
FEFF8 マニュアル (日本語版)

The FEFF Project 著
XAFS 研究会 訳
太田俊明 監修

Ver. 8.20 J
11 Jan, 2006

監修にあたって

XAFS は局所的な原子構造, 電子構造, 更には磁性の研究に幅広く用いられているが, その解析にあたって, 標準化合物が無い場合, 非経験的な理論計算の助けが必要になる.

これまでもいろいろな理論計算が用いられてきているが, その中で最も使いやすく, 信頼できる方法がワシントン大学の J. Rehr 教授のグループが開発した FEFF プログラムである. これまでに改良に改良を重ねて, 今では標準化合物が無くても十分解析が可能になってきた. また, いろいろなモデル計算との比較から, 実験で得られた XAFS スペクトルに何がどのように寄与しているか, という深い理解も得ることができる. したがって, XAFS 解析をする研究者のほとんどが FEFF プログラムを用いた解析を行っているのが現状である.

それでは, FEFF プログラムをどのように使いこなすのか. Rehr 教授たちが丁寧なプログラム利用のマニュアルを作成している. しかし, 一般にマニュアルというものは読んでも面白くないし, 読みづらいものである. まして, それが英語で特殊な用語が使われていれば尚更である. そこで, このバリアを少しでも下げるには日本語の翻訳が必要になる. 2002 年ごろ, 私が暇を見つけて少しずつマニュアルを翻訳し, ある程度形が出来上がるころまで進めていたものの, それをブラッシュアップする時間も無くそのままに埋もらせていた. その翌年, 当時 XAFS 研究会で講習会を担当しておられた田口武慶氏 ((株)リガク) から講習会用に是非使わせて欲しいと請われ, 生原稿をそのままお渡ししてから, ブラッシュアップが始まった. 田口氏のご尽力で未翻訳の部分も完成し, 同時に, XAFS の専門家である朝倉清高氏 (北大触媒センター), 野村昌治氏 (KEK-PF), 藤川高志氏 (千葉大院理), 宇留賀 朋哉, 谷田 肇氏 (JASRI) をはじめとする多くの方々のチェックを受け, ようやく完成にまでこぎつけたのがこの翻訳である. 中でも, 不完全な状態から完全な状態にまで持っていくには丁寧なチェックと, 完成させようとする不断の熱意が不可欠である. 田口氏の後を引き継いでその任にあたられた鈴木あかね氏 (KEK-PF) のご尽力にも高い敬意を払いたい.

この翻訳書を読むことで, XAFS 研究者が FEFF プログラムを活用し, XAFS 解析に役立て, さらに理論計算を通して XAFS の理解を深めることができれば幸いである.

2006.1.11

太田 俊明

訳者および校閲者一覧

東京大学大学院理学系研究科	太田俊明
北海道大学触媒センター	朝倉清高
(株)リガク	田口武慶
高エネルギー加速器研究機構	野村昌治 鈴木あかね
高輝度光科学研究センター	宇留賀朋哉 谷田肇 河合寿秀
千葉大学大学院自然科学研究科	藤川高志 荒井礼子 岡本佳子 金子拓真 篠塚寛志 伊藤綱太 大南賢亮 嶋崎優絵 高橋裕一

順不同

目 次

1. 概要	5
2. 入力ファイル制御カード	8
2.1 FEFF8 制御カードの全リスト	9
2.2 主制御用カード	11
2.3 POT: 散乱ポテンシャル	15
2.4 XSPH: 断面積と位相シフト	24
2.5 FMS: 全多重散乱	27
2.6 PATHS: 散乱経路の算出(列挙)	29
2.7 GEXFMT: XAFS パラメータ	31
2.8 FF2CHI: XAFS スペクトル	33
3. 入出力ファイル	35
3.1 ファイル入出力モジュール	35
3.2 出力ファイルに関する記述	37
3.2.1 中間出力ファイル	37
3.2.2 XSPH からの診断ファイル	38
3.2.3 主要な出力データ	38
3.2.4 EXAFS および XANES 公式における変数	38
3.3 中間出力ファイルを用いたプログラム制御	39
3.3.1 ‘paths.dat’ を用いる方法	39
3.3.2 ‘list.dat’ を用いる方法	40
3.3.3 ‘geom.dat’ を用いる方法	40
4. 計算の戦略と具体例	41
4.1 全般的なコメント	41
4.2 EXAFS 計算	42
4.2.1 SF ₆ 分子	42
4.2.2 固体	
4.2.3 S ₀ ² の見積もり	44
4.2.4 吸収体の構造平均化	44
4.2.5 自己無撞着の付加	44
4.3 XANES 計算	45
4.3.1 自己無撞着の必要性和更なる困難	45
4.3.2 GeCl ₄ 分子	45
4.3.3 固体: XANES と LDOS	46
4.3.4 絶対断面積	47

FEFF8 マニュアル(日本語版)	4
4.4 スピンに依存する計算	47
4.4.1 全般に関する記述	47
4.4.2 XMCD	51
4.4.3 XMCD 総和則規格化	52
4.4.4 XNCD	53
4.4.5 SPXAS	53
4.5 弾性散乱振幅	54
4.6 X線発光スペクトル XES	55
A 著作権情報, 制限およびライセンス	56
A.1 制限とライセンス情報	56
A.2 追加: 政府著作権	56
A.3 FEFF8 ライセンス	57
B インストール手順	60
B.1 UNIX	61
B.2 CRAY, SGI-CRAY, CDC UNIX	62
B.3 MS-DOS, WIN-NT, 9X, Me, 2000, etc	62
B.4 Macintosh	62
B.5 その他の機械: VMS, NEXT 他	63
C 参考文献	65
D コード変数と次元	67
E 以前のバージョンの FEFF からの変更	69
F FEFF のトラブルシューティングとバグレポート	70

要約

本プログラムは、X 線吸収スペクトルと電子構造の計算を同時に行う非経験的自己無撞着実空間多重散乱計算コードである。計算結果は、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) や様々な X 線吸収スペクトル (XAS) の全多重散乱、および射影 (投影) 局所状態密度 (LDOS) の計算結果を含む。そのスペクトルは X 線吸収端近傍構造 (XANES)、X 線自然円二色性 (XNCD)、および非共鳴 X 線放出 (放射あるいは発光) スペクトルを含む。X 線散乱振幅 (トムソン散乱および異常散乱) の計算、X 線磁気円二色性 (XMCD) とスピン偏光 X 線吸収スペクトル (SPXAS、および SPEXAFS) のスピン依存計算も可能であるが、あまり自動化されていない。

この研究の一部は、US エネルギー省からの許可、及びワシントン大学技術移転局によってサポートされている。FEFF は著作権によって保護されている。(FEFF©1992-2002, FEFF プロジェクト, ワシントン大学物理学部, シアトル, WA 9815-1560)

第 1 章 概要

FEFF8 は、原子 ($Z < 99$) のクラスターに対して、非経験的自己無撞着実空間多重散乱 (RSMS: real space multiple scattering) 近似を用いて EXAFS, XANES, XMCD, XNCD, XES 及び局所状態密度 (LDOS) を含む電子構造の、偏光依存性を含めた計算を行う。計算は、対称性を必要としない全電子実空間相対論的グリーン関数方式に基づいている。この方法は、LU 分解もしくは Lanczos アルゴリズム (訳注: どちらも行列方程式の解法) に基づいた全多重散乱と、Rehr - Albers の多重散乱式に基づいた高次経路展開を融合したものである。X 線の弾性散乱振幅 $f = f_0 + f' + if''$ の計算、スピンに依存した XMCD, SPXAS, SPEXAFS の計算も可能であるが、まだ十分に自動化されていない。すぐに計算を始めたい場合や独習には、第 4 章のいくつかの例を試みると良い。コードの使い方の詳細、計算例、計算方法に関しては第 2, 3, 4 章を参照されたい。ここで用いられているアルゴリズムについては 2 章の各モジュールについての説明を参照されたい。より詳細については付録 C にある文献を参照されたい。このコードの主な開発者は:

John J. Rehr, Principal Investigator,

Dept. of Physics, BOX 351560 University of Washington, Seattle, WA 98195

e-mail: jjr@phys.washington.edu

telephone: (206) 543-8593, FAX: (206) 685-0635

Alexei L. Ankudinov, Co-PI,

Dept. of Physics, BOX 351560 University of Washington, Seattle, WA 98195

e-mail alex@phys.washington.edu,

telephone: (206) 543-9420, FAX: (206) 685-0635

FEFF は非標準の拡張倍精度複素数 (complex*16) 型変数を用いて ANSI Fortran 77 で記述されて

いる。プログラムの実行には、18メガバイト (MB) の利用可能なメモリー (RAM) が必要である。XANES の計算には、更に多くのメモリーが必要となる (例えば 100 個の原子のクラスター計算では 60 MB 以上、200 個の原子のでは 170 MB が必要であり、原子数が増えるにしたがって更に多くのメモリーを必要とする)。付録 B にプログラムのインストール方法の詳細を示してある。

プログラムコードのいかなる問題に関しても原著者に報告して欲しい。付録 F にはトラブル解決のヒント、及び問題・バグのレポートが記述してある。FAQ (よくある質問とその回答) は、FEFF Web ページ (URL は後述) を参照されたい。

FEFF8 コードは著作権で保護されており、利用にあたってユーザーは、ワシントン大学技術譲渡局 (Office of Technical Transfer) から使用許可 (ライセンス) を得なければならない。著作権についての完全な記述とその他の詳細については付録 A を参照のこと。プログラムの取得に関する文書や情報は、FEFF Project WWW URL:

<http://leonardo.phys.washington.edu/FEFF/>

にて得られる。あるいは、プロジェクトコーディネーター (FEFF@phys.washington.edu) へ電子メールで申し込めばよい。

このプログラムを用いた結果を発表論文に掲載する場合には、FEFF と適当な FEFF 文献を引用されたい。引用文献のリストは付録 C を参照されたい。FEFF8 に関する主要文献は: *Real Space Multiple Scattering Calculation and Interpretation of X-ray Absorption Near Edge Structure*, A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B58, 7565 (1998) であり、FEFF8.20 において加えられた改良に関しては、A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, and H. Hung, Phys. Rev. B65, 104107 (2002) に書かれている。

FEFF プロジェクトの開発陣 - FEFF8.00, およびその改良バージョンである FEFF8.10, FEFF8.20 には、数名の開発者が関わっている。

Alexei Ankudinov (ALA) は、FEFF8 シリーズの主開発者である。ALA は、自動自己無撞着 (SC: self-consistent) ポテンシャル計算のアルゴリズムをコード化し、LDOS の計算、フェルミ準位、電荷移動の計算を新たに付け加えた。Bruce Ravel は FEFF8 の LU 分離 (LU 分解) を用いた全多重散乱 (FMS: full multiple scattering) アルゴリズムの主開発者である。このアルゴリズムは、SC ループや DOS 計算や FMS/LU XANES 計算に不可欠である。FEFF バージョン 8.10 で ALA は、弾性散乱強度、X 線自然円二色性、非共鳴 X 線発光の計算を追加した。ALA は、最新バージョンの 8.20 で大きな貢献をしている。彼は、他のコードとの連携を良くする為に入出力の構造を改良した。彼はまた、四重極子遷移を加え、反復 FMS アルゴリズムの為に、高速 Lanczos 法を実装した。A. Nesvizhskii との共同研究により、総和則の応用に対する新たなルーチンが加えられた。Anna Poiarkova と Patrick Konrad は、多重散乱 Debye-Waller 因子と非調和項の寄与を計算する新しいコードの開発に貢献した。Matthew Newville が加えた改良型アスキー出力形式によって、XAFS 解析コードとのインタフェースが提供され、異なるマシン間のデータ可搬性 (互換性) が向上した。Jim Sims (NIST) は C. Bouldin や J. J. Rehr (JJR) と共同で、MPI (Message-Passing-Interface) 準拠の分散処理に対応するようにコードを修正した。

高次の多重散乱計算の手順や、散乱経路の選別、そして入出力ルーチンの多くは、FEFF5 と 6 の開発時に、Steven Zabinsky と JJR によって開発され、それは現在も使われている。Hedin-Lundqvist の自己エネルギーおよび位相シフトの計算手順は、FEFF の早期バージョンのために Jose Mustre de Leon, Dan Lu,

R. C. Albers 等との共同作業で開発され、それらは、未だに FEFF8 の一部で使用されている。

原著者は、FEFF8 試験版を使用し、フィードバック、提案及びバグ報告をして頂いた多くのユーザーに感謝する。原著者はまた、有益なコメントを頂いた R. C. Albers, K. Baberschke, C. Bouldin, C. Brouder, G. Brown, S. D. Conradson, F. Farges, G. Hug, M. Jaouen, J. Sims, そして E. Stern に感謝する。

第2章 入力ファイル制御カード

メインプログラム FEFF はユーザーが作製した単一のファイル ('feff.inp') を読み込み、以下に示す種々のプログラムモジュールを実行する。Bruce Ravel が作成した補助 FORTRAN プログラム (ATOMS) を利用すれば、結晶学的入力パラメータから feff.inp ファイル を生成することができる。Perl 言語で書かれた ATOMS 用 GUI (グラフィカルユーザーインタフェース) も提供されている。ATOMS に関する情報は WWW 上の下記サイトから得られる:

<http://feff.inp.washington.edu/~ravel/atoms/>

本章では、'feff.inp' と FEFF の動作に対するコマンドの説明をする。本章を読みながら4章の入力ファイルの例を見ると理解が早い。FEFF8 の入力ファイルは、バージョン 5 - 7 までの入力ファイルに類似しているが、自己無撞着ポテンシャルの生成、全多重散乱を考慮した XANES 計算、偏光依存、および 2.1 節に記載されているオプションが追加されている。また、FEFF8 は上位互換 (後方互換) であり、FEFF5 - 7 用に書かれた入力ファイルを使用できる。

入力ファイル 'feff.inp' は自由書式の行型テキストファイルである。プログラムが認識する入力書式は、カードまたはキーワードで始まる行であり、半角英数字で記述されたデータが続くこともある。以下に示す角括弧[]で囲まれたカード引数は、全てオプションである。キーワード・カードの順序は任意である。カードあるいは、オプションデータが省略された場合、既定値が用いられる; 唯一の例外は POTENTIALS カードであり、これを省略することは出来ない。入力は、半角英数字により行われ、書式は自由で、空白 (スペース) で区切られる。タブは使用できない (Fortran 77 の可搬性 (互換性) の制限のため)。使用した場合は、煩雑なエラーメッセージを引き起こすことがある。カードの後の文字や、必須データもしくはオプションデータの後の文字は、FEFF により無視され、行末までコメントと見なされる。距離は 単位で、エネルギーは eV 単位で入力する。行間の空白 (空白行) は無視される。アスタリスク (*) で始まる行はコメントとみなされ、無視される。

'feff.inp' ファイルを読み込んだ後、様々な分光学についての計算が次の 6 段階で行われる。

1. 散乱ポテンシャルは、原子の重なり (Mattheiss) 表現、あるいは、自動化された SC ループを用いて自己無撞着に計算される。これによってエネルギーの絶対値が見積もられる (モジュール POT, potentials)。
2. 散乱の位相シフト、双極子行列要素、X 線断面積、角運動量射影状態密度 (LDOS) が計算される (モジュール XSPH, cross-section and phases)。
3. 指定されたクラスターサイズに対して全多重散乱 XANES 計算を行う (モジュール FMS, full multiple scattering)。
4. クラスターに対する主要な多重散乱経路が、列挙される (モジュール PATHS)。
5. 各散乱経路に対して、有効散乱振 f_{eff} 及び他の XAFS パラメータが計算される (モジュール GENFMT, general-path F-matrix calculation)。
6. 各散乱以上の経路に対する XAFS パラメータが足し合わされて、最終的な XAFS または XANES スペクトルの計算が行われる (モジュール FF2CHI, scattering amplitude to chi)

本章では, 'feff.inp' ファイルを使って, 各モジュールをどのように制御するかについて記述する.

