

放射光材料解析化学

第12回 スペクトルシミュレーション法 その2

西堀 麻衣子

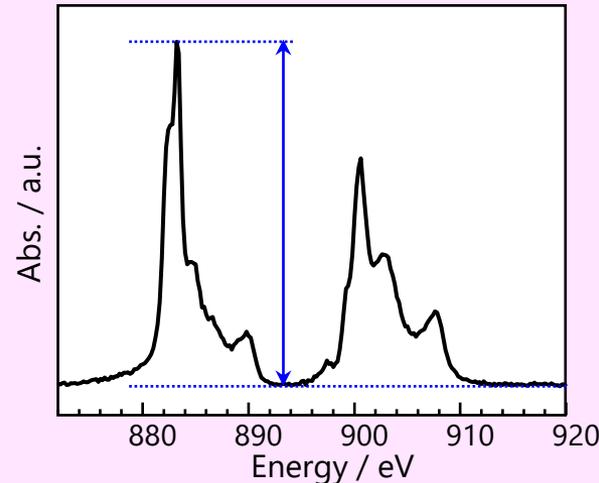
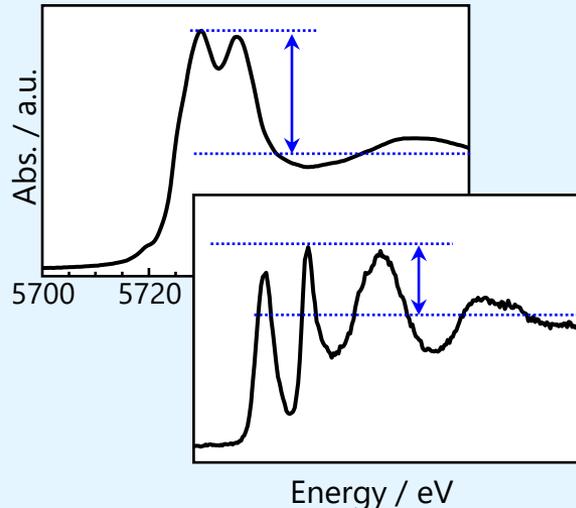
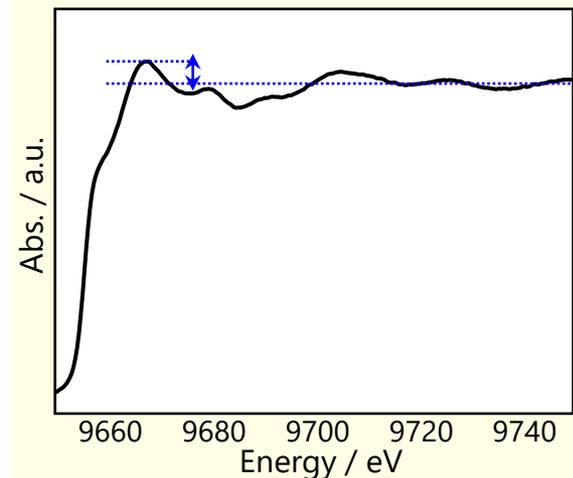
国際放射光イノベーション・スマート研究センター
多元物質科学研究所



XAFSスペクトルシミュレーション方法の選び方

ホワイトラインピーク強度とベースライン強度から終状態の局在化の強さがわかる

$$\mu(\omega) \propto \sum_f |\langle \psi_f | \hat{O} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$



非局在

終状態, $|\psi_f\rangle$

局在

- ・金属材料や高X線XAFSスペクトル
- ・終状態が局在化しておらずコアホールと価電子の相互作用は小さい
- ・一電子近似が成り立つが、大きなクラストを使って計算する必要がある
⇒広範囲の空間情報をもつ
- ・FDMNES, Quantum Espresso, ORCAなど

- ・軟～テングーX線のK吸収端や非局在性を含むd軌道のXAFSスペクトル
- ・コアホールと価電子の相互作用が強い
- ・励起子、多電子効果、長距離バンド効果の考慮が必要な最も難しい状況
- ・OCEAN, excitingなど
- * 励起子などを厳密に考慮しなくてもある程度再現・解釈できる場合も多いので、とりあえず計算してみる方が良い

- ・3d遷移金属のL_{2,3}端やランタノイドのM_{5,4}端XAFSスペクトル
- ・3d遷移金属のd軌道等は局在性が高いため原子軌道の特徴を維持
- ・多重項計算で近似可能
- ・CTM4XAS, Quantyなど



FDMNESの計算手順

- 1) 構造モデルを作る
- 2) FDMNESのインプットファイルを作る
- 3) 計算を実行する
- 4) 結果を可視化、解析

○「実習(2)FDMNESによるXANESシミュレーション（高輝度光科学研究センター 中田謙吾様）」の講義資料が非常に参考になります。

fcc-Cuを対象にFDMNES計算を実行してみましょう



1) 構造モデルの作成：VESTAのダウンロード



約 53,000,000 件 (0.58 秒)

 jp-minerals.org
https://jp-minerals.org/vesta

VESTA

VESTAは結晶構造、電子・核密度等の三次元データ、及び結晶構造の可視化、および結晶構造の解析に役立つ機能を提供しています。複数の結晶構造を同時に表示し、比較することができます。

[Download](#) · [Features](#) · [Documentation](#) · [Change Log](#)



Latest versions

Windows

- [VESTA.zip](#) (ver. 3.5.8, built on Aug 11 2022, 14.3MB)
32-bit Windows用。
- [VESTA-win64.zip](#) (ver. 3.5.8, built on Aug 11 2022, 17.2MB)
64-bit Windows用。

macOS

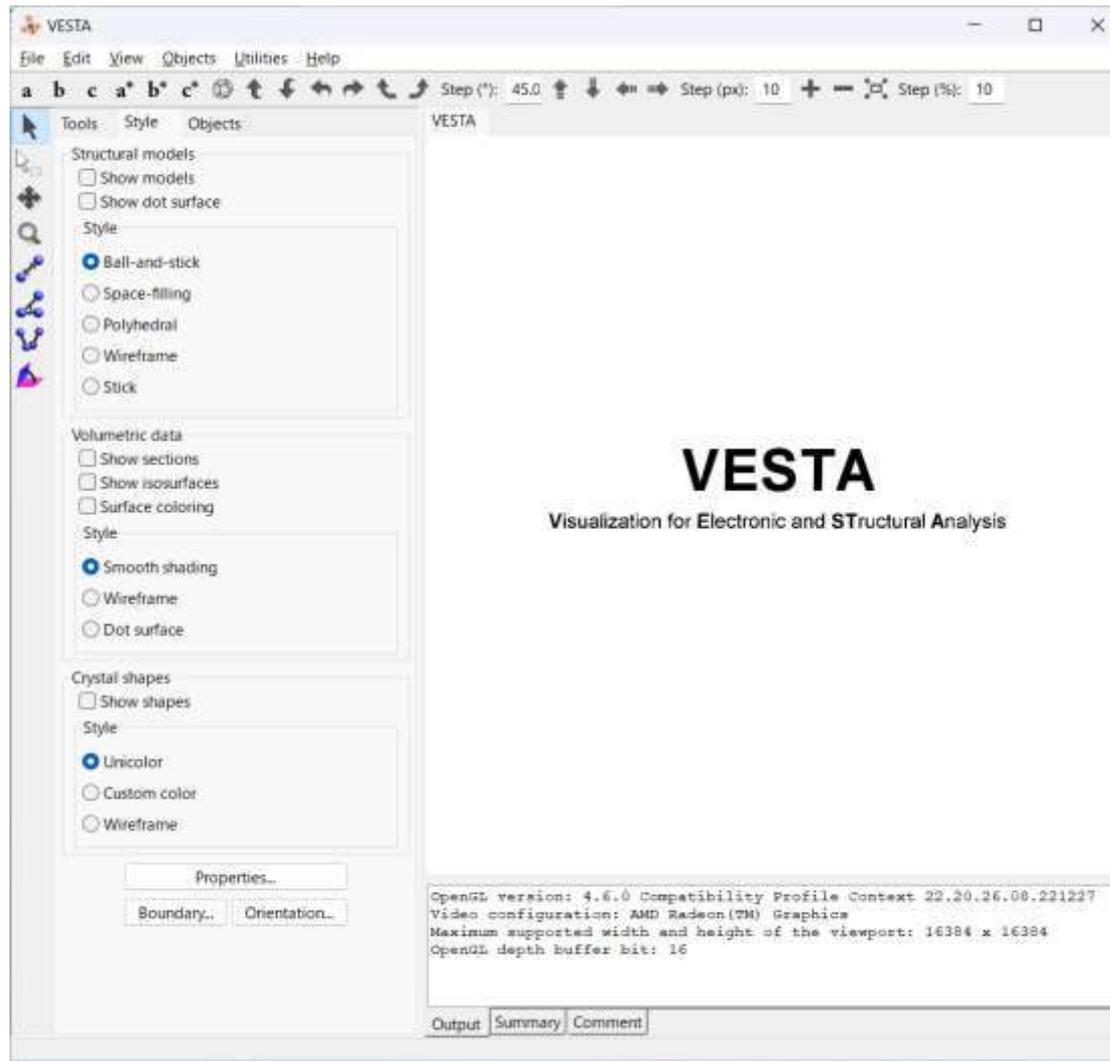
- [VESTA.dmg](#) (ver. 3.5.8, built on Aug 11 2022, 25.3MB)
動作要件：OS X 10.9以降、64 bit対応 intel CPU

