

凝胶渗透色谱法峰加宽改正问题

I. Tung 方程的性质及一种在数值计算中寻求其稳定解的方法*

陈 一 泓

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文介绍了 Tung 方程的性质,证明了当峰加宽函数 $G(x, y)$ 是一 δ -函数时, Tung 方程的稳定解是存在的。由数值计算方法建立了条件数 $K(G)$ 与 $h \cdot \Delta y$ 的关系,这里 h 是柱加宽因子, Δy 是计算间隔。最后建议一种在数值计算中寻求 Tung 方程稳定解的方法。

凝胶渗透色谱法(简称 GPC)和其他色谱法一样,它的分辨率不是无限的,因此, GPC 谱图 $f(x)$ 不完全代表真实的分子量分布 $W(y)$,它是 $W(y)$ 与峰加宽函数 $G(x, y)$ 的迭合,这种迭合关系的数学表述就是 Tung 方程^[1]:

$$\int_a^b G(x, y)W(y) dy = f(x), \quad x, y \in [a, b] \quad (1)$$

这里 x 和 y 是淋出体积, a 和 b 分别是初始和终了的淋出体积。方程 (1) 亦称为第一类 Fredholm 积分方程。 $G(x, y)$ 亦称为方程 (1) 的核。它是决定积分方程的性质的。方程 (1) 可简略地表示为算符形式:

$$GW = f \quad (2)$$

这里 G 代表核为 $G(x, y)$ 的积分算符。在 GPC 峰加宽改正问题中, $G(x, y)$ 一般有三种形式,一是定 h 的 Gauss 核^[1],它可表示为:

$$G(x, y) = \left(\frac{h}{\sqrt{\pi}} \right) \exp \{ -h^2(x - y)^2 \} \quad (3)$$

这里 $h \geq 0$ 是柱加宽因子。它表示峰展宽的程度。 h 愈小,核愈平坦, h 愈大,核愈陡峭。此核是对称的,即 $G(x, y) = G(y, x)$ 。数值实验表明,除 $h = 0$ 外,此核也是正定的。此外还有变 h 的 Gauss 核^[2],其中 h 是 y 的函数,及 Gram-Charlier 核^[3]。

为了对方程 (1) 进行数值计算,我们对它作矩阵近似,将区间 $[a, b]$ 分成 n 个间断点,代替方程 (1) 有如下线性代数方程组:

$$GW = f \quad (4)$$

这里 G 是 $n \times n$ 矩阵, W 和 f 是 n 维列向量。矩阵 G 的元素 G_{ij} 为:

* 1979 年 6 月 28 日收到。

$$G_{ij} = G(x_i, y_j) \omega_j \quad (5)$$

ω_j 是权重因子,它依赖于求积公式,如矩形求积公式

$$\omega_j = \Delta y \quad (j = 1, 2, \dots, n).$$

Δy 是计算间隔。

我们注意,方程(1)未知函数 $W(y)$ 仅仅出现在积分号下,使数值解 $W(y)$ 经常出现振荡。一般说来,一线性代数方程组的解出现振荡,一定与矩阵 G 的条件数 $K(G)$ 及出现趋近于零的特征值有关。事实上,除 GPC 峰加宽改正问题外,还有不少物理问题都归结为求解方程(1)^[5]。所以,方程(1)反映一类物理问题的本质,但在数学上它是不适定问题,或称为病态问题。本文希望结合 GPC 峰加宽改正问题来介绍 Tung 方程的性质,对定 h 的 Gauss 核计算 $h \cdot \Delta y$ 对条件数 $K(G)$ 的关系,并提出改善解的振荡的方法。

一、Tung 方程的性质

1. 相容性 所谓方程的解的相容性就是解的存在性。为了使方程(1)的解存在,对给定的核 $G(x, y)$, $f(x)$ 不是任意的,要有所限制。即 $f(x)$ 要属于 $G(x, y)$ 的值域。具体地说,方程(1)的相容性可表示为:对任意的函数 u , 如果

$$G^T u = \int_a^b G^T(x, y) u(y) dy = 0 \quad (6)$$

则必须有

$$(f, u) = \int_a^b f(x) u(x) dx = 0 \quad (7)$$

这里 $G^T(x, y) = G(y, x)$, 它称为 $G(x, y)$ 的转置核。

2. 唯一性 由 Riemann-Lebesgue 定理^[6]可知,如果对每一给定的 x , $G(x, y)$ 是 y 的绝对可积函数,则对方程(1)有

$$f(x) + \delta f(x) = \int_a^b G(x, y) [W(y) + \sin(my)] dy \quad (m \rightarrow \infty, x, y \in [a, b]) \quad (8)$$

