

Voigt 线型的微分消卷积

方建兴 王定兴

(苏州大学物理系, 江苏, 苏州, 215006)

摘要 通过频域内的近似处理得到了洛仑兹线型微分消卷积的实用算符. 推广到高斯、洛仑兹线型的复合情形即 Voigt 线型, 亦可得到它的消卷积算符. 把所得算符应用于单峰、多峰情形, 对各种不同的组合形式, 分别得到了消卷积谱, 其分辨率提高因子 K 与复合线型中洛仑兹成分的多少有关.

关键词 消卷积, Voigt 线型, 微分操作.

引言

在光谱分析领域内, 重迭谱的解析研究是人们普遍关注的问题. 微分法通过计算实测谱的偶次微分 (2次为主) 提高了原始谱的分辨率, 使重迭的谱图得到分辨. 但微分谱在主谱线边缘存在较大的负值及一定的振荡, 给谱线的解析带来了困难. 微分消卷积法通过把实测谱的偶次微分按不同的权重迭加起来, 一方面可基本消除本征线型的影响, 提高原始谱的分辨率, 另一方面谱线边缘的质量得到了很好的改善^[1~2]. 作者曾对高斯、洛仑兹线型获得了实用的微分消卷积算符. 考虑到实际情况, 谱线的本征线型更接近于复合的高斯、洛仑兹线型, 即 Voigt 型^[4~5]. 本文对它进行研究, 通过获得实用的消卷积算符, 可进一步拓宽微分消卷积方法的应用范围.

1 基本原理

理论上, 高分辨率光谱仪上获得的光谱 $h(x)$ 可表示成真实光谱 $f(x)$ 与线型函数 $g(x)$ 之卷积, 即

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) g(x-t) dt, \quad (1)$$

若能找到一消卷积算符 $E(L)$, 当它作用于线型函数使之成为一个 δ 函数, 就能从测量光谱中复原真实光谱. 即当

$$E(L)g(x) = \delta(x) \quad (2)$$

时,

$$E(L)h(x) = f(x) * \delta(x) = f(x), \quad (3)$$

对式 (2) 实施傅里叶变换, 利用 $L \rightleftharpoons \bar{L}$, $E(L) \rightleftharpoons \bar{E}(\bar{L})$ ^[2,3], 可得

$$F[E(L)g(x)] = \bar{E}(\bar{L})\bar{g}(y) = 1; \quad (4)$$

再实施逆傅里叶变换, 就可获得任意线型的微分消卷积算符.

对于高斯线型, 通过式 (4), 我们得到了它的微分消卷积算符 R_g ^[2]

$$R_g = \exp(-\omega^2 D^2) = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k!} \omega^{2k} D^{2k}; \quad (5)$$

式 (5) 中 D 为微分算符, 其傅里叶变换等于 $-iy$.

对于洛仑兹线型, 由式 (4) 有

$$\bar{E}(\bar{L}) = \exp(\omega|y|)^{[3]}, \quad (6)$$

式 (6) 可展开成 $|y|$ 的幂级数. 鉴于 $|y|$ 与 y^2 同为偶函数, 以及 $D \rightleftharpoons -iy$, 同时在实际应用时, 通过对极有限几项微分操作的带权迭加就可获得较高的分辨率^[2,3,6], 因此, 可在频域内把 $\exp(\omega|y|)$ 近似展开成 y^2 的幂级数, 即

$$\exp(\omega|y|) \doteq \sum_{k=0}^N \frac{b_{2k}}{(2k)!} \omega^{2k} y^{2k}. \quad (7)$$

利用最小二乘原理, 可求得不同 N 时的权重因子 b_{2k} ^[3]. 这样我们可得到洛仑兹线型的微分消卷积算符 (记作 R_L):

$$R_L = \sum_{k=0}^N \frac{b_{2k}}{(2k)!} (-1)^k \omega^{2k} D^{2k}. \quad (8)$$

对于一般情况, 谱线分布既非纯高斯线型, 也非纯洛仑兹线型, 而是属于 Voigt 线型, 它可表示成前两者的卷积^[4,5]:

$$V(x) = g(x) * l(x) = c(\omega'_g, \omega_l) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{t}{2\omega_g} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{x-t}{\omega_l} \right)^2 \right]^{-1} dt, \quad (9)$$

式 (9) 中 ω'_g , ω_l 分别为高斯、洛仑兹线型的半宽度, $c(\omega'_g, \omega_l) = (\pi^{\frac{3}{2}} (\ln 2)^{-\frac{1}{2}} \omega'_g \omega_l)^{-1}$ 为 $V(x)$ 的归一化常数. 当 $\omega_l = 0$ 或 $\omega'_g = 0$ 时, Voigt 线型退化为单纯的高斯或洛仑兹线型.

