



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
“Υπολογιστική Μηχανική”

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Υπολογιστική Μελέτη της Θεωρίας Αυτο-συνεπούς Πεδίου
για Πολυμερή σε Διεπιφάνειες

Μεταπτυχιακή Εργασία

Γεώργιος Κίσσας

Επιβλέπων: Δώρος Ν. Θεοδώρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Στην Βιργινία

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “Υπολογιστική Μηχανική” του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Δώρο Θεοδώρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου αυτό το καινούργιο για το εργαστήριο θέμα. Επίσης θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την ευκαιρία που μου έδωσε να δουλέψω μαζί του καθώς και την πολύτιμη καθοδήγηση σε καιρούς που υπήρχε απόλυτη ανάγκη. Οι συζητήσεις μαζί του ισοδυναμούν με πολλές ώρες δουλειάς και ανοίγουν ορίζοντες.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Απόστολο Λάκκα για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου έδωσε όλο αυτό το διάστημα καθώς και για την άψογη συνεργασία μας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ορέστη Ζιώγο για την υπομονή του και τις συζητήσεις πάνω σε θέματα στατιστικής μηχανικής. Επιπλέον ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συνάδελφους από το εργαστήριο, το Στέφανο, το Χρήστο, τον Άκη, τη Μυρτώ, το Στέφανο, τον Άρη, το Βασίλη και το Σπύρο για τη στήριξη που μου παρείχαν ανά καιρούς σε διάφορα ζητήματα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές και φίλους μου από το μεταπτυχιακό και ειδικά το Βασίλη Γιαννάτο και το Γιώργο Δημητρέλλο για τις άπειρες ώρες διαβάσματος και τα πράγματα που έμαθα.

Περιεχόμενα

1	Σκοπός Εργασίας	13
2	Μεθοδολογία	13
2.1	Εισαγωγή στην Θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου	13
2.2	Η θεωρία του Αυτο-συνεπούς πεδίου	14
2.3	Κατάστρωση εξίσωσης πεδίου για το μεγα κανονικό σύστημα . .	21
2.4	Προσέγγιση Σαγματικού Σημείου	26
3	Αριθμητική επίλυση του συστήματος που προκύπτει από την θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου	33
4	Διακριτοποίηση των εξισώσεων του αυτο-συνεπούς πεδίου σε μονοδιάστατο σύστημα	35
4.1	Πεπερασμένες διαφορές	35
4.2	Πεπερασμένα Στοιχεία	35
4.2.1	Η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων	35
4.2.2	Ασθενής και Ισχυρή μορφή διαφορικής εξίσωσης	37
4.2.3	Μέθοδοι Παράθεσης(Collocation Methods)	39
4.2.4	Μέθοδος Πεπερασμένων Όγκων/Μέθοδοι Υποχωρίων .	39
4.2.5	Μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων	40
4.2.6	Μέθοδος των ροπών	40
4.2.7	Μέθοδος Galerkin	40
4.2.8	Πολυωνυμική Παρεμβολή	41
4.2.9	Ισοπαραμετρική απεικόνιση	42
4.2.10	Ολοκλήρωση Gauss	45
4.3	Φασματικές Μέθοδοι	46
4.3.1	Σύγκλιση Φασματικών Μεθόδων	46
4.3.2	Σύγκριση Μεθόδων Διακριτοποίησης	49
4.3.3	Παρεμβολικές και Μη-Παρεμβολικές Μέθοδοι	51
4.4	Φασματικά Πεπερασμένα Στοιχεία	53
4.4.1	Gauss-Lobatto-Legendre	54
4.4.2	Συναρτήσεις Βάσης Φασματικών Πεπερασμένων Στοιχείων	54
5	Στρατηγικές Επίλυσης	58
5.1	Διαδοχική Αντικατάσταση	58
5.2	Newton-Raphson	59

6	Αποτελέσματα	63
6.1	Σύγκριση προφίλ πυκνότητα	65
6.2	Σύγκριση των μεθόδων Φασματικών πεπερασμένων και Πεπερασμένων στοιχείων	69
6.3	Σύγκριση μεθόδων Newton-Raphson	70
7	Συμπεράσματα	74
	Βιβλιογραφία	75
A'	Generalized Minimal Residual Method	80
A'.1	Εισαγωγή	80
A'.2	Εύρεση Ορθογώνιας Βάσης-Αλγόριθμος Arnoldi	80
A'.3	Εύρεση Βήματος	81
A'.4	Προδιάθεση και επανεκκίνηση	83
B'	Κατασκευή Τριδιάστατου Μοντέλου	83

Περίληψη

Η παρούσα εργασία πραγματεύεται, αρχικά, μια μεθοδολογία για τον υπολογισμό του προφίλ πυκνότητας και διεπιφανειακή τάση στερεού/πολυμερούς σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Ως εφαρμογή μελετώνται δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες στην επιφάνεια τηγμάτων πολυαιθυλενίου και στη διεπιφάνεια πολυαιθυλενίου και γραφίτη. Για την επίτευξη αυτού του σκοπού χρησιμοποιούνται θεωρητικά πεδία και πιο συγκεκριμένα η θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου. Στην εφαρμογή του αυτο-συνεπούς πεδίου οι πολυμερικές αλυσίδες περιγράφονται ως τυχαίες διαδρομές ενός Γκαουσιανού νήματος μέσα σε ένα χωροεξαρτώμενο πεδίο χημικού δυναμικού, που υπαγορεύεται από το μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο. Το πεδίο με την σειρά του εξαρτάται κατά αυτο-συνεπή τρόπο από τις συντεταγμένες των στατιστικών τμημάτων των αλυσίδων. Για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς έγινε χρήση της Χαμιλτονιανής του Helfand , ενώ για την εξαγωγή του πεδίου χρησιμοποιήθηκε ο μετασχηματισμός Hubbard-Stratonovich.

Κατά την εφαρμογή της θεωρίας αυτής προκύπτει ένα σύστημα τριών αλληλοεξαρτώμενων εξισώσεων το οποίο παρουσιάζει μια μη-γραμμικότητα. Αυτό αποτελείται από μια μερική διαφορική, που περιέχει έναν άγνωστο διαδοτή, και δύο αλγεβρικές εξισώσεις, όπου η μια περιέχει την άγνωστη πυκνότητα και η άλλη το άγνωστο πεδίο. Αυτές μπορούν να λυθούν όλες μαζί (Newton-Raphson) ή διαδοχικά (Successive substitution), καθώς η κάθε μια περιέχει την άλλη. Για να θεωρήσουμε ότι ο διαδοτής υπολογίστηκε σωστά θα πρέπει η επόμενη τιμή του πεδίου να ισούται με την προηγούμενη. Αφού υπολογιστούν αυτές οι ποσότητες υπάρχει η δυνατότητα εύρεσης διάφορων μεγεθών όπως η ελεύθερη ενέργεια, η επιφανειακή τάση και ο συντελεστής κατανομής μεταξύ της διεπιφανειακής περιοχής και του συνεχούς.

Για την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης δημιουργείται πλέγμα στον χώρο και πραγματοποιείται διακριτοποίηση με βάση τη συνεχή μέθοδο Galerkin Πεπερασμένων ή Φασματικών Πεπερασμένων στοιχείων. Για τη χρονική διακριτοποίηση χρησιμοποιούνται έμμεσες μέθοδοι όπως Crank-Nicolson ή Backward Euler. Για την επίλυση του αλγεβρικού συστήματος χρησιμοποιείται η βιβλιοθήκη MUMPS(MULTifrontal Massively Parallel sparse direct Solver¹) ή ενός κώδικα που υλοποιεί PRGMRES(Generalized Minimal Residual Method). Στην ταυτόχρονη επίλυση υπάρχει σοβαρή αύξηση του υπολογιστικού χρόνου κάθε επανάληψης, όμως η μέθοδος συγκλίνει σε πολύ λιγότερες επαναλήψεις.

Στην εργασία γίνεται, επίσης, μια προσπάθεια αριθμητικής διερεύνησης με σκοπό την βελτιστοποίηση τόσο της μεθόδου επίλυσης του συστήματος εξισώσεων (Newton-Raphson ή Successive Substitution) όσο και των μεθόδων διακριτοποίησης του χώρου-χρόνου. Η προσπάθεια αυτή γίνεται με γνώμονα την μέγιστη ακρίβεια και τον ελάχιστο υπολογιστικό χρόνο.

Για να μπορέσουν να επιτευχθούν οι παραπάνω στόχοι αναπτύχθηκε λογισμικό το οποίο παίρνει ως είσοδο σταθερές του υλικού, όπως η ισόθερμη συμπιεστότητα, το βάθος του φρέατος δυναμικού της στερεάς επιφάνειας κ.α., πραγματοποιεί ανάλυση με όλους τους τρόπους που περιγράφηκαν και δίνει ως έξοδο την τιμή του πεδίου, την πυκνότητα, την ελεύθερη ενέργεια, την επιφανειακή τάση και τον χρόνο εκτέλεσης. Επίσης για τον σκοπό της εργασίας αναδιαμορφώθηκαν υπορουτίνες του προγράμματος FEAP v8.4 (Finite Element Analysis Program)² έτσι ώστε να λύνεται το πρόβλημα σε τριδιάστατο μη-δομημένο πλέγμα με χρήση τετραεδρικών πεπερασμένων στοιχείων δεύτερης τάξης. Τα αποτελέσματα όλων των παραπάνω έχουν συγκριθεί με λεπτομερείς ατομιστικές προσομοιώσεις χρησιμοποιώντας το λογισμικό LAMMPS.

Abstract

The objective of this thesis was to develop a computational methodology for the derivation of thermodynamic properties such as the density profile and the interfacial tension at synthetic polymer/solid interfaces. This methodology was applied to polyethylene melts near a graphite surface. To achieve this goal, a field theoretic formulation and more precisely the self-consistent field (SCF) theory of polymers was used. The SCF theory considers a polymer chain as a random walk (Gaussian string) subject to a position dependent chemical potential field which represents interactions with other chains as well as with solid phases present in the system, in the grand canonical statistical ensemble. The field is self-consistently dependent on the positions of statistical segments of the chain. For the description of interactions between segments a Helfand Hamiltonian was used and for the derivation of the field a Hubbard-Stratonovich transformation.

The application of SCF theory results in a system of three interdependent non-linear equations. The system consists of a partial differential equation (Edward's diffusion equation), which contains the propagator, and two algebraic equations, one for the unknown density and one for the unknown field. This system can be solved using a Newton-Raphson scheme or with Successive Substitutions due to the interdependency. In order to ensure that the propagator is calculated correctly, the field values must converge between successive iterations. After these values are known, physical quantities such as the free energy, the interfacial tension and the density profile can be computed.

In order to solve the differential equation a computational grid is generated. The equation is discretized using the Finite Element Method or Spectral Element Method. For the time discretization Crank-Nicolson or Backward-Euler methods are used. The solution of the algebraic system is derived using MUMPS (MULTifrontal Massively Parallel sparse direct Solver) or a PRGM-RES (Preconditioned Restarted Generalized Minimal Residual Method) code created for the purposes of this thesis.

An effort was made in order to define the most efficient among the different computational strategies and discretization methods developed for the problem. The criterion is the least computational time and the maximum accuracy.

In order to achieve the goals of the thesis, a computer code was developed. This code takes as inputs material constants, such as the isothermal compressibility of the polymer melt and the well depth of the surface potential. The output of the code is the density profile, the chemical potential field values, the interfacial tension and the computational time. Also for the purposes of this thesis FEAP's v8.4 (Finite Element Analysis Program) subroutines were reformed in order to solve the three-dimensional problem using an unstructured grid of second order tetrahedra. The results have been compared with detailed atomistic molecular dynamics simulations using LAMMPS.

Εισαγωγή

Με σκοπό τη βελτιστοποίηση ιδιοτήτων όπως η αντοχή σε μηχανική καταπόνηση, ή η ηλεκτρική αγωγιμότητα, οι ερευνητές στράφηκαν στη δημιουργία σύνθετων υλικών όπου η μήτρα είναι ένα πολυμερικό υλικό και το πρόσθετο επιλέγεται κατάλληλα ώστε να εξασφαλίζει την ενίσχυση της επιθυμητής ιδιότητας. Με την πάροδο του χρόνου άρχισαν να χρησιμοποιούνται πρόσθετα όλο και μικρότερης διαμέρισης, καθώς διαπιστώθηκε ότι με αυτόν τον τρόπο οι ιδιότητες των υλικών είναι περισσότερο ενισχυμένες και έτσι προέκυψαν τα νανοδομημένα και νανοσύνθετα υλικά³.

Τα νανοσύνθετα υλικά διαφέρουν από τα απλά σύνθετα υλικά, καθώς το πρόσθετο υλικό έχει τουλάχιστον μια από τις διαστάσεις του στη νανοκλίμακα, ενώ παράλληλα είναι καταλλήλως διεσπαρμένο στο υλικό-μήτρα. Το γεγονός ότι τα φαινόμενα στη νανοκλίμακα επηρεάζουν τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού οδήγησε τους ερευνητές στη μελέτη των φαινομένων αυτών με τη χρήση μεθόδων προσομοίωσης. Σαν εγκλείσματα σε σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά, πολυμερικά ή και κεραμικά υλικά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, όμως οι περισσότερες από αυτές έχουν ιδιαίτερα υψηλό κόστος παραγωγής. Για το λόγο αυτό η βιομηχανία έχει στραφεί κυρίως στην εκμετάλλευση του γραφίτη. Στη βιομηχανία ελαστομερών χρησιμοποιείται γραφίτης υπό τη μορφή αιθάλης, συνεπώς κρίνεται ενδιαφέρον να μελετηθεί ένα νανοσύνθετο υλικό με μήτρα πολυαιθυλενίου και πρόσθετο γραφίτη. Το πολυαιθυλένιο επιλέγεται καθώς έχει την απλούστερη χημική σύσταση από την οικογένεια των πολυμερών και έτσι εισάγει τους λιγότερους δυνατούς βαθμούς ελευθερίας στη μελέτη του προβλήματος.

Η ανάπτυξη φυσικών θεωριών έχει διαδραματίσει πολύ σημαντικό ρόλο στην επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, από την εμφάνισή τους στα μέσα του 20ού αιώνα, μέχρι και σήμερα. Η πρώτη γενιά θεωρητικών της επιστήμης των πολυμερών, όπως οι P.J. Flory⁴, E. Guth⁵ και W.H. Stockmayer⁶, χρησιμοποίησαν το υπόβαθρο και την προοπτική της φυσικοχημείας για να αντιμετωπίσουν τα θεμελιώδη προβλήματα της στατιστικής περιγραφής των διαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων, τις προσθετικές ιδιότητες των πολυμερικών διαλυμάτων, καθώς και τις μεταπτώσεις φάσεων και τα διαγράμματα φάσεων πολυμερικών συστημάτων. Στις δεκαετίες του 1960 και 1970, μία δεύτερη γενιά θεωρητικών, με προεξέχοντες τους S.F. Edwards⁷ και P.G. de

Gennes⁸, εισήγαγαν τα εργαλεία της θεωρητικής φυσικής στην επιστήμη των πολυμερών. Τα εργαλεία αυτά περιελάμβαναν τις τεχνικές θεωριών πεδίων (field theory techniques), μεθοδολογίες κλιμάκωσης (scaling methods) και τη θεωρία ομάδων ανακανονικοποίησης (renormalization group).

Η σύνδεση της στατιστικής μηχανικής των πολυμερών και των άλλων κλάδων της στατιστικής φυσικής και της θεωρίας συμπυκνωμένης ύλης πραγματοποιήθηκε από αυτούς τους ερευνητές και χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ενός μεγάλου πλήθους προβλημάτων^{9,10}. Η ανάπτυξη συστηματικής θεώρησης των ιδιοτήτων ισορροπίας των ανομοιογενών πολυμερικών υλικών ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 από τους S.F. Edwards, P.G. de Gennes και E. Helfand¹¹. Μέχρι το 1975 οι μέθοδοι ολοκλήρωσης συναρτησιακών (functional integral methods), οι προσεγγίσεις σαγματικού σημείου (saddle point approximations) και η προτυποποίηση των αλληλεπιδράσεων (interaction models) ενσωματώθηκαν στη βάση της σύγχρονης θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου (Self Consistent Field Theory - SCFT).

Η δεκαετία του 1980 ήταν μία εντυπωσιακή περίοδος για την περαιτέρω εξέλιξη της θεωρίας, καθώς εισήχθη ένα πλήθος τεχνικών για την προσεγγιστική επίλυση των εξισώσεων της θεωρίας αυτο-συνεπούς πεδίου. Η εφαρμογή των τεχνικών αριθμητικής επίλυσης επέτρεψε τη χρήση της θεωρίας σε ένα μεγάλο πλήθος συστημάτων, τα οποία περιλαμβάνουν συμπολυμερή και επιφανειακά στρώματα μιγμάτων πολυμερών. Με τη ραγδαία ανάπτυξη, την εκτεταμένη διαθεσιμότητα και την αυξανόμενη ισχύ των ψηφιακών υπολογιστικών συστημάτων, οι αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης των εξισώσεων αυτο-συνεπούς πεδίου σταδιακά αυξήθηκαν στις δεκαετίες 1990 και 2000. Η πρώιμη εργασία των E. Helfand, J. Noolandi και M.D. Whitmore¹² έκανε χρήση της μεθόδου των πεπερασμένων διαφορών και σφαιρικών προσεγγίσεων για τα μοναδιαία κελιά του πλέγματος που χρησιμοποιούνταν για να περιγράψει τη δομή των μεσοφάσεων των συμπολυμερών σε μία διάσταση. Οι G.J. Fleer και J.M.H.M. Scheutjens¹³ ανέπτυξαν παραπλήσιες μεθοδολογίες σε διεπιφάνειες, κάνοντας χρήση υποκειμένου πλέγματος. Ένας σταθμός στην ανάπτυξη μεθοδολογιών επίλυσης των εξισώσεων αυτο-συνεπούς πεδίου υπήρξε το 1994 η εισαγωγή από τους M.W. Matsen και M. Schick¹⁴ μίας ισχυρής φασματικής μεθόδου (spectral method) για την επίλυση των εξισώσεων σε μοναδιαία κελιά πλέγματος σύνθετων μεσοφάσεων συμπολυμερών. Περίπου την ίδια περίοδο, ο J.G.E.M. Fraaije¹⁵ και οι συνεργάτες του ξεκίνησαν την ανάπτυξη αλγόριθμων πεπερασμένων διαφορών στην περίπτωση του χώρου τριών διαστάσεων με περιοδικές οριακές συνθήκες.

Με αφορμή αυτή την εργασία ο G.H. Fredrickson¹⁶ και οι συνεργάτες του προσπάθησαν να αναπτύξουν μία αριθμητική μέθοδο για την εξαγωγή της συμπεριφοράς φάσεων αυθαίρετων μορφών πολυμερικών σχηματισμών.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται ιδιότητες και φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ενός νανοσυνθέτου με μήτρα πολυαιθυλενίου και πρόσθετο γραφίτη. Το υλικό αυτό επιλέχθηκε λόγω της μεγάλης τεχνολογικής και βιομηχανικής αξίας του. Το πολυαιθυλένιο είναι το αποτέλεσμα του πολυμερισμού του αιθυλενίου και έχει από μόνο του ιδιαίτερα καλές μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες μεταβάλλονται αναλόγως με τη μέθοδο κατεργασίας στην οποία έχει υποβληθεί το υλικό κατά ή μετά τον πολυμερισμό. Χρησιμοποιείται εκτεταμένα στη βιομηχανία κατασκευής μέσων μεταφοράς, καθώς λόγω του χαμηλού του βάρους βοηθάει στην εξοικονόμηση καυσίμου. Όμως, είναι επιθυμητό να ενισχυθούν ακόμα περισσότερο οι ιδιότητες της μήτρας πολυαιθυλενίου, με σκοπό τα πλαστικά τμήματα του οχήματος να αντικαταστήσουν τα περισσότερα μεταλλικά τμήματα^{17,18}. Οι στατικές και δυναμικές ιδιότητες συνθετικών πολυμερών σε στερεές επιφάνειες έχουν ιδιαίτερη σημασία για ένα πλήθος εφαρμογών στην επιστήμη των υλικών, όπως τα λεπτά υμένα ή τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας. Στη μορφοποίηση πολυμερικών τμημάτων με εκβολή (extrusion) και την παραγωγή πολυμερικών υμενίων με εμφύσηση (film blowing) εμφανίζονται φαινόμενα ολίσθησης στη διεπιφάνεια (wall slip), αστάθειας ροής (flow instability) και μαζικής παραμόρφωσης του εκβαλλομένου τμήματος (melt fracture) τα οποία περιορίζουν τους ρυθμούς παραγωγής. Τα φαινόμενα αυτά εξαρτώνται κατά πολύπλοκο τρόπο από τη σύσταση του πολυμερούς και του υλικού κατασκευής της μηχανής επεξεργασίας με την οποία το πολυμερές έρχεται σε επαφή και δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως μέχρι σήμερα¹⁹⁻²⁵. Η δράση των μαλακών συγκολλητικών (pressure-sensitive adhesives) έχει να κάνει με τη δυναμική συμπεριφορά πολυμερικών τμημάτων, συνήθως σταυροδεσμευμένων, σε στερεά υποστρώματα²⁶. Φαινόμενα τριβής και φθοράς (friction and wear) σε συνδέσμους πολυμερών – μεταλλικών υποστρωμάτων σχετίζονται άμεσα με τη ρόφηση/εκρόφηση και τη διεπιφανειακή δυναμική των αλυσίδων^{27,28}.

Γενικότερα, η συμπεριφορά βιολογικών μακρομορίων κοντά σε στερεά υποστρώματα έχει πολύ μεγάλη σημασία στην κατανόηση της βιολογικής δράσης πρωτεϊνών, ενζύμων και φαρμάκων, στην ανάπτυξη βιοσυμβατών υλικών και βιοαισθητήρων²⁹. Για να διερευνηθούν οι μικροσκοπικές αιτίες της μακροσκοπικής συμπεριφοράς σε όλα αυτά τα προβλήματα απαιτείται η λεπτομερής κατανόηση της δυναμικής των πολυμερικών αλυσίδων κοντά σε ένα στερεό υπόστρωμα.

Οι προσομοιώσεις με βάση πεδία αποτελούν έναν τρόπο εύρεσης θερμοδυναμικών ιδιοτήτων συστημάτων πολλών σωματιδίων στο πλαίσιο της θεωρίας στατιστικών πεδίων. Αυτές είναι χρήσιμες γιατί μπορούν να εφαρμοστούν σε πάρα πολύ μεγάλα συστήματα και να δώσουν αποτέλεσμα σε υπολογιστικά αποδεκτό χρόνο. Οι κλασικές μέθοδοι προσομοίωσης συχνά αποδεικνύονται υπολογιστικά απαγορευτικές για πολύ πυκνά υλικά.

1 Σκοπός Εργασίας

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι η επέκταση της ήδη υπάρχουσας μεθοδολογίας³⁰ για τον υπολογισμό της πυκνότητας, διεπιφανειακής τάσης και πεδίου σε συστήματα πολυμερούς-γραφίτη και πολυμερούς-κενού. Μοριακές παράμετροι οι οποίες λαμβάνονται υπόψη είναι η γυροσκοπική ακτίνα, το μήκος των αλυσίδων (μοριακό βάρος) και το δυναμικό αλληλεπίδρασης ενός πολυμερικού τμήματος με την στερεή επιφάνεια. Επίσης λαμβάνονται υπόψη η ισόθερμη συμπιεστότητα και η πυκνότητα του τμήματος. Η θεωρητική κατάσταση βασίζεται στην μέθοδο του αυτοσυνεπούς πεδίου. Με την χρήση αυτής της θεωρίας μπορούν να υπολογιστούν δομικές (διαμορφώσεις αλυσίδων συναρτήσει της θέσης) και θερμοδυναμικές (τάση συνάφειας) ιδιότητες οι οποίες είναι κοντά στα πειραματικά δεδομένα. Οι εξισώσεις που προέκυψαν από τη θεωρητική κατάσταση λύθηκαν με δύο στρατηγικές και διάφορους τρόπους διακριτοποίησης για να καθοριστεί η μέθοδος που προσδίδει την καλύτερη ευστάθεια και ακρίβεια. Επίσης έγινε αξιολόγηση της ταχύτητας των μεθόδων με σκοπό να βρεθεί η περισσότερο αποτελεσματική μέθοδος.

2 Μεθοδολογία

2.1 Εισαγωγή στην Θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου

Στη μεσοσκοπική κλίμακα για την μοντελοποίηση της συμπεριφοράς πολυμερών χρησιμοποιούνται ως βαθμοί ελευθερίας οι θέσεις των σωματιδίων και οι ορμές τους. Υπάρχει όμως και μια διαφορετική στρατηγική η οποία βασίζεται στην χρήση στατιστικών πεδίων. Για να μπορέσει να υλοποιηθεί μια τέτοια προσομοίωση χρειάζεται ένα μοντέλο στατιστικού πεδίου για το ρευστό. Στην θεωρία

στατιστικού πεδίου οι βαθμοί ελευθερίας δεν είναι οι συντεταγμένες των σωματιδίων αλλά ένα ή περισσότερα στατιστικά πεδία $w(\mathbf{r})$ τα εξαρτώνται από την θέση \mathbf{r} ³¹

Από τη σκοπιά των μοντέλων που βασίζονται σε σωματίδια, το θεμελιώδες πρόβλημα της στατιστικής μηχανικής σε ισορροπία είναι ο υπολογισμός³² της συνάρτησης μερισμού απεικονίσεων (ολοκληρώματος απεικονίσεων) που έχει τη μορφή

$$\mathcal{Z} = \int d\mathbf{r}^n \exp[-\beta U(\mathbf{r}^n)] \quad (2.1)$$

Όπου $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ είναι ο αντίστροφος της θερμικής ενέργειας και $U(\mathbf{r}^n)$ είναι η δυναμική ενέργεια ενός συστήματος n σωματιδίων. Το αντίστοιχο πρόβλημα ισορροπίας για ένα μοντέλο της θεωρίας πεδίου είναι να αξιολογηθεί η αντίστοιχη έκφραση:

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}w \exp(-\beta \bar{U}[w]) \quad (2.2)$$

όπου $\bar{U}[w]$ είναι ενεργειακό συναρτησιακό το οποίο εξαρτάται από την τιμή του πεδίου $w(\mathbf{r})$ σε όλες τις θέσεις \mathbf{r} ενός διαστήματος του χώρου. Η έκφραση $\int \mathcal{D}w$ υποδεικνύει ένα συναρτησιακό ολοκλήρωμα σε όλες τις πιθανές διαμορφώσεις του πεδίου w .

Τα πλεονεκτήματα των προσομοιώσεων με βάση τα πεδία για την μελέτη πολυμερών μπορούν εύκολα να γίνουν κατανοητά. Κατ' αρχάς είναι πιο εύκολο να δουλεύει κανείς με πεδία απ' ό,τι με σωματίδια. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί διαφορετική ανάλυση ανάλογα με την ανάγκη, χρησιμοποιώντας πιο πυκνή ή αραιή χωρική διακριτοποίηση. Υπάρχει και μεγάλη ευελιξία στη χρήση μεθόδων για τη διακριτοποίηση των εξισώσεων, όπως πεπερασμένες διαφορές, πεπερασμένα στοιχεία ή φασματικές μέθοδοι. Με τη χρήση υψηλής ακρίβειας μεθόδων μπορεί να αναπαρασταθεί χωρική ανάλυση πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τα σημεία τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί. Έτσι η δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν πολύ λιγότεροι βαθμοί ελευθερίας σε σχέση με τις ατομιστικές προσομοιώσεις δίνει μεγάλο υπολογιστικό πλεονέκτημα.

