استفاده از رگولاريزاسيون خطي براي پيش‌بيني توابع توزيع داراي چند پيک در جاذبهاي ناهمگن

علي حقيقي اصل[*1]، اكبر شاهسوند[2] و محمد رضا قرباني[3]

[1]استاديارگروه مهندسي شيمي - دانشكده مهندسي - دانشگاه سمنان

[2]استاديارگروه مهندسي شيمي - دانشكده مهندسي - دانشگاه فردوسي مشهد

[3]دانش آموخته كارشناسي ارشد گروه مهندسي شيمي - دانشكده مهندسي - دانشگاه سمنان

(تاريخ دريافت ۸۴/۲/۳ ، تاريخ دريافت روايت اصلاح شده ۸۵/۷/۲ ، تاريخ تصويب ۸۵/۷/۲۹)

چكيده

تابع توزيع انرژي براي جاذب‌هاي ناهمگن يكي از مهمترين مشخصات ساختماني محسوب مي‌شود. بدست‌آوردن اين تابع توزيع از اهميت خاصي برخوردار است. همانطور كه مي دانيد ميزان ماده جذب شده بر روي يک جامد ناهمگن معمولا بوسيله معادله انتگرال فردهولم نوع اول بيان مي شود. معادله مذكور متشكل از يک كرنل (ايزوترم جذب) و يک تابع توزيع نامشخص مي باشد. جواب معادله انتگرالي جذب در حالت كلي ناپايدار است از اين رو در اين مقاله براي غلبه بر اين ناپايداري از تئوري معكوس و روش رگولاريزاسيون خطي استفاده شده است. در اين مقاله عملكرد روش رگولاريزاسيون براي محاسبه تابع توزيع انرژي كه داراي چند پيک مي باشد مورد ارزيابي قرار گرفته است. نتايج در قالب نمودارهاي مختلف و براي درصد خطاهاي تصادفي معين بيان شده است. از بررسي نتايج فوق مشخص مي شود كه روش رگولاريزاسيون خطي بسيار مناسب براي پيش بيني تابع توزيع انرژي جاذبهاي ناهمگن چه در درصد خطاهاي بالا و چه در درصد خطاهاي پايين مي باشد. همچنين نتيجه مهمتر اينكه هرچه تعداد داده هاي آزمايشگاهي در فشارهاي پايين بيشتر باشد عملكرد اين روش بسيار مناسبتر خواهد بود بطوري كه در بعضي مواقع با وجود داشتن درصد خطاي تصادفي ۵۰ در صد نيز اين روش به خوبي تابع توزيع انرژي را پيش بيني مي كند.

واژه هاي كليدي: جذب سطحي - تئوري معكوس - رگولاريزاسيون خطي - توزيع انرژي - معادله انتگرال فردهولم – ناپايداري - جاذبهاي ناهمگن - ايزوترم لانگمور

مقدمه

برآورد دقيق توزيع انرژي يا اندازه روزنه‌ها در مورد اجسام جاذب ناهمگن جزو مهمترين پارامترهاي طراحي و عملياتي فرآيندهاي جذب محسوب مي‌شود. اندازه‌گيري مقدار جذب، بر روي هر يك از سايت‌ها (مكان‌ها)ي با انرژي مشخص ، عملا امكان‌پذير نيست و در بسياري موارد از تئوري‌هاي نسبتا پيچيده و در پاره‌اي موارد نامطمئن، استفاده كرده و توزيع‌هاي مذكور را تخمين مي زنند[۱]. در اين مقاله از يک روش مطمئن كه بر پايه روشهاي رياضي پيشرفته بنا شده است استفاده شده و اقدام به پيش بيني تابع توزيع انرژي در جاذبهاي مذكور شده است[۲-۴].

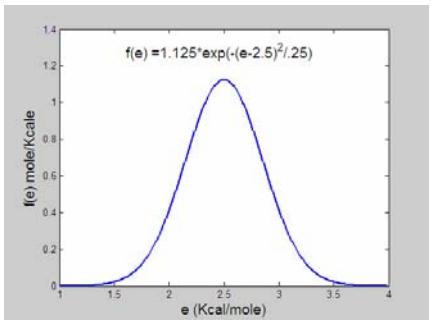
توفيق اين روش تا حد زيادي مستلزم داشتن اطلاعاتي در مورد شكل كلي توزيع انرژي مي باشد، كه اين مورد نيز در اكثر موارد يا از پيش معلوم بوده و يا به سادگي با انجام آزمايشات مختصري قابل دسترسي است. در مقاله مذكور براي بررسي بهتر اين روش در پيش بيني تابع توزيع انرژي از داده هاي شبيه سازي شده همراه با خطاي تصادفي استفاده شده است.

تئوري

از آنجا كه بسياري از جاذب‌ها طيف گسترده‌اي از توزيع انرژي را دارا مي‌باشند بنابراين امكان داشتن يک جامد جاذب داراي توزيع انرژي با چند پيک زياد است. بنابراين در اين مقاله از روش رگولاريزاسيون استفاده كرده و عملكرد اين روش را براي پيش‌بيني تابع توزيع داراي چند پيک بررسي مي كنيم [۵-۶]. همان‌طور كه مي دانيد تابع توزيع گوسين تک پيک در محدوده انرژي $1\frac{Kcal}{mol} < e < 4\frac{Kcal}{mol}$ به‌صورت شكل (۱) مي باشد:

$$f(e) = 1.125\exp(-(e-2.5)^2/0.25) \qquad (1)$$

* نويسنده مسئول : تلفن : ۰۲۳۱-۳۳۲۴۲۰۹ , فاكس : ۰۲۳۱-۳۳۲۴۲۰۹ Email:ahaghighi@semnan.ac.ir



شکل ۱: تابع توزیع انرژي تک پیک (Single peak).

به همین‌ترتیب توابع توزیع گوسین با دو و سه پیک را که معمولا در جذب سطحي مشاهده شده به‌صورت ترکیبي از دو یا سه تابع گوسین به‌صورت زیر تعریف مي‌کنیم:

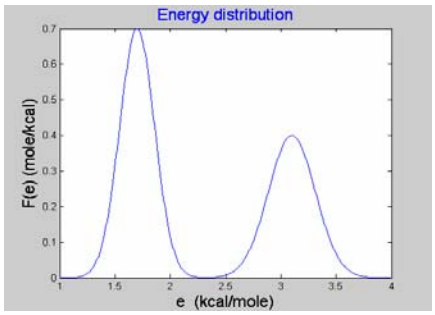
۱- تابع توزیع Non overlapped double Peak

این تابع به‌صورت ترکیبي از دو تابع گوسین به‌صورت زیر مي‌باشد:

$$f(e) = 0.7\exp(-(e-1.7)^2/0.05) + 0.4\exp(-(e-3.1)^2/0.09)$$

(۲)

نمودار این تابع به‌صورت شکل (۲) مي‌باشد.



شکل ۲: تابع توزیع انرژي داراي دو پیک (Non overlapped).