如果 $W(y)$ 是方程(1)的解,则 $W(y) + \sin(my)$ ($m \rightarrow \infty$) 也是方程(1)的解,这说明方程(1)在 $G(x, y)$ 是 y 的绝对可积的条件下,其解不是唯一的。因此,为使方程(1)有唯一解,对 $G(x, y)$ 要有所限制。方程(1)有唯一解的充要条件可表示为:

$$GV = \int_a^b G(x, y) V(y) dy = 0 \quad (9)$$

只有平凡解,即只有零解。

3. 不稳定性 积分方程(1)与线性代数方程组(4)有相似之处,如果矩阵 G 的相邻的行或列近乎线性相关,则矩阵 G 称为病态矩阵,其对应的方程组称为病态方程组,它的解容易产生振荡。如果将方程(1)离散为方程组(4),且分隔愈来愈细,矩阵 G 的邻近的行或列也愈来愈线性相关,这时矩阵 G 也近乎成为积分算子 G 。只要 $G(x, y)$ 是 $a \leq x, y \leq b$ 上的连续函数,则积分算子 G 是一全连续算子,而全连续自轭算子 G 的特征值以零为极限点^[7]。这样方程(1)就存在一串近于零的特征值。因此,直接解方程(1)就会产生严重的振荡解。

由奇异函数展开理论可知^[8],将 $G(x, y)$, $W(y)$ 和 $f(x)$ 按奇异函数 $\{u_i(x)\}, \{V_i(y)\}$

及奇异值 $\{\lambda_i\}$ 展开, 则方程 (1) 的形式解为

$$W(y) = \sum_{i=0}^{\infty} (f_i^0/\lambda_i) V_i(y), \quad (10)$$

其中

$$f_i^0 = \int_a^b f(x) u_i(x) dx.$$

形式解式 (10) 的收敛性要求

$$\sum_{i=0}^{\infty} (f_i^0/\lambda_i)^2 < \infty \quad (11)$$

就是说, 当 $i \rightarrow \infty$ 时, $f_i^0 \rightarrow 0$ 的速度要快于 $\lambda_i \rightarrow 0$ 的速度, 即要求 $f(x)$ 有适当的平滑性, 如果 f_i^0 有微扰 δf_i^0 , λ_i 有微扰 $\delta \lambda_i$, 则 $W_i^0 = f_i^0/\lambda_i$ 有扰动 δW_i^0 :

$$\delta W_i^0 = (\delta f_i^0/\lambda_i) - (f_i^0/\lambda_i^2) \delta \lambda_i \quad (12)$$

由上式可以看出, 不论 δf_i^0 和 $\delta \lambda_i$ 是否很微小, 但如果 λ_i 十分微小, 趋近于零值, 例如 $\lambda_i \simeq 10^{-10}$, 则 δW_i^0 仍可能是很大的。这就是说, 若 $\lambda_i \rightarrow 0$ 则 Tung 方程的解将是不稳定的。反之, 如果有 $\lambda_i \simeq 1$, $f(x)$ 有适当的平滑性, 只要 δf_i^0 和 $\delta \lambda_i$ 是很微小, 则 Tung 方程的解是趋向稳定的。

再由误差的微扰理论^[9]来看 Tung 方程的不稳定性。由于 h 值和 $f(x)$ 是由实验确定的, 所以 $G(x, y)$ 和 $f(x)$ 都具有实验误差, 即都具有微扰。现假定矩阵 G 是非奇异的, 即其逆矩阵 G^{-1} 存在。令 δf 、 δW 和 δG 分别是 f 、 W 和 G 的扰动, 则

$$\left. \begin{aligned} \|\delta W\|/\|W\| &\leq K(G) \|\delta f\|/\|f\| \\ \|\delta W\|/\|W + \delta W\| &\leq K(G) \|\delta G\|/\|G\| \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$\|\cdot\|$ 表示范数。例如