2.1 FEFF 制御カードの全リスト

'feff.inp' ファイルのオプションは, 3 つのカテゴリーに分類される: 標準 (standard) オプション (頻繁にかつ簡易的に使用される), 有用 (useful) オプション (比較的多く使用される), 上級 (advanced) オプション (滅多に使用されないが, 特殊な場合に使用される). 'feff.inp' ファイルに記述されたカードは, いずれかのモジュールによって開始される計算に影響する. したがって, 入力カードによってモジュールが受ける影響をよく理解できるようにするために, 各モジュールに属するカードを 3 カテゴリーに分類しリストアップした.

Module 0.....RDINP

用途: 入力データの読み込み

Standard カード: ATOMS, CONTROL, PRINT, TITLE

Useful カード: END, RMULTIPLIER

Advanced カード: CFAVERAGE, OVERLAP

Module 1.....POT

用途: 散乱ポテンシャル, およびフェルミエネルギーの計算

Standard カード: POTENTIALS, AFOLP, S02

Useful カード: EXCHANGE, NOHOLE, RGRID, SCF, UNFREEZEF

Advanced カード: FOLP, INTERSTITIAL, ION, SPIN

Module 2.....XSPH

用途: 散乱断面積, 位相シフト, および LDOS の計算

Standard カード: EXAFS, XANES, EDGE, HOLE

Useful カード: ELLIPTICITY, POLARIZATION, MULTIPOLE, LDOS

Advanced カード: RPHASES, DANES, FPRIME, XES, XNCD

Module 3.....FMS

用途: XAS のための全多重散乱計算

Standard カード: FMS

Useful カード: DEBYE

Advanced カード:

Module 4.....PATHS

用途: 経路の数え上げ

Standard カード: RPATH

Useful カード: NLEG

Advanced カード: PCRITERIA, SS

Module 5.....GENFMT

用途: 散乱振幅, および他の XAFS パラメータの計算

Standard カード:

Useful カード: CRITERIA

Advanced カード: IORDER, NSTAR

Module 6.....FF2CHI

用途: 最終出力の計算

Standard カード: DEBYE

Useful カード: CORRECTIONS, SIG2

Advanced カード:

これらの各カードのデータの使い方を上記の表と同順序で次の節で記述する。各記述は、下記の形式で統一してある:

◆ カード名 引数のリスト

種別

種別は、*Standard*、*Useful* または *Advanced* のいずれか。引数のリストは、そのカードに対して有効な引数を簡潔に列挙してある。平文での記述は、引数とその使い方を詳細に説明してある。カード使用の実例は、以下のようになる:

* brief description of the example * (注釈行) 使用例の簡潔な記述

CARD argument list

2.2 主制御用カード

本節で説明するカードは特定のモジュールに関連したものではなく、FEFF における計算全体を通じて用いられるものである。ATOMS カードは吸収原子とその環境を指定するために用いられる。(仮に原子座標が不明な場合は、OVERLAP カードを用いて近似的なポテンシャルを構築することが出来る)。この構造情報なしには計算は不可能である。CONTROL カードを用いると FEFF プログラムの一部を選択的に実行することが出来る。PRINT カードは各モジュールが出力するファイルを制御する。

◆ ATOMS

ATOMS カードに続いて、各原子の直交座標 (Å 単位) と原子の種類毎に割り当てたポテンシャル指標 (ipot) を一行ずつ入力する。POTENTIAL カードの項も参照。FEFF と共に提供されている Bruce Ravel によって書かれた補助コード ATOMS を用いると、結晶学的データから ATOMS リストを生成することが出来る。詳細は、ATOMS に関する文献を参照されたい。

```

ATOMS
  * x      y      z      ipot      SF6 molecule
  0.0     0.0     0.0     0         S K-shell hole

  1.56    0.00    0.00    1         F 1st shell atoms
  0.00    1.56    0.00    1
  0.00    0.00    1.56    1
  -1.56   0.00    0.00    1
  0.00   -1.56   0.00    1
  0.00    0.00   -1.56    1

```

◆ CONTROL ipot ixsph ifms ipaths igenfmt iff2chi *Standard*

CONTROL カードを使うと、1 個または複数のプログラムモジュールを別々に実行できる。各モジュールに対してスイッチがある：0はそのモジュールを実行しない、1は実行を意味する。全てのモジュールを連続して実行することも、モジュールを一つずつ実行する事も可能であるが、全てのモジュールを順番に実行しなければならない。モジュールをスキップすることはできない：CONTROL 111001 は間違いである。既定値は、CONTROL 111111、つまり6つのモジュールを全て実行する。

* 例 1

* 自己無撞着ポテンシャル、位相シフトとfmsだけを計算する

```
CONTROL 1 1 1 0 0 0 ipot ixsph ifms ipaths igenfmt iff2chi
```

* 例 2

* paths, genfmt と ff2chiを実行; pot, xsph, fmsは実行しない

* この例では、前のモジュールはすでに実行されており

* 多重散乱経路の追加を行う

```
CONTROL 0 0 0 1 1 1 ipot ixsph ifms ipaths igenfmt iff2chi
```

◆ **PRINT** pspot pxsph pfms ppaths pgenfmt pff2chi *Standard*

PRINT カードは各モジュールがどの出力ファイルを出力するかを決める。既定値は、各モジュールに対し出力レベル 0 である。それぞれの出力ファイルの詳細は第 3 章を参照。

* crit.dat と feffNNNN.dat ファイルを最小出力に追加

```
PRINT 0 0 0 1 0 3
```

各モジュールの出力レベルは、Table 2.1 にまとめられている。

◆ **TITLE** title_line *Standard*

タイトル行は 10 行まで記述することができる。一行当たり 75 文字まで。タイトル行の先頭の空白 (スペース) は削除される。

```
TITLE Andradite (Novak and Gibbs, Am. Mineral 56, 791 1971)
```

```
TITLE K-shell 300K
```

◆ **END** *Useful*

END カードは FEFF によって読まれる 'feff.inp' ファイルの終わりを意味する。END カード以降のデータはすべて無視される。END カードが無い場合、入力ファイルの全行が読みこまれる。

```
END ignore any lines in feff.inp that follow this card
```

(ENDに続く"ignore any lines in feff.inp that follow this card"の記述は無視される)

◆ **RMULTIPLIER** rmult *Useful*

すべての原子座標が与えられた値 rmult 倍される。これは、格子間隔を調整するのに有用である。例えば、単位胞内の各原子における座標の格子定数を 1 に規格化した値で表す場合に有用である。既定値 rmult=1

* 距離を1%増加

```
RMULTIPLIER 1.01
```

◆ **CFAVERAGE** iphabs nabs rclabs *advanced*

CFAVERAGE カードがあると、吸収原子が複数の配置を占める場合、それらに対する平均計算が実行される。ここでは位相シフトが同一散乱原子では一定であるということを仮定している (phase shift transferability)。これは、通常 EXAFS では成り立つが、XANES では正しくないかもしれない。

CFAVERAGE カードは、*idwopt* > 0) した場合のみ DEBYE カードと両立する。

iphabs

配置の平均化を行う吸収原子の種類を指定するポテンシャルの指標 (ポテンシャル 0 も許容される)

nabs

‘feff.inp’ ファイルにおいて最初の *nabs* 個までの *iphabs* で指定された吸収原子に対して平均化を行なう。CFAVERAGE カードを用いる時、入力ファイル ‘feff.inp’ で *iph* = 0 を使う必要はない。しかしながら、*iph* = 0 を使う場合は、*iph* = 0 と *iph* = *iphabs* に対しては同じ元素のポテンシャルを指定しなければならない。*nabs* を 0 以下の値に指定した場合は、*iphabs* 型のすべての吸収原子に対して平均化が行なわれる。

rclabs

‘feff.inp’ で許される大きな原子リストから小さな原子リストを切り出して作るための半径。現在、リストの最大の大きさを決めているパラメータ *natxx* は 100,000 であるが、これを増やす事もできる。あまりに原子リストを大きくし過ぎると経路探索モジュールが停止してしまう。小さな原子リストを切り出すには *rclabs* として 1,000 以下と設定すべきであり、もし、計算しようとしているクラスターが元々 1,000 以下の原子数の時は単純に *rclabs* = 0 とすればすべての原子を含む。

既定値は *iphabs* = 0, *nabs* = 1, *rclabs* = 0 (*rclabs* = 0 は無限のクラスターサイズを考慮することを意味する)。

*average over all atoms with *iph*=2 in feff.inp with less than 1000 atoms

(原子数が1000以下のfeff.inpファイルでポテンシャル指標が2のすべての原子について平均化を行う)

CFAVERAGE 2 0 0

◆ OVERLAP *iph*

advanced

OVERLAP カードは原子座標が不明、または特定できない場合、重なりを持つ原子ポテンシャルを近似的に構築するために用いられる。ATOMS カードの後に原子座標のリストがあれば OVERLAP カードは不要である。ATOMS カードと OVERLAP カードの両方があると FEFF8 は停止する。OVERLAP カードは重なりを持つ原子のポテンシャル指標 (*iph*) からなり、この後に改行してリストがつづく。このリストには、重なりを持つ原子のポテンシャル指標、重なりを持つ原子の個数、重なりを持つ原子までの距離が含まれる。以下に示す例は OVERLAP リストの使い方の実例である。このカードは、構造がほとんど未知である複雑な物質の最初の 1 回散乱 XAFS 計算に有用である。

OVERLAP カードを使って構築された配位構造が (物理化学的に) 現実的かどうかを検証しなければならない。殻 (シェル) の中の代表的な原子と重なり合う最近接原子を全て指定することが特に重要である。散乱振幅を決める上で最も重要な因子は散乱体の原子番号であるが、良い散乱ポテンシャルを得るには、化学的にほぼ正しい配置を指定しなければならない。したがって、散乱原子の配位環境をできるだけ

け正確に指定する事が重要である。注記:OVERLAP カードを用いる場合は, FMS または SCF カードを使用できない。また, 経路探索モジュールを呼び出す事も出来ず, SS カード (2.6 節参照) を用いて, 明確に 1 回散乱経路を指定しなければならない。

*例 1 簡単な利用のケース(銅において中心原子と最近接原子の近似的な重なりを決定。

OVERLAP 0 determine overlap for central atom of Cu (中心原子について重なりを決める)

* iphovr novr rovr (ポテンシャル指標 ipot, 配位数, 距離)

1 12 2.55266

OVERLAP 1 determine approximate overlap for 1st shell atoms

(第一シェルの原子について重なりを決める)

* iphovr novr rovr

0 12 2.55266

*例 2 より厳密な使い方

(Cu 原子の第三配位シェルについて近似的な重なりを決定する)

OVERLAP 3

0 1 2.55266 ipot, number in shell, distance (ポテンシャル指標, シェル内の数, 距離)

1 4 2.55266

2 7 2.55266

2 6 3.61000

2 24 4.42133

表 2.1 各モジュールの出力ファイルを制御する出力レベル

module	print levels
pot	0 'pot.bin' と 'log1.dat' のみ出力する . 1 'misc.dat' を追加で出力する . 2 'pot.dat' を追加で出力する . 3 'fpf0.dat' を追加で出力する . 5 'atomNN.dat' を追加で出力する .
xsph	0 'phase.bin', 'xsect.bin', 'log2.dat' のみ ; LDOS カードと共に 使われる場合は 'ldosNN.dat' と 'logdos.dat' を追加で出力する 1 'psisqNN.dat' と 'aXAFS.dat' を追加で出力する . 2 'phase.dat' と 'phmin.dat' を追加で出力する . 3 'ratio.dat' を XMCD 規格化の為に追加で出力する
fms	0 'fms.bin'
paths	0 'paths.dat' のみ出力する 1 'crit.dat' を追加で出力する . 3 'fbeta' ファイル (平面波 $ f(\beta) $ 近似) を追加で出力する . 5 'crit.dat' のみ出力し , 'paths.dat' は出力しない . (これは大きな計算で , 重要な 経路を探すときに有用)
genfmt	0 'list.dat', 'feff.bin' に書かれた曲面波重要性基準の 2/3 以上のすべての経路 . 1 'feff.bin' に書かれた経路を保存する .
ff2chi	0 'chi.dat' と 'xmu.dat' 1 'sig2.dat' を Debye-Waller 因子とともに追加で出力する ; 2 'chiNNNN.dat' (各経路の $\chi(k)$) を . これは大きな計算のときすぐにディスクを いっぱいにする . 'ffffNNNN.dat' (Matt Newville の FEFFIT プログラム用入力ファイル) を追加で 出力し , そして , 'chiNNNN.dat' ファイルは出力しない .

