

# 复原红外光谱的希尔伯特-史密特方法\*

李正直 倪振宇

(杭州大学物理系, 杭州 310028)

## 提 要

对几种典型红外光谱仪, 利用希尔伯特-史密特方法解积分方程能得到高分辨复原光谱, 并能有效地抑制噪声影响。把较大波数范围分成几个小区域, 适当选取参数, 可大大减少计算点数( $\sim 41$ )。对非对称核的积分方程, 用修正的希尔伯特-史密特方法能进一步减少计算时间和容量。该方法还可以用于增大傅里叶光谱仪的光源立体角。

关键词: 光谱消畸变, 光谱消卷积。

## 一、引 言

一般的红外光谱仪器都会使待测光谱分布发生畸变。为了再现谱仪输入端的光谱, 原则上可以采用解卷积方法进行处理<sup>[1, 2]</sup>。近年来, 有人提出, 从光谱仪上获得的光谱干涉图或光谱辐照度分布和输入光谱用积分方程相联系, 并根据希尔伯特-史密特理论解积分方程, 从而实现光谱的恢复<sup>[3, 4]</sup>。然而, 由于所用的抽样点数很多( $> 400$ ), 需要极长的计算时间和非常大的计算机容量。本文中我们对希尔伯特-史密特方法进行了修正, 并且对较大的波数范围作分段处理和适当选取参数, 使抽样点数大大减少( $\sim 41$ )。通过对几种典型的红外光谱仪的研究, 证实了运用本文方法所得到的复原光谱, 不仅具有很高的分辨本领, 而且能有效地抑制噪声的影响。此外, 本文首次用该方法对选择调幅干涉光谱仪作了研究; 还克服了傅里叶光谱技术的一些局限。

## 二、提高选择调幅干涉光谱仪的分辨率

光栅式选择调幅干涉光谱仪是在迈克尔逊干涉仪的基础上改制而成, 用平面光栅代替干涉仪中的平面反射镜<sup>[5, 6]</sup>。与经典的光栅光谱仪相比, 它用圆孔代替狭缝, 使仪器的辐射通量提高两个数量级以上, 因而它便于对弱光能光谱进行研究, 在红外光谱区特别有效。

图1是这种光谱仪的工作原理图。对于满足自准直条件, 波长为 $\lambda_0$ 的衍射光波, 其辐照度的调制度为1。而偏离 $\lambda_0$ 的波长为 $\lambda$ 的单色光, 经光栅衍射后, 将以同光轴成某一角 $\sigma$ 传播。如果仪器输入端的光谱分布为 $B(\sigma)$ , 这时接收系统所记录的辐照度的变化分量为

$$I(x) = \int_{\sigma_m}^{\sigma_M} |P| \cos(2\pi\sigma x) \cdot B(\sigma) d\sigma, \quad (1)$$

式中

$$P = \frac{\sin 2\pi\varepsilon D\sigma}{2\pi\varepsilon D\sigma} = \frac{\sin \pi n}{\pi n} \quad (2)$$

为调制度, 也即选择调幅干涉光谱仪的仪器函数。 $\sigma_M$  和  $\sigma_m$  分别是波数  $\sigma$  的最大值和最小值,  $x$  为干涉仪不同支路光线之间的光程差,  $D$  为光栅的有效宽度,  $n$  是容纳在  $L_2$  平面内的干涉条纹总数。由式(2)可看出, 调制度  $|P|$  随着偏转角  $\varepsilon$  的增加(进入  $L_2$  孔径内的干涉条纹总数目  $n$  亦增加)而减小, 也就是随波长偏差  $\Delta\lambda = |\lambda - \lambda_0|$  的增加而不断减小。由于该仪器函数具有光强较大而又缓慢减小的次极大, 因而妨碍了强谱线与相邻弱谱线的分辨。

这里, 我们首次采用希尔伯特-史密特方法来复原这种谱仪的原始输入光谱。设  $\xi = \sigma - \sigma_0$ ,  $\sigma_0$  为待定常数,  $\bar{x} = x/x_M$ ,  $\bar{\sigma} = \sigma/\sigma_M$ ,  $\bar{\xi} = \xi/\xi_M$ ,  $\bar{\sigma}_0 = \sigma_0/\xi_M$ , 则式(1)可以写成

$$I(\bar{x}) = \int_a^1 \cos[2\pi\xi_M x_M (\bar{\sigma}_0 + \bar{\xi}) \bar{x}] \cdot \bar{B}(\bar{\xi}) \cdot d\bar{\xi}, \quad (3)$$

