**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

Tiago Bueno de Moraes

**O Método da Diagonalização Filtrada (FDM) e
suas aplicações para a Ressonância Magnética**

São Carlos
2011

Tiago Bueno de Moraes

O Método da Diagonalização Filtrada (FDM) e suas aplicações para a Ressonância Magnética

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciência.

Área de Concentração: Física Básica
Orientador: Prof. Dr. Cláudio José Magon

Versão Corrigida

(Versão original disponível na unidade que aloja o programa)

São Carlos
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Moraes, Tiago Bueno de.

O método da diagonalização filtrada (FDM) e suas aplicações para a Ressonância Magnética / Tiago Bueno de Moraes; orientador Claudio José Magon.- versão corrigida -- São Carlos, 2011.

100 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração: Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN). 2. Método da diagonalização Filtrada (FDM). 3. Brucina. 4. Precessão Livre no Estado Estacionário (SSFP). 5. Inversão Harmônica. I. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais Carlos e Teresinha e à minha irmã Carla e meu irmão José Carlos pelo apoio incondicional durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Cláudio José Magon, pela orientação e conhecimento transmitido durante esse trabalho.
- Ao Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago pela idéia do trabalho e pelas discussões frutíferas.
- A Poliana Macedo dos Santos por nos fornecer os espectros de RMN que foram utilizados neste trabalho, pelas discussões esclarecedoras, assim como, pelo carinho, amizade demonstradas.
- Aos amigos de grupo Igor, Rita, Caio e ao Prof. Dr. José Pedro Donoso.
- A todos meus amigos, em especial ao pessoal da República Bósons de Higgs, Marcelo, Elton, Foca, Orlando, Milhouse, Kiwi, Bahia, Splinter, Chileno e Atila por estarem sempre presentes nos momentos felizes e nos de dificuldades.
- Aos amigos da graduação e da pós-graduação, Melão, Cuiaba, Sem Alma, Baiano, Tio Roy, Breu, Alf, Yoko, Paweł e muitos outros que de alguma forma, em algum momento dessa trajetória me ajudaram muito.
- Ao Instituto de Física de São Carlos - USP, por todo suporte acadêmico.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro imprescindível à realização deste projeto.
- A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

"Podemos escavar com facilidade o seu solo, mas penetrar sua alma, isso jamais."
— ISMAIL KADARE

RESUMO

MORAES, T. B. *O Método da Diagonalização Filtrada (FDM) e suas Aplicações para a Ressonância Magnética*. 2011. 97 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Este trabalho consiste em realizar um estudo detalhado das vantagens e desvantagens da utilização do FDM (Filter Diagonalization Method) para a análise de dados obtidos pela sequência de Precessão Livre no Estado Estacionário (Steady State Free Precession - SSFP) para aquisição rápida de espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). No caso de RMN de baixa resolução, o procedimento de aquisição rápida, SSFP, é uma poderosa ferramenta para melhorar a relação sinal/ruído, apresentando muitas aplicações práticas. Apesar desse sucesso em baixa resolução, a SSFP não é rotineiramente utilizada para aplicações em RMN de alta resolução, provavelmente devido ao (1) artefatos provenientes do truncamento do sinal e (2) as anomalias causadas pela mistura do FID com o eco dos sinais. Existem na literatura inúmeras possíveis técnicas para suprimir este tipo de problemas, porém, nenhuma delas é capaz de realmente eliminar as anomalias geradas devido ao procedimento de aquisição rápida da SSFP. O FDM é um método paramétrico não-linear para fitar sinais no domínio do tempo. Seu objetivo fundamental é resolver o Problema da Inversão Harmônica, HIP, tornando-se robusto e adequado para a análise espectral de sinais no domínio do tempo nos casos onde a Transformada de Fourier falha. Neste trabalho, demonstramos que o FDM pode ser implementado para análises de sinais SSFP, com mais eficiência que os obtidos pelos procedimentos padrões de TF. A temperatura ambiente, espectros de RMN ^{13}C de amostras de brucina, obtidos com tempo entre pulsos de 100ms, podem ser reproduzidos com boa relação sinal/ruído e alta resolução por meio do FDM. A limitação da análise por FDM é mais relevante nos casos de espectros com alta densidade de picos em uma determinada região espectral. Nestes casos, o curto período de observação do sinal na janela do tempo impõe uma série de limitações na resolução obtida pelo FDM.

Palavras-chave: ressonância magnética nuclear, RMN. método da diagonalização filtrada, FDM. brucina. precessão livre no estado estacionário, SSFP. inversão harmônica.

ABSTRACT

MORAES, T. B. *The Filter Diagonalization Method (FDM) and its applications to the Magnetic Resonance*. 2011. 97 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

This work consists in a detailed study of the advantages and disadvantages of the use of the Filter Diagonalization Method, FDM, for data analysis in Steady State Free Precession, SSFP, technique, usually employed to implement fast acquisition of Nuclear Magnetic Resonance, NMR spectra. In the case of low resolution NMR using fast acquisition procedures, SSFP is a powerful tool to improve signal-to-noise ratio, presenting several important practical applications. Despite its success in the low resolution regime, SSFP is not a routine technique for high resolution applications, so far, mainly because of (1) truncation artifacts and (2) the intrinsic anomalies caused by admixture of free-induction-decay and echo signals. The literature reports many possible techniques to solve such kind of problems, but, none of them is capable to really eliminate the generated spectra anomalies caused by the fast acquisition procedure used in SSFP. FDM is a parametric method for non-linear fitting performed in the time domain. Its main goal is to solve the Harmonic Inversion Problem, HIP, making it robust and suitable for spectral analysis of time signals in the cases where the Fourier Transform, FT, technique fail. In this work we demonstrate that FDM can be used to implement the analysis of the SSFP data, with more efficiency than that achieved by appropriated FT procedures. Room temperature ^{13}C NMR spectra of brucine samples, obtained from pulse sequences with 100 ms repetition time, can be reproduced with good signal-to-noise ratio and high resolution by means of the FDM. The limitation of the FDM analysis is more relevant in the case of spectra with a high density of peaks in a limited spectral frequency region. In these cases, the reduced short observation time window imposes serious limitation to the resolution achieved by the FDM.

Keywords: nuclear magnetic resonance, NMR. filter diagonalization method, FDM. brucine. steady state free precession, SSFP. harmonic inversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração para resumir as definições utilizadas e objetivo do tratamento descrito no texto.	33
Figura 2 -	(a) Gráfico da parte real do sinal $c(t)$ que seria obtido com os parâmetros: $a_k = 1$, $\tau = 0.02$ e $\Omega_k = 2\pi/(5\tau) + i/(100\tau)$. Os coeficientes da expansão 2.29, $[1 - e^{-i(\varphi - \Omega_k)M\tau}] / [1 - e^{-i(\varphi - \Omega_k)\tau}]$, estão mostrados para $M = 200$ (b) e $M = 20$ (c)	42
Figura 3 -	(b) Imagem de um bloco diagonal (29×29) da matriz $ U^0 _{64 \times 64}$ (módulo de cada elemento) em tonalidades de cinza. Os pontos mais claros representam maior intensidade. Este exemplo foi calculado para um sinal truncado ($N = 128$), cuja parte real está mostrado em (a) e é representado por 6 funções harmônicas de mesma intensidade, porém com $1/\gamma = 1, 2, 2, 3, 3, 4$, respectivamente para os picos da direita para a esquerda. Isto mostra que, para sinais simulados (isto é, sem ruído), a matriz U^0 é quase-diagonal; somente os elementos U_{jk}^0 próximos da diagonal podem ser significativamente diferentes de zero. Resultados similares, não mostrados aqui, podem ser obtidos para a correspondente matriz U^1	43
Figura 4 -	Domínio espectral subdivido em 7 janelas que se superpõem em 50%.	50
Figura 5 -	Estrutura química da molécula de brucina.	57
Figura 6 -	Representação esquemática da sequência SSFP.	58
Figura 7 -	(a) Parte real do FID, ^{13}C , da brucina obtido com uma sequência padrão, utilizando $T_p = 1.3$ segundos, levando um tempo total de aquisição de $1h48min$. (b) Parte real do espectro FFT correspondente ao FID em (a).	59
Figura 8 -	Ampliação do região com alta concentração de picos do espectro da figura 7(b), note a presença de sete linhas concentradas provenientes do solvente.	60

Figura 9 - (a) Parte real do FID truncado, com $T_p = 300ms$. (b) Módulo da FFT. (c) Parte real da FFT. (d) Parte imaginária da FFT. Note a distorção de fase e amplitude.	61
Figura 10 - a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 300ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Todas as linhas são resolvidas.	62
Figura 11 - (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 150ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Todas as linhas são resolvidas.	62
Figura 12 - (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 100ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Todas as linhas são resolvidas.	63
Figura 13 - (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 50ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Na região em torno de $8000Hz$ as sete linhas tornam-se apenas três.	63
Figura 14 - (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 25ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. A região com alta concentração de linhas, em torno de $8000Hz$, não é bem resolvida.	64
Figura 15 - (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 10ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. As regiões com alta concentração de linhas não ficam bem resolvidas.	64
Figura 16 - As simulações em (a), (b) e (c) foram realizadas com $\alpha = 45^\circ$, $T_1 = 15s$ e $T_2 = 3s$. Em (a) utilizando $T_p = 25ms$, (b) $T_p = 50ms$ e (c) $T_p = 100ms$. Na figura (d) mostramos a dependência do formato do sinal com o ângulo α da radiação incidente, para $T_p = 25ms$	65
Figura 17 - Simulação do módulo do sinal SSFP sobreposto ao espectro com $\alpha = \pi/2$, $T_1 = 15s$, $T_2 = 3s$ e $T_p = 25ms$. Os pontos de mínimo indicam as frequências suprimidas, que quando coincidem exatamente sobre um pico do espectro, ocorre sua supressão total.	66

- Figura 18 - Em (a) apresentamos o sinal de supressão SSFP sobreposto ao seu espectro, onde o pico a esquerda esta sendo suprimido. (b) apresenta o espectro resultante. Com uma pequena variação no T_r da sequência anterior os pontos de supressão são deslocados (c) e dessa vez não suprimimos esse pico. (d) apresenta o espectro obtido. Agindo dessa forma para diferentes T_r , podemos então somar os sinais temporais adquiridos (e) e obter o espectro completo (f). Essa é a idéia fundamental da técnica *SSS* e *USS*. 67
- Figura 19 - Em (a) apresentamos o sinal de supressão SSFP sobreposto ao seu espectro, onde o pico a esquerda esta sendo suprimido. (b) apresenta o espectro resultante. Através da variação do *offset* (c), deslocamos os picos do espectros e desse modo deixamos de suprimir a linha a esquerda, gerando o espectro apresentado em (d). Agindo dessa forma para diferentes *offset*, obtemos espectros deslocados na frequência, posteriormente realinhamos os espectros e somando, resultamos com o espectro completo. 68
- Figura 20 - Três espectro de FDM resultante de $T_p = 100,0ms$; $T_p = 100,2ms$ e $T_p = 100,5ms$. Note que para cada variação do T_p um pico diferente do espectro é suprimido. 69
- Figura 21 - Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a)100,0ms; (b)100,2; (c)100,5ms; (d)100,7ms. 70
- Figura 22 - Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a)50,0ms; (b)50,2; (c)50,5ms; (d)50,7ms. 70
- Figura 23 - Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a)25,0ms; (b)25,2; (c)25,5ms; (d)25,7ms. 71
- Figura 24 - Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a)10,0ms; (b)10,2; (c)10,5ms; (d)10,7ms. 71
- Figura 25 - Espectro de FDM com $T_p = 100ms$ resultante das contribuições com *offset* de 0,0Hz, 2,5Hz, 5,0Hz e 7,5Hz. Na região ampliada pode-se observar a resolução das sete linhas do solvente. 72
- Figura 26 - Espectro de FDM com $T_p = 50ms$ resultante das contribuições com *offset* de 0,0Hz, 5,0Hz, 10,0Hz e 15,0Hz. As sete linhas do solvente não são resolvidas. 73

Figura 27 - Espectro de FDM com $T_p = 25ms$ resultante das contribuições com offset de $0,0Hz$, $6,67Hz$, $13,34Hz$, $20,01Hz$, $26,68Hz$ e $33,35Hz$. As sete linhas do solvente não são resolvidas.	73
Figura 28 - Sequência de pulsos SSFP	80
Figura 29 - Simulação do módulo do sinal SSFP, dado em A.25 para diferentes valores de α	83
Figura 30 - Simulação de sinais de supressão para $T_p = 25,00ms$, $T_p = 25,50ms$, $T_p = 25,70ms$ e $T_p = 25,90ms$. Em (a) visualizamos os dois primeiros sinais SSFP para $T_p = 25,00ms$ e $T_p = 25,50ms$. Em (b) temos a soma expandida desses dois sinais, evidenciando que existem pontos de forte supressão em quatro regiões do espectro. Em (c) temos a sobreposição dos quatro espectros com diferentes T_p e em (d) a sua soma. Como se nota, do número de regiões com supressão diminui para dois (nas frequências $0Hz$ e $9988Hz$) no caso em que quatro espectros são somados, entretanto, mesmo neste caso, algumas frequências continuam sendo suprimidas.	84
Figura 31 - Na técnica por deslocamento de offset, a distância entre os pontos de supressão é sempre a mesma, entretanto ao obtermos espectros deslocados, a posição dos picos suprimidos se altera e, através da soma desses espectros, obtém-se o espectro completo. Em (a) mostramos o deslocamento do offset em seis posições para $T_p = 25ms$ e (b) temos a soma dos sinais, mostrando que nenhuma supressão permanece no espectro.	85
Figura 32 - Ilustração de um pico largo sobre uma janela do FDM	89
Figura 33 - Em (a) temos o FID simulado com 5% de ruído; (b) apresenta o espectro calculado por FFT e FDM na situação sem ruído; (c) espectro do FDM com base simples: as linhas largas assim como ambos, dubleto e tripleto, não são bem reproduzidas; (d) FDM Multi-Scale consegue resolver as linhas largas e melhorar a resolução das estreitas. K_c é o numero de vetores de base fora da janela em análise.	90

Figura 34 - O KBDM é capaz de resolver um espectro com 120 linhas lorentzianas (40 tripletos) uniformemente distribuídas pelo espectro, a partir de um sinal temporal com apenas 240 pontos. Para melhor visualização, apenas uma pequena região do espectro está mostrada na figura.	92
Figura 35 - “Escada de Jacó” calculada de acordo com a equação B.9, tendo um total de 40 tripletos, sendo o primeiro ($k = 0$) centrado em 20.0, com $\gamma = 1.0$ e separação 0.5, e o ultimo ($k = 39$) centrado em 0.0353, com $\gamma = 0.00177$ e separação 0.000884. O sinal temporal (a) foi calculado utilizando-se $N = 32768$, $\tau = 0.02$ e $t_d = 0$. Em (b) temos o segmento de baixa frequência do espectro por DFT, claramente não resolve os tripletos. Em (c) apresentamos o espectro resolvido pelo FDM, utilizando $M = 40$, e em (d) uma ampliação da região de baixa frequência, evidenciando a resolução dos tripletos.	93
Figura 36 - Um sinal ruidoso analisado pelo FDM e DFT. Os parâmetros utilizados são $N = 1024$, $\tau = 0.02$ e $t_d = 1.0$. Em (a) temos o FID simulado; (b) o espectro calculado por DFT; (c) o espectro FDM e (d) o gráfico da amplitudes dos valores singulares	94
Figura 37 - Resultado FDM-SVD aplicado a um sinal com ruído moderado.	95
Figura 38 - O espectro (a) ilustra o resultado da utilização do FDM comum ($q = 0$), (b) com $q = 10^3$, (c) $q = 10^4$ e (d) $q = 3 \times 10^4$	97
Figura 39 - (a) Espectro FFT e FDM; (b) Quanto menor o valor de α , mais estreitas tornamos as lorentzianas.	98

LISTAS DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>RMN</i>	Ressonância Magnética Nuclear
<i>NMR</i>	Nuclear Magnetic Resonance
<i>SSFP</i>	Steady State Free Precession (Estado Estacionário de Precessão Livre)
<i>FDM</i>	Filter Diagonalization Method (Método da Diagonalização Filtrada)
<i>FT</i>	Fourier Transform (Transformada de Fourier)
<i>DTF</i>	Transformada de Fourier Discreta
<i>FFT</i>	Fast Fourier Transform
<i>FID</i>	Free Induction Decay (Decaimento Livre de Indução)
<i>s/r</i>	Relação Sinal/Ruído
<i>r.f.</i>	Rádio Frequência
<i>off set</i>	Frequência de Irradiação
<i>SSS</i>	Scrambled Steady State
<i>USS</i>	Unscrambled Steady State
<i>at</i>	Tempo de Aquisição
<i>SVD</i>	Singular Values Decomposition
<i>FDM2K</i>	FDM com implementação
<i>TMS</i>	Tetrametilsilano
<i>C₃D₆O</i>	Acetona deuterada
<i>T₂</i>	Tempo de Relaxação Transversal

