

放射光材料解析化学

第13回 スペクトルシミュレーション法 その3

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

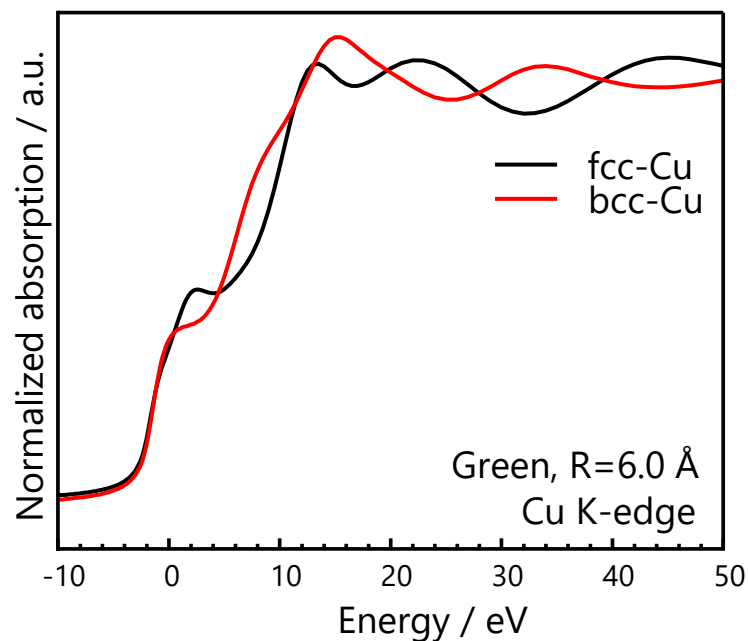


課題

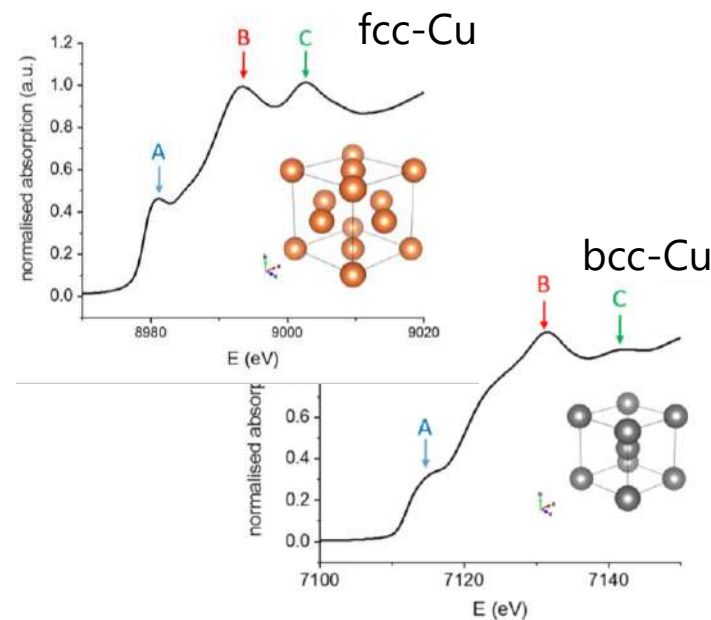
fcc-Cuとbcc-Cuをクラスタ半径6Åとして計算せよ。
(計算時間が長く、終わらない場合は5Åとしても良い)
なお、bcc-Cuの構造情報は以下の通りである。

- 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



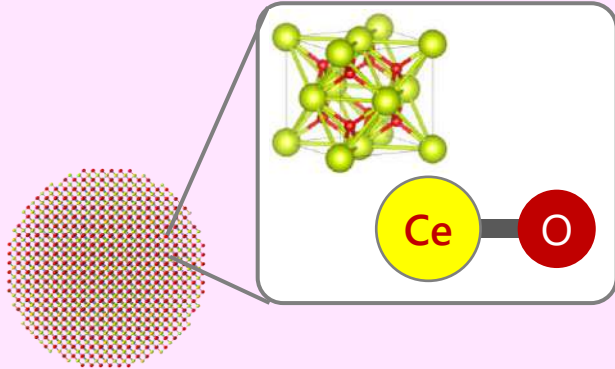
○計測スペクトル



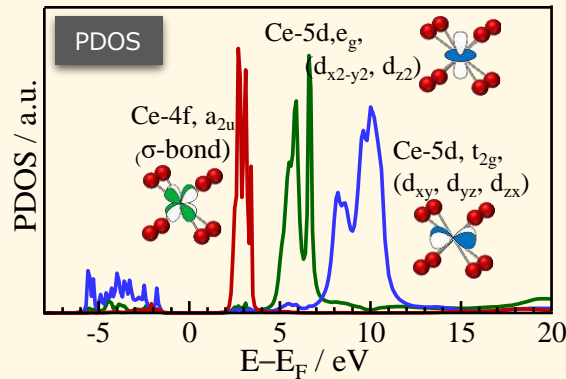
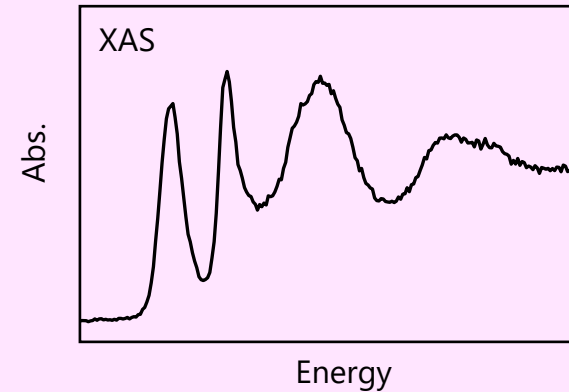
分光計測とシミュレーションの関係：XAS

