

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 9

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.422.23 : 681.142

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ПЛОХО РАЗРЕШЕННЫХ СПЕКТРОВ ЯМР ПОЛИМЕРОВ НА ЭВМ

Л. Б. Стrogанов, Ю. А. Таран, Н. А. Платэ, Т. Зейферт

Разработана быстродействующая поисковая система для расчета параметров плохо разрешенных спектральных линий на ЭВМ, ориентированная на спектроскопию ЯМР полимеров. Специальная организация системы позволяет применять ее также для решения широкого круга задач, связанных с анализом плохо разрешенных экспериментальных кривых в самых различных областях физического и физико-химического эксперимента.

Результаты многих физико-химических методов исследования часто представляются зависимостью $F_{\text{эксп}}(x_i)$ ($1 \leq i \leq n$, где n – число экспериментальных точек), являющейся суммой нескольких m плохо разрешенных колоцкообразных компонент $f_k(x_i|\Pi_k)$, зависящих от некоторых параметров Π_k ($1 \leq k \leq m$).

Такая задача возникает, в частности, при изучении сложных масс-спектров [1], спектров ЯМР [2], оптических [3], мессбауэрских [4] спектров, спектров люминесценции [5, 6], при анализе плохо разрешенных хроматограмм [7], поляграмм [8], рентгенограмм [9] и т. д.

Возникает необходимость разработать методику, позволяющую резко повысить информативность плохо разрешенных спектров, особенно часто встречающихся при анализе именно полимерных образцов. Описание такой методики, успешно применяемой нами в течение ряда лет, составляет предмет настоящей статьи.

Хотя все дальнейшее изложение связано с анализом плохо разрешенных спектров ЯМР растворов полимеров, следует, однако, иметь в виду, что разработанные алгоритмы почти без изменения могут быть использованы при решении и всех других перечисленных задач.

Если известен аналитический вид компоненты $f_k(x_i|\Pi_k)$ (часто это функции типа Лоренца или Гаусса), можно рассчитать на ЭВМ модель спектра $F^{\text{мод}}(x_i|\Pi, A)$ $\Pi = \{\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_m\}$; $A = \{A_1, A_2, \dots, A_m\}$

$$F^{\text{мод}}(x_i|\Pi, A) = \sum_{k=1}^m A_k f_k(x_i|\Pi_k) \quad (1)$$

и, выбрав какой-либо формальный критерий сравнения экспериментальной ($F_{\text{эксп}}(x_i)$) и модельной ($F^{\text{мод}}(x_i|\Pi, A)$) спектральных функций, найти комбинацию параметров Π, A , соответствующую «наилучшему» совпадению модели с экспериментом.

По хорошо известным причинам в качестве такого критерия удобно использовать сумму квадратов отклонений (СКО) $F^{\text{мод}}(x_i|\Pi, A)$ от $F_{\text{эксп}}(x_i)$ для всех значений x_i [10, 11]

$$\text{СКО}(\Pi, A) = \sum_{i=1}^n [F_{\text{эксп}}(x_i) - F^{\text{мод}}(x_i|\Pi, A)]^2 \quad (2)$$

Тогда задача вычисления параметров плохо разрешенного спектра (Π, A) сводится к поиску такой их комбинации, которая соответствует глобальному минимуму функции СКО (Π, A).

Созданию алгоритмов, реализующих минимизацию функций типа (2) для различных $f_k(x_i|\Pi_k)$, посвящен ряд работ [1–9]. Сравнительно небольшое число управляемых параметров (2–10) при не очень плохом разрешении (каждая из компонент проявляется в спектре по крайней мере в виде «плеча») позволяет авторам работ [1–9] за разумное время работы ЭВМ найти минимум функций СКО, при-

меняя стандартные локальные методики поиска экстремума [3] и расчет СКО непосредственно по уравнениям (1), (2).

Для полимерного состояния вещества характерно ухудшение разрешения и увеличение числа параметров, входящих в уравнение модели спектральной функции. При этом ситуация существенно меняется: на поверхности СКО (Π, A) появляются локальные минимумы, значительно возрастает время счета, переходя подчас граничы разумного.

