

红外光谱的微分自消卷积

方建兴 王定兴

(苏州大学物理系, 江苏, 苏州, 215006)

从理论上获得了高斯线型、洛伦兹线型的微分消卷积算符, 对洛伦兹线型还给出了实用的消卷积算符. 借助样条函数, 利用获得的算符可分辨出 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 跃迁在水溶液中的谱带结构, 提高了原始光谱的分辨率.

关键词: 消卷积, 高斯线型, 洛伦兹线型, 内插法.

1 引言

目前, 光谱测量仪器的分辨极限已大大窄于光谱线的本征吸收线宽, 本征线型限制了光谱分辨率的进一步提高, 为了得到满意的光谱, 需要消除本征线型的影响. Kauppinen^[1,2] 提出了借助快速傅里叶变换(FFT)消除线型的影响. 但要获得理想的结果, 需要反复调整截断长度, 取样间隔, 本征线型的半宽度等参量值. 董隽逸和王定兴^[3] 提出了微分操作消除高斯线型的新方法, 但推广到洛伦兹线型时遇到了积分发散的困难^[4]. Kalkandiev^[5] 在理论上同时得到了高斯线型和洛伦兹线型的微分消卷积算符. 本文对高斯线型和洛伦兹线型, 利用更简洁的方法得到了相同的结果, 并对洛伦兹线型进行了实用性研究, 提高了光谱分辨率.

2 原理

傅里叶变换对为

$$\begin{cases} F[f(x)] = \bar{f}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ixy) f(x) dx, \\ F^{-1}[\bar{f}(y)] = f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ixy) \bar{f}(y) dy. \end{cases} \quad (1)$$

式(1)可简写为

$$f(x) \iff \bar{f}(y). \quad (2)$$

记微分算子 $D = \frac{d}{dx}$, 则有

$$D^k f(x) \iff (-iy)^k \bar{f}(y). \quad (3)$$

简写式(3)为

本文1990年6月25日收到, 修改稿1990年11月3日收到.

$$D^k \iff (-iy)^k. \quad (4)$$

对于 D 的任意函数 $E(D)$ (可展开成 D 的幂级数), 由于傅里叶变换的线性性质, 式(4)可推广为

$$E(D) \iff \bar{E}(-iy). \quad (5)$$

对任意的线性算子 L 及其任意函数 $E(L)$ 进一步推广, 类似于式(3), (4), (5), 有

$$L^k \iff \bar{L}^k, \quad (6)$$

$$E(L) \iff \bar{E}(\bar{L}). \quad (7)$$

在不考虑仪器函数及其它因素的影响时, 用光谱仪获得的光谱 $h(x)$ 应该为本征线型 $g(x)$ 与真实光谱 $f(x)$ 的卷积, 可写为

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)g(x-t)dt. \quad (8)$$

L^k 、 $E(L)$ 分别引入式(8), 得到

$$L^k h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) [L^k g(x-t)] dt, \quad (9)$$

$$E(L) h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) [E(L) g(x-t)] dt. \quad (10)$$

理论上, 如果消除本征线型使之成为 δ 函数, 光谱分辨率将得到无限提高, 即满足

$$E(L)g(x) = \delta(x). \quad (11)$$

这时, 式(10)变成

$$E(L)h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)\delta(x-t)\delta t = f(x). \quad (12)$$

这样, 对任意线型, 只要满足式(11), 在理论上就可以完全消除它的影响. 对式(11)实施傅里叶变换, 利用式(6), (7)可得

$$F[E(L)g(x)] = \bar{E}(\bar{L})\bar{g}(y) = 1, \quad (13)$$

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

$$g(x) = (2\omega\sqrt{\pi})^{-1} \exp[-(x/2\omega)^2], \quad (14)$$

$$\bar{g}(y) = \exp[-(\omega y)^2], \quad (15)$$

利用式(13), 有

$$\bar{E}(\bar{L}) = \exp[(\omega y)^2] = \exp[-\omega^2(-iy)^2]. \quad (16)$$

右边可展开成 $(-iy)$ 的幂级数, 所以我们定义 $L=D$, 利用式(4), 最后得到

$$\bar{E}(-iy) = \exp(-\omega^2(-iy)^2) \iff \exp(-\omega^2 D^2) = E(D). \quad (17)$$

