

消卷积和自消卷积方法在红外 光谱测量中的应用

钱 霖 李正直 许国梁
(苏州大学物理系)

提 要

本文将自消卷积方法推广到直接计算红外实测光谱, 并采用两种修正方法抑制快速傅里叶变换引入的高频增大。文中还对几个用红外单色仪测量的光谱数据进行了计算和比较。

一、引 言

在线性空间不变系统中, 实测光谱 $I_{out}(\lambda)$ 可表示为真实光谱 $I_{in}(\lambda)$ 和仪器函数 $\sigma(\lambda)$ 的卷积

$$I_{out}(\lambda) = I_{in}(\lambda) \otimes \sigma(\lambda)。 \quad (1)$$

真实光谱是各谱线的线形函数 $I_{sh}(\lambda)$ 与表示其峰值位置的 δ 函数的卷积之和

$$I_{in}(\lambda) = \sum_i a_i \delta(\lambda - \lambda_i) \otimes I_{sh}(\lambda), \quad (2)$$

式中 a_i 表示峰值位置位于 λ_i 的谱线强度。

光谱线的峰值位置、谱线线形和半宽度可以提供有关分子结构以及分子与其周围介质相互作用的重要信息。为了获得准确的信息量, 必须对实测光谱数据进行适当的处理。

由方程(1)或(2)可见, 已知实测光谱和仪器函数求真实光谱; 或已知真实光谱和各谱线的线形函数, 求各谱线的峰值位置, 均可归结为同一类问题: 即在已知函数 $f(x)$, $h(x)$ 的条件下, 解下列卷积方程, 从而求出 $g(x)$:

$$f(x) = g(x) \otimes h(x)。 \quad (3)$$

根据卷积定理, 方程(3)两端进行傅里叶变换后有:

$$F(u) = G(u)H(u), \quad (4)$$

因此, 只要将已知函数 $f(x)$, $h(x)$ 进行傅里叶变换, 令 $G(u) = F(u)/H(u)$, 从逆傅里叶变换, 便可求出 $g(x)$ 。

实测光谱一般很难用解析式表示。因此, 我们使用电子计算机, 由快速傅里叶变换方法 (F. F. T.) 进行离散傅里叶变换, 求得离散解 $g(kT)$ 。

二、离散傅里叶频谱中高频分量的抑制

离散傅里叶变换按照下列公式进行:

收稿日期: 1983年11月21日; 收到修改稿日期: 1984年1月3日

$$\tilde{F}_D\left(\frac{r}{T_0}\right) = \sum_{n=0}^{N-1} f(nT) e^{-i2\pi nr} \quad (r=0, 1, 2, \dots, N-1), \quad (5)$$

式中 N 为总抽样点数, T 为抽样间隔(步长), $T_0 = NT$ 为截断函数(窗函数)的宽度。由计算得到的离散傅里叶变换 $\tilde{F}_D(r/T_0)$ 是连续傅里叶变换 $F(u)$ 的近似表示。二者之间的关系由下式表示^[1]:

$$\tilde{F}_D\left(\frac{r}{T_0}\right) = \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F\left(\frac{r}{T_0} + \frac{n}{T} - u\right) Y(u) du, \quad (6)$$

式中 $Y(u)$ 是窗函数 $y(x)$ 的傅里叶变换。(6)式说明, \tilde{F}_D 不仅可以提取 $F(u)$ 在 $|u| < 1/2T$ 中的信息, 而且把 $|u| > 1/2T$ 的信息以 $1/2T$ 为对称点迭加在 $|u| < 1/2T$ 的频谱上(混迭效应)。同时, $F(u)$ 与 $Y(u)$ 的卷积产生 Gibbs 振荡, 使 $\tilde{F}_D\left(\frac{r}{T_0}\right)$ 的高频收敛性差。所以, 离散傅里叶变换跟连续傅里叶变换的差异主要表现于高频分量的增大。一般在快速傅里叶变换方法中, 都采用减小抽样间隔 T , 增加抽样点数 N , 增大截断长度 T_0 以及选择合适的窗函数 $y(x)$, 来减小 Gibbs 振荡和混迭效应^[2]。

光谱测量中还存在噪声, 经过快速傅里叶变换后要被放大, 它是频谱中高频分量的主要来源。为了减小这类高频分量, 除了在测量时尽量提高信噪比和对测量数据进行光滑化处理以外, 还必须在计算 $G(u) = F(u)/H(u)$ 的过程中对频谱 $H(u)$ 进行修正。

