

EINE MATRIXALGEBRAISCHE METHODE ZUR ANNÄHERUNG MITTELS TRIGONOMETRISCHER INTERPOLATION DER MIT DEM DIFFERENTIALMIKROKALORIMETER (DSC) AUFGENOMMENEN KURVEN

Von

E. DUX*, G. NEMESHEGYI** und É. LÉBOVITS***

Eingegangen am 15. Juni 1975.

Vorgelegt von Prof. Dr. György Lajos Nagy

Einleitung

Das Erscheinen der DSC-Methode gab den thermoanalytischen Forschungen in bestimmter Hinsicht einen neuen Aufschwung. Neben der Möglichkeit der exakten Wärmemengenmessung war auch die Möglichkeit der Berechnung der Materialreinheit neu (I). Das bekannte Grundverfahren wurde später mit der schrittweisen Näherung der Grundlinien-Korrektion (II) weiter verbessert, andere Forscher hingegen vergrößerten den Bereich der Reinheitsmessung mit Hilfe der standardisierten Verdünnungsmethode.

Eine gemeinsame Eigenschaft all dieser Untersuchungsmethoden besteht aber darin, daß alle auf der von dem Maß der Verunreinigung abhängenden Verzerrung der DSC-Kurvenform beruhen. Gleichzeitig ist es auch bekannt, daß eine vom Schmelzen eines Stoffes höherer Reinheit aufgenommene DSC-Kurve theoretisch die Form eines rechtwinkligen Dreiecks haben sollte (Abb. 1), aber in Wirklichkeit wegen des Charakters und zeitlichen Ablaufs der sich in dem Gerät abspielenden Transporterscheinungen die Form der bekannten Variante mit »abgerundeter Ecke« aufnimmt (Abb. 2).

Unabhängig davon, ob die DSC-Kurve ein »Dreieck« oder eine wirkliche Schmelzspitze ist, kann diese mit trigonometrischen Funktionen (z. B. durch Fouriersche Analyse, trigonometrische Interpolation usw.) angenähert werden.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen DSC-Kurven machen sich in den Koeffizienten des approximierenden trigonometrischen Polynoms bemerkbar. Falls durch die in gewünschtem Maße genaue Beschreibung der Kurven mit Hilfe eines trigonometrischen Polynoms eine nicht allzu hohe Ordnungszahl (unter 10) erreichbar ist, können in den Koeffizienten des Polynoms neuartige Daten gewonnen werden, die die Kurve eindeutig beschreiben.

* Lehrstuhl für Mathematik Technische Universität Budapest, Fakultät für Maschinenbau

** Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität Budapest

*** Lehrstuhl für Automatisierung, Technische Universität Budapest

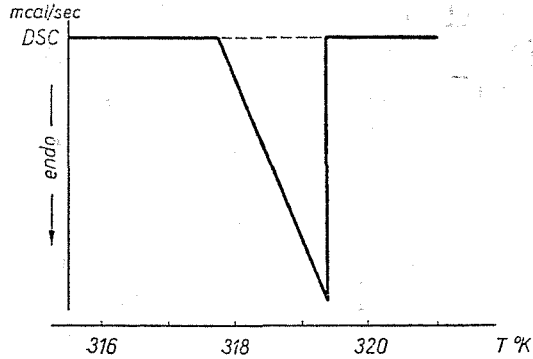


Abb. 1

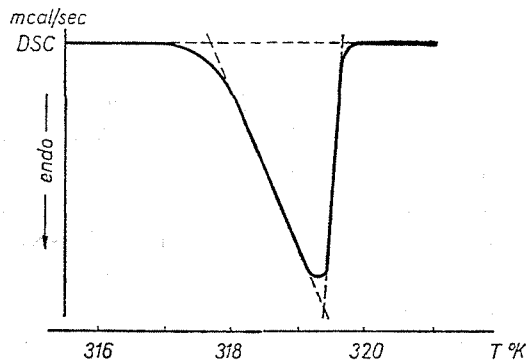


Abb. 2

Diese Daten können voraussichtlich die rechnerischen Grundlagen für Auswertungsarbeiten mit zweifacher Zielsetzung bilden, sie können nämlich als Basis einer Reinigkeitsberechnung und einer kinetische Untersuchungsreihe neuen Typs dienen.

