

去卷积和高斯拟合方法在 FTIR 光谱处理中的应用

刘志明 高闽光 徐亮 张天舒

(中国科学院环境光学与技术重点实验室 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心
合肥市科学路 1125 信箱 230031)

摘 要 讨论了 FTIR 光谱产生的机理, 并分析了影响其光谱质量的两种原因: (1) 干涉图的截断; (2) 仪器采样率低。为了改善由上述两种原因引起光谱畸变, 我们对其进行了仪器线型函数去卷积和高斯拟合, 使其更接近实际光谱, 从而使由其计算出的物理量更接近实际值, 结果更精确。

关键词 傅里叶变换红外光谱 (FTIR), 卷积, 去卷积, 高斯拟合。

中图分类号: O657.33 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2007)03-0486-04

1 引言

利用傅里叶变换红外光谱无论是反演大气污染气体的浓度, 还是遥测热气体、火焰的温度, 都要用到光谱的相对强度, 要求较高的光谱质量。我们研究发现: 降低光谱质量的因素, 除了系统随机噪声外, 主要有两方面原因: (1) 干涉图的截断; (2) 仪器采样率低。本文仅结合这两方面对光谱质量进行改善。

2 傅里叶变换红外光谱的产生

傅里叶变换红外光谱仪探测器探测到光强的交流成份为^[1]:

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B_0(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} \quad (1)$$

其中: $B_0(\bar{\nu})$ —— 输入光束强度; $\bar{\nu}$ —— 波数; δ —— 两光束的光程差。

可见: $B_0(\bar{\nu})$ 与 $I(\delta)$ 为傅里叶变换关系。即:

$$B_0(\bar{\nu}) = \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\delta \quad (2)$$

从 (2) 式可以看出要得到 $B_0(\bar{\nu})$, δ 的变化范围需要无穷大, 而实际中 δ 只能在一定范围内振荡,

$$-\Delta \leq \delta \leq \Delta \quad (3)$$

Δ 为两光束的最大光程差。

这样, 实际得到的干涉图相当于完整的干涉图 ($-\infty \leq \delta \leq \infty$) 乘以一个截断函数 $D(\delta)$

$$D(\delta) = \begin{cases} 1; & -\Delta \leq \delta \leq \Delta \\ 0 & \delta > |\Delta| \end{cases} \quad (4)$$

基金项目: 中国科学院创新方向性项目资助

联系人, 电话: (0551) 5591040; 手机: (0) 13721053469; E-mail: zhimingliu@ajfm.ac.cn

作者简介: 刘志明(1983—), 男, 河北省邯郸市人, 在读硕士研究生, 主要从事傅里叶变换红外光谱技术研究工作。

收稿日期: 2007-03-23; 接受日期: 2007-04-04



$D(\delta)$ 称为矩形(Boxcar)截断, 其傅里叶变换为 $f(\bar{\nu})$:

$$f(\bar{\nu}) = \frac{2\delta \sin(2\pi\nu\delta)}{2\pi\nu\delta} = 2\delta \text{sinc}(2\pi\nu\delta) \tag{5}$$

$f(\bar{\nu})$ 被称为仪器线型(instrument line shape)、仪器函数或者设备函数。

那么实际得到的光谱图为:

$$B(\bar{\nu}) = \int I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \tag{6}$$

根据傅里叶变换性质: 两式乘积的傅里叶变换等于它们傅里叶变换的卷积。

$$B(\bar{\nu}) = B_0(\bar{\nu}) * f(\bar{\nu}) = \int B_0(\bar{\nu}') f(\bar{\nu} - \bar{\nu}') d\bar{\nu}' \tag{7}$$

