

А.М. Перепухов<sup>1,2</sup>, С.Л. Шестаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)

<sup>2</sup> ЗАО «Информтел»

## Алгоритм обратного преобразования Лапласа для обработки сложных релаксационных зависимостей

Реализован алгоритм обратного преобразования Лапласа, позволяющий проводить разложение сложных релаксационных зависимостей на экспоненциальные функции. Путём тестирования на модельных функциях получены оценки для разрешающей способности алгоритма в зависимости от длины временного ряда, соотношения сигнал / шум. На примере обработки данных по ЯМР-релаксации сопоставлены результаты применения обратного преобразования Лапласа и стандартного подхода спрямления кинетических зависимостей в логарифмическом представлении.

**Ключевые слова:** обратное преобразование Лапласа, ЯМР, гетерогенные среды, релаксация, диффузия, многоэкспоненциальные кинетические кривые.

При исследовании динамики различных физико-химических процессов часто возникает задача выделения из сложной временной зависимости экспоненциальных релаксационных компонент вида

$$M(t) = M_0 e^{-t/T}, \quad (1)$$

где  $t$  — время,  $M$  — регистрируемая экспериментально величина, а  $T$  — время релаксации системы. При параллельном протекании нескольких релаксационных процессов, что имеет место, например, в гетерогенных системах или в гомогенных средах при наличии нескольких механизмов релаксации, кинетическая кривая может быть представлена в виде суммы некоторого количества экспоненциальных кинетических компонент. В частности, измерения времён продольной и поперечной релаксации в ЯМР, а также определение коэффициентов самодиффузии методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля часто приводят к зависимостям  $M(t)$ , которые не описываются одним временем релаксации [1, 2]. Кроме того, экспериментальная зависимость  $M(t)$  всегда содержит шумовую составляющую  $E(t)$ . В случае аддитивного шума, вносимого, например, системой регистрации, временная зависимость  $M(t)$  будет иметь вид [3]:

$$M(t) = \sum_{i=1}^N g_i e^{-t/T_i} + E(t) \quad (2)$$

(где  $g_i$  — относительный вклад  $i$ -й компоненты:  $g_i = M_i(0)/\sum M_i(0)$ ).

Стандартной процедурой выделения экспоненциальных компонент из сложной релаксационной зависимости (2) является представление экспериментальных данных в полупологарифмических координатах  $\ln M(t) - t$ , выделение наиболее медленной компоненты, экстраполяция её в область коротких времён и вычитание из исходной кинетической кривой [1]. Последовательное повторение

этой процедуры позволяет выделить две-три экспоненциальные компоненты, надежные результаты получаются обычно в том случае, когда времена релаксации экспоненциальных составляющих различаются не менее, чем на порядок величины.

Выделение экспоненциальных компонент вида  $\exp(-t/T_i)$  из экспериментальной зависимости (2) является плохо обусловленной задачей, поскольку экспоненциальные функции с действительным аргументом не являются ортогональными (в отличие от функций с мнимым аргументом, используемых в гармоническом анализе [1]). Задача существенно усложняется наличием шума и тем, что число экспоненциальных компонент  $N$  в соотношении (2) заранее не известно и должно быть определено из полученной в эксперименте зависимости  $M(t)$ . Даже при сравнительно больших отношениях сигнал / шум ( $\sim 100$ ) выбор между представлениями (2) с  $N = 2$  или  $N = 3$  становится неоднозначным. Использование статистических оценок для анализа линеаризованных зависимостей, описываемых соотношением (2), сопряжено с большим объёмом вычислений, но из-за наличия шума не гарантирует однозначного результата [1].

Альтернативным подходом к анализу кинетических зависимостей вида (2) является использование обратного преобразования Лапласа ( $L^{-1}$ ). Применение  $L^{-1}$  к экспоненциальной функции (1) преобразует её в дельта-функцию вида  $\delta(\tau - T)$  [4], в силу линейности преобразования Лапласа применение  $L^{-1}$  к зависимости вида (2) должно давать спектр времён релаксации  $T_i$  исследуемой системы:

$$L^{-1} \left( \sum_{i=1}^n g_i e^{-t/T_i} \right) = \sum_{i=1}^n g_i \delta(\tau - T_i).$$

Одним из достоинств данного подхода является то, что выполнение операции  $L^{-1}$  не требует апри-

орного задания числа релаксационных компонент  $n$ .

