

反演与拟合相结合处理核磁共振弛豫数据的方法

王 鹤 李颀颖[†]

(华东师范大学光谱学与波谱学教育部重点实验室 物理系 上海 200062)

(2004 年 6 月 21 日收到 ,2004 年 7 月 21 日收到修改稿)

讨论非负最小二乘(NNLS)法和非线性拟合在分析处理核磁共振(NMR)弛豫数据中的应用. 同时将二者结合, 提出用 NNLS 的反演结果来设定非线性拟合初值的方法, 并用计算机模拟和实验证明了该方法在分析处理 NMR 弛豫数据中的有效性.

关键词: 非负最小二乘法, 非线性拟合, 核磁共振, 弛豫时间

PACC: 7660

1. 引 言

在核磁共振(NMR)中, 弛豫时间是描述物质微观结构和动态过程的重要参数之一. 因此, 其测量和数据分析方法的研究受到广泛重视^[1-5]. 对于匀质样品, NMR 信号通常表现为单指数衰减. 然而在实际应用中, 由于化学环境不同, 被测样品一般存在多个弛豫时间. 对于一些结构较复杂的样品, 例如多孔物质, NMR 信号的弛豫时间甚至是连续分布的.

横向弛豫时间 T_2 的测量一般采用自旋回波(spin echo)^[6-8], 或者多回波(CPMG)脉冲序列^[9, 10]. 后者由于测量速度快而被更广泛地采用. 对于单个弛豫时间的数据分析较简单, 采用线性拟合算法就可以得到较精确的结果. 当样品中包含多个离散的弛豫时间时, 一般采用非线性拟合算法来分析处理. 而在样品的弛豫时间呈连续分布时, 较有效的处理方法是多指数反演算法^[11].

多指数反演算法在处理多个离散(≥ 4)甚至连续分布的弛豫数据时较有效, 但是其计算量相对较大. 因此基(横坐标的点)的选取不能过多. 同时, 为了保证所选基的范围包含被测样品的 T_2 值, 横坐标的跨度一般从 0.1ms 至 10s, 故用反演算法得到的 T_2 值不精确. 而非线性拟合处理组分数较少的弛豫数据非常精确, 然而, 其初值的设定对计算的结果影响很大, 有时不恰当的初值会导致迭代不收敛.

因为非线性拟合中初值的选取通常在很大程度

上依赖于对样品的了解和研究者的经验, 所以初值的选取较困难. 可见, 研究一种简单有效的设定非线性拟合初值的方法具有一定价值. 本文首先提出一种设定非线性拟合初值的方法, 即利用非负最小二乘(NNLS)法对 NMR 数据进行反演运算, 将反演运算的结果作为非线性拟合的初值. 然后用计算机模拟和实验数据对该方法的有效性进行了验证.

2. 原 理

为了获取较准确的离散 T_2 分布数据, 需要对核磁数据进行反演运算, 以便给出非线性拟合的适当初值, 然后再用非线性拟合运算出 T_2 分布结果.

2.1. 求解反演问题

理想的原始时域衰减信号可用下式表示:

$$y(t) = \int_a^b s(T_2) \exp(-t/T_2) dT_2, \quad (1)$$

式中 y 为 t 时刻的信号强度, $s(T_2)$ 为未知的以 T_2 衰减的组分的幅度, a 和 b 分别为 T_2 的上下限. 求解 s 的过程其实就是求解第一类 Fredholm 积分方程. 为了用计算机求解 $s(T_2)$, 首先把(1)式进行离散化, 表示成

$$y_i = \sum_{j=1}^m s_j \exp(-t_i/T_{2j}), \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

令 $A_{ij} = \exp(-t_i/T_{2j})$, 作为求解 s 的基. 假设每个点的测量误差是随机独立的, 且标准差都一样, 定义

[†]通讯联系人. E-mail: gyli@phy.ecnu.edu.cn

“chi 平方^[12]如下：

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[y_i - \sum_{j=1}^m (s_j A_{ij}) \right]^2. \tag{3}$$