2.3 POT: 散乱ポテンシャル

最初に , 相対論的 Dirac-Fock 原子コードを用いてあたかも各原子が空間的に孤立して存在するように考
えて , 各原子の自由原子ポテンシャルを計算する . 散乱ポテンシャルは , 自由原子の密度をマッフィンテ
イン近似の範囲内で重ね合わせ (Mattheiss 表現) , 励起状態に対する Hedin-Lundqvist/Quinn 自己エネ

ルギーを組み込んで計算する。重なりのないマッフィンティン半径は理論計算された Norman 半径から自動的に決定される。一般に重なりのないマッフィンティン球を用いるより良い結果を与えるので、デフォルトでは、自動的にマッフィンティン球を重ねる (AFOLP カードを参照)。FEFF8 は、最初の一回目は Mattheiss の方法を用いて、小さなクラスター内での電子状態密度、電子密度とフェルミ準位を順次計算し、二回目以降は反復計算することで自己無撞着なポテンシャルを計算することも出来る。

XAFS スペクトルは、フェルミ準位の閾値を基準にしている。この量は SCF 法によって最もうまく求められる (1eV の範囲内)。もしくは (正確さは落ちるが、より高速に) FEFF7 で用いられているのと同様に、Mattheiss 法の間領域 (訳者注:空間を一定の原子半径を持つ球で分割した場合に、どの原子にも属さない領域が生じるがこれを中間領域“Interstitial”とよぶ。) の平均密度にある電子ガスの結果より推定可能である。絶対エネルギースケールは内殻空孔が有る場合と無い場合の系に対する全エネルギーの原子計算から得られる。原子配置と内殻空孔寿命は計算に組み込まれている。そして、平均自由行程は自己エネルギーと寿命の寄与を考慮して平均中間領域ポテンシャルの虚数部から決定される。

ポテンシャル計算では、入力として、原子の原子番号と吸収原子に対する内殻空孔の型だけが必要である。原子に特定の (一意の) ポテンシャルの重なりを計算するには、隣り合う原子の位置を (各原子の直交座標のリストから) 指定するか、あるいは、2.2 節で述べた OVERLAP カードを用いて原子間の重なりを明確に指定しなければならない。

時間を節約するために、プログラムは、吸収原子の最近接原子の配置を計算における標本の座標 (サンプリング座標) として用いて、その最近接原子の特定ポテンシャルと重なりを持った原子ポテンシャルを 1 回だけ計算する。したがって、各標本原子 (サンプリング原子) の近傍 (配置) は妥当なもので無ければならない。

◆ AFOLP folpx

Standard

このカードはマッフィンティン近似によるポテンシャルの不連続の効果を減らすために、指定した最大値 (既定値 folpx=1.15) まで、すべてのマッフィンティンの重なりを自動的に作る。自動的な重ね合わせ操作はデフォルトで実行され、非常に不均一な物質に対し有効である。典型的な重なり度の値は 1.0 から 1.3 の間である。手動で調整したい場合は、FOLP を使用する。自動的な重ね合わせ操作はデフォルトで実行される; 重なりを作らない場合は、AFOLP の引数を 1.0 を指定すればよい。

* touching muffin-tins; do not use automatic overlapping (マッフィンティンについて; 自動重なりを行わない)

AFOLP 1.0

◆ EDGE label s02

Standard

EDGE カードは HOLE カードと同等の機能を有するが、対応する整数の指標を指定する必要はない。単に空孔のラベル (文字) を用いれば良い: 'NO' ... 空孔無し, 'K' ... K 殻, 'L1' ... L_1 殻, 等々。非常に浅い吸収端、例えば M 殻そしてより外殻の計算については十分に検証されていない; こういった問題に遭遇した場合は、原著者にご連絡下さい。HOLE カードでの場合と同様にラベルの代わりに整数の指標を用いることも出来る。この場合、HOLE カードで使える全てのコメントは EDGE カードに対しても有効である。例えば、 S_0^2 を 0.1 以下と指定すると、 S_0^2 は原子の重なり積分から計算される。

* L1-shell core hole, $S_0^2 = 1$

EDGE L1 1.0

◆ HOLE ihole s02

Standard

HOLE カードは, hole (空孔) コード指標と振幅減衰項 S_0^2 を含む. S_0^2 の入力値が 0.1 以下のとき, S_0^2 は原子の重なり積分から計算される. S_0^2 の実験値は, 典型的には 0.8 から 1.0 の間である. HOLE カードを省略すると, 既定値として, ihole = 1 (K 殻), $S_0^2 = 1$ となる. 空孔のコード (ihole) は, 表 2.2 に示してある.

FEFF は完全に充填された殻の吸収を計算するよう設計されている. 価電子の吸収をシミュレートすることは可能であるが, その結果の信頼性は高くない. 価電子帯の吸収を計算する必要が生じ, 困難に遭遇した場合は, 原著者に連絡されたい.

ihole > 4 では, 内殻空孔の寿命のパラメータ (γ_{ch}) が FEFF プログラムに組み込まれておらず, $\gamma_{ch}=0.1$ eV と設定されている. これは, 終状態における損失が自己エネルギーに支配されるためである. 微調する場合は, EXCHANGE カードを用いる ($\gamma_{ch} = 0.1 + 2 \cdot vi0$).

* K-shell core hole, S02 estimated by overlap integrals

HOLE 1 0.0

◆ POTENTIALS

Standard

POTENTIALS カードの後ろは改行して, 続いてそれぞれの原子に対するポテンシャル指標のリストを記述する. ポテンシャル指標 ipot は, 位相シフトの計算に使用するポテンシャルの指標である. これは次の形式で入力される:

* ipot Z [tag lmax1 lmax2 xnatph]

必要とされるリストの引数は, 特定ポテンシャル指標 ipot と原子番号 Z である. tag は六文字以下で 'paths.dat' 出力ファイル内の特定ポテンシャルを示すのに用いられる. オプションとして lmax1, lmax2 が, SCF ポテンシャル (XSPH) と全多重散乱計算 (FMS) の角運動量基底の計算の上限に用いられる. もし, 負の値が lmax1, lmax2 のどちらかに設定されると (例えば, lmax1 = -1), FEFF は自動的に原子番号によって決まる既定値 lmax (atomic) を用いる. 最後のオプション xnatph は, 結晶性物質の単位胞中の特定ポテンシャルの化学量論定数を指定するのに用いられる. これは Fermi 準位の計算に役立つ. 無限に大きな固体の場合, xnatph = 0.01 (既定値) が吸収原子に対し妥当である.

吸収原子には, 特定ポテンシャル指標 0 を指定しなければならない. ポテンシャル指標は単なるラベルであり, 順序は関係ない. ただし, 吸収原子の指標は 0 とし, 数字をとばしてはならない (指標 ipot に 3 を使う場合, 予め ipot が 1, 2 となるものが必ずなければならない).

時間節約のため, 同一の特定ポテンシャル (ipot) をもつ原子群に対しては, 原子リスト中の最初の原子を代表の配置として, 原子ポテンシャルの重なりが一回だけ計算される. したがって, 最初にある原子の周辺環境が代表的なものであることが重要である. これが上手くいかないと, 不正確なポテンシャル,

位相シフトを与えるので, XAS の結果も良くない.

計算時間の節約のためには, 原子の与えられた殻 (シェル) に対するポテンシャルは以前に計算された殻のものが同じであると仮定すれば良い場合が多い. 例えば, Cu の場合, 中心原子とその第一殻に対してのみポテンシャルを決定し, 第一殻のポテンシャル ($ipot = 1$) を全ての高次の殻に適用するのは良い近似となる. しかし, このような近似の妥当性はそれぞれの場合について検討しなければならない.

* molecular SF6 Sulfur K edge, $lmax1=default$, $lmax2=3$ (spdf basis)

POTENTIALS

* ipot	Z	tag	lmax1	lmax2	
0	16	S	-1	3	1
1	9	F	-1	3	6

表 2.2: 利用可能な空孔のコード.

index	edge	index	egde	index	egde	index	egde
0	NO	7	M3	14	N5	21	O5
1	K	8	M4	15	N6	22	O6
2	L1	9	M5	16	N7	23	O7
3	L2	10	N1	17	O1	24	P1
4	L3	11	N2	18	O2	25	P2
5	M1	12	N3	19	O3	26	P3
6	M2	13	N4	20	O4		

表中の edge 欄は, EDGE カードで使われる表現で書かれている. 指標 0, NO は, NOHOLE カードの項で書かれている空孔無しのオプションである.

◆S02 s02

Standard

S02 カードは, 振幅減衰因子 S_0^2 を指定する. S_0^2 を 0.1 以下に指定した場合には, S_0^2 は原子の重なり積分から計算される. S_0^2 の実験値は, 一般的には 0.8 から 1.0 の間である.

S_0^2 の値は, HOLE, あるいは EDGE カードで指定することもできる; しかし, S02 カードを用いた方が 'feff.inp' ファイル中のこのパラメータの意味がより明確になる.

* FEFF自身にS02を計算させる

S02 0.0

◆FOLP ipot folp

Useful

FOLP カードはマッフィントン半径にどの程度の重なりを持たせるかを指定するのに用いる. 非常に異方性が高い場合には AFOLP カード (重なりの既定値=1.15) を用い, FOLP カードは特殊な場合 (例えば水素または AXAFS (atomic XAFS) を計算する等) に限って注意深く使用することを推奨する. 一般的には 1 から 1.3 の値が使われるべきだが, 水素原子に対しては 0.8 を使うことを勧める. FOLP カードが特定のポテンシャルの型に対して用いられると, AFLOP カードは無視される.

* +20% overlap of muffin tin with unique potential 1 (特定ポテンシャル1についてマッフィントンの重なりを20%大きくする)

* -20% overlap of muffin tin with unique potential 2 (特定ポテンシャル2についてマッフィントンの重なりを20%小さくする)

FOLP 1 1.2 ! adjust overlap to fit AXAFS

FOLP 2 0.8 ! use 0.8 for hydrogen

◆RGRID delta

Useful

ポテンシャルと位相シフト計算に用いられる動径部分のグリッド (目盛間隔) は次式で与えられる.

$$r(i) = \exp(-8.8 + (i-1) \cdot \text{delta})$$

ここで, $\text{delta} = 0.05$ が既定値である. 多くの場合, 既定値で十分である. しかし, 非常に高いエネルギーで原子バックグラウンドの収束に関して問題 (バックグラウンド曲線が上向きになる) が起こったり, 非常に大きな原子に対して位相シフトの収束に関して問題が生じることがたまにある. 収束の問題が起こった場合は, delta の値を 0.03 または 0.01 と小さくした方が良い. delta 値を小さくすると, 計算時間は長くなる (計算時間は $1/\text{delta}$ に比例) が, 上記の問題は解決する. このオプションは (孤立) 原子状態でのバックグラウンド計算の収束をテストしたり, 改良するのに有用である.

RGRID 0.03 ! 高エネルギーにおけるバックグラウンドをより正確に計算するためにグリッドを小さくする

◆SCF rfms1 [lfms1 nscmt ca nmix]

Useful

このカードは FEFF の自動化された自己無撞着ポテンシャル計算を制御する. したがって, rfms1 以外のパラメータはオプションである. このカードが省略された場合は非自己無撞着 (で重なりのある原子の) ポテンシャルで全ての計算が行なわれる. 既定値は, $\text{lfms1} = 0$, $\text{nscmt} = 30$, $\text{ca} = 0.2$ である.

rfms1

これは自己無撞着ループで全多重散乱計算をするクラスターの半径を与える. 一般的には, rfms1 で決められる球内に 30 個の原子が必要である. 通常, この値は FMS カードで用いられる rfms の値よりも小さく, しかも, 第 2 配位の半径よりも大きくなければならない.

lfms1

固体に対しては既定値の 0 と設定する; この場合, 半径 rfms1 で定義される球は状態密度が計算される原子上にある. 分子に対しては 1 と設定する. これにより, 計算時間が節約される. 1 と設定すると固体に対しては不正確なポテンシャルを与える. $\text{lfms1} = 1$ の時, 球の中心は吸収原子に置かれる.

nscmt

この値により, ポテンシャルを再計算する繰り返し回数の最大値を指定する. $\text{nscmt} = 0$ の場合, 非自己無撞着なポテンシャルとフェルミエネルギーの見積もりを与える. 値 1 は, やはり非自己無撞着ポテンシャルを計算するが, フェルミエネルギーは LDOS の計算からより高い信頼度で計算される. 0 または 1 以外の場合, nscmt の値は自己無撞着ループの繰り返し回数の上限を指定する. 通常, 10 回の繰り返しで自己無撞着となる.

ca

収束を加速する因子。FEFF では Broyden 反復法のアルゴリズム(訳注:古い電荷密度と新しい電荷密度を混合する方法の一つ)を用いて自己無撞着に達するので、この ca は繰り返し計算の1回目の時のみ必要。典型的な値は 0.2 であるが、収束に問題がある場合、より小さな値を用いると良いかもしれない。新しいフェルミ準位から新しい密度が計算され、その後、1回目の繰り返しにより計算された密度は $\rho_{next} = ca * \rho_{new} + (1-ca) * \rho_{old}$ である。ca = 1.0 だと、非常に不安定になるので使うべきではない。

nmix

nmix は、Broyden アルゴリズムを開始する前に、何回混合アルゴリズムを用いた繰り返し計算を行うかを指定する。f-元素を含む物質の SCF 計算は、収束しないかもしれない。我々は、Pu の計算において、そのような問題に遭遇した。けれども、ca = 0.05 で電荷密度の混合計算アルゴリズムにおいて 10 回繰り返しを行った後に Broyden アルゴリズムを開始すると、SCF 手順は収束した。

* Automated FMS SCF potentials for a molecule of radius 3.1 Angstroms (半径 3.1 の分子の自動 SCF 計算)

SCF 3.1 1

* To reach SCF for f-elements and UNFREEZEF we sometimes had to use (f 電子の計算で SCF を収束するために UNFREEZEF とともに使わなければならない方法)

SCF 3.7 0 30 0.05 10

◆UNFREEZEF

Useful

f 電子系の多くの適用例において、SCF ポテンシャルを良好に収束させるには、f 電子の密度を原子計算に対する値に固定するのが、多くの場合よいことを見出した。これは、FEFF8.2 では既定値になっている。依然として f-DOS を FEFF8.00 や 8.10 と同様に自己無撞着的に計算したい場合は、UNFREEZEF を使うと良い。

* f 電子を SCF 計算で使う

UNFREEZEF

◆INTERSTITIAL inters vtot

Advanced

中間隙(中間領域あるいは格子間)のポテンシャルや密度の構成は INTERSTITIAL カードを使うと変更できる。inters = ipot + 2*irav + 6*irmt の関係がある。ipot = 1 は、吸収原子の周辺だけが 'feff.inp' ファイルで指定されている時に有用である。irav と irmt は、種々のオプション計算を実装するために付け加えられたもので、0 以外の値を使うべきではない。

ipot

中間領域ポテンシャルを見出す方法を定義する: ipot = 0 (既定値)の場合、'feff.inp' ファイル

中の拡張クラスター全体に渡って平均を取り, 中間領域ポテンシャルを計算する. `ipot=1` では, 吸収原子の回りから局所的に中間領域ポテンシャルを計算する.

`irav`

これもまた中間領域ポテンシャルの見つけ方を変更する. 0(既定値)では, V_{int} を求める式が, $rav=r_{nrm}$ で作られる. 1 では, $rav = (r_{mt}+r_{nrm}) / 2$ で作られる. 2 では, $rav = r_{mt}$ で作られる.

`lrm`

0:マッフィンティン半径に対する Norman 規定(既定値) 1: マッフィンティン半径で接合するようにするように設定する.(使ってはならない.)

`vtot`

`vtot` は $ratmin^3$ で規格化された原子当たりの体積 ($vtot = (\text{volume per atom}) / ratmin^3$). ここで, $ratmin$ は吸収原子の最短結合距離である. この量は 'feff.inp' ファイルで指定された拡張クラスターの全体積 (中間領域の密度の計算に必要) を定義する. $Vtot \leq 0$ のとき, 全体積は Norman 球の体積の和として計算される. それ以外のときは, $totalvolume = nat * (vtot * ratmin^3)$; ここで nat は, 拡張クラスター中の原子の数である. したがって, $vtot = 1.0$ は, NaCl のような立方晶のとき妥当である. INTERSTITIAL カードは (例えば ZnS 構造をもつ) 開放系で有用である.

