

- University Moscow 119899 Russia, (2000).
- [12] Yewin, Y.S., Lee, K.H., Han, S.M. and Yang, Y.S., Smooth Fitting With a Method for Determining the Regularization Parameter Under the Genetic Programming Algorithm, *Information Sciences, ELSEVIER*, 133, P. 175 (2001).
- [13] Luo, J. and Li, X.D., An Inverse Aeroacoustic Problem on Rotor Wake Statorinteraction, *Journal of Sound and Vibration, ELSEVIER*, 254 (2), P. 219 (2002).

پیش‌بینی توزیع انرژی و روزنده‌ها در جاذب‌های ناهمگن با استفاده از روش رگولاریزاسیون خطی

علی حقیقی‌اصل*

ستان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

اکبر شاه‌مند

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

محمد رضا قربانی

ستان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده: میزان کل جذب شونده برای یک جامد ناهمگن بطور معمول معادله‌های انتگرالی بیان می‌شود. معادله انتگرالی جذب، شامل یک کرنل و همچنین یکتابع توزیع است که تابع توزیع، بیان کننده میزان ناهمگشتی سطح جامد است. کرنل مورد نظر در معادله‌ی مذکور، همان معادله همدماهی جذب است. حل معادله انتگرالی جذب در حالت کلی جواب پایدار نمی‌دهد. از این‌رو، در این مقاله از نظریه‌ی معکوس و روش رگولاریزاسیون برای خلیه بر این تاپاپیداری استفاده شده و جواب معادله انتگرالی بدست آمده است. همچنین عملکرد روش رگولاریزاسیون برای سطبهای تابع توزیع انرژی از روی معادله‌ی کلی جذب به وسیله‌ی داده‌های شیوه‌سازی شده مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، نظریه‌ی معکوس، رگولاریزاسیون خطی، توزیع انرژی، معادله انتگرال فردھولم، تاپاپیداری، جاذب‌های ناهمگن، معادله همدماهی لانگمور

KEY WORDS: Adsorption, Inverse theory, Linear regularization, Energy distribution, Fredholm integral equation, Ill posed, Heterogeneous adsorbent, Langmuir isotherm.

روزنده‌ها در عمل امکان پذیر نبوده و لذا بطور معمول از نظریه‌های به نسبت یک‌جذب و در پاره‌های موارد نامطمئن، برای تخمین توزیع‌های مذکور اقدام می‌شود

Merz در انجام محاسبه‌های خود از روش رگولاریزاسیون استفاده کرد و همچنین پیشنهادهایی برای انتخاب پارامتر بهینه رگولاریزاسیون ارایه داد، اما روش ارایه شده دقت لازم را نداشت

توصیف نظریه‌ی جذب فیزیکی و شیمیایی روی جاذب‌های ناهمگن بر اساس معادله‌های انتگرال فردھولم نوع لول انجام می‌گیرد. برآورد دقیق توزیع انرژی یا اندازه روزنده‌ها در مورد اجسام جاذب ناهمگن جزو مهم‌ترین پارامترهای طراحی و عملیاتی فرایندگاهی جذب محسوب می‌شود. اندازه‌گیری مقدار جذبه روی هر یک لز مکان‌های^(۱) با انرژی مشخص و یا تعیین دقیق اندازه‌ی

*E-mail: Ahaghighi@semnan.ac.ir

(۱) Site

نمایه نارمکات

با سیستم مورد نظر این پژوهش بوده و بایستی برای تعیین این پاسخ ویژه اطلاعات جنبی دیگری نیز وجود داشته باشد [۴-۸]. برای مثال، مقادرهای اندازه‌گیری شده برای (1) به مطور عمومی توأم با خطاستد از این‌رو، معادله‌ی (1) را می‌توان برای n مشاهده متفاوت به صورت زیر نوشت:

$$g(t_i) = \int_0^t K(t_i, s) F(s) ds + \eta_i \quad (2)$$

$i=1, 2, \dots, n$ که η نشان‌دهنده میزان (معدل) خطا در اندازه‌گیری (مشاهده) شماره i است.

وجود اطلاعاتی در رابطه‌ی با کولریاس خطيه‌ی موجود در اندازه‌گیری $Cov[\eta_1, \eta_j]$ می‌تواند برای یافتن پاسخ مناسب مورد استفاده فرار گیرد از سوی دیگر داشتن اطلاعات اولیه^(۱) در رابطه با شکل کلی تابع توزیع $F(s)$ می‌تواند در فرمول‌بندی و حل مسأله، به کار گرفته شده و منجر به یافتن پاسخ درست از بین پاسخ‌های متفاوت شود.

انتگرال موجود در معادله‌ی (2) را می‌توان با تقریب مناسب با مجموع ذیل جایگزین کرد که به یک سیستم معادله‌ی خطی قابل حل به وسیله‌ی روش‌های جبرخطی تبدیل می‌شود:

$$g(t_i) = \sum_{j=1}^m K_{i,j} F(s_j) + \eta_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

در رابطه‌ی بالا $\frac{(s_{j+1} - s_j)}{2} = K_{i,j}$ است.

معادله‌ی (3) را می‌توان به صورت خلاصه و به شکل ماتریسی ذیل نوشت که به یک سیستم خطی با n معادله و m مجهول تبدیل می‌شود:

$$Af = g \quad (4)$$

که در معادله‌ی بالا

$$g = [g(t_1) - \eta_1, g(t_2) - \eta_2, \dots, g(t_n) - \eta_n]^T$$

$$f = [F(s_1), F(s_2), \dots, F(s_m)]^T$$

$$A = \begin{bmatrix} K_{1,1} & K_{1,2} & \cdots & K_{1,m} \\ K_{2,1} & K_{2,2} & \cdots & K_{2,m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ K_{n,1} & K_{n,2} & \cdots & K_{n,m} \end{bmatrix}$$

(۱) Statistic error

(۲) Noisy

همچنین در تحقیقات انجام شده توسط *Provencher* در مورد روش رگولاریزاسیون که بر اساس الگوریتم عددی پایه ریزی شده بود، برای بدست آوردن تابع توزیع چند قلمای کارائی لازم را نداشت که با توجه به تحقیقات انجام شده عدم وجود کامپیوترهای پیشرفته در آن زمان، نیاز به انجام اصولی روش مذکور احساس می‌شود. در این پژوهش نسبت به استفاده و آزمون یک نیوہ مطمئن، بر مبنای استفاده از روش‌های ریاضی پیشرفته مبنی بر معادله‌ی انتگرال فردھولم و نظریه‌ی رگولاریزاسیون خطی، برای پیش‌بین مستقیم توزیع انرژی یا اندازه روزنها، از روی اطلاعات موجود در مورد میزان کل ماده جذب شده روی جسم جاذب، اقدام شده است. توفیق این روش تا حد زیادی مرهون وجود اطلاعاتی در مورد شکل کلی توزیع‌های مربوط است که در بیشتر موردها یا از پیش معلوم بوده و یا به سلایکی با انجام آزمایش‌های مختصری قابل دسترسی است [۱ و ۲].