В данной работе реализован алгоритм обратного преобразования Лапласа, предназначенный для получения спектра времён релаксации из экспериментальных данных, представляющих собой дискретный ряд значений  $M(t_k)$ . Проведен анализ разрешающей способности предложенного алгоритма на модельных системах в зависимости от длины временного ряда, от соотношения времён в спектре релаксации и от уровня шума в анализируемых данных.

**Алгоритм обратного преобразования Лапласа.** При обработке экспериментальных данных анализируемая временная последовательность  $M(t)$  задана на ограниченном количестве дискретных точек  $t_k$ , а параметры  $n$ ,  $g_i$  и  $T_i$  искомой функции (2) априори не известны. Алгоритмом, пригодным для получения спектра времён релаксации  $T_i$  из кинетической кривой  $M(t_k)$ , является алгоритм SVD (singular value decomposition) [5–7], кратко описанный ниже. Уравнение (2) — это частный случай уравнения Фредгольма 1-го рода:

$$M(t) = \int F(\tau)e^{-t/\tau} d\tau + E(t).$$

Для численного анализа данных соотношение (2) удобно переписать в матричном виде:

$$M = KF + E, \quad (3)$$

где  $M(t_k)$  — вектор значений кинетической кривой  $M(t)$  размерности  $n$  ( $n$  — количество дискретных значений  $t_k$ ),  $K$  — ядро преобразования, представляющее собой квадратную матрицу, элементы которой выражаются соотношением:  $K_{kj} = \exp(-t_k/\tau_j)$ ,  $k = 1, \dots, n$ ,  $j = 1, \dots, n$ ,  $F(\tau_j)$  — вектор значений искомого спектра времён релаксации  $F(t)$  для  $n$  точек  $\tau_j$ .

Уравнение (3) формально можно переписать следующим образом:  $F = K^{-1}(M - E)$ . Однако матрица  $K$  вырождена (детерминант  $K$  равен нулю), следовательно, для неё не существует обратной матрицы. Используя метод сингулярного разложения матрицы, можно представить матрицу  $K$  в виде:  $K = U\Sigma V^T$ , где  $U$ ,  $V$  — ортогональные матрицы,  $\Sigma$  — диагональная матрица, на диагонали которой в порядке убывания расположены сингулярные значения матрицы  $K$  и нули. В этом случае уравнение (3) можно переписать в виде:  $F = (V\Sigma^{-1}U^T)M$ , где  $\Sigma^{-1}$  — диагональная матрица, на диагонали которой расположены  $n_s$  обратных величин от сингулярных значений и нули.

На основе описанного выше алгоритма на языке программирования C++ была разработана программа, которая выполняет обратное преобразование Лапласа функции, заданной в виде дискретного набора точек, полученных в эксперименте. Результатом работы программы является дискретный набор точек спектра времён релаксации  $F(\tau_j)$  для заданных значений  $\tau_j$ . Количество точек  $\tau_j$  равно количеству полученных в

эксперименте точек кинетической кривой, а их значения равномерно распределены на логарифмической шкале внутри диапазона значений  $t_i$ :  $\tau_j = 10^{\tau_{\min} + j(\tau_{\max} - \tau_{\min})/n}$ ,  $[\tau_{\min}, \tau_{\max}] \subseteq [t_{\min}, t_{\max}]$ . Для анализа работы программы использовались модельные функции вида (2), задаваемые дискретными наборами из 50 точек  $t_i$ . Точки  $t_i$  также равномерно располагались на логарифмической шкале:  $t_i = 10^{t_{\min} + i(t_{\max} - t_{\min})/n}$ .

**Применение обратного преобразования Лапласа к модельным функциям.** Модельная кинетическая кривая, используемая для тестирования разработанного алгоритма  $L^{-1}$ , представляет собой сумму пяти релаксационных компонент:

$$M(t) = M_0 \left( \frac{1}{15} e^{-t/0,001} + \frac{2}{15} e^{-t/0,01} + \frac{3}{15} e^{-t/0,1} + \frac{4}{15} e^{-t/1} + \frac{5}{15} e^{-t/10} \right). \quad (4)$$

Данный тест предполагает отсутствие шума. На рис. 1 представлена кинетическая зависимость (4) и спектр времён релаксации, полученный в результате применения обратного преобразования Лапласа к этой модельной кривой. На рис. 1 видно, что в отсутствие шума преобразование  $L^{-1}$  надежно разрешает времена релаксации, отличающиеся на порядок, и точно воспроизводит весовые коэффициенты  $g_i$ .

