arXiv:2602.11006v1 [physics.comp-ph] 11 Feb 2026

用于将蒙特卡罗模型耦合到连续介质模型的噪声平衡的多层在线稀疏网格代理模型：在多相催化中的应用

Tobias Hülser*和 Sebastian Matera†马克斯·普朗克学会弗里茨·哈伯研究所，柏林，德国

2026年2月12日

摘要

利用高保真微观蒙特卡罗模型为连续介质模型提供非线性响应的多尺度模拟，很容易变得计算上难以处理。高保真蒙特卡罗模型的代理模型可以克服这一问题，但也带来一些挑战。其中一个挑战源于底层蒙特卡罗数据中的采样噪声，它会导致无法控制的误差，可能损害代理模型，即使在无噪声数据的情况下，该代理模型本可以达到很高的精度。另一个挑战则来自“维数灾难”，即响应取决于许多宏观变量时所面临的问题。本文通过一种新颖的噪声平衡稀疏网格插值方法应对这些问题；该方法以准最优的方式控制每个数据点所需的蒙特卡罗采样量。该方法还结合了多尺度模拟过程中的多层在线构建。除了高效之外，这种方法尤为吸引人的一点是易于使用：只需一个超参数，即可控制整个代理模型的构建过程——从保证收敛的代理模型精度，到需要生成哪些数据及其精度。本文通过多相催化领域中的复杂示例展示了该方法，将微观动力学蒙特卡罗模型融入宏观反应器模拟。**关键词：**异质多尺度建模、随机模拟器、计算流体动力学、微观动力学建模、误差控制

*huelser@fhi.mpg.de
†matera@fhi.mpg.de

1 引言

多尺度现象普遍存在于自然界和工业中的许多过程中，因此需要专门的建模与模拟方法。其中一类方法是异质多尺度建模，即采用微观高保真模型（HFM）来闭合粗粒化模型的方程 [1]。这种闭合通常不止于确定某些参数；高保真模型还可充当一个函数，用于表示非线性系统对粗粒化变量变化的响应。相应的耦合模拟可能会带来巨大的计算开销，甚至难以实现，因为高保真模型通常计算成本较高，且在粗粒化模拟过程中需要反复求值。

因此，近年来，使用代理模型取代昂贵的高保真模型已日益普遍：代理模型以较低成本，在可行数量的高保真评估基础上近似真实函数。由于高保真模型的响应可能非常通用，因此最好采用精度可调的灵活代理策略。在多尺度建模领域，已有多种不同方法得到成功应用，例如样条 [2], Shepard 插值 [3, 4, 5], 核方法 [6, 7],随机森林 [8, 9], 神经网络 [10, 11] 或原位自适应制表（ISAT） [12, 13, 14]。

然而，代理建模也带来了新的挑战，尤其是在多尺度建模领域。首要挑战在于提高效率，既要降低生成训练数据的成本，也要在较小程度上缩短代理模型在耦合模拟过程中响应查询所需的时间。在这方面，一个重要问题是，代理模型往往需要近似高维域上的函数。例如，在含有多种化学物种的反应流中，高保真模型会给出作为物种浓度函数的反应速率 [15]。在这种情况下，代理模型需要克服所谓的维数灾难，即维数升高时，所需的“训练”数据量不应激增 [16]。第二个主要挑战源于多尺度建模本身的复杂性，而这本就要求具备高度的专家知识，以便所涉及的粗粒化模型、高保真模型（HFM）及相应的模拟方法。因此，易于使用且能自动运行的代理方法更为可取。理想情况下，这类方法应只有一个超参数，用于控制代理模型的整个构建过程，包括“训练集”的设计以及代理模型的误差。张量网格样条等经典数值方法通常具备这类策略，但会受到维数灾难的影响。另一方面，机器学习方法在更高维情形下通常也表现良好，但往往包含大量超参数，这些参数对代理模型精度的影响尚不明确，而且缺乏明确的“训练集”设计和提高精度的策略。最后，大多数高保真模型都需要通过某种数值方法进行评估，因此数据会带有一定误差；不过，可以通过调整每个数据点所投入的计算量来控制误差。因此，代理模型的精度受两类误差影响：i）使用有限数量的数据点所导致的代理模型离散化误差；ii）由于用于近似真实高保真模型响应的 CPU 时间有限而产生的模型评估误差。即使我们拥有足够多的数据点 [17]，后一种误差也可能完全损害代理模型的精度。另一方面，基于较少数据点构建的粗略代理模型，无法从高精度、因而成本高昂的高保真模型评估中获益。此时，计算预算可能已经花在精度不必要地高的高保真模拟上，而非增加数据量，从而限制了精度。当高保真模型需要某种蒙特卡罗采样时，这尤其成问题，因为其噪声误差收敛缓慢。连续介质模型与某种分子模拟模型耦合、以封闭其方程组，就是一种常见的多尺度设置，例如分子动力学 [18, 19, 20]。关于量化含噪数据对代理模型精度的影响以及如何尽量减小这种影响，已有大量文献，例如 [21, 22, 23]。然而，据我们所知，针对代理建模中如何通过控制每个数据点的采样工作量来平衡采样误差与离散误差的研究相对较少 [24, 25, 26]。

本研究提出一种代理建模方法，用于应对蒙特卡罗高保真模型面临的这些挑战。该方法基于我们近期开发的多层在线稀疏网格方法（ML-OTF-SG），该方法最初是为准精确高保真模型设计的 [15]。它利用稀疏网格（SG）在高维情形下已验证的快速收敛性[27, 28, 29], ，并结合多层在线构建。这一策略利用了这样一个事实：在耦合模拟过程中，通常只会访问粗粒化变量空间的一个小子域；在迭代求解过程中，只有解附近才需要高精度代理模型。除了实现较高的数据效率（以数据点数量衡量）外，ML-OTF-SG策略还只有一个超参数，即最大稀疏网格层级 L，它控制精度以及需要添加哪些高保真数据。此外，在线构建具有自洽性，也就是说，在迭代求解过程的不同阶段进行相同查询，都会得到相同响应。对于一般代理策略与在线构建的结合而言，这一点很难实现，但对于确保耦合模拟的数值稳定性也至关重要 [30]。我们还通过平衡稀疏网格离散误差和含噪蒙特卡罗模拟结果的影响，进一步完善了该方法。为此，我们将代理模型的预期平方二范数误差分解为稀疏网格离散误差和采样误差。平衡这两种误差，便可确定每个数据点所需的蒙特卡罗采样量。这需要估计离散误差；为此，我们提出一种能够保证收敛的启发式策略。我们以一种保持 ML-OTF-SG策略便捷特性的方式进行这种噪声平衡，整个过程由最大层级 L控制。此外，我们保留了自洽的在线构建特性，因此求解器几乎可以与任意粗粒化非线性求解器以黑箱方式配合使用，并保证收敛且内置收敛性测试。

我们在第2节中概述适用于抽象连续介质模型的方法论，并以一般随机模型作为高保真模型的基础。虽然我们认为该方法论在更广泛的场景中也很有用，但连续介质场景尤其适合动态策略，因为粗粒化变量本身就是空间和时间的函数。因此，高保真模型输入空间中被访问的子域将是低维的，与输入空间本身可能具有的高维特性形成对比。在第2.1节中，我们回顾 ML-OTF-SG 方法论；在第2.2节中，我们讨论如何平衡蒙特卡罗型模型中的离散化误差和噪声误差。我们在多相催化领域的实际问题上展示该方法论，即将所谓的第一性原理动力学蒙特卡罗（1p-kMC）模型与稳态固定床反应器模型耦合。一方面，这是出于多尺度建模对多相催化至关重要这一点的考虑：化学理解通常需要原子和电子尺度的洞察，而相关目标则是宏观转化率和选择性[31]。此外，1p-kMC 模型高度非线性的响应极具挑战性，难以近似[32]。在所有测试案例（第3节）中，噪声平衡的 ML-OTF-SG 都以适中的计算成本取得了很高的精度。在第4节中，我们讨论研究结果，以及改进和测试该方法论的未来可能方向。

2 方法论

我们考虑一个关于未知场 $F\colon \Theta \to \mathbb{R}^s$ 的抽象连续体问题，其中 Θ 是时空坐标的 $Q-$ 维区域，即 $Q \leq 4$，而 s 是目标场维数，例如反应流问题中的物种数量。一般方程写为

$$\Gamma(F, G)(q) = 0 \tag{1}$$
$$G(q) = g(X(q)) \tag{2}$$
$$X(q) = (F(q), \nabla_q F(q), ...) \tag{3}$$

其中，Γ是作用于函数 $F(q)$ $G(q)$ 的一般非线性（微分）算子，这些函数描述了体方程以及边界条件，q 为空间和时间坐标。空间梯度记为 ∇_q。函数 $G\colon \Theta \to \mathbb{R}^{s'}$ 由场 F 和本构函数（CF） g 隐式定义，我们假设该函数满足

局部性。也就是说，场 G 在特定位置 q 处的值，是场 F 给出的值 $X(q)$及其（部分）导数的函数。方程（2）中的省略号表示 $X(q)$可能包含任意空间导数，但我们假设 X 具有有限维数 d。这种设定涵盖了许多类型的问题，从弹性力学（其中 g 描述应力与变形梯度之间的关系），到流体混合物中的传输（其中通量取决于浓度及其梯度）。在第 3 节中，我们研究了描述多相催化中所谓固定床反应器的稳态对流-扩散-反应方程，其中本构函数将局部反应速率与局部浓度联系起来。

通常，问题公式（1）无法解析求解，我们必须通过离散化获得数值近似。在大多数实际情形中，离散模型使用某种迭代求解器求解，例如某种牛顿求解器。这会产生场 F的解 F_h^m的近似序列，其中 m 是迭代索引， h 表示离散化的分辨率，例如使用均匀网格时的网格间距，或自适应方法中的容差准则。我们仅考虑对场 F_h^m至多需要一阶导数的迭代格式。此类格式的抽象形式为

$$F_h^{m+1} = \Psi_{\Gamma,h}^m(F_h^m, \{G_i^m\}_{i=1}^{M_m}, \{D^m\}_{i=1}^{M_m} ...), \quad (4)$$

$$G_i^m = g(\tilde{X}_i^m), \; D_i^m = \nabla_X g(\tilde{X}_i^m), \quad (5)$$

其中，公式（4）中的省略号表示可能依赖于迭代过程的历史，而 ∇_X是对~本构函数的自变量所取的导数。公式（5）中的自变量 X_i^m由近似 F_h^m得到，例如通过插值到某个（辅助）离散节点q_i。所述抽象方案涵盖多种离散化与迭代求解器，包括第3节中采用的有限差分与拟牛顿求解器的组合。

先验而言，除了可从宏观连续介质理论推导出的一些约束外，本构函数通常是未知的 [33, 34]。解决这一问题的一种多尺度建模方法是采用一个参数依赖于变量 X 的微观高保真模型（HFM）。我们考虑这样一种情况：我们有一个随机微观模型S ，且本构函数由相应的条件期望给出，并可经过某种非线性变换T，即

$$G(X) = T(E(S|X)). \quad (6)$$

在示例第3节中， S 将给出描述催化循环中反应事件相互作用的马尔可夫跳跃过程的结果。

条件期望通常无法精确计算，而必须通过对随机模型进行蒙特卡罗模拟来估计。也就是说，对于固定参数 X ，我们通过模拟多个随机实现来近似 $G(X)$，并取其经验均值。这会给直接耦合计算带来一些严重问题：在迭代方案 (4) 和 (5) 中，每次查询 CF 评估时都会使用这类估计值。首先，分子动力学或动力学蒙特卡罗（参见第3节）模拟等抽样方法的计算成本相当高，而且收敛速度很慢。其次，估计值包含有限的随机误差，必须加以控制，以免破坏通常针对确定性问题设计的迭代格式。由于预计每次迭代所需的 CF 评估次数 M_n 很多，这两点使得这种直接耦合方法非常不切实际。其结果是，即使是非常简单的问题，也无法在当今及可预见未来的计算机硬件上求解。此外，许多非线性求解器需要导数信息，而这类信息通常很难通过抽样方法获得，因而进一步增加了计算负担。

CF 评估带来的高计算负荷可以通过使用代理模型大幅降低，即使用能够近似真实 CF、并可在计算机上快速求值的计算模型 [35, 36, 37]。这类模型通常具有一些参数，这些参数根据数量相对较少的 CF 参考评估进行调整。在连续体模拟过程中，这些代理模型随后会替代式 (5) 中的真实 CF。

因此，在上述多尺度设置中，实际仿真的一个核心目标是找到合适的代理模型，使其训练数据的生成只需消耗可控的计算资源——

资源。对此，一项挑战在于输入参数集合 X 可能具有很高的维度，这往往会导致经典方法需要过量的数据。为实现流畅的工作流程，代理模型还应便于控制其离散误差和数据生成过程，即确定在哪些 X 取值下必须评估原始本构函数。理想情况下，代理模型策略还应以目标为导向，即充分利用代理模型将用于执行查询（5）这一点。为利用准精确本构函数评估解决这些问题，我们近期提出了一种多层在线稀疏网格方法（ML-OTF-SG） [15], ，并将在第2.1节中回顾该方法。上述设置还带来了一项额外挑战：高保真模型只能进行近似评估，且评估结果带有一定的随机噪声。在第2.2节中，我们将稀疏网格插值的总误差分解为离散误差和噪声引起的误差。通过平衡这两种误差来源，我们为 ML-OTF-SG 扩展了对每个数据点采样工作量的近乎最优控制，从而得到一种具有收敛保证的方案。

