



Πολυτεχνείο
Κρήτης

Διπλωματική Εργασία

Αποσυνέλιξη χαρακτηριστικών κορυφών στο υπέρυθρο φάσμα πετρελαϊκών κλασμάτων και εφαρμογή στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων τους

Νομικός Καμπουράκης

Σχολή

Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών,
Πολυτεχνείου Κρήτης

Επιβλέποντες:

Γεώργιος Σταυρακάκης

Καθηγητής

Φώτιος Κανέλλος

Αναπληρωτής Καθηγητής

Νικόλαος Πασαδάκης

Καθηγητής

Χανιά 2022

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
2	Πετρελαϊκά Κλάσματα	3
2.1	Πετρέλαιο	3
2.2	Τρόπος Σχηματισμού Πετρελαίου	3
2.3	Βασικά Χαρακτηριστικά Πετρελαίου	4
2.4	Ταξινόμηση Πετρελαίου	5
2.5	Φυσικές Ιδιότητες Πετρελαίου	6
2.5.1	Ειδικό Βάρος Πετρελαίου	6
2.5.2	Πίεση Σημείου Φυσαλίδας	7
2.5.3	Αναλογία Διαλύματος Αερίου-Πετρελαίου	7
2.5.4	Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου	8
2.5.5	Ιξώδες Πετρελαίου	9
2.5.6	Συμπιεστότητα Πετρελαίου	10
2.6	Χαρακτηρισμός Πετρελαίου	12
3	Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	13

3.1	Εισαγωγή	13
3.2	Περιοχή Υπερύθρου	13
3.3	Υπέρυθρες Απορροφήσεις	15
3.3.1	Κανονικοί Τρόποι Δόνησης	15
3.4	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier	18
3.4.1	Οργανολογία	18
3.4.1.1	Συμβολόμετρο Michelson	19
3.4.1.2	Πηγές και Ανιχνευτές	21
3.4.1.3	Μετασχηματισμός Fourier	21
3.4.2	Πλεονεκτήματα	22
4	Αποσυνέλιξη Χαρακτηριστικών Κορυφών	23
4.1	Cauchy-Lorentzian συναρτήσεις	23
4.1.1	Ιστορική αναδρομή	23
4.1.2	Μαθηματική εξίσωση	23
4.1.3	Γραφική παράσταση	24
4.1.4	Βασικά Χαρακτηριστικά Λορεντζιανών	24
4.1.5	Συσχέτιση FTIR και Λορεντζιανών Καμπυλών	25
4.1.5.1	Θέση κορυφής	25
4.1.5.2	Ύψος κορυφής	25
4.1.5.3	Πλάτος γραμμής	26
4.2	Αποσυνέλιξη	26

4.2.1	Αρμοσις χαρακτηριστικών φάσματος	26
4.2.2	Προδιορισμός συντελεστών Λορεντζιανών	27
4.2.2.1	Μέθοδος Least Squares Minimization (LSM) . . .	27
4.2.2.2	Μέθοδος Least Squares Derivative Penalty Minimization (LSGPM)	27
4.2.2.3	Μέθοδος Least Squares Constrained Minimization (LSCGM)	28
4.2.3	Πρώτες παράγωγοι	28
4.2.4	Δεύτερες παράγωγοι	29
4.2.5	Παράγωγος και Εσσιανή	29
5	Μέθοδος Μη Γραμμικού Προγραμματισμού Εσωτερικού Σημείου	31
5.1	Primal-dual μέθοδος εσωτερικού σημείου	31
5.1.1	Επίλυση του υποπροβλήματος φραγμού	33
6	Αποτελέσματα και Ανάλυση	35
6.1	Πετρελαϊκά κλάσματα	35
6.2	Αποσυνέλιξη πετρελαϊκών κλασμάτων	36
6.2.1	Αρχική εκτίμηση της λύσης x_0	37
6.2.1.1	Σταθερές θέσεις	37
6.2.1.2	Ισαπέχουσες θέσεις	39
6.2.2	Ελαχιστοποίηση τετραγωνικών σφαλμάτων	40
6.2.3	Αποσυνέλιξη φάσματος	42
6.2.3.1	Αποσυνέλιξη φασμάτων με τη μέθοδο LSM	42

6.2.3.2	Αποσυνέλιξη φασμάτων με τη μέθοδο LSGPM	44
6.2.3.3	Αποσυνέλιξη φασμάτων με τη μέθοδο LSCGM	46
6.2.3.4	Σύγκριση στοιχείων Λορεντζιανών συνιστωσών των μεθόδων LSM, LSGPM και LSCGM	48
6.2.3.5	Παράθεση συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων των μεθόδων LSM, LSGPM και LSCGM	51
7	Συμπεράσματα	53
A	Μαθηματικοί υπολογισμοί	57
1.1	Υπολογισμός παραγώγων πρώτης και δεύτερης τάξης της Λορεντζιανής συνάρτησης	57
1.2	Υπολογισμός παραγώγων πρώτης και δεύτερης τάξης της άρμοσις των χαρακτηριστικών φάσματος	58
B	Γραφήματα και πίνακες στοιχείων των Λορεντζιανών συνιστωσών αποσυνελιγμένων φασμάτων	61
2.1	Φάσμα DIST-E11	62
2.2	Φάσμα DK-A-9	63
2.3	Φάσμα DT-B-13	64
2.4	Φάσμα FO-E47	65
2.5	Φάσμα GO-E84	66
2.6	Φάσμα Jet-A-1	67
2.7	Φάσμα MF-13	68
2.8	Φάσμα RES-E67	69
2.9	Φάσμα WAX-M19	70

Κατάλογος Σχημάτων

2.1	Αναλογία διαλύματος αερίου-πετρελαίου (solution GOR).	8
2.2	Συντελεστής μεταβολής όγκου αργού πετρελαίου σε σχέση με την πίεση.	9
2.3	Ιξώδες αργού πετρελαίου σε σχέση με την πίεση.	10
2.4	Ισοθερμική συμπιεστότητα πετρελαίου.	11
3.1	Περιοχή υπερύθρου φάσματος.	14
3.2	Αλλαγή διπολικής ροπής σε ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο.	15
3.3	Είδη δόνησης μορίων που περιέχουν 3 άτομα.	17
3.4	Περιοχές ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων.	17
3.5	Συμβολόμετρο Michelson.	19
3.6	Φάση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων από σταθερά (συνεχής γραμμή) και κινητά (διακεκομμένη γραμμή) κάτοπτρα σε διαφορετικές τιμές της οπτικής καθυστέρησης.	20
4.1	Λορεντζιανές συναρτήσεις για διαφορετικές τιμές της μεταβλητής γ και για $x_0 = 0$	24
6.1	Διαδικασία λήψης φασμάτων των πετρελαϊκών κλασμάτων.	36

6.2	Τμηματική απεικόνιση των FTIR φασμάτων όλων των πετρελαϊκών δειγμάτων στην περιοχή $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$	36
6.3	Αποσυνέλιξη φάσματος DT-B-8 με τη χρήση της σταθερής μεθόδου αρχικοποίησης χρησιμοποιώντας έξι Λορεντζιανές συνιστώσες. . . .	38
6.4	Αποσυνέλιξη φάσματος FO-E12 με τη χρήση της σταθερής μεθόδου αρχικοποίησης χρησιμοποιώντας έξι Λορεντζιανές συνιστώσες. . . .	39
6.5	Αποσυνέλιξη σημάτων DT-B-8 επάνω και FO-E12 κάτω με τη χρήση της δεύτερης μεθόδου αρχικοποίησης χρησιμοποιώντας έξι Λορεντζιανές συνιστώσες.	40
6.6	Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-7 με τη χρήση της μεθόδου LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.	43
6.7	Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E103 με τη χρήση της μεθόδου LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.	43
6.8	Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E93 με τη χρήση της μεθόδου LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.	44
6.9	Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-7 στο αριστερό μέρος και του RES-E103 στο δεξί με τη χρήση της μεθόδου LSGPM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.	45
6.10	Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E93 με τη χρήση της μεθόδου LSGPM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.	46
6.11	Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-7 στο πάνω αριστερό μέρος, RES-E103 στο πάνω δεξί μέρος και RES-E93 στο κάτω μέρος με τη χρήση της μεθόδου LSCGM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.	47
6.12	Αποσυνέλιξη φάσματος GO-E53 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων.	52
B□.1	Αποσυνέλιξη φάσματος DIST-E11 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	62

B□.2 Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-9 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	63
B□.3 Αποσυνέλιξη φάσματος DT-B-13 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	64
B□.4 Αποσυνέλιξη φάσματος FO-E47 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	65
B□.5 Αποσυνέλιξη φάσματος GO-E84 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	66
B□.6 Αποσυνέλιξη φάσματος Jet-A-1 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	67
B□.7 Αποσυνέλιξη φάσματος MF-13 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	68
B□.8 Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E67 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	69
B□.9 Αποσυνέλιξη φάσματος WAX-M19 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπεχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.	70

Κατάλογος Πινάκων

2.1	Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου.	5
3.1	Βαθμοί ελευθερίας πολυατομικών μορίων.	16
6.1	Πετρελαϊκά δείγματα	35
6.2	Τιμές παραμέτρων Λορεντζιανών καμπυλών σταθερής μεθόδου αρχικοποίησης της θέσης x_0	37
6.3	Στοιχεία των 5 Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DK-A-7 με την χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM με $\beta = 0.1$. και LSCGM.	48
6.4	Στοιχεία των 5 Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος RES-E103 με την χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM με $\beta = 0.1$. και LSCGM.	49
6.5	Στοιχεία των 5 Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος RES-E93 με την χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM με $\beta = 0.1$. και LSCGM.	50
6.6	Επιτυχία ανακατασκευής των φασματικών ομάδων με τη χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM, LSCGM σε συνδυασμό με τις μεθόδους αρχικοποίησης.	51
6.7	Πλήθος επιτυχώς ανακατασκευασμένων φασμάτων.	51

B□.1 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DIST-E11 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	62
B□.2 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DK-A-9 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	63
B□.3 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DT-B-13 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	64
B□.4 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος FO-E47 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	65
B□.5 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος GO-E84 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	66
B□.6 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος Jet-A-1 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	67
B□.7 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος MF-13 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	68
B□.8 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος RES-E67 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	69
B□.9 Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος WAX-M19 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.	70

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Ο χαρακτηρισμός των πετρελαϊκών κλασμάτων θεωρείται μία πολύπλοκη και χρονοβόρα διαδικασία αλλά ταυτόχρονα είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη ενός ρευστού μοντέλου. Ο χαρακτηρισμός πετρελαίου είναι η αναπαράσταση των κατανομών ιδιοτήτων πετρελαίου με ένα σύνολο ψευδοσυστατικών. Βασίζεται συνήθως σε ανάλυση αεριοχρωματογραφίας (GC) ή απόσταξης, μερικές φορές συμπληρωμένη με ανάλυση κορεσμένων συστατικών, αρωματικών, ρητίνης και ασφαλτενίου (SARA).

Τις τελευταίες δεκαετίες η υπέρυθη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται συχνά σε όλο και περισσότερους τομείς λόγω των πλεονεκτημάτων της σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης. Ένα από τα βασικά της πλεονεκτήματα είναι η ικανότητα της να καταγράφει φάσματα, χωρίς την ανάγκη προεπεξεργασίας για οποιοδήποτε στερεό ή υγρό δείγμα. Επιπλέον το χαμηλό κόστος, η ταχύτητα και η ακρίβεια των μετρήσεων IR λόγω του ότι είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική μέτρησης για πολλές χημικές ενώσεις, συμβάλλουν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου σε πολλούς ερευνητικούς τομείς. Οι καμπύλες του φάσματος που προκύπτουν από την ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας ενός πετρελαϊκού δείγματος μπορούν να περιγραφούν και να προσαρμοστούν από Λορεντζιανές συνιστώσες μέσω της μεθόδου της αποσυνέλιξης, καθώς οι Λορεντζιανές καμπύλες λειτουργούν αποτελεσματικά για υγρά σε πολλές περιπτώσεις. Το αποσυνελιγμένο φάσμα που προκύπτει είναι το άθροισμα των επιμέρους Λορεντζιανών συνιστωσών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανακατασκευή του αρχικού φάσματος.

Στόχος αυτής της εργασίας είναι με τη χρήση της μεθόδου ελαχιστοποίησης σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους ή παραλλαγές αυτής να ανακατασκευάσει επιτυχώς τα φάσματα των πετρελαϊκών δειγμάτων ώστε να μελετηθούν μελλοντικά πιθανές

υπάρχουσες συσχετίσεις μεταξύ των χαρακτηριστικών καμπυλών που προέκυψαν από την αποσυνέλιξη των αρχικών φασμάτων και των ιδιοτήτων των πετρελαϊκών κλασμάτων.

Κεφάλαιο 2

Πετρελαϊκά Κλάσματα

2.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο είναι μία από τις πολυτιμότερες ουσίες που καταναλώνεται στη σύγχρονη κοινωνία. Η λέξη πετρέλαιο, προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις "πέτρα" και "έλαιο" και αναφέρεται σε υδρογονάνθρακες που εμφανίζονται σε ιζηματογενή πετρώματα, στα ανώτερα στρώματα του φλοιού της γης, με τη μορφή αερίων, υγρών, ημιστερεών ή στερεών. Αποτελείται από ένα φυσικό μείγμα υδρογονανθράκων, γενικά σε υγρή κατάσταση, το οποίο μπορεί επίσης να περιλαμβάνει ενώσεις αζώτου, μετάλλων, οξυγόνου και άλλων στοιχείων [Spe14].

2.2 Τρόπος Σχηματισμού Πετρελαίου

Τα μείγματα υδρογονανθράκων είναι προϊόντα αναερόβιας βακτηριακής αποσύνθεσης φυτικών και ζωικών οργανισμών, όπως τα φύκια και το πλαγκτόν που ζούσαν πριν από εκατομμύρια χρόνια σε υδατικά περιβάλλοντα [Bjo10]. Κατά συνέπεια, τα ιζηματογενή πετρώματα είναι αποτέλεσμα αυτών των οργανισμών που καλύφθηκαν, με το πέρασ του χρόνου, από πολλά στρώματα λάσπης και άμμου. Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο σχηματίστηκαν από τη βακτηριακή δράση στις αναερόβιες συνθήκες του ιζήματος και από τις επακόλουθες θερμικές διεργασίες που συνέβησαν, οι οποίες διασπούν μεγαλύτερα οργανικά μόρια σε μικρότερα. Εάν ο βράχος πηγής είναι θαμμένος βαθύτερα όπου οι θερμοκρασίες είναι πολύ υψηλές, η εναπομείνουσα οργανική ύλη μπορεί να παράγει φυσικό αέριο [Chr17].

Για να υπάρξουν κοιτάσματα φυσικού αερίου ή αργού πετρελαίου, πρέπει να πληρούνται τρεις σημαντικές γεωλογικές προϋποθέσεις. Αρχικά, πρέπει να υπάρχει ένας βράχος πηγής στο υπέδαφος που παρήγαγε το φυσικό αέριο ή το πετρέλαιο κάποια στιγμή στο γεωλογικό παρελθόν. Έπειτα, πρέπει να υπάρχει ένα πέτρωμα κάλυμμα που να συγκρατεί το αέριο ή το πετρέλαιο ώστε να μην υπάρχουν διαρροές. Τέλος, πρέπει να υπάρχει μια παγίδα στο βράχο της δεξαμενής για να συγκεντρωθεί το αέριο ή το πετρέλαιο σε μεγάλες ποσότητες [Hyn12].

Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο παγιδεύονται σε πετρώματα όπως ο ψαμμίτης και ο ασβεστόλιθος, υπό την μορφή σταγονιδίων. Οι παγίδες είναι συνήθως αντικλινικές, θολωτές ή ρηξιγενείς περιοχές με πετρέλαιο και αέριο παγιδευμένο σε μια πορώδη βραχώδη περιοχή που καλύπτεται από αδιαπέραστα στρώματα πετρωμάτων (κάλυμμα) που δεν επιτρέπουν περαιτέρω μετανάστευση ή διαφυγή σε άλλη περιοχή [Cha10]. Στις τεκτονικές παγίδες όλοι οι χώροι των πόρων στα βράχια γεμίζουν με είτε με νερό, είτε με φυσικό αέριο ή πετρέλαιο. Το αέριο, που είναι το ελαφρύτερο, κινείται προς την κορυφή. Το πετρέλαιο εντοπίζεται ακριβώς κάτω από το φυσικό αέριο και το νερό παραμένει χαμηλότερα. Μόλις φτάσει το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο το αδιαπέραστο στρώμα, η κίνηση σταματά [Hyn12].

2.3 Βασικά Χαρακτηριστικά Πετρελαίου

Το πετρέλαιο παρέχει πρώτες ύλες για τα πλαστικά και πολλά άλλα προϊόντα. Διάφορες μορφές του χρησιμοποιούνται ως καύσιμο για ενέργεια, θέρμανση και μεταφορά. Τα καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο προμηθεύουν περισσότερο από το ήμισυ του συνολικού ενεργειακού εφοδιασμού στον κόσμο. Οι χρήσεις του πετρελαίου ως πηγή πρώτων υλών είναι καθοριστικές για τη λειτουργία της σύγχρονης βιομηχανίας. Αποτελεί ίσως την σημαντικότερη πρώτη ύλη στη βιομηχανία των πετροχημικών και έχει τη μεγαλύτερη εφαρμογή στην παραγωγή ενέργειας, από την οποία εξαρτώνται το παρόν και το μέλλον της παγκόσμιας οικονομίας [Spe14].

Από χημική άποψη, το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά πολύπλοκο μείγμα ενώσεων υδρογονανθράκων. Τα κύρια στοιχεία του είναι ο άνθρακας C και το υδρογόνο H, με τα υπόλοιπα μη υδρογονανθρακικά στοιχεία όπως θείο S, άζωτο N, οξυγόνο O και ιχνοποσότητες ενώσεων νικελίου Ni, βαναδίου V, αρσενικού As, μόλυβδου Pb και άλλων μετάλλων [Cha10]. Οι περιεκτικότητες των στοιχείων στο πετρέλαιο φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 2.1. Η περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μπορεί να είναι έως και 97% w/w, για παράδειγμα, στο ελαφρύτερο παραφινικό αργό πετρέλαιο ή έως και 50% w/w σε βαρύ αργό πετρέλαιο και άσφαλτο [Spe14].

Πίνακας 2.1: Όρια περιεκτικότητας των συστατικών του πετρελαίου.

Συστατικά	Όρια(%)
Άνθρακας (C)	83-87
Υδρογόνο (H)	10-14
Άζωτο (N)	0.1-2
Οξυγόνο (O)	0.05-1.5
Θείο (S)	0.05-6
Μέταλλα (Ni, V, κλπ)	<1000 ppm

2.4 Ταξινόμηση Πετρελαίου

Ο μεγάλος αριθμός των οργανικών συστατικών και των φυσικών συνθηκών που συμβάλλουν στο σχηματισμό του πετρελαίου, έχει ως αποτέλεσμα τη μεγάλη ποικιλία στη σύνθεση, τις ιδιότητες και κατ' επέκταση στους τρόπους ταξινόμησης του πετρελαίου [Spe14]. Σε ένα ευρύτερο πλαίσιο οι ταξινομήσεις εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες:

1. Αυτές που προτείνονται από χημικούς μηχανικούς, που ενδιαφέρονται για τη διύλιση αργού πετρελαίου.
2. Αυτές που προτείνονται από γεωλόγους και γεωχημικούς με στόχο την καλύτερη κατανόηση της πηγής, της ωρίμανσης και άλλων γεωλογικών παραμέτρων κατά την εμφάνιση αργού πετρελαίου [Son14].

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται συχνότερα για τον διαχωρισμό του πετρελαίου σε διάφορα κλάσματα συχνά προσδιορίζονται από τα παρακάτω σχήματα:

1. **PONA** (παραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες)
2. **PIONA** (παραφίνες, ισοπαραφίνες, ολεφίνες, ναφθένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες), πολυπυρηνικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (παραφίνες, νεφθένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες)
3. **PINA** (παραφίνες, ισοπαραφίνες, ναφθένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες)
4. **SARA** (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, ρητίνες και ασφαλτένια) [Spe14]

Ωστόσο, επειδή είτε δεν είναι εφικτό να ληφθούν αντιπροσωπευτικά δείγματα, είτε γιατί το κόστος εργαστηριακής μελέτης σε έναν ταμειευτήρα πετρελαίου είναι αρκετά μεγάλο, τα πειραματικά δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα. Για τον λόγο αυτόν είναι σημαντική η μελέτη των PVT¹ ιδιοτήτων του πετρελαίου [Spe14].

2.5 Φυσικές Ιδιότητες Πετρελαίου

Στη μηχανική των ρευστών πετρελαίου είναι απαραίτητη η γνώση πολλαπλών PVT¹ ιδιοτήτων όπως η πίεση σημείου φυσαλίδας, ο συντελεστής όγκου σχηματισμού πετρελαίου, το διάλυμα GOR², η πυκνότητα, το ιξώδες και η ισοθερμική συμπίεστότητα του πετρελαίου, για τη μελέτη των κλασμάτων.

2.5.1 Ειδικό Βάρος Πετρελαίου

Το ειδικό βάρος του πετρελαίου ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας του πετρελαίου προς την πυκνότητα του νερού, σε κοινά επίπεδα πίεσης και θερμοκρασίας. Στη βιομηχανία πετρελαίου, το ειδικό βάρος τόσο του πετρελαίου όσο και του νερού συνήθως μετريέται στους 60° F και στην ατμοσφαιρική πίεση. Άλλος ένας όρος που χρησιμοποιείται συνήθως για το ειδικό βάρος του πετρελαίου, είναι η βαρύτητα API³:

$$API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \quad (2.1)$$

όπου η μεταβλητή γ_o είναι ο λόγος του ειδικού βάρους πετρελαίου στους 60° F προς το βάρος του νερού στους 60° F [EM17].

Από την σχέση (2.1) παρατηρούμε ότι η βαρύτητα API είναι αντιστρόφως ανάλογη της πυκνότητας. Επομένως, τα ελαφρά πετρέλαια έχουν βαρύτητα API μεγαλύτερη από 40 (0,83 ειδικό βάρος), ενώ τα βαριά πετρέλαια έχουν βαρύτητα API μικρότερη από 10 (1,0 ειδικό βάρος). Ως βαριά πετρέλαια ορίζονται τα πετρέλαια που είναι πιο πυκνά από το νερό [Son14]. Η βαρύτητα API χρησιμοποιείται για την ποιοτική αξιολόγηση του πετρελαίου και είναι συνήθως μικρότερη από 45 API για τα μαύρα πετρέλαια.