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

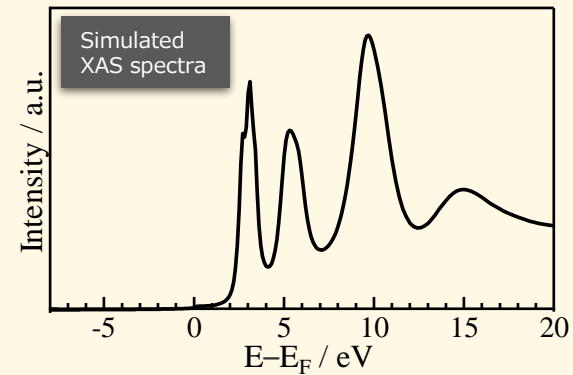
$|\psi_{i,real}\rangle$: 材料の結合・電子状態・局所構造



計測で得られるもの：X線吸収係数 ($\mu_{real}(\omega)$)



$|\psi_{i,sim}\rangle$: シミュレーション上の電子状態・結合

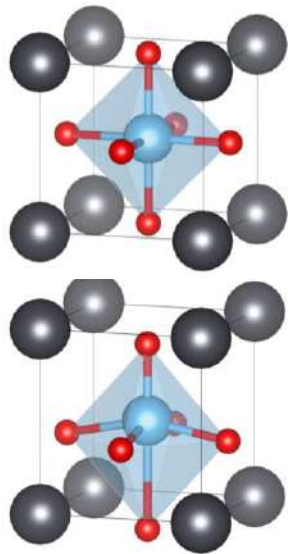


スペクトルシミュレーション：X線吸収係数 ($\mu_{sim}(\omega)$)



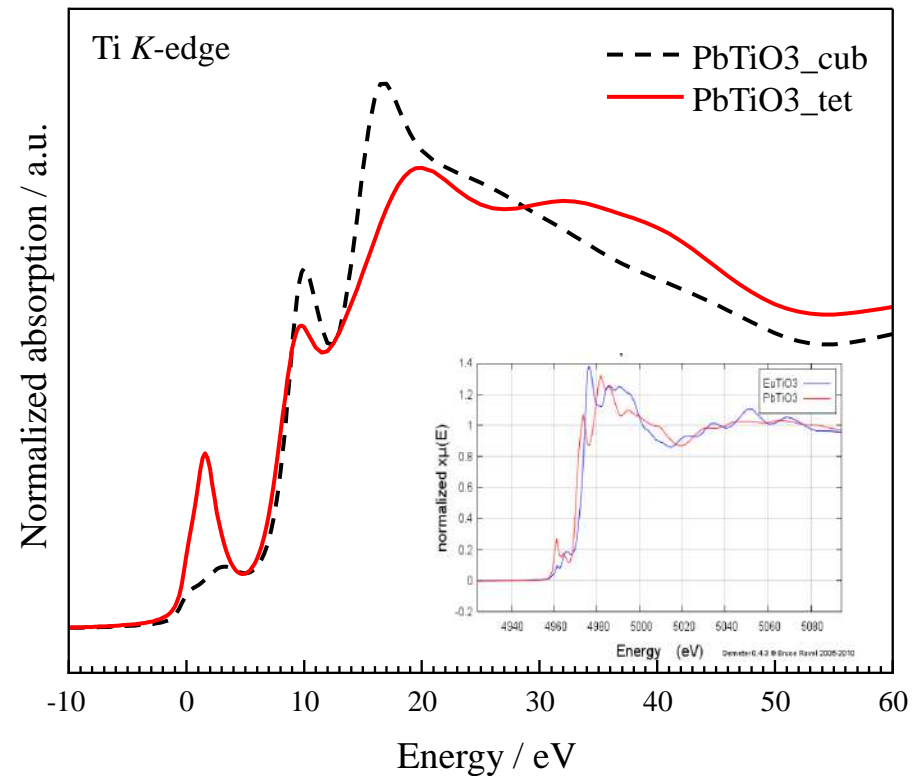
第13回の課題

PbTiO₃を対象に、TiO₆八面体の構造歪がTi K端XAFSスペクトルにどのように影響するのかを考察しなさい。なお、考察に際して、partial density of statesとcrystal orbital overlap populationを活用すること。



PbTiO₃
(立方晶)

PbTiO₃
(正方晶)
TiO₆が歪んでいる



X線吸収分光・射影状態密度・crystal overlap orbital population

XAFSスペクトルの選択則： $\Delta l = \pm 1$

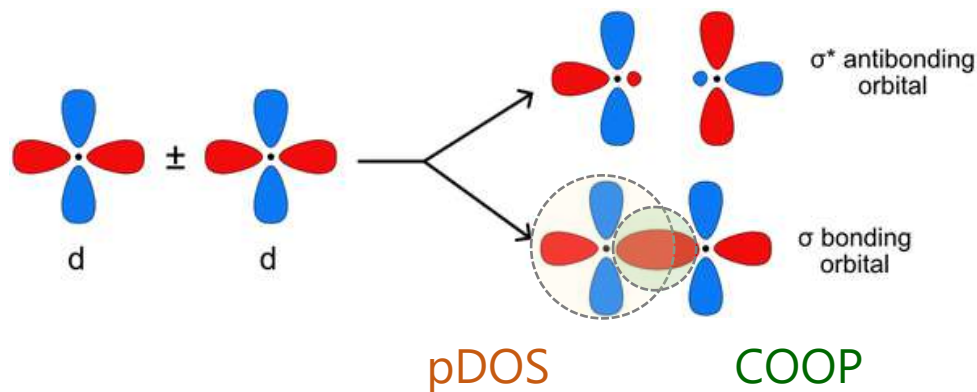
Ti K端XANESスペクトルは**Ti p軌道の電子状態**
(Ti-p PDOS) を反映

