

基于改进非线性拟合的核磁共振 T_2 谱多指数反演

吴量 陈方 黄重阳 丁国辉 丁义明

Multi-exponential inversion of T_2 spectrum in NMR based on improved nonlinear fitting

Wu Liang Chen Fang Huang Chong-Yang Ding Guo-Hui Ding Yi-Ming

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 107601 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.107601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.107601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

核磁共振中的量子控制

[Quantum control of nuclear magnetic resonance spin systems](#)

物理学报.2015, 64(16): 167601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.167601>

优化重聚脉冲提高梯度场核磁共振信号强度

[Optimization of nuclear magnetic resonance refocusing pulses to enhance signal intensity in gradient Bfield](#)

物理学报.2013, 62(14): 147602 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147602>

基于改进非线性拟合的核磁共振 T_2 谱多指数反演*吴量¹⁾²⁾ 陈方^{1)†} 黄重阳¹⁾ 丁国辉¹⁾²⁾ 丁义明^{1)‡}

1)(波谱与原子分子物理国家重点实验室, 中国科学院生物磁共振分析重点实验室,
武汉磁共振中心(中国科学院武汉物理与数学研究所), 武汉 430071)
2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2015年9月24日收到; 2016年3月8日收到修改稿)

核磁共振 T_2 谱多指数反演算法是开展复杂体系样品核磁共振(NMR)弛豫研究最重要的数学工具. 常用的 T_2 谱多指数反演算法一般都是事先给出弛豫时间 T_2 分布的布点, 然后转化为线性拟合问题进行求解. 在求解的 T_2 谱较为分散的时候, 反演得到的 T_2 谱精确度不高, 分辨率较低. 非线性拟合是解决这个问题的有效办法. 本文针对分散 T_2 谱反演利用非线性拟合时遇到的初值依赖及运算复杂问题, 利用线性回归最小二乘方法, 改进了其中的带非负约束非线性优化模型, 将搜索的反演参数从 T_2, f 减少为 T_2 , 加快了收敛速度, 减少了对初值的依赖, 提高了反演精度, 使算法更加稳健. 通过用改进的 Levenberg-Marquardt 算法和差分进化算法进行计算机模拟反演及实验数据反演, 验证了改进方法在核磁共振 T_2 谱反演中的有效性.

关键词: 核磁共振, 多指数反演, 非线性拟合, 差分进化**PACS:** 76.60.-k, 02.60.Ed, 02.70.Rr**DOI:** 10.7498/aps.65.107601

1 引言

在核磁共振(NMR)领域, NMR样品的弛豫时间与物质分子的结构和动态过程以及所处的环境密切相关, 是表征物质结构和性质以及所处的环境相互关系的特征参数之一. 样品与所处环境的不同, 其所对应的弛豫时间往往差异很大. 准确测量与分析NMR弛豫时间常数, 对研究物质结构与性质及其与环境相互作用的机理有非常重要的意义. NMR样品有两种弛豫时间: 纵向(自旋-晶格)弛豫时间 T_1 和横向(自旋-自旋)弛豫时间 T_2 . 简单体系的NMR样品(如纯水)弛豫过程中, NMR弛豫信号(磁化矢量)的变化常常是单指数时变函数形式, 而对于含有多种物质成分或者是样品内部的局部微环境不均匀的复杂体系的NMR样品(如石油油藏), NMR弛豫信号的变化不再是简单的单指数时变函数形式, 而往往是比较复杂的多指数时变函数形式. NMR弛豫信号的原始检测数据所包含

的信息是隐含着的, 提取这些信息的关键在于应用恰当的数学反演算法分析出NMR原始检测数据. 对于简单体系的NMR样品, NMR检测数据的分析反演算法比较简单, 采用单指数非线性拟合反演算法就可以得到比较理想的结果; 而对于弛豫信号变化为多指数时变函数形式的复杂体系的NMR样品, NMR检测数据的分析反演算法要复杂和困难得多, 学者们已发展出多种多指数反演算法并应用于分析解读NMR样品的各种组分的弛豫时间(T_1 或 T_2)与相应含量等隐含信息. 在核磁共振石油测井(NMRL)和岩心分析等领域内, 常将多指数反演算法分析出来的结果称为核磁共振弛豫时间谱(T_1 或 T_2 谱), 由于在应用过程中实际问题的复杂性, 目前这些 T_1 和 T_2 谱的多指数反演算法在有些情况下的应用效果并不完美. 由于这些算法一般都是事先给出弛豫时间分布的布点, 在求解的弛豫时间谱较为分散的情况下, 不能准确估计出真实弛豫时间谱, 从而使得反演得到的谱精确度不高, 分辨率

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB910200)和国家自然科学基金(批准号: 11405264)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenfang@wipm.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: ding@wipm.ac.cn

较低。尽管如此, NMR 弛豫时间谱多指数反演算法是开展复杂体系样品 NMR 弛豫研究的最重要数学工具, 与其相关的研究一直是 NMRL 和岩心分析等领域内热点问题^[1-5]。

弛豫时间 T_1 和 T_2 的 NMR 测量技术和原理有所不同, 导致 T_2 的测量效率往往比 T_1 更快。其中 T_2 测量一般采用 CPMG 多自旋回波脉冲序列获得多自旋回波 NMR 信号, 其在磁共振石油测井等领域内应用要更广泛一些。 T_1 和 T_2 谱的反演求解算法在数学原理上是一致的, 所以一般在探讨研究多指数反演算法时常以 T_2 为例。

T_1 和 T_2 谱多指数反演算法本质上是在求解第一类 Fredholm 线性积分。对于求解此问题, 众多学者发展了许多算法, 常见的有罚函数 (BRD) 法^[6]、均匀惩罚反演 (UPEN)^[4,5]、奇异值分解 (SVD) 法^[1,7]、联合迭代重建算法 (SIRT)^[8]、非负最小二乘 (NNLS) 法^[9,10] 等, 从不同的方面来解决这个问题, 都取得了一定的进展。文献^[11]研究了这几种算法的影响因素, 分析了它们的信噪比稳定区间。

该反演问题的困难主要来自两方面。一是非负性: 根据物理意义, T_2 谱的幅度必须是非负的, 一些经典的优化方法不能直接应用。二是病态性: 由于测量数据易被噪声干扰, 噪声的特性和强度对反演结果影响较大 (扰动导致无解或多个解, 或者是一个小扰动导致解发生较大变化)^[12]。非负最小二乘算法能够较快地给出问题的非负解, 但是该算法得到的谱只有很少布点为非零值, 且由于问题的病态性, 结果还容易受到噪声影响。解决病态性的问题, 最常用的有效方法就是 Tikhonov 正则化方法^[13], 均匀惩罚反演及被广泛使用的 CONTIN 程序均使用这种方法^[14,15]。在处理 T_2 谱的非负性时, 除 NNLS 方法外, 均采用迭代逐渐消去负数的方法^[1]。此外, 文献^[16,17]研究了反演问题的病态性质, 描述了 T_2 谱的不确定性, 并用蒙特卡罗抽样给出了 T_2 谱的可能区间。文献^[18]研究了正则化方法与 SVD 方法之间的联系, 并给出了一个正则化因子的取值公式。文献^[12]利用 L_1 范数进行正则化, 得到了 T_2 谱的稀疏反演结果, 取得了一定的成果。