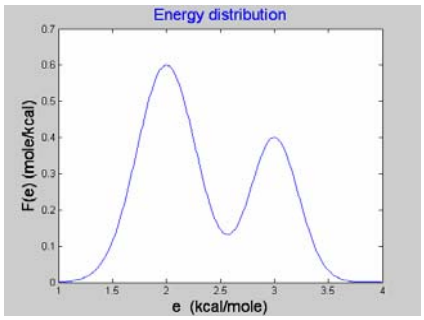
۲- تابع توزیع Overlapped double Peak

این تابع نیز به‌صورت ترکیبي از دو تابع گوسین به‌صورت زیر تعریف مي‌شود:

$$f(e) = 0.6\exp(-(e-2.0)^2/0.15) + 0.4\exp(-(e-3.0)^2/0.1)$$

(۳)

نمودار رابطه فوق در شکل (۳) رسم شده‌است.



شکل ۳: تابع توزیع انرژي داراي دو پیک (Overlapped).

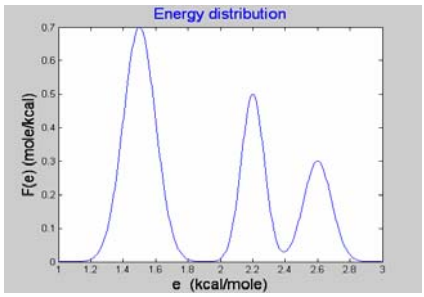
۳- تابع توزیع Non overlapped triple Peak

این تابع به‌صورت ترکیبي از سه تابع گوسین به‌صورت زیر تعریف مي‌شود:

$$f(e) = 0.7\exp(-(e-1.5)^2/0.02) + 0.5\exp(-(e-2.2)^2/0.01) + 0.3\exp(-(e-2.6)^2/0.015)$$

(۴)

نمودار تابع فوق به‌صورت شکل (۴) مي‌باشد.



شکل ۴: تابع توزیع انرژي داراي سه پیک (Non overlapped).

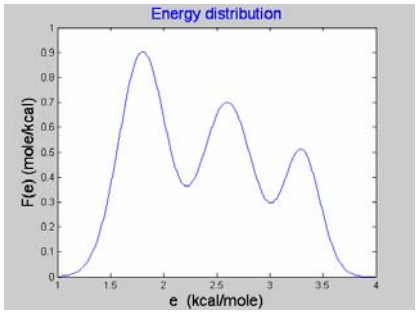
۴-تابع توزیع Overlapped triple Peak

این تابع نیز به‌صورت ترکیبي از سه تابع گوسین به‌صورت زیر تعریف مي‌شود:

$$f(e) = 0.9\exp(-(e-1.8)^2/0.1) + 0.7\exp(-(e-2.6)^2/0.12) + 0.5\exp(-(e-3.3)^2/0.06)$$

(۵)

نمودار تابع فوق به‌صورت شکل (۵) مي‌باشد.



شکل ۵: تابع توزیع انرژي داراي سه پیک (Overlapped).

این موضوع که کدام‌یک از این توابع در عمل نشان-دهنده رفتار توزیع انرژي جاذب مي‌باشد، بستگي به اندازه حفرات و نحوه توزیع آنها دارد.

روش تحقیق

شکل کلي معادله انتگرالي فردهلم نوع اول به‌صورت زیر مي باشد[۲-۴]:

$$g(p_i)=\int_{e_{\min}}^{e_{\max}} k(p_i,e)f(e)de$$

(۶)

همانطور که مي دانید در معادله فوق f(e) یک تابع توزیع ناشناخته مي باشد که باید محاسبه شود و k(p,e) کرنل (ایزوترم) معادله مي باشد که بر اساس نوع جاذب و جذب شونده و شرایط دما و فشار تقریبا مشخص مي باشد.

بطور کلي در مسئله جذب فرض مي شود که سایتهاي مجاور یکدیگر هیچگونه تداخل انرژي با هم نداشته باشند.در چنین حالتي مي توان با تقریب بسیار خوب و با استفاده ازمعادله مشهور لانگمور رابطه بین میزان ماده جذب شده بر روي هر سایت با انرژي خاص را نسبت به دما و فشار بصورت زیربیان نمود. شکل کلي ایزوترم لانگمور به صورت زیر مي باشد :

$$k(e,P_i,T)=\frac{K_0\exp\left[\frac{e}{RT}\right].P_i}{1+K_0\exp(\frac{e}{RT})P_i}$$

(۷)

که در اینجا K_0 ثابت لانگمور براي سیستم مورد نظربوده و R ثابت جهاني گازها مي باشد. در روش ارائه شده، ماابتدا از ایزوترم لانگمور به دلیل ساده بودن و مشهور بودن به عنوان کرنل استفاده مي کنیم.

پس از یکسري اعمال ریاضي و استفاده از روش رگولاریزاسیون خطي جهت حل معادله فوق، در نهایت به معادله ماتریسي زیر مي رسیم[۷-۹]:

$$f=\left\{A^TA+\gamma I\right\}^{-1}A^Tg.$$

(۸)

در رابطه فوق A: ماتریس ضرائب ، I: ماتریس همانی، g: بردار داده‌هاي مصنوعي و λ هم پارامتر رگولاریزاسیون مي باشد.

در این مقاله به دو طریق جهت تولید داده‌هاي مصنوعي عمل شده‌است:

الف) تولید داده‌ها با استفاده از گام‌هاي مساوي فشار

ب) تولید داده‌ها با استفاده از گام‌هاي نامساوي فشار

روش کلي به این‌صورت است که ابتدا یک تابع توزیع مناسب به‌عنوان مثال: «توزیع گوسین[۱]» مطابق زیر در نظر گرفته مي‌شود (شکل (۱)):

$$F(e)=1.125\exp\left[-\frac{(e-0.25)^2}{0.25}\right]$$

(۹)

سپس با درنظرگرفتن ایزوترم لانگمور به‌عنوان مدل جذب هم‌دماي محلي[۲] مقدار معادله انتگرالي براي دماي حدود 77.5 کلوین و یکصد فشار بین $1mbar<P_i<1000mbar$ یکبار به‌صورت فواصل مساوي و بار دیگر به‌صورت فواصل نامساوي در محدوده انرژي $1\frac{Kcal}{mol}<e<4\frac{Kcal}{mol}$ محاسبه مي‌گردد. بر این اساس پس از جایگذاري ایزوترم لانگمور در معادله انتگرالي جذب داریم:

$$\theta(P_i,T)=\int_{e_{\min}}^{e_{\max}}\frac{k_0\exp\left[\frac{e}{RT}\right]P_i}{1+k_0\exp(\frac{e}{RT})P_i}.F(e)de$$

(۱۰)

همان‌طور که مي دانید در رابطه فوق تابع $F(e)$ تابع توزیع انرژي نام دارد .که پارامتر ساختماني جامد نیز نامیده مي شود که بستگي به اندازه حفرات و نحوه توزیع آنها در جاذب دارد همچنین k_0 ثابت لانگمور و $\theta(P_i,T)$ مقدار کل ماده جذب‌شده در فشار P_i و دماي T مي‌باشد.

در ادامه مقادیر بدست‌آمده با درصد معیني از خطاي تصادفي آلوده شده و به‌عنوان اطلاعات مصنوعي، جهت استخراج (پیش‌بیني)توزیع انرژي مورداستفاده قرار خواهند گرفت. در هر مرحله با داشتن اطلاعات مربوط به مقادیرکل جذب در فشارهاي مختلف و با استفاده از روش رگولاریزاسیون خطي نسبت به استخراج توزیع انرژي اقدام شده است.