نتیجه‌های ارایه شده در این مقاله در مورد یک مثال شبیه تجربی نمایان گر توانایی بالقوه این روش، برای استخراج منحنی توزیع لنزی یک جسم جاذب ناهمگن، با استفاده از داده‌های الوده^(۱) به خطای تصادف^(۲) موجود، در رابطه با معادله‌ی هم‌دماهای آزمایشگاهی ماده جاذب مذکور است. روش به کار گرفته شده به سلایک قابل تعمیم برای استخراج منحنی توزیع اندازه روزنها اجسام جاذب است.

نظریه و فرمول‌بندی مسأله
به طور کلی معادله‌ی انتگرالی فردھولم نوع اول، مبتنی بر انتگرال معین زیر در حدود بالا و پایین مشخص است [۳-۶]:

$$g(t) = \int_0^t K(t, s) F(s) ds \quad (1)$$

هدف از حل معادله‌ی انتگرالی بالا، بدست آوردن تابعی $F(s)$ است که با توجه به معادله‌ی هم‌دمای در نظر گرفته شده برای هسته $K(t, s)$ باستی تابع توزیع $F(s)$ را محاسبه کرد که این امر با استفاده از نظریه‌ی معکوس قابل انجام است. همان‌طور که در ادامه این تحقیق خواهید دید، تابعیت‌های متفاوتی برای توزیع $F(s)$ وجود دارد که ضمن تفاوت بسیار با یکدیگر، جملگی در معادله‌ی بالا صدق نمی‌کند لیکن یکی از این پاسخ‌ها منطبق

(۱) Apriori information

است. مشکل در حل مسأله وجود ندارد و به پاسخ نهایی هم می‌رسد پاسخ نهایی در صورتی قابل قبول است که منطبق بر داده‌های تجربی باشد. در نتیجه توزیع مورد نظر درست بوده و به عنوان توزیع انرژی جاذب پذیرفته می‌شود. اما طبق بررسی‌هایی که توسط نگارنده‌گان روی روش بالا به عمل آمده، این نتیجه بعدست آمد که چندین توزیع انرژی مختلف برای جاذب بالا وجود دارد و همگی در معادله انتگرالی صدق می‌کنند ولی آنچه که واقعیت دارد این است که تنها یکتابع توزیع وجود دارد که جاذب مورد نظر از آن پیروی می‌کند بنابراین، روش بالا نمی‌تواند مناسب باشد که در شکل ۴ بیان شده است. برای بررسی دقیق و مطلوب‌تر این موضوع، لازم است که از نظریه‌ی معکوس و همچنین از روش‌های بهینه‌سازی از جمله رگولاریزاسیون، برای حل این مسأله استفاده شود.

به طور کلی در مسأله جذب، فرض می‌شود که مکان‌های مجاور یکدیگر هیچ‌گونه تناخل انرژی با هم نداشته باشند در چنین حالتی می‌توان با تقریب بسیار خوب و با استفاده از معادله‌ی مشهور لانگمور^(۱) رابطه‌ی بین میزان ماده جذب شده روی هر مکان با انرژی خاص را نسبت به دعا و فشار بیان کرد:

شکل کلی معادله‌ی هم‌دامی لانگمور به صورت زیر است:
معادله هم‌دامی مخصوص لانگمور (کرنل)

$$\theta(e, P_i, T) = \frac{K_e \exp\left(\frac{e}{RT}\right) \cdot P_i}{1 + K_e \exp\left(\frac{e}{RT}\right) P_i} \quad (8)$$

پس از جایگذاری مقدار کرنل در معادله (۸) نتیجه زیر بدست می‌آید:

$$\theta(P_i) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{K_e \exp\left(\frac{e}{RT}\right) \cdot P_i}{1 + K_e \exp\left(\frac{e}{RT}\right) P_i} \cdot F(e) \cdot de \quad (9)$$

مراحل انجام تحقیق

مطابق روش بالا ابتدا یک توزیع مناسب برای $F(e)$ فرض می‌کنیم. سپس با در نظر گرفتن تابع لانگمور به عنوان معادله‌ی مدل جذب هم‌دامی محلی^(۲) مقدار انتگرال مندرج در معادله (۹) برای محدوده فشار بین ۱ تا ۱۰۰۰ میلی بار به صورت ۱۰۰ قسمت

چنین سیستم خطی از معادله‌ها به طور عمومی به وسیله‌ی روش حداقل مربع‌ها حل می‌شود

$$\text{minimize } \|Af - g\|' \quad (5)$$

در معادله‌ی بالا m است، بنابراین، حل مستقیم آن منجر به می‌نهایت پاسخ می‌شود. همچنین بدلیل وضعیت نابسامان ماتریس A ممکوس کودن آن به راحتی امکان پذیر نبوده و منجر به پاسخ‌های نادرست می‌شود

علی‌رغم این مسائل معادله‌ی بالا یک مسأله نایاب‌دان^(۳) است که در مورد مسائل نایاب‌دان استفاده از روش حداقل کردن به تهایی معيار مطمئن برای رسیدن به پاسخ درست نیست در چنین شرایطی باید از روش‌های پیشرفته‌ی تری از جمله SVD و رگولاریزاسیون خطی استفاده کرد (۱۳-۹).

اگر برای حل معادله (۳) از روش رگولاریزاسیون خطی استفاده شود، در نهایت معادله (۶) حاصل می‌شود

$$(A^T A + \gamma I)^{-1} A^T g = r \quad (6)$$

این روش به روش رگولاریزاسیون تیخونوف^(۴) مشهور است [۵-۲].

بررسی مسأله جذب

شکل کلی معادله‌ی انتگرالی جذب به صورت زیر می‌باشد:

$$\theta(P_i) = \int_{-\infty}^{\infty} \theta(r, P_i, T) F(r) dr = \int_{-\infty}^{\infty} \theta(e, P_i, T) F(e) de \quad (7)$$

از معادله‌ی بالا چنین پیداست که با داشتن مقدارهای جذب شده روی جسم جاذب در فشارهای مختلف (در دمای ثابت) که از روش‌های تجربی بدست می‌آید و همچنین معلوم بودن معادله‌ی هم‌دامی جذب و حدود انتگرال، به راحتی می‌توان با استفاده از روش ریاضی ارایه شده در این مقاله (روش رگولاریزاسیون) نسبت به محاسبه‌ی توزیع‌های انرژی یا توزیع اندازه حفره در جاذب مورد نظر اقدام کرد.