2.1 多层在线稀疏网格

稀疏网格（SG）最常见于偏微分方程和不确定性量化领域 [38, 39, 40, 29, 41, 42]。然而，稀疏网格插值函数（SGI）具备诸多优势，使其特别适合作为多尺度建模中的替代模型。除了能够在高维空间中准确插值之外，其易用性也值得关注：只需一个超参数，便可同时控制数据生成过程和离散误差 [27]。多层在线稀疏网格（ML-OTF-SG）基于某一类稀疏网格插值函数构建，这类插值函数能够仅在查询点处进行局部细化；也就是说，随着查询的到来，稀疏网格插值函数会动态构建。借鉴非线性多层方法的思想，ML-OTF-SG 还利用了这样一个事实：远离解的区域并不需要精确插值 [15]。

为介绍 ML-OTF-SG 方法论，我们考虑一个多维函数 $f \quad [-0.5, 0.5]^d \mapsto :$ 。在上述语境 $\mathbb{R}^{s'}$ 中，这意味着 f 与

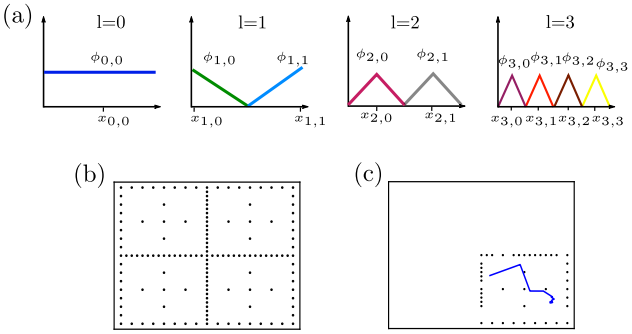


图1：（a）稀疏网格构造中使用的不同层级的一维基函数$\phi_{l,\ i}\ l$ 。（b）二维规则稀疏网格。（c）动态构造的稀疏网格，“动态”评估点以蓝色表示。

原始本构函数（CF） g 通过对其自变量进行适当的可逆变换 t 相关联，即 $X = t(\mathbf{x})$ 和 $f(\mathbf{x}) = g(t(\mathbf{x}))$ 。ML-OTF-SG 方法采用基于分段线性插值 [28, 40, 29, 41] 的 SGI f_L 层级结构。插值层级 L 控制该层级中相应成员的精度， L 越大，模型越精确。插值函数 f_L 定义为

$$f_L(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{l},|\mathbf{l}|_1 \leq L} \sum_{\mathbf{i} \in I_\mathbf{l}} \alpha_{\mathbf{i},\mathbf{l}} \phi_{\mathbf{i},\mathbf{l}}(\mathbf{x}) \tag{7}$$

其中，$\alpha_{\mathbf{i},\ \mathbf{l}}$ 是所谓的层次余量，$\mathbf{l} \in \mathbb{N}_0^d$ （层级索引）和$\mathbf{i} \in \mathbb{N}_0^d$ 是多重指标。每个层级$\mathbf{l} \in \mathbb{N}_0^d$ 对应一组基函数及相应的指标集 $I_\mathbf{l}$。基函数（BFs）$\phi_{\mathbf{l},\ \mathbf{i}}$ 是以下各项的张量积

$$\phi_{\mathbf{l},\mathbf{i}}(\mathbf{x}) = \phi_{l_1,i_1}(x_1)\phi_{l_2,i_2}(x_2)...\phi_{l_d,i_d}(x_d), \tag{8}$$

由一维层次分片线性有限元基函数构成

$$\phi_{l,i}(x) := \begin{cases} 1, & l = 0 \\ \max(1 - 2^l|x - x_{l,i}|, 0), & \mathrm{l}{>}0 \end{cases} \tag{9}$$

其中， $l \geq 0$ 表示层次级别， i用于区分具有相同层次级别 l的不同基函数。一维网格点 $x_{l,\ i}$ 可递归地

定义为 $x_{0,\ 0} = 0$、 $x_{1,\ 0/1} = \mp 0.5$， $x_{2,\ 0/1} = \mp 0.25$以及 $x_{l,\ i} = x_{l-1,\ \lfloor i/2 \rfloor} - (-1)^{\ i}/2^l$，其中 $l > 2$。这里， $\lfloor i/2 \rfloor$是下一个最小整数。层次级别为 $l \in \{0, 1, 2, 3\}$ 的一维基函数如**图 1a** 所示。

SGI f_L**(x)** 是通过采用所有满足 $|\mathbf{l}|_1 = \sum_i l_i \leq L$ 的基函数，并在相应网格点 $\mathbf{x_{l,\ i}} = (x_{l_1,i_1} \dots x_{l_d,i_d})^d$ 处对原函数进行插值得到的。也就是说，我们必须对公式（7）中使用的 d 维基函数 $\phi_{\mathbf{l,i}}$ 所对应的所有网格点 $\mathbf{x_{l,i}}$ 计算原函数 f。由此可得到余量 $\alpha_{\mathbf{i,l}}$，并根据以下要求得到 SGI f_L

$$f(x_{\mathbf{l,i}}) =: f_{\mathbf{l,i}} = f_L(\mathbf{x}_{\mathbf{l,i}}). \tag{10}$$

请注意，SGI 限制了多维基函数 $\phi_{\mathbf{l,i}}$ 的总层级，即 $||\mathbf{l}||_1 = \sum_i l_i \leq L$。这与通常的张量网格不同，后者允许一维基函数的所有可能乘积。通过逐维限制层级，例如 $l_i \leq L$，即可得到这些乘积。因此，稀疏网格会与经典张量网格大不相同。作为示例，我们在图**1b**中展示了 $L = 5$ 二维稀疏网格的网格点。该方法有助于缓解“维数灾难”，即可以证明，离散误差 $||f - f_L||_2$ 可由以下表达式界定

$$||f - f_L||_2 \leq C_1 2^{-2L} \cdot L^{d-1}, \tag{11}$$

$$||f - f_L||_2 \leq C_2 M_L^{-2} \log^{2(d-1)} M_L \tag{12}$$

对于具有有限混合二阶导数的函数，其中 C_1， C_2 是与 L 无关的常数，而M_L 是 SGI [27]中的网格点数量。这与传统方法形成对比，在传统方法中，误差表现为 $O\left(M^{-r/d}\right)$（其中包含某个常数r），且收敛会随着维数 d的增加而变差。关于 SG，尤其是本文采用的稀疏网格基，更详细的讨论请参阅文献 [27, 28, 40, 41, 43]。

稀疏网格代理模型 f_L 随后会在用于求解多尺度问题的数值方案公式（5）中取代真实 CF。ML-OTF-SG 方法基于这类稀疏网格来实现这一目的，从而减少对昂贵函数 f [15] 的求值次数。为此，我们首先注意到，在某个查询点 $\mathbf{x}_q$ 处的插值 f_L 仅取决于那些在 $\mathbf{x}_q$ 处不为零的基函数（BF）所对应的值 $f_{\mathbf{l,i}}$ $\phi_{\mathbf{l,i}}$。由于基函数仅在一个随 $2^{-||\mathbf{l}||}$ 增大而缩小的区域内非零，这意味着，如果只关心在 x_q 处的插值，就不需要大量数据 $f_{\mathbf{l,i}}$。迭代方案需要多次查询本构函数，但这些查询预计只会落在 $[0, 1]^d$ 的一个较小子域内，即高保真模型可能的输入值范围。当输入的维数 d 较高时，这一点尤为明显。在每次迭代中，近似解 F_h^m 是时空坐标 $Q \leq 4$ 的函数。查询由这些函数产生，迭代求解器也会逐步改进近似解。这意味着，在求解过程中，查询只会访问一个低维区域（或其邻域）。再结合这样一个性质：在查询点处计算稀疏网格代理模型只需要所有 $f_{\mathbf{l,i}}$ 中的一个子集，就可以构建一种高效且一致的动态方案。

从概念上讲，我们从一个 SG f_L 开始，其中$f_{\mathbf{l,\ i}}$ 的值尚未定义。当收到查询时，我们会将这些未定义值替换为正确的值，以便在查询点进行插值。我们只针对这些网格点实际运行高保真模型的模拟。收到下一个查询时，我们会再次执行相同操作，当然只替换未定义的值。在实践中，我们采用一种仅保存已定义网格点的数据结构，并在需要添加新的网格点和仿真数据时进行扩展。对于所选的基函数，可以通过自洽的方式完成这一过程，使得动态版本的f_L**(x)**在查询点处始终与对应的完整 SG 给出完全相同的值，而且在高保真模拟方面的成本从不更高。图**1c**展示了二维情况下动态细化网格的效果，其中蓝色曲线表示一条任意的解轨迹。只有图中所示的网格点才需要计算高保真函数 f。

这一思路通过采用一种最初为求解非线性偏微分方程而提出的多层方法[44]得到了进一步完善。在我们的改进方法中，我们从初始插值层级 L_0 开始，并求得相应的解。随后，我们逐步提高层级，并将先前得到的解作为初始值。

这一过程会持续进行，直到达到收敛。其依据是，远离真实解时，并不需要精确的代理模型。随着层级提高，我们逐渐收敛到真实解，从而避免在远离解的区域进行不必要的计算。此外，该过程已内置收敛性测试。而且，多层方案与噪声平衡方法相得益彰，我们将在下一节介绍后者。更多细节请参阅我们此前的论文[15]。

2.2 蒙特卡罗类型模型

上述概述的 ML-OTF-SG 方法隐含地假设，我们可以评估函数 f，而不会受到底层高保真模拟带来的任何误差。在我们先前的工作中 [15], ，这一假设是合理的，因为所采用的平均场模型可以在数值误差可忽略不计的情况下求解。然而，对于更复杂的模型，仅运行精度极高的高保真模拟往往难以实现。这一点对于蒙特卡罗类型模型尤其成立，因为公式（6）中的期望必须通过抽样来估计，而其收敛速度非常缓慢。除了离散化误差（即使进行精确的高保真模型评估也会存在）之外，代理模型的精度还会受到这些额外误差的影响。必须平衡这些误差，以确保代理模型收敛到真实本构函数（CF），并实现高效耦合。

如前所述，我们假设给定输入 X 对应的本构函数（CF）值，源自某种参数化随机模型 $S(\mathbf{x})$，即 $S(\mathbf{x})$ 取自条件概率分布 $P(S|\mathbf{x})$。我们进一步假设，存在某种蒙特卡罗模拟，可生成相互独立的样本。当公式（6）中的变换 T 为仿射变换时，网格点处真实本构函数（CF）值 $f_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 的估计值 $\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 满足

$$\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i}} = \frac{1}{N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}} \sum_{n=1}^{N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}} T(s_{\mathbf{l},\mathbf{i}}^n) = f_{\mathbf{l},\mathbf{i}} + \epsilon_{\mathbf{l},\mathbf{i}} \tag{13}$$

其中，我们使用经验均值来估计根据$N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 个样本 $\{s_{\mathbf{l},\mathbf{i}}^n\}_{n=1}^{N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}}$得到的式（6）中的条件期望。$\epsilon_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 与真实 CF 值 $f_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 之间的偏差是零均值随机噪声，其统计量取决于 $N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 和$\mathbf{x}_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$。

令f_L为截至层级 L 的完整稀疏网格近似，使用 $f_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 和 $\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$。为控制噪声引入的误差，我们考虑期望平方二范数误差 $E(||f - \tilde{f}_L||_2^2)$，并对 $\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$的随机性取平均，其中平均是相对于$\tilde{}$而言的。对于假设的仿射变换和独立样本，该误差度量可分解为

$$\begin{aligned} E(||f - \tilde{f}_L||_2^2) &= ||f - f_L||_2^2 + E(||f_L - \tilde{f}_L||_2^2) \\ &= ||f - f_L||_2^2 + \sum_{\mathbf{l},|\mathbf{l}|_1 \le L} \sum_{\mathbf{i} \in I_{\mathbf{l}}} z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} \mathrm{Var}(\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i}}) \end{aligned} \tag{14}$$

其中，系数 $z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} > 0$可预先计算，无需了解函数 f 或其逐点估计所用随机模型的任何信息。推导过程见附录 A.2。这样，我们将误差分解为两个相互独立的部分：无噪声离散误差$||f - f_L||_2^2$和噪声引起的误差 $E(||f_L - \tilde{f}_L||_2^2)$。$= \sum_{\mathbf{l}} \sum_{|\mathbf{l}|_1 \le L} \sum_{\mathbf{i} \in I_{\mathbf{l}}} z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} \mathrm{Var}(f_{\mathbf{l},\mathbf{i}})$，后者在无噪声情况下为零。插值误差 $||f - f_L||_2^2$ 由插值层级 L 控制，且完全独立于函数值近似的随机性。相比之下，噪声引起的误差$E(||f_L - \tilde{f}_L||_2^2)$可根据估计值 $f_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$的方差 $\tilde{}$计算。估计值$f_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 只是 $T(S(\mathbf{x}_{\mathbf{l},\mathbf{i}}))$ 的经验均值，其方差为 $\mathrm{Var}(T(S(\mathbf{x}_{\mathbf{l},\mathbf{i}})))/N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$。

为了利用这一分解来控制每个网格点的采样工作量$N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$，我们假设变换后的随机模型 $T(S(\mathbf{x}))$的方差存在一个上界 V，且该上界与$\mathbf{x}$无关。由此，噪声引起的误差具有一个上界

$$E(||f_L - \tilde{f}_L||_2^2) \le V \sum_{\mathbf{l},|\mathbf{l}|_1 \le L} \sum_{\mathbf{i} \in I_{\mathbf{l}}} z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}^{-1}. \tag{15}$$

现在，我们要求该界限小于某个预先设定的值 $\epsilon_L^2 > 0$，并在此约束下最小化总成本，即最小化样本总数 $\sum_{\mathbf{l}} \sum_{|\mathbf{l}|_1 \le L} \sum_{\mathbf{i} \in I_{\mathbf{l}}} N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$ 同时允许不同的 $N_{\mathbf{l},\mathbf{i}}$独立变化。对于层级为

