

8

Anhang

8.1 Zur Datenauswertung

8.1.1 Momente und Kumulanten

Gegeben seien eine normierte Verteilung $P(x)$ und eine Variable $f(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) dx = 1. \quad (8.1)$$

Dann lassen sich folgenden Beziehungen und Begriffe herleiten:

Mittelwert

Der Mittelwert ist definiert durch

$$\overline{f(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) P(x) dx = \sum_j f(x_j) P(x_j). \quad (8.2)$$

Einfache Momente

Die einfachen Momente sind Mittelwerte über die Potenzen von x :

$$\mu_x^{(m)} = \overline{x^m} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^m P(x) dx = \overline{x^m}. \quad (8.3)$$

Zentrale Momente

Die zentralen Momenten sind definiert durch:

$$\begin{aligned}\Delta x &= x - \bar{x} \\ v_x^{(m)} &= \Delta x^m \quad . \\ v_x^{(2)} &= \sigma^2\end{aligned}\tag{8.4}$$

Kumulanten

Die Kumulanten oder Semivariablen werden über die Identität in t definiert:

$$\exp\left[\frac{\sum_{r=1}^{\infty} \kappa_x^{(r)} t^r}{r!}\right] = \frac{\sum_{r=0}^{\infty} \mu_x^{(r)} t^r}{r!}.\tag{8.5}$$

$$\begin{aligned}\kappa^{(1)} &= \mu^{(1)} \\ \kappa^{(2)} &= v^{(2)} = \mu^{(2)} - [\mu^{(1)}]^2 \\ \kappa^{(3)} &= v^{(3)} = \mu^{(3)} - 3\mu^{(1)}\mu^{(2)} + 2[\mu^{(1)}]^3 \\ \kappa^{(4)} &= v^{(4)} - 3[v^{(2)}]^2 = \mu^{(4)} - 3[\mu^{(2)}]^2 \\ &\quad - 4[\mu^{(1)}\mu^{(3)}]^3 + 12[\mu^{(1)}]^2\mu^{(2)} - 6[\mu^{(1)}]^4,\end{aligned}\tag{8.6}$$

oder

$$\begin{aligned}\mu^{(1)} &= \kappa^{(1)} \\ \mu^{(2)} &= \kappa^{(2)} + [\kappa^{(1)}]^2 \\ \mu^{(3)} &= \kappa^{(3)} + 3\kappa^{(1)}\kappa^{(2)} + [\kappa^{(1)}]^3 \\ \mu^{(4)} &= \kappa^{(4)} + 4\kappa^{(1)}\kappa^{(3)} + 3[\kappa^{(2)}]^2 + 6[\kappa^{(1)}]^2\kappa^{(2)} + [\kappa^{(1)}]^4.\end{aligned}\tag{8.7}$$

D.h. der erste Kummulant ist der Mittelwert und der zweite ist die Varianz einer Verteilung. Die ersten n Kummulanten enthalten genauso viel Information, wie die ersten n Momente [137].

Allgemein läßt sich für die Feld–Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ schreiben:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp[-\Gamma \tau] d\Gamma\tag{8.8}$$

Im Prinzip gibt es drei Möglichkeiten, Probleme der vorbenannten Art zu lösen. Die einfachste Lösung ergibt sich bei einer bekannten Form der Verteilungsfunktion $G(\Gamma)$ durch Anpassung. Dies ist jedoch sehr selten der Fall, da oft eine spezielle Form der Verteilung (Parametrisierung) angenommen werden muß.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Entwicklung von Momenten oder Kumulanten M_i der Verteilungsfunktion. Sie führt zu der Anpassung eines Polynoms an $\ln |g^{(1)}(\tau)|$:

$$\ln |g^{(1)}(\tau)| = A \exp \left[\sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-M_i)^i}{i! \tau} \right]. \quad (8.9)$$

Bei den meisten praktischen Anwendungen werden jedoch nur zwei Kumulanten angepaßt, mit der Folge, daß nur die mittlere Frequenz und der Qualitätsfaktor Q , der die Abweichung von einer Exponentialfunktion beschreibt, erhalten werden:

$$\begin{aligned} \Gamma_0 &= M_1, \\ Q &= \frac{M_2}{M_1^2}. \end{aligned} \quad (8.10)$$

In dieser Form gilt die Kumulantenfunktion nur für:

$$\Gamma_0 \cdot \tau_{max} \rightarrow 0, \quad (8.11)$$

wobei τ_{max} die maximale Zeit der Autokorrelationsfunktion ist, die zur Auswertung herangezogen wird. Für $Q > 0.1$ ist die Extrapolation auf solche Zeiten jedoch mit zu großen Fehlern behaftet, die auf die erhaltenen mittleren Relaxationszeiten auswirken. Ein weiterer Nachteil der Kumulanten – Methode ist darin zu sehen, daß nur monomodale und monodisperse Verteilungen beschrieben werden können.

8.1.2 Inverse Laplace-Transformation

Die Lösung des Problems kann durch eine inverse Laplace-Ttransformation erhalten werden. Dies gilt nur für exakte Korrelationsfunktionen. Für experimentelle Funktionen, die mit zeitabhängigem Rauschen $\epsilon(\tau)$ behaftet sind, wird $g^{(1)}(\tau)$ folgendermaßen formuliert:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{+\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma + \epsilon(\tau) + B, \quad (8.12)$$

wobei B ein unbekannter Hintergrund ist.

