

# 《厦大科技》1984 年第 1 期

(总第 12 期)

## 目 录

- 一类变系数动力系统的运动稳定性……………辜建德 (1)
- 一个电化问题的非线性参数辨识……………陈本美等 (9)
- Yagi—Uda 电视天线的最佳设计……………高峰顶、洪再生 (14)
- 发光器件光刻问题与实验的优选……………林秀华 (19)
- 环境水中氮川三醋酸的导数示波极谱测定……………万贞、林虬 (26)
- 相转移催化剂在蔡—纽曼合成法中应用的研究……………翁杰等 (29)
- 微微秒光谱学在高等植物光合作用研究中的应用……………邱万兴 (34)
- 南海中部水域浮游桡足类的垂直分布……………陈柏云 (39)
- 流行性腹泻 50 例临床分析与病因探讨……………纪毓辉 (46)

## 综 述

- 微波测湿技术及各向异性问题……………吕文选 (49)
- 修饰电极在光电化学中的应用……………庄启星 (55)
- 金属有机原子簇为催化研究展现新的前景……………丁马太 (61)

## 译 文

- 知识情报处理……………刘恩典译、蔡经球校 (68)

## 动 态、简 讯

- 我校重视计算机技术的推广应用…………… (33)
- 水声遥测遥控技术交流会在我校召开…………… (45)
- 提高绵纶—6 单丝透明度、柔软度研究通过鉴定…………… (48)
- 海洋系同位素海洋化学实验室获得可喜的结果…………… (54)
- 杨忠道教授应邀来我校讲学…………… (60)
- 全国腐蚀与防护技术基础理论研究检查交流会在我校举行…………… (60)
- 我校重视湄州湾的研究与开发工作…………… (72)

# 一个电化学习题的非线性参数辨识

陈本美\* 蔡经球 郭祥康

(计算机科学系) (化学系)

## 一、问题的提出

在电化学习能转换中,多孔氢电极的阳极电流( $I_{KLF}$ )和过电位( $\eta$ )的关系可表达为<sup>[1]</sup>:

$$I_{KLF} = I_F^* \cdot \left[ \frac{C_G}{C_G^0} - e^{(-2F\eta/RT)} \right] \cdot \ln \left[ 1 + \frac{I_L^*}{I_F^*} \cdot q_{KL\theta} \cdot \tanh(q_{KL\theta}) \right]$$

其中

$$q_{KL\theta} = \sqrt{I_0/I_L^*} \cdot \frac{1}{1 - \theta_0 + \theta_0 e^{(-F\eta/RT)}}$$

式中诸变量和参数的物理意义为:

$I_{KLF}$ —— $K, L, F$ 三者联合控制时电极总电流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$\eta$ ——过电位 ( $\text{mV}$ )

$F$ ——法拉第常数 ( $96500 \text{ c/mol}$ )

$R$ ——气体常数 ( $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ )

$T$ ——实验绝对温度 ( $T = 273 + 26^\circ\text{C}$ )

$C_G^0$ ——气相的初始浓度 ( $\text{mol}/\text{cc}$ , 或气体反应剂克分子数分)

$C_G$ ——气相浓度 ( $\text{mol}/\text{cc}$ , 或气体反应剂克分子分数)

$I_F^*$ —— $F$ 过程特征电流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$I_L^*$ —— $L$ 过程特征电流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$I_0$ ——表观交换电流 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$\theta_0$ ——平衡复盖度 ( $0 \leq \theta_0 \leq 1$ )

通过实验可以获得  $I_{KLF}-\eta$  的关系曲线,但  $C_G, I_F^*, I_L^*, I_0, \theta_0$  是实验难以获得的待定参数,其中  $C_G$  是随过电位  $\eta$  改变而改变的,且  $0 \leq C_G/C_G^0 \leq 1$ . 此外,电化学习的理论还表明  $I_F^*, I_L^*$  分别与  $C_G^0(C_G/C_G^0)$  呈某种线性关系。

若从一系列  $\eta$  和  $I_{KLF}$  的实验数据,确定出上述参数的近似值,那么就能得到反映控制电极过程阻滞步骤的重要信息,这对于研究电极过程的机理、改进电极工艺以及提

\* 79级毕业生,现在华南计算机公司工作。

高电极性能都很有意义。

## 二、非线性参数辨识算法

就本质而言，这是一个非线性的参数辨识问题。但是该模型方程中有一个待定参数  $C_G$  与过电位  $\eta$  有关，所以  $C_G$  实际上是一个时变参数，因此不能直接应用现有的辨识方法来求解。

