



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

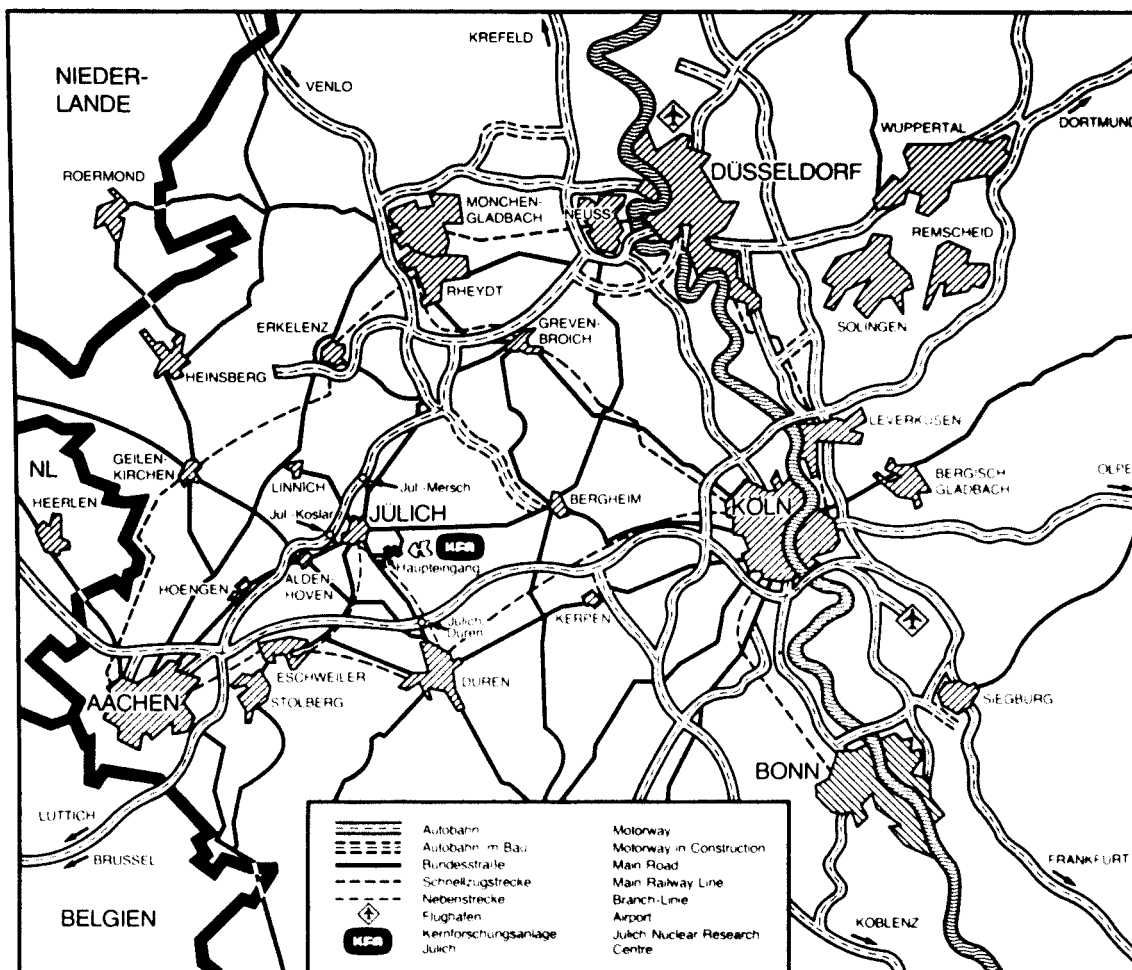
**Multiexponentialanalyse von Meßdaten
durch eine automatische Abschälmethode
und anschließender nicht-linearer
Least-Squares-Anpassung**

**Beschreibung des FORTRAN-Unterprogrammes
SEARCH und anderer Hilfsroutinen**

von

C. Schröck-Pauli, L. Schätzler

**Jül - 1798
August 1982
ISSN 0366-0885**



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1798

Institut für Festkörperforschung Jülich - 1798

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 024 61/610 · Telex: 833 556 kfa d

**Multiexponentialanalyse von Meßdaten
durch eine automatische Abschälmethode
und anschließender nicht-linearer
Least-Squares-Anpassung**

**Beschreibung des FORTRAN-Unterprogrammes
SEARCH und anderer Hilfsroutinen**

von

C. Schröck-Pauli, L. Schätzler

SUMMARY

This report is concerned with multi-exponential fitting of a model function

$$f(t) = \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t} + \eta(t) \quad (*)$$

($a_j, \alpha_j > 0, 1 \leq j \leq n, \eta(t) = a+bt$) to given experimental data $(t_k, y_k), 1 \leq k \leq m$, where the number n of exponential terms contained in (*) is not known in advance. An automatic version of the well-known manually performed peeling technique is realized and implemented in the subroutine SEARCH. This program yields the above mentioned number n and initial values for the parameters $a, b, a_j, \alpha_j, 1 \leq j \leq n$, in addition, which serve as input data for a final non-linear fitting of model (*) by a convenient non-linear fit program, e.g. VARPRO (from FORTLIB of KFA) or VA13AD (from Harwell Subroutine Library). Moreover, auxiliary programs for evaluation of f , the partial exponential terms in f , and the appertaining possibly weighted Least squares functional F , respectively, as well as subroutines for determination of the first and second partial derivatives of f and F with respect to the parameters are made accessible.

Characteristic examples of multi-exponential fitting to simulated and experimental data demonstrate the efficiency of the presented method.

ZUSAMMENFASSUNG

Dieser Bericht behandelt das Problem der Anpassung eines Multi-exponentialmodelles der Form

$$f(t) = \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t} + \eta(t) \quad (*)$$

($a_j, \alpha_j > 0, 1 \leq j \leq n, \eta(t) = a+bt$) an gegebene Meßdaten (t_k, y_k), $1 \leq k \leq m$, bei denen die Anzahl n der enthaltenen Exponentialterme von vorneherein nicht bekannt ist. Eine automatische Version der bekannten von Hand ausgeführten Abschälmethode, realisiert und implementiert in dem Unterprogramm SEARCH, liefert diese Anzahl n , sowie auch Startwerte für die Parameter a, b und $a_j, \alpha_j, 1 \leq j \leq n$, die als Eingabedaten für eine endgültige nicht-lineare Anpassung des Modelles (*) durch ein passendes nicht-lineares Fit-Programm, wie z. B. VARPRO (aus FORTLIB der KFA) oder VA13AD (aus der Harwell Subroutine Library), dienen. Gleichzeitig werden Unterprogramme zur Auswertung von f , Teilexponentialtermen aus f und des zugehörigen evtl. gewichteten Least-Squares-Funktional F , sowie zur Berechnung der ersten und zweiten Ableitungen von f und F nach den Parametern verfügbar gemacht.

Charakteristische Beispiele zur Multiexponentialanalyse bei simulierten Testdaten und bei Experimentdaten verdeutlichen die Leistungsfähigkeit der hier vorgestellten Methode.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Zu den angewandten Verfahren	
2.1. Die automatische Abschälmethode	9
2.2. Die nicht-lineare Least-Squares-Anpassung	18
3. Zum Programmablauf	20
4. Beschreibung und Handhabung der Unterprogramme	
4.1. Das Unterprogramm SEARCH	22
4.2. Das Unterprogramm REGRD1	23
4.3. Das Unterprogramm REGRD2	24
4.4. Das Unterprogramm ADA	26
4.5. Das Unterprogramm FUNC	28
4.6. Das Unterprogramm BKI	30
5. Beispiele	33
6. Schlußbemerkungen	43
7. Literaturverzeichnis	45
8. Programmlisten	48
9. Anhang	58

1. EINLEITUNG

Ein häufig auftretendes Problem in physikalischen, biologischen, medizinischen und ökonomischen Bereichen besteht in der Auswertung von Meßdaten, die aus gewissen Abklingvorgängen oder Zerfallsprozessen gewonnen werden. Dies führt zu der Notwendigkeit der Anpassung eines Multiexponentialmodelles

$$f(t) = \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t} + \eta(t) \quad (1.1)$$

an gegebene Meßpunkte (t_k, y_k) , $1 \leq k \leq m$, mit einer linearen Funktion $\eta(t) = a + bt$ (meistens $b=0$, manchmal auch $a=0$), reellen Exponenten $\alpha_j > 0$, $1 \leq j \leq n$, und (meistens) positiven reellen Koeffizienten a_j , $1 \leq j \leq n$.

Die Schwierigkeit dieses Problems besteht zu allererst darin, daß sehr häufig die Anzahl n der einzelnen Exponentialterme nicht vorher bekannt ist, aber leider gerade gegenüber n erweisen sich die Daten als äußerst insensitiv. Dies führt dazu, daß durchaus gleich gute Multiexponentialanpassungen an denselben Datensatz durch Exponentialmodelle der Form (1.1), aber mit verschiedenem n gefunden werden können, und dies geschieht um so eher, je stärker die Meßdaten mit Fehlern behaftet sind.

Eine zweite Schwierigkeit des Problems liegt in der Natur der Ansatzfunktionen in (1.1), die als Exponentialfunktionen (mit reellen, negativen Exponenten) vorgegeben sind. Diese hängen zum einen in nicht-linearer Weise von den zu bestimmenden Parametern α_j , $1 \leq j \leq n$, ab, sodaß iterative Methoden zur Bestimmung der α_j , $1 \leq j \leq n$, angewandt werden müssen, die möglichst gute Startwerte für diese Parameter benötigen. Zum anderen genügt das Funktionensystem derart gewählter Exponentialansätze keiner Orthogonalitätsbeziehung (es weist im Gegenteil eine starke Nicht-Orthogonalität auf!), was die Trennungsmöglichkeit einzelner Exponentialanteile insbesondere dann erheblich erschwert, wenn sich die α_j , $1 \leq j \leq n$, untereinander nur wenig unterscheiden.

Um also überhaupt eine sinnvolle Multiexponentialanalyse durchführen zu können, müssen die Meßdaten (t_k, y_k) , $1 \leq k \leq m$, notwendig folgende Voraussetzungen erfüllen (vgl. [26]):

- (a) Die Meßabszissen t_k , $1 \leq k \leq m$, mit $t_k < t_{k+1}$, $1 \leq k \leq m-1$, sollten im Meßbereich $[t_1, t_m]$ so verteilt sein, daß

$$(t_m - t_1) \min_{1 \leq j \leq n} \alpha_j \approx 1 \quad (1.2)$$

und

$$\max_{1 \leq k \leq m-1} (t_{k+1} - t_k) \cdot \max_{1 \leq j \leq n} \alpha_j \approx 1 \quad (1.3a)$$

bzw. wenigstens

$$\max_{\substack{1 \leq k \leq m-1 \\ t_k \in D_j}} (t_{k+1} - t_k) \cdot \alpha_j \approx 1, \quad 1 \leq j \leq n \quad (1.3b)$$

(Definition von D_j s. unter (c)) gilt, damit langsam abklingende Komponenten (α_j klein) über einen großen Abszissenbereich verfolgt werden und schnell abfallende Komponenten (α_j groß) von genügend vielen Meßpunkten erfaßt werden.

- (b) Die Meßdaten sollten deutlich eine monoton fallende Tendenz erkennen lassen.

- (c) Für jedes α_j , $1 \leq j \leq n$, sollte es einen Abszissenabschnitt $D_j \subset [t_1, t_m]$ geben, auf dem der entsprechende Exponentialanteil $a_j e^{-\alpha_j t}$ die restlichen Terme in (1.1) überwiegt:

$$a_j e^{-\alpha_j t} \gg f(t) - a_j e^{-\alpha_j t}, \quad t \in D_j, \quad 1 \leq j \leq n. \quad (1.4)$$

Insbesondere dürfen daher die Amplituden a_j , $1 \leq j \leq n$, nicht zu klein sein.

- (d) Die Anzahl m der Meßpunkte sollte hinreichend groß sein, d.h. sehr viel größer als die Anzahl $2n+2$ der anzupassenden Parameter in (1.1). Insbesondere sollte sich der durch n gegebene lineare bzw. konstante Verlauf von f für große t -Werte in den Meßdaten deutlich widerspiegeln.

Da das Problem der Multiexponentialanalyse von Meßdaten in so vielen verschiedenen Anwendungsbereichen vorkommt, ist es nicht verwunderlich, daß dazu sehr viel Literatur erschienen ist, in der verschiedene Lösungsansätze verfolgt werden. Hier sollen nur kurz einige Grundideen skizziert werden (vgl. dazu auch [26]), bei denen allerdings immer vorausgesetzt wird, daß die Anzahl n der Exponentialterme von f in (1.1) bekannt ist, was aber in der Praxis oft nicht der Fall ist:

- (i) Viele Arbeiten basieren auf der algebraischen Methode von Prony (vgl. [15,21,22,27]), die von der Tatsache ausgeht, daß unter der Voraussetzung äquidistanter Meßpunkte $f(t) = \sum_{j=1}^n a_j e^{\alpha_j t}$ in (1.1) einer Differenzen-Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten genügt. Dies führt dazu, daß die "nicht-linearen" Parameter α_j , $1 \leq j \leq n$, in (1.1) aus den Wurzeln eines Polynoms (oder auch mehrerer verschiedener Polynome) n -ten Grades und die "linearen" Parameter a_j , $1 \leq j \leq n$, anschließend aus einem linearen Gleichungssystem (oder mehreren derartigen Systemen) zu bestimmen sind. Leider leidet diese Methode bei experimentellen fehlerbehafteten Daten unter numerischer Instabilität (s. [17]), und es kann sogar zu oszillierenden Lösungen kommen, wenn keine reellen α_j , $1 \leq j \leq n$, gefunden werden können (s. [14]).
- (ii) Auch die algebraische Methode von Cornell [3] ("method of partial totals") setzt voraus, daß die Meßpunkte äquidistant sind. Dann werden gewisse Summen aus Funktionswerten f in (1.1) auf verschiedenen Abszissenbereichen mit den entsprechenden Summen von Meßwerten unter Berücksichtigung statistischer Überlegungen korreliert.
- (iii) Bei Methoden der numerischen Differentiation und Integration (vgl. [4,13,21]), auch als Methode von Hartley zitiert, benützt man die Eigenschaft von f in (1.1), Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung zu sein, die man natürlich auch als Integralgleichung schreiben kann. Hier entstehen aber erhebliche numerische Schwierigkeiten bei der Differentiation bzw. Integration, so daß die Anwendung dieser Methode bei der Analyse experimenteller Daten nicht geraten erscheint.

- iv) Natürlich liegt es nahe, die Anpassung des durch die Ansatzfunktion f in (1.1) gegebenen Exponentialmodelles an die Meßdaten iterativ durch einen nicht-linearen Least-Squares-Fit vorzunehmen (s. [7,26-30]). Dabei wird zur Minimierung des Funktional der Summe der quadratischen Abweichungen der Modellfunktion f an den Meßabszissen von den Meßordinaten

$$F \equiv F(a, b, a_1, \dots, a_n, \alpha_1, \dots, \alpha_n) = \sum_{k=1}^m (y_k - f(t_k))^2 = \min! \quad (1.5)$$

das zugehörige System der Normalgleichungen gelöst. Auf Grund der Nicht-Linearität des Problems geschieht dies iterativ durch die fortgesetzte Suche geeigneter additiver Korrekturen für vorgegebene Anfangsschätzungen der Parameter. Dabei verwendet man in den oben zitierten Arbeiten entweder (i) die Taylorentwicklungsmethode, auch als Gauss- oder Gauss-Newton-Methode, bekannt (s. [10]) oder (ii) das Gradientenverfahren ("steepest-descent"), oder aber (iii) den bekannten Marquardt-Algorithmus (s. [5],[19]), eine Kombination aus den beiden erstgenannten Verfahren, der speziell für derartige Least-Squares-Minimierungsaufgaben am besten geeignet ist ([2]; vgl. dazu auch [20]).

Neben dem Least-Squares-Funktional F in (1.5) (d.h. L^2 -Norm des Fehlervektors) lassen sich selbstverständlich auch andere Funktionale verwenden (z.B. gewichtetes Least-Squares-Funktional, falls die Standardabweichungen der Daten bekannt und nicht konstant sind, ferner L^1 - oder L^∞ -Norm des Fehlervektors), deren Minimierung zur Parameter-Bestimmung im Modell (1.1) führt (vgl. [26]); allerdings wird man bei der Analyse von experimentellen Daten bei der Auswahl eines solchen Funktional gewisse statistische Überlegungen miteinbeziehen. Daher sei hier allgemein auf die Maximum-Likelihood-Methoden verwiesen, von denen die Least-Squares-Minimierung einen Spezialfall darstellt. Dabei werden die Parameter der Modellfunktion f in (1.1) derart gewählt, daß der Logarithmus der Likelihood-Funktion maximal wird (vgl. dazu z. B. [12,16]).

