arXiv:2302.03772v1 [cs.MS] 7 Feb 2023

关于 TAP 分析标准扩散曲线的说明

TOBY ISAAC (TISAAC@ANL.GOV)

在 TAP 反应器分析中，标准扩散曲线(Gleaves 等人，1997) 描述惰性气体在反应器入口处受到瞬时脉冲后，通过克努森扩散在均匀一维反应器中传输时的出口通量强度。如果$C(x,\ t)$ 是该初边值偏微分方程的解，

$$\begin{aligned}
\partial_t C = \partial_x^2 C, \quad & x \in (0,1), t > 0, && \text{(only diffusion in the reactor)},\\
\partial_x C = 0, \quad & x = 0, t > 0, && \text{(no flux at inlet after the pulse)},\\
C = 0, \quad & x = 1, t > 0, && \text{(vacuum at outlet)},\\
C = \delta(x), \quad & t = 0, && \text{(instantaneous pulse at inlet)},
\end{aligned}$$

那么标准扩散曲线为

$$s(t) := -\partial_x C(x,t)|_{x=1}.$$

利用 δ(x) 的傅里叶级数展开可以证明，当 t >0 时，

$$s(t) = \pi \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) \exp(-(n+1/2)^2 \pi^2 t), \tag{1}$$

这就是 s 的形式　　在出版物中经常出现（Yablonsky 等，2003；Zheng，2009；Kunz 等，2020）。

对于每个固定的 t，该级数绝对收敛；对于 $t > 0.1$，据观察，求和中只需取两项，就能得到误差不超过 2。5% 的近似值（Phanawadee，1997）。

但是，如果要计算$s(t)$ 在 t 接近零时的小值，该怎么办？将s 与实验数据比较时，这种情况并不常见，但在验证数值 TAP 仿真软件时很有用（Yonge 等，2021）。直接使用式（1）的部分和并不可取，原因有二：

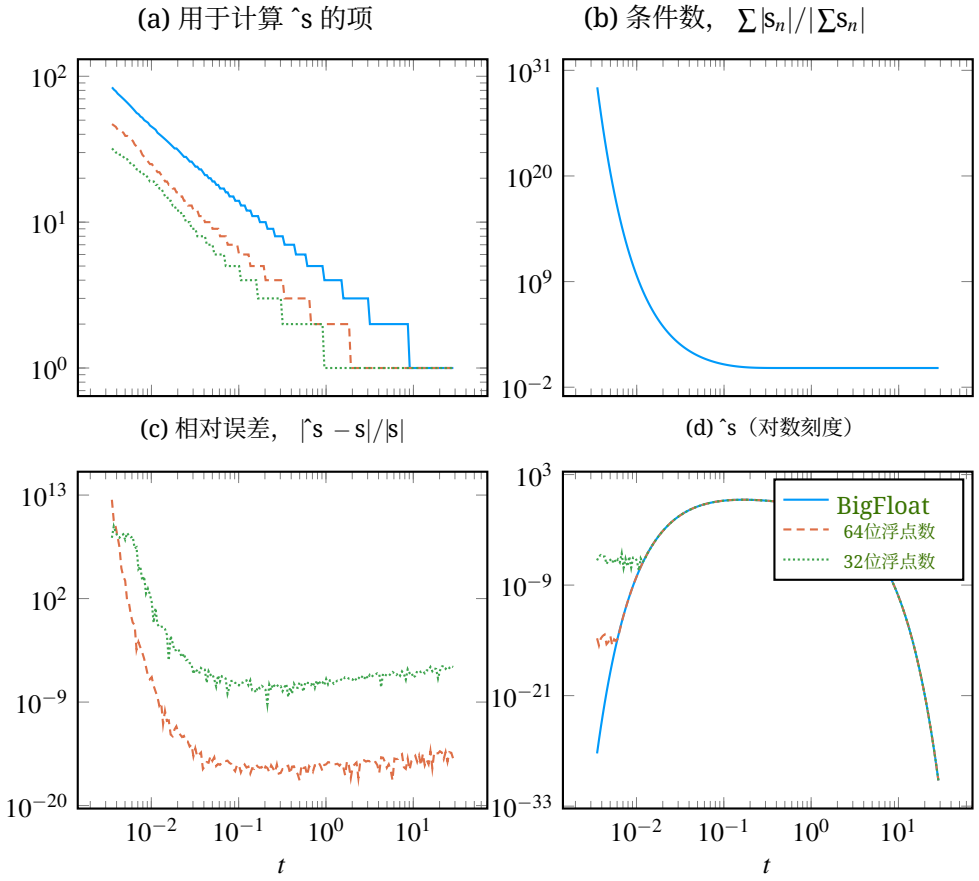
（1）在精确算术中，要以固定的相对精度近似 s，　$|s(t) - \hat{}s(t)|/|s(t)| < \varepsilon$，所需的项数与 t 成反比（图 1(a)）。（2）使用浮点运算计算的级数 $\sum_n s_n$，其相对误差会随该数列的条件数 $\sum_n |s_n|/|\sum_n s_n|$ 增大。对于标准扩散曲线，当 t $\to 0$ 时，这一数值会极快增长（图 1(b)）。在双精度运算下，当 t < 0.006 时，计算结果将不再有任何有效数字（图 1(c,d)），甚至可能出现符号错误。