Auf Grund dieses Gedankenganges untersuchten wir in dieser Arbeit eine mögliche Näherung der DSC-Kurve auf trigonometrischem Wege und berichten nachfolgend darüber.

Die im Titel angegebene Aufgabe und Methode

Die Ausgangsdaten sind die durch das Instrument aufgezeichneten Kurven bzw. die mit dem Instrument gemessenen Koordinaten bestimmter Punkte dieser Kurven. Aufgabe: Es wird ein trigonometrisches Polynom gesucht, das die bekannten Ausgangsdaten am besten annähert.

I. Definition. Ein trigonometrisches Polynom n-ter Ordnung wird jede Funktion folgenden Typs genannt:

$$T_n(x) = a_0 + a_1 \cos x + b_1 \sin x + a_2 \cos 2x + \dots + a_n \cos nx + b_n \sin nx. \quad (1)$$

Wichtige Spezialfälle von (I) sind die sogenannten reinen Kosinuspolynome bzw. die reinen Sinuspolynome n -ter Ordnung. Im ersten Falle sind alle Koeffizienten b_i ($i = 1, 2, \dots, n$), im zweiten Falle alle Koeffizienten a_j ($j = 0, 1, \dots, n$) gleich 0, die allgemeine Form des reinen Kosinuspolynoms n -ter Ordnung lautet also:

$$C_n(x) = a_0 + a_1 \cos x + a_2 \cos 2x + \dots + a_n \cos nx \quad (1a)$$

und die allgemeine Form des reinen Sinuspolynoms n -ter Ordnung ist:

$$S_n(x) = b_1 \sin x + b_2 \sin 2x + \dots + b_n \sin nx. \quad (1b)$$

Vorbemerkung. Wegen praktischer Überlegungen (unter Berücksichtigung der aufgezeichneten Kurven) spezialisieren wir die Aufgabe insofern, daß die Ausgangsdaten des am besten annähernden reinen Sinuspolynoms vom Typ (1b) gesucht werden.

Die gewählte Methode. Die Annäherung durch trigonometrische Polynome kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden; in dieser Arbeit untersuchen wir die Interpolation mit dem trigonometrischen Polynom.

II. Definition. Der Begriff der trigonometrischen Interpolation kann analog zu der klassischen (algebraischen) Interpolation interpretiert werden. Grob formuliert: In der Koordinatenebene sind Punkte bestimmter Anzahl mit vorgeschriebenen Koordinaten gegeben; es wird das trigonometrische Polynom mit der kleinsten Ordnungszahl gesucht, dessen Kurve die gegebenen Punkte enthält. Die Präzisierung dieser Definition erfordert eine Trennung der Fälle je nachdem, zu welchem Typ: 1, (1a) oder (1b) das gesuchte Polynom gehört.

Nach der Vorbemerkung beschränken wir uns ausschließlich auf den Fall der Interpolation mit dem Polynom Typ (1b).

Es seien n Punkte in der Koordinatenebene gegeben:

$$P_1(x_1, y_1); \quad P_2(x_2, y_2) \dots P_n(x_n, y_n), \text{ wo} \quad (2a)$$

$$0 < |x_1| < |x_2| < \dots < |x_n| \quad (2b)$$

(Diese x_j ($j = 1, 2, \dots, n$) Werte nennen wir im weiteren Interpolations-Grundpunkte.)

Das trigonometrische Polynom Typ (1b)

$$S_n(x) = \sum_{k=1}^n b_k \sin kx,$$

dessen Kurve die Punkte (2a) enthält, ist das gesuchte Interpolationspolynom und seine Herstellung bezeichnen wir als trigonometrische Interpolation.

Das gesuchte Polynom $S_n(x)$ befriedigt also die Gleichung

$$S_n(x_j) = \sum_{k=1}^n b_k \sin kx_j = y_j \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

Es ist bewiesen, daß es — wenn die Grundpunkte der unter (2b) formulierten Bedingungen erfüllen — ein und nur ein trigonometrisches Polynom vom Typ (1b) gibt, das die Gleichung (3) befriedigt das heißt, dessen Kurve die Punkte (2a) enthält.