در ابتدا لازم است که پارامتر ایزوترم لانگمور براي هرکدام از توابع توزیع تعیین شود بنابراین پارامتر ایزوترم لانگمور براي توابع توزیع مختلف در غیاب خطاي تصادفي براي داده‌هاي مصنوعي محاسبه مي‌شوند.

اکنون با داشتن پارامتر مدل و توابع توزیع مختلف با استفاده از روش رگولاریزاسیون با دادن درصد خطاهاي مختلف به داده‌هاي تصادفي اقدام به محاسبه λ بهینه

کرده و تابع توزیع انرژي پیش‌بیني مي‌گردد. لازم به ذکر است که از روش انتخاب خودکار (GCV)[۳] براي محاسبه λ بهینه استفاده شده‌است[۱۰-۱۲].

این مقاله در دو بخش روش رگولاریزاسیون را براي پیش بیني تابع توزیع انرژي مورد ارزیابي قرار داده است:

۱- تقسیم بازه فشار به فواصل مساوي

۲- تقسیم بازه فشار به فواصل نامساوي

بدست‌آوردن ثابت لانگمور

ابتدا در معادله انتگرالي ایزوترم لانگمور را به‌عنوان کرنل انتخاب کرده و سپس تابع توزیع به‌ترتیب روابط (۲)، (۳)، (۴) و (۵) اختیار مي‌شود. ثابت پارامتر ایزوترم لانگمور(k_o) در دماي ۸۰ درجه کلوین در محدوده فشار موردنظر هم براي فواصل مساوي و هم براي فواصل نامساوي بدست آورده شده و در جدول (۱) دسته‌بندي شده است.

بررسي تاثیر مقدار خطاي تصادفي بر روي پیش‌بیني تابع توزیع انرژي

براي بررسي این پارامتر ابتدا داده‌هاي مصنوعي تولیدشده به درصد خطاهاي تصادفي ۰/۱، ۱، ۳، ۵ و۱۰ آغشته مي‌شوند و سپس در هریك از درصد خطاهاي فوق مقدار پارامتر بهینه با استفاده از روش انتخاب خودکار پارامتر رگولاریزاسیون بدست مي‌آید. مقدار پارامتر بهینه در مقادیر خطاي تصادفي فوق بر اساس تابع توزیع مربوطه براي دو حالت فواصل فشار مساوي و نامساوي استخراج شده و در جدول (۲) و (۳) آورده شده است.

در ادامه به بحث و تفسیر نمودارهاي مربوط به چگونگي انتخاب بهترین پارامتر رگولاریزاسیون و تابع توزیع انرژي پیش‌بیني‌شده و همچنین نمودار بازیابي داده‌هاي مصنوعي توسط تابع توزیع جدید، با درنظر گرفتن مقدار خطاي تصادفي مختلف پرداخته خواهد شد.

بحث و تفسیر نمودارها

شکل‌هاي بدست‌آمده از سه قسمت بصورت زیر تشکلیل شده‌است:

(a) : نمودارهاي سمت راست مقدار λ بهینه را که توسط روش (GCV) محاسبه شده در درصد خطاي تصادفي مربوطه نشان مي دهد.

(b) : نمودارهاي میاني مي باشند که مقدار تابع پیش-بیني‌شده را در مقایسه با تابع اصلي نمایش مي دهد.

(c) : در نهایت نمودارهاي سمت چپ نیز داده‌هاي بازیابي (مقدار کلي جذب‌شونده در فشارهاي مختلف) را با استفاده از تابع توزیع پیش‌بیني‌شده در مقایسه با داده‌هاي اولیه نشان مي‌دهند.

ابتدا تفسیر نمودارهاي مربوط به فواصل مساوي فشار و بعد فواصل نامساوي فشار به‌ترتیب بیان مي‌شود.

بحث و تفسیر نمودارهاي محاسبه‌شده بر اساس داده‌هاي مصنوعي با فواصل مساوي فشار

۱- تابع توزیع Non overlapped double peak

همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده مي‌شود در این نمودارها تا خطاي % ۳ تقریبا پیش‌بیني خوبي داریم و از آن به بعد تابع توزیع بدست‌آمده تطابق خوبي با تابع توزیع اصلي ندارد. ولي با این وجود مي‌بینیم که نمودار بازیابي داده‌ها با استفاده از تابع توزیع پیش‌بیني‌شده تطابق بسیار عالي و خوبي با نمودار داده‌هاي اولیه دارد و این امر نشان‌دهنده این است که حتي اگر تابع توزیع

جدول ۱: مقادیر ثابت ایزوترم لانگمور با توجه به توابع توزیع مختلف.

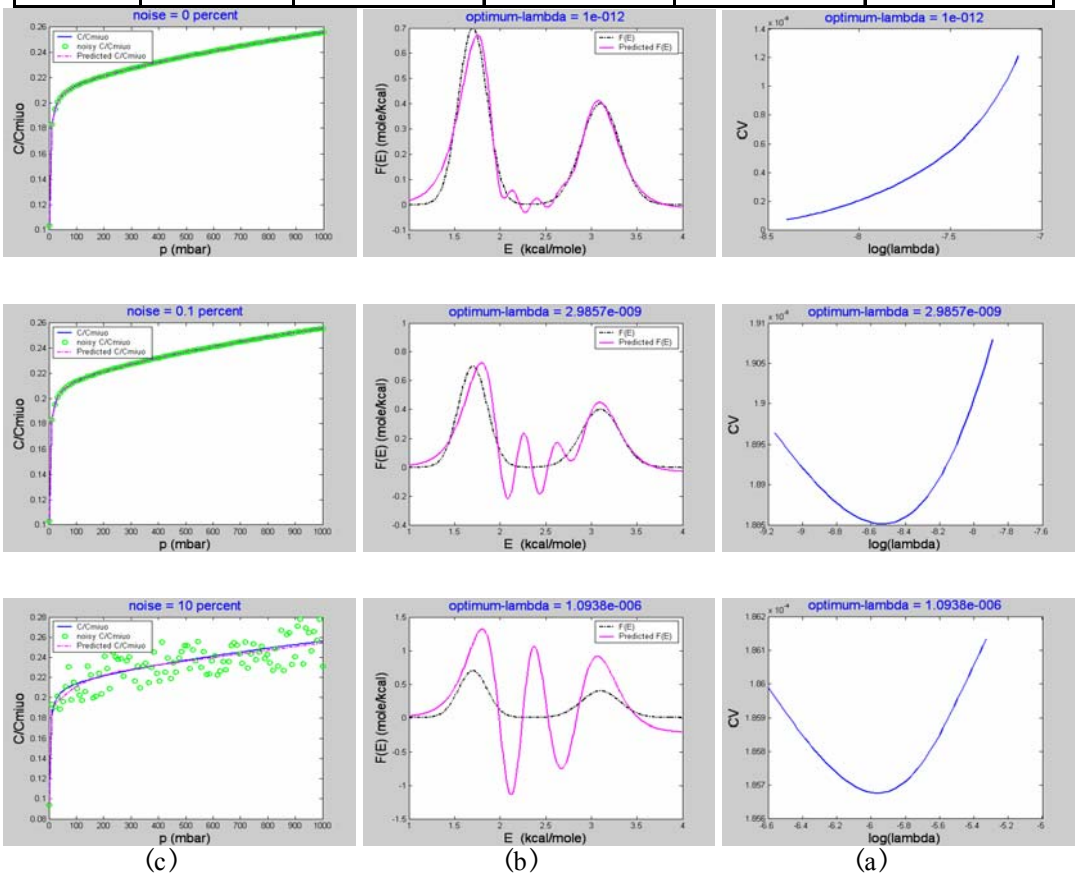
پارامتر بهینه ایزوترم لانگمور(k0)				
Type	Double peak		Triple peak	
	Non overlaped	Overlaped	Non overlaped	Overlaped
equi space	3.136E-09	4.306E-09	1.752E-08	1.874E-09
Non equi space	1.120E-08	2.343E-09	7.107E-09	2.856E-09