然后求解 χ^2 的最小值,为了降低解对误差的敏感性,给 χ^2 加上平滑项,这里选择了模平滑^[13],

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left[y_i - \sum_{j=1}^m (s_j A_{ij}) \right]^2 + \mu \sum_{j=1}^m s_j^2, \tag{4}$$

式中 μ 为平滑因子,将 χ^2 分别对 m 个参数 s_j 求偏导,并令它等于零,得

$$2 \sum_{i=1}^n (y_i - \sum_{j=1}^m s_j A_{ij}) A_{ik} - 2\mu s_k = 0. \tag{5}$$

于是解得

$$s = A^T (AA^T + \mu I_{n \times n})^{-1} y, \tag{6}$$

式中 s 为 $m \times 1$ 的矩阵, A 为 $n \times m$ 的矩阵, I 为 $n \times n$ 的单位矩阵, y 为 $n \times 1$ 的向量.平滑因子 μ 的选

取规则是使得 χ^2 的值接近 n 为宜^[14].

实际上,各 T_2 组分的幅度不会出现负值,这就要求保证反演结果的非负性.变换反演算法^[11]的做法是用迭代法消去负的组分,即用负组分相邻的信息叠加到负组分中去,算出时域信号后重新进行反演.但这样做有一个弊病,迭代法会使得作为后一次运算的原始信号本身发生变化.本文采用的反演算法是 Lawson 和 Hanson 提出的 NNLS 法^[15].NNLS 法通过每一次反演将具有最大幅度的组分添加到结果组分集,进行迭代运算,直至所有的组分都被计算到,在迭代过程中,如果选入的是负的组分,则将它置为零,继续迭代,直至收敛.NNLS 法的特点是数字稳定性好、运算速度快、容易实现^[16].

分别用变换反演算法和 NNLS 法对同一组 NMR 弛豫数据进行反演运算,结果见图 1 至图 4.