Рис. 1 дает представление о локальных минимумах. Несмотря на то, что F^{mod} мало отличается от $F^{\text{эксп}}$, набор параметров Π, A совершенно не похож на значения Π_0, A_0 (таблица).

Для решения широкого круга задач, связанных с анализом плохо разрешенных спектров, нами разработана весьма гибкая, быстродействующая система алгоритмов

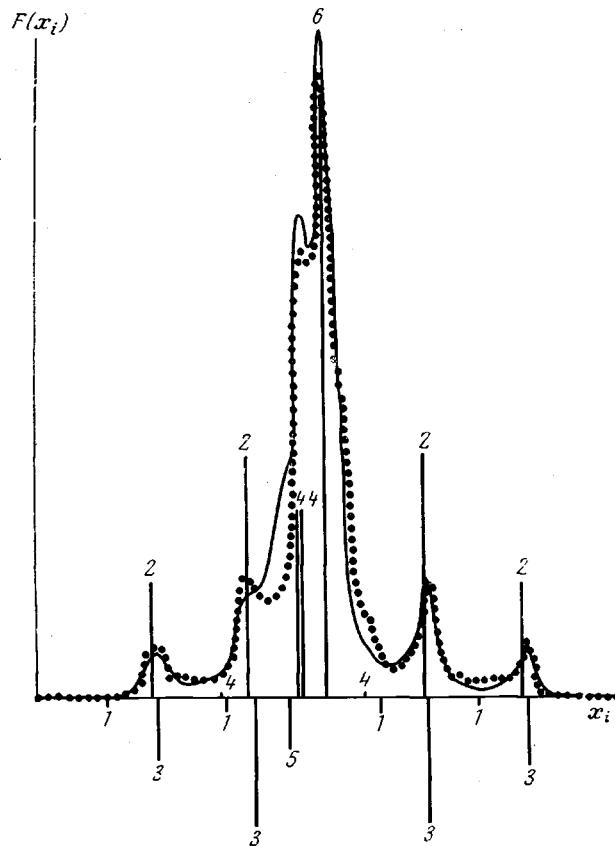


Рис. 1. Рассчитанный на ЭВМ точный аналог спектра метиленовых протонов ПММА с лоренцевой формой линии $F^{\text{эксп}}(x_i | \Pi_0, A_0)$ (сплошная кривая) и $F^{\text{mod}}(x_i | \Pi, A)$, соответствующая локальному минимуму (точки). Π_0, A_0 и Π, A см. таблицу. Здесь и на рис. 3 положения, высоты и номера вертикальных линий соответствуют компонентам спектра с нулевой шириной, принадлежащим различным конфигурациям тетрад мономерных звеньев:

1 — MMM; 2 — RMR; 3 — MMR; 4 — MRR; 5 — MRM; 6 — RRR

на языке АЛГОЛ-60 для трансляторов БЭСМ-АЛГОЛ и ТА-ИМ (БЭСМ-6, БЭСМ-4), позволяющая существенно продвинуться в область плохого разрешения и увеличения числа варьируемых параметров при вполне разумных затратах машинного времени.

Общее описание системы. Процесс поиска разбит на два этапа: вдали от минимума работает программа покоординатного поиска ПОИСК-1 [12], позволяющая сравнительно просто обходить локальные минимумы, но обладающая низким быстродействием. В окрестности минимума ее заменяет процедура минимизации методом скорейшего спуска [13, 14].

Ясно, что применение покоординатной тактики поиска несовместимо с непосредственным расчетом СКО по уравнениям (1), (2) из-за очень большого числа обращений к счету СКО. Счет СКО при покоординатном поиске поэтому организован так, что при каждом обращении пересчитывается лишь вклад в СКО, связанный с одной из составляющих компонент, вклады же остальных линий сохраняются без изменения в памяти ЭВМ.

Введем следующие обозначения.

F — матрица $(m+1)n$ (рис. 2). Первые m строк матрицы представляют собой таблицы функций формы каждой из m составляющих компонент $f_k(x_i|\Pi_k)=f_{ki}$, а $(m+1)$ -ая строка содержит значения $F^{\text{эксп}}(x_i)$.