جدول ۲: مقدار پارامتر بهینه در مقادیر مختلف خطاي تصادفي بر اساس تابع توزیع مربوطه «فواصل مساوي فشار».

پارامتر بهینه (equi space)					
Noise		Double		Triple	
		Non overlapped	Overlapped	Non overlapped	Overlapped
0.10%	2.000E-03	2.986E-09	8.652E-08	4.863E-09	5.362E-09
0.50%	1.000E-02	1.011E-08	3.076E-07	1.002E-07	5.856E-08
1%	2.000E-02	1.906E-08	6.395E-07	1.554E-07	1.409E-07
3%	6.000E-02	3.392E-07	1.681E-05	3.739E-07	7.051E-07
5%	1.000E-01	6.091E-07	4.460E-05	6.715E-07	1.836E-04
10%	2.000E-01	1.094E-06	2.125E-04	1.127E-04	5.921E-04
20%	4.000E-01	.....	1.013E-03	.....	.....

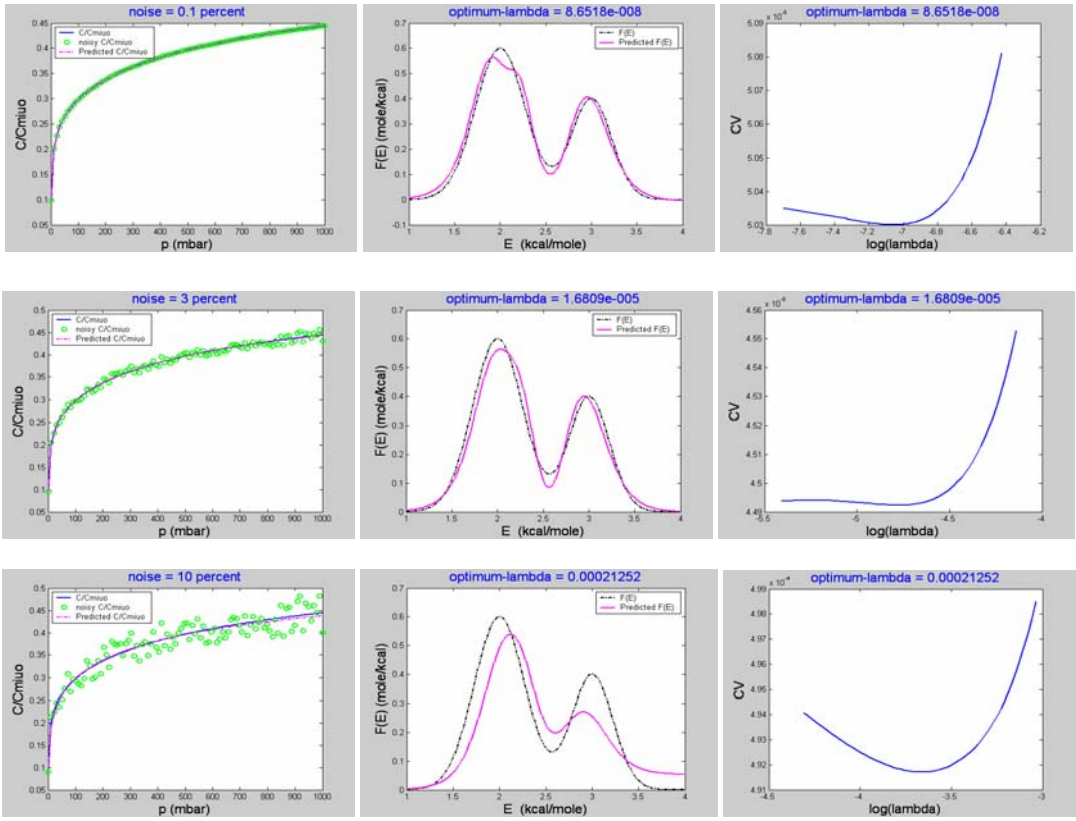
جدول ۳: مقدار پارامتر بهینه در مقادیر خطاي تصادفي مختلف بر اساس تابع توزیع مربوطه «فواصل نامساوي فشار» .

پارامتر بهینه (Non equi space)					
Noise		Double		Triple	
		Non overlapped	Overlapped	Non overlapped	Overlapped
0.10%	2.000E-03	3.775E-08	1.217E-07	2.683E-08	4.588E-08
1%	2.000E-02	8.162E-07	1.964E-06	1.539E-06	1.329E-06
3%	6.000E-02	1.871E-06	4.288E-06	3.889E-06	3.047E-06
5%	1.000E-01	2.632E-06	6.034E-06	5.473E-06	4.288E-06
10%	2.000E-01	3.704E-06	8.914E-06	7.700E-06	6.335E-06
20%	4.000E-01	.....	.....	1.084E-05	.....
30%	6.000E-01	.....	.....	1.317E-05	.....
50%	1.000E+00	.....	.....	1.681E-05	.....

