



JASRI

講義

フリーのX線吸収  
スペクトル計算  
ソフトFDMNESの  
紹介

2023年版

株式会社ダイセル  
(国立研究開発法人)  
物質・材料研究機構

小出明広  
中田謙吾



## 自己紹介: 小出明広 (KOIDE Akihiro)

▶ 藤川研: 多重散乱理論によるX線磁気円二色性 (XMCD) の研究

オリジナルコード / FEFF / LMTO / WIN2K

2016年: 博士(理学)

▶ 横山研: 光触媒の光励起緩和過程/ハーフメタルのXMCD

VASP / FPMS

オリジナルコード / LMTO

▶ Rennes大学 (フランス) : 原子散乱振幅

固体効果を考慮した原子散乱振幅計算プログラムのGUI開発

▶ QST (播磨): X線磁気円偏光発光の理論開発

オリジナルコード / WIN2K

▶ ダイセル: 高分子重合反応の触媒開発、高分子の物性計算

Gaussian / Amber

# 講習の流れ

- ▶ FDMNESの紹介
- ▶ FDMNESのインストール
- ▶ インストール後の設定
- ▶ PowerShellの起動方法
- ▶ PowerShellの使い方
- ▶ Cu-foil の試し計算

- ▶ FDMNESの基本的な流れ
- ▶ 入力ファイルの解説 -基礎-
- ▶ 入力ファイルの解説 -構造情報の作成-
- ▶ 入力ファイルの解説 -クラスター半径-
- ▶ 出力ファイルの解説 -フェルミレベル-
- ▶ 出力ファイルの解説 -Convolution-
- ▶  $\text{Cu}_2\text{O}$  の計算(クラスター半径の違い等)
- ▶  $\text{Cu}_2\text{O}$  のLDOS計算、出力ファイルの解説 -LDOS-
- ▶  $\text{BaTiO}_3$  の計算(Pm3-mとR3m)

インストールと操作

基本的な計算と解説

- ▶ 時間があれば Appendix の解説

# XANES スペクトル

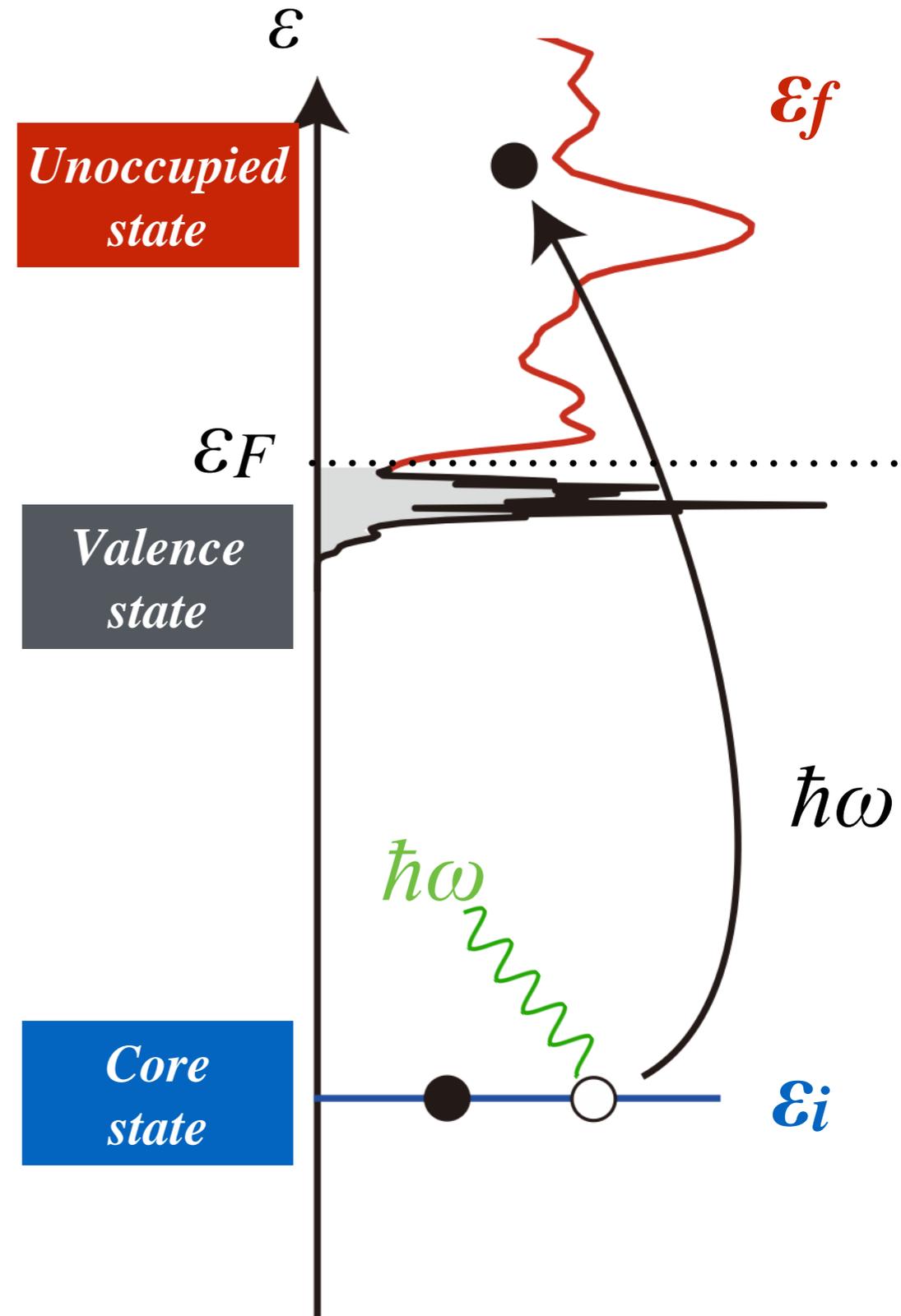
**遷移確率** フェルミの黄金律

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle f | \hat{F} | i \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_i + \hbar\omega - \varepsilon_f)$$

unoccupied state  
終状態

core state  
始状態

電子状態の計算が出来れば  
XANES スペクトルが求まる



Cu-p (LDOS) with hole

XANES スペクトルのシミュレーションが出来るコード

## 第一原理計算

WIEN2k, CASTEP, Quantum ESPRESSO,,,

## 多重散乱理論

FEFF, GNXAS, MXAN,,,,

何が違うのか？

使い分けは？

今回紹介する **FDMNES** とは何者か？

固有値問題として Seq. をそのまま解く

## 第一原理計算

$$\sum_i^{\text{occ.}} \left[ -\nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \psi_i^k = \sum_i^{\text{occ.}} \epsilon_i \psi_i^k$$

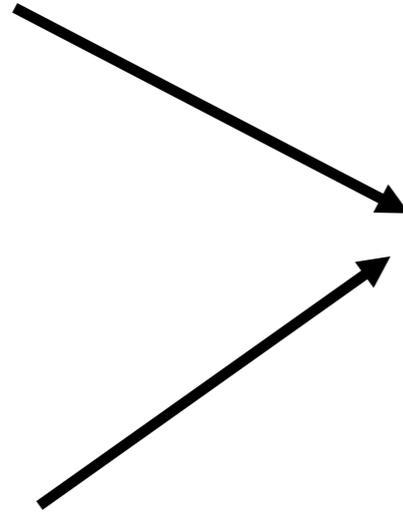
電子の散乱問題に置き換えて Seq. を解く

## 多重散乱理論 (KKR-Green関数法)

$$\left( i \frac{\partial}{\partial t} - H \right) G(r, r', t - t') = \delta(t - t') \delta(r - r')$$

$$n(r) = -\frac{1}{\pi} \int_C d\omega \text{Im} G(r, r, \omega)$$

## 第一原理計算



どちらも同じく第一原理計算  
同じ問題(Seq.)を解いている  
同じ結果が得られる

## 多重散乱理論

解き方の違い

一電子シュレディンガー方程式を解く

$$\sum_i^{occ.} \left[ -\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i^k = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^k$$