INT — вектор-строка (3), m первых элементов которого суть A_k , а элемент $(m+1)$ равен -1:

$$\text{INT} = \{A_1, A_2, \dots, A_m, -1\} \quad (3)$$

MA — симметричная матрица (4) размерности $(m+1) \times (m+1)$

$$\text{MA} = F \cdot F^T \times \begin{vmatrix} \sum_i f_{1i}^2 & \sum_i f_{1i} f_{2i} & \dots & \sum_i f_{1i} f_{mi} & \sum_i f_{1i} F_i^{\text{эксп}} \\ \vdots & & & \ddots & \\ \sum_i f_{mi} f_{1i} & \sum_i f_{mi} f_{2i} & \dots & \sum_i f_{mi}^2 & \sum_i f_{mi} F_i^{\text{эксп}} \\ \sum_i F_i^{\text{эксп}} f_{1i} & \sum_i F_i^{\text{эксп}} f_{2i} & \dots & \sum_i F_i^{\text{эксп}} f_{mi} & \sum_i (F_i^{\text{эксп}})^2 \end{vmatrix} \quad (4)$$

B — прямоугольная матрица размерности $m(m+1)$, совпадающая с m первыми строками матрицы MA .

В этих обозначениях уравнения (1), (2) переходят в уравнение (5) [12]

$$\text{СКО} = \text{INT} \cdot \text{MA} \cdot \text{INT}^T. \quad (5)$$

Ясно, что при изменении какого-либо параметра k -ой компоненты спектра (покоординатный поиск) меняются лишь k -ые строка и столбец симметричной матрицы MA , что позволяет организовать программу счета СКО по уравнению (6), отличающуюся очень высоким быстродействием.

Такая организация расчета СКО компенсирует потери времени, связанные с применением покоординатной тактики поиска.

Еще большую экономию времени можно получить, если учесть следующее соображение. Интенсивности индивидуальных спектральных линий A_k входят в уравнение (2) линейно, поэтому как только алгоритм поиска переходит к варьированию интенсивностей A_k при фиксированных нелинейных параметрах Π задача существенно упрощается. Она заключается теперь в поиске минимума положительно определенной квадратичной формы (5) с постоянными коэффициентами (элементы матрицы MA не зависят от A_k). Решение этой задачи хорошо известно и сводится к нахождению корней системы линейных уравнений с расширенной матрицей B (нормальные уравнения). Мы использовали для этого алгоритм Гаусса [15].

Итак, общая схема работы поисковой системы вдали от минимума выглядит следующим образом.

Процедура ПОИСК-1 меняет какой-либо из нелинейных параметров Π_i . Программа счета СКО пересчитывает соответствующие столбцы и строки матриц F , MA и B , затем решает систему нормальных уравнений, находя набор интенсивностей INT , минимизирующий СКО при фиксированном Π , после чего по уравнению (5) рассчитывает окончательное значение суммы квадратов отклонений. Далее процедура ПОИСК-1 анализирует результат расчета и либо задает новое значение Π_i , либо изменяет следующий нелинейный параметр Π_{i+1} .

Численные значения параметров Функции $F^{\text{эксп}}(x_i | \Pi_0, A_0)$ и $F^{\text{мод}}(x_i | \Pi, A)$, соответствующей локальному минимуму СКО (П.А)

δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$	Π^*	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
1,87	1,82	1,79	1,91	1,97	1,85	0,66	0,66	0,62	0,09	0,025	28,425	18,75	56,25	9,375	84,375	
1,89	1,81	1,80	1,92	1,94	1,85	0,66	0,66	0,67	0,05	0,031	-1,142	87,606	-49,943	48,697	-6,272	81,392

* Π — полуправильна на полуправильной функции формы линий считается одинаковой для всех линий.
П р и м е ч а н и е. δ_i и A_i — химические сплиты и интенсивности компонент спектра, соответствуя различным конфигурациям тетрад мономерных звеньев ($i=1-6$ для тетрад МММ, КМР, ММР, МРМ, РМР, РРР соответственно). $\Delta\delta_i$ — разность б двух неэквивалентных метиленовых протонов для тетрад МММ, РМР, КМР и МРР ($i=1-4$ соответственно).