برای رعایت اختصار، از این پس فقط چگونگی محاسبه‌ی توزیع انرژی، با استفاده از داده‌های مصنوعی توضیح داده می‌شود و تعمیم آن به محاسبه توزیع اندازه روزنده‌ها بدینه است.

در روش متداول و روش‌هایی که به طور معمول مورد مطالعه قرار گرفته است از روش پیش‌رونده^(۵) برای حل معادله‌ی انتگرال استفاده شده است. در این روش چون کرنل و تابع توزیع مشخص

(۱) Forward method

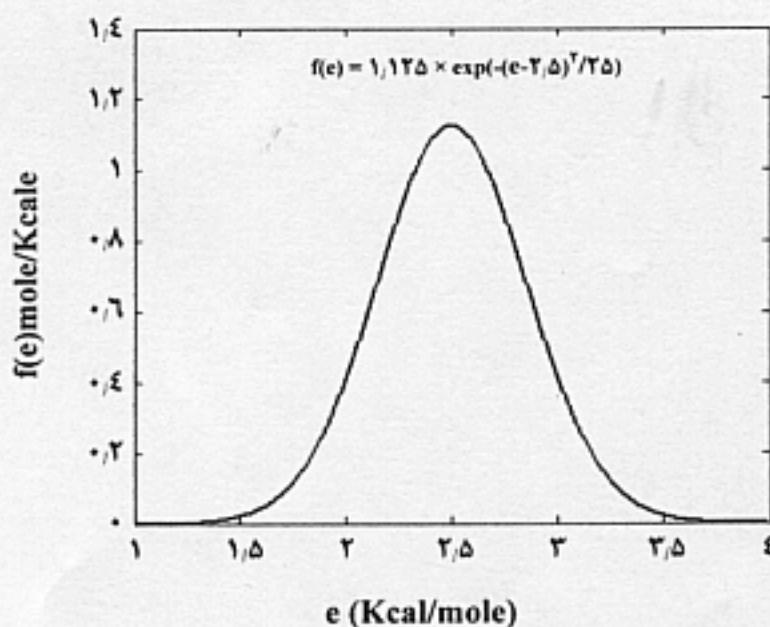
(۲) Langmuir

(۳) Local adsorption isotherm

(۴) Ill Posed

(۵) Singular value decomposition

(۶) Tikhonov

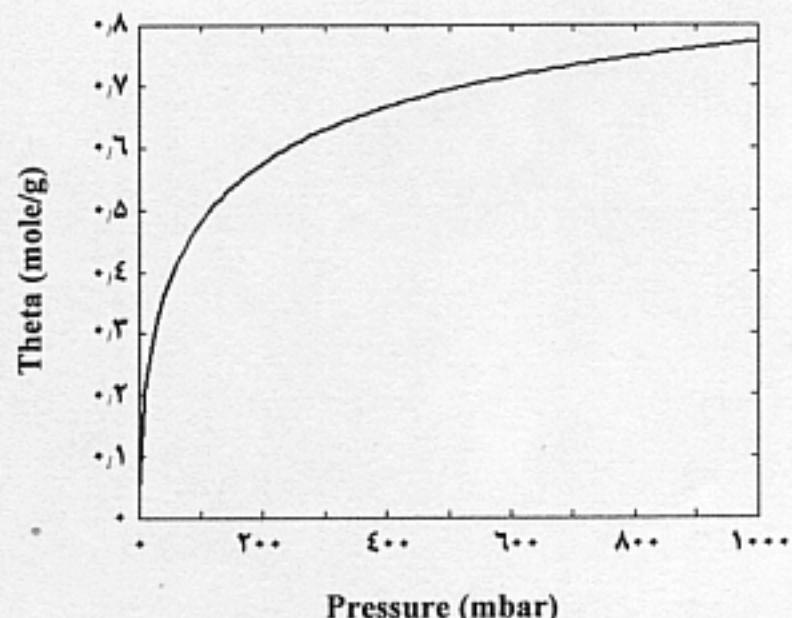


شکل ۲- منحنی تابع توزیع انرژی.

واقعی بسیار دور است، و همچنان که λ به سمت مقدار بهینه پیش می‌رود، مقدار تابع f محاسبه شده نیز به مقدار واقعی نزدیک‌تر می‌شود، تا این که در $\lambda = 2/44 \times 10^{-4}$ نمودار f محاسبه شده به طور کامل بر نمودار واقعی منطبق می‌گردد.
همچنین براساس این نمودارها، هر مقدار λ از مقدار λ بهینه بزرگ‌ترشود، نمودار تابع از مقدار واقعی آن دورتر می‌شود. به طوری که در $\lambda = 2/25 \times 10^{-4}$ مقدار f محاسبه شده هیچ شباهتی به نمودار f واقعی ندارد.

اثر تابع توزیع انرژی روی پاسخ معادله انتگرالی جذب
در این قسمت داده‌های شبیه‌سازی شده را با خطای تصادفی ۱۵ درصد آغشته کرده و سپس اقدام به حل معادله (۶) در آنها متفاوت می‌شود. نتیجه‌ها در قالب نمودار در شکل ۴ آورده شده است.

کاربرد روش رگولاریزاسیون و انتخاب درست پارامتر رگولاریزاسیون (λ) در مورد مسأله جذب سطحی در قسمت قبلی به خوبی آشکار است. نکته قابل توجه این است که با وجود داشتن مقدارهای $f(e)$ های متفاوت در شکل ۴، اگر $f(e)$ به دست آمده (که غلط است) ملاک درستی از $f(e)$ برای جاذب فرض شود و با همین مقدار $f(e)$ غلط داده‌های مصنوعی بازیابی شوند، دیده می‌شود که این داده‌ها به خوبی بازیابی می‌شوند و هیچ اشکالی هم به وجود نمی‌آید. به طوری که علی‌رغم توزیع غلط به دست آمده برای نمونه جاذب، مقدار انتگرال محاسبه شده تطابق خوبی با داده‌های شبیه‌سازی شده اولیه دارد. این نکته



شکل ۱- منحنی مقدار جذب در فشارهای متفاوت.

برابر در بازه e_{\min} تا e_{\max} محاسبه می‌شود. سپس مقدارهای به دست آمده با درصد معینی از خطای تصادفی همراه شده و به عنوان اطلاعات شبیه‌سازی شده، برای استخراج (پیش‌بینی) توزیع انرژی یا توزیع اندازه روزنه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. معادله‌ی توزیع انرژی به صورت گوسین^(۱) در نظر گرفته شده است:

$$F(e) = 1/125 \exp\left[\frac{(e - 0.25)^2}{0.25}\right] \quad (10)$$

بر اساس اطلاعات تجربی مقدار انرژی هر مکان در بازه $0 < e < 4$ Kcal/mol قرار می‌گیرد. دمای مورد بررسی حدود $27/5$ در نظر گرفته شده است. نمودار تابع توزیع انرژی و همچنین منحنی مقدار جذب بر حسب فشار در شکل‌های ۱ و ۲ آورده شده است.