Alle diese iterativen Anpassungsverfahren brauchen aber Anfangswerte für die in das Modell (1.1) eingehenden Parameter, insbesondere für die nicht-linear enthaltenen Exponenten α_j , $1 \leq j \leq n$, die aus Vorabinformationen über die zugrunde liegenden Daten bekannt sein oder durch irgend eine andere Methode vorher bestimmt werden müssen.

Zur Lösung des Hauptproblems bei der Multiexponentialanalyse, nämlich der Bestimmung der Anzahl n der in der Modellfunktion f in (1.1) enthaltenen Exponentialanteile, werden in der Literatur zwei verschiedene Methoden vorgeschlagen, die auch gleichzeitig zumindest Schätzwerte für die zugehörigen Modellparameter mitliefern, die anschließend iterativ verbessert werden können:

- (v) Die eine Methode basiert auf der Inversion einer Laplace-Integralgleichung durch Fourier-Transformation (s. [9,24]).

Die Exponentialsumme $f(t)$ in (1.1) ist nämlich als Laplace-Transformierte einer Linearkombination g von δ -Funktionen darstellbar,

$$f(t) = \int_0^{\infty} e^{-\lambda t} g(\lambda) d\lambda, \quad (1.6)$$

die durch Fourier-Transformation und Inversion aus den Meßordinaten numerisch berechenbar ist. Ein $(\lambda, g(\lambda))$ -Diagramm ergibt dann die gesuchten Exponenten α_j , $1 \leq j \leq n$, und ihre Anzahl n als Abszissenwerte, die zu den Maxima von g gehören, während die gesuchten Amplituden a_j , $1 \leq j \leq n$, in (1.1) proportional zu der Höhe der jeweiligen Maxima sind. Aber wie schon in [26,30] bemerkt, ergeben sich durch die numerische Auswertung der unendlichen Integrale erhebliche Abbruchfehler, die starke zusätzliche Oszillationen im $(\lambda, g(\lambda))$ -Diagramm verursachen, so daß bei fehlerbehafteten Experimentdaten, die eine gewisse Streuung aufweisen, die Unterscheidung zwischen "echten" und "numerisch erzeugten" Maxima von g nicht mehr zuverlässig möglich ist.

- (vi) Die zweite Methode, die es ermöglicht, neben den Parametern a, b und $a_j, \alpha_j, 1 \leq j \leq n$, auch gleichzeitig n bei der Modellfunktion f in (1.1) zu bestimmen, ist das graphische Verfahren der Abschälmethode ("peeling technique" [21]). Genügen die Meßdaten $(t_k, y_k), 1 \leq k \leq m$, den eingangs beschriebenen Voraussetzungen (a)-(d), so gibt es nämlich zunächst einen Teilbereich $T_0 := [t_{m-m_0}, t_m]$, mit $1 \leq m_0 \leq m-1$, in dem das Verhalten von f praktisch ausschließlich vom linearen Anteil η bestimmt wird. Daher läßt sich dort durch die Daten eine Gerade legen, deren Gleichung gerade η , d.h. a und b , bestimmt. Betrachtet man danach ein $(t, \log(f(t) - \eta(t)))$ -Diagramm, so gibt es ebenfalls einen Abschnitt $T_1 := [t_{m-m_1}, t_{m-m_0}]$ mit $1 \leq m_0 < m_1 \leq m-1$, in dem $\log(f(t) - \eta(t))$ ungefähr linear verläuft, wo nämlich das Verhalten von f von dem am langsamsten abklingenden Exponentialterm $a_{i_1} \cdot \exp(-\alpha_{i_1} t)$ mit $\alpha_{i_1} = \min\{\alpha_j | 1 \leq j \leq n\}$ bestimmt wird. Die Steigung dieser zu zeichnenden Geraden ist dann gerade $-\alpha_{i_1}$, während ihr absolutes Glied $b_{i_1} := \log a_{i_1}$ ($a_{i_1} > 0$ vorausgesetzt) die Amplitudenschätzung $a_{i_1} = \exp(b_{i_1})$ ergibt. Die entsprechende Analyse eines $(t, \log(f(t) - \eta(t) - a_{i_1} \cdot \exp(-\alpha_{i_1} t)))$ -Diagrammes in einem Abszissenabschnitt $T_2 := [t_{m-m_2}, t_{m-m_1}]$ mit $1 \leq m_1 < m_2 \leq m-1$ liefert dann genauso die nächst langsamer abklingende Exponentialkomponente $a_{i_2} \exp(-\alpha_{i_2} t)$ mit $\alpha_{i_2} = \min\{\alpha_j | 1 \leq j \leq n, j \neq i_1\}$, und auf diese Art und Weise läßt sich fortfahren, bis alle Meßdaten analysiert worden sind. Die Anzahl der verschiedenen Abszissenabschnitte T_j für $1 \leq j \leq n$ ergibt somit die Länge n der Exponentialsumme in (1.1), die Steigung und der vertikale Achsenabschnitt der zugehörigen Geraden auf T_j geben Schätzwerte für die Exponenten α_j und Amplituden a_j in (1.1). Natürlich ist solch ein "von Hand" vorgenommenes graphisches Verfahren stark vom subjektiven Empfinden und der Erwartungshaltung des Ausführenden abhängig, so daß

eine Objektivierung und Automatisierung dieser Methode wünschenswert ist. Ein erster Ansatz dazu findet sich in [8], wobei aber die Festlegung der einzelnen Abszissenbereiche T_j , $0 \leq j \leq n$, recht umständlich vorgenommen wird, was dieses Verfahren bei der Auswertung großer Datensätze und vieler Exponentialglieder in (1.1) ($n \geq 3$) als nicht geeignet erscheinen läßt. Ein zweiter Ansatz zur automatischen Durchführung der Abschälmethode wird in [18] (Voraussetzung $b=0$, $\eta(t) \equiv a$) vorgeschlagen: Hier wird zwar (im Gegensatz zu [8]) die Länge der einzelnen Abszissenbereiche T_j , $0 \leq j \leq n$, in systematischer Weise der Reihe nach bestimmt, die Berechnung der zugehörigen Parameterpaare (a_j, α_j) , $1 \leq j \leq n$, erfolgt aber jedesmal iterativ durch einen nicht-linearen gewichteten Least-Squares-Fit an nicht-logarithmierten Daten, wie unter (iv) beschrieben, und nicht durch explizit berechenbare lineare Regression an logarithmierten Daten, wie bei der ursprünglichen Version der Abschälmethode vorgeschlagen. Dieses Verfahren hat dadurch den Vorteil, daß die in die Modellfunktion f aus (1.1) eingehenden Parameter a_j , $1 \leq j \leq n$, auch negativ sein dürfen. Für den Fall von positiven Amplituden $a_j > 0$, $1 \leq j \leq n$, der in diesem Bericht behandelt werden soll, da er in den für uns interessanten Anwendungen stets gegeben war, erscheint diese Vorgehensweise aber eigentlich unnötig aufwendig^{*)}. Daher wird hier eine andere Möglichkeit der automatischen Durchführung der Abschälmethode vorgestellt, bei der wie in [18] die Abszissenbereiche T_0 und T_j , $1 \leq j \leq n$, (und damit auch ihre Anzahl n) sequentiell unter Zuhilfenahme elementarer statistischer Überlegungen erfolgt, während die entsprechenden Schätzwerte für die Parameterpaare (a_j, α_j) , $1 \leq j \leq n$, durch gewichtete lineare Regression, die die Verzerrung durch Logarithmieren der Daten berücksichtigt, berechnet werden. Dies geschieht im Unterprogramm SEARCH, das dazu gedacht ist, die passende Länge n der Exponentialsumme in (1.1) und Startwerte für die in das Modell

^{*)} Außerdem sollte der in [18] verwendete χ^2 -Test durch einen anderen Test (nämlich Linearitätstest von R.A. Fisher) ersetzt werden.

(1.1) eingehenden Parameter a, b und a_j, α_j , $1 \leq j \leq n$, aus einem vorgegebenen Datensatz zu ermitteln, die als Eingabe für ein nicht-lineares Least-Squares-Minimierungsprogramm (z. B. VARPRO, VAØ7AD, NL2SOL, BMDP3R) zur endgültigen Multiexponentialanpassung, wie unter (iv) erwähnt, dienen sollen.

Dazu werden in Abschnitt 2 dieses Berichtes die verschiedenen Schritte des hier vorgeschlagenen Verfahrens zur Multiexponentialanalyse im einzelnen erklärt und durch entsprechende Formeln beschrieben. Darüber hinaus ist in Abschnitt 3 ein Flußdiagramm zu finden, das den algorithmischen Ablauf der Methode, sowie das "Zusammenspiel" der einzelnen Unterprogramme als Programmkomponenten erläutert. Abschnitt 4 ist der Beschreibung und Handhabung der verschiedenen Unterprogramme gewidmet: Es werden darin insbesondere der Aufruf und die Funktion der Routinen, sowie die Deklaration und Bedeutung ihrer Parameter angegeben. In Abschnitt 5 wird die hier vorgestellte Methode an simulierten Testdaten erprobt und mit entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Ferner werden zwei illustrative Anwendungsbeispiele für die Multiexponentialanalyse nach dem hier vorgeschlagenen Verfahren angegeben bei echten Meßdatensätzen, gemessen bei Experimenten zur mechanischen Relaxation in elektronenbestrahltem Molybdän und bei der Temperaturregelung während des Czochralski-Kristallzuchtprozesses. Der Bericht endet mit einigen abschließenden Bemerkungen zur Multiexponentialanalyse (Abschnitt 6), den Zitatstellen (Abschnitt 7) und den Listen der vorher beschriebenen Unterprogramme (Abschnitt 8).

2. ZU DEN ANGEWANDTEN VERFAHREN

2.1. Die automatische Abschälmethode

Gegeben seien m normalverteilte Meßwerte y_k an den Abszissen $t_k (t_1 < t_2 < \dots < t_m)$ mit konstanter Standardabweichung $\sigma_k \equiv \text{const.}$, $1 \leq k \leq m$, die den Voraussetzungen (a)-(d) in Abschnitt 1 genügen und an die ein Multiexponentialmodell f der Form (1.1) angepaßt werden soll. Dabei sei o.B.d.A. vorausgesetzt, daß die Exponenten in (1.1) der Größe nach angeordnet sind:
 $0 < \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_n$.

Schritt A: Bestimmung von Schätzwerten für a und b zur Schätzung des linearen Anteils η in f .

(A.1) Mit einer fest vorgegebenen natürlichen Zahl ℓ , $1 < \ell < m$, bildet man die Menge der letzten ℓ Meßpunkte

$M_\ell = \{(t_k, y_k) | k \in I_\ell\}$ mit $I_\ell = \{k | m - \ell + 1 \leq k \leq m\}$ und legt durch sie eine lineare Regressionsgerade

$$\eta(M_\ell; t) = \alpha(M_\ell) + \beta(M_\ell) t, \quad (2.1)$$

für die

$$\sum_{k \in I_\ell} (y_k - \eta(M_\ell; t_k))^2 = \min! \quad (2.2)$$

gilt. Schätzwerte für ihre Steigung und ihren vertikalen Achsenabschnitt erhält man dann bekanntlich (s. z. B. [23]) als

$$\beta(M_\ell) = \frac{\sum_{i \in I_\ell} (t_i - \bar{t})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i \in I_\ell} (t_i - \bar{t})^2}, \quad (2.3)$$

$$\alpha(M_\ell) = \bar{y} - \beta(M_\ell) \bar{t}, \quad (2.4)$$

mit den über M_ℓ gebildeten Mittelwerten

$$\bar{t} \equiv \bar{t}(M_\ell) = \frac{1}{\ell} \sum_{k \in I_\ell} t_k, \quad (2.5)$$

$$\bar{y} \equiv \bar{y}(M_\ell) = \frac{1}{\ell} \sum_{k \in I_\ell} y_k . \quad (2.6)$$

Für den Spezialfall, daß die in der Modellfunktion f aus (1.1) enthaltene lineare Funktion η als konstant gewählt wird, d.h. $b=0$ und $\eta(t) \equiv a$, gelten die entsprechenden Ausdrücke (2.1-6), wenn $\beta(M_\ell)=0$ gesetzt wird. Die Residuen der Anpassung durch die Gerade (2.1) sind dann gerade die Abweichungen $y_k - \eta(M_\ell; t_k)$, $k \in I_\ell$; ihre Varianz, die Quadratsumme der Residuen dividiert durch die Anzahl der Freiheitsgrade des linearen Least-Squares-Fit, berechnet sich (für $\ell > 2$) zu

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{1}{\ell-2} \sum_{i \in I_\ell} (y_i - \alpha(M_\ell) - \beta(M_\ell) t_i)^2 \\ &= \frac{1}{\ell-2} \left\{ \sum_{i \in I_\ell} y_i^2 - \alpha(M_\ell) \sum_{i \in I_\ell} y_i - \beta(M_\ell) \sum_{i \in I_\ell} t_i y_i \right\} , \end{aligned} \quad (2.7)$$

wobei für den Spezialfall einer konstanten Ansatzfunktion η in (1.1) ($\eta(t) \equiv a$ und $b=0$)

$$\sigma^2 \equiv \sigma^2(M_\ell) = \frac{1}{\ell-1} \left\{ \sum_{i \in I_\ell} y_i^2 - \alpha(M_\ell) \sum_{i \in I_\ell} y_i \right\} \quad (2.8)$$

zu setzen ist.

Am Ende dieses Teilschrittes (A.1) hat man die erste Schätzung für a und, falls vorhanden, für b in $\alpha(M_\ell)$ und $\beta(M_\ell)$ gefunden. Die nächsten Teilschritte dienen nun dazu, die in (A.1) willkürlich gewählte Menge M_ℓ zu "optimieren", indem untersucht wird, über welchen Meßbereich der Einfluß des linearen Anteils η von f in (1.1) dominiert. Dies geschieht im nächsten Teilschritt.

(A.2) Man prüft, ob auch noch der nächst vorherige Meßpunkt $(t_{m-\ell}, y_{m-\ell})$ in etwa durch die unter (A.1) bestimmte Regressionsgerade (2.1) erfaßt werden kann, indem der sogenannte Linearitätstest von R.A. Fisher durchgeführt wird (vgl. [6,13]):

Gilt für

$$\tau = \frac{y_{m-\ell} - \eta(M_\ell; t_{m-\ell})}{\sigma \cdot \left\{ \frac{1}{\ell} + \frac{(t_{m-\ell} - \bar{t})^2}{\sum_{i \in I_\ell} (t_i - \bar{t})^2} \right\}^{1/2}}, \quad (2.9)$$

mit $\eta(M_\ell; \cdot)$ in (2.1), σ in (2.7) und $\bar{t}$ in (2.5), daß

$$|\tau| \leq [2 F(0.9, 2, \ell-2)]^{1/2}, \quad (2.10)$$

wobei allgemein $F(q, v_1, v_2)$ der inverse F-Wahrscheinlichkeitsverteilungswert zur Wahrscheinlichkeit q bei v_1 Freiheitsgraden der F-Verteilung im Zähler und v_2 im Nenner bedeutet, so liegt $(t_{m-\ell}, y_{m-\ell})$ im 90%-igen Vertrauensbereich von $\eta(M_\ell; \cdot)$ in (2.1). Ist dies der Fall, wird der Teilschritt (A.2) für den nächsten Meßpunkt $(t_{m-\ell-1}, y_{m-\ell-1})$ wiederholt, und man fährt damit solange fort, bis man an einem Meßpunkt angekommen ist, für den (2.10) nicht mehr erfüllt ist. Dann geht man zum nächsten Teilschritt weiter.

(A.3) Gilt für τ in (2.9) die Ungleichung (2.10) nicht, ist also

$$|\tau| > [2 F(0.9, 2, \ell-2)]^{1/2}, \quad (2.11)$$

so setzt man $a=\alpha(M_\ell)$ und $b=\beta(M_\ell)$ mit $\alpha(M_\ell)$ und $\beta(M_\ell)$ aus (A.1) und geht zum Schritt B über. Wurde der zweite Teilschritt (A.2) mehrmals ausgeführt, also etwa μ -mal, so daß μ der erste Index ist, für den mit

$$\tau = \frac{Y_{m-\ell-\mu} - \eta(M_\ell; t_{m-\ell-\mu})}{\sigma \cdot \left\{ \frac{1}{\ell} + \frac{(t_{m-\ell-\mu} - \bar{t})^2}{\sum_{k \in I_\ell} (t_k - \bar{t})^2} \right\}^{1/2}} \quad (2.12)$$

die Beziehung (2.11) erfüllt ist, so ergeben sich die Schätzwerte für a und b aus der linearen Regressionsgeraden $\eta(M_{\ell+\mu}; \cdot)$ durch die Meßpunkte der Menge

$$M_{\ell+\mu} = \{(t_k, Y_k) \mid k \in I_{\ell+\mu}\}, \quad (2.13)$$

mit $I_{\ell+\mu} = \{k \mid m-\ell-\mu+1 \leq k \leq m\}$, die ganz analog wie unter (A.1) (vgl. (2.1-6)) berechnet wird. Mit $a=\alpha(M_{\ell+\mu})$ und $b=\beta(M_{\ell+\mu})$ geht man dann zum Schritt B weiter.