$$\|W\| = \sum_{i=1}^n |W_i|, \quad \|G\| = \max_i \sum_{j=1}^n |G_{ij}|.$$

$K(G)$ 称为矩阵 G 的条件数, 定义为:

$$K(G) = \|G\| \cdot \|G^{-1}\| \quad (14)$$

如果矩阵 G 是对称的, 如定 h 的 Gauss 核, 则

$$K(G) = \lambda_{\max}/\lambda_{\min} \quad (15)$$

这里 $\lambda_{\max}$ 和 $\lambda_{\min}$ 分别是对称矩阵 G 的最大和最小特征值。如果 $\lambda_{\max} \simeq 1$, $\lambda_{\min} \rightarrow 0$, 则 $K(G) \rightarrow \infty$, 从等式 (13) 能够看到 Tung 方程的解是不稳定的; 反之, 如果 $\lambda_{\min} \rightarrow \lambda_{\max}$, $K(G) \rightarrow 1$, 则 Tung 方程的解是稳定的。由此可知, $K(G)$ 的数值是 Tung 方程的解的稳定性准则。因此, 建立 $K(G)$ 与 $h \cdot \Delta y$ 之间的关系是重要的。

二、一种 Tung 方程解的趋向稳定的条件 及条件数 $K(G)$ 与 $h \cdot \Delta y$ 的关系

1. 一种 Tung 方程的解趋向稳定的条件

我们注意, 如果 $h \rightarrow \infty$, 则 $G(x, y)$ 蜕变为 δ -函数, 即

$$\lim_{h \rightarrow \infty} \frac{h}{\sqrt{\pi}} \exp\{-h^2(x-y)^2\} = \delta(x-y) \quad (16)$$

如果 $G(x, y) = \delta(x - y)$, $x, y \in [a, b]$, 又 $f(x)$ 和它的扰动 $\varepsilon_f(x)$ 是连续的, 根据 Tung 方程的相容性和唯一性可以证明 Tung 方程的解是存在的, 唯一的和稳定的. 这些事实可以利用 δ -函数的性质^[10] 得到:

$$\int_a^b \delta(x-y)f(y) dy = f(x) \quad (17)$$

$$\int_a^b \delta(x-y)\varepsilon_f(y) dy = \varepsilon_f(x) \quad (18)$$

上式说明, 如果 $G(x, y)$ 是 δ -函数, 真解 $W(y)$ 就是 GPC 谱图 $f(x)$, $f(x)$ 的微扰 $\varepsilon_f(x)$, 也只引起 $W(y)$ 的微扰 $\varepsilon_w(y)$. 由此可以看出, $G(x, y)$ 逼近 δ -函数的过程, 就是解 W 逐渐消失振荡, 最后出现稳定解的过程, 这给寻找 Tung 方程的稳定解建立了理论基础. 还应指出, 在数值计算中, 将 $G(x, y)$ 离散化, 其矩阵元可表示为:

$$G_{ij} = \frac{h \cdot \Delta y}{\sqrt{\pi}} \exp\{-(h \cdot \Delta y)^2(i-j)^2\} \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad (19)$$

当 $h \cdot \Delta y \rightarrow \infty$ 时, $K(G) \rightarrow 1$, 这说明离散 $G(x, y)$ 的过程是 $G(x, y)$ 蜕变为 δ -函数的过程, 是降低条件数的过程, 也是方程的解 W 趋向稳定的过程.

另外, 寻求方程 (1) 的稳定解还有正则化方法^[4,8].

2. 矩阵 G 的条件数 $K(G)$ 与 $h \cdot \Delta y$ 的关系

我们对不同的 $h \cdot \Delta y$, 计算定 h 的 Gauss 核的特征值 λ_i 及条件数 $K(G)$. 为此目的, 我们利用 Jacobi 旋转变换法^[9] 来计算其矩阵元由式 (19) 表示的实对称矩阵 G 的特征值. 在计算中选择不同的 h 和 Δy , 如 $h = 0.1 \sim 3.2$, $\Delta y = 0.25 \sim 2.0$, 矩阵 G 的阶数为 15×15 , 30×30 和 60×60 . 这些计算结果表示在图 1 和表 1 中. 为了检验方程 (4)