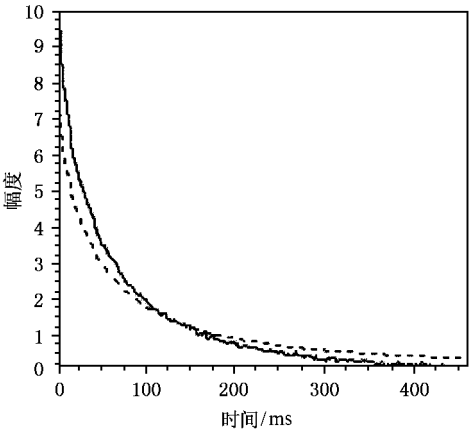


图 1 变换反演算法的结果 ——为原始数据,-----为反演结果

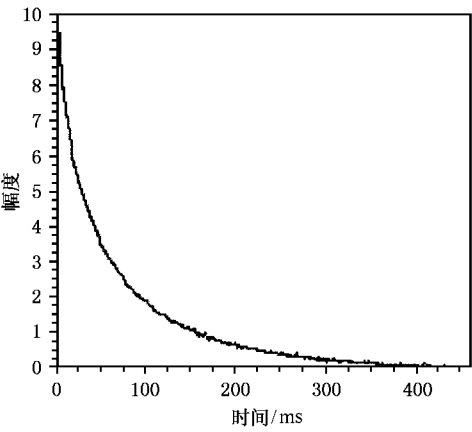


图 3 NNLS 法的反演结果 图注同图 1

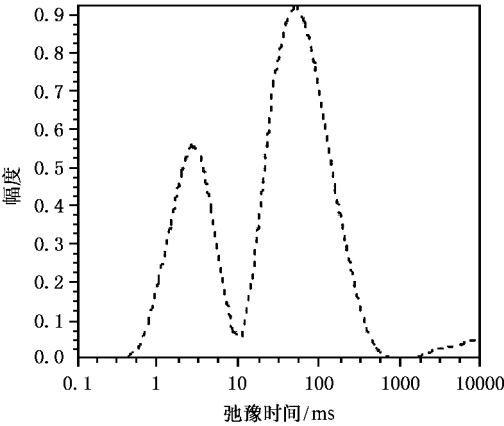


图 2 变换反演算法得到的 T_2 谱

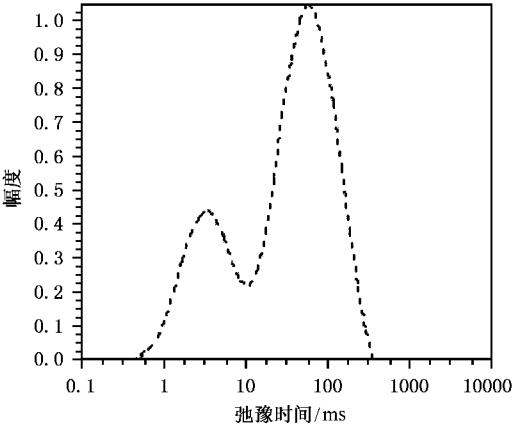


图 4 NNLS 法得到的 T_2 谱

从图 1 至图 4 可以看到,变换反演算法所得结果在与原始数据的符合程度上,没有 NNLS 法优越,所以 NNLS 法的 T_2 谱可信度更高,因此本文选用 NNLS 法进行反演。

但是 NNLS 法和一般的反演算法一样,都有一个普遍的问题,即在测量 T_2 组分离散且分布较宽时,存在分辨率较低的问题:在进行 NNLS 时,首先要进行 T_{2j} 的选择,一般是等间隔选取,可以选得较密集,但是越密集意味着矩阵越大,计算量也随 j 几何增长,所以在时域信号有 500—1000 点时, T_2 谱的数据点数一般只取 20—40 点。由于 T_2 谱的跨度很大,横坐标往往采用以 10 为底的对数坐标。当 T_2 从 0.1ms 到 10s,横坐标取 30 点时,在 100ms 附近两点之间的差距就约为 50ms,差距随着 T_2 的增大而增大。因此,在 T_2 分布不连续时,存在分辨率低的问题。现以最简单的单组分模拟数据为例(横坐标取 30 点, T_2 等于 700ms),NNLS 法结果见图 5。图 5 中,由 NNLS 法反演得到的 T_2 为 621ms,与理论值(700ms)的误差为 11.3%。

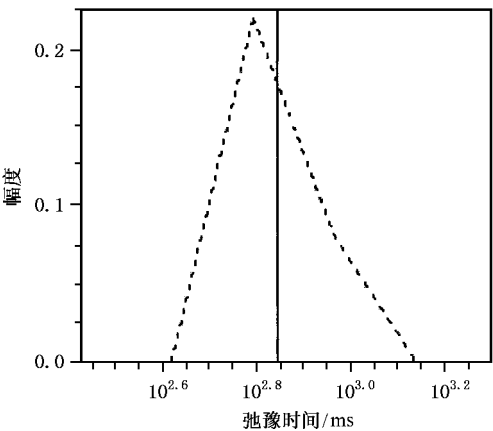


图 5 单组分模拟数据的 NNLS 法结果 ——为理论值,.....为反演结果

2.2. 非线性拟合

反演算法之所以会有分辨率低的问题,是因为 T_{2j} 在运算前就已经选定。但是如果把 T_{2j} 也看成是未知数,就可以解决这个问题。现将(2)式重写成

$$y_i = C_1 \exp(-t_i/C_2) + C_3 \exp(-t_i/C_4) + \dots + C_{2k-1} \exp(-t_i/C_{2k}), \tag{7}$$

式中 $k = m/2$, C_{2k-1} 即为(2)式中的 s_j , C_{2k} 即为 T_{2j} , 这样做的好处是 T_{2j} 和 s_j 成为了要求解的未知数。但这时 y 和 C 之间的关系就由线性变成了非线性,

于是采用非线性拟合^[12]求解,求解过程中用到了 Marquardt 提出的 Levenberg-Marquardt 方法^[17]。非线性拟合的流程是:首先设置 C 的初值,然后对初始解进行修正,直到 χ^2 相对于前一次不再增长或者不再明显增长为止。