这就是高斯线型的微分消卷积算符, 可记作

$$R_g = \exp(-\omega^2 D^2) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (-1)^k \omega^{2k} D^{2k}. \quad (18)$$

这样, 实测光谱的偶次项微分的带权叠加就可消除高斯线型, 获得真实光谱.

对于洛伦兹线型, 有

$$c(x) = (\pi\omega)^{-1} [1 + (x/\omega)^2]^{-1}, \quad (19)$$

$$\bar{c}(y) = \exp(-\omega|y|), \quad (20)$$

利用式(13), 可得

$$\bar{E}(\bar{L}) = \exp(\omega |y|). \quad (21)$$

右边可开展成 $|y|$ 的幂级数,所以我们定义 $\bar{L} = |y|$. 采用文献[5]的取法,借助式(6),有

$$L = \mathcal{D} \iff |y|. \quad (22)$$

利用式(7),得到

$$E(\mathcal{D}) = \exp(\omega \mathcal{D}). \quad (23)$$

记作

$$R_l = \exp(\omega \mathcal{D}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \omega^k \mathcal{D}^k, \quad (24)$$

这就是洛伦兹线型的微分消卷积算符.

由式(4)、(22)明显存在

$$\mathcal{D}^{2k} = (-1)^k \mathcal{D}^{2k}, \quad (25)$$

我们把它称作连续偶导(OED)^[5]. 这样,实测光谱不同级次的连续偶导的带权叠加,就可消除洛伦兹本征线型.

对于多个洛伦兹型叠加而成的函数,利用式(6),它的任一级次的连续偶导为

$$\begin{aligned} & \mathcal{D}^k \sum_i A_i \mathcal{O}[(x - \rho_i)/\omega_i] \\ &= (\pi)^{-1} \Gamma(k+1) \left\{ \sum_i A_i \cos[(k+1) \arctg(x - \rho_i)/\omega_i] / [\omega_i^2 + (x - \rho_i)^2]^{\frac{(k+1)}{2}} \right\}, \quad (26) \end{aligned}$$

式中 A_i 为单个洛伦兹函数的面积, ρ_i 为峰值位置,当 k 取整数时, $\Gamma(k+1) = k!$.

对于实测光谱,我们只知道它的轮廓,测量前不知道其中含有多少峰及峰值位置,宽度等参量,因此,不能直接利用理论公式(24)和(26)进行消卷积处理,为此,必须修改这些公式,使它能直接用于光谱的轮廓,将在下文作专门论述.

3 模拟光谱与实测光谱

4 条半宽度为 13.6 cm^{-1} ,相对强度分别为 0.5, 1.0, 0.75, 0.3, 谱线间隔分别为 12, 9, 12 cm^{-1} 的高斯线型谱线迭加而成的光谱,采用式(18)进行消卷积处理,结果同文献[3]. 当 k 最大值取 6 时,光谱分辨率提高 5 倍左右.

对于洛伦兹线型的理论公式(24)和(26),为叙述方便,称式(26)得到的光谱为微分光谱,各次微分谱带权叠加而成的光谱为消卷积光谱. 我们用计算机对单峰进行了模拟,得到了 $k=0, 1, 6$ 时的微分光谱,见图 1. 同时还给出了 $k=6$ 时的消卷积光谱,见图 2. 由图 1 可看出,随着 k 的增加,微分谱中峰值边缘的负值随之增大,当 k 较大时,边缘还产生了振荡. 正值的出现使光谱中混入了“假峰”成份,对于消卷积光谱,它既能提高分辨率,又能改良边缘光谱的质量,结果令人满意.