Es existieren unendlich viele Lösungen, die innerhalb der experimentellen Fehler, die Gleichung (8.12) erfüllen. Die individuellen Lösungen können zudem willkürlich große Abweichungen von der wahren Lösung aufweisen, d.h. die Fehler sind ungebunden. Zur Begrenzung der wahrscheinlichen Lösungen existieren eine Reihe von Verfahren. Das Inversionsproblem kann durch zusätzliche Informationen, die nicht im Experiment enthalten sind, jedoch in die Lösung einfließen, gelöst werden.

Zunächst wird die Integration, entsprechend den experimentellen Bedingungen, innerhalb eines begrenzten Frequenzbereichs durchgeführt. Weiter wird die Gleichung (8.12) in ein lineares Gleichungssystem überführt, indem das Integral numerisch gelöst wird [138].

$$y_k = \sum_{m=1}^{N_G} c_m G(\ln \Gamma_m) \exp -[\ln \Gamma_m \tau_k] + \sum_{i=1}^{N_L} L_{k_i} h_i + \epsilon(\tau_k). \quad (8.13)$$

Der Index k symbolisiert den k -ten diskreten Funktionswert zum Zeitpunkt τ_k , und N_G ist die Anzahl der Stützpunkte, an denen die Funktion berechnet wird. Außerdem wird die Variablentransformation als $\ln \Gamma$ vorgenommen, um einen großen Frequenzbereich abzudecken.

Weiterhin ist c_m die Gewichtung aus der Quadratur. Die zusätzliche Summe über N_L dient der Verallgemeinerung der Gleichung (8.13). So wird z.B. mit $N_L = 1$ und $L_{k_i} = 1$ der unbekannte Hintergrund B mitbehandelt. Aus der Matrixschreibweise ergibt sich schließlich

$$\vec{y} = B\vec{x} + \vec{f}, \quad (8.14)$$

wobei B die bekannten c_m , $\exp -\ln \Gamma_m \cdot \tau_k$ und L_{k_i} , \vec{f} die $\epsilon(\tau_k)$, und \vec{x} , die Unbekannten $G(\ln \Gamma_m)$ enthalten. Um die Anzahl der Lösungen zu reduzieren, werden zusätzliche Informationen mit in die Formulierung eingebracht. Eine Nebenbedingung ist, daß keine negativen Amplituden für die Verteilungsfunktion erlaubt sind:

$$\sum_{i=1}^{N_G} x_i > 0. \quad (8.15)$$

Für die Anpassung der Verteilungsfunktion an die Datenpunkte muß das Minimum in der Summe der Fehlerquadrate gesucht werden:

$$Var(0) = \|M\epsilon^{-1/2}(\vec{y}_m - B\vec{x})\|^2 = \min, \quad (8.16)$$

wobei $\|\cdot\|$ das Symbol für die Euklidische Norm, $M\epsilon$ die Kovarianzmatrix von $\epsilon(\tau_k)$ ist und \vec{y}_m die gemessenen Meßpunkte der Korrelationsfunktion enthält. Diese ist jedoch noch immer eine von vielen Lösungen, die vom Rauschterm $\epsilon(\tau_k)$ stark beeinflusst wird, und es ist höchst unwahrscheinlich, daß sie mit der wahren Lösung übereinstimmt.

Eine weitere Strategie besteht deshalb darin, statistisches a priori Wissen und das Prinzip der Einfachheit oder Sparsamkeit der Lösung in die Formulierung des Problems mitzufließen zu lassen, indem man eine Regularisierung einführt. Eine regularisierte Lösung

des least-squares-Verfahrens wird folgendermaßen formuliert:

$$\text{Var}(A) = \text{Var}(0) + A^2 \|\vec{r} - U \vec{x}\|, \quad (8.17)$$

wobei A die relative Stärke der Regularisierung ist. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (8.17) beschreibt hierbei die Regularisierung. Bei Kenntnis des Mittelwertes x und der Kovarianzmatrix M_x von \vec{x} , wäre zB. $A = 1$, $U = M_x^{-1/2}$ und $\vec{r} = U \vec{x}$ die Lösung mit dem kleinsten zu erwartenden Fehler. Einfachheit der Lösung bedeutet eine glatte Verteilungsfunktion mit der kleinsten Anzahl von Extrema, die die Daten innerhalb statistischer Fehler beschreiben. Für diesen Fall wird:

$$\|\vec{r} - U \vec{x}\|^2 = \int_{\Gamma_{min}}^{\Gamma_{max}} [G^m(\Gamma)]^2 d\Gamma. \quad (8.18)$$

Auf der hier diskutierten Basis wird die inverse Laplace-Transformation automatisch und mit verschiedenen Regularisierungsstärken durchgeführt. Mit dem Fisher- F -Test wird der Verteilungsbereich der unregularisierten Lösung untersucht, so daß letztlich die Lösung ausgewählt wird, für die die Wahrscheinlichkeit des Anwachsens von $\text{Var}(A)$ gegenüber $\text{Var}(0)$ zufallsbedingt ist.