2.2 Η θεωρία του Αυτο-συνεπούς πεδίου

Το όνομα θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσέγγιση που χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τους Edwards, Helfand και

Tagami . Η ιδέα του είναι πάρα πολύ απλή: Η πολυμερικές αλυσίδες θεωρούνται αδιατάρακτες και περιγράφονται ως τυχαίες διαδρομές μέσα σε ένα πεδίο εξαρτώμενο από το χημικό δυναμικό, το οποίο με την σειρά του εξαρτάται με συνεπή τρόπο από τις θέσεις των στατιστικών τμημάτων των αλυσίδων. Λόγω της απλής του διατύπωσης και ιδέας βρίσκει εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα προβλημάτων από την στιγμή που δημιουργήθηκε.

Στα τέλη της δεκατίας του 1980 μελετήθηκαν η δομή και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες πολυμερικών τμημάτων σε διεπιφάνεια τήγματος - στερεού από τον Δώρο N. Θεοδώρου με την ανάπτυξη ενός μοντέλου αυτό-συνεπούς πεδίου σε πλέγμα, χρησιμοποιώντας αρχικά πλέγματα σταθερής πυκνότητας^{33,34} και στη συνέχεια μεταβλητής πυκνότητας^{35; -37}. Παρά την απλότητα της, η θεωρία αυτο-συνεπούς πεδίου, σε πλέγμα σταθερής πυκνότητας, είναι επιτυχής στην πρόβλεψη των κυριότερων χαρακτηριστικών της διεπιφανειακής δομής καθώς και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της επιφάνειας. Μια πιο ρεαλιστική εικόνα των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων δίνεται από το μοντέλο του αυτο-συνεπούς πεδίου σε πλέγμα μεταβλητής πυκνότητας. Τα μοντέλα πλέγματος επιτρέπουν την αποτελεσματική μελέτη συστημάτων επίπεδης γεωμετρίας και χαρακτηρίζονται από την μεγάλη ταχύτητα και απλότητα.

Στην παρούσα εργασία για την επίλυση των εξισώσεων χρησιμοποιήθηκε χωρική διακριτοποίηση με τη χρήση δομημένου πλέγματος. Το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε δεν εμπίπτει στην παραπάνω κατηγορία η οποία αποτελεί μια στρατηγική επίλυσης, αλλά είναι μια κλασική χωρική διακριτοποίηση.

Η θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία σε διεπιφάνειες πολυμερικού τήγματος-επίπεδου στερεού υποστρώματος από τον Daoulas και συνεργάτες³⁸. Με υπολογισμούς αυτο-συνεπούς πεδίου αλλά και με ατομιστικές προσομοιώσεις έδειξαν ότι η διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων γίνεται αρκετά πεπλατυσμένη κοντά στην επιφάνεια του γραφίτη. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου ήταν αρκετά κοντά μ' αυτά των προσομοιώσεων. Για αλυσίδες μεγάλου μήκους έδειξαν ότι το μοντέλο της συνεχούς αλυσίδας Gauss το οποίο έχει ως μόνη παράμετρο τη γυροσκοπική ακτίνα δίνει αποτελέσματα κοντά σε αυτά που δίνει το (πιο ρεαλιστικό) σκληροκοιδές μοντέλο. Άρα μπορεί να χρησιμοποιείται αυτό επειδή έχει πιο εύκολο μαθηματικό χειρισμό.

Όπως ειπώθηκε στην αρχή που περιγράφηκε η ιδέα της μεθόδου, χρειαζόμαστε ένα μοντέλο ιδανικής αλυσίδας το οποίο να πραγματοποιεί τυχαία πτήση στον

χώρο ως πρώτο στάδιο.

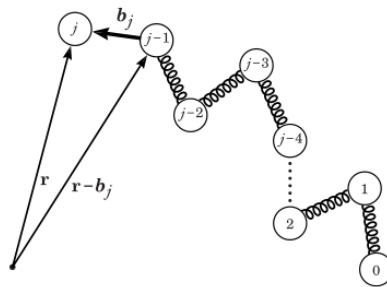
Το μοντέλο της αλυσίδας Gauss είναι το πιο απλό μοντέλο που εκφράζει την στατιστική διαμόρφωση των αδιατάρακτων αλυσίδων. Μπορεί να είναι λιγότερο ρεαλιστικό από άλλα μοντέλα ιδανικών αλυσίδων, αλλά είναι πιο εύκολο να το χειριστεί κανείς μαθηματικά. Οι διαμορφώσεις που υιοθετούνται από ένα γραμμικό, εύκαμπτο πολυμερές μπορούν να παρασταθούν ως μια ακολουθία από τμήματα σε θέσεις $\mathbf{R}_0, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ που συνδέονται με “δεσμικά” διανύσματα $\ell_0, \ell_1, \dots, \ell_N$. Ο αριθμητικός συμβολισμός έχει οριστεί έτσι ώστε ο δεσμός ℓ_i να συνδέει τα τμήματα $i - 1$ και i με τη σχέση $\ell_i = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}$. Η πυκνότητα πιθανότητας των διαμορφώσεων της αλυσίδας Gauss προκύπτει από την ασυμπτωτική μορφή της κατανομής της απ’ άκρου εις άκρο απόστασης για μακριές αδιατάρακτες αλυσίδες. Οπότε

$$\Psi(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N) = \psi(\ell_1)\psi(\ell_2) \dots \psi(\ell_N) \quad (2.3)$$

όπου $\ell_i = |\ell_i|$, όπου κάθε διάνυσμα δεσμού ακολουθεί την κατανομή Gauss

$$\psi(\ell_n) = \left(\frac{3}{2\pi a^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left[-\frac{3\ell_n^2}{2a^2}\right], \quad 1 \leq n \leq N \quad (2.4)$$

Οι δεσμοί έχουν τώρα διαφορετικά μήκη, με $\langle \ell_n \rangle = 0$ και $\langle \ell_n^2 \rangle = b^2$. Η αλυσίδα θεωρείτε ως μια διαδοχή από “σφαίρες” που συνδέονται με ελατήρια Hooke και σταθερά $3k_B T/b^2$. Το b είναι η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου του μήκους του κάθε στατιστικού τμήματος που συνδέει δύο “σφαίρες”.



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση της διακριτής αλυσίδας Gauss

Χρησιμοποιώντας τα διανύσματα θέσης των τμημάτων, η σχέση (2.4) γίνεται

$$\psi(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_n) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left[-\sum_{n=1}^N \frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2b^2}\right], \quad (2.5)$$

Αυτό είναι ένα ικανοποιητικό μοντέλο για διαμορφώσεις πραγματικών αλυσίδων όταν τα κομμάτια της αλυσίδας που αντιπροσωπεύονται από τα ελατήρια είναι

α) Αρκετά μακριά έτσι ώστε το από άκρο σε άκρο διάνυσμα να ακολουθεί κατανομή Gauss

β) Δεν είναι αρκετά εκταμένα, επειδή η πεπερασμένη εκτασιμότητα των πραγματικών αλυσίδων δεν μπορεί να αναπαρασταθεί από αυτό το μοντέλο.

Η κατανομή του διανύσματος $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ το οποίο συνδέει δύο οποιεσδήποτε “σφαίρες” m και n κατα μήκος της αλυσίδας είναι Gauss

$$\Phi(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m; n - m) = \left(\frac{3}{2\pi|n - m|b^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2}{2|n - m|b^2}\right) \quad (2.6)$$

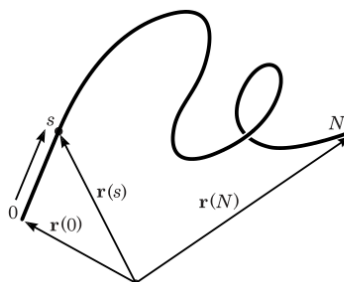
όπου $\langle(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2\rangle = |n - m|b^2$. Ως ειδική περίπτωση, μπορεί κανείς την κατανομή Gauss από το από άκρο σε άκρο διάνυσμα με $\langle r^2\rangle = Nb^2$. Η πυκνότητα πιθανότητας μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της θέσης των “σφαιρών”

$$\Psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{R}_0) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2\right] \quad (2.7)$$

που οδηγεί σε μια μορφή της ελεύθερης ενέργειας ως συνάρτηση της διαμόρφωσης της αλυσίδας με αρχή το \mathbf{R}_0 της μορφής

$$A(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{R}_0) = \frac{3k_B T}{2b^2} \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 + const. \quad (2.8)$$

Υπό ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος και θερμοκρασίας μια αλυσίδα μπορεί να συμπεριφέρεται σαν να μην “αισθάνεται” τις μη-τοπικές αλληλεπιδράσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες, η αλυσίδα ονομάζεται αδιατάρακτη. Η ανάλυση των διαμορφώσεων των αδιατάρακτων αλυσίδων είναι ιδιαίτερα απλή καθώς χρειάζεται να λαμβάνονται υπόψη μόνο οι τοπικές αλληλεπιδράσεις. Το 1949 ο P.J.Flory πρότεινε ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων στον άμορφο όγκο θα πρέπει να είναι αδιατάρακτες ως αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ των ενδο και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου των αλυσίδων. Σε μερικές θεωρητικές προσεγγίσεις είναι πιο βολικό να θεωρείται ένα όριο συνεχούς καμπύλης για την αλυσίδα Gauss που ονομάζεται νήμα Gauss .

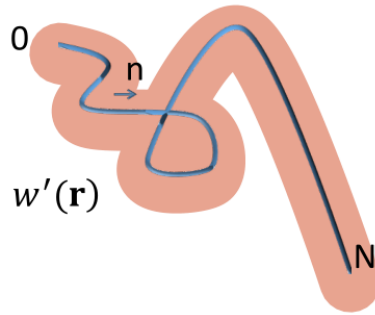


Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση της συνεχούς αλυσίδας Gauss

Σε αυτό το μοντέλο ο δείκτης των τμημάτων θεωρείται συνεχής παράμετρος. Το σύνολο των θέσεων των τμημάτων που περιγράφει την διαμόρφωση της αλυσίδας θεωρείται ως μια συνεχής χωρική καμπύλη $\mathbf{R}(n)$, όπου η θέση περιγράμματος \mathbf{R} είναι μια διανυσματική συνάρτηση της συνεχούς ποσότητας n . Καθώς πλησιάζουμε στο συνεχές όριο η μέση τετραγωνική από άκρο σε άκρο απόσταση διατηρείται σταθερή και ίση με Nb^2 . Αν θεωρήσουμε ένα νήμα Gauss υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου $w(\mathbf{R})$, η διαμόρφωση του νήματος θα καθορίζεται από την “ενεργειακή” συνάρτηση

$$\begin{aligned} U[\mathbf{R}(n)] &= \frac{3k_B T}{2b^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial n} \right)^2 + \int_0^N dn w(\mathbf{R}(n)) \\ &= U_0[\mathbf{R}(n)] + \int_0^N dn w(\mathbf{R}(n)) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Ο πρώτος όρος $U_0[\mathbf{R}(n)]$ στην εξίσωση (2.9) προέρχεται από την συνδεσιμότητα κατά μήκος της αλυσίδας και είναι μια γενίκευση της εξίσωσης (2.8) για μια αλυσίδα Gauss στη συνεχή περιγραφή. Ο δεύτερος όρος περιγράφει την αλληλεπίδραση των σημείων κατά μήκος του περιγράμματος της αλυσίδας με το εξωτερικό πεδίο. Η συμβολή $w(\mathbf{R})$ αναφέρεται σε ένα τμήμα της αλυσίδας, καθώς αναφέρεται σε όλα τα στατιστικά τμήματα από 0 έως N . Οι ποσότητες $U[\mathbf{R}(n)]$ και $U_0[\mathbf{R}(n)]$ είναι συναρτησιακά που εξαρτώνται από το μονοπάτι $\mathbf{R}(n)$. Η πιθανότητα εμφάνισης ενός συγκεκριμένου μονοπατιού, υπό σταθερή θερμοκρασία, στο κανονικό στατιστικό σύνολο πρέπει να είναι ανάλογη του παράγοντα Boltzmann $\exp[-\beta U[\mathbf{R}(n)]]$, με $\beta = 1/(k_B T)$ και k_B την σταθερά Boltzmann.



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση της αλυσίδας υπό την παρουσία πεδίου

Ορίζουμε την συνάρτηση Green του νήματος υπό την παρουσία πεδίου ως

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \frac{\int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] - \beta \int_0^n dn_1 w(\mathbf{R}(n_1)) \right]}{\int d^3r \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left[-\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] \right]} \quad (2.10)$$

Η φυσική σημασία του $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ είναι η πυκνότητα πιθανότητας που έχει μια αλυσίδα η οποία ξεκίνησε από το \mathbf{r}_0 να βρίσκεται στο \mathbf{r} σε μήκος περιγράμματος n . Έχει διαστάσεις αντίστροφου όγκου, π.χ. χωρική πυκνότητα. Να σημειωθεί ότι ο παρονομαστής στον ορισμό του $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ είναι η συνάρτηση μερισμού ενός νήματος Gauss μήκους n στο οποίο δεν ασκείται κάποιο πεδίο ή κάποιος περιορισμός. Ο παρονομαστής είναι ανεξάρτητος του \mathbf{r}_0 και εξαρτάται μόνο από το n και από το b .

Εξ ορισμού αν κανείς θεωρήσει ένα ενδιάμεσο σημείο \mathbf{r}' στο περίγραμμα ενός νήματος υπό την παρουσία πεδίου σε μήκος περιγράμματος n_1 η συνάρτηση Green ικανοποιεί την σχέση^{39,40}

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; n - n_1) G(\mathbf{r}', \mathbf{r}_0; n_1) \quad (2.11)$$

Αν επεκτείνουμε τον ορισμό του $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n)$ σε αρνητικά n , απαιτώντας $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = 0$ για $n < 0$ μπορεί ναδειχτεί^{39,40} ότι η συνάρτηση Green ικανοποιεί την εξίσωση διάχυσης

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} - \frac{b^2}{6} \nabla_r^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(n) \quad (2.12)$$

Η παραπάνω εξίσωση γράφεται με χρήση ανοιγμένης παραμέτρου για το μήκος περιγράμματος $s = n/N$,

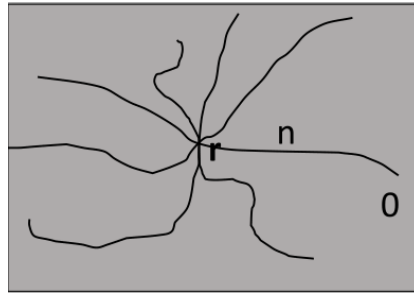
$$\left[\frac{\partial}{\partial s} - R_g^2 \nabla_r^2 + \beta N w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; s) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \delta(s) \quad (2.13)$$

Όπου R_g^2 η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα του νήματος υπό αδιατάρακτες συνθήκες. Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα αποτελεί μέτρο του πόσο εκτείνεται μια αλυσίδα μέσα στο χώρο.

Ορίζουμε την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού για το νήμα υπό την παρουσία πεδίου ως

$$q(\mathbf{r}, n) = \int d^3r_0 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = \frac{\int d^3r_0 \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left\{ -\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] - \beta \int_0^n dn_1 w(\mathbf{R}(n_1)) \right\}}{\int d^3r \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_0}^{\mathbf{R}(n)=\mathbf{r}} \mathcal{D}[\mathbf{R}(n_1)] \exp \left\{ -\beta U_0[\mathbf{R}(n_1)] \right\}} \quad (2.14)$$

Ο παρονομαστής της (2.14) είναι ανεξάρτητος του \mathbf{r} και \mathbf{r}_0 . Εξ ορισμού το $q(\mathbf{r}, n)$ είναι ανάλογο της πιθανότητας που έχει μια αλυσίδα η οποία μπορεί να ξεκινήσει από οπουδήποτε να βρεθεί στην θέση \mathbf{r} , μήκους περιγράμματος n . Δηλαδή μετά από n βήματα να βρεθεί στην θέση \mathbf{r} .



Σχήμα 4: Σχηματική αναπαράσταση της περιορισμένης συνάρτησης μερισμού

Από κατασκευής το $q(\mathbf{r}, 0)$ είναι μια αδιάστατη ποσότητα που υπακούει στην αρχική συνθήκη

$$q(\mathbf{r}, 0) = 1 \quad (2.15)$$

Αυτό συμβαίνει γιατί η αρχή της αλυσίδας δεν έχει προλάβει να διαφοροποιηθεί, λόγω του πεδίου, ως προς τη χωρική κατανομή της απ' αυτήν της ελεύθερης αλυσίδας. Στην περίπτωση που n είναι μηδέν η επίδραση του πεδίου εξαφανίζεται και ο αριθμητής και ο παρονομαστής γίνονται ίσοι.

Για $n > 0$ η (2.12) παίρνει την μορφή

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} - \frac{b^2}{6} \nabla_r^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0; n) = 0 \quad (2.16)$$

Ολοκληρώνοντας την (2.16) προκύπτει μια αντίστοιχη έκφραση για την περιορισμένη συνάρτηση μερισμού.

$$\left[\frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \nabla_r^2 + \beta w(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, n) = 0 \quad (2.17)$$

χρησιμοποιώντας την σχέση $s = n/N$

$$\left[\frac{\partial}{\partial s} - R_g^2 \nabla_r^2 + \beta N w(\mathbf{r}) \right] q(\mathbf{r}, s) = 0 \quad (2.18)$$

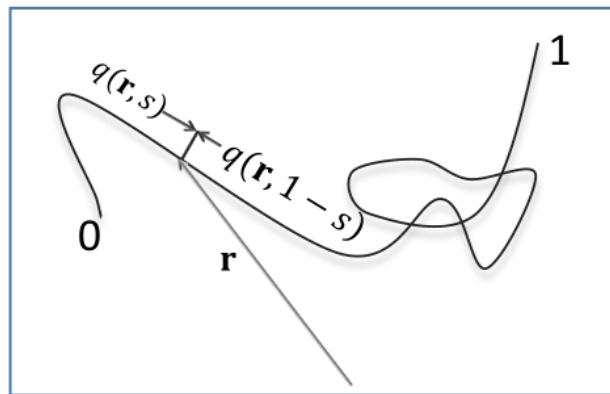
Θεωρώντας ένα τμήμα της αλυσίδας μήκους N που βρίσκεται στη θέση \mathbf{r} ως κοινό πέρας δύο υποαλυσίδων που μπορεί να έχουν ξεκινήσει από οπουδήποτε, μπορεί κανείς να ορίσει τη σχέση^{39,40}

$$\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} = \frac{1}{N} \int_0^N dn q(\mathbf{r}, n) q(\mathbf{r}, N - n) \quad (2.19)$$

Η

$$\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0} = \int_0^1 ds q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1 - s) \quad (2.20)$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα μονομερούς στον κύριο όγκο και ρ_0 η πυκνότητα μονομερούς στην θέση \mathbf{r} . Για να μπορέσουμε να ακολουθήσουμε την θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου χρειαζόμαστε ακόμα μια εξίσωση η οποία να περιγράφει το πεδίο το οποίο ασκείται πάνω στις αδιατάκτες αλυσίδες.



Σχήμα 5: Σχηματική αναπαράσταση της εξίσωσης ισορροπίας τμημάτων

2.3 Κατάστροφη εξίσωσης πεδίου για το μεγα κανονικό σύστημα

Έστω ένα πολυμερικό τήγμα το οποίο βρίσκεται σε επαφή με μια στερεή επιφάνεια. Στα στατιστικά τμήματα που συγκροτούν την αλυσίδα ασκείται ένα

πεδίο λόγω της ύπαρξης στερεού. Κάθε αλυσίδα αναπαρίσταται ως μια ακολουθία από N στατιστικά τμήματα, το μήκος των οποίων ακολουθεί μια κατανομή Gauss.

Το $U_s(\mathbf{r})$ είναι η ενέργεια που ασκείται σε κάθε στατιστικό τμήμα θέσης \mathbf{r} λόγω του στερεού. Θα εξεταστεί μια περιοχή όγκου V και σταθερής θερμοκρασίας T , η οποία οριοθετείται από τις επιφάνειες στερεού. Το πολυμερές στον εξεταζόμενο όγκο βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία με τον κύριο όγκο τήγματος και μπορούν να ανταλλάξουν αλυσίδες ελεύθερα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των στατιστικών τμημάτων μπορεί να περιγραφεί από μια μεσοσκοπική συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας που ενσωματώνει τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς και πολυμερούς-στερεού. Εκτός από τον παράγοντα Boltzmann αυτής της ελεύθερης ενέργειας, οι διαμορφώσεις των πολυμερικών μορίων κατανέμονται βάσει ενός στατιστικού βάρους $\mathcal{P}[r_a(\bullet)]$. Αυτό ενσωματώνει τη συνεισφορά της εσωτερικής ενέργειας της αλυσίδας και το μέρος της εντροπίας διαμόρφωσης το οποίο πηγάζει από κλίμακες μήκους μικρότερες από το αδροποιημένο μήκος στατιστικού τμήματος.

Η στατιστική περιγραφή των αλυσίδων καθορίζεται από τοπικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας και πηγάζουν από την περιγραφή τυχαίων διαδρομών.

Ακολουθώντας την δουλειά του ³⁸ η συνάρτηση μερισμού στο μεγάλο κανονικό στατιστικό σύνολο, χρησιμοποιώντας μια έκφραση της Χαμιλτονιανής του Helfand δίνεται από τη σχέση

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_B T}\right] \tilde{N}^n \int \prod_{a=1}^n \mathcal{P}r_a(\bullet) \mathcal{P}[r_a(\bullet)] \exp\left\{-\frac{1}{2\kappa_T k_B T} \int [\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1]^2 d^3r - \frac{\rho_0}{k_B T} \int U_s(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) d^3r\right\} \quad (2.21)$$

Όπου

N το μήκος της αλυσίδας

μN το χημικό δυναμικό της αλυσίδας

n ο αριθμός των αλυσίδων που υπάρχουν στο σύστημα(που επιτρέπουμε να διακυμαίνεται στο μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο)

\tilde{N} είναι μια παράμετρος κανονικοποίησης ανα αλυσίδα

κ_T είναι η ισόθερμη συμπιεστότητα του τήγματος στον ομογενή κύριο όγκο σε θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN

ρ_0 είναι η μέση πυκνότητα των τμημάτων στον ομογενή κύριο όγκο του πολυμερούς σε θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN

$$\hat{\phi}(\mathbf{r}) = \frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds}{\rho_0} \quad (2.22)$$

$\mathbf{r}_\alpha(s)$ είναι η συνεχής καμπύλη που αναπαριστά το περίγραμμα της αλυσίδας, από την αρχή ($s = 0$) μέχρι το τέλος ($s = 1$), $0 \leq s \leq 1$

\mathbf{r} είναι θέση στον τριδιάστατο χώρο

Ο πολλαπλασιαστής N της εξίσωσης (2.22) προκύπτει από τον μετασχηματισμό από το πραγματικό πλήθος των τμημάτων στην ανοιγμένη μεταβλητή s . Ο όρος Helfand $U_{\text{compress}} = \frac{1}{2\kappa_T} [\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1]^2$ που εμφανίζεται μέσα στην Χαμιλτονιανή επιλέγεται έτσι ώστε να αποθαρρύνονται οι μεγάλες διακυμάνσεις πυκνότητας από την τιμή ρ_0 .

$\mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet)$ συμβολίζει ένα συναρτησιακό ολοκλήρωμα πάνω σε όλα τα μονοπάτια $\mathbf{r}_\alpha(\bullet), 0 \leq s \leq 1$ της αλυσίδας a

$\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]$ είναι το στατιστικό βάρος για ένα μονοπάτι $\mathbf{r}_\alpha(s)$, $0 \leq s \leq 1$ μιας αλυσίδας a υπό την απουσία πεδίου. Στο μοντέλο του νήματος Gauss που χρησιμοποιούμε εδώ

$$\mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] = \exp \left[-\frac{1}{4R_g^2} \int_0^1 \left(\frac{d\mathbf{r}}{ds} \right)^2 ds \right] \quad (2.23)$$

Στην συνέχεια θα παρουσιαστεί η εξαγωγή της εξίσωσης του πεδίου για το συγκεκριμένο σύστημα ώστε να χρησιμοποιηθεί στην μέθοδο θεωρητικών πεδίων.

Θεωρούμε ένα τυχαίο διακυμενόμενο πεδίο $w(\mathbf{r})$ και σχηματίζουμε το συναρτησιακό ολοκλήρωμα⁴¹

$$\mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left[\int d^3r \left[-i(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)\beta\rho_0 w(\mathbf{r}) - \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \right] \quad (2.24)$$

όπου $i = \sqrt{-1}$ και $\beta = 1/k_B T$

Το ολοκλήρωμα γράφεται

$$\begin{aligned}
& \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left[- \int d^3 r \left[\left(\frac{\kappa_T}{2k_B T} \right)^{1/2} \rho_0 w(\mathbf{r}) \right]^2 + 2 \left[\left(\frac{\kappa_T}{2k_B T} \right)^{1/2} \rho_0 w(\mathbf{r}) \right] i \frac{\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1}{(2\kappa_T k_B T)^{1/2}} + \right. \\
& \left. i^2 \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} - i^2 \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} \right] \\
& = \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left[- \int d^3 r \left[\left(\frac{\kappa_T}{2k_B T} \right)^{1/2} \rho_0 w(\mathbf{r}) + i \frac{\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1}{(2\kappa_T k_B T)^{1/2}} \right]^2 \right] \\
& \exp \left[- \int \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} d^3 r \right]
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Το συναρτησιακό ολοκλήρωμα πάνω στο $w(\mathbf{r})$ στην τελευταία σχέση είναι *Gaussian* και θα πρέπει να δίνει ως αποτέλεσμα έναν αριθμό C^{-1} , ο οποίος να εξαρτάται από τα ρ_0 , κ_T και T . Έτσι μπορούμε να γράψουμε

$$\begin{aligned}
& \exp \left[- \int \frac{(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)^2}{2\kappa_T k_B T} d^3 r \right] = C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \\
& \exp \left[\int d^3 r \left[i(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)\beta\rho_0 w(\mathbf{r}) - \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \right]
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Αντικαθιστώντας το αριστερό μέλος της εξίσωσης (2.26) στην εξίσωση (2.21) προκύπτει

$$\begin{aligned}
\Xi & = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp \left[\frac{\mu N n}{k_B T} \right] \tilde{N}^n \int \prod_{a=1}^n \mathcal{D}r_a(\bullet) \mathcal{P}[r_a(\bullet)] C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \exp \left[\int d^3 r \right. \\
& \left. \left[i(\hat{\phi}(\mathbf{r}) - 1)\beta\rho_0 w(\mathbf{r}) - \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 - \frac{\rho_0}{k_B T} \int U_s(\mathbf{r}) \hat{\phi}(\mathbf{r}) d^3 r \right] \right]
\end{aligned} \tag{2.27}$$

και χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.22)

$$\begin{aligned}
\Xi & = \\
& \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp \left[\frac{\mu N n}{k_B T} \right] \tilde{N}^n C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \int \prod_{\alpha=1}^n \mathcal{D}r_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[r_{\alpha}(\bullet)] \\
& \exp \left\{ \int d^3 r \left[i \left(\frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) ds}{\rho_0} - 1 \right) \beta\rho_0 w(\mathbf{r}) - \right. \right. \\
& \left. \left. \frac{\rho_0}{k_B T} \int U_s(\mathbf{r}) \frac{N \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) ds}{\rho_0} d^3 r - \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \right\}
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Η

$$\begin{aligned}
\Xi &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \\
&\exp\left[\frac{\mu N n}{k_{\beta} T}\right] \tilde{N}^n C \int \mathcal{D}[\beta w(\mathbf{r})] \prod_{\alpha=1}^n \left[\int \mathcal{D}r_{\alpha}(\bullet) \mathcal{P}[r_{\alpha}(\bullet)] \right. \\
&\exp\left[-\int d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}(s)) (\beta i N \rho_0 w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r}))\right] \\
&\left. \exp\left[\int d^3 r \left[-\frac{\kappa_T k_{\beta} T}{2} (\beta \rho_0 w(\mathbf{r}))^2 + (i \beta \rho_0 w(\mathbf{r}))\right]\right] \right] \quad (2.29)
\end{aligned}$$

Στην εξίσωση (2.29) η ολοκλήρωση πάνω στο $\mathbf{r}_a(\bullet)$ έχει αναχθεί σε μια συνάρτηση μερισμού n ανεξάρτητων αλυσίδων Gauss, όπου τα τμήματα της κάθε μιας αλληλεπιδρούν με ένα πεδίο $iNw(\mathbf{r}) + NU_s(\mathbf{r})$. Η άγωγη του διακυμαινόμενου πεδίου $w(\mathbf{r})$ εξυπηρετεί στο να αποσυζευτούν οι αλυσίδες και να αναχθεί το πρόβλημα των n αλληλεπιδρωσών αλυσίδων σε ένα πρόβλημα n ανεξάρτητων αλυσίδων που αλληλεπιδρούν με ένα ενεργό πεδίο στον υπολογισμό της μεγάλης συνάρτησης μερισμού.