Выбранное количество точек  $n = 50$ , в которых заданы значения кинетической кривой  $M(t_k)$ , является разумной величиной для длины временного ряда, который может быть получен в реальном эксперименте. С точки зрения практического применения важным является вопрос о влиянии длины временного ряда  $n$  на вид спектра  $F(\tau_j)$ . Для исследования этого вопроса обратное преобразование Лапласа было применено к модельной кинетической кривой, представляющей собой сумму двух компонент с равными весовыми коэффициентами и временами релаксации, различающимися на порядок:

$$M(t) = M_0 \cdot (0,5e^{-t/0,1} + 0,5e^{-t/1,0}). \quad (5)$$

Варьируемой в этом тесте величиной является длина временного ряда  $n$  — количество точек  $t_i$ , в которых заданы значения  $M(t)$ . Результаты, приведённые на рис. 2, показывают, что спектры с приемлемым разрешением могут быть получены даже в случае коротких временных рядов ( $n \approx 10$ ). Существенное (до 500) увеличение числа точек релаксационной зависимости не приводит к принципиальному улучшению спектра времён релаксации, тогда как в реальных экспериментах получение большого количества значений  $M(t_k)$  часто оказывается затруднительным. Оптимальной длиной временного ряда представляется величина  $n = 50$ , поэтому в дальнейших тестах все модельные кинетические зависимости представлены 50 значениями.

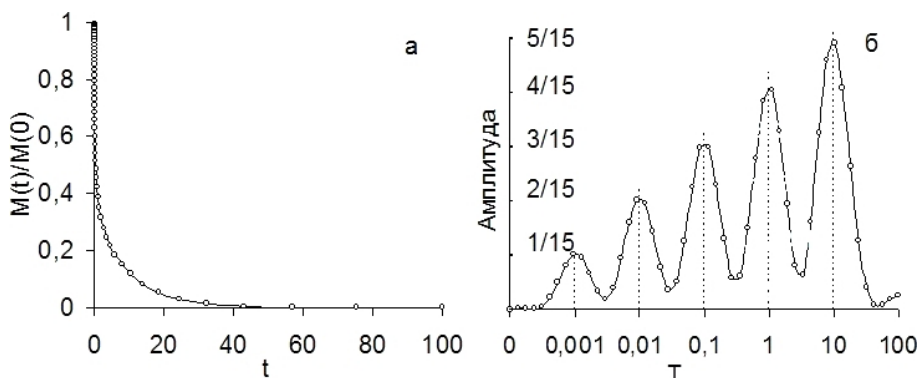


Рис. 1. а) Модельная кинетическая кривая, задаваемая соотношением (4), б) спектр времён релаксации, полученный путём применения обратного преобразования Лапласа к зависимости (4)