Linux x86_64

解凍後のフォルダ中にある「VESTA.exe」をクリックするとVESTAが立ち上がる



1) 構造モデルの作成：VESTAのダウンロード

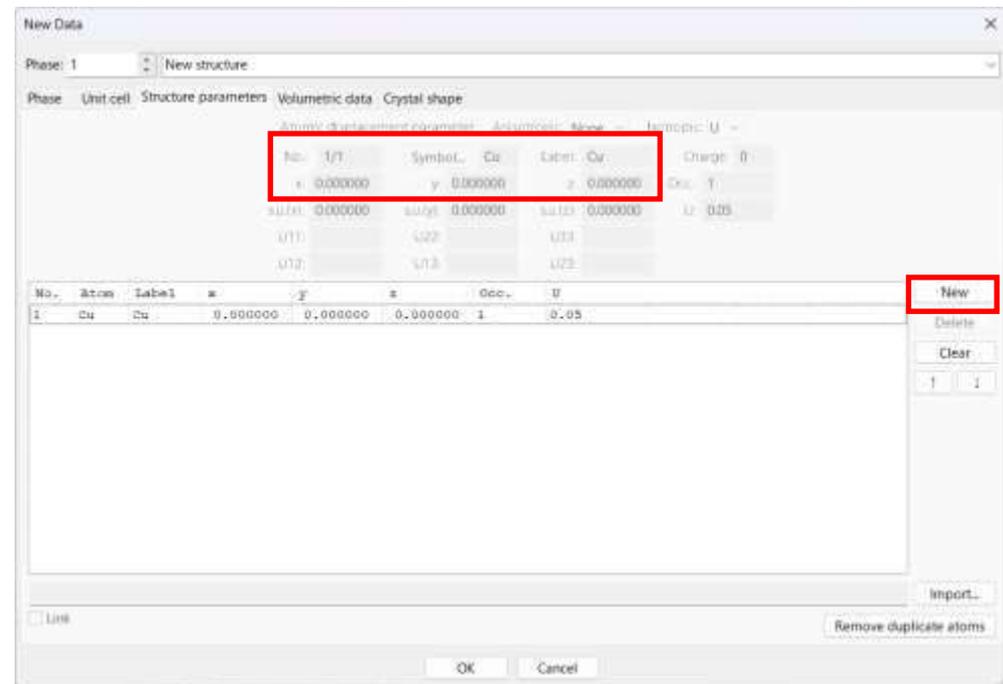
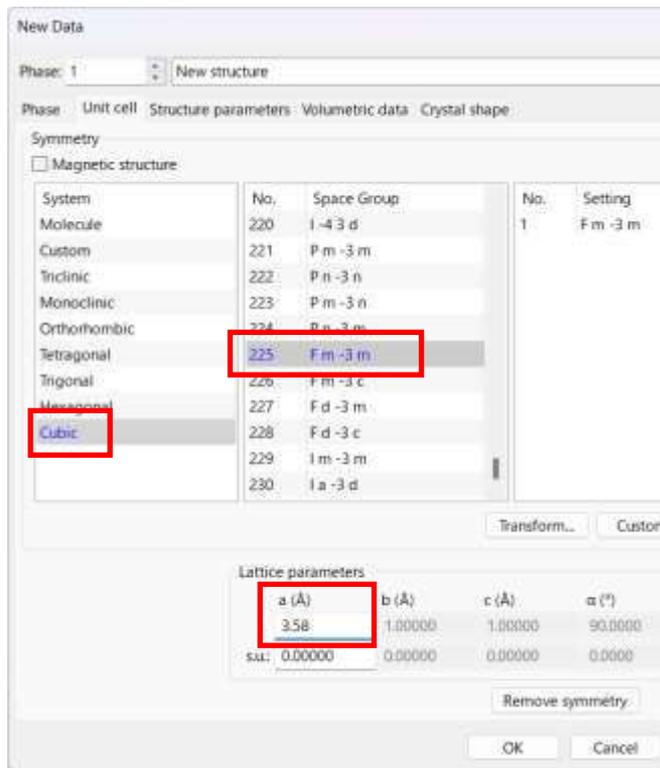


この画面が表示されれば成功



1) 構造モデルの作成：fcc-Cu

- 1) File tab/New structureをクリック
- 2) 立ち上がったウインドウ (New Data) の「Unit cell」タブから空間群・格子定数を指定
 - 空間群：No.225, Fm-3m
 - 格子定数：a=3.58 (Å)
- 3) 「Structure parameters」タブから原子の内部座標を指定
 - i) Newボタンを押す
 - ii) Symbol=Cu, Label=Cuと入力 (x,y,z座標はそのまま0.0, 0.0, 0.0とする)