但是,在非线性拟合的求解过程中,可能存在局部极小值,初值的错误设定会导致运算收敛到局部极小值上而使得运算结果出错。初值的设定会影响收敛的速度,甚至初值设得不好,运算就不收敛。而且非线性拟合的解的稳定性不好,未知数的个数越多,收敛的可能性越小,当 NMR 数据的组分数大于 2 时,初值的选取就较困难。所以确定未知数的个数和它们的初值是非常关键的一步。

NNLS 法虽然得不到精确的 T_2 值,但是从它的结果中可以基本知道弛豫数据的 T_2 组分数。而且 NNLS 法算出的各组分的 T_2 值和幅度与理想结果偏差不大,作为非线性拟合的初值比较理想。

3. 计算机模拟

为了验证本文提出的方法的可行性,首先用该方法对计算机模拟数据进行处理。构造了一个具有两个组分的 NMR 弛豫数据,原始数据(加了噪声)和处理结果见图 6、图 7 和表 1。从图 6、图 7 和表 1 可以看出,NNLS 法得到的两个组分的 T_2 值(图 7 中峰的位置)与理论值有所差异,但幅度几乎一样。用这个反演结果作为初值,非线性拟合得到的 T_2 分布更接近理论值。从这个模拟实验中可以看出,NNLS 法基本可以给出 T_2 组分数,以及粗略地得出组分的 T_2 值和对应的幅度,为非线性拟合提供了一组较好的初值。有了这组初值,非线性拟合的收敛速度加快,得到的结果也非常接近理论值。

表 1 原始数据与反演和拟合结果对照

	组分 1		组分 2	
	T_2/ms	幅度	T_2/ms	幅度
原始组分	50	1	700	2
NNLS 法结果	57.4	0.99	621.0	2.03
拟合结果	51.4	1.01	713.1	2.00