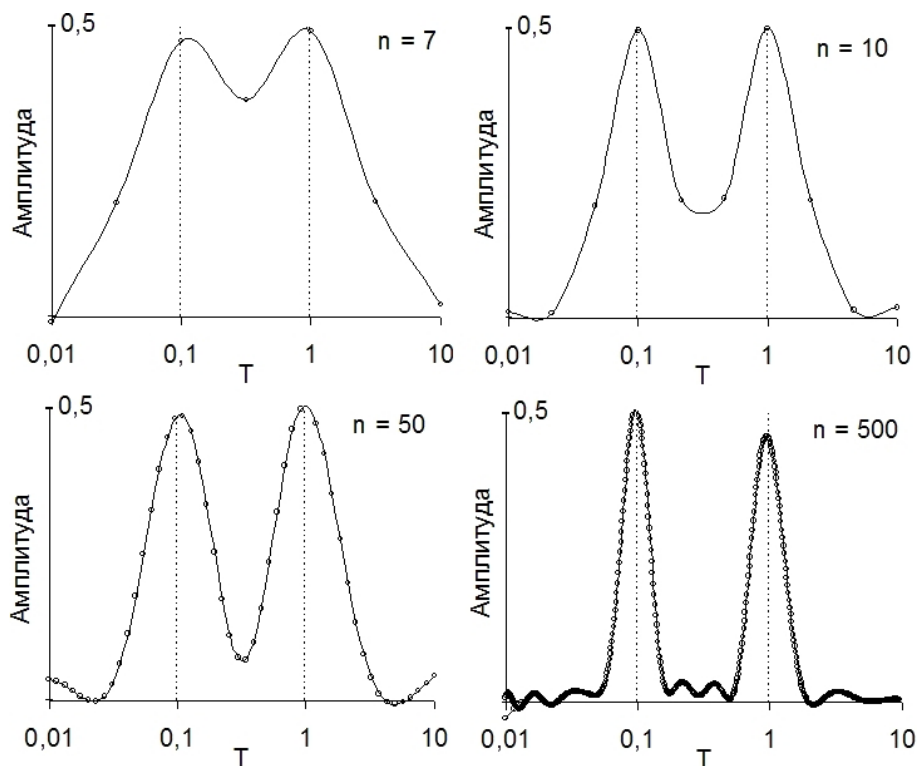


Рис. 2. Спектры времён релаксации, полученные для модельной кинетической кривой вида (5), при различной длине временного ряда  $n$

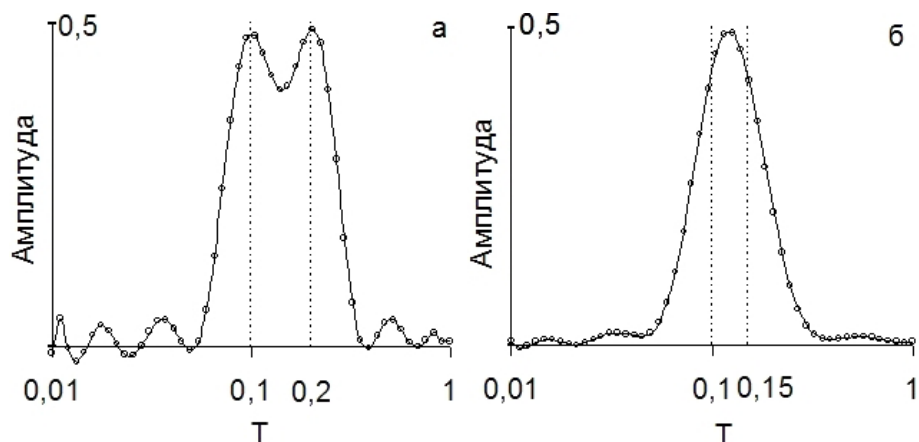


Рис. 3. Спектры времён релаксации, полученные для модельных кривых, задаваемых соотношениями:  $M(t) = M_0 \cdot (0,5e^{-t/0,1} + 0,5e^{-t/0,2})$  (а) и  $M(t) = M_0 \cdot (0,5e^{-t/0,1} + 0,5e^{-t/0,15})$  (б)

При обработке экспериментальных данных часто возникает необходимость выделения экспоненциальных компонент с близкими временами релаксации. Стандартная процедура спрямления кинетической кривой в полулогарифмических координатах позволяет надежно определять времена релаксации, различающиеся на десятичный порядок величины [1, 2]. Для оценки разрешающей способности алгоритма  $L^{-1}$  проанализированы модельные двухкомпонентные релаксационные кривые с близкими временами релаксации. На рис. 3 представлены результаты обработки модельных кривых, в которых времена релаксации компонент различаются в два и полтора раза. Приведённые результаты позволяют заключить, что минимальное отношение времён релаксации, при котором они могут быть различимы в спектре  $L^{-1}[M(t)]$  в отсутствие шума, равно двум.