¹ ιδιότητες πίεσης, όγκου, θερμοκρασίας

² αναλογία πετρελαίου αερίου

³ American Petroleum Institute

2.5.2 Πίεση Σημείου Φυσαλίδας

Η πίεση σημείου φυσαλίδας είναι η πίεση στην οποία εμφανίζεται η πρώτη φυσαλίδα αερίου σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η πίεση αυτή μπορεί να είναι διαφορετική σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στη βιομηχανία πετρελαίου, συνήθως, αναφέρεται υπό την θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Όταν ο ταμιευτήρας εξαντληθεί και η πίεσή του γίνει μικρότερη από την πίεση του σημείου φυσαλίδας, αρχίζει να σχηματίζεται φυσικό αέριο. Το διάλυμα GOR που παράγεται αναμένεται να αυξηθεί όταν η πίεση της δεξαμενής μειωθεί κάτω από την πίεση του σημείου φυσαλίδας, λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας του αερίου από το πετρέλαιο. Σημαντικές αλλαγές υφίστανται και άλλες PVT ιδιότητες όταν η πίεση της δεξαμενής διέρχεται από την πίεση του σημείου φυσαλίδας [EM17].

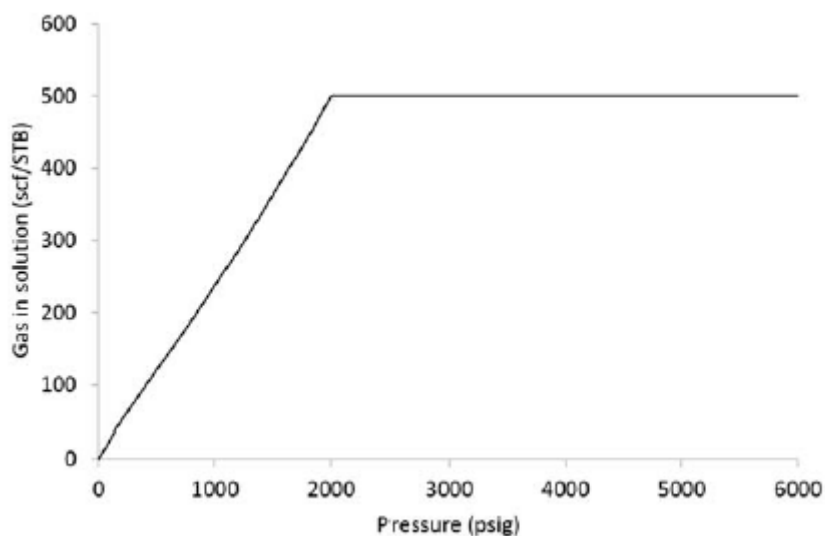
2.5.3 Αναλογία Διαλύματος Αερίου-Πετρελαίου

Η αναλογία διαλύματος αερίου-πετρελαίου (solution GOR) ορίζεται ως το αέριο που διαλύεται στο πετρέλαιο σε οποιαδήποτε πίεση και θερμοκρασία. Σε τυπική πίεση και θερμοκρασία, το διαλυμένο αέριο απελευθερώνεται πλήρως από το πετρέλαιο και επομένως το πετρέλαιο δεν περιέχει αέριο.

Τα βαρέα πετρέλαια (χαμηλότερη βαρύτητα API), που είναι λιγότερο πτητικά⁴ έχουν μικρότερη ικανότητα να διαλύουν το αέριο από τα ελαφρύτερα πετρέλαια. Η μονάδα που χρησιμοποιείται συχνά για το διάλυμα GOR είναι το scf/STB και για τα μαύρα πετρέλαια συνήθως κυμαίνεται περίπου από 0 έως 2000 scf/STB.

Σε πιέσεις πάνω από την πίεση σημείου φυσαλίδας το πετρέλαιο λέγεται ότι είναι υποκορεσμένο, ενώ κάτω από την πίεση του σημείου φυσαλίδας, το αέριο αρχίζει να βγαίνει από το διάλυμα και το πετρέλαιο λέγεται κορεσμένο [EM17].

⁴ παρουσία μεγαλύτερων ποσοτήτων ελαφρότερων υδρογονανθράκων

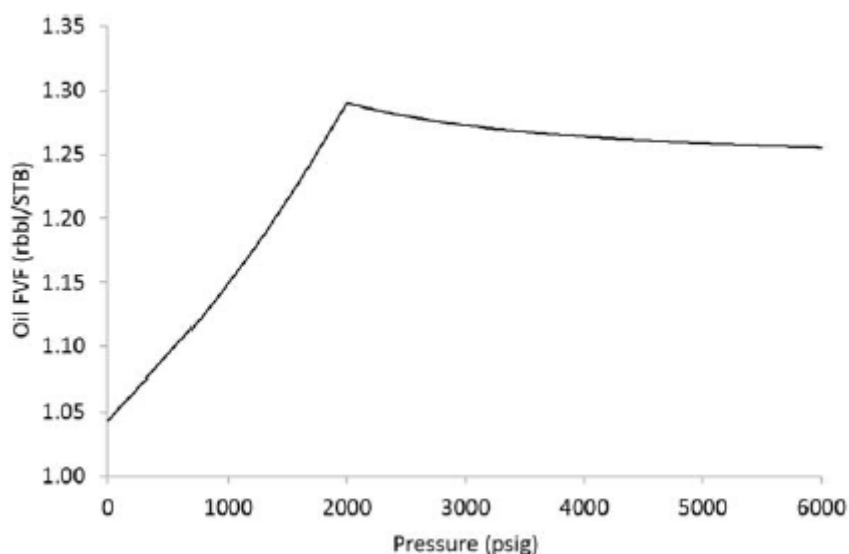


Σχήμα 2.1: Αναλογία διαλύματος αερίου-πετρελαίου (solution GOR).

2.5.4 Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου

Ο συντελεστής όγκου σχηματισμού πετρελαίου ορίζεται ως ο όγκος του πετρελαίου και του διαλυμένου αερίου σε αυτό, στην πίεση και τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα που απαιτείται, για την παραγωγή ενός βαρελιού πετρελαίου στην επιφάνεια. Ο συντελεστής όγκου σχηματισμού πετρελαίου εκφράζεται σε μονάδες όγκου ταμιευτήρα έναντι του τυπικού όγκου συνήθως bbl/STB και οι τιμές κυμαίνονται από περίπου 1,0 bbl/STB για πετρέλαια που περιέχουν ελάχιστη ποσότητα ή και καθόλου αέριο, έως σχεδόν 3,0 bbl/STB για εξαιρετικά πτητικά πετρέλαια [EM17].

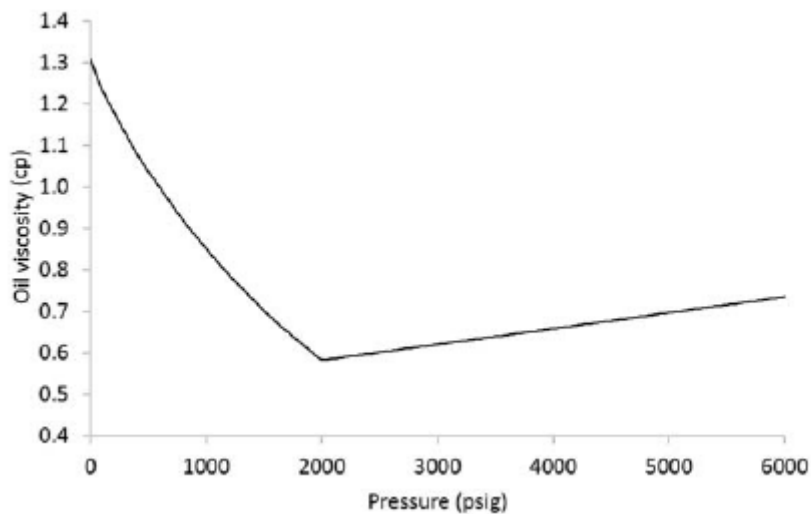
Στην επιφάνεια, το διαλυμένο αέριο εξέρχεται από το πετρέλαιο καθώς η πίεση και η θερμοκρασία μειώνονται. Συνεπώς το πετρέλαιο χάνει μάζα λόγω της απώλειας διαλυμένου αερίου, συρρικνώνεται ελαφρά λόγω της μείωσης της θερμοκρασίας και διαστέλλεται ελαφρά λόγω της μείωσης της πίεσης. Η συρρίκνωση και η διαστολή έχουν ελάχιστη επίδραση στο πετρέλαιο και τείνουν να αλληλοακυρώνονται. Η απώλεια μάζας λόγω της απελευθέρωσης του διαλυμένου αερίου αντιπροσωπεύει το κύριο αποτέλεσμα και είναι κυρίως υπεύθυνη για την τιμή του συντελεστή μεταβολής όγκου του πετρελαίου κάτω από το σημείο της φυσαλίδας [EM17] [Hyn12].



Σχήμα 2.2: Συντελεστής μεταβολής όγκου αργού πετρελαίου σε σχέση με την πίεση.

2.5.5 Ιξώδες Πετρελαίου

Το ιξώδες μιας πρώτης ύλης ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση και τον τύπο του αργού πετρελαίου και επίσης με τα χημικά συστατικά της φύσης. Είναι ένα μέτρο του μεγέθους της εσωτερικής τριβής μεταξύ ρευστών στρωμάτων καθώς κινούνται μεταξύ τους. Το υψηλό ιξώδες συνήθως συνδέεται με πετρέλαια χαμηλού GOR διαλύματος και χαμηλότερο ιξώδες παρατηρείται συνήθως με πετρέλαια υψηλού GOR. Δηλαδή, το βαρύτερο αργό πετρέλαιο (χαμηλότερη βαρύτητα API), έχει τυπικά υψηλότερο ιξώδες. Οι αυξήσεις του ιξώδους κατά την αποθήκευση υποδηλώνουν είτε εξάτμιση πτητικών συστατικών είτε σχηματισμό προϊόντων αποδόμησης που διαλύονται στο αργό πετρέλαιο [Spe14].



Σχήμα 2.3: Ιξώδες αργού πετρελαίου σε σχέση με την πίεση.

Με τη μείωση της πίεσης το ιξώδες του πετρελαίου μειώνεται, λόγω της μειωμένης τριβής μεταξύ των στρωμάτων ρευστού. Στο σημείο φυσαλίδας καταγράφεται μια ελάχιστη τιμή. Όσο η πίεση της δεξαμενής συνεχίζει να μειώνεται, απελευθερώνεται και το αέριο που ήταν διαλυμένο στο πετρέλαιο, κατά συνέπεια το πετρέλαιο του ταμιευτήρα να γίνεται πιο βαρύ [EM17].

2.5.6 Συμπιεστότητα Πετρελαίου

Συμπιεστότητα πετρελαίου ορίζεται ως η μεταβολή του όγκου του ρευστού σε σχέση με τη μεταβολή της πίεσης σε ισοθερμικές συνθήκες και εκφράζεται σε psi^{-1} μονάδες.

Η συμπιεστότητα του πετρελαίου προσδιορίζεται κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής διαδικασίας γνωστής ως σταθερή διαστολή σύνθεσης (CCE). Σε αυτή τη διαδικασία, το πετρέλαιο στο κελί εκτονώνεται σταδιακά και αφήνεται να διασταλεί με μείωση της πίεσης, ενώ σε κάθε βήμα μετρώνται τόσο η αύξηση του όγκου πετρελαίου όσο και η μείωση της πίεσης του. Όταν η πίεση του κελιού γίνει ίση με την πίεση σημείου φυσαλίδας, αέριο ελευθερώνεται από το υγρό, συσσωρεύεται στο κελί και παρατηρείται σημαντική αύξηση της συμπιεστότητας του συστήματος [EM17][Σ□19].

Η παρακάτω εξίσωση χρησιμοποιείται ως ορισμός για τη συμπιεστότητα πε-

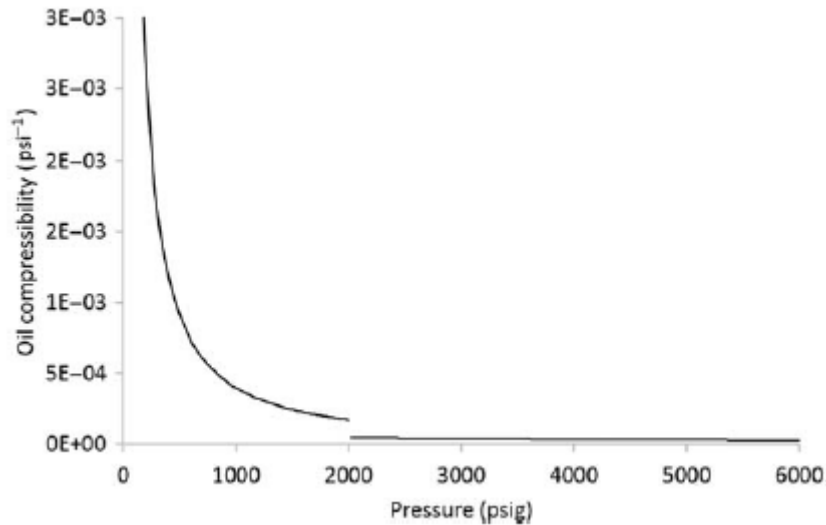
πυκνότητας πάνω από την πίεση σημείου φυσαλίδας:

$$c_0 = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{B_0} \left(\frac{\partial B_0}{\partial p} \right)_T \quad (2.2)$$

Ενώ κάτω από την πίεση σημείου φυσαλίδας, η συμπιεστότητα πετρελαίου δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$c_0 = -\frac{1}{B_0} \left[\left(\frac{\partial B_0}{\partial p} \right)_T - B_g \left(\frac{\partial R_s}{\partial p} \right)_T \right] \quad (2.3)$$

Κάτω από την πίεση σημείου φυσαλίδας η συμπιεστότητα αερίου κυριαρχεί έναντι της συμπιεστότητας του πετρελαίου επομένως προκύπτει ένα σημείο ξαφνικής αύξησης της όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα [2.4](#).



Σχήμα 2.4: Ισοθερμική συμπιεστότητα πετρελαίου.

Η συμπιεστότητα του πετρελαίου πάνω από το σημείο φυσαλίδας έχει ιδιαίτερη σημασία στην μελέτη και ανάλυση πετρελαϊκών πηγών. Για υποκορεσμένα πετρέλαια η τιμή της μπορεί να κυμαίνεται από $3 \cdot 10^{-6} \text{ psi}^{-1}$ έως $150 \cdot 10^{-6} \text{ psi}^{-1}$ για κορεσμένα.

2.6 Χαρακτηρισμός Πετρελαίου

Ο χαρακτηρισμός του αργού πετρελαίου είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη ενός μοντέλου ρευστού πετρελαίου και αποτελεί ίσως τον μοναδικό τρόπο προσέγγισης για την προσομοίωση, το σχεδιασμό, τη βελτιστοποίηση και τη λειτουργία των διεργασιών του πετρελαίου. Απαιτεί δεδομένα από γνωστές φυσικές ιδιότητες, που καθορίζονται από εργαστηριακές μετρήσεις και μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση πολλών διαφορετικών μεθόδων.

Η πολύπλοκη σύνθεση του πετρελαίου και το ευρύ φάσμα των φυσικών του ιδιοτήτων, καθιστά αδύνατη μια λεπτομερή ανάλυση της σύστασης του, το κόστος είναι αρκετά μεγάλο, όπως και ο απαιτούμενος χρόνος για μια τέτοια ανάλυση [Shu17]. Στις περισσότερες εφαρμογές, η χημική ανάλυση εκτελείται με τέτοιο τρόπο ώστε να προσδιορίζονται οι ποσότητες ορισμένων ομάδων, δηλαδή, αντί να ποσοτικοποιούνται μεμονωμένα είδη, λαμβάνονται υπόψη κατηγορίες χημικών ουσιών με παρόμοιες ιδιότητες.

Στο επόμενο κεφάλαιο αναφέρονται βασικές μέθοδοι ανάλυσης αργού πετρελαίου που χρησιμοποιούνται συχνά για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό των οργανικών του ενώσεων. Γίνεται επίσης, μια πιο εκτεταμένη ανάλυση της μεθόδου της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier, η οποία χρησιμοποιείται και στην ανάλυση των πετρελαϊκών κλασμάτων της παρούσας διατριβής.

Κεφάλαιο 3

Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

3.1 Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (infrared spectroscopy, IR) είναι μια ευέλικτη πειραματική τεχνική διερεύνησης της μοριακής δομής και ταυτοποίησης κυρίως των οργανικών ενώσεων. Συγκαταλέγεται στις πιο διαδεδομένες τεχνικές για την εξέταση της χημικής σύστασης των οργανικών υλικών, η οποία καθιστά σχετικά εύκολο να ληφθούν φάσματα από δείγματα σε διάλυμα ή σε υγρό, στερεό ή αέριο. Ένα από τα μεγάλα πλεονεκτήματα λοιπόν, της υπέρυθρης φασματοσκοπίας είναι ότι ουσιαστικά μπορεί να μελετηθεί οποιοδήποτε δείγμα σε σχεδόν οποιαδήποτε κατάσταση [Stu04].

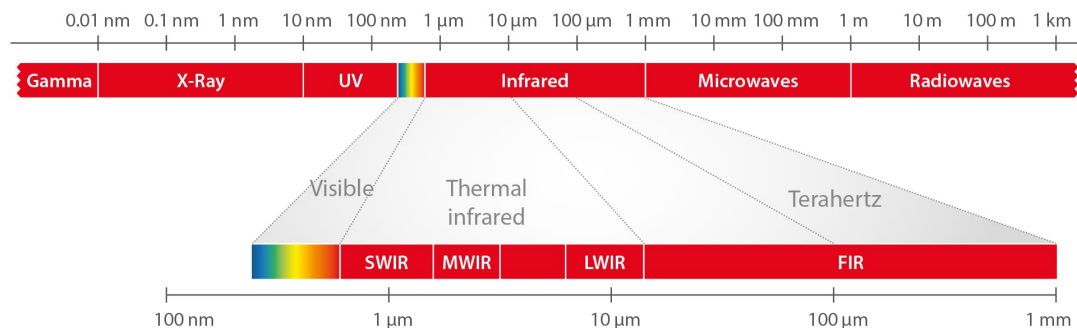
Η υπέρυθρη φασματοσκοπία είναι μια τεχνική που βασίζεται στις δονήσεις των ατόμων ενός μορίου. Ένα υπέρυθρο φάσμα λαμβάνεται συνήθως περνώντας υπέρυθρη ακτινοβολία μέσω ενός δείγματος και προσδιορίζοντας ποιο κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας απορροφάται σε μια συγκεκριμένη ενέργεια. Η ενέργεια στην οποία εμφανίζεται οποιαδήποτε κορυφή σε ένα φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στη συχνότητα μιας δόνησης ενός μέρους ενός δείγματος μορίου.

3.2 Περιοχή Υπερύθρου

Η περιοχή υπερύθρου (Infrared) εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα, δηλαδή η φασματική περιοχή $0,75\mu m-1mm$ ή σε κυματαριθμούς 13300 cm^{-1}

- 10 cm^{-1} και υποδιαιρείται σε τρεις επιμέρους περιοχές όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 3.2.

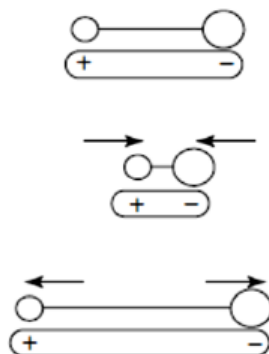
1. **Περιοχή του εγγύς υπέρυθρου (NIR, Near Infrared Spectroscopy)**, επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών (overtones) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Εκτείνεται στην περιοχή των μηκών κύματος $0,75\mu\text{m} - 2,5\mu\text{m}$, η αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών $13300\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$.
2. **Θεμελιώδης περιοχή (MWIR, Mid-Infrared Spectroscopy)**, ή απλώς το υπέρυθρο. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας. Εκτείνεται στην περιοχή των μηκών κύματος $2,5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$, ή αλλιώς στην περιοχή των κυματαριθμών $4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$, που χρησιμοποιείται πιο συχνά στην Χημεία.
3. **Περιοχή του άπω υπέρυθρου (FIR, Far Infrared Spectroscopy)**, παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη - μετάλλου). Εκτείνεται στην περιοχή των μηκών κύματος από $25\mu\text{m} - 1000\mu\text{m}$, ή στην περιοχή των κυματαριθμών $400\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$ [Gri07] [Sta07].



Σχήμα 3.1: Περιοχή υπέρυθρου φάσματος.

Σε αυτήν την περιοχή διακρίνονται δονήσεις ή στρεβλώσεις της δομής των μορίων. Οι δονήσεις των δεσμών των μορίων, για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή όπως στο Σχήμα 3.2, που δημιουργούνται στο υπέρυθρο φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR), έχουν ως αποτέλεσμα σημαντικές απορροφήσεις στην περιοχή αυτή [B08]. Σε αυτές τις απορροφήσεις υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα

μόρια μια ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής, είναι βασισμένη και η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.



Σχήμα 3.2: Αλλαγή διπολικής ροπής σε ετεροπυρηνικό διατομικό μόριο.

3.3 Υπέρυθρες Απορροφήσεις

Για να υπάρξουν υπέρυθρες απορροφήσεις σε ένα μόριο, πρέπει να διαθέτει ένα συγκεκριμένο χαρακτηριστικό, δηλαδή κατά τη διάρκεια της δόνησης, μια ηλεκτρική διπολική ροπή του μορίου πρέπει να αλλάζει. Αυτός είναι και ο κανόνας επιλογής στη φασματοσκοπία υπερύθρων [Stu04]. Ωστόσο, δεν είναι όλοι οι δεσμοί σε ένα μόριο ικανοί να απορροφούν υπέρυθρη ενέργεια, ακόμα κι αν η συχνότητα της ακτινοβολίας ταιριάζει ακριβώς με αυτή της κίνησης του δεσμού. Μόνο εκείνοι οι δεσμοί που έχουν διπολική ροπή που μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρόνο είναι ικανοί να απορροφούν την υπέρυθρη ακτινοβολία [Vyv13].

3.3.1 Κανονικοί Τρόποι Δόνησης

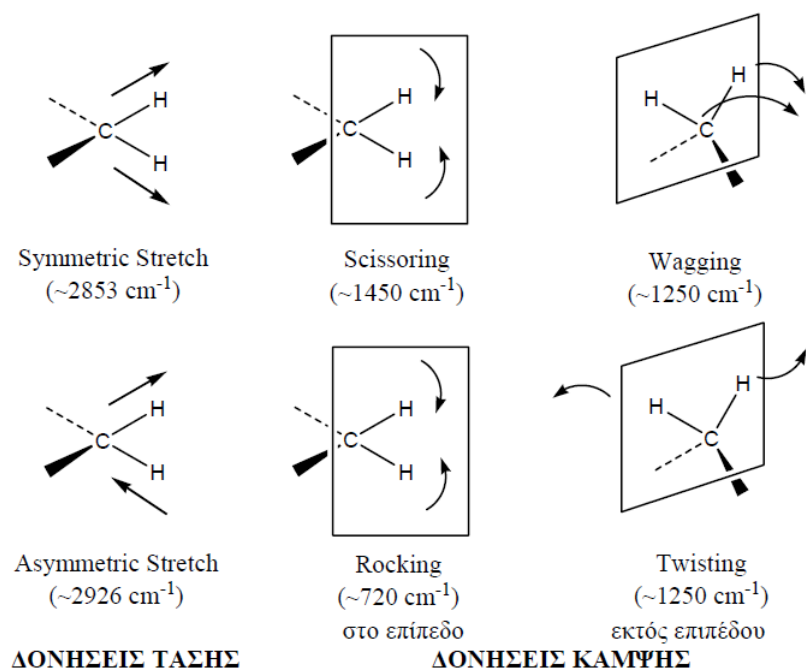
Οι αλληλεπιδράσεις της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη μπορούν να γίνουν αντιληπτές ως προς τις αλλαγές στα μοριακά δίπολα που σχετίζονται με δονήσεις και περιστροφές. Ένα μόριο μπορεί να θεωρηθεί ως σύστημα μάζας που συνδέεται με δεσμούς, με ιδιότητες που μοιάζουν με ελατήριο. Λαμβάνοντας την απλή περίπτωση διατομικών μορίων, αυτά τα μόρια έχουν τρεις βαθμούς μεταθετικής ελευθερίας και δύο βαθμούς περιστροφικής ελευθερίας. Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα μόριο διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

1. **Δονήσεις τάσης (stretching modes)**, όταν τα άτομα πλησιάζουν και απομακρύνονται μεταξύ τους κατά μήκος του δεσμού.
2. **Δονήσεις κάμψης (bending modes)**, όταν τα άτομα των δεσμών κινούνται με τέτοιο τρόπο, ώστε να αλλάζει η γωνία των δεσμών.