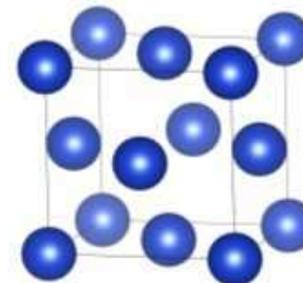
1) 構造モデルの作成 : fcc-Cu

空間群Fm-3mなので、(0, 0, 0)以外にも原子が複製される

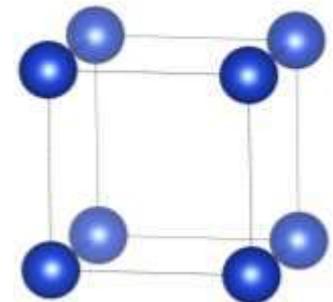
Positions		Coordinates				Reflexive conditions
Multiplicity	Wyckoff letter					h, k, l restrictions
						General:
						hkl: h + k + l = 2n
						0kl: l = 2n
						h0l: h = 2n
						hkl: h = 2n
192	f	(1) x, y, z	(2) -x, y, z	(3) x, -y, z	(4) -x, -y, z	hkl: h + k + l = 2n
		(5) x, -y, z	(6) x, y, -z	(7) -x, y, -z	(8) -x, -y, -z	0kl: l = 2n
		(9) y, x, z	(10) -y, x, z	(11) y, -x, z	(12) -y, -x, z	h0l: h = 2n
		(13) y, x, -z	(14) -y, x, -z	(15) y, -x, -z	(16) -y, -x, -z	hkl: h = 2n
		(17) x, y, -z	(18) -x, y, -z	(19) x, -y, -z	(20) -x, -y, -z	
		(21) x, y, z	(22) -x, y, z	(23) x, -y, z	(24) -x, -y, z	
		(25) x, y, -z	(26) -x, y, -z	(27) x, -y, -z	(28) -x, -y, -z	
		(29) x, -y, z	(30) -x, -y, z	(31) x, y, -z	(32) -x, y, -z	
		(33) y, x, z	(34) -y, x, z	(35) y, -x, z	(36) -y, -x, z	
		(37) y, x, -z	(38) -y, x, -z	(39) y, -x, -z	(40) -y, -x, -z	
		(41) x, -y, z	(42) -x, -y, z	(43) x, y, -z	(44) -x, y, -z	
		(45) x, y, z	(46) -x, y, z	(47) x, -y, z	(48) -x, -y, z	
Special: as above, plus						
96	h	x, x, z	-x, -x, z	x, x, -z	-x, -x, -z	no extra conditions
		-x, -x, z	x, x, z	-x, -x, -z	x, x, -z	
		x, x, -z	-x, -x, -z	x, x, z	-x, -x, z	
		-x, -x, -z	x, x, z	-x, -x, z	x, x, -z	
96	j	0, y, z	0, -y, z	0, y, -z	0, -y, -z	no extra conditions
		-0, y, z	0, -y, z	y, z, 0	-y, z, 0	
		y, 0, z	-y, 0, z	y, 0, -z	-y, 0, -z	
		-y, 0, z	0, -y, z	-y, 0, -z	0, -y, -z	
48	i	1/2, y, z	1/2, -y, z	1/2, y, -z	1/2, -y, -z	no extra conditions
		-1/2, y, z	1/2, -y, z	1/2, y, -z	-1/2, -y, -z	
48	k	0, y, y	0, -y, y	0, y, -y	0, -y, -y	no extra conditions
		-0, y, y	0, -y, y	y, y, 0	-y, y, 0	
48	g	x, 1/4, 1/4	-x, 3/4, 1/4	1/4, x, 1/4	3/4, -x, 1/4	hkl: h = 2n
		1/4, x, 3/4	3/4, -x, 3/4	1/4, x, 1/4	-1/4, -x, 1/4	
32	f	x, x, z	-x, -x, z	-x, -x, -z	x, x, -z	no extra conditions
		x, x, -z	-x, -x, -z	x, x, z	-x, -x, z	
24	e	x, 0, 0	-x, 0, 0	0, x, 0	0, -x, 0	no extra conditions
		0, x, 0	0, -x, 0	0, 0, x	0, 0, -x	
24	d	0, 1/4, 1/4	0, 3/4, 1/4	1/4, 0, 1/4	3/4, 0, 1/4	hkl: h = 2n
		1/4, 0, 3/4	3/4, 0, 3/4	1/4, 0, 1/4	0, 0, x	
8	c	1/4, 1/4, 1/4		1/4, 1/4, 3/4		hkl: h = 2n
4	b	1/2, 1/2, 1/2				no extra conditions
4	a	0, 0, 0				no extra conditions

$$(0, 0, 0) + (0, 1/2, 1/2) + (1/2, 0, 1/2) + (1/2, 1/2, 0)$$

Fm-3m

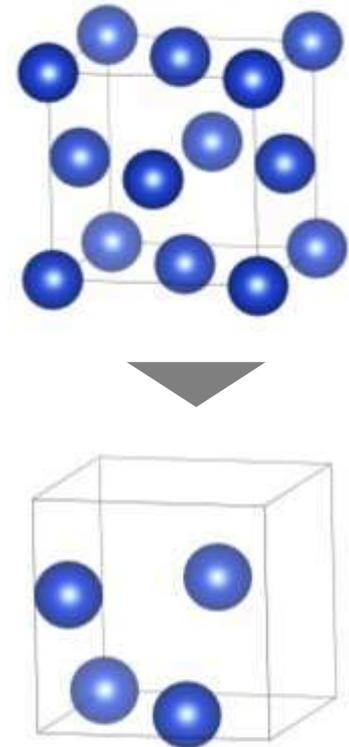
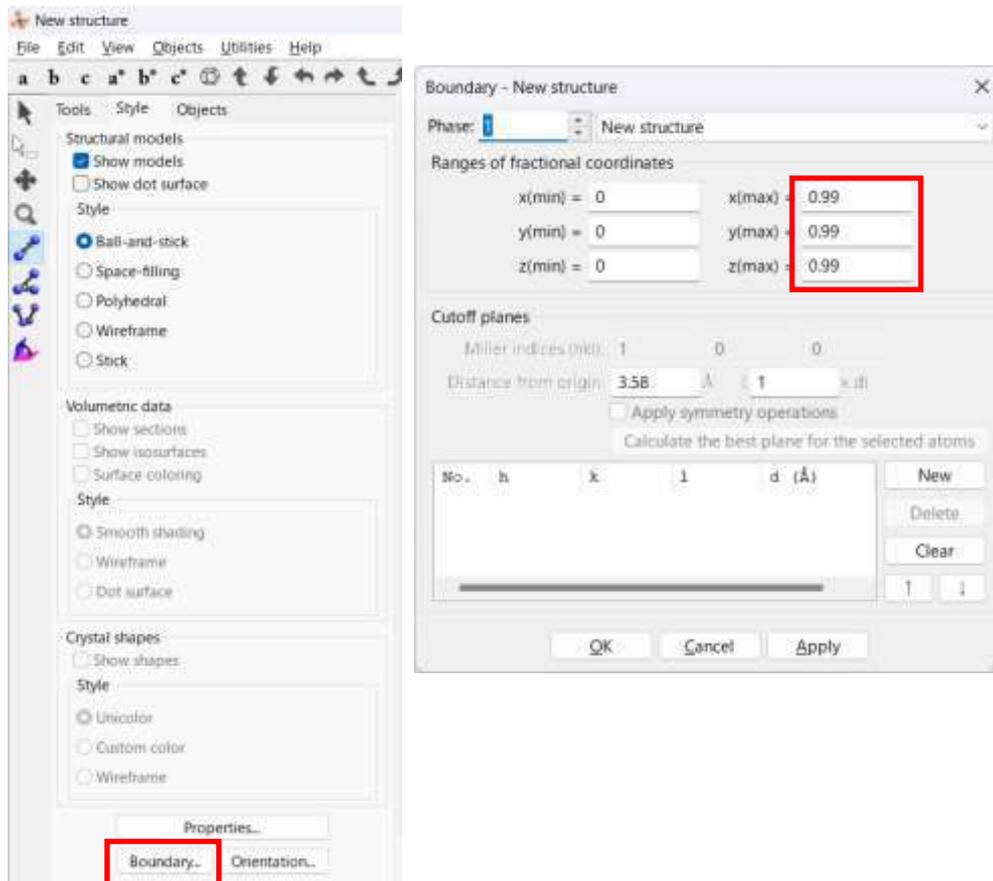