* ZnS 構造に対する中間領域密度を改善する

* $vtot = (\text{unit_cell_volume} / \text{nuMber_of_atoms_in_unit_cell}) / ratmin^{**3} = 1.54$

INTERSTITIAL 0 1.54

◆ION `ipot ionization`

Advanced

ION カードはポテンシャル指標 `ipot` で指定された原子の全てをイオン化する. 負値や非整数値は許されるが, イオン化傾向が 2 以上もしくは -1 以下の場合, 物理的に意味のない結果を与えることがある. SCF カードを用いた電荷移動の計算の経験によれば, 形式酸化数に比べて `ionization` を 5 - 10 倍小さくすることを勧める. ポテンシャルが自己無撞着ならば ION カードは, 通常必要無い. しかし, このカードはクラスターの全電荷を指定するのに用いることが出来る. この場合, クラスター中の全ての原子に同じイオン化度(全イオン化度を原子数で割った値)を用いる事を勧める. 例えば, Br_2 のような二原子分子では, 完全に緩和した電子配置は散乱原子上に形式イオン化数 1 を持っている. 電荷移動の故に実際のイオン化の度合いはずっと小さい. 非自己無撞着計算では, 既定の (イオン化してない) 散乱ポテンシャルは, 経験的にイオン化したものより優れていることが多いが, 結果は両方でチェックすべきである. ION カードが無い場合の既定値は, 原子がイオン化していない状態である.

* Simulates effective ionization for formal valence state +1 (形式価数+1 で有効なイオン化のシミュレートを行う)

* ipot, ionization

ION 1 0.2

◆ SPIN ispin [x y z]

Advance

このカードは (x, y, z) 方向に沿ったスピンのスピン依存計算の型 (ispin) を指定する時用いる。デフォルトでは、 z 軸にそったスピンが仮定される。既定値 ispin = 0 は、スピンに依存しない計算に使われる。ispin = 1 と ispin = -1 は XMCD 計算で使われる。一方、ispin = 2 と ispin = -2 は、スピン偏光 LDOS 及び SPXAS の計算で用いられる。

スピンの依存する計算については、4.4 節で詳説する。

2.4 XSPH: 断面積と位相シフト

相対論的雙極子行列要素 (alpha form) は、原子の内殻と規格化された連続状態の波動関数から計算される。偏光依存性はオプションで雙極子演算子に挿入できる。散乱位相シフトはマッフィンティン半径でのマッチングで決定される。さらに、 l -投影状態密度はこのモジュールで計算出来る。しかし、これは有限のクラスター計算であり、非球面補正を加えていないため、精度面では劣る。

◆ ELLIPTICITY ellipticity x y z

Useful

このカードは POLARIZATION カードと共に用いられる。ellipticity は楕円偏光の二つの直交方向の電場振幅の比である。非磁性物質では比の絶対値だけが重要である。現在のコードでは、XMCD または XNCD カードと共に使われる時のみ、右回り、左回りの区別が可能である。値 0 が直線偏光、値 1 が円偏光に対応し、既定値は値 0 である。

x, y, z は、入射ビーム方向を指定するゼロでないベクトルの座標表示である。このベクトルは、偏光ベクトルに対しほぼ垂直である必要がある。

* Average over linear polarization in the xy-plane (xy平面内の直線偏光を平均する)

ELLIPTICITY 1.0 0.0 0.0 -2.0

◆ POLARIZATION x y z

Useful

このカードは、入射ビームの電場の方向、あるいは楕円偏光の場合には楕円の主軸を指定する。 x, y, z は 0 でない偏光ベクトルの座標表示である。直線偏光の場合には、ELLIPTICITY カードは必要ない。POLARIZATION カードが省かれた場合、球平均された XAFS 計算が行われる。

偏光は経路の縮退を減らす、計算時間が余分に掛かるので注意が必要である。偏光方向を対称軸にとれば、計算は速くなる。

POLARIZATION 1.0 2.5 0.0

◆ MULTIPOLE le2 [l2lp]

Useful

どの多重極子遷移を計算に取り込むかを指定する。雙極子のみ: le2=0 (既定値)、雙極子と四重極子

($l_2=2$), 双極子と磁気双極子 ($l_2=1$).

更なる入力欄 l_2p は, $L \rightarrow L+1$ ($l_2p=1$) と $L \rightarrow L-1$ ($l_2p=-1$) の双極子遷移に由来する個々の寄与を計算するのに使われる. 偏光依存データにおいては交叉項(直交性)があり, それは $l_2p=0$ の時のみ計算されるので注意.

MULTIPOLE 2 0 *combine dipole and quadrupole transitions. (双極子と四重極子の遷移を組み合わせる)

MULTIPOLE 0 -1 *calculate dipolar $L \rightarrow L-1$ transitions ($L \rightarrow L-1$ 双極子遷移を計算する)

◆LDOS e_{min} e_{max} e_{imag}

Useful

角運動量を投影された状態密度は, 現在のところ既定の 84 点に固定された標準グリッド上で規定されている. e_{min} と e_{max} は LDOS 計算における最小および最大エネルギーである. e_{imag} は, 計算に用いられるポテンシャルの虚数部である. これは, 半値幅 e_{imag} の LDOS のローレンツ広がりと同値である. e_{imag} が負の場合, プログラムは自動的にそれをエネルギーステップの 1/3 に設定する. 出力は, 再び "ldosNN.dat" ファイルに書き出される. LDOS の出力データを得るには, CONTROL の 2 番目の引数を 1 にして 2 番目のモジュールを実行しなければならない. もし, 84 点で不足するならば, エネルギー領域を 2 つに分けて 2 回プログラムを実行すればよい. LDOS カードは XANES の解釈に際して状態密度を調べるときに, あるいは自己無撞着ループが失敗したり, 非常におかしな結果が得られたときに, 非常に有用である. 結晶の場合, 有限のクラスターサイズにより, LDOS は常に広がりを持ったものになる.

```
*      emin  emax  eimag
LDOS  -20    20    0.2
```

◆EXAFS [x_{kmax}]

Standard

EXAFS カードは EXAFS 計算の k の最大値を設定するのに用いられる. 既定値は 20 \AA^{-1} である. 現在プログラムは, より大きな k 値まで計算できるが, それには, "dim.h" ファイルの dimension の値を増やして FEFF を再コンパイルすることが必要である. 大きな k に対する計算では, RGRID カードを使ってステップ(目盛間隔)を小さくしなければならないだろう.

EXAFS 25

◆XANES [x_{kmax} x_{kstep} e_{step}]

Standard

XANES カードは, (孤立) 原子のバックグラウンドと絶対エネルギーを含む吸収端近傍の構造の計算に用いられる.

現状では計算は, フェルミ準位より上の (広域) 連続状態に限られている. したがって束縛状態は一般に含まれない; しかし, 分子においては, 真空準位より下でもマッフィンティンのゼロより上の弱い束縛状態は共鳴として現れる. 絶対エネルギーは, Dirac-Fock-Desclaux の孤立原子計算を用いた原子の全エネルギー計算に基づいている. この近似の確度は, 小さい Z では数 eV で, 大きな Z では数百 eV に達

する。すべてのパラメータはオプションである。デフォルトでは、このカードが無ければ XANES の計算は行われない。

オプションのパラメータは、XANES 計算出力のエネルギーメッシュ (目盛間隔) を指定するのに用いられる。xkstep は、吸収端から離れた位置での k グリッドのサイズを指定する。xkmax は、XANES 計算の k の最大値を指定する。FMS 計算は $k = 6$ を超えると確度が落ちる;したがって、大きな k では (例えば $k = 20$) FMS を止めなければならない。吸収端において、グリッドはエネルギーステップ estep 間隔で等間隔である。既定値は、 $xkstep = 0.07$, $xkmax = 8$, $estep = \gamma_{ch}/4 + v_{i0}/2$, ここで、 v_{i0} の値は、2.3 節で説明された EXCHANGE カードで与えられたものである。

* finer grid for XANES calculation (XANES計算のための細かいグリッド)

XANES 6. .05 .3

◆DANES [xkmax xkstep estep] *Advanced*

吸収 f'' を計算するかわりに、固体効果を含む X 線散乱強度 f' を計算する。XANES カードの場合と同様の形式で指定して、特定の吸収端やグリッドからの寄与を計算する。このカードは、まだ実験段階である。

◆FPRIME [emin emax estep] *Advanced*

吸収端から十分遠い (原子パートのみの) X 線散乱因子 f' を計算する。エネルギーグリッドは、emin と emax の間ではエネルギー間隔 estep において等間隔である。このカードは、DANES カードによる計算結果において、他の吸収端からの寄与を見出だすのに必要である。今後これは自動化される予定。全散乱振幅は、 $f'(Q,E) = f_0(Q) + f'(E) + if''(E)$ と書ける。双極子近似において f' と f'' は Q に依存しないが、四重極子遷移が加わると、この法則はくずれる。このことは現状では無視されており、'fpf0.dat' ファイル内で $f'(E) = \text{DANES (edge)} + \text{FPRIME (all other edges)} + \text{total energy term}$ と定義される。また、 $f_0(Q)$ は 'fpf0.dat' ファイルの中でテーブル化されている; f'' は FPRIME によって電子単位で出力され、全 f' を得るのに使われる。 f' に対する全エネルギー補正は、'fpf0.dat' ファイルの最初の行に Cromer-Liberman 形式で、より正確には、Kissel-Pratt 形式で与えられている。参考文献としては、弾性散乱振幅に関する我々の論文を参照されたい。

◆XES [emin emax estep] *Advanced*

指定されたグリッドに対して(座標間隔で)、非共鳴 X 線発光スペクトル(XES)を計算する。XES は、占有 DOS と比較することができよう。

◆XMCD or XNCD [xkmax xkstep estep] *Advanced*

いずれかのカードを使うことで、X 線円二色性 (出力は、磁気と自然の両方を含む) が計算できる。このコードは、XANES カードと全く同じように指定された吸収端とグリッドから XMCD と XNCD を計算する。

XNCD は、特別な型の結晶において双極子 - 四重極子の交差項の寄与に起因し、伝搬方向により符号を反対に変える (そのためには ELLIPTICITY カードを使う)。これは、対称性の低い非磁性体でも生ずる。

XMCD (双極子と四重極子) は, X 線の伝搬方向の変化によって符号を変えないし, 非磁性体では 0 である. この効果は, スピン軌道相互作用により, 直円の偏光が, X 線の伝搬方向あるいは反対方向のスピンを持つ電子をより多くの放出することによる. このように, XMCD 計算には, スピンに依存する計算を使うことが重要である.

◆RPHASES

Advanced

このカードが存在すると, 複素数値の位相シフトではなく, 実数値の位相シフトが用いられる. 計算結果の精度は高くない. このオプションは, 他の計算プログラムや計算の診断に用いる実数値の散乱位相シフトを得るために作られたものである. 位相シフトは PRINT カードを用いて出力ファイル 'phaseNN.dat' に書き出される. RPHASES カードがある場合は, これらは実数値位相シフトとなる.

◆RSIGMA

Advanced

このカードが存在すると, 自己エネルギーの虚数部は無視される. このことは, XANES 領域の計算において有用である. なぜならば, Hedin-Lundqvist の自己エネルギーの虚数部は, この領域に於ける損失を過剰に評価する傾向があるからである.

2.5 FMS: 全多重散乱

このモジュールは, 吸収原子を中心にしたクラスターに対して全多重散乱 XANES 計算をする. したがって, このクラスター内のすべての多重散乱経路は無限回数まで加えられる. これは XANES 計算には有用であるが, 通常 EXAFS の解析には用いられない. FMS は $k = (l_{\max} + 1) / r_{ml}$ を超える領域で精度が低下する. マッフィンティン半径 r_{ml} はほぼ 1\AA なので, これは 4\AA^{-1} に相当する.

◆FMS rfms lfms2 [minv toler1 toler2 rdir]

Standard

吸収原子を中心にした半径 rfms の球内の全多重散乱を計算する. もし FMS カードを用いない場合は, 多重散乱経路展開が用いられる.

rfms は POT を除くすべてのプログラムでクラスター半径として使われる. 特に, LDOS と FMS の中で, および経路検索計算の下限値として使われる. 一般的に, XANES 計算を収束させるには, クラスター内に 501 - 150 個の原子を必要とする. FMS プログラムは指定されたクラスターの中のすべての多重散乱経路を足し合わせる. このクラスター内の原子数は既定値では 87 個に制限されているが, FEFF8 ソースコードファイル付属の 'dim.h' ファイルの中のディメンジョンパラメータ nclusx をマニュアルで増やせば, 最大のクラスターサイズを変更することが出来る. もし, クラスター中に nclusx 個以上の原子が存在するならば, FEFF はクラスターサイズを減らし, 警告を出す.

EXAFS 解析では一般に $k = 20$ まで計算するが, FMS の結果は高い (光電子) エネルギー領域においては正確ではない. したがって, FEFF8 で EXAFS 計算を行う場合は, FMS と XANES カードは用いるべきでない. しかし, 下記の例で示すような EXAFS 計算でも, 自己無撞着ポテンシャルを計算することが望ましい.

*calculate EXAFS with SCF potentials and paths to R=6 angstroms (SCF ポテンシャルを用い, R=6+の経

路の EXAFS 計算)

CONTROL 1 1 1 1 1 1

*FMS

SCF 3.1

RPATH 6.0

EXAFS

2.6 節で説明した RPATH の値を rfms よりも大きく設定した場合、経路検索は FMS で用いているクラスターの外を経由し、これを LDOS と XANES の FMS 計算に加える:

$$G_{tot} = G_{fms} + G_0 t_i G_0 + G_0 t_i G_0 t_j G_0 + \dots$$

ここで、経路上の少なくとも一つの原子 i は FMS クラスターの外にあり、RPATH の値は LDOS、FMS および経路探索モジュールの半経路長の最大値である。この近似は正確であるとは限らず、注意して用いるべきである。

多重散乱展開は XANES エネルギー領域で収束しないことがある。したがって、LDOS と XANES に経路を加えるのは避けるべきであり、RPATH は rfms よりも小さくすべきである。一回散乱経路のみを加える (NLEG 2) のは通常 FMS の収束性をチェックするのうまく働く。しかし、2 回散乱を加える (NLEG 3) と XANES ではしばしば非常に悪い結果をもたらす。したがって、RPATH は EXAFS には有用であるが、XANES では経路展開が安定な場合にのみ有用である。

オプションの引数 lfms2 は、FMS がどのように実行されるかを定義する論理フラグであり、SCF カードにおけるフラグ lfms1 と似ている。既定値 0 (固体に対して用いる) では、それぞれの代表的なポテンシャルの周りの、サイズが rfms のクラスターの FMS が計算される。lfms=1 (分子に対して用いる) では、FMS は吸収原子の周りのクラスターサイズ rfms に対して一回だけ計算される。このフラグを適切に使うとかなりの時間の節約になる。

例えば、仮に 40 原子より小さい分子について FMS を計算する場合、nph+1 個の逆行列は必要ない。lfms1=1 とすることで、計算時間が (nph+1) 分の 1 に短縮される。ここで、nph は POTENTIAL カードで指定された特定ポテンシャルの数である。

一般的な FMS カードの使用例では、lfms2 = 0 を用いる。例えば、

FMS 6.0 ! XANES と LDOS では、約 100 原子のクラスターが必要

RPATH 8.0 ! 通常 rpath < rfms を使う

NLEG 2 ! 6Å と 8Å の間で 2 経路 (一回散乱) を加える

半径 4.0 Å で 30 原子以下の分子では、以下の様に lfms2 = lfms1 = 1 を用いることが望ましい

FMS 5.0 1

RPAHT -1

オプションの minv 指標は、計算で用いられる FMS アルゴリズムを指定する。既定値 (minv = 0) では、FMS 行列の逆変換は LU 分離を用いて実行される。しかし、100 原子以上のクラスターに対して LU 分離よりも高速に動作する代替 FMS アルゴリズムが、いくつか設計された。(FEFF8.2 リファレンスを参照)。

我々は, Lanczos 反復法 ($\text{minv} = 2$) を強く推奨する. この手法は, 堅牢で計算速度が3倍かそれ以上速い. Broyden アルゴリズム ($\text{minv} = 3$) は, 更に高速だが信頼性に欠け, しかも, FMS 行列が大きな固有値を持つ時には, 収束しない場合がある.