Zielsetzung: Herstellung des trigonometrischen Polynoms mit der gekennzeichneten Eigenschaft nach einer zu dem Lagrangeschen Interpolationsverfahren analogen Methode.

Zu diesem Zweck ist das trigonometrische Äquivalent der Lagrangeschen Interpolations-Grundpolynome für das Spezialproblem zu definieren.

III. Definition. Als zu dem unter (2b) angegebenen Grundpunktsystem gehörendes s -tes Sinus-Grundpolynom ($s = 1, 2, \dots, n$) gibt jenes durch Z_{sn} bezeichnete trigonometrische Polynom von Typ (1b).

$$Z_{sn}(x) = \sum_{k=1}^n b_{sk} \sin kx; \text{ für welches} \quad (4)$$

$$Z_{ns}(x_j) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } j \neq s \\ 1, & \text{wenn } j = s; \end{cases} \quad (4a)$$

das heißt, daß zu jedem Grundpunkt ein Grundpolynom gehört, dessen Wert in diesem Grundpunkt gleich 1 und in allen anderen Grundpunkten gleich 0 ist.

Wenn es gelingt, diese Grundpolynome herzustellen, so kann in deren Kenntnis das gesuchte trigonometrische Polynom $S_n(x)$ aufgeschrieben werden:

$$S_n(x) = y_1 Z_{1n}(x) + y_2 Z_{2n}(x) + \dots + y_s Z_{sn}(x) + \dots + y_n Z_{nn}(x), \quad (5)$$

wo Z_{sn} in (4) und y_s durch die zweite Koordinate der (2a)-Daten definiert wurden.

Um die Richtigkeit dieser Aussage zu überprüfen, muß man sich einerseits überzeugen, ob die unter (5) definierte Funktion $S_n(x)$ wirklich zum Typ (1b) gehört, andererseits, daß ihre Kurve tatsächlich die gegebenen Punkte enthält, also die unter (3) formulierten Bedingungen erfüllt.

Da die lineare Kombination der zum Typ (1b) gehörenden Polynomen auch zum Typ (1b) gehört, ist $S_n(x)$ offenbar auch ein solches Polynom; die Erfüllung der Bedingungen unter (3) kann hingegen durch die Substitution kontrolliert werden.

$$S_n(x_s) = y_1 Z_{1n}(x_s) + y_2 Z_{2n}(x_s) + \dots + y_s Z_{sn}(x_s) + \dots + y_n Z_{nn}(x_s). \quad (5a)$$

Das bedeutet aber unter Berücksichtigung von (4a), daß

$$S_n(x_s) = y_1 \cdot 0 + y_2 \cdot 0 + \dots + y_s \cdot 1 + \dots + y_n \cdot 0 = y_s. \quad (5b)$$

Von den Methoden zur Herstellung der Interpolations-Grundpolynome wählen wir folgendes matrixalgebraisches Verfahren aus, das rechentechnisch leicht zu handhaben ist. Die Grundlage und das Wesen des Verfahrens sind wie folgt:

Satz:

Die den Interpolations-Grundpunkten zugeordnete folgende, durch M symbolisierte $n \times n$ Matrix

$$M = \begin{bmatrix} \sin x_1 & \sin x_2 & \dots & \sin x_j & \dots & \sin x_n \\ \sin 2x_1 & \sin 2x_2 & \dots & \sin 2x_j & \dots & \sin 2x_n \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \sin kx_1 & \sin kx_2 & \dots & \sin kx_j & \dots & \sin kx_n \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \sin nx_1 & \sin nx_2 & \dots & \sin nx_j & \dots & \sin nx_n \end{bmatrix} \quad (6a)$$

ist regulär; und die Reihenvektoren der Inversen M^{-1} sind nacheinander die Koeffizienten der unter (III) definierten Interpolations-Grundpolynome, das heißt:

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1k} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2k} & \dots & b_{2n} \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ b_{s1} & b_{s2} & \dots & b_{sk} & \dots & b_{sn} \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nk} & \dots & b_{nn} \end{bmatrix} \quad (6b)$$

wo die Größen b_{sk} ($s = 1, 2, \dots, n$; $k = 1, 2, \dots, n$) unter (4) als die Werte des k -ten Koeffizienten des s -ten Grundpolynoms der trigonometrischen Interpolation definiert wurden.

