

重迭穆斯堡尔谱的逐步回归分析方法

徐祖雄 马如璋

北京科学技术大学材料物理系, 北京, 100083

1989年8月26日收到

对于求解重迭穆斯堡尔谱的超精细参数分布, 从多元线性回归分析观点, 提出一种带非负约束的逐步回归分析方法. 本方法在求解过程中充分利用实验谱的信息, 通过显著性和非负性约束合理选择子谱变量, 从而可以获得“最佳”拟合结果. 本方法既有计算量少的优点, 又可进一步降低拟合谱的均方误差和使拟合结果更加合理.

PACC: 3340; 0650; 3130; 0260

一、引 言

对超精细参数呈连续分布的重迭穆斯堡尔谱, 已提出多种求解超精细参数分布的方法^[1-4]. 其中, Hesse-Rübartsch 法由于简单快速而得到了最广泛的应用. 最近提出的最大熵拟谱方法^[5,6]增加了拟合结果的可靠性而受到了人们的重视. 最大熵法的主要缺点在于需要多次迭代求解非线性方程组, 使计算量和时间大为增加. 为此, 本文试图在已有的 Hesse-Rübartsch 法基础上发展一种方便而又可靠的拟谱方法.

设实验谱(以透射谱为例)可以看作由 M 个子谱组成, 其分布概率为 $\{P_i\}$. 若忽略厚度效应, 则 N 个实验点中第 k 道实验点的计数

$$y_k = \hat{y}_k + \varepsilon_k, \\ \hat{y}_k = E + \sum_i S_i x_{ik}, \quad (1)$$

式中的 $\hat{y}_k$ 为 y_k 的期望值, ε_k 为统计误差, E 为本底, S_i 为第 i 套子谱面积(它正比于分布概率 P_i), x_{ik} 为归一化的第 i 套子谱变量在第 k 道上的值. Hesse-Rübartsch 法是建立在线性最小二乘法基础上, 即其解 $\{P_i\}$ 可使

$$x^2 = \sum_k \varepsilon_k^2 \quad (2)$$

达最小值.

从反映拟谱质量来看, x^2 值不是最恰当的指标. 例如, 均方误差 $\sigma = \sqrt{x^2/(N-l-1)}$ 就是比 x^2 更合理的一个指标. σ 越小, 则拟合谱与实验谱之间的统计误差越小. 因此, 合理的拟合结果不仅要求 x^2 足够小, 而且那些对 x^2 值影响不显著的子谱变量应从(1)式中剔除, 以便增大自由度来减小 σ 值. 此外, Le Caer 等人^[4]早已指出, 附加非负性约束

$$P_i \geq 0 \text{ 或 } S_i \geq 0 \quad (i = 1, 2, \dots, M) \quad (3)$$

可使 Hesse-Rübartsch 解更加合理. 这个问题也涉及子谱变量的选取, 它往往需要在若干个子边界上多次求解^[7], 从而增加了计算时间和工作量. 总之, 在不增加或少增加计算量的条件下, 如何合理选择子谱变量使拟合结果更加合理是一个十分重要的问题.

本文从一个新角度——多元线性回归分析的观点来处理重迭谱的拟合. 这样, 确定(1)式就变成这样一个问题: 通过数理统计分析, 求出随机变量 Y 与 M 个子谱变量(确定性变量) $X_i (i = 1, 2, \dots, M)$ 之间的“最佳”线性回归方程. 这里的所谓“最佳”方程, 要满足下述条件: 1) 方程中引入的子谱变量均显著; 2) 其回归系数 S_i 均满足非负约束(3)式; 3) x^2 很小, 使 σ 最小或十分接近于最小. 本文的研究表明, 带非负约束的逐步回归方法可以有效地求解“最佳”拟合结果. 有关多元回归分析的论述, 可以见文献[7,8].

二、原 理

数理统计的回归分析法表明, 变量 X_i 的偏回归平方和 V_i 越大, 则它对 x^2 的影响也越大, 其影响的显著性程度可用 F 检验来确定. 据此, 穆斯堡尔谱的逐步回归分析法的基本出发点在于, 按照子谱变量 X_i 的显著性程度, 由大到小逐步将显著的子谱引入回归方程(1), 并随时剔除那些早已引入回归方程而又变成不显著的子谱变量. 与此同时, 对引入回归方程的变量的回归系数还要附加非负约束检验.