`toler1` オプションは, 反復と Broyden アルゴリズムを停止する限界値を指定する. 既定値 0.001 は, LU 分離と線幅の範囲で一致する結果を与える.

`toler2` オプションは, 行列 Gt の行列要素が `toler2` で指定された値 (既定値は 0.001) 以下の時, 0 に設定する.

`rdirec` オプションは, 原子間距離が `rdirec` 以上の時, 行列 Gt の行列要素を 0 に設定する.

最後にあげた 2 つの引数は, 行列 Gt において 0 となる要素を多くし, 反復と Broyden アルゴリズムをより高速に動作させる. 例えば, Lanczos アルゴリズムで大きな S_i の計算をするとき, 我々は以下の設定を用いる.

```
FMS 29.4 0 2 0.001 0.001 40.0
```

◆DEBYE `temp` `thetad` [`idwopt`]

Useful

詳細は, 2.8 節の全文を参照. FMS に対する温度の効果は, 各自由伝搬関数に $\exp(-\sigma^2 k^2)$ を掛けることで近似され, これは一回散乱に対して正しい DW 因子を与える. 多重散乱において DW 因子は正確ではないが, その寄与は温度因子, および, 平均自由行程の両方によって小さくなる. また, FMS モジュールを走らせる場合は, XANES のみ計算することが可能であるが, その場合, この温度効果の近似的な取り扱いはおそらく妥当である.

2.6 PATHS: 散乱経路の列挙

このコードは, 複数の経路重要度判定フィルターにより, すべての重要な多重散乱経路を経路の長さの小さい方から順に探索し, 経路を構築するアルゴリズムを使用している. 経路は 'feff.inp' ファイルの原子座標のリストから決定される. 等価な経路 (幾何学的対称, 経路逆対称, 空間反転対称に基づく) を判定する有効な縮退度判別チェッカーが用いられる. 丸め誤差を排除するために縮退チェッカーは厳格に設計されており, 時おり 2 つの縮退した経路を縮退していないとして扱うこともある. これらの誤差は小数点以下第 3 位か 4 位 (0.001Å 以下) に現れるが, 安全機構が実装されており, 経路が失われることは無い. もちろん, 完全に FMS クラスタ内に入るすべての経路は, 自動的に経路探索リストから除かれる.

重要な経路を選ぶ判断基準として, 少しずつ正確さを増しながら, 各経路の振幅を見積もっていくという手法をとっている. 最初のフィルターは, 経路検索モジュールの塊 (`heap`: ヒープ) フィルターと保持 (`keep`: キープ) フィルターで, 経路が探索される際に用いられる. 経路がより分けられた後に, 平面波近似 (多重散乱経路に対しては, 曲面波補正を加えてある) に基づき, 約 30%まで正確な平面波フィルターが適用される. そして, 最終的に, 残りの全経路に正確な曲面波フィルターが適用される.

◆PCRITERIA `keep-criterion` `heap-criterion`

Advanced

これらの基準は, CRITERIA カードで述べられたのと同様に, 経路の数を制限する. しかし, これらは経路探索の中で使用され, 探索の際中に重要でない経路を抹消する. 経路探索基準 (`pcrit's`) は経路の縮

退度を考慮していないので、上で述べた CRITERIA カードの曲面波および平面波基準よりもかなり信頼性が低い。これらの経路探索基準 (keep と heap) は、デフォルトでは使用されない、これらは非常に長い計算の場合のみ慎重に用いることを推奨する。

keep-criterion は、現経路の χ の振幅 (平面波近似で) を見て、それを同じ有効経路長をもつ 1 回散乱経路と比較する。この基準値を設定するには、予想される最大の縮退を考慮し、平面波基準をこの数で割ること。例えば、fcc の Cu において、大きな r の経路の典型的な縮退は 196 で、最小の縮退は 6 である。したがって、保持 (キープ) 基準として 0.08% は、pw 基準の 2.5% に対しては適当である。

heap-criterion は、経路探索が全ての経路をヒープ (部分的に整頓されたデータ構造) に入れる際に経路を選別し、それらを全経路長が増加する順に取り出していく。ヒープから取り出された各経路は、修正され、それから検索アルゴリズムの一部として再度検討される。ヒープフィルターは、経路が更なる考慮に値する十分な振幅を有するかどうかを決定するのに用いられる。ここである経路を削除出来れば、その経路から派生する経路を全て無視出来るので、時間の大きな節約につながる。このテストは、少なくとも 4 legs (経路要素) の経路が考慮されるようになるまでは実行されない。したがって、一回散乱や三角 (2 および 3 legs) 経路は、常にこのテストを通過する。経路のほんの僅かな部分のみがこの基準で使われるため、適当な値がどれくらいであるかを予測するのは難しい。これを使うには (経路のヒープが満杯になり、rpath を制限しても効果が無いときのみ必要である)、短い rpath で実行した 'crit.dat' ファイルの結果を吟味し、それからヒープ基準を使ってみるのが良い。将来的には、我々がこのフィルターを改良できたらと考えている。

これらの基準を使う前に、'crit.dat' ファイル (経路のファイル出力オプション 1 を使う。表 2.1 参照。) 中の出力結果を吟味して欲しい。この出力結果には、critpw フィルターを通過した全経路の critpw, keep factor, heap factor の値が書かれている。

既定値: このカードが無い場合、ヒープおよびキープ基準は 0 に設定され、これは、計算のこの時点において何の選別も行われなことを意味する。

* fcc Cu had degeneracies from 6 to 196, so correct for this by

* dividing pw-crit of 2.5% by 30 to get 0.08 for keep crit. Check this

* empirically by running with pcrits turned off and studying crit.dat.

* After studying crit.dat, choose 0.5 for heap crit. (fcc銅は6から196の縮退を持っているので、2.5%のpw基準を30で割って、0.08のキープ基準を得るのが正しい。これを実地経験的にチェックするには、pcritsをオフにしてプログラムを実行し、crit.datファイルを吟味する。crit.datファイルを吟味して、ヒープ基準の0.5を得る。)

PCRITERIA 0.08 0.5

◆RPATH rpath

Useful

RPATH カードは、与えられた経路の最大有効距離 (経路の半分に相当する) rpath を決める。RPATH は、FEFF7 コードの RMAX カードと同じである。名前の変更は、MS 経路展開の最大距離と FMS 計算の最大距離を明確に区別するために行った。一般に、rpath は EXAFS 計算で、計算する経路の数の上限を設定するためだけに必要とされる。rpath は多重散乱経路の全経路長の半分であることに注意せよ。これをあまり大きな値にすると、経路探索モジュール中のヒープが満杯になってしまう。既定値は最近接距離の

2.2 倍である。多重散乱展開は吸収端に近くなると不安定になるので、経路展開は EXAFS のときのみ、または、XANES、LDOS 計算の診断の目的にのみ用いるべきである。XANES 計算に FMS を用いると、MS の寄与が無いより良い結果が得られる。rpath は R 空間で大きな R の値でのみ寄与する長い経路を取り除くので、このカードは、EXAFS 解析には特に有用である。

* include MS paths with effective length up to 5.10 Ang (有効距離が5.10+まで長さの多重散乱経路を含む)

RPATH 5.10

◆SS index ipot deg rss *Advanced*

SS カードは、原子構造が分からないが、原子間距離と配位数を知っていて、近似的な EXAFS への寄与を知りたい時、OVERLAP カードと共にのみ用いることが出来る。したがって、経路探索はこの場合用いることができない。その代わりに、ユーザーは明確に 1 回散乱経路とその縮退度を指定しなければならない。OVERLAP カードは、SS カードで用いるポテンシャルを構築するのに使われなければならない。パラメータは殻 (シェル) の指標であり、'feffNNNN.dat' ファイル名に用いられるラベルである。特定ポテンシャル指標 ipot は、散乱原子の特定ポテンシャルを指定し、deg は 1 回散乱経路の縮重退度 (配位数) を指定する。rss は、中心原子までの距離のパラメータである。

この情報は、'paths.dat' ファイルに書き込むために用いられ、ATOMS カードが用いられるときは必要無い。ATOMS とともに SS 経路を構築するには、NLEG 2 カードを使えば良い。

* index ipot deg rss generate single scattering results (一回散乱の結果を出力する)
SS 29 1 48 5.98 parameters for 19th shell of Cu (銅の第 19 シェルのパラメータ)

2.7 GENFMT: XAFS パラメータ

それぞれの経路に対して、このコードは Rehr と Albers の散乱行列アルゴリズムを用いて、有効散乱振幅 (f_{eff} 、プログラム名 FEFF はこれに由来する。3.2.4 節を参照)、全散乱位相シフト、および他の XAFS パラメータを計算する。一旦散乱の位相シフトと経路が決定されれば、この計算には他の入力はいらない。

◆CRITERIA critew critpw *Useful*

多重散乱経路の数は非常に急速に増大するので、できるだけ多くの経路をふるい落とす必要がある。幸いなことに、多くの多重散乱経路は小さな振幅しか持たず、無視できることがわかっている。FEFF8 では、考慮すべき経路の数を制限する種々の判断基準を設けてある。これらの基準は、全エネルギー領域に亘る $\chi(k) \cdot dk$ の積分として定義される経路の重要性に基づいている。吸収端の非常に近くではこれらの経路を制限する判断基準は十分に検討される必要があり、場合によっては EXAFS に用いられる値よりも小さくすべきである。

critew は全曲面 (curved wave: 湾曲) 波計算に対するカットオフである。一般的な曲面波計算は完全な球面波 (spherical wave) 計算を必要とし、これには経路あたり数秒の CPU 時間を要する。critew の既定値は 4% であり、これは最大経路の振幅の 4% を越える平均振幅を持つどんな経路も χ の計算に用いら

れることを意味している。基準 `critcw` は、GENFMT で使用される。XAFS パラメータの計算は既に完了しているため、これは計算時間を節約するためではなく、ディスクスペースの節約と、解析をしやすくするために使われる。各経路に対する `critcw` の値は、モジュール GENFMT によって書き出される 'list.dat' ファイルに書き込まれる。

`critpw` は χ に対する平面波 (plane wave) 近似に対するカットオフである。これは計算が非常に速く、経路探索で用いられる。`critpw` の既定値は 2.5 であり、これは最大振幅経路の 2.5% 以上の平均振幅に、どんな経路も、縮退因子を含めて (平面波近似において)、保持されることを意味する。この基準に合わないどんな経路も 'paths.dat' ファイルには書き出されず、この経路に対して XAFS パラメータを計算する必要は無い。`critpw` の既定値は `critcw` の値よりも小さくする。それはいくつかの経路が平面波計算のときよりも全曲面波計算でより重要になるからである。平面波の見積もりは非常に速いので、これを用いてできるだけ多くの経路を選別することが望ましい。(モジュール PATHS によって書かれる) 'crit.dat' ファイルを見れば、各経路に対して、基準をパスする `critpw` が分かる。

これらの重要な因子を計算する方法は FEFF8 では改良されているので、たとえいくつかの経路に対する値が以前のバージョンから多少変わっても心配することは無い。(既定値 `critcw` = 4%, `critpw` = 2.5%)

CRITERIA 6.0 3.0 *critcw 6%, critpw 3%

CRITERIA 0 0 * 全ての経路を使う (cw and pw criteria turned off)

◆NLEG nleg

Useful

このカードは散乱経路の数を `nleg` までに制限する。もし、`nleg` が 2 ならば一回散乱のみが見つけられる。既定値は、`nleg` = 8 である。

* 一回散乱経路のみ (つまり、2legの経路)

NLEG 2

◆IORDER iord

Advanced

モジュール GENFMT で用いられる近似の次数。FEFF では次数 2 を標準として用いていて、これは次数 $1/(pR)^2$ の項まで正確である。そして、これは Rehr-Albers 定式化で 6x6 の散乱行列に相当する。1 回散乱は、この次数までは厳密に計算される。この 6x6 近似は、われわれが試行した全てのケースにおいて、数%以内で正確である (すなわち、高次項は結果に対して数%以上の影響はない)。しかし、 M_{IV} 殻やそれより大きい殻では行列要素のカップリングに対し次数をもっと増やす必要があるだろう。既定値を変えるには、Rehr-Albers の論文とモジュール GENFMT の構造を熟知している必要がある。そうするには、FEFF ソースコードのサブルーチン `setlam` に書いてある説明に従うこと。`iord` は、`setlam` での処理のために渡される。より高次の計算を行いたい場合は、コード中のパラメータ `lamtot` を変える必要があるかもしれない。GENFMT で使われているアルゴリズムの詳細については、J. J. Rehr と R. C. Albers による論文(付録 C の参考文献リスト参照)を参照のこと。 M_{IV} やより高次の吸収端では、次のようなエラーメッセージが出るかもしれない: `Lambda array overfilled`。その場合、IORDER -70202 (10×10 行列) で再度計算のこと。

* change iorder for M4 calculations

IORDER -70202

◆NSTAR

Advanced

このカードがあるとき, GENFMT は 'nstar.dat' ファイルに有効配位数 N^* を書きこむ. N^* は SEXAFS 計算で偏光依存性を補正するために $\cos^2(\theta)$ の重みを配位数にかけたものである.

2.8 FF2CHI: XAFS スペクトル

モジュール FF2CHI は, XAS スペクトル $\chi(k)$ または μ を計算する. この計算では, 3.2.4 節で記述されたひとつまたはそれ以上の経路の XAFS パラメータが用いられ, 全ての FMS の寄与が含まれる. 一回散乱および多重散乱の Debye-Waller 因子は, たとえば相関 Debye モデルを用いて, 計算される. このプログラムからの出力は XAFS の全スペクトルであり, オプションにより各経路からの XAFS への寄与を個別に取り出すことも可能である. フィルタリング, Debye-Waller 因子, および他の補正に関する多くのオプションが利用できる.

◆DEBYE temperature Debye-temperature [idwopt]

Standard

Debye カードは, 相関 Debye モデルを用いて各経路に対する Debye-Waller 因子を計算するのに用いられる. このモデルは, 均一な系に最も適したものであり, そこでは極めて正確である. 注記: 不均一系では, このモデルは単に近似値を与えるにすぎず, 容易に 2 倍か, それ以上違ってくる. 温度はケルビン単位. もしこのカードがある場合は, 相関 Debye モデルの Debye-Waller 因子は, SIG2 カードの DW 因子と 'list.dat' ファイル (もしあれば) の DW 因子との和となる.

