

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

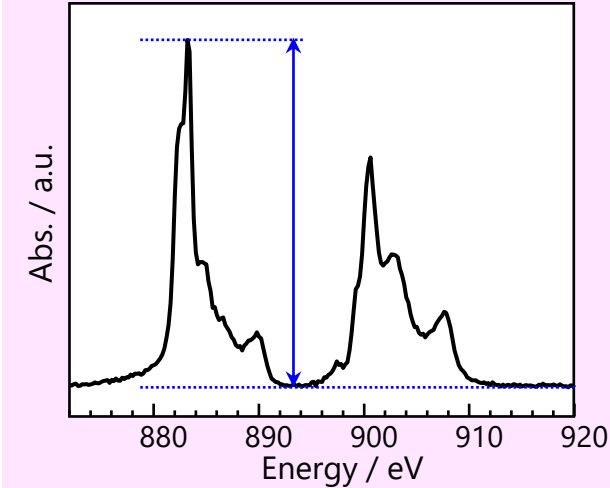
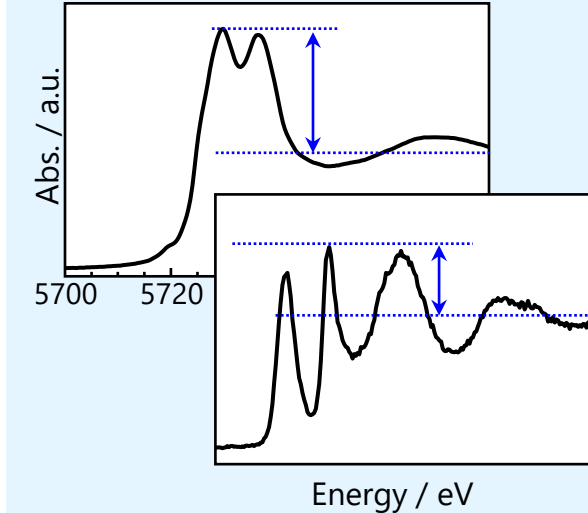
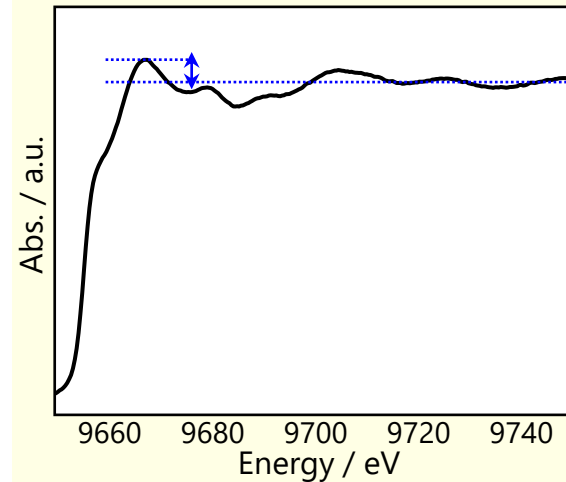
国際放射光イノベーション・スマート研究センター
多元物質科学研究所



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、大きなクラスタ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～テンダー-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



VESTA

ショッピング 画像 地図 結晶構造 ダウンロード ニュース マニュアル 日本語

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
次のような特筆すべき機能を備えています。複数の結晶構造

[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

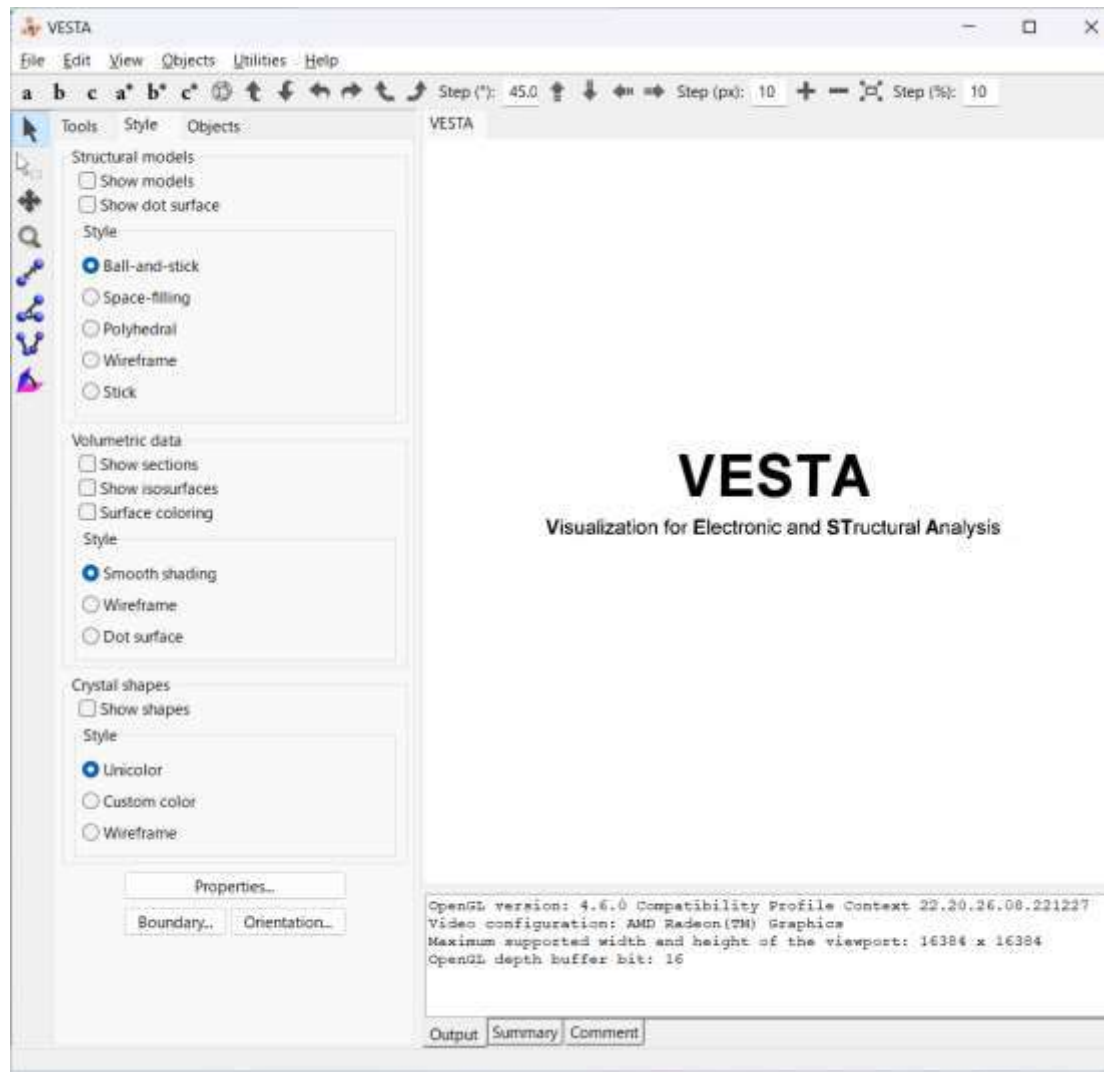
- [VESTA.dmg](#) (ver. 3.5.8, built on Aug 11 2022, 25.3MB)
動作要件：OS X 10.9以降、64 bit対応 intel CPU