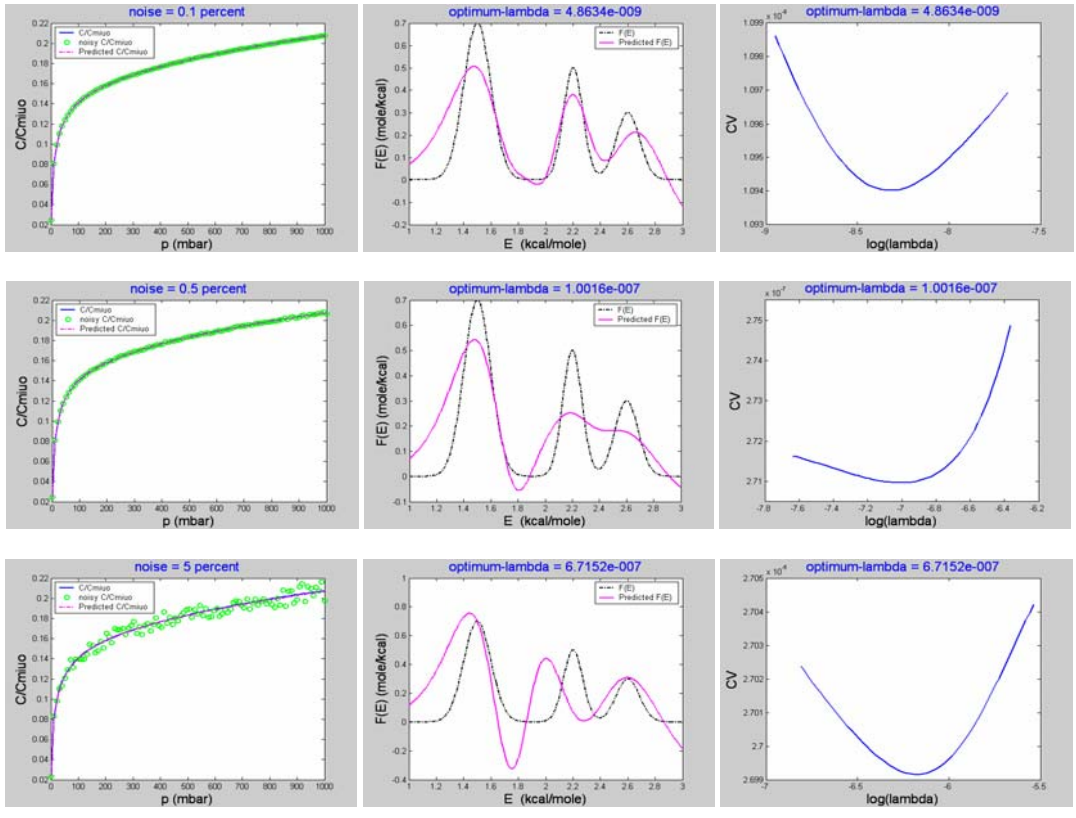


(c) (b) (a)

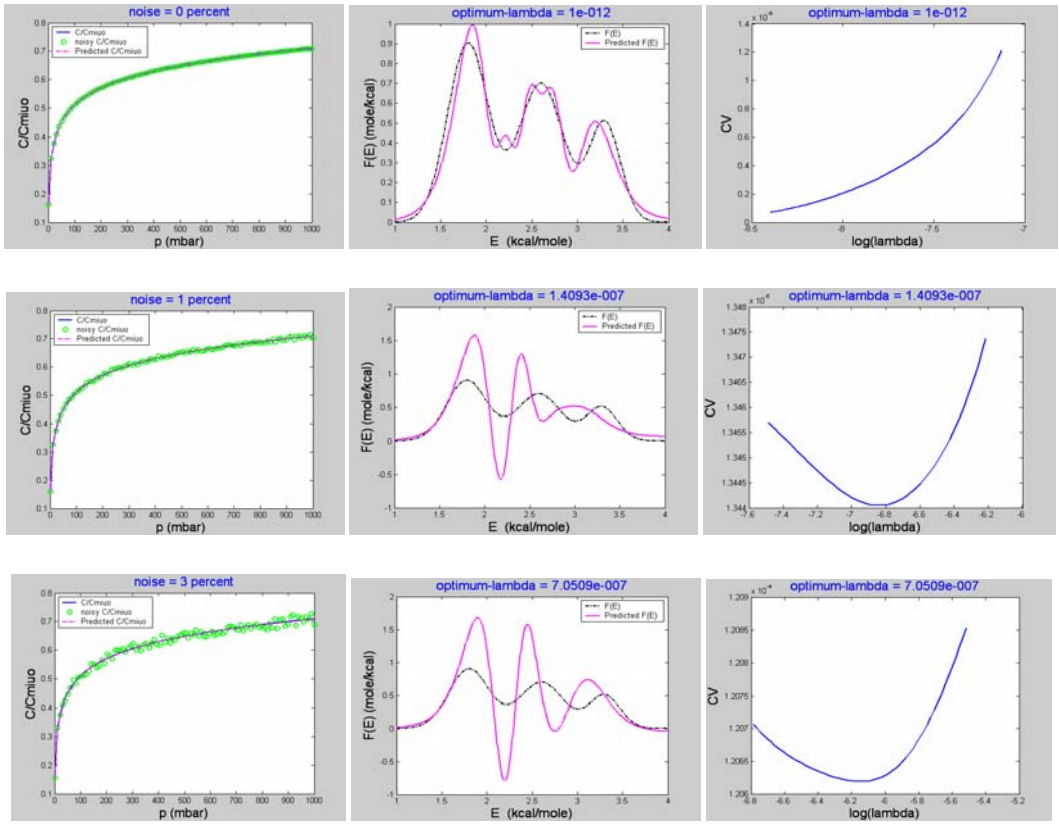
شکل ۶: عملکرد cv براي تابع توزیع Non Overlapped double peak در درصد خطاي مختلف.



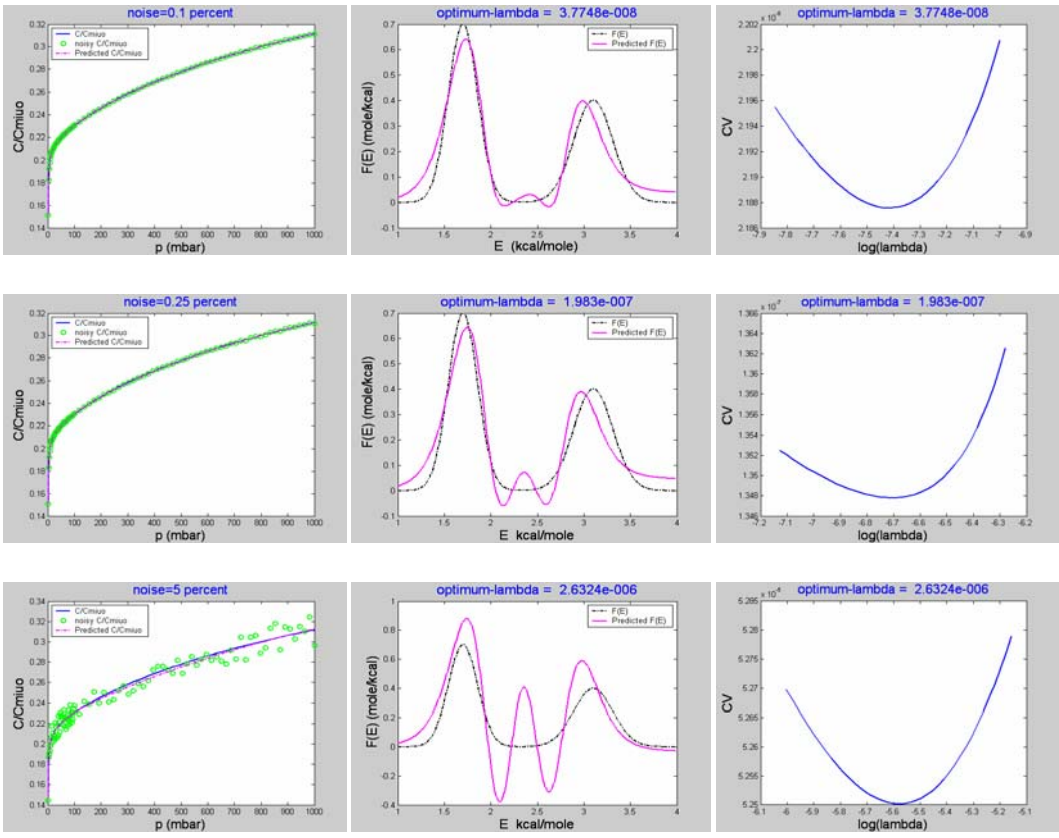
شكل ٧: عملكرد cv در تابع توزيع Overlapped double peak براي درصد خطاي مختلف.