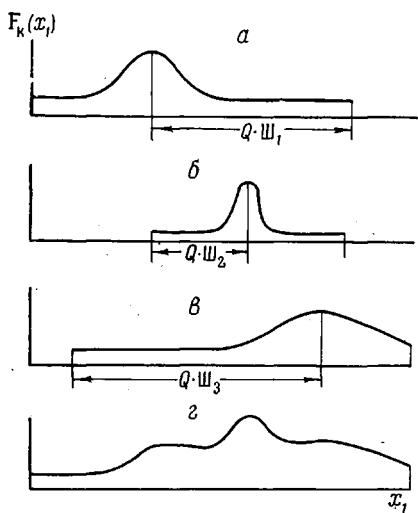


Рис. 2. Структура матрицы \mathbf{F} для $m=3$. $k=1$ (а); 2 (б); 3 (в) и 4 (г)

Номера i , соответствующие границам интервала $(x_k^{\max} - Q \cdot \bar{W}_k, x_k^{\max} + Q \cdot \bar{W}_k)$, заносятся в матрицу Γ размерности $2(m+1)$, а так как вне интервала, определяемого теперь столбцами k и l матрицы Γ , $F_{ki}=0$ или $F_{li}=0$, то интервал изменения индексов

Простота и наглядность покоординатного поиска дают возможность сравнительно легко организовать обход локальных минимумов [12]. Так, рис. 2 соответствует $F^{\text{мод}}(x; |\Pi, A)$, найденной программой после обхода локального минимума (рис. 1, таблица). $F^{\text{мод}}$ и $F^{\text{эксп}}$ практически совпадают. Совпадают и значения параметров Π_0 , A_0 и Π , A . Таким образом $\text{СКО} \approx 0$ и точка Π , A лежит очень близко от глобального минимума.

Расчет элементов матрицы $\mathbf{M}\mathbf{A}$. Наиболее медленной частью программы счета СКО оказывается расчет матричных элементов $\mathbf{M}\mathbf{A}_{kl}$ (6)

$$\mathbf{M}\mathbf{A}_{kl} = \sum_{i=1}^N F_{ki} \cdot F_{li} \quad (6)$$

Существенного увеличения скорости счета при работе с колоколообразными компонентами можно добиться, если считать $F_{ki}=0$ ($k \leq m$) на расстоянии $Q \cdot \bar{W}_k$ от ее максимума x_k^{\max} (\bar{W}_k – полуширина k -ой линии на полувысоте, x_k^{\max} – координата максимума k -ой компоненты спектра) (рис. 2).

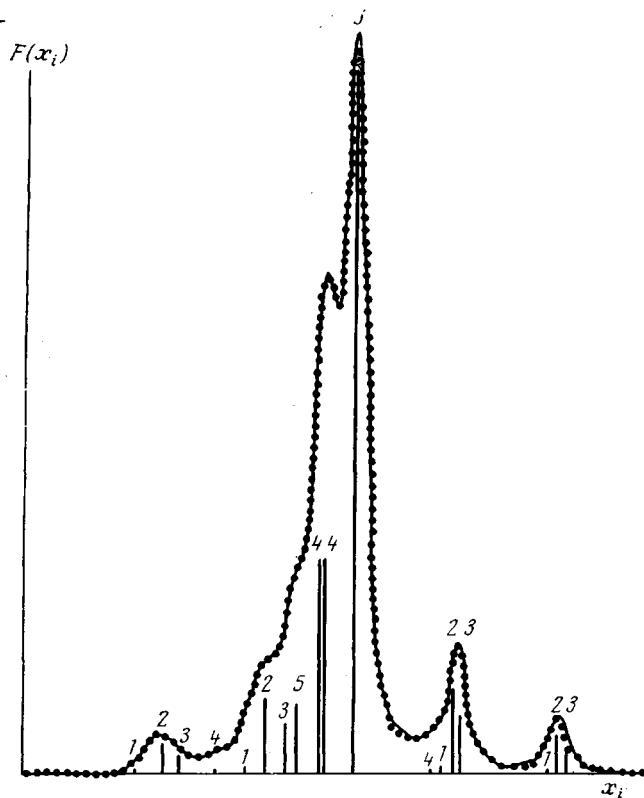


Рис. 3. Рассчитанный на ЭВМ точный аналог спектра метиленовых протонов ПММА с лоренцевой формой линии $F^{\text{эксп}}(x_i; |\Pi_0, A_0)$ (сплошная кривая) и $F^{\text{мод}}(x_i; |\Pi, A)$, соответствующая окрестности глобального минимума (точки)