Ακολουθώντας τον Edwards⁴⁰ εισάγουμε τον συμβολισμό $Q[iw + U_s]$ για να υποδείξουμε την συνάρτηση μερισμού μιας ανεξάρτητης αλυσίδας υπό την επιρροή πεδίου $iw + U_s$ που επιδρά στα τμήματα, και είναι διαιρεμένη με την συνάρτηση μερισμού μιας αλυσίδας στην οποία δεν επιδρά πεδίο. Τότε

$$\begin{aligned}
&\int \mathcal{D}\mathbf{r}_a(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_a(\bullet)] \exp\left[-\int d^3 r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r}))\right] \\
&= \left[\int \mathcal{D}\mathbf{r}_a(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_a(\bullet)] \right] Q[iw + U_s] \\
&= Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \quad (2.30)
\end{aligned}$$

Όπου $Z_{\text{free}} = \left[\int \mathcal{D}\mathbf{r}_a(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_a(\bullet)] \right]$ είναι η συνάρτηση μερισμού μιας ελεύθερης αλυσίδας. Χρησιμοποιώντας αυτόν το συμβολισμό,

$$\begin{aligned}
\Xi &= C \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_{\beta} T}\right] (\tilde{N} Z_{\text{free}})^n \int \mathcal{D}[\beta w] (Q[iw + U_s])^n \\
&\exp\left[\int d^3 r \left[(i \beta \rho_0 w(\mathbf{r})) - \frac{\kappa_T k_{\beta} T}{2} (\beta \rho_0 w(\mathbf{r}))^2\right]\right] \quad (2.31)
\end{aligned}$$

Αν πραγματοποιηθεί η άθροιση στο n προκύπτει

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \exp\left[\frac{\mu N n}{k_{\beta} T}\right] (\tilde{N} Z_{\text{free}})^n (Q[iw + U_s])^n = \exp\left\{ \exp\left[\frac{\mu N}{k_{\beta} T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \right\} \quad (2.32)$$

Η μεγάλη συνάρτηση μερισμού για την εξίσωση (2.32) γράφεται

$$\Xi = C \int \mathcal{D}[\beta w] \exp \left[- \int d^3 r \left[(-i\beta\rho_0 w(\mathbf{r})) + \frac{\kappa_T k_B T}{2} (\beta\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \right] \exp \left\{ \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \right\} \quad (2.33)$$

Η

$$\Xi = C \int \mathcal{D}[\beta w] \exp \{ -\beta H[w] \} \quad (2.34)$$

με

$$H[w] = \int d^3 r \left[-i\rho_0 w(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] - \frac{1}{\beta} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \quad (2.35)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ισοδύναμη Χαμιλτονιανή $H[w]$ περιέχει έναν όρο που είναι ανάλογος του $\exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right]$ και του Q , αντί του μN και του $\ln Q$, λόγω του ότι βρισκόμαστε στο μέγα κανονικό στατιστικό σύνολο.

2.4 Προσέγγιση Σαγματικού Σημείου

Σε αυτό το σημείο γίνεται μια προσέγγιση μέσου πεδίου. Με τον τρόπο αυτόν η θεωρία μετατρέπεται σε θεωρία αυτοσυνεπούς πεδίου. Για να επιτευχθεί αυτό αντικαθιστούμε το συναρτησιακό ολοκλήρωμα που εμφανίζεται στην εξίσωση (2.34) με τον κυρίαρχο όρο, ο οποίος βρίσκεται από την σχέση

$$\frac{\delta H}{\delta w} = 0 \quad (2.36)$$

Με αυτόν τον τρόπο από όλες τις ενδεχόμενες απεικονίσεις που μπορεί να έχει το διακυμαινόμενο πεδίο επιλέγουμε μία, εκείνη που ελαχιστοποιεί την ισοδύναμη Χαμιλτονιανή και επομένως συνεισφέρει περισσότερο στις ιδιότητες.

Από την εξίσωση (2.35) παίρνουμε

$$\frac{\delta H}{\delta w} = -i\rho_0 + \kappa_T \rho_0^2 w(\mathbf{r}) - \frac{1}{\beta} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} \frac{\delta Q}{\delta w} \quad (2.37)$$

Τώρα εξ ορισμού του Q ⁴⁰

$$\begin{aligned}
& Q[iw + U_s] \\
&= \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp \left[- \int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]}
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Τα συναρτησιακά ολοκληρώματα λαμβάνονται πάνω στο μονοπάτι μιας αλυσίδας a . Από την εξίσωση (2.38) προκύπτει

$$\begin{aligned}
\frac{\delta Q}{\delta w} &= \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \left(-\beta i N \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right) \exp \left[- \int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)]} \\
&= -\beta i N Q \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \left(-\beta i N \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right) \exp \left[- \int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha(\bullet) \mathcal{P}[\mathbf{r}_\alpha(\bullet)] \exp \left[- \int d^3r \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) (\beta i N w(\mathbf{r}) + \beta N U_s(\mathbf{r})) \right]}
\end{aligned} \tag{2.39}$$

Χρησιμοποιώντας τη σχέση (2.22) η εξίσωση (2.39) γίνεται

$$\frac{\delta Q}{\delta w} = -\beta N i Q \frac{\rho_0}{N \bar{n}} \langle \hat{\phi}(\mathbf{r}) \rangle \tag{2.40}$$

με $\langle \rangle$ να συμβολίζει ένα μέσο όρο της κατανομής που ορίζεται από την συνάρτηση μερισμού ανεξάρτητης αλυσίδας $Q[iw + U_s]$ (2.38). Στο μέσο όρο πάνω στο $\hat{\phi}(\mathbf{r})$ όλες οι n αλυσίδες που συμμετέχουν στην άθροιση από $\alpha = 1$ έως n συμβάλλουν το ίδιο.

Εισάγουμε το σύμβολο

$$\phi(\mathbf{r}) = \langle \hat{\phi}(\mathbf{r}) \rangle_{n=\bar{n}} = \frac{N \bar{n}}{\rho_0} \left\langle \int_0^1 ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) \right\rangle \tag{2.41}$$

όπου το \bar{n} συμβολίζει τον ολικό αριθμό των αλυσίδων που υπάρχουν στην υπό μελέτη διεπιφανειακή περιοχή στο βέλτιστο, όπου ικανοποιείται η (2.36).

Οπότε η (2.39) δίνει

$$\frac{\delta Q}{\delta w} = -\beta \frac{\rho_0}{\bar{n}} i Q \phi(\mathbf{r}) \tag{2.42}$$

Αντικαθιστώντας την (2.42) στην (2.37) προκύπτει

$$\frac{\delta H}{\delta w} = -i\rho_0 + \kappa_T \rho_0^2 w(\mathbf{r}) + i\frac{\rho_0}{\bar{n}} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{free} Q[iw + U_s] \phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.43)$$

Από όπου παράγεται η εξίσωση του αυτο-συνεπούς πεδίου

$$w(\mathbf{r}) = \frac{i}{\kappa_T \rho_0} \left[1 - \frac{1}{\bar{n}} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{free} Q[iw + U_s] \phi(\mathbf{r})\right] \quad (2.44)$$

Σε μακρινή απόσταση από κάθε διεπιφάνεια θα επικρατούν οι συνθήκες του κύριου όγκου $w(\mathbf{r}) = 0$, $\phi(\mathbf{r}) = 1$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση (2.44) σε αυτήν την περιοχή προκύπτει

$$0 = \frac{i}{\kappa_T \rho_0} \left[1 - \frac{1}{\bar{n}} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{free} Q[iw + U_s]\right] \quad (2.45)$$

Το οποίο δίνει την συνθήκη

$$\frac{1}{\bar{n}} \exp\left[\frac{\mu n}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{free} Q[iw + U_s] = 1 \quad (2.46)$$

Χρησιμοποιώντας την (2.46) στην (2.44) προκύπτει το αυτοσυνεπές πεδίο

$$w(\mathbf{r}) = \frac{i}{\kappa_T \rho_0} [1 - \phi(\mathbf{r})] \quad (2.47)$$

Στο βέλτιστο

$$\begin{aligned} \int d^3r \rho_0 w(\mathbf{r}) &= \frac{i}{\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})] \\ &= \frac{i}{\kappa_T} \int d^3r - \int d^3r \phi(\mathbf{r}) \\ &= \frac{i}{\kappa_T} \left(V - \frac{\bar{n} N}{\rho_0}\right) \\ &= \frac{i}{\kappa_T} (n_{bulk} - \bar{n}) \frac{N}{\rho_0} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Όπου n_{bulk} ο αριθμός των αλυσίδων μέσα στον όγκο V του κύριου όγκου του πολυμερούς κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες T και μN .

Από την άλλη χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.47)

$$\int d^3r \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 = -\frac{\kappa_T}{2} \frac{1}{\kappa_T^2} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 = -\frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [\phi(\mathbf{r}) - 1]^2 \quad (2.49)$$

Χρησιμοποιώντας τις (2.48) και (2.49) ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.35) για την εξαρτώμενη από το πεδίο ισοδύναμη Χαμιλτονιανή στο βέλτιστο γίνεται

$$\int d^3r \left[-i\rho_0 w(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] = \frac{N}{\rho_0 \kappa_T} (n_{\text{bulk}} - \bar{n}) \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \quad (2.50)$$

$$- \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [\phi(\mathbf{r}) - 1]^2$$

Από την άλλη χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2.47), (2.49) και την σχέση $\rho_0 = n_{\text{bulk}} N/V$ προκύπτει μια διαφορετική έκφραση για την ίδια ποσότητα

$$\begin{aligned} & -\frac{n_{\text{bulk}} N}{V} \int d^3r i w(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\ &= \frac{n_{\text{bulk}} N}{V} \int d^3r \frac{1}{\kappa_T \rho_0} [1 - \phi(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\ &= \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\ &= -\frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})] + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\ &= -\frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})] \\ &= -\frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 - i \frac{i}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})] \\ &= \int d^3r \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 - i\rho_0 \int d^3r w(\mathbf{r}) \\ &= \int d^3r \left[-i\rho_0 w(\mathbf{r}) + \frac{\kappa_T}{2} (\rho_0 w(\mathbf{r}))^2 \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.51) η εξίσωση της ισοδύναμης Χαμιλτονιανής για το βέλτιστο, σύμφωνα με την προσέγγιση σαγματικού σημείου, μπορεί να γραφεί

$$\begin{aligned} \bar{H} = & -\frac{n_{\text{bulk}} N}{V} \int d^3r i w(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 \\ & - \phi(\mathbf{r})]^2 - \frac{1}{\beta} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \end{aligned} \quad (2.52)$$

Ενώ από την (2.46) προκύπτει

$$\frac{1}{\beta} \exp \left[\frac{\mu N}{k_B T} \right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] = \frac{\bar{n}}{\beta} \quad (2.53)$$

Θεωρώντας

$$w'(\mathbf{r}) = iw(\mathbf{r}) + U_s \quad (2.54)$$

ένα πραγματικό πεδίο, μπορούμε να ξαναγράψουμε την (2.52) ως εξής

$$\begin{aligned} \bar{H} = & -\frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r w'(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\ & + \frac{n_{\text{bulk}}N}{V} \int d^3r U_s(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) - \frac{1}{\beta} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} Q[iw + U_s] \end{aligned} \quad (2.55)$$

Η εξίσωση (2.55) είναι ίδια με αυτήν από³⁸ με $Q_{\text{daoulas}} = Z_{\text{free}}Q$.

Αν συνδιάσουμε τις εξισώσεις (2.47) και (2.54) η έκφραση του αυτο-συνεπούς πεδίου για το πραγματικό πεδίο $w'(\mathbf{r})$ γίνεται

$$w'(\mathbf{r}) = \frac{1}{\kappa_T \rho_0} [\phi(\mathbf{r}) - 1] + U_s(\mathbf{r}) \quad (2.56)$$

Η εξίσωση (2.56) είναι ίδια με την αντίστοιχη της προαναφερθείσας δημοσίευσης.

Οι εξισώσεις (2.56), (2.55), (2.53) πρέπει να λυθούν μαζί με τις εξισώσεις:

Εξίσωση διάχυσης του Edwards για την δεσμευμένη συνάρτηση μερισμού $q(\mathbf{r}, s)$

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = R_g^2 \nabla_r^2 q(\mathbf{r}, s) - \beta N w'(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s) \quad (2.57)$$

Σχέση μεταξύ της δεσμευμένης συνάρτησης μερισμού $q(\mathbf{r}, s)$ και της συνάρτησης μερισμού ανεξάρτητης αλυσίδας υπό την παρουσία πεδίου, $Q[iw + U_s] \equiv Q(w')$

$$Q[w'] = \frac{1}{V} \int d^3r q(\mathbf{r}, 1) \quad (2.58)$$

Εξίσωση ισοζυγίου τμημάτων

$$\phi(\mathbf{r}) = \int_0^1 ds q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1 - s) \quad (2.59)$$

Η εξίσωση (2.59) θα πρέπει να συγκριθεί με την εξίσωση (10) από Daoulas et al³⁸

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}}}{n_{\text{bulk}}} \int_0^1 ds q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1-s) \quad (2.60)$$

Ο πολλαπλασιαστής της εξίσωσης (2.60) ισούται με μονάδα όπως φαίνεται αν επιβληθεί η συνθήκη (2.46) στον κύριο όγκο ενός πολυμερικού τμήματος, όπου $\bar{n} = n_{\text{bulk}}$ και $Q = 1$.

Η εξίσωση (2.59) δεν είναι η ίδια με την

$$\frac{\rho(\mathbf{r})}{\bar{\rho}} = \frac{\rho_0 \phi(\mathbf{r})}{\bar{n} N / V} = \frac{\rho_0 V}{\bar{n} N} \phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q} \int_0^1 ds q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, 1-s) \quad (2.61)$$

που υπάρχει στο³⁹. Η διαφορά είναι ότι στην παραπάνω σχέση το $\phi(\mathbf{r})$ συμβολίζει την πυκνότητα των τμημάτων ανοιγμένη με την τιμή ρ_0 του κύριου όγκου του τμήματος στο ίδιο χημικό δυναμικό πολυμερούς, ενώ το $\rho(\mathbf{r})/\bar{\rho}$ είναι η τμηματική πυκνότητα πολυμερούς ανοιγμένη με την μέση τιμή στην διεπιφανειακή περιοχή.

Αν διαιρέσουμε την (2.21) με την αντίστοιχη της αναφερόμενης στον κύριο όγκο του τμήματος σε θερμοκρασία T και χημικό δυναμικό μN ,

$$\frac{1}{n_{\text{bulk}}} \exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \tilde{N} Z_{\text{free}} = 1 \quad (2.62)$$

παίρνουμε

$$Q[w'] = \frac{\bar{n}}{n_{\text{bulk}}} = \frac{\bar{n} N}{\rho_0 V} = \frac{1}{V} \int d^3 r \phi(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

Μέσα από την εξίσωση (2.63) φαίνεται ξεκάθαρα ο ρόλος της συνάρτησης μερισμού $Q[w']$ ως συντελεστής κατανομής που μας δείχνει πόσες αλυσίδες θα υπάρχουν στην διεπιφάνεια σε σχέση με τον ίδιο όγκο στον κύριο όγκο του τμήματος.

Για να μπορέσει να λυθεί το πρόβλημα του αυτο-συνεπούς πεδίου και να ληφθούν πληροφορίες που αφορούν την θερμοδυναμική και την δομή του συστήματος στην διεπιφάνεια θα πρέπει να λυθεί το σύστημα εξισώσεων στην διεπιφάνεια. Αυτό αποτελείται από την τροποποιημένη εξίσωση διάχυσης (2.12), τον ορισμό του αυτοσυνεπούς πεδίου (2.56) και την εξίσωση ισοζυγίου στατιστικών τμημάτων (2.59). Το σύστημα των εξισώσεων θα πρέπει να λυθεί αριθμητικά για την άγνωστη δεσμευμένη συνάρτηση μερισμού $q(\mathbf{r}, s)$, το προφίλ της ανοιγμένης πυκνότητας $\phi(\mathbf{r})$ και το αυτο-συνεπές πεδίο $w'(\mathbf{r})$. Η αρχική συνθήκη που χρησιμοποιείται είναι η $q(\mathbf{r}, 0) = 1$, εξίσωση (2.15). Οι συνοριακές συνθήκες οι οποίες επιβάλλονται έχουν να κάνουν με τη γεωμετρία του προβλήματος. Όταν βρεθούν οι παραπάνω ποσότητες μπορεί να υπολογιστεί η συνάρτηση μερισμού μιας αλυσίδας στη διεπιφανειακή περιοχή μέσω της (2.63).

Σε αυτό το σημείο θα εξαχθούν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που προκύπτουν από την επίλυση του συστήματος εξισώσεων του αυτο-συνεπούς πεδίου

Από την προσέγγιση του σαγματικού σημείου που οδήγησε στην σχέση (2.55) για την ισοδύναμη Χαμιλτονιανή και χρησιμοποιώντας την (2.53) καταλήγουμε στην σχέση που υπολογίζει το δυναμικό Ω του μεγάλου στατιστικού συνόλου

$$\begin{aligned}
\Omega(V, T, \mu) &= -k_\beta T \ln \Xi \\
&= \bar{H} \\
&= -\rho_0 \int d^3r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\
&\quad + \rho_0 \int d^3r U_s(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) - \frac{\bar{n}}{\beta} \\
&= -\rho_0 \int d^3r w'(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\
&\quad + \rho_0 \int d^3r U_s(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) - \frac{\rho_0}{N\beta} \int d^3r \phi(\mathbf{r})
\end{aligned} \tag{2.64}$$

Η σχέση (2.64) εφαρμοζόμενη στον ίδιο όγκο, κύριου όγκου ομογενούς πολυμερούς που περιέχει n_{bulk} αλυσίδες χημικού δυναμικού μ και θερμοκρασίας T γίνεται

$$\Omega_{\text{bulk}}(V, T, \mu) = -\frac{n_{\text{bulk}}}{\beta} = -\frac{\rho_0 V}{N\beta} \tag{2.65}$$

γιατί $w'(\mathbf{r}) = 0$ και $\phi(\mathbf{r}) = 1$ στον κύριο όγκο.

Αν θεωρήσουμε την ειδική περίπτωση ενός πολυμερικού τήγματος δίπλα σε μια απαραμόρφωτη στερεή επιφάνεια τότε ισχύει,

$$\Omega(V, T, \mu) - \Omega_{\text{bulk}}(V, T, \mu) = a(\gamma_{sl} - \gamma_s) \quad (2.66)$$

όπου το a αντιπροσωπεύει την ολική διεπιφάνεια επαφής, το γ_{sl} την διεπιφανειακή τάση ανάμεσα σε στερεό και πολυμερές, γ_s την τάση της στερεής επιφάνειας και $\gamma_s - \gamma_{sl}$ την τάση συνάφειας μεταξύ στερεού και πολυμερούς.

Έτσι,

$$\begin{aligned} a(\gamma_{sl} - \gamma_s) = & -\rho_0 \int d^3r w'(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2\kappa_T} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})]^2 \\ & + \rho_0 \int d^3r U_s(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + \frac{\rho_0}{N\beta} \int d^3r [1 - \phi(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (2.67)$$

Από την εξίσωση (2.63) ο αριθμός των αλυσίδων στην περιοχή της διεπιφάνειας είναι

$$\begin{aligned} \bar{n} &= n_{\text{bulk}} Q[w'] \\ &= \frac{\rho_0}{N} \int d^3r \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.68)$$

3 Αριθμητική επίλυση του συστήματος που προκύπτει από την θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου

Το σύστημα που προκύπτει για την μονοδιάστατη περίπτωση είναι το εξής:

$$\frac{\partial q(x, s)}{\partial s} = R_g^2 \frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} - w(x)q(x, s) \quad (3.1)$$

Όπου ο άγνωστος διαδότης είναι η περιορισμένη συνάρτηση μερισμού.

$$\phi(x) = \int_0^1 ds q(x, s)q(x, 1-s) \quad (3.2)$$

$$W(x) = \kappa[\phi(x) - 1] + U(x) \quad (3.3)$$

Όπου

$$W(x) = \beta N w'(x) = \beta N [i w(x) + U_s(x)] \quad (3.4)$$

$$\kappa = \frac{N}{\kappa_T k_B T \rho_0} = \frac{\beta N}{\kappa_T \rho_0} \quad (3.5)$$

και

$$U(x) = \beta N U_s(x) \quad (3.6)$$

Με συνοριακές συνθήκες

$$q(0, s) = 0 \quad (3.7)$$

$$\left. \frac{\partial q(x, s)}{\partial x} \right|_{x=l_x} = 0 \quad (3.8)$$

και αρχική συνθήκη

$$q(x, 0) = 1 \quad (3.9)$$

Η συνθήκη (3.7) προκύπτει λόγω της στερεάς επιφάνειας ρόφησης, η συνθήκη (3.8) προκύπτει λόγω συμμετρίας στο $x = l_x$ και η συνθήκη (3.9) είναι η αρχική συνθήκη.

Το επίπεδο συμμετρίας στο $x = l_x$ υποδηλώνει ότι το πολυμερές βρίσκεται ανάμεσα σε δύο πανομοιότυπες επιφάνειες, που βρίσκονται σε απόσταση $2l_x$. Για το λόγο αυτόν το πρόβλημα λύνεται για το μισό χωρίο μόνο. Ενδιαφερόμαστε κυρίως για τις περιπτώσεις όπου το πάχος l_x είναι αρκετά μεγάλο σε σχέση με την εμβέλεια των αλληλεπιδράσεων στατιστικών τμημάτων και επιφάνειας και σε σχέση με τη γυροσκοπική ακτίνα, έτσι ώστε να μπορεί να ισχύει η συνθήκη κύριου όγκου στο $x = l_x$. Στον κύριο όγκο του πολυμερούς ισχύει ότι $U(l_x) = 0$, $\phi(l_x) = 1$, συνεπώς $W(l_x) = 0$. Η θεωρία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πολυμερικά φιλμ στα οποία δεν ισχύουν οι συνθήκες του κύριου όγκου.

Η τάση συνοχής απλοποιείται για την μονοδιάστατη περίπτωση σε

$$\gamma_{sl} - \gamma_s = \frac{\rho_0 k_B T}{N} \left\{ - \int_0^{l_x} dx \left([U(x) - W(x)] \phi(x) + \frac{\kappa}{2} [1 - \phi(x)]^2 + [1 - \phi(x)] \right) \right\} \quad (3.10)$$

4 Διακριτοποίηση των εξισώσεων του αυτο-συνεπούς πεδίου σε μονοδιάστατο σύστημα

Για να μπορέσει να λυθεί το πρόβλημα των εξισώσεων (3.1)-(3.3) με συνοριακές συνθήκες (3.7), (3.8) και αρχική συνθήκη (3.9), μπορούν να ακολουθηθούν πολλές τεχνικές διακριτοποίησης στην χωρική διάσταση, όπως πεπερασμένες διαφορές, πεπερασμένα στοιχεία κ.α. Στο πρόβλημα αυτό το ανοιγμένο μήκος περιγράμματος είναι ανάλογο του χρόνου σε ένα πρόβλημα διάχυσης. Σε προηγούμενες δουλειές³⁰ χρησιμοποιήθηκαν πεπερασμένες διαφορές για την επίλυση του προβλήματος. Στο χρόνο μπορούν να χρησιμοποιηθούν και άμεσες και έμμεσες μέθοδοι αρκεί να τηρούνται οι απαιτήσεις για ευστάθεια. Στην παρούσα εργασία θα γίνει μια σύντομη αναφορά στις πεπερασμένες διαφορές και στη συνέχεια θα παρουσιασθεί η διακριτοποίηση της διαφορικής εξίσωσης του συστήματος με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων.

4.1 Πεπερασμένες διαφορές

Οι πεπερασμένες διαφορές είναι μια μέθοδος η οποία εφαρμόζεται στην ισχυρή μορφή των εξισώσεων με σκοπό την αναγωγή των διαφορικών τελεστών της εξίσωσης σε ισοδύναμες σχέσεις διαφορών που βασίζονται σε αναπτύγματα Taylor. Για τη διακριτοποίηση της διαφορικής εξίσωσης θα χρησιμοποιηθούν πεπερασμένες διαφορές δεύτερης τάξης στον χώρο και πρόσθιες πεπερασμένες διαφορές στο χρόνο. Οπότε η διακριτοποιημένη εξίσωση γίνεται

$$\frac{q(x, s + \Delta s) - q(x, s)}{\Delta s} = R_g^2 \frac{q(x + \Delta x, s) - 2q(x, s) + q(x - \Delta x, s)}{\Delta x^2} - w(x)q(x, s) \quad (4.1)$$

4.2 Πεπερασμένα Στοιχεία

4.2.1 Η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων

Αποτελεί γεγονός ότι τα περισσότερα προβλήματα τα οποία εμφανίζονται στην δουλειά του μηχανικού διέπονται από διαφορικές εξισώσεις. Λαμβάνοντας υπόψη τα πολυσύνθετα χωρία και τον τρόπο με τον οποίο ασκούνται οι συνθήκες είναι συνήθως αδύνατον να βρεθούν ακριβείς λύσεις των διαφορικών εξισώσεων. Γι' αυτό οι προσεγγιστικές τεχνικές επίλυσης αποτελούν πολύ σημαντικό

κομμάτι της ανάλυσης των προβλημάτων. Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων είναι μια τέτοια τεχνική. Όμως αυτή βασίζεται σε άλλες πιο θεμελιώδεις τεχνικές.

