



北京同步辐射装置
Beijing Synchrotron Radiation Facility

XANES计算和应用

-FDMNES介绍

董俊才

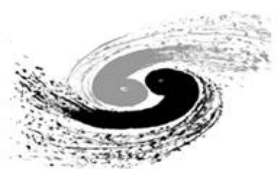
北京同步辐射装置 (BSRF)

中国科学院高能物理研究所 (IHEP)

dongjc@ihep.ac.cn



中国科学院高能物理研究所



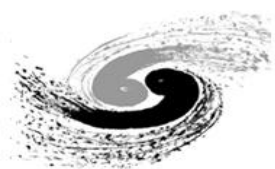
主要内容

- XANES计算简介
- FDMNES简介
- FDMNES使用
- 应用实例
- 上机练习



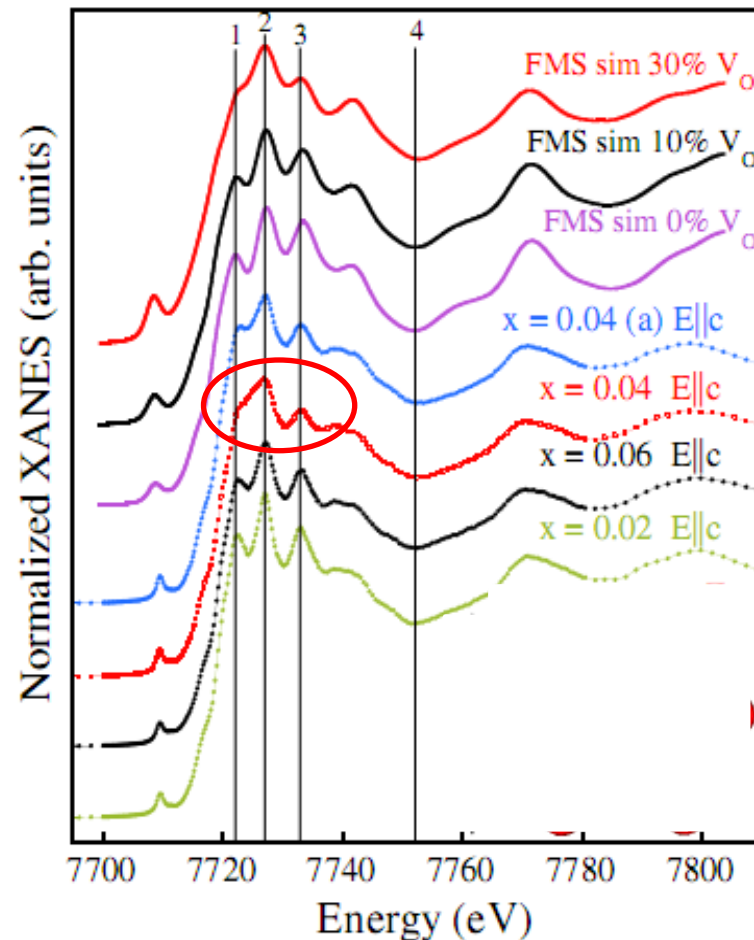
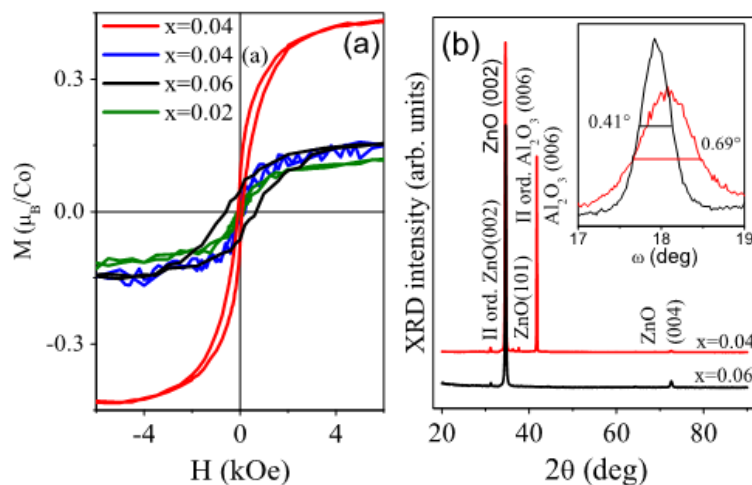
主要内容

- XANES计算简介
- FDMNES简介
- FDMNES使用
- 应用实例
- 上机练习

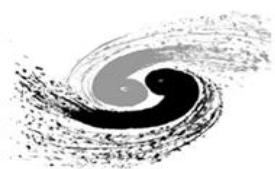


问题：如何解释XANES？

Zn_{1-x}Co_xO稀磁半导体中的Co-空位复合体



PRL 107, 127206 (2011)



问题: 如何计算XANES?

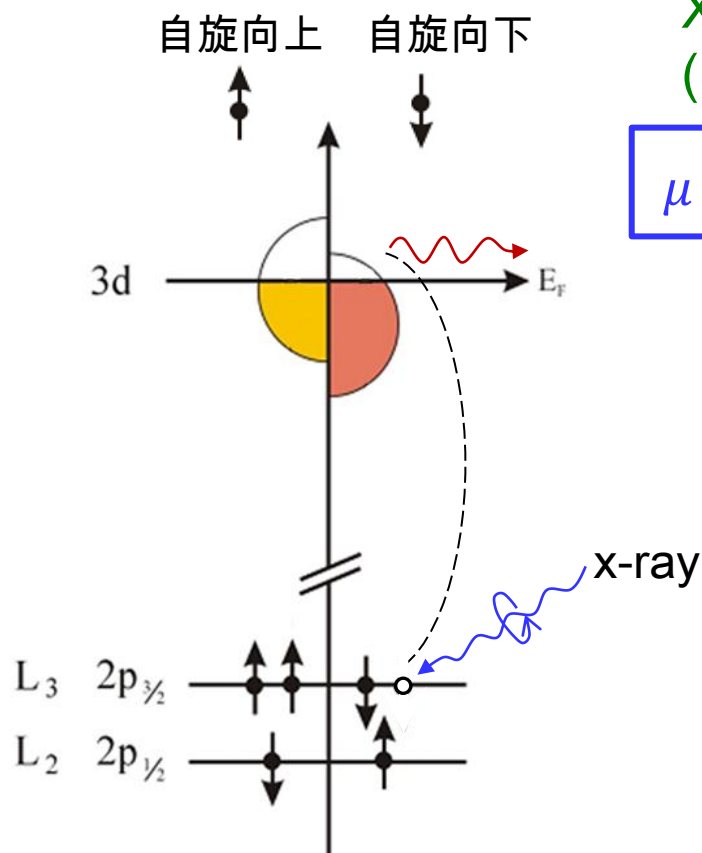
XANES的吸收系数正比于跃迁矩阵元的平方
(Fermi黄金规则)

$$\mu \propto \sum_f |\langle \Psi_f^N | \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

$$\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} + i(\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

偶极矩相互作用

四极矩相互作用



- 多电子&单原子模型: 基于多重态理论, 适用于局域电子态
- 单电子&多原子模型: DFT, 适用于扩展电子态
- 多电子&多原子模型: TDDFT, BS方程等



主要内容

- XANES计算简介
- FDMNES简介
- FDMNES使用
- 应用实例
- 上机练习



*Institute of High Energy Physics
Chinese Academy of Sciences*



FDMNES

Finite Difference Method Near Edge Structure

◆ 第一性原理计算, 全势

尽可能少的经验参数

◆ 各种与芯电子跃迁相关的谱

XANES, XMCD, EELS, RXD, RXS,
DAFS, DANES...

◆ 各种极化谱

线二色, 圆二色...

◆ 开源软件

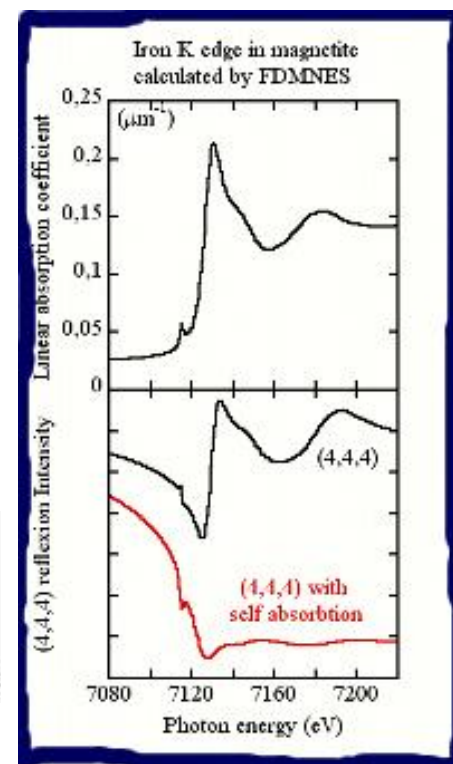
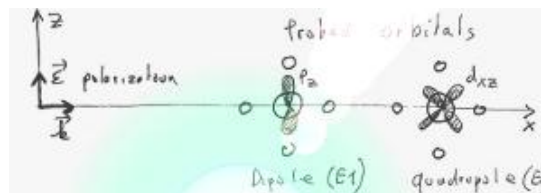
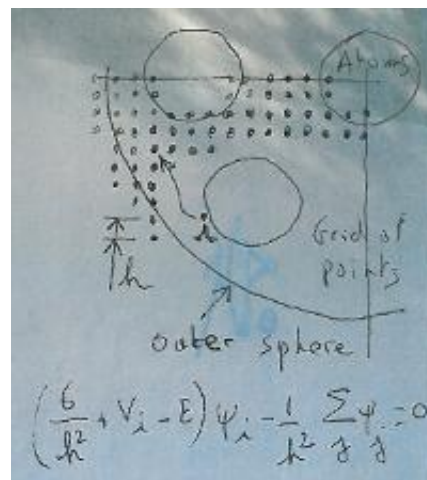
可以Windows和Linux下运行

Website: <http://www.neel.cnrs.fr/fdmnes>

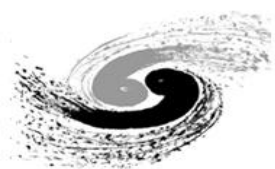
O. Bunau and Y. Joly

"Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations"

J. Phys.: Condens. Matter 21, 345501 (2009).



X射线吸收谱学(XAS)讲习班, 武汉, 2014.11



FDMNES特色

◆ 计算方法

- ✓ 密度泛函(DFT)-局域自旋密度近似 (LSDA)
- ✓ 全相对论计算，自旋轨道相互作用
- ✓ 有限差分方法 (FDM)和多重散射理论 (MST)
- ✓ 电子结构自洽计算
- ✓ 在实空间计算
- ✓ 对称性分析

◆ 多极展开

- ✓ 各种电子跃迁通道：偶极 ($E1$)，四极 ($E2$) 或八极 ($E3$)，或磁偶极 ($M1$)，以及各种交叉项 ($E1E1$, $E1E2$, $E2E2$, $E1E3$, $M1M1$, $E1M1$, ...)

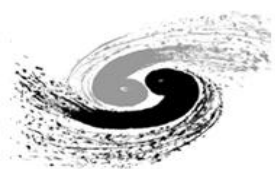
◆ 多电子效应

- ✓ Hubbard修正 (LSDA + U)
- ✓ 含时密度泛函 (TD-DFT)

◆ 共振衍射

- ✓ 共振与非共振项，磁与非磁项的计算

◆ 与实验谱比较和优化



FDMNES计算原理

多重散射理论 (multiple scattering theory)

Use Green's functions *not* wave functions!

Quasi-particle final states ψ_f -with core hole

$$[-\Delta + V_{coul}' + \Sigma(E)]\psi_f = E_f\psi_f$$

Final state rule $V_{coul}' = V_{coul} + V_{core-hole}$

Non-hermitian Self-energy $\Sigma(E) = iGW$

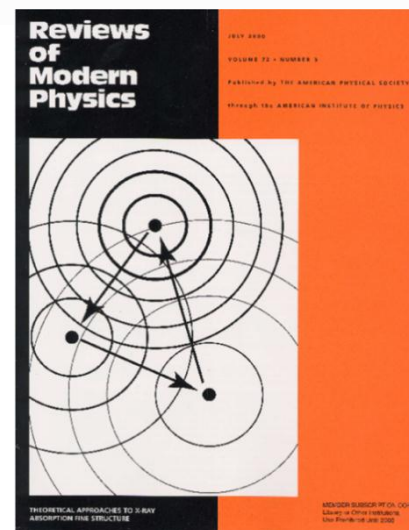
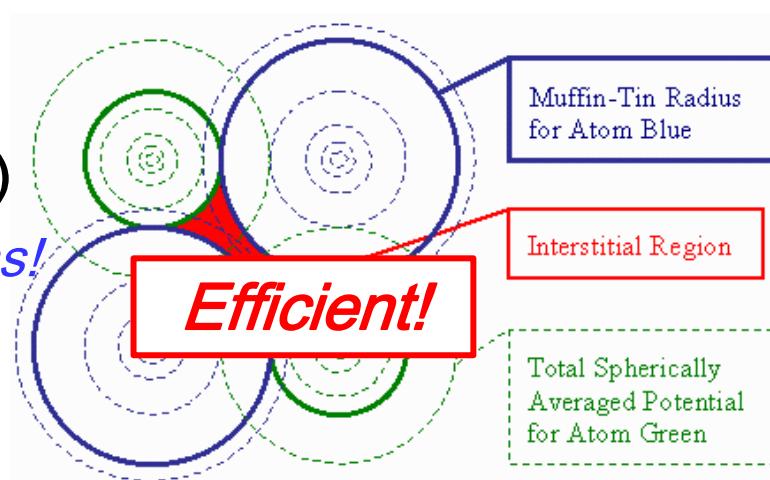
Inelastic Mean free paths $\lambda = k/|\text{Im } \Sigma(E)| \approx 5 - 20 \text{ \AA}$

Fermi golden rule via Green's functions

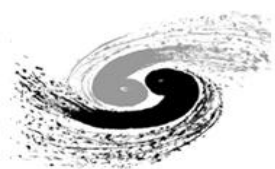
$$G = 1/(E - h - \Sigma)$$

Theorem: $-\frac{1}{\pi}\text{Im } G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) = \Sigma_f|f\rangle\delta(E-E_f)\langle f|$

$$\mu(E) \sim -\frac{1}{\pi}\text{Im } \langle i | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}' G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle$$



J. J. Rehr & R.C. Albers
Rev. Mod. Phys. 72, 621 (2000).



FDMNES计算原理

有限差分方法 (finite difference method)

Fermi Golden rule for XAS $\mu(\omega)$

$$\mu(\omega) \sim \sum_f \langle \psi_f | H' | \psi_i \rangle^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

Schrödinger equation for ψ

$$(-\Delta + V - E)\psi = 0$$

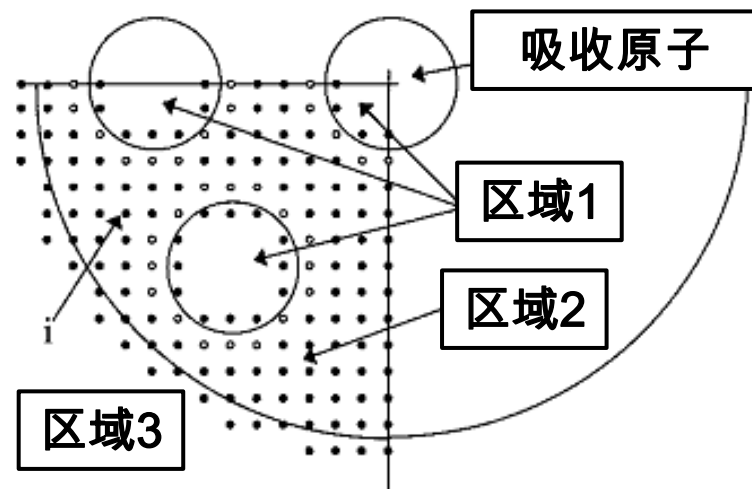
The “discretized” version of SE

$$(-\Delta + V_i - E)\psi_i + \sum_j^{\text{neighbors}} -\Delta\psi_j = 0$$

where the Laplacian Δ is

$$\Delta \psi_i = \frac{1}{h^2} \left(\frac{4}{3} \sum_{j,\varepsilon} \psi_j^\varepsilon - \frac{1}{12} \sum_{j,\varepsilon} \psi_j^{\varepsilon\varepsilon} - \frac{15}{2} \psi_i \right)$$

where ψ_j^ε and $\psi_j^{\varepsilon\varepsilon}$ are neighboring wave functions.



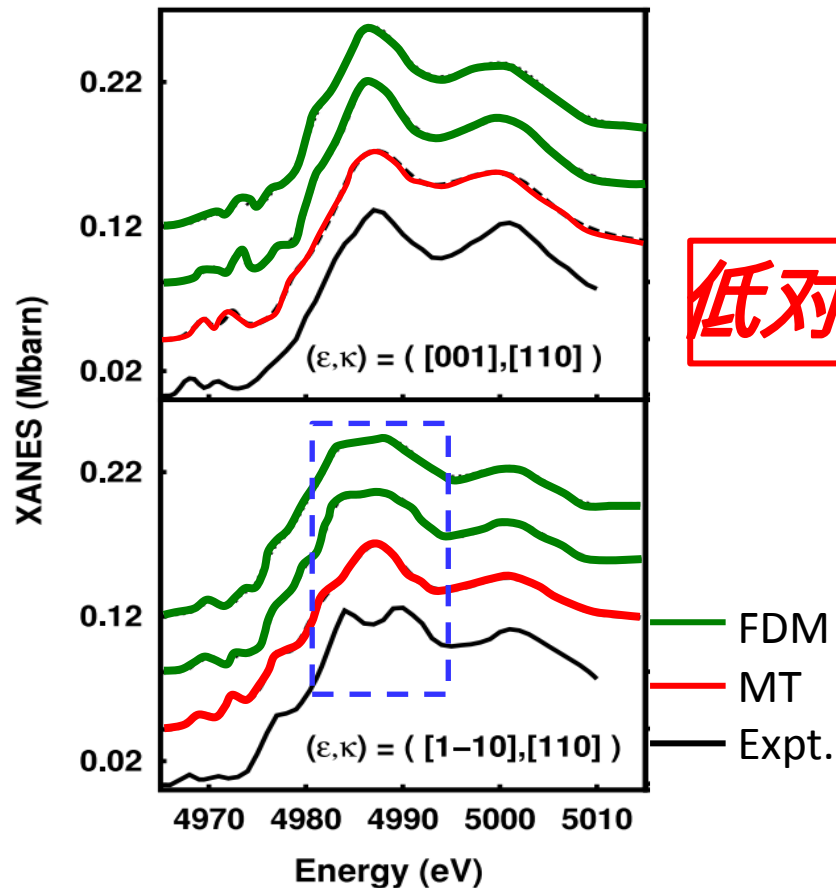
**Free potential shape !
Time-consuming!**

Y. Joly, Phys. Rev. B 63,
125120 (2001).

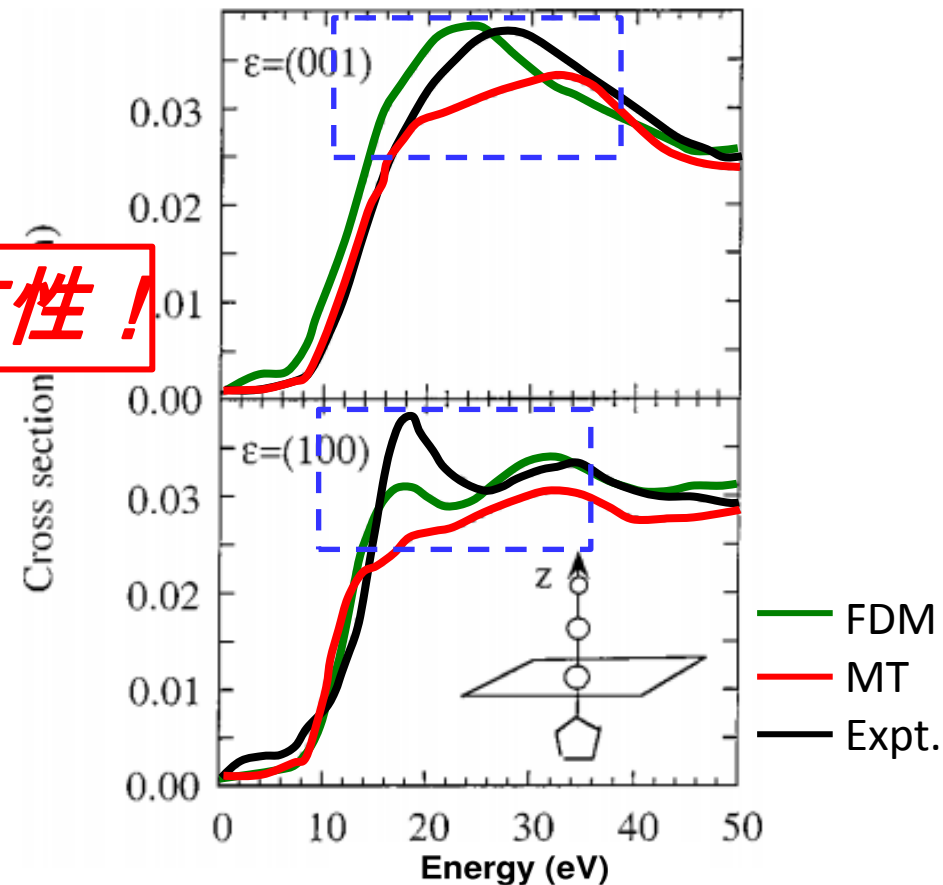


问题: 为什么选用FDM?