T_2^*	Tempo de Decaimento Aparente
T_1	Tempo de Relaxação Longitudinal
T_r	Tempo de Reciclo
T_p	Intervalo de tempo entre os pulsos

SUMÁRIO

1	Introdução	27
2	Método da Diagonalização Filtrada	31
2.1	Um modelo para o HIP	31
2.2	Uma solução simples para o HIP: o KBDM	34
2.3	A transformada de Fourier: definições	38
2.4	Uma solução não trivial para o HIP: o FDM	39
3	A implementação prática do FDM	49
4	Aplicações FDM com RMN-SSFP	57
4.1	Materiais e Métodos	57
4.1.1	Amostra utilizada	57
4.1.2	Equipamento utilizado	57
4.1.3	Sequência de pulsos - SSFP	58
4.2	Experimentos	59
4.2.1	Tempo entre pulsos	59
4.2.2	Sinais Suprimidos	65
4.2.3	Variação de T_r para evitar supressão	69
4.2.4	Variação do <i>offset</i> para evitar supressão	72
5	Conclusões	75
	REFERÊNCIAS	77

APÊNDICE A – “Precessão Livre no Estado Estacionário” - SSFP 79

A.1 A técnica da “Precessão Livre no Estado Estacionário” 79

A.2 Estudo da supressão SSFP através de simulação 84

APÊNDICE B – Exemplos FDM 87

B.1 Exemplo: Cálculo Analítico KBDM 87

B.2 Exemplo: Multi-Scale Fourier-Type Basis 88

B.3 Exemplo: Alta densidade de Picos 91

B.4 Exemplo: Truncamento por SVD 92

B.5 Exemplo: Promediação por falso ruído 94

B.6 Exemplo: FDM2K 96

1 Introdução

O resultado de um experimento de Ressonância Magnética Nuclear pulsada é um sinal no domínio do tempo e seu espectro é obtido tipicamente através da Transformada de Fourier do sinal. As técnicas associadas à transformada de Fourier, particularmente o algoritmo da DFT (*Transforma de Fourier Discreta*) e da FFT (*Fast Fourier Transform*) desempenham um papel indispensável ao desenvolvimento da RMN-pulsada.

Entretanto, apesar do grande sucesso do algoritmo da FFT em uma ampla variedade de técnicas de RMN, existem situações onde a análise espectral pode se tornar um problema extremamente difícil, algumas vezes insolúveis por algoritmos de Transformada de Fourier. Com o intuito de superar esses problemas, técnicas como a *linear prediction*, *maximum entropy* e o *método da diagonalização filtrada*, foram inventadas.

Em 1990, Neuhauser introduziu um método numérico para extração de autovalores e autovetores em uma determinada faixa de energia de um sistema quântico de grande dimensão (1), denominando-o *Filter Diagonalization*. Essencialmente, aplica-se um filtro de Fourier para remover a correlação entre autoestados distantes, e então, diagonalizando a matriz Hamiltoniana no subespaço, os autoestados de uma pequena faixa de energia podem ser calculados com precisão.

Um avanço importante foi dado em 1995 por Wall e Neuhauser (2). Neste artigo eles mostram que com apenas a função de correlação temporal é possível seguir os passos da Diagonalização Filtrada, sem a necessidade de se conhecer explicitamente as funções de base de Fourier ou o operador Hamiltoniano. Nessa nova formulação, a Diagonalização Filtrada torna-se então adequada para a análise espectral de sinais temporais, entretanto sua implementação numérica inicial foi muito ineficiente e permaneceu apenas como uma curiosidade interessante. Em 1997 Mandelshtam estendeu o método utilizando um filtro retangular, finalmente conseguiu-se convergência, velocidade e confiabilidade no algoritmo e introduziu-se o nome FDM (*Filter Diagonalization Method*).

O FDM passou a ser explorado em diversas áreas da Física onde a inversão harmônica é

necessária (3-13). Em particular, o FDM começou a ser utilizado para RMN (14-16) passando a ser uma das mais interessantes aplicações do método. Uma excelente descrição do algoritmo do FDM foi detalhada num artigo de revisão por Mandelshtam em 2001 (17), onde cita os principais trabalhos desenvolvidos na época e dá ênfase às aplicações do FDM na área da Ressonância Magnética Nuclear. Desenvolvimentos mais recentes, tratando diferentes funções de janelas e processamento *multi-scale* podem ser encontrados nos artigos de J. Chen (18).

Buscando um método para determinação de autocampos em EPR, Magon (19) explorou a utilização do FDM para resolver os problemas de inversão harmônica. Nesse contexto, foi iniciado o estudo e desenvolvimento um software com o algoritmo do FDM. Apesar de ser inicialmente implementado para outros fins, notou-se que o FDM poderia ser de grande utilidade na análise de sinais de RMN, principalmente em situações onde a transformada de Fourier não fornece bons resultados.

Um caso desse tipo foi notado na utilização da técnica de sequência de pulsos SSFP, amplamente utilizada pelo grupo do Prof. Luiz Alberto Colnago na Embrapa-CNPDIA (São Carlos). Dessa forma, iniciaram-se estudos nessa linha, particularmente, na dissertação de mestrado da aluna Poliana Macedo dos Santos (20) foram feitos alguns testes preliminares da utilização do FDM na análise de sinais de SSFP de alta resolução, evidenciando o poder deste método.

A sequência de pulsos SSFP (*Steady State Free Precession*) é utilizada para melhorar a relação s/r de medições rápidas empregadas em RMN de baixa resolução com aplicações em análise quantitativa (21), medições de fluxo (22), difusividade térmica (23), medidas simultâneas do tempo de relaxamento T1 e T2 (24-25), métodos para medir o teor de óleo nas sementes (26-27) e de gordura intramuscular na carne de bovino (28).

Apesar do sucesso da SSFP em baixa resolução, ela não é rotineiramente utilizada em RMN de alta resolução. Problemas envolvendo o uso da SSFP em aplicações de alta resolução foram observados por Ernest e Anderson quando eles introduziram a RMN pulsada com TF em 1966 (29). Em 1971 (30), Freeman e Hill estudaram essas anomalias com mais detalhes e determinaram que elas ocorrem devido a presença do eco no sinal da SSFP. Diversas técnicas foram propostas para suprimir essas anomalias proporcionando uma melhora significativa nos espectros, porém, nenhuma das técnicas consegue suprimi-las totalmente.

Neste trabalho, continuamos os estudos nessa linha, estendendo o software do FDM para novas aplicações (*fdm2k*, *pseudonoise*, *Multi-Scale*, ..., a serem descritas adiante) e demonstramos sua viabilidade em eliminar anomalias de fase e amplitude nos espectros RMN-SSFP.

No capítulo 2 apresentamos uma revisão da teoria envolvida no FDM, introduzindo os conceitos básicos e discutindo suas propriedades.

Iniciamos o capítulo 3 descrevendo o sumário do algoritmo do FDM implementado.

Os resultados do FDM-SSFP são discutidos no capítulo 4, onde demonstramos a viabilidade de implementação para RMN de alta resolução, comparado com as técnicas padrões, apresentando suas vantagens e limitações.

2 Método da Diagonalização Filtrada

2.1 Um modelo para o HIP

O enfoque que popularizou o problema da Inversão Harmônica ou, em inglês, *Harmonic Inversion Problem*, HIP, é baseado no formalismo da Mecânica Quântica (ver por exemplo o artigo de revisão (17) e referências nele citadas) e os artigos mais recentes na área da RMN seguem, em geral, a metodologia exposta neste artigo de revisão. Embora este enfoque seja bastante elegante e apropriado para a comunidade da RMN, pretendemos nesta secção não sermos repetitivos e assim fornecer um tratamento matemático alternativo do problema que, normalmente, não é apresentado explicitamente nas referências atuais. Artigos recentes (31-32) apresentam um tratamento similar ao nosso porém, divergem nos interesses.

O problema começa em assumirmos a existência de uma matriz quadrada, complexa, $A \in \mathbb{C}^{K \times K}$, simétrica ($A^T = A$) e diagonalizável, tal que

$$\begin{aligned} AV_i &= \Omega_i V_i, \\ V_j^T A &= \Omega_j V_j^T, \quad i, j = 0, 1, \dots, K-1, \end{aligned} \quad (2.1)$$

define os autovalores $\Omega_i \in \mathbb{C}$ e os autovetores à direita e à esquerda, $V_i \in \mathbb{C}^K$.

Pela propriedade de ortogonalidade dos autovetores à direita e à esquerda [(33), cap. 11, pag. 458], temos que

$$V_j^T V_i = \delta_{ij} \quad \text{ou} \quad V^T V = I \quad \text{ou} \quad V^{-1} = V^T, \quad (2.2)$$

onde, cada coluna V_i da matriz unitária $V \in \mathbb{C}^{K \times K}$ é um autovetor correspondente ao autovalor Ω_i de A .

Em termos de V , a equação de autovalores 2.1 se escreve como

$$AV = V\Omega \quad \text{ou} \quad \Omega = V^T AV \quad \text{ou} \quad A = V\Omega V^T, \quad (2.3)$$

onde $\Omega \in \mathbb{C}^{K \times K}$ é uma matriz diagonal, com os autovalores de A dispostos na diagonal.

Agora, considere a seguinte equação diferencial para o vetor dependente do tempo $X \in \mathbb{C}^K$:

$$\frac{dX(t)}{dt} = i A X(t) \quad (2.4)$$

Dado um vetor inicial $X(0)$, uma solução é:

$$X(t) = e^{iAt} X(0) = V e^{i\Omega t} V^T X(0) \quad (2.5)$$

Definindo um vetor $a \in \mathbb{C}^K$ e suas componentes $a_k \in \mathbb{C}$ por

$$a = V^T X(0) \quad \text{e} \quad a_k = V_k^T X(0) = X(0)^T V_k, \quad (2.6)$$

respectivamente, obtemos

$$X(t) = V e^{i\Omega t} a = \sum_{k=0}^{K-1} a_k e^{i\Omega_k t} V_k \quad (2.7)$$

Logo, o vetor $X(t)$, que é solução da equação diferencial 2.4, pode ser sempre expandido na base V formada pelos autovetores de A . Os coeficientes desta expansão são funções harmônicas do tempo com frequências Ω_k e amplitudes a_k , geralmente complexas. Chamamos atenção aqui para a situação particular que ocorre quando a matriz A é real e simétrica. Neste caso, Ω e V são reais e, se $X(0)$ for real, teremos a também real.

Agora, definimos o escalar $c(t) \in \mathbb{C}$ por

$$c(t) = X(0)^T X(t) = X(t)^T X(0), \quad (2.8)$$

isto é, $c(t)$ é a projeção de $X(t)$ no vetor inicial $X(0)$. Utilizando 2.7 obtemos

$$\begin{aligned}
c(t) &= X(0)^T V e^{i\Omega t} a = a^T e^{i\Omega t} a \\
&= \sum_{k=0}^{K-1} a_k^2 e^{i\Omega_k t} = \sum_{k=0}^{K-1} |d_k| e^{i\theta_k} e^{-\gamma_k t} e^{i2\pi f_k t}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

A definição de $c(t)$ dada acima fornece a base para o formalismo do HIP. A figura 1 ilustra o procedimento utilizado.

Figura 1 – Ilustração para resumir as definições utilizadas e objetivo do tratamento descrito no texto.

Imaginemos que o problema seja diagonalizar a matriz A , o que significa encontrar seus autovalores e correspondentes autovetores, o que pode, em princípio, ser efetuado pelos algoritmos conhecidos da Álgebra Linear. A pergunta natural que surge é: não seria possível calcular os autovalores e autovetores somente com o conhecimento de $c(t)$? A resposta é sim e isto é o que vamos mostrar a seguir.

Esta definição introduz um total de $4K$ incógnitas reais: partes real e imaginária de K amplitudes complexas, $d_k = a_k^2 = |d_k| e^{i\theta_k}$, e partes real e imaginária de K frequências complexas, $\Omega_k = \omega_k + i\gamma_k = 2\pi f_k + i\gamma_k$. Embora não seja uma condição necessária, iremos assumir futuramente que γ_k é positivo.

A lista $\{d_k, \Omega_k\}$ corresponde à representação paramétrica do sinal temporal, $c(t)$, na qual cada par (d_k, Ω_k) , para um dado k , define uma linha (algumas vezes utilizaremos sinônimos para linha: pico ou polo serão também empregados).

Embora o problema de ajuste formulado pela Equação 2.9 seja não-linear, sua solução pode ser obtida através da Álgebra Linear. Além disso, chamamos a atenção que o número de

componentes, K , presentes no sinal $c(t)$ não é conhecido *a priori*, portanto, o método a ser proposto não deve assumir *a priori* o conhecimento do número de componentes envolvidas.

2.2 Uma solução simples para o HIP: o KBDM

A partir daqui seguimos uma metodologia adaptada da referência (17), na qual identificou-se os vetores $X(t)$ com a conhecida “base de Krilov”; daí surgiu o nome deste método: *Krilov Basis Diagonalization Method*, ou KBDM. A nomenclatura aqui utilizada é bem mais simples pois o nosso objetivo é tornar o assunto mais compreensível para aqueles que o estudam pela primeira vez.

O **primeiro passo** é considerar que existem N vetores $X_n \equiv X(n\tau)$, $n = 0, 1, \dots, N-1$, propagados a partir de $X_0 \equiv X(0)$ e da equação diferencial 2.4. Por simplicidade, vamos também assumir que X_n é amostrado em intervalos de tempos iguais, tal que cada amostragem ocorre nos tempos $t = 0, \tau, 2\tau, \dots, (N-1)\tau$. Com isso, o sinal $c(t)$ fica determinado, não de forma contínua mas sim, em uma grade equidistante de pontos separados pelo intervalo de amostragem, τ :

$$c_n = \sum_{k=0}^{K-1} |d_k| e^{i\theta_k} e^{i2\pi n\tau f_k} e^{-n\tau\gamma_k} = \sum_{k=0}^{K-1} d_k e^{in\tau\Omega_k}, \quad n = 0, 1, \dots, N-1 \quad (2.10)$$

É claro que o intervalo de amostragem, τ , define os limites superior e inferior da parte real de Ω_k , isto é, $-1/(2\tau) \leq f_k < 1/(2\tau)$.

O **segundo passo** é utilizar a equação 2.5 e definir a matriz evolução $E \in \mathbb{C}^{K \times K}$, que leva o vetor $X(t)$ em $X(t + \tau)$:

$$E = e^{i\tau A} \quad \text{tal que} \quad X(t + \tau) = E X(t), \quad (2.11)$$

$$E^p = e^{ip\tau A} \quad \text{tal que} \quad X(t + p\tau) = E^p X(t), \quad p = 0, 1, \dots$$

Lembramos que, pela definição de função de matrizes, conclui-se que E também é simétrico, $E^T = E$, e que sua equação de autovalores pode ser escrita como:

$$E V_k = e^{i\tau\Omega_k} V_k = \mu_k V_k, \quad k = 0, 1, \dots, K-1, \quad (2.12)$$

$$E^p V_k = e^{ip\tau\Omega_k} V_k = \mu_k^p V_k, \quad p = 0, 1, \dots$$

Usualmente, o conhecimento explícito de E (assim como o de A) não é necessário, entretanto, utiliza-se os elementos de matriz de E entre estes vetores propagados,

$$U_{nm}^p = X_n^T E^p X_m = X_0^T E^{n+p+m} X_0 = X_0^T X_{n+m+p} = c_{n+m+p}. \quad (2.13)$$

Vamos supor que a dimensão da matriz formada por estes elementos seja M . Então, notamos que o cálculo de U_{nm}^p para $n, m = 0, 1, 2, \dots, M-1$ requer o conhecimento de c_n para $n = p, p+1, p+2, \dots, p+2M-2$, o que significa que para montar-se as matrizes U^0 e U^1 , por exemplo, é necessário conhecer c_n para $n = 0, 1, 2, \dots, 2M-1$. Logo, conclui-se, que neste caso, $M \leq N/2$ é uma condição necessária.

Usualmente tomaremos $M = N/2$, porém devemos lembrar que o método funciona para qualquer $M \leq N/2$. Se M é escolhido menor que $N/2$ então os últimos $N/2 - M$ pontos de $c(t)$ serão desprezados.