Εκτός από τις δονήσεις τάσης και κάμψης, υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων όπως, όταν αυτό σείεται (wagging mode), κλυδωνίζεται (rocking mode), στρεβλώνεται (twisting mode) ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring mode), όπως φαίνονται και στο Σχήμα 3.3.1. Αυτή είναι μια περιγραφή των κινήσεων τεντώματος και κάμψης που αναφέρονται συλλογικά ως δονήσεις. Για ένα διατομικό μόριο, είναι δυνατή μόνο μία δόνηση που αντιστοιχεί στο τέντωμα και τη συμπίεση του δεσμού. Αυτό αντιπροσωπεύει έναν βαθμό ελευθερίας δόνησης. Τα πολυατομικά μόρια που περιέχουν πολλά N άτομα θα έχουν $3N$ βαθμούς ελευθερίας και μπορούν να διακριθούν δύο ομάδες μορίων, τα γραμμικά και τα μη γραμμικά όπως παρατίθενται και στον παρακάτω Πίνακα 3.1. [Stu04].

Πίνακας 3.1: Βαθμοί ελευθερίας πολυατομικών μορίων.

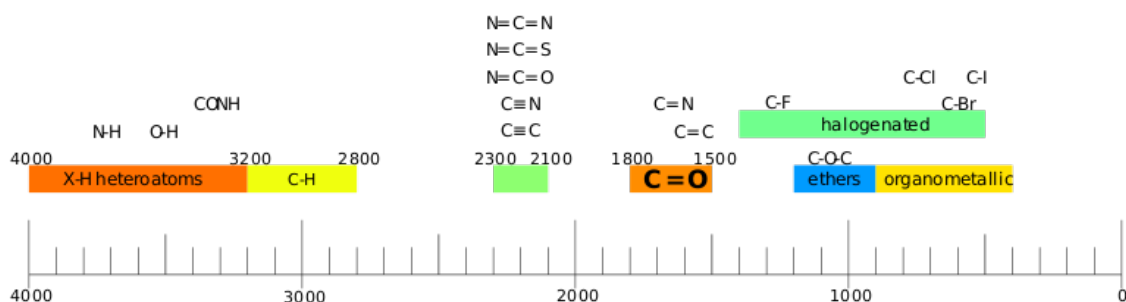
Βαθμός ελευθερίας	Γραμμικά	Μη Γραμμικά
Μεταθετική	3	3
Περιστροφική	2	3
Δονητική	$3N-5$	$3N-6$
Σύνολο	$3N$	$3N$



Σχήμα 3.3: Είδη δόνησης μορίων που περιέχουν 3 άτομα.

Οι περιοχές ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων είναι (Σχήμα 3.3.1):

1. $4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$: απορροφήσεις (δονήσεις τάσης) απλών δεσμών.
2. $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$: απορροφήσεις (δονήσεις τάσης) τριπλών δεσμών.
3. $2000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$: απορροφήσεις (δονήσεις τάσης) διπλών δεσμών.
4. **Κάτω από 1400 cm^{-1}** : περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος [Sta07].



Σχήμα 3.4: Περιοχές ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων.

3.4 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Από τη δεκαετία του 1940 τα όργανα διασποράς χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη υπέρυθρων φασμάτων. Τις τελευταίες δεκαετίες, μια πολύ διαφορετική μέθοδος, τα υπέρυθρα φασματομέτρα μετασχηματισμού Fourier, χρησιμοποιούνται κυρίως και έχουν βελτιώσει δραματικά την απόκτηση υπέρυθρων φασμάτων. Ο μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος [B08].

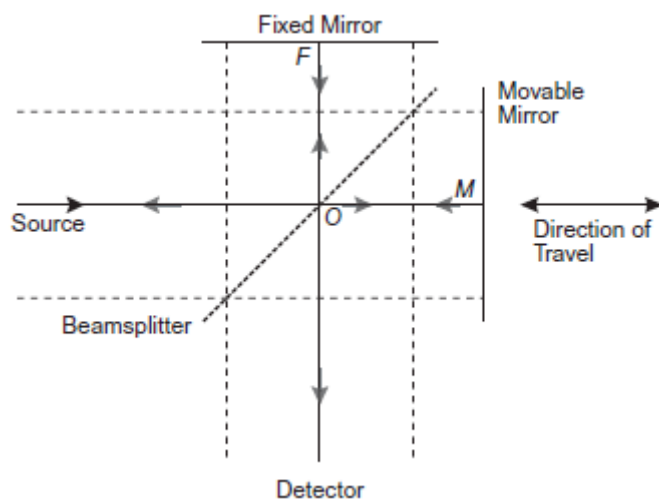
Η υπέρυθρη φασματομετρία μετασχηματισμού Fourier (FTIR), είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μεθόδους στην ανάλυση πετρελαίου και χρησιμοποιείται συχνά για την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό οργανικών ενώσεων. Η μέθοδος FTIR έχει την ικανότητα να χειρίζεται έναν μεγάλο αριθμό δειγμάτων σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση, ενώ εξακολουθεί να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη μοριακή τους δομή με γρήγορο και φθινό τρόπο. Επιπλέον, αυτή η τεχνική έχει τη δυνατότητα να αναγνωρίζει τη σύνθεση ενός δείγματος χωρίς να επηρεάζει την εσωτερική ισορροπία του, χαρακτηριστικό που συχνά είναι αναπόφευκτο όταν ασχολούμαστε με δυναμικές μεθόδους. Τέλος, μπορεί ακόμη και να παρέχει έναν ποσοτικό προσδιορισμό των τύπων των δεσμών C–H από πολύ μικρά δείγματα [Yar16]. Το ευρύ φάσμα των διαθέσιμων δειγμάτων πετρελαίου έχει δημιουργήσει τη δυνατότητα μελέτης με περισσότερη λεπτομέρεια, τις δυνατότητες του FTIR για ταξινόμηση των ιδιοτήτων του πετρελαίου.

3.4.1 Οργανολογία

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (FTIR) βασίζεται στην ιδέα της παρεμβολής ακτινοβολίας μεταξύ δύο ακτίνων για την παραγωγή ενός σήματος, που παράγεται ως συνάρτηση της αλλαγής του μήκους διαδρομής μεταξύ των δύο ακτίνων. Τα δύο πεδία της απόστασης και της συχνότητας είναι αλληλομετατρέψιμα με τη μαθηματική μέθοδο του μετασχηματισμού Fourier. Η ακτινοβολία που αναδύεται από την πηγή, διέρχεται μέσω ενός συμβολόμετρου στο δείγμα πριν φτάσει σε έναν ανιχνευτή. Κατά την ενίσχυση του σήματος, στο οποίο οι συνεισφορές υψηλής συχνότητας έχουν εξαλειφθεί από ένα φίλτρο, τα δεδομένα μετατρέπονται σε ψηφιακή μορφή από έναν μετατροπέα αναλογικού σήματος σε ψηφιακό και μεταφέρονται στον υπολογιστή για μετασχηματισμό Fourier [Stu04].

3.4.1.1 Συμβολόμετρο Michelson

Το πιο κοινό συμβολόμετρο που χρησιμοποιείται στη φασματομετρία FTIR είναι το συμβολόμετρο Michelson όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4.1.1, το οποίο αποτελείται από δύο κάθετα επίπεδα κάτοπτρα, το ένα από τα οποία μπορεί να κινείται κάθετα προς το επίπεδο. Ένα ημι-αντανακλαστικό φιλμ, ο διαχωριστής δέσμης, του οποίου το υλικό επιλέγεται ανάλογα με την περιοχή που θα εξεταστεί, διχοτομεί τα επίπεδα αυτών των δύο κατόπτρων. Όταν μια ευθυγραμμισμένη δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας περάσει σε έναν ιδανικό διαχωριστή δέσμης, το 50% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα ανακλαστεί σε ένα από τα κάτοπτρα ενώ το άλλο 50% θα μεταδοθεί στον άλλο καθρέφτη. Οι δύο δέσμες αντανακλώνται από αυτούς τους καθρέφτες, επιστρέφοντας στον διαχωριστή δέσμης όπου ανασυνδυάζονται και παρεμβάλλονται. Το 50% της δέσμης που ανακλάται από το σταθερό κάτοπτρο μεταδίδεται μέσω του διαχωριστή δέσμης ενώ το 50% ανακλάται προς την κατεύθυνση της πηγής. Η δέσμη που αναδύεται από το συμβολόμετρο στις 90° στη δέσμη εισόδου ονομάζεται εκπεμπόμενη δέσμη και αυτή είναι η δέσμη που ανιχνεύεται στη φασματομετρία FTIR [Vyv13].

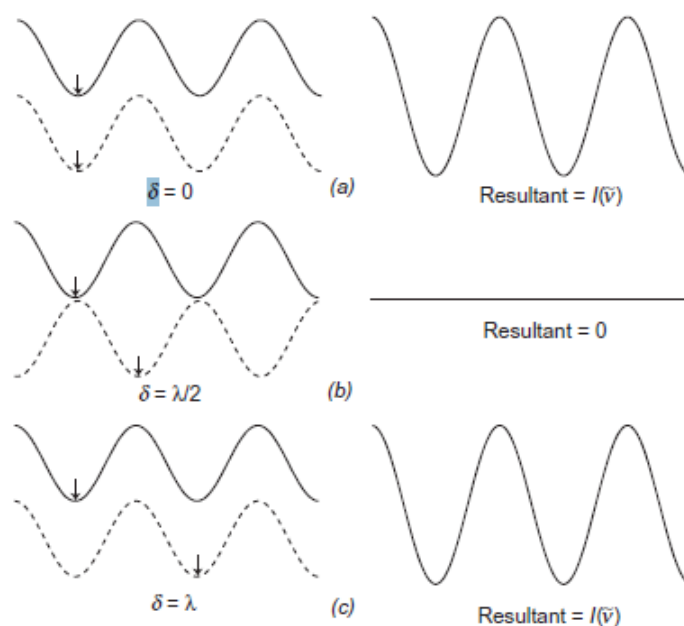


Σχήμα 3.5: Συμβολόμετρο Michelson.

Η μονοχρωματική δέσμη φωτός που εκπέμπεται από την πηγή και συνενώνεται στον διαχωριστή, υπόκειται σε θετική ή αρνητική συμβολή ανάλογα με τις αποστάσεις του διαχωριστή από τα κάτοπτρα. Εάν οι αποστάσεις αυτές είναι ίσες ή διαφέρουν κατά ένα ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της μονοχρωματικής δέσμης, τότε δημιουργείται θετική συμβολή που δίνει μια δέσμη φωτός μεγάλης έντασης. Εάν, όμως οι αποστάσεις του διαχωριστή από τα κάτοπτρα δεν είναι ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος, τότε οι δέσμες φωτός ανακλώ-

νται στα κάτοπτρα και επανέρχονται στον διαχωριστή όπου και εξουδετερώνονται όπως διακρίνεται στο Σχήμα 3.4.1.1). Με την κίνηση του κατόπτρου από και προς τον διαχωριστή, ο ανιχνευτής δέχεται ακτινοβολία εναλλασσόμενης έντασης λόγω του φαινομένου της συμβολής. Η πηγή εκπέμπει μια σειρά από μονοχρωματικές ακτινοβολίες, που δημιουργούν στον ανιχνευτή ένα περίπλοκο μίγμα ακτινοβολιών με εναλλασσόμενες εντάσεις [Gri07].

Το παρεμβολόγραμμα που δημιουργείται από το συνδυασμό των δύο δεσμών, προσανατολίζεται προς το δείγμα από τον διαχωριστή δέσμης. Καθώς περνά μέσα από το δείγμα, το δείγμα απορροφά ταυτόχρονα όλα τα μήκη κύματος (συχνότητες) που βρίσκονται κανονικά στο υπέρυθρο φάσμα του. Το τελικό παρεμβολόγραμμα περιέχει όλες τις πληροφορίες σε ένα σήμα στο οποίο εφαρμόζεται μετασχηματισμός Fourier από τον υπολογιστή. Εξάγονται οι μεμονωμένες συχνότητες που απορροφήθηκαν και ανακατασκευάζεται το τυπικό υπέρυθρο φάσμα. Η παραπάνω διαδικασία ολοκληρώνεται σε πολύ λίγα δευτερόλεπτα και μετά από έναν αριθμό σαρώσεων του φάσματος ο θόρυβος μειώνεται σημαντικά, ενώ οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σε σημαντικό βαθμό [Vyv13].



Σχήμα 3.6: Φάση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων από σταθερά (συνεχής γραμμή) και κινητά (διακεκομμένη γραμμή) κάτοπτρα σε διαφορετικές τιμές της οπτικής καθυστέρησης.

3.4.1.2 Πηγές και Ανιχνευτές

Τα φασματόμετρα FTIR χρησιμοποιούν μια πηγή Globar ή Nernst για την περιοχή του υπέρυθρου. Στην περιοχή του άπω υπέρυθρου, χρησιμοποιούνται λάμπες υδραργύρου υψηλής πίεσης. Για την περιοχή του εγγύς υπέρυθρου χρησιμοποιούνται λαμπτήρες βολφραμίου-αλογόνου ως πηγές.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην περιοχή του υπέρυθρου για απλή χρήση είναι μια πυροηλεκτρική συσκευή που ενσωματώνει θειική τρυγλυκίνη δευτερίου (DTGS) σε ένα αλογονούχο αλκάλιο, ανθεκτικό στη θερμοκρασία. Για πιο ευαίσθητες μετρήσεις, χρησιμοποιείται τελλουρίδιο του καδμίου υδραργύρου (MCT), που πρέπει να ψύχεται σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου. Στην περιοχή του άπω υπέρυθρου, χρησιμοποιούνται ανιχνευτές γερμανίου ή ινδίου-αντιμόνιου, που λειτουργούν σε θερμοκρασίες υγρού ηλίου. Τέλος, στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου, οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται είναι γενικά φωτοαγωγοί θείουχου μολύβδου [Stu04].

3.4.1.3 Μετασχηματισμός Fourier

Οι βασικές εξισώσεις για έναν μετασχηματισμό Fourier που σχετίζεται με την πτώση της έντασης στον ανιχνευτή $I(\delta)$, στη φασματική πυκνότητα ισχύος σε έναν συγκεκριμένο κυματικό αριθμό $\bar{\nu}$, που δίνεται από το $B(\bar{\nu})$, είναι οι εξής:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (3.1)$$

Και ο αντίστροφος μετασχηματισμός Fourier του συνημιτονικού ζεύγους να είναι:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (3.2)$$

Αυτές οι δύο εξισώσεις είναι γνωστές ως ζεύγος μετασχηματισμού Fourier. Η πρώτη (3.1) δείχνει τη διακύμανση στην πυκνότητα ισχύος ως συνάρτηση της διαφοράς στο μήκος διαδρομής και η δεύτερη (3.2) δείχνει τη διακύμανση της έντασης σε συνάρτηση με τον κυματικό αριθμό. Με τη μαθηματική μέθοδο του μετασχηματισμού Fourier η κάθε μία εξίσωση μπορεί να πάρει τη μορφή της άλλης [Gri07].

3.4.2 Πλεονεκτήματα

Με τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης μεγάλου αριθμού στοιχείων ανάλυσης, λόγω του μικρού χρόνου των μετρήσεων, ένα από τα πλεονεκτήματα που προκύπτει με τη φασματομετρία FTIR, είναι βελτίωση των σφαλμάτων ανά μονάδα χρόνου. Επιπλέον, με τη μέθοδο αυτή, η συνολική έξοδος πηγής μπορεί να διοχετεύεται συνεχώς μέσω του δείγματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα σημαντικό κέρδος σε ενέργεια στον ανιχνευτή. Ένα άλλο πλεονέκτημα της φασματομετρίας FTIR είναι το πλεονέκτημα της ταχύτητάς της, επειδή όλες οι συχνότητες μετρώνται ταυτόχρονα και οι περισσότερες μετρήσεις από την FTIR γίνονται σε δευτερόλεπτα. Επίσης, το κάτοπτρο έχει την ικανότητα να κινείται σε μικρές αποστάσεις αρκετά γρήγορα και αυτό, καθιστά δυνατή τη λήψη φασμάτων σε χρονική κλίμακα χιλιοστού του δευτερολέπτου. Το κάτοπτρο είναι και το μοναδικό κινούμενο στοιχείο του συστήματος και αυτό ελαχιστοποιεί την πιθανότητα μηχανικής βλάβης. Στην συμβολομετρία, ο παράγοντας που καθορίζει την ακρίβεια της θέσης μιας ζώνης υπερύθρων είναι η ακρίβεια με την οποία είναι γνωστή η θέση του καθρέφτη σάρωσης. Χρησιμοποιώντας ένα λείζερ ηλίου-νέον ως αναφορά, η θέση του καθρέφτη είναι γνωστή με υψηλή ακρίβεια.

Κεφάλαιο 4

Αποσυνέλιξη Χαρακτηριστικών Κορυφών

4.1 Cauchy-Lorentzian συναρτήσεις

4.1.1 Ιστορική αναδρομή

Οι συναρτήσεις με τη μορφή της συνάρτησης πυκνότητας της κατανομής Cauchy μελετήθηκαν από μαθηματικούς τον 17ο αιώνα, αλλά σε διαφορετικό πλαίσιο και με τον τίτλο της μάγισσας του Agnesi. Παρά το όνομά του, η πρώτη ρητή ανάλυση των ιδιοτήτων της διανομής Cauchy δημοσιεύθηκε από τον Γάλλο μαθηματικό Poisson το 1824, με τον Cauchy να συνδέεται μόνο με αυτό κατά τη διάρκεια μιας ακαδημαϊκής διαμάχης το 1853 [sS02]. Ο Poisson σημείωσε ότι εάν ληφθεί ο μέσος όρος των παρατηρήσεων μετά από μια τέτοια κατανομή, το μέσο σφάλμα δεν συγκλίνει σε κανένα πεπερασμένο αριθμό. Ως εκ τούτου, η χρήση του Κεντρικού Ορίου Θεωρήματος από τον Laplace με μια τέτοια κατανομή ήταν ακατάλληλη, δεδομένου ότι υπέθεσε ένα πεπερασμένο μέσο και διακύμανση. Παρ' όλα αυτά, ο Poisson δεν θεώρησε το ζήτημα σημαντικό, σε αντίθεση με την Bienaymé, η οποία επρόκειτο να εμπλέξει τον Cauchy σε μια μακρά διαμάχη για το θέμα.

4.1.2 Μαθηματική εξίσωση

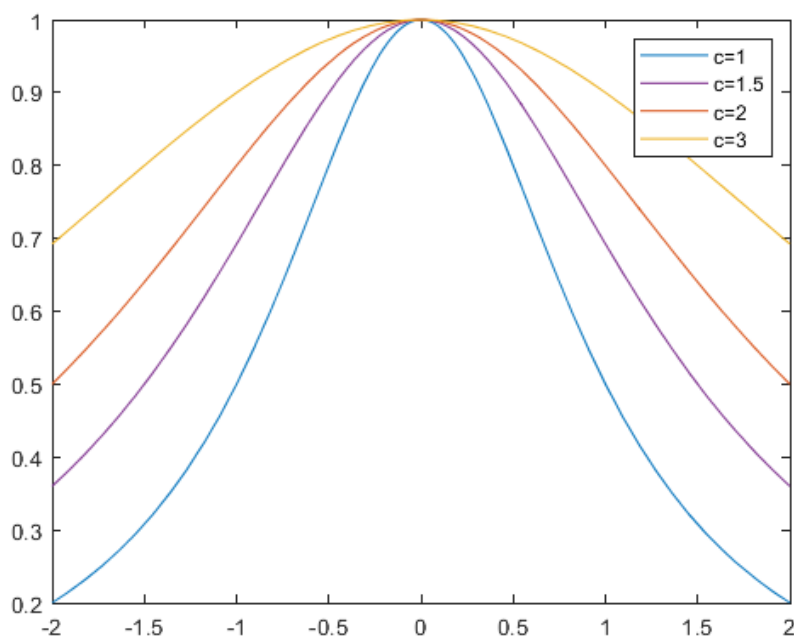
Οι Λορεντζιανές συναρτήσεις περιγράφονται από την εξίσωση (4.1), όπου η μεταβλητή x προσδιορίζει το ύψος της κορυφής, η x_0 το σημείο κορυφής και η

μεταβλητή γ προσδιορίζει το ήμισυ του πλάτους κατά το ήμισυ του μεγίστου.

$$f(x, x_0, \gamma, \alpha) = \alpha \frac{\gamma^2}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \quad (4.1)$$

Η γραφική τους παράσταση αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.1.3 για διάφορες τιμές της παραμέτρου γ .

4.1.3 Γραφική παράσταση



Σχήμα 4.1: Λορεντζιανές συναρτήσεις για διαφορετικές τιμές της μεταβλητής γ και για $x_0 = 0$

4.1.4 Βασικά Χαρακτηριστικά Λορεντζιανών

Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά της Λορεντζιανής καμπύλης είναι η ασυμμετρία της ως προς το σημείο x_0 , παρουσιάζει μία ελαφρά άνωση στο δεξί της άκρο

σε σχέση με το αριστερό, γεγονός το οποίο συμβάλλει στην καλύτερη ανακατασκευή του σήματος λόγω της ασυμμετρίας που επίσης παρουσιάζει. Επίσης, είναι εύκολο να υπολογιστεί το ύψος της στο σημείο x_0 . Η Λορεντζιανή καμπύλη παρουσιάζει μια πιο αιχμηρή κορυφή και δίνει περισσότερη έμφαση στις ουρές της, σε αντίθεση με την Gaussian καμπύλη η οποία φθίνει με γρηγορότερο ρυθμό στις άκρες. Μέσος όρος και διακύμανση δεν είναι ορισμένα στην Cauchy κατανομή, ενώ το σημείο x_0 αποτελεί τη διάμεσο της συμμετρικής καμπύλης.

Ως προς την ευστάθεια της η Cauchy κατανομή είναι ευσταθής και μια ειδική περίπτωση, είναι όταν η μεταβλητή $x_0 = 0$ και η $\gamma = 1$, στην περίπτωση αυτή έχουμε μία τυπική Cauchy κατανομή.