这里  $a = \xi_m/\xi_M$ ,  $\bar{B}(\bar{\xi}) = |P|B(\bar{\xi})$ 。

根据希尔伯特-史密特理论<sup>[7]</sup>, 式(3)可以看作核为  $K(\bar{x}, \bar{\xi}) = \cos[2\pi\xi_M x_M (\bar{\sigma}_0 + \bar{\xi}) \bar{x}]$  的第一类 Fredholm 积分方程。选取适当的参数, 使  $x_m/x_M = \sigma_m/\sigma_M$ ,  $K(\bar{x}, \bar{\xi})$  就简化为对称核, 它满足下面的本征方程

$$\bar{\psi} = \lambda \int_a^1 K(\bar{x}, \bar{\sigma}) \psi(\bar{\sigma}) d\bar{\sigma}. \quad (4)$$

利用从上式得到的本征值  $\lambda_n$  和本征函数  $\psi_n (n=1, 2, 3, \dots)$  便可得复原光谱

$$B'(\bar{\sigma}) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \lambda_n \psi_n(\bar{\sigma}), \quad (5)$$

这里

$$C_n = \int_a^1 I(\bar{x}) \psi_n(\bar{x}) d\bar{x}. \quad (6)$$

当输入波数为  $\bar{\sigma}_0$  的理想单色光时, 仪器的输出光谱分布即为仪器函数。根据希尔伯特-史密特理论中对称核的展开定理, 便可以得到仪器函数

$$B'_0(\bar{\sigma}) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(\bar{\sigma}) \psi_n(\bar{\sigma}_0) = \delta(\bar{\sigma} - \bar{\sigma}_0). \quad (7)$$

在实际计算中, 当给定波数  $\sigma_M$  时, 只要适当选取  $x_M$ , 就可以用有限的抽样点数使  $B'_0(\bar{\sigma}) \sim \delta(\bar{\sigma} - \bar{\sigma}_0)$ , 从而能获得高分辨率的复原光谱。利用本文方法得到的仪器函数, 其半宽度很窄, 而中心附近的旁瓣亦很小。由于选择调幅干涉光谱仪对红外窄谱带的高分辨特别有用, 我们选取  $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$  的远红外转动光谱作为输入光谱进行计算, 在计算时, 把输入光谱分成两个区域, 即  $5 \text{ cm}^{-1} \sim 9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $9 \text{ cm}^{-1} \sim 18 \text{ cm}^{-1}$ 。相应的抽样点数  $N_s$  和  $x$  的极小值

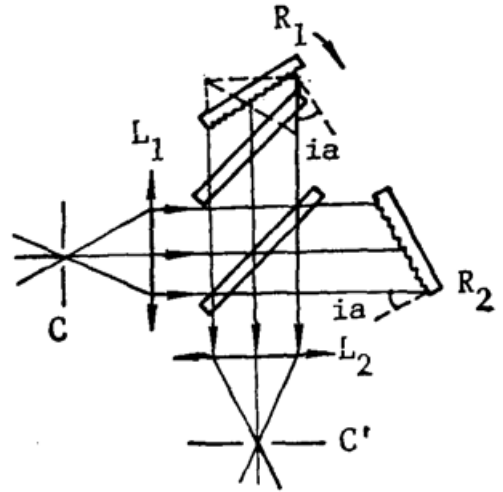


Fig. 1 Principle of SISAM

$x_m$  分别为:  $N_s=41$ ,  $x_m=22.3758$  cm;  $N_s=101$ ,  $x_m=11.1879$  cm。所获得的复原光谱与原输入光谱完全符合两者均如图 2 所示。光栅的槽宽  $b=0.11223$  cm, 光栅的有效宽度  $D'=23$  cm。衍射光谱的级次  $k=1$ , 光栅按角度  $\beta_i = \sin^{-1}\left(\frac{1}{2\sigma_i b}\right)$  旋转, 从而实现对抽样点处的波数  $\sigma_i$  进行扫描。如把最大幅值为  $10^{-2}$  的随机噪声迭加到归一化的  $I(\bar{x})$  上, 仍能得到很好的复原光谱。