上述算法的求解一般都是事先对 T_2 分布进行对数均匀布点, 将问题简化成求解 T_2 对应幅度 f 的线性拟合问题。但是这样得到的 T_2 谱, T_2 位置固定, 在 T_2 分布较分散、较宽时, 不能准确估计出真实 T_2 , 使得反演得到的 T_2 谱精确度不高, 分辨率

较低。在这种情况下, 要提高 T_2 的分辨率, 非线性拟合是一个有效的方法, 即不固定 T_2 分布, 通过对多指数函数的非线性拟合来同时反演出 T_2 和 f 。此时的多指数反演问题转化为求解带非负约束的非线性优化问题, 优化目标函数为残差平方和 (或加上正则项的残差平方和)。文献^[19]结合 NNLS 与基于 Levenberg-Marquardt 算法的非线性拟合来进行多指数反演, 取得了较好的效果, 提高了 T_2 的分辨率。Levenberg-Marquardt 算法介于高斯牛顿算法与梯度下降算法之间, 其结果依赖于初值, 不能适应不理想的初值, 还容易陷入局部极值。为了避免这种情况, 发展出了差分进化算法^[20,21]、遗传算法^[22] 等全局优化算法, 但是此类算法运算较复杂, 收敛速度相对较慢。

本文针对分散 T_2 谱非线性拟合反演方法中的初值依赖和收敛速度问题, 利用线性回归最小二乘方法, 改进了其非线性优化模型, 将搜索的反演参数从 T_2 和 f 减少为 T_2 , 缩小了搜索范围, 加快了收敛速度, 减少了对于初值的依赖, 从而提高了反演精度, 使得算法更加稳健。本文用此方法改进文献^[19]中使用的 Levenberg-Marquardt 算法和文献^[20]中使用的差分进化算法, 采用计算机模拟数据与实验数据进行反演计算, 发现改进算法的收敛速度后, 计算结果的精度和稳健性都有改善, 从而验证了改进方法的有效性。

2 多指数反演问题的数学描述

原始的时域衰减信号满足以下表示:

$$y(t) = \int_{T_{2\min}}^{T_{2\max}} f(T_2) e^{-t/T_2} dT_2 + \varepsilon(t), \quad (1)$$

其中, 横向弛豫时间谱 $f(T_2)$ 为 T_2 所对应的幅度值, 为非负值; $T_{2\min}$, $T_{2\max}$ 为测量的衰减信号的最短和最长弛豫时间; $\varepsilon(t)$ 为随机噪声。求解 $f(T_2)$ 的过程就是求解第一类 Fredholm 积分方程的过程。为了求解这个方程, 一般先将方程离散化:

$$y(t_i) = \sum_{j=1}^m f_j e^{-t_i/T_{2j}} + \varepsilon(t_i), \quad 1 \leq i \leq n, \quad (2)$$

其中, m 为横向弛豫时间 T_2 的分布个数; n 为测量的回波个数; $y(t_i)$ 为测得的回波信号, 可以认为是多个单指数衰减回波信号的叠加, t_i 为采样的时刻。求解多指数反演问题就是在已知回波信号 $y(t_i)$ 后, 求解横向弛豫时间 T_2 及其对应的幅度值 f 。

3 改进原理与方法

3.1 多指数反演优化问题及其改进

多指数反演问题在 T_2 布点事先给定的情况下是一个非负约束的线性拟合问题. 但是这样的处理, 在 T_2 分布较宽较分散时, 反演得到的 T_2 谱分辨率较低. 在这种情形下, 要提高 T_2 的分辨率, 通常是先布点, 并利用 NNLS 给出组分数量及参数初值(或搜索范围), 再通过非线性拟合进行精确调整^[19-21]. 本文主要考虑的就是这种情形下的非线性拟合问题, 即非负约束的非线性优化问题, 其目标函数为残差平方和.

$$\min_{f, T_2} \sum_{i=1}^n [y(t_i) - \sum_{j=1}^m f_j e^{-t_i/T_{2j}}]^2, \quad (3)$$

$$\text{s.t. } f_j \geq 0, \quad 1 \leq j \leq m.$$

其中, $f = (f_1, \dots, f_m)'$, $T_2 = (T_{21}, \dots, T_{2m})'$. 求解多指数反演问题就是计算使得(3)式函数值最小的 T_2, f .

考虑到此问题中由共线性导致的病态性以及测量的误差, 根据 Tikhonov 正则化方法^[12], 加上正则项:

$$\min_{f, T_2} \sum_{i=1}^n \left[y(t_i) - \sum_{j=1}^m f_j e^{-t_i/T_{2j}} \right]^2 + \alpha \|\mathbf{\Gamma} f\|^2, \quad (4)$$

$$\text{s.t. } f_j \geq 0, \quad 1 \leq j \leq m.$$

其中, $\|\cdot\|$ 为 l_2 范数; α 为正则化因子; $\mathbf{\Gamma}$ 为一个矩阵, 当 $\mathbf{\Gamma}$ 为单位矩阵时, 为范数平滑, 是常见正则化处理方式, 岭回归即为此正则化处理方法.

从上述(3)式和(4)式可知, 此优化问题需要求解最优的参数 T_2, f , 但是如果 T_2 固定了, 那么利用线性回归最小二乘方法, 通过对目标函数(3), (4)式求导取极值, 可以求得使得目标函数最小的 f , 对于(3)式, $f = (M'M)^{-1}M'y$, 对于(4)式, $f = (M'M + \alpha\mathbf{\Gamma}'\mathbf{\Gamma})^{-1}M'y$, 其中 $M = (e^{-t_i/T_{2j}})_{n \times m}$, $y = (y_1, \dots, y_n)'$ ^[23]. 这样在求解这个非线性优化问题时, 只需对非线性部分的 T_2 进行搜索, f 通过上面的公式求得, 减少了参数的搜索范围.

根据这一思想, 上述(3)式和(4)式可以分别改进为如下的优化问题:

$$\min_{T_2} \|y - Mf\|^2, \quad (5)$$

$$\text{s.t. } f = (M'M)^{-1}M'y,$$

$$f_j \geq 0, \quad 1 \leq j \leq m. \quad (6)$$

以及

$$\min_{T_2} \|y - Mf\|^2 + \alpha \|\mathbf{\Gamma} f\|^2, \quad (7)$$

$$\text{s.t. } f = (M'M + \alpha\mathbf{\Gamma}'\mathbf{\Gamma})^{-1}M'y,$$

$$f_j \geq 0, \quad 1 \leq j \leq m. \quad (8)$$

3.2 改进方法非负性说明

从3.1节中的(6)式和(8)式可以发现, 改进方法在求解 f 时可能与 f 的非负性限制相矛盾. 但是对于本文考虑的较分散且分布较宽的 T_2 谱, 通过(6)式, (8)式直接求解的 f 在大多数情况下能够保证非负性, 特别是像文献^[19, 21]那样, 由 NNLS 给出 T_2 大致位置后, 再进行精确调整, 通过(6)式和(8)式计算的 f 基本上都是非负的. 此外, 在组分较少时, 如果计算的 f 出现负数, 说明此时的 T_2 也不合理, 在求解过程中应舍弃这种情况, 而这种情况对于组分较少时属于少数情况, 不会影响计算速度. 当 T_2 谱的组分较多时, (6)式和(8)式很容易与非负性矛盾, 不容易直接计算出非负 f , 此时就需要利用迭代修正等方法计算 T_2 对应的非负 f , 这样就增加了计算成本, 达不到加快速度的效果. 而且在 T_2 谱组分较多甚至连续时, 利用 SVD, SIRT 等方法就能得到精确反演结果.