4. 实验结果与讨论

作为应用实例,首先测得芝麻样品的 NMR 弛豫信号,对它做反演和拟合处理。然后把装有水的几根

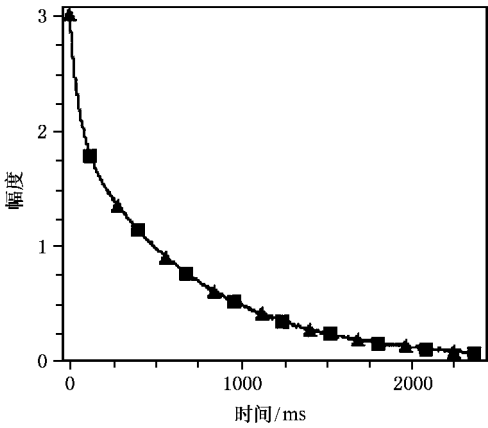


图 6 原始 NMR 数据与反演和拟合结果时域对比 ——为原始数据 ▲为反演结果 ■为拟合结果

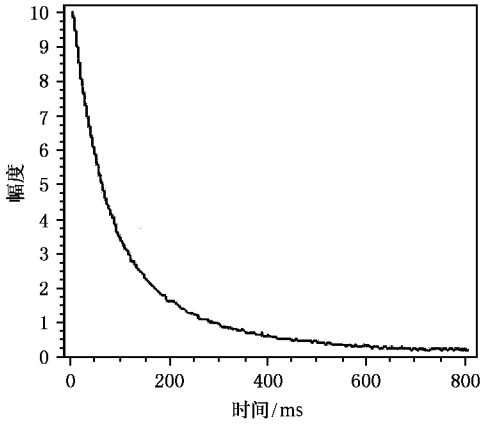


图 8 芝麻弛豫信号

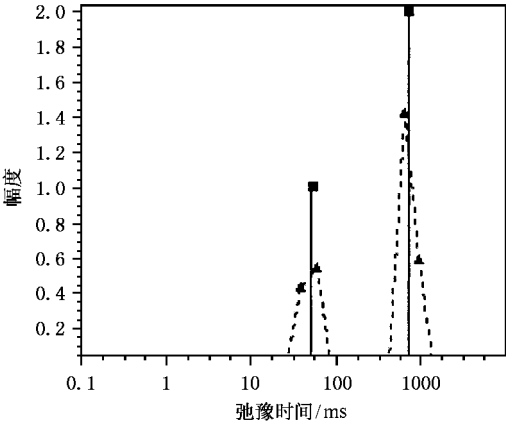


图 7 反演和拟合结果与 T_2 分布理论值对比 ——为理论值, ▲和■同图 6

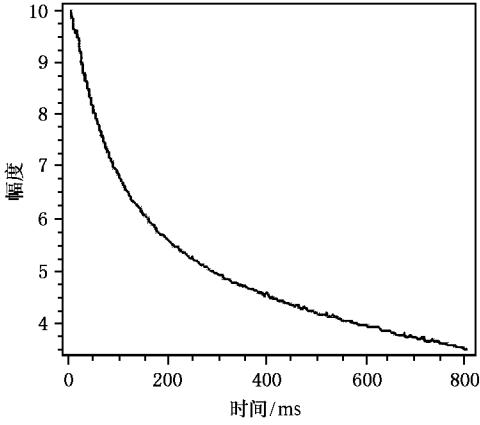


图 9 芝麻 + 水弛豫信号

细试管插入芝麻堆中,再测量,相看整个信号中水和油的分布.实验中用的仪器是本实验室自行研制的台式 NMR 谱仪,采用的脉冲序列是 CPMG 序列,参数设置如下: 90° 脉宽为 $14\mu\text{s}$, 180° 脉宽为 $28\mu\text{s}$, 90° 和 180° 间隔时间为 $1800\mu\text{s}$, 180° 和 180° 间隔时间为 $3600\mu\text{s}$,脉冲重复时间为 1s,采样点数为 80000 点,累加次数为 30 次,谱宽为 75kHz,回波个数为 200 个.

提取回波顶点后的 NMR 弛豫信号见图 8 和图 9.用本文方法处理后结果见图 10、图 11 和表 2.从

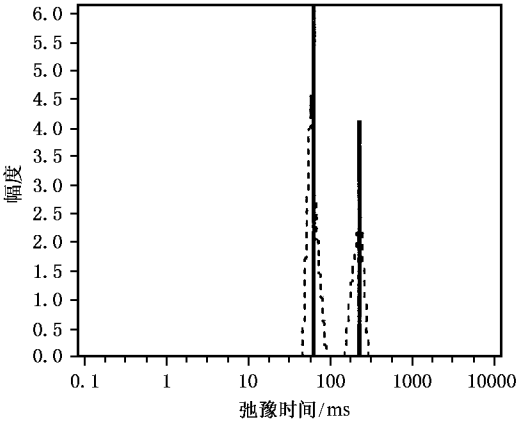


图 10 芝麻 T_2 分布为 NNLS 法结果,——为最终拟合结果

	芝麻		芝麻 + 水		
	组分 1	组分 2	组分 1'	组分 2'	组分 3'
T_2/ms	61.04	223.83	66.41	247.27	2352.08
幅度	6.18	4.10	3.16	2.03	4.62

图 10、图 11 和表 2 可以得出,本实验中的芝麻样品含有两种组分的油,其 T_2 分别位于 61.04 和 223.83ms 处,所占比例分别为 60.1% 和 39.9%.芝麻 + 水的两个组分(66.41 和 247.27ms)与用芝麻测

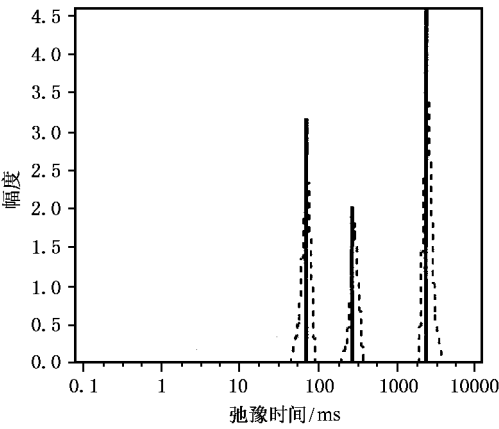


图 11 芝麻 + 水 T_2 分布 图注同图 10

得的两个组分较接近 ,从而可以推断水的 T_2 为 2352.08ms ,三个组分所占比例分别为 31.2% , 21.7% 和 47.1% .

