

Zur Analyse von Bandenspektren, 2. Mitt.

Von

H. Lischka und G. Derflinger*

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juli 1968)

Das in ¹ angegebene Verfahren zur Auflösung überlappender UV-Banden wird in zweifacher Hinsicht verbessert: Es wird eine neue Methode zur Berechnung der Anfangswerte des Iterationsverfahrens entwickelt, außerdem wird durch Einführung zusätzlicher Restriktionen des Modells (Äquidistanz der einem Elektronenübergang zugehörigen Schwingungsbanden) die Zahl der zu schätzenden Parameter vermindert. Mit Hilfe des neuen Verfahrens ist es möglich, auch stark überlappende Schwingungsbanden zu isolieren.

The procedure for the resolution of overlapping UV-bands given in ¹ is improved in two respects: A new method to compute the starting values for the iterative least-squares procedure is developed; the number of parameters, which have to be estimated, is reduced by introducing an additional restriction to the model (equidistance of vibrational bands belonging to the same electronic transition). By means of this new procedure the isolation even of strongly overlapping vibrational bands is possible.

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ haben wir ein Verfahren zur automatischen Analyse von Bandenspektren beschrieben und auf UV-Spektren angewandt. Dieses Verfahren besteht im wesentlichen aus zwei Schritten: Zunächst werden mittels der zweiten Ableitung der Absorptionskurve die Anzahl der Banden sowie Näherungswerte ihrer Parameter (Bandenschwerpunkt λ_0 bzw. ν_0 , Halbwertsbreite w und Bandenhöhe ε_0) berechnet. Anschließend

* Institut für Statistik und Datenverarbeitung der Hochschule Linz.

¹ G. Derflinger und H. Lischka, Mh. Chem. **99**, 1851 (1968).

werden diese in einem Iterationsverfahren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verbessert.

Als Modell für eine Einzelbande verwendeten wir Gauß- bzw. Lorentzkurven, welche, wie die Erfahrung zeigt², der Bandengestalt am nächsten kommen:

1. Gaußkurve in λ (Wellenlänge)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\lambda - \lambda_0)^2/b^2} \quad (1)$$

2. Lorentzkurve in λ

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\lambda - \lambda_0)^2/b^2} \quad (2)$$

3. Gaußkurve in ν (Wellenzahl)

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\lambda_0/\lambda - 1)^2/b'^2} = \varepsilon_0 e^{-(\nu - \nu_0)^2/b^2}; \quad b = \frac{10^7 \cdot b'}{\lambda_0} \quad (3)$$

4. Lorentzkurve in ν

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\lambda_0/\lambda - 1)^2/b'^2} = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\nu - \nu_0)^2/b^2}; \quad b = \frac{10^7 \cdot b'}{\lambda_0} \quad (4)$$

Hierbei bezeichnet λ die Wellenlänge (gemessen in nm), ε den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten, ε_0 seinen Wert an der Stelle λ_0 des Maximums der isoliert gedachten Bande; ν ist die Wellenzahl in cm^{-1} ($\nu = 10^7/\lambda$). Der berechnete Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{\text{ber}, i}$ an der Stelle λ_i ist eine Summe von n Ausdrücken, die den Einzelbanden entsprechen; n ist die Zahl der Banden. Der Parameter b hängt mit der Halbwertsbreite w in folgender Weise zusammen:

$$\text{bei Gaußkurven:} \quad b = \frac{w}{2\sqrt{\ln 2}} = 0,601w \quad (5a)$$

$$\text{bei Lorentzkurven:} \quad b = \frac{w}{2}. \quad (5b)$$

Startwerte $\hat{\lambda}_{0k}$ bzw. $\hat{\nu}_{0k}$, $\hat{\varepsilon}_{0k}$ und \hat{b}_k für das Iterationsverfahren werden wie folgt erhalten: Für $\hat{\lambda}_{0k}$ werden diejenigen Werte von λ genommen, für die der zweite Differentialquotient ein Minimum aufweist. Für $\hat{\varepsilon}_{0k}$ setzen wir den an der Stelle $\hat{\lambda}_{0k}$ gemessenen Extinktionskoeffizienten $\hat{\varepsilon}_{0k} = \varepsilon(\hat{\lambda}_{0k})$. Hier, wie bei der Vorgabe des Startwertes \hat{b}_k liegt die Annahme zugrunde, daß an der Stelle $\hat{\lambda}_{0k}$ der Einfluß der übrigen Banden gegenüber dem der k -ten Bande vernachlässigt werden kann. Für eine isolierte Gauß- bzw. Lorentzkurve, Gln. (1, 2), ergibt sich für die zweite Ableitung $(d^2 \varepsilon/d\lambda^2)_{\lambda=\hat{\lambda}_{0k}} = \varepsilon''_{0k}$ an der Stelle $\hat{\lambda}_{0k}$

² J. S. Challice und G. M. Clarke, Spectrochim. Acta **21**, 791 (1965).

$$\varepsilon''_{0k} = -\frac{2\varepsilon_0 k}{b_k^2}$$

woraus

$$b_k = \sqrt{-\frac{2\varepsilon_0 k}{\varepsilon''_{0k}}} \quad (6)$$

folgt. Auch für die beiden anderen in den Gln. (3) bzw. (4) angegebenen Kurvenmodelle erhält man identische Resultate, nämlich

$$b'_k = \frac{1}{\lambda_0 k} \sqrt{-\frac{2\varepsilon_0 k}{\varepsilon''_{0k}}} \quad (7)$$

Die Bestimmung der Anzahl und ungefähren Lage der Banden bringt meist keine Schwierigkeiten mit sich; was jedoch die Berechnung der Halbwertsbreiten und Oszillatorenstärken betrifft, so konvergiert das in der früheren Arbeit¹ angeführte Iterationsverfahren in denjenigen Fällen nur sehr langsam, wo sich die einzelnen Banden allzu stark überlagern (so ist es mit der in¹ beschriebenen Methode in manchen Fällen nicht möglich, Anfangsparameter zu ermitteln, die es erlauben, stark überlappende Schwingungsbanden eines Elektronenüberganges zu isolieren). Für diese Schwierigkeiten fanden wir zwei Ursachen:

1. Die starke Überlagerung bewirkt, daß die Startwerte der Parameter, die unter der Annahme vollständiger Isolierung der Banden aus dem zweiten Differentialquotienten abgeschätzt wurden, zu weit von den wahren Werten entfernt liegen.

2. Die Anzahl der zu schätzenden Parameter ist zu groß.

Durch eine Modifizierung der Methode zur Berechnung der Startwerte und durch Hereinnahme zusätzlicher Restriktionen in das Modell (wodurch die Zahl der zu schätzenden Parameter verringert wird) konnten die oben genannten Schwierigkeiten umgangen werden, so daß nun auch die Auflösung sehr stark überlagerter Schwingungsstrukturen möglich ist*.

* *Piřha* und *Jones*³, die Gauß- bzw. Lorentzkurven an IR-Spektren anpassen, umgehen die Schwierigkeiten der iterativen Methode der kleinsten Quadrate durch eine Verbesserung in der Berechnung der Korrekturschritte⁴. Wir fanden jedoch, daß im Fall stark überlagerter UV-Spektren eine Beschleunigung der Konvergenz allein nicht genügt, denn sehr häufig konvergierte das Verfahren gegen physikalisch nicht sinnvolle Lösungen.

³ *J. Piřha* und *R. N. Jones*, *Canad. J. Chem.* **45**, 2347 (1967).

⁴ *J. Piřha* und *R. N. Jones*, *Canad. J. Chem.* **44**, 3031 (1966).