P1



1) 構造モデルの作成：fcc-Cu

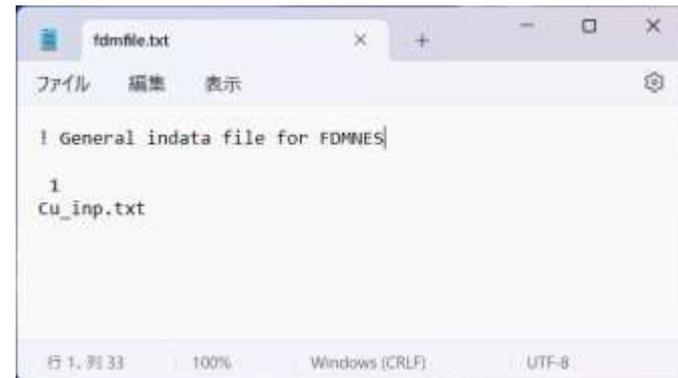
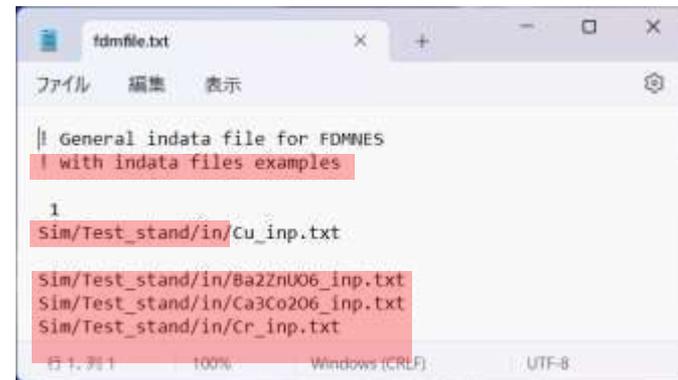
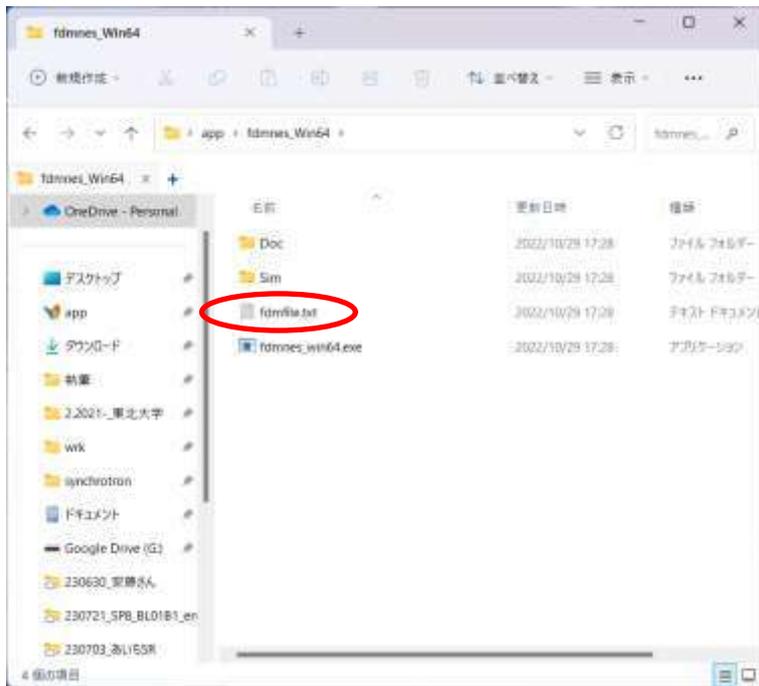
- 4) Styleタブ中にある「Boundary...」をクリック
- 5) Ranges of fractional coordinates (原子の表示範囲) をx,y,zそれぞれ0~0.99とする
- 6) File/Export Dataから、構造ファイルを出力
 - i) ファイル名：Cu.xtl
 - ii) ファイルの種類：「Fractional coordinate(*.xtl)」



2) FDMNESのインプットファイルを作る

- fdmnesでは2つの入力ファイルが必要
 - ・fdmfile.txt ; 入力ファイルの場所を指定
 - ・Cu_inp.txt ; 入力ファイル (計算条件の設定)

- 1) 解凍したfdmnesのフォルダにある「fdmfile.txt」を計算を実行するフォルダにコピーする
- 2) コピーしたfdmfile.txtの中身を編集する

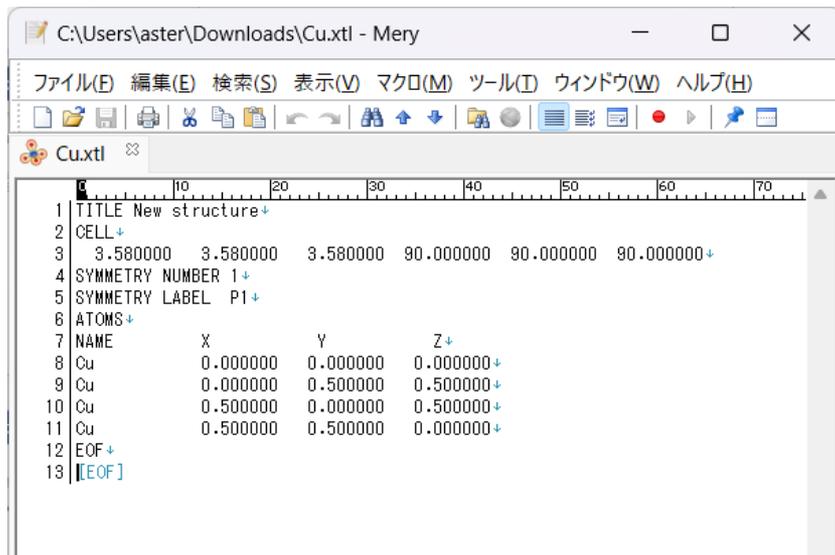


2) FDMNESのインプットファイルを作る

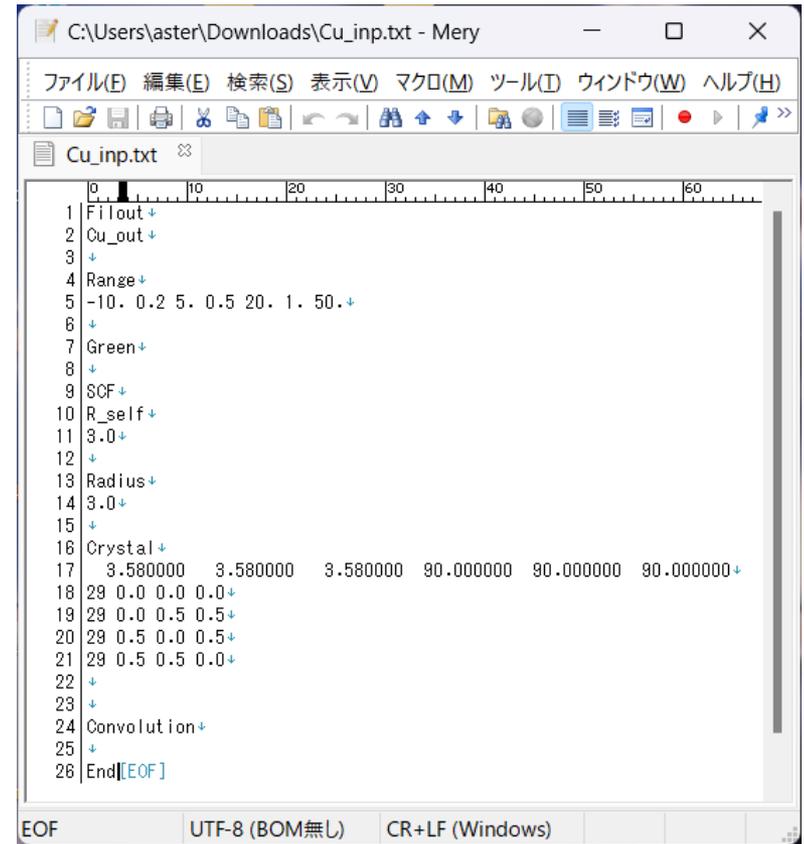
○fdmnesでは2つの入力ファイルが必要

- ・fdmfile.txt ; 入力ファイルの場所を指定
- ・Cu_inp.txt ; 入力ファイル (計算条件の設定)

