

# LCF软件的使用

Linear combination fitting

**区间选择**  
Fit range:  to

**空间选择**  
Fitting space:  norm  $\mu(E)$   deriv  $\mu(E)$    $\chi(k)$

Standards   Fit results   Combinatorics   Sequence

	Standards	Weight	E0	Fit E0	Required
1:	Au foil	0.342	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2:	Au3 Cl aq	0.418	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3:	Au hydroxide	0.050	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4:	Au sulphide	0.190	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5:	None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**标样操作**

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# LCF软件的使用



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

## Options

- Plot weighted components
- Plot residual
- All weights between 0 and 1
- Force weights to sum to 1
- Add a linear term after E0
- All standards share an E0

Add noise  to data

Information content

## Combinatorics

Use at most  standards

Reset

## Actions

Fit this group

Fit all combinations

Fit marked groups

Save fit as column data

Plot data and sum

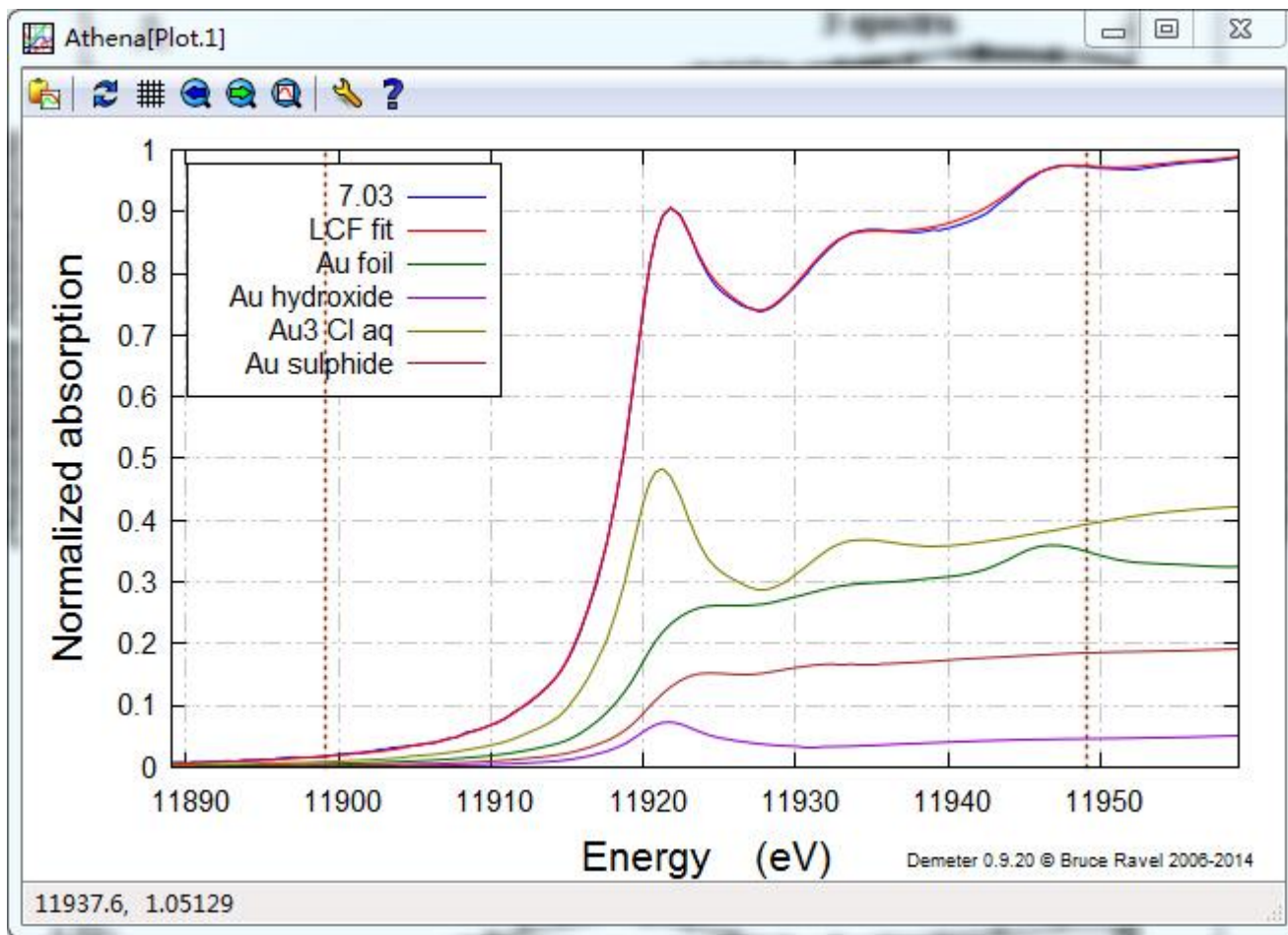
Plot data and sum in R

Make group from fit

Use marked groups

Document section: LCF

# LCF软件的使用



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# LCF软件的使用



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

## Actions

Fit this group

Fit all combinations

Fit marked groups

Save fit as column data

Plot data and sum

Plot data and sum in R

Make group from fit

Use marked groups

Document section: LCF

可以用所选标样的各种组合对数据进行拟合从而得出最优的标样组合。



# LCF软件的使用

Standards	R-factor	Reduced chi-square
A,C,D,I	6.06e-005	8.8e-006
A,C,D,H	6.74e-005	9.8e-006
A,C,D,G	8.23e-005	1.2e-005
A,C,E,I	0.0001565	2.28e-005
A,C,E,G	0.0001715	2.5e-005
A,C,E,H	0.0001776	2.59e-005
A,C,D,F	0.0001823	2.66e-005
A,C,F,G	0.0002092	3.05e-005
A,C,F,I	0.000219	3.19e-005

#	Standard	Weight	E0
A	Au foil	0.347 (0.009)	0.000 (0.000)
B	Au1 Cl		
C	Au3 Cl aq	0.432 (0.005)	0.000 (0.000)
D	Au hydroxide	0.056 (0.003)	0.000 (0.000)
E	Au cyanide		
F	Au thiocyanide		
G	Au sulphide		
H	Au thiosulphate aq		
I	Au thiomalate aq	0.165 (0.149)	0.000 (0.000)

结果差不多，还需结合其它手段进一步确认

通过PCA分析可知，标样E是不可能符合的！！



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014



中国科学院高能物理研究所

# 需要注意的一些问题

- ✓ 可靠、高信噪比的数据
- ✓ 标准样品谱要齐全
- ✓ 样品和标样数据最好是在同一机器、同一批次采集
- ✓ 结晶性不好的样品，例如一下环境样品，需要准备模型化合物

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# LCF软件的使用

## PCA和LCF应用举例

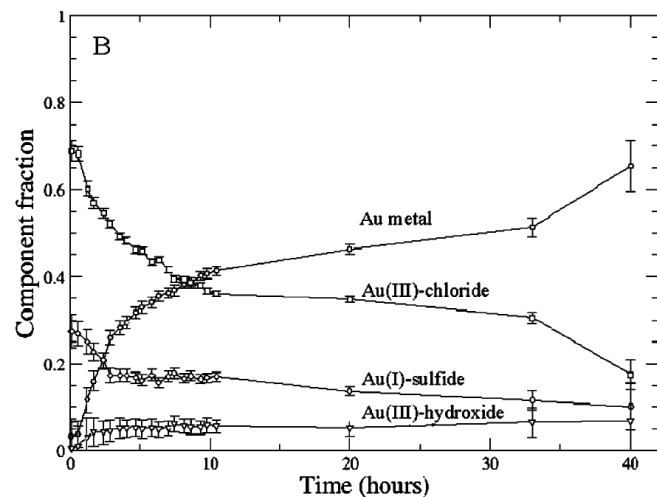
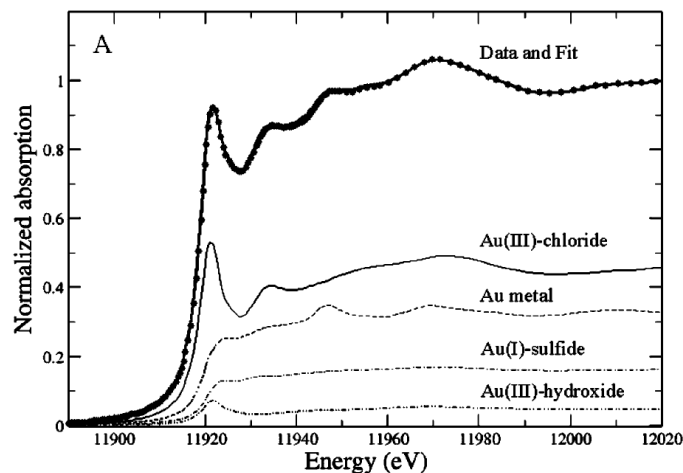


中国科学院高能物理研究所

# 应用举例

## 藻青菌对金的生物富集机制

- ✓ 氯金酸溶液加入藻青菌
- ✓ 利用TEM、原位吸收谱等方法来对这一富集机制进行研究
- ✓ 足够多的标准样品，溶液
- ✓ 通过原位吸收谱证实了在藻青菌对氯金酸的还原过程中有中间产物的金的生成——硫化金
- ✓ 这一生物富集过程和很多地下金矿的形成非常类似



Maggy F. Lengke, Bruce Ravel et al. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40, 6304-6309