Rutile-TiO₂



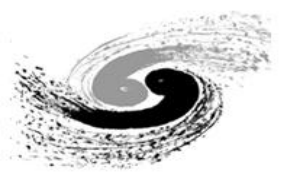
Carbonmonoxy-myoglobin protein





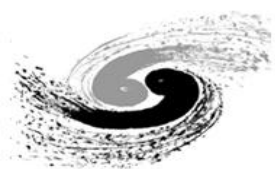
主要内容

- XANES计算简介
- FDMNES简介
- FDMNES使用
- 应用实例
- 上机练习



计算配置

- RAM : 至少256 Mb
- 系统 : Linux and Windows
- 编译器 : Fortran 90 & LAPACK
- 全部文本输入和输出 , 没有图形界面
- 程序包中附带在已经编译好的可执行程序 (Windows XP和LINUX 64 bits)
- 可以并行计算 (MPI库的链接)

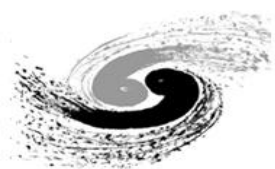


程序包内容

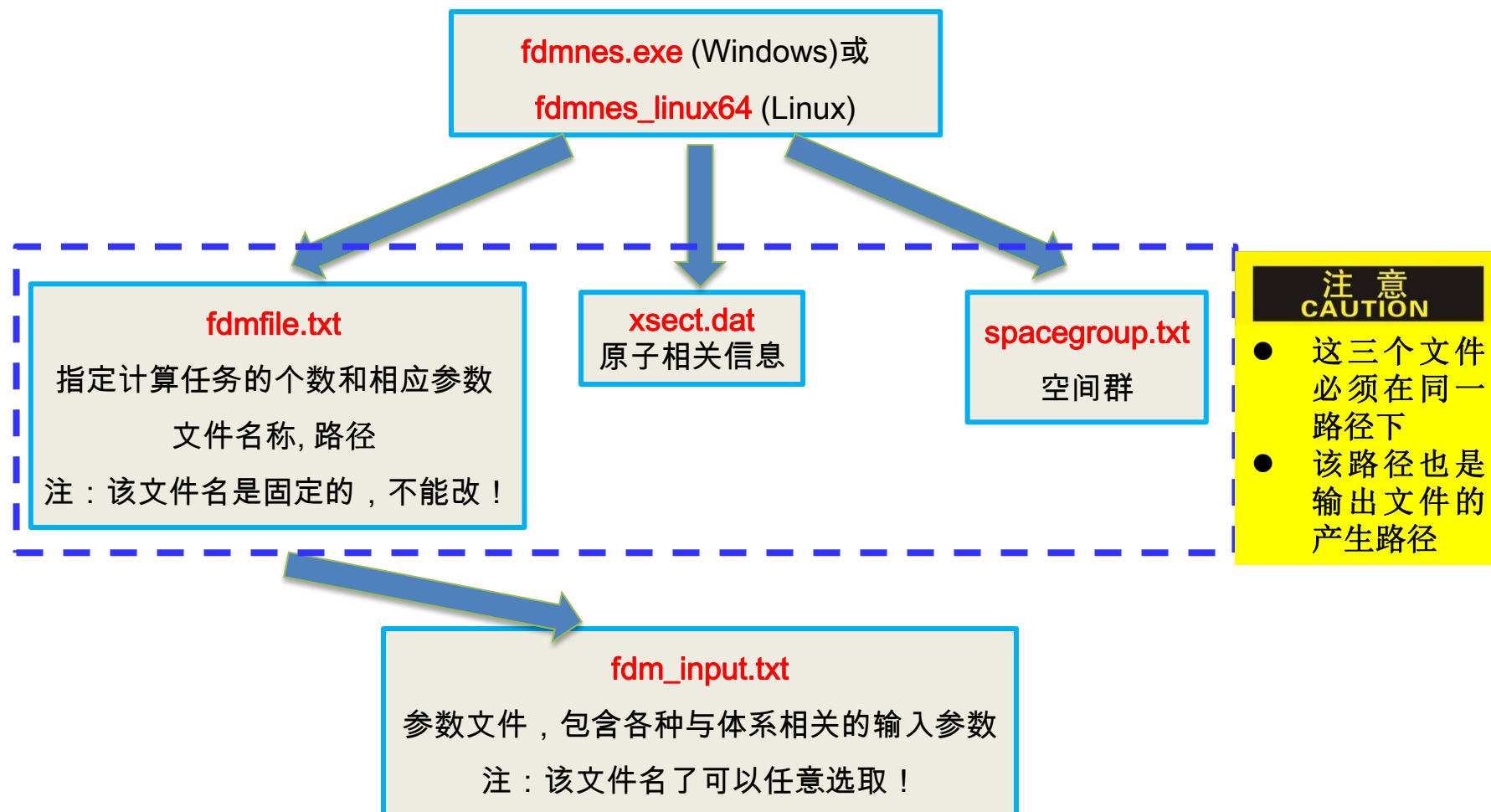


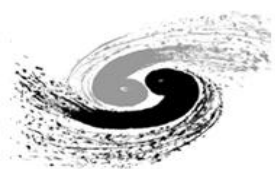
文件

- `fdmnes.exe`: Windows下可执行程序
- `fdmnes_linux64`: Linux下可执行程序 (`chmod 755 fdmnes_linux64`)
- `fdmfile.txt`: indata文件
- `xsect.dat`, `spacegroup.txt`: 原子信息和空间群
- **文件夹**
- `prog`: 包含所有的子程序(`main.f`, `general.f...`)和"`mpif.h`"
- `Sim`: 一些基本功能的输入文件的例子



如何运行





主要输入文件

1. **fdmfile.txt** 包含独立计算任务的个数和相应参数文件的路径和文件名, 如

```
! Indata file for fdmnes  
1  
example/cu/cu_inp.txt
```

← 注释行
← 独立计算任务的个数
← 参数文件名

注意: fdmfile.txt不能改名字, 且必须与fdmnes可执行程序在同一路径下!

2. **cu_inp.txt** 参数文件, 包含与模型和XANES模拟相关的所有参数

```
! Fdmnes indata file  
! Calculation for the copper K-  
edge in copper cubic face center  
Filout  
example/cu/cu_out  
Range  
-10. 0.2 0. 0.5 10. 1. 40.  
Radius  
3.0
```

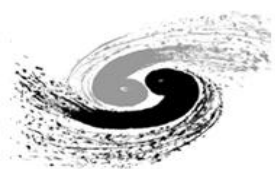
晶体结构参数 →

← 输出文件名(无后缀!)

卷积 →

← Cluster大小

```
Crystal  
3.610 3.610 3.610 90. 90. 90.  
29 0.0 0.0 0.0  
29 0.5 0.5 0.0  
29 0.5 0.0 0.5  
29 0.0 0.5 0.5  
Convolution  
Efermi  
-6.  
End
```

主要输出文件

1. 默认输出文件名为fdmnes_out, 该前缀可以通过filout参数修改

2. 带各种后缀的输出文件：

_bav.txt ← 计算细节文件

.txt ← 最终计算谱文件

_i.txt, _j.txt ... ← 晶体学不等价位点

_conv.txt ← 经卷积的谱

_sda.txt ← 投影能原子a上的态密度

_atoma.txt ← 在位置a上原子的计算结果

_tddft.txt

_tddft_scan.txt ← TDDFT相关输出文件

_tddft_conv.txt

FDMNES II program, Revision 19 September 2014

Date = 21 10 2006

Time = 21 h 13 mn 22 s

range
radius
scf
r_self
crystal

读入参数

Filout: BaTiO3
Titanium K1 edge

E_edge = 4966.00 eV, WorkF = 3.95 eV

Number of calculated non equivalent absorbing atom =
Absorption calculation : cluster radius = 4.50 A, nb. of
Fermi energy calculation : cluster radius = 4.50 A, nb. o

Point group : m3m (Oh)

Point group used : mmm (D2h)

ia	Z	ch_val	ch_core	ch_total	ch_out	Atom cha
1	22	3.283	17.912	21.195	0.001	0.805
2	56	5.508	47.642	53.150	0.113	2.850
3	8	5.174	1.998	7.172	0.004	0.828

Cycle 1, Fermi Energy = -6.512 eV, Cluster Energy_KS
Popul val absorb = 0.889

ia	Z	Energy_KS	Charge	pop_orb_val(l)	l	Rad
1	22	-17.175	2.643	0.889	2	1.30209
2	56	-69.236	3.419	0.067	0	1.32494
3	8	-94.984	0.026	4.251	1	0.91202

Total Cluster energy = -95117.947 eV

Cycle 22, Fermi Energy = -7.998 eV, Cluster Energy_KS = -345.999 eV

Level val absorb = -9

ia	Z	Energy_KS	Ch
1	22	-27.782	1.5
2	56	-80.047	3.0
3	8	-79.390	0.5

Total Cluster energy

Delta_energy = 4.9

Point group : m3m (Oh)

Point group used : mmm

Z	charge	ch_ion	Vmf
22*	21.989	3.094	-23.1
22	21.910	3.167	-23.4
56	56.454	1.694	-23.0
8	7.879	-1.620	-23.08

VmoyF = -12.899 eV,

VmoyF_out = -13.089 eV

Epsii used = 4866.221 eV

Number of Energies = 181

Energy <xanes>

-50.000	1.118693E-10
-49.000	4.1499680E-10
-48.000	2.7312140E-09
-47.000	7.1847003E-07
-46.000	1.5997269E-08

Arctangent model

Gamma_max = 15.00, Ecent = 30.00, Elarg = 30.00

Gamma_min = 0.03, Efermi = -9.52 eV

展览

E_(eV)	Width_(eV)	lambda_(A)
-50.000	0.927	0.000
-10.000	0.927	0.000
-9.500	0.927	2.631
-9.000	0.930	8.673
-8.500	0.937	247.765
0.000	1.864	12.486
10.000	4.939	4.259
20.000	8.305	2.869
30.000	10.194	2.647
40.000	11.252	2.660
50.000	11.941	2.733
60.000	12.438	2.826
70.000	12.820	2.925
80.000	13.125	3.025
90.000	13.375	3.126
100.000	13.585	3.225

构造Cluster

点群计算

势自洽计算

计算吸收截面



参数文件语法说明

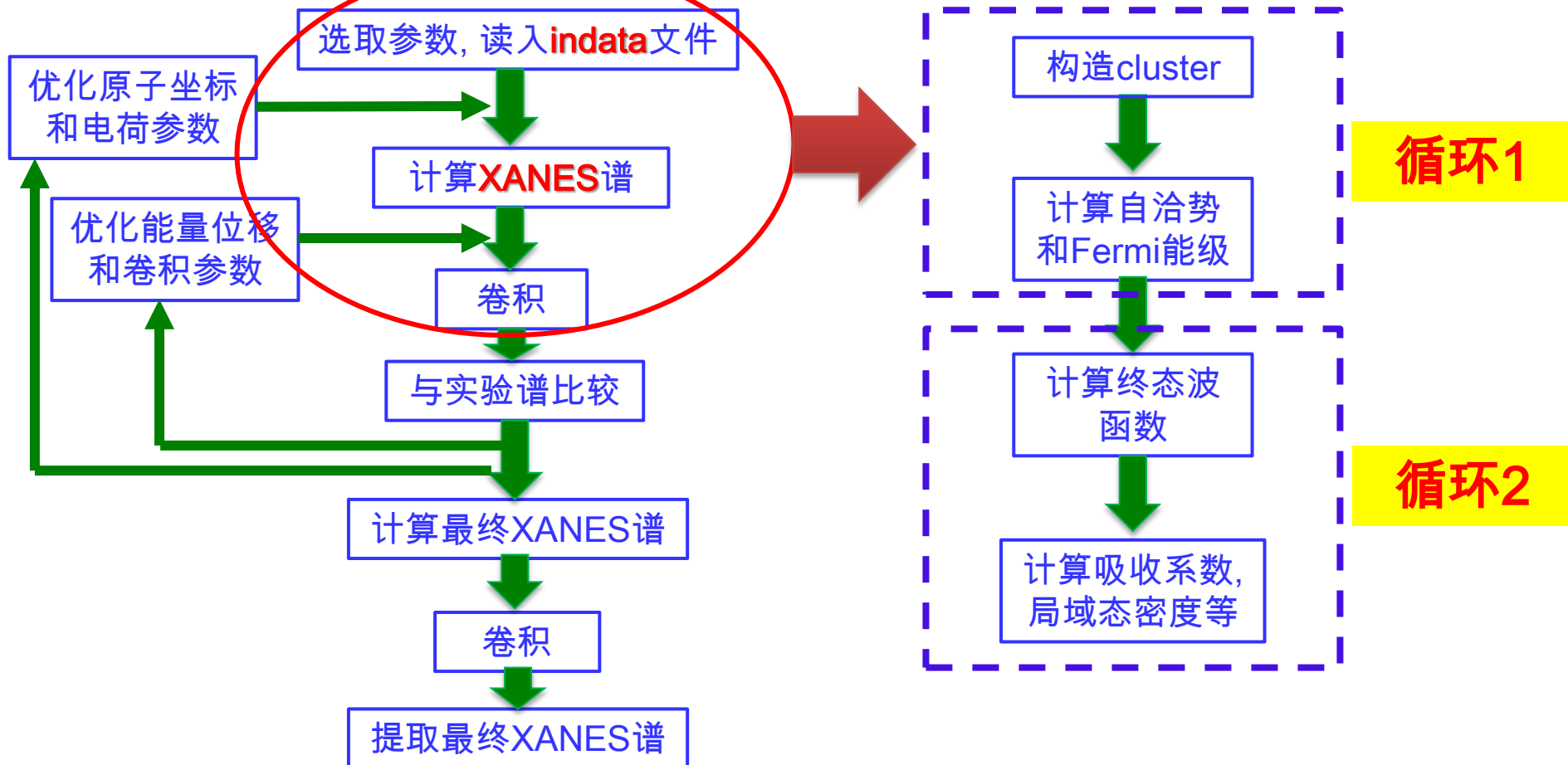
- 参数设置方法
keyword
value
 - 基本参数
(可以算谱)
 - 高级参数
(如何算一个好谱)
- 输入字符没有大小写之分
- 空行或以“!”开头的行代表注释行
- 数字之间必须以空格来间隔
- 严禁使用制表符“Tab”

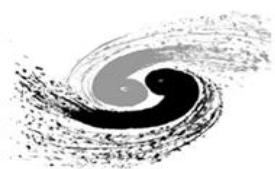
常见运行错误和解决方法

- 当程序在无任何提示就突然结束时，检查“**fdmnes_error.txt**”文件，该文件中列出了导致程序出错的详细信息
- 当程序结束没有生成“**fdmnes_error.txt**”文件时，很大可能是内存问题，在屏幕输出会提示“**stacking fault**”。此时可以使用“**Memory_save**”来减少内存开销



FDMNES计算流程





基本参数设置

1) 构造结构模型 (必须设置!!)

注: 长度单位均为埃(Å), 角度单位均为度(°)。

a. 晶体结构

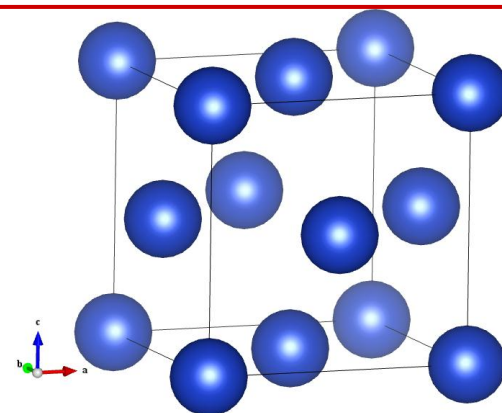
例1: fcc Cu

Crystal

3.610	3.610	3.610	90.	90.	90.
29	0.0	0.0	0.0		
29	0.5	0.5	0.0		
29	0.5	0.0	0.5		
29	0.0	0.5	0.5		

← a, b, c, α , β , γ

← 原子序数和位置分数坐标



Fcc Cu

不考虑磁性, 可以使用空间群和不等价原子

例2: Fe₃O₄ (铁磁性)

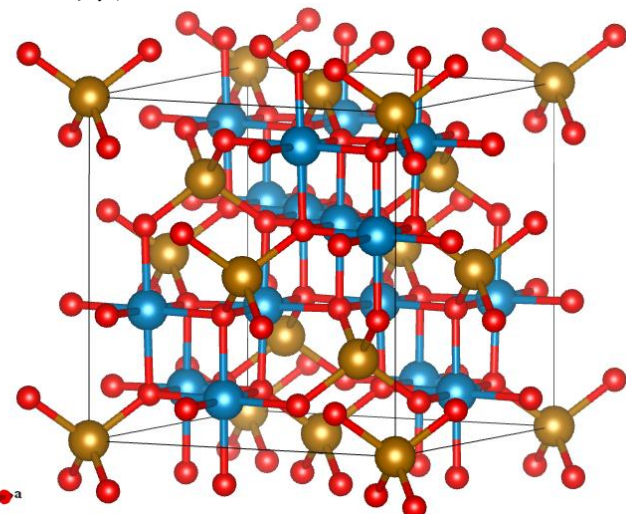
Spgroup

Fd-3m:1 或 227:1

Crystal

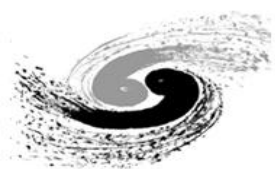
8.394	8.394	8.394	90.0	90.0	90.0
26	.6250	.6250	.6250	! Fe 16d	
26	.0000	.0000	.0000	! Fe 8a	
8	.3800	.3800	.3800	! O 32e	

← 不等价原子坐标



Fe₃O₄

Fe²⁺ (6 配位), Fe³⁺ (4&6配位)



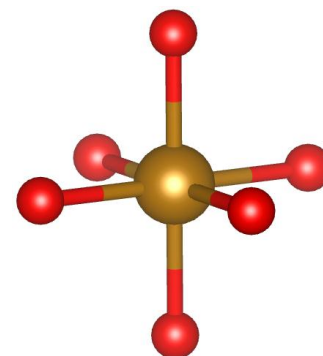
基本参数设置

b. 分子

例3 FeO₆八面体

Molecule

1.900	1.900	1.900	90.	90.	90.
26	0.0	0.0	0.0		
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		



FeO₆八面体

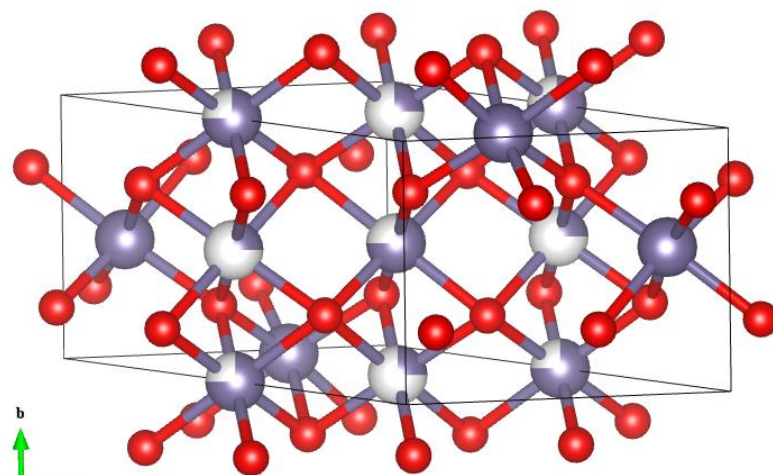
例4原子占位为分数占据率

Crystal_t (or Molecule_t)

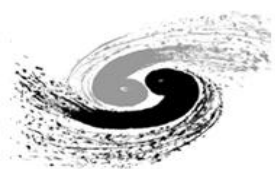
8.285	4.320	5.410	90.	119.94	90.
32	0.5	0.0	0.0	0.74	
32	0.5	0.5	0.0	0.26	
32	0.16	0.521	0.977	1.0	
8	0.054	0.243	0.651	1.0	
8	0.721	0.242	0.186	1.0	
8	0.387	0.237	0.66	1.0	

← 权重74%

← 权重26%



GeO₂: P2₁/c



基本参数设置

2) 吸收原子

默认情况下, 最终计算得到谱是晶胞中同一类型原子所有不等价位点的散射贡献的平均。输出文件的后缀为“_n”, 表示第n个原子对应的结果。

也可以只计算某一特定不等价位点上原子的散射

Spgroup

Fd-3m:2 或 227:2

Crystal

8.3940 8.3940 8.3940 90.0 90.0 90.0

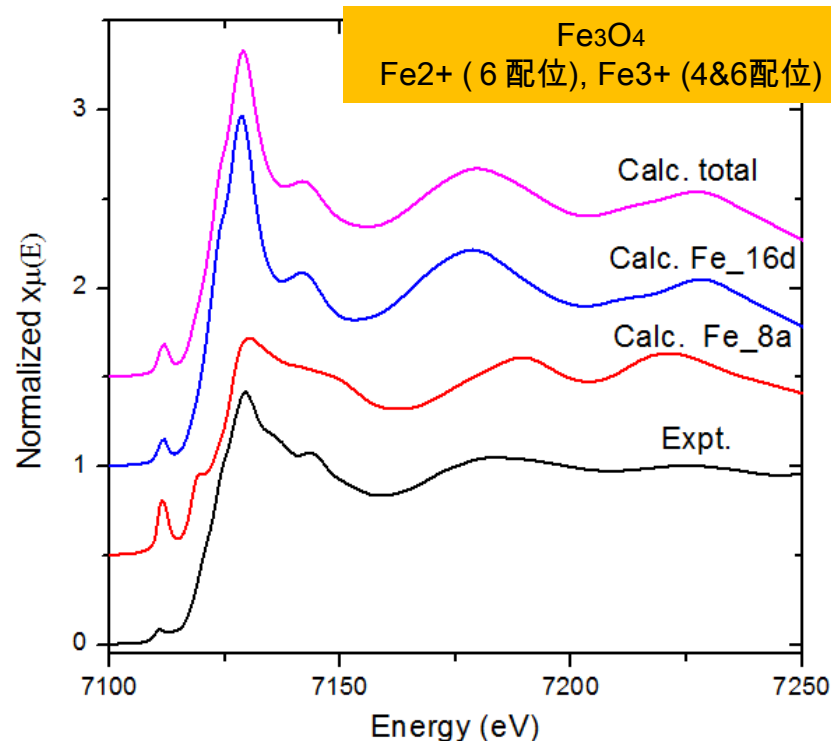
Fe1st → 26 .5000 .5000 .5000 ! Fe 16d

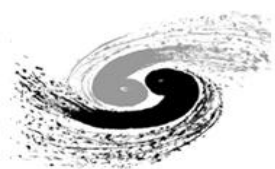
Fe 2st → 26 .1250 .1250 .1250 ! Fe 8a

8 .2573 .2573 .2573 ! O 32e

Absorber

2





基本参数设置

3) 吸收边类型

默认是K边, 还可计算L1, L2, L3, M1...

Edge

L1

或多边同时计算

Edge

L23

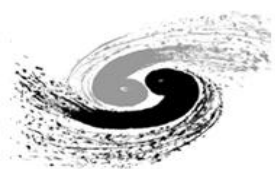
(注: 必须有共同的n, l)

Nomenclature for Core Level Spectra

Orbital*	Label [†]	E [†] (Ni)
1s	K	8333
2s	L ₁	1008
2p _{1/2}	L ₂	870
2p _{3/2}	L ₃	853
3s	M ₁	111
3p _{1/2}	M ₂	68
3p _{3/2}	M ₃	66
3d _{3/2}	M ₄	V
3d _{5/2}	M ₅	V

* Orbital notation.

[†] Spectroscopic names (Barkla notation).