O **terceiro passo** consiste em, uma vez escolhido o valor de M , construir-se a matriz simétrica $U^p \in \mathbb{C}^{M \times M}$. Chamamos a atenção que esta matriz, além de simétrica, possui uma estrutura do tipo Hankel, isto é, $U_{n,m}^p = U_{n-1,m+1}^p$, ou seja, suas anti-diagonais são constantes; propriedade esta utilizada em alguns trabalhos da literatura.

Cada um destes vetores propagados pode, com certeza, ser escrito como uma combinação linear dos autovetores de A (vide equação 2.7), entretanto, não se pode assumir a priori que o subespaço formado por eles seja completo.

Assim, o **quarto passo** consiste em admitir que os primeiros M vetores propagados (desde $t = 0$ até $t = (M-1)\tau$) sejam linearmente independentes entre si e, desde que $M \geq K$, admitir também que podemos expandir a base $V : (K \times K)$ na nova base $X : (K \times M)$:

$$V_k = \sum_{n=0}^{M-1} [B_k]_n X_n \quad (2.14)$$

Define-se como $B_k \in \mathbb{C}^K$ o vetor coluna que decompõe V_k na base X . Inserindo-se esta equação na 2.12 e multiplicando-se ambos os lados por X_m à esquerda, obtemos uma equação

de autovalores generalizada:

$$\sum_{n=0}^{M-1} U_{mn}^p [B_k]_n = \mu_k^p \sum_{n=0}^{M-1} U_{mn}^0 [B_k]_n \quad (2.15)$$

ou seja,

$$U^p B_k = \mu_k^p U^0 B_k. \quad (2.16)$$

Em particular, se $p = 1$,

$$U^1 B_k = \mu_k U^0 B_k. \quad (2.17)$$

Substituindo-se a equação 2.14 na 2.2, conclui-se que os vetores B_k devem ser normalizados com relação a U^0 :

$$B_k^T U^0 B_j = \delta_{kj} \quad (2.18)$$

Os autovalores, μ_k , da equação 2.17 fornecem as frequências Ω_k e, a partir dos seus autovetores normalizados, B_k , calcula-se as amplitudes, d_k , através das equações 2.6 e 2.14:

$$d_k^{1/2} = a_k = X(0)^T V_k = \sum_{n=0}^{M-1} B_{kn} X_0^T X_n = \sum_{n=0}^{M-1} B_{kn} C_n = [B^T]_k C \quad (2.19)$$

onde, $[B^T]_k$ é um vetor linha, cujos elementos são os da k -ésima coluna da matriz B e $C = (c_0, c_1, \dots, c_{M-1})^T$ é um vetor coluna.

Para ilustrar o problema, vamos imaginar que o sinal $c(t)$ possui quatro componentes espectrais (isto é, $K = 4$) e a equação 2.17 é aplicada utilizando-se $M = N/2 = 10$. Neste caso, a equação 2.17 irá recuperar os quatro autovalores esperados, juntamente com os autovetores correspondentes, mas, também fornecerá outros $M - K = 6$ autovalores e autovetores espúrios.

Se o sinal c_n obedece exatamente ao formato da equação 2.10, o que implica também que não há ruído presente, e se o computador utilizado pode realizar cálculos numéricos com precisão arbitrária, então é fácil concluir que esta situação exemplificada não é problemática. É fácil notar que neste caso as matrizes U seriam singulares, apresentando K valores singulares não nulos e $M - K$ valores singulares nulos. Portanto, elas poderiam ser truncadas apropri-

adamente (utilizando-se o método de decomposição nos valores singulares, por exemplo) para remover o espaço nulo e o problema de autovalores se tornaria $K \times K$.

Esta conclusão é compatível com o princípio informacional, que prevê que o número de informações contidas no sinal, $2N$, deve ser maior ou igual ao número de incógnitas a serem determinadas, $4K$, o que implicaria $N \geq 2K$. Em princípio, a situação $N = 2K$ seria suficiente para levar o problema a uma única solução numérica, pois poderíamos definir a base X com $M = N/2 = K$ vetores e, então, cada uma das soluções da equação 2.17 corresponderia a um pico válido.

Entretanto, este número K não é conhecido a priori! Não obstante, este fato não representa um problema desde que o comprimento do sinal, N , seja suficientemente longo ou que o número de componentes, K , não seja excessivo, isto é, desde que $N/2 \geq M \geq K$.

Para agravar a situação, lembramos que os computadores atuais possuem precisão finita e o ruído é intrínseco de qualquer medida experimental. Portanto, sinais reais são mais difíceis de serem analisados e isso requer o uso de técnicas especiais. Na verdade, esta realidade representa a maior limitação do KBDM e também do FDM que será apresentado adiante.

Agora, chamamos a atenção a um esclarecimento. Se o problema em questão fosse o de diagonalizar a matriz A , então o KBDM seria obviamente inútil pois sabemos que existe, dentre o arsenal de ferramentas da Álgebra Linear, soluções mais eficientes do que aquela que seria necessária para resolver-se a equação generalizada de autovalores 2.17. Em outras palavras, se o objetivo era diagonalizar A então o que fizemos até agora foi complicar o problema ainda mais.

Todavia, como já mencionamos, sabe-se que quando o KBDM é usado ele não tem esta finalidade, mas sim, a partir de um sinal $c(t)$ conhecido, determinar-se a sua composição espectral de uma forma paramétrica. Para esta outra finalidade, sim, ele é útil, robusto e permite, como veremos, alcançar uma resolução acima daquela fornecida pela transformada de Fourier. Pelo menos, isto é o que ocorre em uma implementação direta do método para sinais sem ruído ou com um nível de ruído muito baixo.

Na verdade, o conhecimento da matriz A não é necessário desde que o o sinal $c(t)$ seja disponível. Na área da RMN a situação típica é que o sinal $c(t)$ pode ser medido experimentalmente através dos transientes que são observados após a aplicação de pulsos de rádio-frequência apropriados (os mais comuns são os chamados “FID” e “eco”) e o problema se resume em determinar-se as componentes espectrais presentes nestes transientes. Geralmente, neste caso, não tem-se interesse em recuperar a forma explícita da matriz A e de seus

autovetores: somente os autovalores e as amplitudes a_k (ou d_k) tem utilidade prática.

2.3 A transformada de Fourier: definições

Definimos a transformada de Fourier, FT, direta da função $g(t)$ por

$$G(f) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i2\pi ft} g(t) dt \quad (2.20)$$

e a transformada inversa por

$$g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i2\pi ft} G(f) df. \quad (2.21)$$

Por exemplo, se 2.20 é aplicada ao sinal

$$g(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0, \\ a e^{i\theta} e^{-i(2\pi f_0 + i\gamma)t} & \text{se } t \geq 0 \end{cases}$$

com a , f_0 , θ e γ reais, positivos e constantes, obtemos

$$G(f) = \frac{a e^{i\theta}}{\gamma + i2\pi(f - f_0)}, \quad (2.22)$$

Se a fase é nula ($\theta = 0$) define-se as duas componentes denominadas de absorção, $S(f)$, e dispersão, $R(f)$:

$$\begin{aligned} G(f) &= S(f) + i R(f) \\ S(f) &= a \frac{\gamma}{\gamma^2 + [(2\pi(f - f_0))]^2} \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$R(f) = a \frac{2\pi(f_0 - f)}{\gamma^2 + [(2\pi(f - f_0))]^2}, \quad (2.24)$$

Neste caso, identifica-se o espectro correspondente à absorção, $S(f)$, com uma linha Lorentziana centrada em f_0 , de amplitude a/γ e largura total a meia altura (em inglês, *Full Width at Half Intensity*, FWHI) igual a $\Delta f = \gamma/\pi$.

Para fases arbitrárias, as partes real e imaginária de G são representadas por uma mistura de ambas componentes absorptiva e dispersiva:

$$G = [S \cos(\theta) - R \sin(\theta)] + i [S \sin(\theta) + R \cos(\theta)]. \quad (2.25)$$

Agora, vamos considerar um fato importante. Normalmente, os sinais obtidos experimentalmente não são contínuos mas sim discretos. Isto quer dizer que o sinal $g(t)$ pode ser, por exemplo, representado em uma grade equidistante de pontos separados por um intervalo τ , tal que: $g(n\tau) \equiv g_n$, para $n = 0, 1, \dots, (N-1)$. O inverso do intervalo de amostragem, $1/\tau$, é denominado de taxa de amostragem.

Quando isto acontece sabe-se que, escolhido o intervalo de amostragem τ , existe uma frequência especial, $f_c = 1/(2\tau)$, denominada “frequência crítica de Nyquist”, que limita a faixa de frequências que o sinal g_n é capaz de representar, isto é, somente componentes harmônicas cujas frequências, f_n , estejam compreendidas no intervalo $-f_c \leq f_n < f_c$ podem ser representadas (sem criar artefatos de *aliasing*).

Por outro lado, uma questão importante a ser levada em consideração é o chamado “princípio de incerteza tempo-frequência”. Este princípio afirma que a função $g(t)$ e sua transformada $G(f)$ não podem estar localizadas simultaneamente no tempo e na frequência. Mais especificamente, o produto do tempo total de observação do sinal, $N\tau$, e a resolução em frequência, δf , tem que satisfazer $(N\tau)(\delta f) \geq 1$. Considerando a igualdade, chegamos à conclusão que o sinal transformado, $G(f)$, pode estar definido em uma grade de frequências equidistantes separadas por $\delta f = 1/(N\tau)$. Isto resulta no menor intervalo de frequência possível, no qual o sinal transformado vai ser representado por N números que correspondem às frequências $f_k = -1/(2\tau) + k/(N\tau)$ com $k = 0, 1, \dots, (N-1)$.

2.4 Uma solução não trivial para o HIP: o FDM

Vimos que o KBDM pode ser facilmente aplicado em três etapas: primeiro constrói-se as matrizes U^0 e U^1 ; segundo, resolve-se a equação de autovalores 2.17; terceiro, determina-se as amplitudes e frequências a partir dos autovalores e autovetores encontrados. Mais adiante ficará claro que o KBDM corresponde ao FDM sem a implementação da etapa de filtragem.

Entretanto, qualquer método que for utilizado para a segunda etapa envolverá um certo número de operações de multiplicação entre números complexos que se projetará com o cubo da ordem das matrizes envolvidas. Isto significa que, a cada vez que dobramos a ordem das matrizes (isto é, M), o tempo de execução se multiplica por oito. Portanto, em um computador pessoal atual comum, espera-se que o uso do KBDM se torne inviável para M da

ordem de alguns poucos milhares.

A fim de resolver-se o HIP para sinais longos, mantendo-se a mesma robustez e resolução do KBDM, foi inventado o “método da diagonalização filtrada” (em inglês, **Filter Diagonalization Method**, FDM) que mostraremos a seguir.

Como o próprio nome diz, o FDM consiste de duas etapas principais: (1) filtragem e (2) diagonalização. Ele é capaz de diagonalizar a matriz A , primeiro, transformando-a em pequenos blocos diagonais (esta é a etapa de filtragem), que são posteriormente diagonalizados pelas rotinas padrões da Álgebra Linear (esta é etapa da diagonalização).

A diagonalização de uma matriz pequena pode ser realizada em poucos segundos, mas, o processo de redução da matriz em blocos, em geral, envolve muito esforço computacional na determinação da função de correlação $c(t)$ pois esta etapa é feita a partir da propagação do vetor inicial $X(0)$ pela equação de movimento 2.4 através de um número relativamente grande de passos discretos.

Felizmente, para nós, o esforço requerido para cumprir a primeira etapa é grandemente reduzido porque, na área da RMN, o sinal $c(t)$ já é conhecido *a priori* e o problema é simplesmente calcular as frequências e amplitudes de suas componentes espectrais. Isto é, não é necessário propagar $X(0)$ explicitamente nem tampouco conhecer a matriz A e seus autovetores.

Os métodos utilizados para cumprir a primeira etapa do FDM, a “**filtragem**”, consistem essencialmente em considerar a FT de $X(t)$, dado em 2.7, para uma certa frequência real φ :

$$\Phi(\varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\varphi t} X(t) dt, \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{k=0}^{K-1} a_k \left[\int_0^{\infty} e^{-i\varphi t} e^{i\Omega_k t} dt \right] V_k \\ &= \sum_{k=0}^{K-1} \frac{a_k}{\gamma_k + i(\varphi - \omega_k)} V_k \end{aligned} \quad (2.27)$$

Nota-se nesta equação que a função de φ que multiplica cada vetor V_k é centrada em ω_k e possui uma largura da ordem de γ_k . Portanto, se $(\varphi - \omega_k) > \gamma_k$, o vetor correspondente V_k pouco contribui para a soma. Isto quer dizer que, se os γ_k não forem muito grandes, cada vetor Φ calculado em φ dependerá apenas de um número reduzido de autovetores, V_k , cujos autovalores, ω_k , estão próximos de φ , tal que,

$$\Phi(\varphi) = \sum_{\omega_k \approx \varphi} \frac{a_k}{\gamma_k + i(\varphi - \omega_k)} V_k \quad (2.28)$$

Esta equação define uma mudança de base na qual a base V , de M componentes, é transformada em outra base Φ que, em princípio, possui um número arbitrário de componentes. Por enquanto, deixaremos pendente a escolha da grade φ_j , a qual pode ser definida por números reais ou complexos, discretos, equidistantes ou não, dentro da faixa de frequência de interesse.

Todavia, vimos anteriormente que o vetor X é propagado em instantes de tempo discretos e não de forma contínua como supõem estas últimas equações. Portanto, devemos rescrever a equação 2.27 levando este fato em consideração e também, adiantar que devemos também escolher para φ uma grade de frequências apropriada:

$$\Phi(\varphi_j) = \sum_{n=0}^{M-1} e^{-i\varphi_j n\tau} X_n, \quad j = 0, 1, \dots \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{n=0}^{M-1} e^{-i\varphi_j n\tau} \left[\sum_{k=0}^{M-1} a_k e^{i\Omega_k n\tau} V_k \right] \\ &= \sum_{k=0}^{M-1} a_k \left[\sum_{n=0}^{M-1} e^{-i(\varphi_j - \Omega_k) n\tau} \right] V_k \\ &= \sum_{k=0}^{M-1} a_k \frac{1 - e^{-i(\varphi_j - \Omega_k) M\tau}}{1 - e^{-i(\varphi_j - \Omega_k) \tau}} V_k \end{aligned} \quad (2.30)$$

$$= \sum_{k=0}^{M-1} f(\varphi_j - \Omega_k) V_k \quad (2.31)$$

A estrutura dos coeficientes da expansão, $f(\varphi_j - \Omega_k)$, são do tipo “sinc” centrada em $\varphi_j = \omega_k$, cuja largura decai com o aumento de M . Portanto, como em 2.28, podemos ter:

$$\Phi(\varphi_j) = \sum_{\omega_k \approx \varphi_j} a_k \frac{1 - e^{-i(\varphi_j - \Omega_k) M\tau}}{1 - e^{-i(\varphi_j - \Omega_k) \tau}} V_k. \quad (2.32)$$

Entretanto, devido ao fato da função “sinc” não decair a zero monotonicamente, suas oscilações fazem com que autovetores V_k , cujos autovalores ω_k estão relativamente longe de φ_j , venham a contribuir com mais relevância do que o previsto anteriormente para o caso contínuo (ver Figura 2).

Por este motivo, vários trabalhos da literatura têm tentado melhorar o efeito desta fil-

Figura 2 – (a) Gráfico da parte real do sinal $c(t)$ que seria obtido com os parâmetros: $a_k = 1$, $\tau = 0.02$ e $\Omega_k = 2\pi/(5\tau) + i/(100\tau)$. Os coeficientes da expansão 2.29, $[1 - e^{-i(\varphi - \Omega_k)M\tau}] / [1 - e^{-i(\varphi - \Omega_k)\tau}]$, estão mostrados para $M = 200$ (b) e $M = 20$ (c)

tragem e uma das propostas é utilizar-se de uma função peso Gaussiana. Sendo que a função Gaussiana decai a zero mais rapidamente que a Lorentziana, aparentemente, o filtro com peso Gaussiano deveria proporcionar um melhor desempenho e por este motivo ele foi largamente empregado nos primeiros trabalhos relacionados com o FDM. Entretanto, as referências (34-35) verificaram na prática que o “filtro retangular” (representado pela equação 2.29) é melhor, pelas razões especificadas em (36). Embora nós não tenhamos realizado testes para comprovar esta conclusão, optamos por utilizar o filtro retangular, tanto pela promessa de melhor desempenho quanto pela sua simplicidade.