通过模拟和实验 ,得到以下结论 :

1. NNLS 法作为一种较有效的多指数反演算法 ,适用于 T_2 组分较多(≥ 4)甚至是连续分布的场合 .同时 ,在需要准确求出 T_2 值时 ,它能够较准确地判断出原始 NMR 弛豫数据中 T_2 组分的个数 ,并为非线性拟合提供合适的初值 .

2. 非线性拟合克服了反演算法分辨率较低的问题 ,能给出更加精确的结果 .但是初值较难取 ,结果很难收敛 .采用了 NNLS 法算出的结果作为初值后 ,提高了运算的收敛速度和稳定性 .

[1] Daragan V A and Mayo K H 1998 *J. Magn. Res.* **130** 329

[2] Naugler D G and Cushley R J 2000 *J. Magn. Res.* **145** 209

[3] Moffat B A and Pope J M 2002 *Magn. Res. Imag.* **20** 83

[4] Xu F and Huang Y R 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 415 (in Chinese)
[许 峰、黄永仁 2002 物理学报 **51** 415]

[5] Meng Q A *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1961(in Chinese) 孟庆安等 1997 物理学报 **46** 1961]

[6] Li G Y and Xu X C 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1847 (in Chinese)
[李颢颖、徐学诚 1995 物理学报 **44** 1847]

[7] Otto W H and Larive C K 2001 *J. Magn. Res.* **153** 273

[8] Farago B 1996 *Physica B* **226** 51

[9] Goelman G and Prammer M G 1995 *J. Magn. Res. A* **113** 11

[10] Zhang G Q and Hirasaki G J 2003 *J. Magn. Res.* **163** 557

[11] Wang W M ,Li P and Ye Z H 2001 *Sci. China A* **31** 730 (in Chinese) 王为民、李 培、叶朝辉 2001 中国科学 A **31** 730]

[12] William H P ,Brian P F ,Saul A T and William T V 1992 *Numerical Recipes in C : The Art of Scientific Computing Second Edition* (Cambridge :Cambridge University Press) p656

[13] Wang W M ,Sun D Q and Miao S 1997 *Well Logging Technol.* **21** 385(in Chinese) 王为民、孙佃庆、苗 盛 1997 测井技术 **21** 385]

[14] Whittall K P and MacKay A L 1989 *J. Magn. Res.* **84** 134

[15] Lawson C L and Hanson R J 1974 *Solving Least Square Problems* (Englewood Cliffs ,New Jersey :Prentice-Hall) p158

[16] Munn K and Smith D M 1987 *J. Coll. Interface Sci.* **19** 117

[17] Marquardt D W 1963 *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11** 431

Combination of inversion and fitting as an effective method for the analysis of NMR relaxation data

Wang He Li Geng-Ying

(*Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy ,Ministry of Education ,
and Department of Physics , East China Normal University , Shanghai 200062 ,China*)

(Received 21 June 2004 ; revised manuscript received 21 July 2004)

Abstract

A method is proposed for analyzing the NMR relaxation data. The procedure includes using the nonnegative least-squares (NNLS) to determine roughly the relaxation time values. Then those values are used as the initial parameters of the nonlinear fitting computation. As a result , accurate relaxation time data can be conveniently obtained without any pre-knowledge of the sample. This method is verified and demonstrated by computer simulations and NMR experimental results.

Keywords : nonnegative least-squares method , nonlinear fitting , nuclear magnetic resonance , relaxation time

PACC : 7660