PDOS：partial density of states

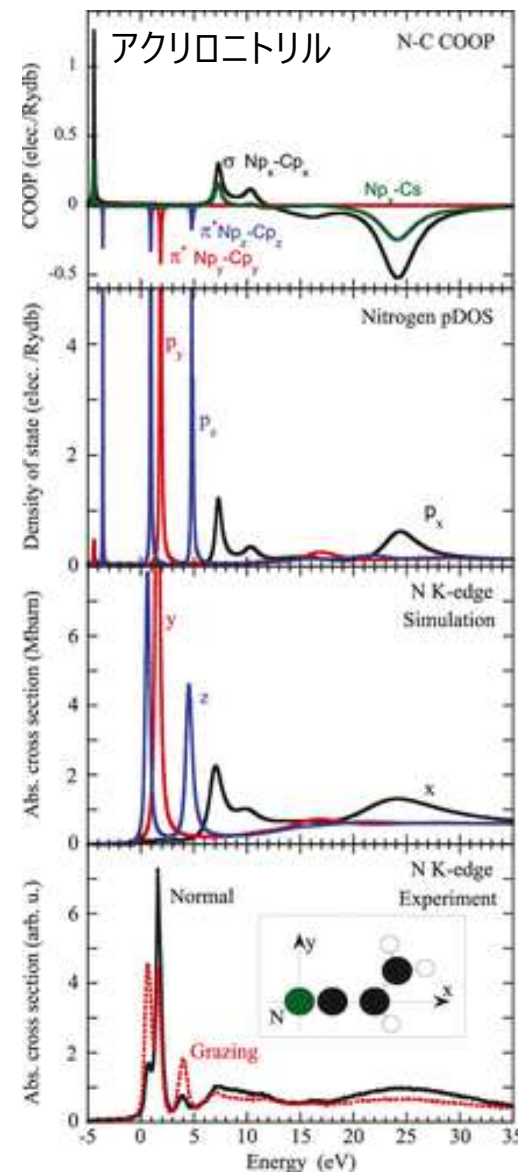
* ユーザー視点ではprojected density of statesもほぼ同じ意味
⇒ 着目する原子（およびその軌道）の電子構造を評価

COOP：crystal overlap orbital population

相互作用がないとみなした両原子の電子密度を単純に加算した場合の電子密度と比較した、原子間領域の電子密度の増減
⇒ 結合相互作用、反結合相互作用を評価



DOSは原子まわり、COOPは原子間を評価するイメージ



部分状態密度、化学結合性を評価するために

```
PbTiO3_tet_inp.txt

! Indata file for FDMNES

Filout
PbTiO3_tet_out

Range
-10. 0.2 10. 0.5 20. 1. 60.

Green

SCF
R_self
5.0

Ray_max_dirac
12.

Radius
5.0

Density
state_all
COOP

Crystal
3.879552 3.879552 4.285888 90.000000 90.000000 90.000000
22 0.5 0.5 0.582514
82 -0.0 -0.0 0.123588
8 0.0 0.5 0.494158
8 0.5 -0.0 0.494158
8 0.5 0.5 0.995782

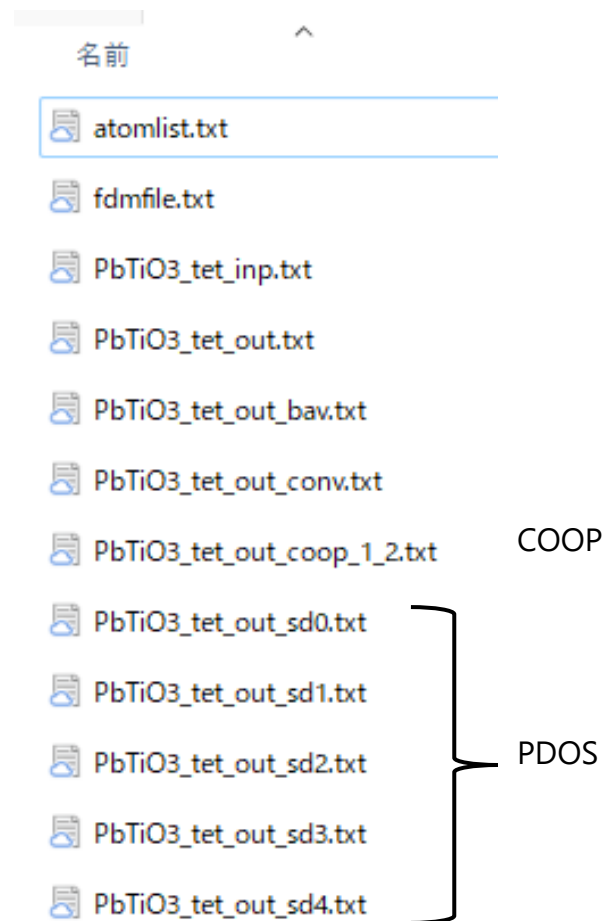
Convolution

End
```

