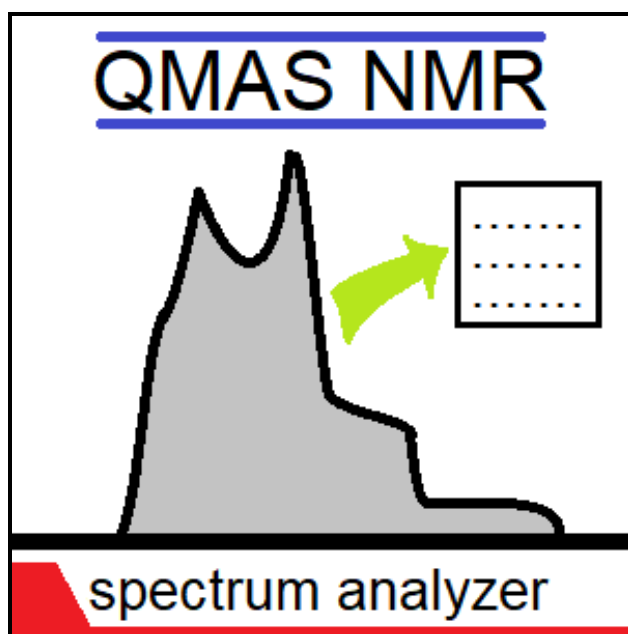


Руководство пользователя

к программе

QMAS NMR Spectrum Analyzer

Версия 1.0



Май 2019

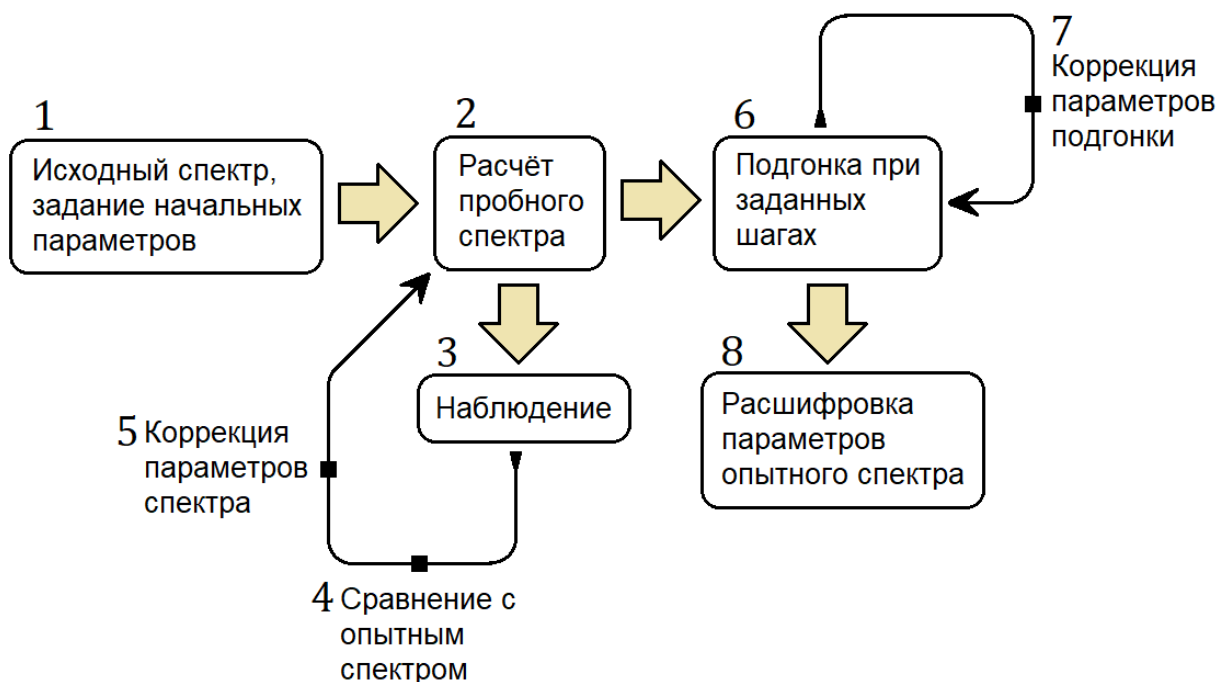
Содержание

Для чего эта программа?	3
Установка пакета	5
Начало работы.....	6
Расчёт спектра	7
Аппроксимация спектра	10
Задание параметров.....	10
Выполнение аппроксимации	12
Настройки.....	16
Технические константы	16
Режим общих параметров.....	17
J-coupling	18
Ошибка аппроксимации.....	19
Скорость градиентного спуска	19
Для опытных пользователей	21
Удобный подход при аппроксимации спектра	21
Самостоятельное добавление функционала	22
Дополнительно	23

Для чего эта программа?

Данный программный пакет предназначен для расчёта и аппроксимации спектра ЯМР квадрупольных ядер в поликристалле при быстром вращении образца под магическим углом для центральной линии $(-1/2 - +1/2)$ во втором порядке теории возмущений¹.

Принципиальная схема работы с интерфейсом программы:



На данной схеме стрелками указаны все возможные пути, которые может пройти пользователь, при работе с программой. Наиболее длинным (и полным) является путь, соответствующий последовательному выполнению всех шагов, помеченными цифрами 1-8. Все шаги перечислены ниже:

1. Для работы с программой нужно выбрать исходный экспериментальный спектр, параметры которого требуется уточнить. Также пользователь должен задать начальные параметры для пробного спектра, который затем может быть подогнан вариацией параметров.

¹

Для справки, в данном случае частота перехода описывается так:

$$\omega_{-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}}^{(2)fastMAS} = \omega_0 - \frac{1}{6\omega_0} \omega_Q^2 \left\{ I(I+1) - \frac{3}{4} \right\} \cdot \{ D(\varphi, \eta) \cos^4 \theta + E(\varphi, \eta) \cos^2 \theta + F(\varphi, \eta) \},$$

где:

$$D(\varphi, \eta) = \frac{21}{16} - \frac{7}{8} \eta \cos(2\varphi) + \frac{7}{48} (\eta \cos(2\varphi))^2$$

$$E(\varphi, \eta) = -\frac{9}{8} + \frac{1}{12} \eta^2 + \eta \cos(2\varphi) - \frac{7}{24} (\eta \cos(2\varphi))^2$$

$$F(\varphi, \eta) = \frac{5}{16} - \frac{1}{8} \eta \cos(2\varphi) + \frac{7}{48} (\eta \cos(2\varphi))^2$$

$$\omega_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I-1)\hbar}$$

2. Производится единственный расчёт спектра с указанными параметрами. Строится его график.
3. Графики экспериментального и расчётного спектров накладываются друг на друга при построении.
4. Так что после наблюдений можно заметить их различия.
5. Исходя из характера различия спектров, пользователь может скорректировать параметры расчёта пробного спектра, чтобы обеспечить сходимость при подгонке.
6. Осуществляется подгонка расчётного спектра под экспериментальный с помощью вариации параметров при заданных параметрах аппроксимации (погрешности, шагов по параметрам, метод аппроксимации и т.д.).
7. Чтобы ускорить аппроксимацию или увеличить её точность, возможно корректировать её параметры.
8. После окончания процесса аппроксимации (выполнения условия остановки итерации или на усмотрение пользователя), сразу же будут доступны параметры, при которых достигается наилучшее приближение для опытного спектра. Данные параметры и являются результатом работы программы.

