

基于分形和多重分形理论的催化剂表面图象分析*

王积分 阎 炜 段世铎 冯 霞

(天津大学计算机科学与工程系 天津 300072) (天津大学化学系 天津 300072)

摘 要 本文讨论了催化剂表面 SEM 图象关于多重分形生长过程的分形和多重分形特性分析。分形维数和多重分形奇异谱是描述分形测度的重要的定量参数;它们也是催化剂活性的测度新方法。本研究为催化剂的设计提供了崭新的手段。

关键词 分形,多重分形,分形维数,多重分形奇异谱,催化剂表面

1 引 言

分形现象在自然界中无处不在^[1]。在物理学上,人们用分形几何学来研究混沌动力学系统的行为特征;在化学上,用于酶和蛋白质的研究;在社会科学中,用于经济学、管理学等方面的研究;在图形和图象学中,分形理论有更多的应用。如产生真实自然景物的图形、定义自然景物的模型、图象压缩编码、图象分割、纹理分析和识别等。随着分形理论的发展,它的应用将越来越广泛,越来越深入。

分形测度是由分形集的概念发展而来的,它的雏形见于 Mandelbrot 于 1974 年研究发展的扰动流的一篇文章。此后, Hentschel 和 Procaccia 于 1983 年在研究奇异吸引子时,发展了这一概念。Halsey 等人于 1986 年以动力学系统为例,给出了分形测度奇异谱的计算公式。在此以后,分形测度的概念受到人们广泛的关注。人们不仅采用单一的分形维数来描述所研究对象的复杂的几何结构,而且还利用多重分形 $f(\alpha)$ 奇异谱来刻画它们的奇异性分布。

在化学领域中,催化作用与催化表面性质的研究,受到很大重视。利用图象纹理分析的方法,从图象随机纹理模型中抽取熵特征是识别催化剂活性的有效度量^[2]。本文将采用分形理论对羧氧化催化剂

表面的几何特性进行分析和讨论。分形维数描述了催化剂表面的全局自相似性;多重分形奇异谱给出了催化剂表面的奇异性分布的多重分形特性,为催化剂的深入研究开辟了新途径。

2 分形和多重分形

分形的最初定义是由 Mandelbrot 给出的^[1]: Hausdorff 维数严格大于欧几里德维数的集合叫做分形。后来,他发展了这一定义:其组成部分以某种方式与整体相似的形态叫做分形。Mandelbrot 对于分形的两个定义,同时指明了分形的两个重要特性:自相似性和非整数维。

描述分形结构的定量参数是分形维数,估算分形维数的一般方法如下式:

$$N_\epsilon \propto \epsilon^{-D} \quad (1)$$

其中, N_ϵ 是覆盖一个分形所需边长为 ϵ 的盒子的最少个数; D 是分形维数。

定义在一个分形上的与时间无关的某种测度的空间分布称为分形测度,又称多重分形或多标度分形。多重分形是指这样一个事实:对应于一个给定类型的奇异子,一些点可以形成一个分形子集,而这个分形子集的维数依赖于这种类型的奇异子。不同分布可以导致不同的多重分形特性。典型的分形测度

* 国家自然科学基金资金资助项目

收稿日期:1996,01,08;收到修改稿日期:1996,04,15

以 $f(\alpha)$ 奇异谱或广义分形维数 D_q 来描述奇异子分布的统计特征。如果我们用大小为 ϵ 的盒子(或者球)网格来覆盖一个分形测度 μ , 并且定义 $P_i(\epsilon)$ 为第 i 个盒子 $B_i(\epsilon)$ 的概率,

$P_i(\epsilon) = \mu(B_i(\epsilon))$, 这里, $\sum_i P_i(\epsilon) = 1$. 于是可以由下式得到一个指数 α_i :

$$P_i(\epsilon) \propto \epsilon^{\alpha_i} \quad (2)$$

其中, 非整数的指数 α_i 表示了该分形测度的局部奇异强度, 也称之为聚集指数或 Holder 指数^[3], ϵ 和 α_i 的取值范围依赖于该分形测度所给定的区域。尽管 α_i 取决于分形测度的具体位置, 但事实上, 通常存在着许多具有相同指数 α 的盒子, 对这些盒子进行计数, 则得到:

$$N_\epsilon(\alpha) \propto \epsilon^{-f(\alpha)} \quad (3)$$

其中, $f(\alpha)$ 可以粗略地理解为具有奇异强度 α 的盒子集所具有的分形维数。该公式通过具有奇异强度为 α 的 Hausdorff 维数为 $f(\alpha)$ 奇异子之交集, 描述了分形测度。