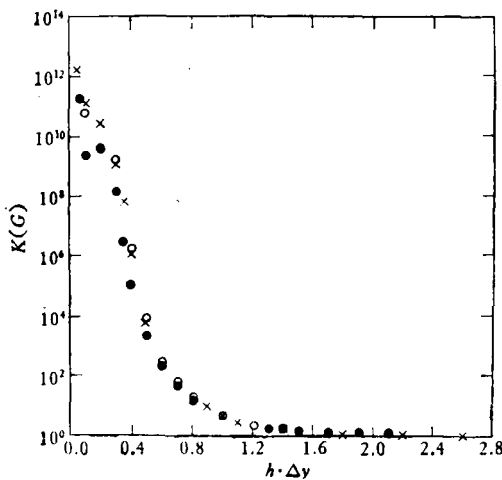


图 1 $K(G)$ 与 $h \cdot \Delta y$ 的关系
○ $n = 60$; × $n = 30$ ● $n = 15$

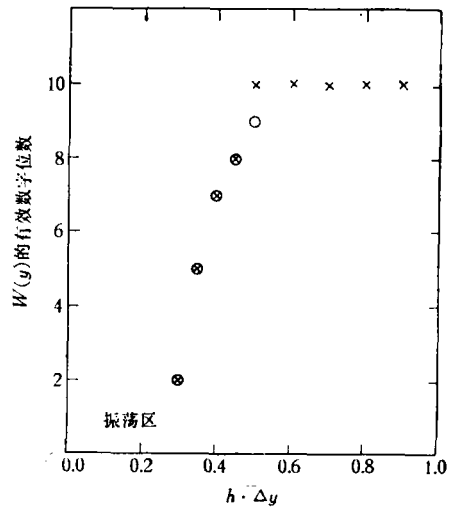


图 2 $W(y)$ 的有效数字位数与 $h \cdot \Delta y$ 的关系 (由 Gauss 消去法)
○ $n = 40$, $\Delta y = 0.5$ 或 1.0
× $n = 80$, $\Delta y = 0.5$

的解的有效数字位数对 $h \cdot \Delta y$ 的依赖关系,我们令

$$f_i = \sum_{j=1}^n G_{ij}, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (20)$$

其中 G_{ij} 由式 (19) 表示,则方程(4)的解 $\mathbf{W} = (1, 1, \dots, 1)$ 为已知. 由 Gauss 消去法,我们得到如图 2 所示的方程 (4) 的解的有效数字位数对 $h \cdot \Delta y$ 的关系. 综上所述,可以得到如下结果:

(1) 不论 $h > 0$, $\Delta y > 0$ 是什么数值,有 $\lambda > 0$, 这样, G 总是正定的.

(2) 当 $h \cdot \Delta y \rightarrow 0$ 时, $\lambda_{\max} \simeq 1$, $\lambda_{\min} \rightarrow 0$, $K(G) \rightarrow \infty$, 则 Tung 方程的解是不稳定的, 振荡的, 而且 $h \cdot \Delta y$ 愈小, 方程 (4) 的解的振荡愈严重. 反之, 当 $h \cdot \Delta y \rightarrow \infty$ 时, $\lambda_{\min} \rightarrow \lambda_{\max}$, $K(G) \rightarrow 1$, 则 Tung 方程的稳定解能得到.

(3) 对给定的 h 值, 例如 $h = 0.8$, 当 $\Delta y \rightarrow 0$ 时, $\lambda_{\max} \simeq 1$, $\lambda_{\min} \rightarrow 0$, $K(G) \rightarrow \infty$, 则 Tung 方程的解是不稳定的. 反之, 当 $\Delta y \rightarrow \infty$ 时, $\lambda_{\min} \rightarrow \lambda_{\max}$, 而 $K(G) \rightarrow 1$, $G(x, y) \rightarrow \delta(x - y)$, 则 Tung 方程的解是稳定的. 这说明要得到方程的稳定解, 即使今后实验技术提高了, 仪器的分辨因子 h 很大, 如果 Δy 非常小, 使得 $h \cdot \Delta y \ll 1$, 则仍只能得到振荡解, 因此合理的选择 $h \cdot \Delta y$ 值是得到方程 (4) 的稳定解的关键.

