

# 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



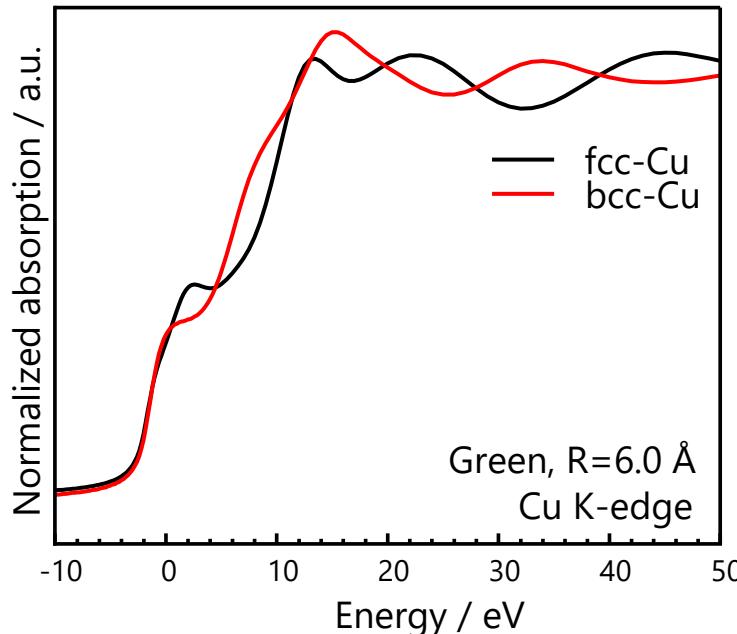
# 課題

fcc-Cuとbcc-Cuをクラスタ半径6Åとして計算せよ。

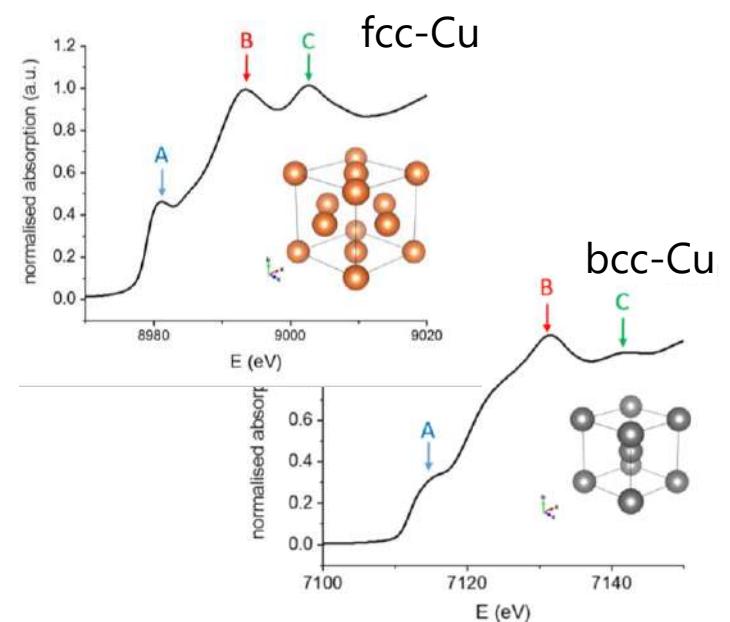
(計算時間が長く、終わらない場合は5Åとしても良い)  
なお、bcc-Cuの構造情報は以下の通りである。

- ・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



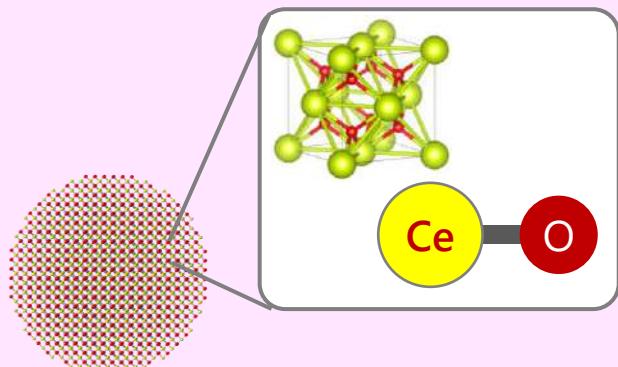
## ○計測スペクトル



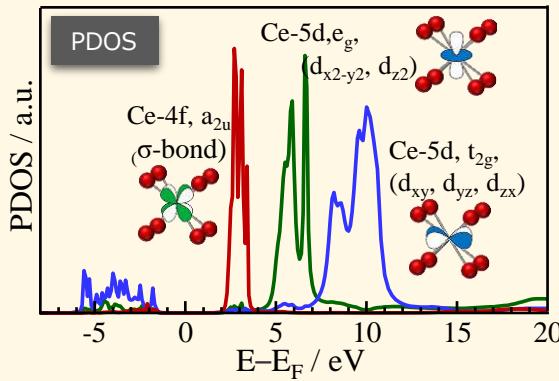
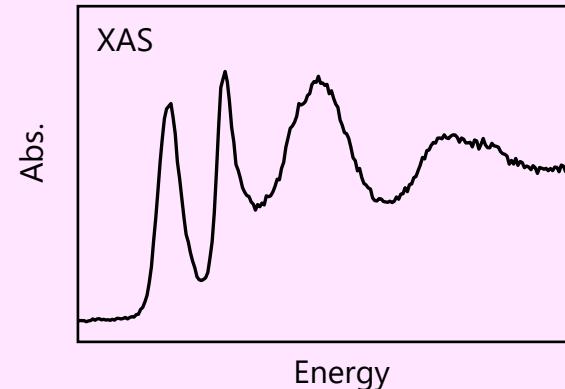
# 分光計測とシミュレーションの関係：XAS