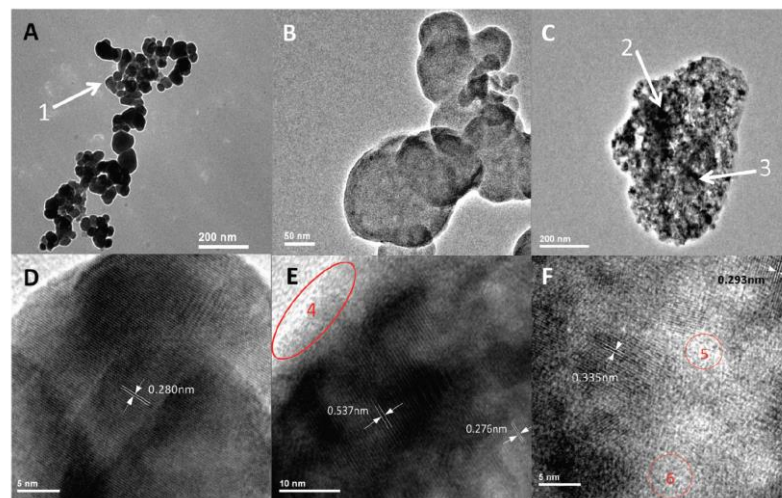
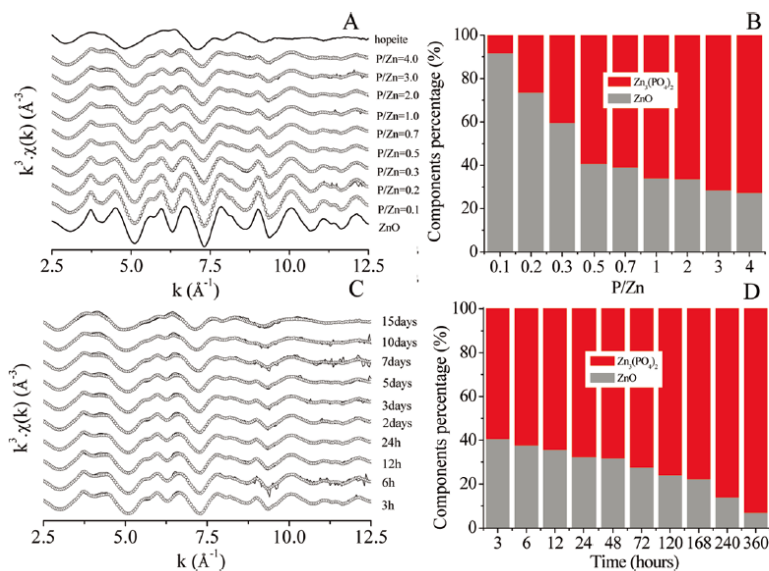


中国科学院高能物理研究所



## Dissolution and Microstructural Transformation of ZnO Nanoparticles under the Influence of Phosphate

Jitao Lv,<sup>†</sup> Shuzhen Zhang,<sup>\*,†</sup> Lei Luo,<sup>†</sup> Wei Han,<sup>†</sup> Jing Zhang,<sup>‡</sup> Ke Yang,<sup>§</sup> and Peter Christie<sup>||</sup>



- 研究了磷酸盐对ZnO纳米颗粒的溶解和微观结构的转变
- ZnO纳米颗粒的毒性和其溶解在溶液中的Zn<sup>2+</sup>的浓度以及其纳米尺度效应有关
- 磷酸盐使得ZnO发生了团聚以及可以使得Zn<sup>2+</sup>的释放减少

Jitao Lv, Shuzhen Zhang, et al. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 7215–7221



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

# 分峰拟合

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 分峰拟合的基本原理

- ◆ 将近边吸收谱线看成是若干个数学函数的组合
- ◆ 这些数学函数本身没有物理意义，但拟合之后各自代表一定的物理意义
- ◆ 主要用于近边吸收谱的边前峰和白线峰的分析



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

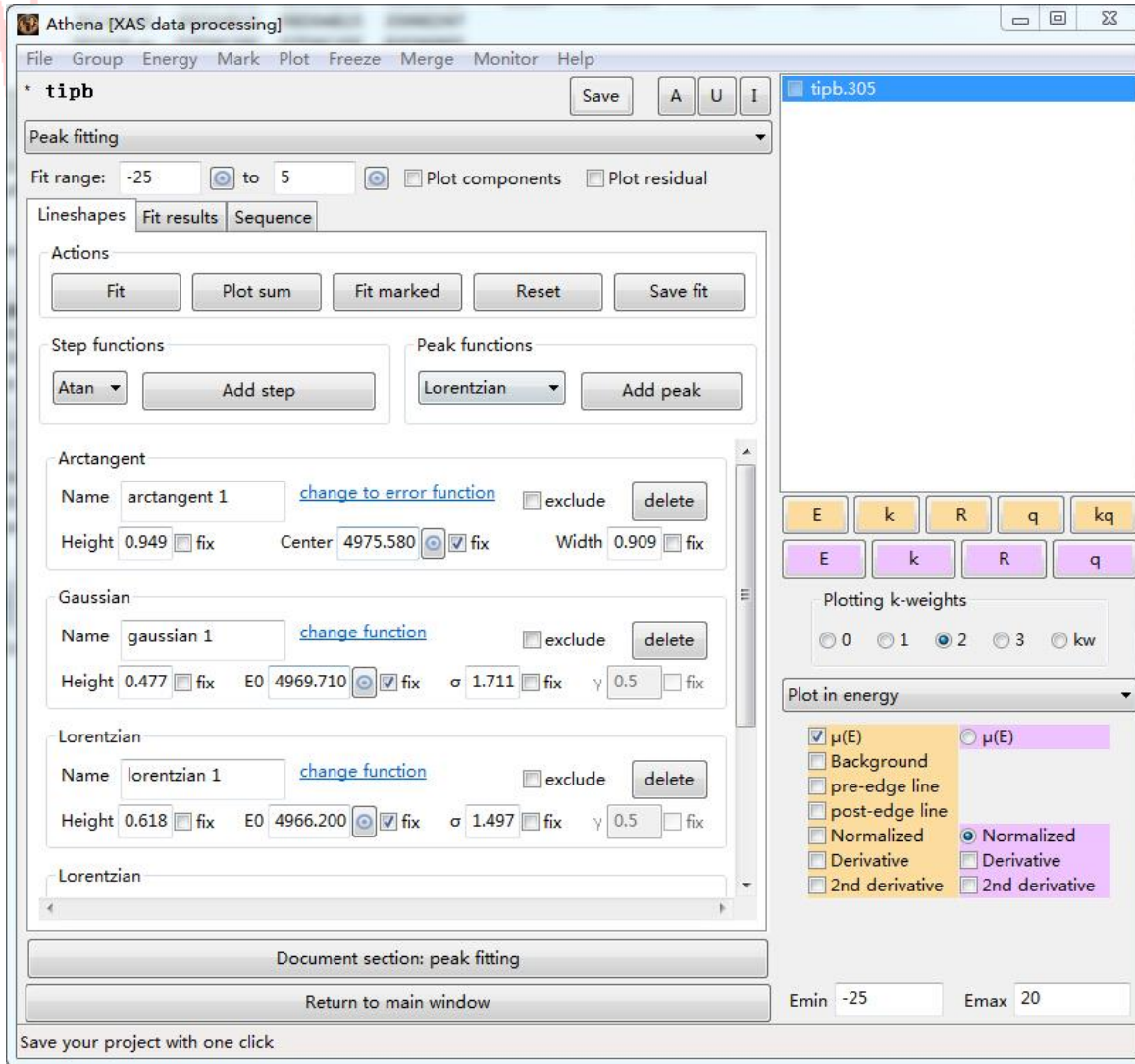
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014



中国科学院高能物理研究所

# 分峰拟合的软件使用



- Step functions
  - ✓ arc tangent
  - ✓ error function

- ◆ Peak functions
  - ✓ Gaussian
  - ✓ Lorentzian
  - ✓ pseudo-Voigt

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 分峰拟合的软件使用



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

The screenshot shows the 'Peak fitting' software interface. It features a 'Fit range' section with input fields for '-25' and '5', and checkboxes for 'Plot components' and 'Plot residual'. Below this are tabs for 'Lineshapes', 'Fit results', and 'Sequence'. The 'Actions' section contains buttons for 'Fit', 'Plot sum', 'Fit marked', 'Reset', and 'Save fit'. The 'Step functions' section has a dropdown menu set to 'Atan' and an 'Add step' button. The 'Peak functions' section has a dropdown menu set to 'Lorentzian' and an 'Add peak' button. Annotations in blue boxes with red text point to these features: '选择分峰拟合范围' (Select peak fitting range) points to the fit range inputs; '作图选项' (Plotting options) points to the 'Plot components' and 'Plot residual' checkboxes; '功能按钮' (Function buttons) points to the 'Fit', 'Plot sum', 'Fit marked', 'Reset', and 'Save fit' buttons; and '两类函数' (Two types of functions) points to the 'Step functions' and 'Peak functions' sections.