Diese Aussage ist *bestätigt*, wenn nachgewiesen wird, daß das Produkt der unter (6b) und (6a) definierten Matrizen die Einheitsmatrix E ist:

$$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1k} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \dots & b_{2k} & \dots & b_{2n} \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ b_{s1} & b_{s2} & \dots & b_{sk} & \dots & b_{sn} \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & b_{nk} & \dots & b_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sin x_1 & \sin x_2 & \dots & \sin x_j & \dots & \sin x_n \\ \sin 2x_1 & \sin 2x_2 & \dots & \sin 2x_j & \dots & \sin 2x_n \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \sin kx_1 & \sin kx_2 & \dots & \sin kx_j & \dots & \sin kx_n \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \sin nx_1 & \sin nx_2 & \dots & \sin nx_j & \dots & \sin nx_n \end{bmatrix} \quad (7)$$

Das j -te Element der s -ten Zeile der in (7) definierten Produktmatrix (c_{sj}) ist gleich dem skalaren Produkt des s -ten Reihenvektors des ersten Faktors und des j -ten Spaltenvektors des zweiten Faktors, das heißt:

$$\begin{aligned} c_{sj} &= b_{s1} \sin x_j + b_{s2} \sin 2x_j + \dots + b_{sk} \sin kx_j + \dots + b_{sn} \sin nx_j = \\ &= \sum_{k=1}^n b_{sk} \sin kx_j = Z_{sn}(x_j). \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der Formel (4) der Interpolations-Grundpolynome und deren in (4a) angegebenen bestimmenden Eigenschaften ergibt sich unmittelbar

$$c_{sj} = Z_{sn}(x_j) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } s \neq j; \\ 1, & \text{wenn } s = j. \end{cases}$$

Die Elemente der Produktmatrix sind also gleich 1, wenn in dem Doppelindex gleiche Zahlen (also in der Hauptdiagonalen) stehen, und sonst überall 0 steht; eine solche Matrix ist die Einheitsmatrix und somit ist unser Satz bestätigt.

Folgerung: Die Grundpolynome der trigonometrischen Interpolation sind darstellbar durch Generierung der Matrix (6a) in Kenntnis der Grundpunkte und Invertierung (6b), aus deren Reihenvektoren die Interpolations-Grundpolynome rekonstruierbar sind. In Kenntnis der Grundpolynome erhält man mit Hilfe der Formel (5) das gesuchte Interpolationspolynom.

Bemerkung: Das gesuchte Interpolationspolynom läßt sich auch ohne das ausführliche Aufschreiben der Interpolations-Grundpolynome direkt darstellen, wenn wir den aus den y -Koordinaten der (2a)-Daten bestehenden Reihenvektor (y_1, y_2, \dots, y_n) von rechts mit der Inversen (6b) multiplizieren. Der als Ergebnis erhaltene Reihenvektor gibt direkt das Koeffizientensystem des gesuchten Interpolationspolynoms an!

Anwendung der behandelten Methode auf das angegebene Problem

Die Notwendigkeit einer solcher Anwendung ist unmittelbar einzusehen. Es genügt z. B., daran zu denken, daß das durch (1b) definierte trigonometrische Polynom eine Funktion mit der Periode 2π ist, während unser Kurvenabschnitt keine solche Funktionskurve ist! Die Kurve des Polynoms (1b) geht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems, die empirische Kurve enthält dagegen im allgemeinen den Nullpunkt nicht. Um dieses Problem lösen zu können, muß eine sogenannte lineare Funktionstransformation durchgeführt werden, das heißt, wir müssen die Kurve des trigonometrischen Polynoms in Richtung der x -Achse proportional ausdehnen (damit sich die entsprechende Periodenlänge herausbildet) und dann ist die ausgedehnte Kurve parallel zu der Koordinatenachse zu verschieben.

