

红外光谱消卷积的新方法

董隽逸 王定兴

(苏州大学物理系, 江苏, 苏州)

摘要——借助样条函数, 对 Nd^{3+} 位于 870 nm 附近的吸收光谱进行了高斯线型的消卷积处理, 提高了原始光谱的分辨率, 与逐点松弛法和傅里叶变换法相比, 具有参量选择少, 计算简单, 运算速度高等特点。

关键词——消卷积, 微分操作, 样条插值。

1. 引 言

随着光谱技术的迅速发展, 仪器的分辨率已可远远窄于光谱线的本征吸收线宽。本征线型的存在, 大大降低了光谱的分辨率。若不考虑仪器函数及其它因素的影响, 从光谱仪上获得的光谱 $B'(\sigma)$ 应该是本征线型 $G(\sigma)$ 和真实光谱 $B(\sigma)$ 的卷积。从而, 要消除本征线型的影响在数学上可归结为如何消卷积的问题。Jansson^[1,2] 曾用逐点松弛法来消除卷积因子; Kauppinen^[3,4] 则提出了傅里叶消卷积的原理, 借助于傅里叶变换方法来消除本征线型。前一种方法由于其计算繁复而没有被广泛采用; 后一种方法则跟各种参量的选择有密切关系。切趾函数的形状, 截断长度, 取样间隔, 本征线型的半宽度等参量的取值不同, 都直接影响着消卷积后的结果, 要获得理想的结果, 往往需要多次尝试, 反复调整各参量的取值。

本文将通过新的理论, 来消除卷积因子, 提高光谱分辨率。

2. 原 理

我们知道, 指数函数可以展开成级数的形式

$$\exp\{bD\} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b^k D^k}{k!}, \quad (1)$$

若把上式中的 D 看作为一个微分算子, 并把式(1)作用到任一函数 $f(x)$, 则有

$$\exp\{bD\}f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b^k}{k!} f^{(k)}(x), \quad (2)$$

式中, $f^{(k)}(x)$ 表示 $f(x)$ 的 k 阶导数。由于 $f(x)$ 在 x_0 点的泰勒级数为

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} (x-x_0)^k, \quad (3)$$

函数 $f(x+b)$ 在 x 点的泰勒级数可写成

$$f(x+b) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{b^k}{k!} f^{(k)}(x), \quad (4)$$

比较式(2)与式(4), 有

$$\exp\{bD\} f(x) = f(x+b). \quad (5)$$

对于某一函数 $G(t)$, 我们定义

$$\frac{1}{E(h)} = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-ht\} G(t) dt, \quad (6)$$

上述 D 是一个微分算子, 那么下式显然成立

$$\begin{aligned} \frac{1}{E(D)} f(x) &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-tD\} G(t) dt \right] f(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} G(t) [\exp\{-tD\} f(x)] dt. \end{aligned} \quad (7)$$

根据式(5), 上式可写成

$$\frac{1}{E(D)} f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) f(x-t) dt = G(x) * f(x), \quad (8)$$

式中“*”为卷积符号。从而有

$$f(x) = E(D) [G(x) * f(x)]. \quad (9)$$

由于从光谱仪上获得的光谱 $B'(\sigma)$ 是本征线型 $G(\sigma)$ 与真实光谱 $B(\sigma)$ 的卷积, 即

$$B'(\sigma) = G(\sigma) * B(\sigma). \quad (10)$$

与式(9)相比, 显然有

$$B(\sigma) = E(D) B'(\sigma), \quad (11)$$

式中, $E(D)$ 的具体表达式由式(6)所决定。对于高斯线型

$$G(t) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp\{-\alpha t^2\},$$

我们有

$$E(h) = \exp\left\{-\frac{t^2}{4\alpha}\right\}, \quad (12)$$

由此, 式(11)可表示为

$$B(\sigma) = \exp\left\{-\frac{D^2}{4\alpha}\right\} B'(\sigma) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k! (4\alpha)^k} [B'(\sigma)]^{2k}; \quad (13)$$

显然, 只要把实测光谱 $B'(\sigma)$ 的偶次项微分按不同的权重因子累加起来, 就可以消除卷积因子高斯线型的卷积作用, 获得真实光谱 $B(\sigma)$ 。

3. 实验结果

利用式(13), 我们在计算机上计算了由四条半宽度为 13.6 cm^{-1} 的高斯线型谱线迭加而成的模拟光谱, 它们的相对强度分别为 0.5, 1.0, 0.75, 0.3。谱线间隔则为 12, 9, 12 cm^{-1} 。图 1a 是原始合成谱, b, c, d 分别为对应于式(13)中 k 的最大取值为 2, 4, 6, 也

即对应于最高微分次数分别为 4, 8, 12 的结果。可见,随着微分次数的不断增加,光谱分辨率也随之进一步提高。显然,极少的有限次微分操作,足以使我们能够辨别出原来重迭在一起的谱线。从图 1 还可以看到,当 k 趋向于无穷大时,高斯线型将被完全消除而成为四条分裂谱线。分辨率将得到无限提高。将图 1d 与图 1a 比较可知,即使在 k 的最大值为 6 的情形下,光谱分辨率也已提高 5 倍左右。