1. 回归分析正规方程组的建立

由 x^2 取最小值条件可得

$$\partial x^2 / \partial E = -2 \sum_k \left(y_k - E + \sum_i S_i x_{ik} \right) = 0.$$

所以

$$E = \bar{Y} + \sum_i S_i \bar{X}_i, \quad (4)$$

式中 $\bar{Y} = \left(\sum_k y_k \right) / N$, $\bar{X}_i = \left(\sum_k x_{ik} \right) / N$. 将(4)式代入(1)式, 再由 $\partial x^2 / \partial S_j = 0$ 可得正规方程组

$$\sum_i A_{ij} S_i = B_j \quad (j = 1, 2, \dots, M), \quad (5a)$$

式中

$$A_{ij} = \sum_k (x_{ik} - \bar{X}_i)(x_{jk} - \bar{X}_j),$$

$$B_j = \sum_k (y_k - \bar{Y})(x_{jk} - \bar{X}_j).$$

为了分析方便, 将(5a)式改写成下列标准形式:

$$\sum_i r_{ij} S_i^* = r_{jY} \quad (j = 1, 2, \dots, M), \quad (5b)$$

式中

$$\begin{aligned} S_i^* &= S_i \sqrt{A_{ii}/B_y}, \quad r_{iy} = B_i / \sqrt{A_{ii}B_y}, \\ B_y &= \sum_k (y_k - \bar{Y})^2, \quad r_{ij} = A_{ij} / \sqrt{A_{ii}A_{jj}}. \end{aligned} \quad (6)$$

2. 消去运算

构造一个 $(M+1) \times (M+1)$ 阶矩阵

$$r^* = \begin{pmatrix} r & r_y \\ r_y' & r_{yy} \end{pmatrix}, \quad (7)$$

式中 $r_y' = (r_{1y}, r_{2y}, \dots, r_{My})$, $r_{yy} = 1$. 这样就可采用下述原地求逆的高斯-约当消去法对矩阵 r^* 进行求解^[7,8].

设有 l 个变量已引入回归方程(1), 则引入第 $(l+1)$ 个变量 X_k 的消去变换, 即对第 k 列元素消去过程如下:

$$r_{ij}^{(l+1)} = \begin{cases} r_{kj}^{(l)} / r_{kk}^{(l)} & (i = k, j \neq k); \\ r_{ij}^{(l)} - r_{ik}^{(l)} r_{kj}^{(l)} / r_{kk}^{(l)} & (i \neq k, j \neq k); \\ 1 / r_{kk}^{(l)} & (i = k, j = k); \\ -r_{ik}^{(l)} / r_{kk}^{(l)} & (i \neq k, j = k). \end{cases} \quad (8)$$

采用这种消去变换有两个特点^[7,8]: 1) 在消去过程中可以得到一系列中间过渡性的回归方程和逆矩阵; 2) 剔除一个变量的计算与引入一个变量的消去运算是一致的.

3. 运算中间过程的结果

引入第 $(l+1)$ 个变量后, 已被引入回归方程的任一变量 X_i 的回归系数为

$$S_i^{(l+1)*} = r_{iy}^{(l+1)}, \quad S_i^{(l+1)} = r_{iy}^{(l+1)} \sqrt{B_y / A_{ii}}. \quad (9)$$

未被引入回归方程的变量的回归系数均为零. 此外, 中间过程

$$x^{2(l+1)} = B_y r_{yy}^{(l+1)*}.$$

4. 变量选择的标准和次序

1) 变量的显著性 一个子谱变量的偏回归平方和 V 越大, 则其 F 值亦越大, 其显著性或重要性程度也越大. 对于第 i 个未被引入变量,

$$\begin{aligned} V_i^{(l+1)*} &= (r_{iy}^{(l)})^2 / r_{ii}^{(l)}, \\ F_i^{(l+1)} &= (N-l-2) V_i^{(l+1)*} / (r_{yy}^{(l+1)} - V_i^{(l+1)*}). \end{aligned} \quad (10a)$$

对于第 j 个已引入变量,

$$\begin{aligned} V_j^{(l)*} &= (r_{jy}^{(l)})^2 / r_{jj}^{(l)}, \\ F_j^{(l)} &= (N-l-1) V_j^{(l)*} / r_{yy}^{(l)}. \end{aligned} \quad (10b)$$

对于给定的显著性水平 α , 可查表求得 F_α . 若已入选变量中最小 F 值 $F_{\min} < F_\alpha$, 则对应的变量应首先从回归方程中剔除; 若 $F_{\min} \geq F_\alpha$, 则已入选者均为显著的. 若尚未入选者中最大 F 值 $F_{\max} \geq F_\alpha$, 则对应的变量应首先被考虑入选回归方程; 若 $F_{\max} < F_\alpha$, 则尚未被入选的变量均为不显著的, 均不能被选入回归方程.