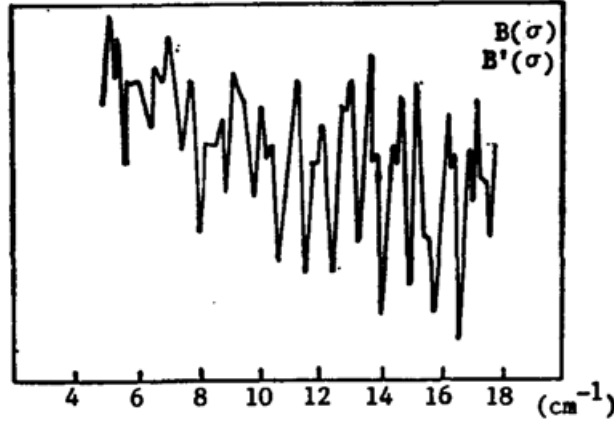


Fig. 2 The pure rotational spectrum of  $^{14}\text{N}_2$   $^{16}\text{O}$  in the far-infrared region and its reconstructed spectrum

### 三、扩展光源傅里叶光谱仪的光谱消畸变

对于采用扩展光源的迈克尔逊干涉仪, 当非轴向光线与光轴夹角为  $\theta$  时, 其等效光路如图 3 所示。图中  $A$  是扩展光源,  $B$  是可移动的平面反射镜,  $C$  是固定平面镜的像,  $D$  为光源所成的两个虚像,  $E$  为探测器。对于非轴向光线, 其光程差为

$$\Delta = 2d/\cos\theta - 2d \operatorname{tg}\theta \cdot \sin\theta = x \cos\theta.$$

这里  $x=2d$  是轴向光线所对应的光程差。在  $\theta$  角较小时, 如果忽略常数因子, 那末, 探测器上总辐照度为

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_0^\infty \left\{ \int_0^{\Omega_M} [1 + \cos(2\pi\sigma x \cdot \cos\theta)] d\Omega \right\} B(\sigma) d\sigma \\ &= \int_0^\infty \left\{ \int_0^{\Omega_M} [1 + \cos(2\pi\sigma x - \sigma x \Omega)] d\Omega \right\} B(\sigma) d\sigma. \end{aligned} \quad (8)$$

完成上述积分, 可得干涉图辐照度分布

$$I(x) = \Omega_M \int_0^\infty \operatorname{sinc}\left(\frac{\Omega_M \sigma x}{2}\right) \cos\left(2\pi\sigma x - \frac{\Omega_M \sigma x}{2}\right) B(\sigma) d\sigma. \quad (9)$$

在通常的傅里叶变换光谱仪中, 由于非轴向光线的影响, 所得到的仪器函数会发生波数漂移, 而且半宽度也相应增加<sup>[8]</sup>。因此, 所用光源的立体角必须小于  $\Omega_M = \pi/(x_M \sigma_M)$ , 以保证较高的光谱分辨率。其实, 式(9)可以看成是核为

$$K(\bar{x}, \bar{\sigma}) = \operatorname{sinc}\left(\frac{\Omega_M \sigma_M x_M \bar{\sigma} \bar{x}}{2}\right) \cos\left(2\pi\sigma_M x_M \bar{\sigma} \bar{x} - \frac{\Omega_M \sigma_M x_M \bar{\sigma} \bar{x}}{2}\right)$$

的积分方程。这里  $\bar{x} = x/x_M$ ,  $\bar{\sigma} = \sigma/\sigma_M$ , 根据对称核的希尔伯特-史密特理论, 同样可以

得到复原光谱

$$B'(\bar{\sigma}) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \lambda_n \varphi_n(\bar{\sigma}), \quad (10)$$

式中

$$C_n = \int_0^1 I(\bar{x}) \varphi_n(\bar{x}) d\bar{x}_0$$

这里,  $\lambda_n, \varphi_n$  是与  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  相对应的本征值和本征函数。由于可以选取较大的光源立体角  $\Omega_M$ , 从而使干涉图的辐照度增加了  $\Omega_M/\Omega_m$  倍, 也使干涉光谱仪高通量的优点更为显著。