Agora, utilizando-se as equações 2.29 e 2.13, vamos considerar os elementos de matriz da matriz evolução, E^p , na base Φ :

$$\begin{aligned}
U_{jk}^p &= \Phi_j^T E^p \Phi_k = \sum_{n=0}^{M-1} \sum_{m=0}^{M-1} e^{-in\tau\varphi_j} e^{-im\tau\varphi_k} (X_n^T E^p X_m) \\
&= \sum_{n=0}^{M-1} \sum_{m=0}^{M-1} e^{-in\tau\varphi_j} e^{-im\tau\varphi_k} c_{n+m+p}.
\end{aligned} \tag{2.33}$$

onde denotamos $\Phi_i \equiv \Phi(\varphi_i)$, para todo i .

Figura 3 – (b) Imagem de um bloco diagonal (29×29) da matriz $|U^0|_{64 \times 64}$ (módulo de cada elemento) em tonalidades de cinza. Os pontos mais claros representam maior intensidade. Este exemplo foi calculado para um sinal truncado ($N = 128$), cuja parte real está mostrado em (a) e é representado por 6 funções harmônicas de mesma intensidade, porém com $1/\gamma = 1, 2, 2, 3, 3, 4$, respectivamente para os picos da direita para a esquerda. Isto mostra que, para sinais simulados (isto é, sem ruído), a matriz U^0 é quase-diagonal; somente os elementos U_{jk}^0 próximos da diagonal podem ser significativamente diferentes de zero. Resultados similares, não mostrados aqui, podem ser obtidos para a correspondente matriz U^1 .

Este resultado, juntamente com 2.32, formam a base do procedimento que iremos adotar daqui adiante.

Se um vetor Φ_j pode ser expandido em um número reduzido de autovetores V_k , então é razoável supor que um outro vetor Φ_i , com φ_i próximo de φ_j , também possa ser expandido nestes mesmos autovetores. Isto apenas requer que a “densidade” de valores ω_k próximo de φ_j não seja muito alta.

O mesmo raciocínio pode ser realizado para construirmos uma pequena base de vetores (supostamente linearmente independentes entre si), denotados por Φ_j com $j = 0, 1, \dots, (J-1)$, $J \ll M$, que possam expandir o subespaço gerado por este pequeno número de autovetores

(é claro, desde que J seja maior ou igual ao número de valores de ω_k no intervalo de interesse).

Assim, seria possível escrever:

$$V_k = \sum_{\varphi_j \approx \omega_k} [B_k]_j \Phi_j. \quad (2.34)$$

Substituindo-se esta equação na 2.12 e multiplicando-se ambos os lados por Φ_m à esquerda, obtemos uma equação de autovalores generalizada para os autovalores μ_k e autovetores B_k :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{J-1} (\Phi_m^T E^p \Phi_n) [B_k]_n &= \mu_k^p \sum_{n=0}^{J-1} (\Phi_m^T \Phi_n) [B_k]_n \\ \sum_{n=0}^{J-1} U_{mn}^p [B_k]_n &= \mu_k^p \sum_{n=0}^{J-1} U_{mn}^0 [B_k]_n, \end{aligned} \quad (2.35)$$

ou seja,

$$U^p B_k = \mu_k^p U^0 B_k, \quad (2.36)$$

com equações decorrentes:

$$\begin{aligned} U^1 B_k &= \mu_k U^0 B_k, \\ U^2 B_k &= \mu_k^2 U^0 B_k, \\ U^p B_k &= \mu_k U^{p-1} B_k, \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Substituindo-se a equação 2.34 na 2.2 conclui-se que os autovetores B_k devem ser normalizados com relação a U^0 :

$$B_k^T U^0 B_{k'} = \delta_{kk'}. \quad (2.38)$$

As frequências, Ω_k , são calculadas a partir dos autovalores, μ_k , e, a partir dos autovetores normalizados, B_k , calcula-se as amplitudes, d_k , através das equações 2.6 e 2.34:

$$d_k^{1/2} = a_k = X(0)^T V_k = \sum_{n=0}^{J-1} [B_k]_n (X_0^T \Phi_n) = \sum_{n=0}^{J-1} [B_k]_n C_n = B_k^T C, \quad (2.39)$$

onde, B_k^T é um vetor linha ($1 \times J$), cujos elementos são os da k -ésima coluna da matriz B e $C = (c_0, c_1, \dots, c_{J-1})^T$ é um vetor coluna ($J \times 1$), cujos elementos representam as projeções de Φ_n no estado inicial X_0 . Utilizando a equação 2.29:

$$C_j = (X_0^T \Phi_j) = \sum_{n=0}^{M-1} e^{-in\tau\varphi_j} (X_0^T X_n) = \sum_{n=0}^{M-1} c_n e^{-in\tau\varphi_j}. \quad (2.40)$$

Agora, já podemos falar a respeito da segunda etapa da implementação do FDM: a “**diagonalização**”. Esta consiste em resolver-se o “problema de autovalores generalizado” definido na equação 2.37 (em inglês, *generalized eigenvalue problem*, GEP) e para isso vamos utilizar a “decomposição em valores singulares” (*singular value decomposition*, SVD) seguida por “regularização de Tikhonov”, RT.

Primeiro, realizamos a SVD da matriz complexa-simétrica U^0 ($J \times J$):

$$U^0 = L S R^H, \quad \text{com} \quad L L^H = L^H L = I \quad \text{e} \quad R R^H = R^H R = I. \quad (2.41)$$

A matriz S é uma matriz diagonal na qual os elementos da diagonal principal são números reais positivos, isto é, $S = \text{diag}(s_i)$ com $s_i \geq 0$. Os elementos da diagonal de S são chamados de “valores singulares” (da matriz U^0). Normalmente os valores singulares são ordenados em ordem decrescente, $s_1 > s_2 \dots > s_J$, de tal forma que o maior deles ocupa o canto superior esquerdo da matriz S . O quociente entre o maior valor singular e o menor, s_0/s_J , é chamado de *condition number* da matriz decomposta. Se este número é ∞ significa que a matriz é singular e se ele é finito, porém muito grande, então significa que a matriz é “*ill-conditioned*”.

Sendo que a matriz U^0 é complexa-simétrica a decomposição mais adequada seria uma variante da SVD, chamada “decomposição de Takagi” que realiza a decomposição mais simples $U^0 = L S L^T$, onde L é complexa e unitária, $L^T L = L L^T = 1$. Entretanto, até o momento, não encontramos um código fonte eficiente para a implementação deste método em nossos programas, por isso ainda estamos utilizando a forma mais geral da SVD, a qual é facilmente implementável através de pacotes de Álgebra Linear, disponíveis tanto nas linguagens C ou Fortran.

A partir daqui propomos dois métodos. O primeiro consiste em contrair-se as matrizes

L , R e S , eliminando-se os valores singulares que são menores que um certo limite mínimo pré-estabelecido, $s_{\min}$, e eliminando-se também as colunas da matriz L e linhas de R^H que correspondem a estes valores singulares eliminados. Se o número de valores singulares retidos é $L < J$, as matrizes contraídas, $\bar{U}^0$, $\bar{L}$, $\bar{S}$ e $\bar{R}^T$, passam a ser da ordem (J, J) , (J, L) , (L, L) e (L, J) , respectivamente. Isto é,

$$\begin{aligned} U^1 B_k &= \mu_k \bar{U}^0 B_k, \quad \text{com} \quad \bar{U}^0 = \bar{L} \bar{S} \bar{R}^H, \\ &= \mu_k \bar{L} \bar{S}^{1/2} (\bar{S}^{1/2} \bar{R}^H B_k), \end{aligned}$$

que resulta no problema de autovalores simples (em inglês, *eigenvalue problem*, EP),

$$\begin{aligned} (\bar{S}^{-1/2} \bar{L}^H U^1 \bar{R} \bar{S}^{-1/2}) (\bar{S}^{1/2} \bar{R}^H B_k) &= \mu_k (\bar{S}^{1/2} \bar{R}^H B_k), \\ \tilde{U} \tilde{B}_k &= \mu_k \tilde{B}_k, \end{aligned} \tag{2.42}$$

com,

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= \bar{S}^{-1/2} \bar{L}^H U^1 \bar{R} \bar{S}^{-1/2}, \\ \tilde{B}_k &= \bar{S}^{1/2} \bar{R}^H B_k \end{aligned} \tag{2.43}$$

Note que a matriz $\tilde{U}$ é quadrada de ordem $L < J$, portanto, o processo de truncagem pode diminuir bastante o esforço computacional envolvido.

O segundo método é mais apropriado para os casos em que o sinal $c(t)$ tem um nível de ruído elevado e, por ter sido primeiramente proposto no ano 2000, recebeu o nome de FDM2K (37). Ele utiliza a SVD com RT, e consiste primeiramente em multiplicar-se a equação 2.37 à esquerda por U_0^H e adicionar-se o “fator de regularização”, antes de aplicar-se a SVD:

$$U_0^H U_1 B_k = \mu_k (U_0^H U_0 + q^2) B_k, \tag{2.44}$$

onde q é um número real e positivo. Agora, a matriz do lado direito da equação é uma matriz Hermitiana, definida-positiva, cujo *condition number* é controlado por q^2 . Isto reduz problemas potenciais, que seriam causados pelo fato da matriz U^0 ser, em geral, *ill-conditioned*.

Ao aplicar-se a SVD de U^0 nota-se que $U_0^H U_0 = R S^2 R^H$, portanto, após uma álgebra simples, encontramos,

$$\begin{aligned} (\sigma^{-1/2} L^H U^1 R \sigma^{-1/2}) (\sigma^{1/2} R^H B_k) &= \mu_k (\sigma^{1/2} R^H B_k), \\ \tilde{U} \tilde{B}_k &= \mu_k \tilde{B}_k, \end{aligned} \quad (2.45)$$

com,

$$\begin{aligned} \sigma &= S^{-1} (S^2 + q^2), \\ \tilde{U} &= \sigma^{-1/2} L^H U^1 R D^{-1/2}, \\ \tilde{B}_k &= \sigma^{1/2} R^H B_k, \end{aligned} \quad (2.46)$$

Note que este último resultado se reduz ao anterior (equação 2.42) quando $q = 0$. Portanto, nada impede de novamente usarmos aqui o artifício de truncagem das matrizes L , R e S do primeiro método. Isto quer dizer que ambos os métodos podem ser empregados simultaneamente e, de fato, é desta forma que o nosso programa computacional opera.

Finalmente, o EP formulado em 2.45 é resolvido. Note que a matriz $\tilde{U}$ não é, necessariamente simétrica ou Hermitiana, mas é geralmente diagonalizável e seus autovalores complexos $\mu_k = e^{-i\tau\Omega_k}$, $k = 0, 1, 2, \dots, (L-1)$ fornecem as frequências reais ω_k e constantes de decaimento também reais, γ_k . Os autovetores, $\tilde{B}_k$ fornecem os autovetores do GEP inicial, $B_k = S^{-1/2} R \tilde{B}_k$, que por sua vez fornecem as amplitudes d_k através da equação 2.39.

Para concluir, notamos que o primeiro passo foi a escolha de uma grade de frequências φ_j com $j = 0, 1, \dots, (J-1)$, que define uma janela espectral $(\varphi_0, \varphi_{J-1}) \in (-\omega_c, \omega_c)$, onde ω_c é a frequência crítica de Nyquist. Uma vez feita esta escolha, as matrizes U^0 e U^1 são construídas a partir de 2.33, monta-se a equação de autovalores generalizada 2.37 e finalmente calcula-se a lista (Ω_k, d_k) que parametriza o sinal $c(t)$. Normalmente despreza-se as componentes espectrais cujas frequências, ω_k , caem fora da parte central da janela $(\varphi_0, \varphi_{J-1})$. Daí, escolhe-se outra janela, com superposição sobre a anterior (geralmente, 50%) e repete-se o mesmo cálculo.

3 A implementação prática do FDM

Antes de mostrarmos os detalhes da implementação do método, precisamos definir um parâmetro importante que quantifica a qualidade da janela espectral $(\varphi_0, \varphi_{J-1})$, com $\varphi_0 < \varphi_1 < \dots < \varphi_{J-2} < \varphi_{J-1}$, isto é, a sua “**densidade**”.

Lembramos que o número máximo de vetores $X(t)$ utilizados para o KBDM era $M = N/2$, onde N é o número de pontos do sinal temporal. Então, isto representa uma densidade de $N/2$ vetores no intervalo de Nyquist, ou seja:

$$D_k = \frac{\frac{N}{2}}{\frac{2\pi}{\tau}} = \frac{N\tau}{4\pi}. \quad (3.1)$$

Por outro lado, vimos que o FDM utiliza-se de janelas definidas em um intervalo de frequência menor que $2\pi/\tau$.

Para simplificar a implementação, vamos supor que todas as janelas devem ter a mesma largura $\delta\varphi$ e são compostas pelo mesmo número J de vetores. Então, uma certa janela denotada por w inicia em φ_a^w e termina em φ_b^w , com $\varphi_b > \varphi_a$, para toda janela $w = 0, 1, \dots, (W - 1)$. Cada janela representa J vetores Φ_j no intervalo $\delta\varphi$, portanto, a densidade de vetores nas janelas, relativa à do KBDM, é:

$$D = \frac{\frac{J}{\delta\varphi}}{\frac{N\tau}{4\pi}} = \frac{4\pi J}{N\tau \delta\varphi}. \quad (3.2)$$

A literatura mostra que o valor ideal para D , determinado empiricamente, é $D \approx 1.1 - 1.2$.

Vamos considerar que o usuário fornece o sinal $c(t)$ e, conseqüentemente, também o valor de N e τ . Além disso, ele fornece também os valores desejados para D e J e a região espectral em que ele quer realizar a análise, isto é, $(\varphi_{min}, \varphi_{max})$, os quais definem a largura espectral de análise, $\Delta\varphi = \varphi_{max} - \varphi_{min}$. A situação está exemplificada na figura 4.

O usuário também pode escolher outros parâmetros adicionais, como o nível de trunca-

Figura 4 – Domínio espectral subdividido em 7 janelas que se superpõem em 50%.

mento dos valores singulares e o grau de regularização.

Alguns aspectos técnicos do cálculo devem ser levados em consideração. No caso do FDM, o cálculo das matrizes U^p através da soma dupla da equação 2.33 requer muito esforço computacional e, por isso, deve ser reduzida a somas simples através de mudanças de variáveis. O resultado final se obtém por meio do conjunto de fórmulas escrito abaixo (34, 17, 38):

$$\begin{aligned}
 U_{jk}^p &= \frac{1}{z_j - z_k} \left\{ z_j \left[G_k^p - z_j^{-M} G_k^{M+p} \right] - z_k \left[G_j^p - z_k^{-M} G_j^{M+p} \right] \right\} \\
 U_j^p &= \sum_{n=0}^{M-1} \left[(n+1) z_j^{-n} c_{n+p} + (M-n-1) z_j^{-M} z_j^{-n} c_{n+M+p} \right] \\
 G_j^\alpha &= \sum_{n=0}^{M-1} z_j^{-n} c_{n+\alpha} \\
 z_j &= e^{i\tau\varphi_j}.
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

$U_j^p \equiv U_{jj}^p$ são os elementos da diagonal de U^p e U_{jk}^p são os elementos fora da diagonal de U^p .

Também muito útil são as relações de recorrência:

$$\begin{aligned}
U_{jk}^{p+1} &= \frac{z_j z_k}{z_j - z_k} \left[(G_k^p - z_j^{-M} G_k^{M+p}) - (G_j^p - z_k^{-M} G_j^{M+p}) \right] \\
U_j^{p+1} &= z_j \left[U_j^p - (G_j^p - z_j^{-M} G_j^{M+p}) \right] \\
G_j^{\alpha+1} &= z_j (G_j^\alpha + z_j^{-M} c_{M+\alpha} - c_\alpha).
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Agora, vamos dividir o procedimento em passos.

Passo 1

Este consiste na determinação dos parâmetros de entrada do algoritmo.