Für den Spezialfall der konstanten Funktion $\eta(t) \equiv a$ in f aus (1.1) wird anstelle des durch den Linearitätstest von R.A. Fisher bestimmten Vertrauensbereich der Geraden ein konstantes (2σ) -Band verwendet, so daß anstelle der Abfragen (2.10-11) mit τ aus (2.9) bzw. (2.12) einfach auf

$$(Y_{m-\ell-\mu} - \alpha(M_\ell))^2 \underset{(>)}{\leq} 4\sigma^2$$

mit $\mu \in \mathbb{N}$, und σ^2 aus (2.8) geprüft wird.

Schritt B: Modifikation der Daten durch Abzug der bereits analysierten Terme.

Hierzu betrachtet man die verbleibenden modifizierten Daten $(t_k, \tilde{y}_k)$, $1 \leq k \leq m_1$, mit

$$\begin{aligned}\tilde{y}_k &= \log(y_k - a - bt_k) \\ &= \log(y_k - \eta(t_k)), \quad 1 \leq k \leq m_1,\end{aligned}\tag{2.14}$$

wobei $m_1 = m_1(\varepsilon)$ mit $1 \leq m_1 \leq m - l - \mu$ der größte Index ist, für den

$$y_k \geq a + bt_k + \varepsilon, \quad 1 \leq k \leq m_1,\tag{2.15}$$

gilt. Hierin hängt die Vorgabe der Schranke $\varepsilon \geq 1$ von der Genauigkeit der vorgegebenen Meßordinaten y_k , $1 \leq k \leq m$, ab.

Für $0 < \varepsilon < 1$ ist die Verzerrung der Daten durch das Logarithmieren in (2.14) so groß, daß die gewichtete lineare Regression, die im folgenden Schritt (C.1) vorgenommen wird, zu ungenaue Parameterschätzungen liefert. Bei kleinen Meßdaten y_k , $1 \leq k \leq m$, (insbesondere wenn $y_k < 1$, $1 \leq k \leq m$) sollte man daher die Daten vorher transformieren in $y_k := \lambda y_k$, $1 \leq k \leq m$, mit einem geeigneten Faktor $\lambda > 1$ (z. B. $\lambda = 10^v$ mit einem passenden $v \in \mathbb{N}$). Diese Skalierung hat keinen qualitativen Einfluß auf die Multiexponentialanalyse der Daten: Die gefundenen Exponenten α_j (und ihre Anzahl n) sind unabhängig von λ , und die zugehörigen Amplituden a_j , sowie a und b sind nur um den Faktor λ modifiziert.

Die Wahl von $m_1 = m_1(\varepsilon)$ in (2.14-15) bedeutet, daß alle Daten, die sich nach oben um höchstens ε und nach unten überhaupt von der Regressionsgeraden η aus Schritt A unterscheiden, bei der weiteren Multiexponentialanalyse als nicht signifikante bzw. nicht zuverlässige Informationen weggelassen werden. Bei hinreichend großen Datensätzen (m groß genug, vgl. Voraussetzung (d) in Abschnitt 1) ist die verbleibende Datenmenge aus den Meßpunkten (t_k, y_k) bzw. $(t_k, \tilde{y}_k)$, $1 \leq k \leq m$, noch immer groß genug, um die enthaltenen Exponentialanteile analysieren zu können, ohne daß es durch das Logarithmieren zu kleiner Werte in (2.14) zu unnötigen Fehlerquellen kommt.

Schritt C: Bestimmung von Schätzwerten a_j und α_j für die Amplitude und den Exponenten des Exponentialanteils

$a_j \exp(-\alpha_j \cdot)$ in f aus (1.1).

(C.1) Man bildet wie im Schritt A die Menge $\tilde{M}_\ell = \{t_k, \tilde{y}_k\} | k \in \tilde{I}_\ell\}$ mit $\tilde{I}_\ell = \{k | m_1 - \ell + 1 \leq k \leq m_1\}$ und legt durch die Punkte aus $\tilde{M}_\ell$ eine gewichtete lineare Regressionsgerade

$$g_w(\tilde{M}_\ell; t) = \alpha_w(\tilde{M}_\ell) + \beta_w(\tilde{M}_\ell) t, \quad (2.16)$$

für die nun die gewichtete Summe der quadratischen Abweichungen minimal wird:

$$\sum_{k \in \tilde{I}_\ell} w_k (\tilde{y}_k - g_w(\tilde{M}_\ell; t_k))^2 = \min! \quad (2.17)$$

Wegen der Verzerrung in der Verteilung der logarithmierten Daten $\tilde{y}_k$, $1 \leq k \leq m_1$, in (2.14) gegenüber den als normalverteilt angenommenen Daten y_k , $1 \leq k \leq m$, sollte nicht wie im Schritt A $w_k = 1 \forall k$ gesetzt werden, sondern

$$w_k = (y_k - \eta(t_k))^2, \quad k \in \tilde{I}_\ell, \quad (2.18)$$

was wegen $d \log(y)/dy = 1/y$ in erster Näherung die Transformation der Streuung beim Logarithmieren berücksichtigt (s. dazu auch [1]). Schätzwerte für die Steigung und den vertikalen Achsenabschnitt der Geraden $g_w(\tilde{M}_\ell; \cdot)$ in (2.16) sind wieder explizit berechenbar als

$$\beta_w(\tilde{M}_\ell) = (\langle t \tilde{y} \rangle - \langle t \rangle \langle \tilde{y} \rangle) / (\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2), \quad (2.19)$$

$$\alpha_w(\tilde{M}_\ell) = (\langle t^2 \rangle \langle \tilde{y} \rangle - \langle t \rangle \langle t \tilde{y} \rangle) / (\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2), \quad (2.20)$$

mit der abkürzenden Schreibweise für den gewichteten Mittelwert

$$\langle x \rangle := (\sum_{k \in \tilde{I}_\ell} w_k x_k) / (\sum_{k \in \tilde{I}_\ell} w_k) \quad (2.21)$$

und w_k , $k \in \tilde{I}_\ell$, in (2.18). Die Quadratsumme der Residuen R und die Varianz σ^2 dieser gewichteten linearen Least-Squares-

Anpassung sind wie unter A verknüpft durch die Beziehung

$$R = \sum_{k \in \tilde{I}_\ell} (\tilde{Y}_k - \alpha_w(\tilde{M}_\ell) - \beta_w(\tilde{M}_\ell)t_k)^2 = (\ell-2)\sigma^2. \quad (2.22)$$

Am Ende dieses Teilschrittes (C.1) besitzt man erste Näherungen für die Amplitude a_1 und den Exponenten α_1 des in f aus (1.1) enthaltenen, am langsamsten abklingenden Exponentialanteiles $a_1 \exp(-\alpha_1 t)$ durch

$$a_1 = \exp(\alpha_w(\tilde{M}_\ell)) , \quad (2.23)$$

$$\alpha_1 = -\beta_w(\tilde{M}_\ell) . \quad (2.24)$$

(C.2) Der zweite nun folgende Teilschritt besteht wie bei (A.2) in der Prüfung, welche weiteren Meßpunkte $(t_k, \tilde{Y}_k)$ für $1 \leq k \leq m_1 - \ell$ ebenfalls durch die Gerade (2.16) in etwa beschrieben werden können. Nach dem Linearitätstest von R.A. Fisher wird wieder der kleinste Index $\mu \in N_0$ bestimmt, für den

$$\tau = \frac{\tilde{Y}_{m_1 - \ell - \mu} - \eta_w(\tilde{M}_\ell; t_{m_1 - \ell - \mu})}{\sigma \left\{ \frac{1}{\ell} + (t_{m_1 - \ell - \mu} - \bar{t})^2 / \sum_{k \in \tilde{I}_\ell} (t_k - \bar{t})^2 \right\}^{1/2}} \quad (2.25)$$

mit σ in (2.22) und dem entsprechend der Grundmenge $\tilde{M}_\ell$ gebildeten Mittelwert

$$\bar{t} \equiv \bar{t}(\tilde{M}_\ell) = \frac{1}{\ell} \sum_{k \in \tilde{I}_\ell} t_k \quad (2.26)$$

die Ungleichung (2.11) erstmals erfüllt. Die endgültigen Schätzwerte für die Parameter a_1 und α_1 ergeben sich dann aus der gewichteten linearen Regressionsgeraden $\eta_w(\tilde{M}_{\ell+\mu}; \cdot)$ durch die Meßpunkte der Menge

$$\tilde{M}_{\ell+\mu} = \{(t_k, \tilde{Y}_k) | k \in \tilde{I}_{\ell+\mu}\} \quad (2.27)$$

mit $\tilde{I}_{\ell+\mu} = \{k | m_1 - \ell - \mu + 1 \leq k \leq m_1\}$, deren Steigung und Ordinatenabschnitt analog zu (2.19-21) berechnet werden.

Mit

$$a_1 = \exp(\alpha_w(\tilde{M}_{\ell+\mu})) , \quad (2.28)$$

$$\alpha_1 = -\beta_w(\tilde{M}_{\ell+\mu}) \quad (2.29)$$

führt man nun Schritt B aus, indem man außer dem linearen Anteil $\eta(t) = a + bt$ den Exponentialterm $a_1 \exp(-\alpha_1 t)$ von den ursprünglichen Meßordinaten abzieht. Das heißt, anstelle von (2.14) hat man nun

$$\begin{aligned} \tilde{y}_k &= \log(y_k - a - bt_k - a_1 \exp(-\alpha_1 t_k)) \\ &= \log(y_k - \eta(t_k) - a_1 \exp(-\alpha_1 t_k)) , \quad 1 \leq k \leq m_1 , \quad (2.30) \end{aligned}$$

zu setzen, wobei m_1 wie oben bestimmt wird.

Schritt C, durchgeführt mit den Daten (2.30) unter Verwendung der Gewichte

$$w_k = (y_k - \eta(t_k) - a_1 \exp(-\alpha_1 t_k))^2 \quad (2.31)$$

anstelle derjenigen in (2.18), ergibt dann über (2.19-24) Schätzwerte für a_2 und α_2 , und so fährt man fort, bis keine Meßpunkte mehr zur Auswertung zur Verfügung stehen ($m_1 \leq 1$ im Schritt B bzw. $m_1 - \ell - \mu \leq 0$ im Schritt C).

Die Anzahl, wie oft Schritt C durchlaufen wurde, ergibt dann gerade die Länge n der Exponentialsumme in f aus (1.1), wobei nach jedem Durchlauf von Schritt C Schätzwerte für ein Parameterpaar (a_j, α_j) , $1 \leq j \leq n$, mit $0 < \alpha_1 < \dots < \alpha_n$ vorliegen.

Dieses Verfahren der automatischen Abschälmethode ist im Unterprogramm SEARCH, das in Abschnitt 4 beschrieben wird, realisiert und implementiert worden. Ein Programmablaufschema in Abschnitt 3 verdeutlicht nochmals die algorithmische Arbeitsweise des Verfahrens.

Bemerkung: Für den Fall, daß die m normalverteilten Meßwerte y_k nicht-konstante Standardabweichungen σ_k , $1 \leq k \leq m$, besitzen (z. B. σ_k proportional y_k oder $\sigma_k = \sqrt{y_k}$), müßte man streng genommen das oben beschriebene Verfahren der automatischen Abschälmethode wie folgt modifizieren:

- (i) In Schritt A wird η durch gewichtete lineare Regression mit den Gewichten

$$w_k = 1/\sigma_k^2, \quad k \in M_\ell \quad \text{bzw.} \quad k \in M_{\ell+\mu}, \quad (2.32)$$

anstelle von $w_k \equiv 1 \quad \forall k$ bestimmt. Das heißt, daß (2.2) in die Form (2.17) mit den Gewichten in (2.32) abzuändern ist und anstelle von (2.3-6) die Formeln (2.19-21) zu verwenden sind. Im Spezialfall $b=0$ und $\eta(t) \equiv a$ ergibt sich für $\alpha(M_\ell)$ bzw. $\alpha(M_{\ell+\mu})$ der gewichtete Mittelwert $\langle y \rangle$ mit der Bezeichnung aus (2.21), wobei $\tilde{I}_\ell$ durch I_ℓ bzw. $I_{\ell+\mu}$ zu ersetzen ist und w_k in (2.32) definiert ist.

- (ii) In Schritt C ändern sich die Gewichte w_k in (2.18) und (2.31) ebenfalls gerade um den Faktor $1/\sigma_k^2$.

Numerische Untersuchungen haben aber gezeigt, daß diese Änderungen bei nicht mit extrem großen Fehlern behafteten Daten keinen Einfluß auf die gefundene Anzahl n der Exponentialanteile im Modell (1.1) haben und kaum eine Veränderung der berechneten Parameterwerte a, b und a_j, α_j , $1 \leq j \leq n$, bedingen. Tatsächlich werden die Regressionsgeraden bei der Abschälmethode ja stets nur über gewissen kleineren Teilbereichen des Gesamtmeßbereiches $[t_1, t_m]$ berechnet, auf denen sich die Standardabweichungen σ_k im Normalfall (d.h. von "Ausreißern" abgesehen) nicht sehr stark unterscheiden. Da die durch die hier beschriebene automatische Abschälmethode gelieferten Parameter ohnehin nur als Startwerte für einen anschließend durchzuführenden nicht-linearen gewichteten Least-Squares-Fit dienen, bleiben die unter (i)-(ii) erwähnten Modifikationen auch im Fall nicht-konstanter Standardabweichungen σ_k , $1 \leq k \leq m$, im folgenden unberücksichtigt.

2.2 Die nicht-lineare Least-Squares-Anpassung

Wie schon in Abschnitt 1 dieses Berichtes erwähnt, wird durch das obige Verfahren aus Abschnitt 2.1 die Länge n der in die Modellfunktion f aus (1.1) eingehenden Exponentialsumme festgelegt, während die dadurch gleichzeitig mitgelieferten Parameter $a, b, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n$ nur als Startwerte für einen nicht-linearen Least-Squares-Fit benutzt werden, der dann sozusagen durch "Nachiteration" die Parameterwerte derart verbessert, daß sie

$$\begin{aligned} F &\equiv F(a, b, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n) \\ &= \sum_{k=1}^m (y_k - f(t_k))^2 \\ &= \sum_{k=1}^m (y_k - a - bt_k - \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t_k})^2 \\ &= \min! \end{aligned} \tag{2.33}$$

erfüllen.

Aus der Vielzahl der für eine solche Minimierungsaufgabe existierenden und in der KFA verfügbaren Unterprogramme (z.B. Programmpaket NL2SOL; VARPRO aus der FORTLIB der KFA; VAØ7AD, VAØ9AD, VA13AD aus der Harwell Subroutine Library; BMDP3R aus dem BMDP-Programmpaket) haben wir uns für die Verwendung von VARPRO oder VA13AD entschieden.