主操作界面



中国科学院高能物理研究所

# 分峰拟合的软件使用



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

可以改变所使用的函数

The screenshot shows two function configuration panels. The top panel is for an 'Arctangent' function, and the bottom is for a 'Gaussian' function. Both panels have a 'Name' field, a 'change function' link, and 'exclude' and 'delete' buttons. The 'Arctangent' panel has fields for 'Height' (0.949), 'Center' (4975.580), and 'Width' (0.909). The 'Gaussian' panel has fields for 'Height' (0.477), 'E0' (4969.710), ' $\sigma$ ' (1.711), and ' $\gamma$ ' (0.5). Red boxes highlight the 'change to error function' link in the Arctangent panel and the 'E0' field in the Gaussian panel. Green arrows point from the text boxes to these elements.

对应吸收边位置

峰的中心

注意:

- 要先选定中心才能拟合
- 一般情况下E0是固定的

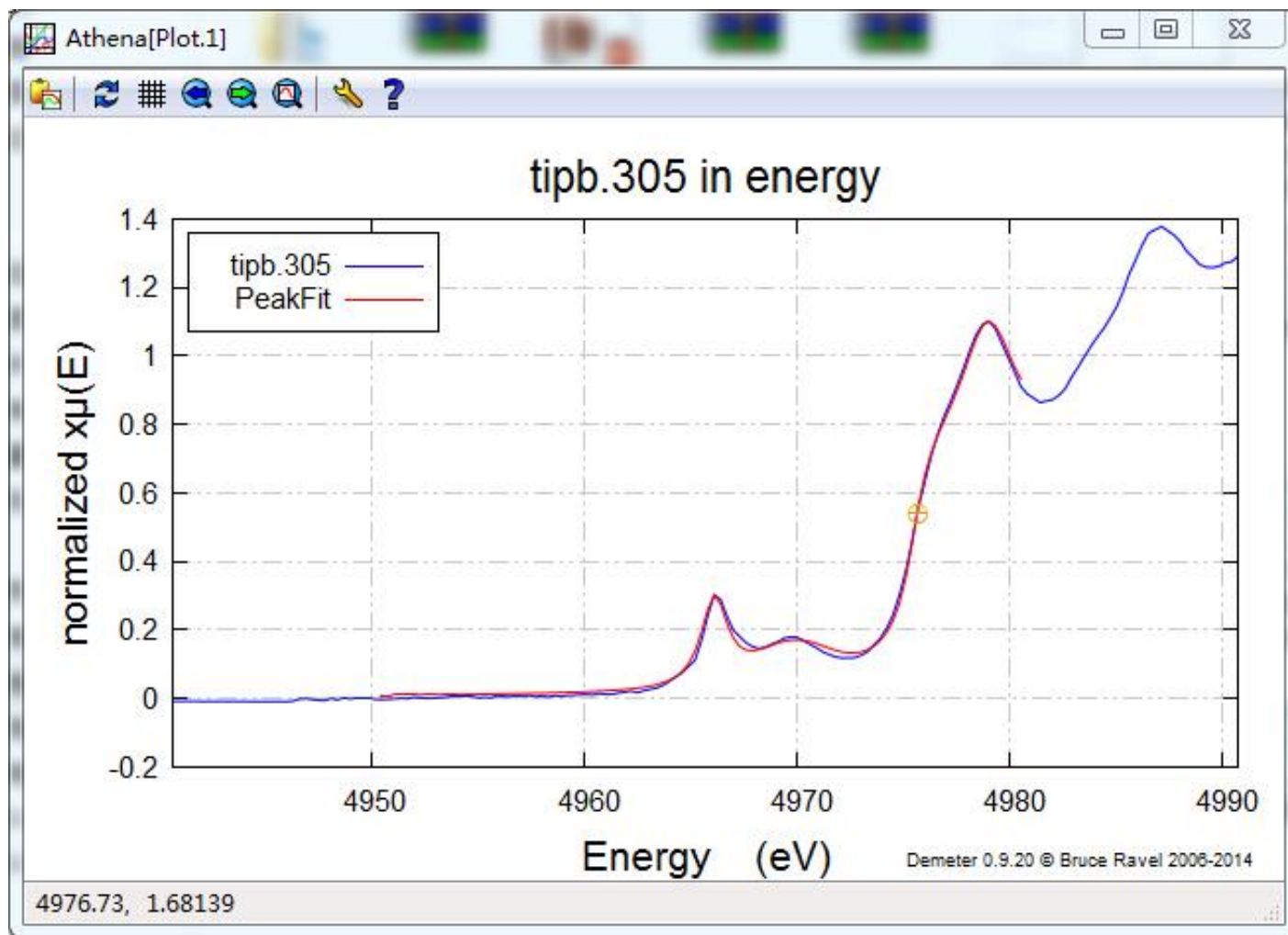
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014



中国科学院高能物理研究所

# 分峰拟合的软件使用



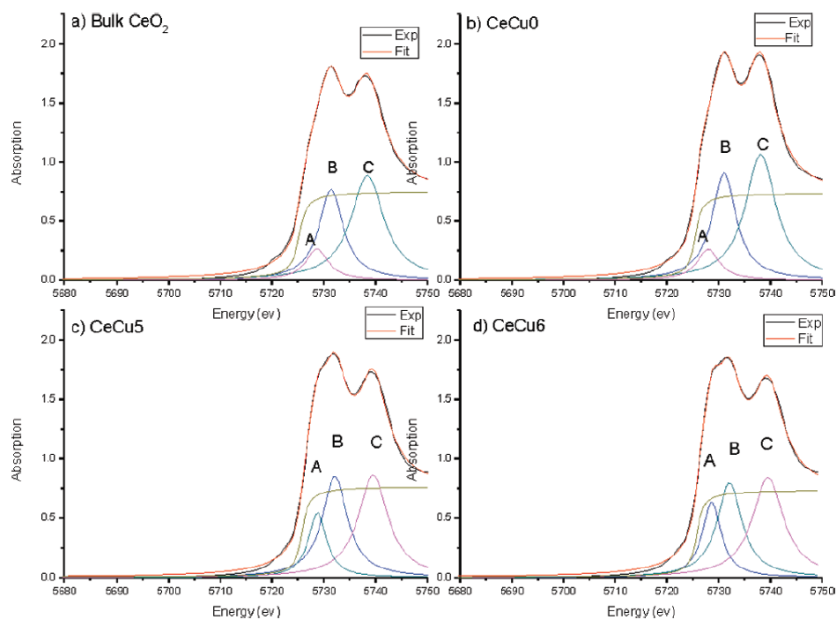
北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 应用举例