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)

New Data

Phase: 1 New structure

Phase Unit cell Structure parameters Volumetric data Crystal shape

Symmetry

☐ Magnetic structure

System	No.	Space Group	No.	Setting
Molecule	220	I-43d	1	Fm-3m
Custom	221	Pm-3m		
Triclinic	222	Pn-3n		
Monoclinic	223	Pm-3n		
Orthorhombic	224	Pn-3m		
Tetragonal	225	Fm-3m		
Trigonal	226	Fm-3c		
Hexagonal	227	Fd-3m		
Cubic	228	Fd-3c		
	229	Im-3m		
	230	Ia-3d		

Transform... Custom

Lattice parameters

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)
3.58	1.00000	1.00000	90.0000
sl: 0.00000	0.00000	0.00000	0.0000

Remove symmetry

OK Cancel

New Data

Phase: 1 New structure

Phase Unit cell Structure parameters Volumetric data Crystal shape

Show data entry parameters AtomColor Move Isotropic U

No.	1/1	Symbol	Cu	Label	Cu	Charge	0
x	0.000000	y	0.000000	z	0.000000	Occ	1
u(1)	0.000000	u(2)	0.000000	u(3)	0.000000	U	0.05
u(1)		u(2)		u(3)			
u(1)		u(2)		u(3)			

No.	Atom	Label	x	y	z	Occ.	U
1	Cu	Cu	0.000000	0.000000	0.000000	1	0.05

New

Delete

Clear

1 1

Import...

Remove duplicate atoms

OK Cancel



1) 構造モデルの作成：fcc-Cu

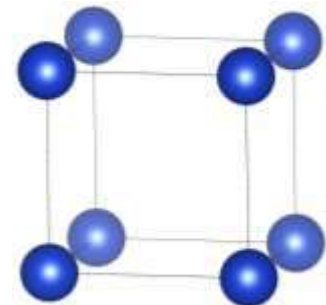
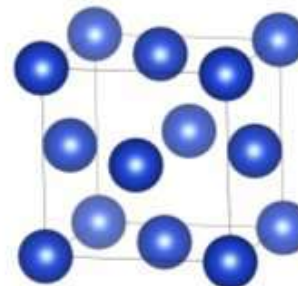
空間群Fm-3mなので、(0, 0, 0)以外にも原子が複製される

Positions							
Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates				Reflection conditions		
	(0, 0, 0)→ (0, 1/2, 1/2)→ (1/2, 0, 1/2)→ (1/2, 1/2, 0)→				h, k, l: all even or all odd General: hkl: h + k + l = 2n 0kl: l = 2n h0l: h + l = 2n hkl: h = 2n		
192 f -1	(1)x,y,z (5)-x,y (9)z,x,z (13)x,x,z (17)x,x,z (21)x,y,z (25)x,y,z (29)-x,y (33)y,-x,z (37)y,x,z (41)-x,y (45)-x,y	(2)-x,y,z (6)-x,y (10)z,x,z (14)y,x,z (18)-x,y (22)x,y,z (26)x,y,z (30)-x,y (34)y,-x,z (38)y,x,z (42)-x,y (46)-x,y	(3)-x,y,z (7)-x,y (11)z,x,z (15)y,x,z (19)-x,y (23)x,y,z (27)x,y,z (31)-x,y (35)y,-x,z (39)y,x,z (43)-x,y (47)-x,y	(4)x,y,z (8)-x,y (12)z,x,z (16)y,x,z (20)-x,y (24)x,y,z (28)x,y,z (32)-x,y (36)y,-x,z (40)y,x,z (44)-x,y (48)x,y,z	Special: as above, plus		
96 h -3	x,x,z -x,x x,x,z -x,x	-x,x,z x,x -x,x x,x	-x,x,z x,x -x,x x,x	-x,x,z x,x -x,x x,x	no extra conditions		
96 j m	0,y,z -0,y y,0,z 0,-0,z	0,y,z -0,y y,0,z 0,-0,z	0,y,z -0,y y,0,z 0,-0,z	0,y,z -0,y y,0,z 0,-0,z	no extra conditions		
48 i m,m2	1/2,y,z y,1/2,z	1/2,y,z y,1/2,z	1/2,y,z y,1/2,z	1/2,y,z y,1/2,z	no extra conditions		
48 k m,m2	0,y,z y,0,z	0,y,z y,0,z	0,y,z y,0,z	0,y,z y,0,z	no extra conditions		
48 g 2,m,m	x,1/4,1/4 1/4,x,1/4	-x,3/4,1/4 3/4,x,1/4	1/4,x,1/4 -1/4,x,1/4	1/4,x,1/4 -1/4,x,1/4	hkl: h = 2n		
32 f -3m	x,x,x -x,x,x	-x,x,x x,x,x	-x,x,x x,x,x	-x,x,x x,x,x	no extra conditions		
24 c 4m,m	x,0,0 -x,0,0	x,0,0 -x,0,0	x,0,0 -x,0,0	x,0,0 -x,0,0	no extra conditions		
24 d m,m,m	0,1/4,1/4 1/4,0,1/4	0,1/4,1/4 1/4,0,1/4	0,1/4,1/4 1/4,0,1/4	0,1/4,1/4 1/4,0,1/4	hkl: h = 2n		
8 c -43m	1/4,1/4,1/4	1/4,1/4,1/4	1/4,1/4,1/4	1/4,1/4,1/4	hkl: h = 2n		
4 b m-3m	1/2,1/2,1/2	1/2,1/2,1/2	1/2,1/2,1/2	1/2,1/2,1/2	no extra conditions		
4 a m-3m	0,0,0	0,0,0	0,0,0	0,0,0	no extra conditions		