*Debye-Waller factors for Cu at 190 K with correlated Debye model (相関 Debye モデルを用いた銅の 195K における計算)

DEBYE 190 315

規定値では idwopt = 0 となっており, 相関 Debye モデルが EXAFS の Debye-Waller 因子の計算に用いられる. これに加えて FEFF8 では, 物質中の調和力定数の情報に基づき DW 因子を計算する 2 つのモデルが用意されている. Idwopt = 1 の場合, Debye-Waller 因子の計算に, 運動方程式 (EM) が用いられる. idwopt=2 の場合, 改良相関アインシュタインモデルによる反復法 (RM) が用いられる. どちらの方法も分子動力学シミュレーションよりも速く, そして反復法は運動方程式法よりもはるかに速い. しかし, 運動方程式法はいくぶん反復法よりも正確な結果を与える. 固体 Ge やある種の生物系物質のような四面体構造の場合には, これらの FEFF8 で追加された方法は相関 Debye モデルよりも優れているようである. EM 法と RM 法は共に, 別途のパラメータ入力 (力学定数) が必要であり, 両者の完全な記述は Anna Poiarkova の学位論文 (FEFF プロジェクトの web サイト <http://FEFF.phys.washington.edu> 参照) と関連する文書で得られる.

*Calculate Debye-Waller factors for Cu at 190 K with equation of motion

DEBYE 190 0 1

◆CORRECTIONS real-energy-shift imaginary-energy-shift *Useful*

最終的に得られる $\chi(k)$ に対して, エネルギーシフトの実部は E_0 を動かし, 虚部はその幅を広げる. 実エネルギーシフトの実部は, FEFF のフェルミ準位の見積もりの誤差を補正するのに有効で, 虚部は実験の (エネルギー) 分解能や内殻空孔寿命の誤差の補正をするのに用いられる. フェルミ準位におけるこの誤差は, 自己無撞着計算では 1 eV, 重なりをもった原子ポテンシャルでは約 3 eV である. 虚部のエネルギーは一般的に, 装置 (関数) による広がり補正, または FEFF で計算される平均自由行程の補正として使われる. これは単に, すべての 'feffNNN.dat' ファイルの結果を結合するモジュール FF2CHI のみに影響する. このカードはフィッティングの段階で有用である. なぜなら, 全体の XAFS パラメータの計算をやり直すことなく, 簡単にエネルギー補正が出来て, 結果を見ることが出来るからである. 注記: 結果は EXCHANGE カードで得られたものほど正確ではない. どちらも eV 単位で与えられる. (2.3 節の EXCHANGE カードについても参照)

*Reduce E0 by 3.0 eV and add 1 eV of broadening (full width) (E0 を低エネルギーに 3.0eV シフトし, (全幅で)1eV 広げる)

*This will only affect module 4, ff2chi (これはモジュール 4 の ff2chi にのみ影響を与える)

CORRECTIONS 3.0 1.0 real shift, imag shift

◆SIG2 sig2 *Useful*

すべての経路で Debye-Waller 計算 (Debye カード参照) に使われたり加えられたりする包括的な (グローバルな: 計算全体に共通の) Debye-Waller 因子を指定する. この値は, 相関 Debye モデル値 (DEBYE カードが存在する場合) や, 'list.dat' ファイルに書き加えられた値に足し合わされる. 単位は \AA^2 . このカードは, 例えば構造の乱れによる Debye-Waller 因子を加える場合などに用いられる.

SIG2 0.001 add 0.001 globally to all DW factors (すべての DW 因子にすべての計算において 0.001 を加える)

第3章 入出力ファイル

様々なモジュールに必要な他のファイルは、'feff.inp' ファイルを用いて FEFF によって生成される。これらのファイルのいくつかは、モジュールへの入力データを変更するために、編集出来る。3.3 節を参照。いろいろな診断ファイルを得る為には 2.2 節の PRINT カードの項を参照のこと。3.1 節はこの構造を要約し、この章の残りはその構造をより詳細に記述する。

3.1 ファイル入出力モジュール

Module 0 RDINP

用途: 入力データの読み込み

入力ファイル: 'feff.inp'

出力ファイル: 'geom.dat' 'global.dat' 'modN.inp' (N = 1-6)

オプション出力: 'paths.dat' (SS カードが用いられた場合のみ)

解説: 'feff.inp' ファイルを読み込み、データに適切な操作を施し、結果をいくつかの出力ファイルに書き出す。これらは全てのモジュールで利用できる書式で書かれている。

Module 1 POT

用途: 光電子に対する埋め込み原子ポテンシャルを計算する。

入力ファイル: 'mod1.inp' と 'geom.dat' (これらは Module 0 で作られる)

出力ファイル: 'pot.bin'

オプション出力: 診断ファイル, (表 2.1 参照)

解説: 'mod1.inp' ファイルを読みこんで、光電子のポテンシャルを計算し、それを 'pot.bin' ファイルに書き出す。オプションとして POT は、ポテンシャルに関する情報について 'pot.bin' 以外に途中経過を示した診断ファイルを書く。

Module 2 XSPH

用途: 断面積と位相シフトの計算

入力ファイル: 'mod2.inp', 'geom.dat', 'global.dat' そして 'pot.bin'

出力ファイル: 'phase.bin' と 'xsect.bin'

オプション出力: 診断ファイル (表 2.1 参照), 'aXAFS.dat' と 'ldosNN.dat' (IDOS)

解説: XSPH はバイナリーファイル 'phase.bin' を書き出す。これは PATHS と GENFMT で必要とされる散乱位相シフトと他の情報を含む。原子断面積データは 'xsect.bin' ファイルに書かれ、最終モジュール (FF2CHI) で、全体の規格化に使われる。オプションで XSPH は、位相シフト計算に関する情報を含む他の診断テキストファイルを書く。

Module 3 FMS

用途: XANES と IDOS に対して全多重散乱を計算する。

入力ファイル: 'mod3.inp', 'global.dat', 'geom.dat', 'phase.bin'

出力ファイル: 'fms.bin'

他の出力:

解説: 全多重散乱アルゴリズムを実行する。FF2CHI モジュールのために、計算結果の出力

を 'fms.bin' ファイルに書きこむ。これには FMS からの $\chi(k)$ を含む。

Module 4 PATHS

用途: 経路の数え上げ(列挙)

入力ファイル: 'mod4.inp', 'geom.dat', 'global.dat', 'phase.bin'

出力ファイル: 'paths.dat'

他の出力: 'crit.dat'

解説: PATHS は, GENFMT に用いるため, また, 各経路の完全な記述のために, 'paths.dat' ファイルを書き出す。PATHS はオプションで他の診断ファイルを書く。ファイル 'crit.dat' ファイルを出力する。これは, 多数の経路を調べる時には, 特に有用である。また, 多数の経路を調べる時, このモジュールはオプションとして, 'crit.dat' ファイルのみを書き出し, 'paths.dat' ファイルは書き出さないこともできる。

Module 5 GENFMT

用途: 散乱振幅と他の XAFS パラメータを計算する。

入力ファイル: 'mod5.inp', 'global.dat', 'phase.bin', 'paths.dat'

出力ファイル: 'feff.bin' と 'list.dat'

他の出力:

解説: GENFMT は入力ファイルを読みこみ, 経路に関する全ての EXAFS 情報を含む 'FEFF.bin' ファイルと, それらについての基本的な情報を伝える 'list.dat' ファイルを書き出す。これらのファイルは, EXAFS 解析に関する FEFF の主要な出力である。'FEFF.bin' ファイルを自分のプログラムに読みこむためには, 例えばサブルーチン FEFFdt を用いよ。

Module 6 FF2CHI

用途: X 線スペクトルの計算

入力ファイル: 'mod6.inp', 'global.dat', 'list.dat', 'feff.bin', 'fms.bin', 'xssect.bin'

出力ファイル: 'chi.dat' と 'xmu.dat'

他の出力: 'chipNNNN.dat' と 'feffNNNN.dat'

解説: FF2CHI は, 'list.dat', 'fms.bin', 'feff.bin' を読みこみ, 'list.dat' で指定された経路から全 XAFS の 'chi.dat' を書きこむ。追加の指示は 'FEFF.iior' から FF2CHI に伝えられ, S02 やデバイ温度や他のいくつかのパラメータを, 全ての計算をやりなおすことなく変更できる。'list.dat' ファイルは考慮されるべき経路を変更するために直接編集できる。そして, 各経路に対する $\chi(k)$ を含む 'chipNNNN.dat' ファイルを必要に応じて書くことができる。もし, XANES, DANES, FPRIME, または XNCD カードのいずれかが指定されていると, FF2CHI は要求されたデータを 'xmu.dat' に書きこむ。様々な補正がこの時点で可能である。—— 上の入力カードを参照のこと。

'FEFF.bin' から読まれる経路数には内部制限 (1200 に設定) がある。この制限は, 過大な量のメモリーを使うことなしに, 通常の問題を取り扱えるように選択されている。もし, もっと多くの経路を使わなければならない場合には, FEFF ソースのサブルーチン ff2chi の中のパラメータ npx を変更すれば良い。この操作は, より多くのメモリーを必要とする。ただ, これまでそれが必要だったケースは経験していない。

3.2 出力ファイルに関する記述

3.2.1 中間出力ファイル

‘modN.inp’ と ‘ldos.inp’

この ASCII ファイルは、特定のモジュールについて、‘feff.inp’から抜き出した基本的情報を含む。それらは編集可能である。例えば、対称性が良い場合にこれらのファイルを編集する。

‘global.dat’

この ASCII ファイルは、偏光と配置平均に関する全体情報を含む。

‘geom.dat’

この ASCII ファイルは、経路探索における縮退削減のために、全ての原子のデカルト座標と 1 回衝突の情報を含む。

‘pot.bin’

あらゆる種類の原子の電荷密度とポテンシャル (SCF またはそうでない場合も)。このファイルは XSPH モジュールで用いられる。

‘phase.bin’

各特定のポテンシャルに対する散乱位相シフトと、‘xsect.bin’にある全断面積で規格化された相対論的雙極子行列要素を含むバイナリーファイル。これは、FMS、経路探索、および GENFMT で用いられる。

‘xsect.bin’

X線吸収に対する全原子断面積。これは ASCII ファイルであるが、フォーマットに対して非常に敏感である。情報は閲覧できるが、編集すべきではない。

‘ldosNN.dat’

NN 番目のポテンシャル指標に対する状態密度の l -投影成分。(LDOS カード参照)

‘fms.bin’

FMS 計算の結果を含む。全 XAFS、あるいは XANES を得るために FF2CHI で用いられる。

‘paths.dat’

経路探索モジュールによって書かれ、経路探索モジュールの判断基準に適合する全ての経路が記述してある。GENFMT で用いられる。経路ファイルは経路内の原子の直交座標、散乱角、パス (leg) の長さ、縮重度が書いてある。これを直接編集する為の詳細は 3.3 節を見よ。各タイプのポテンシャルの LDOS 計算で ‘pathNN.dat’ファイルが作られる。しかし、これらは使用後削除される。

‘crit.dat’

経路探索モジュール内のさまざまな評価基準に対する評価値が与えられる。

‘list.dat’

最終計算に使われる経路のリスト。XAFS パラメータが計算され、FF2CHI で使われる時に GENFMT によって書かれる。それは関心があるであろう曲面波の重要度の比率を含む。このファイルを直接編集する為の詳細は 3.3 節を参照。曲面波の重要度の比率は、特定の経路の、一番短い 1 回散乱経路に対する相対的な重要度である。

3.2.2 POT や XSPH からの診断ファイル

‘misc.dat’

クイック・リファレンス用の付加情報の記載されたファイル

‘phaseNN.dat’

各シェルに対する複素位相シフト

‘phminNN.dat’

$l = 0, 1, 2$ のみに対する位相シフトの実部. これらは ‘phaseNN.dat’ の小型版.

‘potNN.dat’

原子ポテンシャルと密度の詳細

‘atomNN.dat’

Desclaux の自由原子 NN の診断情報

3.2.3 主要な出力データ

‘chi.dat’

閾値 ($k = 0$) から始まる k , $\chi(k)$, $|\chi(k)|$ を含む標準的な XAFS データ. ヘッダーには, このファイルを作るためにどのモデルが使われたかを特定する十分な情報を含む.

‘xmu.dat’

ファイル ‘xmu.dat’ は, XANES と XAFS 両方のデータ μ , μ_0 , そして

$\tilde{\chi} = \chi \mu_0 / \mu_0$ ($edge + 50eV$) を, 絶対エネルギー E , 相対エネルギー $E - E_f$, 及び 波数 k の関数として含む.

‘feff.bin’

あらゆる経路に対する XAFS に関して, すべての情報を含むバイナリーファイル. これは, 以前の ‘feffNNNN.dat’ ファイルの置き換えたものである. feffNNNN.dat は現在も PRINT カードを使って作成可能である. もし, このファイルを自分の解析パッケージに用いる場合は, その読み方の例として FEFFdt サブルーチン中のコードを用いよ.

‘feffNNNN.dat’

これらのファイルを得るには PRINT オプションを使わなければならない. nn 殻ごとに決まる k と有効散乱振幅と位相シフトデータが含まれる: k , ϕ_c , $|F_{eff}|$, ϕ_{eff} , 減衰因子, λ , $\text{Re}(p)$. これらが必要であれば, FF2CHI の PRINT オプションで 3 より大きい数を使う事. そうすれば, ‘feff.bin’ を読んで, かつて見慣れたのと全く同じ形式で ‘feffNNNN.dat’ ファイルが書き出される.

‘fpf0.dat’

トムソン散乱強度 $f_0(Q)$ と全エネルギー項からの f' に対する一定の寄与

‘ratio.dat’

XMCD の総和則規格化の為の比 $\mu_0(E)$, $\rho_0(E)$ そしてそれらのエネルギーに対する比.

3.2.4 EXAFS および XANES 公式の変数

k 単位 \AA^{-1} で表される波数. $k = (E - E_f)^{1/2}$ ここで E はエネルギー, そして E_f は電子ガスモデル理論を使って, 中間領域の平均電荷密度で計算したフェルミ準位である.

$\chi(k)$

$$\chi(k) = S_0^2 \Re \sum_{shells} \frac{NF_{eff}}{kR^2} \exp(-2r/\lambda) \sin(2kR + \phi_{eff} + \phi_c) \exp(-2k^2\sigma^2)$$

ϕ_c 中心原子の全位相シフト, $\phi_c = 2\delta_{i,c} - l\pi$

F_{eff} 各シェルに対する EXAFS 公式の有効曲面波散乱振幅

ϕ_{eff} 各シェルに対する位相シフト

\Re 中心原子の全損失因子, $\Re = \exp(-2\text{Im}(\delta_c))$

R 中心原子から各シェルまでの距離

N 各シェルの平均配位 (原子) 数

σ^2 各シェルの位置 R からの平均二乗揺らぎ

λ \AA 単位で表した平均自由行程, $\lambda = 1/|\text{Im } p|$

k_f 中間領域の平均電荷密度のフェルミ運動量

$p(r)$ 局所的運動量, $p^2(r) = k^2 + k_f^2(r) + \Sigma - \Sigma_f$

$\Sigma(E)$ エネルギー E でのエネルギー依存自己エネルギー, Σ_f はフェルミエネルギーにおける自己エネルギー.