3 卷积

(1) 单脉冲(如图 1)经 sinc 仪器线型 $f(\bar{\nu})$ 卷积后为: 图 2。

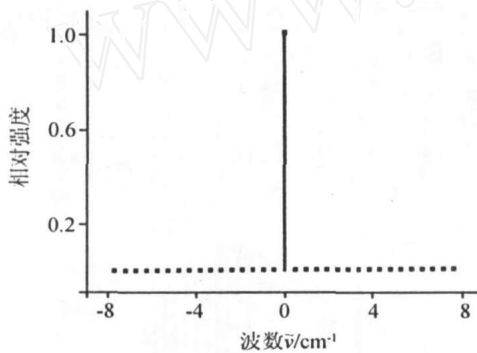


图 1 单个激光脉冲

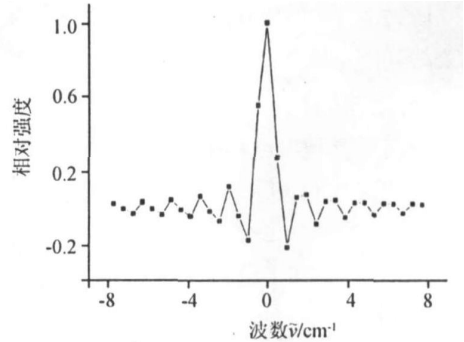


图 2 Sinc 仪器线型 $f(\bar{\nu})$

(2) 多个分离的脉冲序列(图 3)经光谱仪仪器线型 $f(\bar{\nu})$ 卷积后为: 图 4。

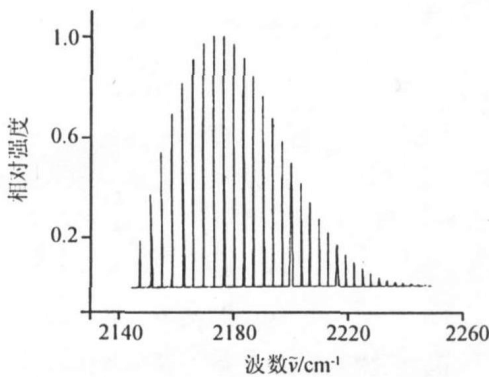


图 3 (HITRAN) CO R 支谱线

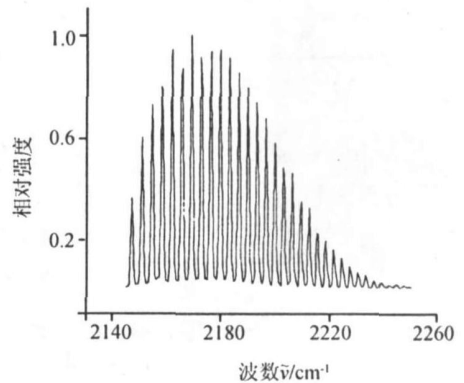


图 4 (实测)CO R 支谱线

对比图 1 和图 2, 图 3 和图 4 可以看出: 卷积后光谱被展宽, 并且基线产生畸变, 势必会影响各谱线的相对强度。

4 去卷积

图 4 是加拿大 BOMEM 公司的 MR-154 傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 1cm^{-1} 时实测的一氧化碳转振光谱的 R 支, 为了测定仪器线型 $f(\bar{\nu})$, 用该仪器, 同样是 1cm^{-1} 的分辨率下, 我们测量一激光脉冲光谱, 并将其平移和归一化后做为仪器线型 $f(\bar{\nu})$, 见图 5。

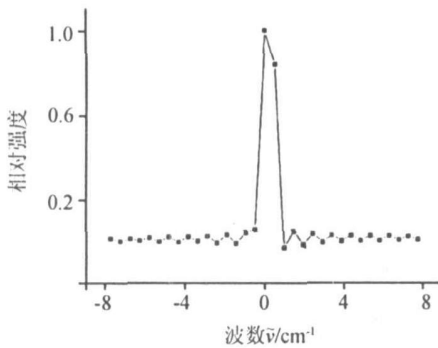
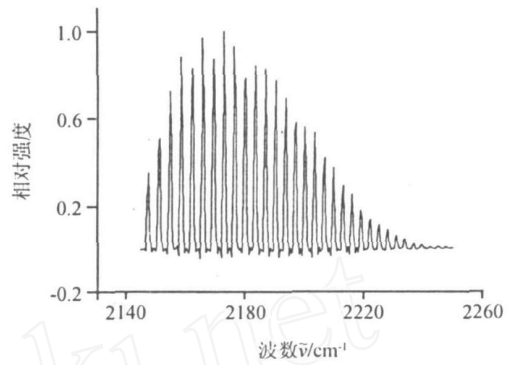
图 5 MR-154 (1cm⁻¹) 仪器线型

图 6 去卷积后 CO R 支谱线

应用 Origin 软件对图 4 和图 5 数据进行去卷积运算, 运算结果见图 6。

比较图 4 和图 6 可以看出, 去卷积后基线的畸变得到了很好的矫正, 谱线宽度有一定的压窄; 但谱线与图 3 比仍是参差不齐, 我们通过光谱拟合将其进一步的改善。