⁵ *L. Láng*, *Absorption spectra in the UV and visible region*, Akademiai Kiadó, Budapest 1959.

⁶ *P. Schuster*, Dissertation, Universität Wien 1966.

Verbesserung der Startwerte

Wie wir durch Versuche mit probeweiser Variation der Startwerte feststellen konnten, hängt das Konvergenzverhalten besonders stark von der Wahl der Anfangswerte der Parameter b_k der Halbwertsbreite ab. Wir entwickelten daher eine iterative Methode zur Abschätzung des Startparameters \hat{b}_k , die es gestattet, den Einfluß der restlichen Parameter auf die k -te Bande zu berücksichtigen.

Am Beispiel des Modells 1 (Gaußkurve in λ) wollen wir diese Iterationsmethode, die bei den übrigen Modellen ganz analog durchgeführt wird, kurz skizzieren:

Für ϵ''_{0k} erhält man

$$\epsilon''_{0k} = -\frac{2 \epsilon_{0k}}{b_k^2} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^n 2 \epsilon_{0i} \left[\frac{2 (\lambda_{0k} - \lambda_{0i})^2}{b_i^2} - 1 \right] / b_i^2 e^{-(\lambda_{0k} - \lambda_{0i})^2 / b_i^2}, \quad (8)$$

woraus die zur Iteration verwendeten Gleichungen

$$b_k^{\text{neu}} = \sqrt{\frac{2 \epsilon_{0k}}{\epsilon''_{0k} - \sum_{i \neq k} 2 \epsilon_{0i} \left[\frac{2 (\lambda_{0k} - \lambda_{0i})^2}{(b_i^{\text{alt}})^2} - 1 \right] / (b_i^{\text{alt}})^2 e^{-(\lambda_{0k} - \lambda_{0i})^2 / (b_i^{\text{alt}})^2}}} \quad (9)$$

$k = 1, 2 \dots n$

hergeleitet werden können. n bedeutet die Zahl der Maxima; λ_{0i} , ϵ_{0i} , ($i = 1, 2 \dots n$) werden in diesem Verfahren konstant gehalten. Wir verwenden die aus der Analyse des zweiten Differentialquotienten erhaltenen $\hat{\lambda}_{0i}$ und $\hat{\epsilon}_{0i}$. Die Gln. (9) werden nun in jedem Iterationsschritt zur Berechnung eines verbesserten Satzes von Werten b_i^{neu} aus dem alten Satz b_i^{alt} ($i = 1, 2 \dots n$) verwendet. Dieses Verfahren, welches

Tabelle 1. Die Werte der b'_k in den einzelnen Iterationsschritten am Beispiel des Cyclohexanons

Iterationsschritt	$b'_k \cdot 100$							
	r	$k =$	1	2	3	4	5	6
0			13,0	8,30	7,70	7,90	5,55	6,00
1			14,3	10,7	7,99	7,15	5,23	4,11
2			10,5	9,17	7,64	7,47	4,81	3,82
.								
.								
20			5,76	8,04	4,20	3,32	2,76	2,43
Werte aus der Fehlerquadratrechnung			3,31	3,32	2,71	2,43	2,25	2,67

b_i als Startwerte benützt, wird solange wiederholt, bis die Änderung der b_k unter eine vorgegebene Schranke fällt.

In Tab. 1 ist dieses Verfahren am Beispiel des Cyclohexanons (Abb. 1) unter Verwendung des Modells 3 (Gaußkurve in ν) demonstriert. Zum