Виды схем работы (с указанием номеров шагов, которые при этом выполняются):

А) Ручная **1 -> {2 -> 3 -> 4 -> 5} × n, n ≥ 1**

Б) Быстрая **1 -> {2 -> 3 -> 4 -> 5} × 2 -> 6 -> 8**

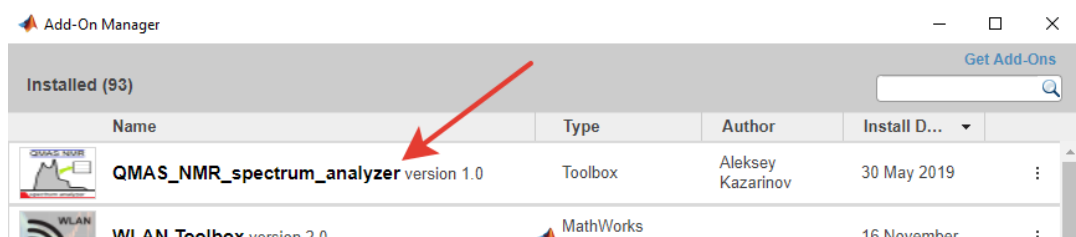
В) Точная: **1 -> {2 -> 3 -> 4 -> 5} × n -> {6 -> 7} × m -> 8, n ≥ 2, m ≥ 2)**

Установка пакета

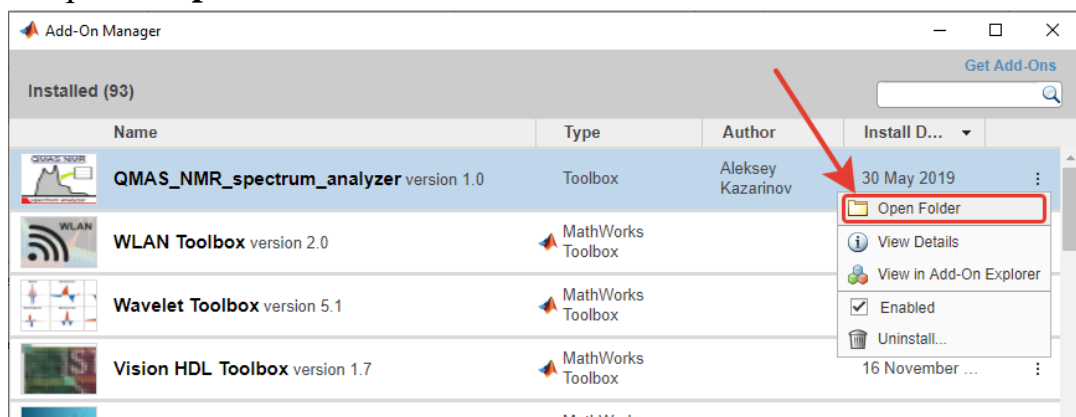
Программный пакет поставляется в виде MATLAB Toolbox с именем **QMAS_NMR_spectrum_analyzer.mltbx**.

Чтобы установить² этот пакет в ОС Windows, необходимо:

- 1) Запустить MATLAB через меню «Пуск».
- 2) Нажать кнопку меню «Open» -> «Open...».
- 3) В открывшемся проводнике перейти в место расположения загруженного пакета и выбрать его, нажав на соответствующую кнопку. Откроется окно **Add-on Manager**, начнётся автоматическая установка.
- 4) По завершении установки (Сообщение «*Installation completed*») нажать кнопку «**Finish**». В списке установленных пакетов появится «QMAS_NMR_spectrum_analyzer»:



- 5) Для перехода в каталог пакета, нужно нажать на значок «...» справа, выбрать «Open Folder»:



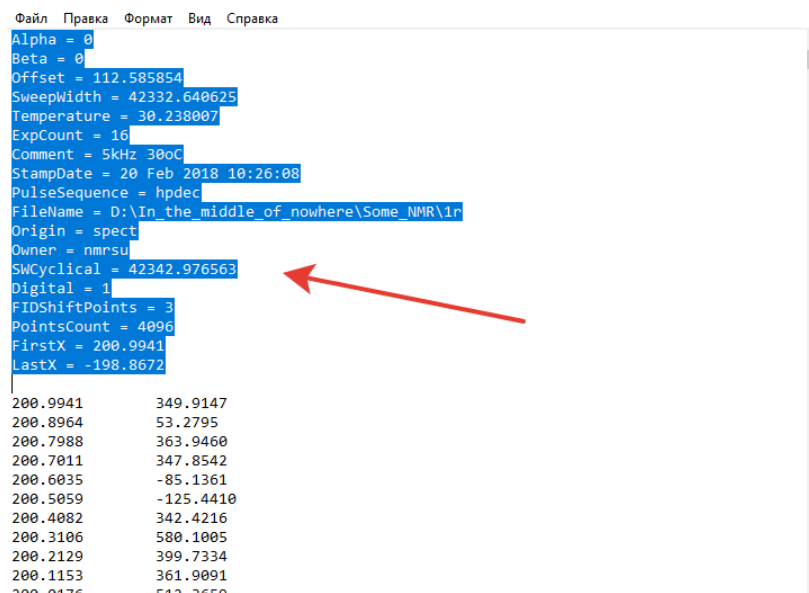
Установка завершена!

² Данный способ проверялся в MATLAB версии 2018b, поэтому могут быть незначительные отличия для других версий. Суть способа установки от этого не меняется.

Начало работы

Чтобы приступить к обработке спектров, сначала необходимо подготовить файл со спектром. Программа способна обрабатывать файлы расширением «*.txt» без заголовка.

