

Т. САЛУВЕРЕ, ВАЙГЕ САЛУМ, Э. ЛИППМАА

АЛГОРИТМ РАЗЛОЖЕНИЯ СУММЫ ДВУХ ЛОРЕНЦЕВЫХ ЛИНИЙ НА КОМПОНЕНТЫ

В ЯМР-спектроскопии ядер ^{14}N разница химических сдвигов ν_0 между двумя сигналами A , B и ширины на полувысоте тех же линий $\Delta\nu(A)$, $\Delta\nu(B)$ бывают близки по абсолютным значениям. В этом случае одновременное определение из спектра ширины отдельных линий $\Delta\nu(A)$, $\Delta\nu(B)$ и относительного химического сдвига между этими линиями прямым измерением невозможно. Если в основном релаксация осуществляется через диполь-дипольное взаимодействие, тогда нет оснований считать суммарный сигнал от двух близких по частоте переходов простой аддитивной суммой двух лоренцевых линий [1]. При квадрупольной релаксации, например, в спектроскопии ^{14}N взаимодействие ядер азота несущественно для релаксационного процесса и даже близкие по частоте переходы являются независимыми с точностью ошибки опыта [2]. Этот вывод дает основание считать суммарный сигнал от всех магнитно неэквивалентных ядер ^{14}N в молекуле суммой отдельных лоренцевых линий и применять предложенный в данной работе алгоритм для определения ширины и относительного сдвига двух лоренцевых линий по заданным точкам полученного в эксперименте сигнала. Данный алгоритм может быть в принципе применен и для определения скорости химического обмена, хотя в этом случае можно считать относительный химический сдвиг (или константу спин-спиновой связи) известным и определить скорость обмена из отношения измеренных по спектру расстояний между отдельными сигналами при химическом обмене и в отсутствие его, или же определить эту скорость по ширине суммарного сигнала (если пики не разделены) [3, 4]. В промежуточном случае, когда отдельные пики слабо разделены и точное определение расстояния между ними затруднено, применение данного алгоритма без коррекции ν_0 позволяет уточнить расположение пиков сигналов.

Исходим из полученной в эксперименте кривой, которую с точностью экспериментальных ошибок считаем суммой двух лоренцевых линий. В качестве нулевой точки аргумента ν удобно выбрать точку минимума между двумя пиками, если пики частично разделены. Если пики не разделены, то выберем точкой $\nu=0$ аргумент максимума экспериментальной кривой $F(\nu)$. Для нормировки определим $F(0) = 1$. Считаем, что нам известно n пар значений ν_i и $F(\nu_i)$.

Сумма двух лоренцевых линий A , B с ширинами на полувысоте $\Delta\nu(A) = k$, $\Delta\nu(B) = m$ и со сдвигом между центрами ν_0 (начало отсчета в центре линии A) пропорциональна выражению

$$G(\nu) = pk(k^2 + 4\nu^2)^{-1} + qm[m^2 + 4(\nu - \nu_0)^2]^{-1}, \quad (1)$$

где p и q определяют относительное число спинов сорта A и B соответственно.

Для разложения полученной экспериментальной кривой $F(v)$ на лоренцевые составляющие определим функцию $M(v)$, которая является суммой двух известных лоренцевых линий с ширинами \bar{k} , \bar{m} , сдвигом между центрами \bar{v}_0 и которая удовлетворяет условию

$$|F(v_i) - M(v_i)| \leq \varepsilon \quad (2)$$

при всех заданных v_i . ε — малое положительное число, определяющее точность совпадения $M(v)$ с $F(v)$.

$M(v)$ можно получить из $G(v)$, если сдвинуть его минимум (между двумя пиками) или максимум (при неразделенных линиях) в точку $v = 0$ и нормировать, аналогично $F(v)$, чтобы $M(0) = 1$.

Если $F(v)$ является точной суммой двух лоренцевых линий, то (2) можно удовлетворить при любом $\varepsilon > 0$ и определить тем самым \bar{k} , \bar{m} , \bar{v}_0 с любой точностью.

В действительности, при существовании экспериментальной искаженности $F(v)$ или превышающего ошибку опыта дисперсионного компонента [1], условие (2) не удастся выполнить при $\varepsilon < \varepsilon_{min}$. В этом случае ε_{min} определяет границу точности разложения $F(v)$ на лоренцевые компоненты.

Предлагаемый алгоритм разложения $F(v)$ на лоренцевые составляющие состоит из следующих операций.

1. Определение параметра δ в выражении

$$M(v) = N^{-1} \{ kp[k^2 + 4(v + 0,5v_0 + \delta)^2]^{-1} + mq[m^2 + 4(v - 0,5v_0 + \delta)^2]^{-1} \}, \quad (3)$$

где нормирующая постоянная

$$N = kp[k^2 + 4(0,5v_0 + \delta)^2]^{-1} + mq[m^2 + 4(\delta - 0,5v_0)^2]^{-1}.$$

Можно показать, что если $\delta = |0,5v_0 - v^*|_{min}$, где v^* является действительным корнем уравнения

$$16A_5v^5 - 16A_4v^4 + 8A_3v^3 - 8A_2v^2 + A_1v - A_0 = 0 \quad (4)$$

с коэффициентами:

$$\begin{aligned} A_5 &= pk + qm, \\ A_4 &= 4pkv_0 + qmv_0, \\ A_3 &= pkm^2 + 12pkv_0^2 + qk^2m, \\ A_2 &= 2pkm^2v_0 + 8pkv_0^3 + qk^2mv_0, \\ A_1 &= pkm^4 + 8pkm^2v_0^2 + 16pkv_0^4 + qk^4m, \\ A_0 &= qk^4mv_0. \end{aligned}$$

то $M(0)$ является экстремальным значением (максимумом или минимумом между двумя максимумами) функции $M(v)$.