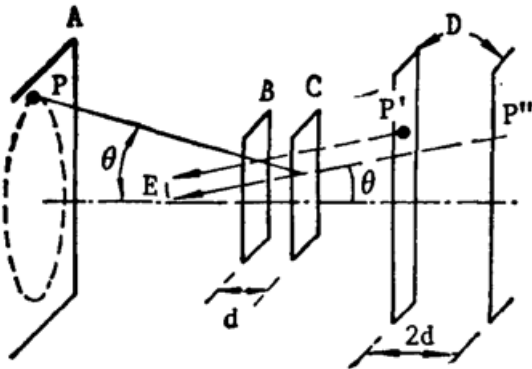


Fig. 3 An equivalent diagram of a Michelson interferometer with an extended source

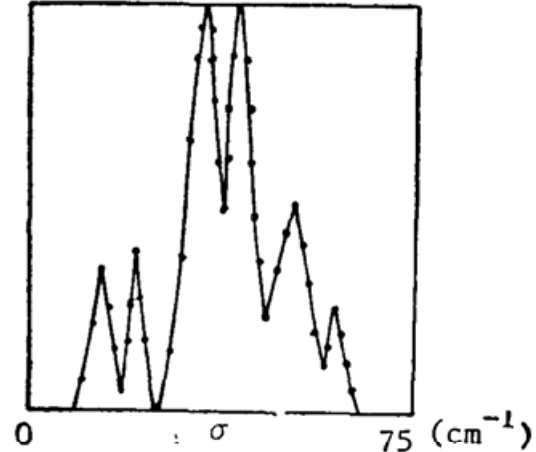


Fig. 4 Assumed spectrum synthesized with 6 Gaussian profiles with the different half-widths (solid line) and reconstructed spectrum (dotted line)

计算表明, 所得到的该种光谱仪的仪器函数, 其半宽度很窄, 旁瓣很弱, 而且能消除波数的漂移; 对复杂的光谱进行复原, 结果很好。本文还对由六个不同半宽度的高斯型分布组成的模拟光谱(图4中的实线), 进行了复原计算, 其复原光谱(图4中点线)与原模拟光谱完全一致。计算时取  $x_M = 10$  cm, 选取的总抽样点数  $N_0 = 41 \times 6 = 246$ 。  $\theta = 14^\circ$ , 它已大大超过同样条件下傅里叶光谱技术所限制的光源立体角 ( $\theta \sim 5^\circ$ )。为了进一步模拟真实实验, 把随机噪声迭加到归一化的干涉图上, 计算表明, 本方法能抑制随机噪声的最大数量级为  $10^{-4}$ 。

#### 四、法布里-珀罗干涉光谱仪的光谱复原

在法布里-珀罗干涉仪的光轴方向透过的光强分布  $I(\bar{x})$  为

$$\begin{aligned} I(\bar{x}) &= \int_0^1 \frac{(1-R)^2}{1-2R \cos(2\pi x_M \sigma_M \bar{x} \bar{\sigma}) + R^2} B(\bar{\sigma}) d\bar{\sigma} \\ &= \int_0^1 K(\bar{x}, \bar{\sigma}) B(\bar{\sigma}) d\bar{\sigma}. \end{aligned} \quad (11)$$

这里,  $R$  为平板表面的反射率,  $x$  为两个反射表面间距的 2 倍。当反射率  $R$  与光波长无关时, 核  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  是对称的, 运用对称核的希尔伯特-史密特理论便能得到复原光谱。在通常情况下, 反射率  $R$  与光波长有关, 这时核  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  是非对称的。为此, 可以先构成两个与  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  相关的对称函数  $K_L$  和  $K_R$ :

$$K_L(\bar{x}, \bar{\sigma}) = \int K(\bar{z}, \bar{x}) K(\bar{z}, \bar{\sigma}) d\bar{z}, \quad (12)$$

$$K_R(\bar{x}, \bar{\sigma}) = \int K(\bar{x}, \bar{z}) K(\bar{\sigma}, \bar{z}) d\bar{z}. \quad (13)$$

$K_L$  和  $K_R$  具有相同的正的本征值  $\lambda'^2$ ，而且有和它们相对应的本征函数  $\bar{\varphi}'$ ， $\varphi'$  可以通过下述式子相联系

$$\bar{\varphi}'(\bar{x}) = \lambda' \int K(\bar{x}, \bar{\sigma}) \varphi'(\bar{\sigma}) d\bar{\sigma}, \quad (14)$$

$$\varphi'(\bar{x}) = \lambda' \int K(\bar{\sigma}, \bar{x}) \bar{\varphi}'(\bar{\sigma}) d\bar{\sigma}. \quad (15)$$