4 模拟数据验证

为了验证改进的有效性, 通过计算机模拟, 对文献^[19]及文献^[20]中使用的非线性拟合算法进行数值实验. 在数值实验中, 模拟的信号强度值 \tilde{y} , 根据(2)式的多指数函数产生, 再加上一定信噪比 SNR 的高斯白噪声得到待反演的回波信号 y . 信噪比 SNR 的定义如下:

$$\text{SNR} = 10 \log_{10} \frac{\|\tilde{y}\|^2}{\|y - \tilde{y}\|^2}. \quad (9)$$

4.1 Levenberg-Marquardt 算法数值结果

文献^[19]通过将非负最小二乘与非线性拟合相结合的办法, 提高了反演参数 T_2 的分辨率, 使得反演结果更加精确, 在计算机模拟和实验中都取得了很好的效果. 该方法在非负最小二乘给定初值后, 利用 Levenberg-Marquardt 算法, 拟合得多指数函数

$$y(t_i) = f_1 e^{-t_i/T_{21}} + f_2 e^{-t_i/T_{22}} + \dots$$

$$+ f_m e^{-t_i/T_{2m}}. \quad (10)$$

以此提高反演的精度, 其拟合的目标是使得目标函数((3)式)残差平方和最小. Levenberg-Marquardt 算法的拟合过程为: 在得到初值后, 根据目标函数在初值处的导数对初值一步一步进行修正, 直到目标函数不再增长或明显增长为止. 按照第3节中的改进方式, 待拟合的多指数函数改进为

$$y(t_i) = E(t_i)(M'M)^{-1}M'y, \quad (11)$$

其中, $E(t_i) = (e^{-t_i/T_{21}}, e^{-t_i/T_{22}}, \dots, e^{-t_i/T_{2m}})$, M 及 y 同(5)式. 此时待拟合的参数只有 T_2 .

拟合函数改进为(11)式后, Levenberg-Marquardt 算法将只利用 T_2 的初值进行进一步的精确计算. 当信噪比较高时, 非负最小二乘给出的 f 的初值比较准确, 改进后与改进前的结果基

本一致. 因此考察在信噪比较低时的计算结果, 设置信噪比 $SNR = 20$, 在 T_2 组分 $m = 2$ 时 (f, T_2 模拟取值同文献[19]), 构造 1000 个测量数据, 分别利用改进前和改进后的方法进行反演. 反演结果见表 1 和图 1, 原始使用 Levenberg-Marquardt 算法的结果记为 LM1, 改进后使用 Levenberg-Marquardt 算法的结果记为 LM2.

从表 1 和图 1 可以看到, 在信噪比低时, 非负最小二乘给定的初值不精确, 出现虚假的组分 T_{20}, f_0 , LM1 利用了初值的 T_2 及 f 信息, 没能处理这个虚假组分, 导致反演的结果不精确; 而 LM2 只利用了初值的 T_2 的初值信息, f 则是通过合理计算得到, 这样减少了对初值的依赖, 能自我调节虚假组分, 使它对整体没有影响, 从而得到精确的反演结果.

表 1 Levenberg-Marquardt 算法结果对比, $SNR = 20$
Table 1. Results of Levenberg-Marquardt algorithm, $SNR = 20$.

SNR = 20	T_{20}/ms	T_{21}/ms	T_{22}/ms	f_0	f_1	f_2
Exact		60	700		1	2
NNLS Initial	0.150	63.668	712.938	0.279	0.704	1.992
LM1	0.149	64.536	701.506	0.281	0.979	1.992
LM2	1.928×10^{10}	62.595	700.391	0.000	0.998	1.996

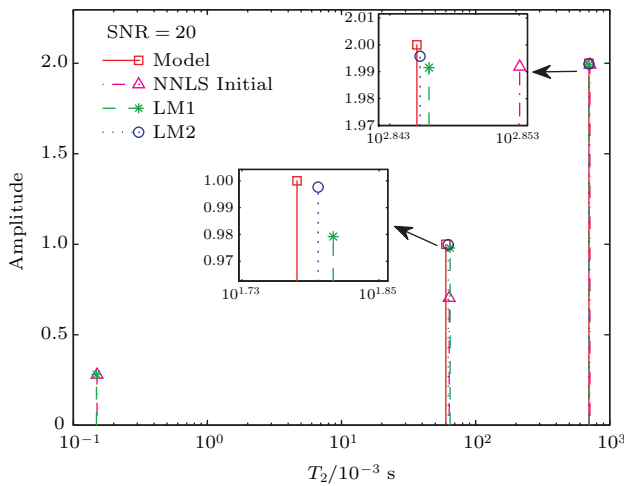


图 1 (网刊彩色) Levenberg-Marquardt 算法结果对比
Fig. 1. (color online) Results of Levenberg-Marquardt algorithm.

4.2 差分进化算法数值结果

差分进化算法已经被验证了在处理核磁共振 T_2 谱多指数反演问题上的有效性[20,21]. 在进行反演时, 差分进化算法将问题转化为一个带非负约束的非线性优化问题, 以(3)式或(4)式为目标函数,

然后通过种群初始化, 变异, 交叉, 选择的步骤, 一步步迭代, 得到最优值. 和 Levenberg-Marquardt 算法相比, 差分进化算法是一个全局优化算法, 不依赖于初值的选取. 此外, 该算法也能同时反演出 T_2 分布及 f , 不需要事先对 T_2 布点, 能得到分辨率较高的 T_2 谱.

考虑到多指数反演问题的病态性以及测量的误差, 文献[20, 21]中采用的是(4)式的目标函数, 其中

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 \end{pmatrix}_{(m-2) \times m}, \quad (12)$$

正则项选取曲率平滑. 根据第3部分中的改进思想, 将目标函数转化为(7)式, 此时差分进化算法只需对 T_2 进行搜索.

本节中, 在 T_2 组分 $m = 5$ 时 (f, T_2 模拟取值同文献[21]), 构造不同信噪比回波数为 1000 的测量数据, 分别利用改进前与改进后的差分进化算法进

行反演. DE算法的控制参数根据文献[20], 设置初始种群数量 N_p 改进前的算法为200, 改进后的算法为100; 变异因子 $F = 0.5$; 交叉因子 $CR = 0.9$; 加

权因子 $\lambda = 0.8$. 对于正则化因子, 根据文献[20]的研究及实际效果, 设置 $\alpha = 10^{-7}$, 本文不着重探讨. 对于 T_2 的边界条件处理, 同文献[20].