对式 (8) 实施傅里叶变换:

$$\bar{V}(y) = \bar{g}(y)\bar{l}(y) = \exp(-\omega_g^2 y^2) \exp(-\omega_l |y|), \quad (10)$$

由式 (4) 有

$$\bar{E}(\bar{L}) = \exp(\omega_g^2 y^2) \exp(\omega_l |y|), \quad (11)$$

式 (10)、(11) 中 $\omega_g = \omega'_g / 2\sqrt{\ln 2}$, 最后可得到 Voigt 线型的微分消卷积算符 (R_V)

$$R_V = R_g \cdot R_l = \sum_{k=0}^N (-1)^k c_{2k} D^{2k}, \quad (12)$$

式 (12) 中

$$c_{2k} = \sum_{i=0}^k \frac{b_{2(k-i)}}{i! [2(k-i)]!} \omega_g^{2i} \omega_l^{2(k-i)}, \quad (13)$$

c_{2k} 的前几项可展开成

$$c_0 = b_0,$$

$$c_2 = \frac{1}{2!} b_2 \omega_l^2 + b_0 \omega_g^2,$$

$$c_4 = \frac{1}{4!} b_4 \omega_l^4 + \frac{1}{2!} b_2 \omega_g^2 \omega_l^2 + \frac{1}{2!} b_0 \omega_g^4,$$

$$c_6 = \frac{1}{6!} b_6 \omega_l^6 + \frac{1}{4!} b_4 \omega_g^2 \omega_l^4 + \frac{1}{2! 2!} b_2 \omega_g^4 \omega_l^2 + \frac{1}{3!} b_0 \omega_g^6,$$

$$c_8 = \frac{1}{8!} b_8 \omega_l^8 + \frac{1}{6!} b_6 \omega_g^2 \omega_l^6 + \frac{1}{4! 2!} b_4 \omega_g^4 \omega_l^4 + \frac{1}{2! 3!} b_2 \omega_g^6 \omega_l^2 + \frac{1}{4!} b_0 \omega_g^8.$$

2 模拟谱

我们在计算机上模拟了单峰情形下几种不同组合比时 Voigt 线型的原始谱以及最大微分级次 $2k=8$ ($N=4$) 时的消卷积谱. 假设保持高斯、洛仑兹线型半宽度之和 $\omega'_g + \omega_l = 10$ 不变, 通过改变洛仑兹线型的半宽度 ω_l , 可得到不同组合时福特线型的半宽度 ω_V 以及消

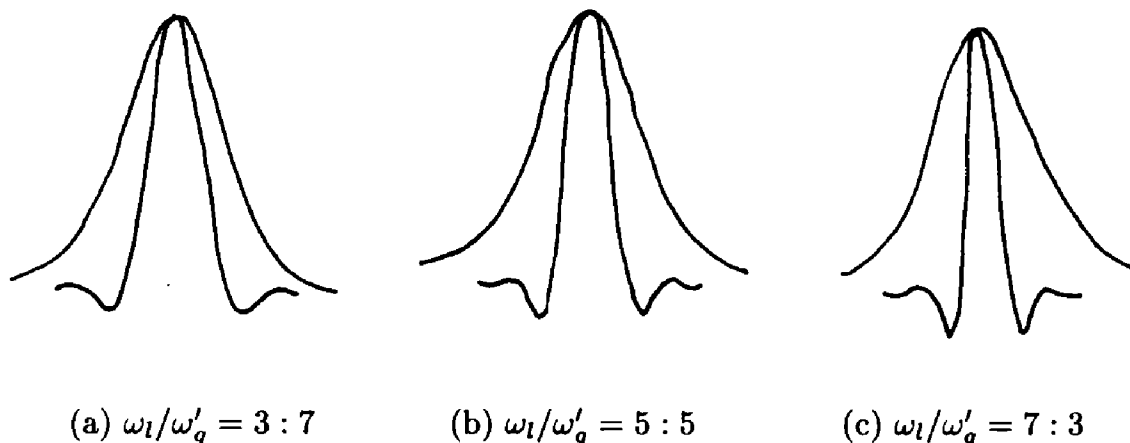


图 1 不同组合时 Voigt 线型的原始谱及消卷积谱 ($N=4$)

Fig. 1 Initial and deconvolution spectra of the Voigt lineshape in various combinations

卷积后的半宽度 ω'_V , 从而得到分辨率提高因子 $K = \omega_V / \omega'_V$. ω_V 、 ω'_V 以及 K 在不同组合时的结果见表 1. 图 1 分别画出了 $\omega_l = 3, 5, 7$ 时 Voigt 线型的原始谱及消卷积谱.