Conforme pode-se inferir a partir da figura 4, o número de janelas, denotado por W , e a largura de cada uma, $\delta\varphi$, estão relacionados com o intervalo $\Delta\varphi$ através de:

$$\delta\varphi = 2 \frac{\varphi_{max} - \varphi_{min}}{W + 1} = 2 \frac{\Delta\varphi}{W + 1}. \tag{3.5}$$

Para sermos didáticos, vamos denotar os parâmetros D e J fornecidos pelo usuário por $\bar{D}$ e $\bar{J}$. Isto porque os valores finais de D e J ainda serão calculados. Utilizando-se a equação 3.5 e a definição da densidade da janela dada em 3.2, escrevemos:

$$\bar{D} = \frac{2 \pi \bar{J} (W + 1)}{N \tau \Delta\varphi} \quad \text{e} \quad W = \frac{\bar{D} N \tau \Delta\varphi}{2 \pi \bar{J}} - 1. \tag{3.6}$$

O primeiro passo é corrigir o valor de $\bar{J}$, porque é óbvio que existem os vínculos: $W \geq 1$ e $J \geq 1$ e ambos devem ser inteiros. Logo,

$$\frac{\bar{D} N \tau \Delta\varphi}{2 \pi \bar{J}} \geq 2 \quad \Rightarrow \quad 1 \leq \bar{J} \leq \frac{\bar{D} N \tau \Delta\varphi}{4 \pi} = \alpha. \tag{3.7}$$

Assim, se $\alpha < 1$ faz-se $J = 1$. Por outro lado, se $\bar{J} > (\text{int}) \alpha$, faz-se $J = (\text{int}) \alpha$, onde “(int)” significa truncar o número real produzindo um inteiro (por exemplo, $(\text{int}) 4.1 = (\text{int}) 4.9 = 4$).

Se $\bar{J}$ satisfaz a condição imposta na equação 3.7 então, faz-se $J = \bar{J}$.

Conhecido o valor final J , calcula-se:

$$W = (\text{int}) \left[\frac{\bar{D} N \tau \Delta \varphi}{2 \pi J} - 1 \right], \quad (3.8)$$

e, posteriormente,

$$\delta \varphi = 2 \frac{\Delta \varphi}{W + 1}, \quad \text{e} \quad D = \frac{2 \pi J (W + 1)}{N \tau \Delta \varphi}. \quad (3.9)$$

Finalmente, calcula-se os limites de cada janela, $\varphi_a^w = \varphi_{\min} + w \delta \varphi / 2$ e $\varphi_b^w = \varphi_a^w + \delta \varphi$, com $w = 0, 1, 2, \dots, (W - 1)$.

Passo 2

Toma-se uma janela w qualquer e constrói-se uma grade de valores φ_j , $j = 0, 1, 2, \dots, J - 1$, (igualmente espaçada é a sugestão trivial) tal que $\varphi_a^w \leq \varphi_j < \varphi_b^w$:

$$\varphi_j = \varphi_a^w + \frac{\varphi_b^w - \varphi_a^w}{J} j \quad j = 0, 1, \dots, J - 1. \quad (3.10)$$

Calcula-se os vetores:

$$z_j = e^{i\tau\varphi_j} \quad \text{e} \quad z_j^{-M} \quad \text{para} \quad j = 0, 1, 2, \dots, J - 1. \quad (3.11)$$

Calcula-se as somas:

$$\begin{aligned} G_j^0 &= \sum_{n=0}^{M-1} z_j^{-n} c_n \\ G_j^M &= \sum_{n=0}^{M-1} z_j^{-n} c_{n+M} \\ U_j^0 &= \sum_{n=0}^{M-1} [(n+1) z_j^{-n} c_n + (M-n-1) z_j^{-M} z_j^{-n} c_{n+M}]. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Calcula-se os elementos fora da diagonal de U^0 e a matriz U^1 :

$$\begin{aligned}
U_{jk}^0 &= \frac{1}{z_j - z_k} \{ z_j [G_k^0 - z_j^{-M} G_k^M] - z_k [G_j^0 - z_k^{-M} G_j^M] \} \\
U_j^1 &= z_j [U_j^0 - (G_j^0 - z_j^{-M} G_j^M)] \\
U_{jk}^1 &= \frac{z_j z_k}{z_j - z_k} [(G_k^0 - z_j^{-M} G_k^M) - (G_j^0 - z_k^{-M} G_j^M)].
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Passo 3

Resolve-se a equação de autovalores generalizada:

$$\tilde{U}^1 \tilde{B}_k = \mu_k \tilde{U}^0 \tilde{B}_k, \tag{3.14}$$

calculando-se os autovalores, μ_k , e autovetores, B_k , com $k = 0, 1, 2 \dots L - 1$, através do método descrito na secção anterior.

Calcula-se as frequências, ω_k , e constantes de decaimento, γ_k , (ambos reais) através dos autovalores:

$$\mu_k = e^{-i\tau\Omega_k}, \tag{3.15}$$

$$\Omega_k = \omega_k + i \gamma_k = 2\pi f_k + i \gamma_k. \tag{3.16}$$

Normalmente, despreza-se as componentes k cuja frequência ω_k cai fora da janela $(\varphi_a^w, \varphi_b^w)$. Se a componente não for desprezada, normaliza-se o seu autovetor,

$$B_k^T U^0 B_k = 1, \tag{3.17}$$

e calcula-se a amplitude,

$$\sqrt{d_k} = B_k^T C, \quad \text{onde} \quad C_j = \sum_{n=0}^{M-1} z_j^{-n} c_n = G_j^0. \tag{3.18}$$

Passo 4

Normalmente, somente as componentes espectrais determinadas na região central da janela são precisas. Para que o algoritmo leve este fato em consideração existem vários procedimentos propostos. O procedimento que adotamos é o seguinte.

Uma função peso, $g_w(\varphi)$, que se anula nos extremos de cada janela e possui um máximo na região central, é definida por

$$g_w(\varphi) = \frac{1}{2} \left[1 - \cos \left(2\pi \frac{\varphi - \varphi_a^w}{\varphi_b^w - \varphi_a^w} \right) \right], \quad (3.19)$$

obedecendo a condição,

$$\sum_w g_w(\varphi) = 1. \quad (3.20)$$

Esta função peso é multiplicada a cada uma das amplitudes d_k calculadas no passo anterior, isto é, substitui-se as amplitudes calculadas por

$$d_k \rightarrow g_w(\omega_k) d_k. \quad (3.21)$$

Passo 5

Este passo é opcional e consiste na implementação de filtros para eliminar-se autovalores espúrios. Por exemplo, filtros baseados nos seguintes critérios:

- Eliminar-se componentes espectrais com amplitudes ($|d_k|$) menores (ou maiores) que um certo valor.
- Eliminar-se picos do espectro com $\gamma_k < 0$.
- Eliminar-se picos cujas amplitudes ($|d_k|/\gamma_k$) são menores (ou maiores) que um certo valor.
- Eliminar-se picos cuja meia largura ($\gamma_k \pi$) é menor (ou maior) que um certo valor.
- Multiplicar os valores de γ_k por um certo coeficiente para reduzir (ou incrementar) as larguras de cada linha espectral.

- Etc.

Passo 6

Retorna-se ao passo 2, escolhendo-se uma nova janela de frequências, mantendo-se os mesmos valores dos parâmetros calculados no passo 1, e assim sucessivamente para toda a faixa espectral desejada.

Passo 7

Este passo também é opcional. Calcula-se uma representação espectral para a lista final (Ω_k, d_k) com os dados acumulados de todas janelas de interesse. Isto pode ser feito, por exemplo, através da transformada contínua de Fourier utilizando-se de uma expressão similar à 2.22:

$$S(\varphi) = \int_{-\infty}^{\infty} c(t) e^{-it\varphi} dt = \sum_k d_k \int_0^{\infty} e^{-it(\varphi - \Omega_k)} dt = \sum_k \frac{d_k}{i(\varphi - \Omega_k)} \quad (3.22)$$

4 Aplicações FDM com RMN-SSFP

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais relativos ao estudo. Faremos uma análise comparativa entre as técnicas da FFT e do FDM, no que diz respeito aos sinais obtidos com a sequência de pulsos SSFP para aquisição rápida de espectros de RMN de ^{13}C . As vantagens e desvantagens do FDM serão discutidas.

4.1 Materias e Métodos

4.1.1 Amostra utilizada

Nos experimentos utilizamos a amostra: brucina (Figura 5).

Figura 5 – Estrutura química da molécula de brucina.

Essa amostra foi dissolvida em acetona deuterada ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$), utilizando-se como sinal de referência o tetrametilsilano (TMS).

4.1.2 Equipamento utilizado

Os sinais de RMN de ^{13}C foram adquiridos em espectrômetro Varian modelo Inova 400, com ímã de 9,4 Tesla, equivalente a frequência de 100,5 MHz para ^{13}C , pertencente ao Laboratório de RMN da EMBRAPA-CNPDIA de São Carlos. As medidas foram realizadas por Luiz Alberto Colnago e Poliana Macedo dos Santos.

4.1.3 Sequência de pulsos - SSFP

Em RMN-TF, realiza-se a soma de centenas de espectros buscando aumentar a relação s/r do sinal. A técnica usual é aplicar-se um pulso de $\pi/2$ e esperar um tempo correspondente a $5T_1$ para que seu sinal retorne 99,3% do valor de equilíbrio térmico. Dessa forma, denota-se o tempo de espera por $T_p = 5T_1$. A desvantagem deste procedimento é que ele se torna demasiadamente demorado quando T_1 é longo.

De modo a diminuir o tempo de espera por espectro, Ernest e Anderson propuseram a utilização de $T_p < T_1, T_2$. Esse é o conhecido regime SSFP, no qual é possível obter dezenas de espectros por unidade de T_1 , e assim melhorar a relação s/r com um tempo curto de medida.

A sequência de pulsos consiste em aplicarmos um trem de pulsos de mesma intensidade, ângulo α e separados por um intervalo de tempo T_p , (ver figura 6). Utilizando-se $T_p \ll T_2^*$ e T_1 , um estado estacionário é obtido após cada transiente. Assim, um grande número N de médias pode ser efetuado num intervalo de tempo da ordem de T_1 , aumentando-se significativamente a relação s/r , pois esta aumenta com $N^{1/2}$, o que torna a técnica consideravelmente sensível.

Figura 6 – Representação esquemática da sequência SSFP.

De acordo com a figura 6, o tempo entre pulsos é dado por:

$$T_p = at + T_r \quad (4.1)$$

onde at é o tempo de aquisição do sinal e T_r o tempo de reciclo.

Apesar do aumento da relação s/r , a diminuição de T_p gera nos espectros sérias anomalias de fase, amplitude e, conseqüentemente, baixa resolução. Essas conseqüências e alguns

métodos para contorná-las foram extensivamente estudadas na tese de mestrado da Poliana (20). Nessa tese demonstrou-se que as metodologias empregadas na SSFP proporcionaram melhoras significativas na qualidade do espectro, entretanto, verificou-se que nenhum dos métodos empregados foi capaz de suprimir totalmente as anomalias de fase e amplitude do sinal. Ainda naquele trabalho, foi realizado um teste preliminar no qual utilizou-se uma versão básica do FDM, obtendo-se resultados promissores, o que gerou grande expectativa na utilização do FDM como uma valiosa ferramenta para substituir a Transformada de Fourier nessas situações.

Nas seções seguintes apresentamos os resultados obtidos, com o desenvolvimento do FDM2K.

4.2 Experimentos

4.2.1 Tempo entre pulsos

Inicialmente apresentamos o procedimento padrão para aquisição e análise por FFT de uma amostra altamente concentrada de brucina, espectro apresentado na figura 7. Devido ao longo tempo T_1 do ^{13}C , a sequência padrão consiste em aplicarmos de $T_p = 1.3$ segundos ($at = 900\text{ms} + T_r = 400\text{ms}$), ângulo de rotação da magnetização $\alpha = 30^\circ$, e realizamos médias por $1h48\text{min}$.

Figura 7 – (a) Parte real do FID, ^{13}C , da brucina obtido com uma sequência padrão, utilizando $T_p = 1.3$ segundos, levando um tempo total de aquisição de $1h48\text{min}$. (b) Parte real do espectro FFT correspondente ao FID em (a).

A figura 8 apresenta a região com alta concentração de picos ampliada ($4000\text{Hz} - 9000\text{Hz}$). Utilizaremos essa região para observar a resolução do espectro, comparando os processamentos por FDM e FFT.

Figura 8 – Ampliação do região com alta concentração de picos do espectro da figura 7(b), note a presença de sete linhas concentradas provenientes do solvente.

Na figura 9 apresentamos o espectro obtido por RMN-TF da amostra de Brucina com $T_p = 300\text{ms}$. Nitidamente a TF não resulta em bons espectros para esse T_p , isso advém de termos um FID truncado e com a presença do eco, causando forte anomalias de fase e amplitude.

Buscando otimizar o tempo total do experimento, realizamos medidas de ^{13}C RMN-SSFP na amostra de brucina para diferentes intervalos de tempo entre pulsos T_p : 300ms, 150ms, 100ms, 50ms, 25ms e 10ms; buscamos determinar o limite inferior de T_p , no qual ainda é possível obter-se bons espectros através do FDM. Todos os sinais foram adquiridos com tempo total de experimento de 40 minutos e ângulo de rotação da magnetização $\alpha = 45^\circ$.

Como vemos na figura 9, os espectros por TF para $T_p < 300\text{ms}$ apresentam fortes anomalias de fase e amplitude. Tipicamente, podemos analisar esses espectros no modo magnitude, entretanto, os espectros apresentam batimentos e baixa resolução, pois o truncamento do sinal é extremamente abrupto.

Figura 9 – (a) Parte real do FID truncado, com $T_p = 300ms$. (b) Módulo da FFT. (c) Parte real da FFT. (d) Parte imaginária da FFT. Note a distorção de fase e amplitude.

Nas figuras 9 – 14, apresentamos a parte real dos espectros gerados pelo FDM, dos sinais SSFP adquiridos com T_p : 300ms, 150ms, 100ms, 50ms, 25ms e 10ms.

Figura 10 – *a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 300ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Todas as linhas são resolvidas.*

Figura 11 – *(a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 150ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Todas as linhas são resolvidas.*

Ao comparar os resultados obtidos com ($T_p=300ms$, 150ms e 100ms) pode-se verificar que esses resolvem o espectro completamente. Para $T_p = 50ms$, 25ms e 10ms, a região com alta concentração de picos não é resolvida completamente, ocorrendo que picos próximos tornam-se únicos e algumas linhas desaparecem.

Apesar das limitações impostas pelo FDM na resolução dos espectros, a sequência de pulsos SSFP apresenta uma limitação intrínseca, que causa supressão de alguns picos do espectro. As causas dessa supressão são discutidas no apêndice A.1 e os métodos para contornar esse

Figura 12 – (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 100ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Todas as linhas são resolvidas.

Figura 13 – (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 50ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. Na região em torno de $8000Hz$ as sete linhas tornam-se apenas três.

problema são explorados nas seções seguintes.

Figura 14 – (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 25ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. A região com alta concentração de linhas, em torno de $8000Hz$, não é bem resolvida.

Figura 15 – (a) Parte real do sinal adquirido com $T_p = 10ms$ e (b) Parte real do espectro resolvido por FDM. As regiões com alta concentração de linhas não ficam bem resolvidas.

4.2.2 Sinais Suprimidos

A sequência de pulsos SSFP intrinsecamente suprime algumas frequências do espectro. Isso advém devido a presença de eco sobreposto ao sinal, podendo ocorrer interferência destrutiva provocando a eliminação de algumas frequências. A condição matemática da supressão do sinal * é dada por

$$|M| = M_0 \frac{|\sin(\alpha)| \sqrt{2 - 2\cos(\varphi)}}{(1 + \cos(\alpha))(1 - \cos(\varphi)) + (1 - \cos(\alpha))2T_1/T_2} \quad (4.2)$$

onde $|M|$ é o módulo do sinal temporal, α é o ângulo de rotação da magnetização e $\varphi = \Delta\omega t$.

Através de um código em Matlab, realizamos simulações do sinal de supressão para diversos valores de α , T_1 , T_2 e T_p . As figuras 16(a), (b) e (c) apresentam simulações com $\alpha = 45^\circ$, $T_1 = 15s$, $T_2 = 3s$ e tempo entre pulsos $T_p = 25ms$, $T_p = 50ms$ e $T_p = 100ms$ respectivamente. A figura 16(d) mostra o comportamento da amplitude do sinal com o ângulo de rotação da magnetização, com $\alpha = 30^\circ$, $\alpha = 45^\circ$ e $\alpha = 90^\circ$.

Figura 16 – As simulações em (a), (b) e (c) foram realizadas com $\alpha = 45^\circ$, $T_1 = 15s$ e $T_2 = 3s$. Em (a) utilizando $T_p = 25ms$, (b) $T_p = 50ms$ e (c) $T_p = 100ms$. Na figura (d) mostramos a dependência do formato do sinal com o ângulo α da radiação incidente, para $T_p = 25ms$.