# 電子シュレディンガー方程式

$$\sum_i^{occ.} \left[ -\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i^k = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^k$$

## 交換相関項

local density approximation :LDA  
Generalized gradient approximation : GGA

## 相対論効果

full-relativistic  
semi-relativistic  
non relativistic

## 基底関数

平面波/局在軌道  
PW : Plane waves  
LAPW : Linearized Augmented Plane Wave  
LMTO : Linear Muffin-Tin Orbital  
LCAO ( for instance: tight-binding)  
AO : Slater (STO), Gaussians (GTO)  
NAO: Numerical Atomic Orbital

## ポテンシャルの形状

### コアの取り扱い

all-electron : Full potential  
**all-electron : Muffin-tin**  
pseudopotential

## スピン

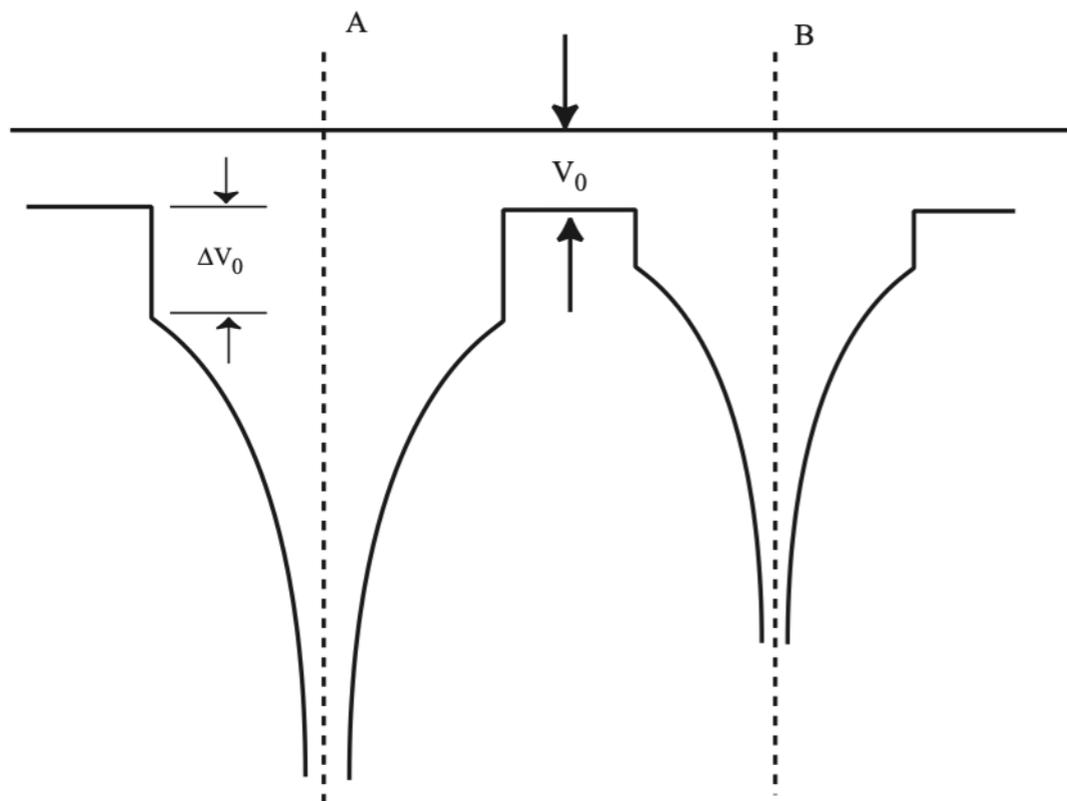
Non collinear  
Spin polarized  
non spin polarized

## 固体の記述

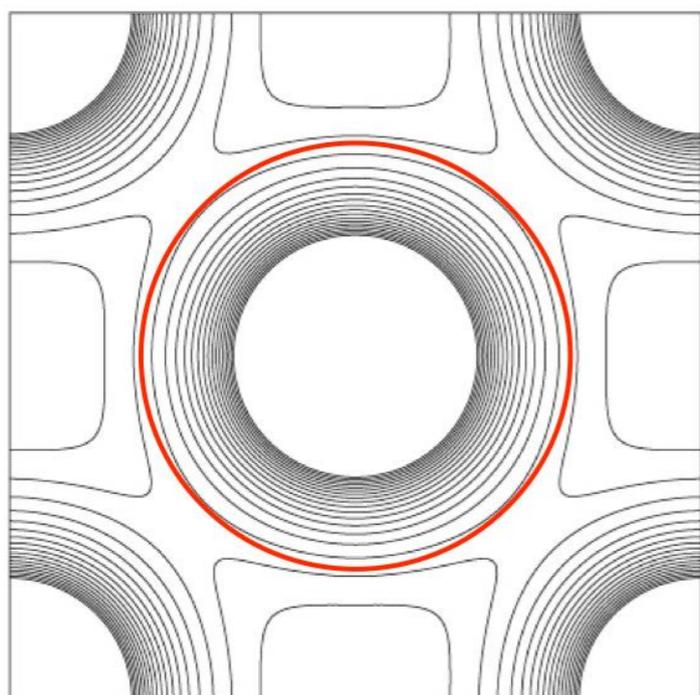
non-periodic  
periodic  
**real-space**

# ポテンシャルの形状

## Muffin-tin (MT) 近似



FCC Cu Crystal Potential



wikipedia

マフィンを焼くための容器(Muffin-Tin)

J.C. Slater, PR51(1937)846.

$$v(r) = \begin{cases} v(|r - R|) & |r - R| \in S \\ v_{MTZ} & |r - R| \notin S \end{cases}$$