在图 1 中,可以看到模拟光谱经微分操作后两边有“负值”存在,并有微小的振动现象。在 k 的最大取值为 6 的情形下,最大负值约为最高峰的 8%,而振动部分的最大正值则为最高峰的 2% 左右。由于负值在这里是没有物理意义的,我们用基线代替负值部分,2% 的数值对我们的研究对象产生的影响很小,可以不加考虑。

在实际中,获得的光谱难免有噪声及其它干扰存在。对这样的光谱进行微分操作,必然会得到一些不符实际的结果。图 2a 是 Perkin-Elmer 554 分光光度计上测得的掺钕硅酸盐激光玻璃中 Nd^{3+} 在常温下位于 870 nm 附近的吸收光谱。图 2b 是对应于式 (13) 中 k 的最大取值为 2 的结果。根据文献 [5],这里的高斯线型半宽度取为 120 cm^{-1} 。显然,由于噪声及其它干扰的存在,结果很差,微分操作无法进行下去了。

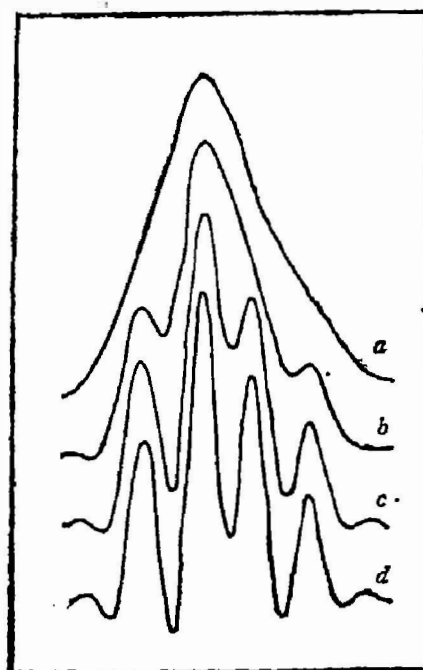


图 1 本征线型为高斯型的模拟谱
Fig. 1 Model spectra of Gaussian lineshape.

(a) 原始合成谱 (b) k 的最大取值为 2
(c) k 的最大取值为 4 (d) k 的最大取值为 6

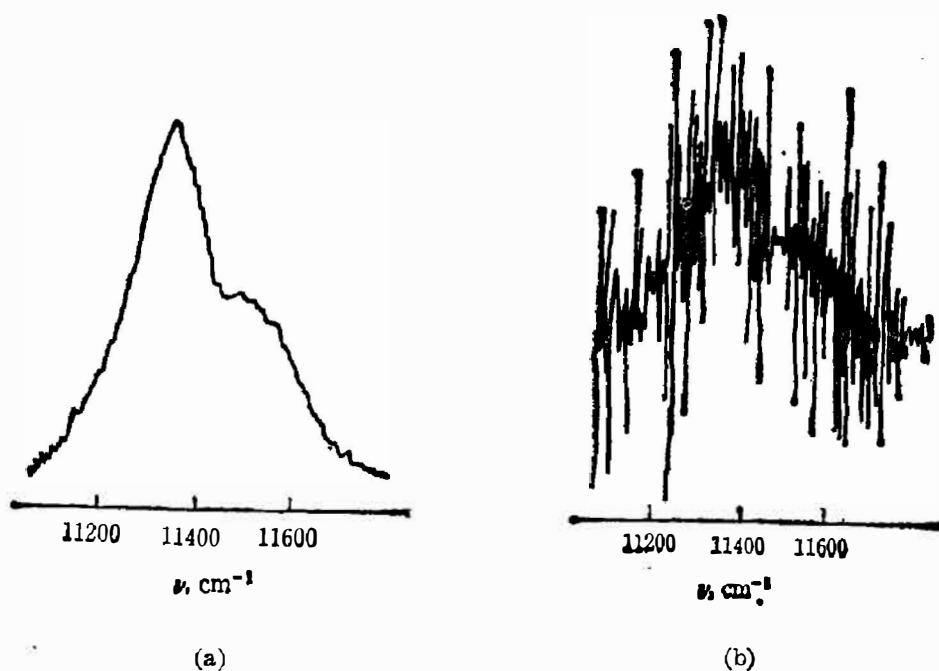


图 2 噪声及其它干扰对光谱复原的影响

Fig. 2 Influences of noise and other interferences on recovery of spectrum.
(a) 玻璃中 Nd^{3+} 位于 870 nm 附近的吸收光谱 (b) 经两次微分操作($K=2$)后的结果

要获得理想的结果,必须设法把与光谱信息无关的成份滤去。样条函数^[6,7]为我们提供了排除上述不利因素的有效方法。由于样条插值除了函数的收敛性外,还保证了导数的收敛性。用它去对原始数据进行插值,不仅保持了光谱的原有特点,而且保证了微分操作的顺利进行。我们对原始光谱数据进行了采样,然后对这些样点进行样条插值。图 3a 是样条插值后的结果。当 k 的最大值为 3 时,我们得到图 3b 所示的复原光谱。显然,原来重合在一起的 8 个吸收峰已可被分辨出 6 个,这与文献[5]用傅里叶变换方法获得的结果是一致的。