考虑到  $0 \leq C_G/C_G^0 \leq 1$ ，我们采用如下的假设

$$C_G/C_G^0 = 1/(1+a\eta)$$

问题就变成一个典型的非线性参数辨识问题，即对于给定的  $C_G^0$  通过  $n$  组测量值 ( $\eta, I_{KLF}$ ) 来识别参数  $I_F^*$ ,  $a$ ,  $I_L^*$ ,  $I_0$  和  $\theta_0$ 。

我们采用麦夸特方法 (Marquadt Method)<sup>[2]</sup> 来求解上述非线性参数辨识问题。

设非线性参数模型为

$$y = f(x, \beta)$$

其中  $y$  是输出变量， $x$  是输入变量， $\beta^T = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p)$  是待估计的参数， $f$  是  $\beta$  的非线性函数。所获得的量测数据是  $\{(x_i, y_i); i=1, 2, \dots, N\}$ ，参数估计的准则是使

$$J(\beta) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i, \beta))^2$$

达最小。

令

$$\frac{\partial f}{\partial \beta} = \left( \frac{\partial f}{\partial \beta_1}, \frac{\partial f}{\partial \beta_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial \beta_p} \right)^T$$

$$A = \sum_{k=1}^N \left( \frac{\partial f_k}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial f_k^T}{\partial \beta} \right)$$

$$Q = \sum_{k=1}^N \frac{\partial f_k}{\partial \beta} \cdot (y_k - f(x_k, \beta))$$

其中

$$\frac{\partial f_k}{\partial \beta} = \frac{\partial f(x_k, \beta)}{\partial \beta}$$

给定初始的参数估计值  $\beta_0$  以及正常数  $\lambda_0$  (一般可取为  $10^{-2}$ ) 并给出一常数  $\nu > 0$ 。

假定第  $i-1$  步迭代所确定  $\lambda$  值是  $\lambda_{i-1}$ ，则第  $i-1$  步迭代所确定的参数校正值是

$$\Delta \beta_{i-1} = (A_{i-1} + \lambda_{i-1} I)^{-1} Q_{i-1}$$

由此第  $i$  步的迭代值为

$$\beta_i = \beta_{i-1} + \Delta \beta_{i-1}$$

当第  $i$  步迭代开始, 进行下列工作:

(1) 解方程组  $(A_i + \lambda_{i-1}/\nu I)\Delta\beta_i = Q_i$ , 并令  $\beta^{(1)} = \beta_i + \Delta\beta_i$ , 计算

$$J^{(1)} = J(\beta^{(1)});$$

(2) 如果  $J^{(1)} < J_i$ , 则取  $\beta_{i+1} = \beta^{(1)}$ , 然后转入 (7) 进行精度比较, 否则转入 (3);

(3) 解方程组  $(A_i + \lambda_{i-1} \cdot I) \cdot \Delta\beta_i = Q_i$ , 并令  $\beta^{(1)} = \beta_i + \Delta\beta_i$ , 计算

$$J^{(1)} = J(\beta^{(1)});$$

(4) 若  $J^{(1)} < J_i$ , 则取  $\beta_{i+1} = \beta^{(1)}$ , 并转入 (7) 进行精度比较, 否则转到 (5);

(5) 解方程组  $(A_i + \lambda_{i-1} \cdot \nu \cdot I) \cdot \Delta\beta_i = Q_i$ , 并令  $\beta^{(1)} = \beta_i + \Delta\beta_i$ , 计算

$$J^{(1)} = J(\beta^{(1)});$$

(6) 如果  $J^{(1)} < J_i$ , 则取  $\beta_{i+1} = \beta^{(1)}$ , 并转入 (7) 进行精度比较, 否则用  $10 \cdot \lambda_{i-1}$  代替  $\lambda_{i-1}$ , 重复 (5) 直到  $J^{(1)} < J_i$  为止;

(7) 若

$$\max_{1 \leq j \leq p} \left| \frac{\Delta\beta_{ij}}{\beta_{ij}} \right| < \epsilon \quad (\epsilon \text{ 为给定误差})$$

则迭代停止, 并取  $\beta_{i+1}$  为所要求的结果, 否则转入 (1) 进行新的迭代, 直到精度达到要求。

此外, 在解方程过程中, 为了改善计算的数值状况, 还要进行如下变换 (标度变换和反标度变换):

标度变换

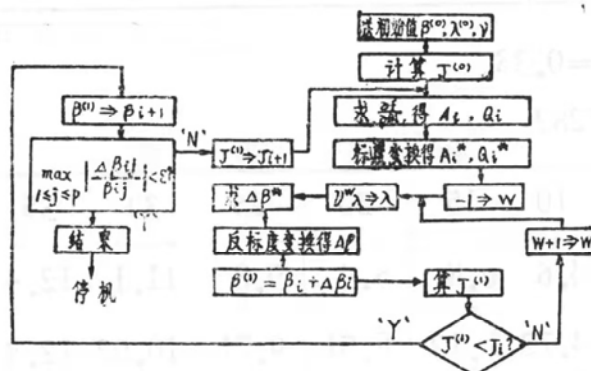
$$A = (a_{ij}), \quad Q = (q_1, q_2, \dots, q_n)^T$$