L 的稀疏网格，我们得到每个网格点的采样工作量

$$N_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} \geq \frac{V}{\epsilon_L^2} Z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} \tag{16}$$

其中，我们引入了索引 L，以表示对最大层级 L 的依赖，并使用缩写 $Z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L} := \sqrt{z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L}} \sum_{\mathbf{l}\ ||\mathbf{l}||_1 \leq L} \sum_{\mathbf{i} \in I_{\mathbf{l}}} \sqrt{z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L}}$。根据公式（16）选择样本数量，将对 ϵ_L 的任意选择得到一种收敛格式；随着 L增加，该格式会衰减至零。

为了进一步了解如何选择 ϵ_L，我们研究公式（14）中的分解。这意味着，将具有较小离散误差 $||f - f_L||_2$的精细稀疏网格与不准确的抽样（即较大的 ϵ_L）结合起来，会浪费网格点，因为采样误差将主导总近似误差。相反，抽样极其充分的数据对于仅有粗糙稀疏网格的情况影响很小，因为总误差由离散误差主导。因此，我们预计当采样误差与离散误差处于同一量级时，能够实现最佳平衡。现在，$||f - f_L||_2$ 是未知的，尤其是对于 ML-OTF-SG策略而言，因为我们并未构造完整的稀疏网格。因此，我们需要一个合理的近似，而一个显而易见的选择是公式（11）中的界。通常，该界会在低层级时严重高估误差，只有在层级较大、趋于极限时才会反映真实误差。因而，对于较低的L，我们会得到过高的噪声误差，使误差平衡仅在高层级时有用，而在更高维度中，我们很可能永远无法达到这一极限。然而，界（11）意味着，二阶以上的误差衰减，即 $||f - f_L||_2 = O(2^{-2L})$，将是一种巧合；只有在较大 L的渐近极限下，才能期待二阶衰减。因此，我们为 ϵ_L选择一阶衰减，即

$$\epsilon_L = C_\epsilon 2^{-L} \tag{17}$$

这是在采样误差的衰减与采样工作量随 L 增加之间的良好折衷。

上述分析得出两个控制采样工作量和误差平衡的常数，C_ϵ 以及方差的上界 V。后者可以通过将公式（16）转化为估计值方差的上界来消除来消除

$$\mathrm{Var}(\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i},L}) \leq C_\epsilon^2 \frac{1}{Z_{\mathbf{l},\mathbf{i},L}} 2^{-2L}, \tag{18}$$

其中 $\mathrm{Var}(\tilde{f}_{\mathbf{l},\mathbf{i},L})$ 可通过在线获取少量样本来估计。剩余常数 C_ϵ 是一个原则上可自由选择的参数。为了获得一个既不会导致过度抽样、也不会造成抽样质量过差的取值，我们采用一种针对 ML-OTF-SG 的启发式策略。对于 ML-OTF-SG，我们无需控制整个超立方体上的误差，只需控制实际访问过的子集上的误差。因此，我们创建一个完整的 $L = 1$-稀疏网格 f_1，并逐步增大 C_ϵ，直到采样误差相较于插值的范数足够小。随后，我们使用该稀疏网格运行耦合模拟，并获得连续体模拟相关空间点处的粗略近似值$\mathbf{x}_g$ ，也就是说，在这些空间点处必须计算本构函数。对于这些$\mathbf{x}_g$，我们通过对随机模型进行抽样，获得真实本构函数值的参考估计值 $f_{\mathrm{R},g}$，并获取由 $L = 1$-稀疏网格提供的相应值$f_1(\mathbf{x}_g)$。然后，我们通过要求满足以下条件来确定 C_ϵ

$$\epsilon_{L=1} = \sqrt{\frac{1}{N_{\mathrm{spatial}}} \sum_{g=1}^{N_{\mathrm{spatial}}} \left(f_{\mathrm{R},g} - \bar{f}_1(\mathbf{x}_g)\right)^2} \tag{19}$$

其中， N_{spatial} 为空间点的数量。公式（19）右端的项是对 $[-0.5, 0.5]^d$ 所占据、解所在子域上的（加权）二范数误差的估计值。这相当于上文所考虑的、定义在整个区域 $[-0.5, 0.5]^d$上的$||f - f_{L=1}||_2$，因此公式（19）是 ML-OTF-SG 中一种合理的选择。请注意，该过程只需较低精度即可进行，因为 ϵ_L 只能定性地反映离散误差。如果空间点数量 N_{spatial} 很大，则可仅从所有点中随机选取一个较小的子集来计算公式（19）中的经验均值，从而大幅降低采样参考计算的计算成本。

为简便起见，上述推导针对的是仿射变换 T （参见公式（6））。在实际应用中，采用更灵活的非线性

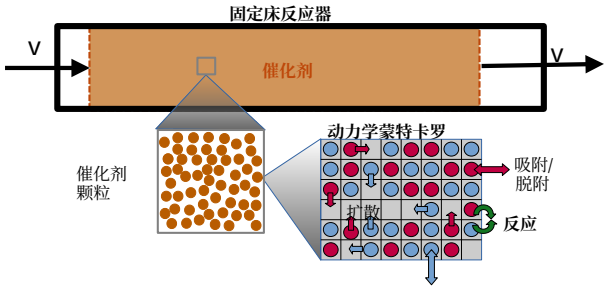


图2：固定床反应器中非均相催化多尺度建模示意图。

变换或许更为合适。原因可能是这样更容易对变换后的期望进行插值，或者能得到更紧的方差界，从而为每个网格点所需的样本数（公式（16））提供较不保守的估计值。这类一般性的非线性变换会在˜误差分解（14）中引入额外项，因为估计值 $f_{\mathrm{l},\ \mathrm{i}}$除了随机噪声外还会带有偏差。然而，按照规则（16），这些由偏差引起的误差会随着 L 衰减，并满足与（15）类似的保守界，详见附录 A.4。因此，只需控制噪声引起的误差；上述方案也适用于一般的非线性变换，只需相应调整：方差˜Var$f_{\mathrm{l},\ \mathrm{i}}$将通过自助法 [45] 进行估计。

3 测试案例：与非均相催化动力学蒙特卡洛模型耦合的固定床反应器模型

我们通过多相催化领域中的一个简单但符合实际的模型展示这种方法，即通过表面反应转化气态化学物种。在此背景下，我们考虑一个稳态等温固定床反应器，也就是一根填充有催化剂颗粒的管子 [46]。在宏观连续尺度上，我们采用粗粒化描述来刻画气态物种的传输与转化，其中一个代表性体积单元包含大量催化颗粒。

在微观层面，我们通过高维马尔可夫跳跃过程对颗粒表面活性位点上的基元反应相互作用进行建模，并采用动力学蒙特卡罗方法 [47, 31]进行模拟。**图 2**展示了这一跨越微观与宏观尺度的多尺度模型。

我们假设一根直管，可用一组一维对流-扩散-反应方程 [48] 来建模。具体而言，我们考虑

$$v\frac{d}{dq}c_\alpha - D\frac{d^2}{dq^2}c_\alpha = KI(q)\sum_i \nu_{i,\alpha}R_i(\mathbf{c}), \qquad (20)$$

它们在入口（$q = 0$）处满足狄利克雷边界条件（c_α=const.），在出口（位于$q = \Lambda = 10$mm处）满足诺伊曼边界条件（$\frac{\sigma}{d_q}c_\alpha = 0$）。在方程（20）中，$c_\alpha$ 表示物种浓度，而**c** 是所有物种浓度组成的向量。在所有测试中，为简单起见，我们假设混合物的流速为$v = 2.1\times10^{-3}$m/s，扩散系数为 $D = 2.1\times10^{-6}$，并假设所有物种的扩散系数相同。反应被建模为体积源项$KI(q)\sum_i \nu_{i,\ \alpha}R_i$，其中$\nu_{i,\ \alpha}$是 i次反应中物种 α 的化学计量系数，K是单位体积内活性位点的数量。第 i次反应的本征反应活性 R_i 表示单位活性位点、单位时间内该反应事件发生的期望次数。这通常称为周转频率（TOF），且也取决于温度。$I(q)$是一个示性函数，用于表示部分填充惰性颗粒的管道。我们假设，当q为 I时，$= 1$在 $q < \Lambda_C = 8$mm范围内成立，而在 $q \geq \Lambda_C$时为零；也就是说，我们假设最后2 mm填充了惰性颗粒。我们使用 $N_{\mathrm{dis}} = 100$ 个等距网格点，通过中心有限差分对方程（20）进行离散化。为数值求解所得的非线性方程组，我们采用 GNU 科学库 [49, 50]中实现的 Powell 混合方法。模型和离散化所用的默认参数见表1。

TOF 函数 R_i(**c**) 是一个稳态马尔可夫跳跃过程的期望，该过程由一个微观动力学反应机理定义，其速率常数以参数形式依赖于浓度 [47]。

由于该过程具有高维性，除随机生成算子 [51, 52, 53, 54]具有特殊结构的问题外，相应的主方程在数值上难以求解。动力学蒙特卡罗（kMC）方法通过模拟随机过程的无偏样本轨迹，绕过了这一难题。实际上，多相催化的 kMC 模型基于表面吸附位点构成的晶格，反应中间体可以结合在这些位点上。模型中的状态由各个位点的占据情况来表征，即哪种中间体结合在哪个位点上。kMC 模拟通过随机地依次执行反应事件，使状态不断演变 [55]。对于给定的一组输入$\mathbf{c}$，TOF R_i 由化学计量关系以及这些基元过程的稳态期望速率确定。估计此类期望值时，需从预先定义的状态出发，先运行大量 KMC步数，使系统松弛至稳态，从而生成样本；随后再对数量同样庞大的步数进行时间平均。

动力学的一个特点是具有高度非线性，在浓度和温度的狭窄范围内，速率往往会变化数个数量级。因此，通常将速率的对数视为对数压力和倒数温度的函数 [4,11, 56]。此外，在这种表示方式下，动力学表达式往往具有简单得多的函数形式，因此可能使插值任务更加简单。然而，当存在有限的噪声诱导误差时，这种表示方式也有缺点。速率估计值对数的方差通常会在期望值趋近于 0 时变得任意大。为了平衡误差，这意味着我们必须投入大量采样工作量，进一步降低那些本质上已接近于零的方差，仅仅因为对数表示会将其缩放到很大的值。对速率采用仿射变换的优点在于，这类误差仍然很小；而且，由于速率以线性形式进入耦合问题，因此不会对目标浓度场的解产生太大影响。但与此同时，插值会变得更困难，因为插值误差将受速率的最大值控制。这些最大值可能会比耦合问题中取值大出数个数量级。因此，目标浓度场可能出现较大的相对误差，因为插值时，高值会“污染”相关的分压和温度区域。为克服这两方面的局限，我们采用一种反双曲正弦变换，该方法已被用于平均场动力学模型的代理建模[11]。具体而言，我们将 $\operatorname{arcsinh}(R_\alpha/R_{\alpha,\ \mathrm{MTL}})$ 插值为对数压力和倒数温度的函数（两者均经过逐分量仿射变换，将相关范围映射到$[-0.5, 0.5]$。对于$|R_\alpha| < R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$，该变换的行为近似线性；对于$|R_\alpha| > R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$，则近似对数。这样一来，相对于相关范围内的较小值，远大于 $R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$ 的值就会有效缩小。因此，参考速率 $R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$ 定义了误差的目标范围，也就是说，同一数量级的速率应能显著改变浓度场，使其偏离入口条件。利用浓度不能为负这一点，可以确定 $R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$ 的合理取值。因此，我们通过求解连续模型 (20) 来确定 $R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$，其中所有 $R_{\alpha,\ \mathrm{ref.}}$ 均为空间常数（当然要遵守化学计量关系）。我们不断调整这些值，直到某一物种的浓度降至零，并将这些值作为参考速率（由于问题是线性的，实际上只需进行一次模拟）。这一选择背后的理由是：能够显著改变浓度的速率必须与这些值处于同一数量级；与此同时，远大于这些值的数值不可能出现，因为它们会导致局部浓度为负。

在本研究中，我们将考察三种不同的动力学模型。其中一种是用于测试的解析模型，我们在其中加入人工噪声，以模拟真实的 kMC 模拟。另两种是所谓的第一性原理动力学蒙特卡罗模型，即反应机理及相应的速率常数表达式均由第一性原理量子化学模拟获得 [47]。对于实际的 kMC 模拟，我们使用 kmos3 软件包 https://kmos3.org [57], ，它是一种代码生成器，可生成高效且针对特定模型的 FORTRAN 代码。

实际计算使用一台配备 72 个 Intel Xeon IceLake Platinum 8360Y 核心的计算节点完成。在非线性求解器每次向 ML-OTF-SG 发起查询时，所需的额外 kMC 样本通过在可用核心上并行运行单核 kMC 模拟获得。

参数	描述	数值
Λ	固定床反应器长度	1 cm
v	流入速度	$2.1 \cdot 10^{-3}$ 米/秒
D	扩散系数	$2.1 \cdot 10^{-5}$米^2/秒
Λ_C	催化剂长度	0.8 毫米
N_{dis}	空间离散化 area tion	100

表 1：模拟参数

3.1 半解析测试：铜基催化剂上的水煤气变换

作为一个入门案例，我们考虑文献 [58] 中的 Cu/ZnO 催化剂逆水煤气变换解析（经验）模型，其常数对应于 [59]。逆水煤气变换的反应方程式为

$$\mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2} \rightleftharpoons \mathrm{CO} + \mathrm{H_2O}, \tag{21}$$