通过peak fit 来研究化合物中某一价态的相对含量变化



- ✓ 通过对白线特征峰的拟合来研究不同掺杂浓度下 $Ce^{3+}$ 的含量变化
- ✓ 说明通过不同浓度的掺杂可以改变氧化铈纳米颗粒中铈的价态

Nan Qiu, Jing Zhang, Ziyut Wu et al. Cryst. Growth Des. 2012, 12, 629–634





北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

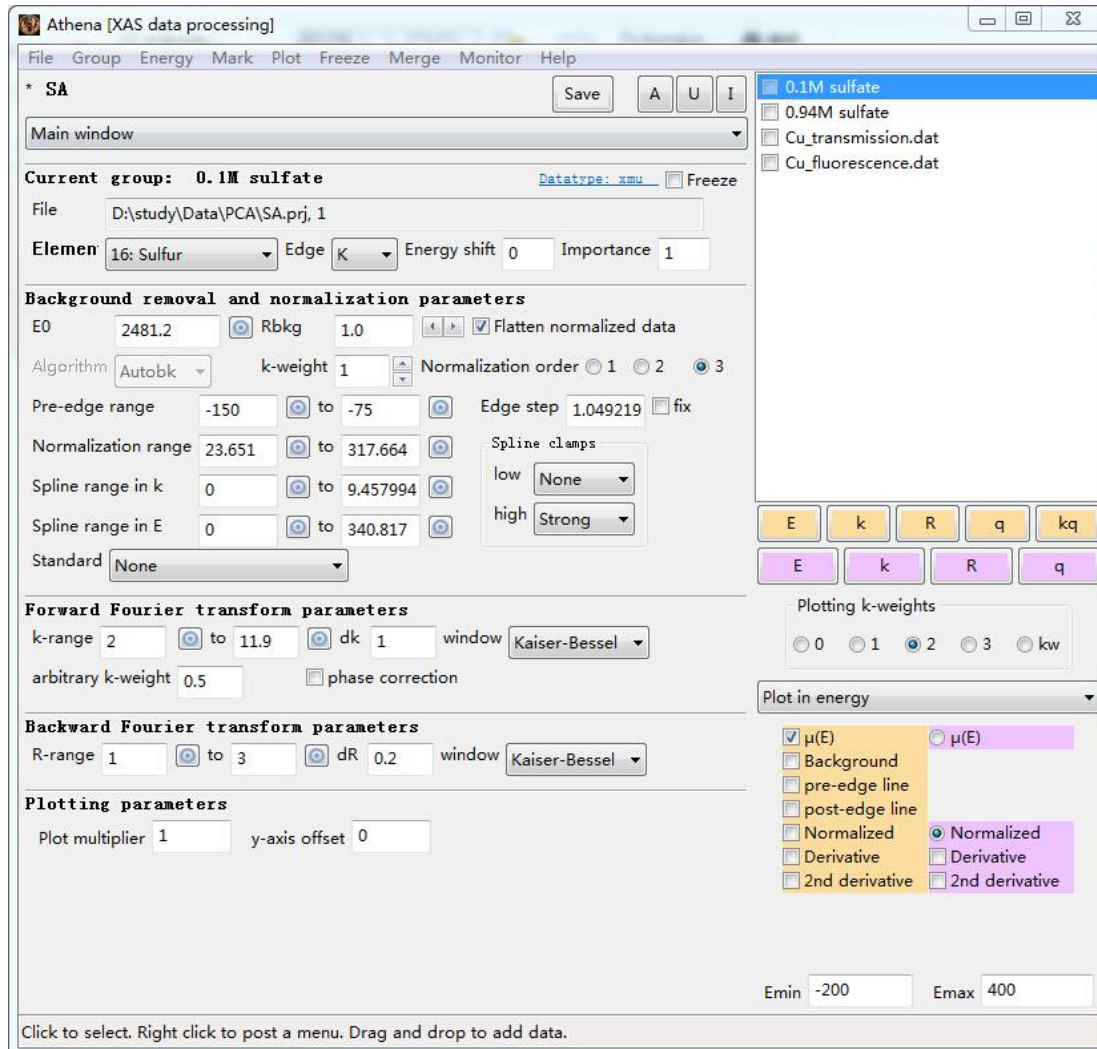
# 上机练习

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# 自吸收校正

打开文件——选取数据包里面SA.prj的工程文件



里面有2组数据，  
一组是不同浓度的硫酸铵水溶液，  
另外一组是采用透射和荧光2种模式测得的厚度为4.6微米的铜箔

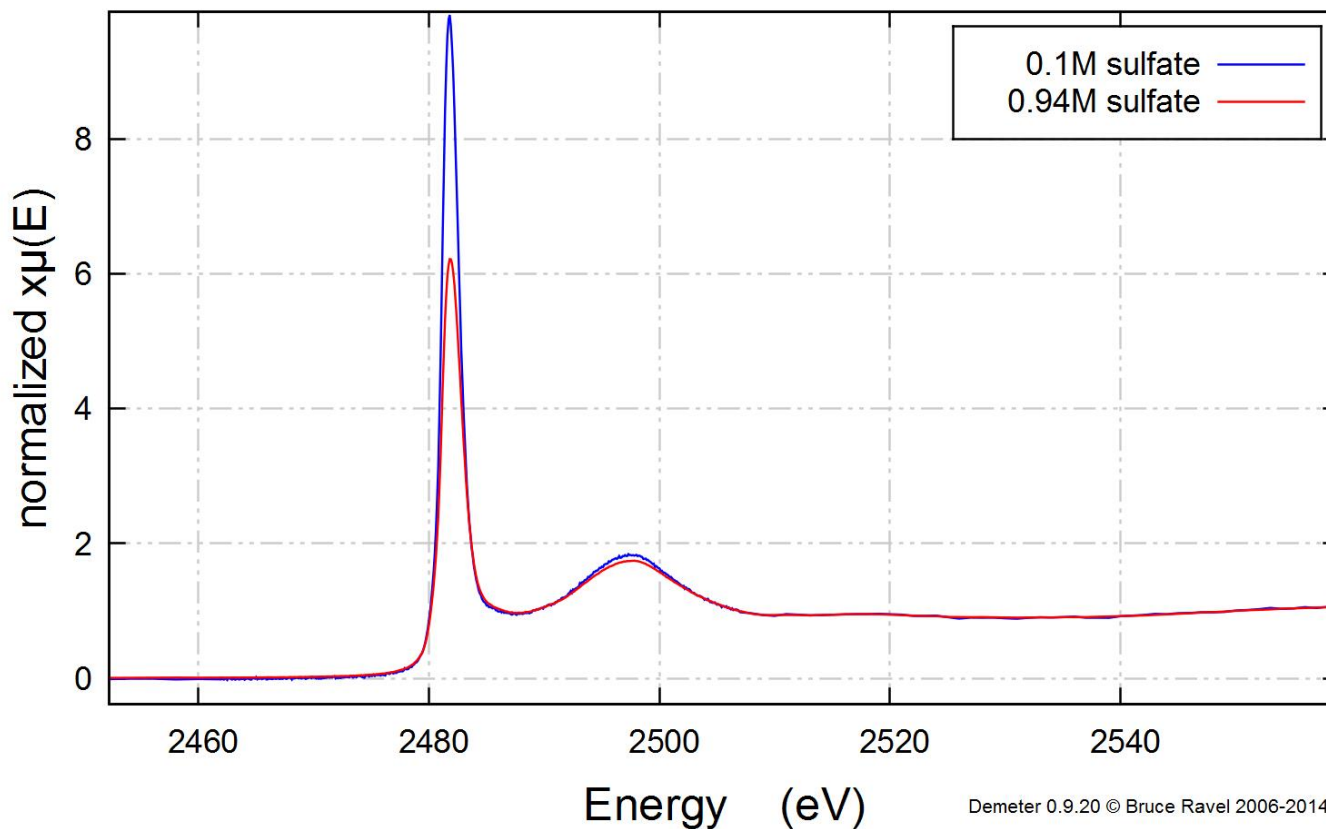
北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

中国科学院高能物理研究所

# 自吸收校正



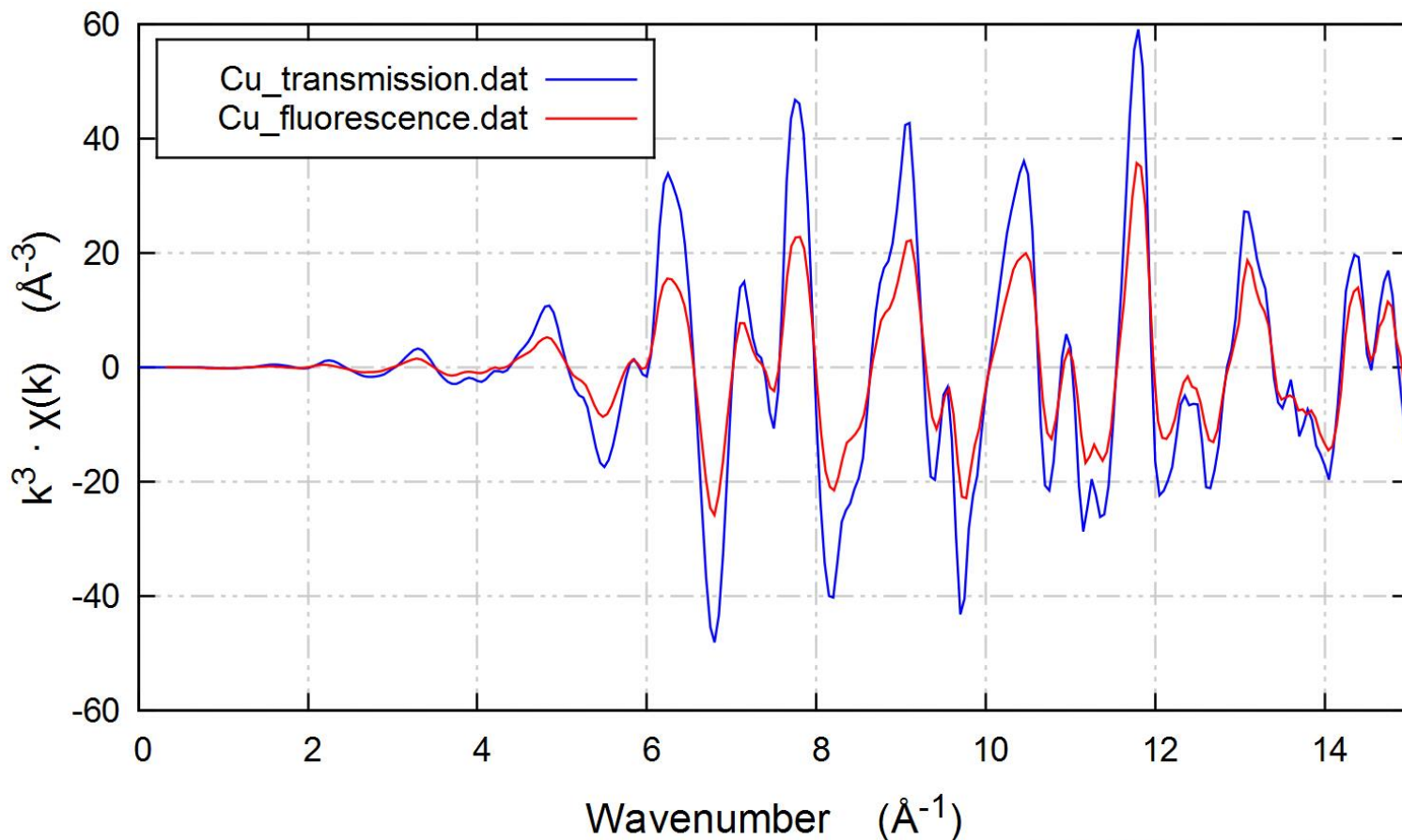
硫酸铵溶液中S的K边吸收谱

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 自吸收校正



Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014

经过比较可以看出，高浓度的硫酸铵溶液和荧光模式测得的铜箔都有很强的自吸收效应。

# 自吸收校正

## S K边的近边自吸收校正

The screenshot shows the Athena software interface for XAS data processing. The main window is titled "Athena [XAS data processing]". The "Self-absorption correction" panel is active, showing the following settings:

- Algorithm:  Fluo —  $\mu(E)$
- Group: 0.94M sulfate
- Element: S
- Edge: K
- Formula:  $((NH_4)_2SO_4)0.94(H_2O)54.8$
- Angle in: 45
- Angle out: 45
- Thickness: 1000
- Density: 1

Buttons include "Plot data and correction", "Plot data and correction in R", "Info depth in energy", "Info depth in k", and "Make corrected data group".