2. Определение максимальной разницы

$$|D| = |F(v_i) - M(v_i)|_{max}. \quad (5)$$

3. Корректирование k или m .

Если D определяется при $v_i < 0$, то, оставляя m прежним, корригируем k

$$k_1 = k \{ 1 + SD[F(v_i)]^{-1} \}. \quad (6)$$

При $v_i > 0$ корригируем аналогичным образом параметр m .

Здесь $S < 0$ при разделенных пиках $F(v)$

и $S > 0$ при неразделенных пиках $F(v)$.

Для сходимости алгоритма необходимо иметь $|S| \ll 1$; оптимальным значением можно считать $|S| = 0,05$.

Полученные k_1 и m_1 подставляют в выражения (3)—(7). Цикл операций 1—3 повторяют до тех пор, пока

$$|D|_{r-1} > |D|_r, \quad (7)$$

где r — индекс повторения цикла.

4. Если при $(r+1)$ повторении условие (7) не выполняется, то следует корректирование

$$v_{0l} = v_0(1 + lt), \quad (8)$$

$$l = 1, 2, 3, \dots,$$

$$0 < t \ll 1; \text{ целесообразно } t = 0,02.$$

После каждого корректирования (8) цикл повторяется с операции 1, пока выполняется условие

$$|D|_{\min}^{(l-1)} > |D|_{\min}^{(l)}. \quad (9)$$

Если условие (9) не выполняется уже при $l = 1$, то, пока оно не выполнится, в (8) надо взять $l = -1, -2, -3, \dots$. Таким образом определяют минимальное значение $(|D|_{\min}^{(l)})_{\min}$.

Значения \tilde{k} , \tilde{m} , \tilde{v}_0 определяют лоренцевые линии, сумма которых соответствует $F(v)$, а $(|D|_{\min}^{(l)})_{\min}$ определяет точность разложения $F(v)$ на лоренцевые компоненты.

Если $F(v)$ не имеет различных пиков, то надо быть осторожным при применении коррекции v_0 . При одновременном увеличении k , m и уменьшении v_0 величина $M(v)$ изменяется мало и ввиду экспериментальной искаженности $F(v)$ $(|D|_{\min}^{(l)})_{\min}$ может определяться при ложных \tilde{k} , \tilde{m} , \tilde{v}_0 . В этом случае желательно работать с упрощенным алгоритмом без коррекции v_0 .

При широких линиях с низким отношением сигнал/шум определение нулевой линии является не очень точным. Ввиду этого нецелесообразно использование экспериментальных точек $F(v) < 0,5$.

Предложенный алгоритм программирован на языке MALGOL [5] для ЭЦВМ «Минск-22». Время разложения одного дублета без корректирований v_0 в среднем около 1 минуты, с корректированием v_0 около 5—8 минут.

В качестве примера применения данного алгоритма был разложен дублет в спектре ^{14}N раствора $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ в CH_3OH . Для лучшей различимости пиков от CH_3NO_2 и NO_3^- спектр был снят при 65°C на частоте $4,33 \text{ Мгц}$. Сигнал был разложен на две лоренцевые линии с ширинами на полувысоте (после введения поправки на неоднородность $\delta H_0 = 2 \text{ гц}$) $11,5 \pm 0,3 \text{ гц}$ (сигнал от CH_3NO_2) и $6,5 \pm 0,3 \text{ гц}$ (сигнал от NO_3^-).

CH_3NO_2 имеет сдвиг $3,95 \pm 0,05 \text{ м. д.}$ относительно NO_3^- . Полученный результат согласуется с данными Р. Ричардса [6], но противоречит М. Витановскому [7] и его универсальной шкале химических сдвигов ^{14}N . По-видимому вывод М. Витановского о равенстве химических сдвигов CH_3NO_2 и NO_3^- недостаточно обоснован.

Предложенный алгоритм был применен и при обработке спектров ^{14}N цианпиридинов [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кундла Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 209 (1970).
2. Салувере Т., Липпмаа Э., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 18, 445 (1969).
3. Rogers M. T., Woodbrey J. C., J. Phys. Chem., 66, 540 (1962).
4. Takeda M., Stejskal E. O., J. Amer. Chem. Soc., 82, 25 (1960).
5. Программы для ЭЦВМ «Минск-22», Сб., Таллин, 1966.
6. Herbison-Evans O., Richards R. E., Molec. Phys., 8, 19 (1964).
7. Witanowski M., Januszewski H., J. Chem. Soc. B, 1062 (1967).

Институт кибернетики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/VI 1969

T. SALUVERE, VAIGE SALUM, E. LIPPMAA

KAHE LORENTZI TÛUPI JOONE SUMMA KOMPONENTIDEKS LAHUTAMISE ALGORITM

Esitatakse algoritm kahe Lorentzi tÛupi joone summa lahutamiseks koostisosadeks.

T. SALUVERE, VAIGE SALUM, E. LIPPMAA

AN ALGORITHM FOR THE DIVISION OF A SUM OF TWO LORENTZ LINES TO COMPONENTS

An algorithm for the division of a sum of two Lorentz lines to components is presented.