本文采用两种修正方法: 第一种方法是将 $H(u)$ 的离散形式 $H(i/NT)$, 凡接近于零的值都用相邻的较大值代替; 第二种方法是用下述 $H'(u)$ 代替 $H(u)$:

$$H'(u) = (1 - A^{-1})H(u) + H(0)A^{-1}, \quad (A > 1). \quad (7)$$

这两种修正方法的原则都是增大 $H(u)$ 的高频分量, 而又尽量使 $H(u)$ 的低频分量保持不变, 以此来抵消实测光谱 $F(u)$ 的高频噪声和离散傅里叶频谱中固有的高频增大。

为了检验计算精度, 我们计算了一个具体例子。在(3)式中给定函数 $f(x)$ 、 $h(x)$ 如下, 求 $g(x)$:

$$f(x) = \frac{1}{1+x^2} \otimes \frac{1}{a} \wedge(x/a),$$

$$h(x) = \frac{1}{a} \wedge(x/a), \quad (a=1.5).$$

取步长 $T=0.0625$, $N=512$, 用快速傅里叶变换法求得离散结果 $g(kT)$, 如图 1 中“+”点子所示。函数 $f(x)$ 和 $g(x) = 1/(1+x^2)$ 的曲线形状如图 1 曲线 a 和曲线 b 所示。数字计算的离散值同解析表达式基本符合, 峰值仅下降 0.3%, 但曲线两翼出现了“振荡”。运算中采用了汉宁窗函数, 其形式为:

$$y(iT) = 0.5 + 0.5 \cos\left(\frac{2\pi Ti}{NT}\right), \quad (i=0, 1, 2, \dots, N-1), \quad (8)$$

$H(u)$ 的离散形式为 $H(i/NT) = \text{sinc}^2(1.5i/NT)$, 对它进行修正的第一种方法是采用: $H(i/NT)$ 的第一个零点及零点以后的值均用第一个零点值代替。用不同的步长 T 和不同截断函数的宽度 NT , 计算结果稍有不同(见表 1)。由表 1 可见, 增大截断函数的宽度, 可以减少两翼的振荡; 缩小步长则可以减小峰值下降量。用第二种修正方法的部分计算结果列于表 2。显然, 在 N 、 T 相同情况下, A 大, 峰值下降小, 振荡较明显; A 小, 则结果相反。

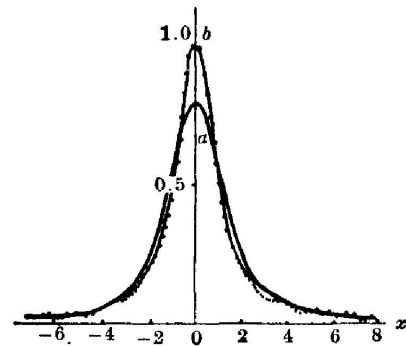


图 1

表 1

NT	N	T	峰 值	两翼振荡情况
32	128	0.25	0.983	明 显
	256	0.125	0.988	
	512	0.0625	0.997	
64	256	0.25	0.978	较明显
	512	0.125	0.985	
	1024	0.0625	0.991	
128	128	1.0	0.739	不 明 显
	256	0.5	0.895	
	512	0.25	0.958	

表 2

N	T	A	峰 值	两翼振荡情况
512	0.125	10	0.785	无
		30	0.900	极少
		100	0.956	不明显
		1000	0.996	明 显

在实际计算时,若要求出真实谱线的形状或半宽度,可选择第一个修正方法或第二种方法中较大的 A 值;若要提高分辨率,则可选择第二种修正方法中较小的 A 值。

三、用卷积法消除仪器函数的影响

从实测光谱中消除仪器函数的影响,可由卷积方法来完成^[3]。由于一般的红外光源都比较弱,所以往往选用毫米数量级的狭缝宽度,以提高信噪比。用单色仪测量红外光谱时,仪器函数近似等于单色仪的几何缝函数^[4,5]。我们曾有实验证明^[6],使用毫米数量级的狭缝宽度,且当入射缝与出射缝宽相同时,实测仪器函数接近于三角形函数,其宽度等于单色仪的光谱缝宽 $D^{-1}W$ 。 W 是狭缝的几何宽度, D^{-1} 是单色仪线色散的倒数。