The "Feedback" section displays the following information:

Fluo algorithm  
S K edge, edge energy = 2481.2  
Dominant fluorescence line is K $\alpha$ 1 (K-L3), energy = 2309.50

Element	number
H	117.120
N	1.880
O	58.580
S	0.940

(using the Elam tables)

Document section: self absorption

Return to main window

Change data processing and analysis tools using this menu.

- 选择要进行校正的数据
- 选择算法 **Fluo**
- 填写分子式  $((NH_4)_2SO_4)0.94(H_2O)54.8$
- 点击 **Plot data and correction** 进行校正
- 点击 **Make corrected data group** 来建立校正后的数据

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

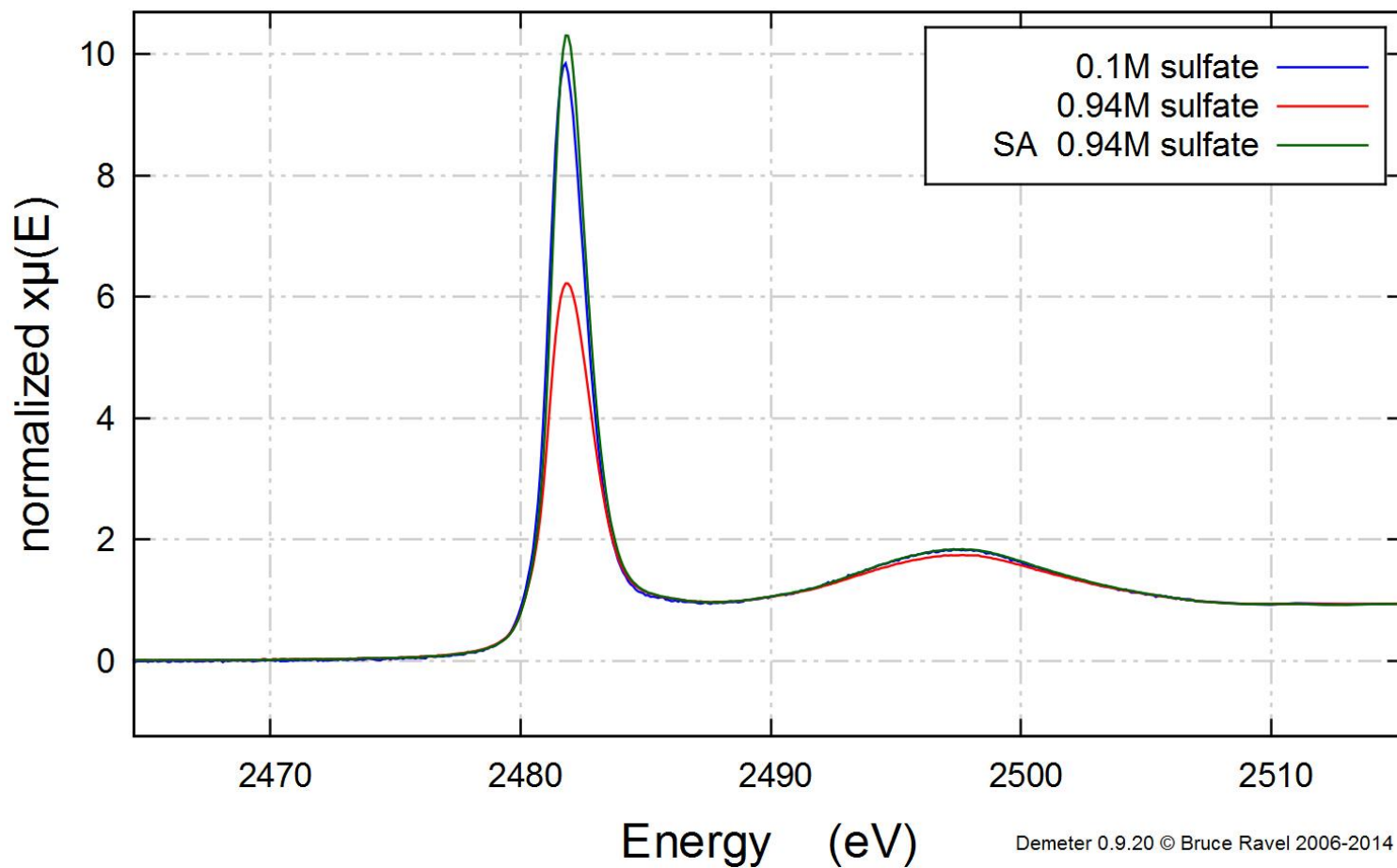
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

中国科学院高能物理研究所

# 自吸收校正

S K边的近边自吸收校正——校正之后的效果



Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分折讲习班

武汉·2014

# 自吸收校正

## Cu K边的扩展边自吸收校正

Athena [XAS data processing]

File Group Energy Mark Plot Freeze Merge Monitor Help

\* SA Save A U I

Self-absorption correction

Algorithm:  Fluo —  $\mu(E)$   Booth —  $\chi(k)$   Troger —  $\chi(k)$   Atoms —  $\chi(k)$

Group: Cu\_fluorescence.dat  
Element: Cu Edge: K  
Formula: Cu  
Angle in: 49 Angle out: 41  
Thickness: 4.6 Density: 8.9

Plot data and correction Plot data and correction in R  
Info depth in energy Info depth in k  
Make corrected data group

Feedback

Booth and Bridges algorithm, thickness = 4.6 microns  
thin sample formula

Cu K edge, edge energy = 8979.0  
Dominant fluorescence line is Kalphal (K-L3), energy = 8046.30

Element	number
Cu	1.000

(using the Elam tables)

Document section: self absorption  
Return to main window

Plotted data using Booth algorithm.

0.1M sulfate  
0.94M sulfate  
 Cu\_transmission.dat  
 Cu\_fluorescence.dat

E k R q kq  
E k R q  
Plotting k-weights  
 0  1  3  kw  
Title, legend, single file  
Title for marked group plot  
Legend location  
 top left  top right  
 bottom left  bottom right  
 Suppress legend  Outside  
Marked plot pause (ms) 0  
Save next plot to a file

- 选择需要校正的数据
- 选择算法 **Booth**  
(因为铜箔是有限厚度且要在扩展边校正所以选择 **Booth**)
- 填写分子式 **Cu**
- 填写入射和出射角度 **49度**和**41度**
- 填写厚度及密度 **4.6微米**与**8.9g/cm<sup>3</sup>**
- 点击 **Plot data and correction** 进行校正
- 点击 **Make corrected data group** 来建立校正后的数据

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

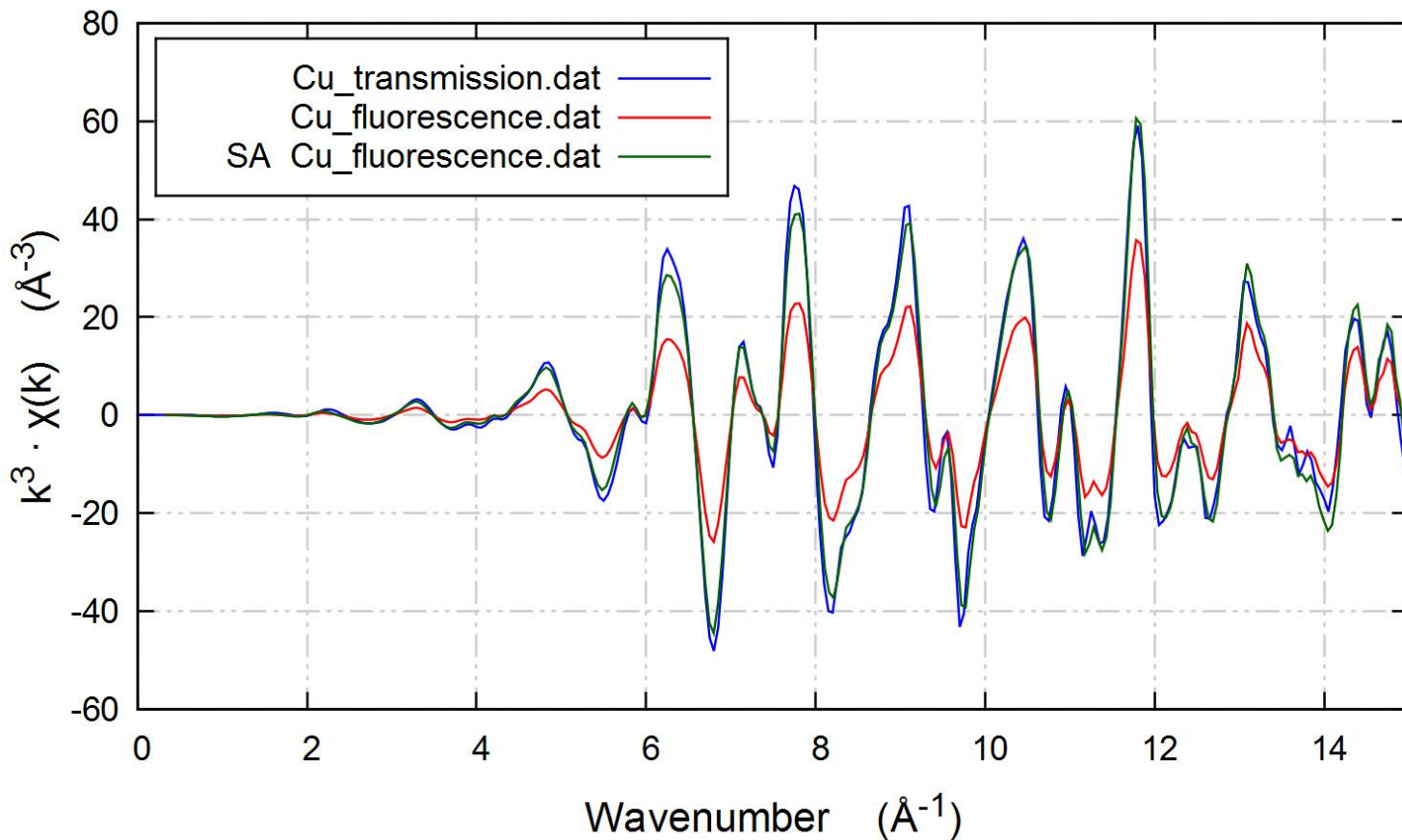
×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