表2 不同信噪比时差分进化算法结果对比
Table 2. Results of differential evolution algorithm in different SNR.

		T_{21}/ms	T_{22}/ms	T_{23}/ms	T_{24}/ms	T_{25}/ms	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5
Exact		1	10	60	400	3000	1	2	4	3	2
SNR = 80	DE1	0.998	9.993	59.982	399.898	2999.355	1.000	2.000	4.000	3.000	2.000
	DE2	0.998	9.993	59.982	399.898	2999.355	1.000	2.000	4.000	3.000	2.000
SNR = 60	DE1	0.877	9.655	59.503	396.139	2963.063	0.970	2.007	4.019	2.993	2.018
	DE2	0.989	10.046	60.086	400.844	3009.841	1.004	2.001	3.997	3.002	1.995
SNR = 40	DE1	1.497	13.000	60.273	392.926	2958.564	1.383	1.754	3.856	3.010	2.022
	DE2	1.283	10.785	58.632	387.904	2922.618	1.125	1.826	3.965	3.016	2.041
SNR = 20	DE1	2.403	18.946	71.571	484.726	4040.514	1.775	1.931	3.567	3.097	1.643
	DE2	0.500	7.987	59.643	446.815	3671.550	1.013	2.068	4.168	3.158	1.754

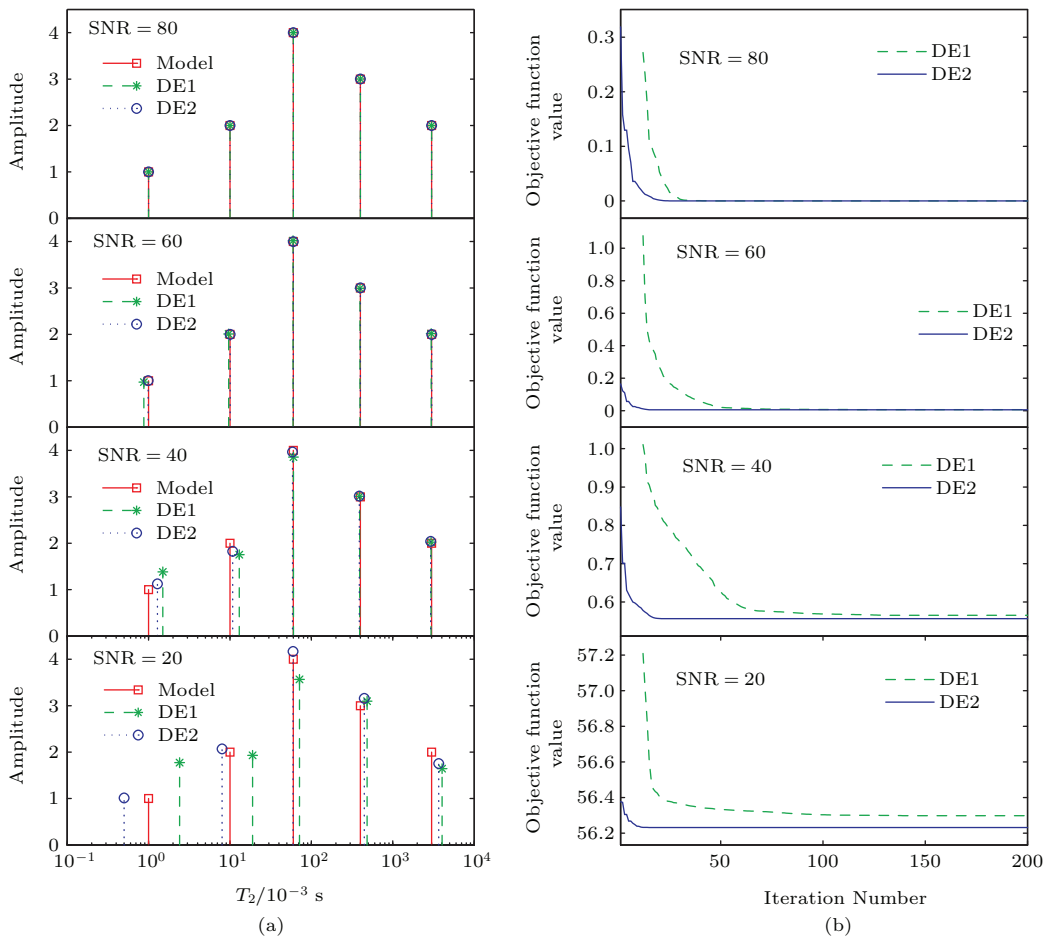


图2 (网刊彩色) 不同信噪比时差分进化算法结果对比 (a) T_2 谱结果比较; (b) 算法收敛速度比较
Fig. 2. (color online) Results of differential evolution algorithm in different SNR: (a) Results of T_2 spectrum; (b) convergence rate of algorithm.

反演结果见表2和图2, 原始使用差分进化算法的结果记为DE1, 改进后使用差分进化算法的结果记为DE2. 从表2和图2中可以看出, DE2的计算结果在不同信噪比下要比DE1的计算结果更为精确, 特别是在信噪比较低时 (SNR = 40, SNR = 20), 所计算的 T_2 谱精确程度提高比较明显. 此外, 由于DE2减少了一半的搜索参数, 从图2(b)目标函数的收敛图可以看出, DE2的收敛速度在不同信噪比下要比DE1快.

4.3 NMR 实验数据验证

NMR实验测试仪器为Bruker Mq-20谱仪, 该仪器质子共振频率为19.95 MHz. 测试 T_2 弛豫所用的脉冲序列为CPMG序列: $90_x - (\tau - 180_y - \tau - \text{echo})_n$. 其中, 等待时间 $RD = 10\text{ s}$ ($\geq 5T_1$), 90° 脉宽 $3.3\ \mu\text{s}$, $\tau = 0.5\text{ ms}$, 回波个数2500. 为得到不同信噪比数据, 扫描次数分别为4次, 8次和32次.

对于处于不同物理环境的NMR实验样品, 先通过蒸馏水稀释饱和浓度的硫酸铜水溶液得到三种不同浓度的硫酸铜水溶液, 硫酸铜水溶液浓度分别为 3.42×10^{-2} , 3.95×10^{-3} , $1.03 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ (对应水的 T_2 由短到长); 然后在内径为2 mm毛细管中分别注入适量的这三种浓度的硫酸铜水溶液, 作为 T_2 弛豫测试实验样品. 实验时, 先分别将三支毛细管装入与仪器进样口匹配、直径为10 mm的核磁管中, 分别用不同扫描次数进行采样, 获得 T_2 弛豫的检测数据. 再将三支毛细管一起装入一根10 mm的核磁管中, 进行 T_2 测试弛豫数据的检测.