Если в файле имеется заголовок, например:



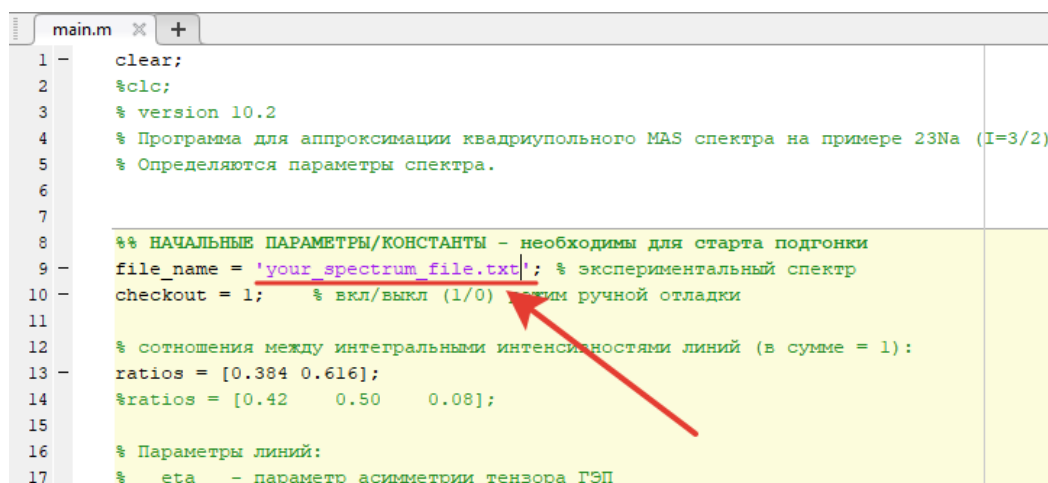
```
Файл  Правка  Формат  Вид  Справка
Alpha = 0
Beta = 0
Offset = 112.585854
SweepWidth = 42332.640625
Temperature = 30.238007
ExpCount = 16
Comment = 5kHz 30oC
StampDate = 20 Feb 2018 10:26:08
PulseSequence = hpdec
FileName = D:\In_the_middle_of_nowhere\Some_NMR\1r
Origin = spect
Owner = nmrsu
SWCyclical = 42342.976563
Digital = 1
FIDShiftPoints = 3
PointsCount = 4096
FirstX = 200.9941
LastX = -198.8672

200.9941      349.9147
200.8964      53.2795
200.7988      363.9460
200.7011      347.8542
200.6035      -85.1361
200.5059      -125.4410
200.4082      342.4216
200.3106      580.1005
200.2129      399.7334
200.1153      361.9091
200.0176      512.2660
```

То его необходимо удалить так, чтобы численные значения шли с самого начала (без пустых строк перед ними).

Подготовленный файл должен быть помещён в один каталог с установленным пакетом.

Далее необходимо открыть в MATLAB файл «**main.m**», в начале файла, раздел «**Начальные данные/константы**» необходимо установить значение переменной **file_name**, вписав туда имя обрабатываемого спектра, как показано ниже:



```
main.m  X  +
1 - clear;
2 - %clc;
3 - % version 10.2
4 - % Программа для аппроксимации квадрупольного MAS спектра на примере 23Na (I=3/2)
5 - % Определяются параметры спектра.
6
7
8 - %% НАЧАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ/КОНСТАНТЫ - необходимы для старта подгонки
9 - file_name = 'your_spectrum_file.txt'; % экспериментальный спектр
10 - checkout = 1; % вкл/выкл (1/0) режим ручной отладки
11
12 - % соотношения между интегральными интенсивностями линий (в сумме = 1):
13 - ratios = [0.384 0.616];
14 - %ratios = [0.42 0.50 0.08];
15
16 - % Параметры линий:
17 - % eta - параметр асимметрии тензора ГЭП
```

Расчёт спектра

Программа позволяет осуществить расчёт и построение спектра по заданным параметрам. Предварительный расчёт спектра нужен для установки оптимальных для начала подгона начальных параметров линий.

Чтобы рассчитать пробный спектр, необходимо перейти в «режим ручной отладки». Для этого нужно установить значение переменной *checkout*=1. Далее необходимо ввести параметры линий в файле «**main.m**»:

- 1) Соотношения между интегральными интенсивностями линий (вкладов) через веса. Несколько линий в спектре могут быть из-за существования неэквивалентных позиций квадрупольных ядер в кристалле. При этом сумма весов интенсивностей всех линий нормирована на единицу: $\sum_i r_i = 1$, где r_i - вес отдельной линии.
- 2) Параметр асимметрии тензора ГЭП η .
Здесь и ниже параметры указываются специфично для каждой линии.
- 3) Константа квадрупольного взаимодействия $Chi = \frac{e^2 q Q}{h}$.
- 4) Изотропный химический сдвиг δ_{iso} . Формально он представляется как сдвиг по частоте относительно медианы спектра («gravity center» в англоязычной литературе).
- 5) Параметры лоренцевой и гауссовой линий по отдельности, а также соотношение α между их интегральными интенсивностями.

Пояснения того, как это сделать, приводятся на примере 2-х линий (вкладов) ниже.

- 1) Относительные интегральные интенсивности вкладов:
`ratios = [0.384 0.616];`
- 2) Далее для каждой линии задаются свои параметры согласно их позиции в списке [eta, Chi, delta, sigma, alpha], где:

eta	параметр асимметрии тензора ГЭП
Chi	квадрупольная константа (МГц)
delta	сдвиг спектра, delta iso (м.д.)
sigma	ширина (дисп.)спектр. линии от отдельного монокристалла (Гц)
gamma	параметр масштаба лоренцевой линии (Гц)
alpha	соотношение между гауссовым и лоренцевым типами линий (0 – только Лоренцева, 1 – только Гауссова)

```
params1 = [0    1.2590    12.0    80.0000    78.000    0];  
params2 = [0    1.511     13.0    80.0000    88.000    0];
```

- 3) Затем данные параметры необходимо запаковать в массив *params* всех параметров спектра:
`params = [params1; params2];`

Важно! Если спектр состоит из одной линии (вклада), то необходимо задать `params = [params1];`

Пример итоговых начальных параметров представлен ниже:

```
8      %% НАЧАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ/КОНСТАНТЫ - необходимы для старта подгонки
9      file_name = 'id9117_93340_NaBiO3_23Na.023.001.lr_mod.txt'; % экспериментальный спектр
10     checkout = 1; % вкл/выкл (1/0) режим ручной отладки
11
12     % соотношения между интегральными интенсивностями линий (в сумме = 1):
13     ratios = [0.384 0.616];
14
15     % Параметры линий:
16     % eta - параметр асимметрии тензора ГЭП
17     % Chi - квадрупольная константа (MHz)
18     % delta - сдвиг спектра, delta iso (ppm)
19     % sigma - ширина (дисп.) спектр. линии от отдельного монокристалла (Hz)
20     % gamma - параметр масштаба лоренцевой линии (Hz)
21     % alpha - соотношение между гауссовым и лоренцевым типами линий
22     % 0 - соот. только лоренцевой линии, 1 - гауссовой
23
24     % Все функции в данной программе принимают параметры линий согласно их
25     % позиции. Порядок следования параметров для линий:
26     % [eta, Chi, delta, sigma, gamma, alpha]
27
28     params1 = [0 1.2590 12.0 80.0000 78.000 0];
29     params2 = [0 1.511 13.0 80.0000 88.000 0];
30
31     params = [params1; params2];
32
```

Далее необходимо задать технические параметры (см. раздел «**Технические константы**» из главы «**Настройки**» настоящего руководства).

