

wtEXAFS 使用指南

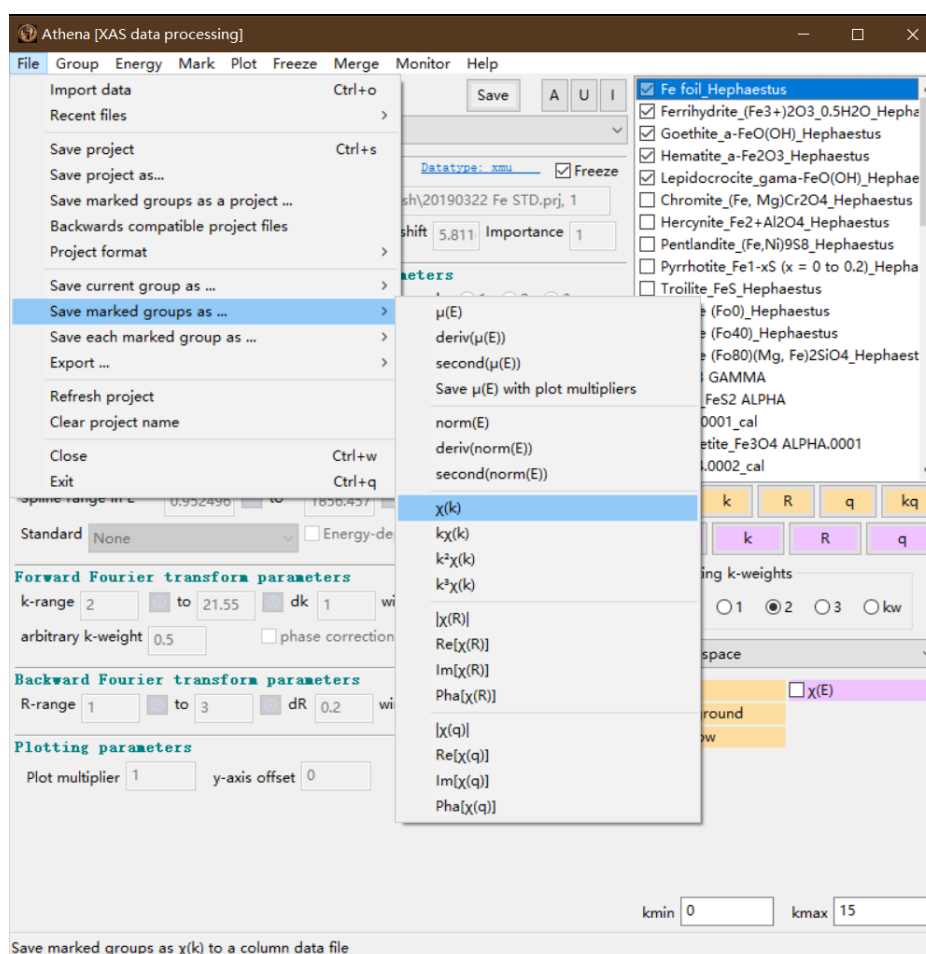
1. 运行 wtEXAFS

EXAFS 实际是电子波的信号，非常适合用小波变换进行分析。虽然常规的小波变换很难从 EXAFS 信号中获得定量的结果，但小波变换还是可以为我們提供更多的信息，这些信息能帮助我们进行 k 空间 LCF 和 EXAFS 建模等操作。

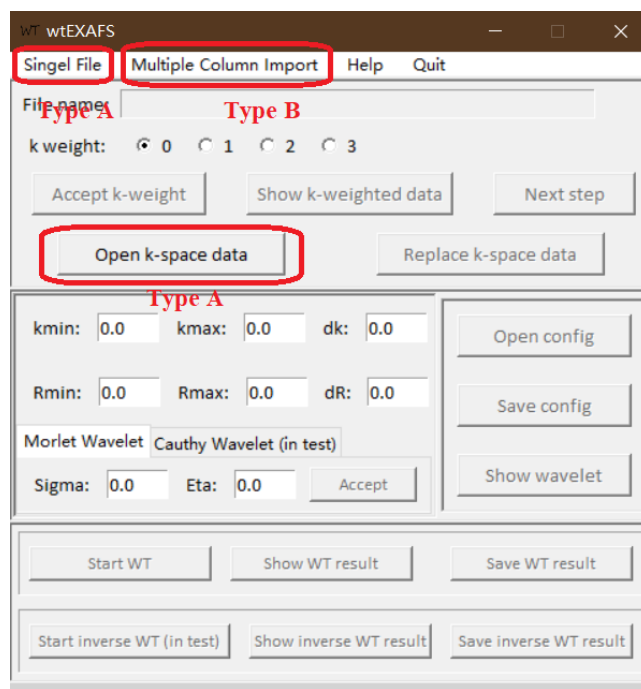
wtEXAFS 是一个用于 EXAFS 小波变换的 Windows 界面。下面我将介绍如何使用这个界面。

1.1 导入 $\chi(k)$ 数据

- 在 wtEXAFS 中，强烈建议使用*.chi 文件作为数据的导入。*.chi 文件可从 ATHENA（Ravel and Newville, 2005）中导出，如图所示：



- wtEXAFS 的主窗口显示如下，点击红框标示的按钮就可以导入数据。有 A 类和 B 类两种导入数据的方式。



➤ A 类——单文件模式:

✧ 打开至少有两列数据的*.txt/.chi 文件，一列是 k，另一列是 $\chi(k)$ ：

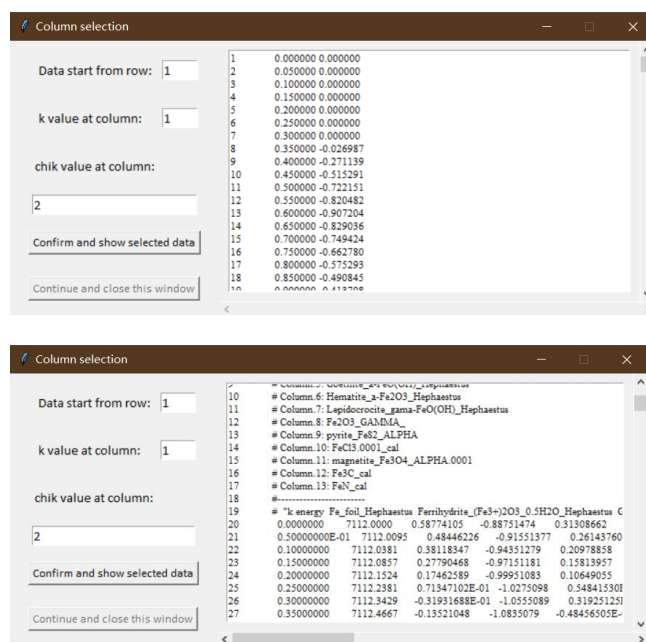
model.txt - 记事本

```
文件(F) 编辑(E) 格式(O) 查看(V) 帮助(H)
0.000000 0.000000
0.050000 0.000000
0.100000 0.000000
0.150000 0.000000
0.200000 0.000000
0.250000 0.000000
0.300000 0.000000
0.350000 -0.026987
0.400000 -0.271139
0.450000 -0.515291
0.500000 -0.722151
0.550000 -0.820482
0.600000 -0.907204
0.650000 -0.829036
0.700000 -0.749424
0.750000 -0.662780
0.800000 -0.575293
0.850000 -0.490845
0.900000 -0.413708
0.950000 -0.347966
1.000000 -0.292486
1.050000 -0.242646
1.100000 -0.191963
1.150000 -0.134659
1.200000 -0.067808
1.250000 0.004466
1.300000 0.073148
1.350000 0.126150
1.400000 0.154205
1.450000 0.164314
1.500000 0.156104
1.550000 0.143429
1.600000 0.135881
```

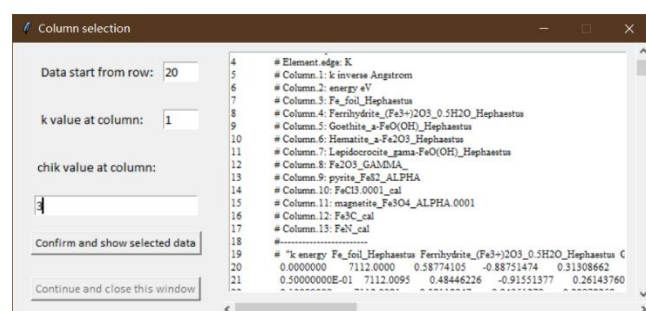
model.chi - 记事本

```
文件(F) 编辑(E) 格式(O) 查看(V) 帮助(H)
# XDI/1.0 Demeter/0.9.26
# Demeter.output_filetype: multicolumn chi(k)
# Element.symbol: Fe
# Element.edge: K
# Column.1: k inverse Angstrom
# Column.2: energy eV
# Column.3: Fe_foil_Hephaestus
# Column.4: Ferrihydrite_(Fe3+)2O3_0.5H2O_Hephaestus
# Column.5: Goethite_a-FeO(OH)_Hephaestus
# Column.6: Hematite_a-Fe2O3_Hephaestus
# Column.7: Lepidocrocite_gamma-FeO(OH)_Hephaestus
# Column.8: Fe2O3_GAMMA
# Column.9: pyrite_FeS2_ALPHA
# Column.10: FeCl3.0001_cal
# Column.11: magnetite_Fe3O4_ALPHA.0001
# Column.12: Fe3C_cal
# Column.13: FeN_cal
#-----
# "k energy Fe_foil_Hephaestus Ferrihydrite_(Fe3+)2O3_0.5H2O_Hephaestus G
pyrite_FeS2_ALPHA FeCl3.0001_cal magnetite_Fe3O4_ALPHA.0001 Fe3C_ca
0.000000 7112.0000 0.58774105 -0.88751474 0.31308662
0.50000000E-01 7112.0095 0.48446226 -0.91551377 0.26143760
0.10000000 7112.0381 0.38118347 -0.94351279 0.20978858
0.15000000 7112.0857 0.27790468 -0.97151181 0.15813957
0.20000000 7112.1524 0.17462589 -0.99951083 0.10649055
0.25000000 7112.2381 0.71347102E-01 -1.0275098 0.54841530E-1
0.30000000 7112.3429 -0.31931688E-01 -1.0555089 0.31925125E-1
0.35000000 7112.4667 -0.13521048 -1.0835079 -0.48456505E-01
0.22601724
0.40000000 7112.6096 -0.23848927 -1.0524444 -0.10010552
0.45000000 7112.7715 -0.34176806 -1.0021137 -0.15175454
0.50000000 7112.9525 -0.39764211 -0.95178307 -0.21558383
0.55000000 7113.1525 -0.43671904 -0.89223414 -0.28924476
```

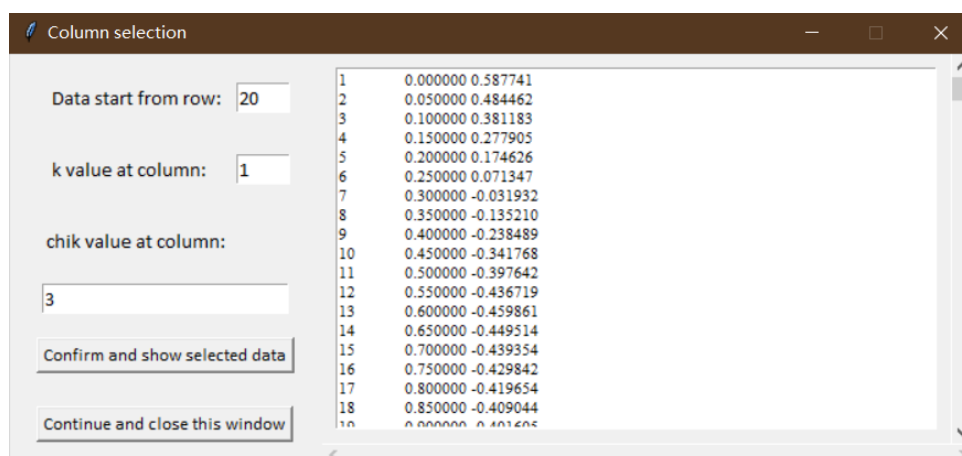
✧ 在 wtEXAFS 数据导入窗口中，行号将显示在数据显示框的左边。如下图所示：



