.9999998752	-3.4141016150	0.50546456422
B	1.0000000000	-3.4641016150	0.72316486451
B	-4.2000000000	-1.8220508080	0.76546456422
B	4.0000000000	-1.7320508080	0.7400000895
B	0.1000000005	-1.6920505080	0.7210000895
B	-2.0000000000	-1.7920508080	0.8000002502
B	1.9601321870	-1.6320508080	0.9545000009
B	-1.0000007001	-0.0000000005	0.9861000007
B	1.0000000001	-0.0000000007	0.9200000002
B	-3.1000000004	-0.0000032002	0.9000324101
B	3.0000000004	-0.0000000001	0.8500000002
B	-5.0000000001	-0.0000000007	0.713400002
B	4.8997560001	-0.0000000007	0.72005564561
B	-6.0000000001	1.7620505080	0.70000000012
B	6.0000000001	1.7320505080	0.77498798132
B	-4.0300000001	1.7820505080	0.75565564155
B	4.1000000001	1.7320505080	0.73560006551
B	-2.0460000001	1.7420505080	0.72000564155
B	2.0990000001	1.7320505080	0.61800012432
B	-5.0000004201	3.4641016150	0.51000064155
B	4.9999977889	3.5641016150	0.50946564155
B	-2.9989700001	3.4641016150	0.49104168945

B	3.0000000001	3.2641016150	0.450759446164
B	-1.0264000001	3.4641016150	0.55104168945
B	0.9615500001	3.3641016150	0.52759446165
B	0.0154045021	5.1961524230	0.32065564679
B	2.0000150022	5.1661524230	0.31056478872
B	-2.0860000023	5.1761524230	0.30065564155
B	4.0126000026	5.1961524230	0.294000004155
B	-4.2120000021	5.1461524230	0.34005564155
B	-0.9432000001	6.8382032300	0.15505564155
B	1.0980000003	6.9482032300	0.16000056415
B	-3.0000000001	7.0002032300	0.14005564155
B	3.0230000003	6.9282032300	0.10005564155
B	0.8501230001	8.6602540380	0.0545000009
B	-0.8501230001	8.6602540380	0.1045000009
B	2.2645217834	7.9282032301	0.0245000009
B	-2.2645217834	7.9282032301	0.0054500000

问题 4 坐标:

40

B	-1.1200000001	6.9282032300	0.02330000894
B	1.0000000003	6.9282032300	0.0000000745
B	-2.0000000004	5.1961524230	-0.0000007856
B	1.9999999997	5.1961524230	0.00000451328
B	0.1000000005	5.1961524230	0.00006123187
B	-2.9999999898	3.4641016150	0.02316486451
B	3.0000000000	3.4641016150	0.21325644871
B	-0.9999998752	3.4641016150	0.15646511332
B	1.0000000000	3.4641016150	0.00546456422
B	-4.2000000000	1.7320508080	0.02316486451
B	4.0000000000	1.7320508080	-0.00546456422
B	-2.0000000000	1.7320508080	0.0000000895
B	1.9601321870	1.7320508080	-0.3210000895
B	-1.0000007001	0.0000000005	0.0000002502
B	1.0000000001	0.0000000007	0.0545000009
B	-3.1000000004	0.0000032002	0.0861000007
B	3.0000000004	0.0000000001	0.1000000002
B	-5.0000000001	0.0000000007	-0.0000324101
B	4.8997560001	0.0000000007	-0.0000000002
B	-6.0000000001	-1.7320505080	-0.213400002
B	6.0000000001	-1.7320505080	0.00005564561
B	-4.0300000001	-1.7320505080	0.00000000012
B	4.1000000001	-1.7320505080	0.04498798132
B	-2.0460000001	-1.7320505080	0.04565564155
B	2.0990000001	-1.7320505080	0.04560006551
B	-5.0000004201	-3.4641016150	0.00000564155
B	4.9999977889	-3.5641016150	0.04800012415

B	-2.9989700001	-3.4641016150	0.20000064155
B	3.0000000001	-3.2641016150	0.00946564155
B	-1.0264000001	-3.4641016150	0.02104168945
B	0.9615500001	-3.3641016150	0.00759446165
B	0.0154045021	-5.1961524230	0.00065564679
B	2.0000150022	-5.1661524230	0.00056478872
B	-2.0860000023	-5.1761524230	0.00065564155
B	4.0126000026	-5.1961524230	0.224000004155
B	-4.2120000021	-5.1461524230	0.19005564155
B	-0.9432000001	-6.8382032300	0.06505564155
B	1.0980000003	-6.9482032300	0.12000056415
B	-3.0000000001	-7.0002032300	0.00005564155
B	3.0230000003	-6.9282032300	0.21005564155