Οι Λορεντζιανές καμπύλες χρησιμοποιούνται συχνά στην φασματοσκοπία και ο λόγος που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε αυτή την έρευνα είναι επειδή λειτουργούν αποτελεσματικά για υγρά σε πολλές περιπτώσεις [Bra07].

4.1.5 Συσχέτιση FTIR και Λορεντζιανών Καμπυλών

Οι καμπύλες που προκύπτουν από την ανάλυση FTIR ενός δείγματος μπορούν να περιγραφούν και να προσαρμοστούν από τις Λορεντζιανές καμπύλες συνδέοντας τις παραπάνω μεταβλητές της εξίσωσης με το FTIR. Το ύψος μιας κορυφής α εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μορίου και την ικανότητά του να απορροφά.

4.1.5.1 Θέση κορυφής

Η θέση μιας κορυφής x_0 εξαρτάται πρώτα από τη φυσική συχνότητα δόνησης του απομονωμένου μορίου. Αυτό οδηγεί στα γνωστά διαγράμματα που συσχετίζουν τις θέσεις κορυφής με τη μοριακή δομή. Ωστόσο, η θέση κορυφής εξαρτάται επίσης από τις αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον. Εάν το μόριο είναι συνδεδεμένο με υδρογόνο, αυτό μειώνει αποτελεσματικά την ενέργεια του δεσμού και η κορυφή θα μετατοπιστεί σε χαμηλότερη ενέργεια. Εάν το μόριο απωθείται, η κορυφή του μετατοπίζεται σε υψηλότερη ενέργεια.

4.1.5.2 Ύψος κορυφής

Το ύψος μιας κορυφής α εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων και την απορροφητικότητα τους. Η αραίωση μπορεί να μετατοπίσει την κορυφή όπως έχει

προαναφερθεί ή μπορεί να τη διευρύνει. Το εμβαδόν της κορυφής είναι καλύτερος δείκτης συγκέντρωσης, επειδή το τελικό προφίλ κορυφής είναι το άθροισμα όλων των επιμέρους στοιχείων. Το ύψος κορυφής χρησιμοποιείται συχνότερα για την ευκολία μέτρησής του. Η εφαρμογή κορυφής επιτρέπει τη χρήση της περιοχής, η οποία μπορεί να βελτιώσει τη γραμμικότητα των βαθμονομήσεων.

4.1.5.3 Πλάτος γραμμής

Τα πλάτη των γραμμών συνήθως αναφέρονται ως το πλήρες πλάτος στο μισό ύψος της κορυφής 2γ . Το πλάτος γραμμής είναι η πιο παραμελημένη παράμετρος στη φασματοσκοπία, και ωστόσο είναι η πλουσιότερη σε περιεχόμενο πληροφοριών. Η κίνηση και η απώλεια ενέργειας επηρεάζουν το πλάτος της γραμμής. Σε ένα απλό επίπεδο, το πλάτος της γραμμής είναι αντιστρόφως ανάλογο με την πραγματική διάρκεια ζωής του μορίου. Η ταχεία απώλεια της διέγερσης έχει ως αποτέλεσμα ευρείες κορυφές, ενώ, η μεγάλη διάρκεια ζωής οδηγεί σε στενότερες κορυφές. Οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων μπορούν επίσης να ενισχύσουν τους ρυθμούς απώλειας ενέργειας και μπορεί να διευρύνουν τις κορυφές. Τα μόρια στα αέρια χαμηλής πίεσης είναι ουσιαστικά απομονωμένα, επομένως δεν έχουν περιβάλλον που να βοηθά στην απώλεια ενέργειας, με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και κατά συνέπεια στενές κορυφές [Bra07].

4.2 Αποσυνέλιξη

4.2.1 Άρμοσις χαρακτηριστικών φάσματος

Η άρμοσις των χαρακτηριστικών φάσματος θα επιτευχθεί μέσω του προσδιορισμού των κατάλληλων συντελεστών αθροίσματος N του πλήθους Λορεντζιανών συναρτήσεων της μορφής:

$$\tilde{y}(x, \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\alpha}) = \sum_{n=1}^N f(x, x_n, \gamma_n, \alpha) \quad (4.2)$$

Η αποσυνέλιξη επιτυγχάνεται μέσω της ελαχιστοποίησης ενός συναρτησιακού τετραγωνικού σφάλματος των πειραματικών δεδομένων από τα προβλεπόμενα.

4.2.2 Προδιορισμός συντελεστών Λορεντζιανών

4.2.2.1 Μέθοδος Least Squares Minimization (LSM)

Ο προσδιορισμός των συντελεστών των Λορεντζιανών θα επιτευχθεί διά μέσου της ελαχιστοποίησης του τετραγωνικού σφάλματος του σήματος $\hat{\mathbf{y}}$ από τη συμβολή των Λορεντζιανών $\tilde{\mathbf{y}}$:

$$\begin{aligned}
 \text{(LSM)} \quad & \underset{\mathbf{x}, \gamma, \alpha}{\text{minimize}} \quad \phi(\mathbf{x}, \gamma, \alpha) = \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \alpha) - \hat{\mathbf{y}}_i)^2 \\
 & \text{subject to} \quad \mathbf{x}^{\min} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{\max} \\
 & \quad \quad \quad 0 < \alpha \leq \alpha^{\max} \\
 & \quad \quad \quad 0 < \gamma \leq \gamma^{\max}
 \end{aligned}$$

όπου \mathbf{x} συμβολίζει τις τετμημένες των Λορεντζιανών, το α τα ύψη, και γ τα πλάτη τους. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει συνήθως μια ανακατασκευή ελαχιστοποιώντας το τετραγωνικό σφάλμα, αλλά το ανακατασκευασμένο σήμα δεν υποχρεούται να αναπαριστά πιστά τις κλίσεις του αρχικού σήματος (παραγώγους του αρχικού σήματος ως προς τον κυματάρημο) σε κάθε σημείο.

4.2.2.2 Μέθοδος Least Squares Derivative Penalty Minimization (LSGPM)

Για να επιτύχουμε ανακατασκευή του σήματος η οποία επιπρόσθετα σέβεται τις κλίσεις αυτές, πρέπει να ελαχιστοποιήσουμε το τετραγωνικό σφάλμα επαυξημένο με το τετραγωνικό σφάλμα των παραγώγων:

$$\begin{aligned}
 \text{(LSGPM)} \quad & \underset{\mathbf{x}, \gamma, \alpha}{\text{minimize}} \quad \phi(\mathbf{x}, \gamma, \alpha) = \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y} - \hat{\mathbf{y}}_i)^2 + \beta \sum_{i=1}^{N_p} (\partial_x \tilde{y} - d_x \hat{\mathbf{y}}_i)^2 \\
 & \text{subject to} \quad \mathbf{x}^{\min} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{\max} \\
 & \quad \quad \quad 0 < \alpha \leq \alpha^{\max} \\
 & \quad \quad \quad 0 < \gamma \leq \gamma^{\max}
 \end{aligned}$$

Η πρώτη παραγώγος $d_x \hat{\mathbf{y}}$ του σήματος $\hat{\mathbf{y}}$ υπολογίζεται προσεγγιστικά μέσω της έκφρασης:

$$d_x \hat{\mathbf{y}}_i \approx \frac{\hat{\mathbf{y}}_{i+1} - \hat{\mathbf{y}}_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}} \quad (4.3)$$

4.2.2.3 Μέθοδος Least Squares Constrained Minimization (LSCGM)

Με την μέθοδο LSCGM ελαχιστοποιείται το μέσο τετραγωνικό σφάλμα των παραγώγων του σήματος με τον περιορισμό του μέσου τετραγωνικού σφάλματος του σήματος:

$$\begin{aligned}
 \text{(LSCGM)} \quad & \underset{\mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha}}{\text{minimize}} \quad \phi(\mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha}) = \sum_{i=1}^{N_p} (\partial_x \tilde{y} - d_x \hat{\mathbf{y}}_i)^2 \\
 & \text{subject to} \quad \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y} - \hat{\mathbf{y}}_i)^2 \leq \beta \phi_{LSM}(\mathbf{x}_0^*, \gamma_0^*, \boldsymbol{\alpha}_0^*) \\
 & \quad \mathbf{x}^{\min} \leq \mathbf{x} \leq \mathbf{x}^{\max} \\
 & \quad 0 < \boldsymbol{\alpha} \leq \boldsymbol{\alpha}^{\max} \\
 & \quad 0 < \gamma \leq \gamma^{\max}
 \end{aligned}$$

4.2.3 Πρώτες παράγωγοι

Για την διαδικασία ελαχιστοποίησης είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των πρώτων και δεύτερων παραγώγων του συναρτησιακού που ελαχιστοποιείται σε κάθε περίπτωση. Παραγωγίζοντας το συναρτησιακό $\phi(\mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha})$ της πρώτης μεθόδου ως προς τις μεταβλητές x, α, γ προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \phi}{\partial z_k} &= \frac{\partial}{\partial z_k} \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha}) - \hat{\mathbf{y}}_i)^2 \\
 &= 2 \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha}) - \hat{\mathbf{y}}_i) \frac{\partial}{\partial z_k} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha})) \\
 &= 2 \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha}) - \hat{\mathbf{y}}_i) \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial z_k} f(x_i, x_n, \gamma_n, \alpha_n) \\
 &= 2 \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \boldsymbol{\alpha}) - \hat{\mathbf{y}}_i) \frac{\partial}{\partial z_k} f(x_i, x_k, \gamma_k, \alpha_k),
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$\text{όπου, } z_k \equiv \{x_k, \gamma_k, \alpha_k\}.$$

4.2.4 Δεύτερες παράγωγοι

Για τον υπολογισμό της δεύτερης παραγώγου της συνάρτησης του τετραγωνικού σφάλματος $\phi(\mathbf{x}, \gamma, \alpha)$ παραγωγίζουμε την σχέση (4.4) ως προς τις μεταβλητές x, α, γ και έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z_k \partial w_m} = & 2 \sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{y}(x_i, \mathbf{x}, \gamma, \alpha) - \hat{\mathbf{y}}_i) \frac{\partial^2}{\partial z_k \partial w_m} f(x_i, x_k, \gamma_k, \alpha_k) \delta_{km} \\ & + 2 \sum_{i=1}^{N_p} \frac{\partial}{\partial z_k} f(x_i, x_k, \gamma_k, \alpha_k) \frac{\partial}{\partial w_m} f(x_i, x_m, \gamma_m, \alpha_m), \end{aligned} \quad (4.5)$$

όπου,

$$z_k \equiv \{x_k, \gamma_k, \alpha_k\}, w_m \equiv \{x_m, \gamma_m, \alpha_m\}$$

ενώ,

$$\delta_{km} = \begin{cases} 1 & m = k \\ 0 & m \neq k \end{cases}$$

Οι πρώτες και δεύτερες παράγωγοι της Λορεντζιανής συνάρτησης $f(x, x_0, \gamma, \alpha)$ υπολογίζονται λεπτομερώς στο παράρτημα A□ 1.1.

4.2.5 Παράγωγος και Εσσιανή

Ο Εσσιανός πίνακας είναι ένας τετραγωνικός πίνακας $n \times n$ που αποτελείται από τις μερικές παραγώγους δεύτερης τάξης μιας συνάρτησης n μεταβλητών. Ο πίνακας πήρε το όνομά του από τον Ludwig Otto Hesse, έναν Γερμανό μαθηματικό του 19ου αιώνα, ο οποίος συνέβαλε πολύ σημαντικά στον τομέα της γραμμικής άλγεβρας.

Ο γενικός τύπος για τον Εσσιανό πίνακα μιας συνάρτησης f με n μεταβλητές $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, έχει την ακόλουθη μορφή:

$$H(f) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

Επομένως, σύμφωνα με την γενική μορφή του Εσσιανού πίνακα (4.6), η Εσσιανή μήτρα της εξίσωσης (4.1) με τις μεταβλητές x, α, γ θα είναι μεγέθους 3×3 και ο πίνακας που προκύπτει είναι:

$$H(f) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k^2} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial \alpha_m} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial \gamma_m} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial \alpha_k \partial x_m} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial \alpha_k^2} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial \alpha_k \partial \gamma_m} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial \gamma_k \partial x_m} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial \gamma_k \partial \alpha_m} & \frac{\partial^2 \phi}{\partial \gamma_k^2} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Κεφάλαιο 5

Μέθοδος Μη Γραμμικού Προγραμματισμού Εσωτερικού Σημείου

5.1 Primal-dual μέθοδος εσωτερικού σημείου

Η περιγραφή της μεθόδου εσωτερικού σημείου primal-dual για την επίλυση του προβλήματος (5.1) είναι εξαιρετικά πολύπλοκη και περιλαμβάνει ένα πολύπλοκο σύνολο αλγορίθμων που περιγράφονται λεπτομερειακά στις δημοσιεύσεις [WB05], [WB06].

$$\underset{x}{\text{minimize}} \quad f(x) \quad (5.1\alpha)$$

$$\text{subject to} \quad c_E(x) = 0, \\ c^{\min} \leq c_I(x) \leq c^{\max}, \quad (5.1\beta)$$

$$x^{\min} \leq x \leq x^{\max}. \quad (5.1\gamma)$$

Θα αρκεστούμε σε μια απλή επισκόπηση των βασικών βημάτων και για την απλοποίηση της παρουσίασης χωρίς βλάβη της γενικότητας, θα περιγράψουμε τα βασικά βήματα για το απλοποιημένο πρόβλημα ελαχιστοποίησης (5.2)

$$\underset{x}{\text{minimize}} \quad f(x) \quad (5.2\alpha)$$

$$\text{subject to} \quad c_E(x) = 0, \\ c_I(x) \geq 0, \quad (5.2\beta)$$

$$x \geq 0. \quad (5.2\gamma)$$

Η συνάρτηση $c_I(\mathbf{x})$ αντιπροσωπεύει τους γραμμικούς και μη γραμμικούς ανισοτικούς περιορισμούς. Οι μεταβλητές χαλάρωσης \mathbf{s} , εισάγονται στη συνέχεια έτσι ώστε $c_I(\mathbf{x}) - \mathbf{s} = \mathbf{0}$. Οι συναρτήσεις λογαριθμικού φραγμού προστίθενται με στόχο να εξασφαλιστεί η θετικότητα των \mathbf{x} και \mathbf{s} . Μια ακολουθία μ -υποπροβλημάτων ορίζεται με αυτόν τον τρόπο,

$$\underset{\mathbf{x}}{\text{minimize}} \quad f(\mathbf{x}) - \mu \sum_{i=1}^{N_x} \ln(x_i) - \mu \sum_{i=1}^{N_s} \ln(s_i), \quad (5.3\alpha\Box)$$

$$\text{subject to} \quad \mathbf{c}_E(\mathbf{x}) = \mathbf{0}, \quad (5.3\beta\Box)$$

$$\mathbf{c}_I(\mathbf{x}) - \mathbf{s} = \mathbf{0}, \quad (5.3\gamma\Box)$$

$$\mathbf{s} \geq \mathbf{0}, \quad \mathbf{x} \geq \mathbf{0}, \quad (5.3\delta\Box)$$

όπου κάθε πρόβλημα (5.3) λύνεται προσεγγιστικά και ενώ η μ πλησιάζει στο μηδέν, η λύση του επόμενου προβλήματος φραγμού προκύπτει χρησιμοποιώντας ως αρχική εκτίμηση την κατά προσέγγιση λύση του προηγούμενου προβλήματος [WB05], [WB06]. Οι λύσεις του προβλήματος (5.3) αποτελούν κρίσιμα σημεία της συνάρτησης Lagrange

$$\begin{aligned} L(\mathbf{x}, \mathbf{s}, \boldsymbol{\lambda}_E, \boldsymbol{\lambda}_I) = & f(\mathbf{x}) - \mu \sum_{i=1}^{N_x} \ln(x_i) - \mu \sum_{i=1}^{N_s} \ln(s_i) \\ & + \boldsymbol{\lambda}_E^\top \mathbf{c}_E(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\lambda}_I^\top (\mathbf{c}_I(\mathbf{x}) - \mathbf{s}), \end{aligned} \quad (5.4)$$

όπου $\boldsymbol{\lambda}_E, \boldsymbol{\lambda}_I$ είναι τα διανύσματα που αντιπροσωπεύουν τους πολλαπλασιαστές Lagrange για τους περιορισμούς ισότητας και ανισότητας. Οι πρώτης τάξης αναγκαίες συνθήκες για την επίτευξη βέλτιστης λύσης του προβλήματος (5.3) είναι

$$\nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) + \mathbf{J}_E^\top \boldsymbol{\lambda}_E + \mathbf{J}_I^\top \boldsymbol{\lambda}_I - \mathbf{z} = \mathbf{0}, \quad (5.5\alpha\Box)$$

$$-\mathbf{w} - \boldsymbol{\lambda}_I = \mathbf{0}, \quad (5.5\beta\Box)$$

$$\mathbf{c}_E(\mathbf{x}) = \mathbf{0}, \quad (5.5\gamma\Box)$$

$$\mathbf{c}_I(\mathbf{x}) - \mathbf{s} = \mathbf{0}, \quad (5.5\delta\Box)$$

όπου $\mathbf{X} = \text{diag}(\mathbf{x})$, $\mathbf{S} = \text{diag}(\mathbf{s})$, και \mathbf{e} σταθερό διάνυσμα με όλα τα στοιχεία του ίσα με ένα. Για ευκολία ορίζουμε επίσης τον Ιακωβιανό πίνακα των περιορισμών ισότητας $\mathbf{J}_E = \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{c}_E(\mathbf{x})$ και τον Ιακωβιανό των περιορισμών της ανισότητας $\mathbf{J}_I = \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{c}_I(\mathbf{x})$. Η μέθοδος Primal-dual IP [CGOT00],[GOST01] ορίζει επιπλέον τις δύο μεταβλητές \mathbf{z}, \mathbf{w} ως:

$$z_i \equiv \frac{\mu}{x_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N_x, \quad (5.6)$$

$$w_i \equiv \frac{\mu}{s_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N_I. \quad (5.7)$$

Έτσι προκύπτουν οι εξισώσεις primal-dual για το πρόβλημα (5.3):

$$\mathbf{L}_x = \nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) + \mathbf{J}_E^T \boldsymbol{\lambda}_E + \mathbf{J}_I^T \boldsymbol{\lambda}_I - \mathbf{z} = \mathbf{0}, \quad (5.8\alpha\Box)$$

$$\mathbf{L}_s = -\mathbf{w} - \boldsymbol{\lambda}_I = \mathbf{0}, \quad (5.8\beta\Box)$$

$$\mathbf{L}_{\lambda_E} = \mathbf{c}_E(\mathbf{x}) = \mathbf{0}, \quad (5.8\gamma\Box)$$

$$\mathbf{L}_{\lambda_I} = \mathbf{c}_I(\mathbf{x}) - \mathbf{s} = \mathbf{0}, \quad (5.8\delta\Box)$$

$$\mathbf{l}_z = \mathbf{Z}\mathbf{x} - \mu\mathbf{e} = \mathbf{0}, \quad (5.8\epsilon\Box)$$

$$\mathbf{l}_w = \mathbf{W}\mathbf{s} - \mu\mathbf{e} = \mathbf{0}. \quad (5.8\sigma\Box)$$

5.1.1 Επίλυση του υποπροβλήματος φραγμού

Ο υπολογισμός της κατεύθυνσης αναζήτησης λαμβάνεται με τη μέθοδο απόσβεσης Newton που εφαρμόζεται στις συνθήκες KKT (5.8). Έστω k ο μετρητής επανάληψης για το πρόβλημα (5.3). Η λύση στην επανάληψη $k+1$ $(\mathbf{x}, \mathbf{s}, \boldsymbol{\lambda}_E, \boldsymbol{\lambda}_I, \mathbf{z})^{k+1}$, λαμβάνεται από την προηγούμενη $(\mathbf{x}, \mathbf{s}, \boldsymbol{\lambda}_E, \boldsymbol{\lambda}_I, \mathbf{z})^k$ σε συνδυασμό με την κατεύθυνση $(\delta\mathbf{x}, \delta\mathbf{s}, \delta\boldsymbol{\lambda}_E, \delta\boldsymbol{\lambda}_I, \delta\mathbf{z})^k$, οι οποίες υπολογίζονται από τη γραμμικοποίηση των συνθηκών KKT, που έχουν ως αποτέλεσμα την ακόλουθη έκφραση για την Εσσιανή μήτρα του primal-dual συστήματος,

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H} & \mathbf{0} & \mathbf{J}_E^T & \mathbf{J}_I^T & -\mathcal{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & -\mathcal{I} & \mathbf{0} & -\mathcal{I} \\ \mathbf{J}_E & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{J}_I & -\mathcal{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{Z} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{X} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{W} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{S} \end{bmatrix}^k \begin{bmatrix} \delta\mathbf{x} \\ \delta\mathbf{s} \\ \delta\boldsymbol{\lambda}_E \\ \delta\boldsymbol{\lambda}_I \\ \delta\mathbf{z} \\ \delta\mathbf{w} \end{bmatrix}^k = - \begin{bmatrix} \mathbf{L}_x \\ \mathbf{L}_s \\ \mathbf{L}_{\lambda_E} \\ \mathbf{L}_{\lambda_I} \\ \mathbf{l}_z \\ \mathbf{l}_w \end{bmatrix}^k \quad (5.9)$$

με $\mathbf{H}^k = \nabla_{\mathbf{xx}} L^k$. Οι δύο τελευταίες σειρές και στήλες του πίνακα εξαλείφονται πολλαπλασιάζοντας με \mathbf{X}^{-1} και \mathbf{S}^{-1} και προσθέτοντας το αποτέλεσμα στην πρώτη και στη δεύτερη γραμμή του πίνακα αντίστοιχα. Το σύστημα που προκύπτει είναι συμμετρικό,

$$\begin{bmatrix} \tilde{\mathbf{H}} + \mathbf{X}^{-1}\mathbf{Z} & \mathbf{0} & \mathbf{J}_E^T & \mathbf{J}_I^T \\ \mathbf{0} & \mathbf{S}^{-1}\mathbf{W} & \mathbf{0} & -\mathcal{I} \\ \mathbf{J}_E & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{J}_I & -\mathcal{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{bmatrix}^k \begin{bmatrix} \delta\mathbf{x} \\ \delta\mathbf{s} \\ \delta\boldsymbol{\lambda}_E \\ \delta\boldsymbol{\lambda}_I \end{bmatrix}^k = \begin{bmatrix} \mathbf{L}_x + \mathbf{X}^{-1}\mathbf{l}_z \\ \mathbf{L}_s + \mathbf{S}^{-1}\mathbf{l}_w \\ \mathbf{L}_{\lambda_E} \\ \mathbf{L}_{\lambda_I} \end{bmatrix}^k, \quad (5.10)$$