即，CO_2 和 H_2 的化学计量系数为 -1，而 CO 和 H_2O 的化学计量系数为 1。所采用的模型直接针对期望速率 R_{RWGS}(c)进行建模，且不包含噪声（参见附录 B）。为模拟我们预期的 kMC 模型行为，我们通过在该解析表达式中加入相对高斯噪声来构建随机模型，即 $R_{\text{RWGS, stoch.}}(\mathbf{c}) = (1+\eta)R_{\text{RWGS}}(\mathbf{c})$，其中 η 为零均值、高斯噪声，其标准差（STD）为 σ。这模拟了 kMC 模型中预期出现的噪声：周转频率较低和较高时，标准差（绝对值）也分别较低和较高。

这个人工随机模型用于基准测试，因为我们有条件期望的闭式表达式。因此，我们可以采用仅受数值

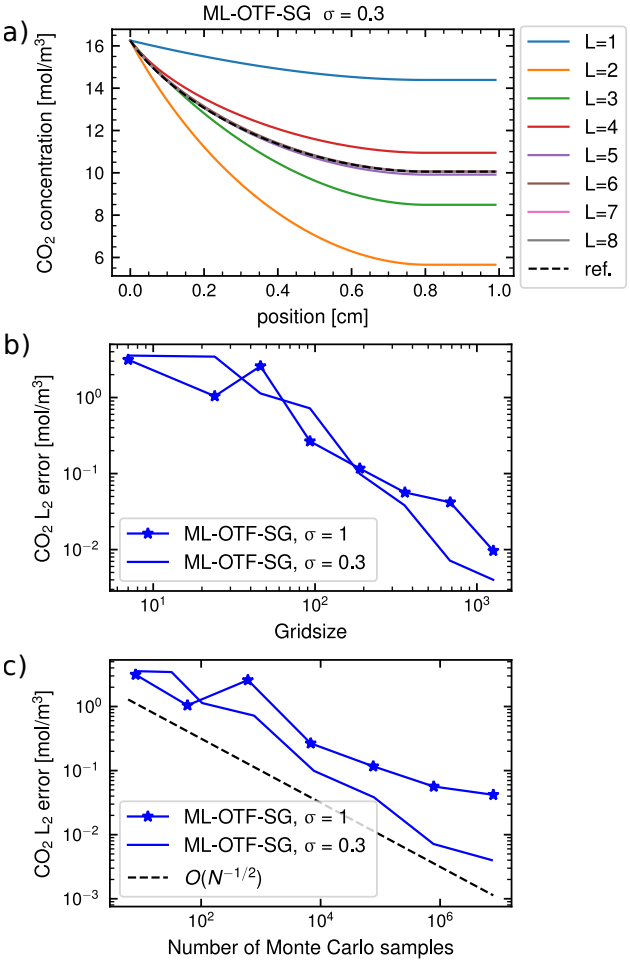


图 3：a) 对于采用解析逆水煤气变换模型方程（60）的耦合系统（20），在噪声标准差为 $\sigma = 0.3$ 时，不同动态插值层级 L 下的 CO_2 浓度解。黑色点线表示不进行插值、直接耦合所得的参考解。b) 在噪声水平为 $\sigma = 0.3$ 和 $\sigma = 1$ 时，噪声平衡 ML-OTF-SG 方案的误差随稀疏网格网格大小的变化。c) 在噪声水平为 $\sigma = 0.3$ 和 $\sigma = 1$ 时，噪声平衡 ML-OTF-SG 方案的误差随样本总数 $\sum_j N_j$ 的变化，以及蒙特卡罗方法的理论极限 $O(N^{-1/2})$ 标度。

由方程（20）的离散化引起的误差。作为测试案例，我们考虑温度为 $T = 740\,\mathrm{K}$，以及入口处由 CO_2 和 H_2，组成的混合物，其分压分别为 1 bar 和 6 bar；CO 和 H_2O 的分压为 10^{-5} bar。作为经验模型，反应活性按催化剂质量归一化，并采用催化剂负载量 $K = 1\,\mathrm{kg_{cat.}\,m^{-3}}$。用于插值的分压范围为：$H_2$, CO 的范围为 $[10^{-5}, 1]$ bar，H_2O 的范围为 $[10^{-5}, 6]$，CO_2 的范围为 $[10^{-5}, 6]$。为说明不同强度噪声的影响，我们考虑两种强度不同的噪声：i) 中等强度噪声 $\sigma = 0.3$；ii) 强噪声 $\sigma = 1.0$

对于情形 $\sigma = 0.3$，反应器中一氧化碳2浓度的解如图3a 所示，其中不同颜色的实线表示 ML-OTF-SG 中不同的最大层级 L，黑色虚线表示参考解。其他物种以及高噪声情形（$\sigma = 1$）也呈现出相似的行为。对于层级 $L = 1$，2，与参考解相比仍存在显著但仅属定量上的偏差。层级更高时，曲线随着L 增大而收敛至参考解；层级为$L = 3$ 时，误差已在 10% 左右，而更高层级下的误差则小得多。

为展示网格细化过程中的收敛情况，图3b 给出了两种噪声情形下，ML-OTF-SG 的一氧化碳2 浓度归一化 L_2 误差随稀疏网格大小变化的情况。正如图 3a 所示，对于 $\sigma = 0.3$，误差随网格大小增大而快速收敛；高噪声情形下的 $\sigma = 1$ 也同样如此，网格大小适中时误差便已很低。两种情形的表现非常相似，随着网格点数量增加，收敛阶接近一阶。采样控制策略预期会带来这种相似的表现，但由于随机误差存在波动，误差阶也可能出现波动。

为说明随着投入的蒙特卡罗采样工作量增加时的收敛情况，图3c展示了相同误差随样本总数 $N = \sum_{l,\,i} N_{l,\,i,\,L}$ 的变化。作为对比，我们还展示了一条 $O(N^{-1/2})$ 曲线，它代表基于蒙特卡罗数据所能达到的最佳渐近标度 [60]。正如预期，两种情况下均呈现收敛；噪声较低的情况误差也较低

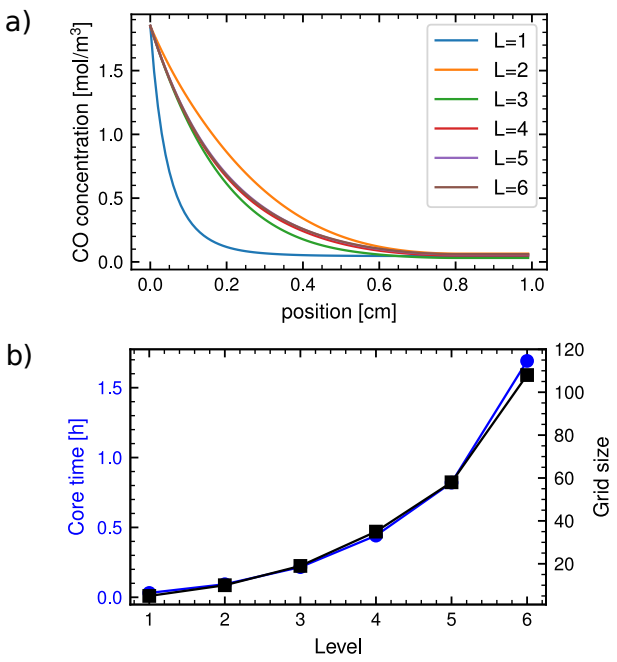


图4：a）耦合系统（20）在 RuO_2 一氧化碳氧化模型（第3.2节）下，一氧化碳分压的解，以及不同程度的 L 动态插值。b）近似计算成本（左轴蓝色圆点）和网格点数（右轴黑色方块）

在样本数量较大时。低噪声情形也遵循 $O(N^{-1/2})$ 渐近规律，而高噪声曲线则表现出较慢的收敛。后者是意料之中的，因为只有对蒙特卡洛样本进行适当耦合，才能达到 $O(N^{-1/2})$ 收敛 [60]；相比之下，此处采用的独立样本模拟的是黑箱蒙特卡洛模型。因此，$\sigma = 0.3$ 情形接近理想的收敛表现，是由于噪声较小，使其收敛行为更接近确定性情形。

3.2 RuO_2上的一氧化碳氧化

作为第一个真实示例，我们考虑一氧化碳氧化反应

$$\mathrm{CO} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} \rightleftharpoons \mathrm{CO_2}, \tag{22}$$

尤其是 Reuter 和 Scheffler [61]提出的 RuO_2(110) 表面 1p-kMC模型。该模型已成为众多理论和计算研究的典型案例，例如 [62, 63, 51, 64, 65], 尤其是在耦合动力学蒙特卡洛与反应传输模拟的背景下 [66, 67, 68, 9]。在实际分压和 RuO_2(110) 表面条件下，该反应实际上不可逆，因为一氧化碳$_2$ 吸附的能垒很高。因此，该反应的周转频率仅取决于一氧化碳和氧$_2$, 的分压，而与一氧化碳$_2$的分压无关。从代理模型的角度来看，该模型因此只是二维的。

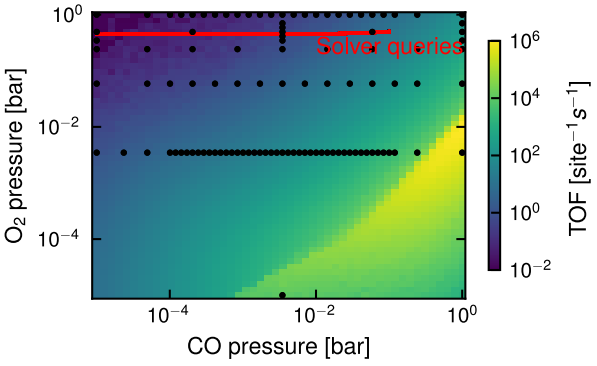


图 5：在 $p_{\mathrm{CO}}, p_{\mathrm{O_2}}$ 条件下，RuO_2模型的周转频率；$p_{\mathrm{O_2}}, p_{\mathrm{CO}} \in [1 \times 10^{-5}, 1]$bar 和$T = 650$K 的数据为每个评估点 10 个样本的平均值。ML-OTF-SG 求解器查询点以红色标示，相应的网格点以黑点标示。

在测试中，我们考虑由一氧化碳、氧$_2$ 和一氧化碳$_2$ 组成的混合物；入口处一氧化碳和一氧化碳$_2$的分压为 0.1 bar，氧$_2$ 的分压为 0.5 bar，温度为$T = 650K$。催化剂负载量采用$K = 1\,\frac{mol}{m^3}$。插值范围为两个分压均在 $[1 \times 10^{-5}, 1]$ bar 内。对于动力学蒙特卡洛模拟，我们考虑一个由 20×20 个表面晶胞组成的二维周期性晶格。我们采用10^6 个动力学蒙特卡洛步数使系统达到稳态，并通过对随后 10^6 个动力学蒙特卡洛步数进行时间平均来生成周转频率样本。

图4a 展示了不同最大层级 L 下，ML-OTF-SG 对反应器坐标q 上一氧化碳浓度的解。随着层级提高，解迅速收敛；达到层级 $L \geq 3$ 时，几乎已无法区分。与解析测试用例一样，其他物种浓度也呈现相同的行为。无论采用哪个层级，计算成本都很低；图4b 展示了动力学蒙特卡洛采样所耗费的核心小时总数随层级的变化。即使在最高层级 $L = 6$, 所需核心小时也不到两小时，因此模拟成本非常低。这个问题的计算成本很低，部分原因可以归结为该 1p-kMC模型具有非常好的采样特性。TOF 样本的方差很小，尤其是与其他 1p-kMC模型相比时更是如此。方差很小也解释了为何成本随层级提高而仅 modestly 增加。图 4b 还展示了网格大小随层级 L 的变化，这也反映了这一点。网格大小几乎与核心时间完全成正比，也就是说，提高层级时，样本数可以保持在初始值。

该模型的另一个特点是，在所考虑的分压范围内，其峰值周转频率非常高，并且具有高度的非线性。**图** 5分别显示了周转频率作为一氧化碳和氧$_2$分压 p_{CO} 与 $p_{\mathrm{O_2}}$的函数。我们看到一条周转频率极高的脊线，从 p_{CO}和 $p_{\mathrm{O_2}}$ 的低值延伸到高值。在这条脊线附近，周转频率变化迅速，使该区域难以插值。然而，由于氧$_2$物种过量，模拟是在周转频率变化仅为中等的区域进行的。此外，最高周转频率比耦合模拟中所取的值高出几个数量级。这体现了非线性变换的好处。若没有它，这些高值至少在较低层级上会导致相关分压的插值出现巨大误差。此外，在相关分压附近，周转频率相当容易插值，且在较高层级上局部插值误差较小。我们的局部启发式

用于估计良好误差界（参见第2.2节）的方法，对于噪声更强的模型将非常有益，因为全局替代方案会受到与所考虑问题设定无关的分压上较大插值误差的影响。

3.3 Pt(111)上的水煤气变换

参数	入口值	输入范围
p_{CO_2}	1×10^{-5} bar	$[1 \times 10^{-5}$ 0.2]bar
p_{CO}	0.2 巴	$[1 \times 10^{-4}, 0.3]$巴
p_{H_2O}	0.8 巴	$[0.5, 1]$巴
p_{H_2}	1×10^{-5}巴	$[1 \times 10^{-5}, 0.2]$ 巴
T	710 开尔文	[560,760] K

表 2：Pt(111) 上水煤气变换反应的物种、初始组成和输入范围

最后一个例子仍然是水煤气变换反应 CO $+$ H2 O $CO_2 + H_2$，，但这次我们考虑 Pt(111) 表面，并采用 Stamatakis 和 Vlachos 提出的简化版 1p-kMC 模型 [69]。模型的详细信息见附录 D。我们采用 $K = 1$mol m^{-3} 的催化剂负载量，以及由一氧化碳、CO2,H2 和 H2O 组成的混合物；在入口处，分压分别设为 $p_{CO} = 0.2$bar、$p_{H_2氧} = 0.8$ bar 和 $p_{CO_2} = p_{H_2} = 1 \times 10^{-5}$ bar。对于插值，除分压外，我们还纳入了周转频率对（倒数）温度的参数依赖性。相应的插值范围见表 2。对于所有网格点，我们在动力学蒙特卡洛模拟中采用了 2×10^6 弛豫步和抽样步，以生成一个样本。