但式(24)尚不能直接用于实测光谱,为此,我们在式(24)中去除奇数项,只保留偶数项,同时,利用式(25),我们有

$$R'_l = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^N \frac{1}{(2k)!} (-1)^k \omega^{2k} \mathcal{D}^{2k}. \quad (27)$$

对单峰取 $N=4$,我们分别利用式(24), (27)进行模拟试验,结果见图 3.

将式(27)与(24)相比,所得到的光谱分辨率并未降低,虽然在边缘出现了正值,但幅度

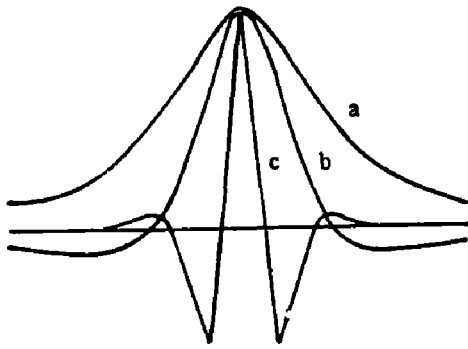


图1 不同级次的微分谱(a: $k=0$, b: $k=1$, c: $k=6$)
Fig. 1 Derivative spectra for different orders

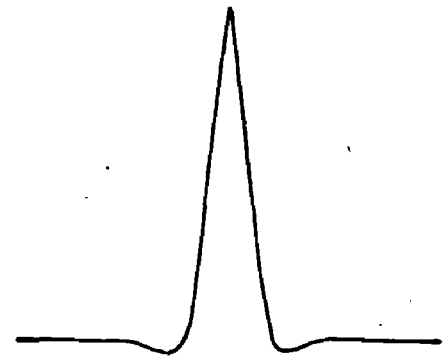


图2 k 取最大值6时的消卷积光谱
Fig. 2 Deconvolution spectrum for $k=6$

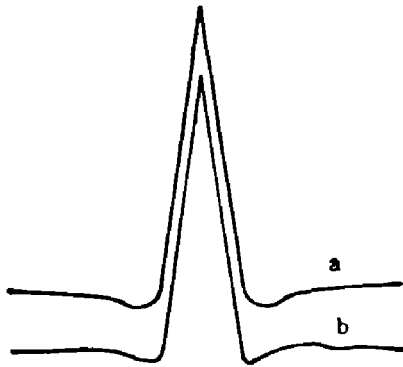


图3 $N=4$ 时用理论公式(23)与实用公式(27)得到的消卷积光谱

Fig. 3 Deconvolution spectra for $N=4$ given by Eq. (23) and Eq. (27), respectively

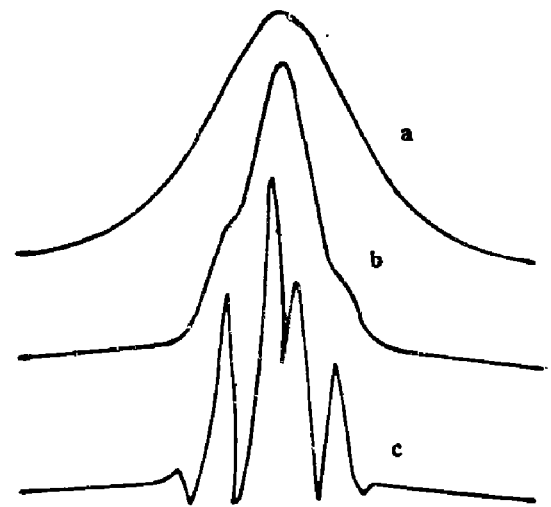


图4 洛伦兹线型的模拟谱(a—原始合成谱, b: $N=2$, c: $N=4$)

Fig. 4 Model spectra of Lorentzian lineshape

很小,又较平坦.式(27)能直接用于实测光谱,解决了式(24)实用上的困难.我们还试图改变式(27)中的权重因子,发现:权重太小,分辨率提高较小;权重太大,结果与某一级次的微分光谱相似,边缘出现了振荡.对于多峰得到类似的结论,由此,我们认为式(27)可作为洛伦兹线型的微分消卷积实用算符.