✧ 可以在输入框中指定数据开始的行以及 k、chi(k)所在的列。比如：



✧ 点击“Confirm and show selected data”以刷新显示框：



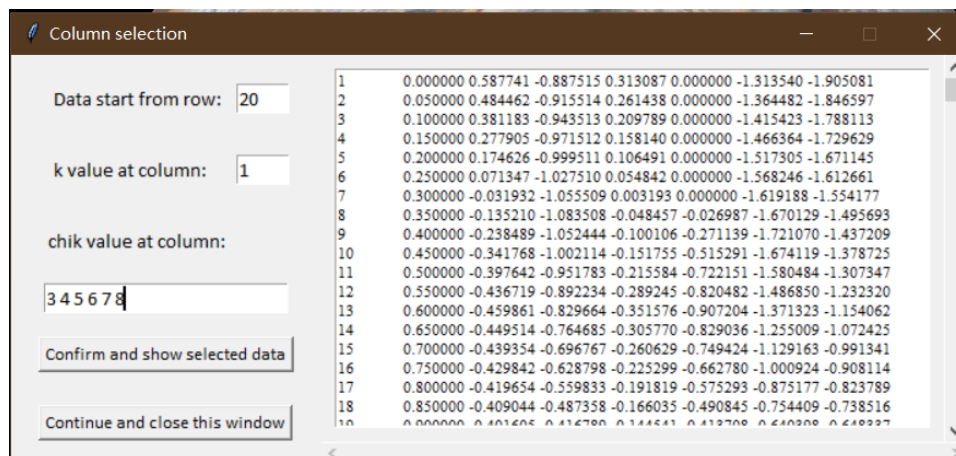
✧ 然后单击“Continue and close this window”，关闭窗口并返回到主窗口中以进行下一步操作。

➤ B类——多列数据模式:

- ✧ 该模式只能打开至少包含两列的*.chi 文件，一列是 k，其他列应是不同的 chi(k):

```
model.chi - 记事本
文件(F) 编辑(E) 格式(O) 查看(V) 帮助(H)
# XDI/1.0 Demeter/0.9.26
# Demeter.output_filetype: multicolumn chi(k)
# Element.symbol: Fe
# Element.edge: K
# Column.1: k inverse Angstrom
# Column.2: energy eV
# Column.3: Fe_foil_Hephaestus
# Column.4: Ferrihydrite_(Fe3+)2O3_0.5H2O_Hephaestus
# Column.5: Goethite_a-FeO(OH)_Hephaestus
# Column.6: Hematite_a-Fe2O3_Hephaestus
# Column.7: Lepidocrocite_gamma-FeO(OH)_Hephaestus
# Column.8: Fe2O3_GAMMA
# Column.9: pyrite_FeS2_ALPHA
# Column.10: FeCl3.0001_cal
# Column.11: magnetite_Fe3O4_ALPHA.0001
# Column.12: Fe3C_cal
# Column.13: FeN_cal
#-----
# "k energy Fe_foil_Hephaestus Ferrihydrite_(Fe3+)2O3_0.5H2O_Hephaestus Gr
pyrite_FeS2_ALPHA FeCl3.0001_cal magnetite_Fe3O4_ALPHA.0001 Fe3C_ca
0.000000 7112.0000 0.58774105 -0.88751474 0.31308862
0.50000000E-01 7112.0095 0.48446226 -0.91551377 0.26143760
0.10000000 7112.0381 0.38118347 -0.94351279 0.20978858
0.15000000 7112.0857 0.27790468 -0.97151181 0.15813957
0.20000000 7112.1524 0.17462589 -0.99951083 0.10649055
0.25000000 7112.2381 0.71347102E-01 -1.0275098 0.54841530E-1
0.30000000 7112.3429 -0.31931688E-01 -1.0555089 0.31925125E-1
0.35000000 7112.4667 -0.13521048 -1.0835079 -0.48456505E-01
0.22601724
0.40000000 7112.6096 -0.23848927 -1.0524444 -0.10010552
0.45000000 7112.7715 -0.34176806 -1.0021137 -0.15175454
0.50000000 7112.9525 -0.39764211 -0.95178307 -0.21558383
0.55000000 7113.1525 -0.43671904 -0.89223414 -0.28924476
```

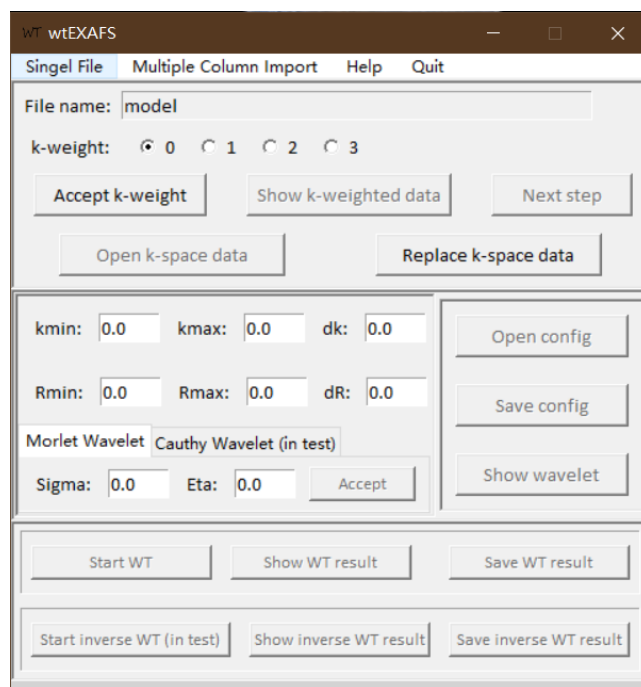
- ✧ 在这种模式下可以在输入框中指定数据开始的行以及 k、chi(k)所在的列。对于 chi(k)列，输入空格来分隔不同的列号，如下图所示:



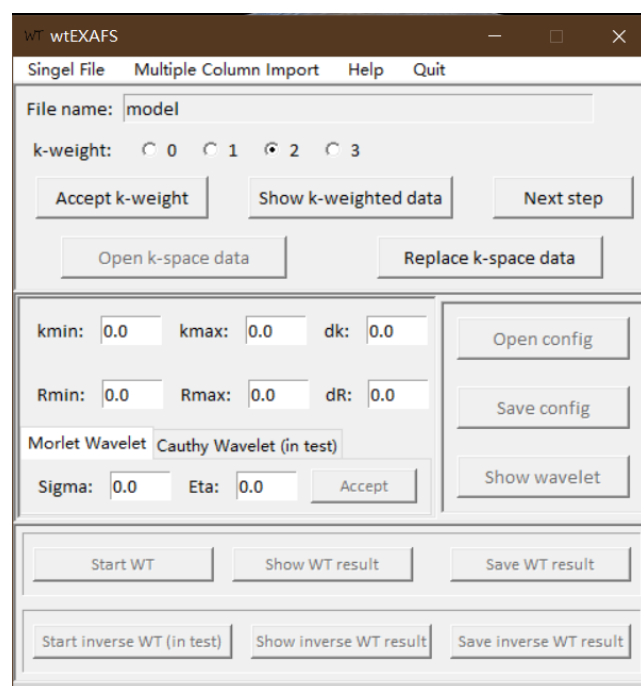
- ✧ 其余操作与单文件模式相同。

1.2 选择 k-weight

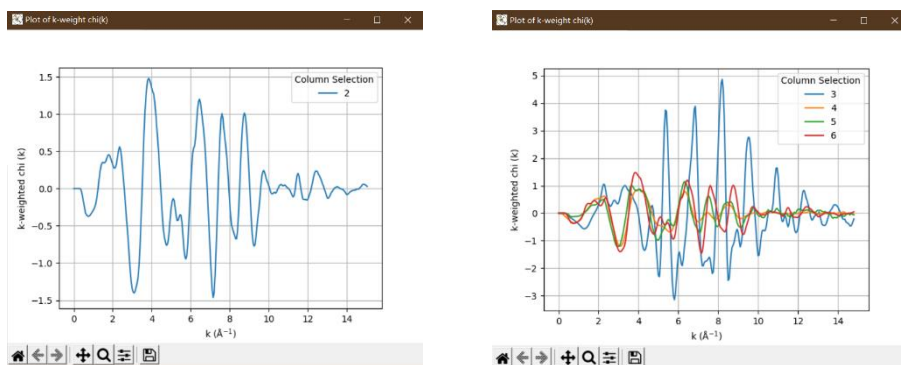
- 点击“Continue and close this window”按钮后，列选择窗口将被关闭并返回到主窗口。现在，我们可以在主窗口中看到文件名，同时“k-weight”的按钮和“Accept k-weight”按钮被激活。



- 接下来选择“**k-weight**”：如果导入的数据是 k 加权的（例如 $k^3\chi(k)$ ），**k-weight** 选择 0 即可；如果导入的数据不是 k 加权的，从 1、2、3 中选择。然后点击“**Accept k-weight**”进入下一步：



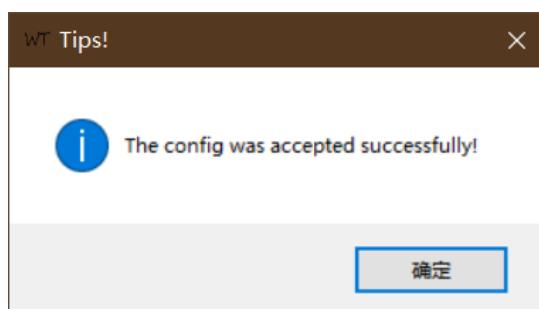
- 点击后，“**Show k-weighted data**”和“**Next step**”将被激活，此外还能点击“**Show k-weighted data**”来展示 k 加权后的数据：

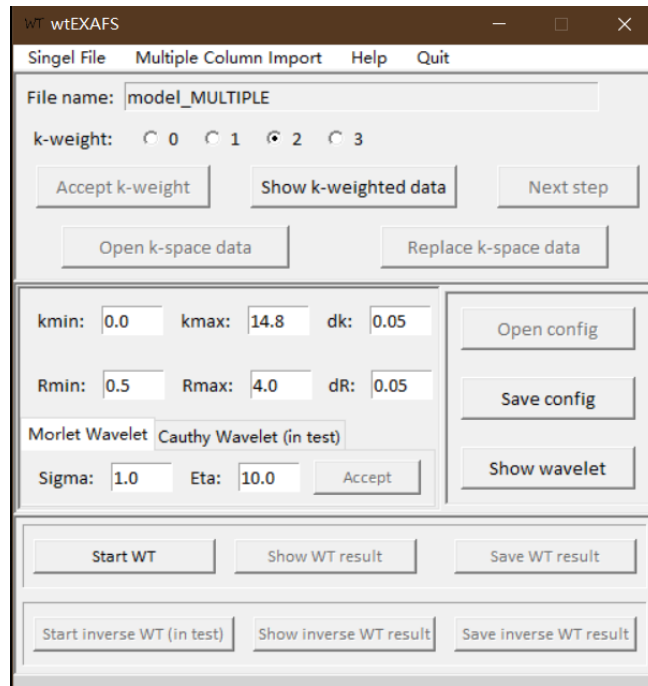


- 然后点击“Next step”，刷新参数输入框，现在可以向其中输入参数了：

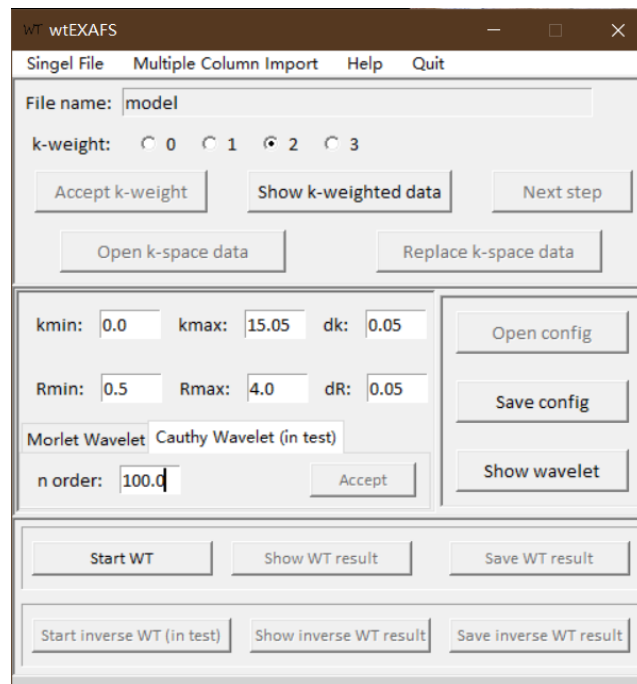
1.3 输入小波变换参数

- 在输入框中输入 **kmin/kmax/dk/Rmin/Rmax/dR** 的值。
- 在 Morlet 小波页面中输入 **Sigma/Eta** 的值，然后点击“Accept”。此时首先会弹出一个信息提示框，点击确认即可：