作为第一个测试案例，我们考虑反应器温度为 700 K。**图** 6a 展示了不同 SGI 层级下，H_2 分压随空间位置的变化。随着层级增加，解逐渐收敛，其中层级 $L = 4$ 和 $L = 5$的结果几乎无法区分。图 6b 展示了此设置下进行 1p-kMC 采样所需的计算成本。较低层级只需几个核心小时，但成本会随层级增加而呈指数增长，层级 $L = 5$需要 246 个核心小时。这一核心时间在现代计算架构上很容易实现。

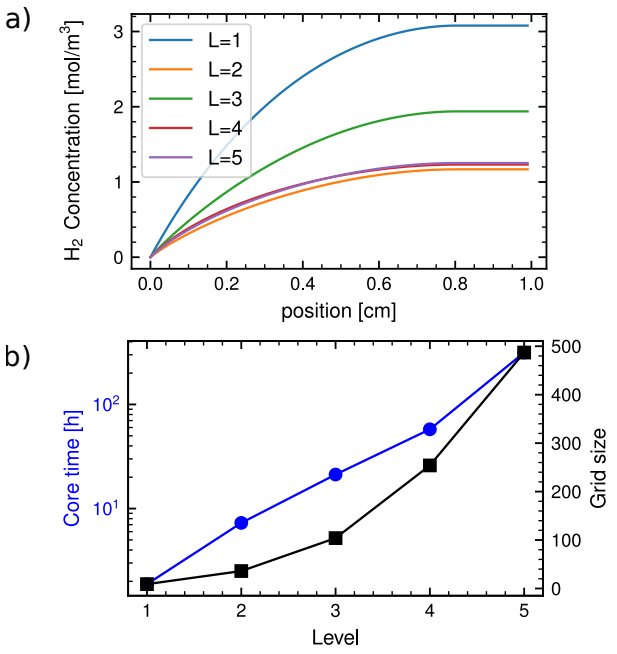


图6：a）采用水煤气变换模型（参见第3.3节）时，耦合系统（20）的 H_2 分压在不同级别 L 的动态插值下的解，适用于 $T = 700K$。b）计算成本和网格大小随级别 L的变化。

尽管如此，成本仍会随层级增加而呈指数增长，从而限制了可达到的最大层级。现在的计算成本明显高于上一节中的一氧化碳氧化模型（参见图4b）。这主要是由于底层 kMC 模型的噪声更大，而且维数更高，导致网格点数量更多。

传统代理模型的一项重要优势是可重复使用性，也就是说，代理模型一旦建立，便可用于许多不同的大规模模拟，而不会增加微观尺度模拟的计算负担。对于我们的 ML-OTF-SG策略，这一点仅部分成立，因为代理模型是在模拟过程中构建的。当然，新的模拟可以重复使用已有数据，但在其他模拟中可能需要生成新数据。为了解决这一问题，我们针对范围 $T \in [560, 760]K$ 扫描不同的温度值，这在多相催化中是一种典型的实验操作。我们从最低温度开始，每次将温度提高 5 K，并始终重复利用已有的 1p-kMC数据。**图** 7a 展示了采用不同插值层级时各物种的出口浓度。对于层级 $L > 1$，所有模拟结果均呈现相同的变化趋势；随着层级提高，结果在定量上高度一致，最终无法区分。只有在 $L = 1$ 的情况下，我们发现整个温度范围内都存在恒定偏移。所有物种的误差大小相近，但符号不同。这是连续介质模型中化学计量关系以及输运项守恒性质所导致的（20）。这也解释了为什么看不到一氧化碳2 ： 一氧化碳2和 H2 的入口浓度及化学计量系数相同。

每个新温度下的计算成本如图7b所示。ML-OTF-SG 仅在模拟需要时增加计算，因此在某些需要引入新网格点的温度值处，成本会出现峰值。对于 5 级插值，只有两个扫描步的计算成本超过一百核心小时，而大多数扫描步仅需数小时；较低级别所需的计算成本则显著更低。总成本为数百核心小时。

随着温度升高，一氧化碳2和 H2的浓度增加，而 H2O 和一氧化碳的浓度则降

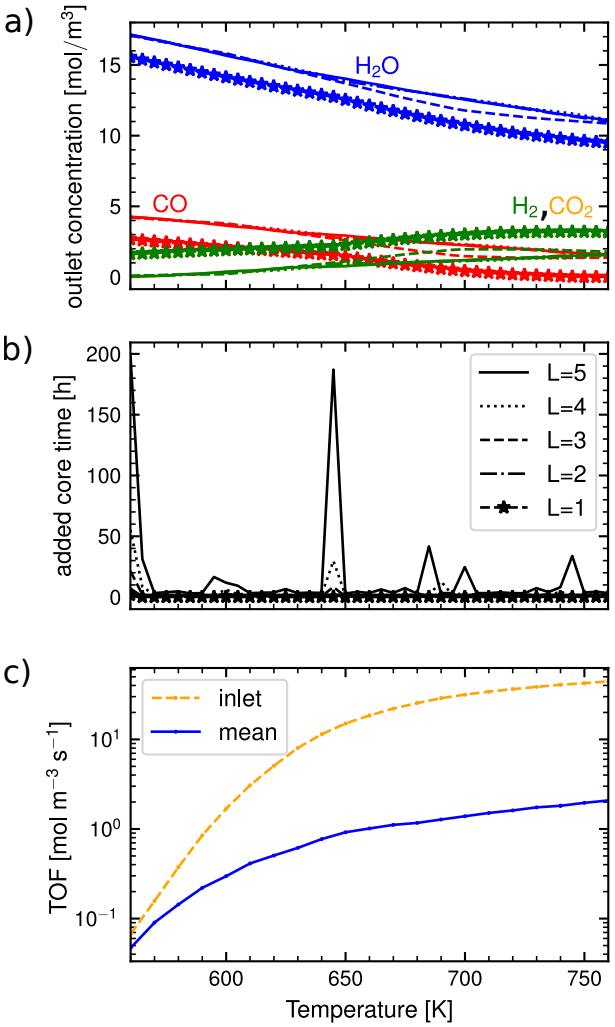


图7：a）耦合系统（20）采用水煤气变换模型3.3时，不同插值级别下出口浓度随温度的变化T 。b）噪声平衡 ML-OTF-SG 求解器增加的计算成本。c）5级情况下平均周转频率（TOF）和入口 TOF 随温度的变化。

低。这体现为空间平均平均周转频率的增加，如图 7c 所示$L = 5$。图中还显示了入口处的周转频率；当浓度变化可以忽略时，它应与平均周转频率一致。我们观察到，所得平均周转频率显著低于入口处的周转频率，最高相差 30 倍。这一方面反映出传质效应不可忽略，另一方面也说明该问题具有很强的非线性。入口与出口之间的浓度变化不大，但周转频率却相差数个数量级。

4 讨论

研究表明，所提出的噪声平衡方法能够将多层在线稀疏网格（ML-OTF-SG）方法扩展至多相多尺度建模场景，在这种场景中，连续介质模型与微观高保真类蒙特卡罗模型相耦合。我们通过多相催化领域的一系列问题展示了该方法，其中微观模型为（第一性原理）动力学蒙特卡罗（1p-kMC）模拟。由于这类问题通常具有高度非线性和较高的内在维数，且采样行为往往不佳，因此对代理建模而言极具挑战性。上述示例体现了所提出方法的高效性。即使对于第 3.3 小节中最具挑战性的案例，该方法也以适中的计算成本取得了很高的精度。据我们所知，此前尚未实现过如此复杂的反应传输与 1p-kMC 模型耦合，尤其未能达到这样的精度。

除效率之外，所提出的方案还具备一些便于使用的特性。误差平衡确保了其能够收敛到蒙特卡罗模型的真实期望响应。按照构造方式，该方法还保持了原始 ML-OTF-SG 方法的自洽性，即在耦合模拟中，尽管代理模型是通过带噪声的评估动态构建的，但对于非线性求解器而言，它仍表现为一个先验固定的函数。这正是非线性求解器所针对的设定，因此该方法可以黑箱方式与大多数求解器配合使用，避免因不自洽的动态代理模型而产生潜在的数值问题 [30]。最后，该方法仅依赖一个超参数，即插值的最大层级 L 。该参数不仅控制精度，还控制整个代理模型构建过程，包括需要生成哪些“训练数据”以及生成到何种精度。这使其使用起来十分方便，无需进行大量的超参数优化，并且内置了“训练集”设计。

通过将代理模型的总误差分解为稀疏网格离散化导致的数值误差，以及蒙特卡罗数据含噪导致的随机误差或采样误差，我们实现了高效且实用的方法。一个重要环节是估计数值误差；为了保证收敛，只需该误差随最大层级 L 单调衰减即可。在实践中，误差模型的选择十分重要：估计值过小会导致每个网格点的抽样过于精确（且代价高昂），估计值过大则会导致稀疏网格点数量不必要地增加。基于一些启发式论证，我们提出了一种简单方案来获得介于这两个极端之间的估计值，并且该方案在所考察的示例中表现良好。不过，对于其他情况，这可能还不够；改进所提出的方案将是未来的研究方向。另一个重要环节是获得网格点处采样方差的界限，而要确保自洽性，这些界限必须事先已知。我们采用了所有可能方案中最简单的一种：为整个区域设定一个统一界限，其优点是方案无需知道该界限的实际值。如果能够获得有关方差的更好信息，就能使方案的平衡性更佳、效率更高。

使用蒙特卡罗模型的代理模型，通常是实现可应用于实际场景的多尺度模型的关键。为此，人们提出了许多不同的代理建模方法 [21, 70, 71, 72], ，但在平衡代理模型的离散误差与蒙特卡洛采样误差方面 [25, 73, 74]，所做的工作却很少。若网格点事先已知，我们的误差平衡可以

轻松适配几乎任意插值或回归代理模型，这些模型通过多项式混沌[73] 或核回归 [75]等基函数构造线性叠加。将这种方法扩展到现有的在线代理模型 [76, 77, 78, 79, 80], 并非易事，因为这类模型通常不具备自洽性；对于神经网络等非线性回归模型，也同样如此。

尤其是在误差平衡方面，本文提出的方法仍有改进空间。一种选择是将误差自适应细化与我们的动态策略结合起来。对于误差自适应稀疏网格，已有一种噪声平衡方法 [74] ，将其纳入 ML-OTF-SG 也相当直接。不过，这种方法依据完全不同的原理来确定每个网格点的样本数量，因此结果可能会有显著差异。自适应性是否能改进我们当前的非自适应方法，仍有待探讨。另一个值得关注的方向是与多尺度建模过程实现更紧密的集成。在分析中，我们考察了代理模型在其自身高维域上的全局误差。这使得该方法具有很强的灵活性，适用于各种不同场景。不过，核心目标是耦合模拟的结果——在我们的示例中即浓度场；我们观察到，即使是相当粗略的稀疏网格代理模型，也已能提供合理的精度。因此，我们希望将误差考量扩展到耦合问题，以便确定可以在哪个层级 L 截断。这必然会更加依赖具体问题，并且需要量化代理模型的误差对多尺度模拟结果的影响。

关于其在异质催化领域中的应用，我们未来将开展的工作包括：将 ML-OTF-SG 与近期开发的降阶计算流体力学方法相结合 [81, 82]，以应对现代操作条件下的实验 [83, 84, 85]。这些实验通常会受到宏观传输的显著影响，同时提供催化剂在运行状态下的原子尺度信息——这是多尺度建模的理想应用场景。在此背景下，将 ML-OTF-SG 与其他动态策略 [76, 77, 78, 79, 80]进行比较也会很有意义。这些策略并非自洽，也没有进行误差平衡，但已证明能够适用于不同场景。

5 结论

我们提出了一种异质多尺度建模新方法，其中蒙特卡罗模型为连续介质模型提供材料响应。为此，我们将一种噪声—误差平衡策略引入近期开发的多层在线稀疏网格方法 [15], ，该方法最初是为纯确定性模型开发的。这种方法兼具多项独特特性，因此效率高且使用方便。稀疏网格与动态构建相结合，使该方法适用于高维情形，尤其适用于材料响应取决于大量宏观变量的情况。噪声平衡既能保证收敛，也能将计算资源近乎最优地分配给不同的蒙特卡罗任务。与原始方法一样，该方法只需一个超参数（表示精度），即可控制整个过程，包括“训练集设计”以及每个数据点的蒙特卡罗抽样量。此外，该方法经过专门设计，能够稳健地处理黑箱非线性求解器和具有可控噪声的黑箱高保真模拟。我们通过异质催化领域的问题展示了该方法，结果表明，该方法以适度的计算开销实现了高精度结果。

致谢

本研究由德国研究联合会（DFG，德国研究联合会）资助，项目编号为 467076359，并获得德国卓越战略资助（EXC 2008-390540038-UniSysCat）。我们感谢 Martin Deimel 和 Michail Stamatakis 在动力学蒙特卡罗模型实现方面提供的帮助。

A 误差平衡

我们考虑插值域 $\Omega = [-0.5, 0.5]^d$以及函数 $f : \Omega \mapsto \mathbb{R}$ ，它们属于希尔伯特空间

其标量积为

$$\langle a,b\rangle := \int_{[-0.5,0.5]^d} a(\mathbf{x})b(\mathbf{x})dx^d \tag{23}$$