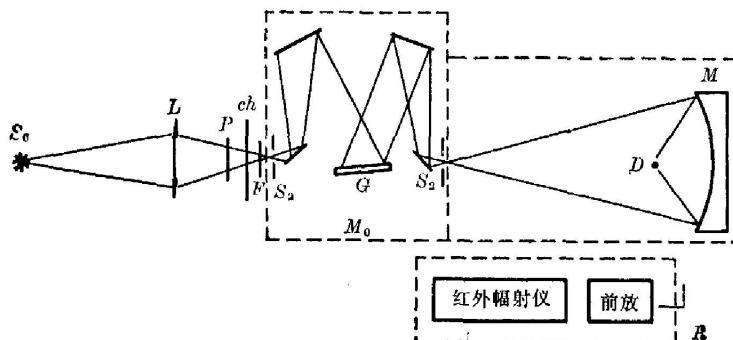


图 2

我们用法国 H-25 型光栅红外单色仪, 中国科学院上海技术物理研究所研制的 TGS 热释电探测器和与之配套的锁相放大器, 测量了吡啶和聚苯乙烯两种物质的红外吸收光谱, 并对它们进行消卷积运算。实验装置和光路图如图 2 所示。实验采用两次对比测量, 最小信噪比不低于 500。

1. 吡啶的 $8.7 \mu\text{m}$ 谱带吸收系数的真实形状和半宽度的计算

实测吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 的 $8.7 \mu\text{m}$ (1147.4 cm^{-1}) 谱带吸收系数随波长的分布如图 3 中曲线 *a* 所示。半宽度为 740 \AA 。仪器函数是半宽度 $D^{-1}W = 450 \text{ \AA}$ 的三角形函数。消卷积计算过程中, 采用汉宁窗函数, $N = 512$, $T = 20 \text{ \AA}$ 。并用第一种修正方法, 对单色仪的传递函数 $H(i/NT)$ 的第一个零点值及其后之值均用零点前第三点值代替。图 3 中曲线 *b* 表示消卷积运算后, 吡啶吸收系数的分布。它的形状为洛仑兹形, 半宽度为 460 \AA 。

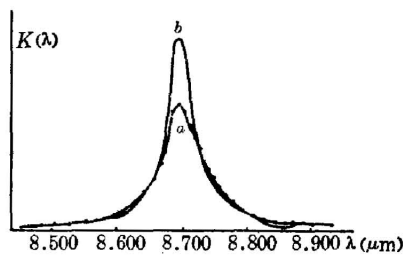


图 3

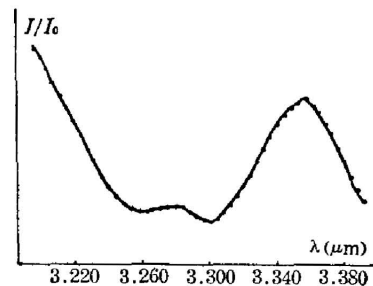


图 4

2. 聚苯乙烯薄膜吸收光谱分辨率的提高

实测的聚苯乙烯薄膜在 $3.210 \sim 3.340 \mu\text{m}$ 之间的吸收光谱如图 4 所示。单色仪采用的狭缝宽度为 1 mm 。由于仪器函数的影响, 在这一区域内只能分辨出两个吸收峰。

用半宽度 $D^{-1}W = 240 \text{ \AA}$ 的三角形函数对实测光谱进行消卷积运算。采用第二种修正方法, $A = 10$ 和汉宁窗函数, 并且 $N = 512$, $T = 16 \text{ \AA}$ 。消卷积计算结果表明, 在上述波段之间能明显分辨出波长分别为 $3.220 \mu\text{m}$ 、 $3.240 \mu\text{m}$ 、 $3.264 \mu\text{m}$ 、 $3.300 \mu\text{m}$ 和 $3.324 \mu\text{m}$ 五个吸收峰, 如图 5 所示。为了比较消卷积计算结果的可靠性, 我们用 Nicolet-7199c 傅里叶光谱仪测量了同一聚苯乙烯薄膜的吸收光谱(图 6)。获得的五个吸收峰相应的波长分别为 $3.223 \mu\text{m}$ 、 $3.245 \mu\text{m}$ 、 $3.269 \mu\text{m}$ 、 $3.303 \mu\text{m}$ 和 $3.330 \mu\text{m}$ 。由此可见, 消卷积计算结果与用高分辨的傅里叶光谱仪直接测量的结果是相符合的。