球対称ポテンシャル

$$v(|r - R|) = V_{00} Y_{00}$$

# ポテンシャルの形状

The FP-LAPW and APW+lo methods

Full-potential

形状近似しない

$$v(|r - R|) = \sum_{lm}^G V_{MT}^{lm} Y_{lm}$$

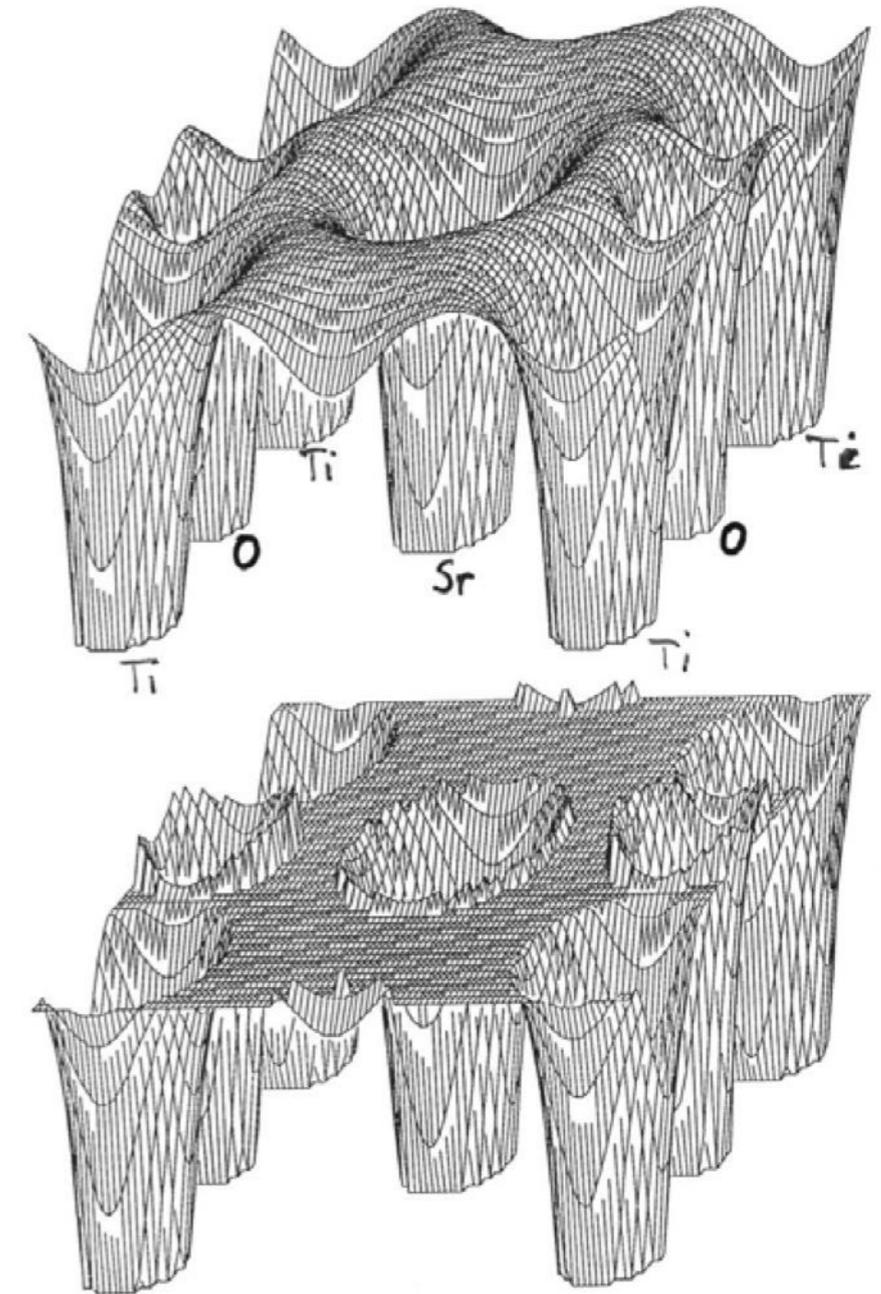
(inside MT)



Muffin-tin (MT) 近似

$$v(|r - R|) = V_{00} Y_{00}$$

球対称ポテンシャル



# 一電子シュレディンガー方程式

$$\sum_i^{occ.} \left[ -\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i^k = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^k$$

**交換相関項**  
local density approximation :LDA  
Generalized gradient approximation : GGA

**相対論効果**  
full-relativistic  
semi-relativistic  
non relativistic

**一電子波動関数**  
平面波/局在軌道  
PW : Plane waves  
LAPW : Linearized Augmented Plane Wave  
LMTO : Linear Muffin-Tin Orbital  
LCAO ( for instance: tight-binding)  
AO : Slater (STO), Gaussians (GTO)  
NAO: Numerical Atomic Orbital

**ポテンシャルの形状**  
コアの取り扱い  
all-electron : Full potential  
**all-electron : Muffin-tin**  
pseudopotential

**スピン**  
Non collinear  
Spin polarized  
non spin polarized

**固体の記述**  
non-periodic  
periodic  
**real-space**

# シュレディンガー方程式を解く

$$\sum_i^{occ.} \left[ -\nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_i^k = \sum_i^{occ.} \epsilon_i \psi_i^k$$

—電子波動関数

1) 解析的な基底関数の線形結合

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$$

基底関数展開

2) 数値的な軌道関数

微分方程式(シュレディンガー方程式)の微分を差分に置き換える近似(実空間Mesh上で差分)で解く

数値的な軌道関数

## 1) 解析的な基底関数の線形結合

第一原理計算手法(汎用), Seq. 直接解法

WIEN2K, CASTEP,,

第一原理計算手法(汎用), Seq. 散乱問題

SPR-KKR, AKAI-KKR

第一原理的計算手法(XAFS特化), Seq. 散乱問題

FEFF, FDMNES,,

## 2) 数値的な軌道関数 (FDM による Seq. の解法)

FDM                  Finite Difference Method                  (有限差分法)

微分方法定式を差分方程式に置き換える

有限差分法を用いた第一原理計算

FDMNES                  (XAFS特化)

# 1) 解析的な基底関数の線形結合

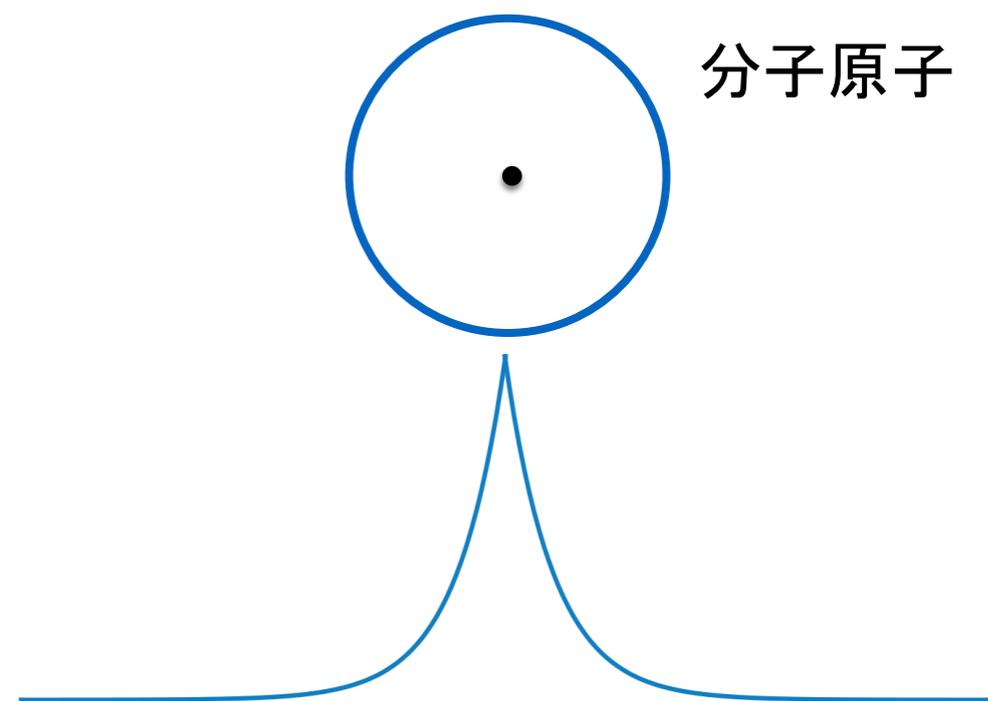
局在基底

LO basis

原子軌道関数(AO)