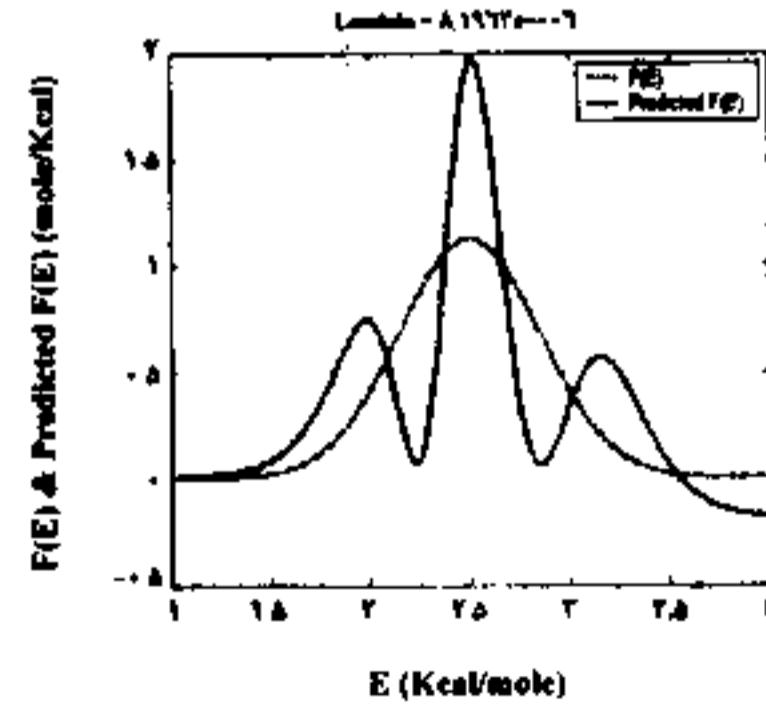
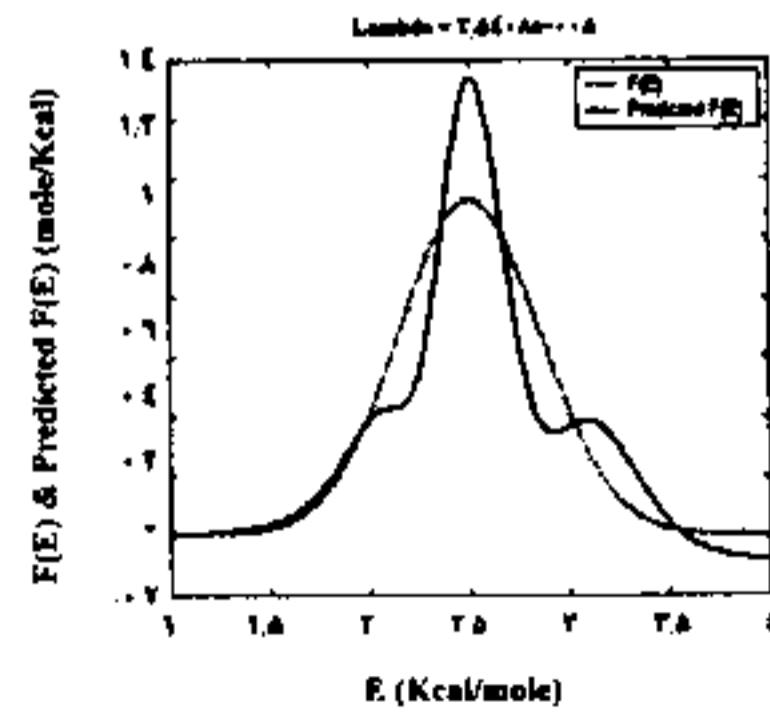
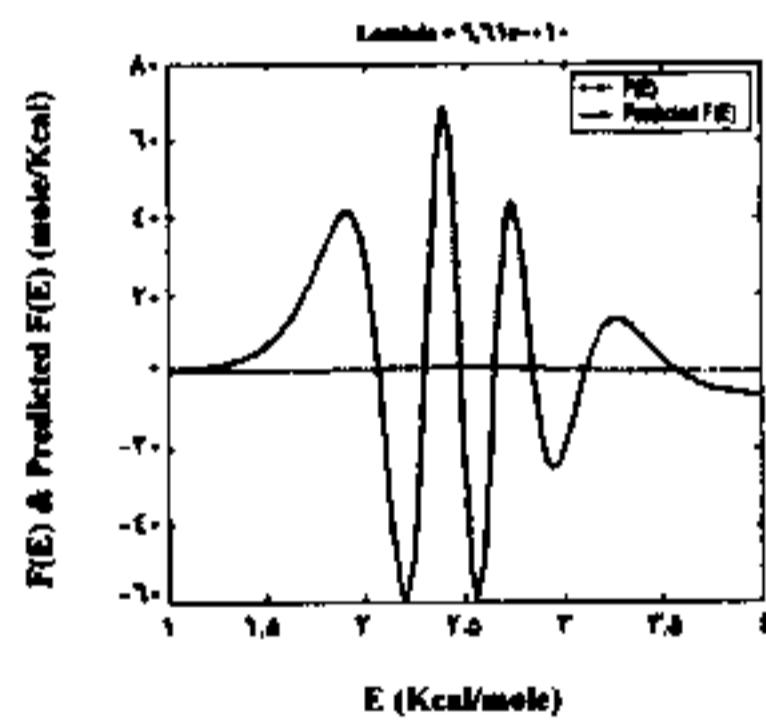
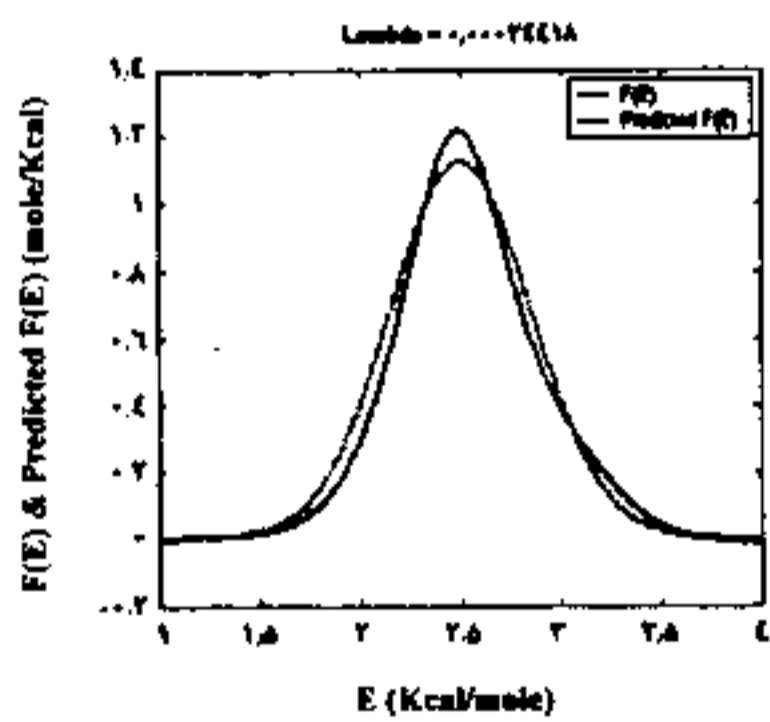
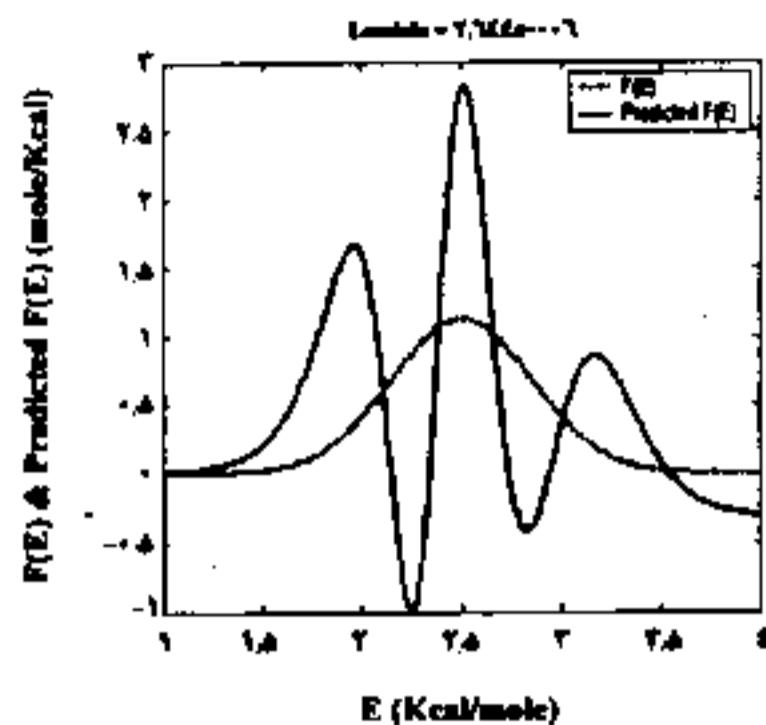
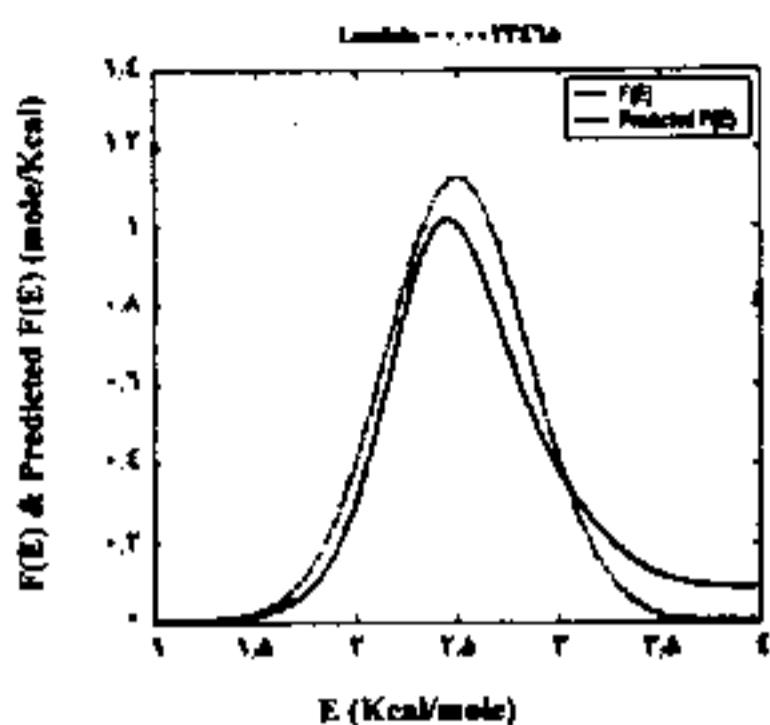
نتیجه‌ها و بحث