In VARPRO wird die nicht-lineare Least-Squares-Minimierungsaufgabe (2.33) nach G.H. Golub und V. Pereyra [11] mit Hilfe des Osborne-Marquardt-Algorithmus' durchgeführt, was gerade für die Multiexponentialanpassung ein günstiges Verfahren ist, wobei die benötigten ersten Ableitungen der Modellfunktion f aus (1.1), die im Funktional F aus (2.33) auftritt, leicht berechenbar sind (s. Unterprogramm ADA in Abschnitt 4). Allerdings hängt der Speicherplatzbedarf von VARPRO von der Anzahl m der Meßpunkte ab, so daß in der hier in der KFA implementierten Version standardmäßig nur höchstens 300 Meßpunkte zur Multiexponentialanpassung verwendet werden können, was aber bei praktischen Anwendungen mit echten Experimentdaten manch-

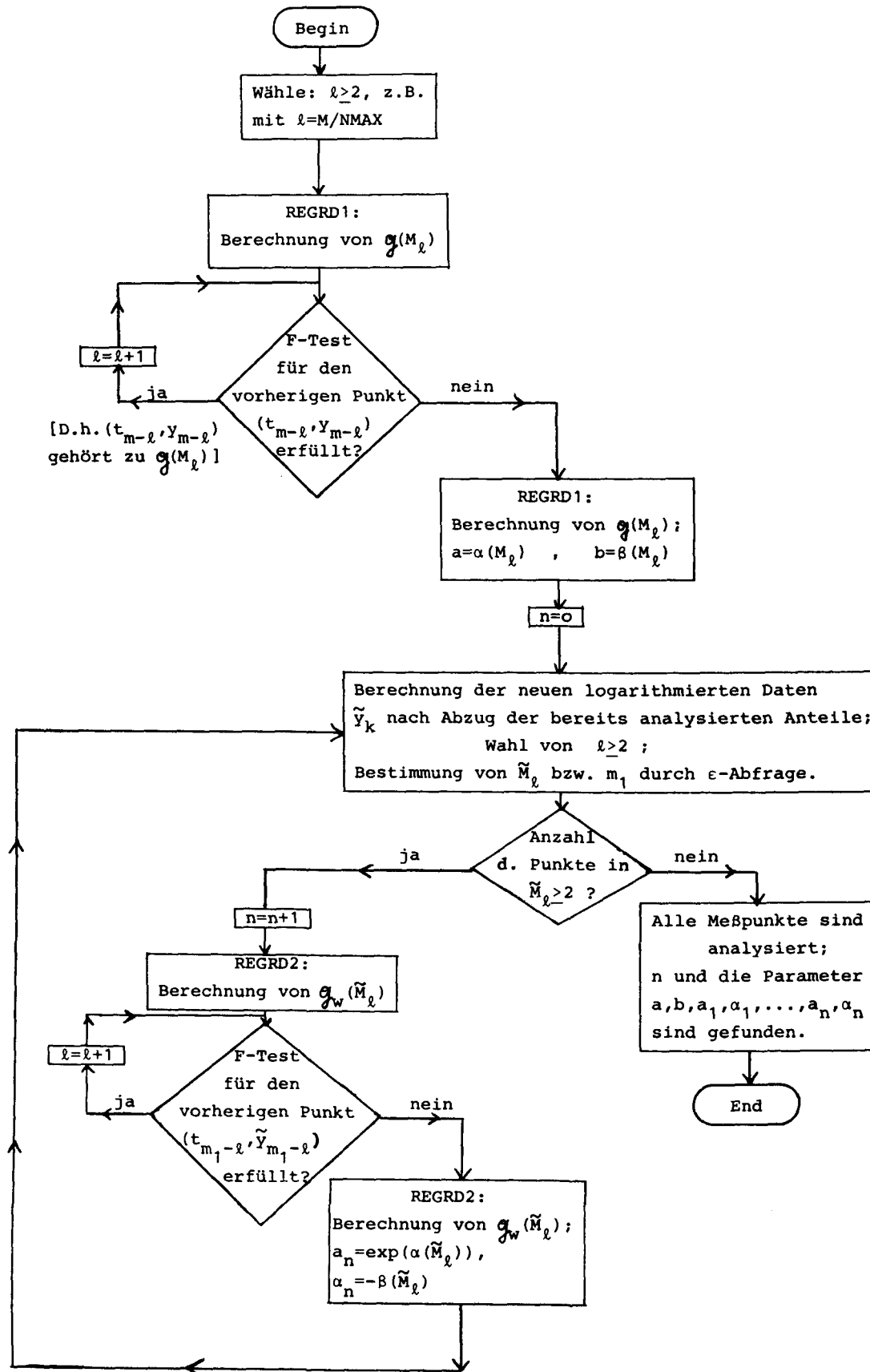
mal eine zu starke Einschränkung darstellt. Daher bevorzugen wir die Verwendung des Unterprogrammes VA13AD, das beliebig viele Meßpunkte berücksichtigen kann, da es nicht von der speziellen Gestalt des Funktional F in (2.33) (Quadratsumme von Residuen) Gebrauch macht. VA13AD minimiert allgemein eine nicht-lineare Funktion mehrerer Veränderlicher (sprich: Parameter) nach der "BFGS variable metric method" unter Zuhilfenahme ihrer ersten und eventuell auch ihrer zweiten partiellen Ableitungen. Wir verwenden hier VA13AD, um allgemeiner das nicht-lineare gewichtete Least-Squares-Funktional

$$\begin{aligned} F &\equiv F(a, b, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n) \\ &= \sum_{k=1}^m (y_k - f(t_k))^2 / \sigma_k^2 \\ &= \sum_{k=1}^m (y_k - a - bt_k - \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t_k})^2 / \sigma_k^2 \quad (2.34) \end{aligned}$$

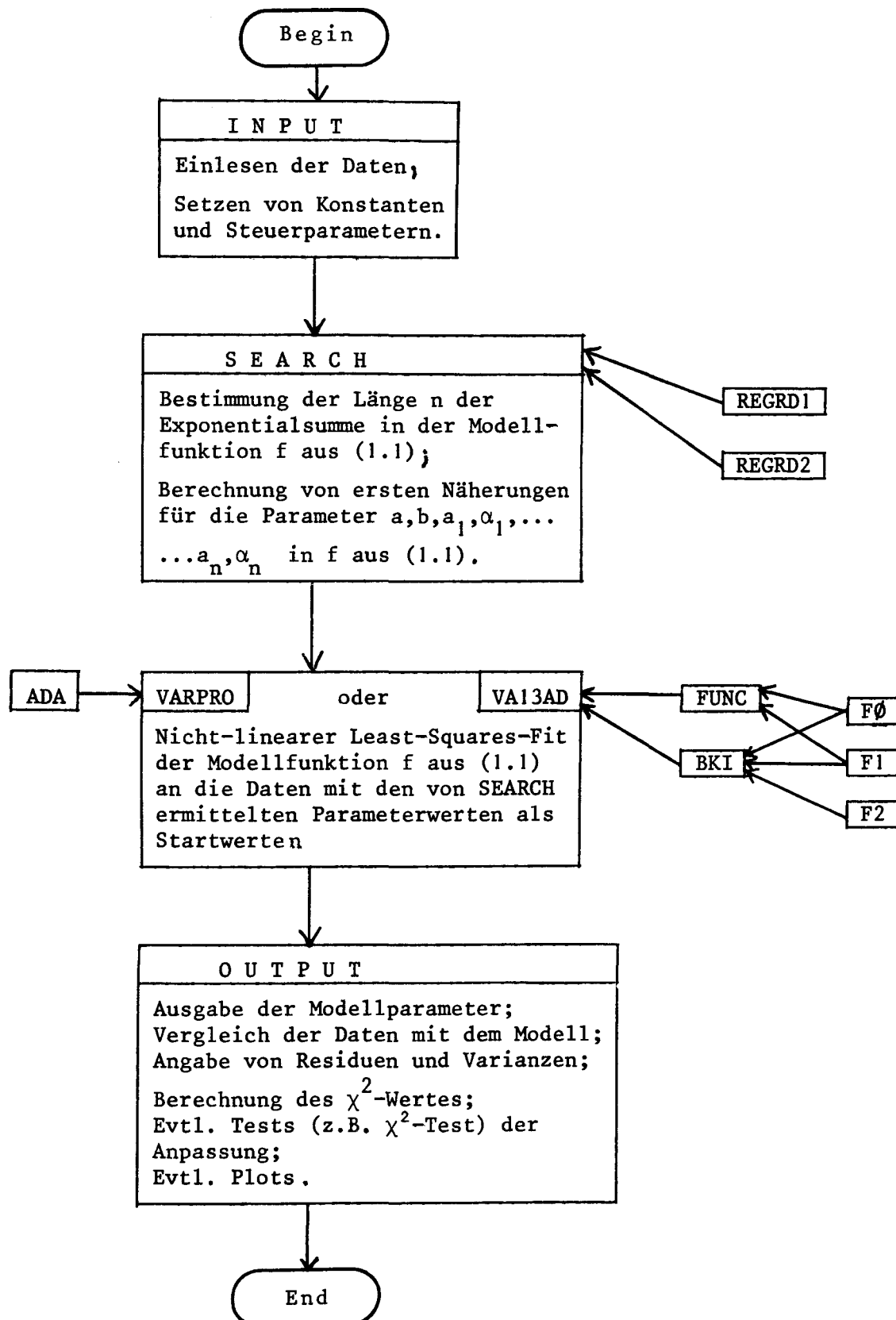
zu minimieren, in dem σ_k die Standardabweichung von y_k , $1 \leq k \leq m$, bedeutet. Für $\sigma_k = 1$, $1 \leq k \leq m$, stimmt F in (2.34) mit F in (2.33) überein; das spezielle Funktional F in (2.33) wird im Fall von Meßordinaten y_k mit konstanter Standardabweichung $\sigma_k \equiv \text{const.}$, $1 \leq k \leq m$, minimiert. Auch die Ableitungen von F in (2.34) nach den Parametern lassen sich leicht allgemein angeben (s. Unterprogramme FUNC und BKI in Abschnitt 4).

3. ZUM PROGRAMMABLAUF

Der algorithmische Ablauf der im Unterprogramm SEARCH realisierten automatischen Abschälmethode, die im vorigen Abschnitt 2.1 beschrieben wurde, ist im folgenden Diagramm skizziert:



Ein möglicher Aufbau eines Programmes zur vollständigen Multiexponentialanalyse ist im nächsten Schema grob dargestellt. Hier sind auch die für die verschiedenen Unterprogramme benötigten Hilfsroutinen aufgeführt, die im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben werden:



4. BESCHREIBUNG UND HANDHABUNG DER UNTERPROGRAMME

4.1. Das Unterprogramm SEARCH:

Aufruf:

CALL SEARCH (T,Y,DEPS,M,NMAX,NCFUN,L,PAR,N)

Deklaration der Parameter:

REAL*8 T(M), Y(M), DEPS, PAR(NMAX)

INTEGER*4 M,NMAX, NCFUN, L, N

Funktion:

Berechnung der Anzahl N, sowie der ersten Näherungen für die Parameter $PAR(I)$, $1 \leq I \leq N$, in der Modellfunktion f aus (1.1) beim vorgegebenen Datensatz $(T(I), Y(I))$, $1 \leq I \leq M$, nach dem in Abschnitt 2 beschriebenen Verfahren.

Bedeutung der Parameter:

- T M-dimensionaler Vektor mit den Abszissen der Meßpunkte.
- Y M-dimensionaler Vektor mit den Ordinaten der Meßpunkte.
- DEPS Parameter $\varepsilon \geq 1$ aus Schritt B in Abschnitt 2. Mit den Standardabweichungen σ_k von y_k , $1 \leq k \leq m$, kann man z. B. $\varepsilon = \max\{1, (\max_{1 \leq k \leq m} \sigma_k + \min_{1 \leq k \leq m} \sigma_k)/2\}$ wählen.
- M Anzahl der Meßpunkte.
- NMAX Maximale Anzahl der erwarteten Parameter in der Modellfunktion f aus (1.1).
- NCFUN Anzahl der den linearen Anteil η in f aus (1.1) bestimmenden Parameter:
NCFUN = 0 : $\eta \equiv 0$, d.h. $a=b=0$
NCFUN = 1 : $\eta \equiv \text{const.}$, d.h. $b=0$
NCFUN = 2 : $\eta(t) = a + bt$
- L Anzahl ℓ der in Schritt A und Schritt C (s. Abschnitt 2) zu wählenden Meßpunkte in den Teilmengen M_ℓ und $\tilde{M}_\ell$.
Es empfiehlt sich, L in Abhängigkeit von M und NMAX zu wählen, z. B. $L=M/(2*NMAX)$ oder, bei sehr großem M und ungenauen Daten, $L=M/NMAX$.

PAR NMAX-dimensionaler reeller Vektor, der nach Ablauf von SEARCH in den ersten N Komponenten die berechneten Parameterschätzwerte in der Reihenfolge
 $a, b, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n$, falls NCFUN=2 ,
 $a, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n$, falls NCFUN=1 ,
 $a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n$, falls NCFUN=0 ,
 enthält.

N Anzahl aller in der Modellfunktion f aus (1.1) gemäß der durch SEARCH durchgeführten Analyse enthaltenen Parameter, also:

$$N = 2 \cdot n + \text{NCFUN}.$$

In SEARCH werden die beiden folgenden Routinen aufgerufen:

4.2. Das Unterprogramm REGRD1:

Aufruf:

CALL REGRD1 (X,Y,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)

Deklaration der Parameter:

REAL*8 X(M), Y(M), A, B, SIG2, RES

Integer*4 M,M1,M2

Funktion:

Berechnung der Regressionsgeraden $Y=A+B \cdot X$ durch die Punkte $(X(I), Y(I))$, $M1 \leq I \leq M2$.

Formeln:

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad \text{mit} \quad \bar{y} = \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} y_i \right) / (m_2 - m_1 + 1)$$

$$\text{und} \quad \bar{x} = \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} x_i \right) / (m_2 - m_1 + 1) ,$$

$$b = \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \right) / \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} (x_i - \bar{x})^2 \right) ,$$

$$\sigma^2 = \text{Res} / (m_2 - m_1 - 1) = \begin{cases} \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} y_i^2 - a \sum_{i=m_1}^{m_2} y_i - b \sum_{i=m_1}^{m_2} x_i y_i \right) / (m_2 - m_1 - 1) , \\ 0 , \quad \text{für } m_2 - m_1 = 1 . \end{cases}$$

Bedeutung der Parameter:

- X M-dimensionaler Vektor mit den Abszissen der Meßpunkte.
Y M-dimensionaler Vektor mit den Ordinaten der Meßpunkte.
M Gesamtzahl der Meßpunkte.
M1 Index des ersten Meßpunktes, durch den die Regressionsgerade gelegt wird; $1 \leq M1 \leq M$.
M2 Index des letzten Meßpunktes, durch den die Regressionsgerade gelegt wird; $M1 \leq M2 \leq M$.
A Vertikaler Achsenabschnitt der Regressionsgeraden.
B Steigung der Regressionsgeraden.
SIG2 Mittlere Varianz σ^2 der Meßdaten (χ^2 -Wert des Fits).
RES Quadratsumme der Residuen der Regressionsgeraden.

4.3 Das Unterprogramm REGRD2:

Aufruf:

CALL REGRD2(X,Y,YA,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)

Deklaration der Parameter:

REAL*8 X(M), Y(M), YA(M), A, B, SIG2, RES

Integer*4 M, M1, M2

Funktion:

Berechnung der gewichteten Regressionsgeraden $Y=A+B*X$ durch die Punkte $(X(I),Y(I))$, $M1 \leq I \leq M2$, mit den Gewichten $YA(I)*YA(I)$, $M1 \leq I \leq M2$.

Spezielle Anwendung: Logarithmierte Daten $Y=\log Z$, wobei dann $YA=Z$ zu setzen ist (falls Standardabweichung der Z-Daten konstant

Formeln:

$$a = \frac{1}{\Delta} \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i^2 \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i y_i - \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i y_i \right),$$

$$b = \frac{1}{\Delta} \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} w_i \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i y_i - \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i y_i \right)$$

$$\text{mit } \Delta = \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i \sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i^2 - \left(\sum_{i=m_1}^{m_2} w_i x_i \right)^2$$

$$\text{und } w_i = ya_i^2, \quad m_1 \leq i \leq m_2,$$

$$\sigma^2 = \text{Res}/(m_2 - m_1 - 1) = \begin{cases} \sum_{i=m_1}^{m_2} (y_i - a - bx_i)^2 / (m_2 - m_1 - 1), & \text{für } m_2 - m_1 > 1, \\ 0, & \text{für } m_2 - m_1 = 1. \end{cases}$$

Bedeutung der Parameter:

- X M-dimensionaler Vektor mit den Abszissen der Meßpunkte.
- Y M-dimensionaler Vektor mit den Ordinaten der Meßpunkte.
- YA M-dimensionaler Vektor, der die Gewichte $YA(I) \cdot YA(I)$ definiert.
- M Gesamtzahl der Meßpunkte.
- M1 Index des ersten Meßpunktes, durch den die Regressionsgerade gelegt wird; $1 \leq M1 < M2$.
- M2 Index des letzten Meßpunktes, durch den die Regressionsgerade gelegt wird; $M1 < M2 \leq M$.
- A Vertikaler Achsenabschnitt der Regressionsgeraden.
- B Steigung der Regressionsgeraden.
- SIG2 Mittlere Varianz σ^2 der Meßdaten.
- RES Quadratsumme der Residuen der Regressionsgeraden.