Для оценки влияния шума на разрешающую способность предложенного алгоритма обратного преобразования Лапласа исследованы модельные

кинетические кривые вида (5), на которые был наложен аддитивный шумовой сигнал. Аддитивные шумовые сигналы достаточно часто встречаются в практике эксперимента, например, из-за наличия собственных шумов системы регистрации [1]. Модельный шумовой сигнал представляет собой белый шум, который моделировался набором случайных чисел  $r_i$ . Для получения случайных чисел  $r_i$  в диапазоне  $[-2^{15}, +2^{15}]$  использовалась стандартная функция языка C++. Количество случайных чисел выбиралось равным количеству дискретных значений  $t_i$  анализируемой кинетической кривой. Набор случайных чисел нормировался таким образом, чтобы отношение максимального случайного числа к значению  $M(t_0)$  равнялось заданному значению отношения сигнал / шум ( $SNR$ ). К каждому значению анализируемой модельной релаксационной кривой  $M(t_i)$  добавлялось число из набора  $r_i$ . Типичный вид модельных релаксационных кривых с различным уровнем шума приведён на рис. 4.

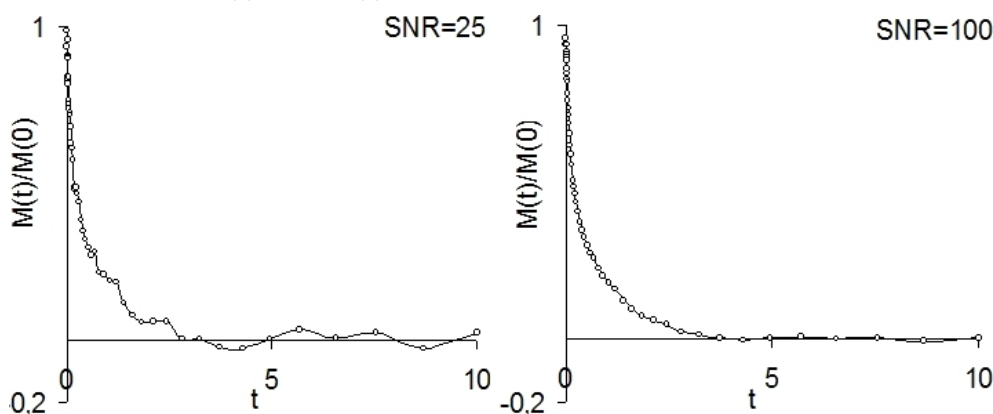


Рис. 4. Вид модельных релаксационных кривых типа (5) при различном уровне шума

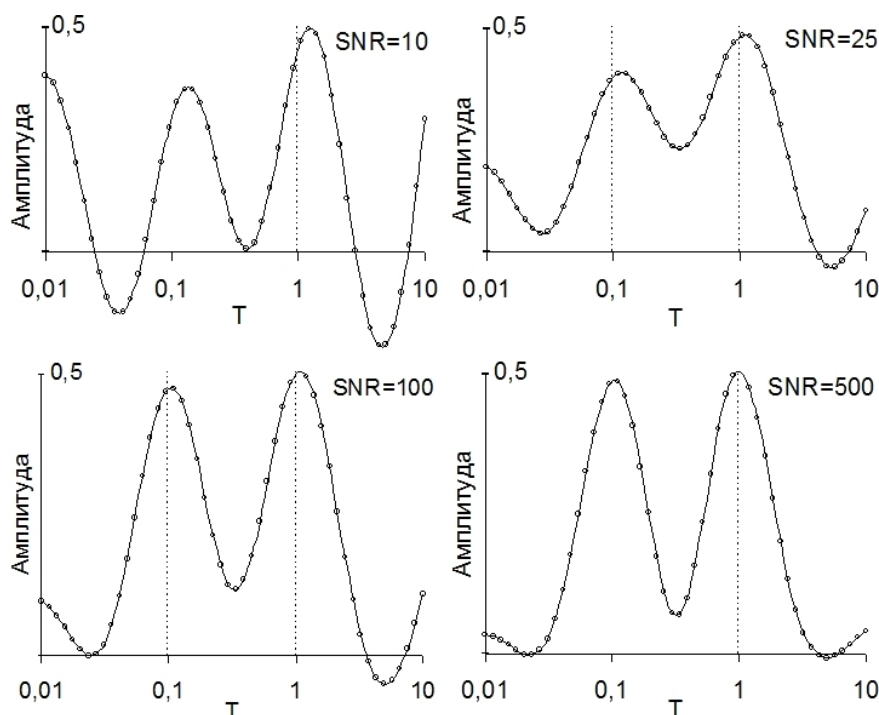


Рис. 5. Спектры времён релаксации, полученные для модельной кинетической кривой вида (5) при различном уровне шума