بورسی اثر پارامتر رگولاریزاسیون (λ) بر روی تابع توزیع انرژی ($f(e)$)

در این مرحله ابتدا داده‌های شبیه‌سازی شده را برای نمونه به ۱۰ درصد خطای تصادفی آغشته کرده و سپس در معادله (۶) با تغییر پارامتر رگولاریزاسیون نسبت به پیش‌بینی تابع توزیع (f) اقدام شده است و نتیجه‌ها برای مقایسه با تابع توزیع اولیه در قالب نمودار در شکل ۳ آورده شده است.

همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود مقدار تابع f در $\lambda = 9/61 \times 10^{-10}$ دارای نوسان‌های زیادی است و از تابع f

(۱) Gaussian

شکل ۳- الگوی پارامتر دگولاریزاسیون (λ) روی پژوهشی تابع توزیع انرژی ($f(E)$)

اهمیت موضوع رگولاریزاسیون را در جذب سطحی بیان می‌کند.

بررسی اثر درصد خطای تصادفی بر روی مقدار λ بهینه ابتدا برای بررسی این موضوع از خطای ۵٪ درصد برای دادن خطای تصادفی به داده‌های شبیه‌سازی شده استفاده می‌شود. سپس مطابق شکل ۵ خطای تصادفی به داده‌های مصنوعی اضافه شده و به بررسی این موضوع و مقدار λ بهینه، پرداخته شده است. از مقایسه عددی بدست آمده در شکل ۵ متوجه می‌شویم که هرچه درصد خطای تصادفی را بیشتر کنیم مقدار λ بهینه نیز افزایش می‌یابد.