суммирования в уравнении (6) значительно сужается:

$$MA_{kl} = \sum_{\min(\Gamma_{ik}, \Gamma_{il})}^{\max(\Gamma_{ik}, \Gamma_{il})} F_{ki} \cdot F_{li} \quad (7)$$

Соотношение между быстродействием и точностью счета элементов матрицы MA регулирует переменная Q . Например, для лоренцевой формы линии с $Q=3$ абсолютная погрешность расчета элемента $MA \sim 10^{-2}$, при $Q=7 \sim 10^{-5}$.

Если экспериментальный спектр $F_{\text{эксп}}(x_i)$ задан в виде непрерывной кривой и убывает практически до нуля в пределах интервала подгонки, бывает выгодно переписать уравнение (7) в интегральной форме (8)

$$MA_{kl} = \int_{-\infty}^{\infty} F_k(x) F_l(x) dx = \varphi(\Pi_k, \Pi_l) \quad (8)$$

Если известен аналитический вид зависимостей $F_k(x)$ и $F_l(x)$, то часто выражение $\varphi(\Pi_k, \Pi_l)$ можно получить также аналитически интегрированием уравнения (8). Знание зависимости $\varphi(\Pi_k, \Pi_l)$ позволяет рассчитывать элементы матрицы MA в несколько операций. В частности, для лоренцевой формы линий зависимость φ описывается уравнением (9) [12]

$$\varphi(\Pi_k, \Pi_{m+k}, \Pi_l, \Pi_{m+l}) = \pi \frac{\Pi_{m+k} \cdot \Pi_{m+l}}{\Pi_{m+k} + \Pi_{m+l}} \times \frac{1}{1 + \left(\frac{\Pi_k - \Pi_l}{\Pi_{m+k} + \Pi_{m+l}} \right)^2}, \quad (9)$$

где

$$f_{ki} = \frac{1}{1 + \left(\frac{x_i - \Pi_k}{\Pi_{m+k}} \right)^2}$$

Такой подход к расчету матричных элементов позволяет значительно снизить требования, предъявляемые системой к объему оперативной памяти ЭВМ и ее быстродействию. Подробный анализ возможностей такого подхода проведен в [12].

Использование таблично-заданной формы линии. Часто используемые функции формы линии обладают удобным свойством

$$f_k(x|\Pi_k) = f_k(ax+b); \\ a = a(\Pi_k), \quad b = b(\Pi_k), \quad (10)$$

позволяющим заменить вычисление функции при различных значениях параметров $f_k(x|\Pi_k)$ растяжением (скатием) и переносом начала координат кривой

$$\Phi(x) = f_k(x|\Pi_0)$$

(Π_0 – какие-либо фиксированные значения параметров Π_k).

Шаблон формы линии $\Phi(x)$ хранится в памяти машины в виде достаточно подробной таблицы, а преобразование координат реализует программа выборки из таблицы, характеризующаяся очень высоким быстродействием [12]. Скорость счета в этом случае не зависит от сложности функции формы линии $f_k(x|\Pi_k)$. Это дает большую экономию времени при применении сложных спектральных моделей. Другая возможность использования такого алгоритма предполагает добавление к образцу специального вещества, дающего в спектре одиночную линию, не перекрывающуюся с остальными и являющуюся эталоном формы линии. При обработке спектра таблица $\Phi(x)$ заполняется значениями, полученными интерполяцией экспериментальных точек линии эталона. При этом исходные предположения о форме линии сводятся к минимуму, в частности, отпадает необходимость аналитического задания функции формы линии $f_k(x|\Pi_k)$.