A figura 16 ilustra o módulo do sinal temporal (*FID*) em função da frequência. Desse modo podemos ver que, em frequências que correspondem a múltiplos de um certo valor, a amplitude do sinal se anula e portanto essas frequências são suprimidas. A separação entre os pontos com frequências suprimidas depende apenas de T_p , é dada por

* Mais detalhes no apêndice A.1.

$$d = \frac{1}{T_p} \quad (4.3)$$

Assim, quanto maior o T_p da sequência, maior será o numero de frequências suprimidas em uma região, quando há sobreposição entre o FID e o eco. A largura e amplitude do sinal de supressão dependem dos parâmetros T_1 , T_2 e α . Sendo T_1 e T_2 intrínsecos da amostras, apenas podemos melhorar a amplitude do sinal modificando α . Notadamente na situação exemplificada, com $T_1 = 15s$, $T_2 = 3s$, pulsos de 45° resultam com maior amplitude no sinal do espectro.

Sobrepondo a simulação sobre seu espectro podemos visualizar as frequências que sofrem supressão. Na figura 17, vemos o efeito do sinal de supressão sobre as frequências do espectro.

Figura 17 – Simulação do módulo do sinal SSFP sobreposto ao espectro com $\alpha = \pi/2$, $T_1 = 15s$, $T_2 = 3s$ e $T_p = 25ms$. Os pontos de mínimo indicam as frequências suprimidas, que quando coincidem exatamente sobre um pico do espectro, ocorre sua supressão total.

Existem algumas técnicas para contornarmos o problema da supressão. Basicamente devemos obter espectros com alterações no sinal de supressão, alterando as frequências anuladas, e através da média desses espectros obter todos os picos. Duas maneiras simples para fazer isso são através de pequenas variações em T_p ou variando o offset, figura 18 e figura 19.

Nas secções seguintes apresentamos os espectros obtidos com FDM em conjunto com a técnica *USS* (variação T_p) e com mudança de *offset* para eliminar a supressão dos sinais.

Figura 18 – Em (a) apresentamos o sinal de supressão SSFP sobreposto ao seu espectro, onde o pico a esquerda está sendo suprimido. (b) apresenta o espectro resultante. Com uma pequena variação no T_r da sequência anterior os pontos de supressão são deslocados (c) e dessa vez não suprimimos esse pico. (d) apresenta o espectro obtido. Agindo dessa forma para diferentes T_r , podemos então somar os sinais temporais adquiridos (e) e obter o espectro completo (f). Essa é a idéia fundamental da técnica SSS e USS.

Figura 19 – Em (a) apresentamos o sinal de supressão SSFP sobreposto ao seu espectro, onde o pico a esquerda esta sendo suprimido. (b) apresenta o espectro resultante. Através da variação do *offset* (c), deslocamos os picos do espectros e desse modo deixamos de suprimir a linha a esquerda, gerando o espectro apresentado em (d). Agindo dessa forma para diferentes *offset*, obtemos espectros deslocados na frequência, posteriormente realinhamos os espectros e somando, resultamos com o espectro completo.

4.2.3 Variação de T_r para evitar supressão

Realizamos medidas de SSFP ^{13}C com quatro tempos de aquisição diferentes (99,7ms, 49,7ms, 24,7ms e 9,7ms), com $T_r = 0,3\text{ms}$ fixo, e quatro variações de T_r para cada (+0,0ms, +0,2ms, +0,5ms, +0,7ms). O tempo total de cada experimento foi de 2 horas e ângulo de rotação da magnetização $\alpha = 45^\circ$. Na figura 21, 22, 23 e 24 apresentamos os espectros gerado pelo FDM.

A figura 20 apresenta um espectro com $T_p = 100,0\text{ms}$ e dois com pequenas variações, como se pode observar, diferentes picos do espectro são suprimidos dependendo do valor de T_p .

Figura 20 – Três espectro de FDM resultante de $T_p = 100,0\text{ms}$; $T_p = 100,2\text{ms}$ e $T_p = 100,5\text{ms}$. Note que para cada variação do T_p um pico diferente do espectro é suprimido.

Nas situações mostradas nas figuras 21 a 24, a TF é inviável para análise pois, devido ao truncamento do sinal, obtemos espectros com baixa resolução e forte presença de batimentos, o que impossibilita distinguir-se os picos.

O FDM resolveu perfeitamente o espectro para $T_p = 100\text{ms}$. Para $T_p = 50\text{ms}$ e $T_p = 25\text{ms}$ apenas não se resolve as sete linhas do solvente na região de 8000Hz . No caso correspondente a $T_p = 10\text{ms}$, além das sete linhas do solvente também não se resolve os dois picos em 5000Hz ; eles tornam-se único. Esse problema advém da baixa resolução do FDM naquela posição, como explicado na secção 2.4.

Figura 21 – Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a)100,0ms; (b)100,2; (c)100,5ms; (d)100,7ms.

Figura 22 – Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a)50,0ms; (b)50,2; (c)50,5ms; (d)50,7ms.

Figura 23 – Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a) 25,0ms; (b) 25,2; (c) 25,5ms; (d) 25,7ms.

Figura 24 – Espectro de FDM resultante das contribuições com T_p igual a (a) 10,0ms; (b) 10,2; (c) 10,5ms; (d) 10,7ms.

4.2.4 Variação do offset para evitar supressão

Realizamos medidas de SSFP ^{13}C com três tempos entre pulsos (100ms, 50ms, 25ms) e acumulação com variações de *offset*. O tempo total de cada experimento foi de 2 horas e ângulo de rotação da magnetização $\alpha = 45^\circ$.

No caso com $T_p = 100\text{ms}$ o espaçamento entre as frequências anuladas é $d = 10\text{Hz}$ (ver equação 4.3). Assim, dividindo este intervalo em quatro partes, realizamos medidas com *offset* de 0,0Hz, 2,5Hz, 5,0Hz e 7,5Hz. Para o caso com $T_p = 50\text{ms}$, temos $d = 20\text{Hz}$ e portanto utilizamos *offset* de 0,0Hz, 5,0Hz, 10,0Hz e 15,0Hz. Finalmente para $T_p = 25\text{ms}$, $d = 40\text{Hz}$ sendo um espaçamento maior, resolvemos utilizar seis diferentes valores para o *offset*, dados por 0,0Hz, 6,67Hz, 13,34Hz, 20,01Hz, 26,68Hz e 33,35Hz.

Nas figuras 25, 26 e 27 apresentamos os espectros gerado pelo FDM.

Figura 25 – Espectro de FDM com $T_p = 100\text{ms}$ resultante das contribuições com *offset* de 0,0Hz, 2,5Hz, 5,0Hz e 7,5Hz. Na região ampliada pode-se observar a resolução das sete linhas do solvente.

Na região do espectro entre -8000 Hz e -4000 Hz deve existir linhas quartenárias, como se nota no espectro padrão da figura 7. Devido a um problema não relacionado com a SSFP e nem tampouco com o FDM, estas linhas não aparecem no espectro que mostramos nesta secção. Aparentemente, o que causou este efeito foi uma má escolha do valor da potência utilizada para o desacoplamento de Hidrogênios. Devido a falta de tempo disponível do espectrômetro ainda não foi possível realizar testes para comprovar esta hipótese.

Entretanto, apesar desta falha, pode-se notar claramente através destas figuras que o

método introduzido nesta secção foi capaz de produzir ótimos espectros, desde que $T_p \geq 100ms$. Para valores de T_p menores que 100ms, somente as regiões do espectro que correspondem a baixa densidade de picos ficam bem resolvidas.

Figura 26 – Espectro de FDM com $T_p = 50ms$ resultante das contribuições com offset de 0,0Hz, 5,0Hz, 10,0Hz e 15,0Hz. As sete linhas do solvente não são resolvidas.

Figura 27 – Espectro de FDM com $T_p = 25ms$ resultante das contribuições com offset de 0,0Hz, 6,67Hz, 13,34Hz, 20,01Hz, 26,68Hz e 33,35Hz. As sete linhas do solvente não são resolvidas.

5 Conclusões

O estudo e implementação original da técnica do FDM foi realizado pelo Prof. Dr. Cláudio José Magon. Apesar de ser inicialmente implementado para outros fins, notou-se que o FDM poderia ser de grande utilidade na análise de sinais de RMN, principalmente em situações onde a transformada de Fourier apresentava limitações. Nesta fase o Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago da EMBRAPA-CNPDI (São Carlos), teve a ideia original da possível aplicação do FDM na análise de sinais de RMN provenientes da sequência de pulsos SSFP, amplamente utilizada em seu grupo de pesquisa. Desta união, surge a ideia do presente projeto de mestrado.

O algoritmo inicial do FDM apresentava diversas limitações, de modo que ao longo deste projeto pude me envolver e aprender muitas técnicas para implementarmos suas extensões, dentre elas, estudei a fundo a álgebra linear envolvida, assim como técnicas para sua implementação computacional e métodos de análise espectral.

Um dos principais desafios foi, e ainda é, desenvolver técnicas para melhor lidar com sinais ruidosos. Com esse propósito, buscamos melhorar a metodologia do algoritmo inicial e implementamos as técnicas do *fdm2k* e do *pseudonoise*. Ambas demonstraram melhora significativa na obtenção dos espectros, entretanto o *fdm2k* foi amplamente superior na resolução de problemas reais, e portanto, extensivamente utilizada em nossas aplicações.

Outra extensão que realizamos foi na resolução de espectros que contém linhas largas e estreitas, para esse fim implementamos a técnica do *Multi-Scale* com sucesso. Além dessas, outras técnicas também foram inicialmente implementadas, infelizmente ainda apresentando problemas, mas que futuramente podem gerar novas possibilidades de aplicações.

Visando o objetivo de resolver os espectros de RMN-SSFP truncados, pode-se aprender muito da Ressonância Magnética Nuclear, me envolvendo com experimentos reais e estudando a física por trás da sequência de pulsos SSFP. Isso possibilitou realizarmos simulações prévias do sinais de supressão, e por essas análises teóricas, buscar contornar as supressões envolvidas.

Finalmente, ao estudarmos os espectros obtidos com a SSFP conjunta com o FDM, concluímos que os espectros gerados são imensamente superiores aos resultados das metodo-

logias padrões empregadas com análise por FT. Conseguimos alcançar o limite de $T_p = 100ms$ para espectros com alta concentração de picos, possibilitando a aquisição mais rápida dos espectros, obtendo resolução e boa relação s/r.

A resolução de espectros com alta concentração de picos utilizando tempos de aquisição menores que 100ms ainda é um desafio, entretanto, nossos resultados sugerem que essa dificuldade será superada com o contínuo desenvolvimento do FDM e a busca por superar as supressões causadas pela SSFP.

REFERÊNCIAS

- 1 NEUHAUSER, D. Bound state eigenfunctions from wave packets - time energy resolution. *The Journal of Chemical Physics*, v. 93, n. 4, p. 2611–2616, 1990.
- 2 WALL, M. R.; NEUHAUSER, D. Extraction, through filterdiagonalization, of general quantum eigenvalues or classical normal mode frequencies from a small number of residues or a short-time segment of a signal. i. theory and application to a quantum-dynamics model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 102, n. 20, p. 8011–8022, 1995.
- 3 MAIN, J.; MANDELSHTAM, V. A.; TAYLOR, H. S. High resolution recurrence spectra: Beyond the uncertainty principle. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 78, n. 23, p. 4351–4354, 1997.
- 4 MAIN, J.; MANDELSHTAM, V. A.; TAYLOR, H. S. Periodic orbit quantization by harmonic inversion. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 79, n. 5, p. 825–828, 1997.
- 5 NAREVICIUS, E.; NEUHAUSER, D.; KORSCH, H.; MOISEYEV, N. Resonances from short time complex-scaled cross-correlation probability amplitudes by the filter diagonalization method. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 276, n. 3-4, p. 250–254, 1997.
- 6 GROSSMANN, F.; MANDELSHTAM, V. A.; TAYLOR, H. S.; BRIGGS, J. Harmonic inversion of semiclassical short time signals. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 279, n. 5-6, p. 355–360, 1997.
- 7 MANDELSHTAM, V. A. Harmonic inversion of time cross-correlation functions. the optimal way to perform quantum or semiclassical dynamics calculations. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 108, n. 24, p. 9999–10007, 1998.
- 8 MANDELSHTAM, V. A.; OVCHINNIKOV, M. Extraction of tunneling splittings from a real-time semiclassical propagation. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 108, n. 22, p. 9206–9209, 1998.
- 9 JESCHKE, G.; MANDELSHTAM, V.; SHAKA, A. Pure absorption electron spin echo envelope modulation spectra by using the filter-diagonalization method for harmonic inversion. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 137, n. 1, p. 221–230, 1999.
- 10 BECK, M. H.; MEYER, H. D. Extracting accurate bound-state spectra from approximate wave packet propagation using the filter-diagonalization method. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 109, n. 10, p. 3730–3741, 1998.

- 11 CHEN, R.; GUO, H. Calculation of matrix elements in filter diagonalization: a generalized method based on fourier transform. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 279, n. 3-4, p. 252-258, 1997.
- 12 CHEN, R.; GUO, H. Symmetry-enhanced spectral analysis via the spectral method and filter diagonalization. *Physical Review E*, v. 57, n. 6, p. 7288-7293, 1998.
- 13 SILVA, A. D.; PANG, J. W.; CARTER, E. A. Anharmonic vibrations via filter diagonalization of ab initio dynamics trajectories. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 6, p. 881-885, 1998.
- 14 PANG, J.; DIECKMANN, T.; FEIGON, J.; NEUHAUSER, D. Extraction of spectral information from a short-time signal using filter-diagonalization: Recent developments and applications to semiclassical reaction dynamics and nuclear magnetic resonance signals. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 108, n. 20, p. 8360-8368, 1998.
- 15 MANDELSHTAM, V. A.; TAYLOR, H. S.; SHAKA, A. J. Application of the filter diagonalization method to one- and two-dimensional nmr spectra. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 133, n. 2, p. 304-312, 1998.
- 16 HU, H.; VAN, Q. N.; MANDELSHTAM, V. A.; SHAKA, A. J. Reference deconvolution, phase correction, and line listing of nmr spectra by the 1d filter diagonalization method. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 134, n. 1, p. 76-87, 1998.
- 17 MANDELSHTAM, V. A. Fdm: the filter diagonalization method for data processing in nmr experiments. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 38, n. 2, p. 159-196, 2001.
- 18 CHEN, J.; MANDELSHTAM, V. A. Multiscale filter diagonalization method for spectral analysis of noisy data with nonlocalized features. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 112, n. 10, p. 4429-4437, 2000.
- 19 MAGON, C. J. *A inversão harmônica do espectro de ressonância magnética: uma solução para o problema dos autocampos*. 2007. 140. p. Tese (Livre Docência em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 20 DOS SANTOS, P. M. *Desenvolvimento da técnica de precessão livre no estado estacionário para aumento da razão sinal ruído em espectros de rmn de alta resolução*. 2009. 107. p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 21 AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A.; ENGELSBURG, M. Quantitative analysis using steady-state free precession nuclear magnetic resonance. *Analytical Chemistry*, v. 72, n. 11, p. 2401-2405, 2000.

- 22 AZEREDO, R. B. V.; ENGELSBURG, M.; COLNAGO, L. A. Flow sensitivity and coherence in steady-state free spin precession. *Physical Review E*, v. 64, n. 1, p. 016309, 2001.
- 23 VENANCIO, T.; ENGELSBURG, M.; AZEREDO, R. B. V.; COLNAGO, L. A. Thermal diffusivity and nuclear spin relaxation: a continuous wave free precession nmr study. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 181, n. 1, p. 29–34, 2006.
- 24 VENANCIO, T.; ENGELSBURG, M.; AZEREDO, R. B. V.; ALLEN, N. E. R.; COLNAGO, L. A. Fast and simultaneous measurement of longitudinal and transverse nmr relaxation times in a single continuous wave free precession experiment. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 173, n. 1, p. 34–39, 2005.
- 25 KRONENBITTER, J.; SCHWENK, A. New technique for measuring relaxation-times t_1 and t_2 . *Journal of Magnetic Resonance*, v. 25, n. 1, p. 147–165, 1977.
- 26 COLNAGO, L. A.; ENGELSBURG, M.; SOUZA, A. A.; BARBOSA, L. L. High-throughput, non-destructive determination of oil content in intact seeds by continuous wave-free precession nmr. *Analytical Chemistry*, v. 79, n. 3, p. 1271–1274, 2007.
- 27 PRESTES, R.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E. A rapid and automated low resolution nmr method to analyze oil quality in intact oilseeds. *Analytica Chimica Acta*, v. 596, n. 4, p. 325, 2007.
- 28 CORREA, C. C.; FORATO, L. A.; COLNAGO, L. A. High-throughput non-destructive nuclear magnetic resonance method to measure intramuscular fat content in beef. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 393, n. 4, p. 1357–1360, 2009.
- 29 ERNST, R. R.; ANDERSON, W. A. Application of fourier transform spectroscopy to magnetic resonance. *Review of Scientific Instruments*, New York, v. 37, n. 1, p. 93–102, 1966.
- 30 FREEMAN, R.; HILL, H. D. W. Phase and intensity anomalies in fourier transform nmr. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 4, n. 3, p. 366–383, 1971.
- 31 BENKO, U.; JURICIC, D. Frequency analysis of noisy short-time stationary signals using filter-diagonalization. *Signal Processing*, v. 88, n. 7, p. 1733–1746, 2008.
- 32 WERNER, G. R.; CARY, J. R. Extracting degenerate modes and frequencies from time-domain simulations with filter-diagonalization. *Journal of Computational Physics*, v. 227, n. 10, p. 5200–5214, 2008.
- 33 PRESS, W.; TEUKOLSKY, S.; VETTERLING, W.; FLANNERY, B. *Numerical recipes in c*. 2nd ed. New York, NY 10011-4211, USA: Cambridge University Press, 1992.