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

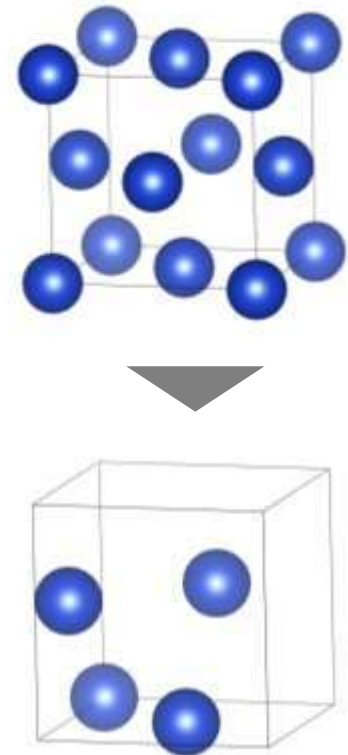
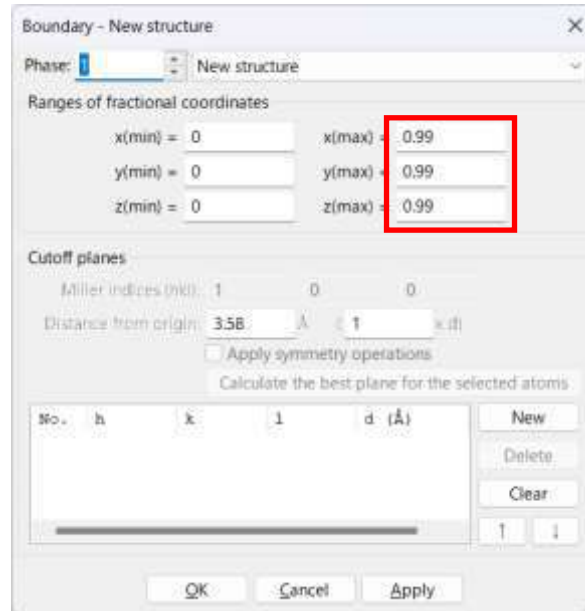
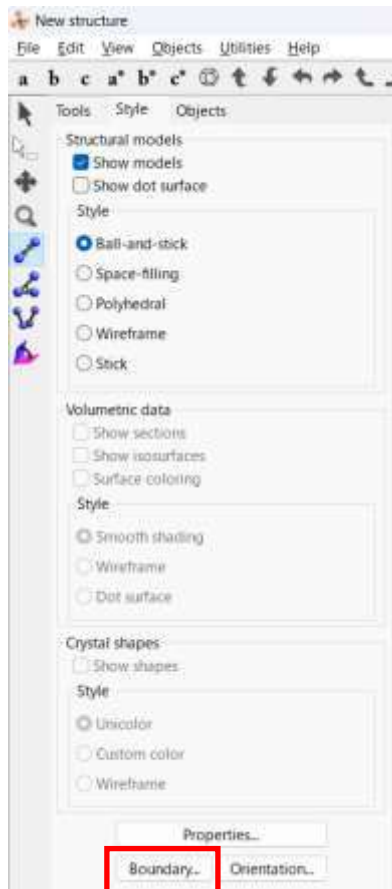
Fm-3m

P1



1) 構造モデルの作成：fcc-Cu

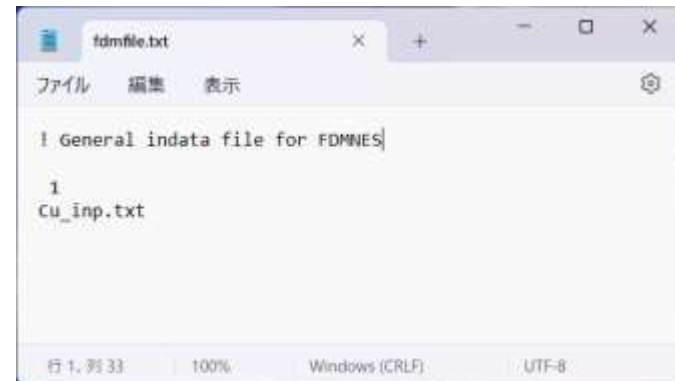
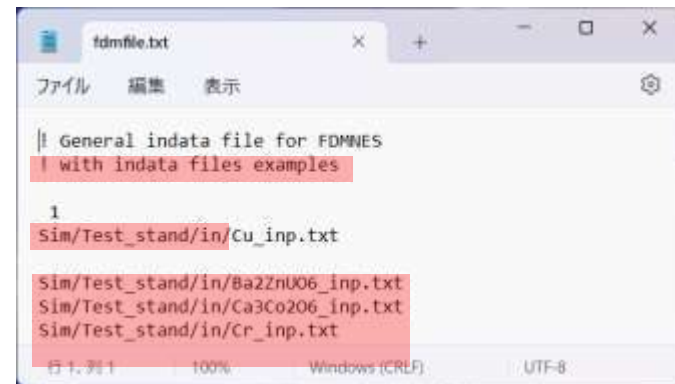
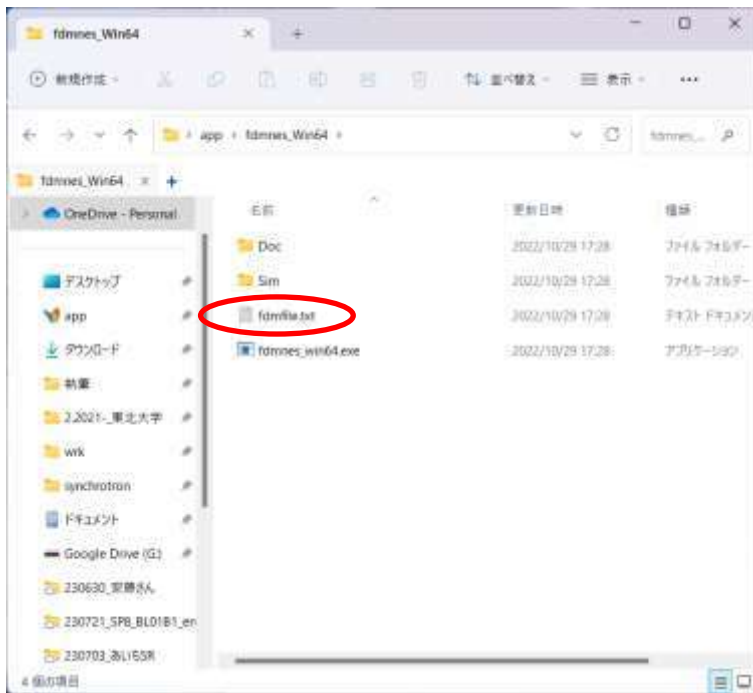
- 4) Styleタブ中にある「Boundary...」をクリック
- 5) Ranges of fractional coordinates (原子の表示範囲) をx,y,zそれぞれ0~0.99とする
- 6) File/Export Dataから、構造ファイルを出力
 - i) ファイル名：Cu.xtl
 - ii) ファイルの種類：「Fractional coordinate(*.xtl)」