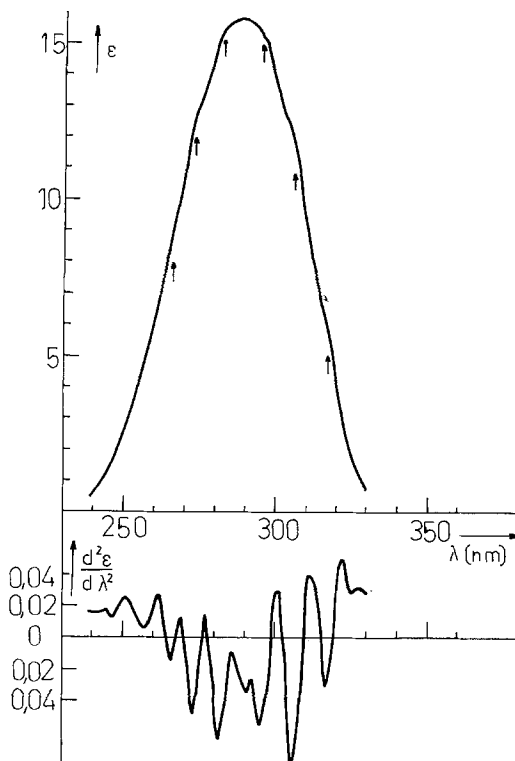


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Cyclohexanons und zweiter Differentialquotient. Die Pfeile bezeichnen die Stellen der Minima in der zweiten Ableitung

Vergleich sind in der letzten Reihe die Werte für b_k' angegeben, die aus der anschließenden Fehlerquadratrechnung erhalten werden.

Einführung zusätzlicher Restriktionen in das Modell

Die bloße Verbesserung der Startwerte allein genügt jedoch nicht immer, um bei starker Bandenüberlagerung ein hinreichend rasches Konvergieren der Fehlerquadratmethode in der Form, wie sie in¹ erläutert wurde, zu sichern. Deshalb führten wir noch zusätzliche Restriktionen ein, die die Zahl der zu ermittelnden Parameter vermindern. Eine physikalisch sinnvolle Einschränkung ist die Konstanthaltung der

Abstände $\Delta v_{0j}^{(k)} = v_{0j}^{(k)} - v_{0j+1}^{(k)}$ ($j = 1, \dots, M_k - 1$) zwischen benachbarten Schwingungsbanden desselben Elektronenüberganges; k bezeichnet hier die Nummer des Elektronenüberganges, M_k ist die Anzahl der Schwingungsterme. Unter Benützung des Bezugspunktes

$$v_0^{(k)} = \frac{1}{2} (v_{01}^{(k)} + v_{0M_k}^{(k)})$$

in der Mitte des Elektronenüberganges ergeben sich die $v_{0i}^{(k)}$ der einzelnen Schwingungsterme zu

$$v_{0i}^{(k)} = v_0^{(k)} + f_i^{(k)} \Delta v^{(k)} \quad (i = 1, 2, \dots, M_k), \quad (10)$$

wobei die Abkürzung

$$f_i^{(k)} = -\frac{M_k + 1}{2} + i$$

verwendet wurde. Die Numerierung der Schwingungsübergänge beginnt stets bei dem mit der kleinsten Wellenzahl.

Bei Umrechnung auf die λ -Skala erhalten wir aus (10) für $\lambda_{0i}^{(k)}$

$$\lambda_{0i}^{(k)} = \frac{10^7 \lambda_0^{(k)}}{10^7 + f_i^{(k)} \lambda_0^{(k)} \Delta v^{(k)}} \quad (11)$$

und für die Differenz $v - v_{0i}^{(k)}$

$$v - v_{0i}^{(k)} = \frac{10^7 \left[\lambda_0^{(k)} (10^7 - f_i^{(k)} \Delta v^{(k)} \lambda) \right]}{\lambda_0^{(k)} \left[\frac{10^7 \lambda}{\lambda_0^{(k)}} - 1 \right]} \quad (12)$$

Als vorläufige zusätzliche Restriktion führten wir die Gleichheit aller $b_i^{(k)}$ innerhalb einer Elektronenbande ein:

$$b_i^{(k)} = b^{(k)}. \quad (13)$$

Unter Berücksichtigung der Restriktionen (11), (12) und (13) ergeben sich aus den Gln. (1)–(4) die neuen Modelle zu:

1. Gaußkurve in λ

$$\epsilon_{\text{ber}} = \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \epsilon_{0i}^{(k)} e^{-(\lambda - \lambda_{0i}^{(k)})^2 / (b^{(k)})^2}; \quad \lambda_{0i}^{(k)} = \frac{10^7 \lambda_0^{(k)}}{10^7 + f_i^{(k)} \lambda_0^{(k)} \Delta v^{(k)}} \quad (14)$$

2. Lorentzkurve in λ

$$\epsilon_{\text{ber}} = \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \frac{\epsilon_{0i}^{(k)}}{1 + (\lambda - \lambda_{0i}^{(k)})^2 / (b^{(k)})^2}; \quad \lambda_{0i}^{(k)} = \frac{10^7 \lambda_0^{(k)}}{10^7 + f_i^{(k)} \lambda_0^{(k)} \Delta v^{(k)}} \quad (15)$$

3. Gaußkurve in ν

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{ber}} &= \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \epsilon_{0i}^{(k)} e^{-(\nu - \nu_{0i}^{(k)})^2 / (b^{(k)})^2} = \\ &= \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \epsilon_{0i}^{(k)} e^{-[\lambda_0^{(k)} (10^7 - f_i^{(k)} \lambda \Delta \nu^{(k)}) / (10^7 \lambda - 1)]^2 / (b^{(k)})^2}, \\ b^{(k)} &= \frac{10^7 \cdot b'^{(k)}}{\lambda_0^{(k)}} \end{aligned} \quad (16)$$

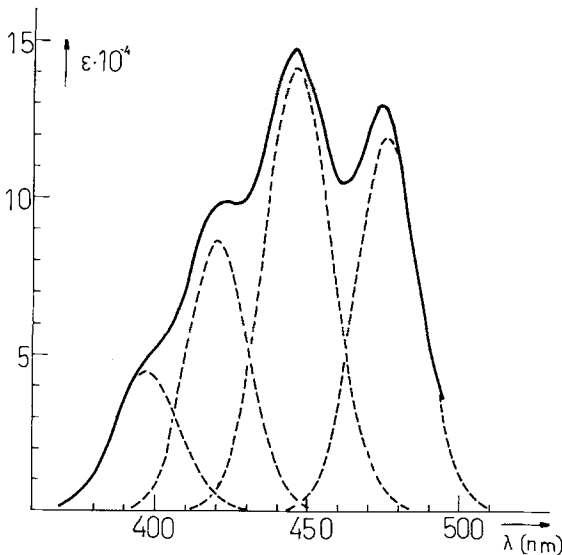


Abb. 2.

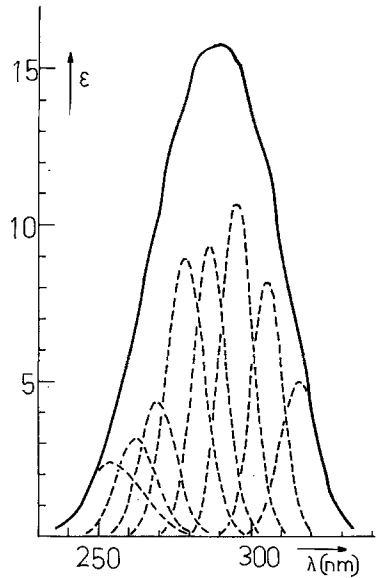
Abb. 2. Analyse des UV-Spektrums des α -Carotins nach Modell (18)

Abb. 3

Abb. 3. Analyse des UV-Spektrums des Cyclohexanons nach Modell (18)

4. Lorentzkurve in ν

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{ber}} &= \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \frac{\epsilon_{0i}^{(k)}}{1 + (\nu - \nu_{0i}^{(k)})^2 / (b^{(k)})^2} = \\ &= \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \frac{\epsilon_{0i}^{(k)}}{1 + [\lambda_0^{(k)} (10^7 - f_i^{(k)} \lambda \Delta \nu^{(k)}) / (10^7 \lambda - 1)]^2 / (b^{(k)})^2} \\ b^{(k)} &= \frac{10^7 b'^{(k)}}{\lambda_0^{(k)}} \end{aligned} \quad (17)$$

wobei n_e die Anzahl der Elektronenbanden bedeutet.

