

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Mathematik

Fachgebiet: Mathematik

Betreuer: Prof. Dr. rer. nat. Klaus Neymeyr

Promovend: Jan Hellwig

E-Mail: janpeterhellwig@o2mail.de / jan.hellwig@uni-rostock.de

Efficient Solutions to Modeling Time Series of NMR Spectroscopic Data

Englische Zusammenfassung

Modeling time series of nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, for example in the context of chemical reaction monitoring, is a complex and difficult problem. Typically, NMR time series do not follow the LAMBERT-BEER law. Therefore, a physical model, usually consisting of pseudo-Voigt functions, is used instead. In this work, we first discuss the question of whether, under certain assumptions, the modeling problem has ambiguous, or unique solutions in the continuous and discrete case and using several common types of model functions. Because the pure component spectra change over time, we assume that the model parameters can be represented by continuous and smooth functions through time. Therefore, in the second part, we propose an efficient and automated solution to this modeling problem, by interpolating the parameters using cubic spline functions. This approach reduces the optimization and model dimension while enforcing differentiable models, which also reduces intrinsic ambiguity when peaks overlap or cross. Additionally, we improve on the spline-based optimization approach by introducing convolutional neural networks, which predict peak parameters and better initialize the optimization routines. We demonstrate the functionality of the proposed algorithms on constructed and experimental data sets.

Deutsche Zusammenfassung

Die automatisierte und effiziente Modellierung von Zeitreihen von NMR-Spektren, wie sie beispielsweise bei der Analyse chemischer Reaktionen auftreten, stellt ein hochdimensionales Optimierungsproblem dar. Typischerweise folgen NMR-Zeitreihen nicht dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz, weswegen keine Methoden der nichtnegativen Matrixfaktorisierung anwendbar sind. Zur Modellierung von NMR-Spektren wird üblicherweise ein physikalisches Modell genutzt, etwa eine Summe von parametrisierten Pseudo-Voigt-Funktionen. In dieser Arbeit wird zunächst die Frage behandelt, ob und unter welchen Voraussetzungen die Lösung dieses Modellierungsproblems eindeutig ist. Dabei werden sowohl der stetige als auch der diskrete Fall betrachtet. Da angenommen werden kann, dass sich die Spektren in Zeitrichtung stetig und glatt verhalten, nutzen wir die Glattheit der darunterliegenden Parameterfunktionen für einen effizienten Ansatz zur Lösung des Optimierungsproblems. Dieser Ansatz nutzt kubische Spline-Funktionen, um die Parameter zu interpolieren, was zum einen die Dimension des Optimierungsproblems deutlich verringert, zum anderen die Mehrdeutigkeit in Situationen, in denen sich die Peaks überlagern oder kreuzen, reduziert. Diese Methode kann des Weiteren durch die Anwendung von neuronalen Netzen verbessert werden, die die Peak-Parameter grob voraussagen, welche dann als Initialisierung für die Optimierung genutzt werden. Um die Funktionsweise und die Güte der Algorithmen darzulegen, wenden wir sie sowohl auf künstlich erzeugte als auch auf experimentelle Datensätzen an.