Η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων είναι μια προσεγγιστική τεχνική που χρησιμοποιείται στην επίλυση προβλημάτων συνοριακών τιμών. Αυτή χρησιμοποιεί δοκιμαστικές συναρτήσεις (*trial functions*) οι οποίες ικανοποιούν τις συνοριακές συνθήκες και μια ολοκληρωτική διατύπωση για να ελαχιστοποιείται το σφάλμα στο χωρίο που εξελίσσεται το πρόβλημα. Αρχικά όταν αναζητούμε προσεγγιστική λύση πρέπει να θεωρήσουμε ότι το σύστημα έχει λύση (*Lax – Milgram*)⁴² και στην συνέχεια ότι μπορούμε να προσεγγίσουμε την ακριβή λύση με ικανοποιητικό τρόπο.

Έστω η γενική μορφή μιας διαφορικής εξίσωσης

$$D[y(x), x] = 0 \quad a < x < b \quad (4.2)$$

στην οποία επιβάλλονται ομογενείς συνοριακές συνθήκες

$$y(a) = y(b) = 0 \quad (4.3)$$

η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων αναζητά μια προσεγγιστική λύση της μορφής

$$y'(x) = \sum_{i=1}^n y_i \phi_i(x) \quad (4.4)$$

όπου y' είναι η προσεγγιστική λύση εκφρασμένη ως άθροισμα γινομένων άγνωστων σταθερών παραμέτρων y_i που πρέπει να υπολογιστούν και δοκιμαστικών συναρτήσεων $\phi_i(x)$. Η βασική απαίτηση για τις συναρτήσεις αυτές είναι να είναι αποδεκτές (*admissible functions*), το οποίο σημαίνει να είναι συνεχείς στο υπό εξέταση χωρίο και να ικανοποιούν τις συνοριακές συνθήκες ακριβώς. Επίσης οι δοκιμαστικές συναρτήσεις θα πρέπει να επιλεγούν με τρόπο που να ικανοποιούν και τη φυσική του προβλήματος από μια γενική σκοπιά. Λόγω των γενικών κριτηρίων επιλογής των συναρτήσεων είναι απίθανο να αναπαρασταθεί η λύση στην ακριβή της μορφή από την παραπάνω μέθοδο. Οπότε αν αντικαταστήσουμε την υποθετική λύση στην εξίσωση (4.2) προκύπτει

$$R(x) = D[y'(x), x] \neq 0 \quad (4.5)$$

όπου το $R(x)$ είναι το υπόλοιπο. Το υπόλοιπο είναι και αυτό συνάρτηση των y_i . Η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων απαιτεί ότι η άγνωστη παράμετρος θα πρέπει να υπολογιστεί έτσι ώστε να ικανοποιεί τη σχέση

$$\int_a^b \psi_i(x)R(x)dx = 0 \quad i = 1, n \quad (4.6)$$

όπου η $\psi(x)$ αντιπροσωπεύει n αυθαίρετες συναρτήσεις βάρους. Η σχέση (4.6) καταλήγει σε n αλγεβρικές εξισώσεις που μπορούν να λυθούν για n τιμές του y_i . Η (4.6) εκφράζει ότι το άθροισμα των σταθμισμένων υπολοίπων στο χωρίο επίλυσης είναι μηδενικό. Επειδή πληρούνται οι συνθήκες στα άκρα για τις δοκιμαστικές συναρτήσεις το υπόλοιπο είναι μηδενικό στα άκρα του χωρίου αλλά είναι μη-μηδενικό μέσα στο χωρίο.

Υπάρχουν διάφορες παραλλαγές των σταθμισμένων υπολοίπων οι οποίες διαφοροποιούνται κατά βάση από την επιλογή των συναρτήσεων βάρους.

4.2.2 Ασθενής και Ισχυρή μορφή διαφορικής εξίσωσης

Η ισχυρή μορφή της διαφορικής εξίσωσης είναι της μορφής (3.1). Η ασθενής μορφή παράγεται πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη της ισχυρής μορφής με δοκιμαστικές συναρτήσεις και ολοκληρώνοντας στο χωρίο όπου εκτελούνται οι υπολογισμοί. Για αρκετά λείες συναρτήσεις οι δύο μορφές είναι ισοδύναμες. Η βασική χρησιμότητα της ασθενούς μορφής έγκειται στην ολοκλήρωση κατά παράγοντες. Ο λόγος για τον οποίο είναι χρήσιμη αυτή είναι ότι, παρόλο που η εξίσωση στην ισχυρή μορφή είναι δεύτερης τάξης, μέσω της ολοκλήρωσης κατά παράγοντες βρίσκεται μια ισοδύναμη έκφραση η οποία περιέχει μια πρώτη παράγωγο. Αυτό έχει τα εξής πλεονεκτήματα:

Αρχικά η ασθενής μορφή έχει νόημα μέχρι και για προβλήματα που παρουσιάζουν παθογένειες. Από τη στιγμή που η πρώτη παράγωγος είναι ολοκληρώσιμη, ακόμα και να υπάρχει ασυνέχεια σε κάποιο σημείο του διαστήματος, η ασθενής μορφή είναι καλώς ορισμένη.

Επίσης διευρύνει την επιλογή συνάρτησης βάσης. Για να μπορέσει να λυθεί η ισχυρή μορφή της εξίσωσης μέσα από μέθοδο παράθεσης ή τη μέθοδο Galerkin χρειαζόμαστε συναρτήσεις βάσης που να έχουν μια μη-μηδενική δεύτερη παράγωγο, έτσι αποκλείονται συναρτήσεις που είναι μερικώς γραμμικές.

Όμως τέτοιου τύπου συναρτήσεις είναι πολύ χρήσιμες στην ανάλυση των πεπερασμένων στοιχείων και δίνουν δεύτερης τάξης ακρίβεια. Αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο μέσω της ασθενούς μορφής.

Το τρίτο πλεονέκτημα είναι σημαντικό όταν δουλεύει κανείς σε πολλές διαστάσεις. Για να μπορέσει να λυθεί ένα πρόβλημα σε ένα πολύπλοκο χωρίο θα πρέπει να αλλάξουν οι φυσικές συντεταγμένες σε υπολογιστικές. Αυτό είναι πολύ ευκολότερο να γίνει για μικρές παραγωγούς.

Τέλος οι πίνακες που παράγονται είναι συμμετρικοί οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλγόριθμοι που είναι υπολογιστικά πιο φθηνοί.

Αν πολλαπλασιάσουμε την (3.1) με μια κατάλληλη συνάρτηση βάρους και ολοκληρώσουμε πάνω στο χωρίο του προβλήματος, παίρνουμε την ασθενή μορφή της εξίσωσης

$$\begin{aligned}
F_i &= \int_{\Omega} \phi^i(x) \left(\frac{\partial q(x, s)}{\partial s} - R_g^2 \frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} + w(x)q(x, s) \right) \\
&= \int_{\Omega} \phi^i(x) \frac{\partial q(x, s)}{\partial s} dx - \int_{\Omega} R_g^2 \phi^i(x) \frac{\partial^2 q(x, s)}{\partial x^2} dx + \int_{\Omega} \phi^i(x) w(x) q(x, s) dx \\
&= \int_{\Omega} \phi^i(x) \frac{\partial q(x, s)}{\partial s} dx - \left[\phi^i(x) R_g^2 \frac{\partial q(x, s)}{\partial x} \right]_0^{lx} \\
&\quad + \int_{\Omega} R_g^2 \frac{\partial \phi^i(x)}{\partial x} \frac{\partial q(x, s)}{\partial x} dx + \int_{\Omega} \phi^i(x) w(x) q(x, s) dx
\end{aligned} \tag{4.7}$$

Χρησιμοποιώντας ένα ανάπτυγμα της μορφής (4.4) για το q και το W , η εξίσωση (4.7) γίνεται

$$\begin{aligned}
F_i &= \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(x) \phi^j(x) \frac{\partial q_j(s)}{\partial s} dx - \left[\phi^i(x) R_g^2 \frac{\partial q(x, s)}{\partial x} \right]_0^{lx} \\
&\quad + \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} R_g^2 q_j(s) \frac{\partial \phi^i(x)}{\partial x} \frac{\partial \phi^j(x)}{\partial x} dx + \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(x) \phi^j(x) \phi^k(x) w_k q_j(s) dx
\end{aligned} \tag{4.8}$$

Οι συνοριακές συνθήκες Neumann εισάγονται στην ασθενή μορφή της εξίσωσης με φυσικό τρόπο, δηλαδή απλά αντικαθίσταται η τιμή στο σύνορο με τον

συνοριακό όρο. Λόγω των (3.7) και (3.8) η (4.8) γίνεται

$$F_i = \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(x) \phi^j(x) \frac{\partial q_j(s)}{\partial s} dx + \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} R_g^2 q_j(s) \frac{\partial \phi^i(x)}{\partial x} \frac{\partial \phi^j(x)}{\partial x} dx \quad (4.9)$$

$$+ \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(x) \phi^j(x) \phi^k(x) w_k q_j(s) dx$$

4.2.3 Μέθοδοι Παράθεσης (Collocation Methods)

Στην μέθοδο παράθεσης οι συναρτήσεις βάρους έχουν την μορφή ενός δέλτα Dirac. Έτσι, $\psi_i = \delta(x - x_i)$ όπου το x_i υποδηλώνει ένα σύνολο δεδομένων σημείων. Χρησιμοποιώντας τα σταθμισμένα υπόλοιπα και τις ιδιότητες της συνάρτησης Dirac προκύπτει

$$\int_{\Omega} R \delta(x - x_i) dx = R|_{x=x_i} = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (4.10)$$

Στα σημεία παράθεσης το υπόλοιπο παίρνει την τιμή μηδέν ($R_i(x) = 0$) και έτσι η διαφορική εξίσωση ικανοποιείται ακριβώς στα σημεία αυτά. Με την αύξηση των σημείων παράθεσης το υπόλοιπο γίνεται μηδέν σε όλο και περισσότερα σημεία μέσα στο χωρίο και υποθετικά παίρνει την τιμή μηδέν παντού.

4.2.4 Μέθοδος Πεπερασμένων Όγκων/Μέθοδοι Υποχωρίων

Η μέθοδος των πεπερασμένων όγκων υλοποιείται διασπώντας το χωρίο επίλυσης σε N υποχωρία και χρησιμοποιώντας τις συναρτήσεις βάρους

$$\psi_i = \begin{cases} 1 & \text{inside } \Omega^j \\ 0 & \text{outside } \Omega^j \end{cases} \quad (4.11)$$

Οπότε η εξίσωση των σταθμισμένων υπολοίπων είναι

$$\int_{\Omega} w_i R dx = \int_{\Omega_i} R dx = 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (4.12)$$

4.2.5 Μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων

Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων πηγάζει από την ιδέα της προσέγγισης των ελαχίστων τετραγώνων που αναπτύχθηκε από τον Gauss. Σε αυτή την μέθοδο το υπόλοιπο παίρνει την μορφή $\psi_i = \frac{\partial R}{\partial y_i}$. Χρησιμοποιώντας αυτήν την σχέση βρίσκουμε εκείνα τα y_i που ελαχιστοποιούν το υπόλοιπο.

4.2.6 Μέθοδος των ροπών

Σε αυτήν την μέθοδο οι συναρτήσεις βάρους είναι πολυώνυμα αυξανόμενης τάξης $\psi_i = x^i$ το οποίο σημαίνει ότι το υπόλοιπο ορθογωνοποιείται, δηλαδή το εσωτερικό γινόμενο γίνεται μηδέν, σε όλο και μεγαλύτερες ροπές ή βαθμούς ελευθερίας του πολυωνύμου. Η μέθοδος αυτή λειτουργεί καλά για μικρές τιμές του i , αλλά για μεγάλες τιμές ο αριθμός κατάστασης μεγαλώνει υπερβολικά⁴³. Η εξίσωση σταθμισμένων υπολοίπων γίνεται

$$\int_{\Omega} R x^i dx = 0 \quad i = 0, \dots, N \quad (4.13)$$

4.2.7 Μέθοδος Galerkin

Η τελευταία μέθοδος που θα παρουσιαστεί είναι η μέθοδος Galerkin ή Bubnov-Galerkin. Στη μέθοδο αυτή οι συναρτήσεις βάρους επιλέγονται να είναι οι ίδιες με τις δοκιμαστικές συναρτήσεις $\psi_i = \phi_i$. Μια πιο γενική κατηγορία μεθόδων είναι η Petrov-Galerkin ή γενικευμένη μέθοδος Galerkin η οποία χρησιμοποιεί συναρτήσεις οι οποίες μπορεί να έχουν τις ίδιες ιδιότητες αλλά δεν είναι όμοιες με τις δοκιμαστικές συναρτήσεις. Η επιλογή των συναρτήσεων βάρους συνήθως βασίζεται σε μια γραμμική διαταραχή (*perturbation*) των δοκιμαστικών συναρτήσεων όπου η πρόσθετη συνεισφορά επιλέγεται έτσι ώστε να προσδίδει καλύτερη αριθμητική ευστάθεια στο σχήμα.

Στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων το χωρίο στο οποίο γίνονται οι υπολογισμοί διαιρείται σε έναν μεγαλύτερο αριθμό υποχωρίων. Ως δοκιμαστικές συναρτήσεις επιλέγονται πολυώνυμα χαμηλής τάξης, τοπικά σε κάθε υποχωρίο, τα οποία παραμένουν σταθερά κατά τη διαδικασία σύγκλισης. Η φασματικές μέθοδοι ανήκουν και αυτές στην οικογένεια των μεθόδων Galerkin. Για να επιτευχθεί σύγκλιση αυξάνεται η τάξη των πολυωνύμων, ενώ ο αριθμός των υποχωρίων διατηρείται σταθερός.

4.2.8 Πολυωνυμική Παρεμβολή

Στη μέθοδο των σταθμισμένων υπολοίπων η λύση δίνεται ως ένα ανάπτυγμα σε έναν επιλεγμένο χώρο πεπερασμένων διαστάσεων. Το γεγονός ότι ο χώρος είναι πεπερασμένης διάστασης βάζει περιορισμούς στην τάξη του πολυωνύμου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η λύση είναι, επίσης, ένας γραμμικός συνδυασμός ενός επιλεγμένου πεπερασμένου συνόλου πολυωνυμικών συναρτήσεων. Οι παράμετροι του γραμμικού συνδυασμού της παρεμβολής υπολογίζονται απαιτώντας να ισούνται με την τιμή της συνάρτησης σε ένα επιλεγμένο σύνολο σημείων. Για να βρεθεί η τιμή σε κάποιο σημείο το οποίο δεν ανήκει στο παραπάνω σύνολο, χρησιμοποιείται η παρεμβολή. Η πιο απλή μέθοδος παρεμβολής είναι να επιλεγούν δύο σημεία τα οποία να ορίσουν μια ευθεία γραμμή. Δηλαδή

$$f(x) = \frac{(x - x_1)}{(x_0 - x_1)}f(x_0) + \frac{(x - x_0)}{x_1 - x_0}f(x_1) \quad (4.14)$$

Η γραμμική παρεμβολή προσεγγίζει με ακρίβεια μια γραμμική συνάρτηση, αλλά στην περίπτωση που η συνάρτηση είναι υψηλότερης τάξης τότε αποτυγχάνει να την προσεγγίσει. Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε πολυώνυμα Lagrange για να υπολογίσουμε υψηλότερης τάξης προσεγγίσεις. Τα πολυώνυμα Lagrange προκύπτουν από τον τύπο

$$\Pi_N(x) = \sum_{i=0}^N f(x_i)L_i(x) \quad (4.15)$$

Όπου $L_i(x)$ ισούται

$$L_i(x) = \prod_{j=0, j \neq i}^N \frac{x - x_j}{x_i - x_j} \quad (4.16)$$

Για παράδειγμα στην περίπτωση που έχω τρία σημεία το πολυώνυμο γίνεται

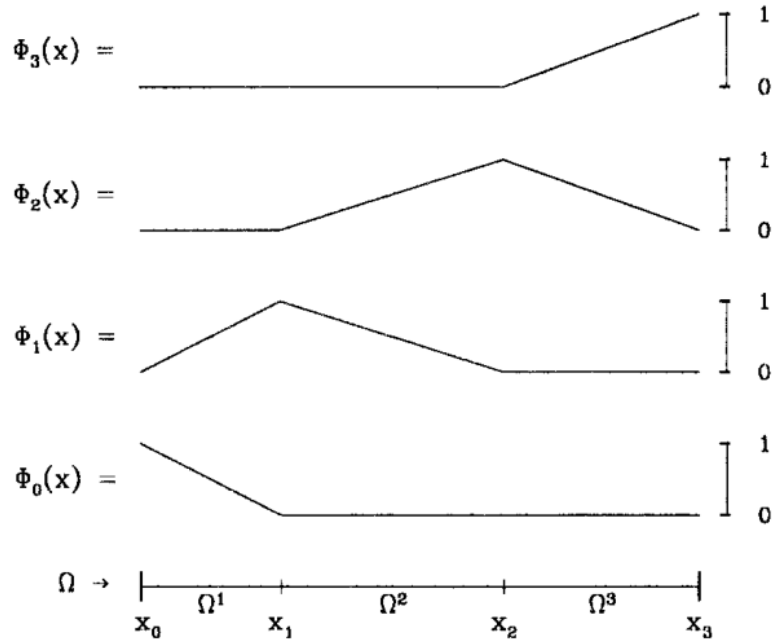
$$\begin{aligned} \Pi_2(x) = & \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)}f(x_0) + \frac{(x - x_0)(x - x_2)}{(x_1 - x_0)(x_1 - x_2)}f(x_1) \\ & + \frac{(x - x_0)(x - x_1)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_0)}f(x_2) \end{aligned} \quad (4.17)$$

Στην παραπάνω εξίσωση δεν υπάρχει περιορισμός για τον τρόπο επιλογής των σημείων. Για παράδειγμα θα μπορούσαν να επιλεγούν ισαπέχοντα σημεία ή σημεία τα οποία να είναι οι λύσεις κάποιου πολυωνήμου. Υπάρχουν περιπτώσεις⁴² στις οποίες η χρήση ισαπεχόντων σημείων προκαλεί αύξηση του σφάλματος στα άκρα. Για να μπορέσει να αντιμετωπιστεί το φαινόμενο αυτό ο *Runge* πρότεινε να χρησιμοποιούνται σύνολα σημείων τα οποία είναι ανομοιόμορφα καταναμημένα και πιο πυκνά στα άκρα. Το σύνολο σημείων το οποίο ελαχιστοποιεί το σφάλμα είναι οι λύσεις ενός πολυωνύμου Chebyshev $N + 1$ τάξης.

4.2.9 Ισοπαραμετρική απεικόνιση

Στην εικόνα 6 παρουσιάζονται γραμμικές συναρτήσεις βάσης για ένα πρόβλημα το οποίο έχει τέσσερις κόμβους και τρία στοιχεία. Όπως παρατηρεί κανείς από την εικόνα, κάθε συνάρτηση παίρνει την τιμή ένα στον τελευταίο κόμβο του κάθε στοιχείου, έχει κάποια μικρότερη τιμή μέσα στο στοιχείο και είναι μηδέν στα υπόλοιπα στοιχεία. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα έχουμε τέσσερις βαθμούς ελευθερίας και συναρτήσεις ϕ_0 , ϕ_1 , ϕ_2 και ϕ_3 . Θα χρησιμοποιούνται subscripts για στις συναρτήσεις βάσης όταν αναφερόμαστε σε τοπικούς κόμβους και superscripts όταν αναφερόμαστε σε ολικούς. Οι συναρτήσεις στους καθολικούς κόμβους δεν είναι μηδενικές για μόνο δύο στοιχεία στο παράδειγμα αυτό. Για το λόγο αυτόν συμφέρει να θεωρηθεί ένα πρότυπο στοιχείο Ω_{st} στο οποίο μπορούν να θεωρηθούν παρόμοιες συναρτήσεις σε τοπικές συντεταγμένες. Οι τοπικές συντεταγμένες έχουν σαν διάστημα αναφοράς το

$$\Omega_{st} = \{\xi | -1 \leq \xi \leq 1\} \quad (4.18)$$



Σχήμα 6: Συναρτήσεις βάσης χαμηλής τάξης

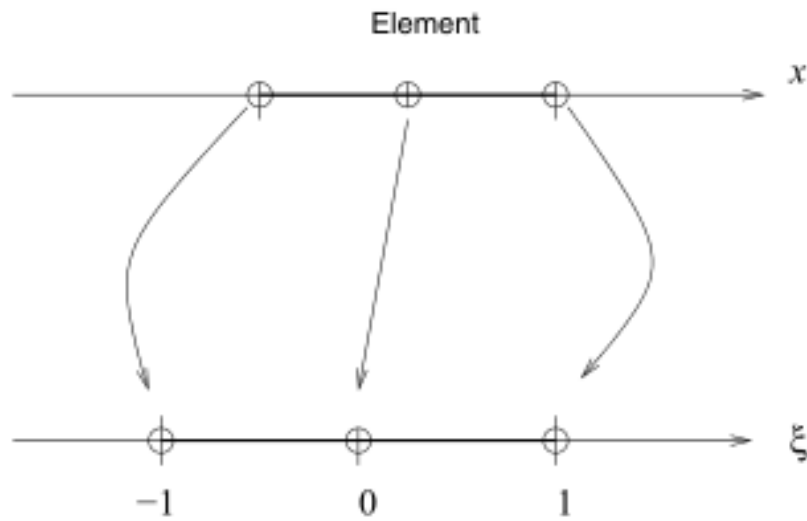
Το πρότυπο στοιχείο μπορεί να χαρτογραφηθεί σε οποιοδήποτε στοιχείο με ένα μετασχηματισμό της μορφής

$$x(\xi) = \sum_{j=0}^N x_j \phi_j(\xi) \quad (4.19)$$

Αυτή η προβολή μπορεί να αντιστραφεί με αναλυτικό τρόπο

$$\xi(x) = \sum_{j=0}^N \xi_j \phi_j(x) \quad (4.20)$$

Η τεχνική με τη χρήση της οποίας μπορεί να εκφραστεί η καθολική μεταβλητή x , με όρους τοπικού αναπτύγματος ονομάζεται παραμετρική απεικόνιση. Συνήθως αναφερόμαστε με τον όρο ισο-παραμετρική απεικόνιση στο τοπικό ανάπτυγμα που η τάξη του είναι ίδια με τις ανεξάρτητες μεταβλητές κάθε στοιχείου. Αν προβάλλουμε μεγαλύτερο αριθμό καθολικών σε μικρότερο αριθμό τοπικών ονομάζεται υπο-παραμετρική και το ανάποδο υπερ-παραμετρική.



Σχήμα 7: Μονοδιάστατο παράδειγμα ισοπαραμετρικής απεικόνισης

Για τη μετάβαση σε ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων θα πρέπει να μετασχηματιστούν και οι παράγωγοι της εξίσωσης (4.9). Η Ιακωβιανή του μετασχηματισμού ισούται με

$$J = \frac{dx}{d\xi} = x_\xi \quad (4.21)$$

Όπου

$$x_\xi = \frac{dx}{d\xi} \quad (4.22)$$

και ο όρος x_ξ προκύπτει αν παραγωγιστεί η σχέση (4.19) ως προς ξ

$$\frac{dx}{d\xi} = \sum_{j=0}^N x_j \frac{d\phi_j}{d\xi} \quad (4.23)$$

Άρα τελικά

$$\frac{d\phi_j}{dx} = \frac{\frac{d\phi_j}{d\xi}}{x_\xi} \quad (4.24)$$

Άρα τελικά η εξίσωση (4.9) χρησιμοποιώντας την (4.24) γίνεται

$$\begin{aligned}
F_i = & \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(\xi) \phi^j(\xi) \frac{\partial q_j(s)}{\partial s} x_{\xi} d\xi + \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} R_g^2 q_j(s) \frac{\partial \phi^i(\xi)}{\partial \xi} \frac{\partial \phi^j(\xi)}{\partial \xi} \frac{1}{x_{\xi}^2} x_{\xi} d\xi \\
& + \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(\xi) \phi^j(\xi) \phi^k(\xi) w_k q_j(s) x_{\xi} d\xi
\end{aligned} \tag{4.25}$$

4.2.10 Ολοκλήρωση Gauss

Η μέθοδος Gauss αποτελεί μια κατηγορία τεχνικών στην οποία τοποθετώντας σημεία σε ένα διάστημα ακολουθώντας μια συγκεκριμένη λογική μπορούν να σταθμιστούν τα αρνητικά και θετικά σφάλματα. Έτσι μπορούμε να φτάσουμε σε μια βελτιωμένη εκτίμηση του σφάλματος. Ο σκοπός της ολοκλήρωσης αυτής είναι να υπολογίσει τις παραμέτρους μιας εξίσωσης της μορφής

$$I \cong w_0 f(x_0) + w_1 f(x_1) \tag{4.26}$$

όπου τα w είναι άγνωστες παράμετροι. Αντίθετα με άλλες μεθόδους όπως η μέθοδος του Τραπεζίου τα x_0 και x_1 δεν είναι σταθερά στα άκρα, αλλά είναι άγνωστα. Άρα έχουμε να υπολογίσουμε τέσσερις αγνώστους (στην περίπτωση της ολοκλήρωσης Gauss δύο σημείων) και γι' αυτό χρειαζόμαστε τέσσερις συνθήκες για να το κάνουμε. Αρχικά υποθέτουμε ότι η παραπάνω εξίσωση προσεγγίζει το ολοκλήρωμα μιας σταθερής και μιας γραμμικής συνάρτησης στο διάστημα $[-1, 1]$ με ακριβή τρόπο. Για να πάρουμε τις άλλες δύο συνθήκες επεκτείνουμε αυτήν την λογική και υποθέτουμε ότι προσεγγίζει το ολοκλήρωμα μιας παραβολικής και μιας κυβικής συνάρτησης. Λύνοντας το παραπάνω σύστημα εξισώσεων προκύπτουν οι τιμές των w_i και x_i . Το ενδιαφέρον με την ολοκλήρωση αυτή είναι ότι για N στοιχεία έχει ακρίβεια $2N + 1$ τάξης. Μέχρι στιγμής τα όρια της ολοκλήρωσης είναι το διάστημα $[-1, 1]$. Αυτό γίνεται για να απλοποιούνται τα μαθηματικά και για να μπορεί να ακολουθηθεί μια γενικότερη λογική. Άρα στην περίπτωση των πεπερασμένων στοιχείων μπορεί να προβάλλεται το κάθε στοιχείο σε ένα πρότυπο με όρια $[-1, 1]$, χρησιμοποιώντας την παραμετρική απεικόνιση, και να γίνεται η ολοκλήρωση εκεί. Οπότε ακολουθούμε την εξίσωση

$$I = \sum_{n=0}^{N_{el}} I_n \tag{4.27}$$

Όπου

$$I_n = \int_{\Omega^j} F(\xi) d\xi = \sum_{j=1}^{N_{gp}} w_j F(\xi_{gp}) \quad (4.28)$$

Η λογική της ολοκλήρωσης Gauss γενικεύεται και για μεγαλύτερο αριθμό σημείων με τον ίδιο τρόπο.

4.3 Φασματικές Μέθοδοι

Σε προηγούμενο κεφάλαιο έγινε λόγος για την κατηγοριοποίηση των μεθόδων των σταθμισμένων υπολοίπων με γνώμονα τις συναρτήσεις βάσης. Ενώ οι φασματικές μέθοδοι μπορεί να θεωρηθεί ότι εντάσσονται στη μέθοδο Galerkin, στην πραγματικότητα μοιάζουν περισσότερο με μέθοδο παράθεσης. Η πιο βασική ιδιότητα που διαθέτουν οι φασματικές μέθοδοι είναι η φασματική σύγκλιση. Δεν προσδίδουν όλα τα αναπτυγματα αυτήν την ιδιότητα, οπότε θα γίνει λόγος των αναπτυγμάτων που το κάνουν και μετά θα επιλεγεί το κατάλληλο για να χρησιμοποιηθεί στην επίλυση του προβλήματος.