基本参数设置

4) 势函数构造相关参数

默认情况下是先自洽得到Fermi能和势函数, 然后在此基础上再计算XAFS

SCF

如果使用非自洽势, 则

No_fermi

自洽迭代计算cluser大小

R_self

3.0

自洽迭代循环次数

N_self

20

新旧电荷密度混合比例

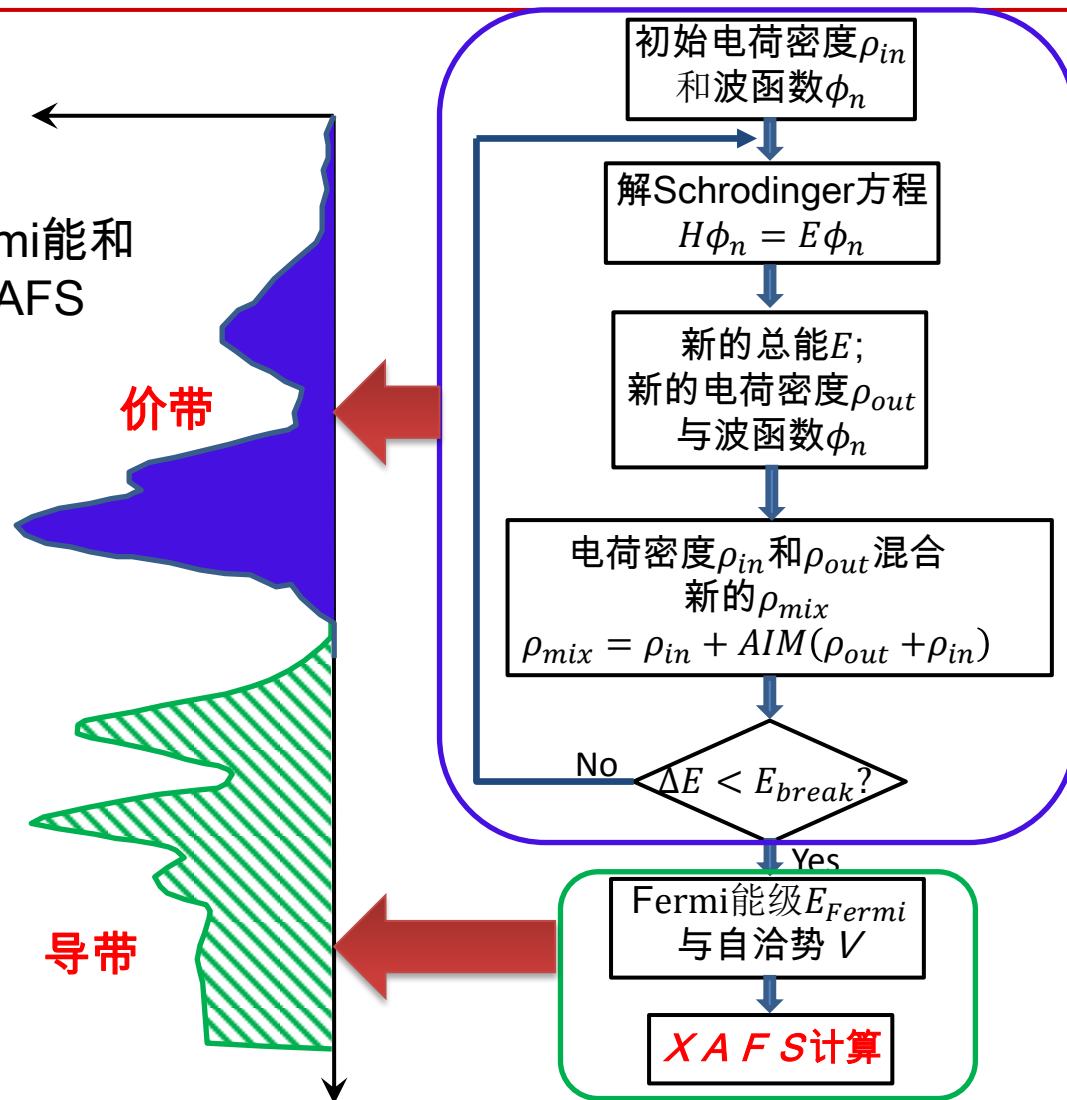
P_self

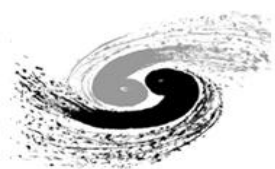
0.05

能量收敛条件: $\Delta E < N_a \times \Delta E_{conv}$

Delta_E_conv

2.





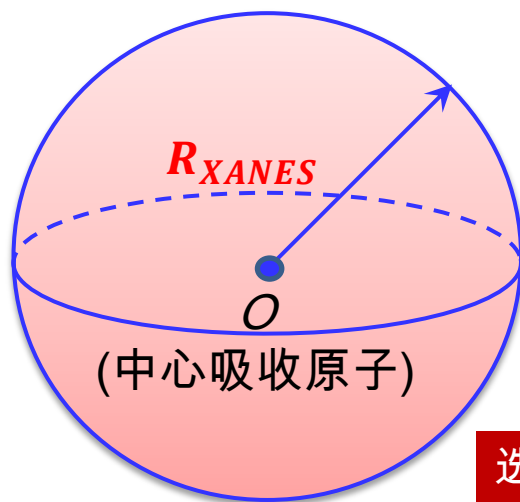
基本参数设置

5) Cluster大小 (必须设置 !!)

Radius

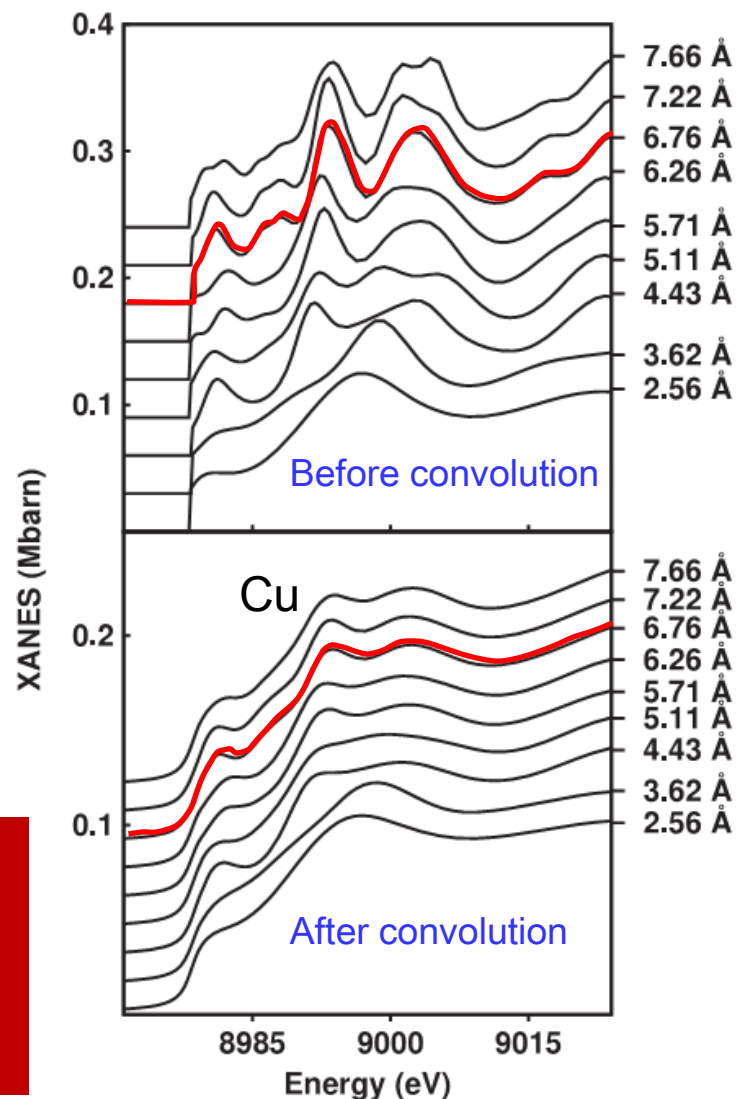
3.5

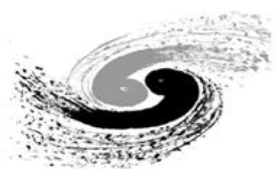
← 计算终态所需cluster
半径大小, 仅球内原
子参与计算



选取原则:

- a. 足够大, 直至计算谱收敛为止 (相应展宽)
- b. 尽可能小
(内存&时间考虑)





基本参数设置

6) 能量范围 (相对Fermi能级或吸收边而言)

单个步长:

Range

-20.0 0.5 60.

↓ ↓ ↓
Emin Step Emax

或多个步长:

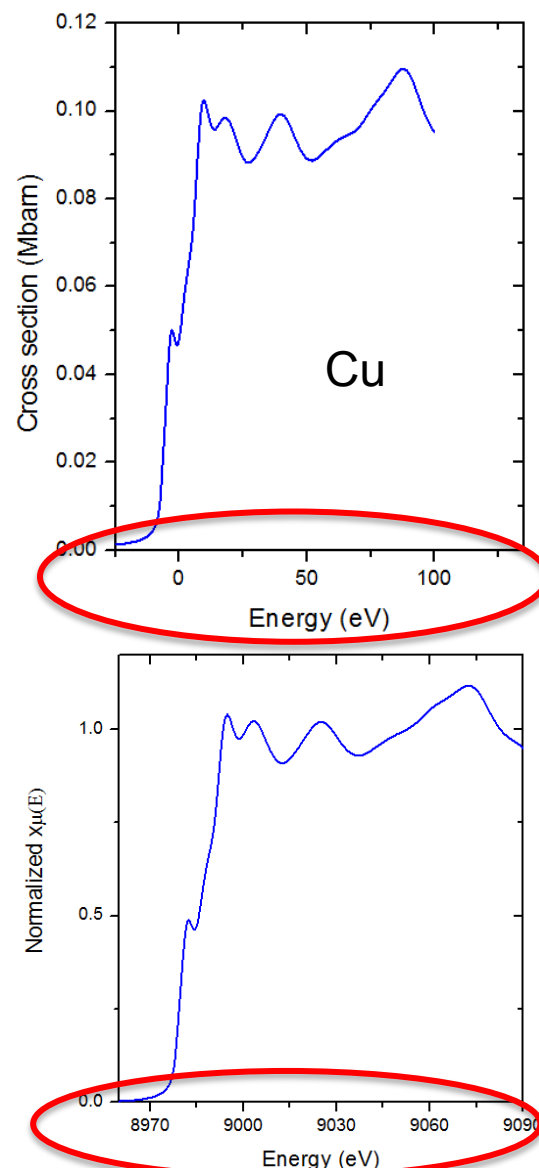
Range

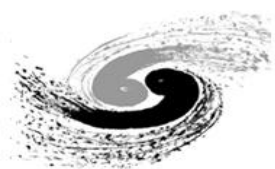
-20. 0.1 10. 0.5 20. 1. 60.00

↓ ↓
Step Einter

注: 默认输出能量是相对Fermi能级而言的, 如果希望输出能量是入射光子能量, 则可以使用参数:

energpho



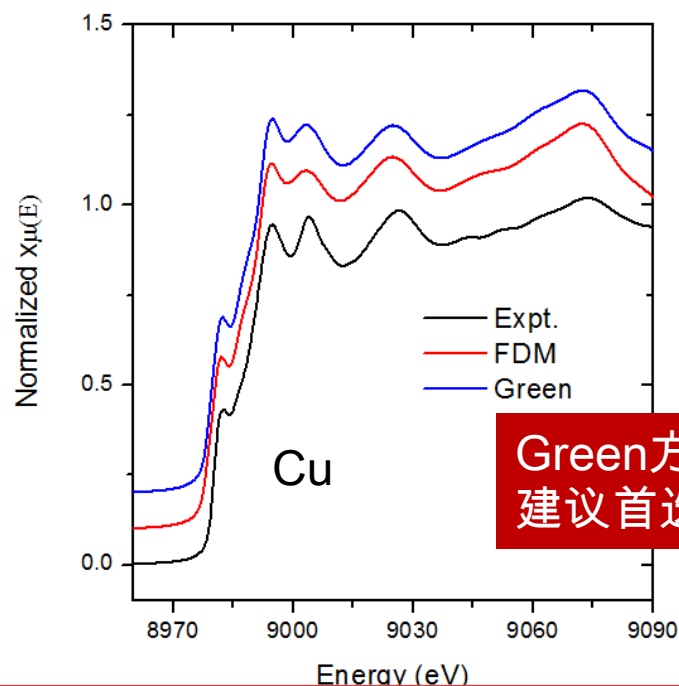


基本参数设置

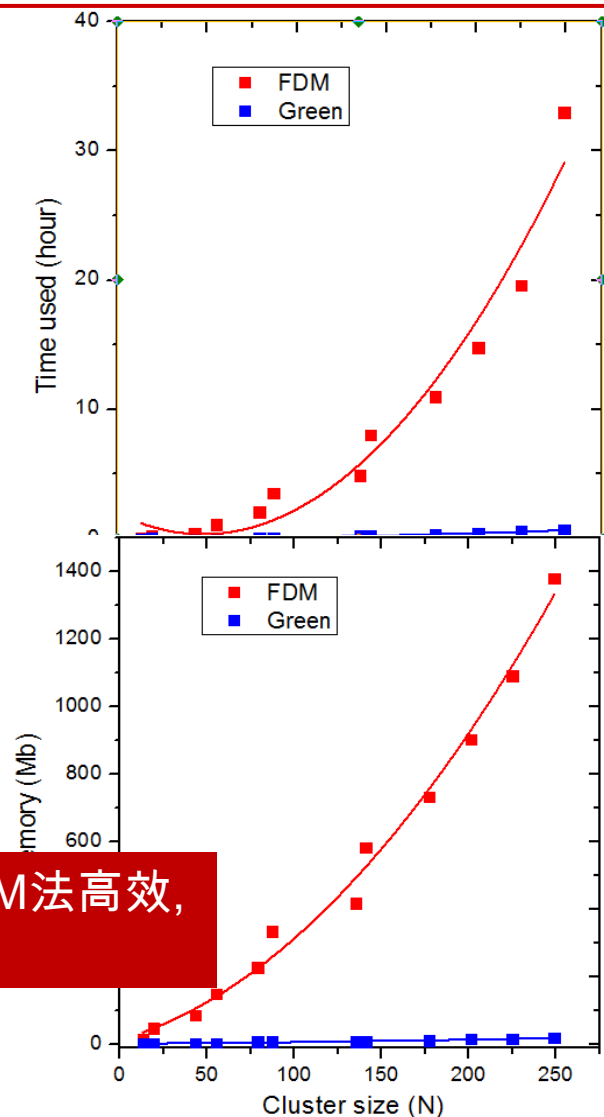
7) 计算模式

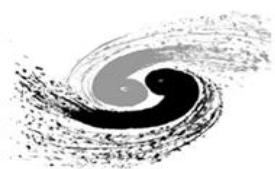
默认为FDM模式, 可选多重散射模式, 此时势函数为muffin-tin势。

Green



Green方法要FDM法高效,
建议首选!





基本参数设置

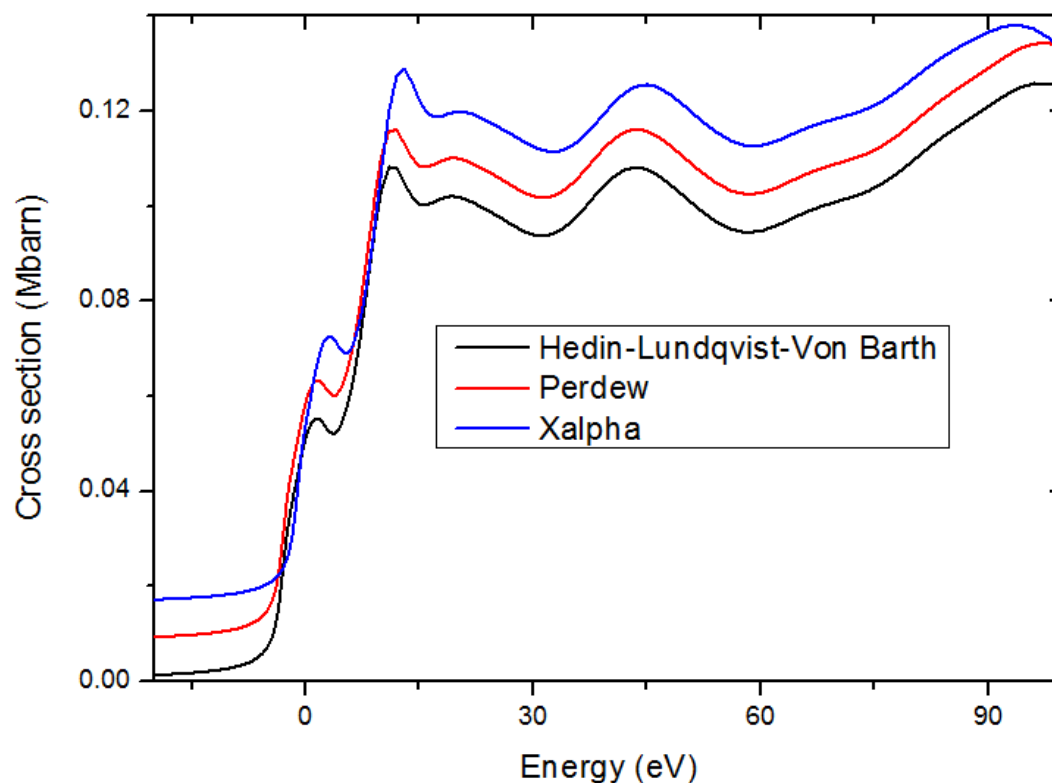
8) 交换关联势

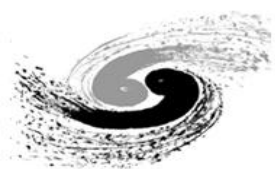
默认的势是Hedin-Lundqvist-Von Barth势, 同时还可选择的有Xalpha势和Perdew-Wang势

Xalpha

0.3333

Perdew





基本参数设置

9) 磁性计算相关参数

自旋极化计算

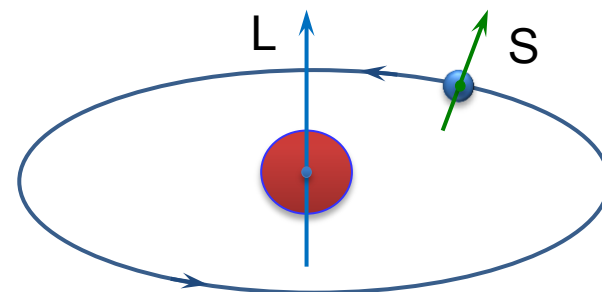
Magnetism

默认忽略自旋-轨道耦合

Spinorbite

考虑自旋-轨道耦合, 相对论计算,
此时“Magnetism”参数被忽略

注意：添加磁性计算时, 需要在“atom”标签中指名磁性原子的电子组态, 即各轨道上自旋向上电子和自旋向下电子的占据情况！



例1 Fcc金属Ni (铁磁)

Magnetism

Atom

28 2 3 2 5. 4. 4 0 0.5 0.5

Crystal

3.52387 3.52387 3.52387 90. 90. 90.

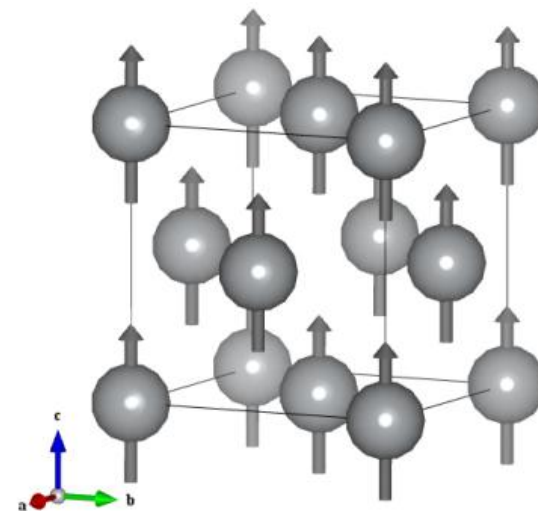
1 0.0 0.0 0.0

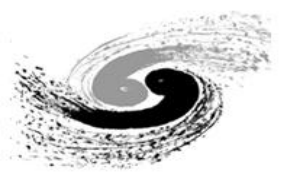
1 0.5 0.5 0.0

1 0.5 0.0 0.5

1 0.0 0.5 0.5

Ni原子的电子组态为:
 $3d^9 4s^1$, 其中5个3d自旋向上, 4个3d自旋向下;
0.5个4s自旋向上, 0.5个4s自旋向下





基本参数设置

10) 磁性计算相关参数

例2 V_2O_3 (反铁磁)

Atom

23 3 3 2 2.0. 4 0 1. 1. 4 1 0.5 0.5
8 2 2 0 1. 1. 2 1 2. 2.

Crystal

7.255 5.002 5.548 90.0 96.75 90.0

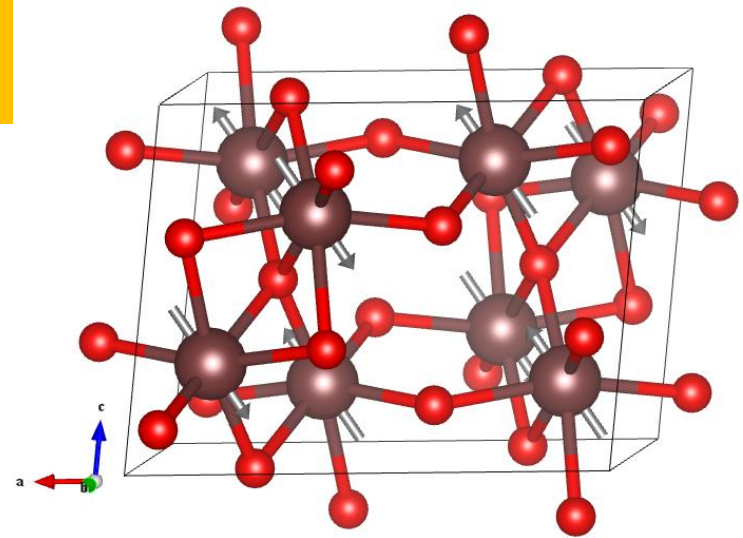
1 0.34380 0.00080 0.29910 V8
1 0.65620 0.99920 0.70090 V6
1 0.84380 0.99920 0.29910 V3
1 0.15620 0.00080 0.70090 V7

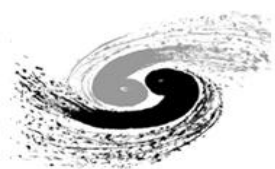
-1 0.84380 0.50080 0.79910 V4
-1 0.15620 0.49920 0.20090 V5
-1 0.34380 0.49920 0.79910 V2
-1 0.65620 0.50080 0.20090 V1

2 0.40700 0.84500 0.65200 O 1 8f
2 0.09300 0.84500 0.34800 O 2 8f
2 0.59300 0.15500 0.34800 O 3 8f
2 0.90700 0.15500 0.65200 O 4 8f
2 0.90700 0.34500 0.15200 O 5 8f
2 0.59300 0.34500 0.84800 O 6 8f
2 0.09300 0.65500 0.84800 O 7 8f
2 0.40700 0.65500 0.15200 O 8 8f
2 0.25000 0.19100 0.00000 O 1 4e
2 0.75000 0.80900 0.00000 O 2 4e
2 0.75000 0.69100 0.50000 O 3 4e
2 0.25000 0.30900 0.50000 O 4 4e

V原子的电子组态
为: $3d^2 4s^2 4p^1$, O
原子的电子组态
为: $2s^2 2p^4$

在具有相反自
旋角动量的原
子前加“-”号！





高级参数设置

11) Hubbard修正

用于局域的(或强关联)的d和f电子轨道

Hubbard

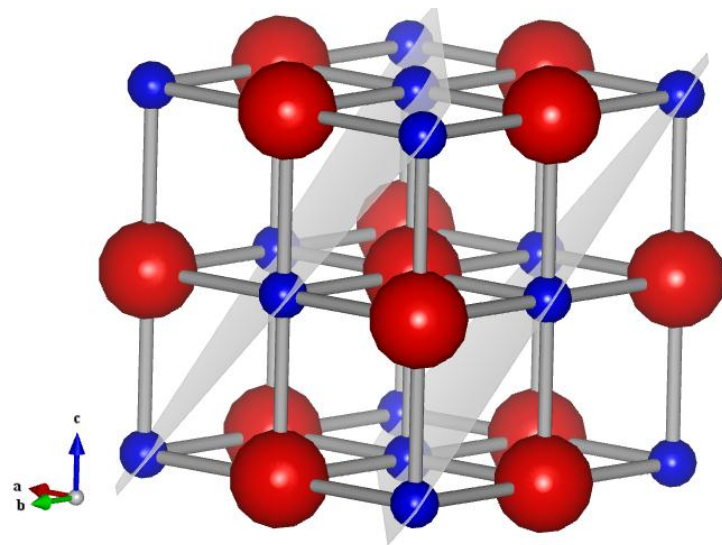
5.