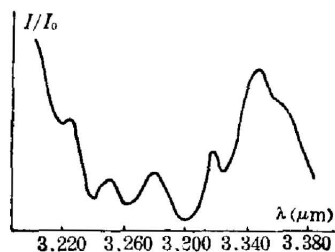


图 5

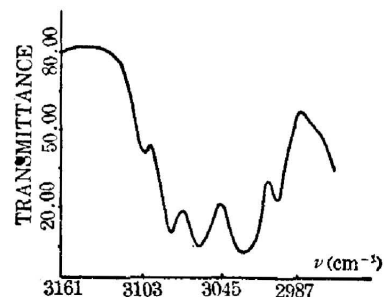


图 6

四、用自消卷积法分辨重迭谱线

实测光谱在消去仪器函数影响以后,由于各谱线的线形函数 $I_{sh}(\lambda)$ 有一定的宽度,谱线还要发生重迭。当线形函数宽度大于相邻谱线间距时,谱线不能分辨。

从(2)式中消去各谱线的线形函数的影响,求出各谱线的峰值位置,这种方法称为自消卷积法^[7,9]。我们把自消卷积方法扩展应用到红外单色仪测量中。

在(2)式两边作傅里叶变换

$$\tilde{I}_{in}(u) = \sum_i a_i e^{-i2\pi u \lambda_i} \tilde{I}_{sh}(u)。$$

由于受离散傅里叶变换的限制,在除以 $\tilde{I}_{sh}(u)$ 以后,只能截取一部分频谱分量

$$\tilde{I}'_{in}(u) = \frac{\tilde{I}_{in}(u)}{\tilde{I}_{sh}(u)} \cdot Y(u) = \sum_i a_i e^{-i2\pi u \lambda_i} \cdot Y(u),$$

$Y(u)$ 为截取时所用的窗函数。将上式进行逆傅里叶变换:

$$\mathcal{F}^{-1}\{\tilde{I}'_{in}(u)\} = \sum_i a_i \delta(\lambda - \lambda_i) \otimes y(\lambda) = \sum_i a_i y(\lambda - \lambda_i), \quad (9)$$

便得到各谱线位置上窗函数的逆傅里叶变换 $y(\lambda)$ 的迭加。只要 $Y(u)$ 足够宽,相应的 $y(\lambda)$ 足够窄,就不难求出各谱线的峰值位置。

我们认为,在一定条件下,自消卷积法还能推广应用于计算实测光谱。将方程(1)改写为:

$$I_{out}(\lambda) = [\sum_i a_i \delta(\lambda - \lambda_i) \otimes I_{sh}(\lambda)] \otimes \sigma(\lambda) = [\sum_i a_i \delta(\lambda - \lambda_i)] \otimes I'_{sh}(\lambda), \quad (10)$$

式中 $I'_{sh}(\lambda) = I_{sh}(\lambda) \otimes \sigma(\lambda)$, 从实测光谱中消去包含仪器函数影响的线形函数以后,同样可以求得各谱线的峰值位置。这样,它为分辨重迭谱线提供了一种简单而又方便的方法。

下面计算一个模拟光谱的自消卷积例子。 $f(x)$ 是两个洛仑兹形的迭加:

$$f(x) = \frac{1}{1+(x-0.5)^2} + \frac{0.7}{1+(x+0.5)^2},$$

两洛仑兹形的半宽度大于其间隔, $f(x)$ 显出单峰形,如图7曲线a所示。自消卷积结果在 $x=0.5$ 和 $x=-0.5$ 处分别呈现一个较窄的高峰,两峰值大小之比为0.691。这与表达式 $f(x)$ 表示的数值基本相符,如图7曲线b所示。当未知线形函数的半宽度时,则只能用估计