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



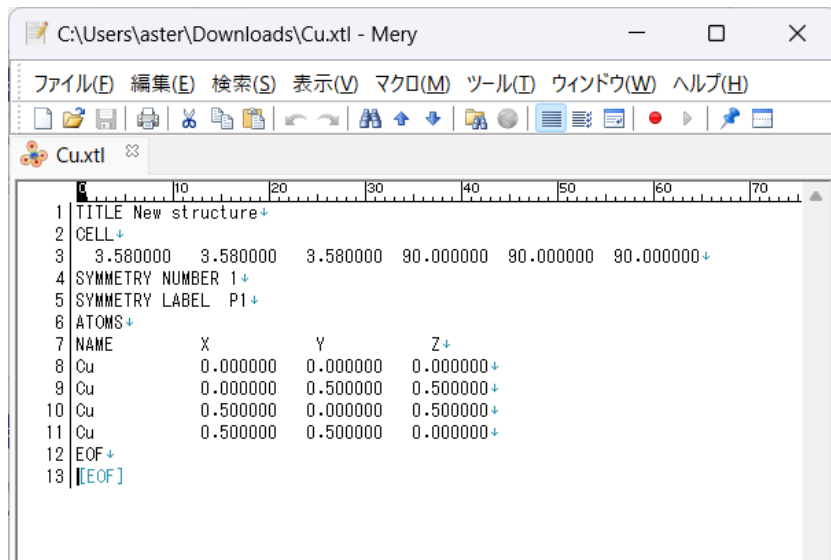
2) FDMNESのインプットファイルを作る

○fdmnesでは2つの入力ファイルが必要

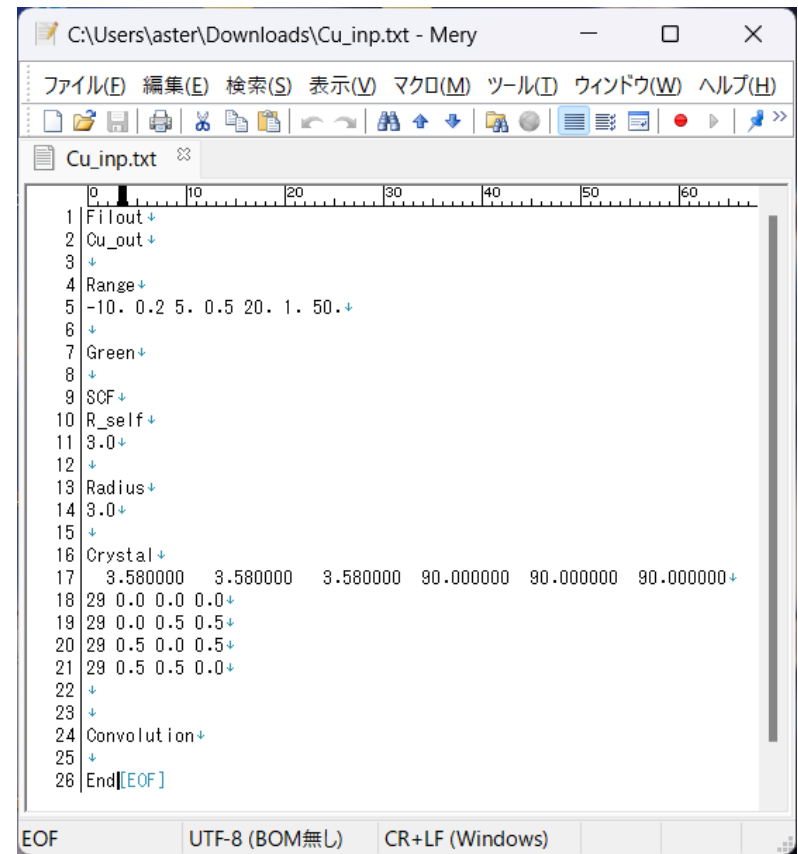
- ・fdmfile.txt ; 入力ファイルの場所を指定
- ・Cu_inp.txt ; 入力ファイル (計算条件の設定)