3 催化剂表面图象

本文所研究的萘氧化制苯酐催化剂采用以 V_2O_5 , K_2SO_4 和 SO_3 为主要成份的 V-K-S/ SiO_2 催化剂。它的扫描电镜照片, 即 SEM 图象, 见图 1。考察催化剂表面图象的纹理形貌可知, 在其表面上必然存在某种结构形式的基本单元, 其中包括各种活性组分, 它们应该按照各自的功能和作用, 互相连成多种形式的配位环境, 以表现出其综合协同效应, 并且显示出较好的活性和选择性, 这种基本单元可以称为活性微区。所有活性微区, 按照载体的表面和孔结构的分布, 在催化剂表面上排列成具有相同结构的纹理形貌。催化剂表面的模式形成是一种非线性动力学系统的行为过程, 也是一种多重分形生长的过程。催化剂表面具有分形和多重分形特性, 研究这些特性有助于认识催化剂表面的形成机制。

4 分形维数和奇异谱的算法实现

对于分形图象, 确定其分形维数有很多算法。大都是盒子计数法, 它们得到的估算结果略有不同。为追求准确的分形维数绝对值, 人们往往在算法中加入某种优化措施, 如预测和迭代过程等。

本文采用两种分形维数估算的新方法, 其一是

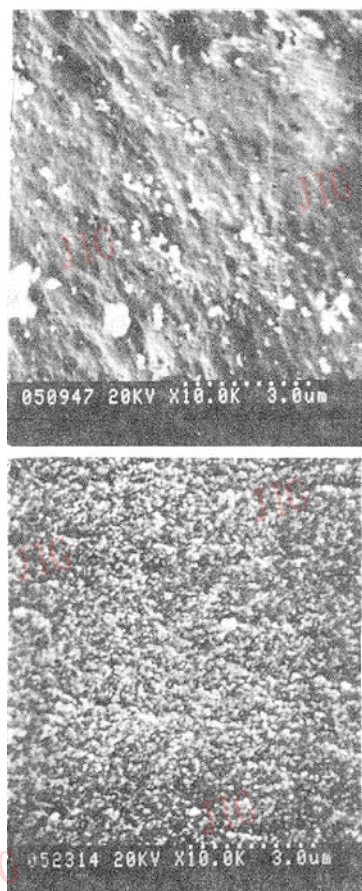


图 1 催化剂表面的 SEM 图象

(上)C050947(活性差)
(下)C052314(活性好)

Fig. 1 Scanning electron micrographs of catalyst surface
(a)C050947(Low activity)
(b)C052314(high activity)

广泛被采用的传统 Gang 算法; 另一个是 Niru 算法^[4]。它借鉴了多种分形维数的估算方法, 其结果比较准确。

单一的分形维数只能提供全局的分形特性, 无法给出任何局部自相似性的信息。从多重分形的观点上谈, 多重分形奇异谱提供了关于分形测度的局部自相似性信息, 定量给出了多重分形的奇异性分布。对于催化剂表面图象的研究来说, 有必要考察其分形测度上所表现出的多重分形特性。本文采用直接法^[5]来计算多重分形奇异谱。

首先, 用大小为 ϵ 的盒子网格来覆盖一个分形测度 μ , 计算每个盒子的概率 $P_i(\epsilon)$, 然后构造出测度 μ 的一个单参数族

$$\{\mu_i(q, \epsilon) | -\infty < q < \infty\};$$

$$\mu_i(q, \epsilon) = P_i^q(\epsilon) / \sum_j P_j^q(\epsilon)$$

于是, $\mu(q)$ 的支撑集的 Hausdorff 维数可以定义如下:

$$f(q) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_i \mu_i(q, \epsilon) \ln \mu_i(q, \epsilon)}{\ln \epsilon} \quad (4)$$