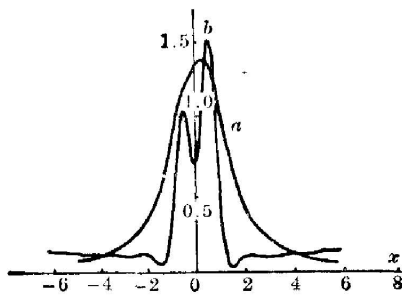


图 7

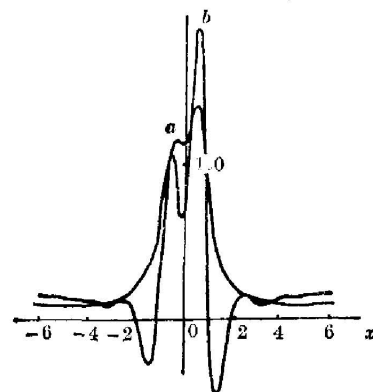


图 8

的半宽度值进行自消卷积。若分别用半宽度为 1 和 3 的洛仑兹形对 $f(x)$ 自消卷积, 则计算结果分别如图 8 中曲线 a 和 b 所示。图 8 表明, 消去的线形宽度大于真实线形的宽度时, 所显示的两峰值位置符合理论值。上述例子表明, 用自消卷积法求各谱线的峰值位置是有效的。在线形函数半宽度的估计值偏小的情况下, 计算结果将有一定的偏差。由于可以采用不同的半宽度值进行多次计算, 因此这种偏差是能够避免的。

我们用前述实验装置, 测量了 Hg 的 $1.36 \mu\text{m}$ 处的发射光谱, 单色仪的 $WD^{-1} = 120 \text{ \AA}$ 。测出的光谱如图 9 所示, 它显示出一条半宽度为 200 \AA 的谱线。在本实验条件下, 对若干 Hg 谱线的线形测量表明, 包含仪器函数影响在内的线形函数近似为洛仑兹形。经过分析与谱线重迭计算^[8], 用半宽度等于或稍大于 144 \AA 的洛仑兹线形对测量光谱(图 9)进行自消卷积, 其结果基本不变。自消卷积计算时, 采用 $N = 512$ 、 $T = 3.2 \text{ \AA}$ 、汉宁窗函数以及第二种修正方法($A = 10$)。自消卷积结果如图 10 所示。Hg 的 $1.36 \mu\text{m}$ 处明显分辨出两条谱线, 两峰值之间的波长间隔为 $0.0115 \mu\text{m}$, 此结果同文献报导的精确实验值和理论值相符。

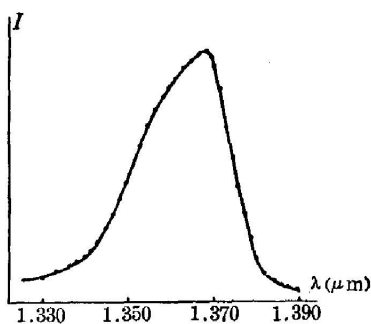


图 9

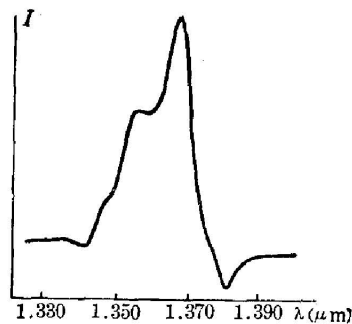


图 10

本文中所述的计算都是使用 DJS-130 计算机、BASIC 语言进行的。在运算之前, 用五点三次光滑公式对实测光谱数据进行了光滑化处理。

参 考 文 献

- [1] 郑治真;《波谱分析基础》,(地震出版社,1979),83.
- [2] W. D. Stanley;《数字信号处理》,(科学出版社,1979),227.
- [3] Z. Hipp, R. Hipp; *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1980, **16**, No. 1, 135.
- [4] J. E. Steward;《*Infrared Spectroscopy Experimental Methods and Techniques*》,(New York, Dekker, 1970).
- [5] J. S. Challice, G. M. Clarke; *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, No. 4 (Apr), 791.
- [6] 董师润, 钱森等;《红外研究》, 1982, **1**, No. 1 (Jan), 39.
- [7] J. K. Kauppiinen *et al.*; *Appl. Spectrosc.*, 1981, **35**, No. 3 (May/Jun), 271.
- [8] P. Torkington; *Appl. Spectrosc.*, 1980, **34**, No. 2 (Mar/Apr), 189.
- [9] J. K. Kauppinen *et al.*; *Appl. Opt.*, 1981, **20**, No. 10 (15 May), 1866.

Application of deconvolution and self-deconvolution techniques in infrared spectroscopy

QIAN LIN LI ZHANZHI AND XU GUOLIANG

(Department of Physics, Suzhou University)

(Received 21 November 1983; revised 3 January 1984)

Abstract

This paper discussed a generalized application of Fourier self-deconvolution to IR spectrum measurement. Two methods are introduced in order to suppress the increase in high frequency region, which is caused by F. F. T.. Several examples of IR spectra are given to illustrate the application of deconvolution and self-deconvolution techniques.