エラー回避のため
(原子軌道計算をするためのHartree-Dirac-Fock方程式で考慮するクラスタ半径)

PDOS
COOP } 計算を実行

行 1、列 25 | 100% | Windows (CRLF) | UTF-8



アウトプットファイル番号と原子の対応：PDOS

- bav.txtファイルの中から"sd0"を検索
- ※sd0は常にクラスタ中心としたX線吸収原子
- 部分状態密度とCOOPは基底状態（X線との相互作用前）の電子状態

The image shows a file explorer on the left with a list of files. A blue box highlights the files `PbTiO3_tet_out_sd0.txt` through `PbTiO3_tet_out_sd4.txt`. On the right, a text editor window titled `PbTiO3_tet_out_bav.txt` is open. It shows a search for `sd0` in the `Total signal` section. Below this, it lists the output file names for the projected density of state (PDOS) and provides a key for the atom selection indices (`ia` and `ipr`). A red box highlights the following text:

```
Non-excited absorbing atom: Z = 22, ia = 1, ipr = 0: PbTiO3_tet_out_sd0
                          Atom: Z = 8, ia = 2, ipr = 4: PbTiO3_tet_out_sd4
                          Atom: Z = 8, ia = 3, ipr = 3: PbTiO3_tet_out_sd3
                          Atom: Z = 82, ia = 5, ipr = 2: PbTiO3_tet_out_sd2
                          Atom: Z = 22, ia = 7, ipr = 1: PbTiO3_tet_out_sd1
```

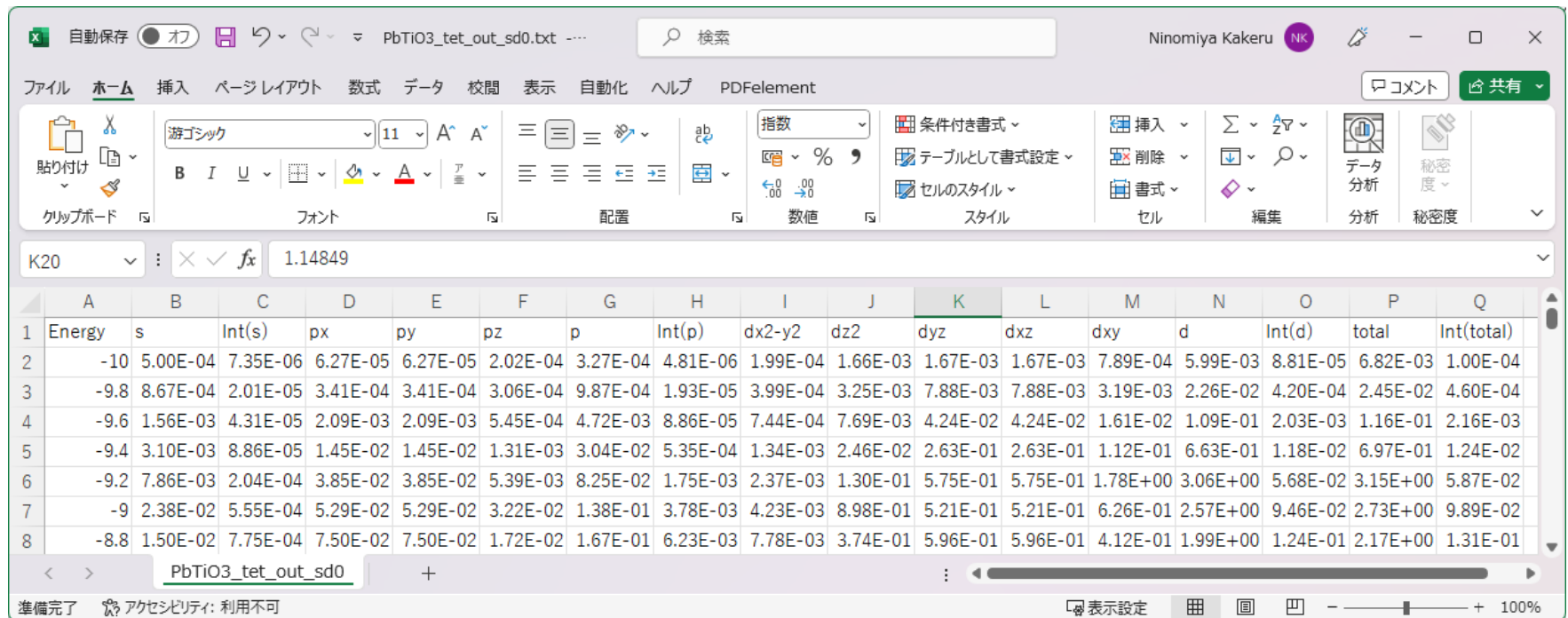
At the bottom of the text editor, the status bar shows "行 1844、列 1", "100%", "Windows (CRLF)", and "UTF-8".