その他の局在基底

分子原子の計算が得意  
精密な固体の議論に不向き



物質系による向き不向き

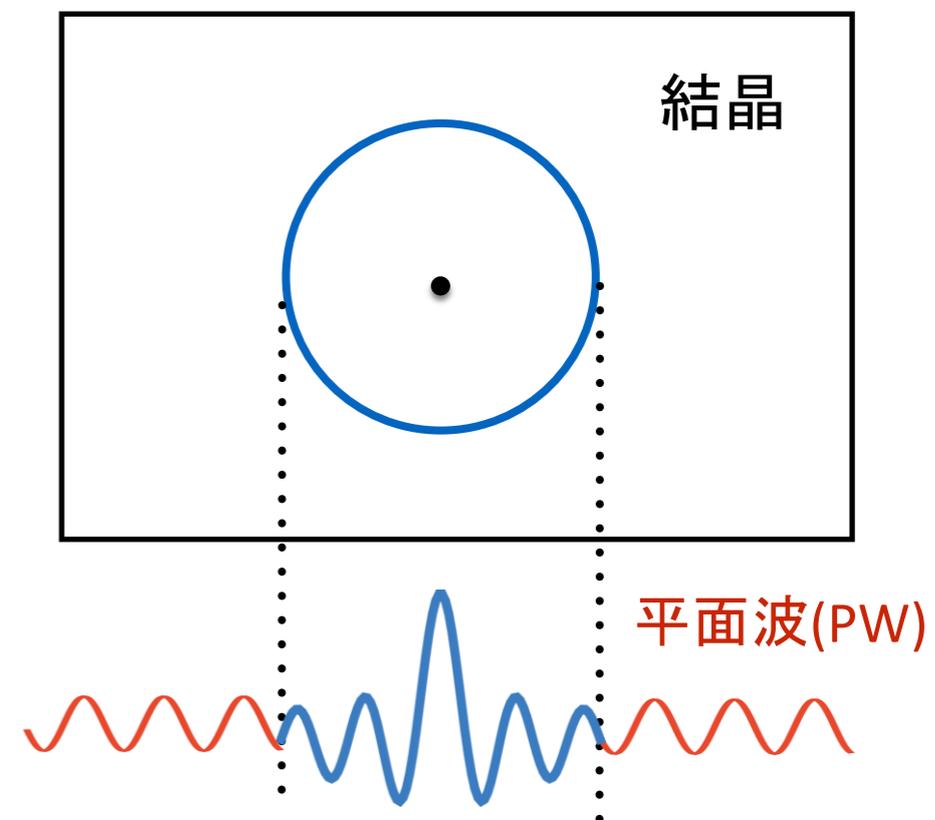
平面波基底

PW basis

擬ポテンシャル(PP)

全電子(AE)

分子の計算が苦手  
周期境界条件(固体)の計算が得意



1)基底関数展開

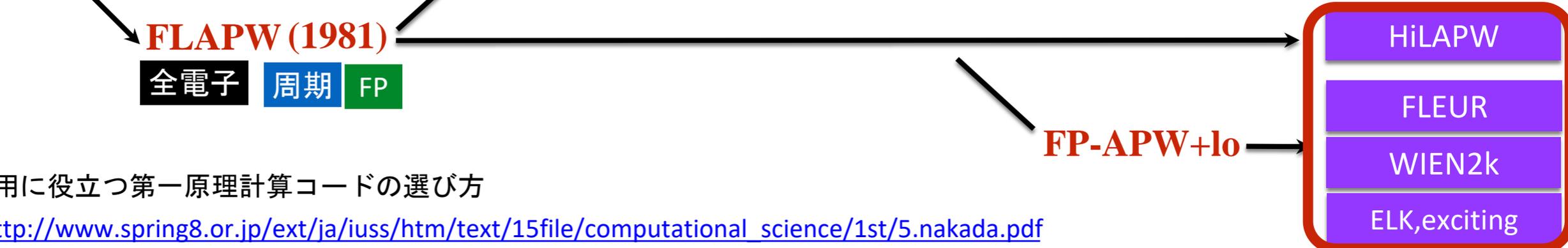
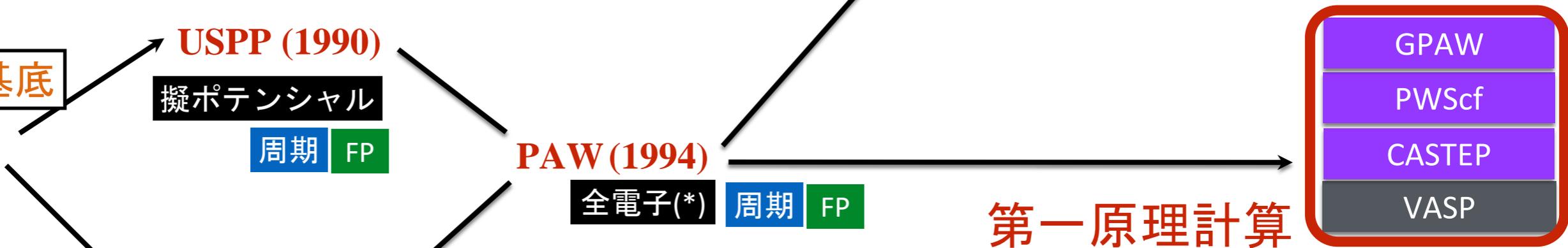
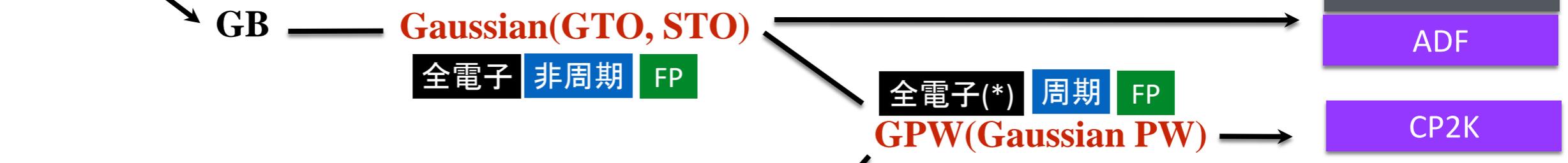
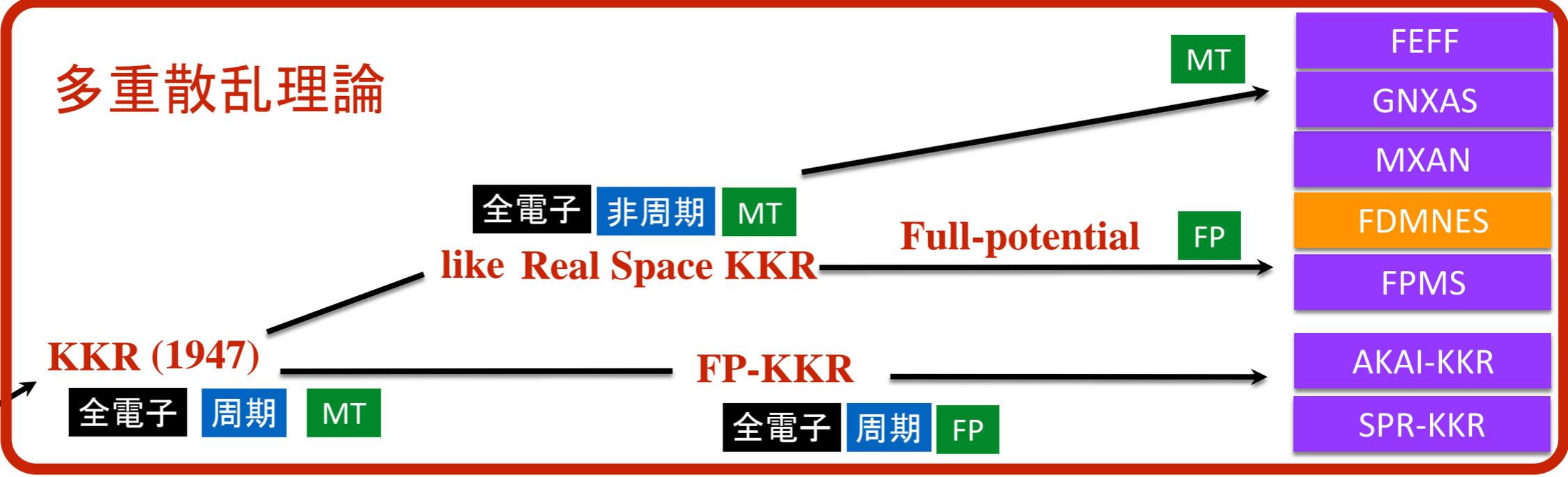
XANES計算  
可能なコード