三种样品的弛豫时间以样品分开检测扫描32次获得的信号(高信噪比)用Minispec仪器计算的弛豫时间作为参考值(见表3). 利用改进后的LM算法(LM2)及差分进化算法(DE2)对样品放在一起测量的弛豫信号进行反演计算, 作为对照, 还利用已被广泛应用的CONTIN程序对这些信号进行反演计算. CONTIN程序的对数布点数设置为60个, 采用的正则化方法为曲率平滑, 正则化参数设置为0.0001. 为保证计算 f 的准确性, 在计算前由非负最小二乘先给定LM2与DE2计算的 T_2 大致范围与组分个数. 反演计算结果见表3及图3—图5.

从图3—图5中可以看出, 在不同信噪比的弛豫信号下, LM2与DE2的计算结果与传统的CONTIN程序计算结果基本保持一致, 都能够找出这三种组分. 因为基于同一个改进模型, LM2与DE2计算结果几乎完全相同. 通过与三种样本弛豫时间参考值对比(见图3—图5中红色虚线)可以看出, 在信噪比较高时(32次扫描), LM2与DE2计算的弛豫时间与CONTIN计算的相差不多; 但在信噪比较低(4次, 8次扫描)的情况下, LM2与DE2计算的弛豫时间比CONTIN计算的更准确, 且LM2与DE2比CONTIN程序能更好地处理虚假组分(如图3(b) T_2 谱中左边第一个谱峰).

此外, 对于处于同一物理环境中不相溶的混合样品(如油和水)的NMR验证实验结果与上面NMR验证实验结果类似(见附录A).

表3 实验数据结果
Table 3. Results of experiment data.

		T_{21}/ms	f_1	T_{22}/ms	f_2	T_{23}/ms	f_3
Reference values		33.9	—	291.4	—	1036	—
Together	LM2	35.75	24.82	278.87	17.21	858.97	27.14
4 scans	DE2	35.75	24.82	278.91	17.21	859.02	27.13
Together	LM2	35.72	23.48	240.80	17.76	891.69	28.31
8 scans	DE2	35.72	23.48	240.79	17.79	891.68	28.31
Together	LM2	35.44	22.78	267.73	20.44	979.96	26.08
32 scans	DE2	35.44	22.78	269.73	20.44	979.96	26.08

注: 表中第1行为三种弛豫时间样本单独32次扫描测出信号用Minispec仪器计算的参考值; 2到7行为将这三种样本放在一起的回波信号计算结果.

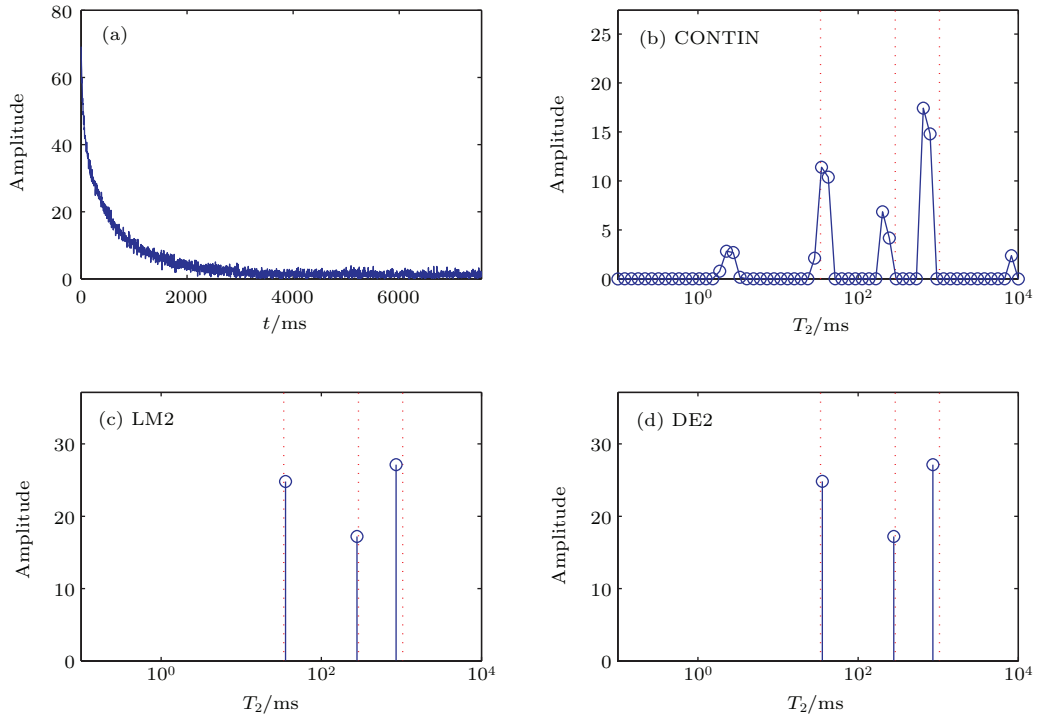


图3 (网刊彩色) 4次扫描的实验数据及反演结果 (a) 三种样本放在一起测得信号; (b) CONTIN 反演结果; (c) LM2 反演结果; (d) DE2 反演结果; (b), (c), (d) 中的红色虚线表示 Minispec 仪器计算的参考值
 Fig. 3. (color online) Experiment data of 4 scans and inversion results: (a) Signal of samples together; (b) result of CONTIN; (c) result of LM2; (d) result of DE2. The dashed red line in (b), (c), (d) denote reference values of T_2 calculated by Minispec.