2) 回归系数的正负性 设已有 l 个变量被引入回归方程. 由(9)式可知, 任一个已引入变量 X_i 的回归系数的正负性完全取决于 $r_{ij}^{(l)}$. 因此, 凡是 $r_{ij}^{(l)} < 0$ 的变量应从回归方程中剔除. 由于恒有 $r_{ii}^{(l)} > 0$ ($i = 1, 2, \dots, M$), 由(8)和(9)式可知, 对于每一个待引入的新变量 X_k , 其回归系数 $S_k^{(l+1)*}$ 的正负性仅取决于 $r_{kl}^{(l)}$. 因此, 凡是 $r_{kl}^{(l)} < 0$ 的变量均不能被选入回归方程中.

由于相邻子谱之间的密切相关性, 某一变量的引入或剔除均可能影响其他变量的显著性和其回归系数的正负性. 故在逐步回归过程中的每一个消去处理均需进行入选或剔除变量的分析.

5. 光滑处理

重迭穆斯堡尔谱中, 相邻子谱变量的密切相关性使矩阵 A 和 r 是严重病态的. 这使质量差的实测谱的解不稳定, 解的光滑性也较差. 为此, 分别采用了岭回归^[7,8]和与Hesse-Rübartsch 法相同的光滑处理这两种方法来增大矩阵的主对角线元素. 由于 A_{ii} ($i = 1, 2, \dots, M$) 几乎彼此相等, 故本文的岭回归方法中直接将 A_{ii} 扩大 K 倍.

三、计算实例

构造了一个带统计误差的穆斯堡尔谱, 其超精细场分布为

$$P(H) = c\{0.15\exp[-(H-100)^2/450] + 0.2\exp[-(H-180)^2/800] + 0.4\exp[-(H-200)^2/1250] + 0.2\exp[-(H-280)^2/450]\}, \quad (11)$$

式中 H 单位为 kOe , 子谱的同质异能移位和四极分裂均为零, 子谱各峰的半高处宽度为 0.1926 mm/s . 图1绘出用各种方法对此谱的拟合结果. 图2是对 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{13}\text{B}_{12}\text{Si}_8\text{Mn}_2$ 非晶合金穆斯堡尔谱(见文献[5]的图2)拟合的超精细场分布.

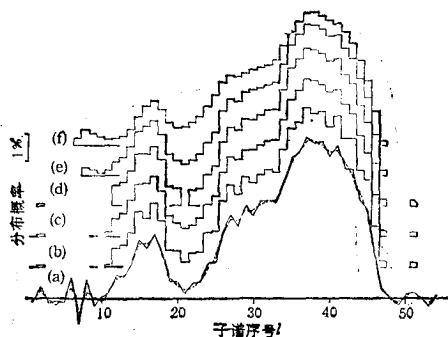


图1 按(11)式构造的穆斯堡尔谱拟合的超精细场分布图 $0 \leq H_{\text{af}} \leq 350 \text{ kOe}$; $M = 54$;

- (a) Hesse-Rübartsch 法, 细实线为 $G = 0$, 虚线为 $G = 0.1$; (b) 逐步回归法, $G = 0, F_a = 0$, 非负约束; (c) 逐步回归法, $G = 0.1, F_a = 0$, 非负约束; (d) 逐步回归法, $G = 0.1, F_a = 1$, 有或无非负约束; (e) 岭回归法, $K = 1.1, F_a = 0$, 非负约束; (f) 岭回归法, $K = 1.5, F_a = 0$, 非负约束

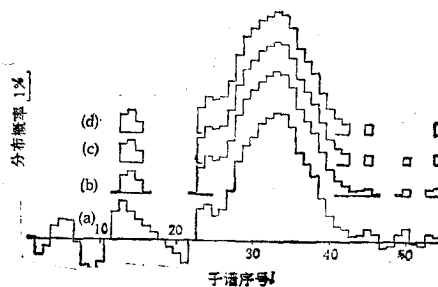


图2 $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{13}\text{B}_{12}\text{Si}_8\text{Mn}_2$ 非晶合金谱的超精细场分布图 $0 \leq H_{\text{af}} \leq 400 \text{ kOe}$; $M = 54$; $G = 1.0$;