(4) 对 Δy 确定为某值, 如 $\Delta y = 1$, 当 $h \rightarrow 0$ 时, $\lambda_{\max} \simeq 1$, $\lambda_{\min} \rightarrow 0$, $K(G) \rightarrow \infty$, 则 Tung 方程的解是不稳定的; 反之, 当 $h \rightarrow \infty$ 时, $\lambda_{\min} \rightarrow \lambda_{\max}$, $K(G) \rightarrow 1$, $G(x, y) \rightarrow \delta(x - y)$, 则 Tung 方程的解是稳定的. 这就解释了人们经验感觉到的事实: h 愈大, 愈容易得到稳定解. 应该注意这一结论只在给定 Δy 的条件下才是正确的.

(5) 当 $h \cdot \Delta y > 0.4$ 时, 由图 1 可以看到各不同阶数矩阵 G 的条件数 $K(G)$ 基本上是相同的, 也就是说, 此时 $K(G)$ 对矩阵 G 的阶数 n 依赖甚小. 而当 $h \cdot \Delta y < 0.4$ 时, 随着 $h \cdot \Delta y$ 减小, $K(G)$ 对阶数 n 渐有依赖性. 此外, 从理论上说, $h \cdot \Delta y \rightarrow \infty$ 时, 才有 $K(G) \rightarrow 1$, 实际上, 当 $h \cdot \Delta y > 2$ 时, 就有 $K(G) \simeq 1$. 应该看到 $h \cdot \Delta y$ 增大的过程就是 $\lambda_{\min}$ 趋向 $\lambda_{\max}$ 的过程.

(6) 对给定的 h 值, 如果 Δy 很小, 使 $h \cdot \Delta y \ll 1$, 由上述分析可知, 方程 (4) 的解是振荡的, 甚至发散, 而 Δy 很大, 使 $h \cdot \Delta y \gg 1$, 由于方程 (1) 的右端是一积分, 离散方程 (1) 必然引起截断误差, 得到方程 (4) 的解虽然是稳定的, 但仍不是准确的. 数值实验表明, 如果 $f(x)$ 是一计算公式, 则取 $h \cdot \Delta y = 0.6 \pm 0.2$ 可得到方程 (1) 准确而稳定解. 如果 $f(x)$ 是实验值, 有效数字位数有限, 则取 $h \cdot \Delta y = 1 \pm 0.2$ 可得到与 $f(x)$ 相应有效数字位数的稳定解. 这时引起解的振荡的主要原因是实验的 GPC 谱图 $f(x)$ 的有效数字位数太低, 因此, 提高实验的 GPC 谱图有效数字位数对 GPC 谱图的峰加宽改正具有重大意义.

致谢 作者感谢钱人元先生对本工作的指导, 并感谢韩天敏、施良和、应琦琮及柴志宽等同志对本工作提出很多有益的意见和讨论.

参 考 文 献

- [1] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 375 (1966).

- [2] Tung, L. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 775 (1969).
- [3] Provder, T. and Rosen, E. M., *Separ. Sci.*, **5**(4), 485(1970).
- [4] Phillips, D. L., *J. Assoc. Comput. Math.*, **9**, 84 (1962).
- [5] Nedelkov, I. P., *Comput. Phys. Commun.*, **4**, 157 (1972).
- [6] Titchmarsh, E. C., "The Theory of Functions", Oxford University Press, 1952.
- [7] 复旦大学数学系, 泛函分析, 上海科学技术出版社, 1960.
- [8] Delves, L. M. and Walsh, J. (Ed.), "Numerical Solution of Integral Equations", Clarendon Press, Oxford, 1974.
- [9] Fox, L., "An Introduction to Numerical Linear Algebra", Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [10] 谷超豪等编, 数学物理方程, 上海科学技术出版社 1961.

ON THE PEAK SPREADING CORRECTION IN GPC

I. THE PROPERTIES OF TUNG'S EQUATION AND THE METHOD OF FINDING THE STABLE SOLUTION IN NUMERICAL CALCULATION

Chen Yihong

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The properties of Tung's equation are described in this paper.

It is proved that the stable solution of Tung's equation is existential if peak spreading function $G(x, y)$ is delta function. A relation between $K(G)$ and $h \cdot \Delta y$ is constructed by the method of Jacobi rotational transformation, where $K(G)$ is the condition number of Tung's equation for discretization; h the resolution factor and Δy the computational interval.

Finally, a method of finding stable solution for Tung's equation is suggested.