- 34 MANDELSHTAM, V. A.; TAYLOR, H. S. Harmonic inversion of time signals and its applications. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 107, n. 17, p. 6756–6769, 1997.
- 35 BARINOV, G.; NYMAN, G. On the resolution of the filter diagonalization method. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 281, n. 1, p. 23–31, 2002.
- 36 MANDELSHTAM, V. A. On harmonic inversion of cross-correlation functions by the filter-diagonalization method. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, v. 2, n. 4, p. 497, 2003.
- 37 CHEN, J.; MANDELSHTAM, V. A.; SHAKA, A. J. Regularization of the two-dimensional filter diagonalization method: Fdm2k. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 146, n. 2, p. 363–368, 2000.
- 38 CHEN, R.; GUO, H. Efficient calculation of matrix elements in low storage filter diagonalization. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 111, n. 2, p. 464–471, 1999.
- 39 CARR, H. Y. Steady-state free precession in nuclear magnetic resonance. *Physical Review Letters*, New York, v. 112, n. 5, p. 1693–1701, 1958.
- 40 CHEN, J. *Nonlinear methods for high resolution spectral analysis and their applications in nuclear magnetic resonance experiments*. 2002. 254. p. Tese (Doutorado em Física) - University of California, Irvine, 2002.

APÊNDICE A – “Precessão Livre no Estado Estacionário” - SSFP

A.1 A técnica da “Precessão Livre no Estado Estacionário”

A técnica da precessão livre no estado estacionário (do inglês, *Steady State Free Precession*, SSFP) foi proposta logo no início da espectroscopia por RMN por Carr (39) e consiste de uma sequência de pulsos de r.f. iguais e coerentes aplicados periodicamente em uma amostra. Após um tempo transiente o estado estacionário é estabelecido no sistema de spins, de modo que o vetor magnetização passa a realizar exatamente o mesmo movimento durante um período de pulso. O equilíbrio térmico de Boltzmann nunca é alcançado.

Em contraste com a conhecida técnica baseada no eco de spins, *CPMG*, a *SSFP* não necessita que se espere um tempo longo até que o sistema de spins retorne ao equilíbrio térmico. Isso possibilita medirmos T_1 e T_2 extremamente longos entre minutos e horas. A *SSFP* provou ser uma ferramenta importante na espectroscopia por RMN, sendo uma de suas principais características a melhora significativa na relação s/r obtida em um determinado intervalo de tempo e essa melhora independe da não homogeneidade do campo magnético estático utilizado.

Análise Teórica da SSFP

A sequência de pulsos consiste em aplicarmos um trem de pulsos de mesma intensidade, ângulo α e separados por um intervalo de tempo T_p (ver figura 28). Utilizando-se $T_p \ll T_2^*$ e T_1 , um estado estacionário é obtido após um transiente. Assim, um grande número N de médias pode ser efetuado num intervalo de tempo da ordem de T_1 , aumentando-se significativamente a relação s/r, pois esta aumenta com $N^{1/2}$, o que torna a técnica consideravelmente sensível.

Inicialmente o sistema de spins está unicamente sujeito ao campo magnético constante B_0 e possui magnetização M_0 na direção $\hat{z}$. O primeiro pulso de r.f. aplicado, com frequência

Figura 28 – Sequência de pulsos SSFP

ω_1 , rotaciona a magnetização ao redor do eixo $\hat{x}$ por um ângulo de $\alpha = \omega_1 \tau = \gamma B_1 \tau$. Efeitos de relaxação podem ser desprezados nesse curto intervalo de tempo τ , então

$$M(\tau) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & \sin(\alpha) \\ 0 & -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix} M(0) = \begin{pmatrix} 0 \\ M_0 \sin(\alpha) \\ M_0 \cos(\alpha) \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Após o pulso o sistema de spin precessiona livremente por um tempo $(T_p - \tau \approx T_p)$ e nesse intervalo ambas as relaxações passam a atuar no sistema. Para descrevermos o comportamento da magnetização tomamos as equações de Bloch

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \hat{D}\vec{M} + \frac{M_0}{T_1}\hat{z} \quad (\text{A.2})$$

onde

$$\hat{D} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{T_2} & \Delta\omega & 0 \\ -\Delta\omega & -\frac{1}{T_2} & \omega_1 \\ 0 & -\omega_1 & \frac{-1}{T_2} \end{pmatrix}, \quad \vec{M} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}, \quad \vec{M}(0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

e

$$\Delta\omega = \gamma \left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma} \right) = \omega_0 - \Omega \quad (\text{A.4})$$

$$\omega_1 = \gamma B_1 \quad (\text{A.5})$$

Logo

$$\vec{M}(t) = \exp(\hat{D}t)\vec{M}(0) + M_0(1 - E_1) \quad (\text{A.6})$$

onde $\vec{M}(0)$ é o estado inicial do vetor magnetização e $E_1(t) = \exp(-t/T_1)$.

Podemos separar a matriz $\hat{D}$ em duas partes $\hat{D} = \hat{A} + \hat{T}$

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 0 & \Delta\omega & 0 \\ -\Delta\omega & 0 & \omega_1 \\ 0 & -\omega_1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{T} = \begin{pmatrix} -1/T_2 & 0 & 0 \\ 0 & -1/T_2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/T_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

onde uma compõe os termos de relaxação e a outra os de offset e r.f. Podemos definir também

$$\hat{E} = \exp(\hat{T}t) = \begin{pmatrix} E_2 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

sendo $E_1 = \exp(-t/T_1)$ e $E_2 = \exp(-t/T_2)$. No caso de uma matriz diagonal a exponencial de uma matriz é simplesmente a exponencial de seus elementos da diagonal.

Dessa forma, a equação A.6 fica

$$\vec{M}(t) = \exp(\hat{A}t)\hat{E}(t)\vec{M}(0) + M_0(1 - E_1)\hat{z} \quad (\text{A.9})$$

Note que essa equação envolve o cálculo da exponencial de uma matriz não diagonal, $\exp(\hat{A}t)$, que, em geral, não é trivial. Neste caso, lembrando que $\omega_1 = 0$ após a aplicação do pulso, temos

$$\exp(\hat{A}t) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) & 0 \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

onde $\varphi = \Delta\omega t$.

No estado de precessão livre a magnetização começa a relaxar a partir do ponto definido pela equação A.1, portanto $M(0) = M(\tau)$.

Assim, substituindo-se A.1, A.8 e A.10 na A.9, temos

$$\vec{M}(t) = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_0 e^{-t/T_2} \sin(\alpha) \sin(\Delta\omega t) \\ M_0 e^{-t/T_2} \sin(\alpha) \cos(\Delta\omega t) \\ M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

Essas equações descrevem o comportamento da magnetização no intervalo de tempo entre o primeiro e o segundo pulso $\tau < t < T_p$.

Na ausência de mais pulsos esse sistema atingirá, eventualmente, o equilíbrio termodinâmico. Entretanto, a magnetização apenas evolui até o instante T_p e sofre um segundo pulso de r.f. idêntico ao anterior, e assim continuamente.

Após um tempo transiente, esse sistema atinge um estado estacionário. O vetor magnetização passa a realizar sempre o mesmo movimento em cada ciclo de pulso periódico em T_p . Em particular, a magnetização M^- imediatamente antes de um pulso e a M^+ , imediatamente depois de receber o pulso, estão relacionadas por

$$M^+ = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\alpha) & \sin(\alpha) \\ 0 & -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{pmatrix} M^-, \quad (\text{A.12})$$

como mostrado na equação A.1. Através da equação A.9 podemos calcular a magnetização imediatamente depois de sofrer o pulso

$$\vec{M}^*(t) = \exp(\hat{A}t) \hat{E}(t) \vec{M}^+ + M_0(1 - E_1) \hat{z} \quad (\text{A.13})$$

No estado estacionário $M^* = M^+$. Assim, as três componentes antes e depois do pulso podem ser obtidas

$$M_x^- = \frac{M_0(1 - E_1)[E_2 \sin(\alpha) \sin(\varphi)]}{D} \quad (\text{A.14})$$

$$M_y^- = \frac{M_0(1 - E_1)[E_2 \sin(\alpha) \cos(\varphi) - E_2^2 \sin(\alpha)]}{D} \quad (\text{A.15})$$

$$M_z^- = \frac{M_0(1 - E_1)[1 - E_2 \cos(\varphi) - E_2 \cos(\alpha)(\cos(\varphi) - E_2)]}{D} \quad (\text{A.16})$$

$$M_x^+ = M_x^- \quad (\text{A.17})$$

$$M_y^+ = \frac{M_0(1 - E_1)[(1 - E_2 \cos(\varphi)) \sin(\alpha)]}{D} \quad (\text{A.18})$$

$$M_z^+ = \frac{M_0(1 - E_1)[E_2(E_2 \cos(\varphi)) + (1 - E_2 \cos(\varphi)) \cos(\alpha)]}{D} \quad (\text{A.19})$$

onde

$$D = [(1 - E_1 \cos(\alpha))(1 - E_2 \cos(\varphi))] - [(E_1 - \cos(\alpha))(E_2 - \cos(\varphi))E_2] \quad (\text{A.20})$$

Essas equações foram pioneiramente derivadas por Ernst e Anderson (29). Por A.17 e A.18 podemos calcular o módulo do vetor magnetização no plano xy logo após receber o pulso de r.f.

$$|M| = \sqrt{(M_x^+)^2 + (M_y^+)^2} \quad (\text{A.21})$$

$$= \frac{M_0 |\sin(\alpha)| (1 - E_1)}{D} \sqrt{1 + E_2^2 - 2E_2 \cos(\varphi)} \quad (\text{A.22})$$

Essas equações são válidas para qualquer valor de T_p . De fato, sendo que $T_p \ll T_2 < T_1$, a exponencial pode ser expandida

$$E_1 = \exp(-T_p/T_1) \approx 1 - T_p/T_1 \quad (\text{A.23})$$

$$E_2 = \exp(-T_p/T_2) \approx 1 - T_p/T_2 \quad (\text{A.24})$$

Substituindo em A.22 temos

$$|M| = M_0 \frac{|\sin(\alpha)| \sqrt{2 - 2\cos(\varphi)}}{(1 + \cos(\alpha))(1 - \cos(\varphi)) + (1 - \cos(\alpha))2T_1/T_2} \quad (\text{A.25})$$

Podemos facilmente mostrar um gráfico desta equação para diferentes valores de α (ver figura 29).

Figura 29 – Simulação do módulo do sinal SSFP, dado em A.25 para diferentes valores de α

A.2 Estudo da supressão SSFP através de simulação

Em (20) os autores propõem uma nova metodologia baseada na técnica *Scrambled Steady State*, SSS, desenvolvida por Freeman e Hill (30) para eliminar a supressão da SSFP. A única diferença da metodologia proposta consiste em que, ao invés de realizar-se pequenas variações aleatórias em T_p , usa-se passos constantes. Essa metodologia foi denominada em (20) por *Unscrambled Steady State*, USS.

Uma limitação dos métodos SSS e USS é que algumas frequências ainda são suprimidas em determinadas situações. Podemos visualizar isso através da soma de simulações do sinal de supressão, como mostra a figura 30.

Figura 30 – Simulação de sinais de supressão para $T_p = 25,00ms$, $T_p = 25,50ms$, $T_p = 25,70ms$ e $T_p = 25,90ms$. Em (a) visualizamos os dois primeiros sinais SSFP para $T_p = 25,00ms$ e $T_p = 25,50ms$. Em (b) temos a soma expandida desses dois sinais, evidenciando que existem pontos de forte supressão em quatro regiões do espectro. Em (c) temos a sobreposição dos quatro espectros com diferentes T_p e em (d) a sua soma. Como se nota, do número de regiões com supressão diminui para dois (nas frequências $0Hz$ e $9988Hz$) no caso em que quatro espectros são somados, entretanto, mesmo neste caso, algumas frequências continuam sendo suprimidas.

Somando mais espectros com diferentes T_p , geramos uma menor quantidade de pontos de supressão, como ilustrado na figura 30. Entretanto, em $0Hz$ e próximo a região de $9988Hz$ ocorre forte supressão do sinal, sendo inviável tentar eliminá-la por esse método. Isso torna-se um grande problema em situações onde temos picos nessa região, sendo que em diversas situações, sem uma prévia simulação do sinal o usuário desconhece os pontos de supressão.

Outra maneira para eliminarmos a supressão consiste em alterar o offset. Através disso, ao deslocamos as frequências do espectro alteramos os pontos de supressão do sinal SSFP, como explicado na figura 31. Após calculado o espectro, a soma é realizada após os espectros terem sido realinhados.

Figura 31 – Na técnica por deslocamento de offset, a distância entre os pontos de supressão é sempre a mesma, entretanto ao obtermos espectros deslocados, a posição dos picos suprimidos se altera e, através da soma desses espectros, obtém-se o espectro completo. Em (a) mostramos o deslocamento do offset em seis posições para $T_p = 25ms$ e (b) temos a soma dos sinais, mostrando que nenhuma supressão permanece no espectro.

APÊNDICE B – Exemplos FDM

B.1 Exemplo: Cálculo Analítico KBDM

Como exemplo, vamos resolver analiticamente um caso simples, adaptado de (17). Considere um sinal com apenas duas componentes harmônicas

$$c_n = a_1 e^{-in\tau\Omega_1} + a_2 e^{-in\tau\Omega_2}, \quad (\text{B.1})$$

com amplitudes a_1, a_2 e frequências Ω_1, Ω_2 reais. Pelo princípio informacional, para resolvermos essas componentes temos que ter ao menos $N = 2M = 4$ valores de c_n . Assim, temos

$$\begin{aligned} c_0 &= a_1 e^0 + a_2 e^0 = a_1 + a_2 \\ c_1 &= a_1 e^{i\tau\Omega_1} + a_2 e^{i\tau\Omega_2} = a_1 \eta_1 + a_2 \eta_2 \\ c_2 &= a_1 e^{i2\tau\Omega_1} + a_2 e^{i2\tau\Omega_2} = a_1 \eta_1^2 + a_2 \eta_2^2 \\ c_3 &= a_1 e^{i3\tau\Omega_1} + a_2 e^{i3\tau\Omega_2} = a_1 \eta_1^3 + a_2 \eta_2^3, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

com $\eta_1^n = e^{in\tau\Omega_1}$ e $\eta_2^n = e^{in\tau\Omega_2}$.

Assim por 2.17 temos a seguinte equação

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 \\ c_2 & c_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (B_k)_1 \\ (B_k)_2 \end{pmatrix} = \mu_k \begin{pmatrix} c_0 & c_1 \\ c_1 & c_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (B_k)_1 \\ (B_k)_2 \end{pmatrix} \quad (\text{B.3})$$

Os autovalores, μ_k , com $k = 1, 2$, podem ser encontrados a partir das raízes da equação secular:

$$\det \begin{pmatrix} c_1 - \mu_k c_0 & c_2 - \mu_k c_1 \\ c_2 - \mu_k c_1 & c_3 - \mu_k c_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{B.4})$$

logo

$$(c_0 c_2 - c_2^2) \mu_k^2 - (c_0 c_3 - c_1 c_2) \mu_k + (c_1 c_3 - c_2^2) = 0. \quad (\text{B.5})$$

Substituindo B.2 em B.5, encontramos que os autovalores são soluções da seguinte equação do segundo grau

$$(\eta_1 - \eta_2) \mu_k^2 - (\eta_1^2 - \eta_2^2) \mu_k + \eta_1 \eta_2 (\eta_1 - \eta_2) = 0 \quad (\text{B.6})$$

Resolvendo essa equação encontramos dois autovalores $\mu_1 = \eta_1 = e^{-i\tau\Omega_1}$ e $\mu_2 = \eta_2 = e^{-i\tau\Omega_2}$, assim como era esperado, ou seja, as frequências obtidas pelo ajuste são: Ω_1 e Ω_2 .