中国科学院高能物理研究所

# 自吸收校正

Cu K边的扩展边自吸收校正——校正之后的效果



Demeter 0.9.20 © Bruce Ravel 2006-2014



# PCA软件的操作

## 主元拆分

The screenshot shows the 'PCA and LCF' software interface. The menu bar includes File, Group, Energy, Mark, Plot, Freeze, Merge, Monitor, and Help. The main window title is '\* PCA and LCF'. Below the title bar, there are buttons for 'Save', 'A', 'U', and 'I'. The 'Principle components analysis' dropdown menu is open. The 'Analysis range' is set to '-20' to '80'. The 'Analysis space' options are 'norm  $\mu(E)$ ' (selected), 'deriv  $\mu(E)$ ', and ' $\chi(k)$ '. A 'Perform PCA' button is visible. The results section shows: 'Performed PCA using normalized mu(E)', 'Number of components: 8 spectra', and 'Number of observations: 128 data points'. A table of eigenvalues, variance, and cumulative variance is displayed. On the right, a list of data points is shown with checkboxes, including 0.12, 2.42, 4.73, 7.03, 9.33 (highlighted), 20, 33, 720, and various Au compounds.

	Eignevalues	Variance	Cumulative variance
1:	7.982216	0.997777	0.997777
2:	0.017453	0.002182	0.999959
3:	0.000215	0.000027	0.999986
4:	0.000072	0.000009	0.999995

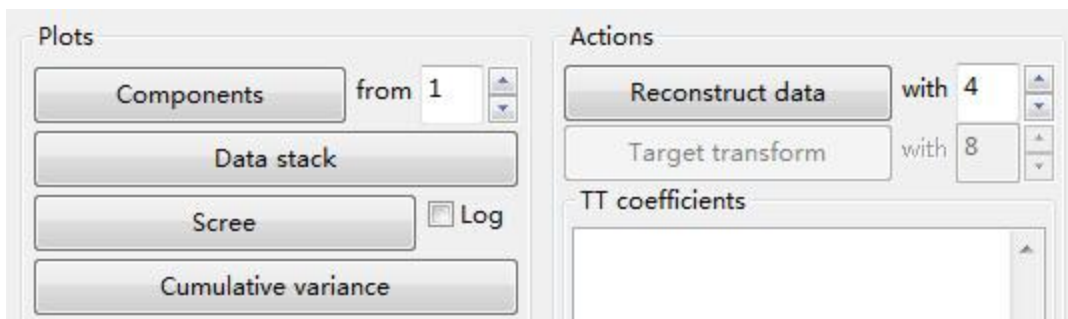
**数据说明：**这是一个研究氯金酸溶液中加入藻青菌对氯金酸还原的例子，来研究在还原过程中金的形态的变化，数据0.12等表示多少个小时的样品。

- 导入数据PCA and LCF.prj
- 在Analysis range选择进行PCA分析的区间-20—80
- 在Analysis space选择在哪个空间进行PCA分析
- 选择参与PCA分析的数据，在这个软件里至少3组数据才能进行下去
- 点击Perform PCA进行主元拆分



# PCA软件的操作

## 作图、重建数据

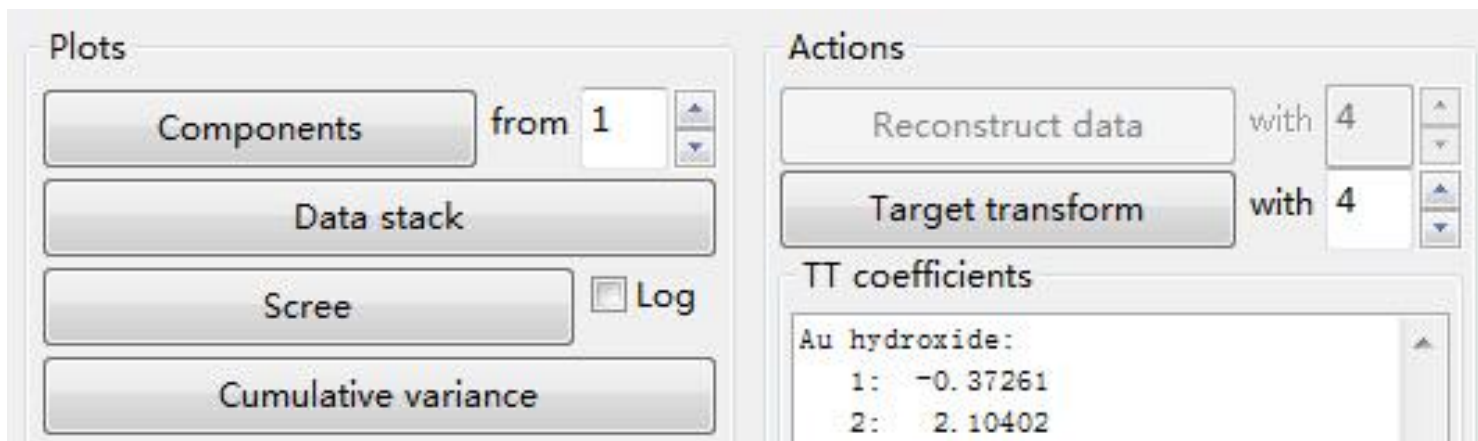


**Components**用来将主元作图、**Data stack**用来将所有数据画在一起。

- 选择要重建的数据，然后选择参与重建的主元个数（主元个数选择依据：能够把所有数据都很好重建的最少主元个数）
- 点击**Reconstruction data**进行重建，然后在作图窗口观察重建数据和原数据的对比
- 逐渐增加主元个数，直到能够把所有的数据都能够很好地重建

# PCA软件的操作

## 寻找符合的标样



- 选择要进行筛选的某个标样
- 点击**Target transform**进行目标变换  
(目标变换所使用的主元数目一般要和重建数据组时所用的主元数目一致)
- 在绘图窗口观察标样谱与变换谱的吻合程度，来确定标样的取舍  
(PCA不是确定标样取舍的唯一标准，有时候还得根据其它手段确认,例如本例中的Au1 Cl通过主元分析它也可以作为一个参考标样，但是实际上，其在水溶液中不稳定，于是在之后的拟合中只考虑Au3 Cl不考虑Au1 Cl)
- 通过与标样的比较可以看出，**Au foil**、**Au3 Cl aq**等都能够较好的吻合，可以用来进一步的分析，而**cyanide**等则可以舍弃





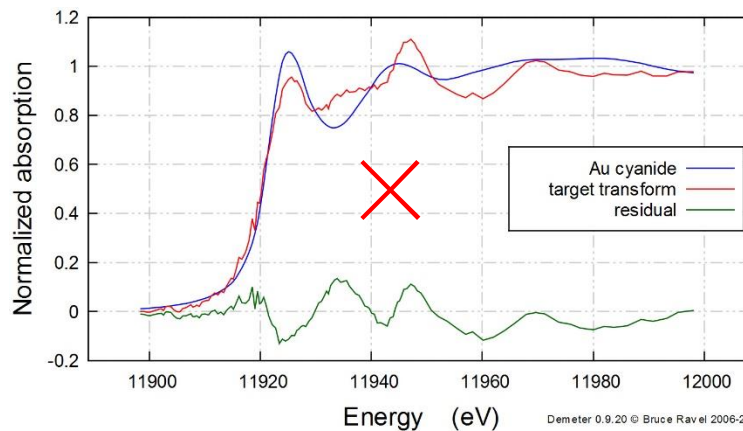
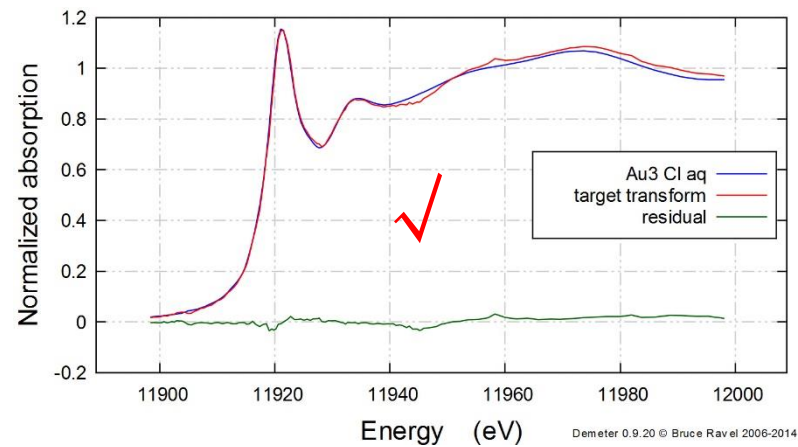
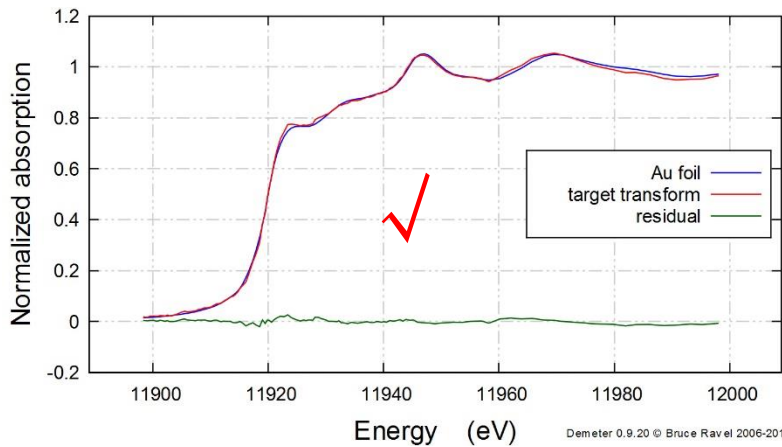
北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# PCA软件的操作