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

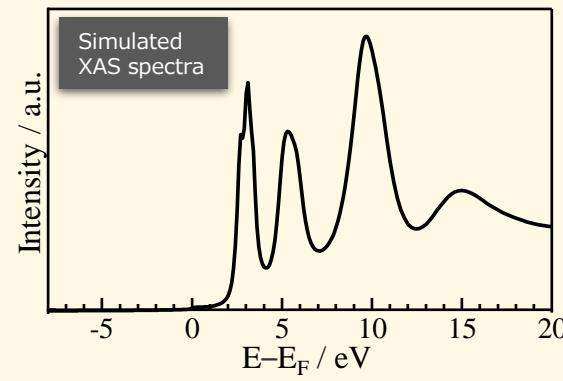
$|\psi_{i,real}\rangle$ ：材料の結合・電子状態・局所構造



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

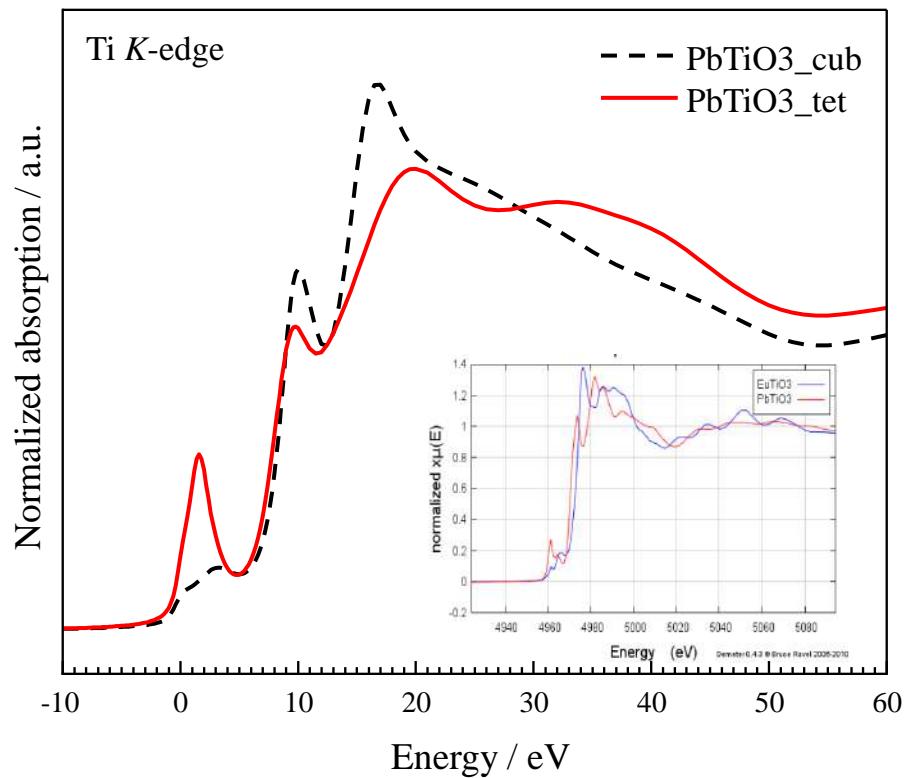
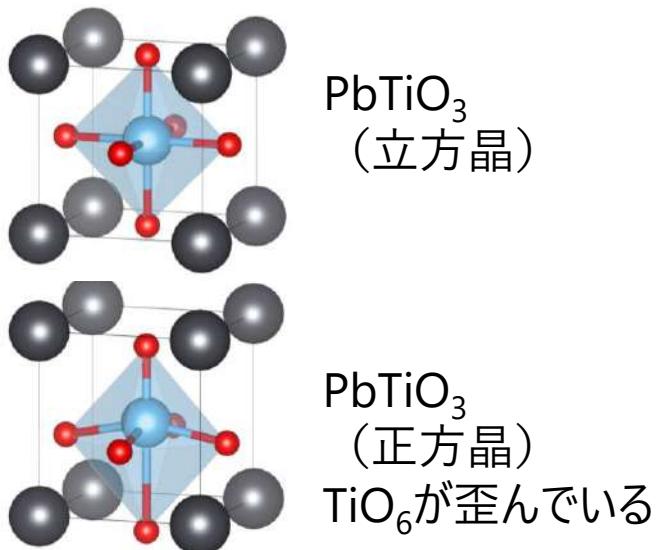


スペクトルシミュレーション：X線吸収係数 ( $\mu_{sim}(\omega)$ )