Tabelle 2. Bandenparameter und Oszillatorenstärken

Spektrum	Elektronen- bande	Schwingungs- bande	i	Schwerpunkt der einzelnen Schwingungsbande	$\lambda_{0i}^{(k)}$, nm	Extinktions- koeffizient im Maximum der Schwingungsbande	Parameter der Bandenbreite	Oszillatoren- stärke
	k					$\epsilon_{0i}^{(k)}$ mol ⁻¹ l cm ⁻¹	$b_i^{(k)} \cdot 100$	f_i
α -Carotin ^a	1		1	475,9	119 400	2,92	0,616	
			2	446,3	141 200	3,43	0,856	
			3	420,1	86 500	3,45	0,528	
			4	396,9	44 600	4,19	0,330	
Cyclohexanon ^a	1		1	315,3	5,05	2,67	$3,66 \cdot 10^{-5}$	
			2	304,9	8,28	2,25	$5,06 \cdot 10^{-5}$	
			3	295,3	10,79	2,43	$7,12 \cdot 10^{-5}$	
			4	286,2	9,35	2,71	$6,87 \cdot 10^{-5}$	
			5	277,7	8,93	3,32	$8,03 \cdot 10^{-5}$	
			6	269,7	4,38	3,31	$3,93 \cdot 10^{-5}$	
			7	262,1	3,16	3,88	$3,33 \cdot 10^{-5}$	
			8	254,9	2,38	6,01	$3,88 \cdot 10^{-5}$	
Benzyliden- indandion-(1,3) ^b	3		1	236,8	20 460	6,61	0,437	
			2	269,5	3 997		0,024	
			3	250,8	6 443	2,03	0,083	
	4		1	314,1	13 920	3,60	0,129	
			2	297,2	7 439		0,069	
			3	282,1	4 572		0,042	
	4		1	352,6	19 570		0,124	
			2	339,0	30 700	2,81	0,194	
			3	326,5	20 110		0,127	

Zur Berechnung der Oszillatorstärken siehe¹.^a Analyse nach Modell (18).^b Analyse nach Modell (16).

Mit den auf Grund dieser Modelle nach der Methode der kleinsten Quadrate¹ erhaltenen Werten kann das Iterationsverfahren unter Auf-

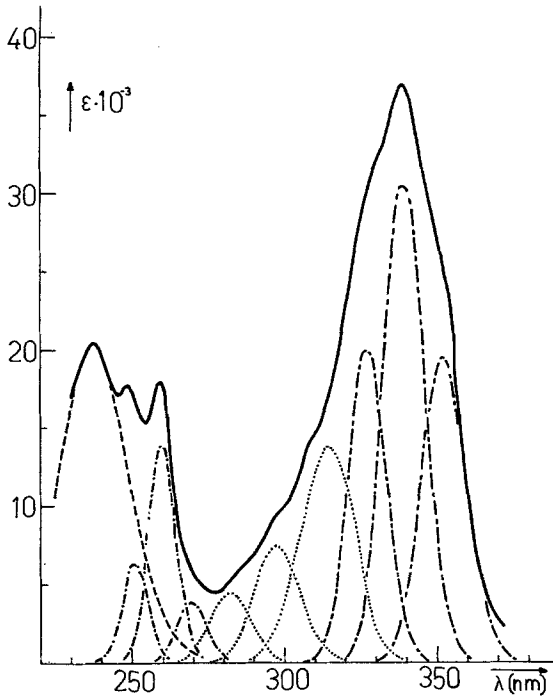


Abb. 4. Analyse des Spektrums des Benzylidenindandions-(1,3) nach Modell (16). Banden, die in gleicher Art gezeichnet sind, gehören zu demselben Elektronenübergang