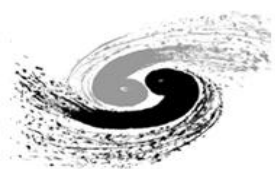
Hubbard参数(U-J), 单位eV. 作用于
“crystal” 或“molecule” 或“atom”标
签下的第一个原子种类的局域轨道

	$ m_{Ni} (\mu_B)$	$E_{gap} (eV)$
LSDA	1.55	0.44
LSDA+U (U=8, J=0.95)	1.71	3.38
Expt.	1.64-1.70	4.0-4.3

NiO (a Mott-Hubbard insulator)

AFM ordering of Ni (111) planes



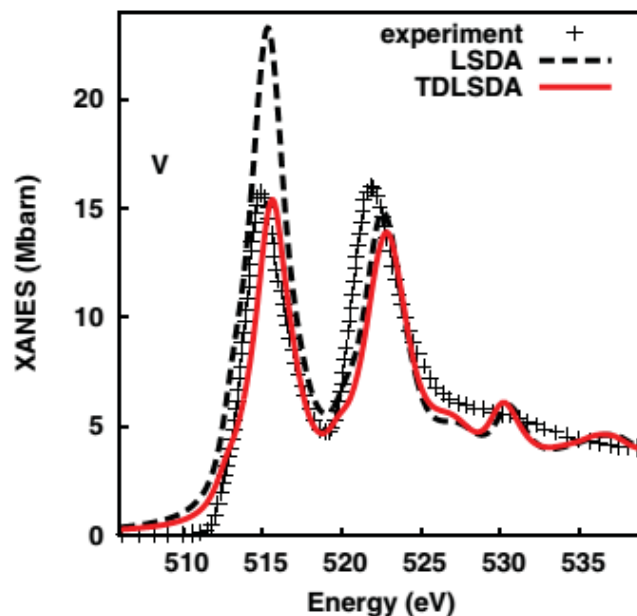


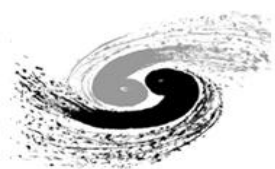
高级参数设置

12) TDDFT计算

DFT(单电子近似)能够成功描述扩展态 (如K边), 但当应用于部分局部的原子态 (如过渡3d元素的 $L_{2,3}$ 边, 稀土元素的 $M_{4,5}$ 边) 时却面临着巨大的挑战。具体而言, DFT不能正确描述多电子效应, 包括:

- (a) 多重态结构
- (b) $L_{2,3}$ 吸收边的相对强度





高级参数设置

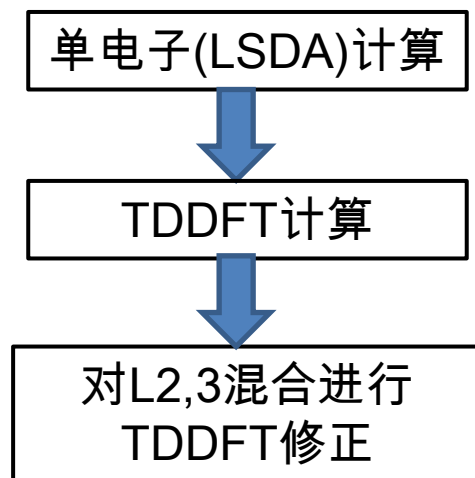
12) TDDFT计算

该修正适用于过渡3d元素的 $L_{2,3}$ 边. 局域Kernel包含Coulomb和exchange-correlation两部分

TDDFT

如果希望在Kernel中仅包含Coulomb部分, 则添加

RPA



在线性响应区域

$$\sigma(\omega) = -\frac{4\pi\omega}{c} \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \int d^3r' \times \hat{O}^\dagger(\omega, \vec{r}') \text{Im}\chi^{\sigma\sigma'}(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \hat{O}(\omega, \vec{r})$$

其中 \hat{O} 是外场算符, χ 是线性响应函数

$$\hat{\chi} = \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_0 \hat{K} \hat{\chi},$$

其中 \hat{K} 是描述多体效应的Kernel, \hat{K} 的准确形式是未知的。只能采取近似

$$K^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = f_H^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}') + f_{xc}^{\sigma\sigma'}(\vec{r}, \vec{r}', \omega),$$

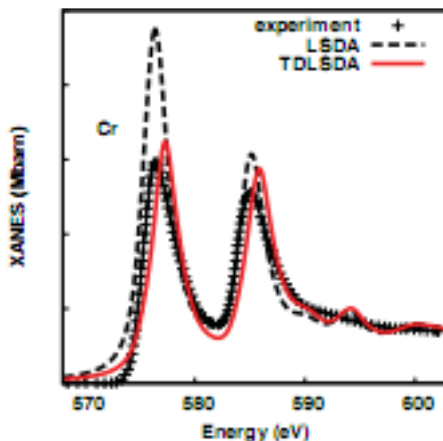
Coulomb项

exchange-correlation项

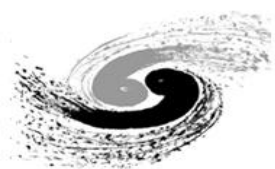
O. Bunau and Y. Joly, Phys. Rev. B 85, 155121 (2012)



高级参数设置

[illegible]

X射线吸收谱学(XAS)讲习班, 武汉, 2014.11



高级参数设置

13) 多极展开

默认情况下只考虑偶极跃迁 (E1E1)

Quadrupole

← 四极矩 (E1E2和E2E2)

Octupole

← 八极矩 (E1E3和E3E3)

Dipmag

← 磁偶极矩 (E1M1和M1M1)

E1E2

← 仅计算E1E2

E1E3

← 仅计算E1E3

E2E2

← 仅计算E2E2

E3E3

← 仅计算E3E3

E1M1

← 仅计算E1M1

M1M1

← 仅计算M1M1

No_E1E1

← 不计算E1E1

No_E2E2

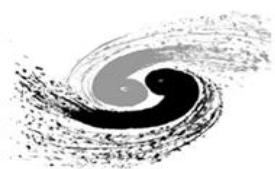
← 不计算E2E2

No_E1E2

← 不计算E1E2

No_E1E3

← 不计算E1E3



高级参数设置

14) 极化

依赖体系的对称性, 默认情况下最终计算谱是沿一个, 两个或三个极化方向上的偶极跃迁的平均, 等价于粉末的XANES. 另外, 可以指定某一特定的极化方向

Polarize

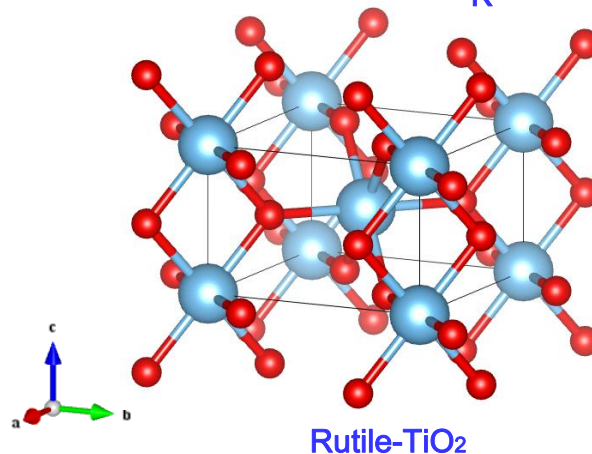
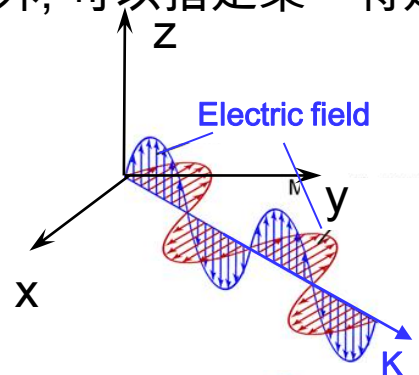
1.0	1.0	0.0
1.0	-1.0	0.0
0.0	0.0	1.0

对于四极矩跃迁, 还需指定波矢方向
(最后一列为权重, 可选)

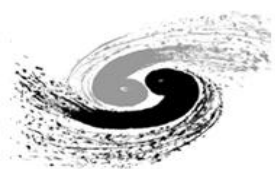
Polarize

1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
1.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0

$$\text{注: } \hat{O} = \epsilon \cdot r \left(1 + \frac{i}{2} k \cdot r \right)$$



Rutile-TiO₂



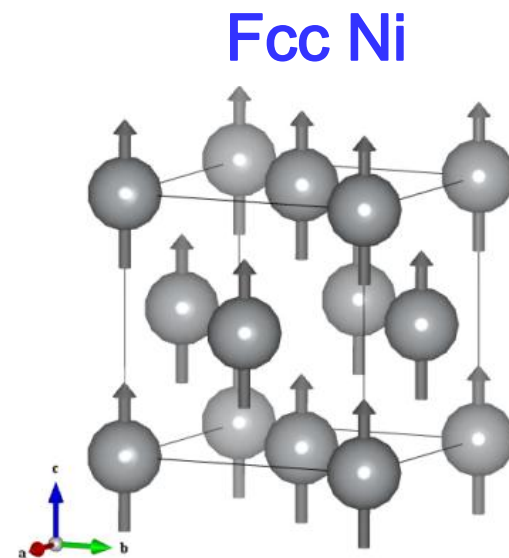
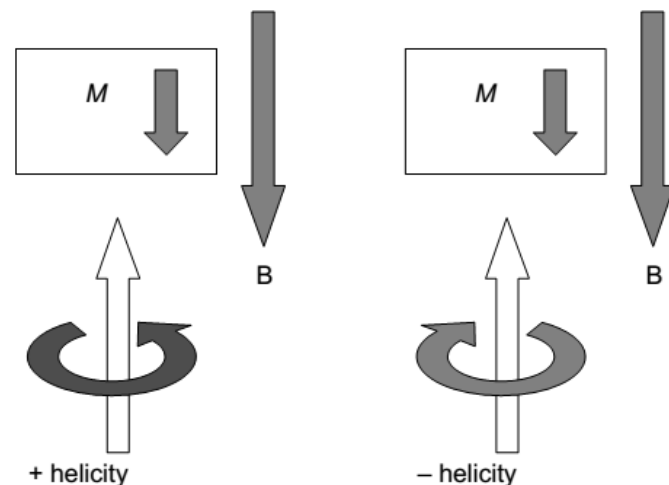
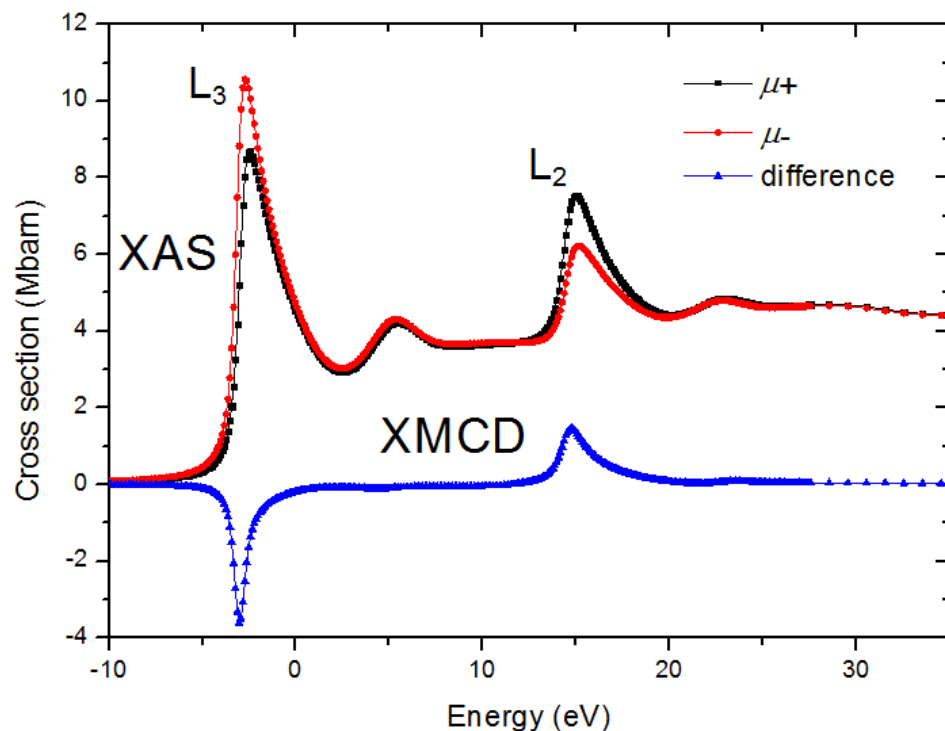
高级参数设置

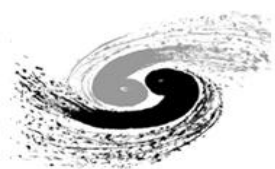
15) 二色性

对于圆极化(最后三列为波矢方向)

Polarize

0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0





高级参数设置

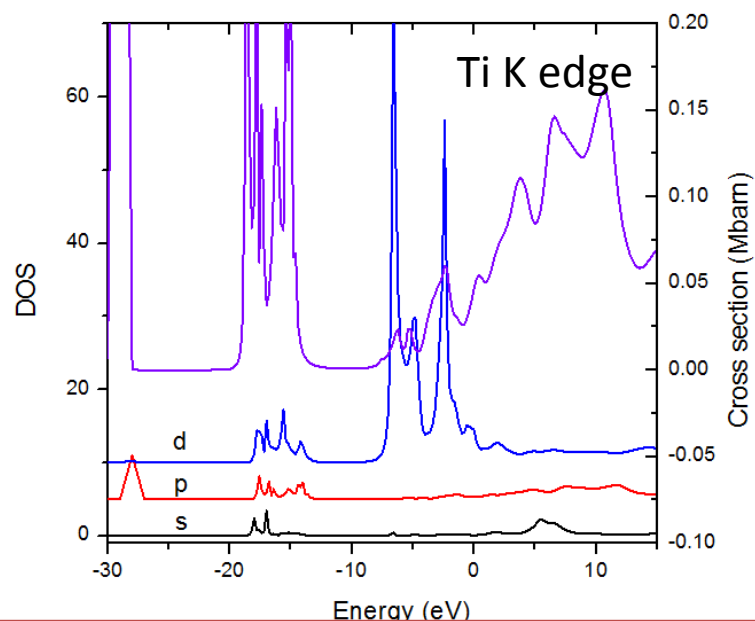
16) DOS

中心原子的投影态密度, 对应输出文件为suffix _sd0.txt

Density

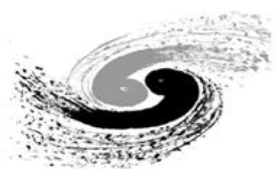
所有原子的投影态密度

state_all



	s ($\ell = 0$)	p ($\ell = 1$)			d ($\ell = 2$)				
	$m = 0$	$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = 0$	$m = \pm 1$		$m = \pm 2$	
	s	p_z	p_x	p_y	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	d_{xy}	$d_{x^2-y^2}$
$n = 1$									
$n = 2$									
$n = 3$									

http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital



高级参数设置

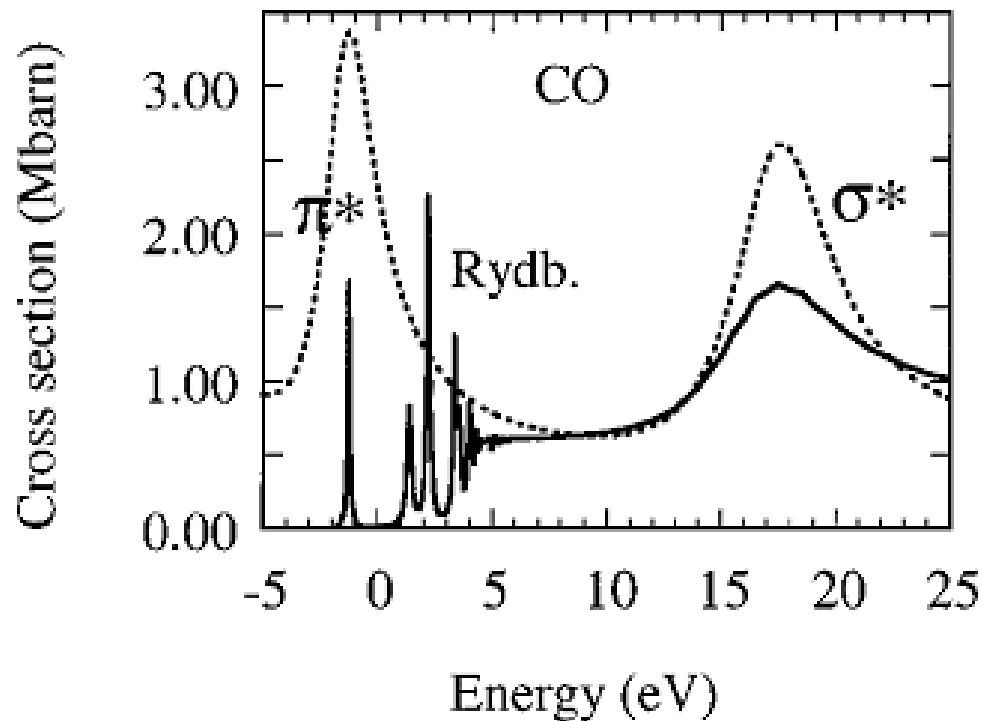
17) 单个原子吸收谱

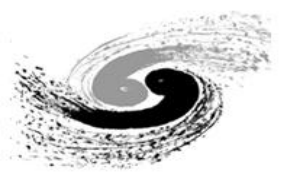
Xan_atom

18) Rydberg能级

Rydberg

$$E_n = \frac{13.604}{n - \delta}$$



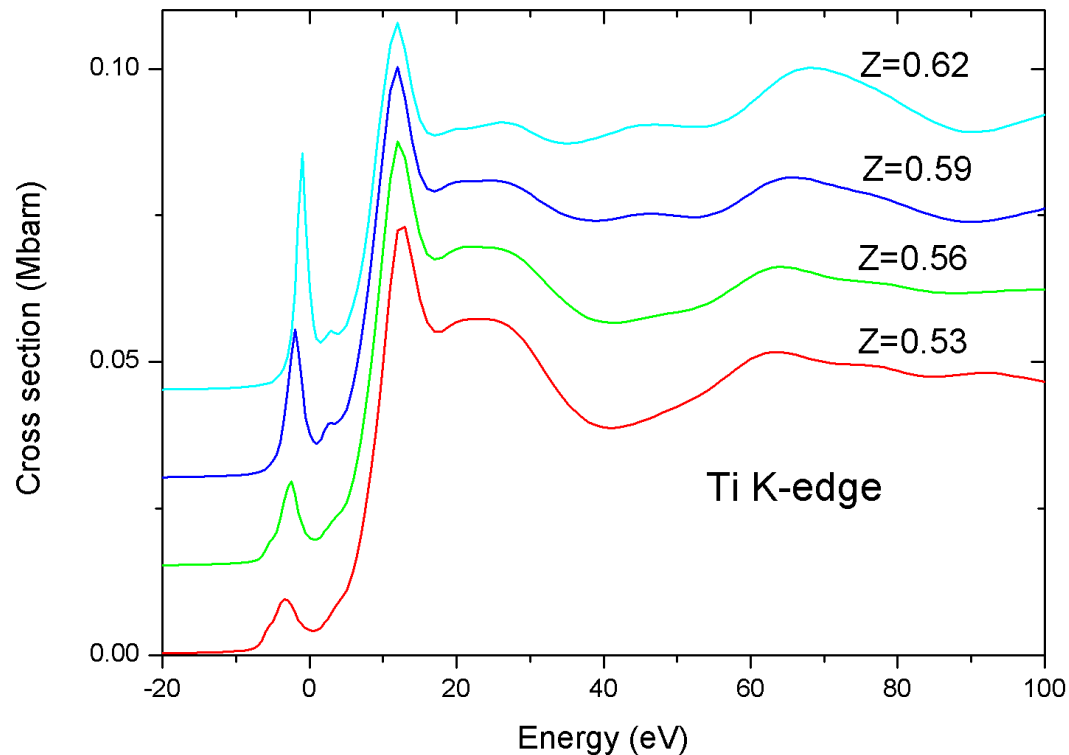


高级参数设置

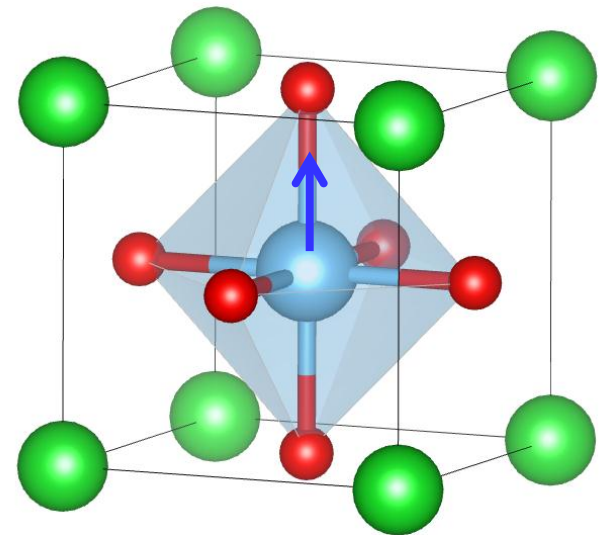
19) 吸收原子位移

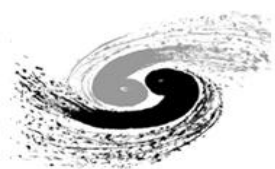
Dpos

0.0 0.0 0.2



BaTiO₃





高级参数设置

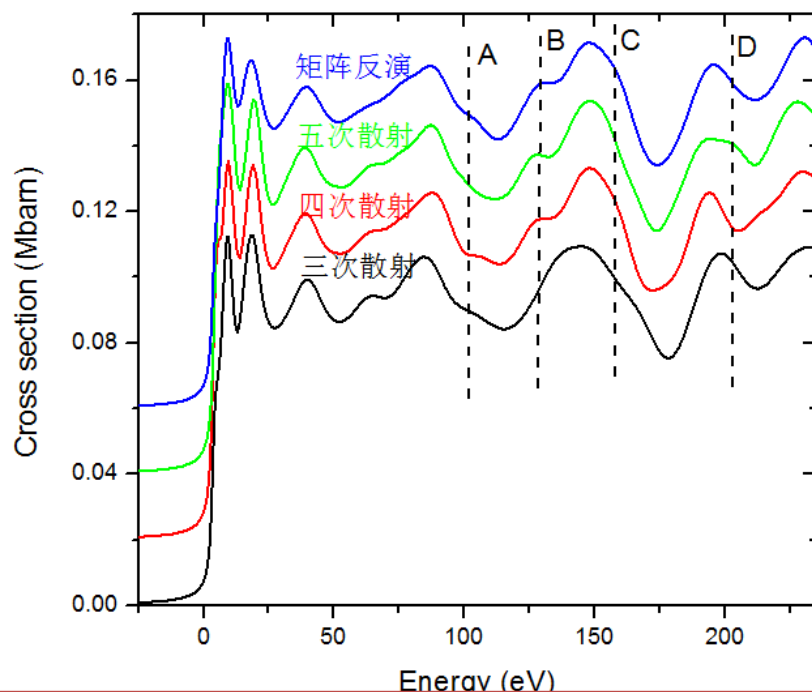
20) 路径展开

在多重散射模式下，可以不使用矩阵反演，而使用路径展开

ChemIn

3

← 路径数

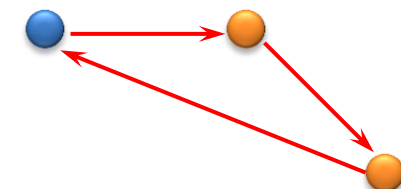


$$\chi(k) = \sum \gamma^{(2)} + \sum \gamma^{(3)} + \sum \gamma^{(4)} + \dots + \text{Res}_\gamma^{(n)}$$