Теперь можно запустить расчёт спектра, нажав на «**Run**» в меню MATLAB:



Расчёт займет некоторое время (как правило, несколько секунд), после чего прозвучит характерных звуковой сигнал и появится окно с графиком.

В консоль выведется исключение, вызванное включенным режимом отладки, который был установлен ранее в виде построения пробного спектра:

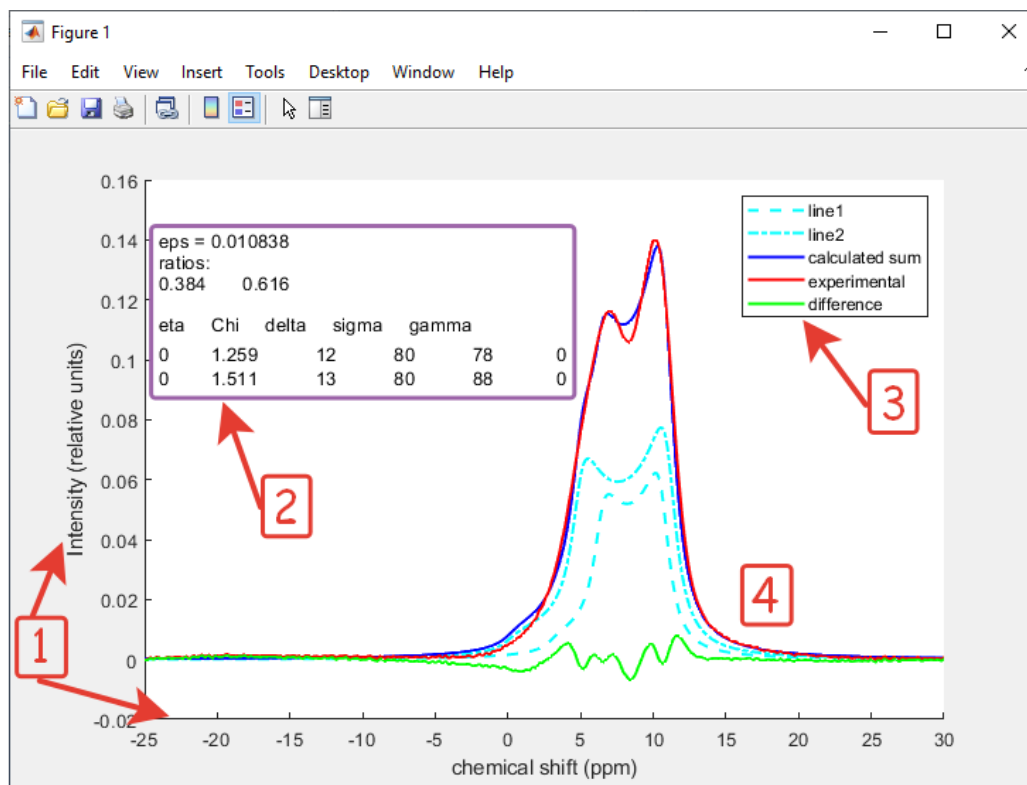
```
Command Window
>> main
Undefined function or variable 'stop'.

Error in main (line 124)
    stop % ВКЛЮЧЕН РЕЖИМ РУЧНОЙ ОТЛАДКИ

fx >>
```

Данное сообщение можно игнорировать. Оно сигнализирует о том, что расчёт спектра и построение его графика завершены.

Ниже представлен пример построенного графика. Рассмотрим его подробнее.



Пояснения к рисунку:

- 1) Интенсивности экспериментального (красный) и рассчитанного спектров (синий) интегрально нормированы на единицу. Важно: ось хим. сдвига имеет нестандартное направление («-» -> «+»).
- 2) Для удобства выводится таблица, где указано расхождение между расчётным и опытным спектрами ($eps=0.010838$) и параметры расчётного спектра, при которых оно достигается (заданы ранее). Расхождение (ошибка) считается согласно выбранному методу (по умолчанию: среднеквадратичное отклонение с весами, пропорциональными интенсивности экспериментального спектра)
- 3) В легенде линии отображаются в том порядке, в каком они следуют в заданных массивах ratios и params (см. ранее). Первые две линии отображаются штрихом и штрихпунктиром соответственно. Остальные линии (при наличии) изображаются точками. Зелёным цветом помечен график различия экспериментального и рассчитанного спектров.
- 4) Ориентируясь на различия между спектрами, можно установить более подходящие параметры для вкладов, которые для удобства отображаются по отдельности. Более тонкая ручная настройка возможна при учёте зелёного графика, отображающего расхождение.

Аппроксимация спектра

Перед тем как переходить к подгонке спектра, нужно быть уверенным, что начальные параметры заданы корректно, а именно:

А) указано подходящее число линий (вкладов)

Б) установлены их приемлемые относительные веса

Данный критерий требует некоторого опыта, чтобы его удовлетворить. Часто это не так сложно. Нужно попробовать несколько разных вариантов компоновки линий и выбрать подходящий вариант.

Подгонка спектра осуществляется методом градиентного спуска, производится поиск минимума функции ошибки (расхождения между спектрами).