对奇异强度 $\alpha_i = \ln p_i(\epsilon) / \ln \epsilon$ 关于 $\mu(q)$ 取平均值, 可以得到:

$$\alpha(q) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_i \mu_i(q, \epsilon) \ln P_i(\epsilon)}{\ln \epsilon} \quad (5)$$

式(4)和(5)通过以 q 为参数, 展示了 $f(\alpha)$ 和奇异强度 α 之间的关系。

在实际研究中, 对于分形维数的估算, Gang 算法和 Niru 算法均采用盒子网格覆盖的方式, 因此盒子的边长取值显得尤为重要。通常, 对于一幅大小为 128×128 的图象, 盒子的边长选择为 3, 然后以步长为 1 变化到 64, 即图象大小的一半。对于多重分形奇异谱的求取, 分形测度往往选取概率测度 $P_i(\epsilon)$, 即用落入每个盒子的象素个数除以象素总个数来计算。采用盒子网格进行覆盖时, 盒子边长的选取与估算分形维数时一样; 然后根据式(4)和式(5), 通过计算双对数曲线的斜率来得到最终结果。另外, q 的取值范围是整个实数域, 我们只能适当地选取一定区间上的值。大量的实验表明: 当 q 值大于 32 时, 奇异强度值已经趋于稳定。因此, 本文固定地选取 q 值在区间 $[0, 32]$ 内以步长为 1 变化。

5 实验结果分析

催化剂的 SEM 照片通过 CA-Picture 真彩色图象采集系统¹⁾进行数字化, 生成分辨率为 512×512 、具有 256 灰度级的图象文件。为提高识别精度, 我们从每个大小为 512×512 的图象上抽取出 49 个大小

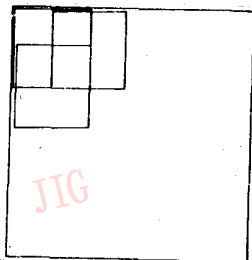


图 2 抽取子样本图象

Fig. 2 Extraction of subsample image

为 128×128 的子图象样本 (图 2)。6 个子图象分别随机地从两种催化剂表面图象上选取, 对这 12 个子图象, 估算其分形维数, 结果见表 1。该表比较了两种催化剂表面的分形维数估算结果, 具有活性的催化剂表面图象, 其分形维数大于活性差的表面图象的分形维数。

表 1 催化剂表面图象的分形维数

Table 1 Fractal dimension of the catalyst surface image

图象名	子样本	Gang	Niru
C050947 活性差	1	2.12	2.15
	2	2.10	2.12
	3	2.14	2.17
	4	2.08	2.10
	5	2.12	2.15
	6	2.14	2.18
C052314 活性好	1	2.30	2.37
	2	2.32	2.39
	3	2.32	2.39
	4	2.30	2.37
	5	2.31	2.38
	6	2.29	2.33

活性好的催化剂表面图象, 其分形维数一般集中在 2.30 到 2.40 之间, 表面图象的纹理看起来很复杂, 形状极不规则, 并且图象灰度的变化频率很大; 而活性差的表面图象的分形维数比较小, 一般都小于 2.30, 并且它们的纹理比较简单, 灰度变化频率比较小。

图 3 给出了关于两种催化剂表面图象的多重分形奇异谱。活性好的催化剂表面图象, 其 $f(\alpha)$ 奇异谱上的点比较散列, 谱曲线斜率变化比较大; 相对来看, 活性差的催化剂表面图象的 $f(\alpha)$ 奇异谱上的点较集中, 而且上升趋势的速率比较大, 谱曲线斜率变化很小。由此可见, 不同活性的催化剂表面的多重分形生长过程也是不同的, 活性好的催化剂表面由于表面颗粒空间排列的均匀性, 使得其上的分形测度在各个标度上具有统计自相似性; 而活

* CA-Picture 是中国科学院自动化研究所科技仪器仪表有限公司 的商 标。

表 2 多重分形奇异谱上的定量参数

Table 2 Quantitative parameters on singularity spectrum of multifractals

参数	a	b				
	斜率	起始点坐标	终止点坐标	D_1	D_2	D_3
活性差	5.84	1.98, 0.33	2.30, 2.20	1.90	0.32	1.87
活性好	4.93	1.89, 0.14	2.33, 2.31	2.21	0.44	2.17