και η επίλυση του προσδιορίζει τις κατευθύνσεις $(\delta\mathbf{x}, \delta\mathbf{s}, \delta\boldsymbol{\lambda}_E, \delta\boldsymbol{\lambda}_I)^k$, από τα οποία προκύπτουν οι κατευθύνσεις των δυαδικών μεταβλητών $\delta\mathbf{z}^k, \delta\mathbf{w}^k$ σύμφωνα με τις εξισώσεις [WB06]

$$\begin{aligned} \delta\mathbf{z}^k &= (\mathbf{X}^k)^{-1}(\mu\mathbf{e} - \mathbf{Z}^k\delta\mathbf{x}^k) - \mathbf{z}^k, \\ \delta\mathbf{w}^k &= (\mathbf{S}^k)^{-1}(\mu\mathbf{e} - \mathbf{W}^k\delta\mathbf{s}^k) - \mathbf{w}^k. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Αφού υπολογιστούν οι παραπάνω κατευθύνσεις υπολογίζονται οι συντελεστές βήματος $\alpha_p, \alpha_d \in (0, 1]$, έτσι ώστε να διατηρείται η θετικότητα της επόμενης προσέγγισης της λύσης που αντιστοιχεί στην επανάληψη $k + 1$, διά μέσου των σχέσεων:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_p \delta \mathbf{x}_k, \quad (5.12)$$

$$\mathbf{s}_{k+1} = \mathbf{s}_k + \alpha_p \delta \mathbf{s}_k, \quad (5.13)$$

$$\boldsymbol{\lambda}_{k+1} = \boldsymbol{\lambda}_k + \alpha_p \delta \boldsymbol{\lambda}_k, \quad (5.14)$$

$$\mathbf{z}_{k+1} = \mathbf{z}_k + \alpha_d \delta \mathbf{z}_k, \quad (5.15)$$

$$\mathbf{w}_{k+1} = \mathbf{w}_k + \alpha_d \delta \mathbf{w}_k. \quad (5.16)$$

Η αντιμετώπιση του γενικού προβλήματος (5.1) απαιτεί την προσθήκη τροποποιημένων λογαριθμικών όρων φραγμού ως ακολούθως,

$$\begin{aligned} f_\mu(\mathbf{x}) &= \mu \sum_i \ln(x_i - x_i^{\min}) + \mu \sum_i \ln(x_i^{\max} - x_i), \\ g_\mu(\mathbf{s}) &= \mu \sum_i \ln(s_i - c_i^{\min}) + \mu \sum_i \ln(c_i^{\max} - s_i). \end{aligned} \quad (5.17)$$

Δυναδικές μεταβλητές θα πρέπει να προστεθούν για κάθε λογαριθμικό όρο και να ικανοποιούν εξισώσεις ανάλογες με τις σχέσεις (5.6), (5.7). Στη συνέχεια ακολουθεί η ανάλυση και η συνέχιση του βήματος Newton με παρόμοιο τρόπο. Όταν η διατύπωση του προβλήματος περιλαμβάνει σταθερές μεταβλητές οι οποίες αναγνωρίζονται από το ίδιο άνω και κάτω όριο $x_i^{\min} = x_i^{\max}$ ο αλγόριθμος τις αφαιρεί από τη λίστα των ανισοτικών περιορισμών και τις εισάγει στη λίστα ισοτικών περιορισμών. Ο τερματισμός του αλγορίθμου επιτυγχάνεται όταν το σφάλμα του μ -προβλήματος φραγμού που προσδιορίζεται από τους κανονικοποιημένους όρους των πρωτευόντων και δυαδικών εξισώσεων ως ακολούθως, (5.8)

$$\begin{aligned} E_\mu(\mathbf{x}, \boldsymbol{\lambda}, \mathbf{z}, \mathbf{w}) &:= \max\{ \\ \|\nabla_{\mathbf{x}} f(\mathbf{x}) + \mathbf{J}_E^T \boldsymbol{\lambda}_E + \mathbf{J}_I^T \boldsymbol{\lambda}_I - \mathbf{z}\|_\infty / s_d + \|\mathbf{w} - \boldsymbol{\lambda}_I\|_\infty / s_d, & (5.18\alpha\Box) \\ \|\mathbf{c}_E(\mathbf{x})\|_\infty, & (5.18\beta\Box) \\ \|\mathbf{c}_I(\mathbf{x}) - \mathbf{s}\|_\infty, & (5.18\gamma\Box) \\ \|XZ\mathbf{e} - \mu\mathbf{e}\|_\infty / s_c, & (5.18\delta\Box) \\ \|WSe - \mu\mathbf{e}\|_\infty / s_c \} & (5.18\epsilon\Box) \end{aligned}$$

ικανοποιήσει την σχέση

$$E_0(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\lambda}^*, \mathbf{z}^*, \mathbf{w}^*) \leq \text{tol}, \quad (5.19)$$

όπου tol είναι η επιθυμητή ακρίβεια της λύσης του προβλήματος ελαχιστοποίησης. Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με το αποσβενόμενο βήμα Newton, τον αλγόριθμο φίλτρου, τον έλεγχο κυρτότητας της Εσσιανής, την επιλογή των παραμέτρων κανονικοποίησης s_d, s_c καθώς και διάφορες τεχνικές μεταβολής της παραμέτρου μ σε κάθε βήμα μπορούν να βρεθούν στις σχετικές δημοσιεύσεις [WB06] και [WB05].

Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα και Ανάλυση

6.1 Πετρελαϊκά κλάσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν 163 δείγματα πετρελαίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε διάφορα διυλιστήρια. Πληροφορίες για τα δείγματα που ελήφθησαν παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα [6.1](#).

Πίνακας 6.1: Πετρελαϊκά δείγματα

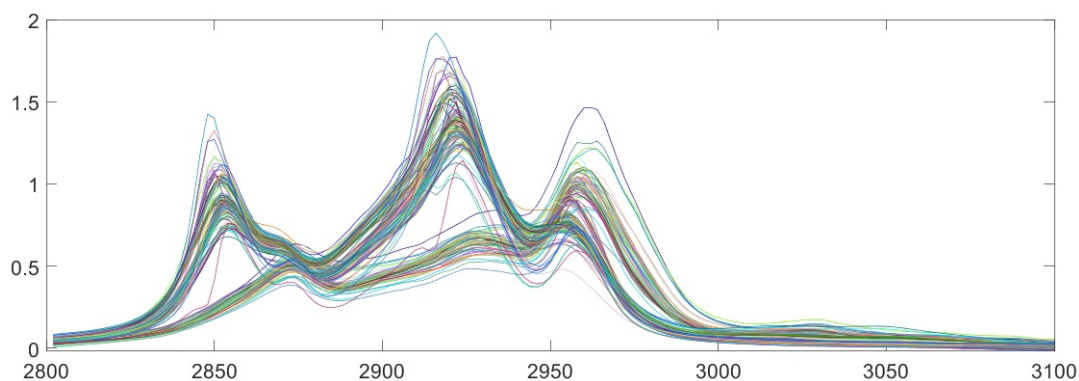
Όνομα	Πλήθος	Περιγραφή
DAO	1	Απασφαλωμένο λιπαντικό κλάσμα
DIST	8	Ελαφρύ πετρέλαιο απόσταξης κενού
DK	6	Πετρέλαιο κίνησης
DT	14	Πετρέλαιο θέρμανσης
G	49	Βενζίνη
FO	6	Καύσιμα
GO	9	Βαρύ πετρέλαιο απόσταξης κενού
JET	16	Κηροζίνη, αεροπορικό καύσιμο
MF	37	Ναυτιλιακό καύσιμο
RES	8	Υπολειμματικά καύσιμα
WAX	9	Κεριά παραφίνης, επεξεργασμένα με άργιλο

Τα παραπάνω δείγματα πετρελαίου επεξεργάστηκαν περαιτέρω με την μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR) ακολουθώντας τη διαδικασία που φαίνεται στο γράφημα [6.1](#).



Σχήμα 6.1: Διαδικασία λήψης φασμάτων των πετρελαϊκών κλασμάτων.

Η φασματική ζώνη που μελετήθηκε περιλαμβάνει τους κυματικούς αριθμούς στο διάστημα $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$. Στο παρακάτω γράφημα 6.2 απεικονίζονται τα φάσματα όλων των δειγμάτων στο διάστημα αυτό.



Σχήμα 6.2: Τμηματική απεικόνιση των FTIR φασμάτων όλων των πετρελαϊκών δειγμάτων στην περιοχή $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

Μελετώντας το γράφημα 6.2 παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση των φασμάτων, η οποία οφείλεται στη μεγάλη ποικιλία των δειγμάτων.

6.2 Αποσυνέλιξη πετρελαϊκών κλασμάτων

Η αποσυνέλιξη των φασμάτων σε πλήθος Λορεντζιανών συνιστωσών απαιτεί μη γραμμικές μεθόδους. Όπως συζητήθηκε στην ενότητα 4.2.2, η αποσυνέλιξη ενός φάσματος υπολογίζει τις παραμέτρους συγκεκριμένου πλήθους Λορεντζιανών ώστε

η συμβολή των καμπυλών αυτών να αναπαράγει πιστά το αρχικό φάσμα. Ένα κρίσιμο ερώτημα που πρέπει να απαντηθεί αφορά την μοναδικότητα της αποσυνέλιξης. Δηλαδή, το πλήθος και οι παράμετροι των Λορεντζιανών δεν πρέπει να διαφοροποιούνται σημαντικά με την εκάστοτε μέθοδο ελαχιστοποίησης. Επειδή όμως τα φάσματα είναι γνωστά με τέσσερα μόνο δεκαδικά ψηφία, μια σχετική διαφοροποίηση κοντά στα όρια σφάλματος είναι ανεκτή.

6.2.1 Αρχική εκτίμηση της λύσης x_0

Η αρχική εκτίμηση της λύσης x_0 είναι πολύ σημαντική ιδιαίτερα σε μη κυρτά προβλήματα όπου συνυπάρχουν πολλά τοπικά ελάχιστα. Στην προκειμένη περίπτωση θέλουμε να αποφύγουμε τοπικά ελάχιστα στα οποία η τιμή του συναρτησιακού είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την ακρίβεια με την οποία είναι γνωστά τα σημεία του φάσματος (τέσσερα σημαντικά ψηφία). Η σύγκλιση ή η αποφυγή τέτοιων τοπικών ελαχίστων είναι ευαίσθητη ως προς τις αρχικές θέσεις των Λορεντζιανών καμπυλών. Θα εξετάσουμε για τον σκοπό αυτό διάφορες μεθόδους αρχικοποίησης, σε συνδυασμό με τις μεθόδους ελαχιστοποίησης του αρχικού σφάλματος με στόχο να αναδείξουμε τον συνδυασμό μεθόδου αρχικοποίησης και μεθόδου ελαχιστοποίησης που συγκλίνει σε ελάχιστα κάτω του ορίου σφάλματος για το μεγαλύτερο πλήθος των φασμάτων. Ακολουθεί η περιγραφή των μεθόδων αρχικοποίησης που προτείνονται με τυπικά παραδείγματα που αναδεικνύουν τις δυσκολίες μη κυρτών προβλημάτων ελαχιστοποίησης καθώς και την σύγκλιση σε μη επιθυμητά τοπικά ελάχιστα. Για την ελαχιστοποίηση στην παρακάτω περιγραφή χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος LSM.

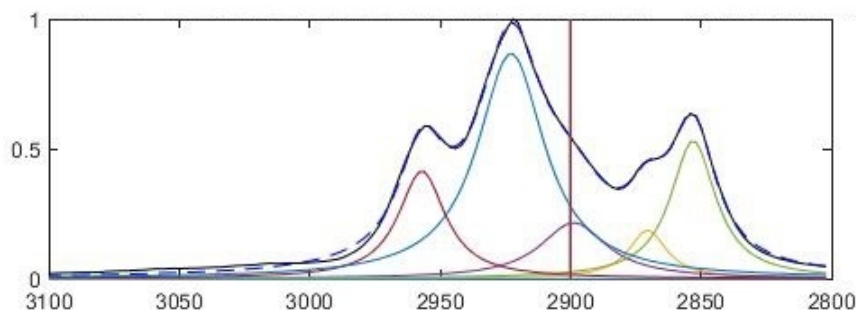
6.2.1.1 Σταθερές θέσεις

Η πρώτη μέθοδος, λαμβάνει ως αρχική εκτίμηση των θέσεων των Λορεντζιανών x_0 την ίδια τιμή για κάθε συνιστώσα, καθώς επίσης και για το πλάτος γ και το ύψος α των καμπυλών. Οι τιμές αυτές παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 6.2. Όλες

Πίνακας 6.2: Τιμές παραμέτρων Λορεντζιανών καμπυλών σταθερής μεθόδου αρχικοποίησης της θέσης x_0 .

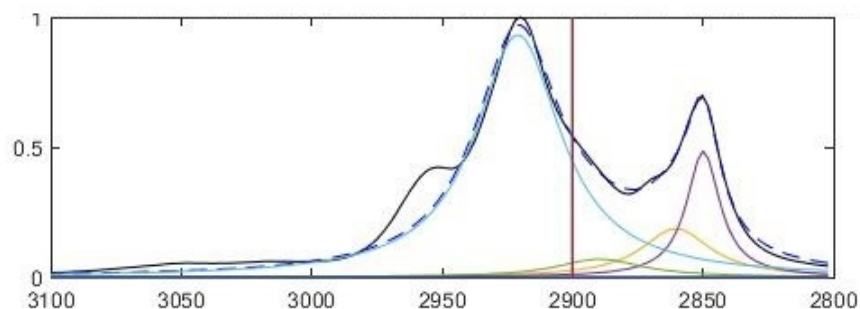
Παράμετροι	Τιμές
α	0.5
γ	20
x_0	$\frac{1}{2}(x^{\min} + x^{\max})$

οι συνιστώσες αρχικά είναι τοποθετημένες στη θέση $x_0 = 2900\text{cm}^{-1}$, στο μεσοδιάστημα του εύρους των κυματαριθμών $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$, το οποίο όπως διακρίνεται και στο γράφημα 6.3 είναι και το πεδίο ενδιαφέροντος του φάσματος DT-B-8, ώστε να επιτευχθεί μία καλή προσέγγιση της αρχικής λύσης x_0 . Στο παρακάτω γράφημα 6.3, εμφανίζεται η αποσυνέλιξη του φάσματος με τη χρήση της πρώτης μεθόδου αρχικοποίησης. Η κάθετη γραμμή ως προς τον οριζόντιο άξονα, δείχνει την αρχική θέση των καμπυλών.



Σχήμα 6.3: Αποσυνέλιξη φάσματος DT-B-8 με τη χρήση της σταθερής μεθόδου αρχικοποίησης χρησιμοποιώντας έξι Λορεντζιανές συνιστώσες.

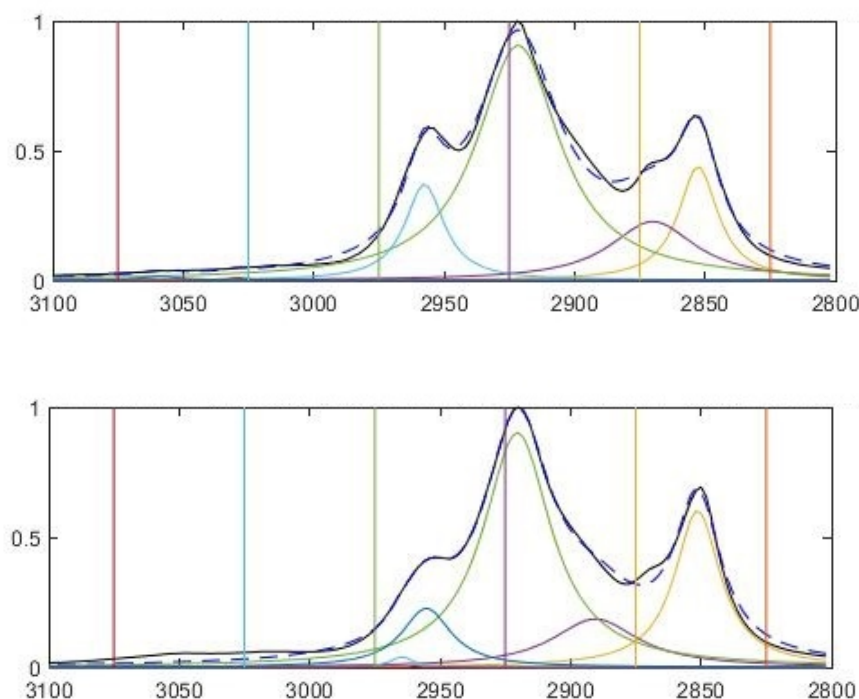
Η μαύρη συνεχής γραμμή είναι το φάσμα του πετρελαϊκού δείγματος DT-B-8, το οποίο προέκυψε από τη φασματοσκόπηση, η μπλε διακεκομμένη γραμμή είναι η ανακατασκευή του φάσματος με τη χρήση των Λορεντζιανών καμπυλών, η κάθετη ως προς τον οριζόντιο άξονα γραμμή είναι η αρχική εκτίμηση της θέσης x_0 και οι χρωματιστές καμπύλες του γραφήματος, είναι οι 5 Λορεντζιανές συνιστώσες. Μελετώντας το γράφημα 6.3 παρατηρείται η πλήρης ταύτιση του αρχικού φάσματος με το ανακατασκευασμένο φάσμα χρησιμοποιώντας την σταθερή μέθοδο αρχικοποίησης του x_0 . Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου με αυτήν την αρχική εκτίμηση για τις θέσεις x_0 των Λορεντζιανών καμπυλών η ανακατασκευή δεν πραγματοποιείται επιτυχώς. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρατίθεται στο γράφημα 6.4, όπου παρατηρείται μεγάλο σφάλμα ανακατασκευής μεταξύ των κυματικών αριθμών $2975\text{--}2960\text{cm}^{-1}$.



Σχήμα 6.4: Αποσυνέλιξη φάσματος FO-E12 με τη χρήση της σταθερής μεθόδου αρχικοποίησης χρησιμοποιώντας έξι Λορεντζιανές συνιστώσες.

6.2.1.2 Ισαπέχουσες θέσεις

Η δεύτερη μέθοδος αρχικοποίησης της θέσης x_0 των Λορεντζιανών καμπυλών, διαμερίζει τη φασματική ζώνη $3100\text{--}2800\text{cm}^{-1}$ των κυματικών αριθμών σε ίσα διαστήματα σύμφωνα με τον αριθμό των Λορεντζιανών καμπυλών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν και τοποθετούνται οι συνιστώσες στο μέσον αυτών των διαστημάτων. Στο παρακάτω γράφημα 6.5, διακρίνονται τα αποσυνελεγμένα φάσματα DT-B-8 και FO-E12 με τη χρήση της δεύτερης μεθόδου αρχικοποίησης της θέσης x_0 , καθώς και οι αρχικές θέσεις x_0 των καμπυλών σχηματισμένες με κάθετες ως προς τον οριζόντιο άξονα γραμμές.



Σχήμα 6.5: Αποσυνέλιξη σημάτων DT-B-8 επάνω και FO-E12 κάτω με τη χρήση της δεύτερης μεθόδου αρχικοποίησης χρησιμοποιώντας έξι Λορεντζιανές συνιστώσες.

Παρατηρώντας τα δύο γραφήματα στο γράφημα 6.5 διαπιστώνεται σφάλμα ανακατασκευής του φάσματος μεταξύ των κυματικών αριθμών $2900\text{--}2865\text{cm}^{-1}$ επομένως η ανακατασκευή και των δύο φασμάτων δεν είναι απόλυτα ακριβής. Ακόμη και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται περισσότερες συνιστώσες για την ανακατασκευή των φασμάτων δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική βελτίωση στην επιτυχία της αποσυνέλιξης.

6.2.2 Ελαχιστοποίηση τετραγωνικών σφαλμάτων

Η ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας τις μεθόδους LSM, LSGPM και LSCGM που αναφέρονται στην ενότητα 4.2.2. Για την επίτευξη της ελαχιστοποίησης χρησιμοποιείται η μέθοδος μη γραμμικού προγραμματισμού της βιβλιοθήκης IPOPT [WB05], [WB06]. Ως αρχική εκτίμηση της λύσης x_0 για τη μέθοδο LSGPM λαμβάνεται η βέλτιστη λύση που επιτεύχθει με την LSM μέθοδο, ενώ για τις μεθόδους LSM και LSCGM η αρχικοποίηση γίνεται με την επιλογή μία εκ των δύο μεθόδων που αναλύσαμε στην προηγούμενη ενότητα

6.2.1. Η επιλογή της τιμής της σταθεράς β για την LSGPM μέθοδο γίνεται εμπειρικά με γνώμονα την καλύτερη δυνατή ανακατασκευή του φάσματος, καθώς μέχρι σήμερα δεν έχει βρεθεί κάποιος συστηματικός κανόνας επιλογής της. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικές επαναλήψεις του αλγορίθμου IPOPT, μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση με ακρίβεια 10^{-8} για το φάσμα DK-A-7 με την μέθοδο LSM. Παρατηρούμε ότι ο αλγόριθμος έχει συγκλίνει μετά από 137 επαναλήψεις καθώς η μετρική που ελέγχει τη βελτιστότητα (dual infeasibility) $\text{inf_du} < 10^{-8}$, ενώ η μετρική που εκπροσωπεί την ικανοποίηση των περιορισμών (primal infeasibility) inf_pr είναι 0 σε κάθε επανάληψη του IPOPT, καθώς η συγκεκριμένη μέθοδος LSGPM δεν περιλαμβάνει περιορισμούς. Παρατηρούμε επίσης ότι το συναρτησιακό που ελαχιστοποιείται (objective) λαμβάνει την ελάχιστη τιμή $1.596 \cdot 10^{-5}$ από την τιμή $1.591 \cdot 10^{-1}$, που αντιστοιχεί στην αρχική εκτίμηση της λύσης x_0 .

Έξοδος αλγορίθμου 6.1: Έξοδος αλγορίθμου IPOPT της μεθόδου LSM για το φάσμα DK-A-7 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αρχικοποίησης σταθερών θέσεων.

iter	objective	inf_pr	inf_du	lg(mu)	d	lg(rg)	alpha_du	alpha_pr	ls
0	1.5919610e-01	0.0e+000	1.71e-01	0.0	0.00e+00	-	0.00e+00	0.00e+00	0
1	1.2849668e-01	0.0e+000	2.93e+03	-0.4	3.96e-01	-	9.93e-01	1.00e+00f	1
2	1.0295509e-01	0.0e+000	2.71e-04	-1.5	9.76e-01	-4.0	1.00e+00	1.00e+00f	1
3	4.4613651e-02	0.0e+000	1.17e-03	-2.8	1.54e+00	-3.6	1.00e+00	1.00e+00f	1
4	2.8941160e-02	0.0e+000	4.08e-03	-4.0	3.84e+00	-4.1	1.00e+00	1.00e+00f	1
5	2.6003467e-02	0.0e+000	2.89e-04	-5.4	1.23e+00	-3.6	1.00e+00	1.00e+00f	1
6	2.5826026e-02	0.0e+000	2.96e-04	-6.6	5.86e-02	-2.3	1.00e+00	1.00e+00f	1
7	2.5756907e-02	0.0e+000	3.21e-04	-7.8	2.38e-02	-1.9	1.00e+00	1.00e+00f	1
8	2.5551687e-02	0.0e+000	3.20e-04	-9.0	7.12e-02	-2.3	1.00e+00	1.00e+00f	1
9	2.5475314e-02	0.0e+000	3.19e-04	-11.0	2.66e-02	-1.9	1.00e+00	1.00e+00f	1
10	2.5249484e-02	0.0e+000	3.16e-04	-11.0	7.91e-02	-2.4	1.00e+00	1.00e+00f	1
133	1.6266680e-05	0.0e+000	1.36e-04	-11.0	1.64e+00	-	1.00e+00	1.00e+00f	1
134	1.5984666e-05	0.0e+000	1.83e-05	-11.0	6.23e-01	-	1.00e+00	1.00e+00f	1
135	1.5963603e-05	0.0e+000	5.21e-06	-11.0	3.03e-01	-	1.00e+00	1.00e+00f	1
136	1.5963260e-05	0.0e+000	6.09e-08	-11.0	3.17e-02	-	1.00e+00	1.00e+00f	1
*137	1.5963259e-05	0.0e+000	3.54e-11	-11.0	7.78e-04	-	1.00e+00	1.00e+00f	1
Number of Iterations.....: 137									

επίσης ότι το συναρτησιακό που ελαχιστοποιείται (objective) έχει ελαχιστοποιηθεί λαμβάνοντας την τιμή $2.608 \cdot 10^{-4}$ από $1.569 \cdot 10^{-3}$ που αντιστοιχεί στην αρχική εκτίμηση της λύσης x_0 .