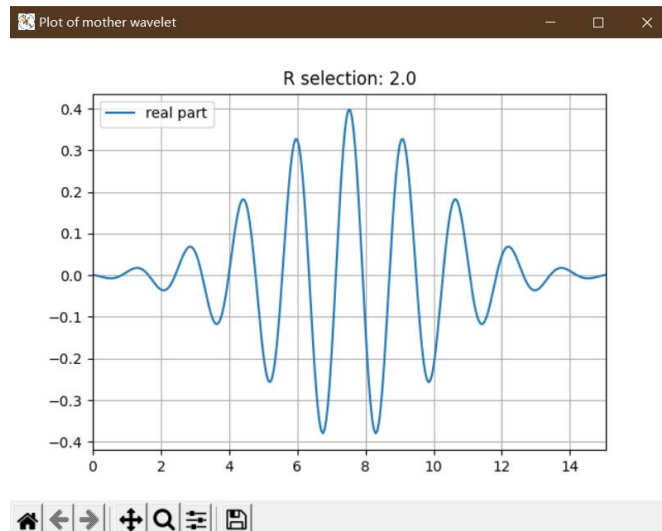
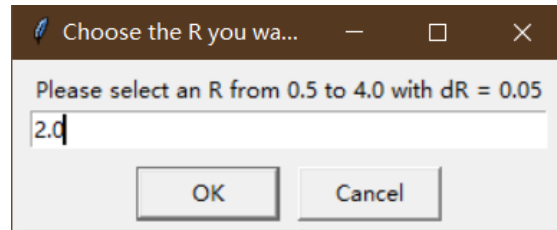




- 对于 Cauchy 小波，可以在对应页面中输入 **norder** 的值，然后点击“Accept”，同样会弹出一个信息提示框，点击确定即可：



- 然后“Save config”被激活，单击此按钮可以保存输入的配置。
- 同时“Show wavelet”也会被激活。点击此按钮后可以查看不同 **R** 值下小波族中子小波的图像：

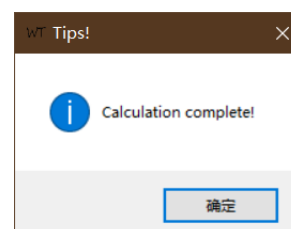
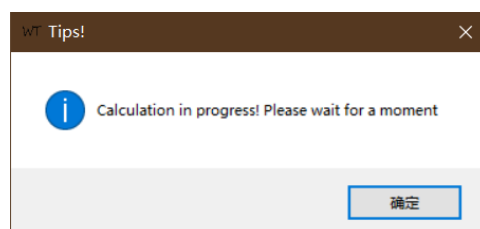


➤ **注意：**

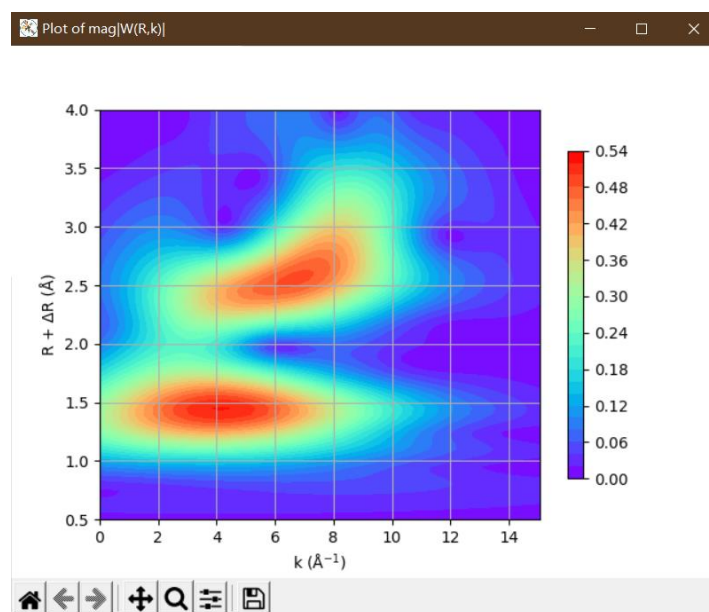
- ✓ **kmin** 和 **kmax** 的值不能超过导入的数据的范围；
- ✓ **Rmin** 和 **Rmax** 必须大于 0；
- ✓ **Sigma** 和 **Eta** 必须大于 0；
- ✓ **Norder** 必须大于 1；
- ✓ 如果不确定上述参数如何选择，保留默认值即可；
- ✓ 如果输入的 **dk** 与导入数据中 **k** 的数据间隔不一致，程序将会自动进行一维线性插值处理。

1.4 开始小波变换

- 完成上述操作后，“**Start WT**”被激活，直接点击该按钮就可以开始数据的小波变换了（通常运行 3~5 秒）。程序执行过程中会弹出两个提示框，确认即可：



- 然后就可以点击“Show WT result”来展示小波变换的结果了：



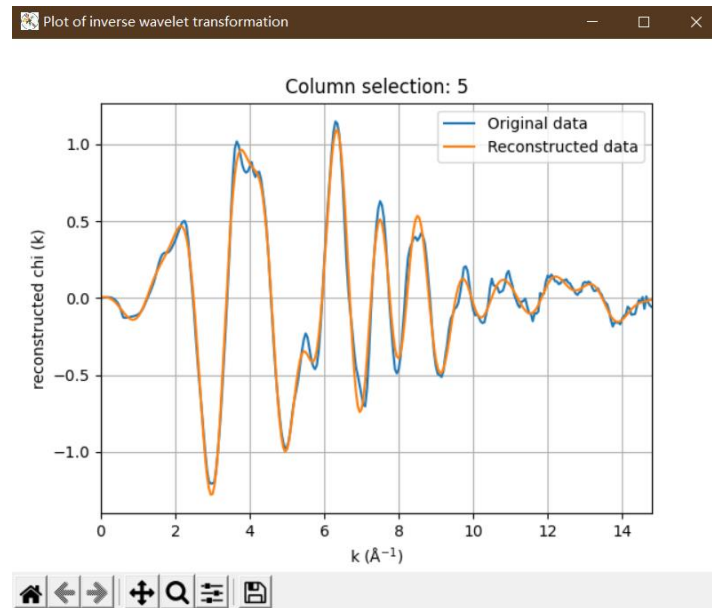
- 点击“Save WT result”可以以 txt 文件的格式保存小波变换的结果。该文件的结构如下（左边为单文件模式；右边为多列数据模式，coef_3 指原始数据文件中第 3 列数据的小波系数）。