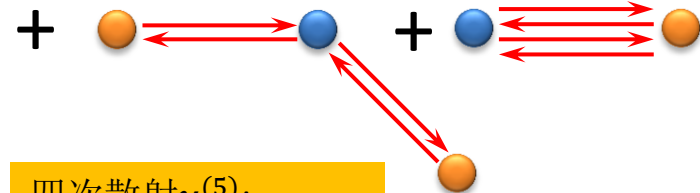
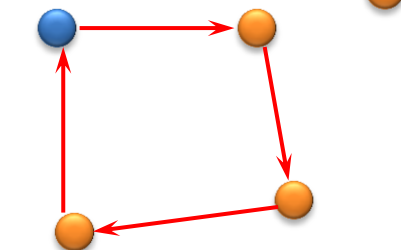
单次散射 $\gamma^{(2)}$:



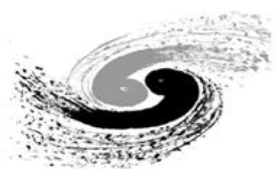
二次散射 $\gamma^{(3)}$:



三次散射 $\gamma^{(4)}$:



四次散射 $\gamma^{(5)}$:

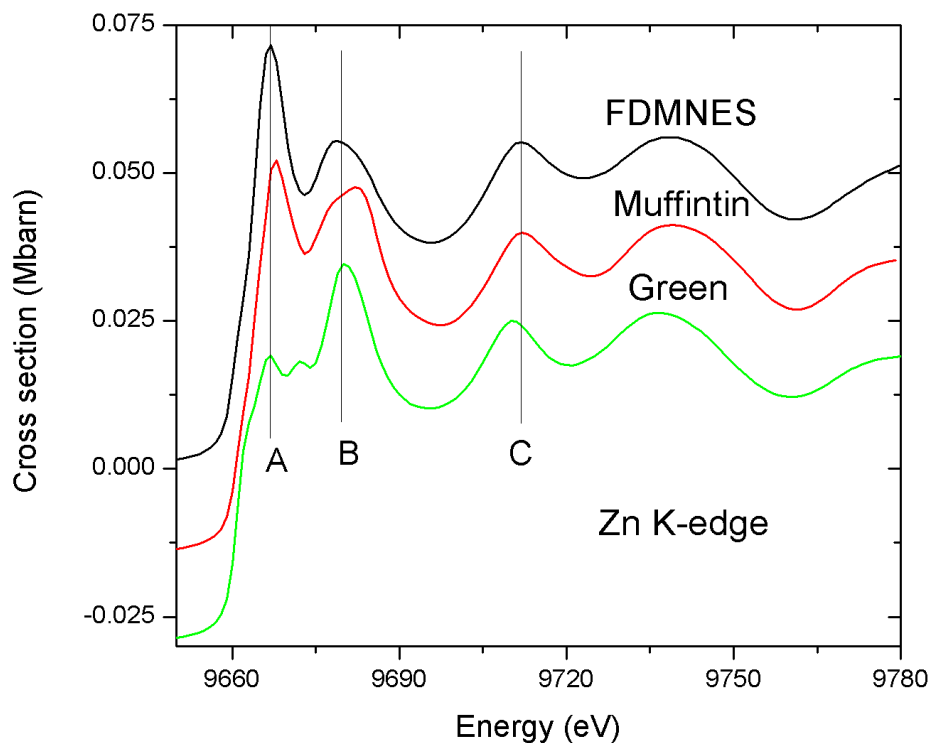


高级参数设置

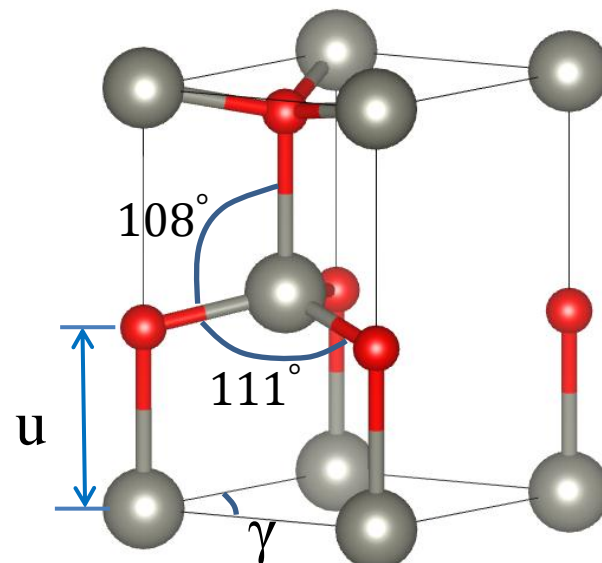
21) Muffin-tin势

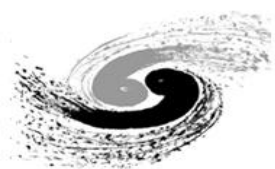
在FDM计算过程中, 可以使用Muffin-tin势

muffintin



Wurtzite (B4) ZnO





高级参数设置

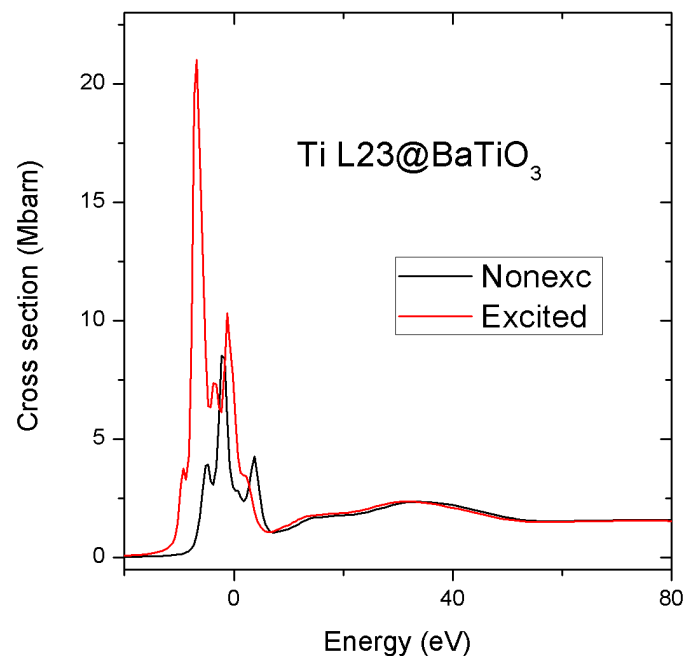
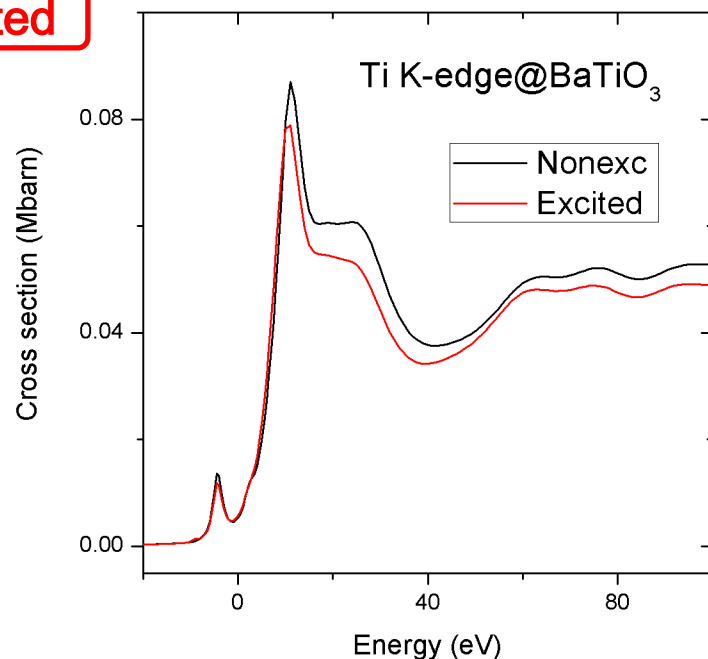
22) 非激发吸收原子

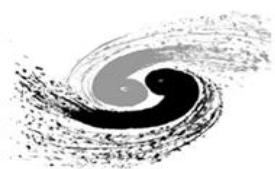
在K, L1, M1边的计算过程中考虑了吸收原子内壳层电子的激发, 也可以不考虑这种效应.

Nonexc

在其它边的计算过程中均未考虑电子激发, 可以强制考虑

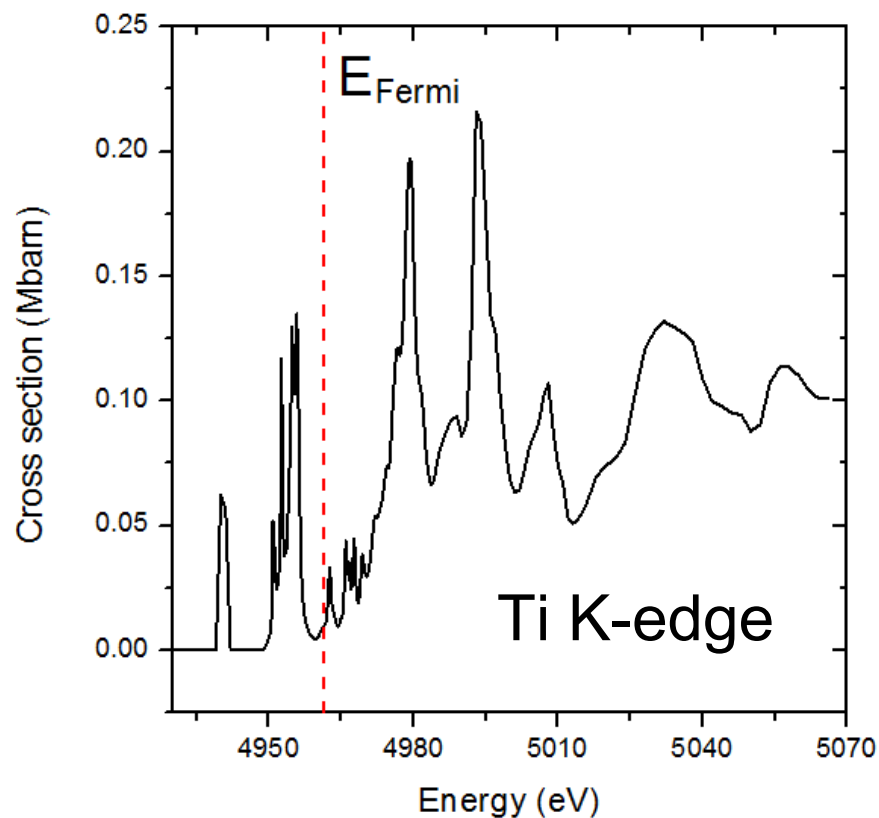
Excited



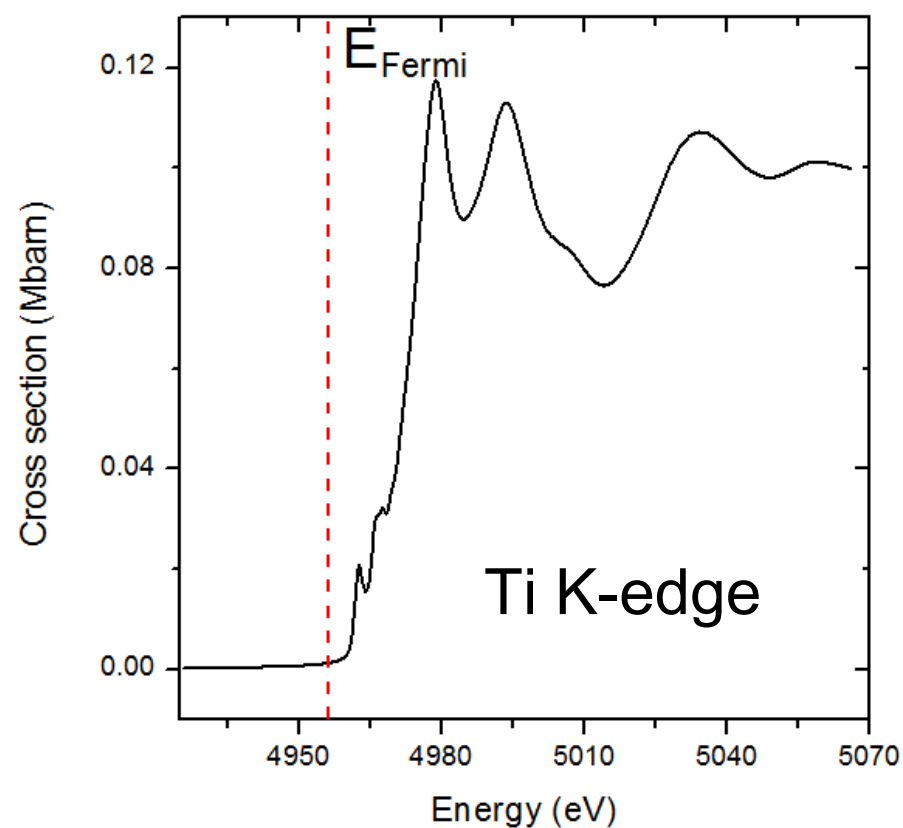


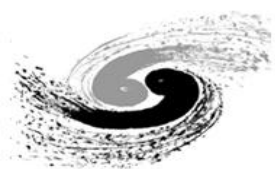
展宽

未加展宽



加展宽





展宽

展宽 (卷积) 数学定义: $(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau$

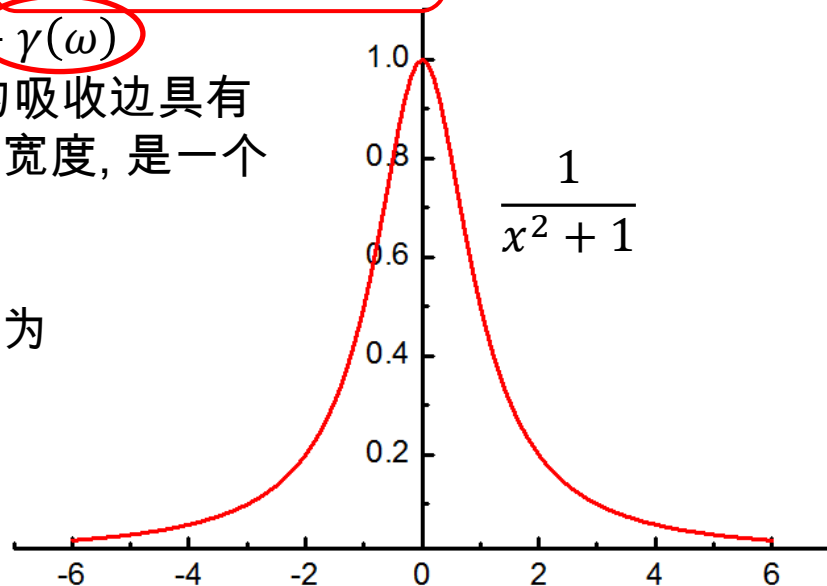
为了考虑空穴和光电子非弹性散射引起的展宽效应, 需要对计算得到的谱卷积一个Lorentzian函数

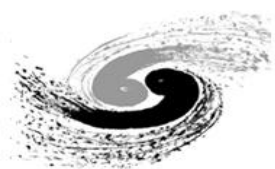
$$\sigma^{conv}(\omega) = \int_{E_f}^{\infty} dE \sigma^{noncov}(E) \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_f(\omega)}{\Gamma_f(\omega)^2 + (\hbar\omega - E)^2}$$
$$\Gamma_f(\omega) = \Gamma_{hole} + \gamma(\omega)$$

其中 Γ_{hole} 是空穴宽度(有表可查, 不同的吸收边具有不同的空穴寿命, 与能量无关). $\gamma(\omega)$ 是终态宽度, 是一个与能量相关的函数.

FDMNES提供了三种形式的 $\gamma(\omega)$, 分别为

- 1) 反正切函数法
- 2) Seah-Dench函数法
- 3) 列表法





展宽

卷积操作可以与之前的计算合在一起(在输入文件中提供相关参数), 也可以单独进行(需要另外新建输入文件).

1) 输入文件名

Calculation

g_rs43.txt

← 该文件名是前一步计算得到的未经卷积的文件

或多个不同文件的加权和

Calculation

Fe_rs64_01.txt

1.0 0.2

Fe_rs64_02.txt

1.0 -0.2

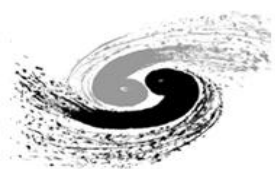
← 加权系数和能量位移

2) 输出文件名

Conv_out

Fe_rs64_sum_conv.txt

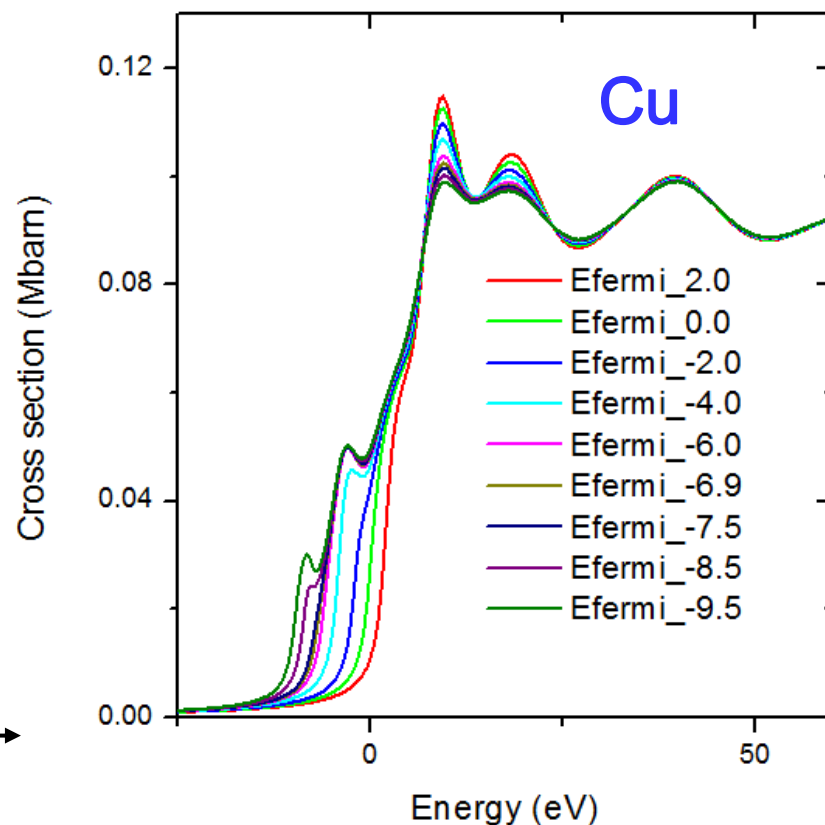
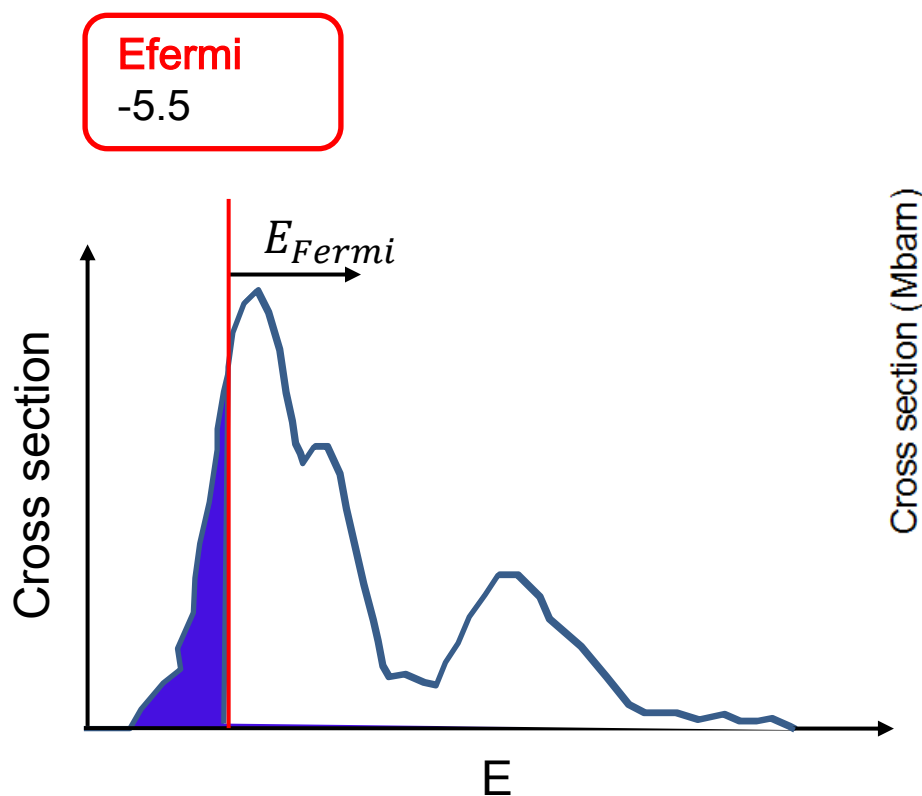
← 经卷积后的输出文件

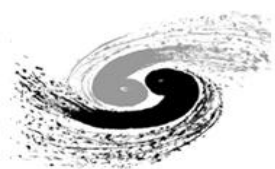


展宽

3) Fermi能级

Fermi能级以下的是占据态, 其相应的吸收截面为"0".





展宽

4) 卷积宽度

(a) 空穴展宽

Gamma_hole

2.05

(b) 终态展宽

反正切函数法

$$\gamma = \Gamma_{max} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\pi \Gamma_{max}}{3 E_{larg}} \left(e - \frac{1}{e^2} \right) \right) \right)$$

$$e = \frac{E - E_F}{E_{cent}}$$

Convolution

Ecent

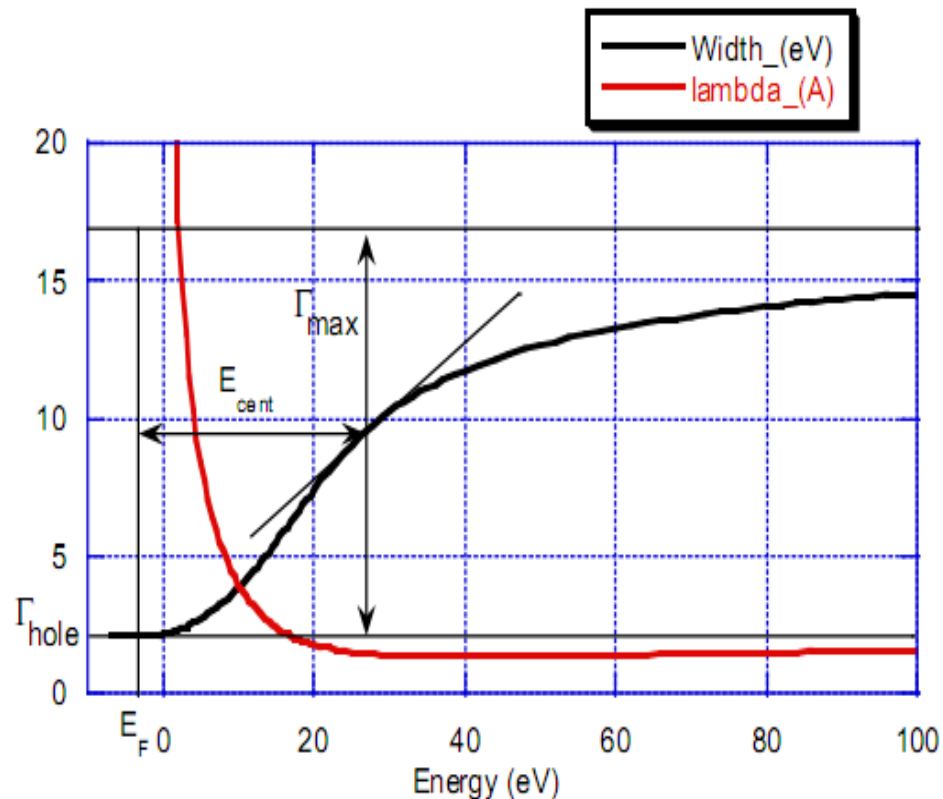
30.