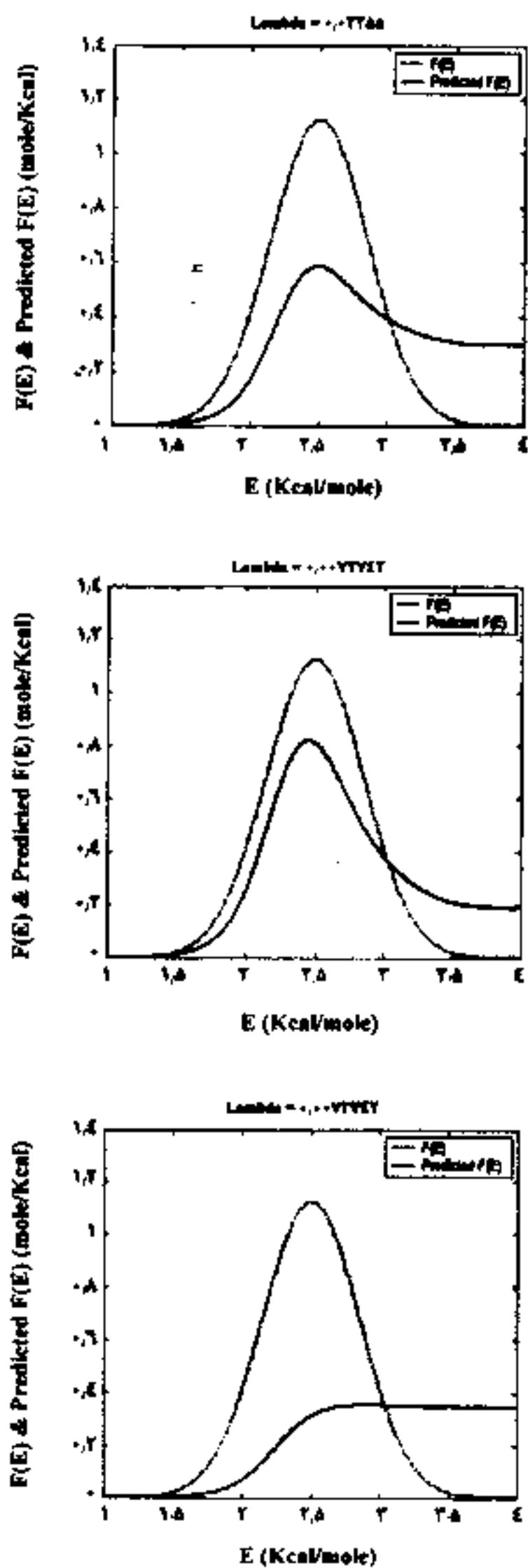
بعنی روش رگولاریزاسیون، خطاهای موجود در داده‌ها را شناخته و آنها را از بین می‌برد و پاسخ را بایدار می‌کند همچنین این روش به طور مطلوبی توانایی شناخت خطاهای تصادفی بالا را نیز دارد. به طوری که حتی با اعمال خطای ۲۰۰٪ درصد، به خوبی قادر به انجام این کار است. لازم به ذکر است که اگر داده‌های موجود فاقد خطای تصادفی باشند، مقدار پارامتر رگولاریزاسیون بی‌تأثیر است.