5 光谱拟合

转振光谱精细结构中的每条谱线都是一条非常尖锐的峰, 由于仪器采样率低, 可能使得某条本来很强的谱线的尖峰被削掉, 见图 7。

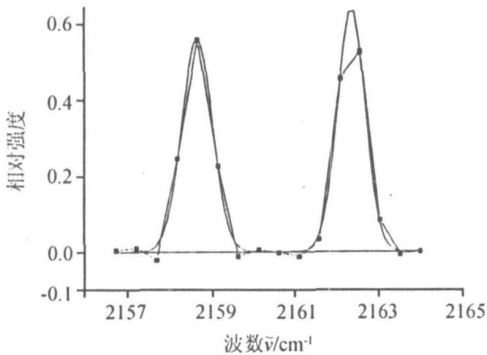


图 7 图 6 中两谱线及拟合后谱线的放大

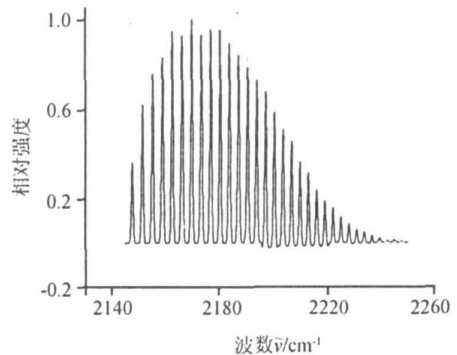


图 8 高斯拟合结果

因为谱线为高斯线型, 我们利用 Origin 软件对每条谱线进行高斯线型拟合, 结果见图 8, 图 8 与图 4 相比光谱质量得到了很好的改善, 说明此处理方法是可行的。

6 结论

本文的创新点在于, 结合仪器线型函数去卷积, 对每条谱线进行高斯拟合, 较为成功地弥补了由于仪器采样率低而引起的谱线失真, 调整了基线位置, 使测量光谱更接近实际光谱, 达到精确测量的目的。

参考文献

- [1] 吴谨光主编 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上册)——傅里叶变换光谱学的基本原理(沈学础) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994 442
- [2] 朱军, 刘文清, 刘建国等 FTIR 光谱拟和方法在反演气体浓度中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1573
- [3] 高闯光, 刘文清, 张天舒, 刘建国, 陆亦怀, 朱军, 连悦, 陆钊 傅里叶变换红外光谱法被动遥测大气中 VOC [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(7): 1042
- [4] 徐守时编著 信号与系统[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999

Application of Deconvolution and Fit-Gaussian in FTIR Spectra Processing

LU ZhiMing GAO Min-Guang XU Liang ZHANG Tian-Shu

(Key Lab of Environment Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract The rationale fourier transform infrared spectroscopy, and the two reasons of truncation of interferogram; and undersampling of the instrument were studied and discussed. The deconvolution and fit-gaussian for the spectrum were applied to improve the spectra, in order to more approach to the actual spectrum and thus increases the accuracy for the measurements.

Key words Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Convolution, Deconvolution, Fit-Gaussian.

封四: “保质、高效 ——《光谱实验室》主要特色”的附件 2

冒牌商品与“挂名主编”

提起冒牌货,人们都深恶痛绝。所谓冒牌货,金玉其外,败絮其中是也。随着商品经济的发展,冒牌“家族”不断发展壮大,其子孙们在物质领域里异常活跃,在精神领域里也不甘落后。

主编者,无疑是一本书的总设计师,他的职责应是:(1)对全书的主导思想、体系、结构,乃至主要观点提出自己的总体设想;(2)对作者队伍进行筛选;(3)负责该书的统稿、修改,进行最后把关;等等。舍此之外的“主编”们,恐怕其中的多数不过是“挂名主编”而已!

“挂名主编”有这样两种主要表现形式:

其一,请名人当主编。

因自己的知名度不够,为了提高大作的身价,也借以提高自己,把某某名人捧到主编的位置上,自己作为副主编出现。一些知名人士对此也津津乐道,既可以借别人的成果出风头,又可得到一笔相当可观的稿酬,高兴了看看稿子,不高兴点头应允就是了。不费吹灰之力,何乐而不为?这种形式的“挂名”称之为互相利用。

其二,请某领导作主编。

近两年来,图书市场不景气,学术著作订数暴跌,一些穷秀才们既无权,又无钱,想出书比登天还难。俗话说:车到山前必有路。秀才们想到近年来时髦起来的“挂靠”,就来个“挂靠”试试吧。请某某书记、某某局长来当主编,既可得到一大笔科研经费,又可以通过领导机关发个文,解决发行困难,可谓一箭双雕。一些领导也可借此往自己脸上贴贴金,以示自己尊重知识、学识渊博。这种“挂名”可称权力与知识的等价交换。

“挂名主编”名目繁多,花样不断翻新,但总归是冒牌货。在下斗胆说一句:这是文化界的一种不正之风!希望出版界同仁给予高度重视,也希望那些“挂名主编”们自重。

(原载 1990 年 2 月 21 日《新闻出版报》,作者:隋新,本刊有删节)

本刊主编点评:由此看来,历史上的司马迁真有点“迂腐”而不太识“时务”。“史记”若主动请刘彻(汉武帝)任主编,自己任副主编,既可以提高“史记”的身价,自己又可免遭许多麻烦(如宫刑),还可捞到一大笔经费。另一方面看来,似乎刘彻这个封建皇帝也还有一点自知之明:他没有凭借自己的崇高皇权,暗示司马迁,应当将“史记”的“主编”头衔让给自己,以显示“皇上”学识渊博,尊重知识,尊重人才。