4.4 Das Unterprogramm ADA :

ADA ist eine Hilfsroutine für das Unterprogramm VARPRO aus der KFA-Library FORTLIB. VARPRO nimmt eine Least-Squares-Anpassung an m Meßpunkte (t_i, y_i) , $1 \leq i \leq m$, durch eine Modellfunktion

$$f(t) = \sum_{j=1}^n a_j \varphi_j(\vec{\alpha}; t) \quad (4.1)$$

vor, wobei φ_j , $1 \leq j \leq n$ ^{*)}, Ansatzfunktionen bedeuten, die nicht-linear von einem Parametervektor $\vec{\alpha}$ (s. Abschnitt 2.2) abhängen. Im Spezialfall der Multiexponentialanpassung mit der Modellfunktion f in (1.1) geht (4.1) über in die spezielle Form

$$f(t) = a \varphi_{C1}(t) + b \varphi_{C2}(t) + \sum_{j=1}^{KG} a_j \varphi_j(\alpha_j; t) \quad (4.2)$$

mit den "konstanten" (d.h. unabhängig von den nicht-linear eingehenden Parametern α_j) Funktionen

$$\varphi_{C1}(t) \equiv 1, \quad (4.3)$$

$$\varphi_{C2}(t) = t, \quad (4.4)$$

und den nicht-linearen Funktionen

$$\varphi_j(t) \equiv \varphi_j(\alpha_j; t) = \exp(-\alpha_j t), \quad 1 \leq j \leq KG = N - NCFUN. \quad (4.5)$$

Aufruf:

CALL ADA(N,M,KG,A,E,T,ALF,ISEL)

Deklaration der Parameter:

REAL*8 A(M+KG,N+KG+2), ALF(KG), T(M)

INTEGER*4 N,M,KG,ISEL,E(N,KG)

(NCFUN steht in einem COMMON-Block.)

^{*)}

Man beachte, daß n hier eine andere Bedeutung hat als vorher.

Funktion:

Berechnung der Funktionswerte $\varphi_{C1}(t_i)$, $\varphi_{C2}(t_i)$, $\varphi_j(\alpha_j; t_i)$, $1 \leq j \leq KG$, $1 \leq i \leq m$, und der von Null verschiedenen partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial \varphi_j}{\partial \alpha_j}(\alpha_j; t_i) = -t_i \varphi_j(\alpha_j; t_i)$$

für $1 \leq j \leq KG$, $1 \leq i \leq m$.

Bedeutung der Parameter:

- N Anzahl der Ansatzfunktionen φ_j in (4.1-2).
- M Anzahl der Meßpunkte.
- KG =N-NCFUN, Anzahl der nicht-linearen Funktionen φ_j (und Parameter α_j) in (4.2).
- A $(M+KG) \times (N+KG+2)$ -Speichermatrix. *)
- E $(N \times KG)$ -Inzidenzmatrix mit Elementen $\in \{0,1\}$. *)
- T M-Vektor mit den Abszissen der Meßpunkte.
- ALF KG-Vektor mit Startwerten für die "nicht-linearen" Parameterwerte α_j aus SEARCH als Eingabe und den endgültigen optimalen Parameterwerten α_j als Ausgabe.
- ISEL Steuerparameter *).

*) Für eine detaillierte Beschreibung siehe Benutzerinformation von VARPRO.

4.5. Das Unterprogramm FUNC:

FUNC ist eine Hilfsroutine für das Unterprogramm VA13AD aus der Harwell Subroutine Library. VA13AD minimiert das Funktional F in (2.34) (s. Abschnitt 2.2).

Aufruf:

CALL FUNC(N,PAR,F,G)

Deklaration der Parameter:

REAL*8 PAR(N), F, G(N)

INTEGER*4 N

(NCFUN,M,T(I),Y(I),SIGMA(I),1≤I≤M, stehen in einem COMMON-Block).

Funktion:

Berechnung des Funktionals F in (2.34) und des Gradientenvektors $G=\nabla F$ mit den partiellen Ableitungen von F nach den Parametern als Komponenten.

Formeln:

Zur schreibtechnischen Vereinfachung sei $\vec{x} = (x_1, \dots, x_N)$ der Parametervektor, wobei mit den Bezeichnungen in (1.1)

$N=2n+NCFUN$ und

$$\vec{x} = \begin{cases} (a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n) & \text{für } NCFUN=0 \\ (a, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n) & \text{für } NCFUN=1 \\ (a, b, a_1, \alpha_1, \dots, a_n, \alpha_n) & \text{für } NCFUN=2 \end{cases} \quad (4.6)$$

und entsprechend (vgl. (2.34) und (1.1))

$$F \equiv F(\vec{x}) = \sum_{k=1}^m (y_k - f(\vec{x}; t_k))^2 / \sigma_k^2 \quad (4.7)$$

mit

$$f(t) \equiv f(\vec{x}; t) = \begin{cases} \sum_{i=1}^{(2)N-1} x_i \exp(-x_{i+1} t), & \text{für } NCFUN=0 \\ x_1 + \sum_{i=2}^{(2)N-1} x_i \exp(-x_{i+1} t), & \text{für } NCFUN=1 \\ x_1 + x_2 t + \sum_{i=3}^{(2)N-1} x_i \exp(-x_{i+1} t), & \text{für } NCFUN=2 \end{cases} \quad (4.8)$$

gilt. Weiter folgt dann

$$G_i \equiv \frac{\partial F}{\partial x_i}(\vec{x}) = -2 \sum_{k=1}^m \{(y_k - f(\vec{x}; t_k)) \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}; t_k)\} / \sigma_k^2$$

$$1 \leq i \leq N . \quad (4.9)$$

Darin ist

(i) für NCFUN=0:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}; t) = \begin{cases} \exp(-x_{i+1}t) & , \quad i=1(2)N-1 , \\ -x_{i-1}t \exp(-x_i t) & , \quad i=2(2)N , \end{cases} \quad (4.10)$$

(ii) für NCFUN=1:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}(\vec{x}; t) \equiv 1 , \quad (4.11a)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}; t) = \begin{cases} \exp(-x_{i+1}t) & , \quad i=2(2)N-1 , \\ -x_{i-1}t \exp(-x_i t) & , \quad i=3(2)N , \end{cases} \quad (4.11b)$$

(iii) für NCFUN=2:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}(\vec{x}; t) \equiv 1 , \quad (4.12a)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_2}(\vec{x}; t) = t , \quad (4.12b)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x}; t) = \begin{cases} \exp(-x_{i+1}t) & , \quad i=3(2)N-1 , \\ -x_{i-1}t \exp(-x_i t) & , \quad i=4(2)N . \end{cases} \quad (4.12c)$$

Bedeutung der Parameter:

- N Anzahl der Parameter (2n + NCFUN).
- PAR N-dimensionaler Parametervektor (s. (4.6) und Abschnitt 4.1).
- F Funktionswert in (4.7).
- G N-dimensionaler Gradientenvektor (4.9).

Benötigte_FUNCTION-Unterprogramme:

- (1) REAL FUNCTION F0*8 (T,PAR,N,NCFUN):
Berechnung von $f(\vec{x};t)$ gemäß (4.8).
- (2) REAL FUNCTION F1*8 (T,PAR,N,NCFUN,K):
Berechnung von $\frac{\partial f}{\partial x_k}(\vec{x};t)$ nach (4.10-12).

4.6. Das Unterprogramm BKI:

BKI ist ebenfalls eine Hilfsroutine für das Unterprogramm VA13AD aus der Harwell Subroutine Library, falls dort der Steuerparameter MODE=2 ist (s. Beschreibung von VA13AD).

Aufruf:

CALL BKI(PAR,N,W)

Deklaration der Parameter:

REAL*8 PAR(N), W(N*(N+1)/2)

INTEGER*4 N

(NCFUN,M,T(I),Y(I),SIGMA(I), $1 \leq I \leq M$, stehen in einem COMMON-Block.)

Funktion:

Berechnung der (symmetrischen) Hesse'schen Matrix der zweiten Ableitungen von F in (4.7) nach den Parametern.

Formeln:

Mit (4.6-9) wird

$$B_{ki} \equiv \frac{\partial^2 F}{\partial x_k \partial x_i}(\vec{x}) \equiv \frac{\partial G_i}{\partial x_k}(\vec{x})$$

$$= 2 \sum_{j=1}^m \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_k}(\vec{x};t_j) \frac{\partial f}{\partial x_i}(\vec{x};t_j) - (y_j - f(\vec{x};t_j)) \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}(\vec{x};t_j) \right\} / \sigma_j^2,$$

$$1 \leq i, k \leq N, \quad (4.13)$$

wobei die ersten partiellen Ableitungen von f nach den Parametern gemäß (4.10-12) zu berechnen sind. Für die in (4.13) auftretenden zweiten partiellen Ableitungen von f nach den Parametern ergibt sich

(i) für $NCFUN=0$:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}(\vec{x}; t) = \begin{cases} \begin{cases} -t \exp(-x_{i+1} t) , & k = i+1 , \\ 0 , & \text{sonst} , \end{cases} & \text{für } i=1(2)N-1 , \end{cases} \quad (4.14a)$$

$$\begin{cases} \begin{cases} -t \exp(-x_i t) , & k=i-1 , \\ t^2 x_{i-1} \exp(-x_i t) , & k=i , \\ 0 , & \text{sonst} , \end{cases} & \text{für } i=2(2)N . \end{cases} \quad (4.14b)$$

(ii) für $NCFUN=1$:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_1}(\vec{x}; t) = 0 , \quad 1 \leq k \leq N , \quad (4.15a)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}(\vec{x}; t) = \begin{cases} \begin{cases} -t \exp(-x_{i+1} t) , & k=i+1 , \\ 0 , & \text{sonst} , \end{cases} & \text{für } i=2(2)N-1 , \end{cases} \quad (4.15b)$$

$$\begin{cases} \begin{cases} -t \exp(-x_i t) , & k=i-1 , \\ t^2 x_{i-1} \exp(-x_i t) , & k=i , \\ 0 , & \text{sonst} , \end{cases} & \text{für } i=3(2)N , \end{cases} \quad (4.15c)$$

(iii) für $NCFUN=2$:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_1}(\vec{x}; t) = 0 , \quad 1 \leq k \leq N , \quad (4.16a)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_2}(\vec{x}; t) = 0 , \quad 1 \leq k \leq N , \quad (4.16b)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}(\vec{x}; t) = \begin{cases} \begin{cases} -t \exp(-x_{i+1} t) & , k=i+1 , \\ 0 & , \text{sonst} , \end{cases} & \text{für } i=3(2)N-1 , \\ & (4.16c) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \begin{cases} -t \exp(-x_i t) & , k=i-1 , \\ t^2 x_{i-1} \exp(-x_i t) & , k=i , \\ 0 & , \text{sonst} , \end{cases} & \text{für } i=4(2)N . \\ & (4.16d) \end{cases}$$

Bedeutung der Parameter:

- N Anzahl der Parameter (2n + NCFUN).
- PAR N-dimensionaler Parametervektor (s. (4.6) und Abschnitt 4.1).
- W (N*(N+1)/2)-dimensionaler Vektor mit der unteren Dreieckshälfte der (symmetrischen) Hesse-Matrix $(B_{ki})_{1 \leq k \leq i \leq N}$ mit den Elementen B_{ki} aus (4.13), spaltenweise hintereinander abgespeichert (s. Beschreibung von VA13AD).

Benötigte FUNCTION-Unterprogramme:

- (1) FØ
- (2) F1 s. Abschnitt 4.5 .
- (3) REAL FUNCTION F2*8 (T,PAR,N,NCFUN,K,I):
Berechnung von $\frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i}(\vec{x}; t)$ nach (4.14-16).

5. BEISPIELE

In diesem Abschnitt werden einige numerische Ergebnisse bei der Auswertung simulierter Testdaten und echter Meßwerte durch das hier vorgeschlagene Verfahren zur Multiexponentialanalyse gezeigt und diskutiert.

Die Bestimmung von n und von Startwerten für die Parameter a, b und a_j, α_j , $1 \leq j \leq n$, in der Modellfunktion f aus (1.1) wurde stets durch die in Abschnitt 2 beschriebene automatische Abschälmethode mit Hilfe des Unterprogrammes SEARCH aus Abschnitt 4.1 durchgeführt. Die endgültigen Parameterwerte lieferte die Minimierung des eventuell gewichteten Least-Squares-Funktional F aus Abschnitt 2.2 mit Hilfe von VA13AD unter Berücksichtigung der ersten und zweiten Ableitungen (vgl. Unterprogramme FUNC und BKI in den Abschnitten 4.5 und 4.6).

Die simulierten Testdaten wurden alle in der Form

$$\begin{aligned} y_k &= f(t_k) + \varepsilon_k \\ &= a + bt_k + \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t_k} + \varepsilon_k, \quad 1 \leq k \leq m, \end{aligned} \quad (5.1)$$

erzeugt, wobei ε_k durch den Pseudozufallszahlengenerator RANDN für eine Gauß-Verteilung mit Mittelwert 0 und vorgegebener Standardabweichung σ_k ermittelt wurde.

- (1) Das erste Beispiel stammt aus [18] (s. CASE C in Table 1,2); wir setzen

$$\begin{aligned} t_k &= k-1, \quad 1 \leq k \leq m, \quad m = 300, \\ \sigma_k &= 0.01 f(t_k), \quad 1 \leq k \leq m, \\ a &= 0, \quad b=0 \text{ und } n=3 \text{ in (5.1)}, \\ \text{NCFUN} &= 0, \\ L &= 25^*), \\ \text{DEPS} &= 10.0^*). \end{aligned}$$

*) Wie in Abschnitt 4.1 stehen L und DEPS für ℓ und ε aus Abschnitt 2.1.

Damit ergibt sich:

	a_1	α_1	a_2	α_2	a_3	α_3
Vorgabe in (5.1)	100	0.01	600	0.1	300	1
SEARCH	94.7	0.00981	597.3	0.0971	298.6	0.962
VA13AD	99.8	0.00999	596.1	0.0995	294.5	0.978

Diese guten Ergebnisse hängen natürlich sowohl von σ_k , $1 \leq k \leq m$, als auch von m ab, denn der Abfall von $y_k \rightarrow 0$ für $t_k = k \rightarrow \infty$ sollte ja erkennbar sein (s. Voraussetzung (d) in Abschnitt 1). Für

$$\sigma_k = \sqrt{f(t_k)}, \quad 1 \leq k \leq m=300, \quad (5.2)$$

erhält man:

	a_1	α_1	a_2	α_2	a_3	α_3
Vorgabe in (5.1)	100	0.01	600	0.1	300	1
SEARCH	31.8	0.00537	149.5	0.0220	603.0	0.136
VA13AD	98.0	0.0100	578.3	0.097	292.9	0.89

Für $m=100$, $L=25$ *) und σ_k in (5.2) werden in [18] nur zwei Exponentialterme gefunden, während in SEARCH gerade noch zwei Meßpunkte zur Identifikation des dritten exponentiellen Anteiles übrig bleiben:

	a_1	α_1	a_2	α_2	a_3	α_3
Vorgabe in (5.1)	100	0.01	600	0.1	300	1
SEARCH	96.9	0.00946	622	0.102	253	1.24
VA13AD	102	0.0104	584	0.0989	285	0.943
[18]	165	0.0211	599	0.121		

*) Ein wesentlich kleineres L ist wegen der großen Fehler der Daten nicht sinnvoll.

(2) Das folgende Beispiel wird ebenfalls in [18] (CASE G) behandelt:

$$\begin{aligned} t_k &= k-1, & 1 \leq k \leq m, & m=50, \\ \sigma_k &= 0.001 f(t_k), & 1 \leq k \leq m, & \\ b &= 0 \text{ und } n = 4 \text{ in (5.1)}, & \\ \text{NCFUN} &= 1, & \\ L &= 5, & \\ \text{DEPS} &= 1.0. & \end{aligned}$$

Es ergibt sich:

	a	a ₁	α ₁	a ₂	α ₂	a ₃	α ₃	a ₄	α ₄
Vorgabe in (5.1)	5	10	0.05	25	0.2	30	0.7	40	1
SEARCH	5.96	18.8	0.0880	34.3	0.382	50.9	1.06		
VA13AD	5.07	10.7	0.0528	26.4	0.214	67.7	0.876		

Wie in [18] (Table 2) können hier die dicht beieinander liegenden Exponentialterme $30 e^{-0.7t}$ und $40 e^{-t}$ nicht getrennt werden.^{*)} Dies ändert sich auch nicht durch die Wahl von

$$t_k = (k-1)0.5, \quad 1 \leq k \leq m=100.$$

Dieser Fall mit $m=50$ (CASE H in [18]) kann nicht befriedigend behandelt werden, da SEARCH nur zwei Exponentialterme findet. Hier ist allerdings Voraussetzung (d) aus Abschnitt 1 stark verletzt, denn $f(24.5) \cong 8$ und $a=5$.

^{*)} Insbesondere liegt auch der gefundene Wert für a_3 sehr nahe bei $30+40=70$.

- (3) Dieses dritte Beispiel wird in [17] mit der Prony-Methode (s. Abschnitt 1 unter (i)) gelöst. In (5.1) setzen wir $a=0$, $b=0$, $n=3$ und

a_1	α_1	a_2	α_2	a_3	α_3
0.0951	1	0.8607	3	1.5576	5

mit

$$t_k = (k-1) 0.05 , \quad 1 \leq k \leq m .$$

Ferner wählen wir

$$\sigma_k = 0.001 \quad ^*), \quad 1 \leq k \leq m ,$$

$$m = 24 ,$$

$$\text{NCFUN} = 0 ,$$

$$L = 3 ,$$

$$\text{DEPS} = 1.0 ,$$

wobei für die Anwendung der automatischen Abschälmethode durch SEARCH die neu skalierten Daten $y_k := \lambda y_k$, $1 \leq k \leq m$, mit $\lambda=100$ eingegeben werden (s. Abschnitt 2, Schritt B).