Στην αρχική περιγραφή της μεθόδου των σταθμισμένων υπολοίπων αναφέρθηκε ότι τα ολοκληρώματα υπολογίζονται αριθμητικά χρησιμοποιώντας μια κατάλληλη τετραγωνική μορφή (*quadrature*) και κατάλληλες δοκιμαστικές συναρτήσεις. Άρα θα πρέπει να οριστεί το σύνολο το σημείων για την τετραγωνική μορφή και η δοκιμαστική συνάρτηση.

Η φασματικές μέθοδοι χρησιμοποιούν καθολικές συναρτήσεις βάσης, δηλαδή σε αντίθεση με τις μεθόδους που διαιρούν το χωρίο υπολογισμών σε υποχωρία και χρησιμοποιούν χαμηλής τάξης προσεγγίσεις οι οποίες δεν είναι μηδενικές μόνο σε γειτονικές περιοχές, οι φασματικές χρησιμοποιούν όλο το υπολογιστικό χωρίο. Για να μπορέσουν να συγκλίνουν στην λύση αυξάνουν την τάξη των προσεγγίσεων. Μπορεί με την χρήση καθολικών συναρτήσεων βάσης να επιτυγχάνεται φασματική σύγκλιση, αλλά χρειάζεται το χωρίο να είναι απλής γεωμετρίας και οι συναρτήσεις λείες.

4.3.1 Σύγκλιση Φασματικών Μεθόδων

Στις διαφορετικές δοκιμαστικές συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται στην εκάστοτε μέθοδο αντιστοιχεί ένας διαφορετικός ρυθμός σύγκλισης όσο ο αριθμός της προσέγγισης μεγαλώνει. Για να μπορέσουν να ξεχωρίσουν αυτές οι διαφορές θα οριστούν κάποιοι όροι που περιγράφουν τη σύγκλιση⁴². Έστω $f(x) =$

$\sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi_n(x)$ μια σειρά με παραμέτρους a_n και συναρτήσεις αναπτύγματος ϕ_n της f .

Ο αλγεβρικός δείκτης σύγκλισης k είναι ο μεγαλύτερος αριθμός για τον οποίο ισχύει

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |a_n| n^k < \infty, \quad n \gg 1 \quad (4.29)$$

όπου τα a_n είναι οι παράμετροι της σειράς.

Μια διαφορετική διατύπωση είναι η εξής: αν οι παράμετροι μιας σειράς είναι a_n και

$$a_n \sim O[1/n^k], \quad n \gg 1 \quad (4.30)$$

τότε το k είναι ο αλγεβρικός δείκτης σύγκλισης.

Αν ο αλγεβρικός δείκτης σύγκλισης δεν έχει περιορισμούς, δηλαδή οι παράμετροι a_n μειώνονται πιο γρήγορα από οποιαδήποτε πεπερασμένη δύναμη του $1/n^k$ τότε λέγεται ότι έχει “άπειρης τάξης”, “εκθετική” ή “φασματική” σύγκλιση.

Μια σειρά με παραμέτρους a_n λέγεται ότι έχει την ιδιότητα υπεργεωμετρικής, υπογεωμετρικής ή γεωμετρικής σύγκλισης ανάλογα με το

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \log(|a_n|)/n = \begin{cases} \infty & \text{SUPERGEOMETRIC} \\ \text{constant} & \text{GEOMETRIC} \\ 0 & \text{SUBGEOMETRIC} \end{cases} \quad (4.31)$$

Μια διαφορετική διατύπωση είναι:

1. Αν $a_n \sim O(\exp\{-(n/j)\log(n)\})$ η σύγκλιση είναι υπεργεωμετρική
2. Αν $a_n \sim O(\exp\{-qn\})$, η σύγκλιση είναι γεωμετρική
3. Αν ο εκθετικός δείκτης σύγκλισης $r \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\log|\log(|a_n|)|}{\log(n)} < 1$, τότε η σύγκλιση ονομάζεται υπογεωμετρική. Τα σύμβολα \ll υποδηλώνουν έναν όρο ο οποίος αλλάζει πιο αργά από τον εκθετικό με την αλλαγή του n . Οι παραπάνω ρυθμοί σύγκλισης παρουσιάστηκαν για να δείχτεί οι βασική ιδιότητα των φασματικών μεθόδων που είναι η υψηλή ακρίβεια παρόλο που μπορεί η

σειρά να είναι πεπερασμένη. Δεν έχουν όλα τα αναπτύγματα όμως τις καλές αυτές ιδιότητες. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται αναπτύγματα πολυωνύμων Legendre που, μαζί με τα πολυώνυμα Chebyshev, αποτελούν λύσεις ενός ιδιομόρφου προβλήματος Sturm-Louiville⁵⁷. Αυτά τα πολυώνυμα είναι ιδιοσυναρτήσεις του προβλήματος Sturm-Louiville⁵⁷ και μπορεί να αποδειχτεί ότι αν μια συνάρτηση αναπτυχθεί ως σειρά των συναρτήσεων αυτών θα παρουσιάζει εκθετική σύγκλιση.

Το ολικό σφάλμα στην επίλυση διαφορικών εξισώσεων φθίνει εκθετικά στο μηδέν όσο αυξάνεται ο αριθμός των σημείων για τις φασματικές μεθόδους. Μια σημαντική αρχή είναι η αρχή του Darboux. Αυτή δηλώνει ότι οι σύγκλιση των φασματικών μεθόδων καθορίζεται από τις ασυνέχειες που υπάρχουν μέσα στο χωρίο. Είναι σημαντική αυτή η αρχή γιατί μπορεί να προβλέψει κανείς το ρυθμό με τον οποίο θα συγκλίνει μια φασματική προσέγγιση μιας διαφορικής εξίσωσης.

Για όλους τους τύπους των φασματικών αναπτυγμάτων τόσο ο ρυθμός σύγκλισης όσο και το χωρίο σύγκλισης επηρεάζονται από την πιο ισχυρή ασυνέχεια που υπάρχει μέσα στο χωρίο είτε της συνάρτησης είτε των παραγώγων της. Αν δεν υπάρχει ασυνέχεια, μέσα στο χωρίο $[-1, 1]$ τότε οι φασματική μέθοδος θα συγκλίνει ότι και να γίνει. Αν υπάρχει ασυνέχεια αυτό θα κριθεί από την φύση και την ισχύ της ασυνέχειας.

Όταν το χωρίο διασπάται σε πολλά υποχωρία στα οποία χρησιμοποιούνται φασματικές σειρές, συνήθως χρησιμοποιούνται πολυώνυμα Legendre σε συνδυασμό με την ασθενή διατύπωση, δηλαδή σαν πεπερασμένα στοιχεία. Με τη χρήση των πολυωνύμων αυτών επιτυγχάνεται φασματική σύγκλιση με τους περιορισμούς που αναπτύχθηκαν παραπάνω. Επίσης το σφάλμα των πολυωνύμων αυτών είναι μεγαλύτερο από το σφάλμα των Chebyshev όσο μεγαλώνει η τάξη αλλά για τάξεις πολυωνύμων 6–8 που χρησιμοποιούνται στα φασματικά πεπερασμένα δεν υπάρχει καθοριστική διαφορά.

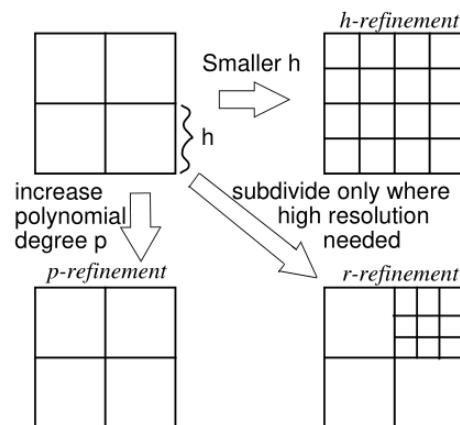
Τα παραπάνω είναι απλά μια αναφορά στις ιδιότητες των συναρτήσεων βάσης για να μπορούμε να γνωρίζουμε από την αρχή τι να περιμένουμε από άποψη σύγκλισης και δεν χρησιμοποιούνται ώστε να αποδείξουν κάτι ουσιαστικό. Απλά χρησιμοποιούνται λόγω της ανάγκης για υψηλή ακρίβεια.

Στις φασματικές μεθόδους χρησιμοποιούνται όπως αναφέρθηκε και πιο πριν δοκιμαστικές συναρτήσεις οι οποίες εκτείνονται σε όλο το μήκος του χωρίου. Επειδή θεωρούνται ότι ανήκουν στην οικογένεια των μεθόδων Galerkin θα πρέπει να επιλεγούν κατάλληλα σημεία παρεμβολής και τετραγωνικές μορφές.

Αυτό γίνεται ακολουθώντας την θεωρία ολοκλήρωσης Gauss-Lobatto⁴⁴

4.3.2 Σύγκριση Μεθόδων Διακριτοποίησης

Για να μπορέσει να βελτιωθεί η ακρίβεια, η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων προσφέρει τρεις διαφορετικές στρατηγικές. Η πρώτη είναι να χωριστεί το χωρίο σε περισσότερα στοιχεία, έτσι ώστε να βελτιωθεί η ανάλυση ομοιόμορφα σε όλο το χωρίο. Αυτή ονομάζεται *h-refinement* επειδή το h είναι το πιο σύνηθες σύμβολο που εκφράζει το μέγεθος ενός υποχωρίου. Η δεύτερη εναλλακτική ονομάζεται *r-refinement* και υποδιαιρεί μόνο τα διαστήματα στα οποία η κλίση της συνάρτησης είναι πολύ απότομη. Η τρίτη επιλογή είναι να αυξηθεί η τάξη των πολυωνύμων διατηρώντας τα υποχωρία σταθερά. Αυτή η επιλογή ονομάζεται *p-refinement* και χρησιμοποιείται κατά βάση στις φασματικές μεθόδους. Υπάρχει και η επιλογή να αυξάνεται η τάξη των πολυωνύμων μέσα στα πεπερασμένα στοιχεία και τότε έχουμε *p-type* πεπερασμένα στοιχεία.

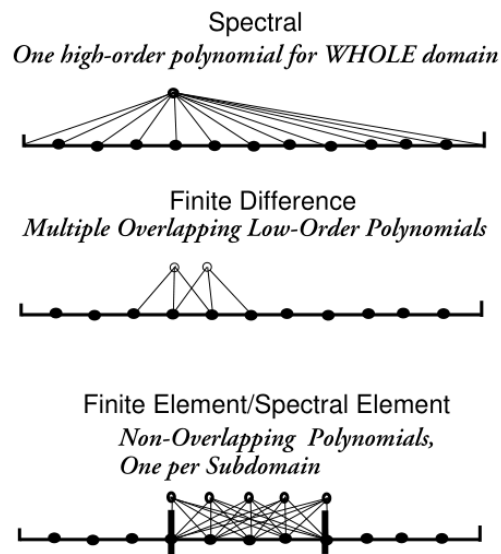


Σχήμα 8: Σχηματική αναπαράσταση των τύπων refinement

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων έχει το πλεονέκτημα ότι παράγει αραιούς πίνακες και ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε χωρία που έχουν πολύπλοκη γεωμετρία. Το μειονέκτημα τους είναι η χαμηλή ακρίβεια καθώς χρησιμοποιούν μικρής τάξης πολυώνυμα.

Οι φασματικές μέθοδοι παράγουν πλήρεις πίνακες αλλά, λόγω της υψηλής τάξης των δοκιμαστικών συναρτήσεων, παρέχουν μεγάλη ακρίβεια. Έτσι σε προβλήματα που χρησιμοποιούνται γρήγοροι επαναληπτικοί επιλύτες υπερτερούν σε σχέση με τα πεπερασμένα στοιχεία ή τις πεπερασμένες διαφορές. Όμως δεν είναι τόσο χρήσιμες όταν το χωρίο του προβλήματος έχει περίπλοκη γεωμετρία.

Τα αποκαλούμενα φασματικά πεπερασμένα στοιχεία είναι μια “υβριδική” μέθοδος που συνδυάζει τα καλά και των δύο κόσμων. Το χωρίο διαιρείται σε πεπερασμένα στοιχεία για να χρησιμοποιηθεί η ευκολία του αραιού πίνακα και ταυτόχρονα τα πολυώνυμα που χρησιμοποιούνται είναι αρκετά μεγάλης τάξης ώστε να διατηρηθεί η ακρίβεια των φασματικών μεθόδων.



Σχήμα 9: Σύγκριση μεταξύ των μεθόδων διακριτοποίησης

Για να μπορέσει κανείς να χρησιμοποιήσει χαμηλής τάξης πεπερασμένα στοιχεία δεν χρειάζεται να γνωρίζει θεωρία σύγκλισης Fourier ή Chebyshev. Ωστόσο, καθώς η τάξη των πολυωνύμων αυξάνεται το σύστημα γίνεται πολύ ill-conditioned. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την διάδοση των αριθμητικών σφαλμάτων και την μείωση ακρίβειας. Επίσης αυξάνεται ο αριθμός κατάστασης του συστήματος, οπότε δεν είναι εύκολο να συγκλίνουν επαναληπτικές μέθοδοι. Ο μόνος πρακτικός τρόπος για αυξηθεί η ακρίβεια χωρίς τα παραπάνω παράγωγα είναι να χρησιμοποιηθούν φασματικές μέθοδοι.

Οι Πεπερασμένες Διαφορές προσεγγίζουν τον άγνωστο $q(x)$ μέσα από μια σειρά από επικαλυπτόμενα πολυώνυμα που παρεμβάλουν το $q(x)$ σε ένα σύνολο σημείων. Οι παράγωγοι των τοπικών συναρτήσεων παρεμβολής χρησιμοποιούνται για να προσεγγιστεί η παράγωγος του $q(x)$. Το αποτέλεσμα παίρνει τη μορφή ενός σταθμισμένου υπολοίπου των $q(x)$ στα σημεία παρεμβολής.

Από τη στιγμή που οι ψευδοφασματικές μέθοδοι βασίζονται στην εκτίμηση του υπολοίπου μόνο σε επιλεγμένα σημεία $\{x_i\}$, μπορούμε να πάρουμε τις τιμές στους κόμβους σαν αγνώστους αντί για τις παραμέτρους q_j της σειράς $q(x) = \sum_{j=0}^N q_j \phi_j(x)$. Αν είναι δεδομένες οι τιμές μιας συνάρτησης σε $\{N + 1\}$ σημεία

μπορούμε να υπολογίσουμε τις $N+1$ παραμέτρους q_j μέσα από τριγωνομετρική ή πολυωνυμική παρεμβολή.

Οι μέθοδοι των πεπερασμένων και των φασματικών πεπερασμένων στοιχείων προσεγγίζουν παραγώγους σαν σταθμισμένο άθροισμα τιμών στους κόμβους. Όμως μόνο όσα σημεία βρίσκονται υπό εξέταση τμήμα συμβάλουν άμεσα στον υπολογισμό της παραγώγου μέσα στο υποχωρίο. Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα οι ψευδο-φασματικές μέθοδοι καθορίζονται από όλα τα σημεία N που υπάρχουν στο χωρίο και όχι από έναν αριθμό M όπου $M < N$. Οι φασματικές μέθοδοι είναι μαθηματικές φόρμουλες N σημείων. Έτσι, αν ήθελε κανείς να φτιάξει μια μέθοδο πεπερασμένων διαφορών που να μπορεί να έχει ακρίβεια ίδια με αυτήν μιας ψευδοφασματικής 10 σημείων θα έπρεπε αυτή να δίνει $O(h^{10})$, όπου O το σύμβολο Landau που καθορίζει την τάξη μεγέθους. Αντίθετα με τις μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων οι φασματικές μέθοδοι δεν έχουν δεδομένη ακρίβεια αλλά το σφάλμα μικραίνει πιο γρήγορα από οποιαδήποτε πεπερασμένη δύναμη του $(1/N)$, δηλαδή $O[(1/N)^N]$.

Επειδή οι φασματικές μέθοδοι είναι πολύ ακριβείς, μπορούν να εφαρμοστούν χρησιμοποιώντας πολύ μικρότερο αριθμό κόμβων. Για τον λόγο αυτόν θεωρείται ότι ελαχιστοποιούν την μνήμη, αφού αποθηκεύονται πολύ λιγότερες τιμές. Τα μειονεκτήματα των μεθόδων αυτών είναι ότι απαιτείται περισσότερος υπολογιστικός χρόνος ανά βαθμό ελευθερίας και ότι για περίπλοκες γεωμετρίες υπάρχει μεγαλύτερη πτώση ακρίβειας και αποτελεσματικότητας σε σχέση με τις μεθόδους χαμηλής τάξης.

4.3.3 Παρεμβολικές και Μη-Παρεμβολικές Μέθοδοι

Οι φασματικές μέθοδοι εντάσσονται σε δύο κατηγορίες τις παρεμβολικές και τις μη-παρεμβολικές μεθόδους. Φυσικά υπάρχουν και αλγόριθμοι που χρησιμοποιούν κάποια στοιχεία και από τις δύο κατηγορίες.

Οι παρεμβολικές ψευδο-φασματικές μέθοδοι συνδέουν ένα πλέγμα σημείων με κάθε σύνολο βάσεων. Οι παράμετροι μιας γνωστής συνάρτησης $q(x)$ υπολογίζονται θεωρώντας ότι οι αποκομμένες (*truncated*) σειρές ισούνται με το $q(x)$ σε κάθε σημείο του πλέγματος. Οι διακριτοποιημένη τιμή της εξίσωσης σε κάθε κόμβο βρίσκεται απαιτώντας

$$R(x_i; q_0, q_1, \dots, q_N) = 0 \quad i = 0, 1, \dots, N \quad (4.32)$$

δηλαδή η μέθοδος αυτή απαιτεί να ικανοποιείται η διαφορική εξίσωση ακριβώς

σε ένα σύνολο σημείων, τα οποία ονομάζονται σημεία παράθεσης ή σημεία παρεμβολής. Υποθετικά όσο το υπόλοιπο μηδενίζεται σε έναν αυξανόμενο μεγάλο αριθμό σημείων, θα γίνεται όλο και μικρότερο στα διαστήματα ανάμεσα στα σημεία παρεμβολής και τελικά το $q_N(x)$ θα συγκλίνει στο $q(x)$ όσο το N αυξάνει.

Στις μη-παρεμβολικές μεθόδους εντάσσεται η μέθοδος Galerkin. Σε αυτήν την κατηγορία δεν δημιουργείται πλέγμα από σημεία παρεμβολής, αλλά οι παράμετροι μιας γνωστής συνάρτησης $F(x)$ υπολογίζονται μέσα από τον πολλαπλασιασμό της με μια γνωστή συνάρτηση βάσης και ολοκληρώνοντας.

Με μια πρώτη ματιά δεν υπάρχει κάποια άμεση σύνδεση μεταξύ των ψευδοφασματικών μεθόδων και των εναλλακτικών τους που χρησιμοποιούνε σταθμισμένα υπόλοιπα για να μπορέσουν να υπολογίσουν τα q_j . Οι ψευδοφασματικές μέθοδοι, όμως, είναι ισοδύναμες με τις φασματικές αν στην μέθοδο Galerkin επιλεγούν με κατάλληλο τρόπο τα σημεία αριθμητικής ολοκλήρωσης Gauss.

Στην αριθμητική ολοκλήρωση οι υψηλότερης τάξης μέθοδοι χρειάζονται και υψηλής τάξης κανόνες ολοκλήρωσης. Ένα κοινό στοιχείο αυτών των μεθόδων είναι το ανάπτυγμα της λύσης πάνω σε μια συγκεκριμένη πολυωνυμική βάση. Για τον λόγο αυτόν χρειάζονται τον υπολογισμό πολυωνύμων συγκεκριμένης τάξης. Οι τετραγωνικές μορφές που προκύπτουν από την απαίτηση όλα τα πολυώνυμα μέχρι ενός συγκεκριμένου βαθμού να είναι ακριβή ονομάζονται τετραγωνικές μορφές Gauss. Ο γενικός τύπος αριθμητικής ολοκλήρωσης είναι ο εξής:

$$\int_a^b \phi(\xi) f(\xi) d\xi = \sum_{j=0}^N w_j f(\xi_j) + R_N(f) \quad (4.33)$$

όπου $\phi(\xi)$ είναι η συνάρτηση βάρους της ολοκλήρωσης η οποία ικανοποιεί $\phi(\xi) \geq 0$ και $\int_a^b \phi(\xi) d\xi > 0$ και το $R_N(f)$ είναι το σφάλμα της τετραγωνικής μορφής. Η αριθμητική ολοκλήρωση Gauss διαμορφώνεται με την απαίτηση να βρεθεί εκείνο το w_j και το ξ_j έτσι ώστε το $R_N(f) = 0$ για πολυώνυμα του μέγιστου δυνατού βαθμού. Επειδή η (4.33) περιέχει $2N + 2$ ελεύθερες παραμέτρους δεν μπορεί να είναι ακριβής για πολυώνυμα μεγαλύτερου βαθμού από $2N + 1$. Ορίζουμε $Q_0 = 1, Q_1, \dots, Q_N, \dots$ είναι ένα σύστημα ορθογωνίων πολυωνύμων που σχετίζεται με την συνάρτηση βάρους $\phi(\xi)$ με τρόπο

$$\int_a^b \phi(\xi) Q_i Q_j d\xi = \delta_{ij}, \quad i, j = 0, \dots, N, \dots \quad (4.34)$$

όπου δ_{ij} το σύμβολο Kronecker. Για ένα δεδομένο $\phi(\xi)$ η (4.34) ορίζεται με μοναδικό τρόπο. Στην περίπτωση των πεπερασμένων στοιχείων και πολλών φασματικών μεθόδων η $\phi(x) = 1$ και το αντίστοιχο ορθογώνιο σύστημα βασίζεται στα πολυώνυμα Legendre. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πολυώνυμα Chebyshev για την ίδια δουλειά, αλλά δεν προτιμώνται στη μέθοδο των φασματικών πεπερασμένων στοιχείων. Στην περίπτωση που επιλέξουμε ως ξ_i τις λύσεις του Q_{N+1} η (4.33) ορίζει ένα μοναδικό σύνολο από w_i έτσι ώστε να είναι ακριβής για όλα τα πολυώνυμα N τάξης. Αποδεικνύεται ότι το $R_N(f)$ είναι μηδενικό για όλα τα πολυώνυμα τάξης $2N + 1$.

4.4 Φασματικά Πεπερασμένα Στοιχεία

Όπως ειπώθηκε, το βασικό μειονέκτημα των φασματικών μεθόδων είναι η δυσκολία που παρουσιάζεται να εφαρμοστούν σε πολύπλοκες γεωμετρίες. Οι μέθοδοι οι οποίες χρησιμοποιούν διαμέριση του χωρίου σε έναν ικανοποιητικό αριθμό μικρότερων υποχωρίων και μικρής τάξης προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε χωρία πολύπλοκης γεωμετρίας, αλλά με περιορισμένη ακρίβεια. Οι φασματικές μέθοδοι δίνουν μεγάλη ακρίβεια αλλά δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιηθούν στην πράξη για προσεγγίσεις χαμηλής τάξης. Για να μπορέσουν να συνδιαστούν αυτές οι δύο μέθοδοι προτάθηκε από τον *Patera* το 1983⁴⁵ μια καινούργια μέθοδος, τα φασματικά πεπερασμένα στοιχεία.

Για να μπορέσει να εφαρμοστεί αυτός ο συνδυασμός θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μια διαίρεση του χωρίου υπολογισμών και μετά να χρησιμοποιηθούν κατάλληλα αναπτύγματα τα οποία επικαλούνται τοπικές συναρτήσεις βάσης για τη φασματική μέθοδο. Από την στιγμή που η ολοκλήρωση γίνεται σε ένα διάστημα $[-1, 1]$ θα χρησιμοποιηθεί προβολή σε ένα πρότυπο στοιχείο. Η ολοκλήρωση που θα χρησιμοποιηθεί είναι Gauss-Lobatto-Legendre και οι συναρτήσεις βάσης θα είναι παρεμβολή Lagrange στα παραπάνω σημεία. Οι συνοριακές συνθήκες ανά στοιχείο θα ακολουθήσουν την λογική της συνέχειας της λύσης στα άκρα των στοιχείων, όπως και στην μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων.

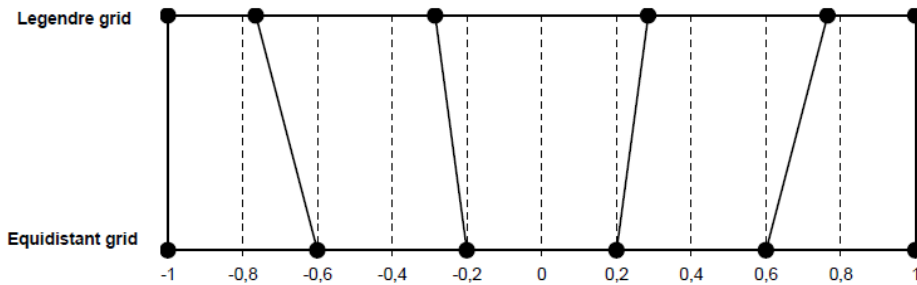
Τα σημεία Gauss που χρησιμοποιούνται είναι τα

$$x_j = \text{μηδενικά του } L_{N+1} \quad 0 \leq j \leq N \quad (4.35)$$

Όπου L_{N+1} το $N + 1$ τάξης πολυώνυμο Legendre . Τα βάρη για την αριθμητική ολοκλήρωση είναι

$$w_j = \frac{2}{(1 - x_j^2)[L_{N+1}(x_j)]^2} \quad j = 0, \dots, N \quad (4.36)$$

Για πολλές εφαρμογές είναι πρακτικό να συμπεριλαμβάνονται και τα άκρα του χωρίου στους κόμβους της ολοκλήρωσης. Αυτά τα πολυώνυμα ονομάζονται Gauss-Lobatto είναι ακριβή μέχρι $2N - 1$ τάξη.