- (a) Hesse-Rübartsch 法或 $F_a = 0$ 和无非负约束的逐步回归法; 以下均为带非负约束的逐步回归法, (b) $F_a = 0$; (c) $F_a = 0.5$; (d) $F_a = 1.0$

由这两个谱的拟合可以得出以下结果:

- 1) 在相同光滑因子 G 条件下, 不带非负约束和显著性约束(即 $F_0 = 0$) 的逐步回归结果与 Hesse-Rübartsch 结果一般十分相近. 微小的差异可能来自计算误差. 对于质量差的谱, 光滑因子 G 为零或过小时, 两者的差异可能变大, 这与解的不稳定性有关.
- 2) 显著性约束和非负约束增加了逐步回归结果的稳定性和合理性, 极大地抑制了分布曲线两端的波动. 但它们对分布曲线的主要部份均影响不大, 对其局部光滑性的影响也很小.
- 3) Hesse-Rübartsch 推荐的局部光滑处理在逐步回归中是有效的. 岭回归法也可起到光滑作用, 并且 K 值越大, 其光滑作用越大. 但较大的 K 值将使分布曲线有较大的畸变.
- 4) 各种方法解得的本底 E 均十分相近. 光滑因子, 显著性约束和非负约束对本底 E 的影响均很小.

四、讨 论

1. 逐步回归法的特点

实验谱的全部信息均通过方程组 (5) 等号右侧的常数项表现. 然而, 通常在 Hesse-Rübartsch 法求解方程组时采用的选主元消去求逆法, 虽然可以减小计算误差, 但求逆中的消去运算次序和次数仅仅与矩阵 A 或 r 有关, 而与常数项 r_0 无关. 逐步回归法的主要特点在于, 通过显著性约束和非负约束使消去运算次序和次数取决于矩阵 r 的主对角线元素 $r_{ii}^{(j)}$, 常数项 $r_{i0}^{(j)} (i = 1, 2, \dots, M)$ 和反映中间过程拟合优度的 $r_{ij}^{(j)}$ 三者. 因此, 逐步回归法的求解全过程均与实验谱的全部信息密切相关.

与选主元消去法相比, 若消去运算次数相同, 逐步回归法仅仅多了 (10) 式的少量计算. 拟谱实践表明, 整个逐步回归分析的消去运算次数几乎等于引入回归方程的变量总数, 没有或很少有剔除子谱变量的消去运算. 由于总有部分子谱变量不能满足两种约束条件, 故逐步回归法的消去运算次数往往少于 M 次, 其总的计算量甚至比 Hesse-Rübartsch 法还少.

2. 显著性和非负性

超精细参数分布曲线主要部分对应的子谱总能满足显著性和非负性约束, 先被选入回归方程. 只有最后剩下的一些子谱才需要通过显著性和非负性检验来进一步筛选, 它们即使被选入回归方程, 对拟合结果也仅有很小的影响. 因此, 逐步回归法增加了解的稳定性.

对于有合理统计误差的穆斯堡尔谱, 若理论模型和参数选取正确, 则显著子谱的概率总能满足非负约束. 只有那些不显著子谱, 由于受统计误差的影响, 其概率才可能或正或负, 但其大小总在实验误差范围内. 因此, 恰当的显著性约束可以消除负概率子谱, 也剔除了不必要的正概率小子谱(见图 1(d)). 然而, 实测谱往往有较大的测量误差, 再加上理论模型的简化和参数的不合理, 均可能使拟合结果产生较大偏差. 例如, 图 2(a) 中

Hesse-Rübartsch 解在低场端存在十分显著的负概率波动。此时,单纯显著性约束可能难以完全消除那些显著的负概率分布,将显著性约束与非负性约束结合起来可以提供较为合理的结果(见图 2(d))。因此,在实际应用时,显著性约束不能代替非负约束。