Гибкость системы. Хотя во введении и говорилось о том, что компоненты спектра – колоколообразные линии, выбранная нами организация системы позволяет использовать любые модели составляющих спектр компонент $f_k(x_i|\Pi_k)$, в частности



Рис. 4. Структура матрицы F для анализа спектра метиленовых протонов ПММА. $k=1$ (a); 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f) и 7 (g)

учитывать составляющие типа дрейфа нулевой линии [3] и составляющие, являющиеся сами достаточно сложными суперпозициями любых компонент.

Например, компонентами сложного спектра ЯМР часто бывают суперпозиции спектральных линий, относительные положения и интенсивности которых определяются собственными векторами некоторой матрицы. Так, рис. 1, 3 соответствуют анализу спектра метиленовых протонов атактического полиметилметакрилата (ПММА) на уровне тетрад мономерных звеньев. В двух из шести возможных конфигураций тетрад (MRM и RRR) (рис. 4, *d, e*) метиленовые протоны эквивалентны и, следовательно, их вклады в спектр будут одиночными линиями [16]. Оставшимся четырем тетрадам (MMM, RMR, MMR, MRR) (рис. 4, *a–c*) в спектре соответствуют квадруплеты AB, возникающие из-за спин-спинового взаимодействия неэквивалентных метиленовых протонов. Структура матрицы F в этом случае ясна из рис. 4.

Быстродействие. На рис. 5 приведены экспериментальная и модельная спектральные функции для резонанса метильных протонов сосиндиотактических сополимеров.

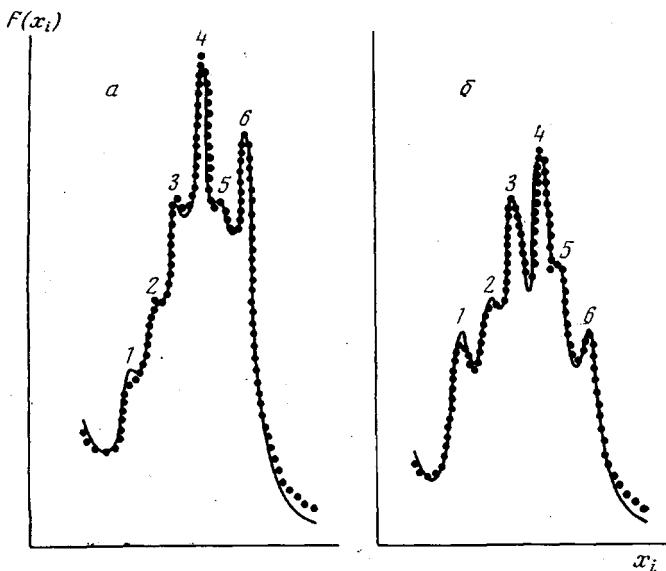


Рис. 5. Экспериментальная (сплошная кривая) и модельная (точки) формы линии спектра метильных протонов синдиотактических сополимеров MMA с MAK состава 38 (*a*) и 26 % MMA (*b*). Триады: KKK (1), KMK (2), MKK (3), MMK (4), MKM (5) и MMM (6) (M – звено MMA, K – MAK)

лимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой. Модельная функция является суперпозицией семи лоренцевых компонент с различными химическими сдвигами, ширинами и интенсивностями (седьмая линия моделирует «хвост» метиленовых протонов, и ее максимум лежит левее границы интервала подгонки) и зависит от 21 независимого параметра. Обработка спектра занимает 3–4 мин. на ЭВМ БЭСМ-6, включая время, которое уходит на построение графиков экспериментальной и модельной функции на АЦПУ.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 II 1973.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Luenberger, U. E. Dennis, *Analyt. Chem.*, **38**, 715, 1965.
2. W. D. Keller, T. R. Lusenbrink, C. H. Sederholm, *J. Chem. Phys.*, **44**, 782, 1966.
3. J. Pitha, R. N. Jones, *Canad. J. Chem.*, **44**, 3031, 1966.
4. В. Я. Галкин, В. П. Горьков, П. Н. Заикин, Р. Н. Кузьмин, А. А. Новакова, Сб. Вычислительные методы и программирование, вып. XXI, Изд-во МГУ, 1973, стр. 124.
5. Y. Uehara, *J. Chem. Phys.*, **50**, 961, 1969.
6. М. В. Фок, Труды ФИАН, **59**, 3, 1972.
7. L. U. Tung, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 775, 1969.
8. В. Е. Голендер, Я. Силис, А. Б. Розенблит, Сб. Автоматизация научных исследований, Рига, 1972, стр. 27.