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
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]
```

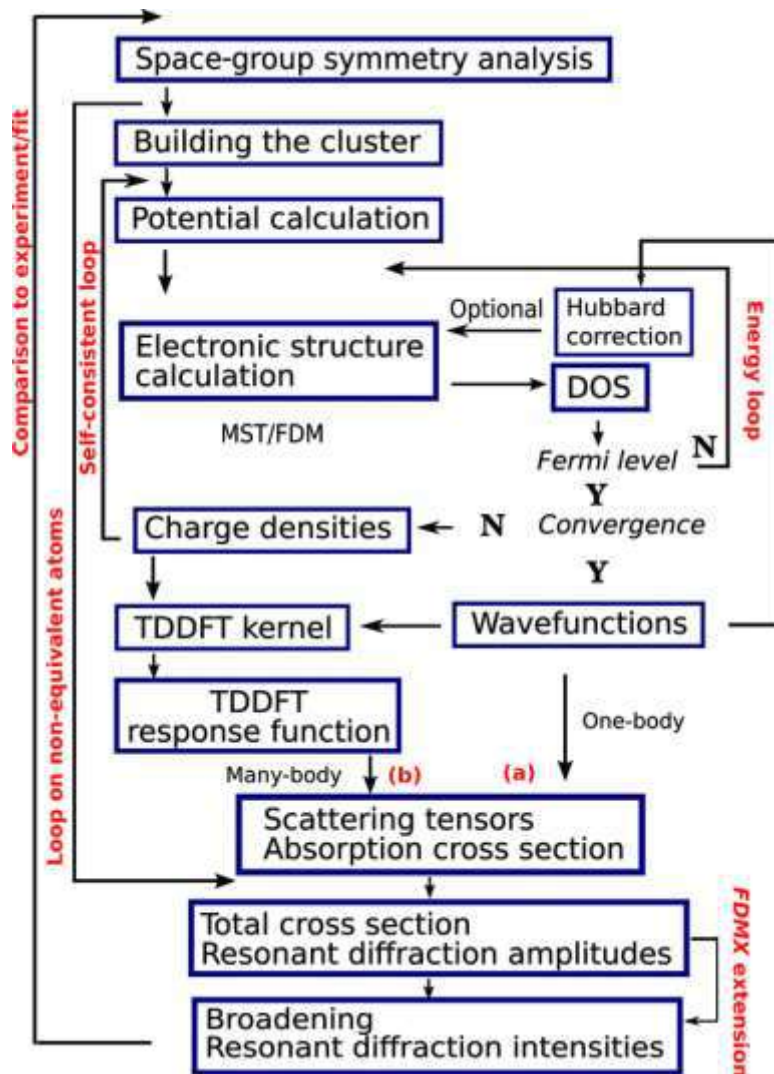


2) FDMNESのインプットファイルを作る

	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 Fileout↓
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]
```

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  Vnft
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
```

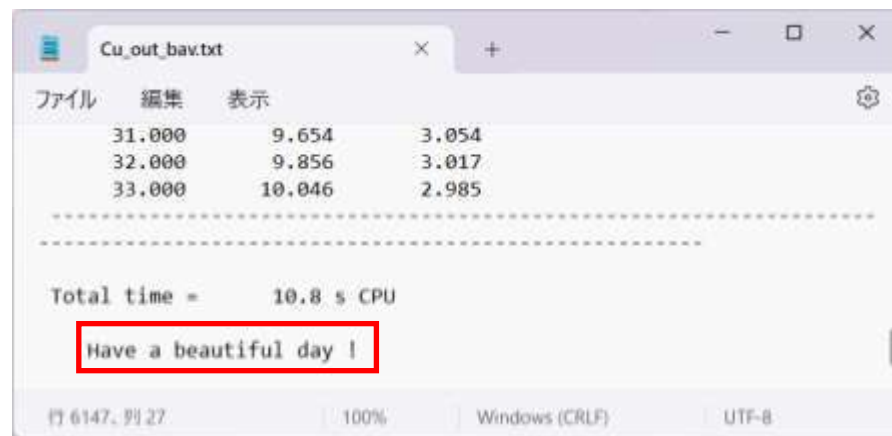


3) 計算を実行する

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



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 ($E + E_{\text{edge}}$)

```
Cu_out_bav.txt
ファイル 編集 表示

ipr = 1, Z = 29, natomsym = 4

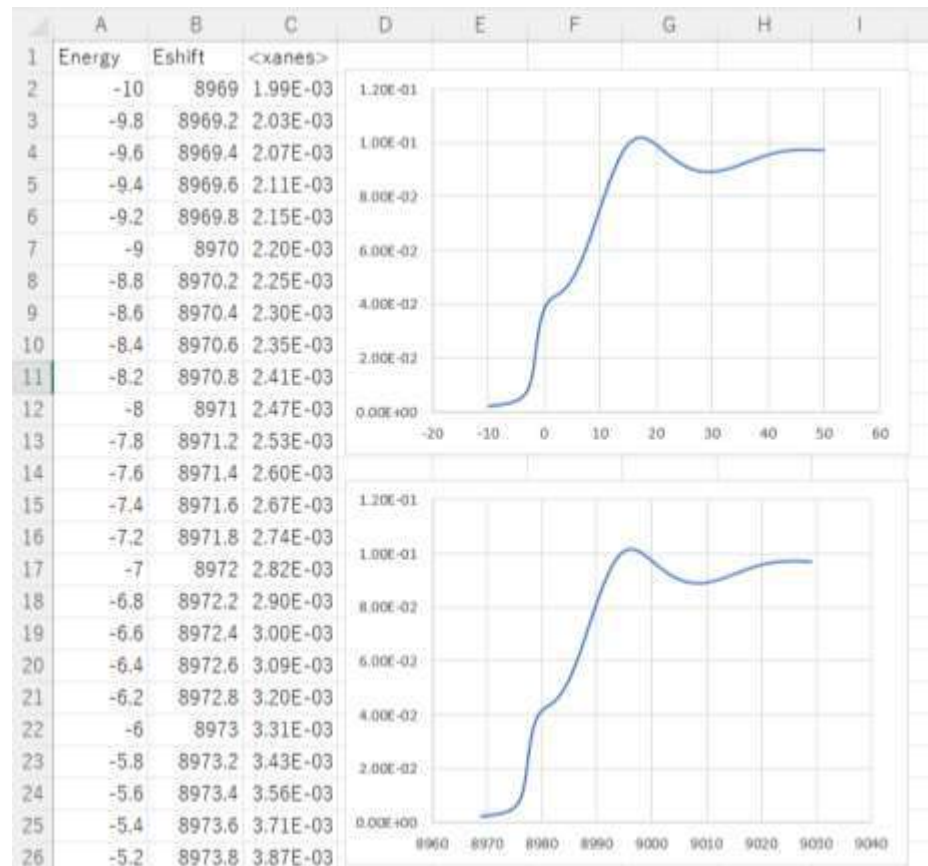
igr      posx      posy      posz      sym      code
1      0.00000000  0.00000000  0.00000000      E      1
2      0.00000000  0.50000000  0.50000000      E      1
3      0.50000000  0.00000000  0.50000000      E      1
4      0.50000000  0.50000000  0.00000000      E      1