Sd0,1 : Ti sd2 : Pb sd3,4 : O



部分状態密度計算のファイルの中身

Tiであれば、s,p,d軌道の部分状態密度が出力される
(Oなどであればsとpのみ、ランタノイドであればs,p,d,fが出力される)
Int(X)はエネルギーに対する累積状態密度。



自動保存 オフ PbTiO3_tet_out_sd0.txt 検索 Ninomiya Kakeru

ファイル ホーム 挿入 ページレイアウト 数式 データ 校閲 表示 自動化 ヘルプ PDFelement コメント 共有

貼り付け フォント 配置 数値 スタイル セル 編集 分析 秘密度

K20 1.14849

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	Energy	s	Int(s)	px	py	pz	p	Int(p)	dx2-y2	dz2	dyz	dxz	dxy	d	Int(d)	total	Int(total)
2	-10	5.00E-04	7.35E-06	6.27E-05	6.27E-05	2.02E-04	3.27E-04	4.81E-06	1.99E-04	1.66E-03	1.67E-03	1.67E-03	7.89E-04	5.99E-03	8.81E-05	6.82E-03	1.00E-04
3	-9.8	8.67E-04	2.01E-05	3.41E-04	3.41E-04	3.06E-04	9.87E-04	1.93E-05	3.99E-04	3.25E-03	7.88E-03	7.88E-03	3.19E-03	2.26E-02	4.20E-04	2.45E-02	4.60E-04
4	-9.6	1.56E-03	4.31E-05	2.09E-03	2.09E-03	5.45E-04	4.72E-03	8.86E-05	7.44E-04	7.69E-03	4.24E-02	4.24E-02	1.61E-02	1.09E-01	2.03E-03	1.16E-01	2.16E-03
5	-9.4	3.10E-03	8.86E-05	1.45E-02	1.45E-02	1.31E-03	3.04E-02	5.35E-04	1.34E-03	2.46E-02	2.63E-01	2.63E-01	1.12E-01	6.63E-01	1.18E-02	6.97E-01	1.24E-02
6	-9.2	7.86E-03	2.04E-04	3.85E-02	3.85E-02	5.39E-03	8.25E-02	1.75E-03	2.37E-03	1.30E-01	5.75E-01	5.75E-01	1.78E+00	3.06E+00	5.68E-02	3.15E+00	5.87E-02
7	-9	2.38E-02	5.55E-04	5.29E-02	5.29E-02	3.22E-02	1.38E-01	3.78E-03	4.23E-03	8.98E-01	5.21E-01	5.21E-01	6.26E-01	2.57E+00	9.46E-02	2.73E+00	9.89E-02
8	-8.8	1.50E-02	7.75E-04	7.50E-02	7.50E-02	1.72E-02	1.67E-01	6.23E-03	7.78E-03	3.74E-01	5.96E-01	5.96E-01	4.12E-01	1.99E+00	1.24E-01	2.17E+00	1.31E-01