通过解出与  $K_L$  和  $K_R$  相对应的本征值  $\lambda'^2$  和本征函数，并且确定  $\lambda'$  的符号，就可以得到复原光谱。然而，完成这些过程，需要很长的计算时间和相当大的计算机容量。事实上，从式(14)和式(15)可以看出， $\varphi'$  和  $\bar{\varphi}'$  的正负号与  $\lambda'$  直接相互联系。因此，本文对此作如下修正，即假定  $\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \dots$  全为正。并且把它们按大小排列，那末从式(14)确定的  $\bar{\varphi}'_1, \bar{\varphi}'_2, \bar{\varphi}'_3, \dots$  便是相应的  $K_L$  的本征函数，从而使计算过程明显简化。利用所得到的本征值和本征函数，就能得到：

$$B'(\bar{\sigma}_k) = \sum_{n=1}^N C'_n \lambda'_n \varphi'_n(\bar{\sigma}_k), \quad C'_n = \int I(\bar{x}) \bar{\varphi}'_n(\bar{x}) d\bar{x}. \quad (16)$$

考虑波长为  $\bar{\sigma}_0$  的理想单色光的入射， $B(\bar{\sigma}) = \delta(\bar{\sigma} - \bar{\sigma}_0)$ ，此时， $I(\bar{x}) = K(\bar{x}, \bar{\sigma}_0)$ 。因此， $C'_n = \int_0^1 K(\bar{x}, \bar{\sigma}_0) \bar{\varphi}'_n(\bar{x}) d\bar{x} = \frac{1}{\lambda'_n} \varphi'_n(\bar{\sigma}_0)$ 。从而可得到仪器函数：

$$B'_0(\bar{\sigma}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \varphi'_n(\bar{\sigma}) \varphi'_n(\bar{\sigma}_0) = \delta(\bar{\sigma} - \bar{\sigma}_0).$$

同样地，如果选取适当参数，就可以利用有限个  $\varphi'_n, \bar{\varphi}'_n$ ，得到仪器函数  $B'_0(\bar{\sigma}) \sim \delta(\bar{\sigma} - \bar{\sigma}_0)$ 。

本文曾把幅值为  $10^{-4}$  的随机噪声迭加到复杂光谱的干涉图上，仍能得到很好的复原光谱。运用本文方法，可以再现红外光谱区的光谱线轮廓。和文献[9, 10]相比，它不需要事先知道光谱仪的仪器函数，也不必对输入光谱线形进行假定。本文曾选取光谱线的中心波数  $\sigma_0 = 4999.95 \text{ cm}^{-1}$ ， $R = 0.95$ ，干涉图的抽样点数  $N_s = 51$ ，波数  $\sigma$  的最小值和最大值分别

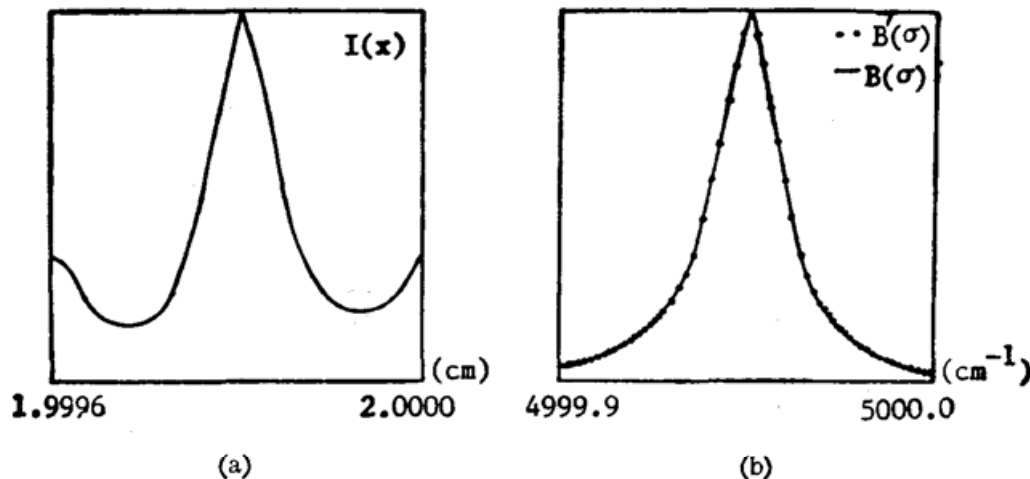


Fig. 5

(a) Interferogram of a spectral line with Lorentzian profile

(b) Original spectrum (solid line) and reconstructed spectrum (dotted line)