-----

Absorbing atom 1 begining
E_edge = 8979.00 eV

-----
Init_run
-----

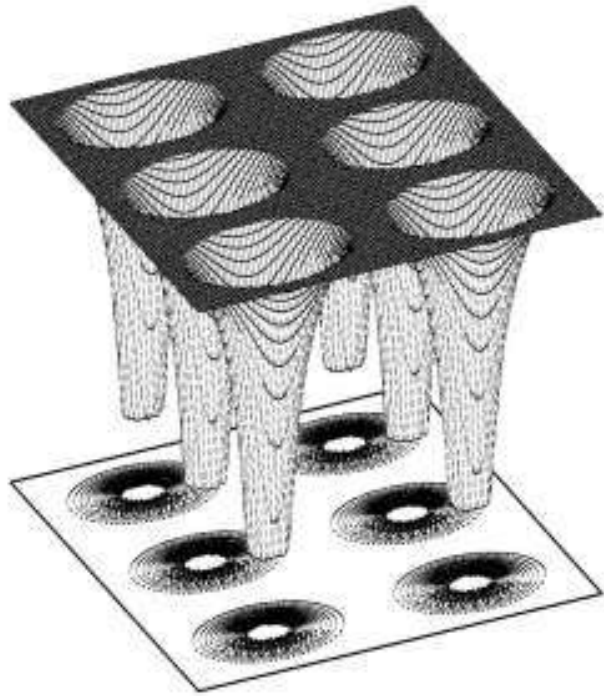
行 59, 列 8      100%      Windows (CRLF)      UTF-8
```



マフィンティンポテンシャルとフルポテンシャル

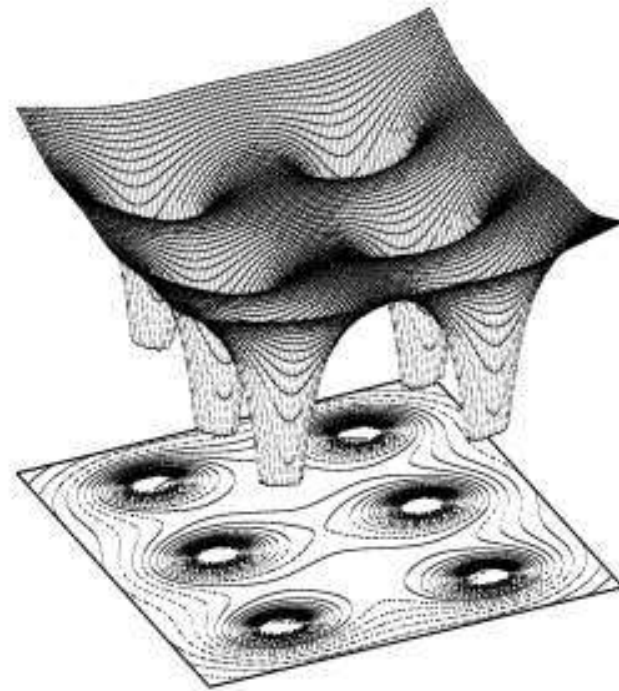
マフィンティンポテンシャル（キーワード：Green）

- ・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）



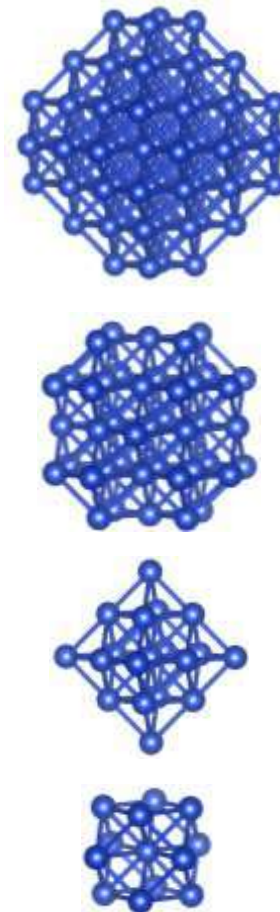