- 1) VESTAで作成したCu.xtlをコピーし、名前をCu_inp.txtに変更する
- 2) Cu_inp.txtファイルの中身を以下のように編集



```
C:\Users\aster\Downloads\Cu.xtl - Mery
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) マクロ(M) ツール(T) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
Cu.xtl
1 | TITLE New structure+
2 | CELL+
3 | 3.580000 3.580000 3.580000 90.000000 90.000000 90.000000+
4 | SYMMETRY NUMBER 1+
5 | SYMMETRY LABEL P1+
6 | ATOMS+
7 | NAME X Y Z+
8 | Cu 0.000000 0.000000 0.000000+
9 | Cu 0.000000 0.500000 0.500000+
10 | Cu 0.500000 0.000000 0.500000+
11 | Cu 0.500000 0.500000 0.000000+
12 | EOF+
13 | [[EOF]
```



```
C:\Users\aster\Downloads\Cu_inp.txt - Mery
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) マクロ(M) ツール(T) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
Cu_inp.txt
0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
1 | Filout+
2 | Cu_out+
3 | +
4 | Range+
5 | -10. 0.2 5. 0.5 20. 1. 50.+
6 | +
7 | Green+
8 | +
9 | SCF+
10 | R_self+
11 | 3.0+
12 | +
13 | Radius+
14 | 3.0+
15 | +
16 | Crystal+
17 | 3.580000 3.580000 3.580000 90.000000 90.000000 90.000000+
18 | 29 0.0 0.0 0.0+
19 | 29 0.0 0.5 0.5+
20 | 29 0.5 0.0 0.5+
21 | 29 0.5 0.5 0.0+
22 | +
23 | +
24 | Convolution+
25 | +
26 | End[[EOF]
```

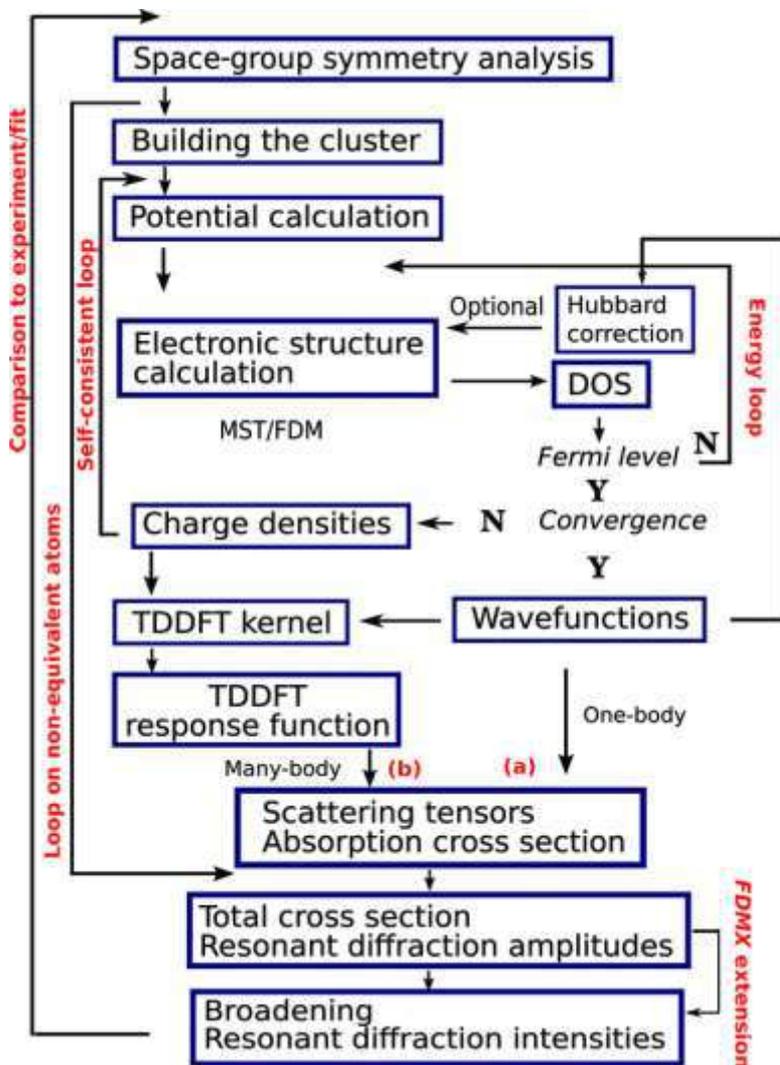


2) FDMNESのインプットファイルを作る

```
0 10 20 30 40 50 60
1 Filout↓
2 Cu_out↓
3 ↓
4 Range↓
5 -10. 0.2 5. 0.5 20. 1. 50.↓
6 ↓
7 Green↓
8 ↓
9 SCF↓
10 R_self↓
11 3.0↓
12 ↓
13 Radius↓
14 3.0↓
15 ↓
16 Crystal↓
17 3.580000 3.580000 3.580000 90.000000 90.000000 90.000000↓
18 29 0.0 0.0 0.0↓
19 29 0.0 0.5 0.5↓
20 29 0.5 0.0 0.5↓
21 29 0.5 0.5 0.0↓
22 ↓
23 ↓
24 Convolution↓
25 ↓
26 End[[EOF]
```



FDMNESコードのフローチャート



1) クラスタモデルの作成、構造の分析
インプットファイルをもとに、FDMNESコード内で必要な構造情報（対称性、何の原子を同一とみなすかなど）を分析

2) 電子状態計算 (SCF)

- 電子構造
- 電荷密度
- ポテンシャル

3) X線分光スペクトル計算

- 散乱・吸収断面積
- * 理想的な、ブロード化していないスペクトル

4) スペクトルのブロード化



入力ファイルの意味

○出力ファイル名の接頭辞

○スペクトル計算するエネルギー範囲とステップ

-10eVから0.2eVステップで5.0eVまで、そこから0.5eVステップで20eVまで、...

○ポテンシャルの選択

- ・マフィンティンポテンシャル：Green
- ・フルポテンシャル：FDM (default)

○電子状態計算 (SCF) で考慮するクラスタ半径

○X線分光スペクトル計算で考慮するクラスタ半径

○構造情報

- ・周期系の場合 (Crystal) と分子系 (Molecule) の場合がある

○スペクトルのブロード化の設定

* Convolutionを入力しない場合、ブロード化していないスペクトルしか出力されない

```
C:\Users\aster\Downloads\Cu_inp.txt - Mery
ファイル(E) 編集(E) 検索(S) 表示(V) マクロ(M) ツール(T) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
Cu_inp.txt
1 Filout+
2 Cu_out+
3 +
4 Range+
5 -10. 0.2 5. 0.5 20. 1. 50.+
6 +
7 Green+
8 +
9 SCF+
10 R_self+
11 3.0+
12 +
13 Radius+
14 3.0+
15 +
16 Crystal+
17 3.580000 3.580000 3.580000 90.000000 90.000000 90.000000+
18 29 0.0 0.0 0.0+
19 29 0.0 0.5 0.5+
20 29 0.5 0.0 0.5+
21 29 0.5 0.5 0.0+
22 +
23 +
24 Convolution+
25 +
28 End[[EOF]]
EOF UTF-8 (BOM無し) CR+LF (Windows)
```