hebung der Restriktion (13) fortgesetzt werden. Für das Bandenmodell Gaußkurve in ν wird daher ε angesetzt als

$$\varepsilon = \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{i=1}^{M_k} \varepsilon_{0i}^{(k)} e^{-[\lambda_0^{(k)}(10^7 - \nu_i^{(k)}) \Delta \nu^{(k)} / (10^7 \lambda) - 1]^2 (b_i^{(k)})^2}$$

$$b_i^{(k)} = \frac{10^7 b_i^{(k)}}{\lambda_0^{(k)}}. \quad (18)$$

Für die restlichen Bandenmodelle ergeben sich analoge Gleichungen.

Anwendungsbeispiele und Diskussion der Ergebnisse

Bei Durchrechnung einer Anzahl von Spektren erwies sich das Modell Gaußkurve in ν , Gl. (18), den restlichen, insbesondere der Lorentzkurve, überlegen. In den Abb. 2 und 3 und in Tab. 2 ist die Analyse der UV-

Spektren des Cyclohexanons und des α -Carotins⁵ mit Hilfe von Gaußkurven in ν dargestellt. Allerdings konvergierte in manchen Fällen, in denen aus dem Spektrum zu wenig Information über die Anzahl und die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den entsprechenden Elektronenübergängen enthalten ist, das Iterationsverfahren gegen physikalisch nicht sinnvolle Lösungen — so z. B. beim Spektrum des Benzylidenindandions-(1,3)⁶. Wurde jedoch die Restriktion (13) festgehalten, so ergab sich auch hier eine physikalisch sinnvolle Lösung (vgl. Abb. 4 und Tab. 2)*.

Für das intensivste Absorptionsmaximum des Benzylidenindandions-(1,3) bei ~ 339 nm besteht die Möglichkeit, entweder einen oder zwei Elektronenübergänge anzunehmen. Die Äquidistanz je drei der Banden und die Rechnungen, die für beide Möglichkeiten durchgeführt wurden, sprechen für das Auftreten von zwei Elektronenübergängen; bei ~ 238 nm wurde eine gesonderte, in ihre Komponenten nicht aufzuspaltende Bande angesetzt. Bei diesem Spektrum sowie bei dem des Cyclohexanons (Abb. 2) nahmen wir noch zusätzlich Übergänge an, die bei einer Analyse auf Grund des zweiten Differentialquotienten nicht mit Sicherheit erkannt wurden, die Genauigkeit der Anpassung jedoch erheblich verbesserten.

Der zusätzliche Aufwand für die Gewinnung der Startwerte und die Einführung von neuen Modellen erweist sich als durchaus gerechtfertigt, da es sich herausstellte, daß bei komplizierteren Spektren das Verfahren häufig gegen ein Nebenminimum konvergierte, wenn die Startwerte schlecht gewählt worden waren.

Das Spektrum des Cyclohexanons wurde auf einem Gerät der Firma Bausch & Lomb Spectronic 505 in Cyclohexan zur UV-Spektroskopie (Merck) aufgenommen. Die für die Rechnungen notwendigen Programme wurden in FORTRAN IV erstellt und auf der Anlage der TH-Wien, IBM 7040, gerechnet.

Wir danken dem Vorstand des Institutes für Theoretische Chemie, Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky, für anregende Diskussionen und die Durchsicht des Manuskriptes; dem Vorstand des Institutes für Numerische Mathematik der Techn. Hochschule in Wien, Herrn Prof. Dr. H. Stetter, sind wir für die Bereitstellung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

* Absorptionskurve und 2. Ableitung siehe 1.