Έξοδος αλγορίθμου 6.2: Έξοδος αλγορίθμου IPOPT της μεθόδου LSCGM για το φάσμα DK-A-7 χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αρχικοποίησης σταθερών θέσεων.

```

iter    objective    inf_pr    inf_du    lg(mu)    ||d||    lg(rg)    alpha_du    alpha_pr    ls
  0  1.5696198e-01  1.59e-01  8.80e-02   0.0  0.00e+00   -  0.00e+00  0.00e+00  0
  1  8.0249330e-02  5.19e-02  1.10e+00  -4.3  1.87e-01   -  7.21e-01  1.00e+00h  1
  2  8.0269651e-02  5.20e-02  3.78e+00  -0.5  1.05e+00   -  9.96e-01  5.65e-04h  1
  3  4.0644516e-02  5.09e-02  1.47e+00  -1.1  2.27e+00  -2.0  9.87e-01  1.00e+00f  1
  4  8.8189184e-02  5.34e-02  3.29e+00  -0.8  5.68e+00  -2.5  1.00e+00  1.00e+00f  1
  5  4.1570041e-02  3.61e-02  1.91e+00  -1.0  4.09e-01  -1.1  1.00e+00  1.00e+00h  1
  6  5.1584682e-02  3.05e-02  9.62e+01  -1.3  3.80e+00  -1.6  1.00e+00  5.00e-01h  2
  7  4.1217652e-02  2.67e-02  3.95e+02  -1.7  4.81e-01  -0.3  1.00e+00  2.50e-01h  3
  8  4.1710053e-02  2.59e-02  2.93e+04  -0.7  7.70e+00   0.1  1.00e+00  3.76e-02h  1
  9  3.2953692e-02  2.58e-02  5.61e+04  -1.0  5.74e+00   0.6  1.00e+00  1.23e-01h  2
 10  7.7436884e-02  7.77e-02  7.12e+03  -0.3  2.28e-01   1.9  1.00e+00  1.00e+00f  1
 192  2.7255479e-04  0.00e+00  2.11e-03  -5.1  2.12e+00   -  9.92e-01  1.00e+00h  1
 193  2.6384683e-04  0.00e+00  4.27e-05  -6.2  8.75e-01   -  1.00e+00  1.00e+00h  1
 194  2.6110953e-04  0.00e+00  4.52e-06  -7.0  3.47e-01   -  1.00e+00  1.00e+00h  1
 195  2.6087432e-04  0.00e+00  3.33e-08  -9.1  4.41e-02   -  1.00e+00  1.00e+00h  1
*196  2.6087307e-04  0.00e+00  1.71e-11 -11.0  8.29e-04   -  1.00e+00  1.00e+00h  1

Number of Iterations.....: 196

                                (scaled)                                (unscaled)
Objective.....: 2.6087307024611677e-004  2.6087307024611677e-004
Dual infeasibility.....: 1.7092397689875555e-011  1.7092397689875555e-011
Constraint violation.....: 0.0000000000000000e+000  0.0000000000000000e+000
Complementarity.....: 1.1931141538973158e-011  1.1931141538973158e-011
Overall NLP error.....: 1.7092397689875555e-011  1.7092397689875555e-011

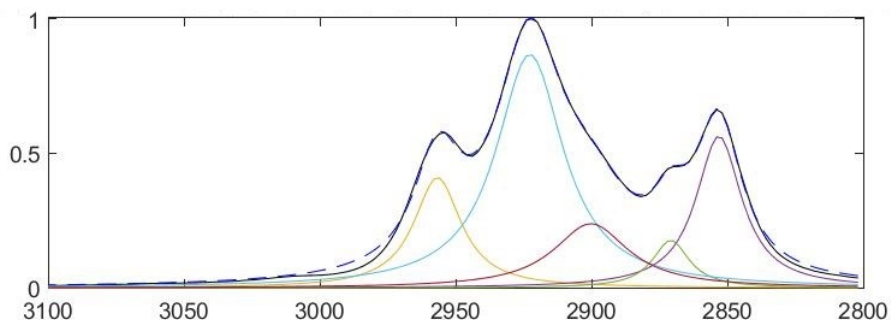
EXIT: Optimal Solution Found.
```

6.2.3 Αποσυνέλιξη φάσματος

Στην ενότητα αυτή παρατίθενται και αναλύονται παραδείγματα αποσυνέλιξης φασμάτων χρησιμοποιώντας τις μεθόδους LSM, LSGPM και LSCGM, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα τους και αναδεικνύοντας παράλληλα τυχόν αδυναμίες ή πλεονακτήματα της εκάστοτε μεθόδου.

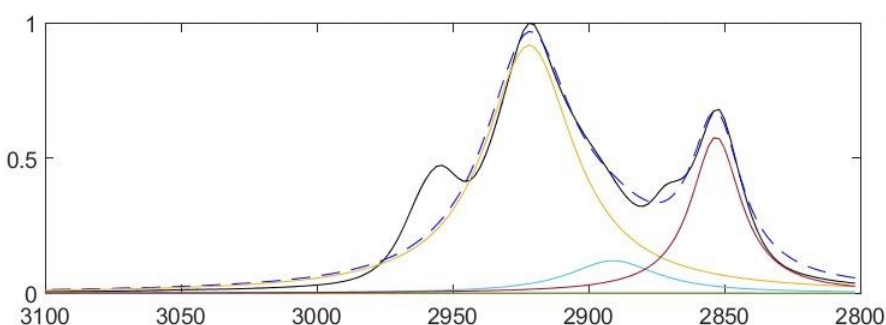
6.2.3.1 Αποσυνέλιξη φασμάτων με τη μέθοδο LSM

Στο γράφημα 6.6 παρουσιάζεται η αποσυνέλιξη του φάσματος DK-A-7 με την μέθοδο LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες και τη μέθοδο αρχικοποίησης των σταθερών θέσεων.

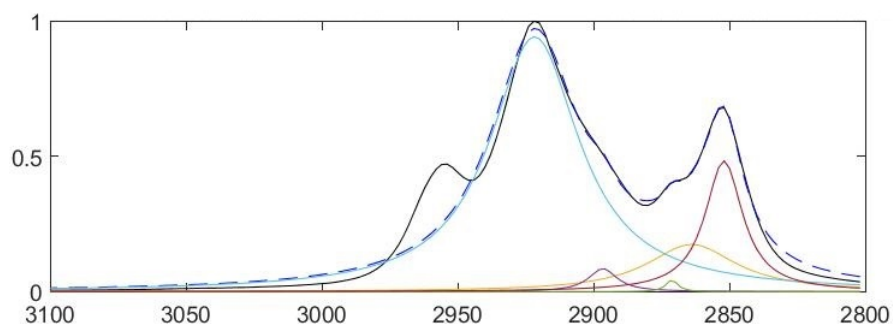


Σχήμα 6.6: Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-7 με τη χρήση της μεθόδου LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.

Παρατηρώντας το γράφημα του φάσματος 6.6 γίνεται αντιληπτό ότι η ανακατασκευή του φάσματος είναι πλήρως επιτυχημένη με τη χρήση της μεθόδου LSM και τη μέθοδο αρχικοποίησης με σταθερές θέσεις, χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις όπως αυτές στο παρακάτω γράφημα 6.7, όπου ενώ η μέθοδος LSM συγκλίνει σε ελάχιστο, αυτό δεν συνεπάγεται την πιστή ανακατασκευή του φάσματος. Η αποτυχία της ανακατασκευής προμηνύεται από την τιμή του συναρτησιακού $\approx 1.096 \cdot 10^{-3}$, ενώ μία πιστή ανακατασκευή καταλήγει σε λύση όπου το συναρτησιακό έχει ελάχιστη τιμή της τάξης 10^{-5} . Το γεγονός αυτό οφείλεται στο πρόβλημα της μη κυρτότητας που αναλύθηκε στην ενότητα 6.2.1 και η λύση στην οποία συνέκλινε ο αλγόριθμος ήταν ένα τοπικό ελάχιστο και όχι το ολικό ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ανακατασκευή του αρχικού φάσματος.



Σχήμα 6.7: Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E103 με τη χρήση της μεθόδου LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.

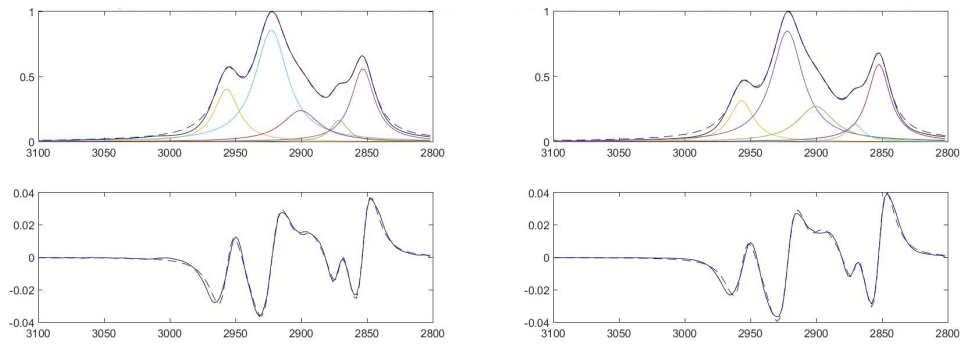


Σχήμα 6.8: Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E93 με τη χρήση της μεθόδου LSM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.

Μελετώντας τα γραφήματα 6.7 και 6.8 γίνεται εύκολα αντιληπτό πως υπάρχει μεγάλο σφάλμα στην ανακατασκευή των δύο φασμάτων RES-E103, RES-E93 γειτονικά των κυματικών αριθμών 2875cm^{-1} και 2960cm^{-1} και ενώ ο αλγόριθμος συγκλίνει σε ένα ελάχιστο, η λύση αυτή δεν είναι η βέλτιστη ώστε να επιτευχθεί η πλήρης ανακατασκευή των φασμάτων. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι έπειτα από αύξηση του αριθμού των Λορεντζιανών συνιστωσών κατά την ανακατασκευή των φασμάτων δεν υπήρξε κάποια σημαντική βελτίωση ως προς την ανακατασκευή τους. Για την καλύτερη προσέγγιση και ανακατασκευή των αρχικών φασμάτων που με την LSM απέτυχαν να ανακατασκευαστούν, το πρόβλημα της αποσυνέλιξης στη συνέχεια, διατυπώθηκε επαυξημένο με το τετραγωνικό σφάλμα των παραγώγων του ως προς τον κυματάριθμο (μέθοδος LSGPM).

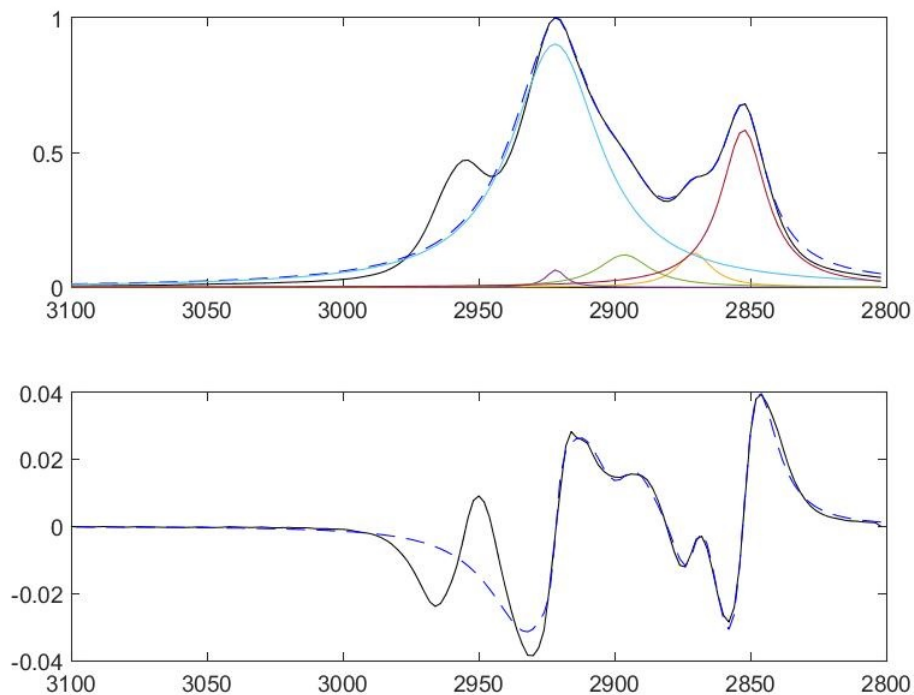
6.2.3.2 Αποσυνέλιξη φασμάτων με τη μέθοδο LSGPM

Στο παρακάτω γράφημα 6.9 παρατίθενται η αποσυνέλιξη των προηγούμενων φασμάτων DK-A-7 και RES-E103 με την μέθοδο LSGPM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες και τη μέθοδο αρχικοποίησης των σταθερών θέσεων.



Σχήμα 6.9: Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-7 στο αριστερό μέρος και του RES-E103 στο δεξί με τη χρήση της μεθόδου LSGPM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.

Με την LSGPM παρατηρούμε ότι ανακατασκευάζονται πλήρως και τα δύο φάσματα χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες και τη μέθοδο αρχικοποίησης με τις σταθερές θέσεις. Ακόμα και το φάσμα RES-E103 το οποίο η μέθοδος LSM απέτυχε να ανακατασκευάσει επιτυχώς, παρατηρείται πλήρης ταύτιση του ανακατασκευασμένου με το αρχικό φάσμα, έπειτα από την χρήση της μεθόδου LSGPM, η οποία χρησιμοποιεί ως αρχική εκτίμηση της θέσης x_0 την βέλτιστη λύση που βρέθηκε με την μέθοδο LSM. Όμως όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα [6.10](#) η μέθοδος LSGPM αποτυγχάνει να ανακατασκευάσει με ακρίβεια το φάσμα RES-E93, ακόμα και μετά την αύξηση του αριθμού των Λορεντζιανών συνιστωσών.

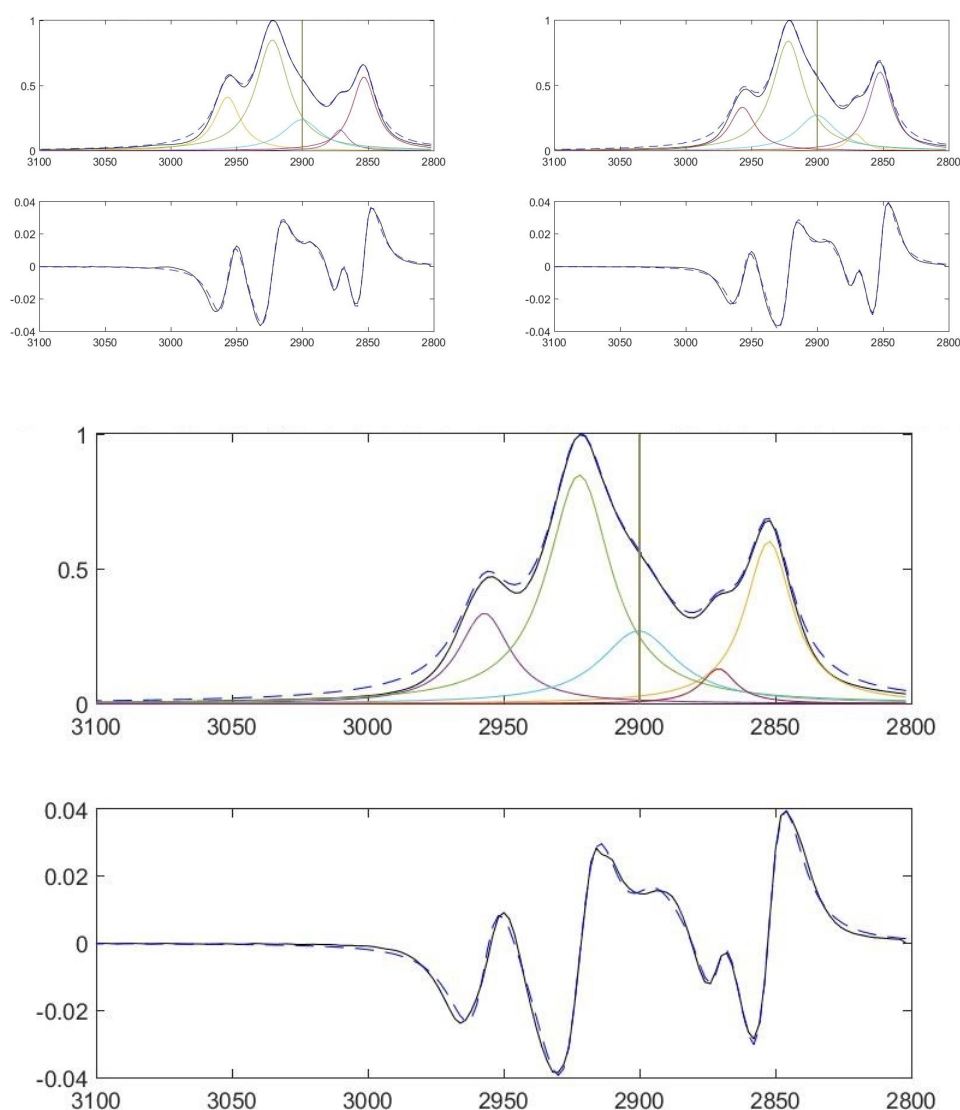


Σχήμα 6.10: Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E93 με τη χρήση της μεθόδου LSGPM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.

Η μέθοδος LSGPM φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματική έναντι της μεθόδου LSM, όμως υπάρχουν περιπτώσεις φασμάτων των οποίων η ανακατασκευή είναι εσφαλμένη. Για τον λόγο αυτόν, χρησιμοποιήθηκε μία διαφορετική προσέγγιση του προβλήματος της ελαχιστοποίησης. Ο νέος φορμαλισμός του προβλήματος διατυπώνεται ως η ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος της παραγώγου του φάσματος ως προς τον κυματάρημο που συμπεριλαμβάνει το τετραγωνικό σφάλμα του σφάλματος ως περιορισμό (LSCGM), αποφεύγοντας κατά αυτόν τον τρόπο την σύγκλιση του αλγορίθμου σε ανεπιθύμητα τοπικά ελάχιστα

6.2.3.3 Αποσυνέλιξη φασμάτων με τη μέθοδο LSCGM

Στο παρακάτω γράφημα 6.11 παρουσιάζεται η αποσυνέλιξη των τριών αυτών φασμάτων DK-A-7, RES-E103 και RES-E93 με την χρήση της μεθόδου LSCGM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες και τη μέθοδο αρχικοποίησης των σταθερών θέσεων.



Σχήμα 6.11: Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-7 στο πάνω αριστερό μέρος, RES-E103 στο πάνω δεξί μέρος και RES-E93 στο κάτω μέρος με τη χρήση της μεθόδου LSCGM χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες.

Μελετώντας το παραπάνω γράφημα 6.11 διαπιστώνεται ότι με τη μέθοδο LSCGM επιτυγχάνεται η πλήρης ανακατασκευή των τριών φασμάτων σε αντίθεση με τις μεθόδους LSM και LSGPM οι οποίες απέτυχαν να τα ανακατασκευάσουν. Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες με τα στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για τα φάσματα DK-A-7, RES-E103 και RES-E93 με τη χρήση των τριών μεθόδων.

6.2.3.4 Σύγκριση στοιχείων Λορεντζιανών συνιστωσών των μεθόδων LSM, LSGPM και LSCGM

Πίνακας 6.3: Στοιχεία των 5 Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DK-A-7 με την χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM με $\beta = 0.1$. και LSCGM.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	LSM	2853.2	0.5649	10.1858	8.3649
	LSGPM	2853.2	0.5629	10.6479	8.6845
	LSCGM	2853.2	0.5673	10.9681	8.9914
2	LSM	2870.9	0.1774	8.1739	2.1679
	LSGPM	2871.3	0.1659	7.9600	1.9772
	LSCGM	2871.4	0.1600	7.7706	1.8639
3	LSM	2900.3	0.2392	16.6981	5.7754
	LSGPM	2900.5	0.2405	16.9839	5.8984
	LSCGM	2900.5	0.2388	17.3357	5.9670
4	LSM	2922.8	0.8683	15.0493	19.1729
	LSGPM	2922.8	0.8597	14.9616	18.8785
	LSCGM	2922.8	0.8523	15.0206	18.7860
5	LSM	2956.7	0.4111	10.5353	6.4991
	LSGPM	2956.8	0.4061	11.1795	6.7933
	LSCGM	2956.9	0.4139	11.7203	7.2409

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα 6.3 παρατηρείται ότι οι θέσεις όλων των συνιστωσών με τη χρήση των τριών μεθόδων είναι ίδιες με μία μικρή απόκλιση της τάξης του 0.5cm^{-1} , ενώ παράλληλα τα εμβαδά των συνιστωσών είναι επίσης ίδιου μεγέθους.

Πίνακας 6.4: Στοιχεία των 5 Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος RES-E103 με την χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM με $\beta = 0.1$. και LSCGM.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	LSM	2853.1	0.5788	11.1797	9.3348
	LSGPM	2852.4	0.5933	10.2636	8.8390
	LSCGM	2852.3	0.6046	10.6834	9.3454
2	LSM	2891.0	0.1207	19.9994	3.4144
	LSGPM	2870.6	0.1330	7.8720	1.5678
	LSCGM	2870.8	0.1290	7.6484	1.4798
3	LSM	2908.5	0.0001	19.4037	0.0038
	LSGPM	2900.5	0.2706	16.8633	6.5932
	LSCGM	2900.5	0.2732	17.5040	6.8866
4	LSM	2911.1	0.0001	18.9775	0.0016
	LSGPM	2922.0	0.8494	14.2993	17.8811
	LSCGM	2922.1	0.8421	14.3731	17.8125
5	LSM	2921.9	0.9189	20.0000	26.3408
	LSGPM	2956.8	0.3164	10.8514	5.1446
	LSCGM	2957.0	0.3344	11.6655	5.8239

Μελετώντας τον πίνακα 6.4 παρατηρείται ότι οι θέσεις όλων των συνιστωσών των μεθόδων LSGPM και LSCGM είναι ίδιες όπως και τα εμβαδά τους, σε αντίθεση με τα στοιχεία της μεθόδου LSM όπου υπάρχουν σημαντικές διαφορές. Οι διαφορές αυτές διακρίνονται και οπτικά συγκρίνοντας το ανακατασκευασμένο φάσμα RES-103 και με τις τρεις μεθόδους στα γραφήματα 6.7, 6.9 και 6.11, τα οποία η μέθοδος LSM απέτυχε να ανακατασκευάσει.