对活性差和活性好的催化剂进行识别与分类。

6 结 论

本文讨论了 10 幅(图 4)不同活性的催化剂表面图象的分形和多重分形特性。从计算结果上看,活性好的催化剂表面图象,其分形维数比较大,绝对值集中在 2.30 和 2.40 之间;而活性差的催化剂表面图象,其分形维数比较小,一般小于 2.30。在它们的多重分形特性的表现上,前者的 $f(\alpha)$ 奇异谱右半部分呈现一条比较平滑和比较凸的曲线,而后者的 $f(\alpha)$ 奇异谱右半部分上的点很集中,呈现出比较陡的曲线。

两种催化剂表面,可以从分形和多重分形特性上,明显地区分开来。以 $f(\alpha)$ 奇异谱上定义的定量参数作为模式特征,可以进行不同活性的催化剂表面图象的圆满分类。催化剂表面的形成是一种多重分形生长过程。基于分形和多重分形理论的研究结果说明,从 SEM 图象中抽取的特征是催化剂活性与选择性的最好量度,为催化剂的优选提供了定量的测度方法。

参 考 文 献

- [1] B. B. Mandelbrot. The Fractal Geometry of Nature. New York: Freeman, 1983.
- [2] 王积分, 吴勇, 张洪峰, 段世铎和韩顺路. 空间灰度共生矩阵法催化剂表面图象的纹理分析. 模式识别与人工智能, 1992, 5(2): 163-168.
- [3] T. C. Halsey, M. K. Jensen, L. P. Kadanoff, I. P. Procaccia and B. I. Shraiman. Fractal measures and their singularities: the characterization of strange sets. *Phys. Rev. A*, 1986, Vol. 33, No. 2, pp1141-1151.
- [4] N. Sarkar and B. B. Chaudhuri. An efficient approach to estimate fractal dimension of textural images. *Pattern Recognition*, 1992, Vol. 25, No. 9, pp1035-1041.
- [5] A. Chhabra and R. V. Jensen. Direct determination of the $f(\alpha)$ singularity spectrum, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, Vol. 62, No. 12, pp1327-1330.

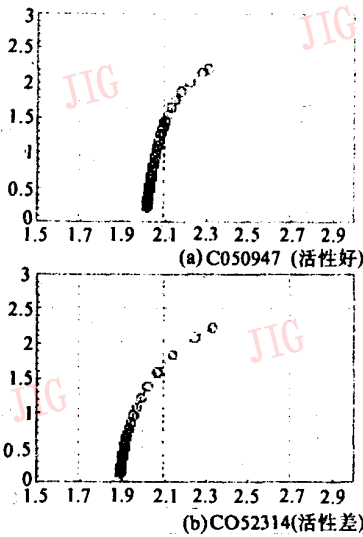


图 3 多重分形奇异谱

(a) C050947 (活性好)

(b) C052314 (活性差)

Fig. 3 Singularity spectrum of multifractals

(a) C050947 (Low activity)

(b) C052314 (high activity)

从奇异强度的绝对值上看,活性差和活性好的催化剂表面图象的奇异强度分布是不同的。对于活性差的催化剂表面图象,奇异强度 α 在 $f(\alpha)$ 奇异谱上的分布比较集中,说明奇异性区域(或者奇异子)很少;活性好的催化剂表面图象,奇异强度 α 在 $f(\alpha)$ 奇异谱上的分布比较分散,说明奇异子的数量大,并且在空间上的分布很均匀。

从 $f(\alpha)$ 奇异谱上,我们定量地考察了三种参数在相同估算条件下的性能:谱曲线的斜率;起始点和终止点的坐标;起始点和终止点之间的欧氏距离 D_1 以及两点分别在 α 轴和 $f(\alpha)$ 轴上的投影点之间的距离 D_2 和 D_3 , 结果见表 2。活性差的催化剂表面图象,其 $f(\alpha)$ 奇异谱的斜率大于活性好的催化剂表面图象的 $f(\alpha)$ 奇异谱的斜率,活性好的催化剂表面图象 $f(\alpha)$ 奇异谱的起始点更靠近 α 轴和原点,并且其终止点更加远离原点,对于第三种参数,活性好的催化剂表面图象 $f(\alpha)$ 奇异谱上的三种距离均比活性差的大。可见,不同活性的催化剂表面图象在 $f(\alpha)$ 奇异谱上表现出具有明显差异的定量参数。