局在基底

LO basis

平面波基底

PW basis



参考) 産業利用に役立つ第一原理計算コードの選び方

[http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/15file/computational\\_science/1st/5.nakada.pdf](http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/15file/computational_science/1st/5.nakada.pdf)

# 1) 基底関数展開

MD, 構造最適化

局在基底

LO basis

多重散乱

非周期

周期

非周期

周期

FP

平面波基底

PW basis

# 2) 有限差分

FDM

非周期

FP

MT

Real Space KKR

FDMNES

FEFF

GNXAS

MXAN

FP

FP- Real Space KKR

FPMS

AKAI-KKR

SPR-KKR

LCAO

GPAW

Gaussian(GTO, STO)

ADF

GPW(Gaussian PW)

CP2K

GPAW

PAW

PWScf

CASTEP

FLAPW

HiLAPW

FLEUR

WIEN2k

ELK,exciting

FDMNES

GPAW

○固体  
△,○表面  
△,○分子

×

◎固体  
×,△表面  
×,△分子

×

×固体  
×表面  
◎分子

×

◎固体  
○表面  
○分子

◎

◎固体  
×表面  
×分子

×

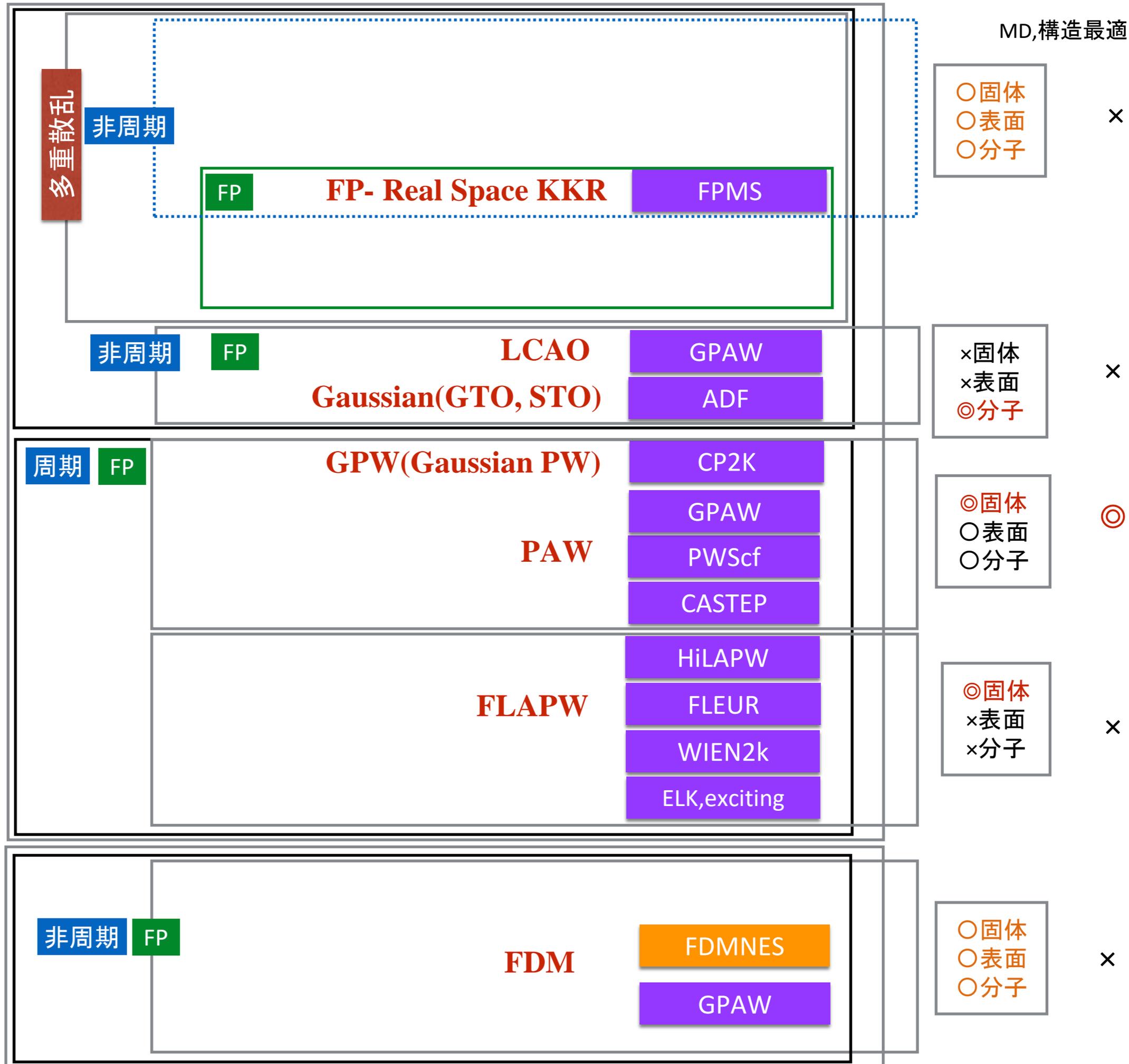
○固体  
○表面  
○分子

×

# Full-potential

(\*)公開版の話

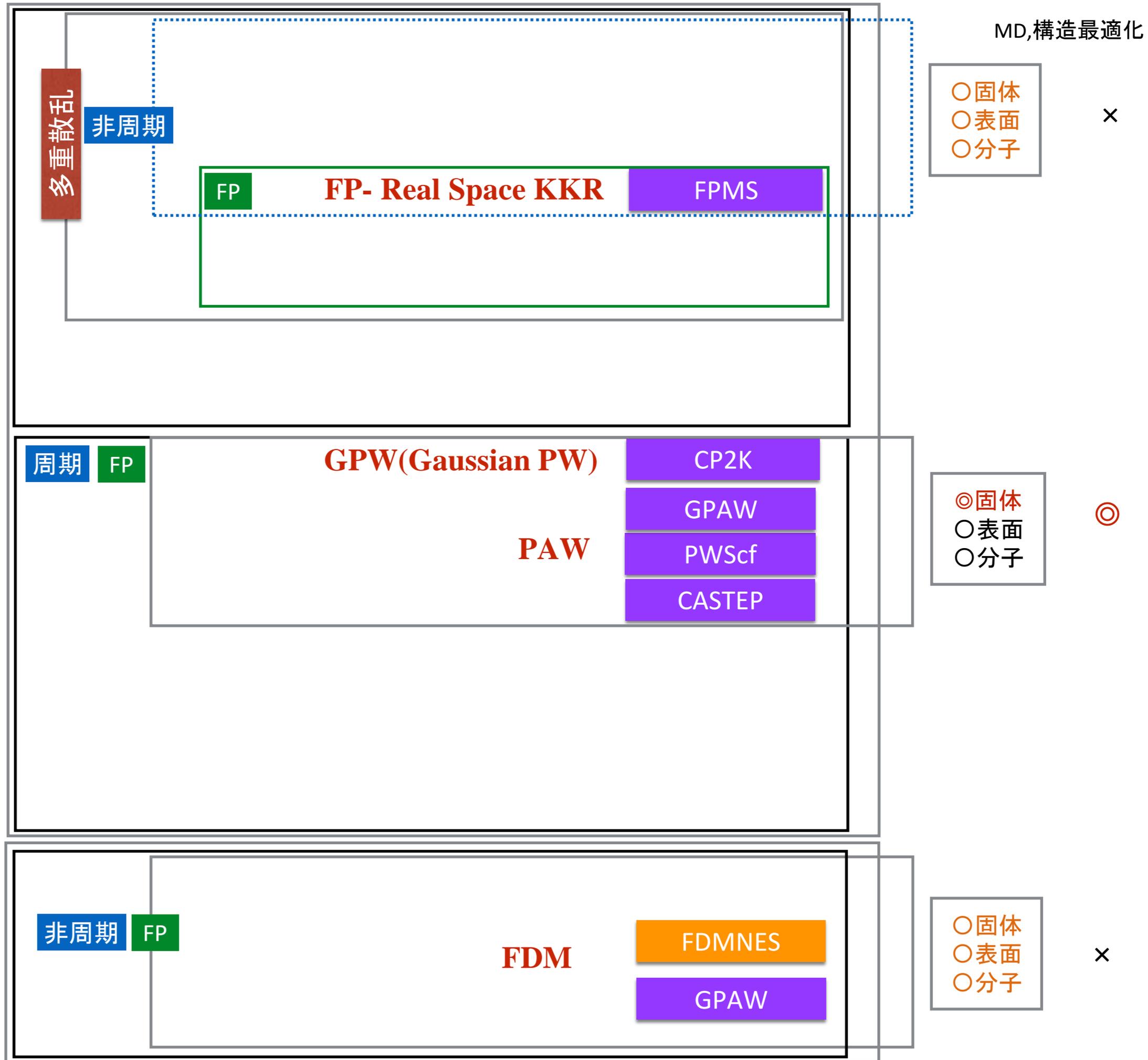
MD,構造最適化



# Full-potential

(\*)公開版の話

## 分子/表面/固体



Full-potential

(\*)公開版の話

分子/表面/固体

L端の計算

(\*)公開版の話

多重散乱

非周期

FP

FP- Real Space KKR

FPMS

周期

FP

PAW

CASTEP

非周期

FP

FDM

FDMNES

MD,構造最適化

○固体  
○表面  
○分子

×

◎固体  
○表面  
○分子

◎

○固体  
○表面  
○分子

×

Full-potential

(\*)公開版の話

分子/表面/固体

L端の計算

(\*)公開版の話

フリー

多重散乱

非周期

FP

FP- Real Space KKR

FPMS

MD,構造最適化