Πίνακας 6.5: Στοιχεία των 5 Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος RES-E93 με την χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM με $\beta = 0.1$. και LSCGM.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	LSM	2852.1	0.4838	8.3840	5.9731
	LSGPM	2852.5	0.5845	10.1356	8.6092
	LSCGM	2852.5	0.6037	10.5797	9.2499
2	LSM	2863.9	0.1746	19.9987	4.8010
	LSGPM	2870.8	0.1272	7.6727	1.4636
	LSCGM	2870.9	0.1304	7.6262	1.4921
3	LSM	2871.2	0.0442	2.5464	0.1742
	LSGPM	2896.5	0.1206	11.4701	2.0522
	LSCGM	2900.4	0.2708	17.3038	6.7557
4	LSM	2896.6	0.0856	6.3100	0.8218
	LSGPM	2921.7	0.0646	4.3276	0.4310
	LSCGM	2922.2	0.8498	14.2197	17.7964
5	LSM	2921.8	0.9426	20.0000	27.0195
	LSGPM	2921.9	0.9028	20.0000	25.8772
	LSCGM	2957.1	0.3364	11.5902	5.8240

Στον παραπάνω πίνακα 6.5 παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών, ως προς τις θέσεις x_0 και ως προς τα εμβαδά τους. Παρατηρείται επίσης ότι κάποια εμβαδά των Λορεντζιανών συνιστωσών για τις μεθόδους LSM και LSGPM είναι αμελητέα σε σχέση με τα εμβαδά των συνιστωσών της μεθόδου LSCGM η οποία ήταν και η μοναδική μέθοδος μέσω της οποίας το φάσμα RES-93 ανακατασκευάστηκε επιτυχώς.

Η μέθοδος LSM σε αρκετές περιπτώσεις ανακατασκευάζει ικανοποιητικά το αρχικό φάσμα. Σε κάποιες περιπτώσεις όμως, παρατηρούμε ότι η αποσυνέλιξη αποτυγχάνει να συνθέσει το αρχικό φάσμα με ικανοποιητική ακρίβεια χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες, και η περαιτέρω αύξηση του αριθμού των Λορεντζιανών δεν βελτιώνει την ανακατασκευή. Με την LSGPM μέθοδο όμως, που στόχος είναι η καλύτερη προσέγγιση της παραγώγου του φάσματος, χρησιμοποιώντας 5 συνιστώσες και ως αρχική πρόβλεψη της θέσης x_0 του αλγορίθμου τη βέλτιστη λύση της μεθόδου LSM για 5 Λορεντζιανές συνιστώσες, επιτυγχάνεται η πλήρης ταύτιση των δύο σημάτων, όπως και η καλύτερη ταύτιση της παραγώγου του αρχικού φάσματος. Επίσης η μέθοδος LSCGM η οποία συμπεριλαμβάνει τον περιορισμό του τετραγωνικού σφάλματος του συναρτησιακού, αναζητώντας την βέλτιστη λύση των θέσεων x_0 σε έναν μικρότερο υποχώρο από ότι οι άλλες δύο μέθοδοι, φαίνεται να είναι η πιο αποδοτική και από τις τρεις με μεγάλη επιτυχία στην ακριβή ανακατα-

σκευή των φασμάτων, σύμφωνα και με τον παρακάτω πίνακα 6.6. Στο παράρτημα B□ παρατίθενται ενδεικτικά ένα επιτυχώς ανακατασκευασμένο σήμα από κάθε ομάδα των δειγμάτων με την μέθοδο LSCGM χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σταθερών αρχικών θέσεων.

6.2.3.5 Παράθεση συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων των μεθόδων LSM, LSGPM και LSCGM

Πίνακας 6.6: Επιτυχία ανακατασκευής των φασματικών ομάδων με τη χρήση των μεθόδων LSM, LSGPM, LSCGM σε συνδυασμό με τις μεθόδους αρχικοποίησης.

Φάσμα	Σταθερές θέσεις			Ισαπέχουσες θέσεις		
	LSM	LSGPM	LSCGM	LSM	LSGPM	LSCGM
DAO	0	1	1	0	1	1
DIST	6	7	7	6	6	7
DK	6	6	6	6	6	6
DT	14	14	14	14	11	14
FO	5	6	6	6	6	6
GO	9	7	9	9	6	9
G	0	0	45	48	46	49
JET	16	16	16	16	16	16
MF	37	37	37	37	31	37
RES	6	7	8	8	5	8
WAX	3	5	7	7	6	8
Σύνολο	102	106	156	157	140	161
%	62.6	65.0	95.7	96.3	85.9	98.8

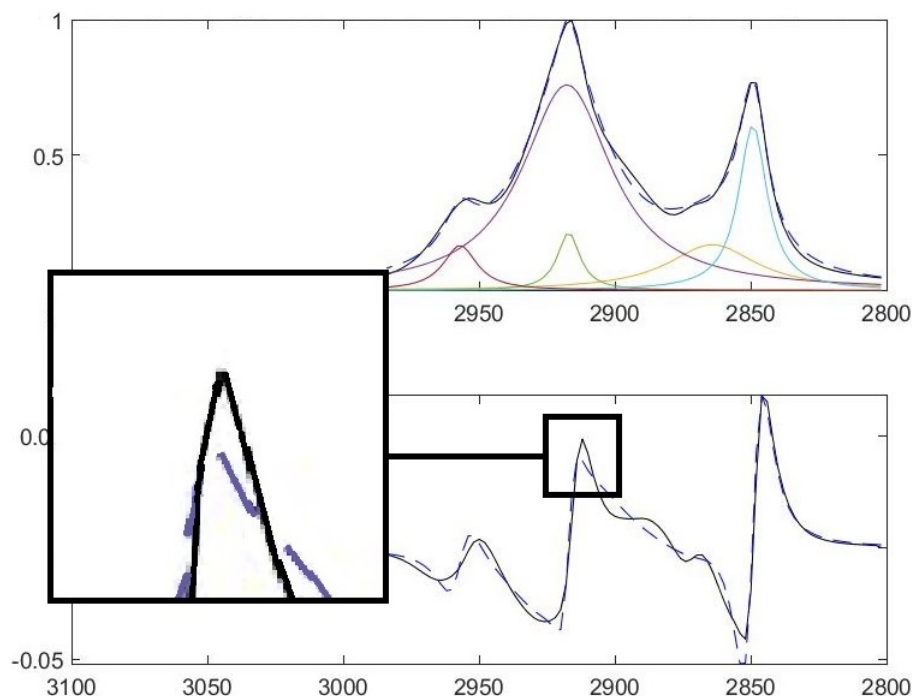
Στον παρακάτω πίνακα 6.7 δίδονται συγκεντρωτικά πληροφορίες σχετικά με την αποδοτικότητα των τριών μεθόδων χρησιμοποιώντας τις μεθόδους αρχικοποίησης σταθερών και ισαπέχουσών θέσεων.

Πίνακας 6.7: Πλήθος επιτυχώς ανακατασκευασμένων φασμάτων.

Μέθοδος	Σταθερές θέσεις		Ισαπέχουσες θέσεις	
	Σύνολο	(%)	Σύνολο	(%)
LSM	102	62.6	157	96.3
LSGPM	106	65.0	140	85.9
LSCGM	156	95.7	161	98.8

Από το σύνολο 163 σημάτων η μέθοδος LSM χρησιμοποιώντας τη μέθοδο

αρχικοποίησης σταθερών θέσεων σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα 6.7 ανακατασκεύασε επιτυχώς το 62.6% των συνολικών σημάτων και φαίνεται να είναι η λιγότερο αποδοτική μέθοδος μεταξύ των τριών, ενώ η μέθοδος LSCGM η οποία είναι και η πιο αποδοτική, ανακατασέυασε επιτυχώς το 95.7% των συνολικών φασμάτων. Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τον πίνακα 6.6 οι μέθοδοι LSM και LSGPM απέτυχαν να ανακατασκευάσουν τα 49 φάσματά των δειγμάτων βενζίνης G, γεγονός που δικαιολογεί τη μεγάλη απόκλιση επιτυχίας σε σχέση με τη μέθοδο LSCGM. Επίσης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αρχικοποίησης με τις ισαπέχουσες θέσεις, σύμφωνα με τον πίνακα 6.7 παρατηρείται και πάλι η αποτελεσματικότητα της μεθόδου LSCGM 98.8% έναντι των άλλων δύο. Στο παρακάτω γράφημα 6.12 παρατίθεται περίπτωση μη επιτυχημένης ανακατασκευής φάσματος εξαιτίας της μη ομολότητάς του (μη παραγωγίσιμο), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LSCGM και την μέθοδο αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων.



Σχήμα 6.12: Αποσυνέλιξη φάσματος GO-E53 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων.

Επιτυχώς αποσυνελιγμένα φάσματα κάθε είδους δείγματος πετρελαίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο LSCGM και τις δύο μεθόδους αρχικοποίησης, σταθερών και ισαπεχουσών θέσεων παρατίθενται στο παράρτημα B□.

Κεφάλαιο 7

Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η αποσυνέλιξη πετρελαϊκών κλασμάτων με μεθόδους μη γραμμικού προγραμματισμού. Το πρόβλημα της αποσυνέλιξης διατυπώθηκε ως ελαχιστοποίηση τετραγωνικού σφάλματος, είναι μη κυρτό και η ελαχιστοποίηση δύναται να συγκλίνει σε μη επιθυμητά τοπικά ελάχιστα. Για την αποφυγή των τοπικών ελαχίστων προτάθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μελέτης διαφορετικές αρχικές εκτιμήσεις της θέσης των Λορεντζιανών καθώς και διαφορετικοί φορμαλισμοί του προβλήματος ελαχιστοποίησης.

Η ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος, ήταν επιτυχής σε 62.6% των φασμάτων με τη μέθοδο αρχικοποίησης σταθερών θέσεων και 96.3% με την μέθοδο αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων. Η ελαχιστοποίηση υπό την μορφή πέναλτι φορμαλισμού του αθροίσματος του τετραγωνικού σφάλματος του συναρτησιακού επαυξημένου με το τετραγωνικό σφάλμα των παραγώγων του ως προς τον κυματάριθμο αναδείχθηκε επιτυχέστερη από την προηγούμενη ανακατασκευάζοντας επιτυχώς το 65% των φασμάτων με την μέθοδο αρχικοποίησης σταθερών θέσεων και 85.9% με τη μέθοδο αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων. Τέλος, η ελαχιστοποίηση του τετραγωνικού σφάλματος της παραγώγου του φάσματος ως προς τον κυματάριθμο που συμπεριλαμβάνει το τετραγωνικό σφάλμα του σφάλματος ως περιορισμό ήταν επιτυχής σε 95.7% των περιπτώσεων με την μέθοδο αρχικοποίησης σταθερών θέσεων και 98.8% με τη μέθοδο αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων. Ως προς την ευαισθησία των παραπάνω μεθόδων σχετικά με την αρχική εκτίμηση της θέσης των Λορεντζιανών διαπιστώνεται ότι η δεύτερη μέθοδος αρχικοποίησης ισαπεχουσών θέσεων είναι πιο αξιόπιστη διότι κατά την αρχική εκτίμηση της λύσης κατανέμει τις συνιστώσες σε ολόκληρη τη φασματική ζώνη του δείγματος σε αντίθεση με τη μέθοδο σταθερών θέσεων η οποία είναι πιο αυθαίρετη και όλες οι συνιστώσες αρχικά τοποθετούνται σε ένα σημείο. Επίσης, συμπεραίνουμε ότι η μέ-

θοδος LSCGM ελαχιστοποίησης είναι πιο αξιόπιστη έναντι των μεθόδων τετραγωνικού σφάλματος LSM και LSGPM καθώς ήταν επιτυχής σε εμφανώς περισσότερα φάσματα χρησιμοποιώντας και τις δύο μεθόδους αρχικοποίησης.

Η αποσυνέλιξη των πετρελαϊκών φασμάτων ανέδειξε 5 Λορεντζιανές τοποθετημένες στις θέσεις $\approx 2852.5\text{cm}^{-1}$, 2872cm^{-1} , 2900cm^{-1} , 2922.5cm^{-1} , 2956cm^{-1} για τα πετρελαϊκά φάσματα και στις θέσεις $\approx 2870.5\text{cm}^{-1}$, 2905cm^{-1} , 2927cm^{-1} , 2922.5cm^{-1} , 3025cm^{-1} για τα φάσματα βενζινών. Ενώ, σε μερικά φάσματα ήταν απαραίτητες περισσότερες από 5 Λορεντζιανές συνιστώσες, 5 εκ των οποίων τοποθετήθηκαν στις προαναφερθείσες θέσεις και οι υπόλοιπες ενδιάμεσα ή συχνότερα σε θέσεις μεγαλύτερες από τον κυματικό αριθμό 2980cm^{-1} των πετρελαϊκών φασμάτων. Το εμβαδό των συνιστωσών στις περιπτώσεις που χρειάστηκαν παραπάνω από 5 Λορεντζιανές συνιστώσες όπως φαίνεται και στους πίνακες του παραρτήματος B□ είναι αμελητέο συγκριτικά με τα υπόλοιπα εμβαδά.

Συνοψίζοντας, συμπεραίνουμε ότι η μέθοδος μη γραμμικού προγραμματισμού αποτελεί μία αξιόπιστη μέθοδο για την αποσυνέλιξη πετρελαϊκών κλασμάτων. Επιπροσθέτως, η μέθοδος αρχικοποίησης με ισαπέχουσες θέσεις βοήθησε την σύγκλιση όλων των μεθόδων ελαχιστοποίησης με τη μέθοδο LSCGM παράλληλα να υπερέχει σημαντικά των άλλων μεθόδων, καθώς απεδείχθη πολύ λιγότερο ευαίσθητη ως προς την μέθοδο αρχικοποίησης. Τέλος, η ανακατασκευή των πετρελαϊκών φασμάτων που δεν ήταν επιτυχής παρατηρήθηκε σε περιπτώσεις όπου οι συναρτήσεις ήταν μη ομαλές ως προς τον κυματάρημο (μη παραγωγίσιμες ως προς τον κυματάρημο).

Βιβλιογραφία

- [Bjo10] Knut Bjorlykke. *Petroleum Geoscience*. Springer, Berlin, Germany, 1st edition, 2010.
- [Bra07] Michael S. Bradley. *Curve fitting in raman and ir spectroscopy: Basic theory of line shapes and applications*. 2007.
- [CGOT00] Andrew R. Conn, Nicholas I. M. Gould, Dominique Orban, and Philippe L. Toint. A primal-dual trust-region algorithm for non-convex nonlinear programming. *Mathematical Programming*, 87(2):215–249, Apr 2000.
- [Cha10] Uttam Ray Chaudhuri. *Fundamentals of Petroleum and Petrochemical Engineering*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- [Chr17] J. Fanchi & R. Christiansen. *Introduction to Petroleum Engineering*. John Wiley and Sons, Ltd, Hoboken, NJ, 2017.
- [EM17] El-Banbi & Alzahabi & El-Maraghi. *PVT Property Correlations: Selection and Estimation*. Gulf Professional Publishing, Oxford, England, 2017.
- [GOST01] Nicholas I. M. Gould, Dominique Orban, Annick Sartenaer, and Philippe L. Toint. Superlinear convergence of primal-dual interior point algorithms for nonlinear programming. *SIAM Journal on Optimization*, 11(4):974–1002, 2001.
- [Gri07] J. Haseth & P. Griffiths. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, NJ, 2nd edition, 2007.
- [Hyn12] Norman J. Hyne. *Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling & Production*. PennWell Books, Tulsa, OK, 3rd edition, 2012.
- [Shu17] Ashutosh K. Shukla. *Analytical Characterization Methods for Crude Oil and Related Products*. John Wiley & Sons, Nashville, TN, 2017.

- [Son14] R. Selley & S. Sonnenberg. *Elements of Petroleum Geology*. Academic Press, San Diego, CA, 3rd edition, 2014.
- [Spe14] James G. Speight. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. CRC Press, Boca Raton, FL, 5th edition, 2014.
- [sS02] s. Stigler. *Statistics on the Table: The History of Statistical Concepts and Methods*. Harvard University Press, London, England, 2002.
- [Sta07] S. Douglas & F. James Holler & C. Stanley. *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson Brooks/Cole, 6th edition, 2007.
- [Stu04] B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons, Ltd, Chichester, England, 2004.
- [Vyv13] D. Pavia & G. Lampman & G. Kriz & J. Vyvyan. *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, Florence, KY, 5th edition, 2013.
- [WB05] Andreas Wächter and Lorenz T. Biegler. Line search filter methods for nonlinear programming: motivation and global convergence. *SIAM J. Optim.*, 16(1):1–31 (electronic), 2005.
- [WB06] Andreas Wächter and Lorenz T. Biegler. On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming. *Math. Program.*, 106(1, Ser. A):25–57, 2006.
- [Yar16] Sánchez-Lemus & Schoeggl & Taylor & Andersen & Mapolelo & Mahavadi & Yarranton. Characterization of heavy distillation cuts using fourier transform infrared spectrometry: Proof of concept. *Energy & fuels: an American Chemical Society journal*, 30(12):10187–10199, 2016.
- [B□08] Α. Βαλαβανίδης. *Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας στην Οργανική Χημεία*. Σύγχρονα Θέματα, Εσπέρου 32, Παλαιό Φάληρο, 17561, 2008.
- [Σ□19] Σ. Σταματάκη. Σημειώσεις Κεφαλαίου 5 - Ογκομετρική Συμπεριφορά-Μιγμάτων Υδρογονανθράκων (Ανάλυση pvt), 2019.

Παράρτημα Α□

Μαθηματικοί υπολογισμοί

1.1 Υπολογισμός παραγώγων πρώτης και δεύτερης τάξης της Λορεντζιανής συνάρτησης

Για τον υπολογισμό των πρώτων παραγώγων της Λορεντζιανής συνάρτησης (4.1) ως προς τις μεταβλητές x , α , γ προκύπτει:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{2\alpha\gamma^2(x - x_0)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^2} \quad (\text{A}\square.1)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\gamma^2}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} \quad (\text{A}\square.2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \gamma} = \frac{\alpha(2\gamma x^2 - 4\gamma x x_0 + 2\gamma x_0^2)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^2} \quad (\text{A}\square.3)$$

Για τον υπολογισμό των δεύτερων παραγώγων της Λορεντζιανής συνάρτησης (4.1) παραγωγίζονται οι παραπάνω σχέσεις (A□.1), (A□.2), (A□.3) κάθε μία ξεχωριστά ως προς τις μεταβλητές x , α , γ .

Παραγωγίζοντας την σχέση (A□.1) ως προς x , α , γ προκύπτει:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_0^2} = \frac{2\alpha\gamma^2(3x^2 - 6xx_0 - \gamma^2 + 3x_0^2)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^3} \quad (\text{A}\square.4)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_0 \partial \alpha} = \frac{2\gamma^2(x - x_0)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^2} \quad (\text{A}\square.5)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_0 \partial \gamma} = \frac{4\alpha\gamma(x^2 - 2xx_0 + x_0^2 - \gamma^2)(x - x_0)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^3} \quad (\text{A}\square.6)$$

Για την σχέση (A□.2) προκύπτει:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial x_0} = \frac{2\gamma^2(x - x_0)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^2} \quad (\text{A}\square.7)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \alpha^2} = 0 \quad (\text{A}\square.8)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \alpha \partial \gamma} = \frac{2\gamma x^2 - 4\gamma x x_0 - 2\gamma x_0^2}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^2} \quad (\text{A}\square.9)$$

Και τέλος παραγωγίζοντας την σχέση (A□.3) προκύπτει:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma \partial x_0} = \frac{4\alpha\gamma(x^2 - 2xx_0 + x_0^2 - \gamma^2)(x - x_0)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^3} \quad (\text{A}\square.10)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma \partial \alpha} = \frac{2\gamma x^2 - 4\gamma x x_0 - 2\gamma x_0^2}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^2} \quad (\text{A}\square.11)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma^2} = \frac{2\alpha(x^2 - 2xx_0 + x_0^2)(x^2 - 2xx_0 + x_0^2 - 3\gamma^2)}{((x - x_0)^2 + \gamma^2)^3} \quad (\text{A}\square.12)$$

1.2 Υπολογισμός παραγώγων πρώτης και δεύτερης τάξης της άρμοσις των χαρακτηριστικών φάσματος

Για τον υπολογισμό των πρώτων παραγώγων της άρμοσις των χαρακτηριστικών του φάσματος ως προς τις μεταβλητές x_0 , α , γ προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_k} &= \frac{\partial}{\partial x_k} \tilde{y}(x, \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\alpha}) = \frac{\partial}{\partial x_k} \sum_{n=1}^N f(x, x_n, \gamma_n, \alpha_n) = \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_k} f(x, x_n, \gamma_n, \alpha_n) \\
&= \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_k} f(x, x_1, \gamma_1, \alpha_1) + \dots + \frac{\partial}{\partial x_k} f(x, x_k, \gamma_k, \alpha_k)}_0 + \dots + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x_k} f(x, x_N, \gamma_N, \alpha_N)}_0 \\
&= \frac{\partial}{\partial x_k} f(x_k, x_0, \gamma_k, \alpha_k) = \frac{2\alpha_k \gamma_k^2 (x - x_k)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2}
\end{aligned}$$

Παρατηρούμε ότι η μερική παράγωγος της $\tilde{y}(x, \mathbf{x}, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\alpha})$ ως προς μία μεταβλητή x_k όπου $k = 1, 2, \dots, N$ ισούται με την μερική παράγωγο της $f(x, x_0, \boldsymbol{\gamma}, \boldsymbol{\alpha})$ για $x_0 = x_k$.

Επομένως η μερική παράγωγος $\frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_k}$ για $k = 1, 2, \dots, N$ θα είναι ίση με:

$$\frac{\partial \tilde{y}}{\partial x_k} = \frac{2\alpha_k \gamma_k^2 (x - x_k)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2} \quad (\text{A}\square.13)$$

Ομοίως με την παράγωγο (A□.13) υπολογίζονται και οι μερικές παράγωγοι (A□.14) (A□.15):

$$\frac{\partial \tilde{y}}{\partial \alpha_k} = \frac{\gamma_k^2}{(x - x_k)^2 + \gamma_k^2} \quad (\text{A}\square.14)$$

$$\frac{\partial \tilde{y}}{\partial \gamma_k} = \frac{\alpha_k (2\gamma_k x^2 - 4\gamma_k x x_k + 2\gamma_k x_k^2)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2} \quad (\text{A}\square.15)$$

Για τον υπολογισμό των δευτέρων παραγώγων της άρμωσης των χαρακτηριστικών του φάσματος, παραγωγίζονται οι παραπάνω σχέσεις (A□.13), (A□.14), (A□.15) κάθε μία ξεχωριστά ως προς τις μεταβλητές x_0, α, γ .