为  $\sigma_m = 4999.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $\sigma_M = 5000.0 \text{ cm}^{-1}$ , 光程差  $x$  从  $x_m = 1.9996 \text{ cm}$  增加到  $x_M = 2.0000 \text{ cm}$  来实现对光谱扫描。对应于输入为洛仑兹分布的光谱轮廓, 其相应的干涉图, 以及复原光谱轮廓分别如图 5(a)、(b) 所示。在图 5(b) 中, 实线表示输入谱线, 点线表示再现的谱线轮廓。

## 五、红外光栅光谱仪性能的改善

当复色光入射到光栅光谱仪上, 此时衍射光谱  $D'(x)$  是各种波长光波的衍射强度的非相干迭加, 即

$$D'(x) = \int_{\sigma_m}^{\sigma_M} K(x, \sigma) B(\sigma) d\sigma, \quad (17)$$

式中 
$$K(x, \sigma) = \left( \frac{\sin 2\pi N_g \sigma x}{2\pi\sigma x} \right)^2 \left( \frac{\sin \pi\sigma x}{\pi\sigma x} \right)^2.$$

即为波数  $\sigma$  的单色光经光栅衍射后的光强分布。这里  $x = d \sin \theta$ ,  $\theta$  为衍射角,  $d$  为光栅常数,  $N_g$  为缝数。

对于一定缝宽的光谱仪, 所记录的衍射光谱  $G(x)$  与上述衍射光谱  $D'(x)$  之间的关系为

$$G(x) = \int_{x_m}^{x_M} A(x-x') D(x') dx'. \quad (18)$$

式中,  $A(x-x')$  是光谱仪的仪器函数。对于入缝与出缝缝宽均为  $W_s$  的红外光栅单色仪来说, 其仪器函数为三角状函数, 即

$$A(x-x') = \begin{cases} 1 - \frac{|x-x'|}{W_s/2}, & |x-x'| \leq W_s/2 \\ 0, & |x-x'| > W_s/2 \end{cases} \quad (19)$$

式(17)和式(18)则是核分别为  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  和  $A(\bar{x}, \bar{x}')$  的积分方程。这里  $\bar{x} = x/x_M$ ,  $\bar{\sigma} = \sigma/\sigma_M$ 。显然,  $A(\bar{x}, \bar{x}')$  是对称核, 因此容易得到消卷积的衍射光谱

$$D'(x) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n \lambda_n \varphi_n(\bar{x})$$

对于核  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$ , 在通常情况下, 由于  $x_m/x_M = \sigma_m/\sigma_M$  不能总是成立, 因而  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  是非对称的。运用修正的希尔伯特-史密特方法, 就能得到复原光谱

$$B'(\bar{\sigma}) = \sum C_n' \lambda_n' \varphi_n'(\bar{\sigma}),$$

式中,  $C_n' = \int_a^1 D'(\bar{x}) \bar{\varphi}_n'(\bar{x}) d\bar{x}.$

图中实线表示近红外区聚苯乙烯膜的吸收光谱<sup>[1]</sup>, 点线是我们计算得到的复原光谱。这里选取的衍射光谱级次  $K=3$ ,  $N_g=10000$ 。整个波数范围分成三个区域计算, 总的抽样点数  $N_0=3 \times 33=99$ 。由于  $x_m/x_M \approx \sigma_m/\sigma_M$ , 因此在计算中  $K(\bar{x}, \bar{\sigma})$  可以当作对称核来作近似处理。本方法所能抑制的随机噪声为  $10^{-4}$  数量级。