○固体  
○表面  
○分子

×

非周期

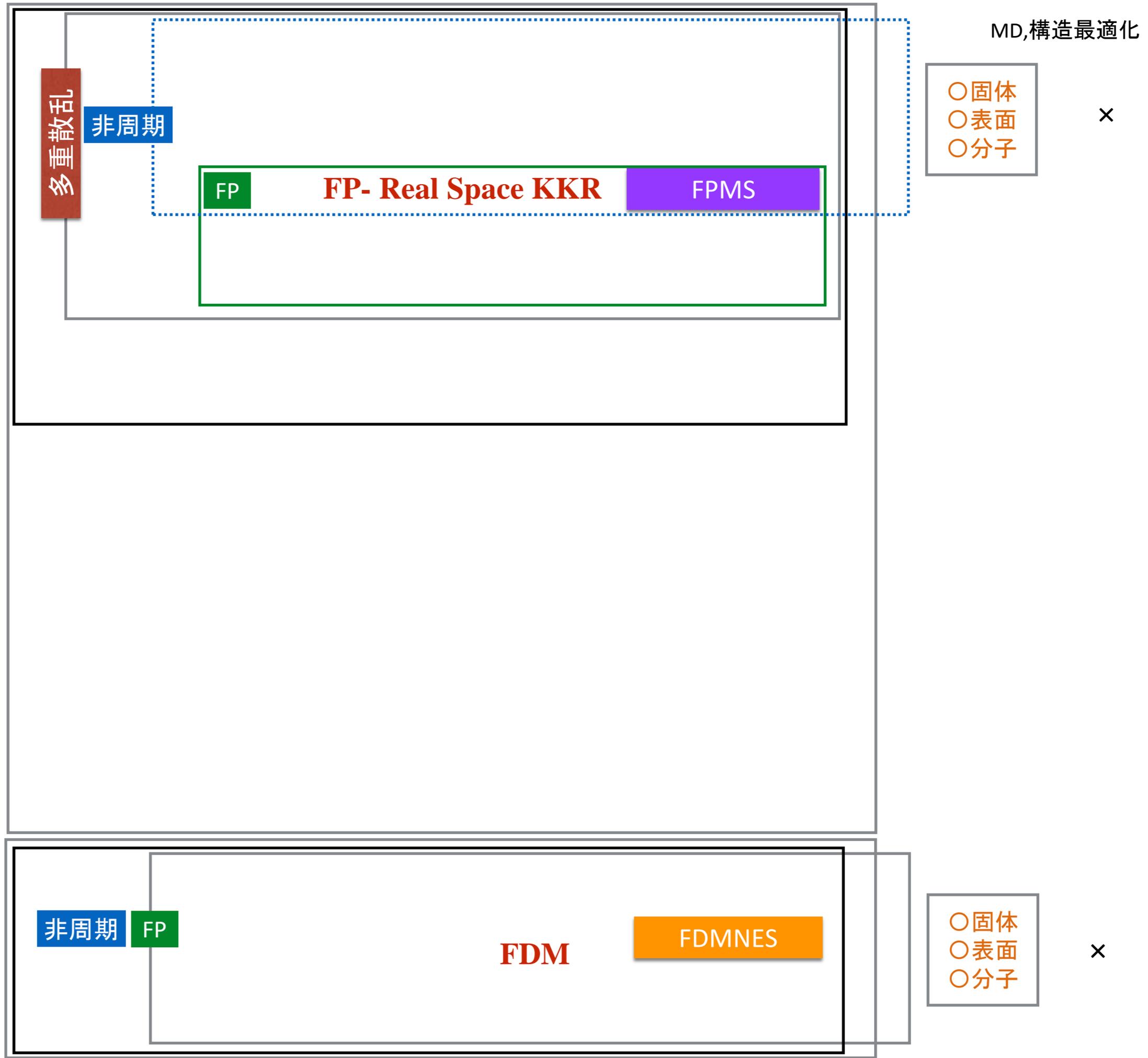
FP

FDM

FDMNES

○固体  
○表面  
○分子

×



Full-potential

(\*)公開版の話

分子/表面/固体

L端の計算

(\*)公開版の話

フリー

入手のしやすさ



# 基底関数の大ざっぱな特徴

	(FDM)	(LO basis)	(PW basis)
	有限差分	局在基底	平面波基底
メモリ消費	large	small	medium
計算速度(小規模系)	slow	fast	fast
計算速度(大規模系)	fast	very fast	slow
収束性	easy	complicated	very easy

\*) メモリは今回の実習では1Gも使いません

参考) 産業利用に役立つ第一原理計算コードの選び方

[http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/15file/computational\\_science/1st/5.nakada.pdf](http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/15file/computational_science/1st/5.nakada.pdf)

# FDMNES

Y.Joly, PRB 63,125120(2001)

## Finite Difference Method for Near-Edge Structure

<http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique1007&lang=en>



Prof. Y.Joly  
1959年4月24日生まれ



### The FDMNES project

Permanent staff : Yves Joly  
Former PhD student: Oana Bunau

The last generation of synchrotron and the free electron lasers make possible the recording of data up to now unattainable. The interpretation of these data is of fundamental interest for the understanding of the phenomena in play. It is also of high importance for the description of the characteristics of the analyzed materials.