wt_model.txt - 记事本			
文件(F)	编辑(E)	格式(O)	查看(V) 帮助(H)
<pre>-8.000000 0.500000 0.012605 -7.950000 0.500000 0.011638 -7.900000 0.500000 0.010870 -7.850000 0.500000 0.010491 -7.800000 0.500000 0.010483 -7.750000 0.500000 0.010720 -7.700000 0.500000 0.011091 -7.650000 0.500000 0.011481 -7.600000 0.500000 0.011773 -7.550000 0.500000 0.011863 k_value R_value wavelet_coef -7.400000 0.500000 0.010832 -7.350000 0.500000 0.010284 -7.300000 0.500000 0.009715 -7.250000 0.500000 0.009142 -7.200000 0.500000 0.008598 -7.150000 0.500000 0.008144 -7.100000 0.500000 0.007847 -7.050000 0.500000 0.007711 -7.000000 0.500000 0.007717 -6.950000 0.500000 0.007932 -6.900000 0.500000 0.008475 -6.850000 0.500000 0.009448 -6.800000 0.500000 0.010836 -6.750000 0.500000 0.012484 -6.700000 0.500000 0.014208 -6.650000 0.500000 0.015796 -6.600000 0.500000 0.017066 -6.550000 0.500000 0.017943 -6.500000 0.500000 0.018345 -6.450000 0.500000 0.018250 -6.400000 0.500000 0.017632</pre>			

wt_model_MULTIPLE.txt - 记事本						
文件(F)	编辑(E)	格式(O)	查看(V)	帮助(H)		
<pre>-8.000000 0.500000 0.090303 0.010383 0.003708 0.014085 -7.950000 0.500000 0.091110 0.010422 0.004116 0.013644 -7.900000 0.500000 0.091861 0.010463 0.004870 0.012785 -7.850000 0.500000 0.092552 0.010507 0.005792 0.011796 -7.800000 0.500000 0.093201 0.010547 0.006696 0.011010 -7.750000 0.500000 0.093825 0.010579 0.007393 0.010623 -7.700000 0.500000 0.094429 0.010597 0.007781 0.010616 -7.650000 0.500000 0.095007 0.010600 0.007788 0.010860 -7.600000 0.500000 0.095533 0.010593 0.007482 0.011240 -7.550000 0.500000 0.096017 0.010580 0.006884 0.011639 -7.500000 0.500000 0.096587 0.010562 0.006050 0.011937 k_value R_value coef_3 coef_4 coef_5 coef_6 -7.350000 0.500000 0.101728 0.010532 0.003606 0.011490 -7.300000 0.500000 0.105766 0.010550 0.003205 0.010968 -7.250000 0.500000 0.111247 0.010596 0.003085 0.010406 -7.200000 0.500000 0.117799 0.010693 0.003323 0.009823 -7.150000 0.500000 0.124638 0.010851 0.003841 0.009237 -7.100000 0.500000 0.130588 0.011076 0.004480 0.008681 -7.050000 0.500000 0.134382 0.011375 0.005183 0.008217 -7.000000 0.500000 0.135105 0.011742 0.005952 0.007915 -6.950000 0.500000 0.133013 0.012173 0.006738 0.007779 -6.900000 0.500000 0.129583 0.012663 0.007481 0.007784 -6.850000 0.500000 0.126166 0.013180 0.008258 0.008001 -6.800000 0.500000 0.123459 0.013696 0.009090 0.008551 -6.750000 0.500000 0.121513 0.014190 0.009889 0.009541 -6.700000 0.500000 0.119929 0.014624 0.010604 0.010955 -6.650000 0.500000 0.118419 0.014961 0.011128 0.012636 -6.600000 0.500000 0.117090 0.015174 0.011396 0.014393 -6.550000 0.500000 0.116097 0.015259 0.011410 0.016012 -6.500000 0.500000 0.115425 0.015229 0.011138 0.017306 -6.450000 0.500000 0.114889 0.015100 0.010641 0.018199 -6.400000 0.500000 0.114120 0.014877 0.010040 0.018608</pre>						

- 点击“Start inverse WT”可以根据小波的类型和小波变换系数重建

EXAFS 谱。但是，目前的算法可能有点问题，因为重建的方式与逆小波变换的公式不一样，而且我也搞不清楚为什么我写的算法能够奏效:(



2. wtEXAFS 的更多细节（持续更新）

本节将会介绍 wtEXAFS 中的一些细节。

2.1 程序运行中产生的临时文件列表

程序运行过程中产生的重要文件可以在 **resources** 文件夹中找到：

➤ **col_selection.txt**

一个单列数据文件，用来记录用户输入的列。

➤ **energy_coef.txt**

一个用来记录能量归一化系数的单列文件，每一行的值根据 R 以及对应的 $\sqrt{2R/\eta}$ （Morlet 小波）或 $\sqrt{2R/n}$ （Cauchy 小波）进行确定。