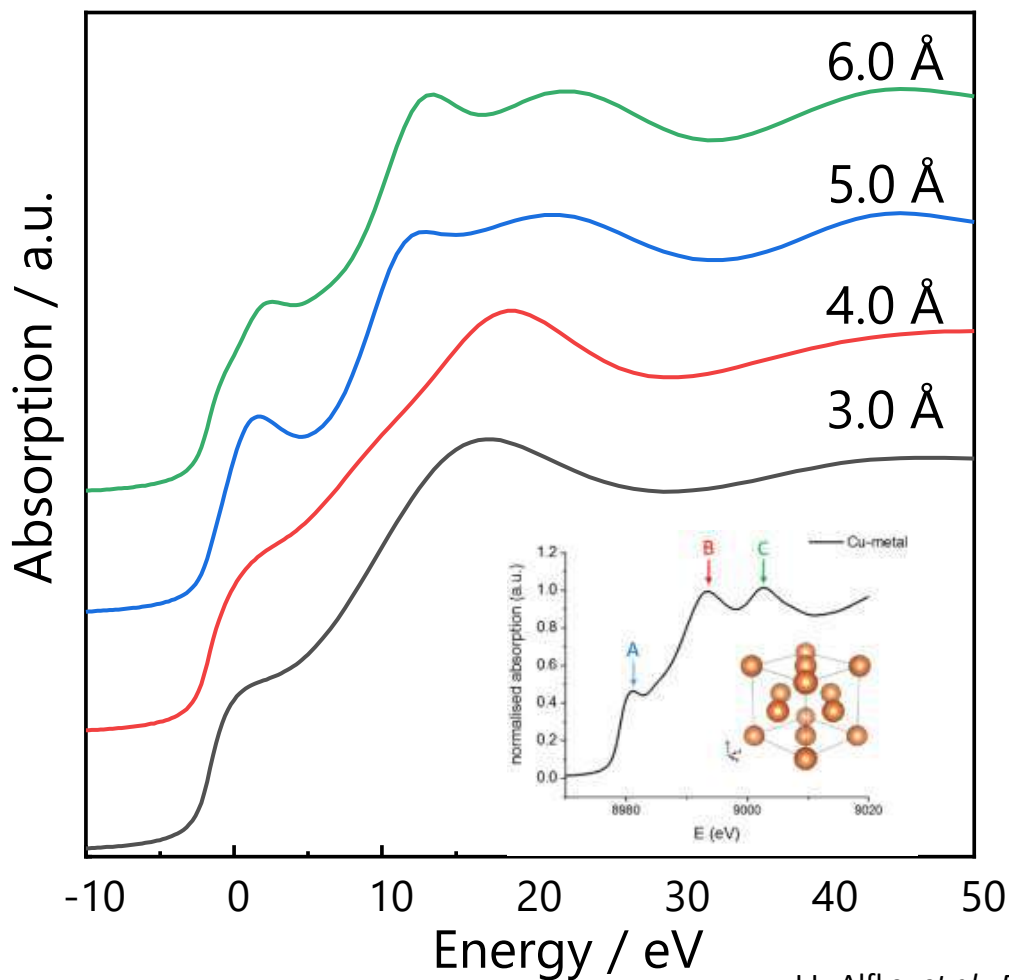
フルポテンシャル（キーワード：FDM）

- ・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

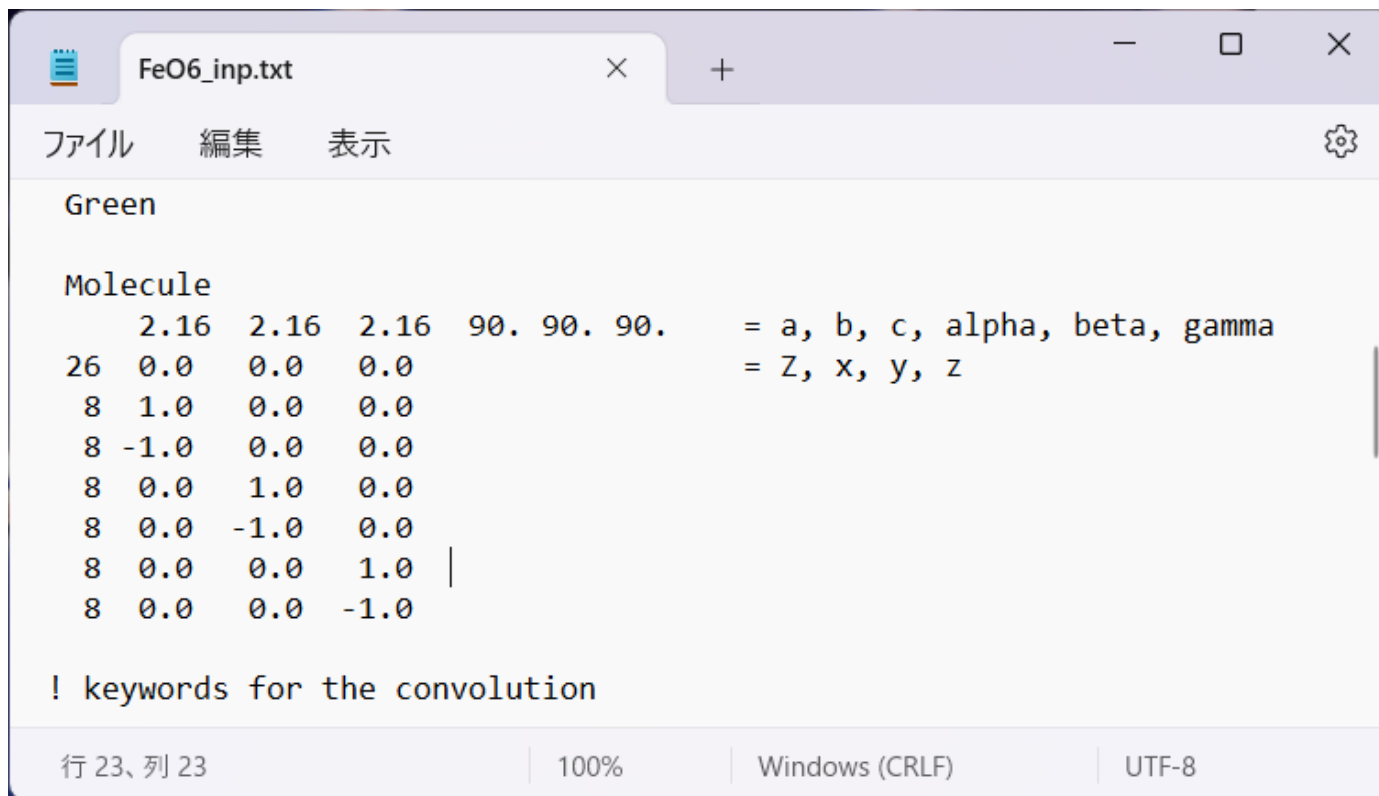


クラスタサイズ

- ・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



The screenshot shows a text editor window titled 'FeO6_inp.txt'. The menu bar includes 'ファイル' (File), '編集' (Edit), and '表示' (View). The text content is as follows:

```
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
```

The status bar at the bottom indicates '行 23、列 23' (Line 23, Column 23), '100%' zoom, 'Windows (CRLF)' line endings, and 'UTF-8' encoding.

*.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



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		

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。

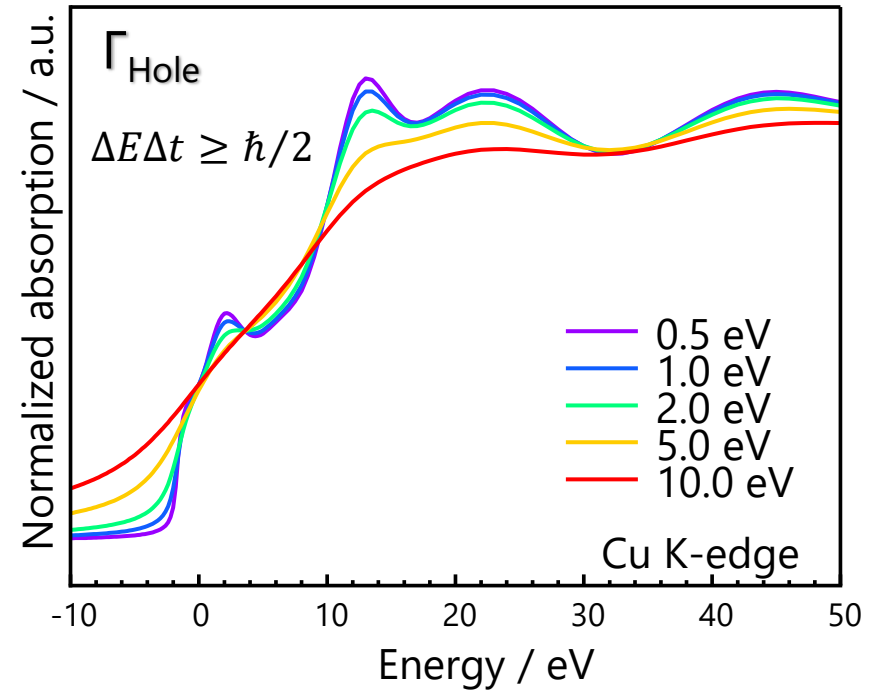
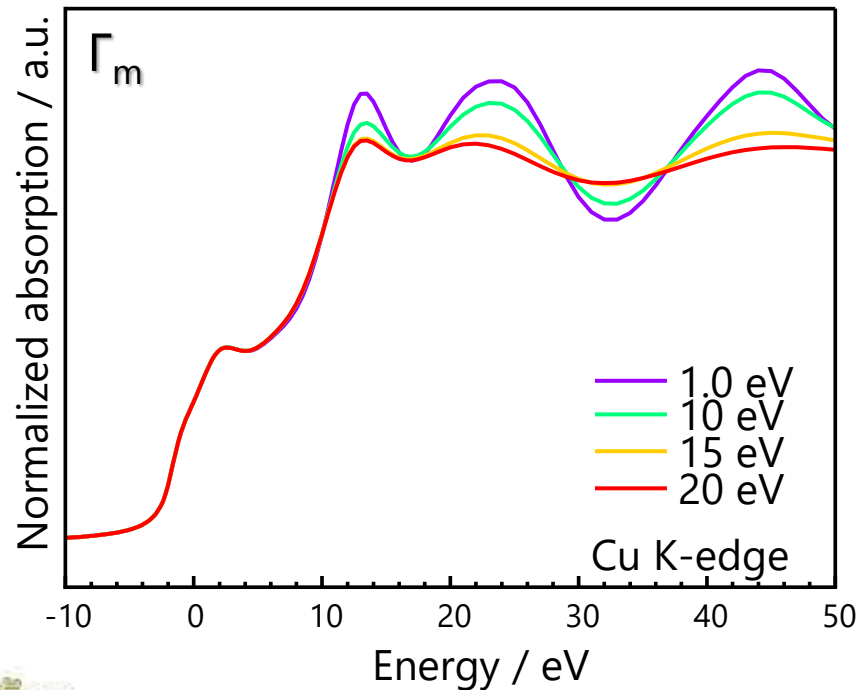
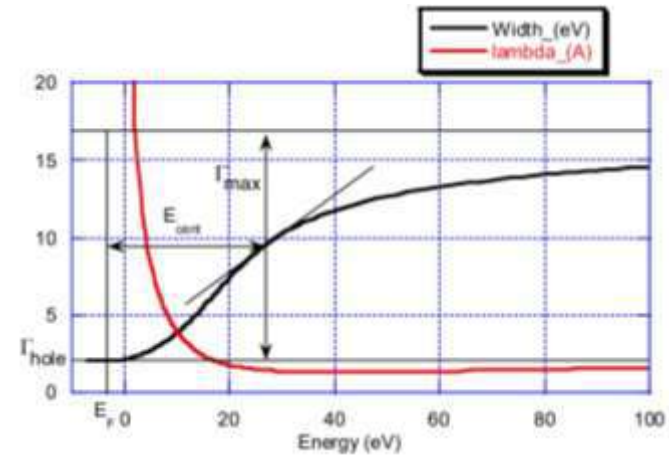
Z_absorber

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

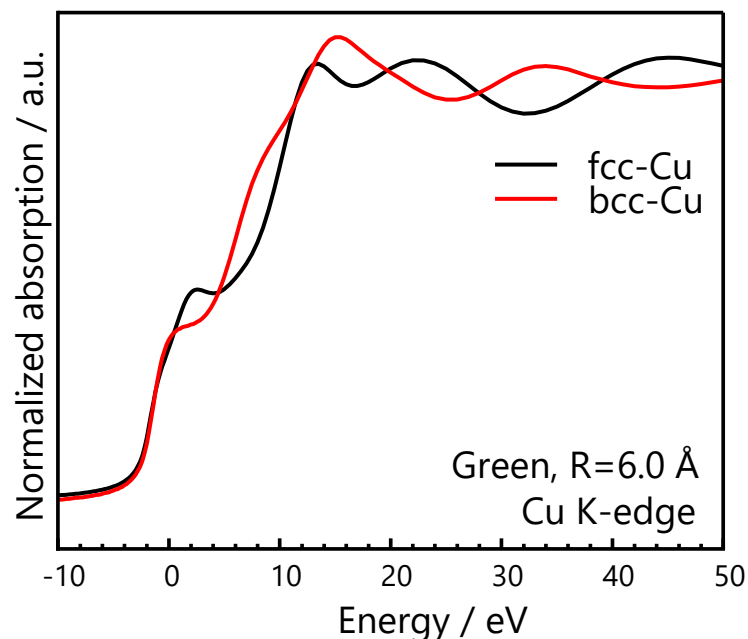


課題

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