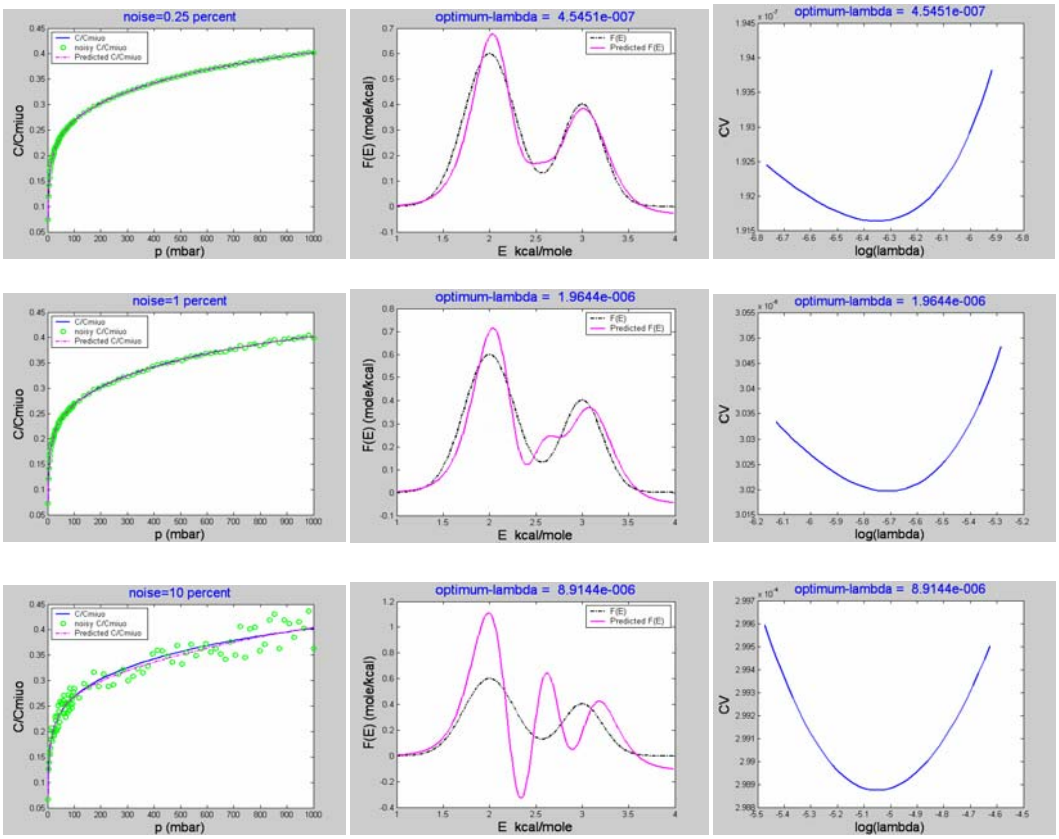
شكل ٨: نمودارهاي مربوط به تابع توزيع Non overlapped triple peak براي درصد خطاي مختلف.



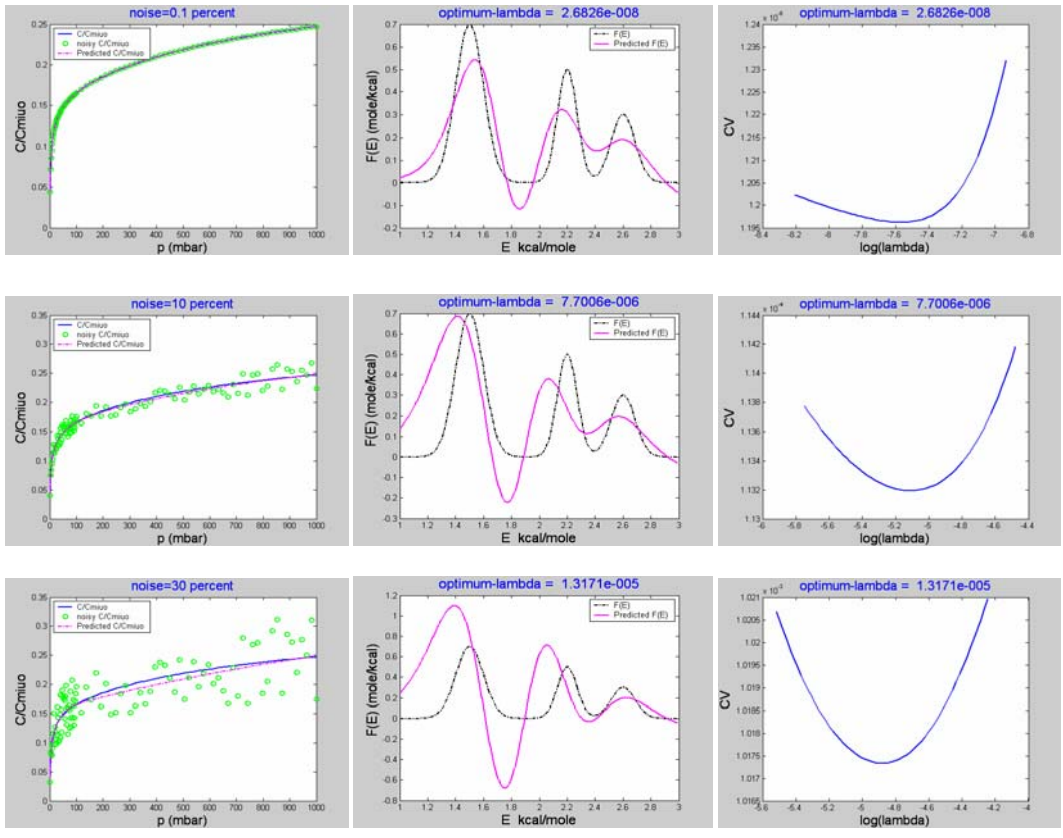
شکل ۹: عملکرد cv براي تابع توزيع Overlapped triple peak در درصد خطاي مختلف.



شکل ۱۰: عملکرد cv در تابع توزيع Non overlapped double peak براي درصد خطاي مختلف.



شكل ١١: عملكرد cv در تابع توزيع Overlapped double peak براي درصد خطاي مختلف.



شكل ١٢: نمودارهاي مربوط به تابع توزيع Non overlapped triple peak براي درصد خطاي مختلف.

تفاوت فاحشي با تابع توزيع واقعي داشته‌باشد، ولي باز هم نمودارهاي مقدار كل جذب بر حسب فشار، تطابق قابل-توجهي با هم خواهند داشت.