The aim of the FDMNES project is to supply to the community a user friendly code to simulate x-ray spectroscopies, linked to the real absorption (XANES, XMCD) or resonant scattering (RXD) of the synchrotron radiation. This *ab initio* approach, wants to eliminate all the methodological parameters. First mainly mono-electronic, using the functional density theory (DFT), it includes now multi-electronics advances with the use of the time dependant DFT (TD-DFT) for a better taking into account of the excited states linked to the photon-matter interaction. It includes also the Hubbard correction (LDA+U) for a better description of the so called correlated materials.

### 吸収微細構造

XANES, MCD

### 異常散乱微細構造

DAFS, DANES,  
(RXS, RXD)

# 基本的な電子状態計算

- DFT-LDA
- magnetism (LSDA)
- LDA+U (Hubbard collection)
- TDDFT (3d-metal)
- with spin-orbit
- Self-consistent
- FDM および FMS(Full-Multi-Scattering)

- 双極子転移(E1)
- 四極子転移(E2)
- 八極子転移(E3)
- 磁気双極子(M1)
- 様々な交差 ( E1E1, E1E2, E2E2, E1E3, M1M1,...)



Dipole



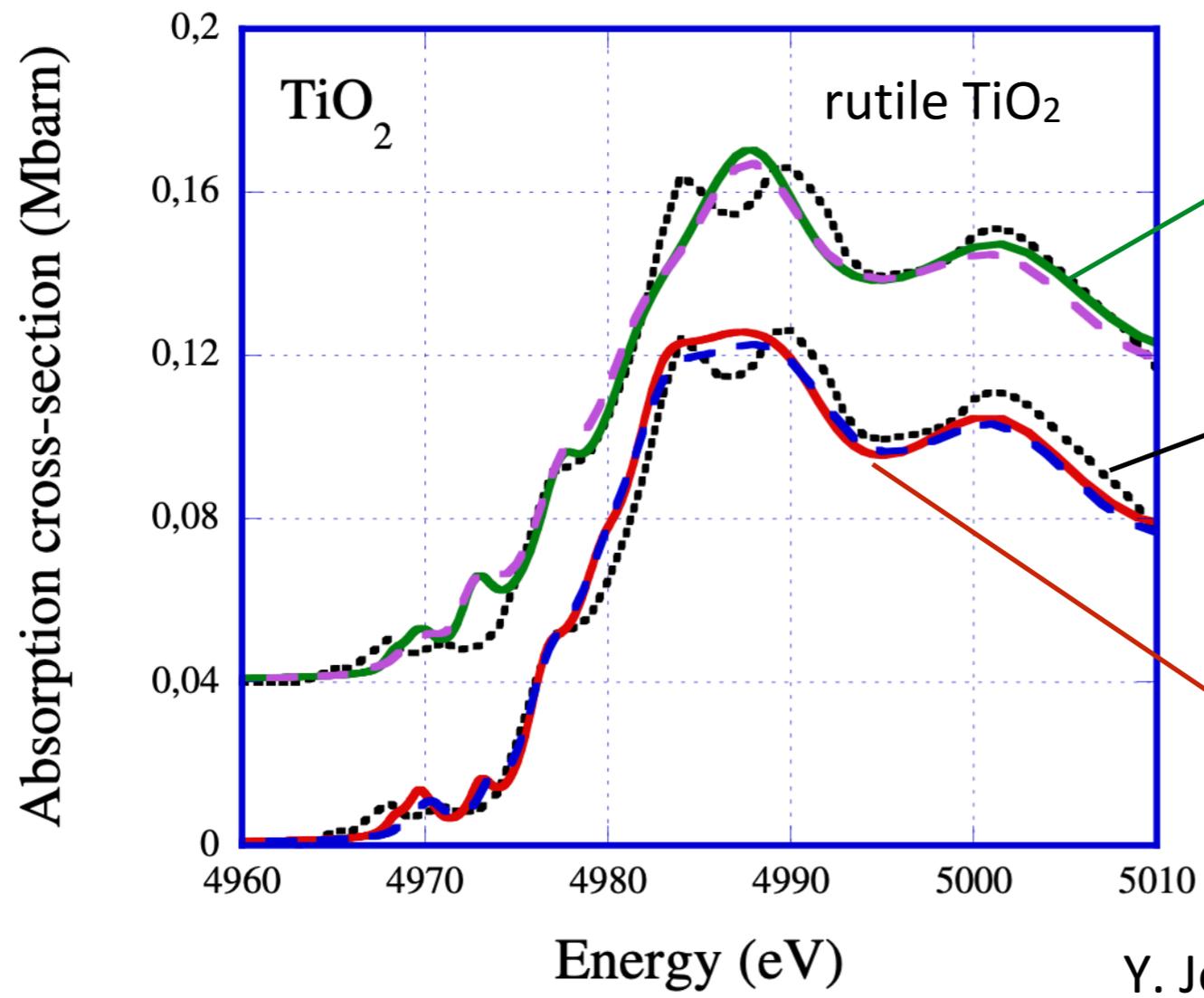
Quadrupole

# □ FDM および FMS(Full-Multi-Scattering)

- ▶ FDM (full-potential)
- ▶ FDM (Muffin-tin)
- ▶ FMS (Muffin-tin)