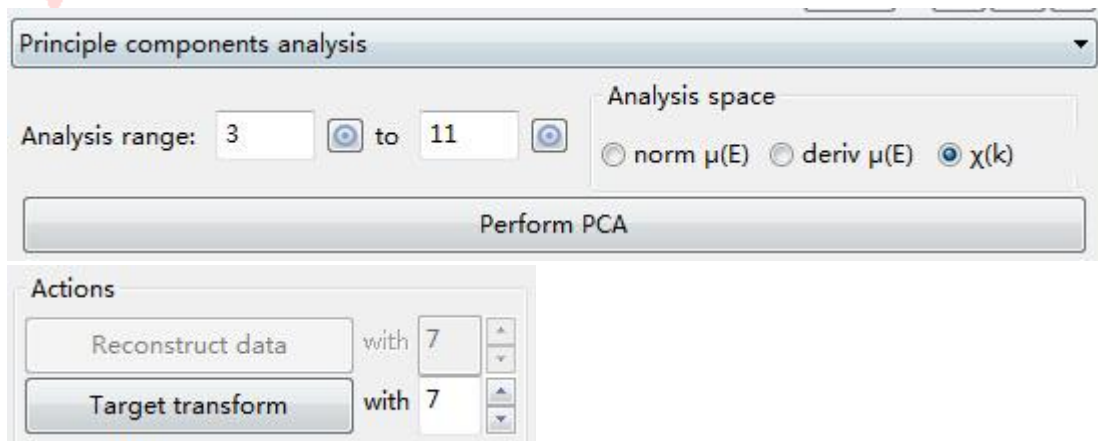
## 寻找符合的标样



中国科学院高能物理研究所

# PCA软件的操作

## 扩展边的主元分析



- 扩展边的主元分析和样品的结构信息相关性更大
- 当近边区分不明显或者对过程中结构的变化更感兴趣可使用扩展边主元分析
- 同时进行近边和扩展边分析可以进一步相互印证
- 操作和近边的基本一样，由于扩展边信噪比较差，重建数据的主元数目可以选择的多一些
- 通过分析结果可见，和近边的结果类似，Au foil、Au<sub>3</sub>Cl aq等是需要考虑的标样，而cyanide等则可以舍弃



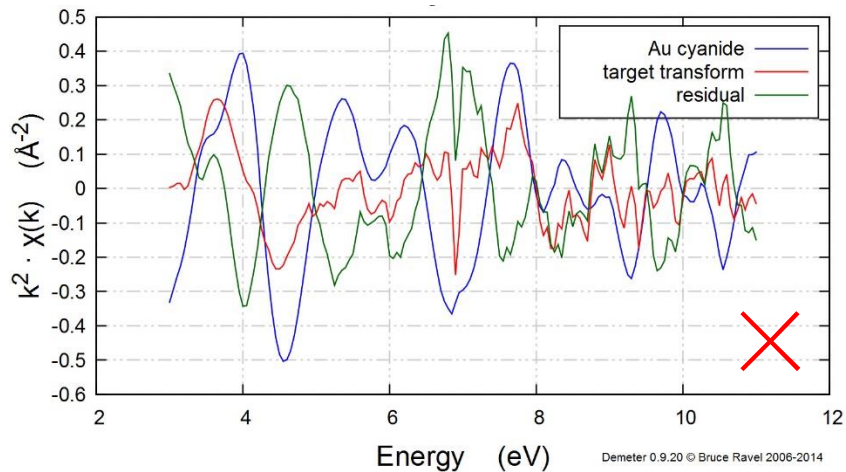
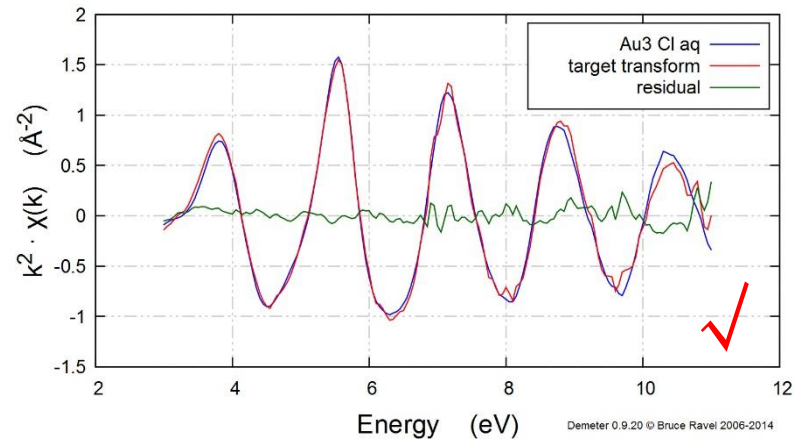
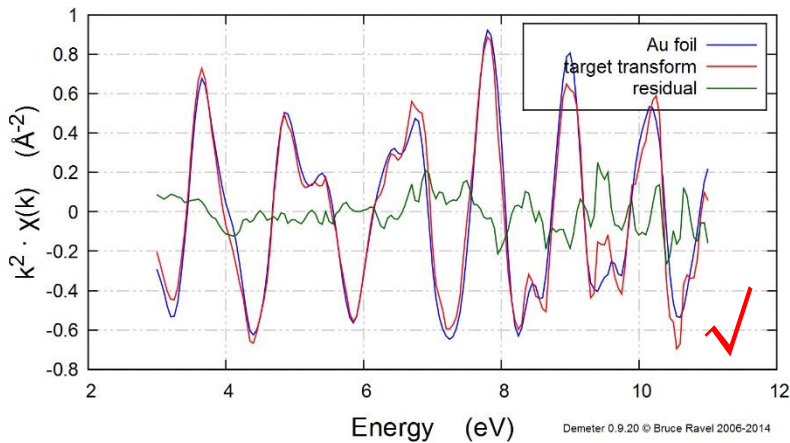
北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# PCA软件的操作

## 扩展边的主元分析



中国科学院高能物理研究所

# LCF软件的操作

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

File Group Energy Mark Plot Freeze Merge Monitor Help

\* PCA and LCF

Save A U I

Linear combination fitting

Fit range: -20 to 70

Fitting space

norm  $\mu(E)$   deriv  $\mu(E)$    $\chi(k)$

Standards	Weight	E0	Fit E0	Required
1: Au foil	0.518	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
2: Au3 Cl aq	0.482	0.000	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
3: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
4: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
5: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
6: None	0	0	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Options

Plot weighted components

Plot residual

0.12  
2.42  
4.73  
7.03  
9.33  
20  
33  
720

Au foil  
 Au3 Cl aq  
 Au hydroxide  
 Au cyanide  
 Au thiocyanide  
 Au sulphide  
 Au thiosulphate aq

E k R q kq

Actions

Fit this group

Fit all combinations

Fit marked groups

Save fit as column data

Plot data and sum

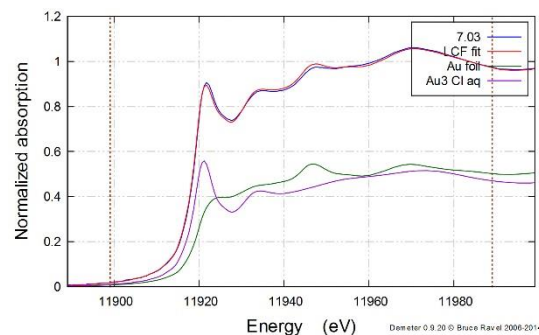
Plot data and sum in R

Make group from fit

Use marked groups

Document section: LCF

- 选择要进行线性拟合的数据
- 选择拟合区间“-20-70”
- 选取若干标样（这里以选取Au foil和Au3 Cl aq为例）
- 可以使用“Use marked groups”来添加多个标样
- 点击“Fit this group”来进行拟合
- “Plot weighted components”来可以将标样一起画出来