以及相应的范数$||a||_2 = \sqrt{\langle a,\ a\rangle}$。

我们考虑使用第2.1节中引入的稀疏网格（SG）基和网格点对函数 f进行插值。对于任意有限层级 L，基函数的数量 M_L 是有限的，并且仅取决于 L 和维数 d。因此，为简洁起见，我们引入整数指标 $i,\ j,\ k\ldots$来对基函数进行编号。也就是说，我们将一个基函数记为 $\phi_k := \phi_{\mathbf{l}_k,\ \mathbf{j}_k}$，其中$\phi_{\mathbf{l}_k,\ \mathbf{j}_k}$是第2.1节中定义的SG基函数。为简单起见，我们约定，如果 $j > i$，则 $|\mathbf{l}_j|_1 \geq |\mathbf{l}_i|_1$。具有最大层级 L 的SG插值函数$f_L = \sum_{i=1}^{M_L} \nu_{i,\ L}\phi_i$由插值条件 $f_j := f(\mathbf{x}j) = f_L(\mathbf{x}j)$唯一确定，从而得到关于余量$\nu_{i,\ L}$的线性方程组。对该线性方程组进行形式求解，我们可以引入拉格朗日基函数

$$\psi_{i,L} = \sum_{j=1}^{M_L} A_{ij,L}\phi_i, \tag{24}$$

其中，A_L^{-1} 的逆矩阵 A 的元素为$(A_L^{-1})_{ij} = \phi_i(\mathbf{x}j)$。使用拉格朗日基函数，稀疏网格插值函数表示为

$$f_L = \sum_{i=1}^{M_L} f_i\psi_{i,L}. \tag{25}$$

请注意，SG基函数 ϕ_i 与最大层级 L无关，但矩阵 A_L 和拉格朗日基函数取决于 L。由于对于每个L，我们的稀疏网格插值函数对常数函数都是精确的，因此拉格朗日基构成单位分解

$$\sum_{i=1}^{M_L} \psi_{i,L}(\mathbf{x}) = 1,\ \forall \mathbf{x} \in \Omega. \tag{26}$$

此外，我们还有

$$\sum_{i=1}^{M_L} \|\psi_{i,L}\|_2 \geq \|\sum_{i=1}^{M_L} \psi_{i,L}||_2 = \|1\|_2 = 1 \tag{27}$$

其中我们使用了三角不等式，并且$\int_\Omega 1 dx^d = 1$。

A.1 基于蒙特卡罗估计值进行插值时的噪声与偏差

我们考虑这样一种情况：函数 f 由底层（微观）随机模型 S 的条件期望经变换得到（参见第2节），即

$$f(\mathbf{x}) = T(E(S|\mathbf{x})). \tag{28}$$

我们考虑这样的情形：期望 $E(S|\mathbf{x})$无法通过解析方法或确定性数值方法计算。不过，我们假设存在某种蒙特卡罗方法，能够从相应的条件分布中生成独立样本。随后使用经验均值近似该期望，并将其用于插值；其中，我们允许每个网格点的样本数$N_{i,L}$依赖于稀疏网格插值的最大层级L 。网格点$\mathbf{x}_i$ 处的函数值 f_i与相应的近似值$\tilde{f}_{i,L}$ 之间的关系为

$$\tilde{f}_{i,L} = T\left(\tilde{S}_{i,L}\right) = f_i + b_{i,L} + \eta_{i,L} \tag{29}$$

with

$$\tilde{S}_{i,L} := \frac{1}{N_{i,L}} \sum_{n=1}^{N_{i,L}} s_i^n \tag{30}$$

其中 s_i^n是一个在给定$\mathbf{x}_i$ 和 $N_{i,L}$条件下的 S 样本，样本数量为 $_L$。偏差由零均值随机噪声 $\eta_{i,L}$ 和偏差$b_{i,L} = E(T\left(\tilde{S}_{i,L}\right)) - T(E(\tilde{S}_{i,L}))$ 组成，其中期望是针对样本的随机性取的。注意，$E(S_{i,L}) = E(S|\mathbf{x}_i)$。Delta 定理为噪声的方差（因此也为 f_i的方差）以及偏差 [86]提供了界

$$\mathrm{Var}(\eta_{i,L}) \leq \frac{V_i}{N_{i,L}} \leq \frac{V}{N_{i,L}} \tag{31}$$

$$b_i^2 \leq \frac{B_i}{N_{i,L}^2} \leq \frac{B}{N_{i,L}^2} \tag{32}$$

其中常数 V_i 和 B_i 与$N_{i,L}$无关，但取决于$\mathbf{x}_i$的值。对于第二组不等式，我们假设偏差和方差对于所有$\mathbf{x}$均有界，且相应的常数

V 和 B 分别是各点界常数的最大值，因此与$\mathbf{x}_i$的值无关。

根据公式（29），我们可以将基于近似函数评估的插值 $\tilde{f}_L$ 拆分为三个部分

$$\tilde{f}_L := \sum_{i=1}^{M_L} \tilde{f}_{i,L}\psi_{i,L} = f_L + f_{b,L} + f_{\eta,L} \tag{33}$$

with

$$f_{b,L} = \sum_{i=1}^{M_L} b_{i,L}\psi_{i,L} \tag{34}$$

$$f_{\eta,L} = \sum_{i=1}^{M_L} \eta_{i,L}\psi_{i,L} \tag{35}$$

$$\tag{36}$$

其中， f_L 是我们要近似的函数的插值函数（25），而$f_{b,\ L}$ 和 $f_{\eta,\ L}$ 分别是由偏差和噪声导致的偏离。因而，目标函数 f 的偏离由 $f_{b,\ L}$、 $f_{\eta,\ L}$ 和 Δf_L : $= f - f_L$构成。后者源于稀疏网格插值的数值误差，前两者则源于近似蒙特卡罗采样。我们将误差 e_L 度量为 f_L与 f之间期望平方 2-范数差的平方根~，即

$$e_L := E(||f - \tilde{f}_L||_2^2)^{1/2} \tag{37}$$

这里，期望同样是相对于样本的随机性而言的。注意， $E(||\cdot||_2^2)^{1/2}$满足范数公理。

A.2 仿射变换的误差分解

我们首先考虑 T 为仿射变换的情形。由于期望是线性映射，偏差为零，误差 e_L 满足

$$\begin{aligned}
e_L^2 &= E(||f - \tilde{f}_L||_2^2) && (38)\\
&= E(||\Delta f_L + f_{\eta,L}||_2^2) && (39)\\
&= ||\Delta f_L||_2^2 + 2E(\langle \Delta f_L, f_{\eta,L}\rangle) + E(||f_{\eta,L}||_2^2) && (40)\\
&= ||\Delta f_L||_2^2 + E(||f_{\eta,L}||_2^2) && (41)\\
&= ||\Delta f_L||_2^2 + \sum_{i=1}^{M_L} \mathrm{Var}(\tilde{f}_{i,L})||\psi_{i,L}||_2^2, && (42)
\end{aligned}$$

其中 $\Delta f_L = f - f_L$。公式（40）由范数 $||\cdot||_2$的定义得出。公式（41）由 $E(\langle \Delta f_L,\ f_{\eta,\ L}\rangle) = 0$ 得出，如下所示

$$\begin{aligned}
E(\langle \Delta f_L, f_{\eta,L}\rangle) &= E(\langle \Delta f_L, \sum_{i=1}^{M_L} \eta_{i,L}\psi_{i,L}\rangle)\\
&= \sum_{i=1}^{M_L} \langle \Delta f_L, \psi_{i,L}\rangle E(\eta_{i,L}) = 0
\end{aligned} \tag{43}$$

其中，第二个等式成立是因为 Δf_L和 $\psi_{i,L}$ 均与样本独立，且 $E(\eta_{i,L})$ =0。公式（42）中的恒等式由此得出:

$$\begin{aligned}
E(||f_{\eta,L}||_2^2) &= E(\langle f_{\eta,L}, f_{\eta,L}\rangle)\\
&= \sum_{i,j=1}^{M_L} E(\eta_{i,L}\eta_{j,L})\langle \psi_{i,L}, \psi_{j,L}\rangle)\\
&= \sum_{i=1}^{M_L} \mathrm{Var}(\tilde{f}_{i,L})||\psi_{i,L}||_2^2
\end{aligned} \tag{44}$$

这里利用了以下事实: $\eta_{i,L}$ 和 $\eta_{j,L}$ 均为零均值，并且由于它们是由独立样本计算得到的，因此对于 $i \neq j$ 而言统计独立。因此， $E(\eta_{i,L}\eta_{j,L}) = \mathrm{Var}(\eta_{i,L})\delta_{ij}$; 结合 ~ ~$f_{i,L} = E(f_{i,L}) + \eta_{i,L}$，即可得到公式（44）。

A.3 仿射变换误差界约束下抽样成本的最小化

我们假设单样本成本与$\mathbf{x}_i$无关。因此，总成本与抽样步数总数 $\sum_{i=1}^{M_L} N_{i,L}$成正比。为了解决

如何选择 $N_{i,L}$这一问题，我们考虑在噪声误差 $E(||f_{\eta,L}||_2^2)^{1/2}$ 低于预设阈值 ϵ_L的约束下，使抽样成本最小化的问题。利用方差界 (31)，我们得到噪声误差的一个上界

$$E(||f_{\eta,L}||_2^2) \le V \sum_{i=1}^{M_L} \frac{1}{N_{i,L}} ||\psi_{i,L}||_2^2 \tag{45}$$

并要求该值低于阈值。由此得到约束最小化问题

$$\min_{\{N_{i,L}\}} \sum_{j=1}^{M_L} N_{j,L} \tag{46}$$

$$\text{such that} \tag{47}$$

$$V \sum_{i=1}^{M_L} \frac{1}{N_{i,L}} ||\psi_{i,L}||_2^2 \le \epsilon_L^2 \tag{48}$$

$$N_{i,L} > 0 \tag{49}$$

为简单起见，我们假设 $N_{i,L}$ 为实数，之后再向上取整为整数。利用拉格朗日乘子法，$N_{i,L}$ 是满足条件的最小整数

$$N_{i,L} \ge \frac{V}{\epsilon_L^2} Z_{i,L} \tag{50}$$

or

$$\mathrm{Var}(\tilde{f}_{i,L}) \le \frac{\epsilon_L^2}{Z_{i,L}}. \tag{51}$$

其中 $Z_{i,L} := ||\psi_{i,L}||_2 \sum_n ||\psi_{i,L}||_2$ 可利用定义 (24) 以及稀疏网格基函数之间可解析求得的标量积计算得出。请注意，与公式 (50) 相比，公式 (51) 更适合用于选择 $N_{i,L}$。方差界 (31) 中的常数 V_i可针对每个网格点分别通过少量样本进行估计，并用于确定$N_{i,L}$。相比之下，常数 V很难在不对区域 Ω 进行抽样的情况下确定，而这将违背即时插值的初衷。

根据公式（11），$||\Delta f_L||_2$ 随着 L增大而趋于零。此外，上述论证表明，对于 L，任意选择 ϵ_L 并结合（50）都会导致 $E(||f_{\eta,L}||_2^2)$减小，只要 ϵ_L 以 L 的速度衰减，L 就会如此（无论变换 T 如何，只要Delta定理适用）。对于仿射变换，恒等式（41）由此表明，总近似误差 $\tilde{} ||f - f_L||$ 在 $L \to \infty$ 时趋于零，因此该方法是收敛的。实际应用中，ϵ_L的选择会影响该方法的效率。在正文中，我们论证了选择

$$\epsilon_L = C_\epsilon 2^{-L} \tag{52}$$

是在离散化误差和噪声误差之间取得平衡的良好折衷方案，并提供了一些简单的启发式方法，以便为 C_ϵ选取合理的值。这一选择得到

$$N_{i,L} \ge \frac{V}{C_\epsilon} 2^{2L} Z_{i,L} \tag{53}$$

A.4 偏差贡献界

如果随机模型的评估结果因应用一般的非线性变换 T 而存在偏差，则偏差贡献 $f_{b,L}$ 不会自动消失。为考察其影响，我们考察

$$E(\|f - \tilde{f}_L\|_2^2)^{1/2} = E(\|\Delta f_L + f_{b,L} + f_{\eta,L}\|_2^2)^{1/2} \tag{54}$$

$$\le \|\Delta f_L\|_2 + E(\|f_{\eta,L}\|_2^2)^{1/2} + \|f_{B,L}\|_2, \tag{55}$$

其中，我们利用了三角不等式（因为 $E(\|\cdot\|_2^2)^{1/2}$ 是一个范数），并且由于 Δf_L 和 $f_{\eta,L}$ 不是随机量，因此可以省去相应项中的期望。

根据附录 A.3 中的论述选择 $N_{i,L}$ 后，当 L足够大时，$\|\Delta f_L\|_2 + E(\|f_{\eta,L}\|_2^2)^{1/2}$ 将趋于零。偏差贡献 $\|f_{B,L}\|_2$ 可由下式界定

$$\|f_{B,L}\|_2 = \left\| \sum_{i=1}^{M_L} b_i \psi_{i,L} \right\|_2 \le \sum_{i=1}^{M_L} |b_i| \cdot \|\psi_{i,L}\|_2$$

$$\le B \sum_{i=1}^{M_L} N_{i,L}^{-1} \|\psi_{i,L}\|_2 \tag{56}$$

其中我们利用了三角不等式和偏差的界（32）。选择 $N_{i,L}$ 根据

代入式 (53) 得到

$$\|f_{B,L}\|_2 \leq \frac{B\epsilon}{V} 2^{-2L} \sum_{i=1}^{M_L} \left(\sum_{k=1}^{M_L} \|\psi_{k,L}\|_2 \right)^{-1} \tag{57}$$

$$= \frac{B\epsilon}{V} 2^{-2L} M_L \left(\sum_{k=1}^{M_L} \|\psi_{k,L}\|_2 \right)^{-1} \tag{58}$$

$$\leq O\left(2^{-L} L^{d-1}\right) \tag{59}$$

其中我们使用了 $M_L = O(2^L L^{d-1})$ [27], 以及 $\left(\sum_{k=1}^{M_L} \|\psi_{k,L}\|_2\right)^{-1} \leq 1$ （参见公式（27））。上述界的收敛速度低于噪声误差的界（53）。然而，公式（27）给出的界非常保守。因此，我们预计偏差界通常会比 $O\left(2^{-L} L^{d-1}\right)$ 收敛得更快。