Es zeigt sich auch hier wie in [17], daß die Fehler der Daten zu groß sind, um alle drei Exponentialanteile identifizieren zu können; es ergab sich: $^{**})$.

	a_1	α_1	a_2	α_2
SEARCH	1.10	2.51	1.50	6.04
VA13AD	0.426	1.84	2.086	4.62
[17]	0.305	1.58	2.202	4.45

$^{*})$ Daten nur auf zwei Stellen genau.

$^{**})$ Insbesondere finden wir für $\sum_{i=1}^3 a_i = 2.5134$ den entsprechenden Wert $a_1 + a_2 = 2.512$, während die Werte aus [17] $a_1 + a_2 = 2.507$ liefern.

- (4) Das nächste Beispiel stammt aus [29]; es werden dort allerdings nur verschiedene Optimierungsprogramme verglichen, die eine fest vorgegebene Modellfunktion f der Form (1.1) mit $b=0$ und eventuell auch $a=0$ (und dem "richtigen" n) an die Daten anpassen. Daher sind die dortigen Resultate nicht direkt mit dem hier folgenden Ergebnis vergleichbar.

In (5.1) sei $a=0$, $b=0$, $n=3$ und

a_1	α_1	a_2	α_2	a_3	α_3
0.3	0.002	0.4	0.05	0.3	0.3

mit

$$t_k = 5(k-1), \quad 1 \leq k \leq m.$$

Wir wählen außerdem

$$\sigma_k = 10^{-6} *), \quad 1 \leq k \leq m,$$

$$m = 41,$$

$$\text{NCFUN} = 0,$$

$$L = 3,$$

$$\text{DEPS} = 1.0,$$

$$\lambda = 10^5 \quad (\text{Skalierung für SEARCH}).$$

Als Ergebnis erhalten wir dann folgende Werte:

	a_1	α_1	a_2	α_2	a_3	α_3
SEARCH	0.30052	0.00201	0.43407	0.05158	0.26541	0.36603
VA13AD	0.30000	0.00200	0.40000	0.05000	0.29999	0.30000

Bei hoher Genauigkeit der Daten lassen sich also aus verhältnismäßig wenigen Meßpunkten die einzelnen Exponentialanteile noch sehr gut bestimmen.

*) Daten auf fünf Stellen genau.

- (5) Als letztes Beispiel mit simulierten Testdaten betrachten wir den Fall, daß in (5.1) $n=2$ gesetzt ist und

a	b	a_1	α_1	a_2	α_2
100	-0.01	400	0.2	900	1.1

mit

$$t_k = (k-1) , \quad 1 \leq k \leq m .$$

Ferner wählen wir

$$\sigma_k = 10^{-3} f(t_k) , \quad 1 \leq k \leq m ,$$

$$m = 51 ,$$

$$NCFUN = 2 ,$$

$$L = 10 ,$$

$$DEPS = 1.0 .$$

Bei diesem "nicht-pathologischen" Beispielpromblem mit Testdaten, die die Voraussetzungen (a)-(d) aus Abschnitt 1 hinreichend gut erfüllen, erhalten wir als Ergebnis:

	a	b	a_1	α_1	a_2	α_2
SEARCH	100.58	-0.0211	563.17	0.2462	735.05	1.376
VA13AD	100.03	-0.0105	399.98	0.2001	898.68	1.099

- (6) Das folgende Beispiel stammt aus der Kristallzüchtung nach dem Czochralski-Verfahren. Bei der dabei notwendigen Temperaturregelung interessiert man sich insbesondere für das zeitliche Verhalten der Ausgangsgröße (Temperatur) der Regelstrecke als Antwort auf eine Störungsgröße (Heizleistung). Während eines Leistungssprunges mißt man nun alle acht Millisekunden die Thermospannung U , die mit gewissen Oszillationen überlagert ist von 1-2% der Gesamtspannung. Man weiß, daß die transformierten Daten

$$y_k = -U_k + \eta, \quad 1 \leq k \leq m, \quad (5.3)$$

an den Stellen

$$t_k = (k-1)0.08, \quad 1 \leq k \leq m, \quad (5.4)$$

mit einer hinreichend großen Verschiebung η , z. B.

$$\eta = 12\,000, \quad (5.5)$$

durch ein Modell der Form

$$f(t) = a + \sum_{j=1}^n a_j e^{-\alpha_j t}, \quad (5.6)$$

$$\alpha_j = 1/\tau_j, \quad 1 \leq j \leq n, \quad (5.7)$$

beschrieben werden können. Die τ_j , $1 \leq j \leq n$, sind gerade die Zeitkonstanten der Regelstrecke. Für den Spannungsverlauf ergibt sich dann entsprechend

$$U(t) = (\eta - a) + \sum_{j=1}^n (-a_j) e^{-t/\tau_j}, \quad (5.8)$$

woraus sich die zugehörigen Temperaturen berechnen lassen durch

$$\begin{aligned} T(t) &= \kappa U(t) - \theta \\ &= (\kappa(\eta - a) - \theta) + \sum_{j=1}^n (-\kappa a_j) e^{-t/\tau_j} \end{aligned} \quad (5.9)$$

mit $\kappa = 10/119$ und $\theta = \kappa \cdot 10674 - 18$.

Die Multiexponentialanalyse der Daten (t_k, y_k) , $1 \leq k \leq m$, aus (5.3-4) (s. Anhang) mit

$$\begin{aligned} m &= 13\,742, \\ \text{NCFUN} &= 1, \\ L &= 1374, \\ \text{DEPS} &= 10.0 \end{aligned}$$

durch die automatische Abschälmethode mit anschließender Least-Squares-Optimierung ergibt

$$n = 2$$

Exponentialanteile im Modell (5.6) mit den folgenden Parameterwerten:

	a	a ₁	α ₁	a ₂	α ₂
SEARCH	769.4	502.1	0.00805	65.32	0.0146
VA13AD	769.3	548.4	0.00946	18.14	0.0202

Insbesondere sind damit die beiden Zeitkonstanten in (5.7-9) bestimmt zu:

$$\begin{aligned} \tau_1 &\approx 105.71 \quad [\text{s}] \quad , \\ \tau_2 &\approx 49.51 \quad [\text{s}] \quad . \end{aligned}$$

Fig. 1 veranschaulicht dieses Ergebnis:

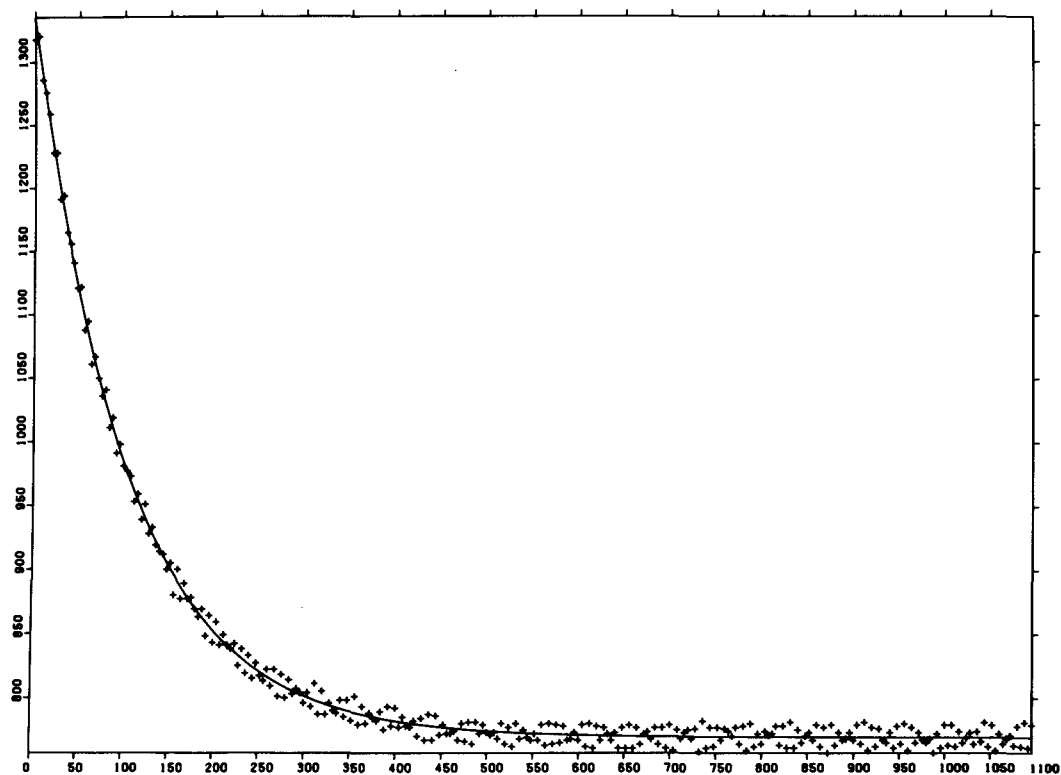


Fig. 1: Graphische Veranschaulichung der Multiexponentialanpassung aus Beispiel (6). Es wurde jeder 50. Meßpunkt (t_k, y_k) eingezeichnet (x); die durchgezogene Linie beschreibt die Modellfunktion $f(t) = 769.3 + 548.4 e^{-0.00946t} + 18.14 e^{-0.0202t}$.

(7) Als letztes Beispiel analysieren wir einen Datensatz

$$(t_k, y_k), \quad 1 \leq k \leq m,$$

(s. Anhang) mit

$$t_k = 8 + 2(k-1) \text{ [s]}, \quad 1 \leq k \leq m,$$

$$m = 296,$$

der bei Experimenten zur mechanischen Relaxation in elektronenbestrahltem Molybdän gemessen wurde; die Ungenauigkeit der Meßordinaten belief sich auf mindestens 2% der entsprechenden Meßwerte. Die Multiexponentialanalyse durch SEARCH mit

$$\text{NCFUN} = 1,$$

$$L = 29,$$

$$\text{DEPS} = 10.0,$$

bestätigt die aufgrund von physikalischen Überlegungen bestehende Vermutung, daß neben dem konstanten Anteil noch zwei Exponentialanteile vorhanden sind; konkret ergibt sich:

	a	a ₁	α ₁	a ₂	α ₂
SEARCH	983.3	390.8	0.00659	85.17	0.0704
VA13AD	953.9	296.3	0.00426	204.9	0.0269

Die Anpassung an die Daten veranschaulicht Fig. 2:

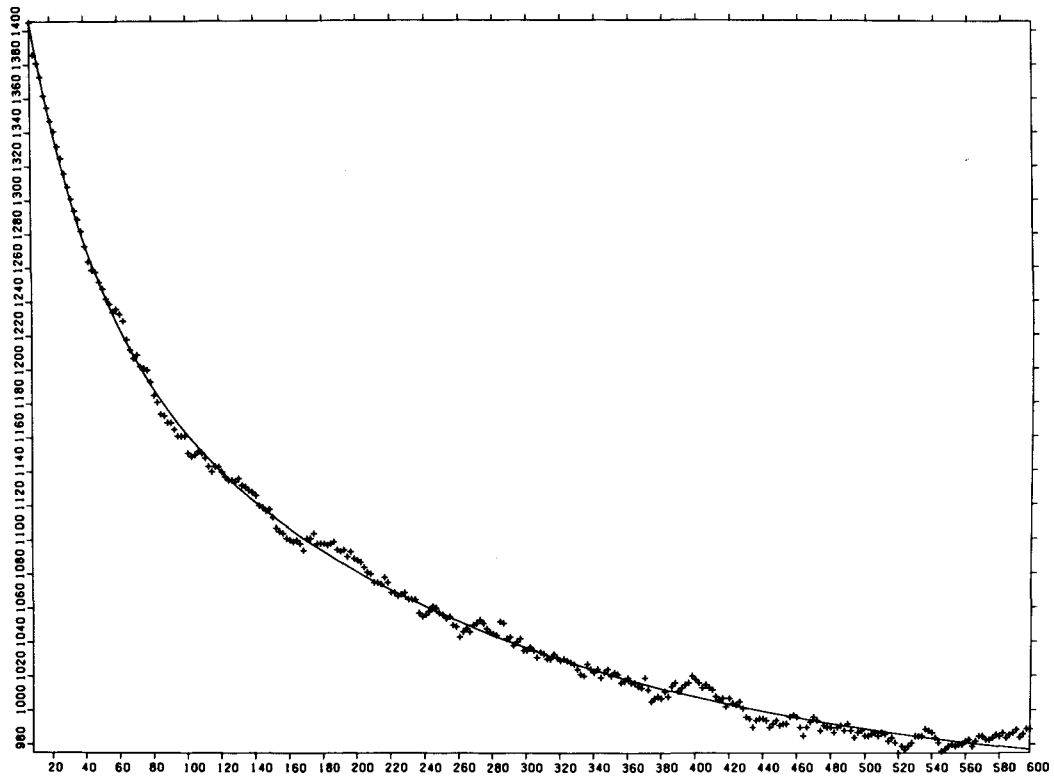


Fig. 2: Graphische Veranschaulichung der Multiexponentialanpassung an die Meßpunkte (t_k, y_k) , $1 \leq k \leq m$, (x) aus Beispiel (7) durch die Modellfunktion

$$f(t) = 953.9 + 296.3 e^{-0.00426t} + 204.9 e^{-0.0269t} .$$

6. SCHLUSSBEMERKUNGEN

Der vorliegende Bericht liefert einen Beitrag zur Objektivierung der Multiexponentialanalyse von Meßdaten durch ein numerisch stabiles Verfahren: Es wird eine automatische Version der bekannten Abschälmethode vorgestellt, die sowohl die Anzahl n der in das Multiexponentialmodell (1.1) eingehenden Exponentialanteile bestimmt, als auch Startwerte für die darin enthaltenen Parameter a, b und $a_j, \alpha_j, 1 \leq j \leq n$, liefert. Außer dem Unterprogramm SEARCH, in dem dieses Verfahren realisiert wurde, wurden auch alle notwendigen Routinen für eine anschließende nicht-lineare gewichtete Least-Squares-Minimierung zur endgültigen Bestimmung der Parameter a, b und $a_j, \alpha_j, 1 \leq j \leq n$, in (1.1) bereitgestellt.

Die vorgeschlagene Methode zur Multiexponentialanalyse hat sich sowohl bei der Auswertung von simulierten Testdaten als auch bei der Analyse von experimentellen Meßwerten bewährt, sofern

1. die Anzahl der nicht notwendig äquidistant verteilten Meßpunkte hinreichend groß war, in Bereichen großer Variation die Meßwerte genügend dicht und auch noch für große Abszissen einige Ordinatenwerte vorlagen, sowie
2. die Fehler der Meßdaten bzw. die Standardabweichungen der simulierten Daten nicht zu groß waren.

Die Empfindlichkeit gegenüber Fehlern in den Eingabedaten ist aber ein prinzipielles Problem bei der numerischen Multiexponentialanalyse, das in der speziellen Wahl des Funktionensystems, durch das approximiert werden soll, liegt.

Das vorliegende Verfahren liefert jedenfalls eine Mindestzahl n von Exponentialanteilen, die im Modell (1.1) vorkommen sollten, um die betreffenden Daten zu beschreiben.

Sind die in (1.1) enthaltenen Exponenten $\alpha_j, 1 \leq j \leq n$, hinreichend verschieden voneinander (z. B. eine Größenordnung Unterschied zwischen α_j und α_{j+1}), so steigt natürlich die Verlässlichkeit der durch SEARCH ermittelten Anzahl n

von Exponentialanteilen, während dicht beieinander liegende Exponentialkomponenten insbesondere bei fehlerbehafteten Daten nicht mehr zu "trennen" sind. Dies ist aber wiederum eine prinzipielle Schwierigkeit für alle Verfahren zur Multiexponentialanalyse.

Die Parameter ε (bzw. DEPS), ℓ (bzw. L) und evtl. λ bei der in Abschnitt 2 beschriebenen automatischen Abschälmethode (bzw. im Aufruf des Unterprogrammes SEARCH aus Abschnitt 4) werden nicht automatisch berechnet, sondern müssen für jeden auszuwertenden Datensatz (t_k, y_k) , $1 \leq k \leq m$, in Abhängigkeit von der Genauigkeit und Anzahl der Daten vorgegeben werden. Dies erscheint vielleicht zunächst als unangenehmer zusätzlicher Aufwand, der dem Benutzer hätte erspart werden sollen; es zeigt sich aber, daß durch die Variation von ε und ℓ viel zusätzliche Information über die Abhängigkeit der Daten von den Modellparametern zu erhalten ist, so daß es mitunter sinnvoll sein kann, mehrere Programmläufe mit verschiedenen Werten für ε und ℓ zu machen.