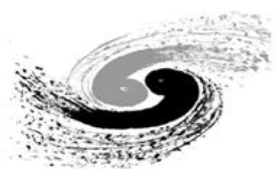
Elarg

30.

Gamma_max

15.





展宽

5) Gaussian展宽

用于模拟实验展宽和热振动效应

Gaussian

1. 0.05

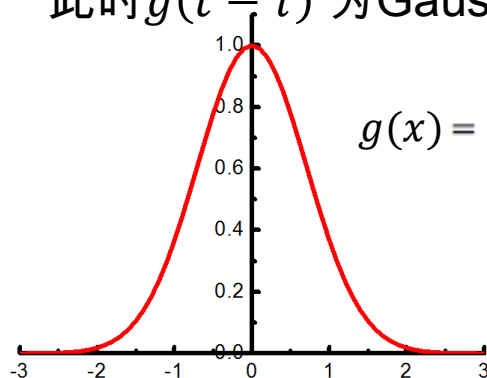
实验展宽

相对键长的热振动振幅

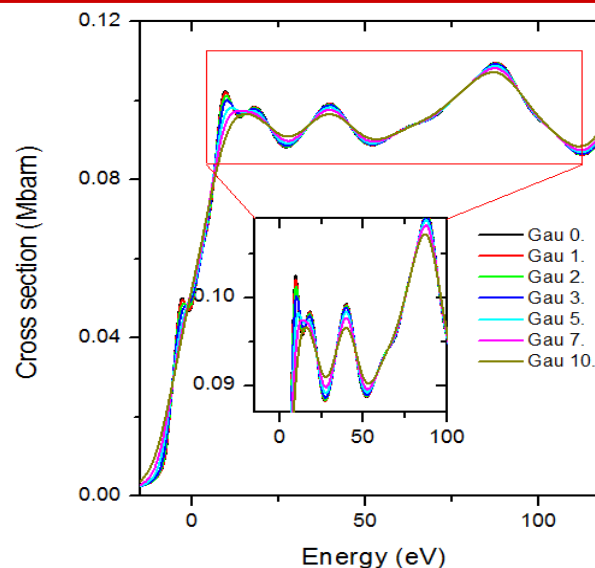
卷积数学定义:

$$(f * g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau)g(t - \tau)d\tau$$

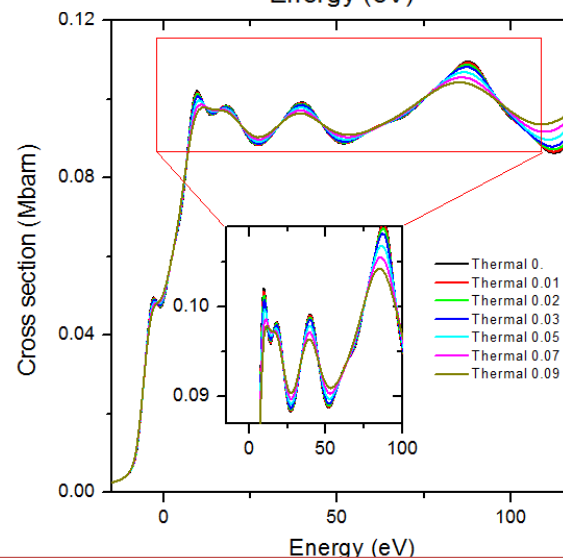
此时 $g(t - \tau)$ 为Gaussian函数



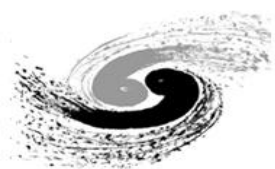
$$g(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)},$$



实验展宽



热振动展宽



展宽

6) 复势 (非卷积形式展宽)

在多重散射模式下可以使用复势来考虑终态展宽效应

Eimag

0. 0.5

10. 0.7

30. 3.

50. 5.

100. 6.

或 使用均匀展宽(适用于低能的光电子)

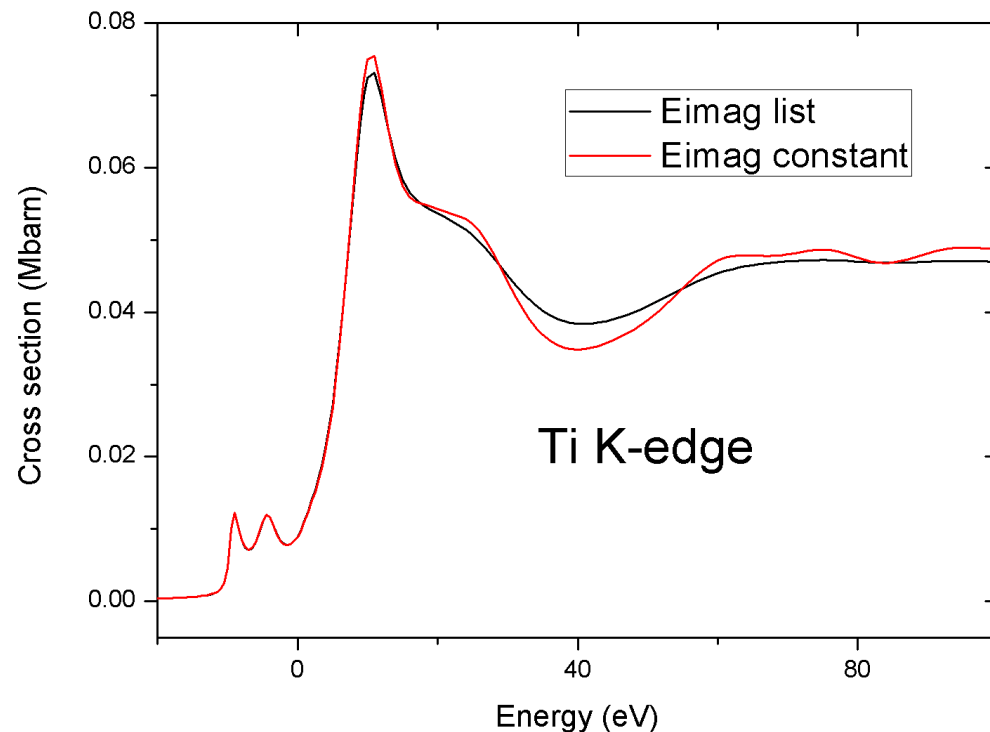
Eimag

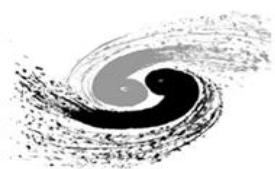
0.5

准粒子Dyson方程：

$$[-\Delta + V(E)]\psi_f = E_f\psi_f$$

↑
复光学势





展宽

7) 多电子效应

用于模拟N-1个电子弛豫造成的衰减效应

S0_2

0.8

XAS谱的多体(共N个电子)表达式

$$\mu \propto \sum_f |\langle \Psi_f^N | \sum_{j=1}^N \mathbf{p}_j \cdot \mathbf{A}(r_j) | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

终态包含一个芯空穴和一个光电子

对终态波函数作近似处理

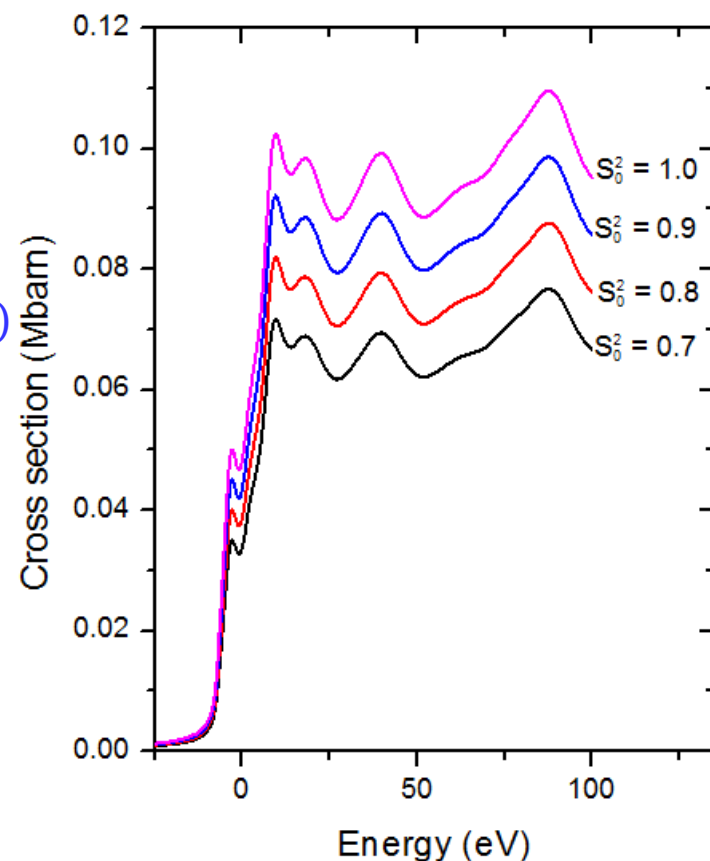
$$|\Psi_f\rangle = |\Phi_0'^{N-1}\rangle |\phi_f\rangle$$

此时跃迁矩阵元为

$$M_{fi} \cong \langle \phi_f' | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \phi_c \rangle \langle \Phi_0'^{N-1} | \Phi_0^{N-1} \rangle$$

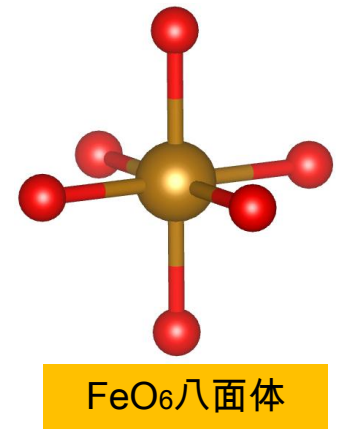
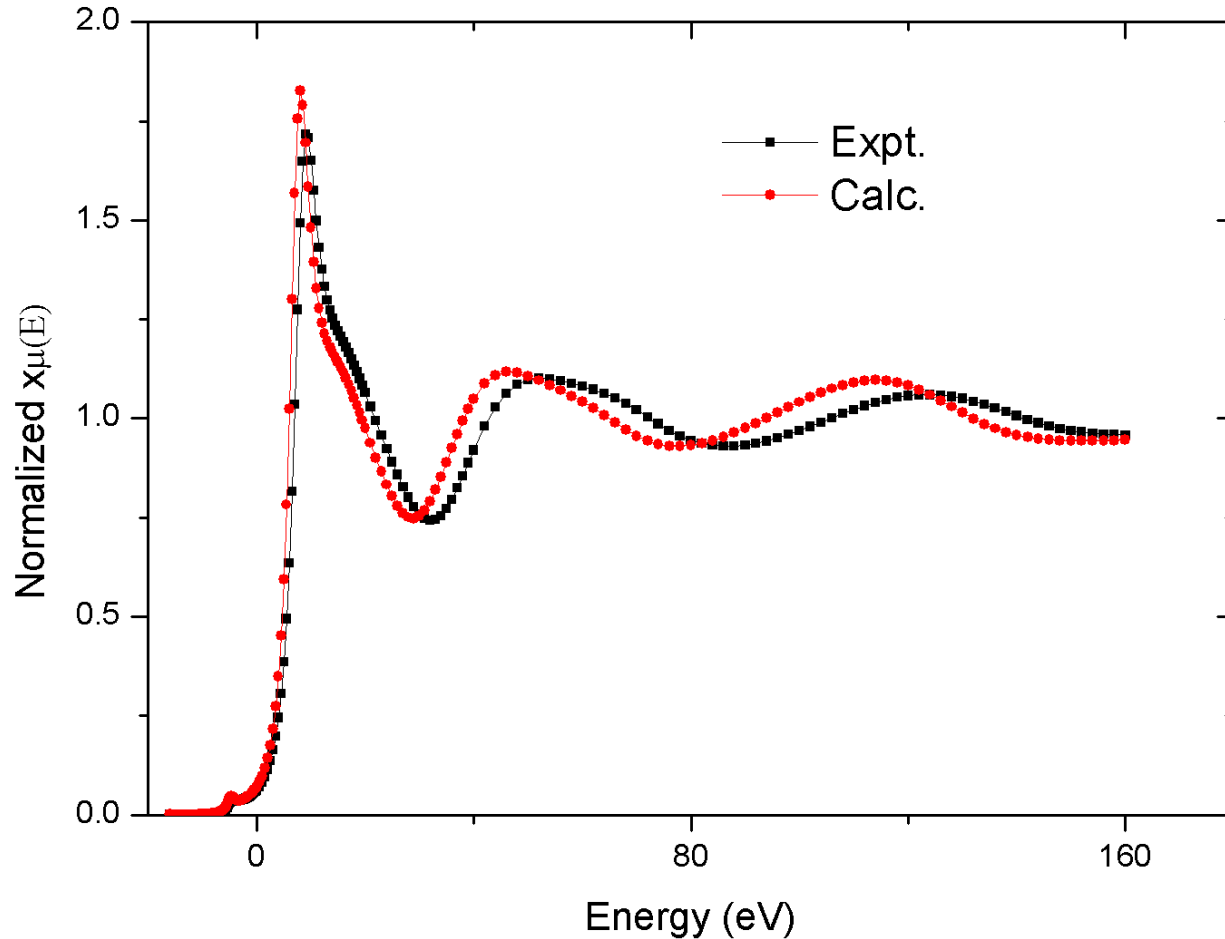
因此

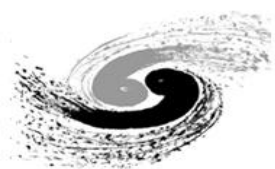
$$S_0^2 = |\langle \Phi_0'^{N-1} | \Phi_0^{N-1} \rangle|^2$$





参数优化





参数优化

通过优化模型参数使计算谱(f_{th})与实验谱(f_{exp})达到最佳符合状态
优化质量的好坏使用标准距离和R因子来评价

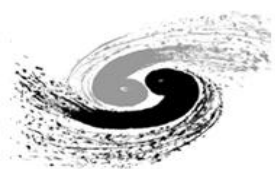
$$D_1^{(i)} = \frac{1}{2} \int \left| \frac{1}{c_{th}^i} f_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{c_{exp}^i} f_{exp}^{(i)}(e) \right| de,$$

$$D_2^{(i)} = \frac{1}{2} \int \left| \frac{1}{C_{th}^i} F_{th}^{(i)}(e) - \frac{1}{C_{exp}^i} F_{exp}^{(i)}(e) \right| de,$$

其中 $\int_{E_{min}}^{E_{max}} f(e) de$ 为归一因子。

$$R_X^{(i)} = \frac{13}{6} \frac{\sum_e \left| c_i f_{th}^{(i)}(e) - f_{exp}^{(i)}(e) \right|^2}{\sum_e \left| f_{exp}^{(i)}(e) \right|^2},$$

其中 c_i 满足 $\frac{\partial R_X^{(i)}}{\partial c_i} = 0$



参数优化

进行参数优化时, 在XX_inp.dat文件需加入以下参数

Experiment

Nom_exp

Gen_shift

7108 7114 21

Metric_out

File_name_fit.txt

Parameter

Par_Gamma_max

15. 25. 5

Parameter

Par_Posx

-0.05 0.05 3

Par_Posy

-0.05 0.05 3



实验谱文件名



计算谱与实验谱之间的最小和最大能量位移



标准距离输出文件名



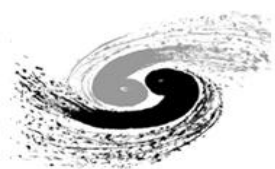
在每组待拟合且相互关联的参数必须加!!



卷积展宽参数 Γ_{max}



位置参数



参数优化

可以优化的参数包括:

(1) 卷积相关参数

Par_ecent
Par_elarg
Par_efermi
Par_gamma_hole
Par_gamma_max
Par_gauss
Par_shift
Par_aseah

注意: 在这些参数
后面必须指定相应
的轨道和原子!

(2) 模型计算相关参数

Par_a, Par_b, Par_c, Par_abc
Par_anga, Par_angb, Par_angc
→ Par_poporb
→ Par_posx, Par_posy, Par_posz
→ Par_dposx, Par_dposy, Par_dposz
Par_theta
Par_phi

另外, 还可以指定计算标准距离和
R因子的能量范围

Emin
-10.
Emax
100.

如果实验谱的能量单位是keV, 则
需要加入参数

Kev



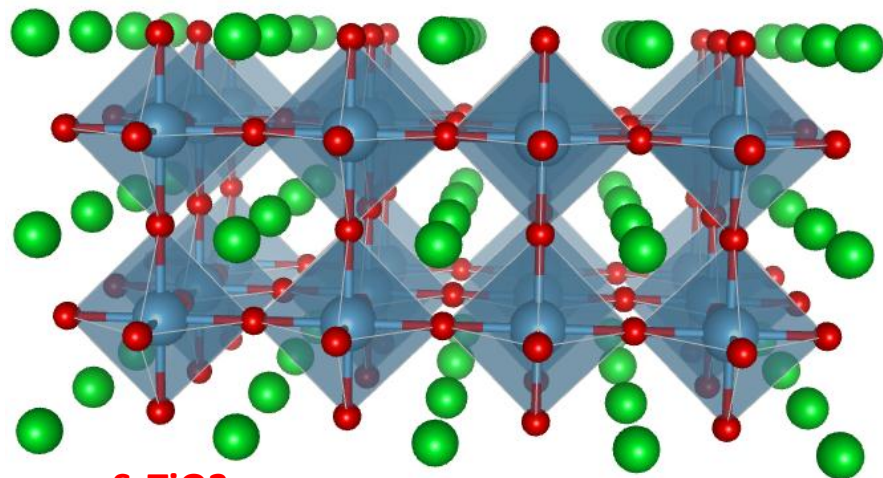
主要内容

- XANES计算简介
- FDMNES简介
- FDMNES使用
- 应用实例
- 上机练习



应用举例1

计算SrTiO₃中Ti的K边吸收谱



SrTiO₃

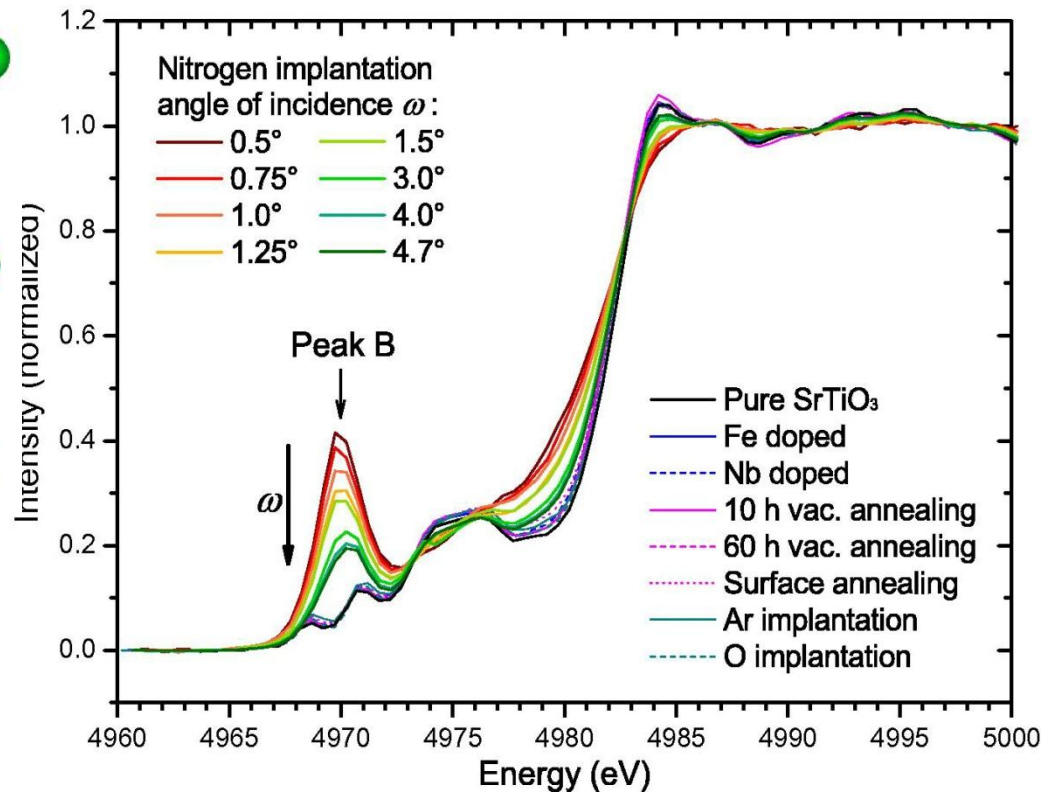
space group $Pm\bar{3}m$ (221)