我们通过在不同浮点系统中计算近似值 ˆs 来展示这些缺陷；所用无穷求和项的数量足以使浮点值趋于稳定。

算法 1 Equation(1) 在 Julia 中 ## 通过不断添加项来计算标准扩散曲线，直到浮点值不再发生变化。# # - 将 abs=true 设为计算 \sum | s_n # - 将 infty=k 设为仅计算 k 项 function sdc_direct(t::T; abs=false, infty=typemax(Int64))::Tuple{T,Int64} where T <: AbstractFloat tau = T(pi)^2 * t / 4 s =zero(t)s_old = copy(s) sign = abs ? 1 : -1 for n in 0:infys old = s¯s += sign^n * (2n + 1) * exp(-(2n + 1)^2 * tau) if (s_old ==s)return (s * pi, n) endendreturn (s * pi, infty + 1) end;

作为真实值的替代，我们将使用相同的算法，但采用 Julia 的 BigFloat （一个用于GNU MPFR 的接口） GNU MPFR （Fousse 等人，2007），具有 2^{-256} 精度算术，能够提供 ~77 位的相对精度。

图1。使用直接求和（公式（1））



为了解决这个问题，我们使用标准扩散曲线满足的一个非凡函数方程 ，

$$(\pi t)^{3/2} s(t) = s((\pi^2 t)^{-1}), \tag{2}$$

这可以利用 泊松求和公式 以及各种 傅里叶变换恒等式来证明。这意味着，要计算 $s(t)$ 在$t < \pi^{-1}$ （直接求和在此处不稳定），我们可以计算求和 $s(\hat{t})$ 在 $\hat{t} = (\pi^2 t)^{-1} > \pi^{-1}$ （直接求和在此处稳定）。