Задание параметров

В разделе «Подгонка спектра» в файле **main.m** возможно установить шаги по каждому из параметров и приращения в частных производных в методе градиентного спуска по соответствующим параметрам спектра:

```
129 %% ПОДГОНКА СПЕКТРА
130 - hEta = 1e-3; % шаги по каждому из параметров
131 - hChi = 1e-2;
132 - hDelta = 1e-1;
133 - hSigma = 1;
134 - hGamma = 1;
135 - hAlpha = 1e-2;
136 - hRatio = 1e-3;
137
138 - dEta = 1e-3; % приращения в частных производных
139 - dChi = 1e-3;
140 - dDelta = 1e-2;
141 - dSigma = 1;
142 - dGamma = 0.5;
143 - dAlpha = 1e-2;
144 - dRatio = 1e-4;
145
146
147 - diffs = [dEta, dChi, dDelta, dSigma, dGamma, dAlpha];
148 - increments = [hEta, hChi, hDelta, hSigma, hGamma, hAlpha];
```

Общее правило установки этих значений таково: $dValue \ll hValue$

При этом $dValue$ не должен быть слишком мал, чтобы производная по $Value$ не принимала столь малых значений, что они были бы сопоставимы с точностью вычислений в MATLAB.

Ограничение сверху на величину $hValue$ определяется, исходя из чувствительности спектральных линий к соответствующему параметру.

Опыт показывает, что величина чувствительности спектра к параметрам (от высшей к низшей) следующая:

- Ratio
- Chi
- Delta
- Eta
- Sigma/Gamma/alpha

Поэтому рекомендуется выбирать для верхней части списка значение *hValue* существенно меньшее ($\sim 10^{-3}$), чем для нижней ($\sim 10^0$). Массивы *diffs* и *increments* не разрешается корректировать во избежание проблем с работой программы.

Аппроксимация спектра производится итерациями. На каждой итерации осуществляются приращения по всем открытым для вариации параметрам линий. Итерации прекращаются по достижении максимального числа итераций, указанного в переменной *max_iter*, либо по достижении приемлемой погрешности аппроксимации, задаваемого в переменной *epsilon*.

Возможность открытия параметров для вариации (их подгонки) предусмотрена следующим образом. Общий вид строки для вариации любого параметра линии, кроме её интенсивности, следующий:

```
[params,eps,G_w]= stepLineParameter(n_line,n_param,dValue,hValue,...,params,...) ;
```

Здесь:

stepLineParameter – функция для осуществления градиентного спуска по заданному параметру.

[*params*, *eps*, *G_w*] – соответственно:

- список всех параметров спектра (с учётом нового значения варьируемого параметра),
- величина ошибки при новом параметре
- новый рассчитанный спектр

n_line – номер линии в спектре (номер набора параметров в массиве *params* всех параметров спектра), параметр которой подгоняется.

n_param – номер параметра в списке параметров данной линии - [*eta*, *Chi*, *delta*, *sigma*, *alpha*]. То есть *eta* -> 1, *Chi* -> 2, *delta* -> 3 и так далее.

dValue, *hValue* – приращение и шаг по параметру *Value* (*Chi*, *eta*, ...)

Например, Вы хотите включить подгонку по параметру *delta* второй линии, тогда необходимо прописать следующее:

```
[params,eps,G_w]= stepLineParameter(2,3,dDelta,hDelta,...,params,...) ;
```

Пример заданных подгонок параметров для 2х линий представлен ниже:

```

155 - for iter = 1:max_iter
156 -     iter
157 -
158 -     % варьируем Eta
159 -     [params, eps, G_w] = stepLineParameter(1, 1, dEta, hEta, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
160 -     % [params, eps, G_w] = stepLineParameter(2, 1, dEta, hEta, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
161 -     % [params, eps, G_w] = stepLineParameter(3, 1, dEta, hEta, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
162 -
163 -     % варьируем Chi
164 -     [params, eps, G_w] = stepLineParameter(1, 2, dChi, hChi, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
165 -     [params, eps, G_w] = stepLineParameter(2, 2, dChi, hChi, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
166 -     % [params, eps, G_w] = stepLineParameter(3, 2, dChi, hChi, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
167 -
168 -     % варьируем delta (isotropic)
169 -     [params, eps, G_w] = stepLineParameter(1, 3, dDelta, hDelta, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
170 -     [params, eps, G_w] = stepLineParameter(2, 3, dDelta, hDelta, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
171 -     % [params, eps, G_w] = stepLineParameter(3, 3, dDelta, hDelta, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
172 -
173 -     % варьируем gamma
174 -     if (common == 0)
175 -         [params, eps, G_w] = stepLineParameter(1, 5, dGamma, hGamma, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
176 -         [params, eps, G_w] = stepLineParameter(2, 5, dGamma, hGamma, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
177 -         % [params, eps, G_w] = stepLineParameter(3, 5, dGamma, hGamma, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
178 -     end

```

Как видно из рисунка выше, подгонка по *eta* отключена, варьируются *Chi*, *delta* и *gamma* для обеих линий. Как видно, изменение *gamma* происходит при отключенном режиме общих параметров линий (*common*=0), т.е. приращения данного параметра для каждой линии производятся раздельно.

Вариация относительных интегральных интенсивностей не требует особых дополнительных настроек с Вашей стороны. При желании её можно выключить (закомментировать), тогда относительные веса линий будут поддерживаться постоянными.

```

186 -
187 -     % вариация относительных интегральных интенсивностей
188 -     [ratios, eps, G_w] = StepRatios(dRatio, hRatio, N, A, M, interval, params, ratios, j_coupling, J);
189 -

```

Выполнение аппроксимации

Аппроксимацию можно запустить при выполнении условий:

- Ранее производился расчёт пробного спектра (см. предыдущий раздел).
- В разделе «Технические константы» прописаны значения для *epsilon*, *max_iter*, *left_bound*, *right_bound*, как показано ниже:

```

53 - %% ТЕХНИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ
54 - epsilon = 1e-5; % погрешность подгонки
55 - max_iter = 50; % ограничение числа повторений
56 - M = 1000; % количество узлов в сетке, покрывающей единичную сферу
57 - left_bound = -25; % задают интервал аппроксимации
58 - right_bound = 30;

```

left_bound, *right_bound* (в м.д.) задают интервал по оси химического сдвига, в котором производится подгонка спектра.

- В разделе «Начальные данные/константы» флаг *checkout* установлен в 0:

```

8      %% НАЧАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ/КОНСТАНТЫ - необходимы для старта подгонки
9      file_name = 'id9117_93340_NaBiO3_23Na.023.001.lr_mod.txt'; % экспериментальный спектр
10     checkout = 0;      % вкл/выкл (1/0) режим ручной отладки
11
12     % соотношения между интегральными интенсивностями линий (в сумме = 1):
13     ratios = [0.384 0.616];

```

- Установлены желаемые шаги и приращения по каждому из параметров (*hValue*, *dValue*) (см. ранее).
- Прописаны желаемые итерации по параметрам линий (см. ранее)

Тогда для запуска подгонки необходимо нажать кнопку «Run».