۲- تابع توزيع Overlapped double peak

در اين قسمت در تمام درصد خطاها به جز در صد خطاي ۱% تابع توزيع پيش‌بيني‌شده تطابق بسيار خوبي با تابع توزيع واقعي دارد (شكل (۷)). همچنين وضعيت نمودارهاي بازيابي داده‌ها نيز در درصد خطاهاي مختلف نشان‌دهنده رفتار بسيار عالي اين نمودارها نسبت به نمودار داده‌هاي اوليه مي‌باشد. نمودارهاي مربوط به اين قسمت در انتهاي مقاله آورده شده‌است.

۳- تابع توزيع Non overlapped triple peak

در اين قسمت همان‌طور كه مشاهده مي‌شود (شكل (۸)) تابع توزيع تا خطاي ۵% بسيار عالي پيش‌بيني مي‌شود و از آن به بعد كم‌كم با اضافه شدن درصد خطاي تصادفي به داده‌هاي اوليه مقدار تابع توزيع پيش‌بيني‌شده نيز از مقدار واقعي انحراف پيدا مي‌كند. ولي همانند موارد قبلي تابع مقدار كل جذب‌شونده كل بر حسب فشار كه بر اساس مقدار تابع توزيع پيش‌بيني‌شده بدست آمده‌است تطابق بسيار خوبي با داده‌هاي اوليه دارد كه اين موضوع نيز نشان مي‌دهد علي‌رغم اينكه تابع توزيع غلط مي‌باشد اما جواب معادله انتگرالي كاملا درست مي‌باشد.

۴- تابع توزيع Overlapped triple peak

در اين بخش تابع پيش‌بيني‌شده در مقادير نويز كم و زياد مناسب نيست، ولي در مقدار نويز متوسط حدود ۱ تا ۳ در صد مقدار تابع توزيع پيش‌بيني‌شده تقريبا قابل-قبول مي‌باشد (شكل (۹)).

موارد فوق مربوط به داده‌هاي توليدشده در محدوده فشار با فواصل مساوي بود. اما در اين قسمت به بررسي نمودارهاي بدست‌آمده بر حسب داده‌هاي مصنوعي توليد-شده در محدوده فشار با فواصل نامساوي پرداخته مي‌شود.

بحث و تفسير نمودارهاي محاسبه‌شده بر اساس داده‌هاي مصنوعي با فواصل نامساوي فشار

۱- تابع توزيع Non overlapped double peak

همان‌طور كه در شكل (۱۰) مشاهده مي‌شود اين تابع توزيع تا مقدار خطاي % ۳ به‌خوبي توسط روش رگولاريزاسيون پيش‌بيني مي‌شود ولي از آن به بعد تفاوت قابل‌توجهي با مقدار واقعي دارا مي‌باشد. در تمامي نمودارها مقدار داده‌هاي بازيابي‌شده توسط تابع توزيع جديد تطابق بسيار خوبي با داده‌هاي اوليه دارد.

۲- تابع توزيع Overlapped double peak

در اين قسمت تابع توزيع انرژي پيش‌بيني‌شده تا مقدار خطاي ۱% تطابق بسيار خوبي با تابع اصلي دارد ولي از اين مقدار به بعد با افزايش مقدار خطاي تصادفي اين تطابق كاهش يافته و در مقدار خطاي ۱۰ درصد تقريبا با تابع توزيع واقعي تفاوت دارد البته همان‌طور كه مشاهده مي‌شود (شكل (۱۱)) در تمام اين موارد با وجود اين كه تابع توزيع پيش‌بيني‌شده اختلاف فاحشي با تابع توزيع واقعي دارد ولي جاي قله ها دقيقا مشخص شده‌است.

۳- تابع توزيع Non overlapped triple peak

در اين تابع مقدار تابع توزيع پيش‌بيني‌شده در مقدار خطاهاي زير ۱% تطابق بسيار خوبي با تابع اصلي دارد ولي در مقادير خطاي بين %(۳ تا ۱) تطابق تقريبا خوبي نداشته ولي از آن به بعد يعني % ۳ به بالا تطابق نمودار پيش‌بيني‌شده با تابع توزيع اصلي بسيار خوب مي‌باشد (شكل (۱۲)) و همان‌طور كه مشاهده مي‌شود حتي تا خطاي %۵۰ هم بسيار خوب پيش‌بيني شده‌است.

ولي در اين مقدار خطاي تصادفي نمودار بازيابي داده‌ها توسط تابع توزيع پيش‌بيني‌شده كمي نسبت به داده‌هاي واقعي انحراف دارد كه البته در عمل %۵۰ خطا نداريم و فقط براي نشان‌دادن قدرت روش رگولاريزاسيون در پيش‌بيني تابع توزيع آورده شده‌است.

۴- تابع توزيع Overlapped triple peak

در اين مورد نيز مقدار تابع توزيع پيش‌بيني‌شده در تمام موارد تطابق بسيار خوبي با تابع توزيع اصلي دارد و همچنين نمودار داده‌ها ي بازيابي‌شده نيز با داده‌هاي اصلي تطابق بسيار خوبي دارد (شكل (۱۳)).

بحث و نتيجه‌گيري

در اين مقاله چگونگي پيش‌بيني انواع توابع توزيع با

چند پيک بررسي گرديد و نتايج قابل توجهي بدست آمـد كه در زير به آنها اشاره مي شود.