3) 計算を実行する

Cu_inp.txtをfdmnes_win64.exeにドラッグアンドドロップすると計算開始
コマンドプロンプトが立ち上がり、計算の履歴が表示される

名前	更新日時	種類	名前	更新日時	種類
Doc	2022/10/29 17:28	ファイル フォルダ	Cu.xtl	2023/07/03 8:46	XTL ファイル
Sim	2022/10/29 17:28	ファイル フォルダ	Cu_inp.txt	2023/07/03 8:43	テキスト ドキュメント
fdmfile.txt	2023/07/03 12:15	テキスト ドキュメント	fdmfile.txt	2023/07/03 12:18	テキスト ドキュメント
fdmnes_win64.exe	2022/10/29 17:28	アプリケーション			

```
3 29 4 11.008 17.999 29.007 0.625 -0.007
4 29 4 11.008 17.999 29.007 0.625 -0.007

Cycle 1, Fermi energy = -9.729 eV, Occupancy val abs = 9.783
Cycle 1: Total energy = -586283.1 eV,
ia Z Energy_Tot Charge Ch-Ch_i pop_orb_val(L) L Radius
1 29 -44915.2 0.969 1.044 9.783 2 1.40396
2 29 -45114.0 -0.094 -0.087 9.447 2 1.40396
3 29 -45114.0 -0.094 -0.087 9.447 2 1.40396
4 29 -45114.0 -0.094 -0.087 9.447 2 1.40396

ia Z it igr ipr iap posx posy posz igrpt PtGrName Comp Axe Mag
1 29 0 1 0 1 0.00000 0.00000 0.00000 8 mmm F T F
2 29 1 2 1 11 1.80500 1.80500 0.00000 3 m F F F
3 29 1 3 1 12 1.80500 0.00000 1.80500 34 my F F F
4 29 1 4 1 13 0.00000 1.80500 1.80500 33 mx F F F

V0bdcF = -16.19174 eV, Vhbdc = -6.289 eV, rsbdc = 1.977 a.u.
V0bdcF_out = -15.08436 eV, Vhbdc_out = -5.563 eV, rsbdc_out = 2.063 a.u.

ipr Z Atom-Charge Atom-Radius Ionic-Charge Ionic-Radius Vwft
0 29* -0.075 1.404 3.554 0.730 -16.935
1 29 -0.007 1.404 3.690 0.730 -17.004

Epsii used = 8827.290 eV
Number of Energies = 91
Energy <xanes>
-1.00000 2.1764453E-02
-0.80000 2.4367437E-02
```



3) 計算を実行する

以下のファイルが出力される

- Cu_out.txt : ブロード化前のXANESスペクトル
- Cu_out_bav.txt : 計算結果、計算過程の履歴
(原子の種類と数字の対応を調べるときや、
計算結果が不自然なときはよく読むこと)
- Cu_out_conv.txt : ブロードニングしたXANESスペクトル
(* 複雑な系やPDOSを計算すると、出力ファイル数が増えることがあります)

名前	更新日時	種類
Cu.xtl	2023/07/03 8:46	XTL ファイル
Cu_inp.txt	2023/07/03 8:43	テキストドキュメント
Cu_out.txt	2023/07/03 12:23	テキストドキュメント
Cu_out_bav.txt	2023/07/03 12:23	テキストドキュメント
Cu_out_conv.txt	2023/07/03 12:23	テキストドキュメント
fdmfile.txt	2023/07/03 12:18	テキストドキュメント

```
ファイル 編集 表示
31.000 9.654 3.054
32.000 9.856 3.017
33.000 10.046 2.985
-----
-----
Total time = 10.8 s CPU
Have a beautiful day !
```



4) 結果を可視化、解析

- Cu_out_conv.txtがシミュレーションスペクトルのデータ
- エネルギーはフェルミエネルギーが基準となっている
- 内殻励起分を考慮してスペクトルを描きたい場合、Cu_out_bav.txtファイル中からE_edgeのキーワードを探し、その分エネルギー軸をシフトして描画すると良い (E+E_{edge})

```
Cu_out_bav.txt
ファイル 編集 表示

ipr = 1, Z = 29, natomsym = 4

igr      posx      posy      posz      sym  code
1      0.00000000  0.00000000  0.00000000  E    1
2      0.00000000  0.50000000  0.50000000  E    1
3      0.50000000  0.00000000  0.50000000  E    1
4      0.50000000  0.50000000  0.00000000  E    1

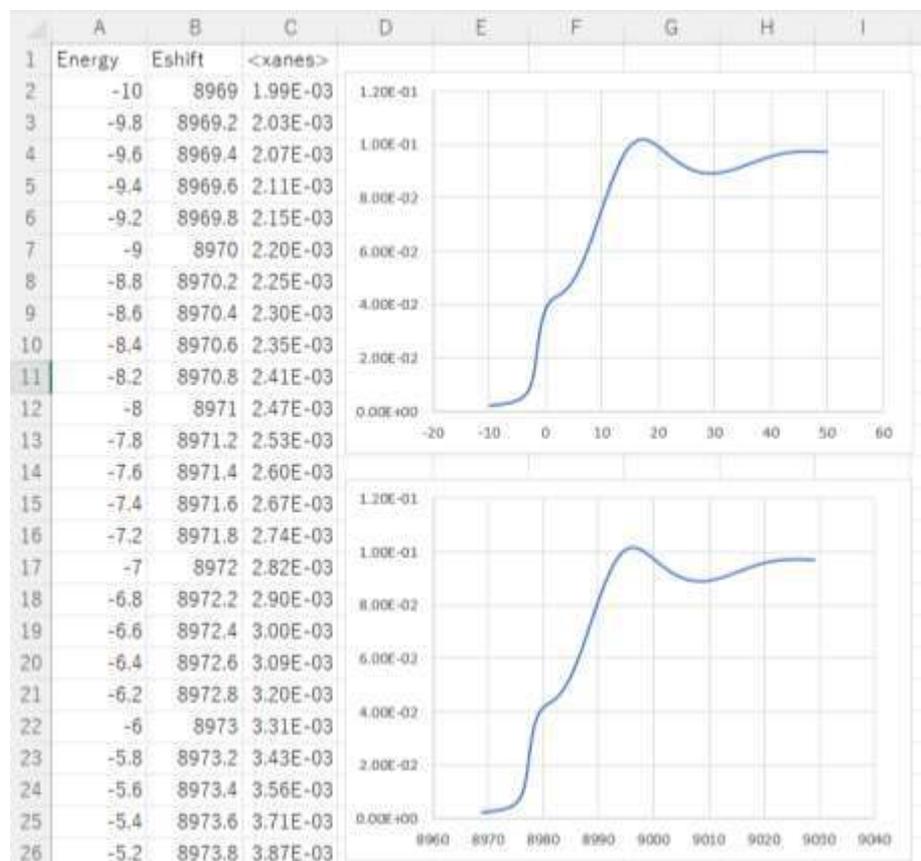
-----

Absorbing atom 1 begining
E_edge = 8979.00 eV

-----

Init_run
-----

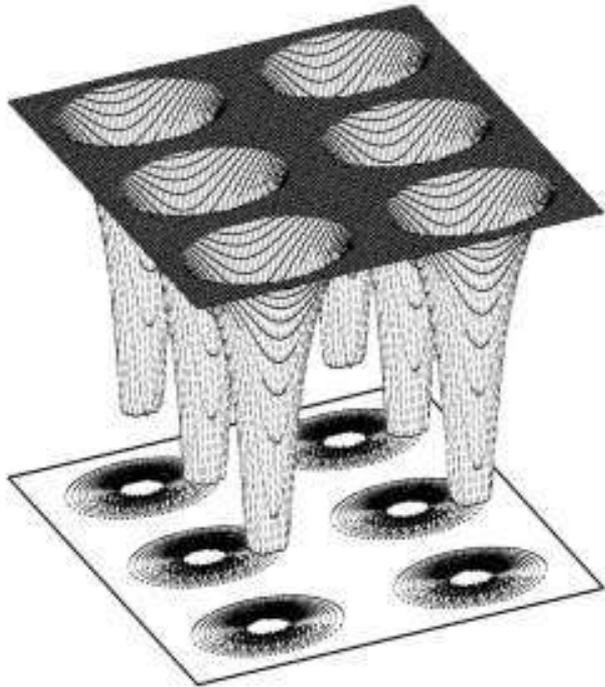
行 59, 列 8      100%      Windows (CRLF)      UTF-8
```