Пример: Аппроксимация спектра из двух линий.

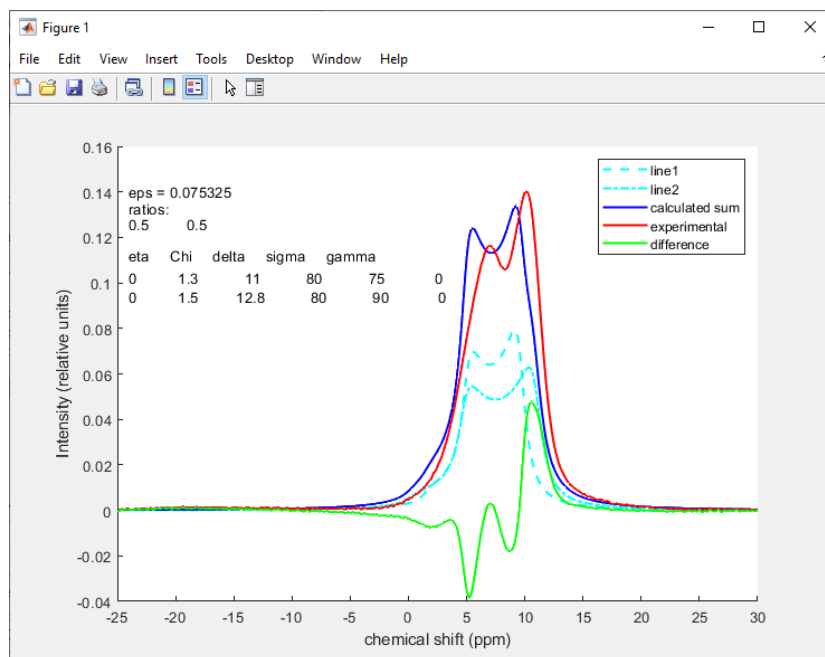
Выбраны установки, изображённые ниже:

```

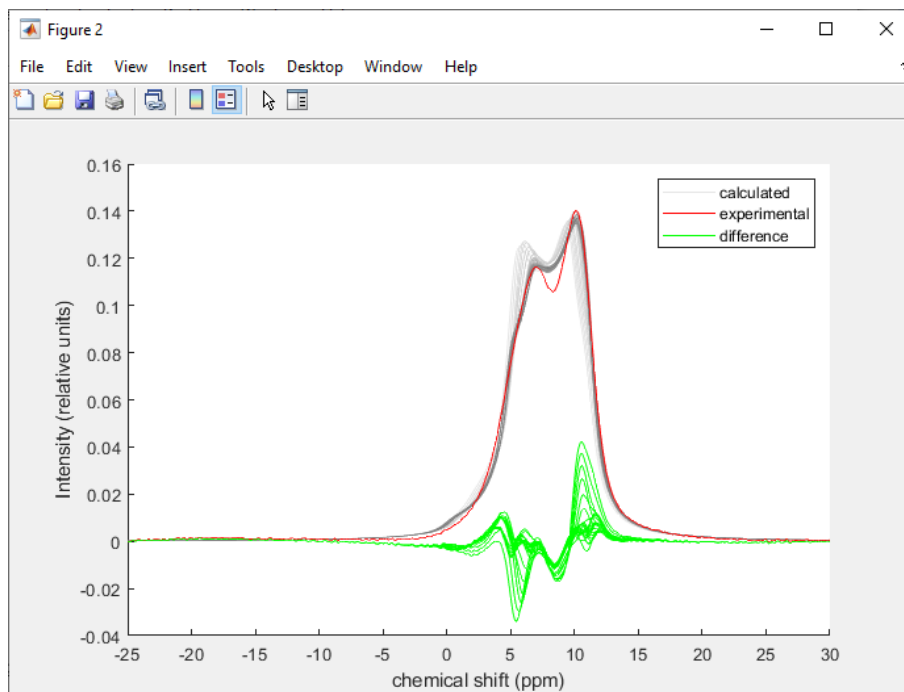
8      %% НАЧАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ/КОНСТАНТЫ - необходимы для старта подгонки
9      file_name = 'id9117_93340_NaBiO3_23Na.023.001.lr_mod.txt'; % экспериментальный спектр
10     checkout = 0;      % вкл/выкл (1/0) режим ручной отладки
11
12     % соотношения между интегральными интенсивностями линий (в сумме = 1):
13     ratios = [0.5 0.5];
14
15     % [eta, Chi, delta, sigma, gamma, alpha]
16
17     params1 = [0 1.300 11.0 80.0000 75.000 0];
18     params2 = [0 1.5 12.8 80.0000 90.000 0];
19
20     params = [params1; params2];
21
22     % Дополнительные характеристики для 1-ой линии:
23     j_coupling = 0;      % J-coupling с 1H (0 - нет, 1 - есть)
24     J = 50;              % величина расщепления (Hz)
25
26     % Можно указать общие параметры:
27     common = 0; % (1/0) - включает режим общих параметров
28     sigma = 80;
29     gamma = 70;
30     alpha = 0.5;
31
32     %% ТЕХНИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ
33     epsilon = 1e-5;      % погрешность подгонки
34     max_iter = 50;       % ограничение числа повторений
35     M = 1000;            % количество узлов в сетке, покрывающей единичную сферу
36     left_bound = -25;    % задают интервал аппроксимации
37     right_bound = 30;
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129     %% ПОДГОНКА СПЕКТРА
130     hEta = 1e-3; % шаги по каждому из параметров
131     hChi = 1e-2;
132     hDelta = 1e-1;
133     hSigma = 1;
134     hGamma = 1;
135     hAlpha = 1e-2;
136     hRatio = 1e-3;
137
138     dEta = 1e-3; % приращения в частных производных
139     dChi = 1e-3;
140     dDelta = 1e-1;
141     dSigma = 1;
142     dGamma = 0.5;
143     dAlpha = 1e-2;
144     dRatio = 1e-4;

```

Если остановить подгонку (сочетание **Ctrl^C**) после 23 итераций, то программа построит 2 графика и выведет сообщение в консоль.



На первом графике (выше) показан исходный спектр с начальными параметрами. А на втором (ниже) – как изменялся спектр на каждой итерации. Чем больше порядковый номер итерации, тем темнее соответствующий ей спектр. Этот график позволяет оценить степень успешности аппроксимации.