令 
$$a_{ij}^* = a_{ij} / \sqrt{a_{ii}} \cdot \sqrt{a_{jj}}; \quad q_j^* = q_j / \sqrt{a_{jj}}$$

然后解方程组  $(A^* + \lambda I)\Delta\beta^* = Q^*$ , 得到  $\Delta\beta^*$ . 将  $\Delta\beta^*$  进行反标度变换. 即

$$\Delta\beta_j = \Delta\beta_j^* / \sqrt{a_{jj}}$$

程序框图如下:



### 三、计算结果

我们在微型机 PDP-11/B 上用 BASIC 语言编制了计算程序, 得到了比较令人满意的结果。

1. 初始浓度  $C_G^0=0.75$

指标  $J=1.65899$

$\eta$ 的量测值	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$I_{KLF}$ 量测值	0	4.8	9.6	14	18.4	22	25.6	29	32	35.2	38
$I_{KLF}$ 计算值	0	5.03	9.99	14.2	18.62	21.73	25.19	28.65	31.69	35.5	38.89

参数名称	$I_F^*$	$a$	$I_L^*$	$I_0$	$\theta_0$
初始值	80	0.00001	40	20	0.5
计算值	89.9989	5.43287E-8	32.9996	14.0002	0.68

2. 初始浓度  $C_G^0=0.50$

指标  $J=0.600087$

$\eta$ 的量测值	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$I_{KLF}$ 量测值	0	3.6	6.8	10	12.6	15	17.2	19.2	20.8	22.4	24
$I_{KLF}$ 计算值	0	3.937	7.12	10.45	12.81	15.02	17.12	19.10	20.55	22.53	24.17

参数名称	$I_F^*$	$a$	$I_L^*$	$I_0$	$\theta_0$
初始值	59.842	0.00001	21.6178	9.2973	0.4565
计算值	52.4882	9.9967E-6	20.7651	10.6065	0.65

3. 初始浓度  $C_G^0=0.33$

指标  $J=0.27282$

$\eta$ 的量测值	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$I_{KLF}$ 量测值	0	2.5	4.6	6.8	8.4	9.8	11.1	12.4	13.5	14.4	15.3
$I_{KLF}$ 计算值	0	2.7	4.72	7.12	8.51	9.71	10.92	12.33	13.51	14.45	15.53

参数名称	$I_F^*$	$a$	$I_L^*$	$I_0$	$\theta_0$
初始值	33.496	0.00001	14.351	6.1378	0.3012
计算值	40.4574	3.16353E-7	15.0222	7.56561	0.58

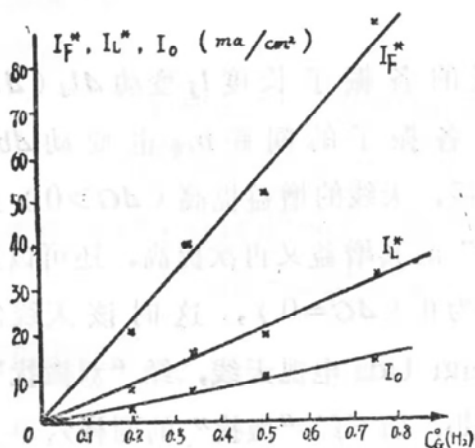
4. 初始浓度  $C_G^0=0.20$

指标  $J=0.0483272$

$\eta$ 的量测值	0	5	10	15	20	25	30	40	50
$I_{KLF}$ 量测值	0	1.2	2.2	2.8	3.4	3.8	4.2	4.7	5.2
$I_{KLF}$ 计算值	0	1.27	2.35	2.8	3.41	3.74	4.16	4.62	5.31

参数名称	$I_F^*$	$a$	$I_L^*$	$I_0$	$\theta_0$
初始值	23.937	0.00001	8.698	3.719	0.1826
计算值	21.3366	3.40561E-6	8.33905	3.98465	0.32

下图表示  $I_F^*$ ,  $I_L^*$ , 与  $C_G^0$  的关系, 基本上呈线性关系,  $I_0$  与  $C_G^0$  的理论关系将在下一篇文章论述。



图中各直线的斜率为:

$I_F^*$  斜率为 115.652

$I_L^*$  斜率为 43.1367

### 参 考 文 献

- [1] 郭祥康, 黄安娜, 朱晓冰, 多孔氢电极研究, 1982 (未发表)。
- [2] 厦门大学计算机科学系, 《参数识别》, 1982。

\*\* 本文曾得到陈亚陵同志的帮助, 谨表感谢。