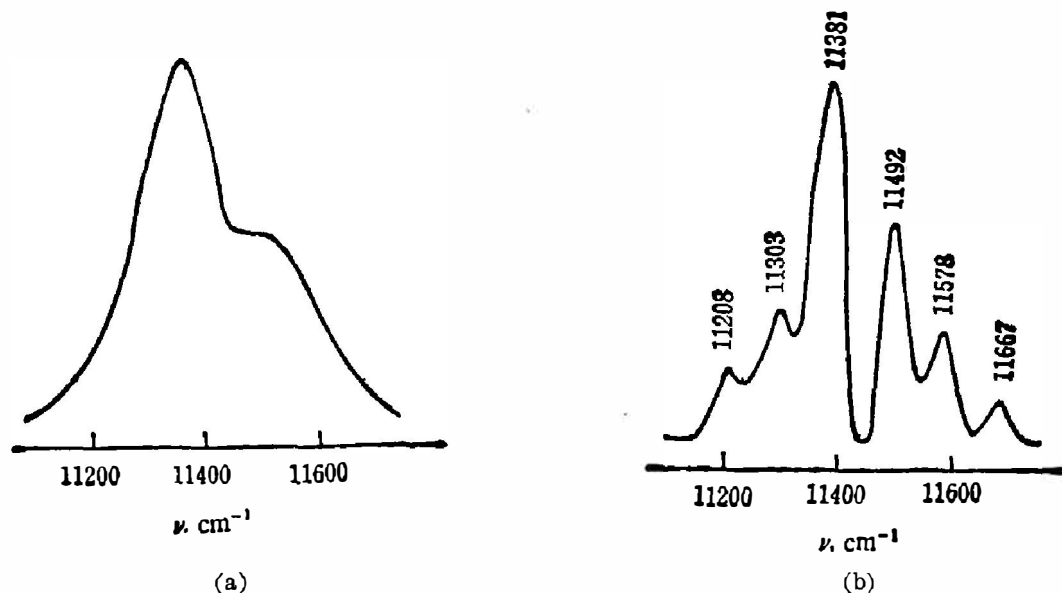


图 3 位于 870 nm 附近的 Nd^{3+} 吸收光谱经消卷积处理后的结果

Fig. 3 The deconvoluted results of absorption spectrum of Nd^{3+} nearby 870 nm.

(a) 图 2(a) 经样条插值后的结果 (b) 经三次微分操作 ($k=3$) 后的结果

我们曾用增大 k 值的方法试图分辨出另外两个吸收峰。随着 k 值的增大,各吸收峰的半宽度随之减小。但仍保持 6 个吸收峰不变。原因是我们仅考虑了本征线型的影响,而未考虑其它因素,如分光光度计的仪器函数,及其它展宽等影响的结果。由于其中两对谱线靠得很近^[5],后者已直接影响到这两对谱线能否被分辨。综合考虑各种因素的作用,光谱分辨率将会进一步提高。

4. 结 论

从上面的结果可知,用微分操作进行消卷积处理,具有参量选择少,计算简单,运算速度快等特点。分辨率的提高幅度可以根据我们的要求而定。理论上高斯线型可完全消除,实际上经过极少次的微分操作就可获得相当满意的结果。其中用到的样条函数插值,其计算程序在一般的程序集中均可查到,可以直接套用。由于样条插值程序中本身包含微分的结果,因此,微分操作在我们的计算过程中并不另外占据时间。

致谢——感谢王振明同志提供了实验数据。

参 考 文 献

- [1] Jansson P. A., *J. Opt. Soc. Am.*, **60**(1970), 184.
- [2] Jansson P. A. et al., *J. Opt. Soc. Am.*, **60**(1970), 596.
- [3] Kauppinen J. K. et al., *Appl. Spectrosc.*, **35**(1981), 271.
- [4] Kauppinen J. K. et al., *Appl. Opt.*, **20** (1981), 1866.
- [5] 王振明, 李正直, *红外研究*, **4**(1985), 409.
- [6] de Boor C., *Apractical Guide to Splines*, Springer-verlag, Now York, 1978.
- [7] 李岳生, 齐东旭, *样条函数方法*, 北京: 科学出版社, 1979.

A NEW METHOD OF DECONVOLUTION OF INFRARED SPECTRA

DONG JUNYI WANG DINGXING

(Department of Physics, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu, P. R. C.)

ABSTRACT

A new method of deconvolution by derivative operation is developed in theory. Using a spline function, the absorption spectrum of Nd near by 870 nm is treated by the proposed method, and the spectral resolution is improved greatly. The method has better characteristics, such as less parameters to be selected simpler calculation and higher operation speed, compared with the point-successive over-relaxation procedure and the Fourierdeconvolution.