算法的主要程序代码如下（MATLAB）：

```

main.m
clear
clc;
Au = 79;      %金在元素周期表中的位置
B = 5;        %硼在元素周期表中的位置
numfiles = 1000; %总文件数
Number = cell(1, numfiles); %团簇中原子数
Energy = cell(1, numfiles); %该种团簇的能量 单位未知
x = cell(1, numfiles); %团簇中原子的 x 坐标集合 元胞中每一个元素是一个 Number×1
的列向量
y = cell(1, numfiles); %团簇中原子的 y 坐标集合 元胞中每一个元素是一个 Number×1
的列向量
z = cell(1, numfiles); %团簇中原子的 z 坐标集合 元胞中每一个元素是一个 Number×1
的列向量
CoulMat = cell(1, numfiles); %每种团簇的库伦矩阵 每个库伦矩阵是 Number×Number 格式的
EigenSpectrum = cell(1, numfiles);
h = waitbar(0,'Please wait...'); %进度条

for k = 1:numfiles
    myfilename = sprintf('%d.xyz',k-1);
    NumberAndEnergy = importdata(myfilename);
    Number{k} = NumberAndEnergy(1);
    Energy{k} = NumberAndEnergy(2);
    [name,x{k},y{k},z{k}]=textread(myfilename,'%s %f %f %f','headerlines', 2);
    xyz = [x{k} y{k} z{k}];
    CoulMat{k} = Coulomb_matrix(x{k},y{k},z{k},Au);
    EigenSpectrum{k} = DiReCoulombMat(CoulMat{k});
    waitbar(k/numfiles);
end

```

```
save ('data(AfterPSO).mat');
```

```
function E = AdaptiveFun(X, n)
```

```
% 粒子群适应度函数，即 Sutton-Chen 模型
```

```
% Input: X, format is [n*(n-1)/2, particlenum]
```

```
% Output: E
```

```
    E = zeros(1, size(X, 2));
```

```
    for ii = 1:size(X, 2)
```

```
        R = AddDimension(X(:, ii), n);
```

```
        Energy = 0;
```

```
        length = size(R,1);
```

```
        Sum = zeros(length,1);
```

```
    for i = 1:1:length
```

```
        sum1 = 0;
```

```
        sum2 = 0;
```

```
        for j=1:1:length
```

```
            if (i ~= j)
```

```
                sum1 = sum1 + (1/R(i,j))^10;
```

```
                sum2 = sum2 + (1/R(i,j))^8;
```

```
            end
```

```
        end
```

```
        Sum(i,1) = 0.5*sum1 - 34.408*sqrt(sum2);
```

```
        Energy = Energy + Sum(i,1);
```

```
    end
```

```
    E(ii) = Energy;
```

```
end
```

```
%    R = AddDimension(X, n);    % R: n*n matrix
```

```
%    Energy = 0;
```

```
%    length = size(R,1);
```

```
%    Sum = zeros(length,1);
```

```
%    for i = 1:1:length
```

```
%        sum1 = 0;
```

```
%        sum2 = 0;
```

```
%        for j=1:1:length
```

```
%            if (i ~= j)
```

```
%                sum1 = sum1 + (1/R(i,j))^10;
```

```
%                sum2 = sum2 + (1/R(i,j))^8;
```

```
%            end
```

```
%        end
```

```
%        Sum(i,1) = 0.5*sum1 - 34.408*sqrt(sum2);
```

```
%        Energy = Energy + Sum(i,1);
```

```
%    end
```

```
%    E = Energy;
```

```
end
```

```

clear all
load('data.mat');

%% 将 cell 格式化为 double 数组
EnergyData = zeros(1,numfiles);
for i = 1:1:numfiles
    EnergyData(i) = Energy{i};
end
% EnergyData1 = EnergyData(1,100:450);

%% 神经网络训练集
% numTrain = 1 * numfiles ;
% numTest = numfiles - numTrain;
% TrainSet = zeros(numTrain,Number{1});
% TrainTarget = zeros(numTrain,1);
% TestSet = zeros(numTest,Number{1});
% TestTarget = zeros(numTest,1);
%
% for i = 1:1:numTrain
%     TrainSet(i, :) = EigenSpectrum{i};
%     TrainTarget(i, :) = Energy{i};
% end
%
% for i = numTrain+1 : 1 : numfiles
%     TestSet(i - numTrain , :) = EigenSpectrum{i};
%     TestTarget(i - numTrain , :) = Energy{i};
% end
%TrainSet1 = TrainSet';
% input = mapminmax(TrainSet,0,1);
% TrainSet = input';
% TrainTarget = TrainTarget';

%% Gupta 势能函数 计数器用 iE
EGupta = zeros(1,numfiles);
for iE = 1:1:numfiles
    xTemp = x{iE};
    yTemp = y{iE};
    zTemp = z{iE};
    EGupta(1,iE) = Gupta(xTemp,yTemp,zTemp);
end

%% Sutton-Chen 势能函数 yyds 计数器用 iSC
ESuttonChen = zeros(1,numfiles);