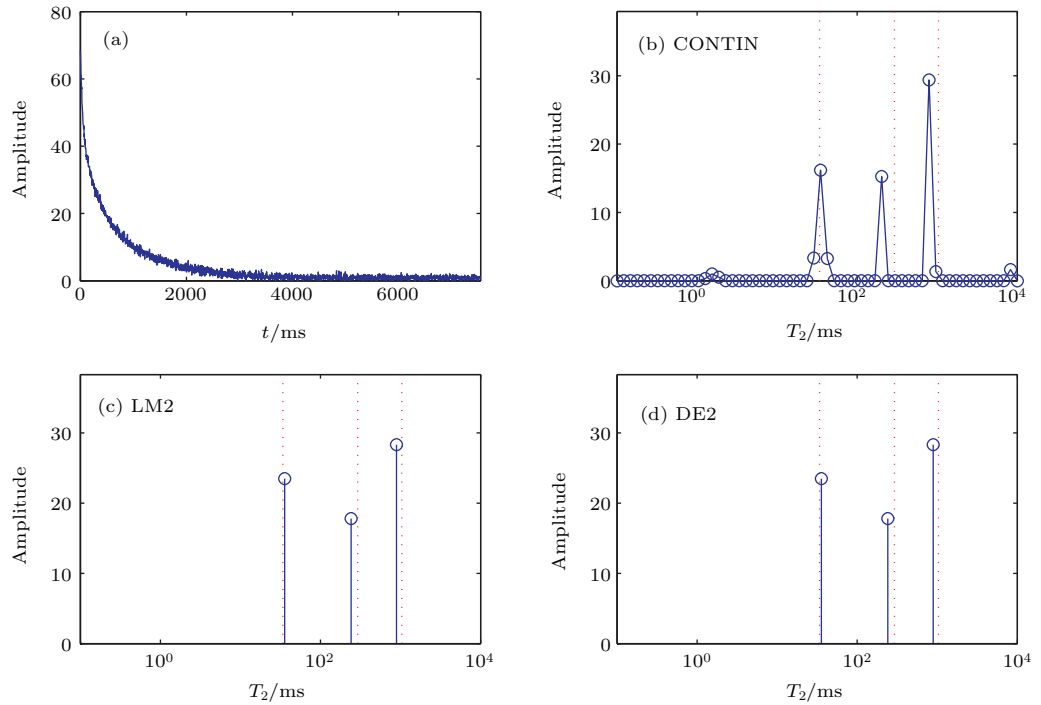


图4 (网刊彩色) 8次扫描的实验数据及反演结果 (a) 三种样本放在一起测得信号; (b) CONTIN 反演结果; (c) LM2 反演结果; (d) DE2 反演结果; (b), (c), (d) 中的红色虚线表示 Minispec 仪器计算的参考值
 Fig. 4. (color online) Experiment data of 8 scans and inversion results: (a) Signal of samples together; (b) result of CONTIN; (c) result of LM2; (d) result of DE2. The dashed red line in (b), (c), (d) denote reference values of T_2 calculated by Minispec.

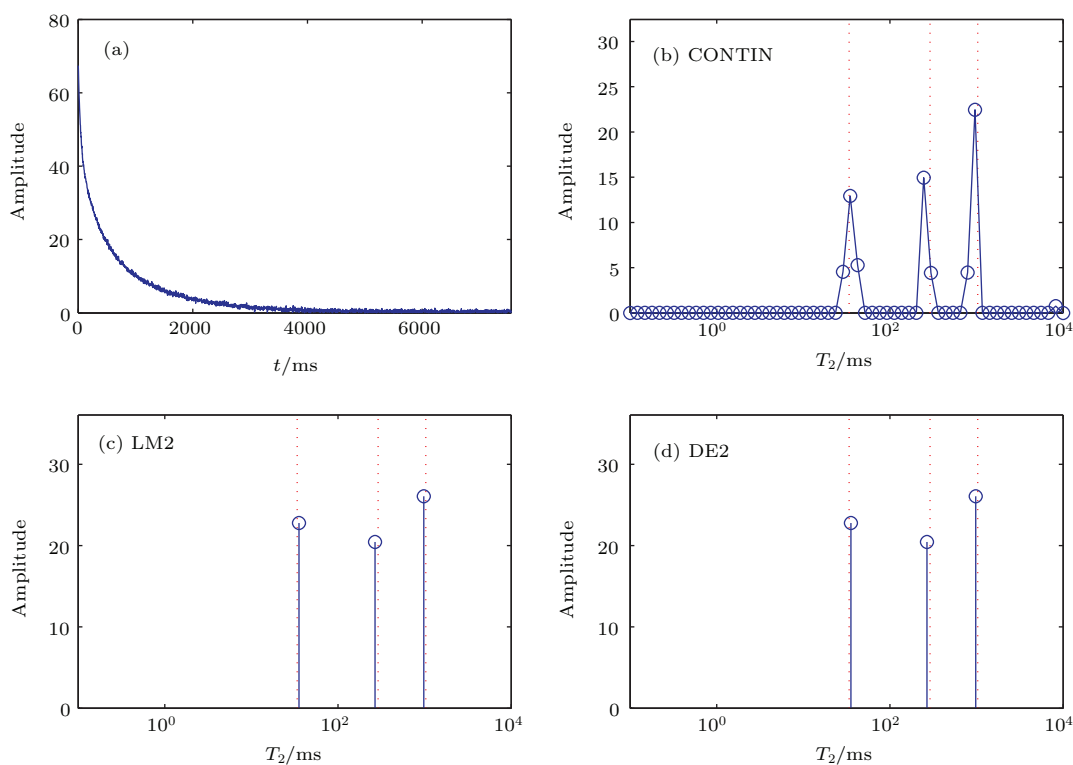


图5 (网刊彩色) 32次扫描的实验数据及反演结果 (a) 三种样本放在一起测得信号; (b) CONTIN反演结果; (c) LM2反演结果; (d) DE2反演结果; (b), (c), (d) 中的红色虚线表示 Minispec 仪器计算的参考值
 Fig. 5. (color online) Experiment data of 32 scans and inversion results: (a) Signal of samples together; (b) result of CONTIN; (c) result of LM2; (d) result of DE2. The dashed red line in (b), (c), (d) denote reference values of T_2 calculated by Minispec.

5 结 论

通过计算机模拟及实验数据反演, 得到如下结论.

1) Levenberg-Marquardt 算法反演结果及实验数据结果表明, 改进方法减少了计算的参数, 使得算法对初值的依赖性减小, 更能适应较差的初值.

2) 差分进化算法的反演结果表明, 改进方法减少了搜索的参数, 加快了收敛速度, 能够花费较少的计算成本, 得到较精确的结果.

3) 两个算法的反演结果表明, 改进方法增强了算法的抗噪能力, 使在低信噪比下的结果更有优势.

4) 改进方法适用范围广, 能够适用于其他类似的非线性拟合优化算法, 如演化算法等.

5) 改进方法较适用于对分散及分布宽的 T_2 谱进行精确调整. 如果 T_2 谱的组分较多甚至连续, 则在计算中为保证非负性会大大增加计算成本, 难以达到加速效果. 因此, 在 T_2 谱组分较多甚至连续时, 可以利用 SVD, SIRT 等方法进行求解.

附录 A 油和水不相溶样品的 NMR 验证实验

NMR 实验测试仪器为 Bruker Mq-20 谱仪, 该仪器质子共振频率为 19.95 MHz. 测试 T_2 弛豫所用的脉冲序列为 CPMG 序列: $90_x - (\tau - 180_y - \tau - \text{echo})_n$. 其中, 等待时间 $RD = 7 \text{ s}$ ($\geq 5T_1$), 90° 脉宽 $3.3 \mu\text{s}$, $\tau = 0.042 \text{ ms}$, 回波个数 5000, 扫描次数为 32 次.

对于处于同一物理环境不相溶的样品 (如油和水), NMR 实验样品为石油产品中的航空煤油与浓度为 $3.42 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的硫酸铜水溶液. 实验先在两根直径为 10 mm 的核磁管中分别注入适量的航空煤油和硫酸铜水溶液, 将两根核磁管分别放入 NMR 仪器, 进行采样, 获得其横向弛豫 T_2 的检测数据; 然后在内径为 2 mm 毛细管中分别注入适量的航空煤油及硫酸铜水溶液, 且航空煤油与硫酸铜水溶液体积比约为 1 : 1, 将两根毛细管一起装入同一根 10 mm 的核磁管中, 进行 T_2 测试弛豫数据的检测. 最后, 在一根 10 mm 的核磁管中注入适量的航空煤油及硫酸铜水溶液, 且航空煤油与硫酸铜水溶液体积比约为 1 : 1, 用涡旋仪震荡 20 min, 使两者充分混合, 对混合样品进行 T_2 测试弛豫数据的检测.