→ 低対称性の計算に力を発揮

→ FEFF 相当の手法  
非常に高速な計算



FMS (Muffin-tin)  
実線:scf 破線:non-scf

点線(黒): 実験

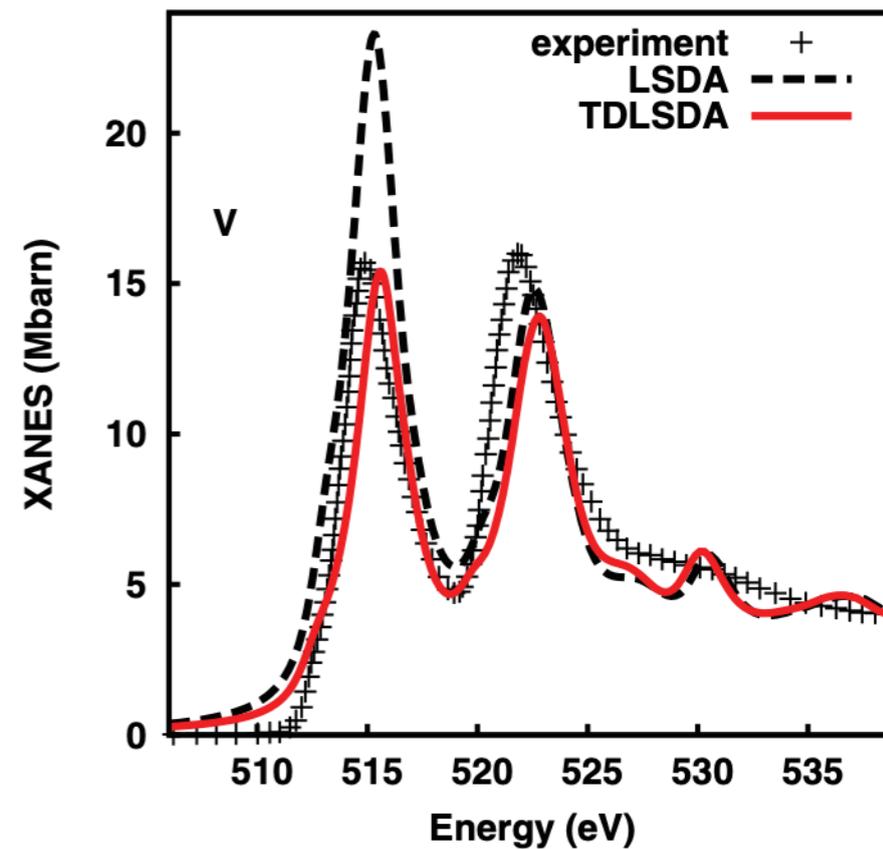
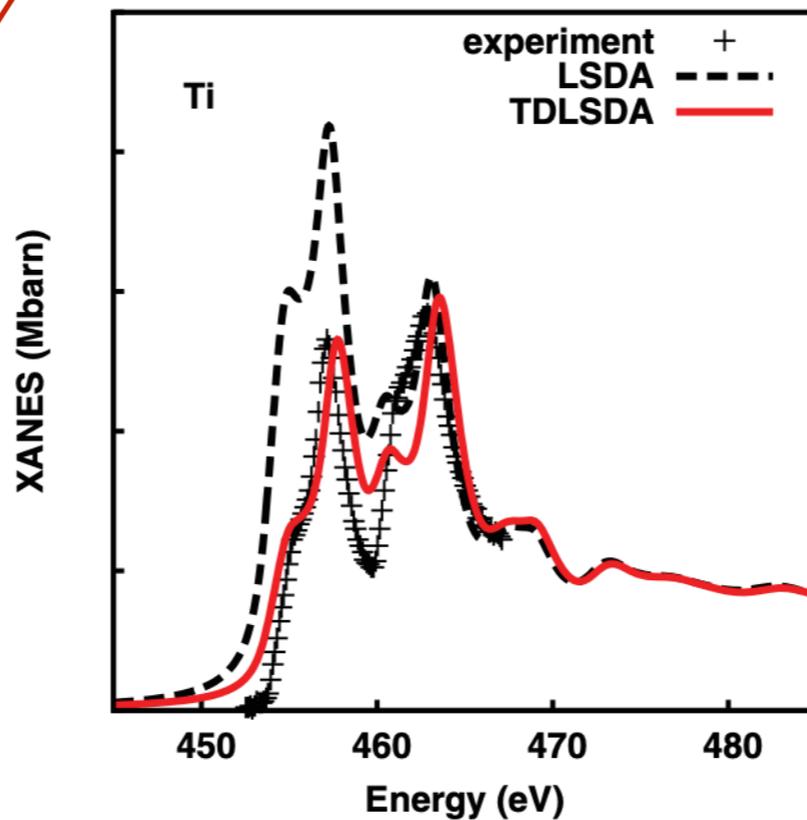
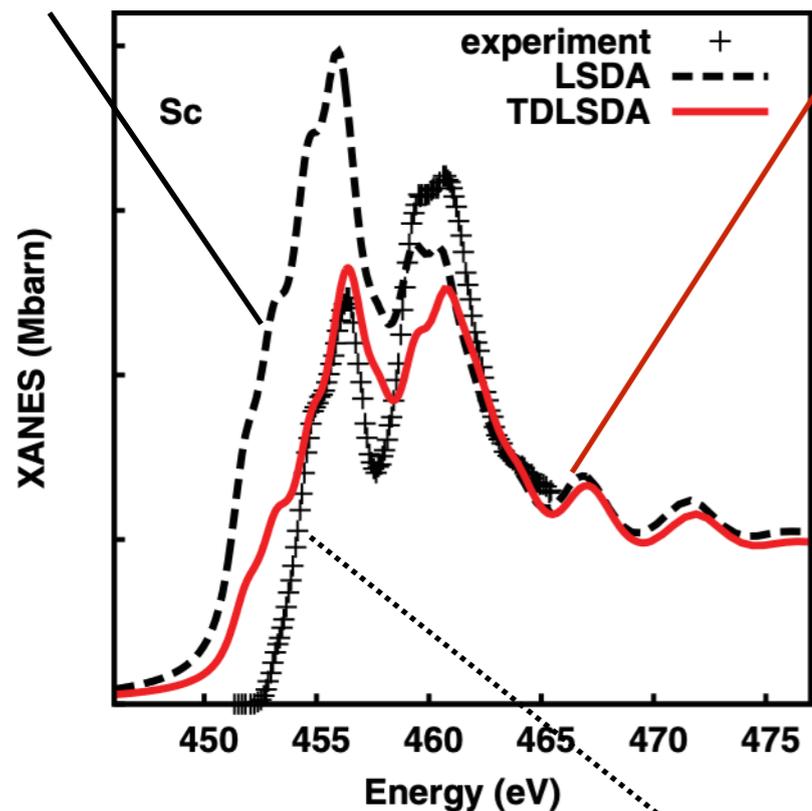
FDM (Full-potential)  
実線:scf 破線:non-scf

▶ L端の計算も出来るフリーのスペクトル計算ソフト

- ▶ L端の計算には**多体効果**は必須  
**TDDFT**で多体効果を取り込む

LDA

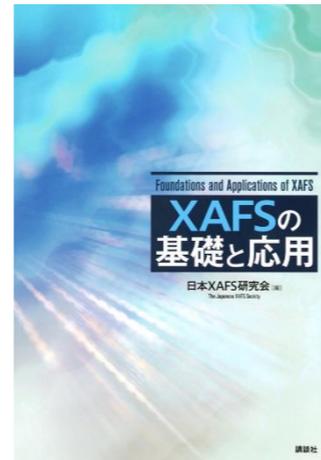
TDDFT



実験

## 参考文献

# X線吸収分光法 -XAFSとその応用- FDMNES の紹介記事 p.50



新しい方では、  
ほとんど紹介されていない。。。



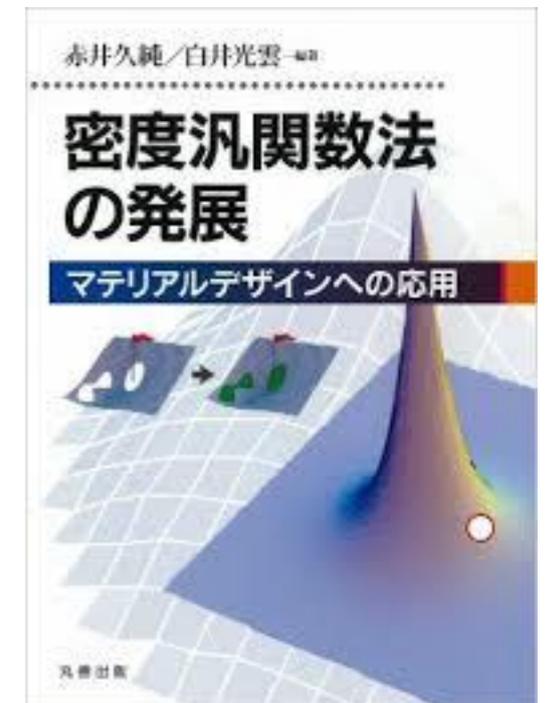
バンド理論  
小口多美夫



物質の電子状態  
R.M.マーチン



計算機マテリアル  
デザイン入門



密度汎関数法  
の発展