B CuZnO 上的逆水煤气变换

逆水煤气变换的反应性采用文献中的 [58] 反应性解析表达式进行建模

$$R_{\mathrm{RWGS}} = \frac{k p_{\mathrm{CO_2}} \cdot \left(1 - \frac{p_{\mathrm{CO}} \cdot p_{\mathrm{H_2O}}}{K_5 \cdot p_{\mathrm{CO_2}} \cdot p_{\mathrm{H_2}}}\right)}{1 + K_2 \cdot \frac{p_{\mathrm{H_2O}}}{p_{\mathrm{H_2}}} + K_3 \cdot (p_{\mathrm{H_2}})^{0.5} + K_4 \cdot p_{\mathrm{H_2O}}} \tag{60}$$

其中， ν_α 为化学计量系数，而 p_{CO}、$p_{\mathrm{CO_2}}$、$p_{\mathrm{H_2}}$氧、$p_{\mathrm{H_2}}$ 分别为一氧化碳、CO_2、H_2O 和 H_2 的分压。

速率常数 k 和平衡常数 K_i由下式给出

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{a,i}}{R_{\mathrm{gas}} T}}$$

$$K_i = k_i \cdot e^{\frac{E_{r,i}}{R_{\mathrm{gas}} T}} \tag{61}$$

常数 A、$E_{a/r,i}$、k_i 分别对应于 [59]，其中 R_{gas} 表示通用气体常数， T表示温度。

C RuO_2 上的一氧化碳氧化模型

作为一氧化碳氧化模型，我们采用文献 [87] 中一个广为人知的模型。该模型描述了二氧化钌(110)表面上的一氧化碳氧化。我们模拟了一个包含两种活性位点的 20x20 晶格网格。对于每次评估，我们在模型的每次评估中使用 1E6 个动力学蒙特卡洛步数进行弛豫，并使用 10^6 步数进行抽样。网格中的每个位点都可以被一氧化碳或氧占据，也可以为空。该模型总共包含 22 个可能的过程，包括非解离性一氧化碳吸附/脱附、解离性氧气吸附/脱附、一氧化碳和氧的扩散以及一氧化碳$_2$形成。相关机制、对应能量以及更深入的讨论可参见文献，例如 [88]。我们使用了 kmos3 [57] 中对该模型的实现。

D 水煤气变换模型

我们采用一个描述 Pt(111) 上水煤气变换反应的模型。该模型改编自参考文献 [69], 中的 1p-kMC模型水煤气变换模型，为简化起见，我们省略了横向相互作用。此模型建立在六角晶格上，每个表面晶胞对应一种位点。基元过程的速率常数 k 具有阿伦尼乌斯形式，即 [69],

个基元过程的速率常数具有阿伦尼乌斯形式，即 $k = Ae^{-\frac{E}{k_b T}}$ $_a p_\alpha$对于反应物中含有气态物种 α 的过程，其中 p_α 是相应的分压。对于反应物中不含气态物种的过程，

反应物中不含气态物种时，常规过程的速率常数为一 $k = Ae^{-\frac{E_a}{k_b T}}$。基元过程及其对应的活化能 E_a 和前因子A见表3。

在模拟中，我们采用由 20×20 个等价表面晶胞组成的网格，每个晶胞可被一种表面物种占据，也可以为空；并在每次评估模型时使用 2×10^6 个动力学蒙特卡洛步数进行弛豫，以及使用 2×10^6 步进行抽样。

过程名称		E_a[电子伏特]	A
CO吸附	$\text{一氧化碳} + {}^* \longrightarrow {}^*\text{CO}$	0.00	6.816×10^{5}巴$^{-1}$秒$^{-1}$
CO脱附	${}^*\text{CO} \longrightarrow \text{CO} + {}^*$	1.17	1.989×10^{14}秒$^{-1}$
H2氧 吸附	$\text{H2氧} + {}^* \longrightarrow {}^*\text{H}_2\text{O}$	0.00	7.204×10^{1}巴$^{-1}$秒$^{-1}$
H2氧 脱附	${}^*\text{HO} \longrightarrow \text{H2氧} + {}^*$	0.29	$4.260 \times 10^{8}\text{s}^{-1}$
O2 吸附	$\text{O}_2 + {}^* + {}^* \longrightarrow {}^*\text{O} + {}^*\text{O}$	0.00	$2.356 \times 10^{8}\text{bar}^{-1}\text{s}^{-1}$
O2 脱附	${}^*\text{O} + {}^*\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + {}^* + {}^*$	2.32	4.864×10^{15}秒$^{-1}$
H2 吸附	$\text{H}_2 + {}^* + {}^* \longrightarrow {}^*\text{H} + {}^*\text{H}$	0.00	5.746×10^{7}巴$^{-1}$秒$^{-1}$
H2 脱附	${}^*\text{H} + {}^*\text{H} \longrightarrow \text{H}_2 + {}^* + {}^*$	1.00	1.235×10^{13}秒$^{-1}$
一氧化碳2 吸附	$\text{一氧化碳}_2 + {}^* + {}^* \longrightarrow {}^*\text{一氧化碳} + {}^*\text{氧}$	1.23	$6.654 \times 10^{4}\text{bar}^{-1}\text{s}^{-1}$
一氧化碳2 脱附	${}^*\text{一氧化碳} + {}^*\text{氧} \longrightarrow \text{一氧化碳}_2 + {}^*$	1.11	1.175×10^{12}巴$^{-1}$秒$^{-1}$
H2O 分解	${}^*\text{H2O} + {}^* \longrightarrow {}^*\text{OH} + {}^*\text{H}$	0.65	4.475×10^{11}秒$^{-1}$
H2O 组成	${}^*\text{OH} + {}^*\text{H} \longrightarrow {}^*\text{H2O} + {}^*$	0.25	$7.001 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$
OH 分解	${}^*\text{OH} + {}^* \longrightarrow {}^*\text{氧} + {}^*\text{H}$	0.79	$2.360 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$
OH 组成	${}^*\text{氧} + {}^*\text{H} \longrightarrow {}^*\text{OH} + {}^*$	1.10	$1.194 \times 10^{12}\text{s}^{-1}$
OH-OH 歧化反应	${}^*\text{OH} + {}^*\text{OH} \longrightarrow {}^*\text{H2O} + {}^*\text{O}$	0.00	$3.088 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$
OH-OH 归中反应	${}^*\text{H2O} + {}^*\text{O} \longrightarrow {}^*\text{OH} + {}^*\text{OH}$	0.71	$9.984 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$
COOH 分解	${}^*\text{COOH} + {}^* \longrightarrow \text{一氧化碳}_2 + {}^*\text{H} + {}^*$	0.67	$5.280 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$
COOH 组成	$\text{一氧化碳}_2 + {}^* + {}^*\text{H} \longrightarrow {}^*\text{COOH} + {}^*$	0.63	$5.895 \times 10^{4}\text{bar}^{-1}\text{s}^{-1}$
CO、OH歧化反应	${}^*\text{一氧化碳} + {}^*\text{OH} \longrightarrow {}^*\text{一氧化碳与羟基} + {}^*$	0.48	4.582×10^{11}秒$^{-1}$
CO、OH归中反应	${}^*\text{一氧化碳与羟基} \longrightarrow {}^*\text{一氧化碳} + {}^*\text{羟基} + {}^*$	0.95	1.175×10^{13}秒$^{-1}$

表3：水煤气变换模型的机制、能量和前因子

参考文献

[1] Björn Engquist 等人。“异质多尺度方法：综述”。载于：《计算物理通讯》2.3 (2007)，第 367–450 页。[2] M Votsmeier 等人。“基于机理表面动力学预计算速率数据的汽车氨氧化催化剂模拟”。载于：《今日催化》151.3-4 (2010)，第 271–277 页。doi: 10.1016/j. cattod.2010.01.018。[3] Sebastian Matera 和 Karsten Reuter。“模型催化剂研究中传热传质效应的第一性原理方法”。载于：《催化通讯》133 (2009)，第 156–159 页。doi: 10.1007/s10562-009-0168-8。[4] Sebastian Matera 等人。“真实反应器模型中具有预测质量的表面反应化学：将第一性原理动力学蒙特卡罗模拟融入计算流体力学”。载于：《*ACS*催化》4.11 (2014)，第 4081–4092 页。doi: 10.1021/cs501154e。[5] Juan M Lorenzi 等人。“基于局部度量误差的谢泼德插值：高维空间中高度非线性材料模型的代理模型”。载于：《化学物理学杂志》147.16 (2017)。doi: 10.1063/1.4997286。

[6] D Wirtz、N Karajan 和 B Haasdonk。“使用核方法对多尺度模型进行代理建模”。载于：*International Journal for Numerical Methods in Engineering* 101.1（2015），第 1–28 页。doi：10.1002/nme.4767。[7] Kenneth W Leiter 等。“通过自适应代理模型评估实现加速的尺度桥接”。载于：*Journal of computational science* 27（2018），第 91–106 页。doi：10.1016/j.jocs.2018.04.010。[8] Behnam Partopour、Randy C Paffenroth 和 Anthony G Dixon。“用于微观动力学模型映射与分析的随机森林”。载于：*Computers & Chemical Engineering* 115（2018），第 286–294 页。doi：10.1016/j.compchemeng.2018.04.019。[9] Mauro Bracconi 和 Matteo Maestri。“应用于计算密集型第一性原理动力学模型近似的机器学习技术训练集设计”。载于：*Chemical EngineeringJournal* 400（2020），第 125469 页。doi：10.1016/j.cej.2020.125469。[10] Daniel A White 等。“使用神经网络代理模型进行多尺度拓扑优化”。载于：*Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 346（2019），第 1118–1135 页。doi：10.1016/j. cma.2018.09.007。[11] Felix A Döppel 和 Martin Votsmeier。“使用潜在反双曲正弦速率变换的高效化学动力学神经网络模型”。载于：*Reaction Chemistry & Engineering*（2023）。doi：10.1039/D3RE00212H。[12] Mauro Bracconi、Matteo Maestri 和 Alberto Cuoci。“基于算子分裂算法的多相反应器计算流体力学模拟原位自适应制表”。载于：*AIChE Journal* 63.1（2017），第 95–104 页。doi：10.1002/aic.15441。[13] Amit Varshney 和 Antonios Armaou。“混合偏微分方程/动力学蒙特卡罗过程系统的多尺度优化及其在薄膜生长中的应用”。载于：*Chemical Engineering Science* 60.23（2005），第 6780–6794 页。doi：10.1016/j.ces.2005.05.055。[14] Amit Varshney 和 Antonios Armaou。“多尺度偏微分方程/动力学蒙特卡罗过程系统的降阶建模与动态优化”。载于：*Computers & Chemical Engineering* 32.9（2008），第 2136–2143 页。doi：10.1016/j.compchemeng.2008.03.004。[15] Tobias Hülser 等。“用于耦合多相催化中的粗粒化模型与高保真模型的多层在线稀疏网格”。载于：*Computers & Chemical Engineering* 194（2025），第 108922 页。doi：10.1016/j.compchemeng.2024.108922。[16] Richard E. Bellman。《动态规划》。普林斯顿，新泽西州：普林斯顿大学出版社，1957。[17] Gareth James 等。《统计学习导论：应用于 *R*》。施普林格，2021。doi：10.1007/978-1-0716-1418-1。[18] Bertrand Rouet-Leduc 等。“多尺度模拟中的空间自适应采样”。载于：*Computer PhysicsCommunications* 185.7（2014），第 1857–1864 页。doi：10.1016/j.cpc.2014.03.011。[19] Edward R Smith 和 Panagiotis E Theodorakis。“流体的多尺度模拟：分子与连续介质的耦合”。载于：*Physical Chemistry Chemical Physics* 26.2（2024），第 724–744 页。doi：10.1039/ d3cp03579d。[20] Luigi Delle Site 等。“粒子—连续介质耦合及其标度区间：理论与应用”。载于：*Advanced Theory and Simulations* 3.5（2020），第 1900232 页。doi：https://doi.org/10.1002/adts. 201900232。[21] Bruce Ankenman、Barry L Nelson 和 Jeremy Staum。“用于模拟元建模的随机克里金”。载于：*Operations research* 58.2（2010），第 371–382 页。doi：10.1287/opre.1090.0754。