Сообщение же в консоли содержит параметры линий, которые были достигнуты в результате процесса подгонки на каждой итерации.

```
Command Window

      0      1.2200      11.8000      80.0000      95.0000      0
      0      1.5200      13.0000      80.0000      74.0000      0

iter =

    23

eps =

    0.0150

ratios =

    0.4540    0.5460

ans =

      0      1.2300      11.9000      80.0000      96.0000      0
      0      1.5100      13.1000      80.0000      75.0000      0

iter =

fx      24
```

В данном случае на 23-й итерации получилась погрешность аппроксимации ***eps=0.0150*** при весах линий ***0,454*** (линия 1) и ***0,546*** (линия 2) с параметрами для каждой линии:

- 1) ***eta*** = 0, ***Chi*** = 1.23, ***delta*** = 11.9, ***sigma*** = 80, ***gamma*** = 96;
- 2) ***eta*** = 0, ***Chi*** = 1.51, ***delta*** = 13.1, ***sigma*** = 80, ***gamma*** = 75.

Настройки

Характеристики эксперимента

Прежде всего, необходимо ввести в программу информацию об экспериментальном спектре. Данные параметры вносятся в файл **calcLine.m**:

```
calcLine.m  x  +
1  function [G_w] = calcLine(N, sp_mesh, M, interval, parameters, j_coupling, J)
2  %calcLine - численное построение одной спектральной линии по заданным
3  %параметрам
4  % parameters - набор параметров для данной линии, это массив вида:
5  % [eta, Chi, delta, sigma, gamma, alpha];
6
7  % Параметры экспериментальной системы:
8  wL = 105.84; % MHz (Ларморова частота)
9  I = 3/2;     % спин ядра (для 23Na)
10
```

wL – Ларморова частота сигнала ядра, для которого снимался спектр, в магнитном поле катушки. Задаётся в МГц.

I – спин этого ядра.

Технические константы

Рекомендации по выбору параметров в разделе «Технические константы» в файле **main.m**.

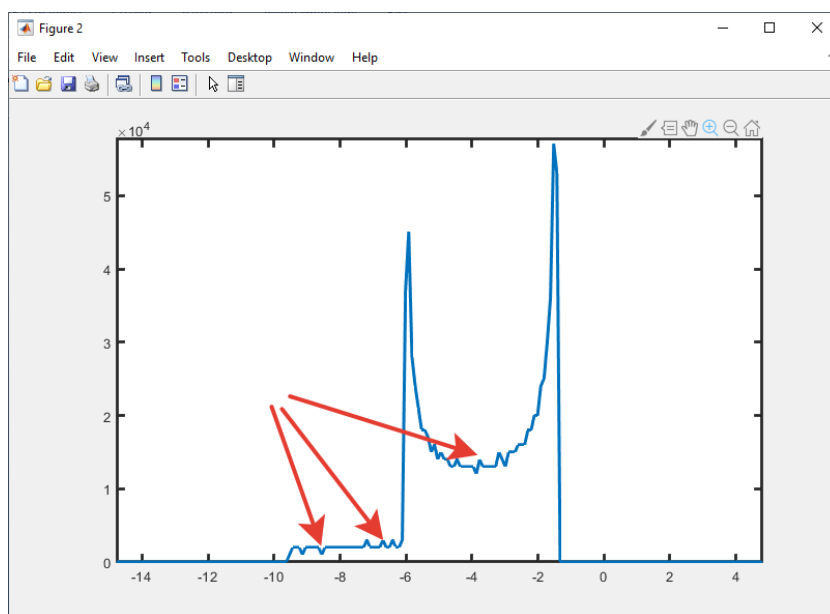
```
53  %% ТЕХНИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ
54  - epsilon = 1e-5;           % погрешность подгонки
55  - max_iter = 50;            % ограничение числа повторений
56  - M = 1000;                 % количество узлов в сетке, покрывающей единичную сферу
57  - left_bound = -25;         % задают интервал аппроксимации
58  - right_bound = 30;
59
```

epsilon – приемлемая абсолютная погрешность подгонки. Характерные значения: $0,01 \div 0,00001$.

max_iter – количество итераций по каждому открытому параметру спектра в методе градиентного спуска. В виду больших временных затрат, лучше устанавливать значения не более ~ 100 .

M – количество узлов в сетке на единичной сфере для учёта равновероятных ориентаций монокристаллов. Установленное значение по умолчанию ($M=1000$) является оптимальным и обычно не требует коррекции. Увеличение данного параметра допустимо в случае очень маленькой ширины линии от отдельного монокристалла (<10

Гц). Так в случае, когда ширина линии бесконечно мала (сигнал является дельта-функцией), спектр имеет характерные неточности:



Помеченные флуктуации в спектре вызваны погрешностью его расчёта. Оказывается, что амплитуда этих выбросов $A \sim 1/M$.

Итоговый спектр получается свёрткой данного спектра на графике с функцией, описывающей форму линии сигнала от одного монокристалла. Свёртка этих функций сглаживает флуктуации при достаточной ширине линии сигнала, так что различие между спектрами, построенными при $M=1000$ и $M=5000$ практически не заметно.

left_bound и *right_bound* имеют двойное назначение. Они задают границы не только интервала, в пределах которого производится аппроксимация, но и интервала, в котором строится график спектра, выводимый в отдельном окне.

Данные величины нужно выбирать так, чтобы они охватывали все центральные линии в спектре, исключая боковые полосы, возникающие при вращении под магическим углом.

Режим общих параметров

В случае, когда расчётный спектр описывается несколькими квадрупольными вкладками, подгонка спектра будет производиться довольно медленно. Чтобы ускорить процесс подгонки, можно использовать режим общих

параметров. Он уместен, когда ширины линий от монокристаллов в разных вкладах могут быть сопоставимы по величине.

Ниже представлен раздел общих параметров (файл **main.m**):

```
39 % Можно указать общие параметры:
40 - common = 0; % (1/0) - включает режим общих параметров
41 - sigma = 80;
42 - gamma = 70;
43 - alpha = 0.5;
44
45 - if (common == 1)
46 -     for n_line = 1:length(ratios)
47 -         params(n_line, 4) = sigma;
48 -         params(n_line, 5) = gamma;
49 -         params(n_line, 6) = alpha;
50 -     end
51 - end
```

Описание важных составляющих:

common – флаг режима общих параметров. Может принимать два значения: **0** (режим выключен) или **1** (режим включен).

sigma, gamma, alpha – параметры гауссиана и лоренциана, а также соотношение между ними. Вместе они задают форму сигнала монокристалла во всех квадрупольных вкладах.

J-coupling

В случае, когда частота вращения под магическим углом недостаточно большая, косвенные спин-спиновые взаимодействия могут проявляться в спектре. Программа позволяет задать величину расщепления только для первой спектральной линии, вызванную этими взаимодействиями с ядрами со спином 1/2.