# 第13回の課題

$\text{PbTiO}_3$ を対象に、 $\text{TiO}_6$ 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。



# 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 :  $\Delta l = \pm 1$

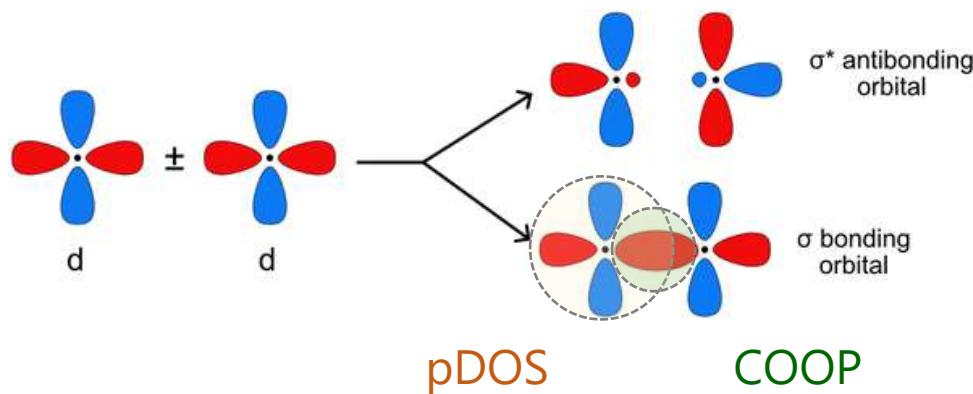
Ti K端XANESスペクトルはTi p軌道の電子状態  
(Ti-p PDOS) を反映

PDOS : partial density of states

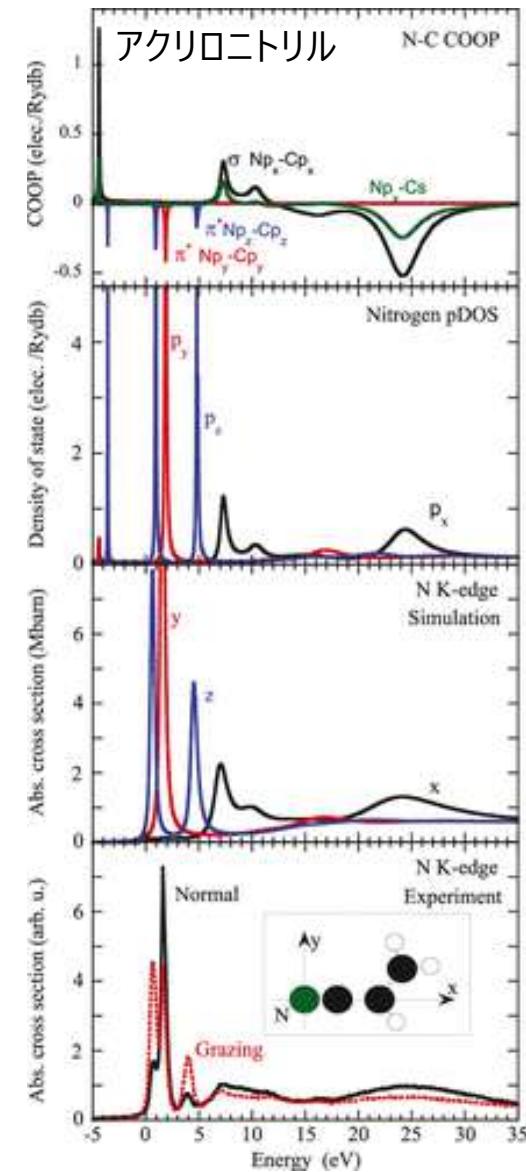
\* ユーザー視点ではprojected density of statesもほぼ同じ意味  
→ 着目する原子 (およびその軌道) の電子構造を評価

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
```

ファイル 編集 表示

```
! 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. 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)

Radius
5.0

Density
state all
COOP PDOS COOP 計算を実行

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

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

名前

- atomlist.txt
- fdmfile.txt
- PbTiO3\_tet\_inp.txt
- PbTiO3\_tet\_out.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_bav.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_conv.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_coop\_1\_2.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_sd0.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_sd1.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_sd2.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_sd3.txt
- PbTiO3\_tet\_out\_sd4.txt