# LCF软件的操作

## 各种组合拟合

Actions

Fit this group

Fit all combinations

Fit marked groups

Save fit as column data

Plot data and sum

Plot data and sum in R

Make group from fit

Use marked groups

Document section: LCF

Combinatorics

Use at most  standards

Standards	R-factor	Reduced chi-square	
A,B,C,G	6.77e-005	1.01e-005	
A,B,C,F	6.99e-005	1.05e-005	
A,B,C,E	8.42e-005	1.26e-005	
A,B,C,D	0.0001768	2.65e-005	
A,B,D,E	0.0001941	2.91e-005	
A,B,D,G	0.0002018	3.02e-005	
A,B,E	0.0002237	3.33e-005	
A,B,E,G	0.0002238	3.35e-005	
A,B,E,F	0.0002239	3.36e-005	
A,B,D,F	0.0002245	3.36e-005	

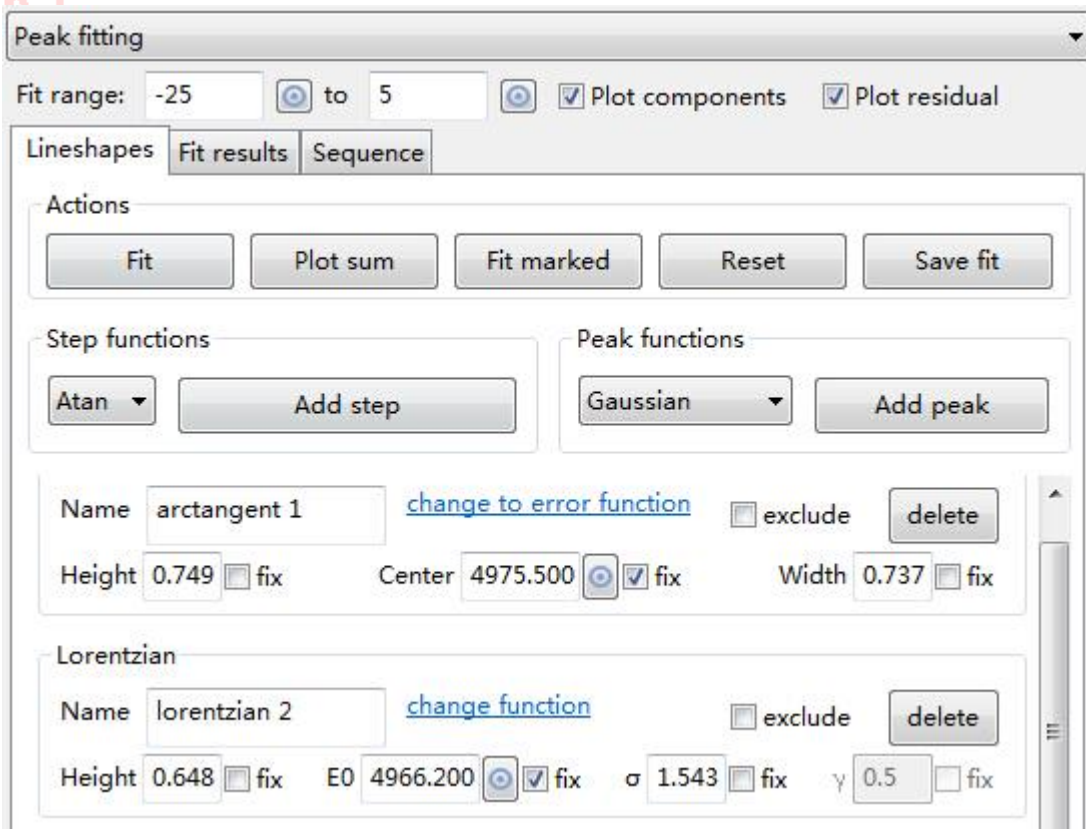
#	Standard	Weight	E0
A	Au foil	0.358 (0.010)	0.000 (0.000)
B	Au <sub>3</sub> Cl aq	0.428 (0.005)	0.000 (0.000)
C	Au hydroxide	0.057 (0.003)	0.000 (0.000)
D	Au thiocyanide		
E	Au sulphide		
F	Au thiosulphate aq		
G	Au thiomalate aq	0.157 (0.008)	0.000 (0.000)

- 将可能的参考标样都添加到“standards”里面
- 选择每个组合最多使用多少个标样
- 点击“Fit all combinations”进行各种组合的拟合
- 在标签“Combinations”里面会给出各种组合的结果，结合实际情况最终确定





# PEAK FIT软件的操作



注：在这个拟合区间，共有3个峰要拟合，分别是4966.2、4969.7以及4978.86这三个峰，在这个例子里面这三个峰的拟合用的分别是lorentzian、gaussian以及pseudo\_voigt函数，大家也可以使用其它函数进行拟合，原则是能够得到更好的拟合结果。

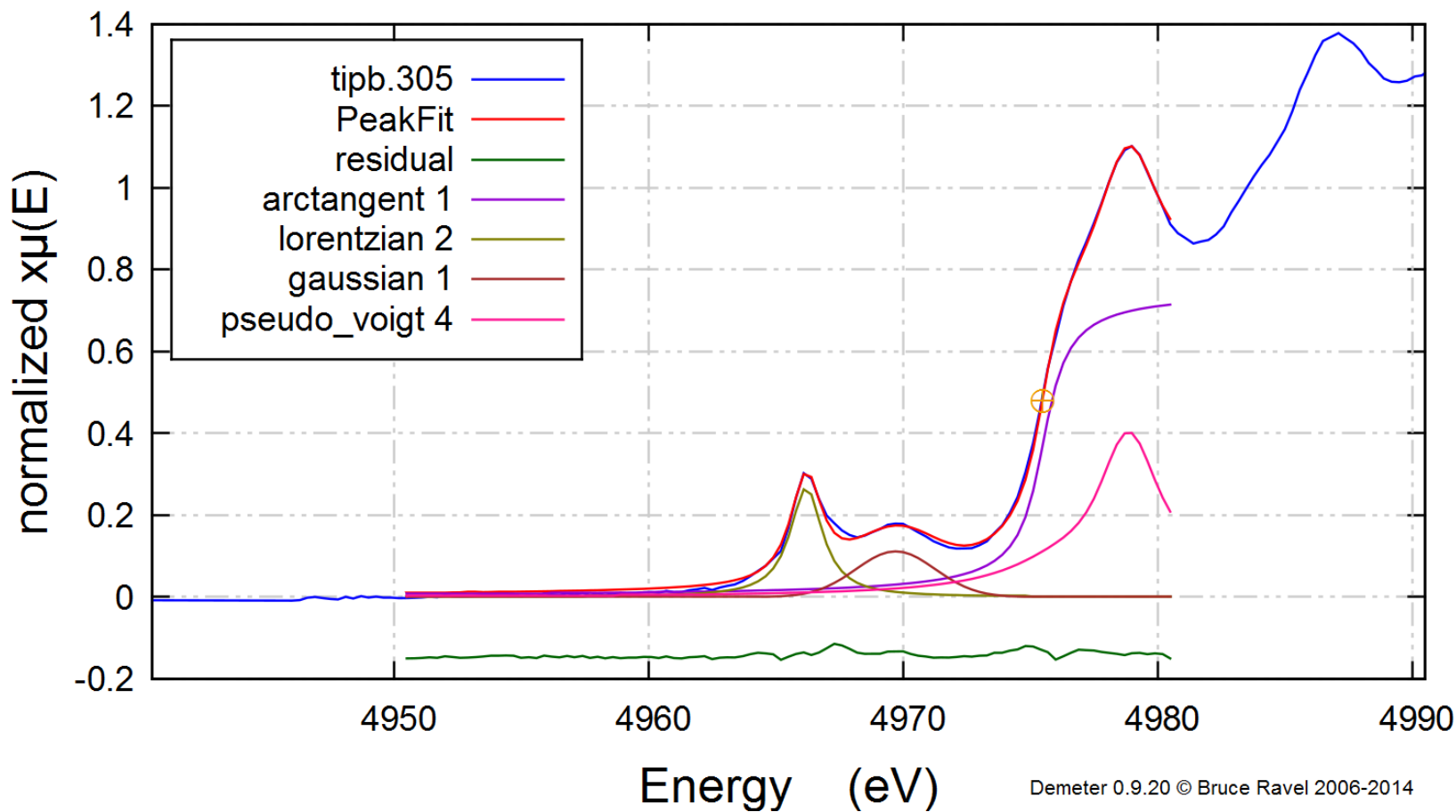
- 打开数据PEAK FIT.prj
- 选择要进行Peak Fit的区间-25-5
- 添加Step function（一般都用Atan），选择Center也就是吸收边位置
- 为要拟合的峰添加拟合函数，以及峰的中心位置（ $E_0$ ）
- 点击Fit进行峰位拟合

北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

# PEAK FIT软件的操作



北京同步辐射装置  
Beijing Synchrotron Radiation Facility

×射线吸收谱学实验  
和数据分析讲习班

武汉·2014

An aerial photograph of a large, circular, multi-tiered structure, likely a stadium or arena, with a blue sky background. The structure is composed of many concentric rings, creating a spiral-like pattern. The colors are primarily blue and white, with some green and brown patches. The text "谢谢" is overlaid on the right side of the image.

谢谢