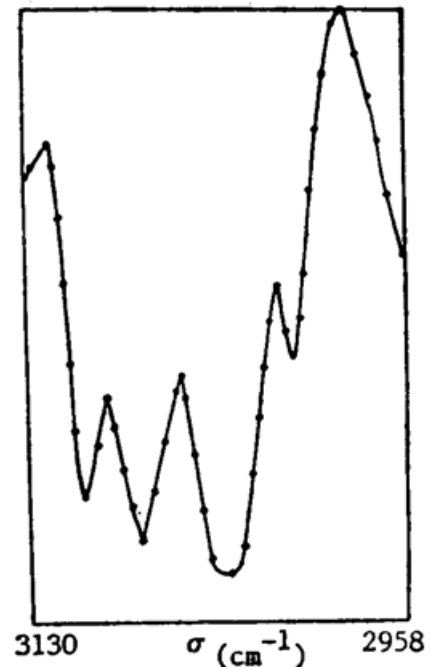


Fig. 6 The absorption spectrum of  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2)_n$  film in the near-infrared region (solid line) and reconstructed spectrum (dotted line)

## 六、结 论

通过对几种典型的红外光谱仪运用希尔伯特-史密特理论, 再现输入光谱的研究, 可以得到几点结论。

1. 根据希尔伯特-史密特理论, 可以得到干涉图或辐照度分布和待研究光谱相联系的积分方程的精确解。所获得的复原光谱, 具有高分辨本领、并能有效抑制噪声的特点。

2. 由于积分方程的核仅由光谱仪本身决定, 而与输入光谱的具体形状无关。因此对于给定的光谱仪, 只要把有关的计算结果加以储存, 就能用于其他任意形状的光谱, 从而可以在短时间内再现真实光谱。

3. 与傅里叶光谱仪的数据处理方法相比, 希尔伯特-史密特方法的应用范围更广。通过把较大波数范围分成若干较小区域, 并且选取适当参数, 可使计算的抽样点数大大减少。对于含非对称核的积分方程, 运用修正的希尔伯特-史密特方法, 能够进一步使计算简化。这样可用实验室微机来完成光谱复原的计算。

## 参 考 文 献

- [1] 钱霖, 李正直;《光学学报》, 1984, 4, No. 6 (Jun), 546.
- [2] 李正直;《光谱学与光谱分析》, 1985, 5, No. 6 (Dec), 1.
- [3] K. Yoshihara, B. C. Zhao; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, 24, No. 3 (Mar), L207.
- [4] K. Yoshihara, B. C. Zhao; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, 24, No. 8 (Aug), L575.
- [5] 李正直;《红外光学系统》, (国防工业出版社, 北京, 1986), 305.
- [6] F. G. Tricomi *Integral Equations*, (Interscience Publishers, Inc., New York, 1957).
- [7] P. Connes; *Rev. Opt.*, 1959, 38, No. 3 (Mar), 157.  
P. Connes; *Rev. Opt.*, 1959, 38, No. 8 (Aug), 416.  
P. Connes; *Rev. Opt.*, 1960, 39, No.8 (Aug), 402.
- [8] R. J. Bell; *Introductory Fourier Transform Spectroscopy*, (Academic Press, New York, 1972), 141.
- [9] P. B. Hays, R. G. Roble; *Appl. Opt.*, 1971, 10, No. 1 (Jan), 173.
- [10] V. S. Babaev, S. V. Pavlov; *Opt. Spectrosc. (USSR)*; 1984, 57, No. 1 (Jul), 106.

## Reconstruction of spectrum in infrared spectrometers using the Hilbert-Schmidt method

LI ZHENGZHI AND NI ZHENYU

(*Department of Physics, Hangzhou University, Hangzhou, 310028, China*)

(Received 6 August 1990; revised 3 October 1990)

### Abstract

Based on the theory of Hilbert and Schmidt, the original spectrum is recovered with a high resolution from an integral equation representing the relation between the spectrum and its interferogram or intensity distribution given by several kinds of infrared spectrometers. The computer simulations of solving integral equations with corresponding kernels are performed. In this paper, we greatly reduce the number of calculating points ( $\sim 41$ ) by dividing the large wave number into smaller ones and choosing appropriate parameters. The results also show that after modification of the theory of Hilbert and Schmidt, both the calculating time and the capacity of a computer are further reduced for the integral equation with an asymmetric kernel. Furthermore, the recovered spectrum well corresponds to the original one even when the noise of the order of  $10^{-4}$  or  $10^{-2}$  is in existence.

**Key words:** elimination of spectral distortion, deconvolution of spectrum.