3. “最佳”拟合结果

对于一定 F_α 值的拟合结果,若选择一个新 F_α 值,仅需在原有结果基础上再经过少数几次消去运算剔除那些在新约束条件下的不合格者并引入合格者,就可得到新约束条件下的结果。因此,通过逐步放松约束的方式,可以顺次得到不同约束条件下的结果,而总的运算量并不比 Hesse-Rübartsch 法多。这为选择“最佳”拟合结果提供了极大的方便。表 1 和表 2 列出两个实例的拟合质量对比。完全没有约束时,引入回归方程的变量数目最大, x^2 值最小,但其 σ 值却较大。显然,恰当的 F_α 值使拟合结果既合理又具有最小的均方误差 σ 。过大的 F_α 值对于分布的连续性不利。拟谱实践表明,对于重迭穆斯堡尔谱, F_α 取 1 左右的数值是比较恰当的显著性约束。

表 1 图 1 中逐步回归结果的拟合质量

G	F_α	非负约束	l	s	x_r^2
0.1	0	无	54	1203.9	
0.1	0	有	42	1181.3	
0.1	1	无	37	1170.0	
0.1	1	有	37	1170.0	
0.1	2	0	36	1170.5	

注: l 为引入回归方程的变量数;

s 为均方误差;

x_r^2 为约化 x^2 值,即 $x^2/(\Sigma Y_k)$

表 2 图 2 中逐步回归结果的拟合质量

G	F_α	非负约束	l	s	x_r^2
1.0	0	无	54	956.4	1.838
1.0	0	有	34	956.7	2.026
1.0	0.5	有	26	941.6	2.035
1.0	1.0	有	25	941.5	2.044

注: l, s 和 x_r^2 的含义同表 1

严格地说,逐步回归分析仅提供局部最优解,只有用最优子集法才能保证得到全局最优解^[7]。拟谱实践表明,逐步回归分析结果十分稳定,几乎与约束条件变化路径无关。因此,穆斯堡尔谱的逐步回归分析结果就是或十分接近于全局最优解。

4. 与最大熵法的对比

对比文献[5]的图 3 和本文的图 2 可知,逐步回归结果与最大熵结果的主要分布特征是十分相近的。由于有局部光滑处理,逐步回归分析结果的局部光滑性较好。从减小均方误差 σ 和计算量来说,逐步回归分析法更好。

一般说来,对超精细参数分布范围的估计,宁大勿小。范围估计大了将使子谱总数 M

增大,从而大大增加了最大熵法的计算量。然而,对于逐步回归法,多余范围内的子谱是不显著子谱,因而并不会增加求解过程的消去运算次数,对计算量的影响较小。

总之,本文提出的带非负约束的逐步回归分析法集中了最大熵法和 Hesse-Rubartsch 法的若干优点,因而是一种较理想的重迭穆斯堡尔谱的拟合方法。对于其他种类曲线或谱的线性最小二乘法拟合问题,本文提出的方法也是值得借鉴的。

- [1] J. Hesse and A. Rubartsch, *J. Phys. E*, **7**(1974), 526.
- [2] B. Window, *J. Phys. E*, **4**(1971), 401.
- [3] I. Vincze, *Nucl. Instrum. & Methods*, **199**(1982), 247.
- [4] G. Le Caer, J.M.Dubois, H.Fisher, U. Gonser and H.G. Wagner, *Nucl. Instrum. & Methods*, **B 5**(1984), 25.
- [5] 徐祖雄、马如璋,物理学报, **37**(1988),1949.
- [6] R.A. Brand and G. Le Caer, *Nucl. Instrum. & Methods*, **B34**(1988),272.
- [7] 方开泰、全辉、陈庆云,实用回归分析,科学出版社, (1988).
- [8] 董德元、杨节、苏敏文、顾关根,试验研究的数理统计方法,中国计量出版社, (1987).

THE STEPWISE REGRESSION ANALYSIS FOR SIMULATION OF THE OVERLAPPED MÖSSBAUER SPECTRUM

XU ZU-XIONG MA RU-ZHANG

Department of Metal Physics, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083

(Received 26 August 1989)

ABSTRACT

In view of the multivariate regression analysis, we proposed a stepwise regression analysis of the distribution of a hyperfine parameter with non-negative constraints in simulation of the overlapped Mössbauer spectrum. In this method only those rational subspectra, which satisfy both importance and non-negative constraints according to the information in the studied Mössbauer spectrum, could be comprised in the simulated result. The present method showed two advantages, i.e., fewer calculations and the optimum simulation result which is rational and has least mean square error.

PACC: 3340; 0650; 3130G; 0260