$a=3.907 \text{ \AA}$ $b=3.907 \text{ \AA}$ $c=3.907 \text{ \AA}$

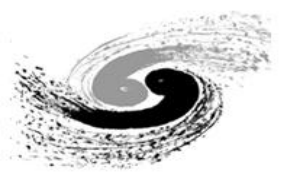
$\alpha=90$ $\beta=90$ $\gamma=59.639$

atom

Ti	0.5	0.5	0.5	!1b
Sr	0	0	0	!1a
O	0.5	0.5	0	!3c

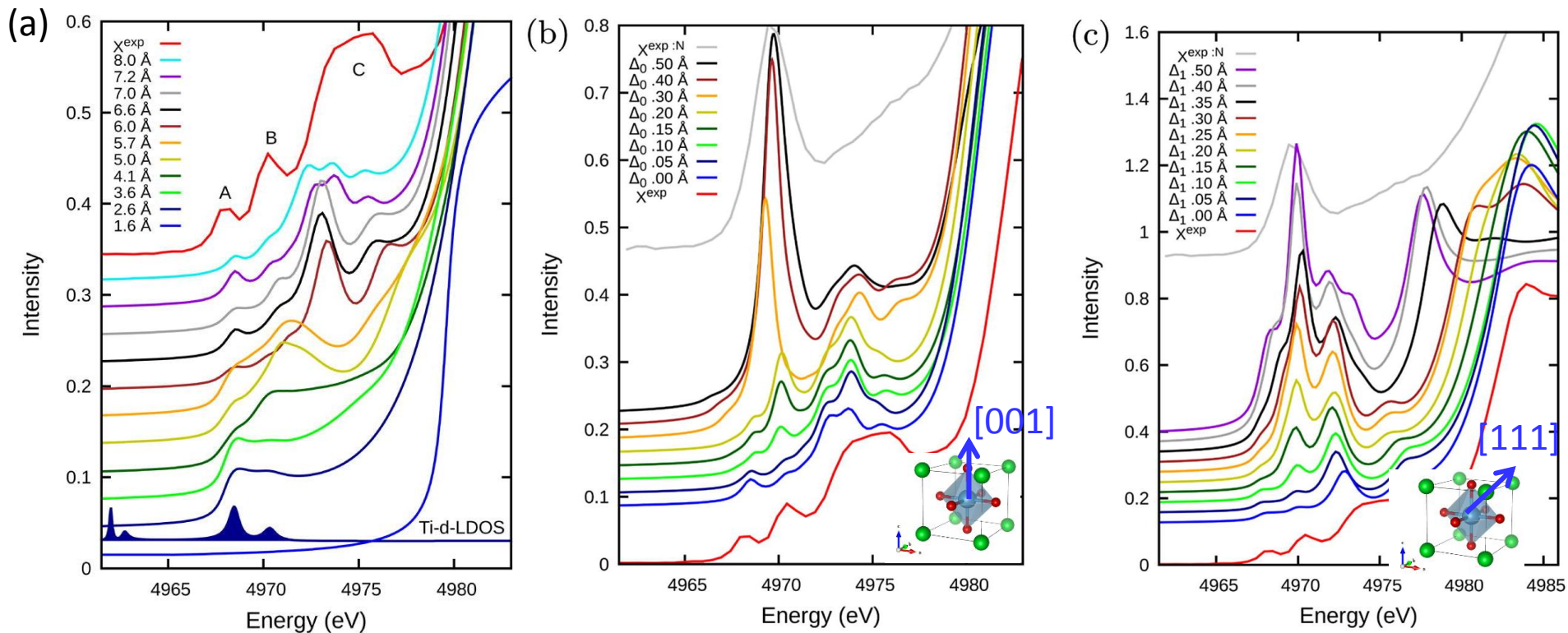


Scripta Materialia 86, 1 (2014)

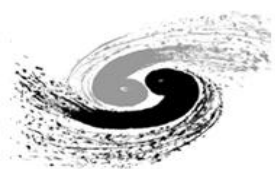


应用举例1

计算SrTiO₃中Ti的K边吸收谱

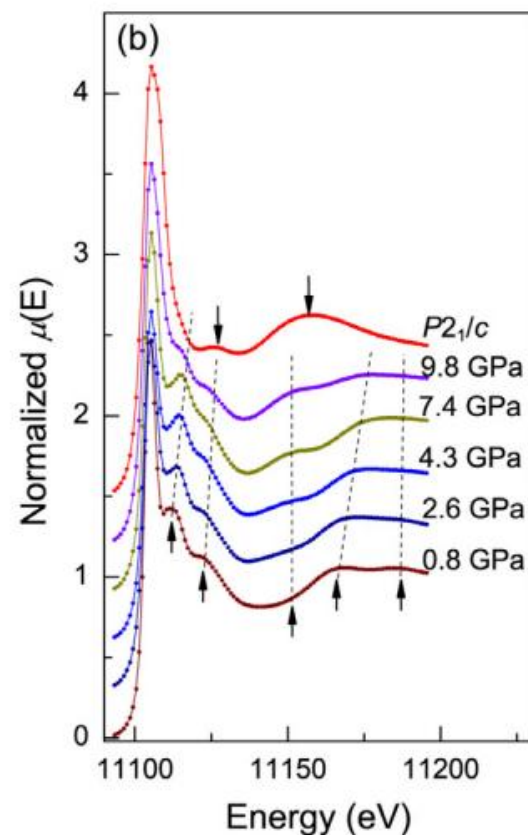
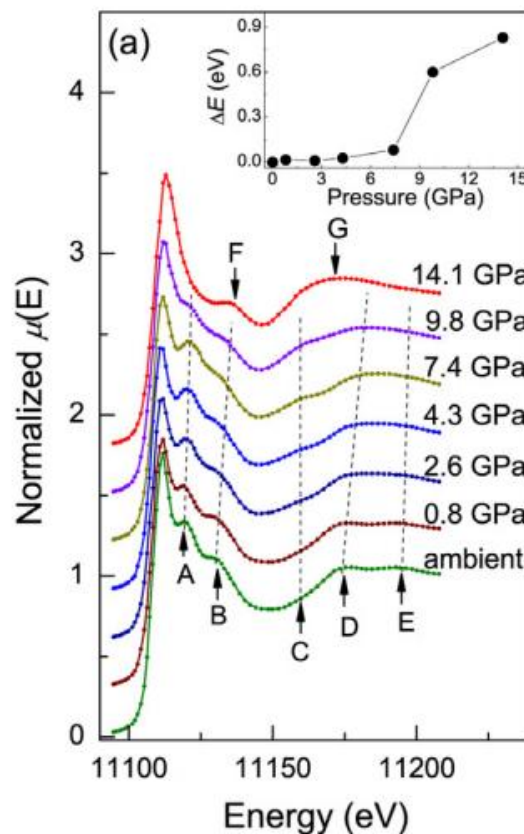
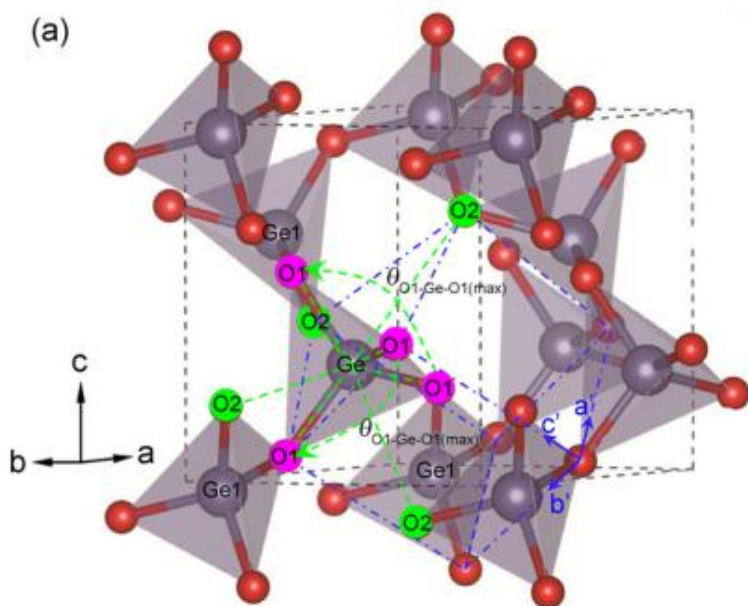


Scripta Materialia 86, 1 (2014)

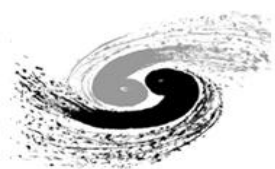


应用举例2

α -GeO₂高压相变机制研究

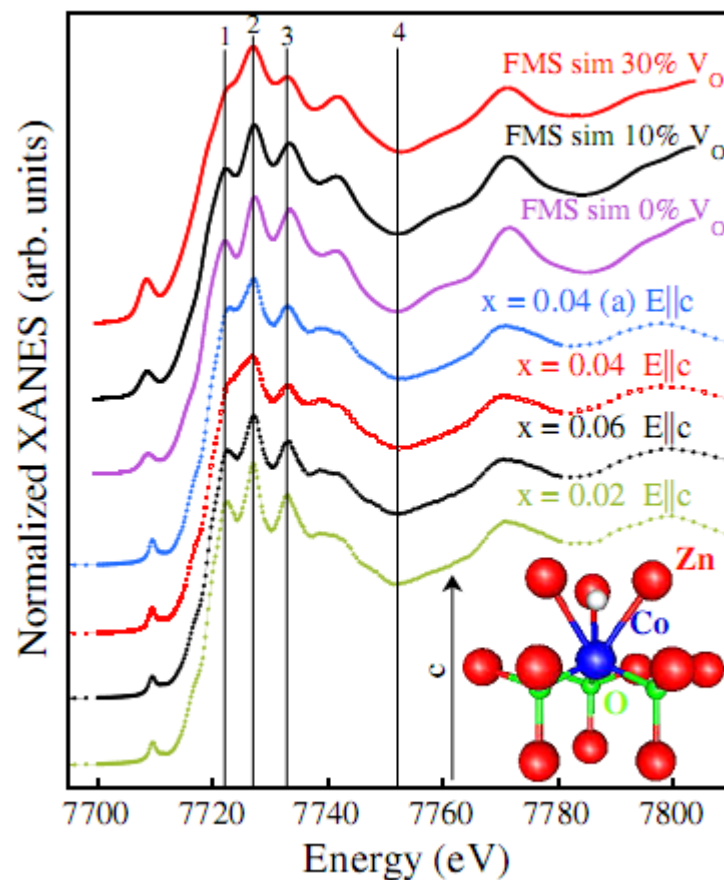
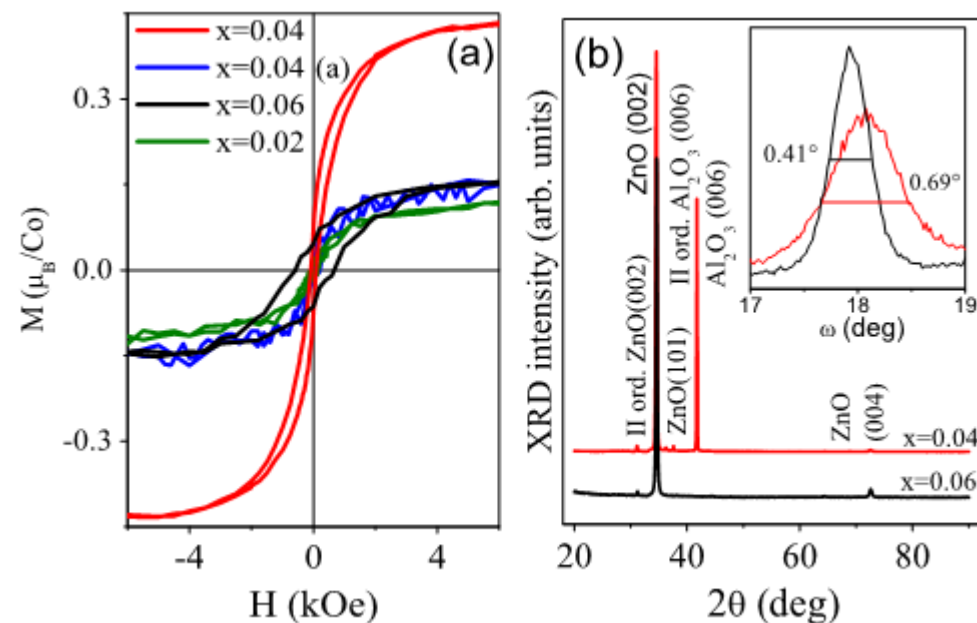


New Journal of Physics 16, 023022 (2014)

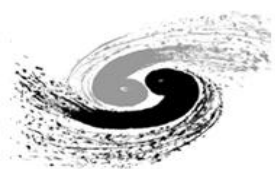


应用举例3

Zn_{1-x}Co_xO稀磁半导体中的Co-空位复合体

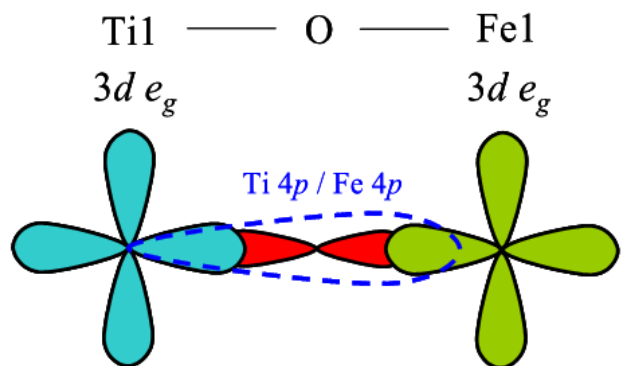
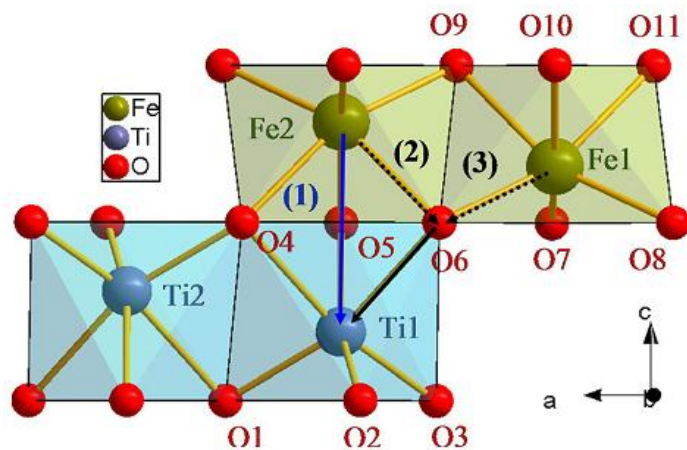


PRL 107, 127206 (2011)

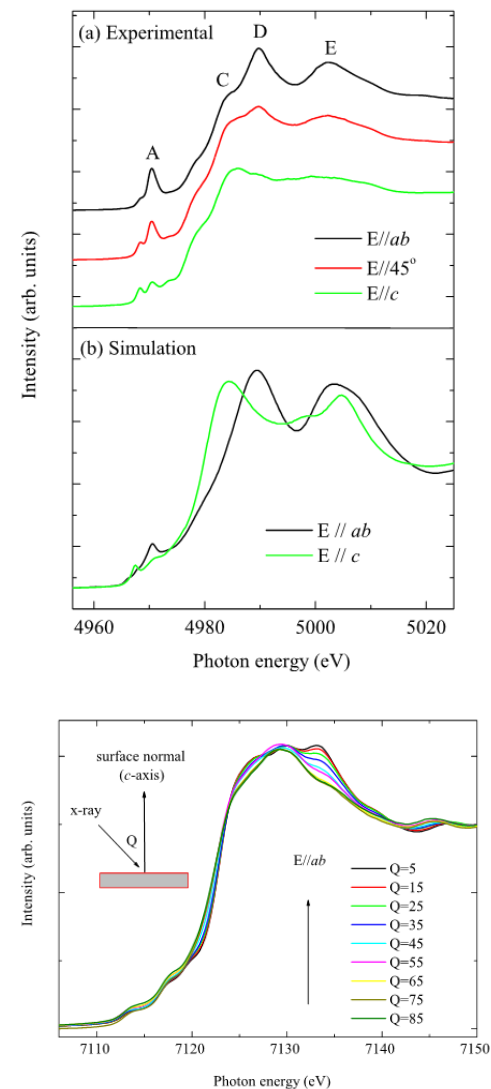
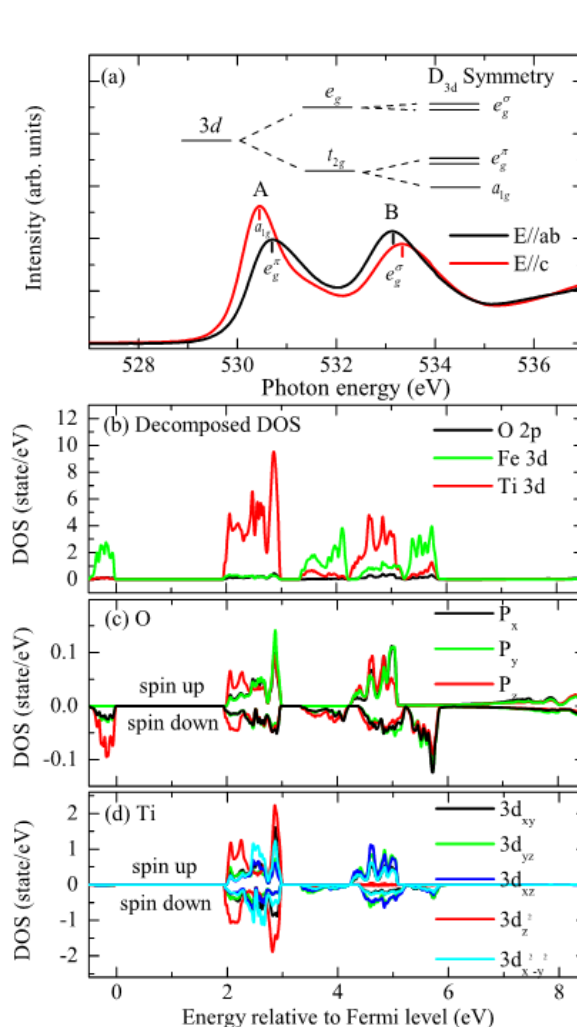


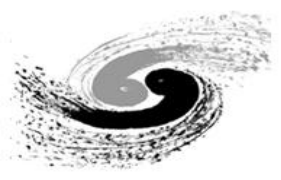
应用举例4

FeTiO₃中电子杂化方式



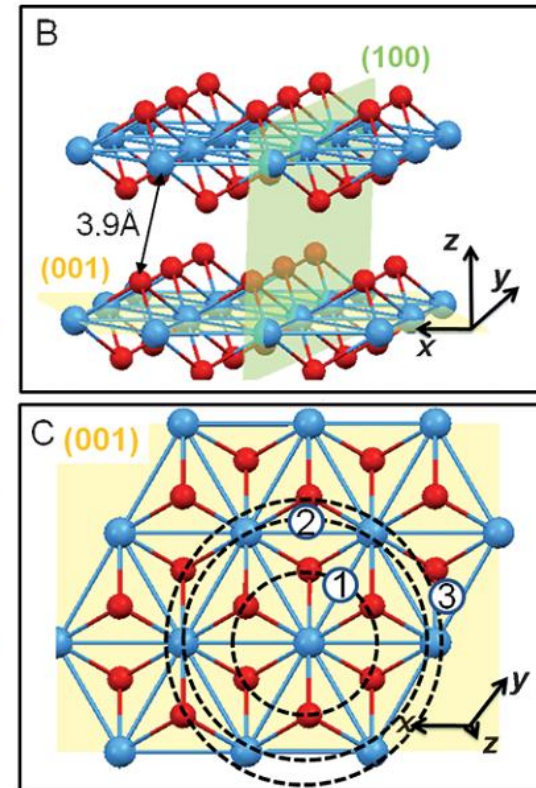
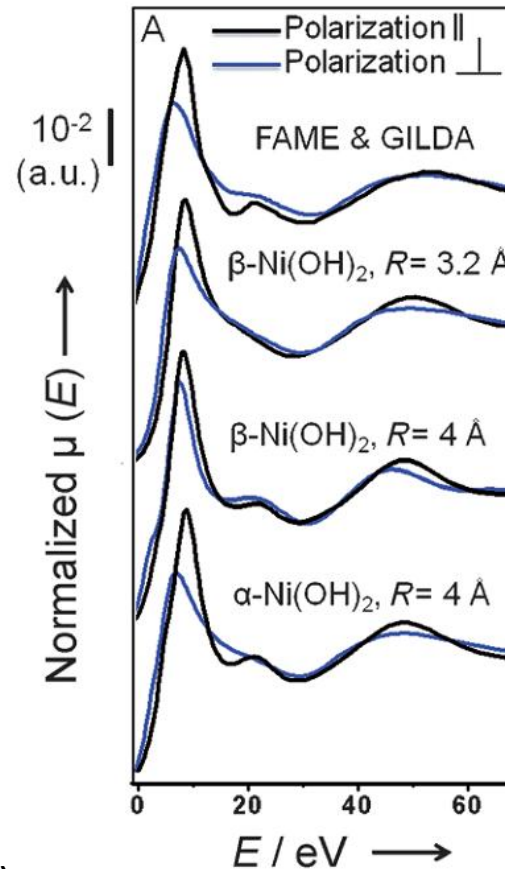
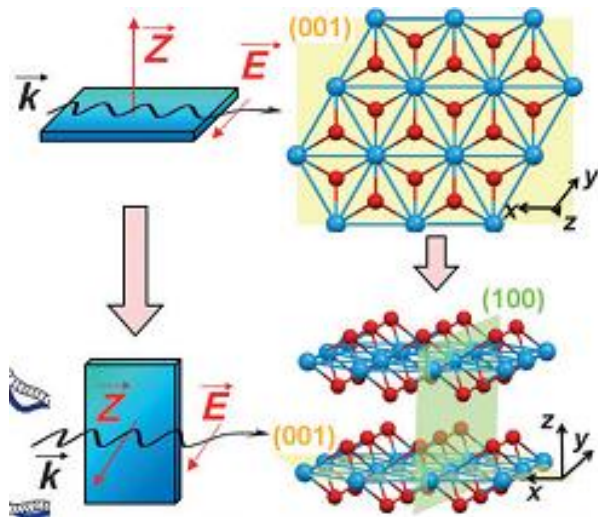
Appl. Phys. Lett. 102, 042107 (2013)



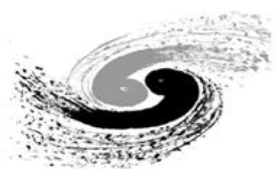


应用举例5

Ni(OH)₂在 α -Al₂O₃表面的沉析

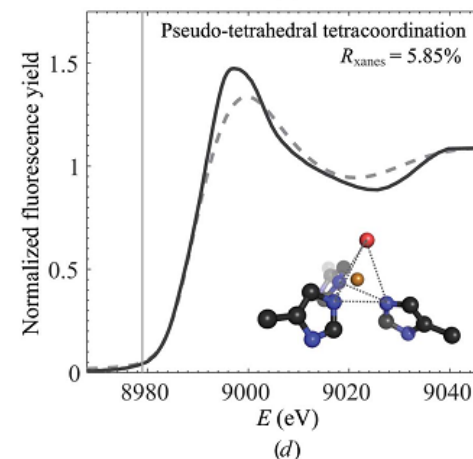
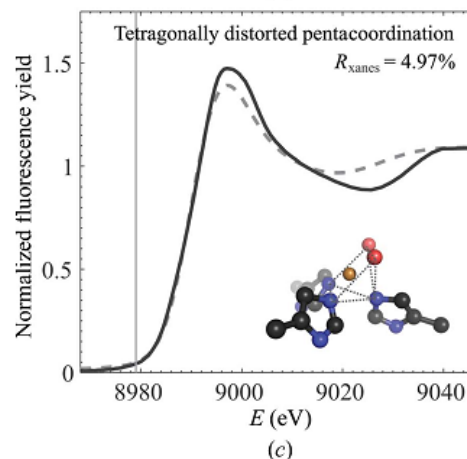
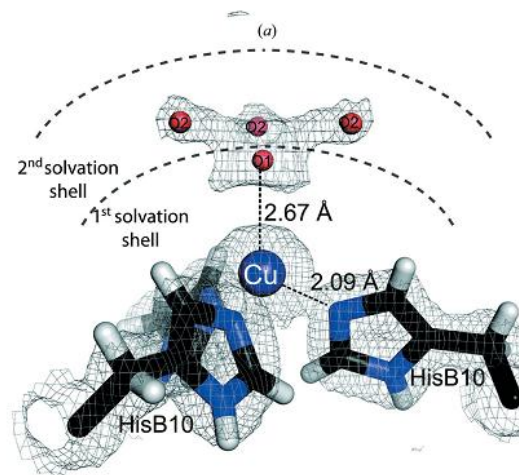
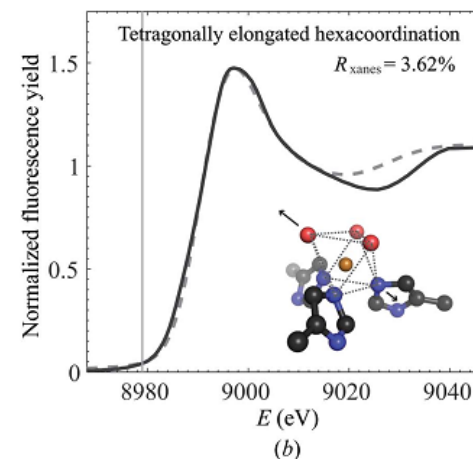
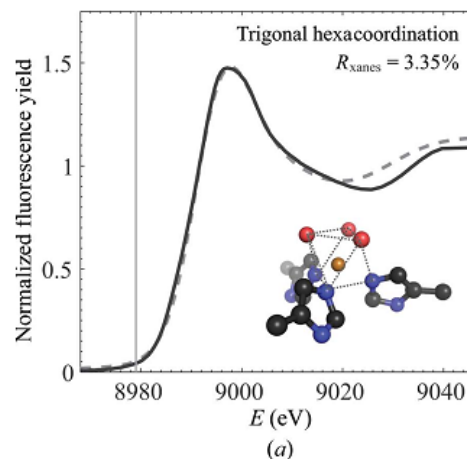
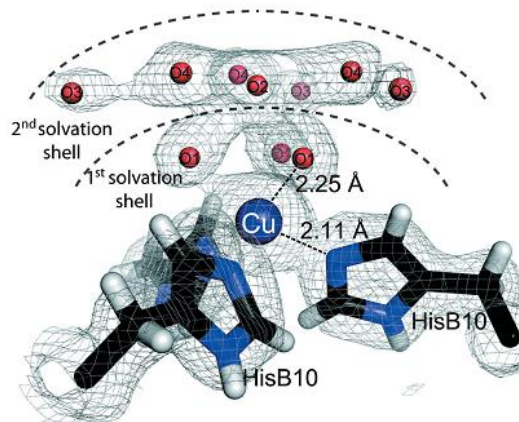


Angew. Chem. Int. Ed., 51, 7697 (2012)



应用举例6

T6牛胰岛素中的金属位点

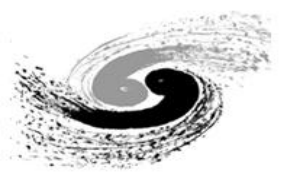


Acta Cryst., D70, 110 (2014).