表 1 不同组合 Voigt 线型半宽度以及消卷积谱 ($N=4$) 的分辨率提高因子
Table 1 The halfwidth of Voigt Lineshape and the resolution enhancing factor K of deconvolution spectra ($N=4$) in various combinations

半宽度	序号	1	2	3	4	5	6	7
ω_l		2	3	4	5	6	7	8
ω'_g		8	7	6	5	4	3	2
ω_V		9.12	8.74	8.42	8.19	8.09	8.18	8.50
ω'_V		4.56	4.13	3.67	3.20	2.70	2.26	1.97
$K = \omega_V / \omega'_V$		2.00	2.11	2.30	2.56	3.00	3.62	4.30

对于纯高斯线型与纯洛仑兹线型, 同样可得到相同条件下的分辨率提高因子 $K = 1.86$ 与 5.06. 由此可见, 随着洛仑兹线型组合成分的提高 Voigt 线型消卷积谱的分辨率提高因子也随着增大.

对于多峰情形, 我们考虑 4 个峰的迭加, 其中峰的宽度相等, 强度之比取为 0.5:1.0:0.75:0.3. 考虑 3 种不同的组合情形: $\omega_l / \omega'_g = 3:7, 5:5, 7:3$ (仍保持 $\omega'_g + \omega_l = 10$ 不变), 对于前两种情形, 峰之间的距离 $\Delta = 12$, 后一种情形 $\Delta = 8$. 图 2 画出了原始谱及微分消卷积谱 ($N=4$). 可以看出, 图 2(a) 的 4 个峰已基本分辨, 其最小值已小于峰值的一半; 图 2(b) 的 4 个峰已完全分离; 图 2(c) 虽然峰间距减小了, 但 4 个峰也得到了分离.

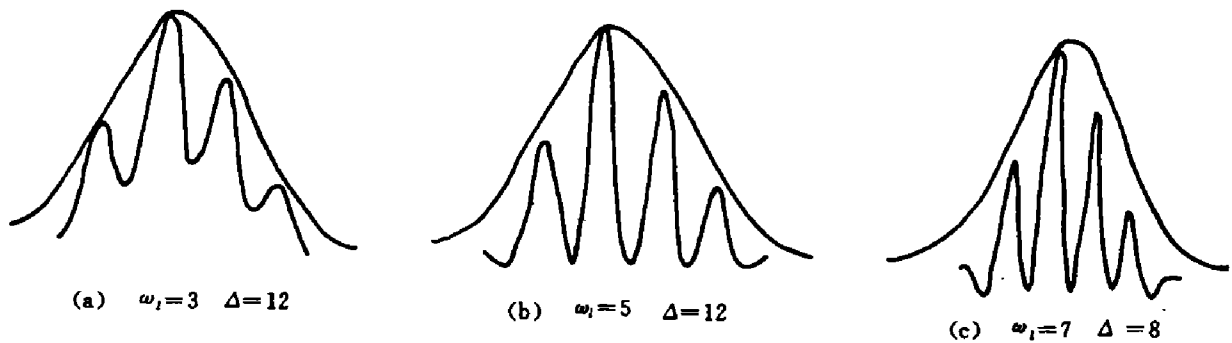


图 2 Voigt 线型 4 峰迭加时的模拟谱

Fig. 2 Simulated spectra of the Voigt lineshape with four peaks overlapped

3 结语

我们已在理论上得到了 Voigt 线型的微分消卷积算符, 通过改变两种线型的半宽度之比, 模拟得到了不同组合时的原始谱及消卷积谱, 可以看出, 通过对极有限的几项微分操作的带权迭加就能获得较高的分辨率. 对于一般实测的重迭谱已基本能满足要求. 对于如何从实测的谱线中得到两种线型的半宽度之比, 从而准确描述它的线型分布以及对实测谱图进行消卷积处理将另文讨论.

参考文献

- 1 Kalkandjiev T K, *et al.* *Appl. Spectrosc.*, 1989, **43**(1):44
- 2 方建兴, 王定兴. *红外与毫米波学报*, 1991, **10**(3):187
- 3 方建兴, 王定兴. *光谱学与光谱分析*, 1991, **11**(2):24
- 4 Olson M L, *et al.* *Appl. Spectrosc.*, 1980, **34**(1):50
- 5 Asthana B P, *et al.* *Appl. Spectrosc.*, 1982, **36**(3):250
- 6 董隽逸, 王定兴. *红外研究*, 1988, **7**(4):291

DERIVATIVE DECONVOLUTION OF VOIGT LINESHAPE

Fang Jianxing Wang Dingxing

(Department of Physics, Suzhou University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract The practical derivative deconvolution operator of the Lorentzian lineshape was obtained through approximate treatment in frequency domain. The deconvolution operator of the Voigt lineshape was obtained by convoluting the Lorentzian lineshape to the Gaussian lineshape. Applying this operator to single- and multi-lines bands in various combinations, the deconvolution spectra of the Voigt lineshape were got. It is shown that the spectral resolution enhancing factor K is related to the fraction of Lorentzian character in the combined lineshape.

Key words deconvolution, Voigt lineshape, derivative operation.