Σχήμα 10: Ανομοιόμορφα και ομοιόμορφα κατανομημένα στοιχεία

Για την περίπτωση του συστήματος Legendre οι αντίστοιχες τετραγωνικές μορφές γίνονται

4.4.1 Gauss-Lobatto-Legendre

Τα σημεία Gauss-Lobatto-Legendre είναι

$$x_0 = -1, \quad x_j = \text{μηδενικά του } L'_N, \quad x_n = 1 \quad 1 \leq j \leq N - 1 \quad (4.37)$$

και τα βάρη της αριθμητικής ολοκλήρωσης υπολογίζονται από

$$w_j = \frac{2}{N(N+1)} \frac{1}{[L_N(x_j)]^2} \quad j = 0, \dots, N \quad (4.38)$$

4.4.2 Συναρτήσεις Βάσης Φασματικών Πεπερασμένων Στοιχείων

Για να μπορέσουν να υπολογιστούν οι συναρτήσεις βάσης χρησιμοποιούμε πολυώνυμο Legendre πέμπτης τάξης

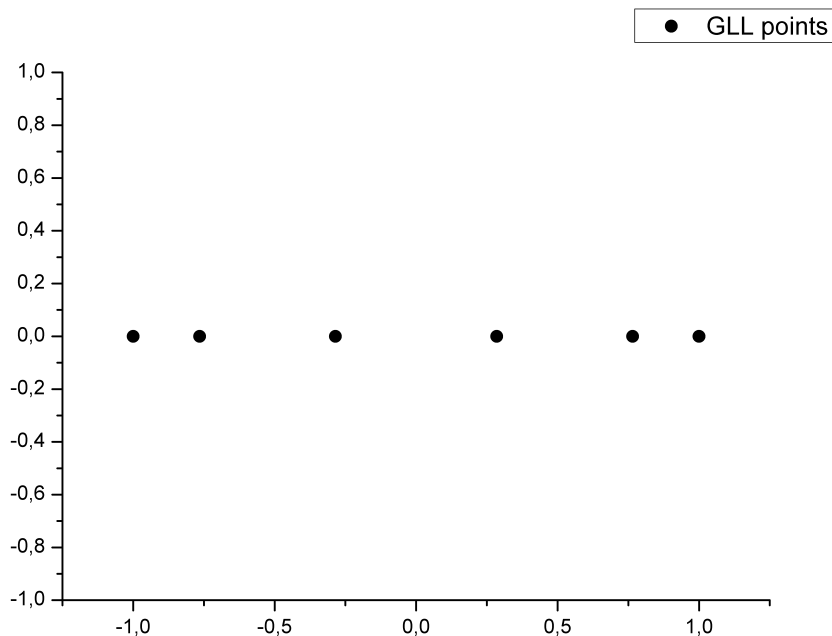
$$\frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x) \quad (4.39)$$

Για να μπορέσουν να βρεθούν τα σημεία στα οποία θα γίνει η παρεμβολή η σχέση (4.39) παραγωγίζεται και βρίσκονται οι ρίζες της

$$315x^4 - 210x^2 + 15 = 0 \quad (4.40)$$

Οπότε τα σημεία που προκύπτουν είναι τα

$$\begin{aligned} x(0) &= -1.0 \\ x(1) &= -0.76505532392946 \\ x(2) &= -0.28523151648064 \\ x(3) &= 0.28523151648064 \\ x(4) &= 0.76505532392946 \\ x(5) &= 1.0 \end{aligned} \quad (4.41)$$



Σχήμα 11: Τετμημένες που χρησιμοποιούνται

Τα σημεία $x(0)$ και $x(5)$ είναι τα άκρα του διαστήματος τα οποία χρησιμοποιούνται λόγω Gauss-Lobatto ολοκλήρωσης. Όπως φαίνεται τα σημεία του πρότυπου διαστήματος δεν ισαπέχουν μεταξύ τους αλλά βρίσκονται προς τα άκρα των

διαστημάτων. Άρα τα πολώνυμα που χρησιμοποιούνται ως συναρτήσεις βάσης είναι

$$\begin{aligned}L(\xi_0) = & -1.3124998898898781(\xi + 0.76505529880523682) \\ & (\xi + 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.76505529880523682) \\ & (\xi - 1.0000000000000000)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L(\xi_1) = & 3.1272566842638083(\xi + 1.0000000000000000) \\ & (\xi + 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.76505529880523682) \\ & (\xi - 1.0000000000000000)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L(\xi_2) = & -3.7864832285796601(\xi + 1.0000000000000000) \\ & (\xi + 0.76505529880523682) \\ & (\xi - 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.76505529880523682) \\ & (\xi - 1.0000000000000000)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L(\xi_3) = & 3.7864832285796601(\xi + 1.0000000000000000) \\ & (\xi + 0.76505529880523682) \\ & (\xi + 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.76505529880523682) \\ & (\xi - 1.0000000000000000)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L(\xi_4) = & -3.1272566842638083(\xi + 1.0000000000000000) \\ & (\xi + 0.76505529880523682) \\ & (\xi + 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 0.28523153066635132) \\ & (\xi - 1.0000000000000000)\end{aligned}$$

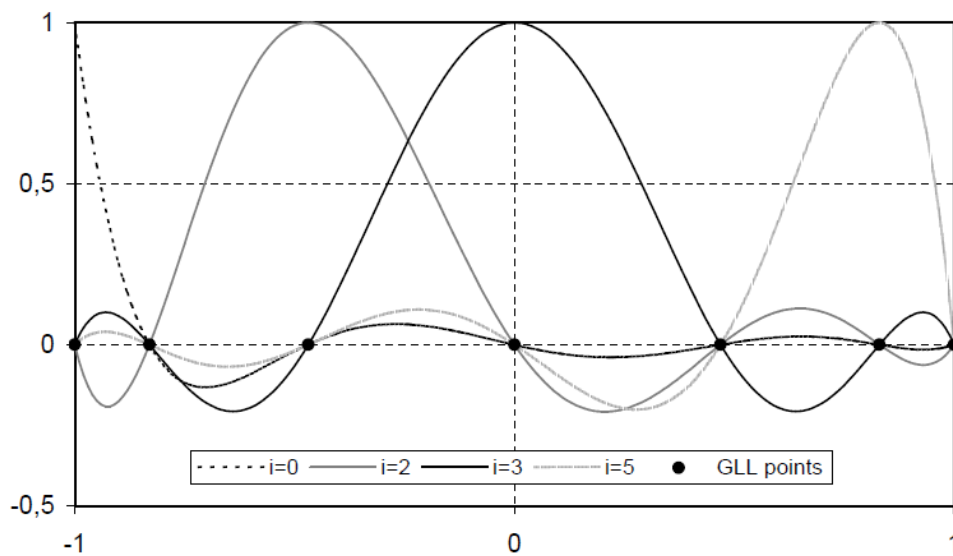
$$L(\xi_5) = 1.3124998898898781(\xi + 1.0000000000000000)$$

$$(\xi + 0.76505529880523682)$$

$$(\xi + 0.28523153066635132)$$

$$(\xi - 0.28523153066635132)$$

$$(\xi - 0.76505529880523682)$$



Σχήμα 12: Μορφή συναρτήσεων βάσης

και τα αντίστοιχα βάρη

$$w(0) = -6.666666666666666E - 002$$

$$w(1) = -0.37847495629786404$$

$$w(2) = -0.55485837703549001$$

$$w(3) = 0.55485837703549001$$

$$w(4) = 0.37847495629786404$$

$$w(5) = 6.666666666666666E - 002$$

Οπότε στην σχέση που προκύπτει από την ασθενή μορφή και την προβολή στο πρότυπο στοιχείο εισάγουμε τις παραπάνω συναρτήσεις βάσης. Στην συνέχεια ολοκληρώνουμε πάνω στα σημεία (4.41) με τα παραπάνω βάρη και προκύπτει το προς επίλυση σύστημα. Λόγω της ορθογωνιότητας των πολυωνύμων ο πίνακας C_{ij} και K_{ij} θα είναι διαγώνιοι. Έτσι ενισχύεται η διαγώνια κυριαρχία, οπότε υπάρχει καλύτερη σύγκλιση, κατά την χρήση επαναληπτικών μεθόδων, καθώς μειώνονται οι ιδιοτιμές.

5 Στρατηγικές Επίλυσης

5.1 Διαδοχική Αντικατάσταση

Το σύστημα που προκύπτει από την θεωρία του αυτοσυνεπούς πεδίου μπορεί να λυθεί αρχικά με έναν πολύ απλό τρόπο.

1. Παράγεται μια πρώτη αρχική εκτίμηση του πεδίου
2. Χρησιμοποιώντας την αρχική συνθήκη (3.1) μπορούμε να βρούμε τον διαδότη για όλα τα βήματα
3. Χρησιμοποιώντας τις τιμές του διαδότη μπορούμε να υπολογίσουμε μια εκτίμηση για το κλάσμα όγκου ϕ_i .
4. Χρησιμοποιώντας την εκτίμηση του ϕ_i μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή του πεδίου w .
5. Αν η τιμή του πεδίου έχει συγκλίνει προχωράμε στον υπολογισμό της διεπιφανειακής τάσης, αλλιώς επιστρέφουμε στο βήμα 2.

Στην πράξη όμως η διαδοχική αντικατάσταση οδηγεί σε απόκλιση οπότε επιστρέφοντας στο βήμα 2 το πεδίο που χρησιμοποιείται αποτελεί ένα μείγμα του παλιού και του νέου.

$$W_i^{updated} = fW_i^{new} + (1 - f)W_i^{old} \quad (5.1)$$

Στην στρατηγική της διαδοχικής αντικατάστασης μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες τεχνικές, είτε άμεσες είτε έμμεσες, για την διακριτοποίηση στον χρόνο. Οι άμεσες μέθοδοι έχουν το μειονέκτημα ότι είναι πολύ ασταθείς. Αποκλίνουν σχεδόν σε κάθε περίπτωση εκτός και αν ο πολλαπλασιαστής του μείγματος κατά την ανανέωση του πεδίου έχει πολύ μικρή τιμή. Οι πιο ευσταθείς μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι άμεσες μέθοδοι. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι μέθοδοι Crank-Nicolson και Backward Euler.

Ονομάζω τον πολλαπλασιαστή της μερικής παραγώγου στον πρώτο όρο της εξίσωσης (4.25)

$$C_{ij} = \sum_{j=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(\xi) \phi^j(\xi) x_{\xi} d\xi \quad (5.2)$$

$$G_{ij} = \sum_{j=1}^N \int_{\Omega} R_g^2 \frac{\partial \phi^i(\xi)}{\partial \xi} \frac{\partial \phi^j(\xi)}{\partial \xi} \frac{1}{x_{\xi}^2} d\xi \quad (5.3)$$

και

$$K_{ij} = \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(\xi) \phi^j(\xi) \phi^k(\xi) w_k x_{\xi} d\xi \quad (5.4)$$

Άρα η (4.25) γράφεται

$$C_{ij} \frac{\partial q(s)}{\partial s} + G_{ij} q(s) + K_{ij} q(s) = 0 \quad (5.5)$$

Με την χρήση της μεθόδου Crank-Nicolson η εξίσωση (5.5) γίνεται

$$\begin{aligned} C_{ij} \frac{\mathbf{q}_{j+1} - \mathbf{q}_j}{\Delta s} + G_{ij} \frac{\mathbf{q}_{j+1} + \mathbf{q}_j}{2} + K_{ij} \frac{\mathbf{q}_{j+1} + \mathbf{q}_j}{2} \\ = 0 \\ \Rightarrow C_{ij} \mathbf{q}_{j+1} + G_{ij} \frac{\Delta s}{2} \mathbf{q}_{j+1} + K_{ij} \frac{\Delta s}{2} \mathbf{q}_{j+1} \\ = C_{ij} \mathbf{q}_j - G_{ij} \frac{\Delta s}{2} \mathbf{q}_j - K_{ij} \frac{\Delta s}{2} \mathbf{q}_j \end{aligned} \quad (5.6)$$

Με την χρήση της μεθόδου Backward Euler προκύπτει

$$\begin{aligned} C_{ij} \frac{\mathbf{q}_{j+1} - \mathbf{q}_j}{\Delta s} + G_{ij} \mathbf{q}_{j+1} + K_{ij} \mathbf{q}_{j+1} \\ = 0 \\ \Rightarrow C_{ij} \mathbf{q}_{j+1} + G_{ij} \Delta s \mathbf{q}_{j+1} + K_{ij} \Delta s \mathbf{q}_{j+1} \\ = C_{ij} \mathbf{q}_j \end{aligned} \quad (5.7)$$

και στις δύο παραπάνω περιπτώσεις λύνεται ένα σύστημα της μορφής $Ax = b$ και βρίσκουμε τον διαδότη στο επόμενο βήμα.

5.2 Newton-Raphson

Μια άλλη στρατηγική είναι ο σχεδιασμός μεθόδου Newton-Raphson για την επίλυση του μη-γραμμικού συστήματος εξισώσεων. Αυτή η μέθοδος σέβεται περισσότερο την φυσική του προβλήματος καθώς θεωρεί το σύστημα των εξισώσεων ως μη-γραμμικό, το οποίο ισχύει. Τώρα στο σύστημα το w δεν θεωρείται σταθερός συντελεστής ανά επανάληψη, αλλά μια συνάρτηση που έχει

ως άγνωστο το q . Θα παρουσιαστούν δύο μέθοδοι για το πρόβλημα, η μια χρησιμοποιήθηκε σε προηγούμενη δουλειά³⁰ και η δεύτερη αναπτύχθηκε για τον σκοπό της εργασίας αυτής. Θα γίνει μια σύγκριση για την αποτελεσματικότητα της μεθόδου και την σταθερότητα σε σχέση με την διαδοχική αντικατάσταση.

Οι μέθοδοι αυτές συγκλίνουν σε λιγότερες επαναλήψεις από την διαδοχική αντικατάσταση, αλλά χρειάζονται περισσότερη μνήμη και επεξεργαστική ισχύ γιατί πρέπει να υπολογίζουν και να αποθηκεύουν τον Ιακωβιανό πίνακα.

Θεωρούμε την

$$F(W) = \kappa[\phi(W) - 1] + U - W = 0 \quad (5.8)$$

Το επαναληπτικό σχήμα που χρησιμοποιείται είναι το

$$J^{(v)}[W^{(v+1)} - W^{(v)}] = -F^{(v)} \quad (5.9)$$

όπου το v είναι ο αριθμός της επανάληψης και J είναι ο Ιακωβιανός πίνακας των παραγώγων του υπολοίπου f προς το άγνωστο πεδίο W . Η αρχική εκτίμηση για το πεδίο είναι $W = 0$.

Αρχικά

$$J_{il} = \frac{\partial f_i}{\partial W_l} = \kappa \frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} - \delta_{ij} \quad (5.10)$$

Επίσης

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} = \Delta s \sum_{j=0}^{n_k} k_j \left(\frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_s-j} + q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} \right) \quad (5.11)$$

Δεδομένου ότι $q_{i,0} = 1$, και άρα $\frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} = 0$, η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} = \Delta s \left(\sum_{j=1}^{n_k} k_j \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_s-j} + \sum_{j=0}^{n_k-1} k_j q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} \right) \quad (5.12)$$

Τώρα λαμβάνοντας υπόψιν ότι οι παράμετροι ολοκλήρωσης πρέπει να ικανοποιούν την συνθήκη $k_j = k_{n_s-j}$ ($j = 0, 1, \dots, n$), ο δεύτερος όρος μέσα στην παρένθεση της (5.12) μπορεί να γραφεί

$$\begin{aligned}
\sum_{j=0}^{n_s-1} k_j q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} &= \sum_{j=0}^{n_s-1} k_{n_s-1-j} q_{i,j} \frac{\partial q_{i,n_s-j}}{\partial W_l} \\
&= \sum_{j'=n_s}^1 k_{j'} q_{i,n_s-j'} \frac{\partial q_{i,j'}}{\partial W_l} \\
&= \sum_{j=1}^{n_s} k_j q_{i,n_s-j} \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l}
\end{aligned} \tag{5.13}$$

όπου άλλαξαν οι δείκτες της άθροισης από j σε $j' = n_s - j$ και μετά από j' σε j και άλλαξε η σειρά της άθροισης. Άρα οι δύο αθροίσεις ταυτίζονται και η (5.12) γίνεται

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l} = 2\Delta s \sum_{j=1}^{n_s} k_j \frac{\partial q_{i,j}}{\partial W_l} q_{i,n_s-j} \tag{5.14}$$

Άρα για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την Ιακωβιανή θα πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα $\frac{\partial \phi_i}{\partial W_l}$ μέσα από την εξίσωση (5.14). Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την άγνωστη ποσότητα θα παραγωγίσουμε την (5.6) ή (5.7) ως προς W_l και θα λύσουμε. Οπότε το παράδειγμα της Crank-Nicolson γίνεται

$$\begin{aligned}
(C_{ij} + \frac{\Delta s}{2} G_{ij} + \frac{\Delta s}{2} K_{ij}) q_{j+1} &= (C_{ij} - \frac{\Delta s}{2} G_{ij} - \frac{\Delta s}{2} K_{ij}) q_j \Rightarrow \\
(C_{ij} + \frac{\Delta s}{2} G_{ij} + \frac{\Delta s}{2} K_{ij}) \frac{\partial q_{j+1}}{\partial W_l} + \frac{\Delta s}{2} \left(\int \phi^i \phi^j \phi^k x_\xi d\xi \right) q_{j+1} &= \\
(C_{ij} - \frac{\Delta s}{2} G_{ij} - \frac{\Delta s}{2} K_{ij}) \frac{\partial q_j}{\partial W_l} - \frac{\Delta s}{2} \left(\int \phi^i \phi^j \phi^k x_\xi d\xi \right) q_j &\Rightarrow \tag{5.15} \\
(C_{ij} + \frac{\Delta s}{2} G_{ij} + \frac{\Delta s}{2} K_{ij}) \frac{\partial q_{j+1}}{\partial W_l} &= \\
(C_{ij} - \frac{\Delta s}{2} G_{ij} - \frac{\Delta s}{2} K_{ij}) \frac{\partial q_j}{\partial W_l} - \Delta s \left(\int \phi^i \phi^j \phi^k x_\xi d\xi \right) (q_j + q_{j+1}) &
\end{aligned}$$

Οπότε λύνεται η παραπάνω εξίσωση και ανανεώνεται η τιμή του W μέχρι να συγκλίνει. Κατά την ανανέωση ακολουθείται η σχέση (5.1) για να μην υπάρξει απόκλιση.

Μια άλλη μέθοδος η οποία ανανεώνει τις τιμές του W αλλά και του q είναι η εξής:

Θεωρώ πως έχω δύο μη-γραμμικές εξισώσεις. Η μία προκύπτει από την εξίσωση Edwards και η άλλη από την εξίσωση του πεδίου. Επίσης θεωρώ ότι ο πίνακας

του αριστερού μέλους είναι ο A_{ij} και του δεξιού μέλους B_{ij} , οπότε η πρώτη εξίσωση είναι η

$$Fq(q, w) = 0 \Rightarrow Fq_i(q, w) = A_{ij}q_j^{a+1} + B_{ij}q_j^a = 0 \quad (5.16)$$

και η εξίσωση που προκύπτει για το πεδίο είναι η

$$Fw(q, w) = 0 \Rightarrow Fw_i(q, w) = w - \kappa[\Delta s \sum_{a=0}^{N_s} q_i^a q_i^{N_s-a}] - U_s \quad (5.17)$$

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε την Ιακωβιανή του συστήματος θα πρέπει να υπολογίσουμε τα στοιχεία των τεσσάρων πινάκων που την αποτελούν

$$\frac{\partial Fq_i^a}{\partial q_j^a} = A_{ij}^a \frac{\partial q_i^{a+1}}{\partial q_j^\beta} + B_{ij}^a \frac{\partial q_i^a}{\partial q_j^\beta} = A_{ij}^a \delta_{i,j}^{a,\beta+1} + B_{ij}^a \delta_{i,j}^{a,\beta} \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Fq_i}{\partial w_j} &= \frac{\partial A_{ij}}{\partial w_j} q_j^{a+1} + \frac{\partial B_{ij}}{\partial w_j} q_j^a \\ &= \frac{\Delta s}{2} \frac{\partial K_{ij}}{\partial w_j} (q_j^{a+1} + q_j^a) \\ &= \frac{\Delta s}{2} \left(\sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \int_{\Omega} \phi^i(\xi) \phi^j(\xi) \phi^k(\xi) x_\xi d\xi \right) (q_j^{a+1} + q_j^a) \end{aligned} \quad (5.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Fw_i}{\partial q_j^a} &= -\kappa \Delta s \sum_{a=0}^{N_s} k_a \left(\frac{\partial q_i^a}{\partial q_j^\beta} q_i^{N_s-a} + q_i^a \frac{\partial q_i^{N_s-a}}{\partial q_j^\beta} \right) \\ &= -\kappa \Delta s \sum_{a=0}^{N_s} k_a (\delta_{i,j}^{a,\beta} q_i^{N_s-a} + q_i^a \delta_{i,j}^{N_s-a,\beta}) \\ &= -\kappa \Delta s \sum_{a=0}^{N_s} (\delta_{i,j}^{a,\beta} q_i^{N_s-a} k_a + q_i^a \delta_{i,j}^{N_s-a,\beta} k_a) \\ &= -\kappa \Delta s (q_j^{N_s-\beta} k_\beta + q_j^{N_s-\beta} k_{N_s-\beta}) \\ &= -\kappa \Delta s (k_\beta + k_{N_s-\beta}) q_j^{N_s-\beta} \end{aligned} \quad (5.20)$$

$$\frac{\partial Fw_i}{\partial w_j} = \delta_{ij} \quad (5.21)$$

Ονομάζω με την σειρά τους παραπάνω πίνακες M_{11} , M_{12} , M_{21} και M_{22} . Ακολουθώ την εξής διαδικασία για τον υπολογισμό των δq και δw

$$\begin{aligned} M_{11}\delta\mathbf{q} + M_{12}\delta\mathbf{w} &= -F_q \\ M_{21}\delta\mathbf{q} + M_{22}\delta\mathbf{w} &= -F_w \end{aligned} \quad (5.22)$$

Από την πρώτη εξίσωση προκύπτει

$$\delta\mathbf{q} + M_{11}^{-1}M_{12}\delta\mathbf{w} = -M_{11}^{-1}F_q \Rightarrow \delta\mathbf{q} = -M_{11}^{-1}F_q - M_{11}^{-1}M_{12}\delta\mathbf{w} \quad (5.23)$$

και αντικαθιστώντας στην δεύτερη προκύπτει

$$\begin{aligned} -M_{21}M_{11}^{-1}F_q - M_{21}M_{11}^{-1}M_{12}\delta\mathbf{w} + \delta\mathbf{w} &= -F_w \Rightarrow \\ (I - M_{21}M_{11}^{-1}M_{12})\delta\mathbf{w} &= -F_w + M_{21}M_{11}^{-1}F_q \end{aligned} \quad (5.24)$$

Για την εύρεση των όρων $M_{21}M_{11}^{-1}$ και $M_{11}^{-1}M_{12}$ θεωρούμε δύο εξισώσεις της μορφής $M_{11}Q = M_{21}$, $M_{11}Z = M_{12}$ και τα λύνουμε με μέθοδο Gauss. Αφού βρεθεί η ποσότητα Q την αντικαθιστούμε στην εξίσωση (5.24) και υπολογίζουμε την άγνωστη ποσότητα.

Οπότε βρίσκοντας το $\delta\mathbf{w}$ και το Z μπορούμε να βρούμε το $\delta\mathbf{q}$ και να ανανεώσουμε τις εκτιμήσεις

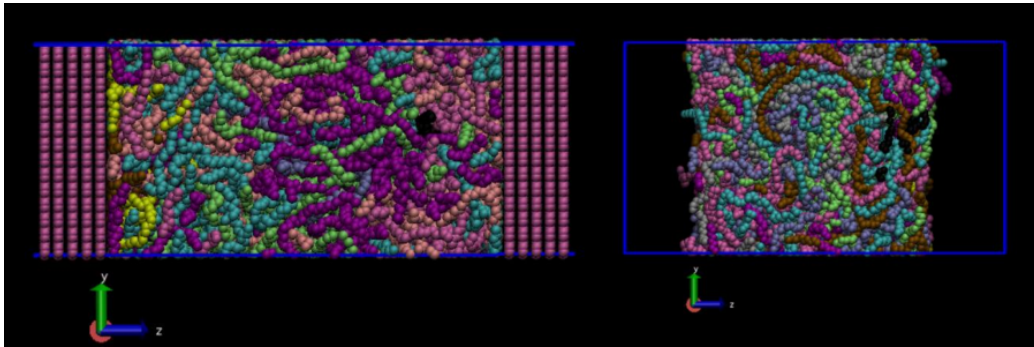
$$\begin{aligned} q^{(v)} &= q^{(v-1)} + \delta q \\ w^{(v)} &= w^{(v-1)} + \delta w \end{aligned} \quad (5.25)$$

Το πιο βασικό πλεονέκτημα που προσφέρουν οι μέθοδοι Newton-Raphson είναι η δυνατότητα δυναμικής χαλάρωσης. Όταν το σφάλμα πέφτει κάτω από μια προκαθορισμένη τιμή ο συντελεστής χαλάρωσης παίρνει την τιμή ένα και αυτό προσδίδει πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα σύγκλισης.

6 Αποτελέσματα

Το σύστημα το οποίο μελετήθηκε είναι τήγμα πολυαιθυλενίου ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες γραφίτη σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους, για να μπορούμε να έχουμε συνθήκες κύριου όγκου στη περιοχή μεταξύ των δύο πλακών. Με την παραδοχή αυτή στο μέσο της απόστασης επικρατούν συνθήκες ομογενούς

τήγματος. Το σύστημα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία $T = 450\text{K}$ για να είναι το πολυμερές σε κατάσταση τήγματος. Η πίεση ισούται με 1bar και η ισόθερμη συμπιεστότητα για τις παραπάνω τιμές μπορεί να ληφθεί ως $\kappa_T = 1.4310^{-8}\text{Pa}^{-1}$ και η πυκνότητα $\rho_{\text{mass}} = 766\text{kg/m}^3$. Θα παρουσιαστούν εικόνες του συστήματος υπό την



Σχήμα 13: Αναπαράσταση συστήματος πολυαιθυλενίου-γραφίτη (αριστερά) και πολυαιθυλενίου-κενού(δεξιά)

Η γυροσκοπική ακτίνα υπολογίστηκε από τον τύπο

$$\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{\frac{(N-1)C_N l_{C-C}^2}{6}} = 1.54 \left[\frac{2.2656381(99-1)}{6} \right]^{1/2} = 17.98\text{\AA} \quad (6.1)$$

Όπου

N είναι ο αριθμός ανθράκων ανά αλυσίδα

C_N ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory που για το προσομοιούμενο πολυαιθυλένιο παίρνει την τιμή 8.2656381 ³⁸

l_{C-C} είναι το μήκος δεσμού άνθρακα-άνθρακα της αλυσίδας και ισούται με 0.154nm

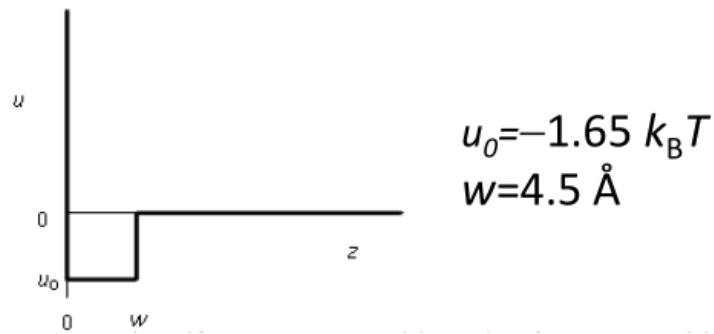
Ο υπολογισμός της πυκνότητας του κύριου όγκου γίνεται μέσα από την εξίσωση

$$\rho_0 = \frac{N_f \rho_{\text{mass}}}{N_f M_{\text{CH}_2} + 2M_H} = \frac{100(766)}{100(1410^{-3} + 2(10^{-3}))} = 54636.23\text{mol/m}^3 \quad (6.2)$$

Το σύστημα είναι συμμετρικό ως προς το μέσο επίπεδο μεταξύ των πλακών.