Infolgedessen wird die Kurve des trigonometrischen Polynoms nicht die Form (1b), sondern der eben beschriebenen linearen Funktionstransformation gemäß die Form

$$P_n(x) = b_0 + b_1 \sin k(x-a) + b_2 \sin 2k(x-a) + \dots + b_n \sin nk(x-a) \quad (8)$$

haben, wo die Größen b_0 und a die Verschiebung des Polynoms angeben (diese waren gleich 0 in (1b)), während k mit der parallel zur x -Achse durchgeführten Dehnung in Zusammenhang steht (ihr Wert war 1 im Falle (1b)). (1b) ist also ein Spezialfall von (8)!

Die weitere Aufgabe ist die zweckmäßige Auswahl dieser Größen a , b_0 und k , zu diesem Zweck wird auf der waagrechten Achse ein Intervall bestimmt wobei der Kurventeil außerhalb dieses Intervalls nicht untersucht wird. Eine weitere Forderung in Zusammenhang mit dem ausgewählten Intervall ist, daß die zu dessen beiden Endpunkten gehörenden Funktionswerte (y -Koordinaten der zu den Endpunkten gehörenden Punkte der empirischen Kurve) gleich seien!

Bezeichnen wir dieses Intervall mit (a, A) , wo also $f(a) = f(A)$.

Nun wählt man a zweckmäßig als linken Endpunkt dieses Intervalls.

$$b_0 \text{ als } f(a) \text{ und } k \text{ als } \frac{\pi}{A-a}.$$

Das so erhaltene Polynom $P_n(x)$

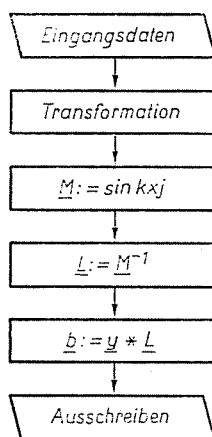
$$P_n(x) = f(a) + b_1 \sin \frac{\pi(x-a)}{A-a} + b_2 \sin \frac{2\pi(x-a)}{A-a} + \dots + b_n \sin \frac{n\pi(x-a)}{A-a} \quad (8)$$

ist schon dazu geeignet, im für die Untersuchung wesentlichen Intervall (a, A) die empirische Kurve anzunähern. Die unbekanntnen Koeffizienten b_i ($i =$

$= 1, 2, \dots, n$) können im großen und ganzen durch Ausdehnung der früher behandelten Interpolationsmethode dargestellt werden, nur muß die vorher angewandte lineare Transformation auch auf die in den (2a)-Daten stehenden Grundpunkte angewandt werden, es sind also die Größen

$$x_k^* = \pi \frac{x_k - a}{A - a} \quad (k=1, 2, \dots, n) \quad (9)$$

einzuführen, wo die x_k -Werte die aus den (2a)-Daten ablesbaren x -Koordinaten (Grundpunkte) bedeuten. Aus diesen x_k^* -Daten ($k = 1, 2, \dots, n$) wird die Matrix (6a) aufgebaut deren Inverse gebildet erhält man nach dem in der letzten *Bemerkung* beschriebenen Verfahren die gesuchten Koeffizienten b_i .



Zusammenfassung

Die Beschreibung der Form der mit der DSC-Methode erhaltenen Kurven mit Hilfe trigonometrischen Polynoms eröffnet einen neuen Weg zu aus den Kurven erhaltbaren höheren Informationen.

Autoren erarbeiteten zur Durchführung der Interpolation eine auch auf Rechenmaschine adaptierbare matrixalgebraische Methode, die auch die Auswertung der DSC-Kurven wesentlich beschleunigen kann.

Literatur

1. Thermal Analysis Newsletter No. 5 Perkin-Elmer Co., USA
2. Thermal Analysis Newsletter No. 6 Perkin-Elmer Co., USA

Dr. Erik DUX
 Gábor NEMESHEGYI
 Éva LÉBOVITS } H-1521 Budapest