航空煤油及硫酸铜水溶液的弛豫时间以单独测得的信号用 Minispec 仪器计算的弛豫时间作为参考值 (见表 A1).

利用改进后的LM算法(LM2)及差分进化算法(DE2)对航空煤油、航空煤油与硫酸铜水溶液分开放、航空煤油与硫酸铜水溶液混合的三个样本测量的弛豫信号进行反演计算,作为对照,还利用已被广泛应用的CONTIN程序对这些信号进行反演计算,CONTIN程序的对数布点数设置为60个,采用的正则化方法为曲率平滑,正则化参数设置为0.0001.为保证计算 f 的准确性,在计算前由非负最小二乘先给定LM2与DE2计算的 T_2 大致范围与组分个数.反演计算结果见表A1及图A1和图A2.

从表A1及图A1和图A2中可以看出,航空煤油与硫

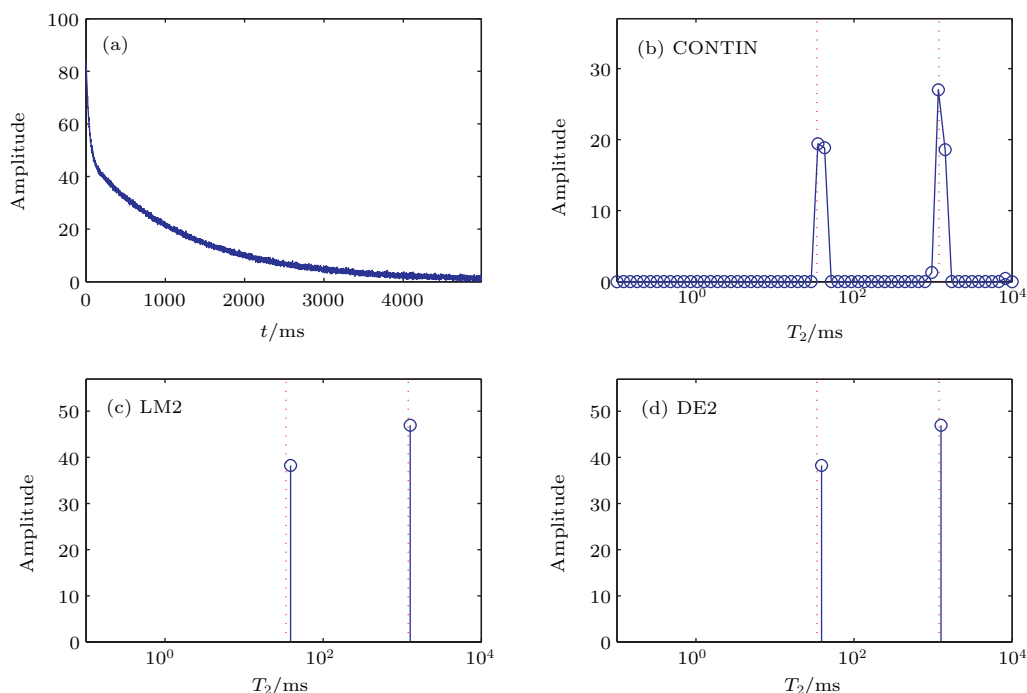
酸铜水溶液分开放与充分混合两种情况检测数据 T_2 反演计算的弛豫时间基本一致,说明弛豫时间 T_2 与不相溶体系组分的分散程度基本无关,对于处于同一物理环境中不相溶的混合样品的NMR验证实验结果与4.3节中NMR验证实验结果基本一致:LM2与DE2的计算结果与传统的CONTIN程序计算结果基本保持一致,都能够找出这两种组分.因为基于同一个改进模型,LM2与DE2计算结果完全相同.通过与两种样品弛豫时间参考值对比(见图A1和图A2中红色虚线)可以看出,LM2与DE2计算的弛豫时间能达到很好的精度.

表A1 实验数据结果

Table A1. Results of experiment data.

		T_{21}/ms	f_1	T_{22}/ms	f_2
参考值		33.9	—	1189.1	—
航空煤油	LM2	—	—	1189.12	77.79
	DE2	—	—	1189.12	77.79
航空煤油+硫酸铜水溶液 分开放	LM2	38.80	38.24	1260.80	46.95
	DE2	38.80	38.24	1260.80	46.95
航空煤油+硫酸铜水溶液 充分混合	LM2	35.11	41.99	1213.22	47.24
	DE2	35.11	41.99	1213.22	47.24

注:第1行为航空煤油与硫酸铜水溶液单独分别测出信号用Minispec仪器计算的参考值.



图A1 (网刊彩色) 航空煤油与硫酸铜水溶液分开放样品测得的实验数据及反演结果 (a) 测得的信号; (b) CONTIN反演结果; (c) LM2反演结果; (d) DE2反演结果. (b), (c), (d)中的红色虚线表示Minispec仪器计算的参考值

Fig. A1. (color online) Experiment data of kerosene+copper sulphate solution (separate together) and inversion results: (a) Signal; (b) result of CONTIN; (c) result of LM2; (d) result of DE2. The dashed red line in (b), (c), (d) denote reference values of T_2 calculated by Minispec.

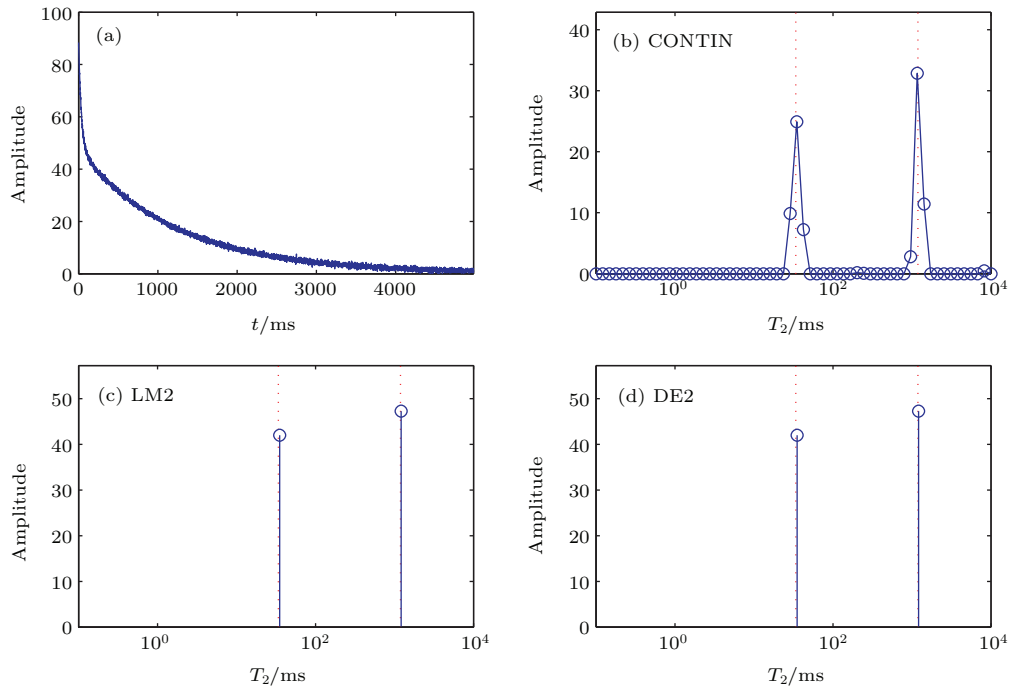


图 A2 (网刊彩色) 航空煤油与硫酸铜水溶液充分混合样品测得的实验数据及反演结果 (a) 测得的信号; (b) CONTIN 反演结果; (c) LM2 反演结果; (d) DE2 反演结果; (b), (c), (d) 中的红色虚线表示 Minispec 仪器计算的参考值

Fig. A2. (color online) Experiment data of kerosene+copper sulphate solution (mixed together) and inversion results: (a) Signal; (b) result of CONTIN; (c) result of LM2; (d) result of DE2. The dashed red line in (b), (c), (d) denote reference values of T_2 calculated by Minispec.