Το δυναμικό του γραφίτη $U_s(x)$ αναπαρίσταται απλοποιημένα ως ένα τετραγωνικό πηγάδι δυναμικού του οποίου οι παράμετροι έχουν προσαρμοσθεί ώστε νάαναπαράγουν τα αποτελέσματα ατομιστικών προσομοιώσεων. Το βάθος και

το πλάτος του επιλέγονται έτσι ώστε η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και στερεού ανά μονάδα διεπιφάνειας να είναι η ίδια με την αντίστοιχη που προκύπτει από ένα ατομιστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης³⁸

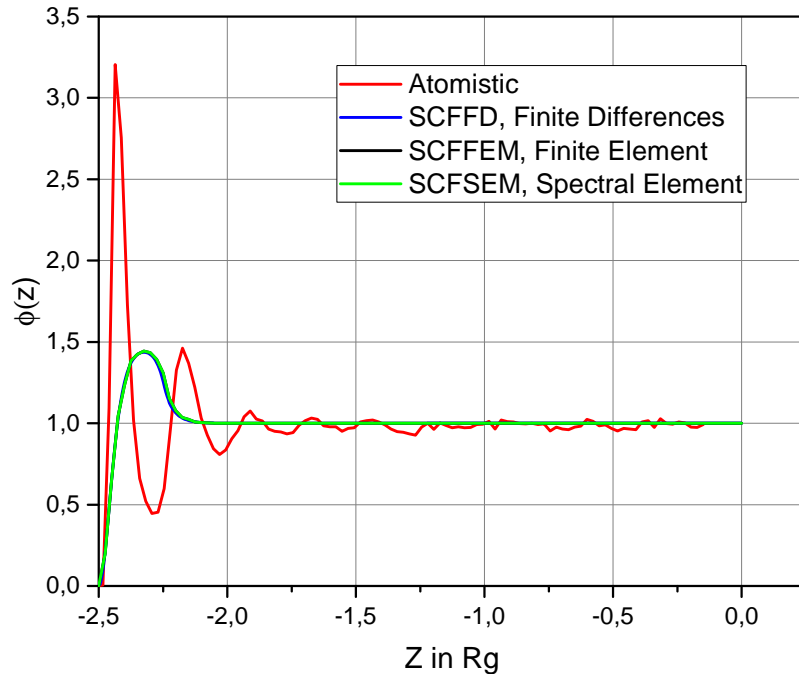


Σχήμα 14: Δυναμικό στερεής επιφάνειας

Στην παραπάνω εικόνα το $z = 0$ αναφέρεται στην διεπιφάνεια του συστήματος, δηλαδή εκεί που τελειώνει το πολυμερές στο σχήμα 13.

6.1 Σύγκριση προφίλ πυκνότητα

Για να μπορέσουν να αξιολογηθούν οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν με σκοπό την επίλυση του προβλήματος θα παρατεθεί ένα διάγραμμα της ανηγμένης πυκνότητας και ένας πίνακας με τις τιμές της τάσης συνάφειας.



Σχήμα 15: Διάγραμμα ανηγμένης πυκνότητας για τις διαφορετικές μεθόδους διακριτοποίησης

Η τάση συνάφειας υπολογίζεται από βιβλιογραφικά δεδομένα και πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας τον τύπο Girifalco-Good⁴⁶

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = 2\Phi(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} - \gamma_l \quad (6.3)$$

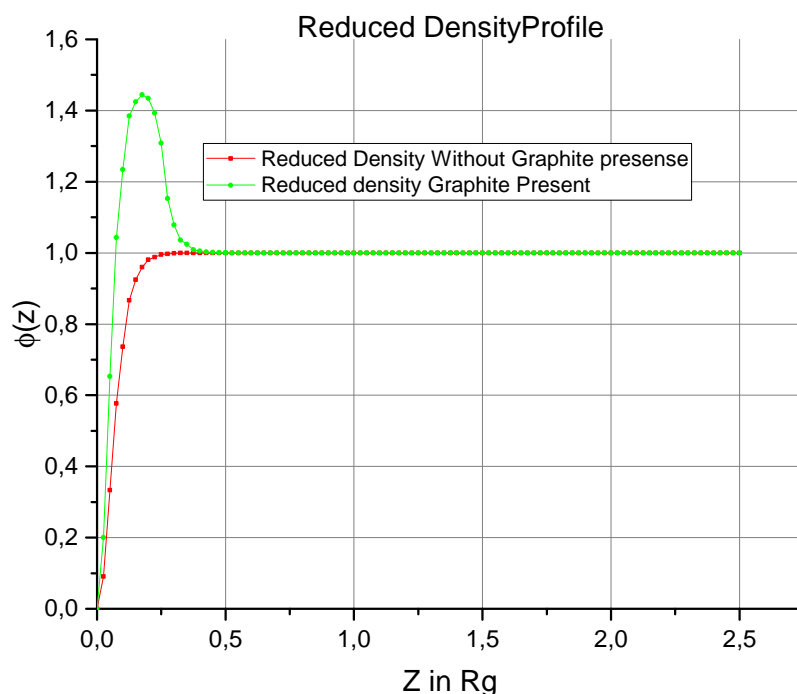
όπου $\gamma_s = 115 \text{ mN/m}$ και $\gamma_l = 26.5 \text{ mN/m}$ είναι η επιφανειακή τάση του πολυαιθυλενίου στους 450K, γ_{sl} είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ γραφίτη-πολυαιθυλενίου και γ_s η επιφανειακή τάση του γραφίτη. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι $\gamma_s - \gamma_{sl} \simeq 85.6 \pm 7.06 \text{ mN/m}$.

Adhesion tension	mN/m
FEM	76.322508
SEM	78.3234342
FD	79.6442795

Σχήμα 16: Πίνακας τιμών τάσης συνοχής

Οι εκτιμήσεις για την τάση συνάφειας που προκύπτουν από την παραπάνω ανάλυση φαίνεται να είναι μέσα στο επιτρεπτό διάστημα ακρίβειας. Οι τιμές που προκύπτουν από τις διαφορετικές μεθόδους έχουν μεταξύ τους αποκλίσεις. Αυτό οφείλεται στην ακρίβεια της εκάστοτε μεθόδου. Οι τάσεις για μεγάλες τιμές του ns θα είχαν απόκλιση περίπου 0.1.

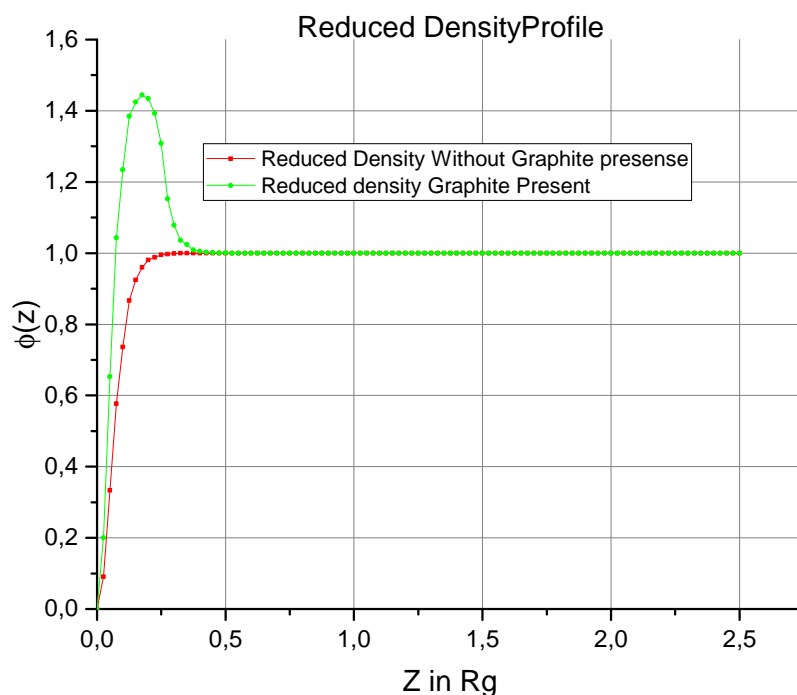
Ακολουθεί διάγραμμα της ανοιγμένης πυκνότητας για το σύστημα πολυαιθυλενίου-γραφίτη και πολυαιθυλενίου κενού, που εξετάζονται



Σχήμα 17: Διάγραμμα ανοιγμένης πυκνότητας για σύστημα με και χωρίς την παρουσία γραφίτη

Όπως φαίνεται στην περιοχή ανάμεσα σε $0.125R_g$ και $0.25R_g$, δηλαδή 2.25\AA και 4.5\AA παρουσιάζεται ένα μέγιστο στην τιμή της πυκνότητας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε εκείνη την περιοχή είναι πιο ευνοϊκές οι συνθήκες των αλληλεπιδράσεων με το υπόστρωμα. Σε πολύ μικρή απόσταση από την στερεή επιφάνεια η τιμή της πυκνότητας τείνει στο μηδέν καθώς για εντροπικούς λόγους και λόγω των αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου με τα άτομα της γραφίτικής επιφάνειας, δεν ευνοείται η παρουσία τους εκεί. Σε μεγαλύτερη απόσταση από τον γραφίτη η πυκνότητα ισούται με την μονάδα καθώς δεν υπάρχει αλληλεπίδραση με των αλυσίδων με το στερεό.

Θα παρουσιαστεί και ένα διάγραμμα των προφίλ πυκνότητας για αλυσίδα μήκους 100 και αλυσίδα μήκους 1.000.000 για να επιβεβαιωθεί η ακρίβεια του μοντέλου.

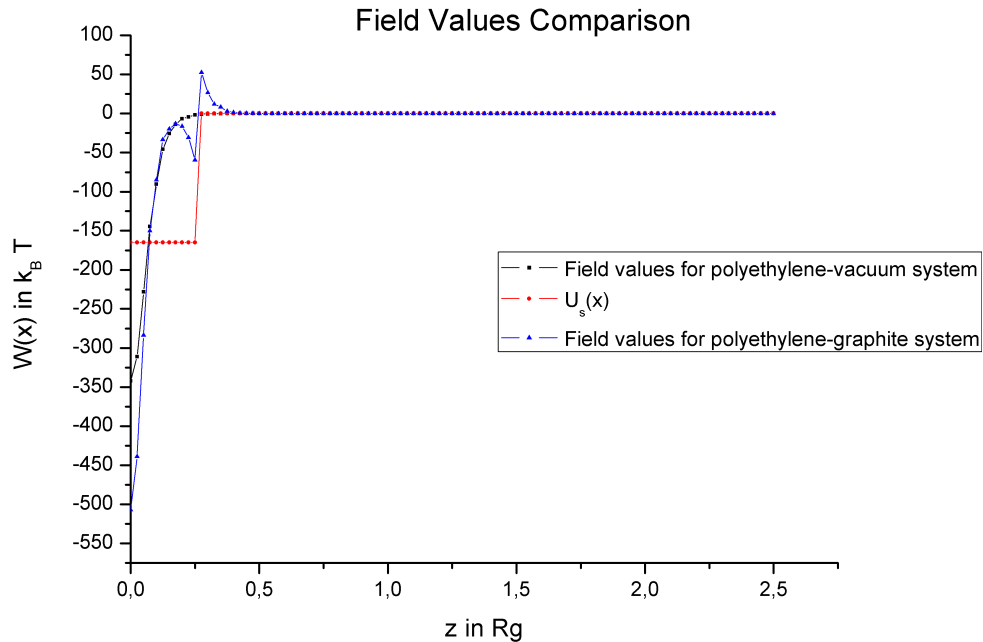


Σχήμα 18: Διάγραμμα ανηγμένης πυκνότητας για σύστημα με αλυσίδα μήκους 100 και 1.000.000

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα η κορυφή παρουσιάζεται στο ίδιο σημείο, το οποίο είναι λογικό καθώς δεν επηρεάζεται η θέση της κορυφής από την τιμή του μήκους αλυσίδας. Οπότε το μοντέλο είναι ακριβές.

Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με αυτά από την δουλειά των Daoulas et al³⁸ οι οποίοι χρησιμοποίησαν λεπτομερείς ατομιστικές προσομοιώσεις. Όμως παρατηρούμε ότι παρουσιάζεται, στην ατομιστική προσομοίωση, κάποια στρωμάτωση των αλυσίδων η οποία δεν μπορεί να αναπαρασταθεί από τη θεωρία του αυτο-συνεπούς πεδίου.

Επίσης θα παρουσιαστούν οι τιμές του πεδίου για την περίπτωση του συστήματος με γραφίτη και χωρίς γραφίτη.



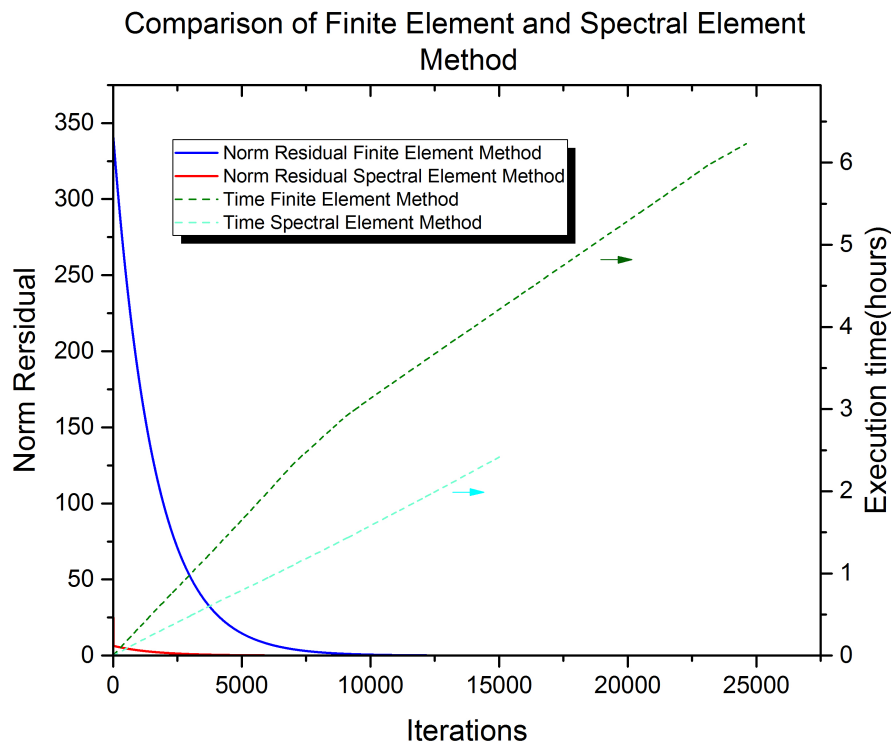
Σχήμα 19: Συγκριτικό διάγραμμα τιμών δυναμικού

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, στο πεδίο συνυπάρχουν δύο συνεισφορές. Η μια προέρχεται από το δυναμικό του γραφίτη και η άλλη από την πυκνότητα τμημάτων. Κοντά στην στερεή επιφάνεια η τιμή της πυκνότητας ισούται με το μηδέν και γι' αυτό οι τιμές του πεδίου είναι ισχυρά αρνητικές. Στο σημείο που παρουσιάζει μέγιστο η πυκνότητα υπάρχει και τοπικό μέγιστο της τιμής του πεδίου. Από μια απόσταση και μετά από το στερεό υπόστρωμα η τιμή του πεδίου προσεγγίζει το μηδέν. Λόγω της ασυνέχειας δυναμικού στο σημείο μηδενισμού του $U_s(x)$, το $W(x)$ παρουσιάζει μια έντονη ασυνέχεια.

6.2 Σύγκριση των μεθόδων Φασματικών πεπερασμένων και Πεπερασμένων στοιχείων

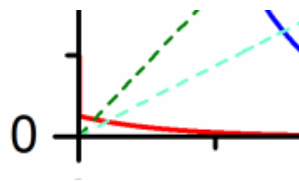
Για να μπορέσει να εξαχθεί ένα συμπέρασμα για το ποια είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος επίλυσης των εξισώσεων του αυτο-συνεπούς πεδίου θα χρειαστεί να γίνει μια σύγκριση ανάμεσα στην μέθοδο των Πεπερασμένων και των Φασματικών Πεπερασμένων στοιχείων για την περίπτωση των διαδοχικών αντικαταστάσεων. Αρχικά θα γίνει μια σύγκριση για την απλή περίπτωση όπου οι εξισώσεις λύνονται με ένα απλό σχήμα και στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα χρησιμοποιώντας ένα σχήμα συνέχισης. Αυτό σημαίνει ότι για να

λύσουμε ένα μεγάλο πρόβλημα ξεκινάμε λύνοντας μικρότερα και παρεμβάλουμε τις τιμές που προκύπτουν ώστε να χρησιμοποιηθούν ως αρχική εκτίμηση για μεγαλύτερα προβλήματα.



Σχήμα 20: Σύγκριση μεθόδων SEM-FEM για την περίπτωση της συνέχισης

Θα γίνει μια μεγέθυνση για να μπορεί να φανεί καλύτερα η σύγκλιση της μεθόδου των Φασματικών Πεπερασμένων στοιχείων.

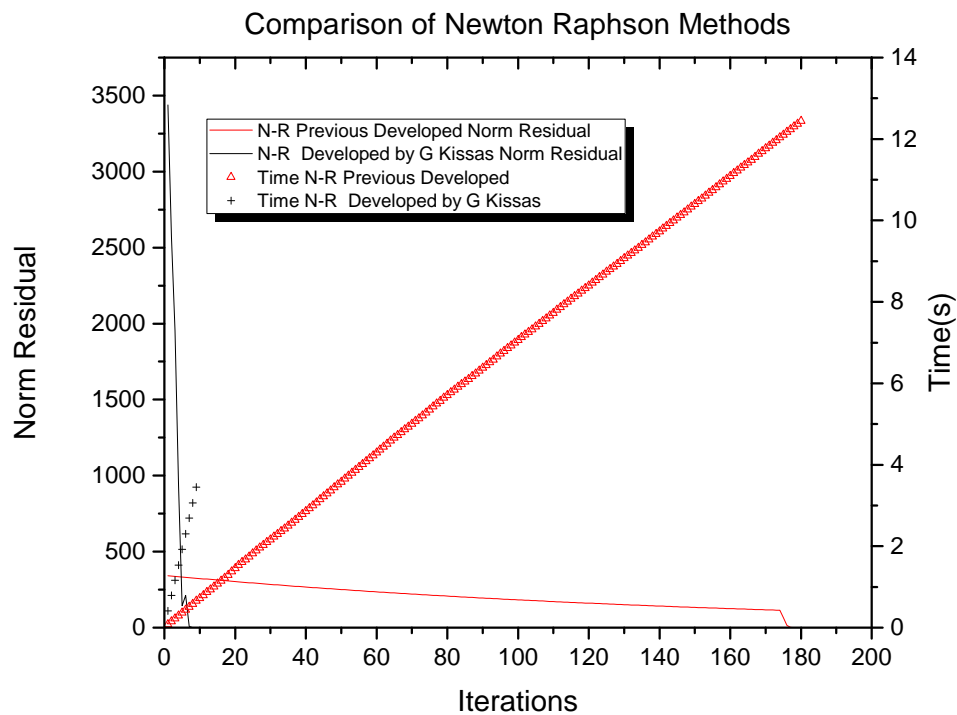


Σχήμα 21: Σύγκλιση μεθόδου SEM για την περίπτωση της συνέχισης

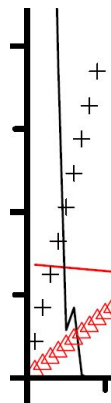
6.3 Σύγκριση μεθόδων Newton-Raphson

Για την πιο αποτελεσματική επίλυση των εξισώσεων του αυτο-συνεπούς πεδίου χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι Newton-Raphson. Η μια μέθοδος δημιουργήθηκε για τις ανάγκες μιας προηγούμενης δουλειάς και η άλλη δημιουργήθηκε για τους σκοπούς αυτής της εργασίας. Η παλαιά μέθοδος, όπως αναφέρθηκε

στο κεφάλαιο 5, θεωρεί μια μη-γραμμική εξίσωση αυτή του πεδίου. Η μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε για αυτήν την εργασία θεωρεί ένα σύστημα δύο μη-γραμμικών εξισώσεων, μια του πεδίου και μια της περιορισμένης συνάρτησης μερισμού. Θα παρουσιαστούν συγκριτικά διαγράμματα με σκοπό να ποσοτικοποιηθούν τα προτερήματα της κάθε μιας μεθόδου.



Σχήμα 22: Σύγκριση μεθόδων Newton-Raphson



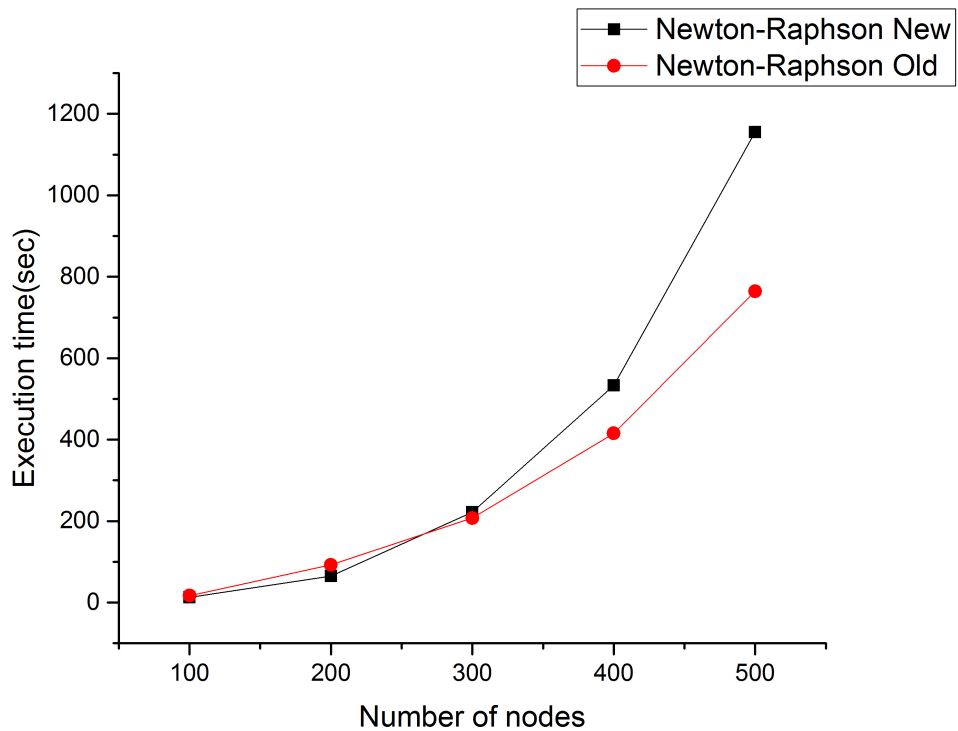
Σχήμα 23: Σύγκλιση Newton-Raphson παρούσας δουλειάς σε δυναμική χαλάρωση



Σχήμα 24: Σύγκλιση Newton-Raphson προηγούμενης δουλειάς σε δυναμική χαλάρωση

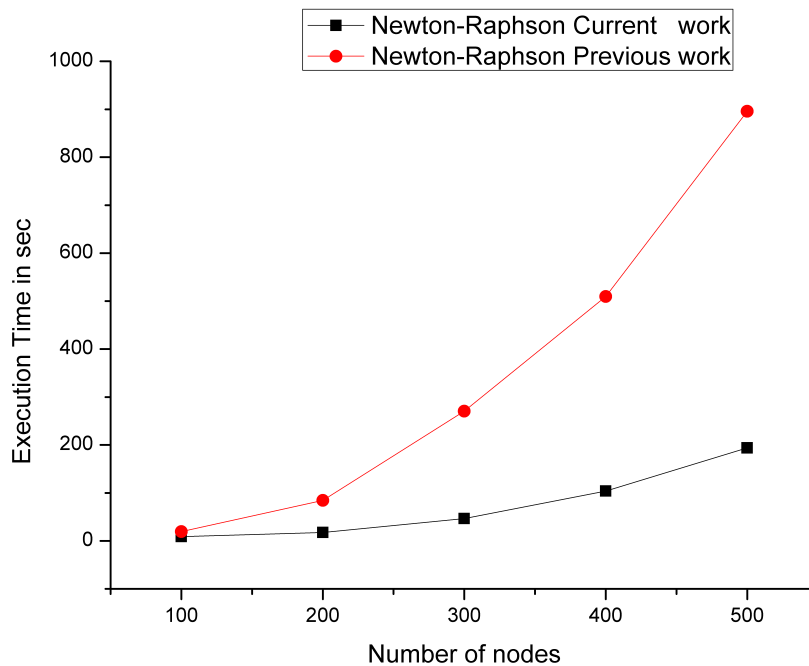
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα η μέθοδος που αναπτύχθηκε γι' αυτήν την εργασία συγκλίνει σε πολύ λιγότερες επαναλήψεις από αυτήν την προηγούμενη εργασία. Αυτό συμβαίνει γιατί ανανεώνονται οι τιμές και των δύο μεταβλητών (πεδίου και περιορισμένης συνάρτησης μνηρισμού) οπότε υπάρχει ταχύτερη σύγκλιση. Επίσης μπορεί να παρατηρήσει κανείς μια απότομη κάθοδο της τιμής υπολοίπου προς το τέλος των επαναλήψεων. Αυτό συμβαίνει γιατί οι και οι δύο διατυπώσεις της μεθόδου δίνουν την δυνατότητα για δυναμική χαλάρωση. Αυτό σημαίνει ότι από μια τιμή του υπολοίπου και κάτω μπορεί να αλλάξει η τιμή του παράγοντα χαλάρωσης και να γίνει μονάδα. Στην περίπτωση αυτή το σχήμα συγκλίνει σε περίπου δύο επαναλήψεις. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε για αυτήν την εργασία έχει την δυνατότητα να αλλάζει την τιμή του παράγοντα χαλάρωσης χωρίς να αποκλίνει σε πολύ μεγαλύτερη τιμή από αυτή της παλαιότερης μεθόδου (1000 – 3000 με 100 αντίστοιχα). Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές 1000 και 100 για την αλλαγή. Αυτό δίνει το πλεονέκτημα στην μέθοδο να συγκλίνει σε μικρότερο υπολογιστικό χρόνο.

Όμως για να μπορέσει να υπάρξει σύγκλιση της τελευταίας μεθόδου σε τιμές της τάξης συνάφειας οι οποίες να είναι αποδεκτές χρειάζονται περισσότερα πεπερασμένα στοιχεία από την παλαιότερη. Με την αύξηση των στοιχείων αυξάνεται κατά πολύ ο υπολογιστικός χρόνος όπως φαίνεται από το παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 25: Αύξηση του χρόνου σε σχέση με τον αριθμό των σημείων για τις μεθόδους Newton-Raphson

Για να αντιμετωπιστεί το παραπάνω πρόβλημα αυξάνεται αυξάνουμε την τιμή του υπολοίπου στην οποία ασκείται η δυναμική χαλάρωση, από 1000 σε 2500 και προκύπτει



Σχήμα 26: Βελτίωση της Newton-Raphson για αύξηση της τιμής που ασκείται η δυναμική χαλάρωση

Οπότε η μέθοδος που αναπτύχθηκε για την παρούσα εργασία είναι πολύ πιο αποδοτική από την προηγούμενη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολύ μεγαλύτερα προβλήματα. Το μόνο μειονέκτημα είναι ότι δεν είναι τόσο ακριβής.

7 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε μια υπολογιστική μελέτη της θεωρίας του αυτοσυνεπούς πεδίου για την μελέτη διεπιφανειών. Έγινε συγκριτική μελέτη στρατηγικών επίλυσης και μεθόδων διακριτοποίησης με σκοπό την αναγνώριση εκείνης της μεθόδου που είναι υπολογιστικά πιο αποτελεσματική για την επίλυση του συστήματος των εξισώσεων. Η μελέτη διεξήχθη με βάση ένα σύστημα πολυαιθυλενίου(C_{100})-γραφίτη.