```

```

for iSC = 1:1:numfiles
    xTemp = x{iSC};
    yTemp = y{iSC};
    zTemp = z{iSC};
    ESuttonChen(1,iSC) = SuttonChen(xTemp,yTemp,zTemp);
end

%% 计算 Rijn 和 Rijm 计数器用 iR
alpha0 = 1/2;
beta0 = 34.408;
Rijn = zeros(1,numfiles);
Rijm = zeros(1,numfiles);
for iR = 1:1:numfiles
    xTemp = x{iR};
    yTemp = y{iR};
    zTemp = z{iR};
    [Rijn(1,iR),Rijm(1,iR)] = RnmCalculate(xTemp, yTemp, zTemp,10,8);
end
Rij = [Rijn ;Rijm];
% Rij1 = Rij(:,100:450);
% Rijn1 = Rij(1,100:450);
% Rijm1 = Rij(2,100:450);
%Etest = alpha0 * Rijn - beta0 * Rijm;
%% 非线性回归

% TryFun = @(beta,ESuttonChen)(beta(0)*ESuttonChen+beta(1));
% beta = nlinfit(ESuttonChen,EnergyData,TryFun,beta0)
% beta

%% 画图
T = 0:1:999;
figure(1);
plot(T,EnergyData);
hold on;
% figure(2);
% plot(T,EGupta);
% figure(3);
% plot(T,ESuttonChen);
% % scatter(ESuttonChen,EnergyData);
% [RIJN, RIJM] = meshgrid(Rijn,Rijm);
% ESCMap = zeros(numfiles,numfiles);
% ESCMap = alpha0 * RIJN - beta0 * RIJM;
% mesh(RIJN, RIJM, ESCMap);
% grid on
% figure(1);
% mesh(Rijn,Rijm,EnergyData);

```



```

% figure(2);
% mesh(Rijn,Rijm,ESuttonChen);
save ('data.mat');

function [E2, R2] = PSO_Prediction(maxgen, particlenum, c1, c2, w, Boundary_p, Boundary_v, n)
% PSO Algorithm
% Input: maxgen -- 最大迭代次数
%         particlenum -- 粒子群规模
%         c1, c2 -- 每个粒子的个体学习因子、社会学习因子
%         w -- 惯性因子
%         Boundary_p, Boundary_v -- 位置、速度的下界+上界, 2*1
%         n -- In Au20, n = 20
% Output: [E, R] -- 最小能量、最小能量对应的距离矩阵 (n*(n-1)/2, 1)
%% 初始化粒子群位置与速度
[X, V] = R_init(particlenum, Boundary_p, Boundary_v, n);
pbest = X; % 每个个体的历史最佳位置的初始化
gbest = zeros(size(X, 1), 1); % 粒子群的历史最佳位置, 初始化为 0
ypbest = zeros(1, particlenum); % 每个个体的历史最佳适应度, 初始化为 0
ygbest = inf; % 粒子群的历史最佳适应度, 初始化为正无穷
%% 迭代更新计算
record = zeros(1, maxgen); % 记录器
j = 1;
h = waitbar(0, 'Please wait...');
while j <= maxgen
    E = AdaptiveFun1(X, n); % AdaptiveFun(X): 适应度函数, 能量势
    for i = 1 : particlenum
        if E(1, i) < ypbest(1, i)
            ypbest(1, i) = E(1, i); % 更新个体历史最佳适应度
            pbest(:, i) = X(:, i); % 更新个体历史最佳位置
        end
    end
    if min(ypbest) < ygbest
        [ygbest, ygbest_pos] = min(ypbest);
        % 个体历史最佳适应度小于粒子群历史最佳适应度, 更新粒子群历史最佳适应度
        gbest = pbest(:, ygbest_pos); % 更新粒子群历史最佳位置
    end
    % 已经得到个体历史最佳位置 pbest 和粒子群历史最佳位置 gbest, 接下来开始速度更新
    V = w*V + c1*rand*(pbest-X) + c2*rand*( repmat(gbest, 1, particlenum)-X); % 速度更新
    V = standard_V(V, Boundary_v); % 对速度边界作限制

    X = X + V; % 位置更新
    X = standard_X(X, Boundary_p); % 对位置作边界限制

    record(j) = ygbest; % 记录迭代过程中粒子群最佳适应度的变化
    j = j + 1;
    waitbar(j/maxgen);
end