Die Identifikation der durch das hier vorgestellte Programmsystem objektiv ermittelten Modellparameter mit physikalischen Größen und ihre entsprechende Interpretation bleiben dem Benutzer überlassen; dies sollte aber stets im Bewußtsein der prinzipiellen Schwierigkeiten des Problems der Multiexponentialanalyse geschehen und vor allem im Fall von stark fehlerbehafteten Meßdaten und solchen, die die eingangs erwähnten Voraussetzungen in Abschnitt 1 nur ungenügend erfüllen, mit kritischer Vorsicht und Bedacht durchgeführt werden.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. BÖTTGER, "Über Gewichtsverteilung beim Fit mit Exponentialfunktionen", Bericht des Zentralinstituts für Kernforschung Rossendorf bei Dresden, ZfK-TPh22, Februar 1966.
- [2] D. BRAESS, "Über Dämpfung bei Minimalisierungsverfahren", Computing 1 (1966) 264-272.
- [3] R.G. CORNELL, "A method for fitting linear combinations of exponentials", Biometrics 18 (1962), 104-113.
- [4] J. CORNFELD, J. STEINFELD and S.W. GREENHOUSE, "Models for the interpretation of experiments using tracer compounds", Biometrics 16 (1960), 212-234.
- [5] G.R. CORNWAY, N.R. GLASS and J.C. WILCOX, "Fitting non-linear models to biological data by Marquardt's algorithm", Ecology 51 (1970), 503-507.
- [6] C. DANIEL and F.S. WOOD, "Fitting equations to data", J. Wiley, New York, 1971.
- [7] W.E. DEMING, "Statistical adjustment of data", J. Wiley, New York, 1943.
- [8] S.D. FOSS, "A method for obtaining initial estimates of the parameters in exponential curve fitting", Biometrics 25 (1969), 580-584.
- [9] D.G. GARDNER, J.C. GARDNER, G. LAUSH and W.W. MEINKE, "Method for the analysis of multicomponent exponential decay curves", J. Chem. Physics 31 (1959), 978-986.
- [10] N.R. GLASS, "A technique for fitting non-linear models to biological data", Ecology 48 (1967), 1010-1013.
- [11] G.H. GOLUB and V. PEREYRA, "The differentiation of pseudo-inverses and non-linear Least squares problems whose variables separate", SIAM J. Numer. Anal. 10 (1973), 413-432.

- [12] F. GRARD, "A general program for statistical analysis using the maximum-likelihood method", Lawrence Radiation Laboratory, Report UCRL-10153, 1962.
- [13] H.O. HARTLEY, "The estimation of non-linear parameters by 'International Least squares'", *Biometrika* 35 (1948), 32-45.
- [14] F.B. HILDEBRAND, "Introduction to numerical analysis", McGraw-Hill, New York, 1956, pp. 378.
- [15] A.S. HOUSEHOLDER, "On Prony's method of fitting exponential decay curves and multiple-hit survival curves", Oak Ridge National Laboratory, Rep. ORNL-455, 1950.
- [16] R.S. KOSHAL, "Maximal likelihood and minimal χ^2 in relation to frequency curves", *Annals of Human Genetics* 9 (1939), 209-231.
- [17] C. LANCZOS, "Applied Analysis", Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1964, pp. 272.
- [18] P. MANCINI and A. PILO, "A computer program for multi-exponential fitting by the peeling method", *Computers and Biomed. Research* 3 (1970), 1-14.
- [19] D.W. MARQUARDT, "An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters", *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 11 (1963), 431-441.
- [20] K. MIKA, "A detailed survey of numerical methods for unconstrained minimization", Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Part 1: (mit T. CHAVES) Jül-1643, Januar 1980; Part 2: erscheint demnächst.
- [21] W. PERL, "A method for curve-fitting by exponential functions", *Internat. J. Appl. Radiation and Isotopes* 8 (1960), 211-222.
- [22] R. de PRONY, "Essai experimental analytique", J.E.C. Polytech., Paris 1 (2), 24-76 (1795).

- [23] L. SACHS, "Statistische Auswertungsmethoden", Springer-Verlag, Berlin, 1972.
- [24] J. SCHLESINGER, "Fit to experimental data with exponential functions using the fast fourier transform", Nuclear Inst. Meth. 106 (1973), 503-508.
- [25] C.W. SHEPPARD, "Basic principles of the tracer method", J. Wiley, New York, 1962, pp. 245.
- [26] H. SPÄTH, "Untersuchung zum Angleich von Daten an Summen von Exponentialfunktionen", Externer Bericht des Kernforschungszentrum Karlsruhe, INR-4/66-7, November 1966.
- [27] E.T. WHITTAKER and G. ROBINSON, "The calculus of observations", Blackie and Son, LTD., London, 1937.
- [28] B.H. WORSLEY, D.B.W. REID and L.C. LAX, "Error estimation in transfer rates of plasma constituents", Proc. 2nd Conf. Computing and Data Processing Soc. of Can., June 1960, Univ. of Toronto Press, 1960.
- [29] B.H. WORSLEY and L.C. LAX, "Selection of a numerical technique for analyzing experimental data of the decay type with special reference to the use of tracers in biological systems", Biochim. Biophys. Acta 59 (1962), 1-24.
- [30] B.H. WORSLEY, "Analysis of decay-type data", Comm. ACM 7 (1964), 39-44.

8. PROGRAMMLISTEN

```

SUBROUTINE SEARCH(T,Y,DEPS,M,NMAX,NCFUN,L,PAR,N)
C
C -----
C
C AUTOMATISCHE ABSCHAELMETHODE ZUR BESTIMMUNG VON N
C UND BERECHNUNG VON PARAMETER-STARTWERTEN FUER DAS
C MULTIEXPONENTIALMODELL
C
C PARAMETERBESCHREIBUNG
C T(I),I=1,M      ABSZISSE DER MESSPUNKTE
C Y(I),I=1,M      ORDINATE DER MESSPUNKTE
C M              ANZAHL DER MESSPUNKTE
C DEPS           GENAUIGKEITSGRENZE DER MESSPUNKTE
C NMAX           MAXIMALE ANZAHL DER PARAMETER
C NCFUN          STEUERPARAMETER FUER DEN LINEAREN ANTEIL DER
C                MODELLFUNKTION:
C                = 0 ANTEIL ENTFALLT
C                = 1 ANTEIL KONSTANT
C                = 2 ANTEIL LINEAR
C MODE          STEUERPARAMETER FUER LINEARE REGRESSION:
C                = 1 UNGEWICHTETE REGRESSION
C                = 2 GEWICHTETE REGRESSION
C L             LAENGE DER TEILBEREICHE VON MESSPUNKTEN
C PAR(I),I=1,N   PARAMETERVEKTOR
C N             ANZAHL DER PARAMETER
C
C -----
C
C IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C REAL*4 D,F,X
C DIMENSION YG(16000),T(M),Y(M),PAR(NMAX),YA(16000)
C WRITE(6,600)
C MODE = 1
C KG = 0
C MAXKG = (NMAX - NCFUN)/2
C N = MINO(NCFUN,1)
C IF( NCFUN .NE. 1 ) GO TO 130
C
C -----
C
C KONSTANTE DURCH MITTELWERT BESTIMMEN
C
C -----
C
C M1 = M - L + 1
C A = 0.00
C S1 = 0.00
C S2 = 0.00
C DO 65 I = M1,M
C   S1 = S1 + Y(I)*Y(I)
65 S2 = S2 + Y(I)
C MM = M - M1 + 1
C A = S2/DFLOAT(MM)
C SIG2 = (S1 - A*S2)/DFLOAT(M-M1)
C M3 = 1
C 160 IF( M1-M3 .LT. 1 ) GO TO 170
C   DRES = (Y(M1-M3)-A)**2
C   IF( DRES .GT. 4.00*SIG2 ) GO TO 170
C   M3 = M3 + 1
C   GO TO 160
C 170 M1 = M1 - M3 + 1
C   A = 0.00
C   DO 180 I = M1,M
C 180 A = A + Y(I)
C   A = A/DFLOAT(M-M1+1)
C   PAR(1) = A
C   PAR(2) = 0.00
C   WRITE(6,601) M,M1,L,PAR(1),SIG2
C   GO TO 140
C 130 DO 10 I = 1,M

```

```

      YG(I) = Y(I)
      YA(I) = Y(I)
10  CONTINUE
      IF( NCFUN .NE. 0 ) GO TO 150
      MODE = 2
      DO 15 I = 1,M
15  YG(I) = DLOG(YA(I))
150 M1 = M + 1

C
C -----
C
C BESTIMMUNG DER REGRESSIONSGERADEN
C
C -----
C
5  M2 = M1 - 1
   M1 = M2 - L + 1
   IF( M1 .LT. 1 ) M1 = 1
   IF( KG .GE. MAXKG .OR. M2-M1+1 .LT. 2 ) GO TO 110
   IF( MODE .EQ. 1 ) CALL R E G R D 1 (T,YG,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)
   IF( MODE .EQ. 2 ) CALL R E G R D 2
   *      (T,YG,YA,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)

C
C -----
C
C LINEARITÄTESTEST VON FISHER
C
C -----
C
      TO = 0.00
      DO 210 I = M1,M2
210  TO = TO + T(I)
      MM = M2 - M1 + 1
      TO = TO/DFLOAT(MM)
      SIG = DSORT(SIG2)
      XO = 0.00
      DO 220 I = M1,M2
220  XO = XO + (T(I)-TO)**2
      M3 = 1
50  IF( M1-M3 .LT. 1 ) GO TO 60
      DRES = YG(M1-M3)-A-B*T(M1-M3)
      DNENN = (T(M1-M3)-TO)**2
      DNENN = DNENN/XO
      DNENN = DNENN + 1.00/DFLOAT(MM)
      DNENN = DSORT(DNENN)
      TAU = DRES/(SIG*DNENN)
      Q = 0.90E0
      F = FLOAT(MM-2)
      CALL M D F I (Q,2.,F,X,IER)
      XD = SORT(2.E0*X)
      IF( DABS(TAU) .GT. XD ) GO TO 60
      M3 = M3 + 1
      GO TO 50
60  M1 = M1 - M3 + 1
      IF( MODE .EQ. 1 ) CALL R E G R D 1 (T,YG,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)
      IF( MODE .EQ. 2 ) CALL R E G R D 2
      *      (T,YG,YA,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)
      IF( MODE .EQ. 1 ) WRITE(6,603) M,M1,M2,A,B,SIG2,RES
      IF( MODE .EQ. 2 ) WRITE(6,604) M,M1,M2,A,B,SIG2,RES

C
C -----
C
C GERADE GEFUNDEN
C
C -----
C
      N = N + 1
      IF( N .GT. NCFUN ) GO TO 80

C
C -----
C
C GERADE ABZIEHEN

```

```

C
C -----
C
PAR(1) = A
PAR(2) = B
140 CONTINUE
MODE = 2
DO 70 I = 1,M1
YA(I) = Y(I) - PAR(1) - PAR(2)*T(I)
IF( YA(I) .LE. DEPS ) GO TO 75
70 YG(I) = OLOG(YA(I))
GO TO 5
75 M1 = I
GO TO 5

C
C -----
C
EXPONENTIALTERME ABZIEHEN
C
C -----
C
80 KG = KG + 1
PAR(NCFUN+2*KG-1) = DEXP(A)
PAR(NCFUN+2*KG) = -B
DO 100 I = 1,M1
AF = 0.00
IF( NCFUN .GT. 0 ) AF = PAR(1)
IF( NCFUN .EQ. 2 ) AF = AF + PAR(2)*T(I)
DO 90 K = 1,KG
90 AF = AF + PAR(NCFUN+2*K-1)*DEXP(-PAR(NCFUN+2*K)*T(I))
YA(I) = Y(I) - AF
IF( YA(I) .LE. DEPS ) GO TO 75
100 YG(I) = OLOG(YA(I))
GO TO 5

C
C -----
C
STARTWERTE GEFUNDEN: STARTE FIT
C
C -----
C
110 CONTINUE
N = 2*KG + NCFUN
RETURN

C
C -----
C
F O R M A T E
C
C -----
C
600 FORMAT(///,' S.R. SEARCH: STARTWERTSUCHE FUER NICHTLINEARE ',
* 'OPTIMIERUNG',/,1X,57('-'))
601 FORMAT(' BESTIMMUNG DES KONSTANTEN UNTERGRUNDS DURCH MITTELWERT '
* ',M =',15.3X,'M1 =',15.3X,'L =',15./,
* ' MITTELWERT A =',F10.3,3X,'SIG2 =',F10.3)
603 FORMAT(' BESTIMMUNG DES LINEAREN UNTERGRUNDS DURCH LINEARE ',
* 'REGRESSION: ',/,,' M =',15.3X,'M1 =',15.3X,'M2 =',15.3X,
* 'A =',F10.3,3X,'B =',F10.3,3X,'SIG2 =',F10.3,3X,
* 'RES =',F10.3)
604 FORMAT(' BESTIMMUNG DES EXPONENTIELLEN TERMS DURCH GEWICHTETE',
* ' LINEARE REGRESSION AN LOGARITHMIERTEN DATEN: ',
* /,,' M =',15.3X,'M1 =',15.3X,'M2 =',15.3X,'A =',F10.3,3X,
* 'B =',F10.3,3X,'SIG2 =',F10.3,3X,'RES =',F10.3)
C
END

```

```

C      SUBROUTINE REGD1(X,Y,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)
C
C      -----
C
C      DIESE SUBROUTINE BERECHNET DIE REGRESSIONSGERADE
C           $Y = A + B \cdot X$ 
C      DURCH DIE WERTEPAARE  $X(I), Y(I), I=M1, M2$ 
C
C      PARAMETERBESCHREIBUNG:
C      X(I), I=1,M      X-VEKTOR
C      Y(I), I=1,M      Y-VEKTOR
C      M                DIMENSION VON X UND Y
C      M1,M2            FENSTER FÜR DIE BERECHNUNG DER GERADEN
C      A                ABSOLUTES GLIED DER REGRESSIONSGERADEN
C      B                STEIGUNG DER REGRESSIONSGERADEN
C      SIG2             VARIANZ  $\sigma^2$  DER GERADEN
C      RES             RESIDUUM DER REGRESSIONSGERADEN
C
C      EINGABEPARAMETER: X,Y,M,M1,M2
C      AUSGABEPARAMETER: A,B,SIG2,RES
C
C      -----
C
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION X(M),Y(M)
C
C      IF( M1.LT. 1 .OR. M2 .GT. M
C      *   .OR. M2 .LT. M1 ) GO TO 30
C      M11 = M1 - 1
C      MM = M2 - M1 + 1
C      XQUER = 0.00
C      YQUER = 0.00
C      DO 10 I = 1,MM
C      M1 = M11 + I
C      XQUER = XQUER + X(M1)
C      YQUER = YQUER + Y(M1)
C 10 CONTINUE
C      XQUER = XQUER/DFLOAT(MM)
C      YQUER = YQUER/DFLOAT(MM)
C      S1 = 0.00
C      S2 = 0.00
C      S3 = 0.00
C      S4 = 0.00
C      S5 = 0.00
C      DO 20 I = 1,MM
C      M1 = M11 + I
C      X0 = X(M1) - XQUER
C      Y0 = Y(M1) - YQUER
C      S1 = S1 + X0*Y0
C      S2 = S2 + X0*X0
C      S3 = S3 + Y(M1)*Y(M1)
C      S4 = S4 + Y(M1)
C      S5 = S5 + X(M1)*Y(M1)
C 20 CONTINUE
C      B = S1/S2
C      A = YQUER - B*XQUER
C      RES = S3 - A*S4 - B*S5
C      SIG2 = 0.00
C      IF( MM .NE. 2 ) SIG2 = RES/DFLOAT(MM-2)
C      RETURN
C 30 WRITE(6,600) M,M1,M2
C      RETURN
C 600 FORMAT(' ***** FEHLER IN S.R. REGD1 ***** FALSCHES',
C      * ' PARAMETERUEBERGABE: M =',15.3X,'M1 =',15.3X,'M2 =',15)
C
C      END