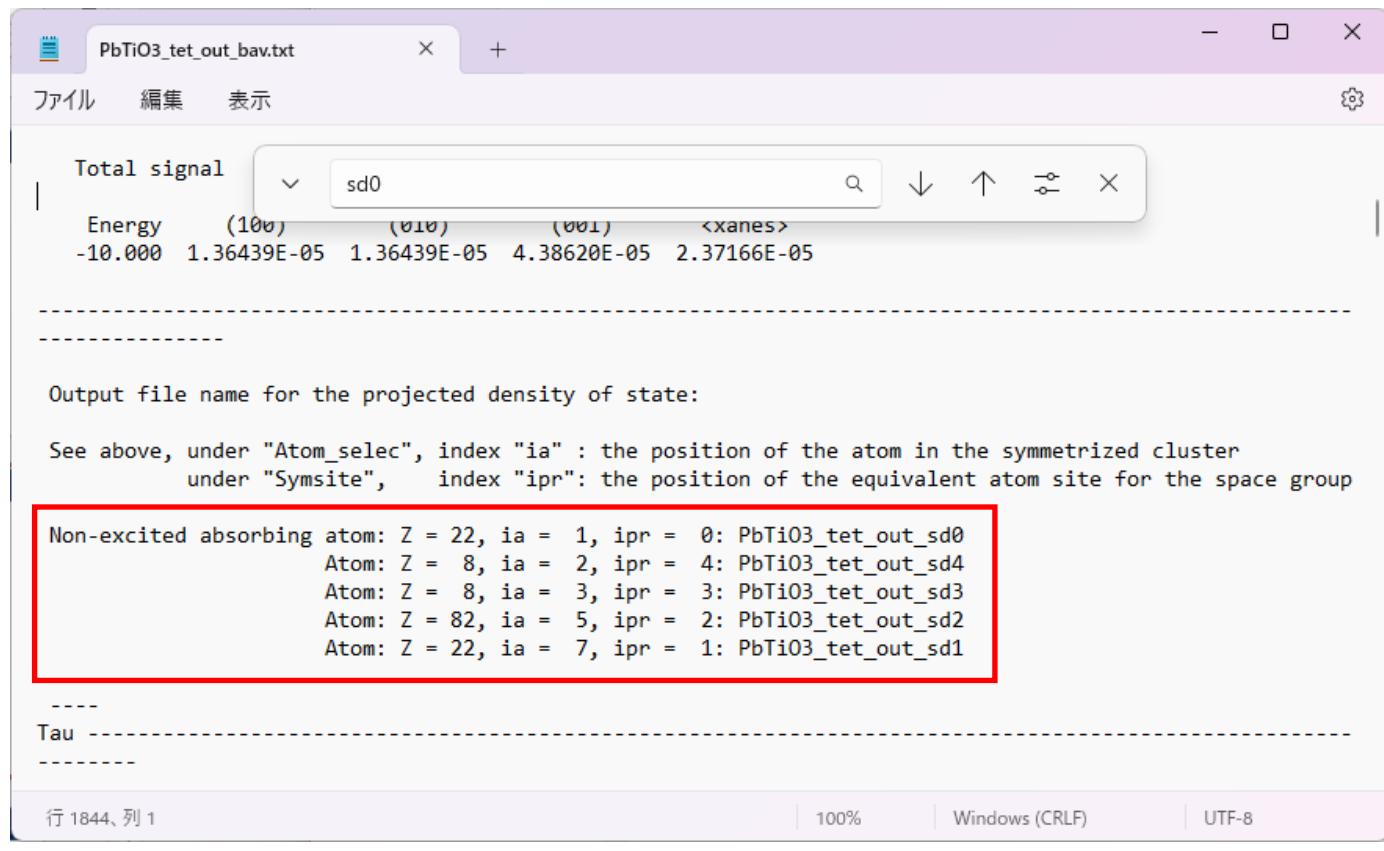
COOP

PDOS



# 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 screenshot shows a Windows file explorer on the left and a text editor window on the right. The file explorer lists several files related to a PbTiO<sub>3</sub> tetrahedral cluster, including 'atomlist.txt', 'fdmfile.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_inp.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_bav.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_conv.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_coop\_1\_2.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_sd0.txt' (highlighted with a blue box), 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_sd1.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_sd2.txt', 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_sd3.txt', and 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_sd4.txt'. The text editor window displays the content of 'PbTiO<sub>3</sub>\_tet\_out\_bav.txt'. The search bar at the top of the editor window contains the text 'sd0'. The output shows the total signal and energy levels for various atoms, followed by a section about output file names for projected density of state, and finally a list of non-excited absorbing atoms with their properties. A red box highlights