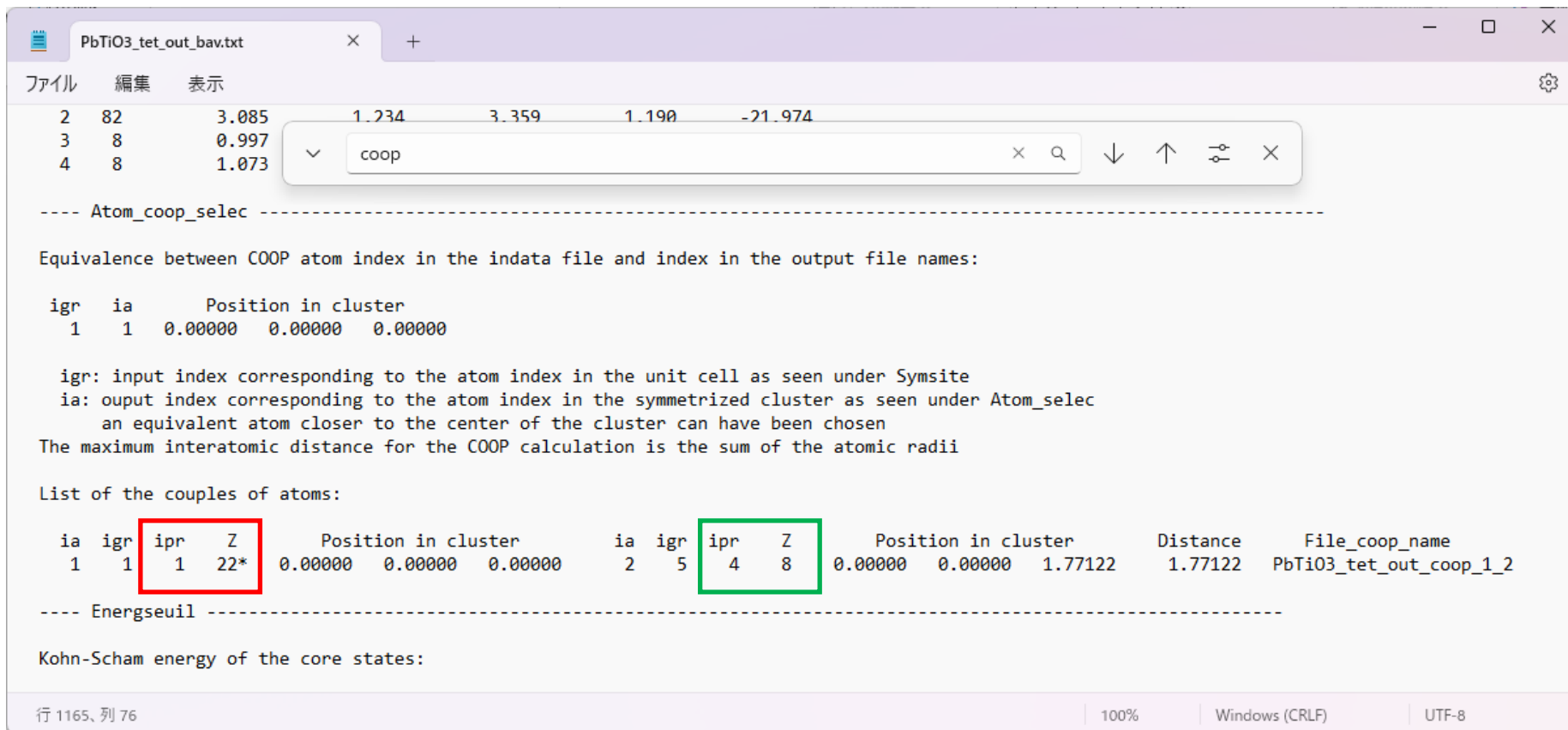
PbTiO3_tet_out_sd0

準備完了 アクセシビリティ: 利用不可 表示設定 100%



アウトプットファイル番号と原子の対応：COOP

- bav.txtファイルの中から“coop”を検索
- Ti(ipr=1)とO(ipr=4)の重なり積分を評価



PbTiO3_tet_out_bav.txt

ファイル 編集 表示

2	82	3.085	1.234	3.359	1.190
3	8	0.997			-21.974
4	8	1.073			

coop

---- Atom_coop_selec ----

Equivalence between COOP atom index in the indata file and index in the output file names:

igr	ia	Position in cluster		
1	1	0.00000	0.00000	0.00000

igr: input index corresponding to the atom index in the unit cell as seen under Symbsite
ia: ouput index corresponding to the atom index in the symmetrized cluster as seen under Atom_selec
an equivalent atom closer to the center of the cluster can have been chosen
The maximum interatomic distance for the COOP calculation is the sum of the atomic radii

List of the couples of atoms:

ia	igr	ipr	Z	Position in cluster			ia	igr	ipr	Z	Position in cluster			Distance	File_coop_name
1	1	1	22*	0.00000	0.00000	0.00000	2	5	4	8	0.00000	0.00000	1.77122	1.77122	PbTiO3_tet_out_coop_1_2

---- Energseuil ----

Kohn-Scham energy of the core states:

行 1165、列 76

100%

Windows (CRLF)