```

```

C      SUBROUTINE REGD2(X,Y,YA,M,M1,M2,A,B,SIG2,RES)
C
C      -----
C
C      DIESE SUBROUTINE BERECHNET DIE GEWICHTETE REGRESSIONSGERADE
C           $Y = A + B * X$ 
C      DURCH DIE WERTETPAARE X(I), Y(I), I = M1,M2 MIT DEN GEWICHTEN
C      YA(I)*YA(I)
C      INSBESONDERE FUEER S.R. SEARCH: Y(I) = DLOG(YA(I))
C
C      PARAMETERBESCHREIBUNG:
C      X(I),I=1,M      X-VEKTOR
C      Y(I),I=1,M      Y-VEKTOR
C      YA(I),I=1,M      VEKTOR FUEER DIE GEWICHTE YA(I)*YA(I)
C      M                DIMENSION VON X, Y UND YA
C      M1,M2            FENSTER FUEER DIE BERECHNUNG DER GERADEN
C      A                ABSOLUTES GLIED DER REGRESSIONSGERADEN
C      B                STEIGUNG DER REGRESSIONSGERADEN
C      SIG2             VARIANZ SIGMA**2 DER GERADEN
C      RES             RESIDUUM DER REGRESSIONSGERADEN
C
C      EINGABEPARAMETER: X,Y,YA,M,M1,M2
C      AUSGABEPARAMETER: A,B,SIG2,RES
C
C      -----
C
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C      DIMENSION X(M),Y(M),YA(M)
C
C      IF( M1.LT. 1 .OR. M2 .GT. M
C      *   .OR. M2 .LT. M1 ) GO TO 30
C      M1 = M1 - 1
C      MM = M2 - M1 + 1
C      S1 = 0.00
C      S2 = 0.00
C      S3 = 0.00
C      S4 = 0.00
C      S5 = 0.00
C      DO 10 I = 1,MM
C      M1 = M11 + I
C      YQ = YA(M1)*YA(M1)
C      S1 = S1 + YQ*X(M1)*X(M1)
C      S2 = S2 + YQ*Y(M1)
C      S3 = S3 + YQ*X(M1)
C      S4 = S4 + YQ*X(M1)*Y(M1)
C      S5 = S5 + YQ
C 10  CONTINUE
C      S4DEL = S5*S1 - S3*S3
C      A = (S1*S2 - S3*S4)/S4DEL
C      B = (S5*S4 - S3*S2)/S4DEL
C      RES = 0.00
C      DO 20 I = 1,MM
C      M1 = M11 + I
C      RES = RES + (Y(M1)-A-B*X(M1))**2
C 20  CONTINUE
C      SIG2 = 0.00
C      IF( MM .NE. 2 ) SIG2 = RES/DFLOAT(MM-2)
C      RETURN
C 30  WRITE(6,600) M,M1,M2
C      RETURN
C 600  FORMAT(' ***** FEHLER IN S.R. REGD2 ***** FALSCH',
C      * ' PARAMETERUEBERGABE: M =',15.3X,'M1 =',15.3X,'M2 =',15)
C
C      END

```

```
      SUBROUTINE FUNC(N,PAR,F,G)
C
C -----
C
C      BERECHNUNG DES GEWICHTETEN LEAST-SQUARES-FUNKTIONALS UND
C      DES ZUGEHÖRIGEN GRADIENTENVEKTORS FÜR S.R. VA13AD
C
C -----
C
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION PAR(N),G(N)
      COMMON /VA13BD/ IPRINT,LP,MAXFUN,MODE,NFUN
      COMMON /FUN/ T(16000),Y(16000),SIGMA(16000),M,NCFUN
C
C
      DO 10 I = 1,N
10  G(I) = 0.00
      F = 0.00
      DO 30 J = 1,M
      AF = F 0 (T(J),PAR,N,NCFUN)
      DY = (Y(J) - AF)/SIGMA(J)
      F = F + DY**2
      DO 20 I = 1,N
      G(I) = G(I) + DY* F 1 (T(J),PAR,N,NCFUN,I)/SIGMA(J)
20  CONTINUE
30  CONTINUE
      DO 40 I = 1,N
      G(I) = -2.00*G(I)
40  CONTINUE
      RETURN
      END
```

```
      SUBROUTINE BK1(PAR,N,W)
C
C -----
C      BERECHNUNG DER HESSE-MATRIX DES GEWICHTETEN
C      LEAST-SQUARES-FUNKTIONALS
C -----
C
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION W(115),PAR(10),F1K(10)
      COMMON /FUN/ T(16000),Y(16000),SIGMA(16000),M,NCFUN
C
      N2 = N*(N+1)/2
      DO 10 I = 1,N2
10  W(I) = 0.00
C
      DO 40 J = 1,M
      DY = Y(J) - F 0 (T(J),PAR,N,NCFUN)
      IND = 0
      DO 20 K = 1,N
20  F1K(K) = F 1 (T(J),PAR,N,NCFUN,K)
C
      DO 30 I = 1,N
      F1I = F 1 (T(J),PAR,N,NCFUN,I)
      DO 30 K = 1,N
      BK = F1K(K) * F1I
      BK = BK - DY * F 2 (T(J),PAR,N,NCFUN,K,I)
      BK = BK/SIGMA(J)**2
      IND = IND + 1
      W(IND) = W(IND) + BK
30  CONTINUE
40  CONTINUE
      DO 50 I = 1,N2
50  W(IND) = 2.00*W(IND)
      RETURN
      END
```

```

REAL FUNCTION FO#B(T,PAR,N,NCFUN)
C
C -----
C
C BERECHNUNG DER MULTIEXPONENTIAL-MODELLFUNKTION
C
C -----
C
  IMPLICIT REAL#B (A-H,O-Z)
  DIMENSION PAR(N)
C
  FO = 0.00
  IF( NCFUN .GE. 1 ) FO = PAR(1)
  IF( NCFUN .EQ. 2 ) FO = FO + PAR(2)*T
  N1 = NCFUN + 1
  DO 10 K = N1,N,2
    FO = FO + PAR(K)*DEXP(-PAR(K+1)*T)
10 CONTINUE
  RETURN
  END

REAL FUNCTION F1#B (T,PAR,N,NCFUN,K)
C
C -----
C
C BERECHNUNG DES GRADIENTEN DER MULTIEXPONENTIAL-MODELLFUNKTION
C
C -----
C
  IMPLICIT REAL#B (A-H,O-Z)
  DIMENSION PAR(N)
C
C
  F1 = 1.00
  IF( K .GT. NCFUN ) GO TO 10
  IF( K .EQ. 2 ) F1 = T
  RETURN
C
10 CONTINUE
  K1 = MOD(K+NCFUN,2)
  IF( K1 .EQ. 0 ) F1 = -PAR(K-1)*T
  F1 = F1*DEXP(-PAR(K+K1)*T)
  RETURN
  END

REAL FUNCTION F2#B(T,PAR,N,NCFUN,K,I)
C
C -----
C
C BERECHNUNG DER 2. ABLEITUNGEN DER
C MULTIEXPONENTIAL-MODELLFUNKTION NACH DEN PARAMETERN
C FUER S.R. VA13AD
C
C -----
C
  IMPLICIT REAL#B (A-H,O-Z)
  DIMENSION PAR(N)
C
  F2 = 0.00
  IF( I .LE. NCFUN ) RETURN
  I1 = MOD(NCFUN+1,2)
  IF( K .NE. I-1+2*I1 ) GO TO 10
  F2 = -T*DEXP(-PAR(I+I1)*T)
  RETURN
C
10 IF( K .EQ. I .AND. I1 .EQ. 0 ) F2 = T*T*PAR(I-1)*DEXP(-PAR(I)*T)
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE ADA(N,M,KG,A,E,T,ALF,ISEL)
C
C -----
C
C BERECHNUNG DER ANSATZFUNKTION IM MULTIEXPONENTIALMODELL
C UND IHRER PARTIELLEN ABLEITUNGEN NACH DEN PARAMETERN
C FUER S.R. VARPRO
C
C -----
C
C IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C COMMON /ADA1/ NCFUN
C DIMENSION A(312,25),ALF(KG),T(M)
C INTEGER E(8,KG)
C
C
C IF( ISEL .EQ. 1 ) GO TO 60
C
C -----
C
C ISEL = 0 ODER -1; COMPUTE FUNCTIONS PHI(J)
C
C -----
C
C DO 10 K = 1,KG
C DO 10 I = 1,M
C A(I,K+NCFUN) = DEXP(-ALF(K)*T(I))
10 CONTINUE
C
C IF( ISEL .EQ. -1 ) GO TO 80
C
C -----
C
C ISEL = 0; IN THIS CASE THE INCIDENCE MATRIX E IS COMPUTED
C
C -----
C
C DO 30 K = 1,KG
C DO 20 J = 1,N
20 E(J,K) = 0
30 E(K+NCFUN,K) = 1
C
C IF( NCFUN .EQ. 0 ) GO TO 45
C
C -----
C
C NCFUN = 1; SET CONSTANT FUNCTION PHI(1)
C NCFUN = 2; SET CONSTANT FUNCTION PHI(1) AND LINEAR FUNCTION PHI(2)
C
C -----
C
C DO 40 I = 1,M
40 A(I,1) = 1.00
C IF( NCFUN .EQ. 1 ) GO TO 45
C DO 42 I = 1,M
42 A(I,2) = T(I)
C
C -----
C
C COMPUTE DERIVATIVES, KNOWING FUNCTIONS PHI(J)
C
C -----
C
C 45 NP1 = N + 1
C DO 50 K = 1,KG
C DO 50 I = 1,M
50 A(I,NP1+K) = -T(I)*A(I,K+NCFUN)
C GO TO 80
C
C -----
C
C ISEL = 1; COMPUTE DERIVATIVES D PHI(J) / D ALF(K)

```

```
C
C -----
C
60 NP1 = N + 1
  DO 70 K = 1,KG
    DO 70 I = 1,M
      A(I,NP1+K) = -T(I)*DEXP(-ALF(K)*T(I))
70 CONTINUE
80 RETURN
  END
```


Originaldaten (t_k , y_k), $1 \leq k \leq m=296$, zu Beispiel (7) in Abschnitt 5:

8.0	1405.00000	150.0	1113.00000	294.0	1040.00000	438.0	995.00000
10.0	1385.00000	152.0	1107.00000	295.0	1042.00000	440.0	995.00000
12.0	1381.00000	154.0	1105.00000	298.0	1035.00000	442.0	994.00000
14.0	1373.00000	156.0	1104.00000	300.0	1035.00000	444.0	990.00000
16.0	1362.00000	158.0	1101.00000	302.0	1037.00000	446.0	992.00000
18.0	1355.00000	160.0	1100.00000	304.0	1035.00000	448.0	994.00000
20.0	1347.00000	162.0	1099.00000	306.0	1031.00000	450.0	991.00000
22.0	1341.00000	164.0	1100.00000	308.0	1034.00000	452.0	992.00000
24.0	1332.00000	166.0	1098.00000	310.0	1033.00000	454.0	992.00000
26.0	1325.00000	168.0	1094.00000	312.0	1030.00000	456.0	996.00000
28.0	1316.00000	170.0	1101.00000	314.0	1030.00000	458.0	997.00000
30.0	1308.00000	172.0	1101.00000	316.0	1033.00000	460.0	996.00000
32.0	1301.00000	174.0	1104.00000	318.0	1031.00000	462.0	990.00000
34.0	1294.00000	176.0	1098.00000	320.0	1029.00000	464.0	985.00000
36.0	1289.00000	178.0	1098.00000	322.0	1030.00000	466.0	990.00000
38.0	1282.00000	180.0	1098.00000	324.0	1029.00000	468.0	993.00000
40.0	1273.00000	182.0	1097.00000	326.0	1028.00000	470.0	996.00000
42.0	1264.00000	184.0	1098.00000	328.0	1027.00000	472.0	994.00000
44.0	1259.00000	186.0	1099.00000	330.0	1024.00000	474.0	988.00000
46.0	1258.00000	188.0	1094.00000	332.0	1021.00000	476.0	991.00000
48.0	1252.00000	190.0	1093.00000	334.0	1020.00000	478.0	990.00000
50.0	1248.00000	192.0	1094.00000	336.0	1027.00000	480.0	990.00000
52.0	1242.00000	194.0	1090.00000	338.0	1024.00000	482.0	987.00000
54.0	1239.00000	196.0	1093.00000	340.0	1022.00000	484.0	990.00000
56.0	1234.00000	198.0	1089.00000	342.0	1024.00000	486.0	991.00000
58.0	1236.00000	200.0	1088.00000	344.0	1019.00000	488.0	988.00000
60.0	1233.00000	202.0	1087.00000	346.0	1022.00000	490.0	992.00000
62.0	1229.00000	204.0	1084.00000	348.0	1024.00000	492.0	988.00000
64.0	1218.00000	206.0	1081.00000	350.0	1020.00000	494.0	984.00000
66.0	1212.00000	208.0	1080.00000	352.0	1022.00000	496.0	987.00000
68.0	1207.00000	210.0	1075.00000	354.0	1021.00000	498.0	988.00000
70.0	1209.00000	212.0	1075.00000	356.0	1016.00000	500.0	985.00000
72.0	1202.00000	214.0	1074.00000	358.0	1017.00000	502.0	985.00000
74.0	1201.00000	216.0	1078.00000	360.0	1019.00000	504.0	986.00000
76.0	1200.00000	218.0	1075.00000	362.0	1016.00000	506.0	987.00000
78.0	1193.00000	220.0	1069.00000	364.0	1016.00000	508.0	985.00000
80.0	1185.00000	222.0	1069.00000	366.0	1014.00000	510.0	987.00000
82.0	1181.00000	224.0	1067.00000	368.0	1013.00000	512.0	986.00000
84.0	1174.00000	226.0	1068.00000	370.0	1019.00000	514.0	982.00000
86.0	1173.00000	228.0	1069.00000	372.0	1012.00000	516.0	984.00000
88.0	1169.00000	230.0	1065.00000	374.0	1005.00000	518.0	981.00000
90.0	1169.00000	232.0	1065.00000	376.0	1007.00000	520.0	975.00000
92.0	1165.00000	234.0	1065.00000	378.0	1008.00000	522.0	979.00000
94.0	1161.00000	236.0	1057.00000	380.0	1007.00000	524.0	977.00000
96.0	1161.00000	238.0	1055.00000	382.0	1011.00000	526.0	979.00000
98.0	1161.00000	240.0	1056.00000	384.0	1008.00000	528.0	981.00000
100.0	1151.00000	242.0	1058.00000	386.0	1014.00000	530.0	985.00000
102.0	1149.00000	244.0	1061.00000	388.0	1016.00000	532.0	985.00000
104.0	1150.00000	246.0	1060.00000	390.0	1011.00000	534.0	985.00000
106.0	1152.00000	248.0	1057.00000	392.0	1013.00000	536.0	989.00000
108.0	1151.00000	250.0	1056.00000	394.0	1015.00000	538.0	988.00000
110.0	1148.00000	252.0	1054.00000	396.0	1016.00000	540.0	987.00000
112.0	1143.00000	254.0	1055.00000	398.0	1020.00000	542.0	984.00000
114.0	1140.00000	256.0	1050.00000	400.0	1018.00000	544.0	981.00000
116.0	1143.00000	258.0	1049.00000	402.0	1016.00000	546.0	976.00000
118.0	1143.00000	260.0	1043.00000	404.0	1013.00000	548.0	977.00000
120.0	1140.00000	262.0	1046.00000	406.0	1015.00000	550.0	979.00000
122.0	1137.00000	264.0	1048.00000	408.0	1013.00000	552.0	980.00000
124.0	1135.00000	266.0	1046.00000	410.0	1012.00000	554.0	979.00000
126.0	1135.00000	268.0	1050.00000	412.0	1008.00000	556.0	980.00000
128.0	1134.00000	270.0	1051.00000	414.0	1006.00000	558.0	980.00000
130.0	1136.00000	272.0	1053.00000	416.0	1007.00000	560.0	982.00000
132.0	1132.00000	274.0	1051.00000	418.0	1002.00000	562.0	983.00000
134.0	1131.00000	276.0	1048.00000	420.0	1007.00000	564.0	979.00000
136.0	1129.00000	278.0	1046.00000	422.0	1004.00000	566.0	982.00000
138.0	1128.00000	280.0	1045.00000	424.0	1003.00000	568.0	985.00000
140.0	1126.00000	282.0	1044.00000	426.0	1005.00000	570.0	985.00000
142.0	1120.00000	284.0	1052.00000	428.0	1001.00000	572.0	983.00000
144.0	1119.00000	286.0	1051.00000	430.0	996.00000	574.0	983.00000
146.0	1117.00000	288.0	1042.00000	432.0	995.00000	576.0	984.00000
148.0	1118.00000	290.0	1043.00000	434.0	990.00000	578.0	986.00000
		292.0	1038.00000	436.0	994.00000	580.0	985.00000

582.0	987.00000
584.0	984.00000
586.0	986.00000
588.0	987.00000
590.0	989.00000
592.0	984.00000
594.0	986.00000
596.0	989.00000
598.0	989.00000

Abschließend danken wir Herrn Dr. W. Uelhoff und Herrn Dr. A. van der Hart für die freundliche Überlassung der Experimentdaten aus Beispiel (6), sowie Herrn Dr. K.H. Robrock für diejenigen aus Beispiel (7).

Herrn Dr. K. Mika verdanken wir wertvolle Verbesserungsvorschläge nach seiner kritischen Durchsicht des Manuskripts.

Ferner danken wir Frau M. Kötter für die Mühe bei der Fertigstellung dieses Berichtes.