[22] Loic Le Gratiet 和 Josselin Garnier。“高斯过程回归学习曲线的渐近分析”。载于：*Machine learning* 98.3（2015），第 407–433 页。doi：10.1007/s10994-014-5437-0。[23] Wenjia Wang 和 Benjamin Haaland。“控制随机克里金中的不精确性来源”。载于：*Technometrics*（2019）。doi：10.1080/00401706.2018.1514328。[24] Sandra Döpking。“化学表面反应多尺度反应性模型的误差感知分析”。博士论文。柏林自由大学（德国），2021。[25] Stefan Heinrich。“多层蒙特卡罗方法”。载于：大型科学计算国际会议。施普林格，2001，第 58–67 页。doi：10.1007/3-540-45346-6_5。[26] Xi Chen 和 Qiang Zhou。“通过具有自适应探索与利用的随机克里金进行均值响应面元建模的序贯设计策略”。载于：《欧洲运筹学杂志》 262.2（2017），第 575–585 页。doi：10.1016/j.ejor.2017.03.042。[27] Hans-Joachim Bungartz 和 Michael Griebel。“稀疏网格”。载于：《数值学报》 13（2004），第 147–269 页。doi：10.1017/S0962492904000182。[28] Andreas Klimke 和 Barbara Wohlmuth。“算法 847：spinterp：MATLAB 中的分片多线性层次稀疏网格插值”。载于：《*ACM*数学软件汇刊》*(TOMS)*31.4（2005），第 561–579 页。doi：10.1145/1114268.1114275。[29] John D Jakeman 和 Stephen G Roberts。“用于不确定性量化的局部与维度自适应随机配置”。载于：稀疏网格及其应用。施普林格，2012，第 181–203 页。doi：10.1007/978-3-642-31703-3_9。[30] Michael Tynes 等。“能否融合？混合数值物理量与机器学习物理量，以实现精确的动态代理建模”。载于：计算科学国际会议。施普林格，2025，第 270–284 页。doi：10.1007/978-3-031-97632-2_19。[31] Miguel Pineda 和 Michail Stamatakis。“多相催化的动力学蒙特卡罗模拟：基础、现状与挑战”。载于：《化学物理学杂志》 156.12（2022）。doi：10.1063/5.0083251。[32] Sebastian Matera 等。“多相催化中精确化学动力学建模、模拟与参数估计的进展”。载于：《*ACS*催化》 9.8（2019），第 6624–6647 页。doi：10.1021/acscatal.9b01234。[33] Ingo Müller 和 Wolfgang H Müller。热力学基础与应用：附历史注释及从阿伏伽德罗到策梅洛的大量引文。Springer Science & Business Media，2009。[34] I-Shih Liu 等。连续介质力学。第 5 卷。施普林格，2002。[35] F Ghavamian 和 A Simone。“使用循环神经网络加速历史相关材料的多尺度有限元模拟”。载于：*Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*357（2019），第 112594 页。doi：10.1016/j.cma.2019.112594。[36] Ling Wu 、 Nanda Gopala Kilingar 、 Ludovic Noels 等。“循环神经网络加速的多尺度模型：用于承受随机循环和非比例加载路径的弹塑性非均质材料”。载于：*Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 369（2020），第 113234 页。doi：10.1016/j.cma.2020.113234。[37] Felix Biermann 等。“通过物理增强神经网络实现工业填充床反应器的基于微观动力学的模拟”。载于：*Chemical Engineering Journal*（2025），第 163598 页。doi：10.1016/j.cej.2025.163598。

[38] Michael Griebel. “基于有限差分的椭圆型偏微分方程自适应稀疏网格多层方法”。载于：计算61.2 (1998), pp. 151–179. doi: 10.1007/BF02684411.[39] Fabio Nobile, Raúl Tempone, and Clayton G Webster. “带随机输入数据的偏微分方程稀疏网格随机配点法”。载于：*SIAM* 数值分析杂志46.5 (2008), pp. 2309–2345. doi: 10.1137/060663660.[40] Xiang Ma and Nicholas Zabaras. “用于求解随机偏微分方程的自适应高维随机模型表示技术”。载于：计算物理学杂志229.10 (2010), pp. 3884–3915. doi: 10.1016/j.jcp.2010.01.033.[41] Sandra Döpking et al. “通过自适应稀疏网格方法处理基于第一性原理的微动力学模型中的全局不确定性和敏感性”。载于：《化学物理学杂志》148.3 (2018). doi: 10.1063/1.5004770.[42] Jean-François Chassagneux et al. “基于稀疏网格和Picard逼近的半线性抛物型偏微分方程学习方案”。载于：*IMA* 数值分析杂志43.5 (2023), pp. 3109–3168. doi: 10.1093/imanum/drac066.[43] Sandra Döpking. “化学表面反应多尺度反应性模型的误差感知分析”。博士论文。柏林自由大学，2022.[44] Randolph E Bank and Donald J Rose. “非线性有限元方程多层迭代法的分析”。载于：计算数学39.160 (1982), pp. 453–465. doi: 10.2307/2007324.[45] A. C. Davison and D. V. Hinkley. 自助法及其应用。剑桥统计与概率数学丛书。剑桥大学出版社，1997.[46] H Scott Fogler. 化学反应工程要素。Pearson Educacion，1999.[47] Mie Andersen, Chiara Panosetti, and Karsten Reuter. “表面动力学蒙特卡罗模拟实用指南”。载于：化学前沿7 (2019), p. 202. doi: 10.3389/fchem.2019.00202.[48] Martin Stynes and David Stynes. 对流-扩散问题。第196卷。美国数学会，2018.[49] Michael JD Powell. “一种求解非线性方程的混合方法”。载于：非线性代数方程数值方法 (1970), pp. 87–161.[50] Brian Gough.*GNU* 科学库参考手册。Network Theory Ltd.，2009.[51] Patrick Gelß, Sebastian Matera, and Christof Schütte. “无需动力学蒙特卡罗求解主方程：CO氧化模型的张量列车逼近”。载于：计算物理学杂志314 (2016), pp. 489–502. doi: 10.1016/j.jcp.2016.03.025.[52] Patrick Gelß et al. “张量列车格式中的最近邻相互作用系统”。载于：计算物理学杂志341 (2017), pp. 140–162. doi: 10.1016/j.jcp.2017.04.007.[53] M Pineda and M Stamatakis. “超越平均场近似，实现准确且计算高效的晶格化学动力学模型”。载于：《化学物理学杂志》147.2 (2017). doi: 10.1063/1.4991690.[54] Aditya Kumar and Abhijit Chatterjee. “催化表面反应的概率微动力学建模框架”。载于：《化学物理学杂志》158.2 (2023). doi: 10.1063/5.0132877.[55] Antonius Petrus Johannes Jansen.表面反应动力学蒙特卡罗模拟导论。第856卷。施普林格，2012。

[56] Bart Klumpers et al. “利用神经网络直接耦合微动力学模型与反应器模型”。载于：化学工程杂志475 (2023), p. 145538. doi: 10.1016/j.cej.2023.145538.[57] Max J Hoffmann, Sebastian Matera, and Karsten Reuter. “kmos：晶格动力学蒙特卡罗框架”。载于：计算机物理通讯185.7 (2014), pp. 2138–2150. doi: 10.1016/j.cpc. 2014.04.003.[58] KM Vanden Bussche and Gilbert F Froment. “用于商业Cu/ZnO/Al2O3催化剂上甲醇合成和水煤气变换反应的稳态动力学模型”。载于：催化学杂志161.1 (1996), pp. 1–10. doi: 10.1006/jcat.1996.0156.[59] Georg Brösigke et al. “越近越好？双功能核壳催化剂颗粒中催化位点间距影响的理论评估”。载于：化学工程杂志446 (2022), p. 136891. doi: 10.1016/j.cej.2022.136891.[60] Stefan Heinrich and Eugène Sindambiwe. “参数积分的蒙特卡罗复杂度”。载于：复杂性杂志15.3 (1999), pp. 317–341. doi: 10.1006/jcom.1999.0508.[61] Karsten Reuter and Matthias Scheffler. “用于异相催化的第一性原理动力学蒙特卡罗模拟：在RuO_2 (110)上CO氧化中的应用”。载于：《物理评论*B*》—凝聚态物质与材料物理73.4 (2006), p. 045433. doi: 10.1103/PhysRevB.73.045433.[62] Sergey Pogodin and Núria López. “更准确的一维表面反应动力学蒙特卡罗方法：氧与RuO2 (110)表面的相互作用”。载于：《*ACS*催化》4.7 (2014), pp. 2328–2332. doi: 10.1021/cs500414p.[63] Gregory J Herschlag, Sorin Mitran, and Guang Lin. “应用于表面催化的主方程广义动力学方程近似一致层级”。载于：《化学物理学杂志》142.23 (2015). doi: 10.1063/1.4922515.[64] Franziska Hess et al. “结合瞬态反射吸收红外光谱与动力学蒙特卡罗模拟，探究一氧化碳在RuO2 (110)上氧化过程中不同氧物种的活性”。载于：《*ACS*催化》*style>7.12 (2017), pp. 8420–8428. doi: 10.1021/acscatal.7b02838.Sina Dortaj and Sebastian Matera. “*利用克拉梅尔-冯·米塞斯距离对动力学蒙特卡罗模拟进行高效全局敏感性分析”。载于：《化学物理学杂志159.9 (2023). doi: 10.1063/ 5.0160873.[66] Sebastian Matera and Karsten Reuter. “RuO_2 (110)上原位一氧化碳氧化的传输限制与双稳态：基于第一性原理的多尺度建模”。载于：《物理评论*B*》82.8 (2010), p. 085446. doi: 10.1103/PhysRevB.82.085446.[67] Donghai Mei and Guang Lin. “热量和质量传输对RuO2 (1 1 0)催化剂上一氧化碳氧化动力学的影响”。载于：《今日催化》165.1 (2011), pp. 56–63. doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.041.[68] Jonathan E Sutton et al. “从电子到反应器的多尺度建模：RuO2上的催化一氧化碳氧化”。载于：《*ACS*催化》8.6 (2018), pp. 5002–5016. doi: 10.1021/acscatal.8b00713.[69] Michail Stamatakis and Dionisios G Vlachos. “用于晶格化学动力学的图论动力学蒙特卡罗框架”。载于：《化学物理学杂志》134.21 (2011). doi: 10.1063/1.3596751.[70] Fani Boukouvala and Marianthi G Ierapetritou. “连续制药生产中高成本流程图建模的基于代理模型的优化”。载于：《制药创新杂志》8.2 (2013), pp. 131–145. doi: 10.1007/s12247-013-9154-1。

[71] Akshay Thakur 和 Souvik Chakraborty。《基于深度学习的随机模拟器代理模型》。载于：概率工程力学 68 (2022)，第 103248 页。doi: 10.1016/j.probengmech. 2022.103248。[72] Xujia Zhu 和 Bruno Sudret。《用于模拟随机模拟器的随机多项式混沌展开》。载于：不确定性量化国际期刊 13.2 (2023)。doi: 10.1615/Int.J. UncertaintyQuantification.2022042912。[73] Alen Alexanderian 等。《随机化学动力学的预条件贝叶斯回归》。载于：科学计算杂志 58 (2014)，第 592–626 页。doi: 10.1007/s10915-013-9745-5。[74] Sandra Döpking 和 Sebastian Matera。《用于蒙特卡罗模型的多层自适应稀疏网格求积》。载于：*arXiv* 预印本 *arXiv:1810.00810* (2018)。arXiv:1810.00810。[75] Thomas Hofmann、Bernhard Schölkopf 和 Alexander J. Smola。《机器学习中的核方法》。载于：统计年刊 36.3 (2008)，第 1171–1220 页。doi: 10.1214/009053607000000677。[76] Felix Fritzen、Mauricio Fernández 和 Fredrik Larsson。《利用人工神经网络和降阶建模对非线性双尺度模拟进行动态自适应》。载于：材料前沿 6 (2019)，第 75 页。doi: 10.3389/fmats.2019.00075。[77] Jonathan Vandermause 等。《原子尺度稀有事件中可解释贝叶斯力场的动态主动学习》。载于：*npj*计算材料 6.1 (2020)，第 20 页。doi: 10.1038/s41524-020- 0283-z。[78] IBCM Rocha、P Kerfriden 和 FP van der Meer。《通过概率机器学习动态构建代理本构模型，用于并发多尺度力学分析》。载于：计算物理学杂志：*X* 9 (2021)。doi: 10.1016/j.jcpx.2020.100083。[79] Bernard Haasdonk 等。《一种用于参数化偏微分方程的新型经认证的分层自适应RB-ML-ROM代理模型》。载于：*SIAM*科学计算杂志 45.3 (2023)，A1039–A1065。doi: 10.1137/22M1493318。[80] Clément Scherding 等。《用于高维函数代理建模的自适应学习策略——在化学非平衡条件下非定常高超声速流中的应用》。载于：计算机物理通讯 307 (2025)，第 109404 页。doi: 10.1016/j.cpc.2024.109404。[81] Sebastian Matera、Christian Merdon 和 Daniel Runge。《具有非线性边界反应条件的对流-扩散方程的降基方法》。载于：复杂应用有限体积国际会议。施普林格。2023，第 335–343 页。doi: 10.1007/978-3-031- 40864-9_28。[82] Muhammad Uzair Qureshi 等。《基于渐近展开的降阶CFD建模方法——在非均相催化系统中的应用》。载于：化学工程杂志 504 (2025)，第 158684 页。doi: 10.1016/j.cej.2024.158684。[83] Linfeng Chen 等。《催化研究原位/工况技术进展：深化洞察与发现》。载于：表面科学与技术 2.1 (2024)，第 9 页。doi: 10.1007/s44251-024- 00038-5。[84] Jian Dou 等。《催化过程中催化剂表面的工况化学》。载于：化学学会评论46.7 (2017)，第 2001–2027 页。doi: 10.1039/C6CS00931J。[85] Lukáš Grajciar 等。《迈向多相催化的工况计算建模》。载于：化学学会评论 47.22 (2018)，第 8307–8348 页。doi: 10.1039/C8CS00398J。

[86] Anirban DasGupta。《统计学与概率的渐近理论》。第180卷。施普林格，2008年。[87] Karsten Reuter、DaanFrenkel 和 Matthias Scheffler。“通过第一性原理统计力学研究多相催化的稳态”。载于：物理评论快报 93.11（2004），第116105页。doi：10.1103/PhysRevLett.93.116105。[88] Karsten Reuter 和 Matthias Scheffler。“氧压对 RuO 2 (110) 的组成、结构和稳定性的影响”。载于：《物理评论 *B*》 65.3（2001），第035406页。doi：10.1103/PhysRevB. 65.035406。