the list of atoms: Z = 22, ia = 1, ipr = 0; Z = 8, ia = 2, ipr = 4; Z = 8, ia = 3, ipr = 3; Z = 82, ia = 5, ipr = 2; and Z = 22, ia = 7, ipr = 1. The text editor status bar at the bottom indicates '行 1844、列 1', '100%', 'Windows (CRLF)', and 'UTF-8'.

```
Total signal
Energy (10-5) (10-6) (10-7) <xanes>
-10.000 1.36439E-05 1.36439E-05 4.38620E-05 2.37166E-05

Output file name for the projected density of state:
See above, under "Atom_selec", index "ia" : the position of the atom in the symmetrized cluster
under "Symsite", index "ipr": the position of the equivalent atom site for the space group

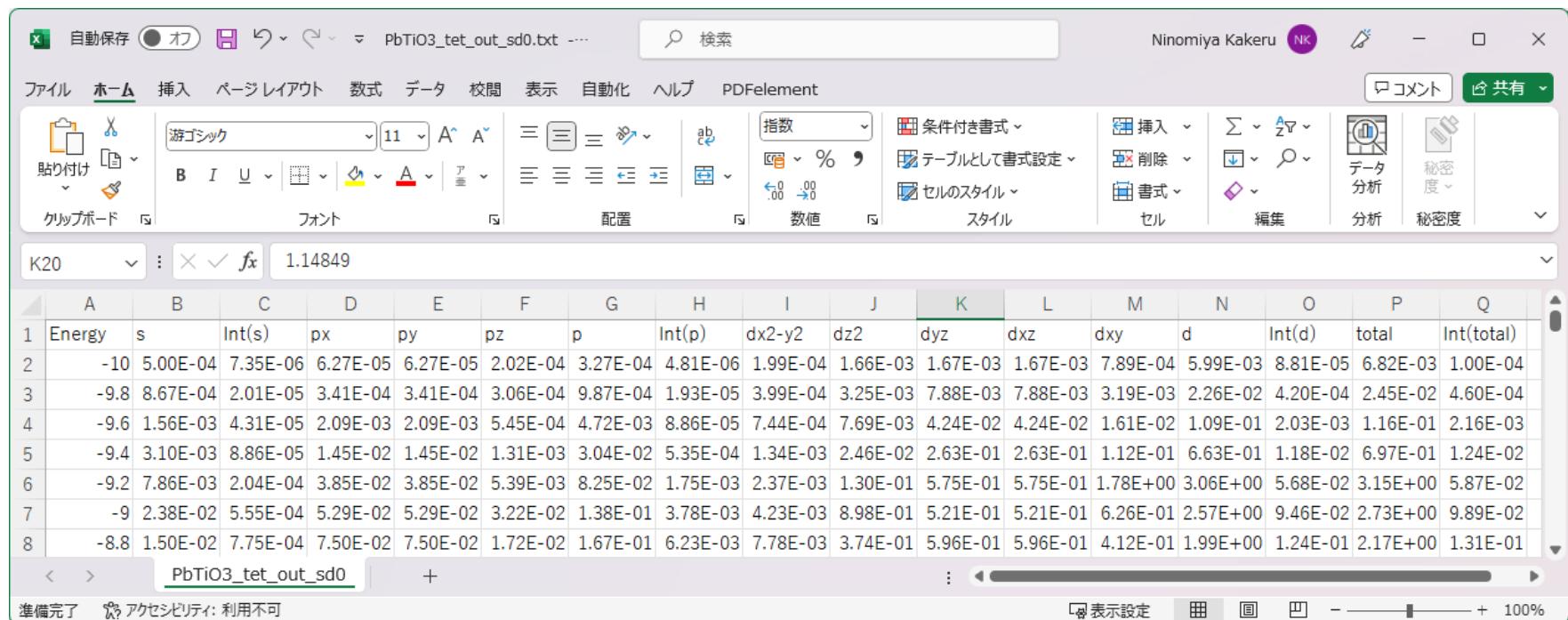
Non-excited absorbing atom: Z = 22, ia = 1, ipr = 0: PbTiO3_tet_out_sd0
Atom: Z = 8, ia = 2, ipr = 4: PbTiO3_tet_out_sd4
Atom: Z = 8, ia = 3, ipr = 3: PbTiO3_tet_out_sd3
Atom: Z = 82, ia = 5, ipr = 2: PbTiO3_tet_out_sd2
Atom: Z = 22, ia = 7, ipr = 1: PbTiO3_tet_out_sd1
```

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。



	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



# 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 x + ⚙
ファイル 編集 表示
2 82      3.085      1.234      3.359      1.190      -21.974
3 8       0.997
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 Symsite
ia: output 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