➤ **mesh.txt**

用来记录小波系数矩阵形状的单列文件。

➤ **temp_iWT.txt**

用来记录 k 值以及逆小波变换重构的 $\chi(k)$ 值的多列数据文件。

➤ **temp_k.txt**

用来记录 k 值以及原数据文件中 $\chi(k)$ 值的多列数据文件。

➤ **temp_kW.txt**

用来记录 k 值以及 k 加权后 $\chi(k)$ 值的多列数据文件。

➤ **temp_kWforWT.txt**

用来记录 k 值以及 k 加权后 $\chi(k)$ 值（根据用户参数进行切割和补零）的多列数据文件。

➤ **temp_MotherWavelet.txt**

用来记录小波族的多列数据文件。其中列增加的方向是 k 增加的方向，而行增加的方向是 R 增加的方向。

➤ **temp_paras.txt**

一个用来临时记录自定义输入参数的文件。

➤ **temp_WT.txt**

用来记录 k 值、 R 值以及对应的小波变换系数值（模）的多列数据文件。

➤ **temp_WT_c.txt**

用来记录 k 值、 R 值以及对应的小波变换系数值（复数形式）的多列数据文件。

➤ **wavelet_fft.txt**

用来记录母小波快速傅里叶变换结果的两列数据文件。

2.2 重要的公式

➤ **Morlet 小波**

复 Morlet 小波的形式为：

$$\Psi(k') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} (e^{i\eta k'} - e^{\left(\frac{-\eta^2\sigma^2}{2}\right)}) e^{\left(\frac{k'^2}{2\sigma^2}\right)}$$

在 wtEXAFS 中， $e^{\left(\frac{-\eta^2\sigma^2}{2}\right)}$ 项被舍去，因为对于 $\eta\sigma > 10$ 时，该项的值极小，在计算中可以忽略不计：

$$\Psi(k') = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{i\eta k'} e^{\left(\frac{k'^2}{2\sigma^2}\right)}$$

参数 σ （wtEXAFS 中的 **Sigma**）高斯型包络的半宽，参数 η （wtEXAFS 中的 **Eta**）则表示信号的振荡次数（即频率）。

➤ **Cauchy 小波**

复 Cauchy 小波的形式为：

$$\Psi(k') = \left(\frac{i}{k' + 1} \right)^{n+1}$$

参数 n 控制着小波的分辨率（wtEXAFS 中的 **norder**）。

➤ **连续小波变换**

对于 k^n 加权的 EXAFS 光谱信号，其连续小波变换的形式为：

$$W_{\chi}^{\psi}(b, a) = \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty}^{+\infty} k'^n \chi(k') \bar{\Psi}\left(\frac{k' - b}{a}\right) dk'$$

参数**b**为 **k** 空间中的平移因子，参数**a**是所选母小波的尺度因子，控制着小波的频率。 $\bar{\Psi}$ 是 Ψ 的共轭（小波是复数形式的， $\bar{\Psi}$ 与 Ψ 中的元素有着相同的实部和相反的虚部）。

参数**b**和**a**分别与 **k** 空间和 **R** 空间相关联。**b**对应于 **k** 空间的数值，与 **k** 具有相同的量纲（即**b** = **k**），而**a**则定义为：

$$a = \frac{\omega_0}{\omega} = \frac{2\pi\omega_0}{2\pi\omega} = \frac{\eta}{2R} (\text{for Morlet}) \text{ or } = \frac{n}{2R} (\text{for Cauchy})$$

ω_0 是母小波的角频率， ω 是子小波的角频率。子小波的角频率与原子间距离**R**存在以下关系关系： $\omega = 2R$ 。

因此， $W_{\chi}^{\psi}(b, a)$ 可被改写为：

$$W_{\chi}^{\psi}(k, R) = \sqrt{\frac{2R}{2\pi\omega_0}} \int_{-\infty}^{+\infty} k'^n \chi(k') \bar{\Psi}\left[\frac{2R(k' - k)}{2\pi\omega_0}\right] dk'$$

其中 $2\pi\omega_0$ 在 Morlet 小波中代表 η ，而在 Cauchy 小波中表示为 n 。在程序实现时，通常使用该式的离散形式进行表达：

$$W_{\chi}^{\psi}[k, R] = C_{energy} \Delta k'[i] \sum_{i=0}^{N-1} chi[i] \bar{\Psi}\left[\frac{2R(k'[i] - k)}{2\pi\omega_0}\right]$$

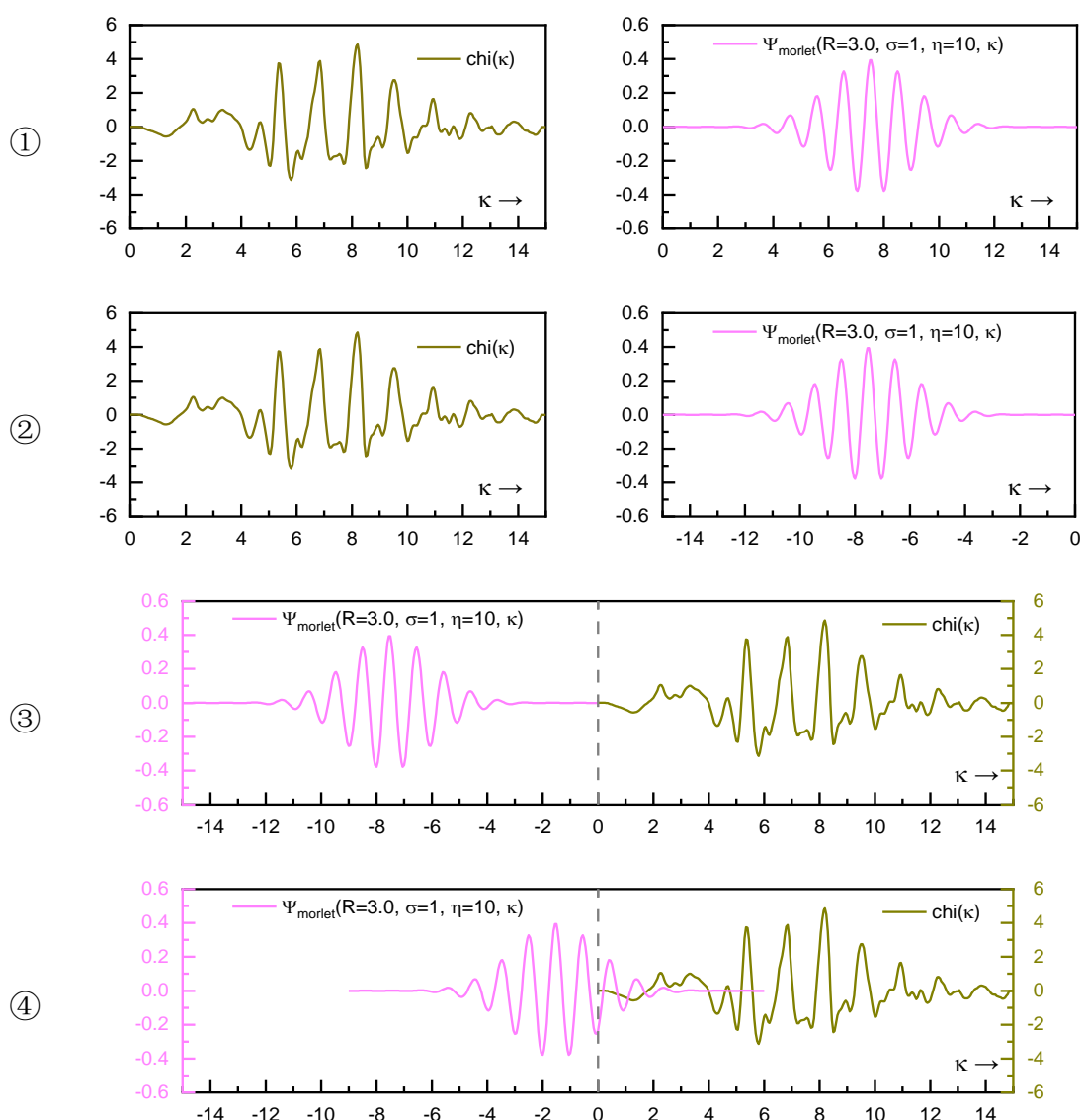
$k'[i]$ 代表 **k** 数据的序列， $chi[i] = k'[i]^n \chi(k'[i])$ 代表 $chi(k)$ 数据的序列，这两种序列从文件 **temp_kWforWT.txt** 中导入（见节 2.1）。其中*i*是 **k** 数据序列的计数，从 0 到 N-1，N 则是 **k** 序列的长度。 $\Delta k'[i]$ 是 **k** 序列中的数据间隔，即 **wtEXAFS** 中用户自定义的 **dk**。 C_{energy} 是从文件 **energy_coef.txt** 中导入的值（见节 2.1）。