如果把上述定义参数视为催化剂表面图象的模式特征,采用模式识别的分类技术,可以很容易地

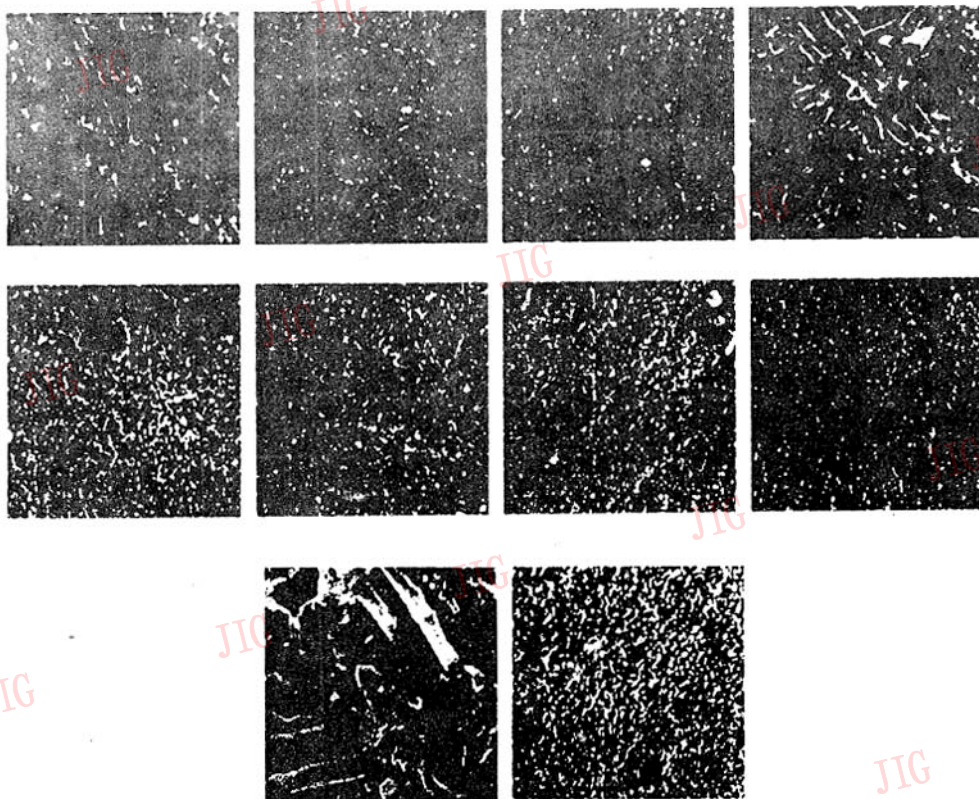


图4 10幅催化剂表面的数字图象

它们分别是天津大学化学系提供的 SEM 照片。数字图象的分辨率均为 512×512 , 具有 256 个灰度级别。

Fig. 4 10 digital images of catalyst surface. (From Chemical Department Tianjin University)



王积分, 1937年1月生, 大连理工大学自控系1960年毕业于。研究方向: 图象处理及模式识别。承担国家自然科学基金和天津自然科学基金的课题, 研究纹理分析的新模型、新算法, 与其他学者共同研究卫星云图、显微图象、SEM 图象、医学图象等。

Fractal and Multifractal Analysis of Catalyst Surface Images

Wang Jifen Yan Wei Duan Shiduo* Feng Xia*

(Computer Science and Engineering Department, Tianjin University, Tianjin, 300072)

(* Chemical Department, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The multifractal growth process of the SEM images of catalyst surface is studied using fractal and multifractal theory. Fractal dimension and multifractal singularity spectrum are very important quantitative parameters describing fractal measures. They also provide a new approach for measuring the sensitivity of catalyst. This work provides a new technique for designing active catalyst.

Keywords Fractals, Multifractals, Multifractal singularity spectrum, Catalyst surface