نتیجه‌گیری نهایی

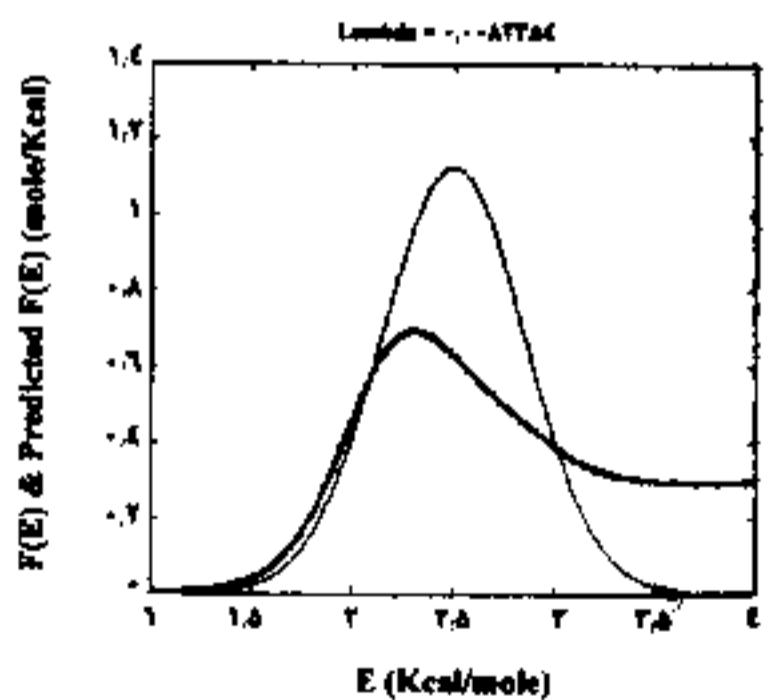
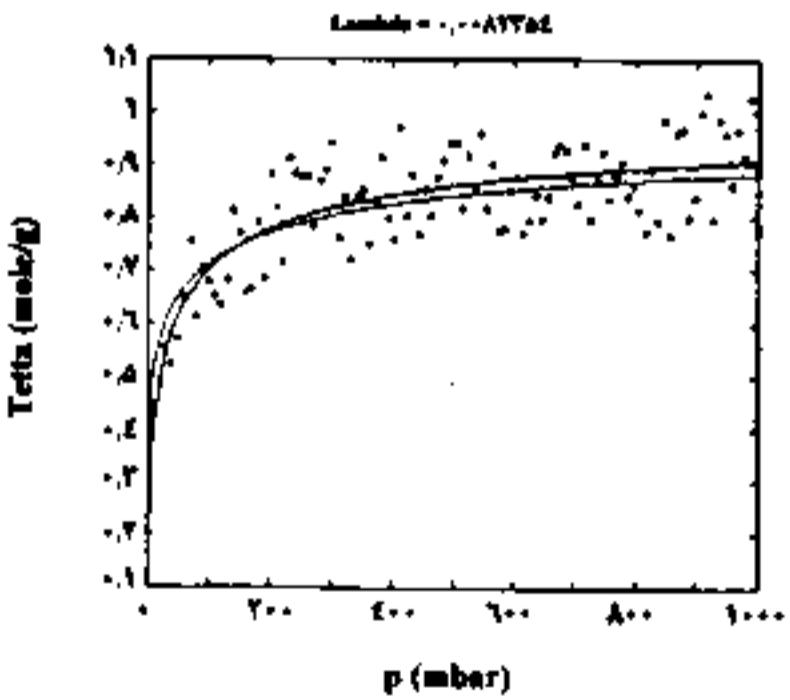
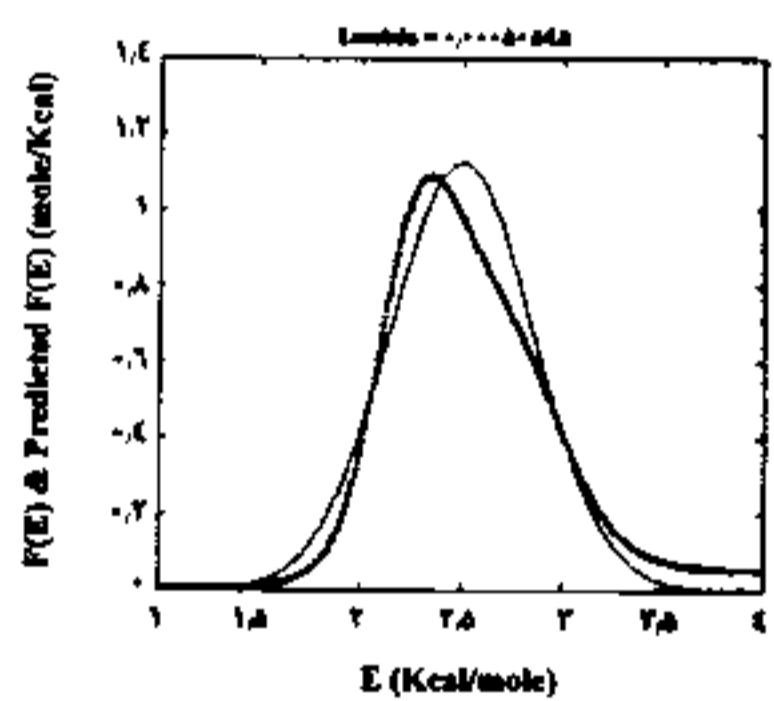
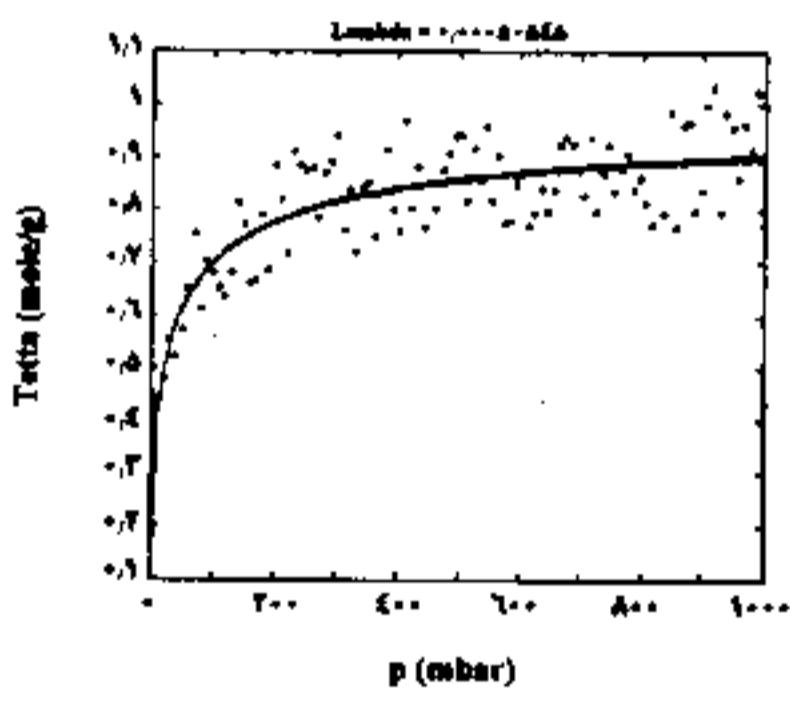
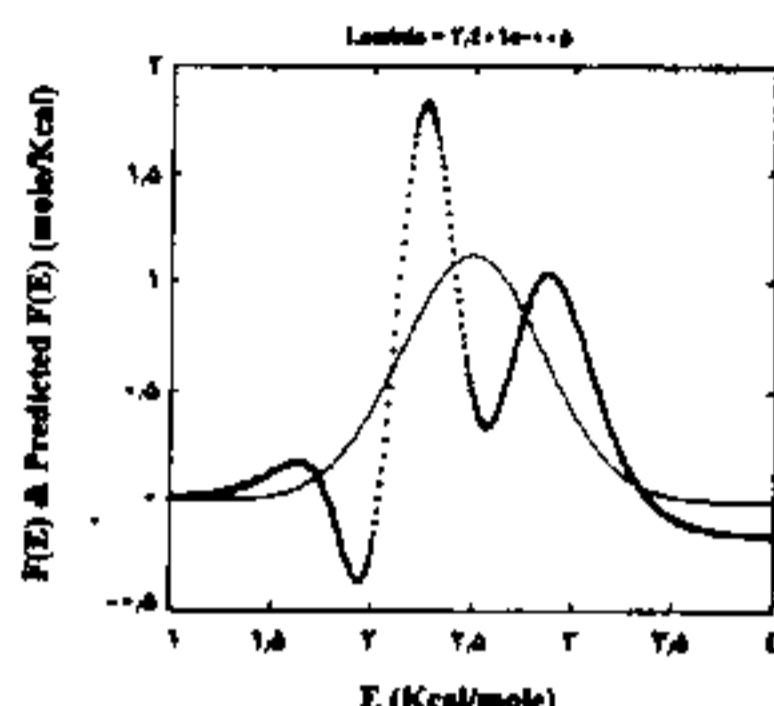
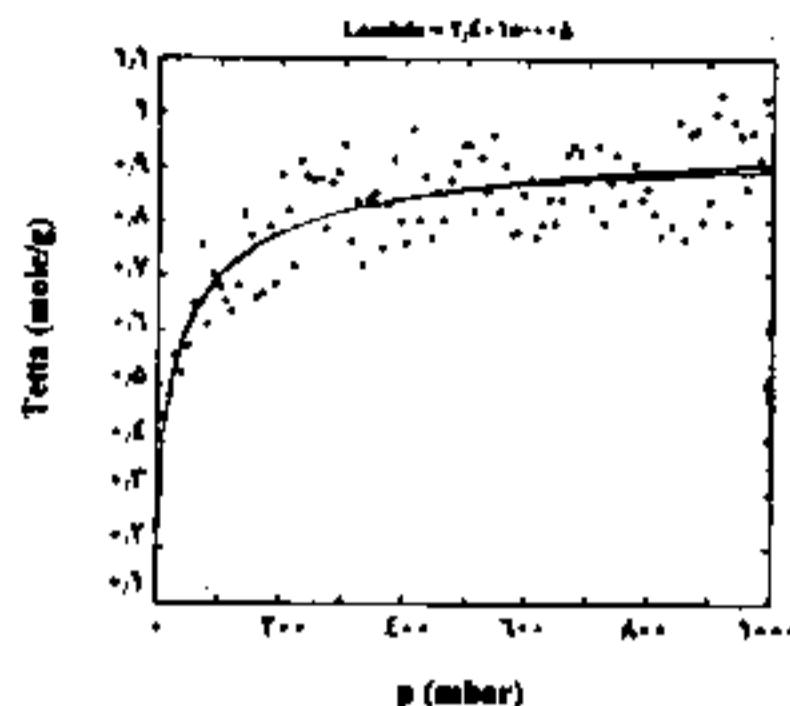
پارامتر رگولاریزاسیون، نقش عمدی‌های را در بدست آوردن $f(e)$ می‌کند و مقدار محاسبه شده برای f پستگی زیادی به مقدار λ دارد. به طوری که اگر λ خیلی بزرگ انتخاب شود، f بعدست آمده خیلی از مقدار واقعی آن دور شده و اگر λ خیلی کوچک انتخاب شود نیز مقدار f نایابیدار می‌شود. در واقع بزرگ اختیار کردن λ باعث می‌شود که داده‌های آزمایشگاهی در نظر گرفته نشود و اگر λ کوچک اختیار شود نقش پارامتر تصحیح (λ) کمتر نگ می‌شود و در محاسبه تابع توزیع، تأثیر جمله λ ناجیز می‌شود و پاسخ نهایی نایابیدار می‌شود، بنابراین در هر دو صورت پاسخ نهایی از پاسخ واقعی دور می‌شود.

