

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.429.23

**ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ОБРАТНОГО
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАДОНА ДЛЯ МНОГОМЕРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО
РЕЗОНАНСА**

© 2006 г. Ю.Е. Черныш¹, Д.В. Белов¹, А.Н. Вдовиченко²,
А.В. Ломакин³, К.К. Симонов⁴

В статье рассматриваются актуальные вопросы внедрения быстрого преобразования Радона в многомерном ядерном магнитном резонансе для изучения строения макромолекул. Преобразование Радона позволяет значительно уменьшить число экспериментов, необходимых для получения многомерного спектра, в статье предлагается алгоритм его практической реализации.

В настоящее время ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из наиболее динамично развивающихся методов исследования. Его чрезвычайно успешное и плодотворное применение в биологии, медицине, химии дает возможность для дальнейшего расширения сферы применения и круга исследуемых объектов.

Однако серьезной проблемой в многомерной спектроскопии ЯМР становится длительность экспериментов, составляющая порой десятки часов. В ряде случаев такое время эксперимента совершенно недопустимо из-за нестабильности объекта, происходящих динамических процессов и т.д. Поэтому методы, позволяющие существенно сократить время эксперимента, пусть даже за счет некоторой потери чувствительности, представляют несомненный практический интерес.

Преобразование Радона [1] в течение многих лет используется в различных видах томографии для реконструкции многомерных объектов.

В ЯМР-спектрах резонансные линии поглощения являются дискретными и узкими, они окружены обширными областями свободного места. Это делает проблему реконструкции су-

щественно более простой, чем анатомическое отображение, поскольку для удовлетворительного результата понадобится гораздо меньшее количество независимых проекций. По предварительным оценкам [2], время эксперимента может быть сокращено на несколько порядков.

**1. ПРИМЕНЕНИЕ ОБРАТНОГО
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РАДОНА
ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР**

Преобразование Радона. Пусть $f(x, y)$ – интегрируемая функция в пространстве R^2 . Преобразованием Радона функции f называется функция $g(\xi, \theta)$, определенная по формуле

$$g(\xi, \theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) \delta(\xi - x \cos \theta - y \sin \theta) dx dy$$

$$(\xi \in R, \theta \in [0, \pi)),$$

где δ – дельта-функция Дирака. Заметим, что преобразованием Радона точечного источника является синусоида.

Спектроскопия ЯМР. Рассмотрим для примера двумерный спектр. Следуя традиционной методологии, нужно систематически исследовать данные во временной области по одной точке, что эквивалентно картированию частотной области во временной декартовой сетке. При определенном подборе параметров двумерный эксперимент ЯМР можно рассматривать как проекцию двумерного спектра на некоторую прямую. Значит, ряд экспериментов, проведенных при

¹ Научно-исследовательский институт физической и органической химии Ростовского государственного университета, Ростов-на-Дону.

² Институт физико-органической химии и углекислоты им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины, Донецк.

³ Общество с ограниченной ответственностью “Георг БиоСистемы”, Донецк.

⁴ Донецкий национальный университет, Донецк.

определенных параметрах, можно считать дискретным преобразованием Радона. Чтобы получить исходный спектр, нужно применить обратное преобразование Радона к результатам экспериментов.

2. ОБРАТНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ РАДОНА И ЕГО ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

Обратное преобразование Радона. Обратное преобразование Радона можно представить в виде

$$f(x, y) = \int_0^x p(x \cos \theta + y \sin \theta, \theta) d\theta, \quad (1)$$

где

$$p(\xi, \theta) = F_{v \rightarrow \xi}^{-1}(|v| F_{v-\xi} g(\xi, \theta)). \quad (2)$$

Здесь F и F^{-1} – это прямое и обратное преобразование Фурье. Такое представление обратного преобразования Радона называется отфильтрованной обратной проекцией. Оно будет основой рассматриваемого алгоритма.

Дискретная реализация. На практике мы имеем дело с данными, представленными в виде дискретной выборки. Будем считать, что измерения произведены для N_θ углов, расположенных в диапазоне $[0, \pi]$, с шагом $\Delta_\theta = \frac{\pi}{N_\theta}$. Результаты эксперимента находятся в диапазоне $[-R, R]$ в виде N_r значений с шагом $\Delta_r = \frac{2R}{N_r}$. Эти данные можно представить в виде набора $g[k, l]$, где $0 \leq k < N_\theta$, $0 \leq l < N_r$.

Аналогично, результат мы получаем в виде набора $f[i, j]$, где $0 \leq i < N_x$, $0 \leq j < N_y$. Здесь индексу i соответствует координата $x = X_0 + i\Delta_x$, а индексу j соответствует координата $y = Y_0 + j\Delta_y$.

Алгоритм естественным образом разбивается на две части. Первая часть – это реализация формулы (2), а вторая – реализация формулы (1).

Применение фильтра. Формула (2) в дискретном случае реализуется с помощью классического метода дискретного быстрого преобразования Фурье (FFT).

for $k := 0$ **to** $N_\theta - 1$ **do**

{ t содержит значения эксперимента при фиксированном θ }

for $l := 0$ **to** $N_\xi - 1$ **do**

$t[l] := g[k, l]$

end

$t := FFT(t)$ {прямое преобразование Фурье вектора t }

{применение фильтра $|v|$ }

for $l := 0$ **to** $N_\xi/2$ **do**

$t[l] := l/(\Delta_\xi * N_\xi)$

$t[N_\xi - l - 1] := l/(\Delta_\xi * N_\xi)$

end

$t := IFFT(t)$ {обратное преобразование Фурье вектора t }

{ p содержит отфильтрованный сигнал}

for $l := 0$ **to** $N_\xi - 1$ **do**

$p[k, l] := t[l]$

end

end

Обратная проекция. Реализация формулы (1) очевидна. Заметим только, что необходимо линейное интерполирование значения сигнала при заданном r .