利用式(27),对4条半宽度为 10cm^{-1} 的洛伦兹谱线迭加而成的光谱进行了模拟试验,它们的相对强度分别为0.5, 1.0, 0.75, 0.3,谱线间隔为3, 2, 3cm^{-1} ,参见图4.当 $N=4$ 时,已可分开4条谱线,分辨率提高约5倍.

为了验证式(27)对实验光谱的可行性,我们对 EuCl_3 水溶液在 $\sim 525.3\text{nm}$ 的吸收光谱进行自消卷积处理,由于 Eu^{3+} 中电子跃迁和水溶液准晶格振动的相互作用较弱,谱线的线型属于洛伦兹分布^[6].利用样条函数^[7,8],对原始光谱进行光滑化处理,参见图5.取 $\omega=5.6\text{cm}^{-1}$, $N=4$,消卷积后的光谱见图6.我们可分辨出3条谱线,与文献[9]完全一致.

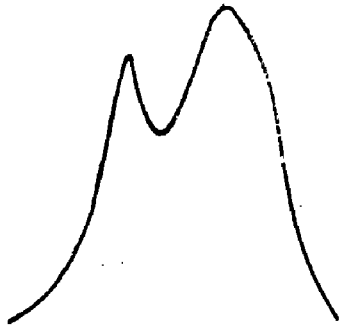
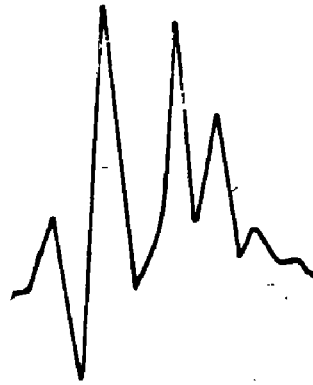


图 5 经平滑化的原始光谱

Fig. 5 The smoothed initial spectrum

图 6 $N=4$ 的自消卷积光谱Fig. 6 Self deconvolution spectrum for $N=4$

4 结 论

与傅里叶变换法相比,用微分运算进行消卷积处理具有参量选择少,计算简单,运算速度高等优点.理论上可完全消除本征线型,实际上经过极少次的微分运算就可获得相当满意的结果.借助样条函数可获得连续的高阶微分,保证了微分消卷积的顺利进行.

参 考 文 献

- 1 Kauppinen J K et al. *Appl. spectrosc.*, 1981; **35**: 271
- 2 Kauppinen JK et al. *Appl. Opt.*, 1981, **20**: 1866
- 3 董隽逸,王定兴. *红外研究*, 1988; **7A (4)**: 291
- 4 董隽逸,王定兴. *苏州大学学报*, 1990; 1
- 5 Kalkandjiev T K et al. *Appl. Spectrosc.*, 1989; **43**: 44
- 6 李正直,李伯明高等学校自然科学学报,物理学版 I, 1966; 16
- 7 Boor C A. *Practical Guide to splines*, New York: springer-verleg, 1978
- 8 李岳生,齐东旭,样条函数方法,北京:科学出版社,1979: 94
- 9 李正直. *光谱学与光谱分析*, 1985; **5(2)**: 1~7

DERIVATIVE SELF-DECONVOLUTION OF INFRARED SPECTRA

FANG JIANXING, WANG DINGXING

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

The derivative deconvolution operators for the Gaussian and the Lorentzian lineshapes have been obtained theoretically. Furthermore, a practical deconvolution operator for the Lorentzian lineshape, which can be directly applied to the experimental spectrum, is obtained. Using a spline function, the absorption band structures for the ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ transition of the Eu^{3+} ions in aqueous solution are resolved by the proposed theory, and the spectral resolution is improved.

Key words: deconvolution, Gaussian lineshape, Lorentzian lineshape, interpolation.