فهرست علایم و نشانه‌ها

A	ماتریس ضربه‌ها
$F(e)$	تابع توزیع انرژی
$F(r)$	تابع توزیع حفره
$g(\lambda)$	تابع مشخص از داده‌های تجربی یا شبیه‌سازی شده
1	ماتریس همانی

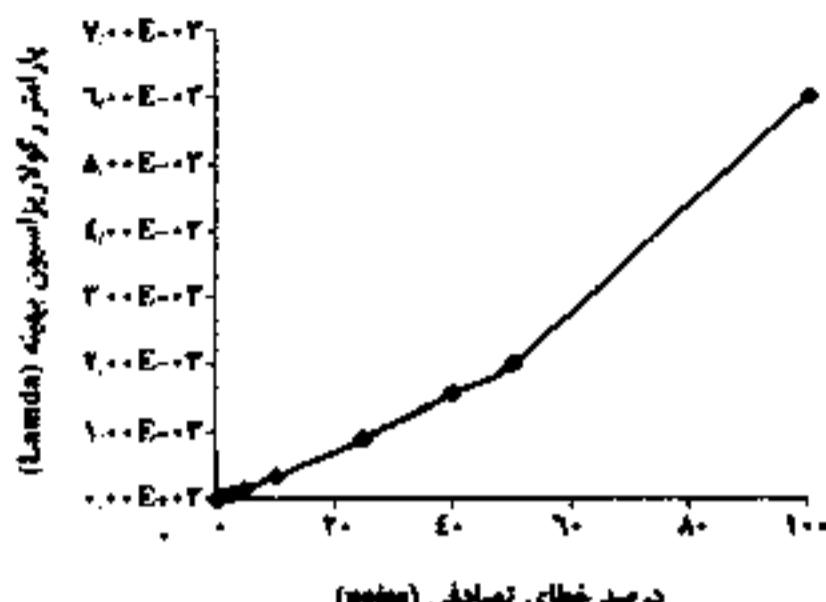


ادامه شکل ۲- اثر پارامتر رگولاریزاسیون (λ) روی پیش‌بینی تابع توزیع انرژی ($f(e)$).



شکل ۷- مقایسه تابع‌های توزیع متفاوت با یکدیگر و مقدار بازیابی داده‌ها.

K_{ls}	همسته (معادله‌ی همدما) موجود در مدل جذب
K_0	نابت لانگمور برای سیستم مورد نظر
P_i	فشار جزئی جذب شونده
R	نابت جهانی گازها
$\theta(P_i)$	مقدار ماده جذب شده در فشار P_i
$\theta(e, P_i, T)$	معادله‌ی همدما مخصوص براساس مقدار انرژی
$\theta(r, P_i, T)$	معادله‌ی همدما مخصوص براساس اندازه روزنه
λ	پارامتر رگولاریزاسیون



تاریخ دریافت: ۱۸/۱۱/۱۷ + تاریخ پذیرش: ۱۸/۱۱/۱۷

شکل ۵ - مقدار پارامتر بینه بر حسب درصد خطای تصادفی.

مراجع

- [1] William, H. et al., "Numerical Recipes (The art of scientific computing)", Cambridge University Press 2nd Ed. (1992).
- [2] Szombathely, M.V., Brauer, P. and Jaroniec, M., The Solution of Adsorption Integral Equations by Means of the Regularization Method, *Journal of Computational Chemistry*, 13 (1), P. 17 (1992).
- [3] Venkatesh, P.K., On Tikhonov Regularisation, *Physical A. ELSEVIER*, 284, P. 448 (2000).
- [4] Hansen, O., Fischer, S. and Ramlau, R. "Regularization of Mellin-type Inverse Problems with an Application to Oil Engineering", Gutenberg-University and University of Bremen, (2003).
- [5] Lamm, P.K., "Variable-Smoothing Regularization Methods for Inverse Problems", Michigan State University, East Lansing, MI 48824-1027, USA, (2000).
- [6] Carfora, M.F., Esposito, F. and Serio, C., Numerical Methods for Retrieving Aerosol Size Distribution from Optical Measurements of Solar Radiation, *J. Aerosol Sci. ELSEVIER*, 29 (10), P. 1225 (1998).
- [7] Maia, N.M.M., "Fundamentals of Singular Value Decomposition", Institute Superior Tecnico, Technical University of Lisbon, Portugal, (1991).
- [8] Voutilainen, A., Stratmann, F. and Kaipio, J.P., A Non-Homogeneous Regularization Method for the Estimation of Narrow Aerosol Size Distributions, *J. Aerosol Sci. ELSEVIER*, 31 (12), P. 1433 (2000).
- [9] Ahmadian, H., Mottershead, J.E. and Friswell, M.I., Regularisation Methods for Finite Element Model Updating, *Mechanical Systems and Signal Processing. AP*, 12 (1), P. 47 (1998).
- [10] Nir Y., Krakauer1, Tapio. Schneider, James T. Randerson, and Seth. C. Olsen, "Using Generalized Cross-Validation to Select Parameters in Inversions for Regional Carbon Fluxes", California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125, USA and Earth System Science, University of California, Irvine, CA 92697, USA, (2004).
- [11] Yagola, A. and Titarenko, V., "Numerical Methods and Regularization Techniques for the Solution of Ill-Posed Problems", Department of Mathematics, Faculty of Physics, Moscow State