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial x_k^2} = \frac{2\alpha_k \gamma_k^2 (3x^2 - 6x x_k - \gamma_k^2 + 3x_k^2)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^3} \quad (\text{A}\square.16)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial x_k \partial \alpha_m} = \frac{2\gamma_k^2 (x - x_k)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2} \delta_{km} \quad (\text{A}\square.17)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial x_k \partial \gamma_m} = \frac{4\alpha_k \gamma_k (x^2 - 2x x_k + x_k^2 - \gamma_k^2) (x - x_k)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^3} \delta_{km} \quad (\text{A}\square.18)$$

$$\text{όπου } \delta_{km} = \begin{cases} 1 & m = k \\ 0 & m \neq k \end{cases}$$

Για την σχέση (A□.14) προκύπτει:

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \alpha_k \partial x_m} = \frac{2\gamma_k^2(x - x_k)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2} \delta_{km} \quad (\text{A}\square.19)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \alpha_k^2} = 0 \quad (\text{A}\square.20)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \alpha_k \partial \gamma_m} = \frac{2\gamma_k x^2 - 4\gamma_k x x_k - 2\gamma_k x_k^2}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2} \delta_{km} \quad (\text{A}\square.21)$$

Και τέλος παραγωγίζοντας την σχέση (A□.15) προκύπτει:

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \gamma_k \partial x_m} = \frac{4\alpha_k \gamma_k (x^2 - 2x x_k + x_k^2 - \gamma_k^2)(x - x_k)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^3} \delta_{km} \quad (\text{A}\square.22)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \gamma_k \partial \alpha_m} = \frac{2\gamma_k x^2 - 4\gamma_k x x_k - 2\gamma_k x_k^2}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^2} \delta_{km} \quad (\text{A}\square.23)$$

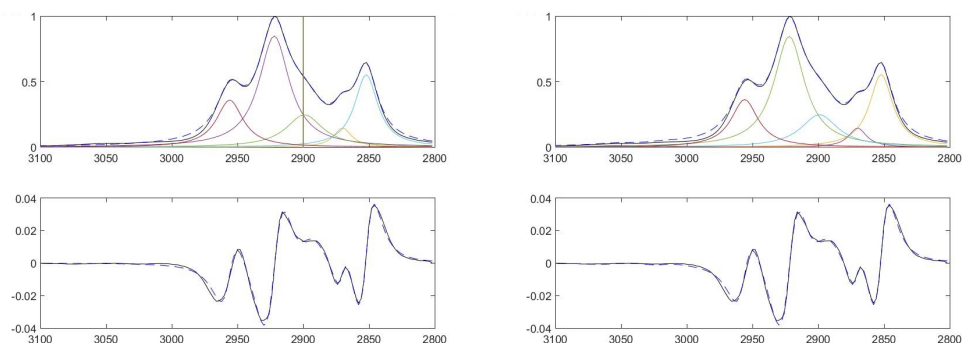
$$\frac{\partial^2 \tilde{y}}{\partial \gamma_k^2} = \frac{2\alpha_k (x^2 - 2x x_k + x_k^2)(x^2 - 2x x_k + x_k^2 - 3\gamma_k^2)}{((x - x_k)^2 + \gamma_k^2)^3} \quad (\text{A}\square.24)$$

Παράρτημα Β □

Γραφήματα και πίνακες στοιχείων των Λορεντζιανών συνιστωσών αποσυνελιγμένων φασμάτων

Σε αυτό το παράρτημα παρατίθενται ενδεικτικά αποσυνελιγμένα φάσματα, από κάθε μία ομάδα δειγμάτων των οποίων η ανακατασκευή τους χρησιμοποιώντας την μέθοδο LSCGM ήταν επιτυχημένη και με τις δύο μεθόδους αρχικοποίησης. Επίσης, παρουσιάζονται και τα στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών που χρησιμοποιήθηκαν για την ανακατασκευή των φασμάτων αυτών.

2.1 Φάσμα DIST-E11

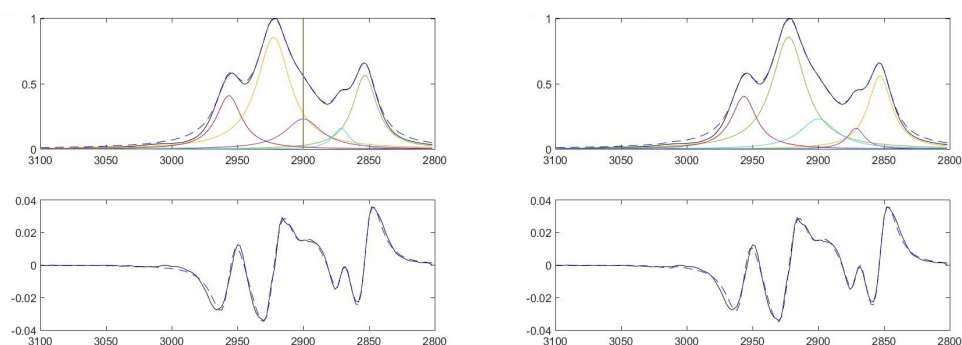


Σχήμα B□.1: Αποσυνέλιξη φάσματος DIST-E11 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας B□.1: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DIST-E11 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2852.2	0.5529	10.6730	8.5367
	Ισαπέχουσες θέσεις	2852.2	0.5554	10.7423	8.6268
2	Σταθερές θέσεις	2870.1	0.1467	8.1962	1.7963
	Ισαπέχουσες θέσεις	2870.1	0.1462	8.1669	1.7845
3	Σταθερές θέσεις	2899.2	0.2473	16.8952	6.0325
	Ισαπέχουσες θέσεις	2899.2	0.2478	17.0042	6.0814
4	Σταθερές θέσεις	2922.1	0.8481	14.0799	17.5978
	Ισαπέχουσες θέσεις	2922.1	0.8458	14.0740	17.5418
5	Σταθερές θέσεις	2956.0	0.3598	12.2056	6.5412
	Ισαπέχουσες θέσεις	2956.1	0.3638	12.3525	6.6900
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3017.5	0.0109	12.9341	0.2067
7	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3054.9	0.0127	19.9996	0.3381

2.2 Φάσμα DK-A-9

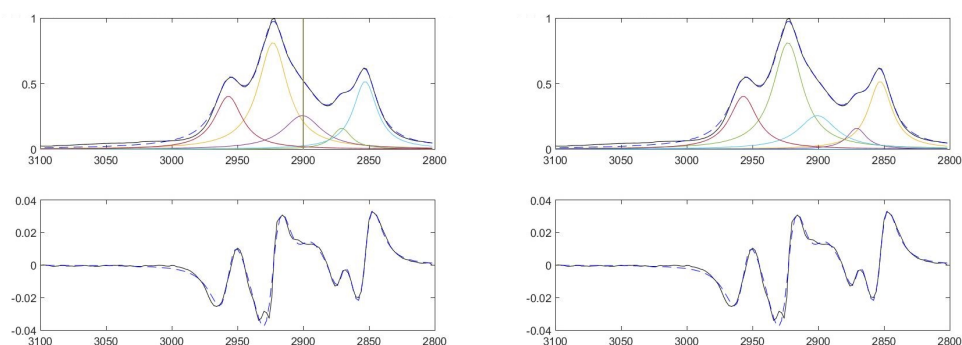


Σχήμα B□.2: Αποσυνέλιξη φάσματος DK-A-9 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας B□.2: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DK-A-9 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2853.2	0.5673	11.0887	9.0815
	Ισαπέχουσες θέσεις	2853.2	0.5642	10.9557	8.9342
2	Σταθερές θέσεις	2871.4	0.1600	7.7563	1.8606
	Ισαπέχουσες θέσεις	2871.4	0.1622	7.8385	1.9054
3	Σταθερές θέσεις	2900.0	0.2319	16.7906	5.6273
	Ισαπέχουσες θέσεις	2900.1	0.2327	16.6537	5.6038
4	Σταθερές θέσεις	2922.6	0.8593	15.3556	19.3315
	Ισαπέχουσες θέσεις	2922.6	0.8624	15.3305	19.3715
5	Σταθερές θέσεις	2956.6	0.4108	11.6929	7.1718
	Ισαπέχουσες θέσεις	2956.6	0.4056	11.4712	6.9536
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3010.2	0.0066	6.2797	0.0630

2.3 Φάσμα DT-B-13

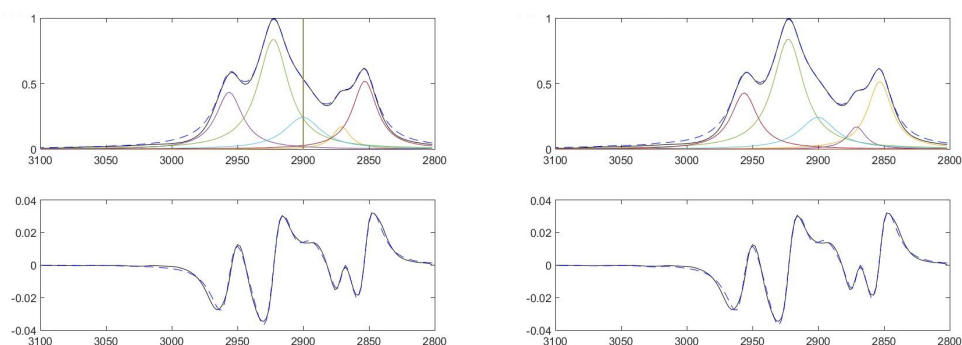


Σχήμα Β.3: Αποσυνέλιξη φάσματος DT-B-13 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας Β.3: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος DT-B-13 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2853.0	0.5177	10.9088	8.1634
	Ισαπέχουσες θέσεις	2853.0	0.5177	10.9088	8.1634
2	Σταθερές θέσεις	2870.8	0.1606	8.8330	2.1125
	Ισαπέχουσες θέσεις	2870.8	0.1606	8.8330	2.1125
3	Σταθερές θέσεις	2900.7	0.2567	17.4899	6.4664
	Ισαπέχουσες θέσεις	2900.7	0.2567	17.4898	6.4664
4	Σταθερές θέσεις	2923.1	0.8140	13.6090	16.3631
	Ισαπέχουσες θέσεις	2923.1	0.8140	13.6090	16.3631
5	Σταθερές θέσεις	2957.0	0.4048	12.6387	7.6057
	Ισαπέχουσες θέσεις	2957.0	0.4048	12.6387	7.6057
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3028.8	0.0000	0.6341	0.0000

2.4 Φάσμα FO-E47

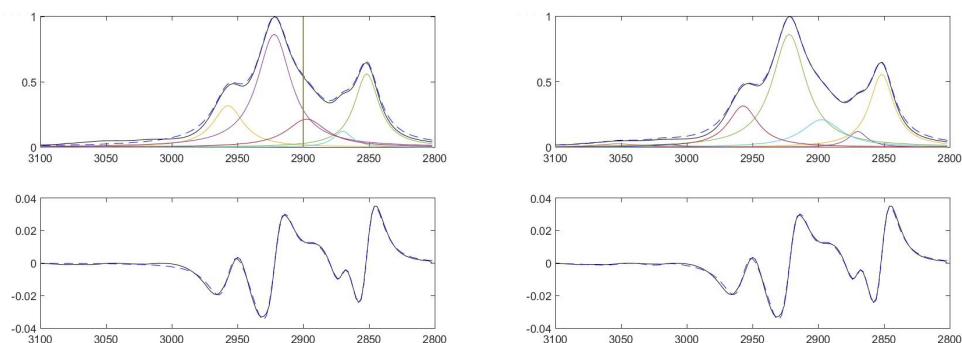


Σχήμα B□.4: Αποσυνέλιξη φάσματος FO-E47 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας B□.4: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος FO-E47 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2853.3	0.5200	11.3182	8.4836
	Ισαπέχουσες θέσεις	2853.3	0.5168	11.2356	8.3745
2	Σταθερές θέσεις	2871.0	0.1717	8.2440	2.1147
	Ισαπέχουσες θέσεις	2871.0	0.1720	8.2644	2.1233
3	Σταθερές θέσεις	2900.4	0.2436	16.8823	5.9419
	Ισαπέχουσες θέσεις	2900.4	0.2429	16.7664	5.8876
4	Σταθερές θέσεις	2922.8	0.8387	14.1555	17.4922
	Ισαπέχουσες θέσεις	2922.8	0.8400	14.1458	17.5077
5	Σταθερές θέσεις	2956.4	0.4350	12.1564	7.8784
	Ισαπέχουσες θέσεις	2956.4	0.4302	12.0286	7.7132
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3018.9	0.0073	10.5415	0.1134
7	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3055.9	0.0053	17.5399	0.1246

2.5 Φάσμα GO-E84

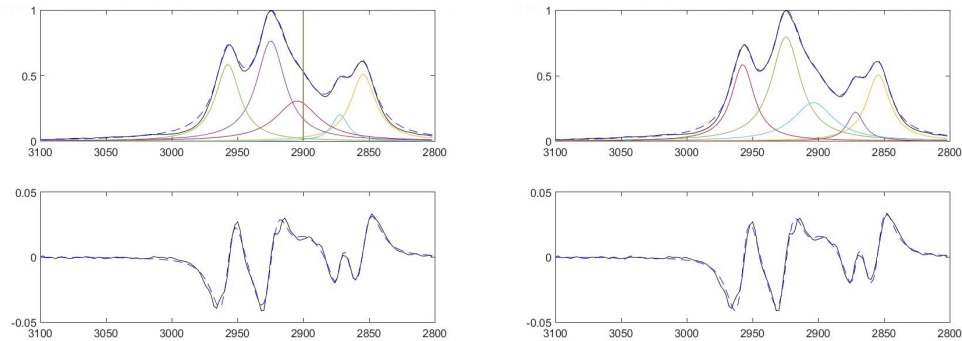


Σχήμα Β□.5: Αποσυνέλιξη φάσματος GO-E84 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας Β□.5: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος GO-E84 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2851.8	0.5625	11.2932	9.1398
	Ισαπέχουσες θέσεις	2851.8	0.5575	11.2162	9.0013
2	Σταθερές θέσεις	2870.0	0.1219	8.6164	1.5647
	Ισαπέχουσες θέσεις	2870.0	0.1202	8.5861	1.5384
3	Σταθερές θέσεις	2897.4	0.2154	18.4795	5.6945
	Ισαπέχουσες θέσεις	2897.5	0.2101	18.1977	5.4783
4	Σταθερές θέσεις	2922.2	0.8653	15.4628	19.5915
	Ισαπέχουσες θέσεις	2922.2	0.8623	15.4202	19.4728
5	Σταθερές θέσεις	2957.2	0.3187	13.8746	6.5374
	Ισαπέχουσες θέσεις	2957.2	0.3151	13.7901	6.4270
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3017.8	0.0204	15.4726	0.4549
7	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3052.4	0.0254	20.0000	0.6784

2.6 Φάσμα Jet-A-1

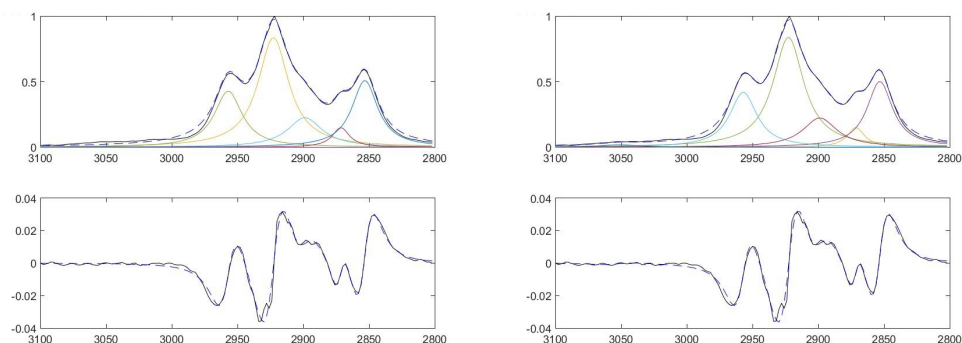


Σχήμα Β□.6: Αποσυνέλιξη φάσματος Jet-A-1 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας Β□.6: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος Jet-A-1 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2854.5	0.5111	11.6600	8.5805
	Ισαπέχουσες θέσεις	2854.5	0.5090	10.7317	7.9205
2	Σταθερές θέσεις	2872.2	0.2034	7.5111	2.2939
	Ισαπέχουσες θέσεις	2871.7	0.2233	7.6304	2.5563
3	Σταθερές θέσεις	2904.7	0.3062	19.7750	8.6362
	Ισαπέχουσες θέσεις	2903.7	0.2949	18.6122	7.8724
4	Σταθερές θέσεις	2924.7	0.7660	13.1681	14.9328
	Ισαπέχουσες θέσεις	2924.6	0.7993	13.3805	15.8189
5	Σταθερές θέσεις	2957.4	0.5858	11.2333	9.8443
	Ισαπέχουσες θέσεις	2957.4	0.5866	10.4232	9.1787
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3043.6	0.0000	18.6071	0.0000
7	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3045.3	0.0093	4.7606	0.0670

2.7 Φάσμα MF-13

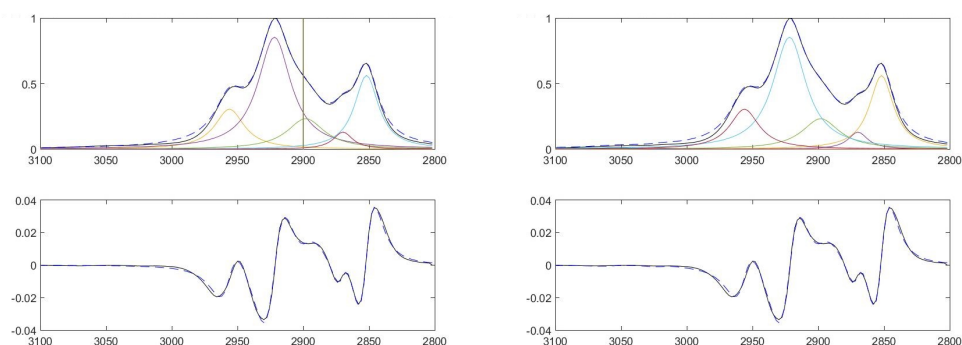


Σχήμα B□.7: Αποσυνέλιξη φάσματος MF-13 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας B□.7: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος MF-13 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2853.2	0.5090	11.9225	8.7060
	Ισαπέχουσες θέσεις	2853.2	0.5029	11.7566	8.4930
2	Σταθερές θέσεις	2871.4	0.1497	7.8220	1.7547
	Ισαπέχουσες θέσεις	2871.4	0.1503	7.8677	1.7716
3	Σταθερές θέσεις	2898.9	0.2259	15.9151	5.2171
	Ισαπέχουσες θέσεις	2898.9	0.2233	15.6842	5.0865
4	Σταθερές θέσεις	2922.8	0.8370	14.1583	17.4584
	Ισαπέχουσες θέσεις	2922.8	0.8394	14.1585	17.5092
5	Σταθερές θέσεις	2946.7	0.0000	7.0794	0.0000
	Ισαπέχουσες θέσεις	2957.1	0.4199	12.4969	7.8057
6	Σταθερές θέσεις	2957.1	0.4292	12.7509	8.1324
	Ισαπέχουσες θέσεις	3051.3	0.0173	19.9999	0.4643

2.8 Φάσμα RES-E67

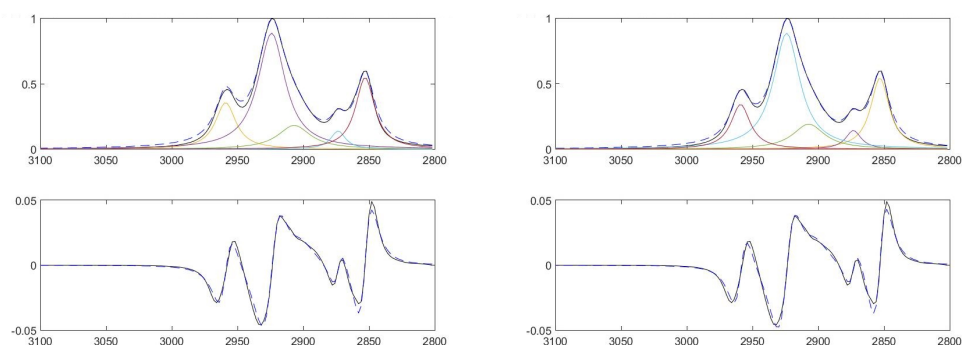


Σχήμα B□.8: Αποσυνέλιξη φάσματος RES-E67 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 6 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας B□.8: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος RES-E67 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2852.0	0.5627	11.1051	9.0059
	Ισαπέχουσες θέσεις	2852.0	0.5618	11.0889	8.9796
2	Σταθερές θέσεις	2869.9	0.1307	8.8607	1.7232
	Ισαπέχουσες θέσεις	2869.9	0.1306	8.8630	1.7222
3	Σταθερές θέσεις	2898.2	0.2333	17.2423	5.7943
	Ισαπέχουσες θέσεις	2898.2	0.2328	17.2085	5.7730
4	Σταθερές θέσεις	2922.0	0.8552	15.2120	19.0698
	Ισαπέχουσες θέσεις	2922.0	0.8551	15.2070	19.0621
5	Σταθερές θέσεις	2956.2	0.3057	13.5652	6.1404
	Ισαπέχουσες θέσεις	2956.2	0.3051	13.5488	6.1195
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3018.3	0.0070	12.1270	0.1257
7	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3053.9	0.0104	19.9987	0.2778

2.9 Φάσμα WAX-M19



Σχήμα B□.9: Αποσυνέλιξη φάσματος WAX-M19 με τη χρήση της μεθόδου LSCGM και της μεθόδου σταθερών θέσεων χρησιμοποιώντας 5 Λορεντζιανές συνιστώσες στα αριστερά και της μεθόδου ισαπέχουσών θέσεων χρησιμοποιώντας 7 Λορεντζιανές συνιστώσες στα δεξιά.

Πίνακας B□.9: Στοιχεία των Λορεντζιανών συνιστωσών για την αποσυνέλιξη του φάσματος WAX-M19 με την χρήση της μεθόδου LSCGM, με σταθερές και ισαπέχουσες θέσεις.

Συνιστώσα	Μέθοδος	Θέση x_0	Ύψος α	Πλάτος γ	Εμβαδόν
1	Σταθερές θέσεις	2853.0	0.5489	8.7458	7.0563
	Ισαπέχουσες θέσεις	2853.1	0.5432	8.5492	6.8377
2	Σταθερές θέσεις	2873.6	0.1392	6.8211	1.4325
	Ισαπέχουσες θέσεις	2873.4	0.1432	7.1032	1.5326
3	Σταθερές θέσεις	2906.9	0.1821	15.0095	3.9963
	Ισαπέχουσες θέσεις	2907.3	0.1916	14.6878	4.1209
4	Σταθερές θέσεις	2924.1	0.8876	12.5655	16.5568
	Ισαπέχουσες θέσεις	2924.1	0.8856	12.2945	16.1830
5	Σταθερές θέσεις	2959.1	0.3565	9.3636	5.0348
	Ισαπέχουσες θέσεις	2959.1	0.3421	8.8453	4.5748
6	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3030.7	0.0000	9.4515	0.0000
7	Σταθερές θέσεις	—	—	—	—
	Ισαπέχουσες θέσεις	3059.7	0.0000	9.4603	0.0000