Agora vamos encontrar os autovetores e normaliza-los pela equação 2.18

$$\begin{pmatrix} (B_k)_1 & (B_k)_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_0 & c_1 \\ c_1 & c_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (B_k)_1 \\ (B_k)_2 \end{pmatrix} = 1 \quad (\text{B.7})$$

Finalmente, usando a equação 2.19

$$\sqrt{d_k} = \begin{pmatrix} (B_k)_1 & (B_k)_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

encontramos as duas amplitudes, $d_1 = a_1$ e $d_2 = a_2$, como também esperado.

O processo de obtenção de alta resolução no KBDM é bastante diferente da técnica da Transforma de Fourier. Para se obter alta resolução por DFT, necessita-se adquirir um número enorme de pontos, não bastando apenas alta relação s/r. Para o KBDM, alta relação s/r é convertida automaticamente em resolução, como vimos no exemplo.

B.2 Exemplo: Multi-Scale Fourier-Type Basis

Em casos onde temos picos mais largos que a janela espectral, espera-se que o FDM gere instabilidades na linha de base do espectro. Qualitativamente, as janelas estreitas de Fourier são altamente localizadas no domínio das frequências. Por um lado isso é uma grande vantagem, por outro, na presença de ruído, as janelas estreitas são inadequadas para representar espectros largos, pois os picos não estão inteiramente imersos na janela. Isso faz com que os picos largos não sejam bem reproduzidos e essa é a fonte de instabilidade (ver figura 32).

Figura 32 – Ilustração de um pico largo sobre uma janela do FDM

Uma maneira trivial de contornar esse problema seria utilizar janelas maiores, porém, agindo dessa forma, aumentamos o tamanho da base, nem sempre funcionando corretamente e com alto custo computacional.

Para contornar esse problema, *J. Chen* introduziu (40) a ideia de acrescentarmos fora da janela alguns vetores de base. O autor explora diferentes maneiras de construir-se as matrizes U denominando o método por *Multi-Scale Fourier*.

Durante o meu trabalho implementamos com sucesso esta variante do FDM, entretanto, não a utilizamos porque todos os espectros aqui estudados eram constituídos por linhas estreitas, tratáveis pelo FDM usual. Por completeza, vamos a seguir mostrar apenas um exemplo de aplicação do *Multi-Scale Fourier*.

Vamos demonstrar a utilidade do *FDM-MultiScale* analisando um FID simulado, que é composto por duas linhas largas e um dubleto e um tripleto estreitos. Na figura 33 apresentamos o *DFT*, o *FDM com base simples* e o *FDM-Multi Scale*.

Figura 33 – Em (a) temos o FID simulado com 5% de ruído; (b) apresenta o espectro calculado por FFT e FDM na situação sem ruído; (c) espectro do FDM com base simples: as linhas largas assim como ambos, dubleto e tripleto, não são bem reproduzidas; (d) FDM Multi-Scale consegue resolver as linhas largas e melhorar a resolução das estreitas. K_c é o número de vetores de base fora da janela em análise.

B.3 Exemplo: Alta densidade de Picos

De modo a resolvermos M picos, precisamos ter no mínimo $N = 2M$ pontos complexos do sinal. Isso funciona muito bem para o KBDM, onde temos uma única janela de análise espectral. No FDM, ao criarmos janelas ao longo do espectro analisamos um pedaço de uma vez, de tal maneira que, para resolvermos o espectro presente em uma determinada janela, precisamos ter o número de vetores da base apropriado. Claramente, em um espectro com picos uniformemente distribuídos, o FDM será resolvido com N pontos. Entretanto, devemos notar que na situação onde temos uma região com alta concentração de picos e outra com picos espalhados, o número de vetores da base em cada janela fica determinado pela região de alta concentração.

Para entender melhor essa ideia e demonstrar a habilidade do FDM em identificar e resolver uma alta concentração de linhas lorentzianas em uma estreita faixa de frequências, utilizaremos aqui um modelo chamado “escada de Jacó” (ou, *Jacob’s ladder*), adaptado de (40). O sinal contém quarenta tripletos com relação de intensidades 1 : 2 : 1, cujas larguras e separações diminuam progressivamente de altas para baixas frequências:

$$C_n = \sum_{k=0}^{39} (e^{-2\pi i(0.02n)(19.5-1.0i)0.85^k} + e^{-2\pi i(0.02n)(20.0-1.0i)0.85^k} + e^{-2\pi i(0.02n)(20.5-1.0i)0.85^k}) \quad (\text{B.9})$$

A vasta faixa de larguras e separações dos picos, e o acúmulo de picos em baixa frequência tornam este problema difícil de ser resolvido, tanto para a FFT como através de técnicas paramétricas não relacionadas com a transformada de Fourier.

Primeiramente, vamos analisar a situação onde temos quarenta tripletos uniformemente distribuídos pelo espectro. Através do KBDM teremos uma única janela espectral de análise, de modo que 40 tripletos correspondem a 120 lorentzianas, que na ausência de ruído, podem ser resolvidas com 240 pontos. Note na figura 34 que os picos são resolvidos com precisão. Para o FDM, utilizando 20 janelas espectrais, cada região terá 2 tripletos para resolver, ou seja, 6 lorentzianas, assim com 12 vetores de base por janela ($M = 12$) podemos resolver o espectro, que resulta do sinal temporal com 240 pontos, exatamente como no KBDM.

No modelo da escada de Jacó, os tripletos vão ficando cada vez mais concentrados na região de baixa frequência, figura 35. Essa concentração de picos, necessita que a janela espectral naquela região tenha uma dimensão suficientemente alta. A figura 35 mostra os resultados obtidos deixando claro que o FDM foi capaz de resolver todas as linhas, inclusive

Figura 34 – O KBDM é capaz de resolver um espectro com 120 linhas lorentzianas (40 tripletos) uniformemente distribuídas pelo espectro, a partir de um sinal temporal com apenas 240 pontos. Para melhor visualização, apenas uma pequena região do espectro está mostrada na figura.

as de mais baixa frequências a partir de um sinal com 32768 pontos. Note que um espectro de qualidade equivalente não pode ser obtido através da FFT. A separação do tripleto de mais baixa frequência é ≈ 0.000884 enquanto que a resolução estimada para a DFT é de $\delta f = 1/(N\tau) \approx 0.0015$ e portanto a DFT não possui resolução suficiente quando $N = 32768$.

Desse modo, podemos estimar a quantidade de pontos necessários para resolver todo o espectro até as linhas de mais baixa frequência. Utilizando $M = 40$ cada janela fica com uma largura de 0.13, que na região de mais baixa frequência corresponde a 10 tripletos, ou seja, um número total de linhas menor que M . Com isso, ao contrário da FFT, o espectro FDM fica totalmente resolvido, como demonstramos na figura 35.

B.4 Exemplo: Truncamento por SVD

Vamos apresentar um exemplo numérico facilitando a visualização da técnica de truncamento das matrizes U^p por decomposição em valores singulares, SVD.

Na figura 36(a) temos um sinal simulado com os seguintes parâmetros, $N = 1024$ pontos, $\tau = 0.02$ e tempo morto $t_d = 1.0$, além disso acrescentamos 5% de ruído. Em (b) vemos o módulo do espectro resultante da DFT do sinal, pois a presença do tempo morto impossibilita o ajuste de fase. Apesar de termos pequenas distorções nas amplitudes, podemos identificar no espectro os seis picos do sinal facilmente. O ruído transformado pela DFT não é catastrófico, visto que se espalha por todo o intervalo de Nyquist, ficando com uma amplitude máxima

Figura 35 – “Escada de Jacó” calculada de acordo com a equação B.9, tendo um total de 40 tripletos, sendo o primeiro ($k = 0$) centrado em 20.0, com $\gamma = 1.0$ e separação 0.5, e o último ($k = 39$) centrado em 0.0353, com $\gamma = 0.00177$ e separação 0.000884. O sinal temporal (a) foi calculado utilizando-se $N = 32768$, $\tau = 0.02$ e $t_d = 0$. Em (b) temos o segmento de baixa frequência do espectro por DFT, claramente não resolve os tripletos. Em (c) apresentamos o espectro resolvido pelo FDM, utilizando $M = 40$, e em (d) uma ampliação da região de baixa frequência, evidenciando a resolução dos tripletos.

abaixo da amplitude do sinal de interesse.

Nessa aplicação concluímos que o espectro da DFT é satisfatória e não haveria necessidade de utilizar outros métodos, tais como o FDM. A figura 36(c) mostra o espectro gerado pelo FDM sem regularização, claramente, um resultado muito ruim.

Para resolvermos bem esse espectro por FDM, temos que avaliar os valores singulares obtidos, mostrados na figura 36(d). Pelo procedimento descrito na seção 2.4, realizamos um corte nos valores singulares abaixo de $\approx 10^5$. Como o ruído não é excessivo, pode-se notar na figura que este valor de corte separa os valores singulares correspondentes aos picos principais do sinal e os correspondentes ao ruído. Em situações mais ruidosas, a escolha de um valor de corte se torna arbitrária, o que inviabiliza o uso desta técnica.

Figura 36 – Um sinal ruidoso analisado pelo FDM e DFT. Os parâmetros utilizados são $N = 1024$, $\tau = 0.02$ e $t_d = 1.0$. Em (a) temos o FID simulado; (b) o espectro calculado por DFT; (c) o espectro FDM e (d) o gráfico da amplitudes dos valores singulares

O resultado do cálculo por FDM utilizando o filtro nos valores singulares é mostrado na figura 37, onde se nota uma melhora significativa na qualidade do espectro, em ambas componentes absorção e dispersão, o que evidencia o correto ajuste da fase na presença de tempo morto.

B.5 Exemplo: Promediação por falso ruído

A regularização através do *SVD* é drástica em seu truncamento, sendo que em situações onde não temos uma relação s/r muito boa, corremos o risco de estar eliminando picos verdadeiros junto com o ruído.

Uma maneira alternativa de regularizarmos o FDM, explora a sua grande sensibilidade a pequenas variações no sinal de entrada (FID). Podemos visualizar isso no diagrama abaixo,

Figura 37 – Resultado FDM-SVD aplicado a um sinal com ruído moderado.

$$c(n) + \delta(n) \quad \rightarrow \quad FDM \quad \rightarrow \quad I_\delta(f) = I_0(f) + \Delta(f) \quad (B.10)$$

onde $c(n)$ é o sinal temporal e $\delta(n)$ uma pequena variação imposta; $I_\delta(f)$ é o espectro resultante, com $I_0(f)$ sendo o espectro intrínseco e $\Delta(f)$ artefatos aleatórios gerados no processamento do FDM.

O fato é que os picos provenientes de sinais verdadeiros são mais estáveis com relação aos parâmetros do ajuste (por exemplo, N e M) do que os picos provenientes do ruído e de artefatos. Portanto, a ideia é criamos perturbações controladas no sinal de entrada, fazendo

$$c(n) \rightarrow c(n) + r \cdot y_n \quad (B.11)$$

onde $\langle y_n \rangle = 0$, $\langle |y_n|^2 \rangle = 1$ e r é o nível do ruído falso (*pseudo-noise*).

Esse fator, denotado por r , pode ser introduzido diretamente na equação 2.17, pois as matrizes U são funções lineares do sinal $c(n)$.

$$\tilde{U}_l \rightarrow \tilde{U}_l + r \cdot \tilde{Y} \quad (B.12)$$

onde $\tilde{Y}$ é uma matriz complexa-simétrica com coeficientes aleatórios satisfazendo $\langle [\tilde{Y}]_{jj'} \rangle = 0$ e $\langle |[\tilde{Y}]_{jj'}|^2 \rangle = 1$. Portanto

$$(\tilde{U}_l + r.\tilde{Y})\tilde{B}_{lk} = u_{lk}\tilde{U}_0\tilde{B}_{lk} \quad (\text{B.13})$$

Realizando um número suficiente de médias, o fator aleatório $\Delta(F)$ tende a desaparecer. Esse processo de médias aumenta a relação s/r do espectro por um fator proporcional à raiz quadrada do número de médias, pois espera-se que os artefatos presentes nos diferentes espectros não são correlacionados entre si. A grande desvantagem dessa técnica é o alto custo computacional envolvido.

Este método foi desenvolvido durante o meu trabalho de mestrado, mas não foi utilizado para a análise dos resultados apresentados anteriormente, pois o ruído não era excessivo.

B.6 Exemplo: FDM2K

Outro procedimento interessante para regularização baseia-se na regularização de Tikhonov (também conhecida como *ridge regression*), descrito na seção 2.4.

De modo a visualizarmos a ação do fator q (definido na seção 2.4), vamos inicialmente explorar um exemplo analítico simples. Considere um FID com apenas dois pontos, um em $t = 0$ e outro em $t = \tau$, na ausência de ruído.

$$c_0 = d_k \quad (\text{B.14})$$

$$c_1 = d_k e^{-i\omega_k \tau} \quad (\text{B.15})$$

onde $\omega_k = 2\pi f_k - i\gamma_k$. Para esse problema, teremos então a seguinte equação de autovalores

$$c_0^* c_1 b = \mu_k (c_0^* c_1 + q^2) b \quad (\text{B.16})$$

que resulta no seguinte autovalor

$$\mu_k = \left(\frac{|d_k|^2}{|d_k|^2 + q^2} \right) e^{-i\omega_k \tau} = e^{-i(\omega_k - i\epsilon_k)\tau} \quad (\text{B.17})$$

onde

$$e^{-\epsilon_k \tau} = \left(\frac{|d_k|^2}{|d_k|^2 + q^2} \right) \quad (\text{B.18})$$

Isso mostra que o fator q não altera a posição da frequência da linha, porém o fator de amortecimento, γ_k , fica acrescido por ϵ_k . No limite onde $q^2 \ll |d_k|^2$ temos

$$\epsilon_k \tau = \frac{q^2}{|d_k|^2} \quad (\text{B.19})$$

Portanto quando esse fator é muito pequeno, ele apenas cria um acréscimo insignificante na largura de linha. Conforme q aumenta ele alarga as linhas do espectro, sem alterar as suas posições. Portanto, este processo de regularização é “bem comportado”, pois apesar de eliminar o ruído mantém a estrutura básica do espectro.

Para ilustrarmos a técnica *FDM2K*, considere o mesmo sinal do apêndice anterior, composto por seis linhas com relação de intensidades 1 : 2 : 2 : 3 : 3 : 4. A figura 37 apresenta seu espectro.

Simulamos o sinal com 5% de ruído e calculamos os espectros variando o parâmetro de regularização q , como mostra a figura 38.

Figura 38 – O espectro (a) ilustra o resultado da utilização do FDM comum ($q = 0$), (b) com $q = 10^3$, (c) $q = 10^4$ e (d) $q = 3 \times 10^4$.

Quando $q = 0$ estamos utilizando o FDM comum, sem regularização. Conforme aumentamos q a interferência do ruído vai diminuindo e para $q = 10^4$ temos o espectro mais próximo do esperado. Em (d), com $q = 3 \times 10^4$ ainda conseguimos visualizar o espectro, entretanto nota-se que a regularização foi excessiva, alargando demasiadamente todas as linhas do espectro. A escolha do melhor valor q é empírica e determinada por cada problema em particular.

Como vemos, o FDM2K é de grande utilidade quando estamos tratando problemas com relação s/r ruim.

Resolução Artificial

O FDM fornece uma lista de parâmetros $\{d_k, w_k\}$ que especifica os parâmetros das lorentzianas e esta lista pode ser manipulada de acordo com a nossa conveniência. A ideia da *falsa resolução* consiste em pegarmos lorentzianas largas e estreita-las artificialmente. O estreitamento se procede através da manipulação $\gamma \rightarrow \alpha\gamma$, com $0 < \alpha < 1$. Quanto menor o valor de α mais estreita tornamos nossas linhas. Veja o exemplo a seguir.

Sejam duas linhas largas sobrepostas com amplitudes 10, fase nula, centradas em $8Hz$ e $15Hz$ com $T_2 = 0.02$ e $T_2 = 0.007$ respectivamente. Simulando esse sinal obtemos um FID com duas linhas que decaem a zero rapidamente. A figura 39(a) apresenta a DFT e o FDM desse sinal. Note que ambos os espectros apresentam um único pico largo, impossibilitando distinguirmos as duas linhas. Uma importante utilização da *falsa resolução* é podermos enxergar estruturas internas a essas linhas largas. Aplicando a *falsa resolução* com diferentes valores, obtemos os espectros apresentados na figura 39(b), onde claramente conseguimos distinguir os dois picos que antes estavam sobrepostos.

Figura 39 – (a) Espectro FFT e FDM; (b) Quanto menor o valor de α , mais estreitas tornamos as lorentzianas.