マフィンティンポテンシャルとフルポテンシャル

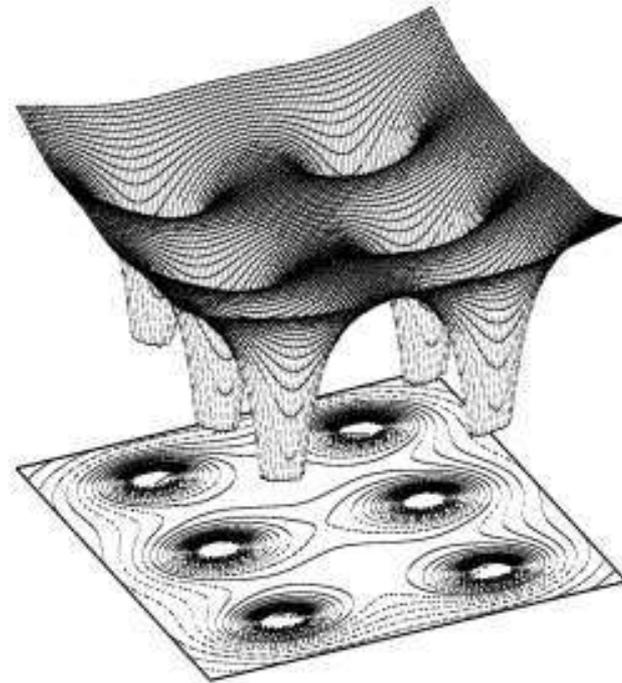
マフィンティンポテンシャル (キーワード: Green)

- ・計算コストが小さい
- ・充填率の高い系で有効な近似 (金属等)
- ・隙間の多い構造の計算には不向き (錯体、低配位数の酸化物 (SiO_2) など)



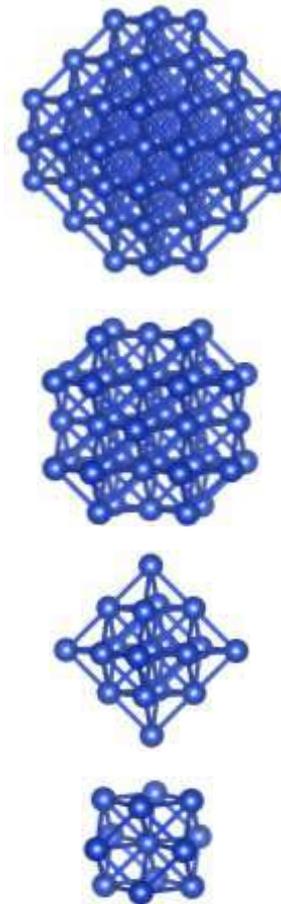
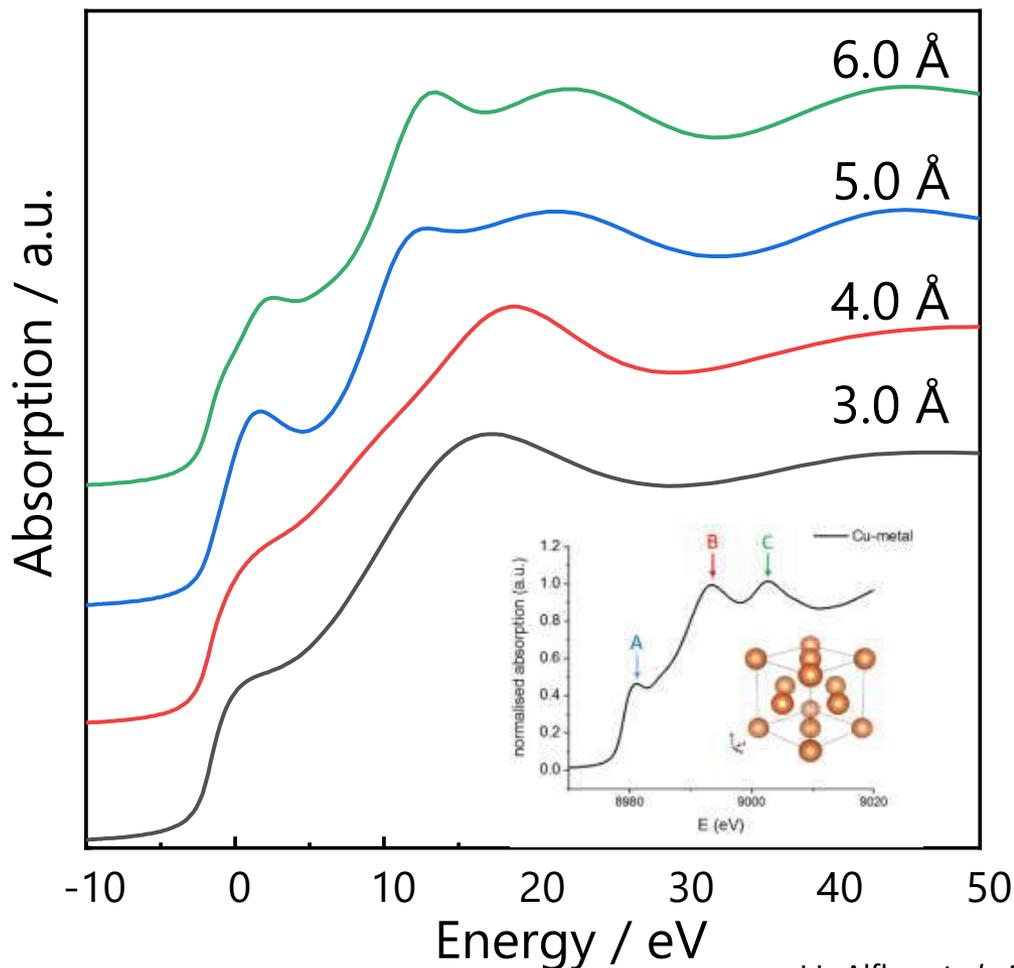
フルポテンシャル (キーワード: FDM)

- ・計算コストがMTポテンシャルより高い
- ・隙間の多い構造にも対応



クラスタサイズ

- ・スペクトルを再現するためには、ある程度大きなクラスタサイズが必要
(5~7 Å程度、系によってはそれ以上必要)
- ・セラミックスのようにクラスタの電荷が振動する場合、クラスタサイズはさらに大きくなる可能性がある



構造：分子などの非周期系の場合

```
FeO6_inp.txt
ファイル 編集 表示
Green
Molecule
  2.16  2.16  2.16  90. 90. 90.    = a, b, c, alpha, beta, gamma
26  0.0   0.0   0.0                = Z, x, y, z
  8  1.0   0.0   0.0
  8 -1.0   0.0   0.0
  8  0.0   1.0   0.0
  8  0.0  -1.0   0.0
  8  0.0   0.0   1.0
  8  0.0   0.0  -1.0
! keywords for the convolution
行 23、列 23 | 100% | Windows (CRLF) | UTF-8
```

*.xyzファイルなどの分子の構造モデルであっても
一度VESTA等で格子を設定し、*.xtlファイルを出力した方が楽



構造：クラスタ中心原子はどれになるか

```
Fe2O3_inp.txt
ファイル 編集 表示
Crystal
  5.4135  5.4135  5.4135  55.283 55.283 55.283
26  0.105  0.105  0.105  Fe
26  0.395  0.395  0.395  Fe
26  0.605  0.605  0.605  Fe
26  0.895  0.895  0.895  Fe
  8  0.292  0.708  0.000  O
  8  0.708  0.000  0.292  O
  8  0.000  0.292  0.708  O
  8  0.208  0.792  0.500  O
  8  0.792  0.500  0.208  O
  8  0.500  0.208  0.792  O
行 35、列 9 | 100% | Windows (CRLF) | UTF-8
```