Влияние шума на спектр времён релаксации двухкомпонентной модельной кинетической кривой, получаемой с помощью преобразования  $L^{-1}[M(t)]$ , при различном отношении сигнал / шум иллюстрирует рис. 5. Результаты, приведённые на рис. 5, показывают, что отношение сигнал / шум 100 и более гарантирует точное воспроизведение функции  $M(t)$ . При низких значениях  $SNR$  в спектре времён релаксации имеет место смещение максимумов и искажение соотношения весовых коэффициентов  $g_i$  (около 20% при  $SNR = 10$ ). Возрастание функции  $F(\tau_j)$  на границах получаемого спектра времён релаксации (рис. 5) является артефактом, обусловленным конечной длиной анализируемого временного ряда. Уменьшение относительного вклада шумовой составляющей позволяет снизить влияние конечной длины временного ряда на вид спектра.

#### Обработка экспериментальных данных.

Для оценки эффективности реализованного алго-

ритма  $L^{-1}$  применительно к обработке реальных экспериментальных данных использованы результаты измерения времён продольной и поперечной релаксаций ( $T_1$  и  $T_2$ ) ядер лития  ${}^7\text{Li}$  методами ЯМР при различных температурах. Исследуемая система представляла собой ионообменную перфторированную мембрану МФ-4СК, применяемую в водородных топливных элементах, которая была переведена в  $\text{Li}^+$ -форму. Полученные в экспериментах релаксационные данные представляют собой дискретный набор из 32 значений  $M(t_i)$ . Соотношение сигнал / шум для экспериментальных данных составляет в среднем 40. На рис. 6 приведён пример релаксационной кривой, зарегистрированной при температуре 283 К, а также спектр времён релаксации, полученный в результате применения преобразования  $L^{-1}$  к данной релаксационной зависимости.

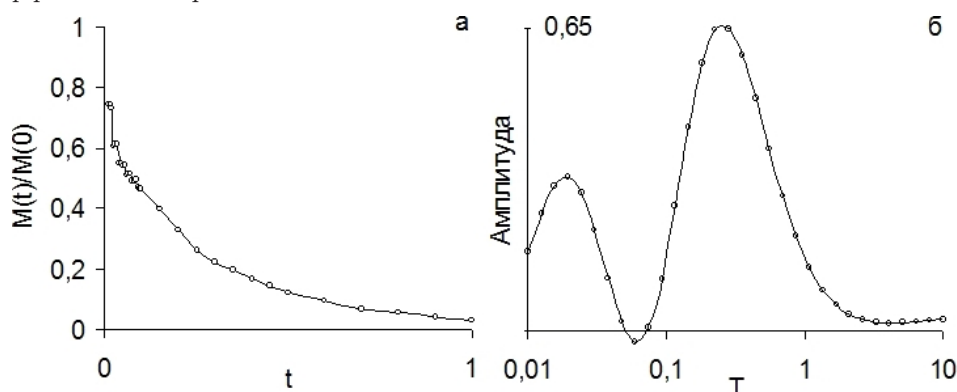


Рис. 6. Экспериментальная зависимость, полученная при измерении времени поперечной релаксации  $T_2$  для ядер  ${}^7\text{Li}$  (а), и спектр времён релаксации, полученный из релаксационных данных с помощью обратного преобразования Лапласа (б)