{двойной цикл по координатам x и y }

for $i := 0$ **to** $N_x - 1$ **do**

for $j := 0$ **to** $N_y - 1$ **do**

$x := x_0 + i * \Delta_x$

$y := y_0 + j * \Delta_y$

{численное взятие интеграла методом прямоугольников}

for $k := 0$ **to** $N_\theta - 1$ **do**

$\theta := k * \Delta_\theta$

$r := x * \cos \theta + y * \sin \theta$

$l := [(r + R)/\Delta_r]$

$\delta := r + R - l * \Delta_r$

{линейная интерполяция дискретных значений $p(\xi, \theta)$ }

$f[i, j] := (\pi / N_\theta) * (p[k, l] * (\Delta_r - \delta) +$

$+ p[k, l + 1] * \delta) / \Delta_r$

end

end

end

В качестве примера приведем двумерный спектр амидного фрагмента HNCO, регистрация которого на основе дискретного преобразования Радона заняла несколько секунд, тогда как медленное преобразование Фурье – около двух часов (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы предлагаем новый подход к проблеме восстановления резонансных сигналов исходного спектра ЯМР. Главной особенностью нашего подхода является определение нового преобразования, использующего преобразование Радона, которое позволяет определять форму резо-

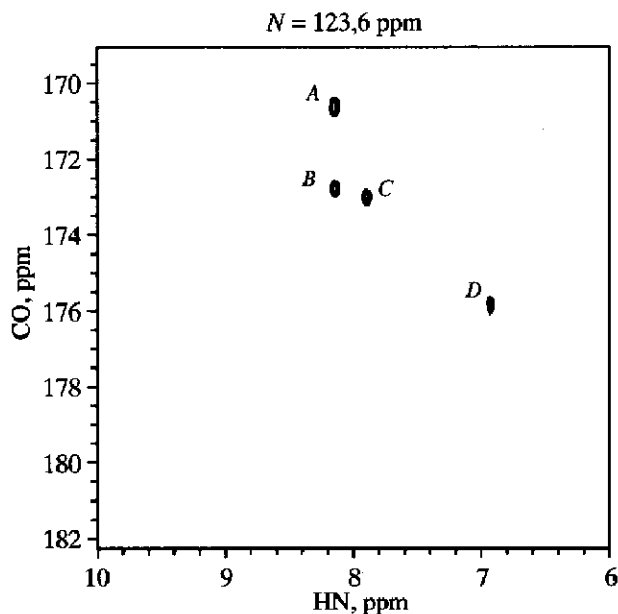


Рис. 1. Реконструированный двумерный спектр амидного фрагмента HNCO

нансных сигналов, включая сложные формы. Разработанный нами алгоритм обратного преобразования Радона для двумерных экспериментов ЯМР был впервые реализован на современных персональных компьютерах. Представленная методика может быть расширена для любых многомерных экспериментов МР. Дальнейшие

работы будут посвящены автоматическому определению необходимого числа сигналов для достижения большей эффективности алгоритма, а также дальнейшему улучшению организации базы данных для уменьшения времени их обработки.

Исследование выполнено в Научно-исследовательском институте физической и органической химии ГОУ ВПО "Ростовский государственный университет" при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-03-81028-Бел2004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radon J. Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten // Berichte Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften. Leipzig: Math.-Phys. Kl. 1917. V. 69. P. 262–277.
2. Kupče E., Freeman R. The Radon transform: A new scheme for fast multidimensional NMR // Concepts in Magnetic Resonance. 2004. V. 22A. № 1. P. 4–11.
3. Kupče E., Freeman R. Fast multidimensional Hadamard spectroscopy // J. Magn. Res. 2003. № 163. P. 56–63.
4. Kupče E., Freeman R. New methods for fast multidimensional NMR // J. Biomol. 2003. № 27. P. 383–387.
5. Kupče E., Freeman R. Projection-reconstruction of three-dimensional NMR spectra // J. Am. Chem. Soc. 2003. № 125. P. 13958–13959.

PRACTICAL REALIZATION OF RADON REVERSE TRANSFORM IN MULTIDIMENSIONAL NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

Yu. E. Chernysh, D.V. Belov, A.N. Vdovichenko, A.V. Lomakin,
K.K. Simonov

This article presents a novel approach to identify practicing fast Radon transform in multidimensional nuclear magnetic resonance for studying the macromolecule structures. The Radon transform allows one to reduce the number of experiments which are necessary for the reception of the multidimensional spectrum. In this article the algorithm of its practical realization is proposed.

REFERENCES

1. Radon J. 1917. Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten. *Berichte Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften*. Vol. 69. Leipzig, Math.-Phys. Kl. P. 262–277.
2. Kupče E., Freeman R. 2004. The Radon transform: A new scheme for fast multidimensional NMR. *Concepts in Magnetic Resonance*. 22A(1): 4–11.
3. Kupče E., Freeman R. 2003. Fast multidimensional Hadamard spectroscopy. *J. Magn. Res.* 163: 56–63.
4. Kupče E., Freeman R. 2003. New methods for fast multidimensional NMR. *J. Biomol.* 27: 383–387.
5. Kupče E., Freeman R. 2003. Projection-reconstruction of three-dimensional NMR spectra. *J. Am. Chem. Soc.* 125: 13958–13959.