UTF-8

Non-excited absorbing atom: Z = 22, ia = 1, ipr = 0: PbTiO3_tet_out_sd0

Atom: Z = 8, ia = 2, ipr = 4: PbTiO3_tet_out_sd4

Atom: Z = 8, ia = 3, ipr = 3: PbTiO3_tet_out_sd3

Atom: Z = 82, ia = 5, ipr = 2: PbTiO3_tet_out_sd2

Atom: Z = 22, ia = 7, ipr = 1: PbTiO3_tet_out_sd1



COOPファイルの中身

- (Tiの軌道) : (Oの軌道) として出力
- Tot_COOPは各軌道毎の重なり積分の総和

自動保存

オフ

PbTiO3_tet_out_coop_1_2.txt

検索

Ninomiya Kakeru

NK

ファイル

ホーム

挿入

ページレイアウト

数式

データ

校閲

表示

自動化

ヘルプ

PDFelement

コメント

共有

貼り付け

クリップボード

游ゴシック

11

A

A

B

I

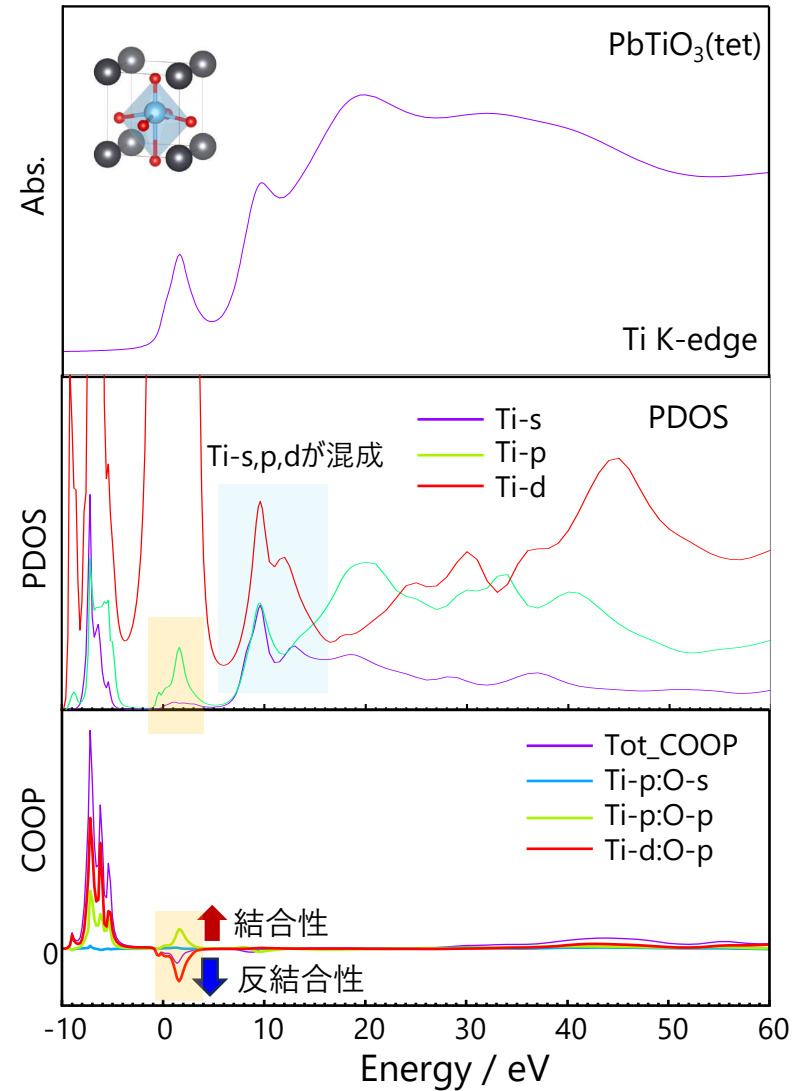
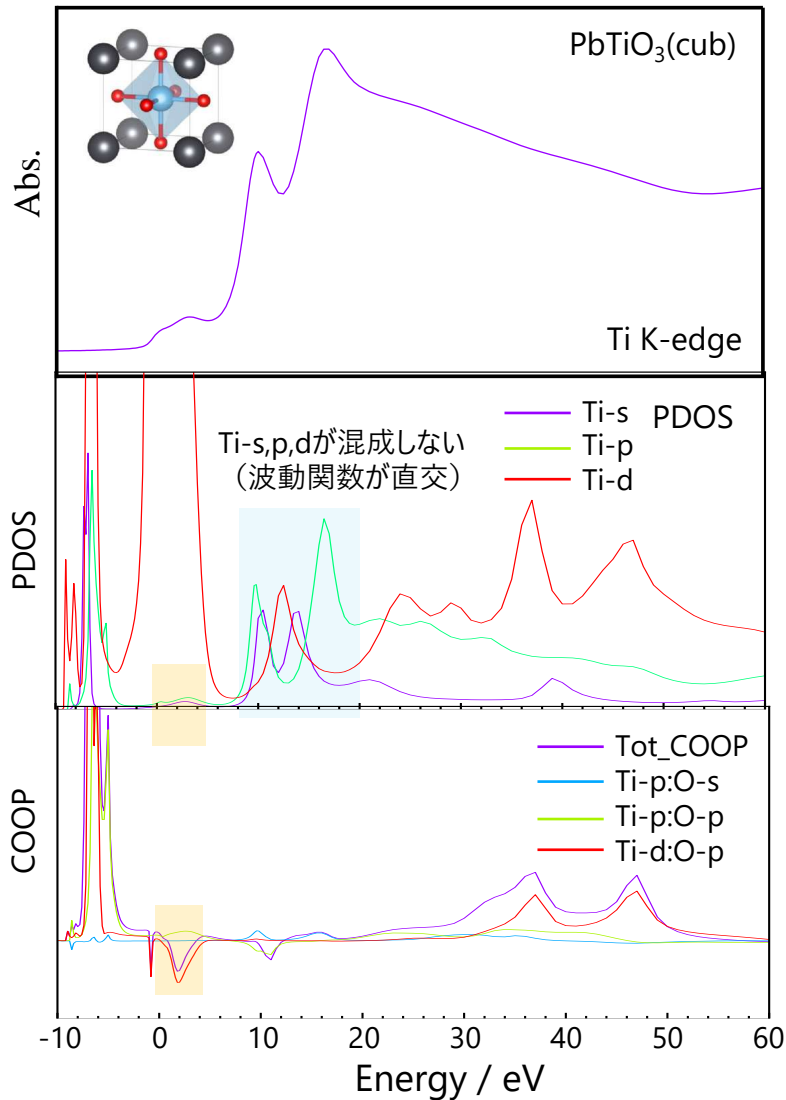
U

A

ア



スペクトルとPDOS, COOPの比較



- Ti K端XAFSスペクトルはTi-p PDOSと類似
- 立方晶ではTi-s, p, dが混成しないが、正方晶では軌道混成する



プレッジピークの基礎

遷移金属元素のK吸収端の場合

① $1s \rightarrow nd$ への電気四重極遷移（対称性と無関係）

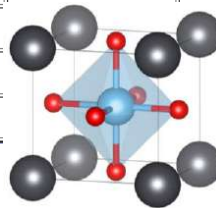
② $1s$ から $O2p - M, nd$ 混成軌道や $M np$ への電気双極子遷移（対称性（特に点群）と関係）

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

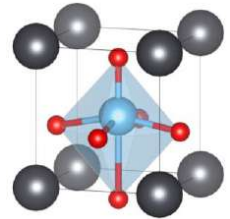
$$\hat{O} = \hat{o}_{E1} + \hat{o}_{E2} + \hat{o}_{M1} + \dots$$

電気双極子 + 電気四重極子 + 磁気双極子 + ...

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 = (C_4)^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	linear functions, rotations	quadratic functions
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	-	-
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0	-	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	-
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1	-	(xz, yz, xy)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-	-
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0	-	-
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)	-
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1	-	-