$\mu(E)$ 全吸収断面積

$\mu_0(E)$ 埋め込み原子バックグラウンド吸収

3.3 中間出力ファイルを用いたプログラム制御

'feff.inp'ファイル中の CONTROL カードや他のオプションに加えて, さまざまなモジュールで読み込まれるファイルの中の幾つかのパラメータは変更することができる. 例えば, 'paths.dat'を編集する事によって, 好みの経路を作ることができる. また, 'list.dat'を編集する事で最終結果における Debye-Waller 因子を自由に変える事ができる.

ユーザーは, 計算実行の準備を速やかに, また時には便利に行うために, 幾つかのファイルを編集することもできる. 入力ファイルの形式に厳格なコードに対しては, すでに存在するファイルをテンプレートとして用いるのが最も簡単なやり方である.

3.3.1 'paths.dat' を用いる方法

経路を修正したり, 経路検索モジュールの最大は 8 経路要素 (leg, 散乱されて吸収原子に戻るまで何個の経路が存在するか +1) であるが, それを越えて新しい経路要素を作ることができる. 例えば, 遠い散乱原子による focusing 効果を決定するための経路を作ることができるであろう. 経路に対してどのような指標を使っても, それが 'feffNNNN.dat'ファイルに与えられるファイル名になる. 例えば, 指標 845 を選んだ場合, EXAFS のパラメータは 'feff0845.dat'に現われる. 長さ R の 1 回散乱経路を加える簡単な方法は, 中心原子が $(0, 0, 0)$ にあり, 散乱原子が $(R, 0, 0)$ にある 2-leg 経路を作ることである.

GENFMT には, 経路中の各原子の位置と特定ポテンシャルと文字指標が必要である. 角度と経路要

素 (leg) の長さは情報として出力される,そして自分自身で直接経路を作る時にはそれらを省略できる. ファイルのラベル行は必要である (これらをスキップするコードがある.これらがないと,誤った結果を得ることになるだろう.).

3.3.2 'list.dat' を用いる方法

これは chi を計算するために ff2chi が用いるファイルのリストである.それは, GENFMT によって書かれた経路, 曲面波重要度因子,それからユーザーが定義した Debye-Waller 因子を含んでいる.もし, Debye-Waller 因子を個々の経路について設定したい場合は,このファイルを編集して設定できる. FF2CHI はこのファイルの Debye-Waller 因子と,もしあれば, 相関 Debye モデル σ^2 と包括的グローバルな σ^2 の総和をとる.いくつかの特定の経路のセットを組み合わせた EXAFS 計算をしたい場合は,このファイルから不要な経路を削除してもよい.(注記:オリジナルを残しておくこと.さもなくば GENFMT をもう一度走らせなければならない.)

3.3.3 'geom.dat' を用いる方法

このファイルは,経路の対称性を利用するために,手動で編集出来る.NOGEOM カードの項を参照.

第 4 章 計算の戦略と具体例

4.1 一般的なコメント

散乱位相シフトの計算には自己無撞着,あるいは重なりを持った原子ポテンシャルが必要である。自己無撞着計算は,多くの時間がかかるが,XANES ではしばしば重要であり,特に大きな電荷移動を伴う場合には,必須であることが多い。自己無撞着計算が EXAFS に与える効果は小さいが,正確な E_0 を与える。これにより,EXAFS による距離の決定に際し重要なパラメータを減らすことができる。

それぞれの特定ポテンシャルに対する散乱位相シフトは,FMS,経路検索モジュール PATHS,および GENFMT の計算で必要となる。散乱位相シフトは PATHS における経路判定の重要性に基づいた選別に必要であり,GENFMT では XAFS パラメータ計算の基となる。この部分の計算は比較的遅いので,一回だけ計算し,経路や XAFS の検討には,その結果を用いるのが良い。

必要な経路を選別するために,PATHS は,散乱が予測されるすべての原子の位置情報を必要とする。もし,構造が全く未知の場合は,一回散乱の経路だけ明確に作ればよい。可能な経路の数は経路の全長とともに指数関数的に増大するので,短い全経路長から出発すると良い。そして,少数の経路(最近接からの散乱を表す)について調べ,次第に経路長を増やしていき,経路の重要度係数を調べ,フィルターを用いて経路の数を制限するようにすれば良い。この過程は自動化されていないので,もし,不注意に実行すると経路が多くなりすぎて解析不能に陥る。

最後に,GENFMT を用いて XAFS パラメータを計算し,FF2CHI を用いて結果を集積して $\chi(k)$ 曲線を作る。ここで,律速となるのは GENFMT で,FF2CHI は非常に高速である。したがって,Debye-Waller 因子,平均自由行程と E_0 のシフトなどのパラメータ,経路の様々な組み合わせ,配位数の探索には GENFMT の計算結果をあらかじめ保存しておいたものを用いて,FF2CHI モジュールだけを走らせるようにすればよい。

Debye-Waller 因子を修正する 3 つの方法がある。いずれも,モジュール FF2CHI だけに影響する。DEBYE カードは各経路に対する Debye-Waller 因子を計算する。SIG2 カードは各経路に対して,一定の Debye-Waller 因子を加える。そして,'list.dat' ファイルを編集し,特定の経路に対して指定した Debye-Waller 因子を加えることが出来る。これら 3 つの Debye-Waller 因子は加算されるので,もし DEBYE カードと SIG2 カードがあり,更に 'list.dat' ファイル上で Debye-Waller 因子を特定の経路に加えるならば,適用される Debye-Waller 因子は,これら 3 つの和となる。詳細は下記の文書を参照のこと。

モデルを大きく変更する場合は,位相シフト(これは一部物質の構造に基づいているが)を再計算した方がよい。位相シフトが変わった場合は常に,XAFS パラメータも再計算されなければならない。もし,経路フィルターを用いた場合は,経路リストも再計算されなければならない。

4.2 EXAFS 計算

4.2.1 SF₆ 分子

これは,FEFF を実行して EXAFS を得る最も単純な例である。たった 2 つの入力カードだけが必要であ

る.'chi.dat' ファイルだけが作られる.

TITLE Molecular SF6

POTENTIALS

```
*  ipot  z   tag
      0   16   S   absorbing atom must be unique ipot 0
      1    9   F
```

ATOMS

```
*  x     y     z     ipot
      0     0     0     0         S absorber
      1.56  0     0     1         6 F backscatters
      0     1.56  0     1
      0     0     1.56  1
      -1.56  0     0     1
      0     -1.56  0     1
      0     0     -1.56  1
```

4.2.2 固体

Cu 金属

Cu, fcc 金属, 4 殻. 補助プログラム *ATOMS* (Bruce Ravel 作) を使って, 結晶に対する原子座標リスト (ATOMS カード) が得られる. したがって, 長い原子のリストを与える代わりに, 短い 'atoms.inp' ファイルを示す. EXAFS フィッティングプログラムとの連結に関しては, 3 章または PRINT カードを参照されたい.

TITLE Cu crystal, 4 shells

*Cu is fcc, lattice parameter a=3.61 (Kittel)

*Cu at 190 K, Debye temp 315 K (Ashcroft & Mermin)

DEBYE 190 315 0

POTENTIALS

```
0 29 Cu0
1 29 Cu
```

ATOMS

Atoms list is generated using atoms.inp file below

Title Cu metal fcc a=3.6032

fcc ! shorthand for F M 3 M

rmax=11.13 a=3.6032

```

out=feff.inp      ! index = true
geom= true
atom
!  At.type      x      y      z
      Cu      0.0    0.0    0.0

```

YBCO High Tc superconductor

```

TITLE YBCO: Y Ba2 Cu3 O7 Cu2 core hole
CONTROL 1 1 1 1 1 1
PRINT 0 0 0 0 0 0

RPATH 4.5

```

POTENTIALS

```

*      ipot      z      tag
      0      29      Cu2
      1      8      O
      2      39      Y
      3      29      Cu1
      4      56      Ba

```

ATOMS

Atoms list is generated by atoms . inp file

```

title YBCO: Y Ba2 Cu3 O7 (1-2-3 structure)
space P M M M
rmax=5.2 a=3.823 b=3.886 c=11.681
core = Cu1
atom
! At.type      x      y      z      tag
Y      0.5      0.5      0.5
Ba      0.5      0.5      0.184
Cu      0      0      0      Cu1
Cu      0      0      0.356      Cu2
O      0      0.5      0      O1
O      0      0      0.158      O2
O      0      0.5      0.379      O3
O      0.5      0      0.377      O4

```

4.2.3 S_0^2 の見積もり

上記のすべての例は K 吸収端 (既定値) の計算例である。他の吸収端の計算には, EDGE (あるいは HOLE)カードを用いる。以下に示す 3 つの方法の 1 つを用いて $S_0^2=0$ に設定すると, これらのカードは原子計算から S_0^2 の見積もりを行う。

```
EDGE  L3    0.0
HOLE   4     0.0
S02    0.0
```

S_0^2 の結果は, 'chi.dat' または 'xmu.dat' ファイルに与えられる。 S_0^2 は, 内殻空孔の有無に応じて計算された内殻軌道の重なり積分の行列式の二乗である。内殻と価電子間の間隔はサブルーチン getorb を編集することで変更することができるが, 現状では最も化学的に合理的な値が既定値として設定されている。

4.2.4 吸収原子間の構造平均化

非晶質物質, あるいは通常の結晶から歪んだ物質では, 吸収原子 (同一の原子番号でも) は様々な周囲構造をもっている可能性がある。したがって, 同じ原子番号でもサイトの異なる原子について, あるいは 'feff.inp' ファイル内にあるすべての原子について平均化を行いたい場合がある。この操作は, 2.2 節の CFAVERAGE カードを使えば達成可能である。

4.2.5 自己無撞着の付加

自己無撞着性は, XANES 計算において重要である事はもちろんであるが, EXAFS においてもフェルミ準位をより高い信頼性で決定したり, 単一のエネルギーシフト E_0 でフィッティングするために電荷移動を考慮するのに有効である。これまでの経験では, 信頼できる EXAFS の位相シフトは, SCF カード用いることで得られることが分かっている。

```
SCF  3.8
```

上の例は, 固体や大きな分子に有効であるが, 原子数 30 以下の分子では lfms1=1 とすることでより高速に計算可能である,

```
SCF 10.0  1
```

詳細については, 2.3 節, 2.5 節の SCF と FMS カードの項を参照せよ。

4.3 XANES 計算

4.3.1 自己無撞着の必要性和更なる困難

通常, XANES 計算は EXAFS 計算よりも難しく, 通常より多くの時間と経験を必要とする. 幸い, FEFF8 は手順の多くのステップを自動化しており, 重要な全多重散乱項と自己無撞着の項を含んでいる. これは, FEFF7 における XANES への高次の経路展開アプローチを改良したものである. FEFF7 では, PCRITERIA カードの平面波基準より大きな振幅をもつ経路のみを許している. また FEFF7 では, 希薄電子ガスのフェルミ準位の見積りの誤差を補うために CORRECTIONS カードが必要であった. さらに, 良いスペクトルを得る為には, AFOLP, EXCHANGE, そして ION カードを用いる必要があるが, これらのカードは, 手動での制御ができない方法で散乱ポテンシャルの作り方を幾分変えてしまう.

FEFF8 の主な利点の一つは, SCF カードを使って自己無撞着なポテンシャルを作り出すことができる事である. また, SCF カードにより, より信頼性の高いフェルミ準位の見積りを与える (フェルミ準位の誤差はわずか数 eV なので, CORRECTION カードも用いる事ができる). したがって, FEFF8 は, 自動的に電荷移動も見積もることができる. ION カードはクラスターの全電荷を指定するためにだけ用いるべきである. AFOLP は一般に, より良い XANES を与え, 標準設定で実行される. FEFF7 では Pu 水和物に対して EXCHANGE 5 モデルを使用しなければならなかったが, 自己無撞着な FEFF8 では, 標準の EXCHANGE 0 で十分良い結果が得られる. したがって, 自己無撞着計算は, 多様な交換相関モデルに対しても, より近い結果を与える.

高次の多重散乱経路展開と PCRITERIA は, 多重散乱の収束が悪い場合には, 信頼度の低い XANES 計算を与えることがある (例えば, フェルミ準位近く). したがって, FEFF8 における FMS の導入は, LDOS や電子密度の計算には不可欠であり, XANES の経路計算の改善にしばしば有用である. 実際, LDOS 計算にはもっぱら FMS のみを用い, その収束をテストするのに経路展開を用いることを勧める. これには計算時間がかかるが, より信頼できる XANES 結果が導かれるだろう. 87 原子からなるクラスターに対する FMS 計算には, 通常, 他の 5 つのモジュールよりも計算時間とメモリーを要する. 結果は大きなクラスターで幾分良くなる. しかし計算は, 50 - 200 原子の系で収束し, 計算時間はクラスターの原子数の 3 乗に比例し, 急速に法外な量となる. 以下に, XANES 計算のための入力ファイルのいくつかの例を示す.