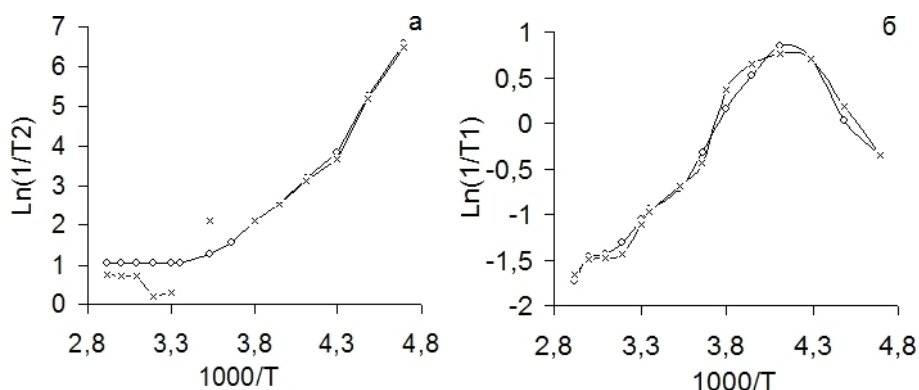


Рис. 7. Температурная зависимость скоростей релаксации  $1/T_2$  (а) и  $1/T_1$  (б) для ядер  ${}^7\text{Li}$  в ионообменной мембране:  $\circ$  — результаты применения обратного преобразования Лапласа,  $\times$  — результаты обработки стандартным методом

Экспериментальные релаксационные кривые, полученные при различных температурах, были обработаны двумя методами — стандартным методом (последовательным вычитанием экспоненциальных компонент из исходной кинетической кривой [8]) и методом обратного преобразования Лапласа. Анализируемые релаксационные кривые (рис. 6) представляют собой сумму двух кинети-

ческих компонент, разрешение которых при высокой температуре стандартным методом затруднено вследствие высокого уровня шума. Температурные зависимости медленных компонент продольной ( $T_1$ ) и поперечной ( $T_2$ ) релаксаций в аррениусовских координатах приведены на рис. 7. Сравнение двух методов обработки данных показывает, что стандартный метод спрямления в логарифмических координатах приводит к значительным искажениям.



рифмических координатах и обратное преобразование Лапласа дают практически одинаковые результаты (рис. 7б). Однако при наличии особенностей на исследуемых зависимостях использование обратного преобразования Лапласа демонстрирует некоторые преимущества. Например, применение  $L^{-1}$  позволяет более надежно определить характер температурной зависимости скорости поперечной релаксации ( $1/T_2$ ) ядер Li в области  $1000/T \approx 3,3$  (рис. 7а). Недостаточно критическое отношение к данным, получаемым стандартным методом обработки, может привести к выводу о наличии скачка скорости релаксации  $1/T_2$  при  $1000/T \approx 3,3$ , что не соответствует действительности.

Таким образом, показано, что применение обратного преобразования Лапласа к релаксационным данным, включающим 50 дискретных значений, позволяет получать достоверные спектры времён релаксации в рутинных экспериментах. Надежное определение спектра времён релаксации достигается в том случае, когда временной диапазон регистрации релаксационной зависимости включает минимальное и максимальное значения определяемых времён  $T_i$ . Предлагаемый алгоритм обратного преобразования Лапласа позволяет в отсутствие шума надежно разрешать времена релаксации, различающиеся в два и более раз. Высокий уровень шума приводит к погрешностям в определении величин  $T_i$  и весовых коэффициентов, указанные погрешности достигают 20% при отношении сигнал / шум  $\sim 10$ . При соотношении сигнал / шум более 100 наличие шума практически не оказывает влияния на вид спектра времён релаксации.

Авторы выражают благодарность А.В. Максиму за полезные замечания при обсуждении результатов.

### Литература

1. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация: учеб. пособие. — 3-е изд. — СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004.
2. Маклаков А.И., Скурда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в расплавах и полимерах. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987.
3. Клаассен К.Б. Основы измерений. Электронные методы и приборы в измерительной технике. — М.: Постмаркет, 2000.
4. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. — М.: Физматгиз, 1961.
5. Song Y., Venkateramanan L., Burcaw L. Determining the resolution of Laplace inversion spectrum // J. Chem. Phys. — 2005. — V. 122, I. 10. — P. 104104–104104-8.
6. Song Y. Resolution and uncertainty of Laplace inversion spectrum // Magnetic Resonance Imaging. — 2007. — V. 25, I. 4. — P. 445–448.
7. Weimin W., Pei L., Chaohui Y. Multi-exponential inversions of nuclear magnetic resonance relaxation signal // Science in China (Series A). — 2001. — V. 44, N. 11. — P. 1477–1484.
8. Volkov V.I., Volkov E.V. Ionic and Molecular Self-Diffusion in Ion-Exchange Materials for fuel Energetics Studied by Pulsed Field Gradient NMR // Appl. Magn. Reson. — 2005. — V. 29, N. 23. — P. 495–502.

Поступила в редакцию 16.03.2010.