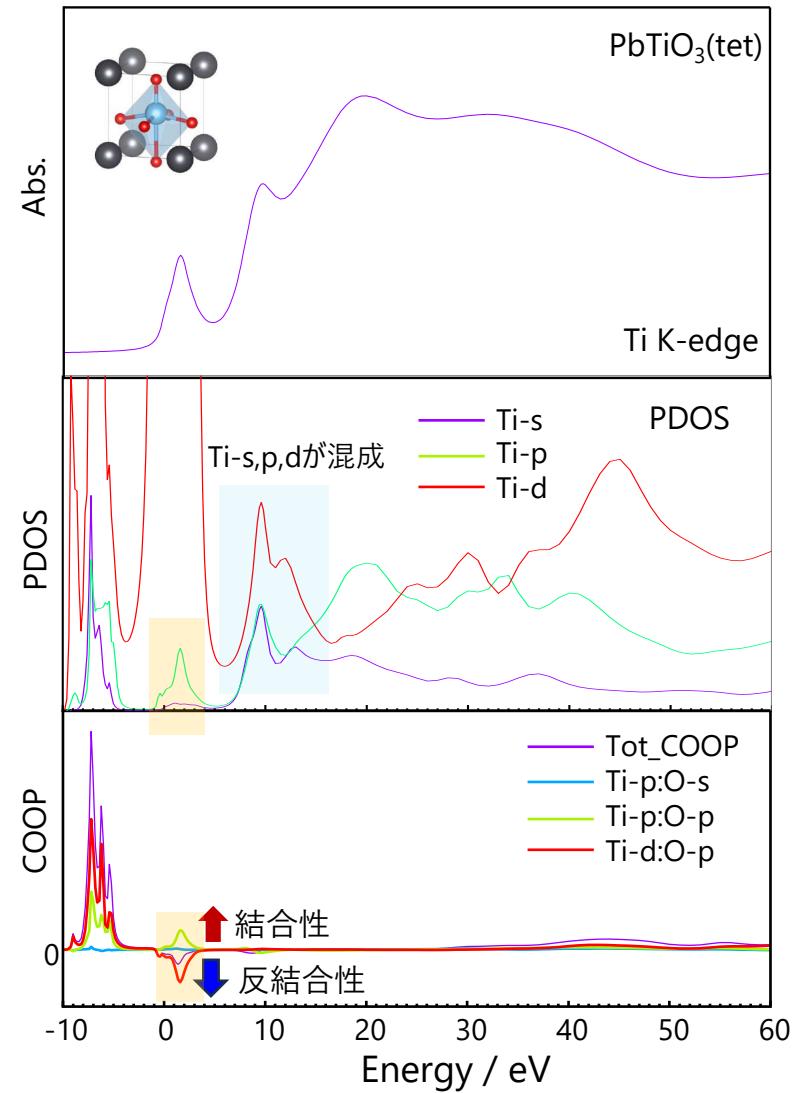
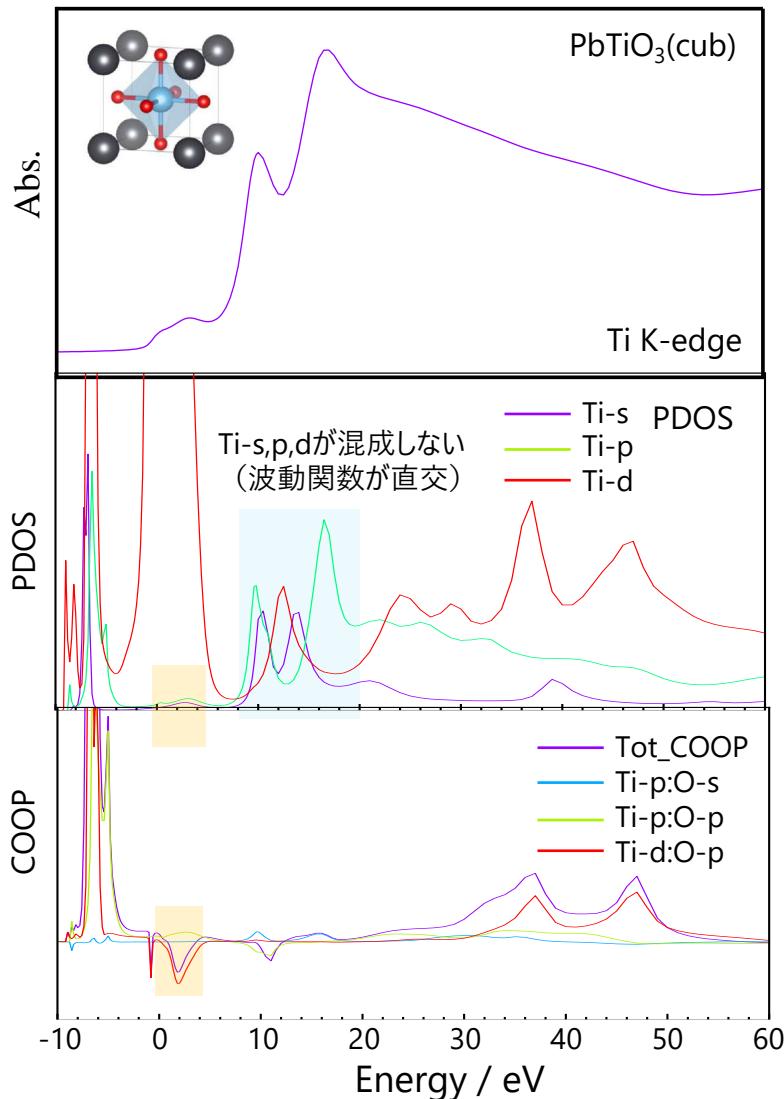
貼り付け クリップボード フォント 配置 数値 スタイル セル 編集 データ分析 分析 秘密度