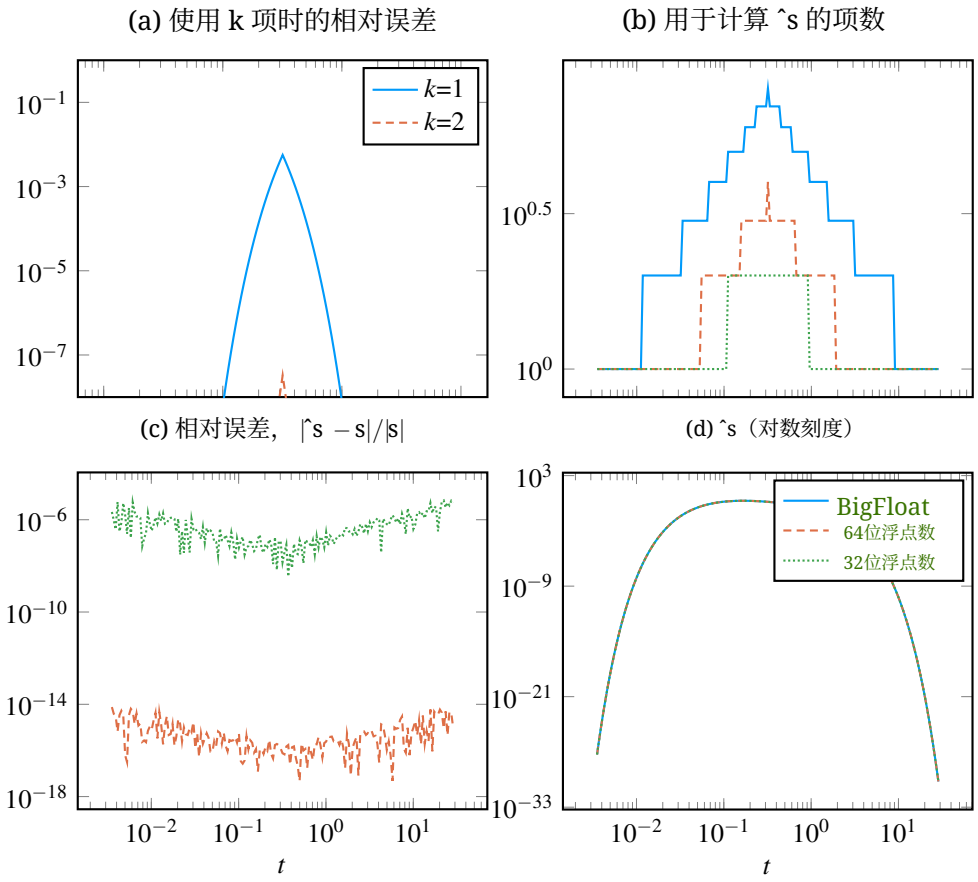
算法2 方程（2）中的 Julia

```
## 根据公式 (2) 计算标准扩散曲线
函数 sdc(t::T; infty=typemax(Int64))::Tuple{T,Int64} 其中T  <: AbstractFloat
    t_帽子 = 1/ (T(pi)^2 * t)
    如果 isinf(t_hat)
        返回 (zero(t)       , 0)
    end
    如果t > t _hat
        返回sdc_直接(t, infty=infty)
    else
        s_prime = sdc_直接(t_hat, infty=infty)
        返回 (s_prime[1]/          (t * T(pi))^(3/2), s_prime[2])
    end
end;
```

使用这种方法：

- 在精确算术中，对于所有 t，只需求和中的第一项即可将 s(t) 近似到 $< 0.6\%$ 的相对误差以内；而要达到 $< 4 \cdot 10^{-6}\%$ 的相对误差，对于所有 t 只需两项（图 2(a)）。
- 在浮点运算中，求和最多需要四项即可在双精度下收敛（图 2(b)）。

图 2. 使用函数方程（方程（2））



参考文献

Fousse、Laurent、Guillaume Hanrot、Vincent Lefèvre、Patrick Pélissier 和 Paul Zimmermann（2007年6月）。“MPFR”。载于：ACM《数学软件汇刊》33.2，第13页。DOI：10.1145/1236463.1236468。Gleaves、John T.、Gregory S. Yablonskii、Phungphai Phanawadee 和 Yves Schuurman（1997年10月）。“TAP-2：一种问询动力学方法”。载于：《应用催化A：综合》160.1，第55–88页。DOI：10.1016/s0926-860x(97)00124-5。Kunz、M. Ross、Rakesh Batchu、Yixiao Wang、Zongtang Fang、Gregory Yablonsky、Denis Constales、James Pittman 和 Rebecca Fushimi（2020年12月）。“逆扩散的概率论：从瞬态实验中提取传输/动力学时间依赖性”。载于：《化学工程杂志》402，第125985页。DOI：10.1016/j.cej.2020.125985。Phanawadee、Phungphai（1997）。“TAP克努森脉冲响应实验的理论与方法”。英文。博士论文，第214页。ISBN：978- 0-591-58086-0。URL：https://www.proquest.com/docview/30441472。Yablonsky、G.S.、Maria Olea 和 G.B. Marin（2003年5月）。“产物时间分析：基本原理、应用与理论”。载于：《催化杂志》216.1-2，第120–134页。DOI：10.1016/s0021-9517(02)00109-4。Yonge、Adam、M. Ross Kunz、Rakesh Batchu、Zongtang Fang、Tobin Issac、Rebecca Fushimi 和 Andrew J. Medford（2021年9月）。“TAPsolver：用于TAP反应器实验模拟与分析的Python软件包”。载于：《化学工程杂志》420，第129377页。DOI：10.1016/j.cej.2021.129377。Zheng、Xiaolin（2009）。“切中要点：利用产物时间分析（TAP）弥合简单与复杂催化系统之间的差距”。英文。博士论文，第179页。ISBN：978-1-109-31864-7。URL：https://www.proquest.com/docview/30502187。