特に指定しない場合、1番上の元素のK吸収端の計算を行う。

例えばFe原子すべてで平均をとりたい場合は、Feの原子位置をマニュアルで入れ替えてすべてのパターンを計算するか、以下のキーワードを使用する。

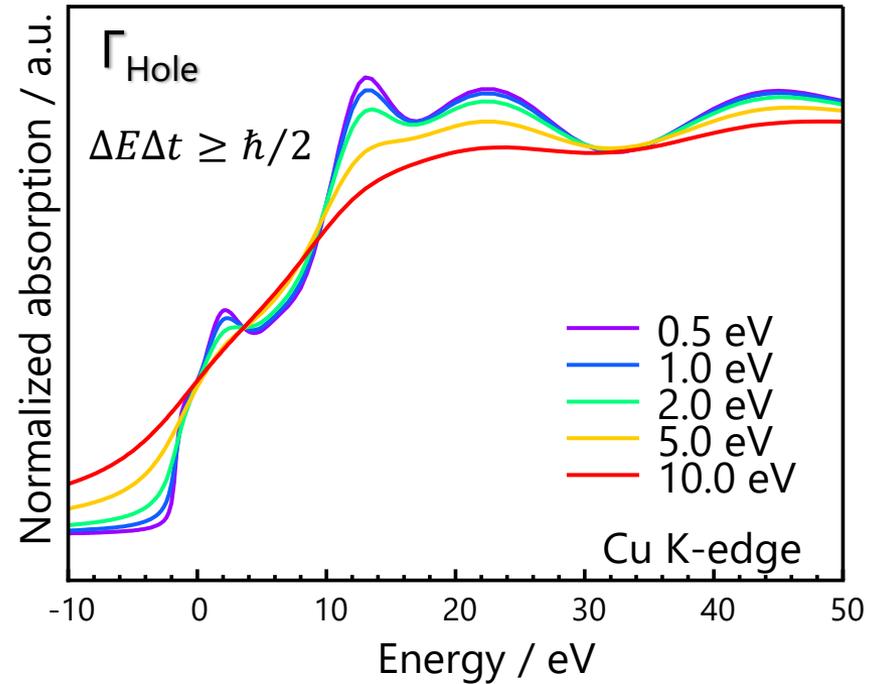
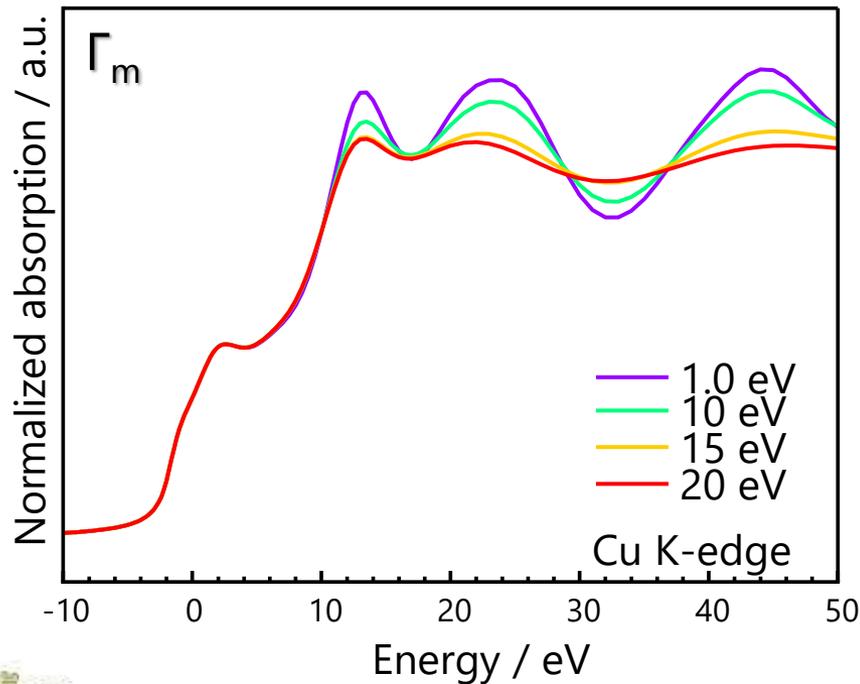
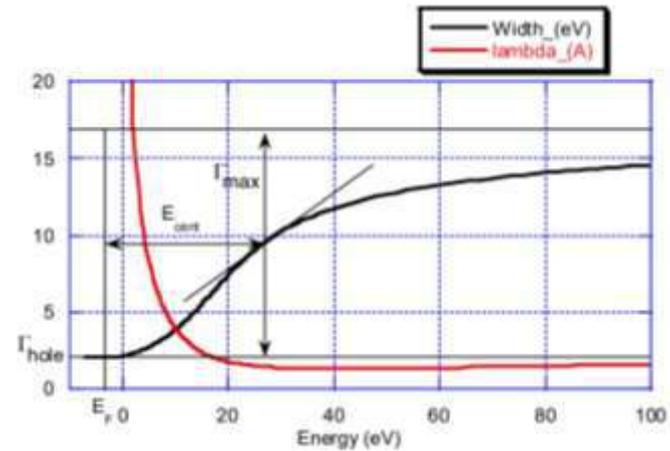
Z_absorber

26



スペクトルのブロード化

$$\Gamma = \Gamma_{Hole} + \Gamma_m \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi}{3} \frac{\Gamma_m}{E_{Larg}} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right)$$



* 計算終了後、ブロードニングのみを再計算可能

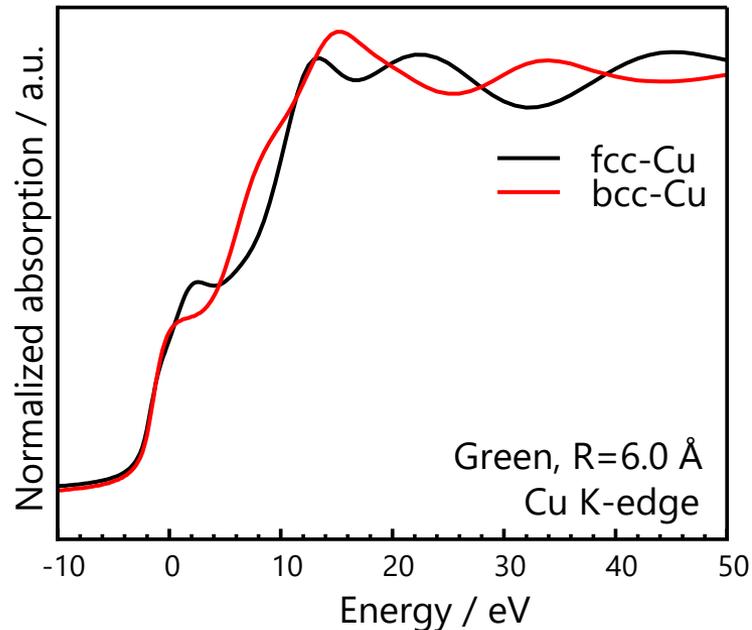


課題

fcc-Cuとbcc-Cuをクラスタ半径6Åとして計算せよ。
(計算時間が長く、終わらない場合は5Åとしても良い)
なお、bcc-Cuの構造情報は以下の通りである。

- 空間群：Im-3m (No.229)
- 格子定数：2.93 Å
- 原子座標：Cu (x,y,z)=(0.0, 0.0, 0.0)

○シミュレーション結果



○計測スペクトル