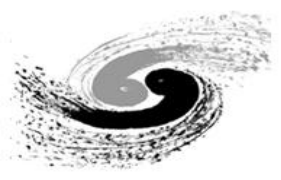
中国科学院高能物理研究所
Institute of High Energy Physics
Chinese Academy of Sciences

谢谢！



主要内容

- XANES计算简介
- FDMNES简介
- FDMNES使用
- 应用实例
- 上机练习



中国科学院高能物理研究所

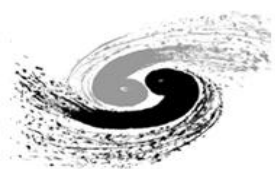
*Institute of High Energy Physics
Chinese Academy of Sciences*

FDMNES上机操作

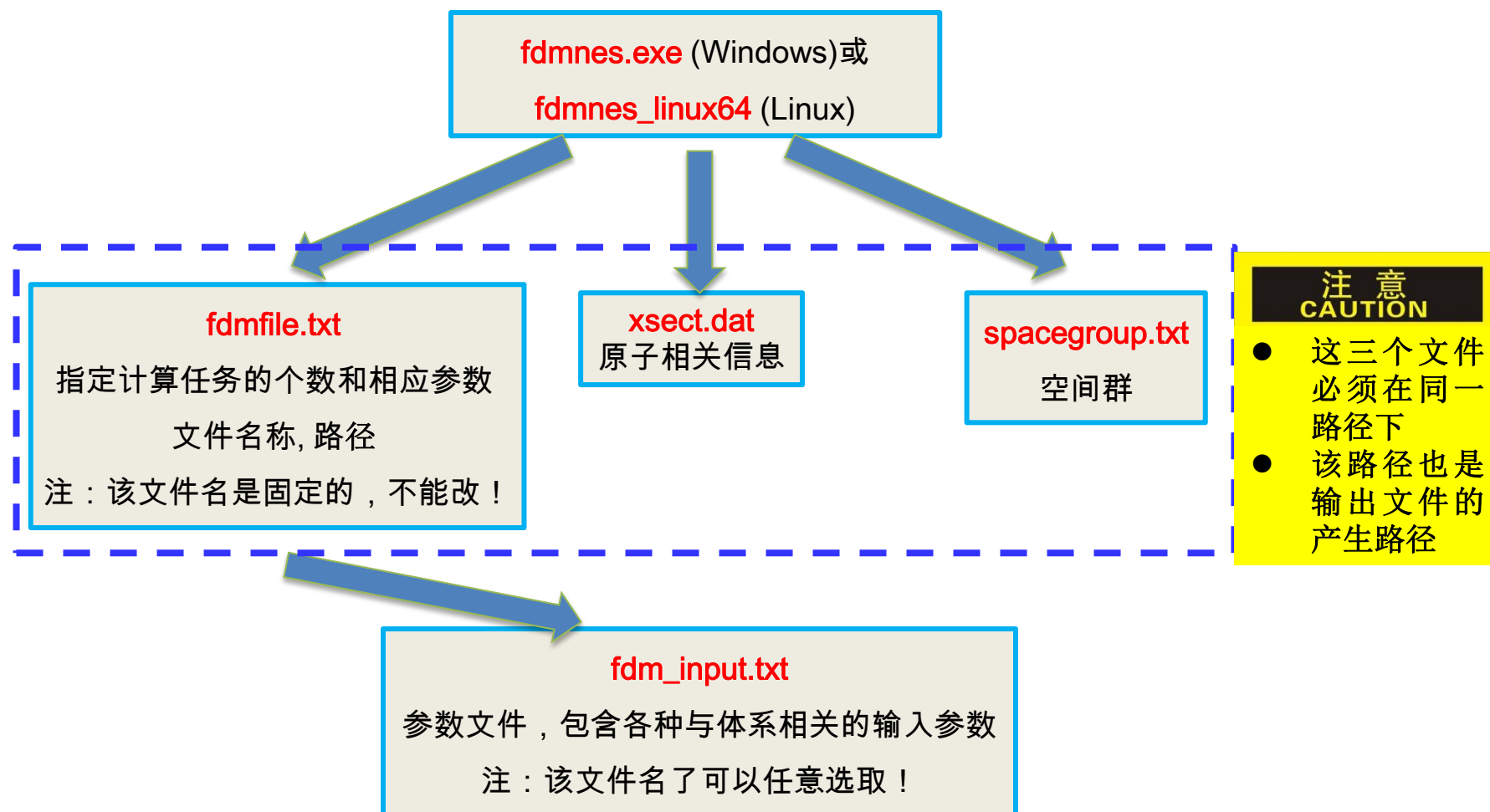
董俊才

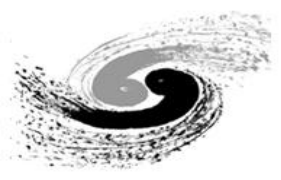
北京同步辐射装置 (BSRF)

中国科学院高能物理研究所 (IHEP)



如何运行





参数文件语法说明

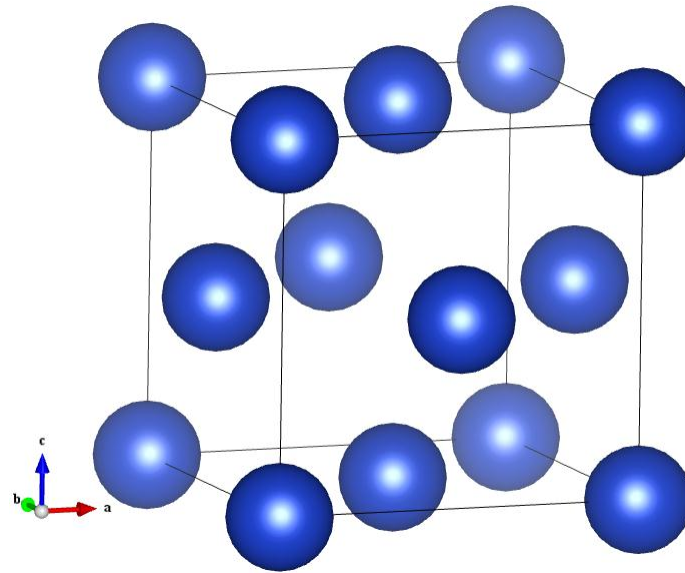
- 参数设置方法
keyword
value
 - 基本参数
(可以算谱)
 - 高级参数
(如何算一个好谱)
- 输入字符没有大小写之分
- 空行或以“!”开头的行代表注释行
- 数字之间必须以空格来间隔
- 严禁使用制表符“Tab”

常见运行错误和解决方法

- 当程序在无任何提示就突然结束时，检查“**fdmnes_error.txt**”文件，该文件中列出了导致程序出错的详细信息
- 当程序结束没有生成“**fdmnes_error.txt**”文件时，很大可能是内存问题，在屏幕输出会提示“**stacking fault**”。此时可以使用“**Memory_save**”来减少内存开销



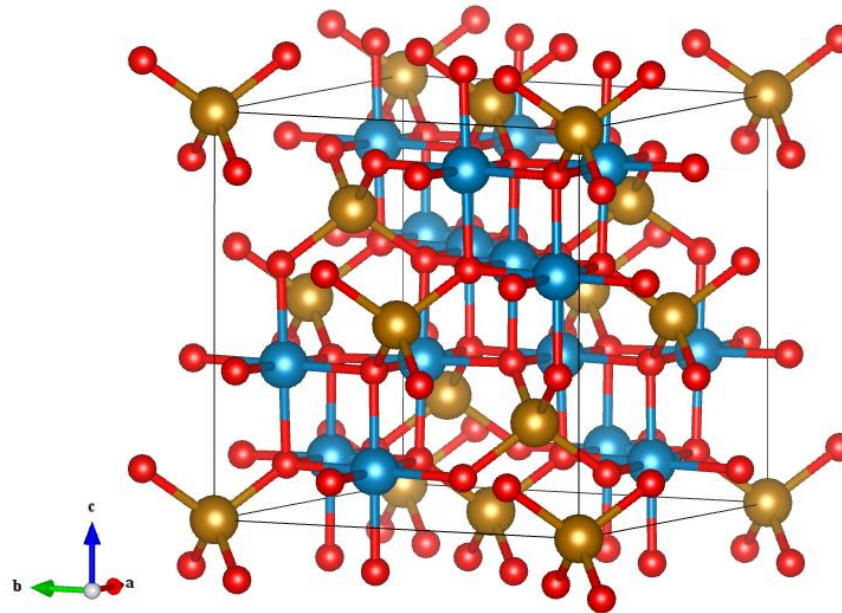
例 01 Cu



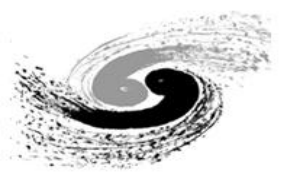
Fcc Cu



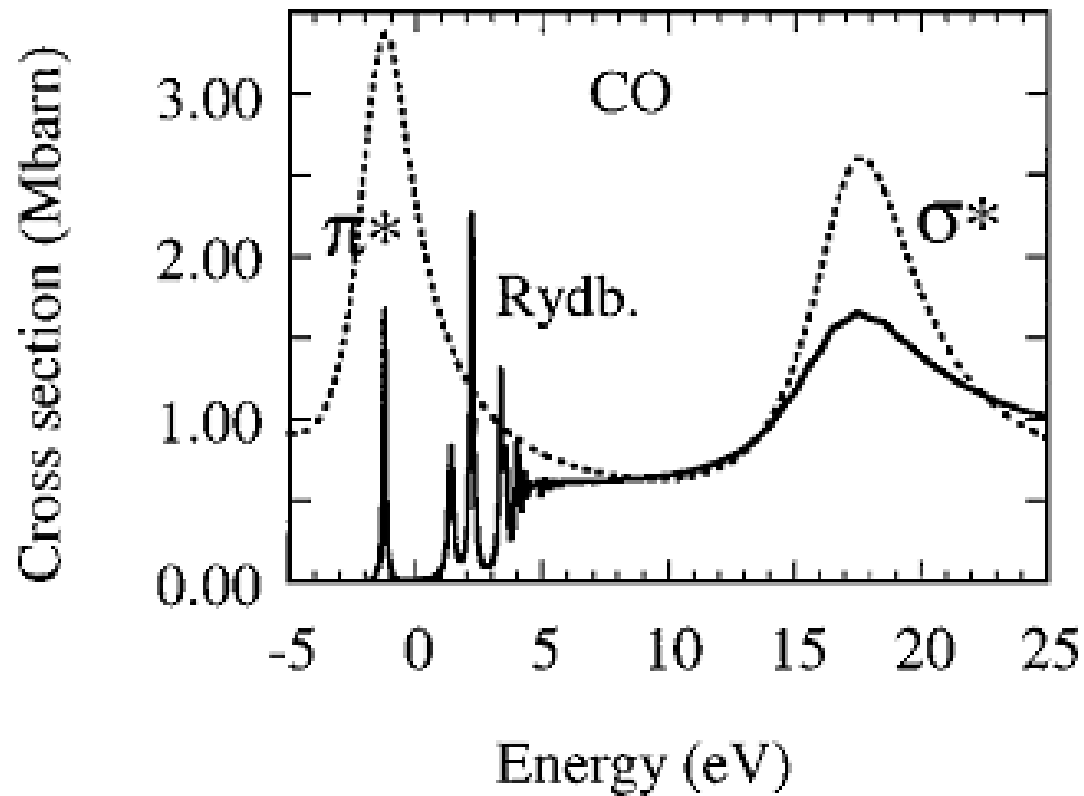
例 02 Fe_3O_4



Fe_3O_4
 Fe^{2+} (6 配位), Fe^{3+} (4&6配位)

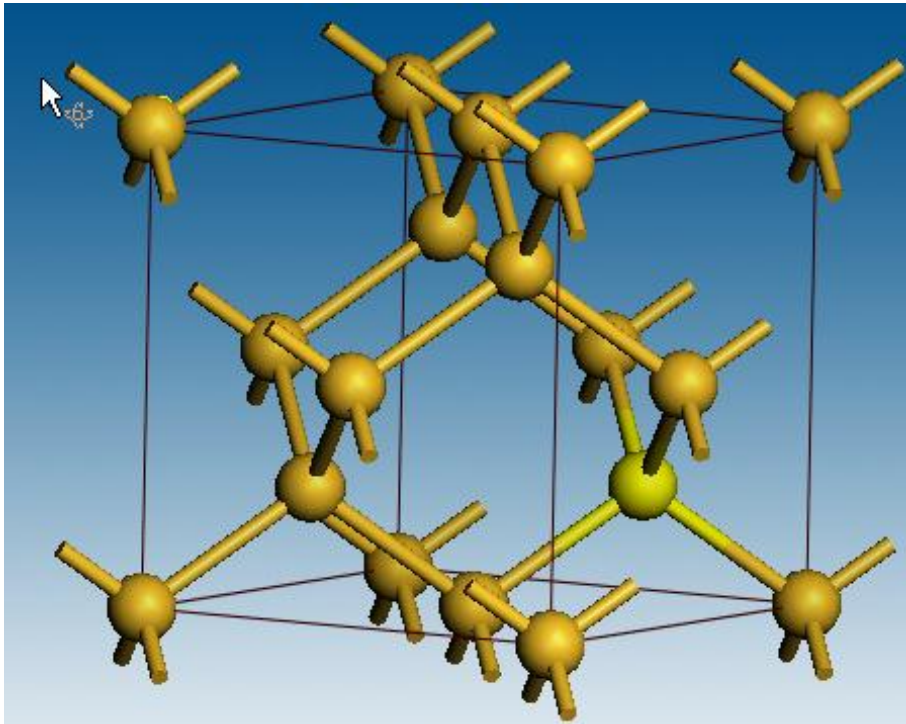


例 03 CO





例 04 金刚石结构Si中各种N相关缺陷



Silicon

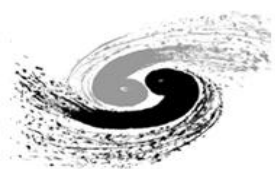
space group FD-3M (227)

$a=5.43 \text{ \AA}$, $\alpha=90$

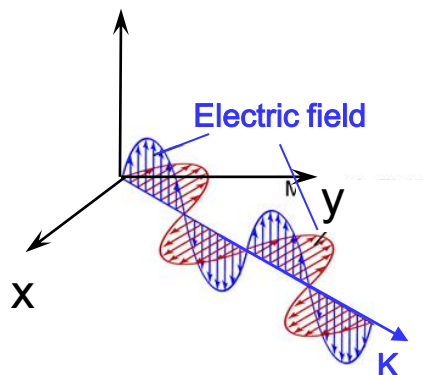
atom

Si 0.00 0.00 0.00

- N替位
- N-N dimer
- N-V



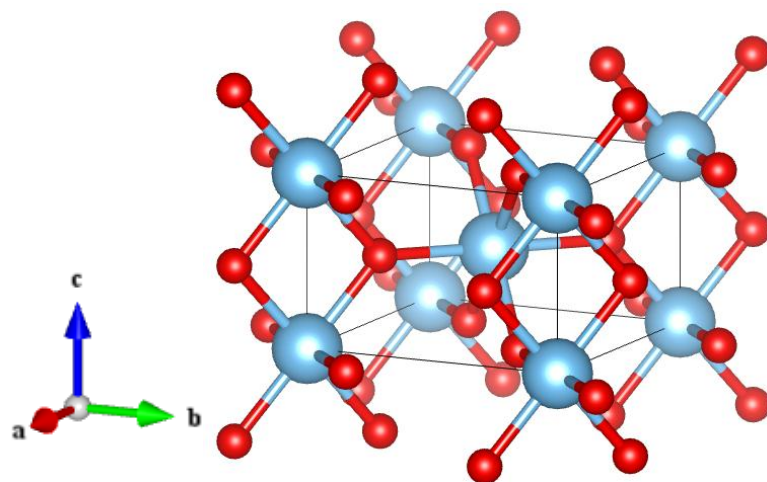
例 05 极化和四极矩



偶极跃迁

Polarize

1.0	1.0	0.0
1.0	-1.0	0.0
0.0	0.0	1.0

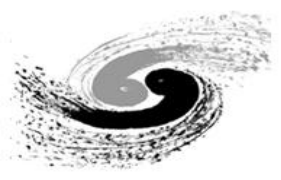


Rutile-TiO₂

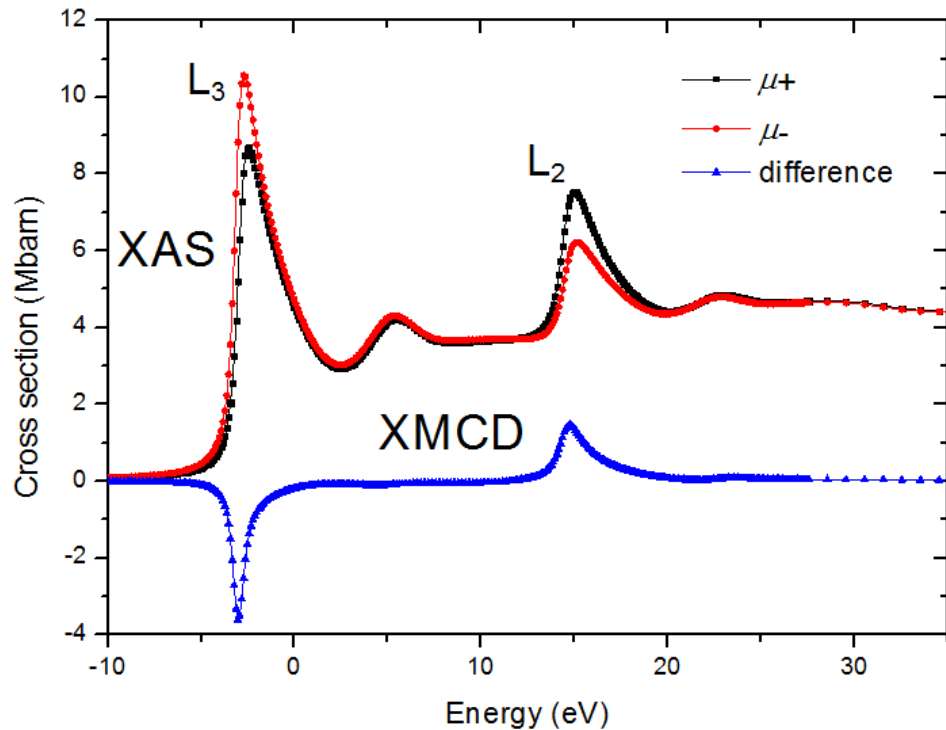
四极矩跃迁, 还需指定波矢方向
(最后一列为权重, 可选)

Polarize

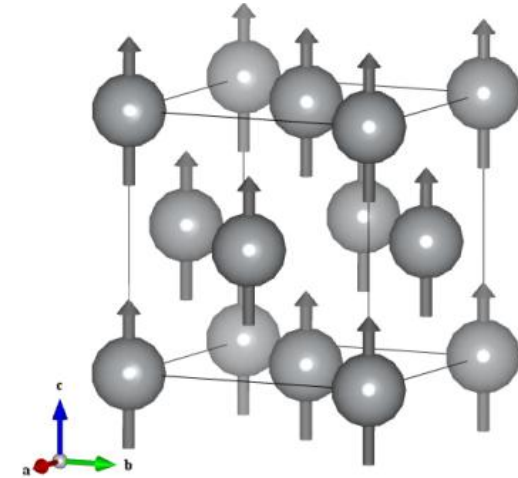
1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
1.0	-1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0



例 06 XMCD



Fcc Ni



Polarisation

0. 0. 0. 0. 0. 1.

Magnetism

Atom

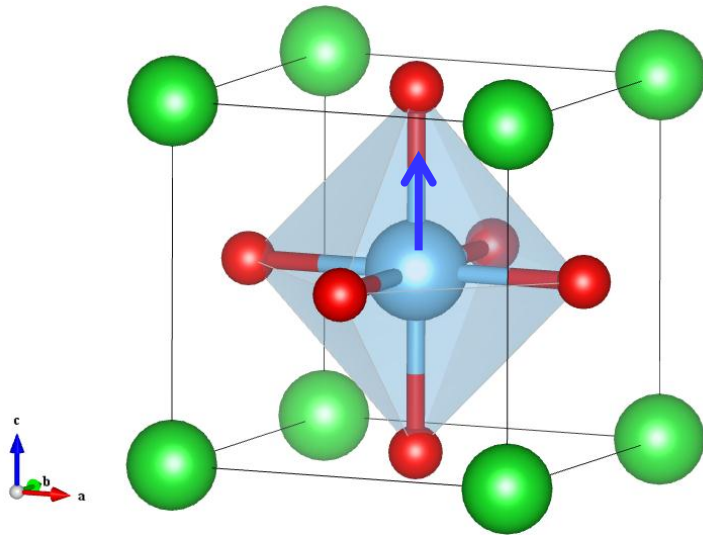
28 2 3 2 5. 4. 4 0 0.5 0.5

Ni原子的电子组态为 $3d^9 4s^1$, 其中5个3d自旋向上, 4个3d自旋向下; 0.5个4s自旋向上, 0.5个4s自自旋向下



例 07 展宽

BaTiO₃



Calculation
BaTiO3_0.62.txt

Conv_out
BaTiO3_0.62_conv.txt

Efermi
-1.5



例 08 参数优化