AS1 : dxy:pz

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q
1		Energy	Tot_COOP	s:s	s:p	p:s	p:p	d:s	d:p	s:s	s:px	s:py	s:pz	px:s	px:px	px:py	px:pz
2		-10	7.59E-03	1.99E-04	9.75E-04	3.62E-04	1.24E-03	1.14E-03	3.68E-03	1.99E-04	0.00E+00	0.00E+00	9.75E-04	0.00E+00	1.18E-05	0.00E+00	0.00E+00
3		-9.8	1.25E-02	1.97E-04	1.40E-03	4.15E-04	1.90E-03	1.95E-03	6.68E-03	1.97E-04	0.00E+00	0.00E+00	1.40E-03	0.00E+00	6.98E-05	0.00E+00	0.00E+00
4		-9.6	2.61E-02	7.46E-05	1.89E-03	3.22E-04	3.26E-03	3.99E-03	1.66E-02	7.46E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.89E-03	0.00E+00	4.39E-04	0.00E+00	0.00E+00
5		-9.4	8.77E-02	#####	1.97E-03	#####	8.43E-03	1.12E-02	6.73E-02	#####	0.00E+00	0.00E+00	1.97E-03	0.00E+00	3.06E-03	0.00E+00	0.00E+00
6		-9.2	2.42E-01	#####	#####	#####	8.66E-03	5.34E-02	1.96E-01	#####	0.00E+00	0.00E+00	#####	0.00E+00	7.82E-03	0.00E+00	0.00E+00
7		-9	8.67E-01	#####	#####	#####	3.42E-01	7.42E-01	#####	0.00E+00	0.00E+00	#####	0.00E+00	9.73E-03	0.00E+00	0.00E+00	
8		-8.8	5.31E-01	#####	4.92E-03	#####	3.28E-04	1.28E-01	4.18E-01	#####	0.00E+00	0.00E+00	4.92E-03	0.00E+00	1.29E-02	0.00E+00	0.00E+00



# 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



# プレエッジピークの基礎

## 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）

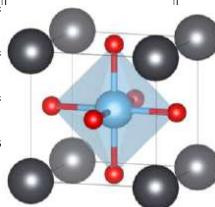
②  $1s$ から  $O 2p - M, nd$ 混成軌道や  $M np$ への電気双極子遷移（対称性（特に点群）と関係）

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

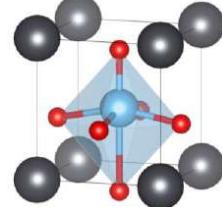
$$\hat{O} = \hat{o}_{E1} + \hat{o}_{E2} + \hat{o}_{M1} + \dots$$

電気双極子 + 電気四重極子 + 磁気双極子 + ...

<b>Oh</b>	E	8C <sub>3</sub>	6C <sub>2</sub>	6C <sub>4</sub>	3C <sub>2</sub> = (C <sub>4</sub> ) <sup>2</sup>	i	6S <sub>4</sub>	8S <sub>6</sub>	3σ <sub>h</sub>	6σ <sub>d</sub>	linear functions, rotations	quadratic functions
A <sub>1g</sub>	+1	+1	+1	+1	+1		+1	+1	+1	+1	-	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup> +z <sup>2</sup>
A <sub>2g</sub>	+1	+1	-1	-1	+1		+1	-1	+1	+1	-	-
E <sub>g</sub>	+2	-1	0	0	+2		+2	0	-1	+2	0	-
T <sub>1g</sub>	+3	0	-1	+1	-1		+3	+1	0	-1	-1	(R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> , R <sub>z</sub> )
T <sub>2g</sub>	+3	0	+1	-1	-1		+3	-1	0	-1	+1	-
A <sub>1u</sub>	+1	+1	+1	+1	+1		-1	-1	-1	-1	-1	-
A <sub>2u</sub>	+1	+1	-1	-1	+1		-1	+1	-1	-1	+1	-
E <sub>u</sub>	+2	-1	0	0	+2		-2	0	+1	-2	0	-
T <sub>1u</sub>	+3	0	-1	+1	-1		-3	-1	0	+1	+1	(x, y, z)
T <sub>2u</sub>	+3	0	+1	-1	-1		-3	+1	0	+1	-1	-