Σε προηγούμενη εργασία είχεδειχτεί ότι η τάση συνάφειας επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την πυκνότητα των σημείων διακριτοποίησης. Με την χρήση φασματικών πεπερασμένων στοιχείων, για μεγάλες τιμές διακριτοποίησης του μήκους περιγράμματος, αυτό δεν ισχύει σε μεγάλο βαθμό. Η αποκλίσεις οφείλονται σε αριθμητικές αστάθειες της διακριτής φύσης της λύσης.

Επίσης φαίνεται ότι με την χρήση φασματικών πεπερασμένων στοιχείων και ένα

σχήμα συνέχισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια στρατηγική διαδοχικής αντικατάστασης με πολύ μεγαλύτερη επιτυχία, κάτι που δεν συμβαίνει στην περίπτωση των πεπερασμένων στοιχείων. Αυτό συμβαίνει λόγω της ικανότητας του αναπτγματος Legendre να παρουσιάζει φασματική σύγκλιση. Είναι δηλαδή σαν να γίνεται h-refinement. Επίσης με την χρήση φασματικών πεπερασμένων στοιχείων οι πίνακες της διακριτοποίησης είναι διαγώνιοι. Αυτό έχει ως συνέπεια να ενισχύεται η διαγώνια κυριαρχία, να μειώνονται οι ιδιοτιμές και μπορούν να χρησιμοποιηθούν επαναληπτικές μέθοδοι για την επίλυση του συστήματος. Εδώ γίνεται χρήση της μεθόδου GMRES με επανεκκίνηση και προσταθεροποιητή Jacobi . Με την χρήση του σχήματος συνέχισης μπορεί να καλυτερεύουν τα αποτελέσματα, αλλά οι μέθοδοι παραμένουν πάρα πολύ αργές. Θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια μέθοδος όπως η μέθοδος του πολυπλέγματος για να μπορέσει να μειωθεί το σφάλμα με πολύ μεγαλύτερο ρυθμό.

Από την μέθοδο των πεπερασμένων και των φασματικών πεπερασμένων στοιχείων προκύπτει μια ικανοποιητική αναπαράσταση φαινομένων του προβλήματος όπως το μέγιστο στην κατανομή πυκνότητας τμημάτων και του πεδίου.

Από τις μεθόδους Newton-Raphson αυτή που αναπτύχθηκε για την παρούσα εργασία είναι πολύ πιο αποδοτική και έχει καλύτερες δυνατότητες παραλληλοποίησης. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής της παραμέτρου χαλάρωσης για πολύ μεγαλύτερες τιμές του υπολοίπου. Η προηγούμενη μέθοδος που αναπτύχθηκε, όμως, είναι πιο στιβαρή και μπορεί να αναπαριστά καλύτερα τα φαινόμενα που περιγράφηκαν πιο πριν. Επίσης θα μπορούσε να αναπτυχθεί μια υβριδική μέθοδος στην οποία να γίνονται κάποιες επαναλήψεις με διαδοχική αντικατάσταση και μετά να χρησιμοποιείται Newton-Raphson.

Στα μελλοντικά σχέδια για έρευνα μπορεί να συμπεριληφθεί η χρήση του κώδικα για περισσότερες διαστάσεις και η χρήση προηγμένων μεθόδων όπως πολυπλεγματικές μέθοδοι. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί διακριτοποίηση με την μέθοδο των φασματικών πεπερασμένων στοιχείων για την μέθοδο Newton-Raphson.

References

- [1] Amestoy, P. R.; Duff, I. S.; L'Excellent, J.-Y.; Koster, J. *Applied Parallel Computing. New Paradigms for HPC in Industry and Academia*.
- [2] Taylor, R. L. FEAP - Finite Element Analysis Program. 2014.

- [3] Gogotsi, Y. *Nanomaterials handbook*; CRC press, 2006.
- [4] Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- [5] Mark, J.; Erman, B. *Elastomeric polymer networks*; Prentice Hall, 1992.
- [6] Fixman M., a. J. L., H. Yu *Physics Today* **2004**, *57(12)*, 84–84.
- [7] Edwards, S. F. *Proceedings of the Physical Society* **1965**, *85*, 613.
- [8] de Gennes P.G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- [9] Fradkin, E. *Field theories of condensed matter physics*; Cambridge University Press, 2013.
- [10] Altland, A.; Simons, B. D. *Condensed matter field theory*; Cambridge University Press, 2010.
- [11] Helfand, E.; Tagami, Y. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* **1971**, *9*, 741–746.
- [12] Whitmore, M. D.; Noolandi, J. *Macromolecules* **1985**, *18*, 2486–2497.
- [13] Scheutjens, J.; Fleer, G. *Journal of Physical Chemistry* **1979**, *83*, 1619–1635.
- [14] Matsen, M. W.; Schick, M. *Physical Review Letters* **1994**, *72*, 2660.
- [15] Altevogt, P.; Evers, O. A.; Fraaije, J. G.; Maurits, N. M.; van Vlimmeren, B. A. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, *463*, 139–143.
- [16] Ganesan, V.; Fredrickson, G. *EPL (Europhysics Letters)* **2001**, *55*, 814.
- [17] Kresser, T. *Polyethylene*; Reinhold Pub. Corporation, 1957.
- [18] Peacock, A. *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*; CRC Press, 2000.
- [19] Kalika, D. S.; Denn, M. M. *Journal of Rheology* **1987**, *31*, 815–834.
- [20] Ramamurthy, A. *Journal of Rheology* **1986**, *30*, 337–357.

- [21] Schowalter, W. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1988**, *29*, 25–36.
- [22] Lau, H.; Schowalter, W. *Journal of Rheology* **1986**, *30*, 193–206.
- [23] Atwood, B.; Schowalter, W. *Rheologica Acta* **1989**, *28*, 134–146.
- [24] Rastogi, S.; Lippits, D. R.; Peters, G. W.; Graf, R.; Yao, Y.; Spiess, H. W. *Nature Materials* **2005**, *4*, 635–641.
- [25] Balzano, L.; Kukalyekar, N.; Rastogi, S.; Peters, G. W.; Chadwick, J. C. *Physical review letters* **2008**, *100*, 048302.
- [26] Creton, C. *Materials Science and Technology* **1997**,
- [27] Hirz, S.; Homola, A.; Hadziioannou, G.; Frank, C. *Langmuir* **1992**, *8*, 328–333.
- [28] Böhme, T. R.; de Pablo, J. J. *The Journal of chemical physics* **2002**, *116*, 9939–9951.
- [29] Fang, F.; Szleifer, I. *Langmuir* **2002**, *18*, 5497–5510.
- [30] Theodorou, D. N.; Vogiatzis, G. G.; Kritikos, G. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6964–6981.
- [31] Parisi, G. *Statistical field theory*; Frontiers in Physics; Addison-Wesley: Redwood City, CA, 1988.
- [32] Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics, by David Chandler, pp. 288. Foreword by David Chandler. Oxford University Press, Sep 1987. ISBN-10: 0195042778. ISBN-13: 9780195042771* **1987**, 288.
- [33] Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1391–1400.
- [34] Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1400–1410.
- [35] Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1988**, *21*, 1411–1421.
- [36] Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4578–4589.
- [37] Theodorou, D. N. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4589–4597.
- [38] Daoulas, K. C.; Theodorou, D. N.; Harmandaris, V. A.; Karayianis, N. C.; Mavrantzas, V. G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7134–7149.

- [39] Theodorou, D. *Computer Simulations of Surfaces and Interfaces* **2003**, 329–419.
- [40] Doi, M.; Edwards, S. F. *The theory of polymer dynamics*; oxford university press, 1988; Vol. 73.
- [41] Fredrickson, G. H.; Ganesan, V.; Drolet, F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 16–39.
- [42] Boyd, J. P. *Chebyshev and Fourier spectral methods*; Courier Corporation, 2001.
- [43] Karniadakis, G.; Sherwin, S. *Spectral/hp element methods for computational fluid dynamics*; Oxford University Press, 2013.
- [44] Van de Vosse, F.; Mineev, P. *Spectral elements methods: Theory and applications*; 1996.
- [45] Patera, A. T. *Journal of computational Physics* **1984**, *54*, 468–488.
- [46] Girifalco, L.; Good, R. *The Journal of Physical Chemistry* **1957**, *61*, 904–909.
- [47] Bathe, K. K. *Finite Element Procedures*; Prentice Hall, 1996.
- [48] Zienkiewicz, O. C.; Taylor, R. L. *The Finite Element Method: The basis*; Butterworth-Heinemann, 2000; p 689.
- [49] Zienkiewicz, O. C.; Taylor, R. L.; Taylor, R. L.; Zhu, J. *Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals, The: Its Basis and Fundamentals*; Elsevier, Incorporated, 2013.
- [50] Davies, A. J. *The finite element method: An introduction with partial differential equations*; OUP Oxford, 2011.
- [51] Gottlieb, D.; Orszag, S. A. *Numerical analysis of spectral methods: theory and applications*; SIAM, 1977.
- [52] Trefethen, L. N. *Spectral methods in MATLAB*; SIAM, 2000.
- [53] Pozrikidis, C. *Introduction to finite and spectral element methods using MATLAB*; CRC Press, 2005.
- [54] Cenicerros, H. D.; Fredrickson, G. H. *Multiscale Modeling & Simulation* **2004**, *2*, 452–474.

- [55] Ackerman, D. M.; Delaney, K.; Fredrickson, G. H.; Ganapathysubramanian, B. *Journal of Computational Physics* **2017**, *331*, 280–296.
- [56] Wu, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **1969**, *31*, 153–161.
- [57] Riley, K.; Hobson, M.; Bence, S. *Mathematical methods for physics and engineering*. 1999.
- [58] Fredrickson, G. H. *The equilibrium theory of inhomogeneous polymers.*; Oxford University Press: Oxford, 2013.

A' Generalized Minimal Residual Method

A'.1 Εισαγωγή

Η μέθοδος GMRES (Generalized Minimal Residual Method) αποτελεί μια μέθοδο προβολών, η οποία χρησιμοποιεί υπόχωρους Krylov για την εύρεση της προσεγγιστικής λύσης. Η GMRES υλοποιείται σε δύο βασικά βήματα, το πρώτο είναι η δημιουργία μιας σειράς από ορθοκανονικά διανύσματα, τα οποία αποτελούν κατευθύνσεις κατά τις οποίες θα αλλάξει η λύση. Το δεύτερο είναι η εύρεση κάποιων συντελεστών οι οποίοι αποτελούν, ουσιαστικά, το μέγεθος του βήματος προς την εκάστοτε κατεύθυνση. Για την ανανέωση της λύσης χρησιμοποιείται η σχέση:

$$x^m = x^0 + \sum_{i=1}^m \beta_i v^i \quad (A'.1)$$

A'.2 Εύρεση Ορθογώνιας Βάσης-Αλγόριθμος Arnoldi

Για το πρώτο βήμα της διαδικασίας που περιγράφηκε παραπάνω χρησιμοποιείται ο αλγόριθμος Arnoldi ή Arnoldi-FOM. Ο αλγόριθμος αυτός είναι, όπως περιγράφηκε, ένας τρόπος για να μπορέσει κανείς να βρεί μια ορθοκανονική βάση του υπόχωρου.

1. Compute $r_0 = b - Ax_0$, $\beta := \|r_0\|_2$, and $v_1 := r_0/\beta$
2. Define the $m \times m$ matrix $H_m = \{h_{ij}\}_{i,j=1,\dots,m}$; Set $H_m = 0$
3. For $j = 1, 2, \dots, m$ Do:
4. Compute $w_j := Av_j$
5. For $i = 1, \dots, j$ Do:
6. $h_{ij} = (w_j, v_i)$
7. $w_j := w_j - h_{ij}v_i$
8. EndDo
9. Compute $h_{j+1,j} = \|w_j\|_2$. If $h_{j+1,j} = 0$ set $m := j$ and Goto 12
10. Compute $v_{j+1} = w_j/h_{j+1,j}$.
11. EndDo
12. Compute $y_m = H_m^{-1}(\beta e_1)$ and $x_m = x_0 + V_m y_m$

Σχήμα 27: Αλγόριθμος FOM

Από τον αλγόριθμο προκύπτει, εκτός από τα διανύσματα, και το μητρώο Hessenberg, το οποίο είναι της μορφής

$$\bar{H}_6 = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} & h_{14} & h_{15} & h_{16} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} & h_{24} & h_{25} & h_{26} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} & h_{34} & h_{35} & h_{36} \\ & h_{42} & h_{43} & h_{44} & h_{45} & h_{46} \\ & & h_{53} & h_{54} & h_{55} & h_{56} \\ & & & h_{64} & h_{65} & h_{66} \\ & & & & h_{75} & h_{76} \\ & & & & & h_{86} \end{pmatrix}$$

Σχήμα 28: Μητρώο Hessemberg

A'.3 Εύρεση Βήματος

Την δεύτερη φάση της μεθόδου αποτελεί η εύρεση του βήματος. Για να μπορέσει να υλοποιηθεί χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\min \|b - Ax^m\|_2 \quad (\text{A.2})$$

Αυτή απαιτεί την ελαχιστοποίηση του υπολοίπου της συγκεκριμένης επανάληψης, που σημαίνει μεγίστοποίηση του βήματος αφού το υπόλοιπο αποτελεί την απόσταση του Ax από το σωστό b . Χρησιμοποιώντας την σχέση (1) και (2) προκύπτει:

$$\min \left\| r^0 - \sum_{i=1}^m \beta_i Av^i \right\|_2 \quad (\text{A.3})$$

Όμως αποδεικνύεται ότι:

$$AU^m = U^{m+1}\bar{H}_m \quad (\text{A.4})$$

Όπου το μητρώο \bar{H}_m είναι το Hessemberg με διάσταση $(m+1) \times m$. Αν εισάγουμε την σχέση (4) στην (3) προκύπτει, σε μητρωϊκή γραφή:

$$\min \left\| r^0 - U^{m+1}\bar{H}_m B_m \right\|_2 \quad (\text{A.5})$$

Θεωρώντας ότι $r^0 = \|r^0\|_2 v^1$ με $v^1 = u^{m+1}e_1$ τελικά προκύπτει η σχέση:

$$\min \left\| U^{m+1}(r^0 - \bar{H}_m B_m) \right\|_2 \quad (\text{A.6})$$

Α'.4 Προδιάθεση και επανεκκίνηση

Για να μπορέσει να βρεί την ακριβή λύση του συστήματος ο αλγόριθμος GMRES θα χρειαζόταν $m = n$ βήματα . Αν σκεφτεί κανείς ότι το σφάλμα μπορεί να αναλυθεί με μια βάση του χώρου, αν δημιουργήσουμε μια τέτοια, με χρήση του αλγόριθμου Arnoldi, σε ολόκληρο το χώρο και βρούμε και το μέγιστο βήμα, δηλαδή τους συντελεστές b , θα φτάσουμε στην ακριβή λύση σε μόνο ένα βήμα. Όμως η διαδικασία του να βρεί κανείς n ορθοκανονικά διανύσματα και κατευθύνσεις μπορεί να είναι αρκετά υπολογιστικά χρονοβόρα και για μεγάλα μεγέθη προβλήματος απαγορευτική. Για τον λόγο αυτόν χρησιμοποιείται επανεκκίνηση, που σημαίνει ότι επιλέγουμε έναν μικρό αριθμό, σε σχέση με το πρόβλημα, m , π.χ. $m = 20$, και επαναλαμβάνουμε πολλές φορές την διαδικασία ανανεώνοντας την λύση.

Στην προδιάθεση πολλαπλασιάζουμε το υπόλοιπο (βήμα 1^ο) και το διάνυσμα w (βήμα 2^ο) με ένα εύκολα αντιστρέψιμο μητρώο M . Με την χρήση του μητρώου αυτού 'δίνουμε' στο μητρώο A καλύτερες ιδιότητες και γι αυτό συγκλίνει το επαναληπτικό σχήμα πιο εύκολα π.χ. στην περίπτωση μας που πολλαπλασιάζουμε από αριστερά με τον πίνακα D^{-1} , μειώνουμε τις τιμές των στοιχείων οπότε οι ιδιοτιμές θα είναι πιο μικρές, άρα και η φασματική ακτίνα, οπότε συγκλίνει πιο γρήγορα το σχήμα. Ένα πράγμα που θέλει προσοχή είναι ότι το υπόλοιπο το οποίο προκύπτει από την αριστερή προδιάθεση μπορεί να μην είναι το πραγματικό καθώς ο πίνακας A έχει αλλάξει μετά τον πολλαπλασιασμό με το μητρώο M .

Β' Κατασκευή Τριδιάστατου Μοντέλου

Ακολουθούν τα βήματα που χρειάζονται για να μπορέσει να εξαχθεί η τριδιάστατη μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων για την εξίσωση διάχυσης Edwards

$$\begin{aligned} \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial s} - R_g^2 \nabla^2 q(\vec{r}, s) + w(\vec{r})q(\vec{r}, s) &= 0 \\ \iiint \phi^i \left(\frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial s} - R_g^2 \nabla^2 q(\vec{r}, s) + w(\vec{r})q(\vec{r}, s) \right) dV &= 0 \text{ (B'.1)} \\ \iiint \phi^i \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial s} dV - \iiint \phi^i R_g^2 \nabla^2 q(\vec{r}, s) dV + \iiint \phi^i w(\vec{r})q(\vec{r}, s) dV &= 0 \end{aligned}$$

Θα χρησιμοποιηθεί η ταυτότητα :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\phi^i \cdot \nabla q(\vec{r}, s)) &= \nabla \phi^i \cdot \nabla q(\vec{r}, s) + \phi^i \nabla^2 q(\vec{r}, s) \Rightarrow \\ \phi^i \nabla^2 q(\vec{r}, s) &= \nabla \cdot (\phi^i \nabla q(\vec{r}, s)) - \nabla \phi^i \cdot q(\vec{r}, s) \end{aligned} \quad \text{(B'.2)}$$

Θα εισάγουμε την (B'.2) στο δεύτερο ολοκλήρωμα της εξίσωσης (B'.1) και χρησιμοποιώντας το θεώρημα Gauss θα προκύψει:

$$\begin{aligned} & \iiint \phi^i \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial s} dV - \oiint R_g^2 (\phi^i \nabla q(\vec{r}, s)) \cdot \vec{n} dS + \\ & \iiint R_g^2 \nabla \phi^i \cdot \nabla q(\vec{r}, s) dV + \iiint \phi^i w(\vec{r}) q(\vec{r}, s) dV = 0 \end{aligned} \quad (B'.3)$$

Θα χρησιμοποιήσουμε την προσεγγιστική λύση του \mathbf{q}

$$q(\vec{r}, s) = \sum_{j=1}^N q_j(s) \phi^j(\vec{r}) \quad (B'.4)$$

στην εξίσωση (B'.3).

Η εξίσωση που προκύπτει είναι η:

$$\begin{aligned} & \iiint \phi^i \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial s} dV - \oiint R_g^2 \left(\phi^i \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial x} + \phi^i \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial y} + \phi^i \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial z} \right) \cdot \vec{n} dS + \\ & \iiint R_g^2 \left(\frac{\partial \phi^i}{\partial x} \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial x} + \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial y} + \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \frac{\partial q(\vec{r}, s)}{\partial z} \right) dV + \iiint \phi^i w(\vec{r}) q(\vec{r}, s) dV = 0 \Rightarrow \\ & \iiint \sum \phi^i(\vec{r}) \phi^j(\vec{r}) \frac{\partial q_j(\vec{s})}{\partial s} dV - \oiint \sum R_g^2 \phi^i(\vec{r}) q_j(\vec{s}) \frac{\partial \phi^j(\vec{r})}{\partial x} n_x dS - \\ & \oiint \sum R_g^2 \phi^i(\vec{r}) q_j(\vec{s}) \frac{\partial \phi^j(\vec{r})}{\partial y} n_y dS - \\ & \oiint \sum R_g^2 \phi^i(\vec{r}) q_j(\vec{s}) \frac{\partial \phi^j(\vec{r})}{\partial z} n_z dS + \iiint \sum R_g^2 q_j(s) \frac{\partial \phi^i(\vec{r})}{\partial x} \frac{\partial \phi^j(\vec{r})}{\partial x} dV + \\ & \iiint \sum R_g^2 q_j(s) \frac{\partial \phi^i(\vec{r})}{\partial y} \frac{\partial \phi^j(\vec{r})}{\partial y} dV + \iiint \sum R_g^2 q_j(s) \frac{\partial \phi^i(\vec{r})}{\partial z} \frac{\partial \phi^j(\vec{r})}{\partial z} dV + \\ & \iiint \sum \phi^i(\vec{r}) \phi^j(\vec{r}) w(\vec{r}) q_j(s) dV = 0 \end{aligned} \quad (B'.5)$$

Όλα τα σύμβολα άθροισης αναφέρονται στο j με αρχικό σημείο το $j = 1$ και τελικό σημείο $j = \text{Number of Nodes}$.

Σε αυτό το σημείο θα εξαχθεί ο Ιακωβιανός πίνακας με σκοπό να χρησιμοποιηθεί στην ισοπαραμετρική απεικόνιση των στοιχείων στα τοπικά ιδανικά στοιχεία. Θα

αναπαρασταθούν τα βήματα της εξαγωγής του πίνακα βήμα-βήμα.

$$J \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \Rightarrow \quad (B'.6)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \end{bmatrix} = J^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix}$$

Βρίσκουμε τον αντίστροφο του Ιακωβιανού πίνακα χρησιμοποιώντας τον τύπο

$$J^{-1} = \frac{1}{|J|} \text{adj}(J) \quad (B'.7)$$

Σε αυτό το πρόβλημα ο πίνακας ισотаί με:

$$[J] = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \quad (B'.8)$$

Για να βρεθεί ο προσαρτημένος πίνακας του Ιακωβιανού πίνακα χρησιμοποιούμε τον τύπο

$$\text{adj}(J) = \begin{bmatrix} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{13} & a_{12} \\ a_{33} & a_{32} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} a_{23} & a_{21} \\ a_{33} & a_{31} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{13} & a_{11} \\ a_{23} & a_{21} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{12} & a_{11} \\ a_{32} & a_{31} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \end{bmatrix} \quad (B'.9)$$

Στον πίνακα (B'.9) το a_{ij} συμβολίζει τα στοιχεία του πίνακα. Θα αντικαταστήσουμε τα γενικά στοιχεία της εξίσωσης (9) με τα στοιχεία του Ιακωβιανού

πίνακα.

$$J^{-1} = \frac{1}{|J|} \begin{bmatrix} \left| \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \right| \\ \left| \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial z}{\partial \zeta} & \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \right| \\ \left| \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \right| \end{bmatrix} \quad (\text{B'.10})$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (6) προκύπτει:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \end{bmatrix} = J^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix} = \frac{1}{|J|} \begin{bmatrix} \left| \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \right| \\ \left| \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial z}{\partial \zeta} & \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \right| \\ \left| \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \right| \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \quad (\text{B'.11})$$

Σε αυτό το σημείο θα πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός του *RHS* πίνακα.

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \end{bmatrix} &= \frac{1}{|J|} \begin{bmatrix} \left| \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial y}{\partial \zeta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \zeta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right| \\ \left| \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \xi} \right| & \left| \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \xi} \right| \\ \left| \frac{\partial x}{\partial \zeta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial y}{\partial \zeta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right| & \left| \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right| \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \Rightarrow \\
 \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \end{bmatrix} &= \frac{1}{|J|} \begin{bmatrix} \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \zeta} \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} & \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \Rightarrow \quad (B'.12) \\
 \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi^i}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial y} \\ \frac{\partial \phi^i}{\partial z} \end{bmatrix} &= \frac{1}{|J|} \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \zeta} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \\ \left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \\ \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Τώρα θα γράφουν όλες οι σχέσεις που χρειάζονται για να χρησιμοποιηθεί ισο-

παραμετρική απεικόνιση των τριδιάστατων τετραεδρικών στοιχείων.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial x}{\partial \xi} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} x_i, \\
 \frac{\partial x}{\partial \eta} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} x_i \\
 \frac{\partial x}{\partial \zeta} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} x_i, \\
 \frac{\partial y}{\partial \xi} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} y_i \\
 \frac{\partial y}{\partial \eta} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} y_i, \\
 \frac{\partial y}{\partial \zeta} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} y_i \\
 \frac{\partial z}{\partial \xi} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \xi} z_i, \\
 \frac{\partial z}{\partial \eta} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \eta} z_i \\
 \frac{\partial z}{\partial \zeta} &= \sum_{i=1}^{NumberOfNodes} \frac{\partial \phi^i}{\partial \zeta} z_i \\
 dV &= dx dy dz = |J| d\xi d\eta d\zeta
 \end{aligned} \tag{B'.13}$$

Θα χρησιμοποιηθούν οι παραπάνω σχέσεις για να μπορέσει να παραχθεί η εξίσωση του συστήματος σε τοπικές συντεταγμένες Αυτό χρησιμοποιείται για την κατασκευή του καθολικού πίνακα. Θα ονομαστεί το dV ως $d\tilde{V}$ που θα

συμβολίζει τις τοπικές συντεταγμένες.

$$\begin{aligned}
& \iiint \sum_{j=1}^{\text{numberofnodes}} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \frac{\partial q_j(\vec{r})}{\partial s} |J| d\tilde{V} - \\
& \iiint \sum_{j=1}^{\text{numberofnodes}} R_g^2 q_j(s) \frac{1}{|J|} \frac{1}{|J|} \left[\left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \zeta} \right] \\
& \left[\left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \zeta} \right] |J| d\tilde{V} + \\
& \iiint \sum_{j=1}^{\text{numberofnodes}} R_g^2 q_j(s) \frac{1}{|J|} \frac{1}{|J|} \left[\left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \zeta} \right] \\
& \left[\left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \zeta} \right] |J| d\tilde{V} + \\
& \iiint \sum_{j=1}^{\text{numberofnodes}} R_g^2 q_j(s) \frac{1}{|J|} \frac{1}{|J|} \left[\left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_i}{\partial \zeta} \right] \\
& \left[\left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \eta} + \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} \right) \frac{\partial \phi_j}{\partial \zeta} \right] |J| d\tilde{V} + \\
& \iiint \sum_{j=1}^{\text{Numberofnodes}} \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) w(\vec{r}) q_j(s) |J| d\tilde{V} = 0
\end{aligned} \tag{B'.14}$$

Σε αυτό το σημείο θα εξαχθεί η ορίζουσα της Ιακωβιανής που χρησιμοποιήθηκε παραπάνω.

$$\begin{aligned}
|J| &= \frac{\partial x}{\partial \xi} (-1)^{1+1} \begin{vmatrix} \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{vmatrix} + \frac{\partial y}{\partial \xi} (-1)^{1+2} \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{vmatrix} + \frac{\partial z}{\partial \xi} (-1)^{1+3} \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} \end{vmatrix} \Rightarrow \\
|J| &= \frac{\partial x}{\partial \xi} \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} \right) - \frac{\partial y}{\partial \xi} \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) + \frac{\partial z}{\partial \xi} \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} \right) \Rightarrow
\end{aligned} \tag{B'.15}$$

$$|J| = \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} - \frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta} + \frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta} + \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta} - \frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta}$$

Οπότε χρησιμοποιείται το παραπάνω μοντέλο για την τριδιάστατη επίλυση. Η τριδιάστατη επίλυση έγινε με χρήση του προγράμματος FEAP v8.4 (Finite Element Analysis Program) με χρήση δεύτερης τάξης τετραεδρικών πεπερασμένων στοιχείων.