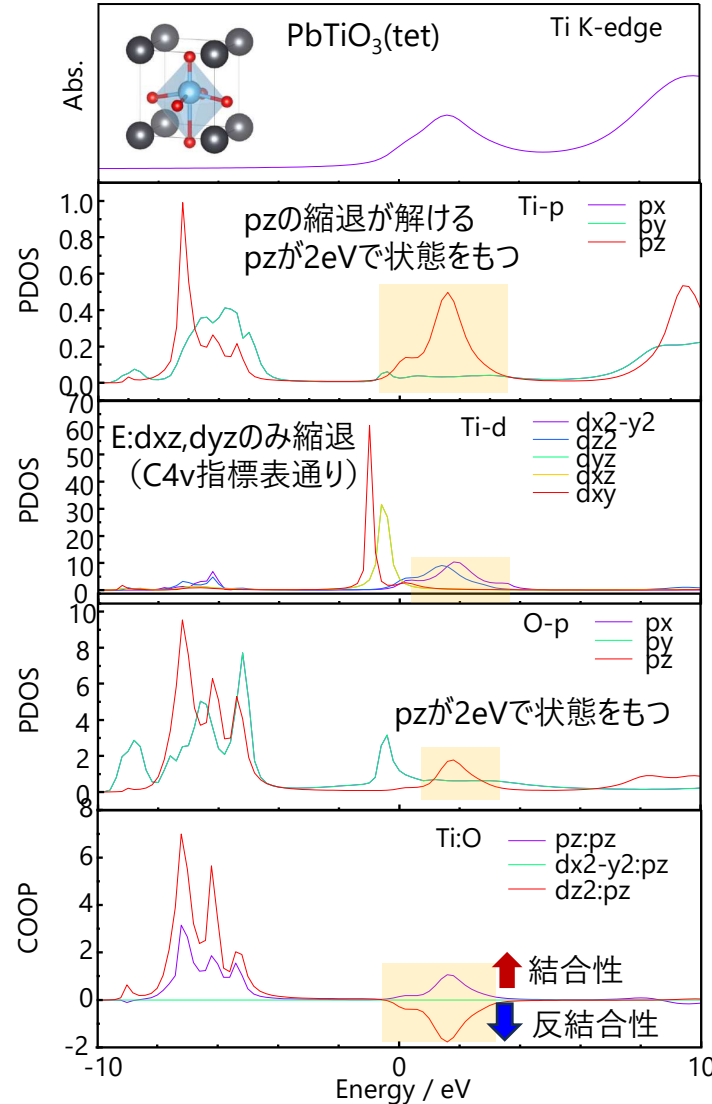
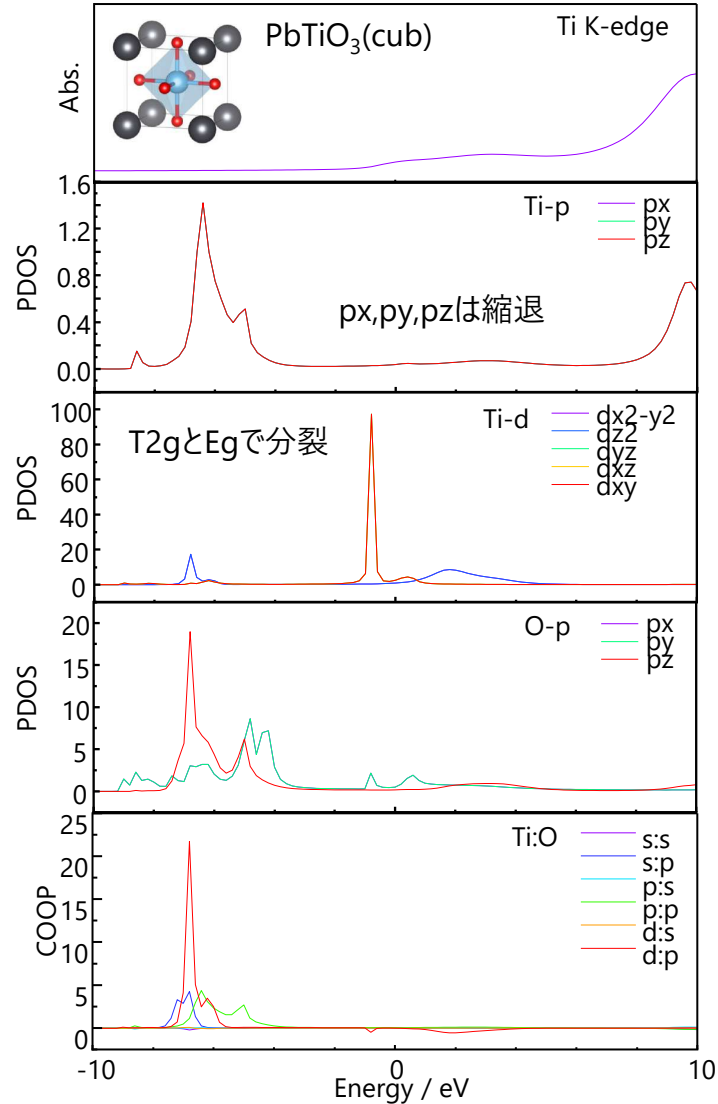
C_{4v}	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linear functions, rotations	quadratic functions
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	R_z	-
B_1	+1	-1	+1	+1	-1	-	x^2-y^2
B_2	+1	-1	+1	-1	+1	-	xy
E	+2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)



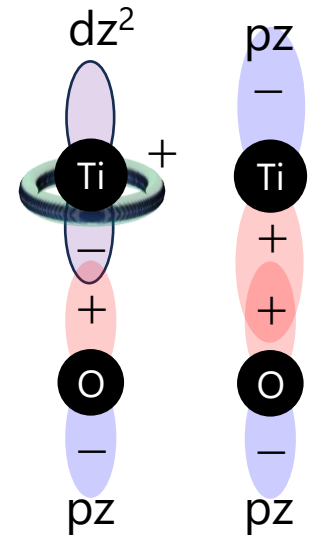
構造が歪み、 C_{4v} 点群になるとd-p混成が可能
⇒プレッジピーク強度が増大



局所対称性に応じた軌道の縮退とプレッジピークの帰属



C _{4v}	quadratic functions
A ₁	x^2+y^2, z^2
A ₂	-
B ₁	x^2-y^2
B ₂	xy
E	(xz, yz)



プレッジピークの帰属：

Ti-3dz²とO-pzの反結合性軌道にTi-4pzが共有結合的に混成した状態