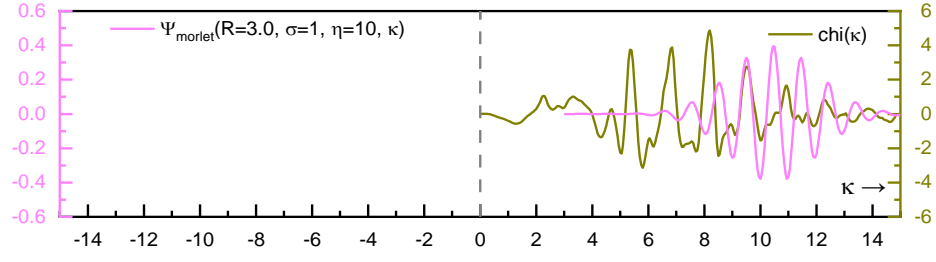
2.3 算法实现

➤ CWT（连续小波变换）

小波变换的定义告诉我们可以通过卷积来实现小波变换。接下来，我将以 EXAFS 信号（ $chi([k'[i]])$ ）和子 Morlet 小波 $\Psi(R=3, \sigma=1, \eta=10, k'[i])$ 的卷积为例进行介绍：

- ✧ 首先用一个虚拟变量 κ 来表示上述两个函数。
- ✧ 反转其中一个函数 $\Psi(\kappa) \rightarrow \Psi(-\kappa)$ ，对于 Morlet 小波和 Cauchy 小波来说，该操作不会改变它们的形状。
- ✧ 向其中增加 k 偏移，使得 $\Psi(k - \kappa)$ 可以在 k 空间中“滑动”。
- ✧ 从 $-\infty$ 开始，将 k “滑”向 $+\infty$ 。在“滑动过程”中计算两个函数乘积的积分。即，计算对于不同的 k 的条件下 $chi(\kappa)$ 被子小波 $\Psi(k - \kappa)$ 加权后全空间中图形的面积（注意，在小波的支持区间外，小波的值为0，因此加权后的函数值也为零，这部分图形对面积无贡献）。





实际计算时需要将卷积结果乘以 \mathbf{dk} 和 C_{energy} ，这样便可以得到 $W_{\chi}^{\psi}[k, R = 3]$ 的序列。为了得到最终的小波系数矩阵 $W_{\chi}^{\psi}[k, R]$ 还需要对其他 R 值的子小波进行上述操作。最终的小波系数矩阵 $W_{\chi}^{\psi}[k, R]$ 有 \mathbf{X} 列（ $\mathbf{X} = (kmax - kmin + 16 + dk)/dk$ ）以及 \mathbf{Y} 行（ $\mathbf{Y} = (Rmax - Rmin + dR)/dR$ ）。

参考文献:

- 1 Ravel B. and Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.* 12, 537–541.
- 2 Munoz M., Argoul P. and Farges F. (2003) Continuous cauchy wavelet transform analyses of EXAFS spectra: A qualitative approach. *Am. Mineral.* 88, 694–700.
- 3 Funke H., Scheinost A. C. and Chukalina M. (2005) Wavelet analysis of extended x-ray absorption fine structure data. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71, 1–7.
- 4 Funke H., Chukalina M. and Scheinost A. C. (2007) A new FEFF-based wavelet for EXAFS data analysis. *J. Synchrotron Radiat.* 14, 426–432.
- 5 Timoshenko J. and Kuzmin A. (2009) Wavelet data analysis of EXAFS spectra. *Comput. Phys. Commun.* 180, 920–925.
- 6 Xia Z., Zhang H., Shen K., Qu Y. and Jiang Z. (2018) Wavelet analysis of extended X-ray absorption fine structure data: Theory, application. *Phys. B Condens. Matter* 542, 12–19.
- 7 Arts L. P. A. and van den Broek E. L. (2022) The fast continuous wavelet transformation (fCWT) for real-time, high-quality, noise-resistant time–frequency analysis. *Nat. Comput. Sci.* 2, 47–58.
- 8 <https://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM20/Software/Wavelets>
- 9 <http://perso.u-pem.fr/farges/wav/>
- 10 <https://github.com/hellozhaoming/wtexas>
- 11 <https://github.com/wangmiaoX/wavelet-transform-exafs>
- 12 <http://en.volupedia.org/wiki/Convolution>