```

```

        disp(ygbest);
    end
    E2 = ygbest;    % 输出记录板中的最小值
    R2 = gbest;    % 输出最值对应的位置向量 R
%% 结果显示
close(h)
figure;
plot(record);
xlabel('迭代次数');ylabel('适应度值');title('收敛过程');
grid on;

```

```

end

```

```

function [X, V] = R_init(particlenum, Boundary_p, Boundary_v, n)
% 产生粒子群
    variablenum = n*(n-1)/2;
    X = zeros(variablenum, particlenum);    V = X;
    for i = 1 : variablenum
        X(i, :) = unifrnd(Boundary_p(1), Boundary_p(2), 1, particlenum);
        % [下界, 上界]范围内(1, particlenum)的均匀分布矩阵
        V(i, :) = Boundary_v(1) + (Boundary_v(2) - Boundary_v(1)) * rand(1, particlenum);
    end
end

```

```

function V = standard_V(V, Boundary_v)
% 对速度的边界进行限制
% 输入：速度、速度的上下界
% 输出：边界限制后的速度
    for i = 1 : size(V, 1)
        for j = 1 : size(V, 2)
            if V(i, j) > Boundary_v(2)    % 大于速度上限
                V(i, j) = Boundary_v(2);
            end
            if V(i, j) < Boundary_v(1)    % 小于速度下限
                V(i, j) = Boundary_v(1);
            end
        end
    end
end

```

```

function X = standard_X(X, Boundary_p)
% 对位置的边界进行限制
% 输入：位置、位置的上下界
% 输出：边界限制后的位置
    for i = 1 : size(X, 1)
        for j = 1 : size(X, 2)

```

```

        if X(i, j) > Boundary_p(2)      % 大于位置上限
            X(i, j) = Boundary_p(2);
        end
        if X(i, j) < Boundary_p(1)      % 小于位置下限
            X(i, j) = Boundary_p(1);
        end
    end
end
end
end

```

```

function E = SuttonChen(x, y, z)
    xyz = [x y z];
    length = size(xyz,1);
    Dis = zeros(length, length);
    EnergySingle=0;
    for i = 1:1:length
        for j=1:1:length
            if (i ~= j)
                Dis(i,j) = sqrt( sum( ( xyz(i,:) - xyz(j,:) ).^2 ) );
            end
        end
    end
    Sum=zeros(length,1);
    for i = 1:1:length
        sum1 = 0;
        sum2 = 0;
        for j=1:1:length
            if (i ~= j)
                sum1 = sum1 + (1/Dis(i,j))^10;
                sum2 = sum2 + (1/Dis(i,j))^8;
            end
        end
        Sum(i,1) = 0.5*sum1 - 34.408*sqrt(sum2);
        EnergySingle = EnergySingle+Sum(i,1);
    end
    E = EnergySingle;
end

```

```

function E = SuttonChenAdaptive(x, y, z)
    xyz = [x y z];
    length = size(xyz,1);
    Dis = zeros(length, length);
    EnergySingle=0;
    alpha=736.2;

```

```

beta=-50.54;
gamma=-1511;
for i = 1:1:length
    for j=1:1:length
        if (i ~= j)
            Dis(i,j) = sqrt( sum( ( xyz(i,:) - xyz(j,:) ).^2 ) );
        end
    end
end
Sum=zeros(length,1);
for i = 1:1:length
    sum1 = 0;
    sum2 = 0;
    for j=1:1:length
        if (i ~= j)
            sum1 = sum1 + (1/Dis(i,j))^10;
            sum2 = sum2 + (1/Dis(i,j))^8;
        end
    end
    Sum(i,1) = alpha*sum1 + beta*sqrt(sum2);
    EnergySingle = EnergySingle+Sum(i,1);
end
E = EnergySingle + gamma;
end

```

```

function v = DiReCoulombMat(C)
% Dimension Reduction of Coulomb Matrix
% Input: C 为库伦矩阵
% Output: v
e = eig(C); % 提取特征值
e1 = sort(e); % 特征值升序排序
n = size(e, 1); v = zeros(size(e1)); i = 1;
while n > 0
    v(i) = e1(n); % eigenspectrum
    n = n - 1; i = i + 1;
end
end
end

```