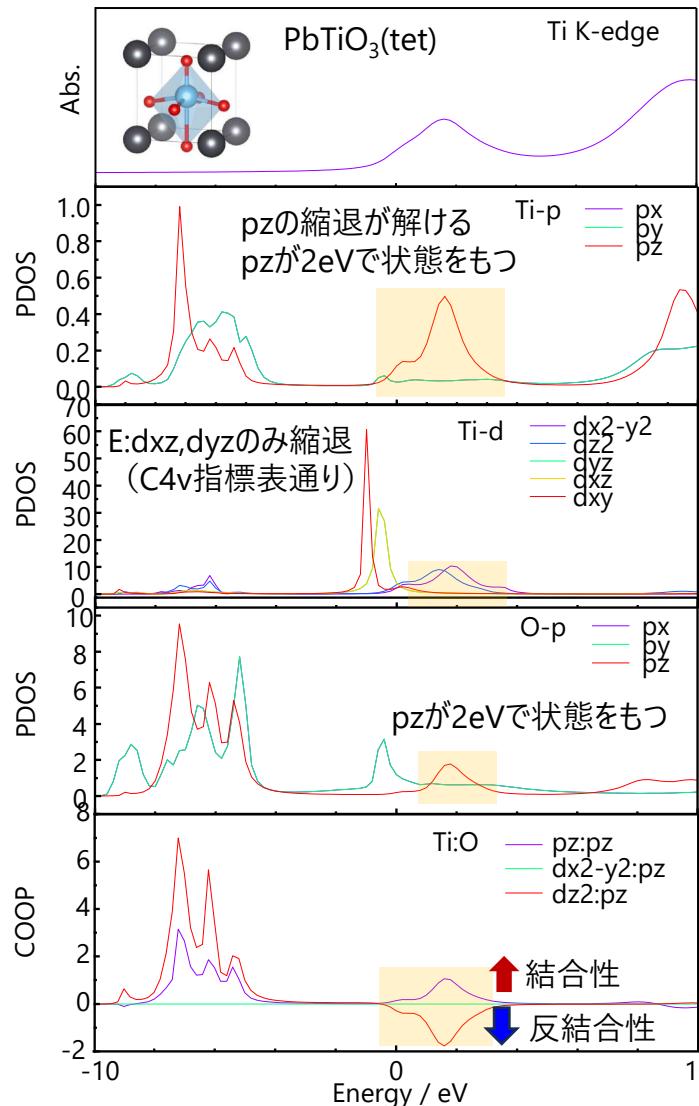
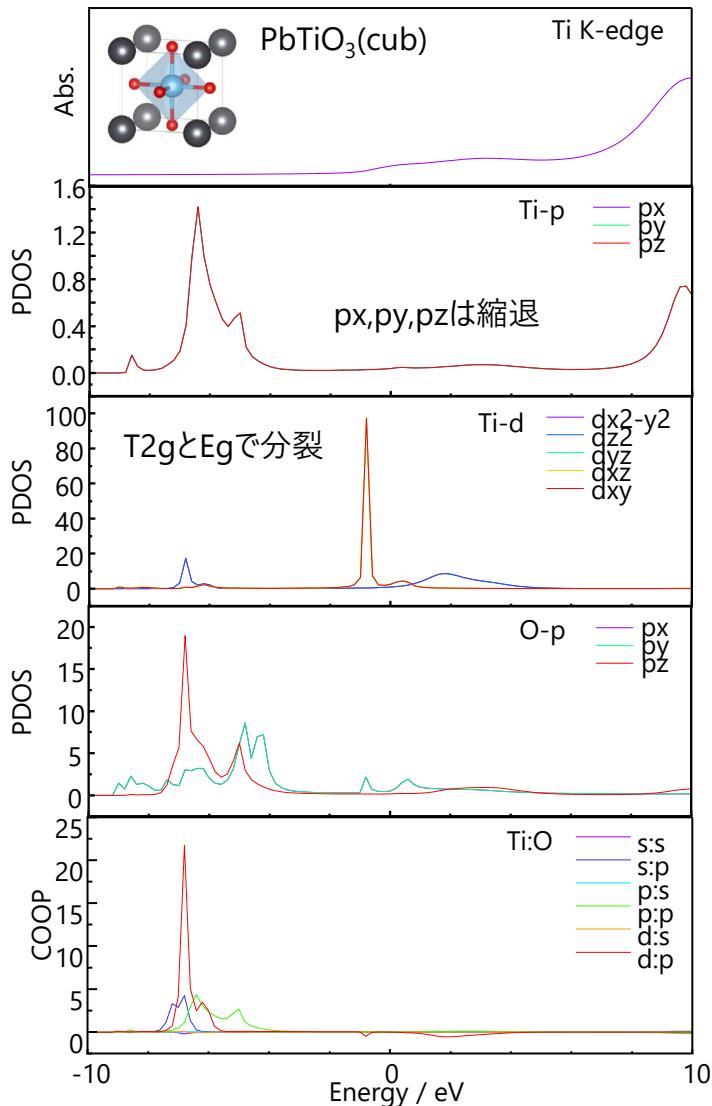
<b>C<sub>4v</sub></b>	E	2C <sub>4</sub> (z)	C <sub>2</sub>	2σ <sub>v</sub>	2σ <sub>d</sub>	linear functions, rotations	quadratic functions
A <sub>1</sub>	+1	+1		+1	+1	+1	z
A <sub>2</sub>	+1	+1		+1	-1	-1	R <sub>z</sub>
B <sub>1</sub>	+1	-1		+1	+1	-1	-
B <sub>2</sub>	+1	-1		+1	-1	+1	-
E	+2	0		-2	0	0	(x, y) (R <sub>x</sub> , R <sub>y</sub> ) (xz, yz)



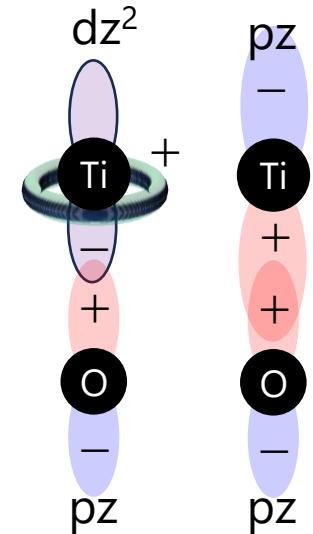
構造が歪み、C<sub>4v</sub>点群になるとd-p混成が可能  
⇒ プレエッジピーク強度が増大



# 局所対称性に応じた軌道の縮退とプレエッジピークの帰属



$C_{4v}$	quadratic functions
$A_1$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	-
$B_1$	$x^2-y^2$
$B_2$	$xy$
$E$	$(xz, yz)$



プレエッジピークの帰属：

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