参考文献

[1] Wang W M, Li P, Ye C 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]

[2] Xu F, Huang Y R 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 415 (in Chinese) [许峰, 黄永仁 2002 物理学报 **51** 415]

[3] Zheng S K, Chen Z, Chen Z W, Zhong J H 2001 *Chin. Phys.* **10** 558

[4] Borgia G C, Brown R J S, Fantazzini P 1998 *J. Magn. Res.* **132** 65

[5] Borgia G C, Brown R J S, Fantazzini P 2000 *J. Magn. Res.* **147** 273

[6] Butler J P, Reeds J A, Dawson S V 1981 *SIAM J. Numer. Anal.* **18** 381

[7] Dunn K J, LaTorraca G A, Warner J L, Bergman D J 1994 *SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition* New Orleans, Louisiana September 25–28, 1994 SPE28367 45

[8] Wang Z D, Xiao L Z, Liu T Y 2003 *Sci. China G* **33** 323 (in Chinese) [王忠东, 肖立志, 刘堂宴 2003 中国科学 G **33** 323]

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

[10] Bro R, De Jong S 1997 *J. Chemom.* **11** 393

[11] Liao G Z, Xiao L Z, Xie R H, Fu J J 2007 *Chinese J. Geophys.* **50** 932 (in Chinese) [廖广志, 肖立志, 谢然红, 付娟娟 2007 地球物理学报 **50** 932]

[12] Berman P, Levi O, Parmet Y, Saunders M, Wiesman Z 2013 *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **42** 72

[13] Tikhonov A N 1963 *Soviet Mathematics* **4** 1035

[14] Provencher S W 1982 *Comput. Phys. Commun.* **27** 229

[15] Moody J B, Xia Y 2004 *J. Magn. Res.* **167** 36

[16] Prange M, Song Y Q 2009 *J. Magn. Res.* **196** 54

[17] Prange M, Song Y Q 2010 *J. Magn. Res.* **204** 118

[18] Lin F, Wang Z W, Li J Y, Zhang X A, Jiang Y L 2011 *Appl. Geophys.* **8** 233

[19] Wang H, Li G Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1431 (in Chinese) [王鹤, 李颀颖 2005 物理学报 **54** 1431]

[20] Pan K J, Chen H, Tan Y J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5956 (in Chinese) [潘克家, 陈华, 谭永基 2008 物理学报 **57** 5956]

[21] Chen H, Pan K J, Tan Y J 2009 *Well Logging Technol.* **33** 37 (in Chinese) [陈华, 潘克家, 谭永基 2009 测井技术 **33** 37]

[22] Tan M J, Shi Y L, Xie G B 2007 *Well Logging Technol.* **31** 413 (in Chinese) [谭茂金, 石耀霖, 谢关宝 2007 测井技术 **31** 413]

[23] Hastie T, Tibshirani R, Friedman J 2001 *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction* (New York: Springer) p11

Multi-exponential inversion of T_2 spectrum in NMR based on improved nonlinear fitting*

Wu Liang¹⁾²⁾ Chen Fang^{1)†} Huang Chong-Yang¹⁾ Ding Guo-Hui¹⁾²⁾ Ding Yi-Ming^{1)‡}

1) (State Key Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Key Laboratory of Magnetic Resonance in Biological Systems, National Center for Magnetic Resonance in Wuhan (Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences), Wuhan 430071, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 24 September 2015; revised manuscript received 8 March 2016)

Abstract

Multi-exponential inversion algorithm of nuclear magnetic resonance (NMR) T_2 spectrum is an important mathematical tool for the NMR relaxation study of complicated samples. The popular algorithm usually obtains the T_2 spectrum by linear fitting under the prescribed distribution of T_2 . When the T_2 spectrum is dispersed, such a procedure is inaccurate because of the lack of adaptive prescription and the limit of linear method. Nonlinear fitting method does not fix the T_2 distribution, and it provides the positions and the weights of T_2 simultaneously via the nonlinear fitting of multi-exponential function. In this case, the problem of multi-exponential inversion is transformed into a nonlinear optimization problem with non-negative constraints. The optimization objective function is the residual sum of squares (or residual sum of squares with regularization). The nonlinear optimization problem can usually be solved by Levenberg-Marquardt algorithm and evolutionary algorithm. But the results of Levenberg-Marquardt algorithm are dependent on initial values, and the calculation of evolutionary algorithm is complicated. We provide an optimal model for the nonlinear fitting in the inversion of dispersed T_2 spectrum based on the linear regression and least-squares. The key idea is that the optimal weights of T_2 can be calculated by least square when the positions of T_2 are fixed, although the positions of T_2 are adjusted adaptively. So we can relate the positions to weights appropriately to improve the popular nonlinear fitting algorithms. Such an improvement can reduce the searching inversion parameters, speed up its convergence and reduce the dependence on initial value. Incorporating it into the Levenberg-Marquardt algorithm or evolutionary algorithm can improve the inversion accuracy and make the algorithm more robust. The validity of our improvement is demonstrated by the inversions of simulation data and practical NMR data by combining Levenberg-Marquardt algorithm and differential evolution algorithm with our improvement. The inversion results of simulation data show that for dispersed T_2 spectrum, the algorithm using this improvement can obtain more accurate T_2 spectrum than previous ones, especially in the case of low signal-to-noise ratio (SNR) cases. The inversion results also indicate that the improvement can reduce the dependence on initial value of Levenberg-Marquardt algorithm, and can accelerate the convergence of differential evolution algorithm. The inversion results of practical NMR data show that the algorithm using the improvement can obtain more accurate T_2 spectrum than the widely used CONTIN program in the case of low signal-to-noise ratio (SNR). The inversion results of oil-water mixture sample NMR data also demonstrate that the relaxation time T_2 is independent of dispersion degree of immiscible system components.

Keywords: nuclear magnetic resonance, multi-exponential inversion, nonlinear fitting, differential evolution

PACS: 76.60.-k, 02.60.Ed, 02.70.Rr

DOI: 10.7498/aps.65.107601

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB910200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11405264).

† Corresponding author. E-mail: chenfang@wipm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ding@wipm.ac.cn