Место в файле **main.m**, раздел «Начальные параметры/константы»:

```
34 % Дополнительные характеристики для 1-ой линии:
35 - j_coupling = 0; % J-coupling с 1H (0 - нет, 1 - есть)
36 - J = 50; % величина расщепления (Hz)
37
```

Здесь:

j_coupling – флаг режима учёта расщепления. Принимает 2 значения: **0** – (выключен), **1** (включен).

J – величина расщепления, указывается в Герцах.

Ошибка аппроксимации

Цель аппроксимации – минимизация расхождения (ошибки) между спектрами. В программе предлагаются на выбор несколько способов её расчёта. Выбор способов производится в файле **calcDiscrepancyWeighted.m**:

```
8 - variant = 2;  
9 % 0 - среднеквадратичное отклонение  
10 % 1 - пользовательский вариант  
11 % 2 - вес прямо пропорционален интенсивности эксп. спектра
```

variant – флаг, указывающий способ расчёта. Может принимать 3 значения:

0 – среднеквадратичное отклонение:

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^N (a_i - b_i)^2},$$

где $\{a_i\}_{i=1}^N$ – отсчёты интенсивности вычисленного спектра, а $\{b\}_{i=1}^N$ – отсчёты экспериментального спектра.

1 – пользовательский вариант (только для опытных). Позволяет пользователю самостоятельно задать формулу для расчёта.

2 – (по умолчанию) среднеквадратичное отклонение с весом, пропорциональным интенсивности экспериментального спектра:

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=1}^N b_i (a_i - b_i)^2},$$

обозначения аналогичны предыдущим.

Скорость градиентного спуска

Подгонка расчётного спектра из нескольких квадрупольных вкладов (линий) занимает много времени. Чтобы уменьшить время аппроксимации, можно использовать модифицированный метод градиентного спуска.

Данный метод определяется флагом в файлах **stepLineParameter.m**, **stepCommonParameter.m** и **StepRatios.m**. В каждом файле флаг задаётся сразу после комментариев описания:

```

11 % parameters - наборы параметров для всех линий в спектре
12 % ratios - соотношения между интенсивностями линий
13
14 - fast_mode = 1; % (1/0) - вкл/выкл радикальный спуск (смотрим только на знак производной)
15

```

fast_mode – флаг режима градиентного спуска. Может принимать 2 значения:

0 – «классический» градиентный спуск:

$$p_k^{(i+1)} = p_k^{(i)} - h_{p_k} \cdot \frac{\varepsilon(p_1, \dots, p_k + \Delta p_k, \dots, p_n) - \varepsilon(p_1, \dots, p_k, \dots, p_n)}{\Delta p_k},$$

где: $p_k^{(i)}$ - значение параметра p_k одной из линий на i -ой итерации, h_{p_k} – величина шага вдоль этого параметра, Δp_k – его приращение.

1 – быстрый градиентный спуск (смотрим только на знак производной по параметру):

$$p_k^{(i+1)} = p_k^{(i)} - h_{p_k} \cdot \operatorname{sgn} \left(\frac{\varepsilon(p_1, \dots, p_k + \Delta p_k, \dots, p_n) - \varepsilon(p_1, \dots, p_k, \dots, p_n)}{\Delta p_k} \right),$$

обозначения аналогичны.

Когда при вычислении учитывается только знак производной по параметру, возрастает погрешность подгонки, которая пропорциональна h_{p_k} . С другой стороны, скорость приближения к оптимальному значению параметра, при котором достигается минимум ошибки, также пропорциональна h_{p_k} и оказывается гораздо выше, чем в обычном методе, где она была бы пропорциональна $h_{p_k} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_k}$.

Для опытных пользователей

Удобный подход при аппроксимации спектра

Данный раздел описывает способ, который поможет Вам сэкономить время при подгонке спектра.

Во-первых, не следует излишне тщательно пытаться установить хорошие начальные параметры во время построения пробного спектра перед стартом подгонки. Достаточно указать значения параметров, при которых расчётный и экспериментальный спектр качественно совпадают.

Во-вторых, производите подгонку, выбрав вариант быстрого метода градиентного спуска. Процесс будет идти на порядок быстрее.

В-третьих, ограничивайтесь десятками итераций при заданных шагах параметров и их приращения в частных производных. Быстрый метод градиентного спуска характеризуется погрешностью, пропорциональной h_{p_k} (***hValue***). Так что через 10-20 итераций он приводит к локальному минимуму с погрешностью h_{p_k} , которая может оказаться большой. Далее, чтобы сделать приближение расчётного спектра к опытному менее грубым, нужно уменьшить ***hValue*** (а также ***dValue***) и запустить процесс подгонки на ещё несколько десятков итераций.

Т.е. схема следующая. Производим итерации - > уменьшаем ***hValue***, ***dValue*** -> производим итерации и т.д. Как правило приходится менять значения шагов не более 1-2 раз.

Самостоятельное добавление функционала

Весь исходный код программы по возможности сопровождается комментариями разработчика. Для функций в комментариях приводится подробное описание. На сложных участках программы делаются разъяснения.

Таким образом, делается ставка на то, что исходный код пользователям будет легче модифицировать под свои нужды. Полный список всех файлов в программном пакете с кратким описанием их основных функций представлен ниже:

main.m	– главный файл (тут начальные параметры)
calcSpectrum.m	– расчёт всего спектра
calcLine.m	– расчёт одной линии (вклада)
calcY.m	– расчёт безразмерного спектра
calcIndex.m	– расчёт индекса
convertToIndices.m	– перевод м.д. в индекс горизонтальной сетки.
calcDiscrepancyWeighted.m	– расчёт ошибки аппроксимации
calcDiscrepancy.m	– простой расчёт ошибки (не активен)
convolution.m	– свёртка функций
integrate.m	– нахождение площади под спектром
lorenzian.m	– задаёт функцию Лоренца
medium.m	– поиск медианного значения
normalizeSpectrum.m	– нормировка на интегральную интенсивность
shiftSpectrum.m	– сдвигает спектр на заданное число в м.д.
stepLineParameter.m	– шаг вдоль специфичного для линии параметра
stepCommonParameter.m	– шаг вдоль всех общих параметров
StepRatios.m	– шаги вдоль интенсивностей линий

Дополнительно

Пожелания по модернизации и совершенствованию программы и данного руководства можно направить по почте aleksey.kaz@mail.ru автору – Казаринову Алексею Андреевичу.

Тестирование данного руководства и программы помог провести Хасанов Магомед Адамович.