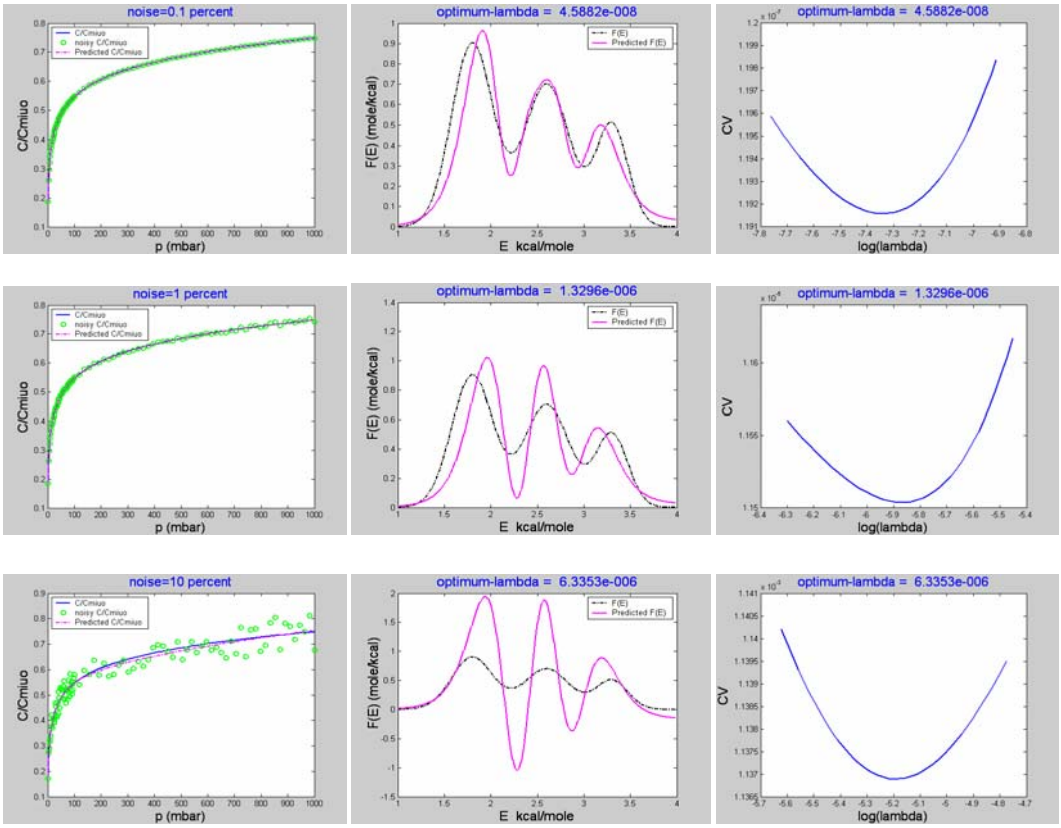
موارد مشترک در توابع فوق

١- در تمام نمودارهاي بالا با اضافه شدن مقدار نويز اندازه پارامتر بهينه نيز افزايش پيدا مـي‌كند كه اين موضوع بر پايه روش رگولاريزاسيون استوار است زيرا كه براي كاهش تغييرات نمودار پيش‌بيني تابع توزيع لازم و ضروري است.

٢- در تمام نمودارهاي بالا علي‌رغم اينكه تابع توزيع در بعضي موارد كاملا با تابع توزيع اصلي تفاوت دارد ولي نمودار بازيابي داده‌ها بر اساس تابع توزيع پيش‌بيني‌شده كاملا با نمودار داده‌ها (مقدار كل جذب بر حسب فشار) تطابق دارد كه اين موضوع نيز اهميت انتخاب صحيح تابع توزيع انرژي را گوشزد مي‌كند.

موارد اختلاف در توابع فوق

همان‌طور كه از نمودارها پيداست در تمام موارد به خصوص در نمودارهايي كه با استفاده از داده‌هاي با فواصل مساوي فشار بدست آمده بودند، با افزايش درصد خطاي تصادفي نمودار تابع توزيع انرژي پيش‌بيني‌شده از تابع توزيع اصلي انحراف فاحشي پيدا مي‌كرد ولي در نمودارهايي كه در قسمت Triple با افزايش درصد خطاي تصادفي مقدار پيش‌بيني تغيير چنداني نمي‌كرد و چه بسا بهتر هم مي‌شد. تفاوت ديگر در آغاز انحراف تابع توزيع انرژي از مقدار اصلي مي‌باشد كه در نمودارهاي با فواصل مساوي فشار اين مقدار در درصدهاي پايين‌تر خطاي تصادفي اتفاق مي‌افتاد ولي در فواصل نامساوي در درصد خطاي بالاتري اين پديده رخ مي‌داد كه اين امر مناسب بودن داده‌ها را در فواصل نامساوي فشار متذكر مي‌شود. تفاوت ديگر در مقدار λ بهينه بود كه براي نمودارهاي با فواصل مساوي فشار اين مقدار كمتر از مقدار براي همان نمودار و همان درصد خطاست.



شكل ١٣: عملكرد cv براي تابع توزيع Overlapped triple peak در درصد خطاي مختلف.

نتیجه مهم

مهمترين نتيجه‌اي كه از مقايسه نمودارهاي فوق مي‌توان گرفت اين است كه اگر بازه فشار مورد استفاده در داده‌ها، نامساوي درنظر گرفته شود عملكرد روش رگولاريزاسيون بسيار بهتر از حالتي است كه فواصل فشار را مساوي اختيار كنند.

همانطور كه مي‌دانيد مطابق ايزوترم لانگمور بيشترين مقدار جذب در همان فشارهاي اوليه انجام مي شود كه با توجه به اين موضوع به نظر مي‌رسيد كه اگر در اين فاصله تعداد داده بيشتري داشته باشيم، پيش بيني دقيق تري از توزيع انرژي خواهيم داشت. براي انجام اين كار تصميم گرفتيم با توجه به اينكه تراكم نقاط p بر حسب C (p: فشار و C: مقدار جذب) در فشارهاي اوليه بيشتراست فواصل نامساوي از فشار را انتخاب كنيم تا نتيجه مطلوبتري حاصل شود.

همچنين نتيجه بعدي اين است كه براي بدست-آوردن تابع توزيع انرژي در جاذب‌ها حتما بايد از روش‌هاي تئوري معكوس در حل معادله انتگرالي جذب استفاده شود، زيرا همان‌طور كه مشاهده شد علي‌رغم پيش‌بيني تابع توزيع غلط داده‌ها ي مصنوعي كه در واقع در عمل مي‌تواند داده‌هاي تجربي بدست‌آمده از آزمايش نيز باشند، به‌خوبي با تابع توزيع غلط بازيابي شده‌اند، كه اين امر به-نظر مي‌رسد در روش‌هاي مستقيم كه تابع توزيع را فرض مي‌كنند اشتباه باشد. زيرا هر فرضي تقريبا ما را به جواب معادله انتگرال مي‌رساند.

مراجع

1 - Russell, B. P. and Levan, M. D. (1994). "Pour size distribution of BPL activated carbon determined by different methods." *Carbon, ELSEVIER,* Vol. 32, No. 5, PP. 845-855.

2 - William, H. Press, Brian P. Flannery, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, (1992). *Numerical Recipes (The art of scientific computing*), 2nd Ed.

3 - Szombathely, M. V., Brauer, P. and Jaroniec, M. (1992). "The solution of adsorption integral equations by means of the regularization ,ethod." *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 13, No. 1, PP. 17-32.

4 - Glob and Loan. (1996). *Matrix computation*,Third edition.

5 - Venkatesh, P. K. (2000). "On tikhonov regularization." *Physica A*, Elsevier, Vol. 284, PP. 448-460.

6 - Merz, P. H. (1980). "Determination of adsorption energy distribution by regularization and a characterization of certain adsorption isotherms." *Journal of Computational Physics,* Vol. 38, PP. 64-85.

7 - Hansen, O[1]., Fischer, S[2]. and Ramlau, R[3]. (2003). *Regularization of mellin–type inverse problems with an application to oil engineering.* 1- Johannes Gutenberg–University Mainz and 2- University of Bremen.

8 - Lamm, P. K. (2000). *Variable-Smoothing Regularization Methods for Inverse Problems*, Michigan State University, East Lansing, MI 48824-1027, USA.

9 - Doung, D. Do. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperical college press, Singapore.

10 - Ahmadian, H., Mottershead, J. E. and Friswell, M. I. (1998). "Regularization methods for finite element model updating." *Mechanical systems and Signal Processing, AP*, Vol. 12, No. 1, PP. 47-64.

11 - Yagola, A. and Titarenko, V. (2000). *Numerical methods and regularization techniques for the solution of ill-posed problems*, Department of Mathematics, Faculty of Physics, Moscow State University Moscow 119899 Russia.

12 - Yeun, Y. S., Lee, K. H., Han, S. M. and Yang, Y. S. (2001). "Smooth fitting with a method for determining the regularization parameter under the genetic programming algorithm." *Information Sciences*, Elsevier, Vol. 133, PP. 175-194.

واژه هاي انگليسي به ترتيب استفاده در متن

1 - Gaussian Distribution 2 - Local adsorption isotherm 3 - Generalized cross validation