9. Н. П. Жидков, Б. М. Щедрин, Ю. И. Федосеева, Сб. Вычислительные методы и программирование, вып. X, Изд-во МГУ, 1968, стр. 157.
10. Ю. В. Линник, Методы наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений, Физматгиз, 1958.
11. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», 1970.
12. Л. Б. Строганов, Диссертация, 1972.
13. М. И. Агеев, М. Г. Грюнберг, Ю. И. Марков, Т. М. Швакова, Алгоритмы, ВЦ АН СССР, 1969.
14. М. И. Агеев, Ю. И. Марков, Г. М. Швакова, Алгоритмы, ВЦ АН СССР, 1971.
15. J. W. Counts, Commun. of ACM, 1962, N 7, 126.
16. Л. Б. Строганов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.

УДК 541.64 : 620.192.5 : 535.8

АВТОМАТИЧЕСКИЙ ОПТИЧЕСКИЙ МИКРОМЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПЛАСТИФИКАТОРАХ

Ю. М. Лотменцев, Н. В. Лукьянова, Р. А. Малахов,
З. С. Исаева

Разработан автоматический оптический микрометод для изучения взаимодействия полимеров с пластификаторами. Метод позволяет оценивать скорость процесса набухания, его завершенность, а также следить за изменением структуры полимера при его взаимодействии с пластификатором.

Большинство методов исследования набухания не всегда позволяют получить достаточно полное представление о характере процесса совмещения полимера с пластификатором, об эффективности действия пластификатора и тем более об изменении структуры полимера при набухании.

Наиболее распространенные весовые и объемные методы исследования дают суммарную картину набухания, которая позволяет судить лишь о скорости и степени набухания полимера, и в значительно меньшей степени способны улавливать какие-либо изменения его структуры.

Электрические методы, основанные на изменении либо диэлектрических свойств набухающих композиций, либо их электропроводности [1] с трудом поддаются трактовке, поскольку указанные характеристики в значительной мере зависят от температуры, и в ряде случаев имеет место наложение процесса набухания и процесса термостатирования.

В связи с этим нами сделана попытка разработать поляризационный оптический микрометод, позволяющий сравнительно быстро и надежно изучать процесс набухания, а также получать информацию не только о скорости набухания, но и об изменении структуры полимера при взаимодействии его с пластификаторами.

Наиболее целесообразно применение этого метода при исследовании набухания оптически анизотропных полимеров. В этом случае при набухании полимера пластификатор обычно вызывает уменьшение анизотропности полимера в связи с разрушением тех или иных анизотропных образований. Измеряя интенсивность поляризованного света, проходящего через дисперсию полимера в пластификаторе, можно судить о процессах, протекающих при совмещении компонентов и о степени их завершенности. Принцип этого метода используется для определения температуры плавления кристаллических полимеров [2].

В случае непрозрачных или малопрозрачных смесей измеряется интенсивность отраженного поляризационного света. Блок-схема автоматической установки для изучения процесса взаимодействия полимеров с пластификаторами представлена на рис. 1. Автоматическая установка представляет собой сочетание поляризационного микроскопа, снабженного нагревательным столиком, фотоумножителем и электронной аппаратурой, предназначенной для стабилизации и выцрмления питающих напряжений, усиления фототоков и автоматической записи интенсивности проходящего через образец поляризованного света и температуры образца на самопищущем потенциометре ЭПП-09.

В описываемой установке может быть использована серийно выпускаемая электронная аппаратура, например, аппаратура, входящая в комплект фотоэлектронефелометров ФЭН-58-БУ.

Принцип действия установки сводится к следующему. Проходящий через образец поляризованный свет падает на катод фотоумножителя. Возникающий фототок усиливается и может быть измерен визуальным микроамперметром. В цепь микроамперметра включено балластное сопротивление. Падение напряжения на балластном сопротивлении, пропорциональное фототоку, регистрируется многоточечным потенциометром. На этом же потенциометре одновременно записывается температура образца.