4.3.2 GeCl₄分子

これは Hartree, Kronig, そして Peterson (1934) が, 短距離秩序理論を用いて EXAFS の計算をした歴史的な分子である.

```
TITLE   GeCl_4   r=2.09 Å
```

```
NOHOLE
```

```
HOLE    1    1.0
```

```
RSIGMA
```

```
CONTROL  1  1  1  1  1  1
```

```
SCF      3.0  1
```

```
FMS      3.0  1
```

```

RPATH  1.0
XANES  8.0  0.05

```

```

AFOLP  1.30

```

POTENTIALS

```

* ipot  z  label
   0    32  Ge   3  3
   1    17  Cl   3  3

```

ATOMS

```

*   x      y      z      ipot  atom      distance
   0.0000  0.0000  0.0000  0    Ge
   1.2100  1.2100  1.2100  1    Cl
   1.2100 -1.2100 -1.2100  1    Cl
  -1.2100  1.2100 -1.2100  1    Cl
  -1.2100 -1.2100  1.2100  1    Cl

```

```

END

```

4.3.3 固体: XANES と LDOS

BN 結晶は硫化亜鉛構造を持っており、多重散乱展開がフェルミ準位近傍で収束しない例である。全多重散乱アプローチを用いることにより、実験と良い一致を得ることができる。

```

TITLE  BN cubic zinc sulfide structure

```

```

CONTROL  1  1  1  1  1  1

```

```

PRINT    5  0  0  0  0  0

```

```

SCF     3.1

```

```

HOLE    1    1.0  1=k edge, s0^2=1.0

```

```

EXCHANGE  0    0    1.0

```

```

LDOS    -20  10    0.5

```

```

FMS     5.1

```

```

RPATH   1.0

```

```

XANES   4.0

```

```

INTERSTITIAL  0  1.54

```

POTENTIALS

```

*   ipot  z  label  lmax1  lmax2

```

0	5	B	2	2	0.1
1	7	N	2	2	1
2	5	B	2	2	1

ATOMS

list generated by ATOMS program

title BN(zincblende structure)

space zns

a=3.615 rmax=8.0 core=B

atom

!	At. type	x	y	z	tag
	B	0.0	0.0	0.0	
	N	0.25	0.25	0.25	

4.3.4 絶対吸収断面積

絶対吸収断面積は出力ファイル 'xmu.dat' の以下の行にある . :

```
xsedge+100, used to normalize mu    2.5908E-04
```

ここで距離の単位は Å であるので、断面積もまた Å² で与えられる。もしこの規格化定数を 4 列目、または 5 列目の値に掛ければ、断面積が Å² 単位で得られる。しばしば、絶対断面積は barn で報告されるが、換算は簡単である (1Å² = 100Mbarn)。

4.4 スピンに依存する計算

4.4.1 全般に関する説明

これらの計算は、今のところ自動化されていない。コードは、スピン変数に関して自己無撞着でなく、相対的なスピンの並びや振幅は、ovrlp サブルーチンを編集して指定しなければならない。振幅の既定値は、getorb サブルーチン内に設定されている。強磁性 (全てのスピンの向きが同じ) のスピン秩序が既定値として仮定されている。これは以下に述べる総和則に対する補正には十分妥当である。この場合の XANES の結果には疑問の余地があるが、他のプログラムで得られた結果に比べると良好であることが多い。したがってこのコードは、Fe K 吸収端の XMCD において、XANES と EXAFS の両方で、他の計算や実験と比べて、最も良い結果が得られる。

我々のコードを用いてスピンに依存した計算を行う際には、間違いを起し易い。Alexei Ankudinov に問い合わせるのが、最も良いと思われる。しかしながら、独力でそれらをやりたい人のために、以下にスピン依存計算について記述する。我々は、FEFF の将来のバージョンにおいて、スピン依存計算を自動化することを計画している。

スピン依存計算に適応するために、SPIN カードが FEFF に追加された .ispin 変数の値は、次のように対応する:

ispin	意味
-2	下向きスピンの SPXAS と LDOSを計算
2	上向きスピンの SPXAS と LDOSを計算
-1	下向きスピンの XMCD 計算を行う
1	上向きスピンの XMCD 計算を行う

表 4.1: SPINカードで取られる ispin 変数の値

XMCD 信号を得るには、2 つの 'xmu.dat' ファイルのデータを結合する必要がある。それを行うための簡単なプログラム 'spin.f' が FEFF のウェブサイト上で公開されており、後ページでも記載してある。

これらのサブルーチンは、ユーザーによる修正が必要である:

getorb

スピン振幅の既定値がこのサブルーチンに設定されている。近似として、原子の Hund 則をもちいて、d 元素と f 元素の値を設定する。スピン 1/2 が、s 元素と p 元素に仮定されている。これは XMCD 計算にはあまり影響しない。しかし、これらの要素に対して有限積分補正を得るためには、ゼロで無い値が必要である。このコードを編集して、再コンパイルすることで、スピン振幅をリセット出来る。

ovrlp

中心原子に対し相対的に、原子密度を重ね合わせ全磁化密度 (total density magnetization) を構築する。(中心原子の磁化密度 (density magnetization) の符号は、SPIN カードで規定される。) このサブルーチンを使うにあたって、コードが強磁性体に設定されていることに注意されたい。このサブルーチン中には、反強磁性体と常磁性体の例がコメント文として記述されている。今後のバージョンでは、POTENTIAL カードに 7 番目のカラムを加えるなどして、'feff.inp' 中で相対スピン方向を指定することになるだろう。現状では、磁化を重ね合わせないので、中間領域ではゼロである。これは、反強磁性体と f-元素の強磁性体では問題ないが、d-元素の強磁性体では、重要な補正が必要となる。

スピンの依存するポテンシャルは、均一な電子ガスに対する von Barth-Hedin 計算を用いて、スピン依存密度から計算される。

我々は、スピン依存のマッフィンティンポテンシャルを構築するのに、粗い計算方法を用いている。それは、ポテンシャルの細部が重要な意味を持たない EXAFS に関しては良好であるが、XANES 領域では十

分ではない可能性がある。XANES 計算では自己無撞着なスピン依存のマッフィンティンポテンシャルがより良い結果をもたらす。

このスピン依存プログラムを使うためには以下が必要である: 1) サブルーチン GETORB の原子磁化密度構造をチェックする; 2) OVRLP を使って, スピン依存ポテンシャルをチェックする(強磁性体と反強磁性体の例がここにある)。3) スピンの相対方向を指定するのに iph のパリティ を使いたくなるであろうから, 特に反強磁性体の場合には細心の注意が必要である。4) これでようやく, SPXASとXMCDを計算するのに SPIN カードを使えるようになる。簡単な補助プログラム 'spin.f' が, 多様な規格化を検討したり発散しない結果を得るために必要である。もしこの試験バージョンが上手く動作すれば, 今後のバージョンの FEFF では, SPIN カードと POTENTIALS の 7 番目のカラムを使って, 自動的に原子の相対スピン方向を指定することができるようになるだろう。

補助プログラム'spin.f'は, XMCD または SPXAS を得るのに使われる

implicit double precision (a-h, o-z)

```
c      This program read two xmu.dat files for spin -up and -down ,
c      calculated with FEFF8.20 for the SAME paths list. (このプログラムは上スピンと下スピンの
c      2つのxmu.datファイルを読み込み, FEFF8.20を用いて, 同じ経路リストについて計算する.)
c      spin-up file is fort.1, spin-down file is fort.2(上スピンファイルはfort.1, 下スピンファイルは
c      fort.2)
c      Both have to be edited (両方のファイルが編集されなければならない): All lines should be
c      deleted except (すべての行が以下を除いて削除されるべきである)
c      1) line: xsedge+100, used to normalize mu 1 . 3953E-04
c      leave only on this line (この行で残すのはこれだけ): 1 . 3953E-04
c      2) 6-column .data lines (6列のデータ行)
c      The output will be written in fort.3 in 6 columns (出力はfort.3ファイルの6列目に書き出され
c      る)
c      E+shift1 E(edge)+shift2 xk cmd_total cmd_background cmd_fs
c      where total = atomic background + fine structure (ここでtotalは原子のバックグラウンドと微
c      細構造の和である)
c      There are 3 possibilities (3つの実行可能なケースがある)
c      case 1) you want XMCD signal and used SPIN %pm 1 (XMCD信号と使用したSPIN %pm1を得ると
c      き)
c      case 2) you want XMCD signal and used SPIN %pm 2, in order
c      to use non-relativistic formula for XMCD
c      factor li/2j+1 which was not convenient to do in a program (XMCD信号と使用したSPIN
c      %pm 2を得るときで, これはプログラム内では便利ではなかったがXMCD因子li/2j+1に非相対論的な
c      式を用いるためのもの)
c      case 3) you want SPXAFS and used SPIN %pm 2 (SPXAFSと使用したSPIN %pm 2を得ると
c      き)
c      ENTER your case here (icase is positive integer only) (ここに希望するケースを入力する
```

(icaseは正数のみ)

```

        icase = 2
c      if icase=2 ENTER factor= $(-1)^{L+1/2-J} * L / (2 * J + 1)$ (もしicase=2ならfactorとして
 $(-1)^{L+1/2-J} * L / (2 * J + 1)$ を入力)
c      where L , J are for your edge (ex. for L3 L=1 J=3/2, for L2 L=1 J=1/2) (ここでLとJを選ぶ
(例えばL3ならばL=1でJ=3/2 , L2ならばL=1でJ=1/2))
c      for L3 (L3の場合)
        factor = 0.25
c      for L2 (L2の場合)
c      factor = -0.5
c      ENTER the energy shift you want for columns 1 and 2 in xmu.dat (xmu.datファイル内の列
1と2についてエネルギーシフトを入力)
        shift1 = 0
        shift2 = 0
c      everything below is automated further(将来下記は全て自動化される)
        read (1,* ,end=10) ap
        read (2,* ,end=10) am
        xnorm = 0.5 *(ap+am)
c      read the.data (データを読み込む)
3      read (1 , * , end=10) x1 , x2 , ek , y1 , y2 , y3
        read (2 , * , end=10) x1 , x2 , ek , z1 , z2 , z3
        if (icase.eq.1) then
c      no XAFS in this case (このケースではXAFSは計算しない) :xfs - atomic
part of XMCD
        t1 = (y1*ap + z1*am)/xnorm
        t2 = (y2*ap + z2*am)/xnorm
        t3 = (y3*ap + z3*am) /xnorm

        elseif (icase.eq.2) then
        t1 = (y1*ap - z1*am)*factor /xnorm
        t2 = (y2*ap - z2*am)*factor /xnorm
        t3 = (y3*ap - z3*am)*factor /xnorm

        elseif (icase.eq.3) then
c      factor=0.5 always for SPXAFS(SPXAFSについてはfactorの値は常に
0.5)
        t1 = (y1*ap - z1*am)/2.0/xnorm
        t2 = (y2*ap - z2*am)/2.0/xnorm
        t3 = (y3*ap - z3*am)/2.0/xnorm

```

```

c          you may want average total XAS as output in last column (最終列に平均
の全てのXASの出力が欲しいとき)
c          t3 = (y1*ap + z1*am)/2.0/xnorm
          endif
          x1 =x1 + shift1
          x2 =x2 + shift2
          write(3,5) x1, x2, ek, t1, t2, t3
5         format (6e13.5)
goto 3
10        continue
          stop
          end

```

上向きと下向きのスピンの計算で、全く同じ経路を使わなければならない。そうでなければ、2つの計算に差が生じた場合に、それが異なる経路が使われたことが原因であるかもしれないからである。一般に、`paths.dat` の経路リスト作成の際は、通常のEXAFS計算を実行して、(全ての重要な経路が含まれているのを確認するために)実験値と比べるべきである。それから、SPIN を実行する場合には、CONTROLカードを用いて経路探索を禁止しなければならない。これは、おそらく、経路探索モジュールをスキップしなければならない唯一の箇所であろう。例外の無い規則は無い。

4.4.2 XMCD

XMCD は最近、ひとつには、XANES 領域の多くの総和則の有効性により、一般的になった。EXAFS 領域は、磁場に対するスピンの位置を決定するのに使える。XMCD カードは、FEFF8.20 の計算で、`feff.inp`ファイル中で設定しなければならない。コードを `dimension nspx = 2` でコンパイルすれば、up と down の2つの `xmu.dat` ファイルを編集しなくても良く、また `spin.f` を使わなくてもよい。ここで、出力された`xmu.dat`は、最終結果となる。spin-flip 過程からの寄与 (一般的に非常に小さい) も組み込まれるが、XANES 領域で4倍のメモリーと8倍の計算時間を必要とする。したがって、spin-flip 過程が無視できないと予想される場合 (例えば、5f 元素) 以外は、通常、`nspx = 1` のディメンジョンを使うことを勧める。

Gd L1 吸収端

```

TITLE  Gd  l1  hcp

HOLE  2   1.0   2=l1 edge, s0^2=1.0
SPIN   1
EXCHANGE  2   0.0   0.0

CONTROL  1   1   1   1   1   1

RPATH  7.29

```

```
PRINT 5 0 0 0 0 3
```

```
CRITERIA 0.0 0.0 curved plane
DEBYE 150 176 temp debye-temp
XANES
XMCD
```

POTENTIALS

```
* ipot z label
  0 64 Gd
  1 64 Gd
```

ATOMS

the list of atoms is created by ATOMS program

```
-----
title Gd , hcp
! Wyckoff, vol.1 p.331
space hcp
rmax = 9.0
a = 3.6354
c = 5.7817
atom
Gd 0.33333 0.66667 0.25 center
-----
```

4.4.3 XMCD 総和則規格化

ρ_0, μ_0 とそれらの比を含む 'ratio.dat' ファイルを出力するには, PRINT カードのオプションを使う. 計算は SPIN カード無しで実行されるはずである. $j+1$ と $j-1$ の差による補正は, 計算された比に既に含まれている. この補正は, 実際の所 S_z には影響しないが, L_z を 10% 増加させる可能性がある. K と他の $l=0$ の吸収端に対しては, 補正は加えられず, またその必要もない.

有限積分範囲の補正を得るには, コードを 4 回実行しなければならないだろう (今後自動化する予定): 1) S_z と L_z の推定値 (画面上に表示される) を得るのに SPIN $+/-1$ に対して 2 回. 理想的には, S_z の近似的に正しい値を得るのに, サブルーチン getorb 中の振幅を調整しなければならない, しかし, 補正は数%の範囲で, しかも一旦正しい値の近傍に入った場合は, これに依存しない; 2) SPIN $+/-1$ と積分範囲の終わりに対するフェルミ準位をシフトして 2 回, この操作は EXCHANGE カードを使うことで簡単に実行できる: 例えば, 吸収端から 20eV のところで積分を止めた場合は, EXCHANGE 2 20 0 2 とする. ゼロでない S_z と L_z は補正值である. $dS_z = S_z^c - S_z$. S_z と L_z の比を取り, 適切に調整することを勧める. これは通常, L_z に対しては無視できる補正であるが, S_z を最大 5% 増加させる.

4.4.4 XNCD

E1-E2 機構 (電気双極子・四重極子交差遷移) に基づく非磁性物質の XNCD 計算が実行される。これは、XANES カードと共に用いる必要がある。我々は、 LiIO_3 について計算を行い、その結果が以前行った多重散乱 XNCD 計算とよく似ていることを発見した。XNCD 計算は XMCD と同じで、出力はその両方を含む。非磁性系では XNCD 機構のみが可能で、一方、対称性の高い磁性材料では、XMCD のみが出現する。対称性の低い磁性材料では両方が出現し、2 つの寄与を分離するには、X 線の向き (ELLIPTICITY カード) を用いる必要がある。

4.4.5 SPXAS

反強磁性体に対しては、XMCD はゼロであるはずである。SPXAS は、XMCD とは異なる方法で、2 つのスピンスplitした $K\beta$ 線の強度を測定することによって、上向きスピンと下向きスピンの信号を測る。これは、吸収体上のスピンに対するスピン秩序状態を測るのに相当する (XMCD の様に、外部磁場に対してではない)。例として、非強磁性体 MnF_2 の Mn K 吸収端を見てみよう。我々の計算は、EXAFS 領域において実験と良い一致を見せる。

以下に MnF_2 用の入力ファイルを示す。

TITLE MnF2 (rutile) cassiterite (Wykoff)

HOLE 1 1.0 1=k edge, s0^2=1.0

SPIN -2

CONTROL 1 1 1 1 1 1

PRINT 0 0 0 2 0 4

EXCHANGE 0 0.0 0.0

CORRECTIONS 0.0 0.0

RPATH 10.0

XANES

PCRITERIA 0.8 40.0

*CRITERIA curved plane

CRITERIA 0.0 0.0

*DEBYE temp debye-temp

DEBYE 300 350

NLEG 4

POTENTIALS

* ipot z label

0 25 Mnup

1	9	F
2	25	Mnup
3	25	Mndown

ATOMS

END

0.0000	0.0000	0.0000	0	Mnup	0.0000
1.4864	1.4864	0.0000	1	F	2.1021
-1.4864	-1.4864	0.0000	1	F	2.1021
0.9503	-0.9503	1.6550	1	F	2.1319
0.9503	-0.9503	-1.6550	1	F	2.1319
-0.9503	0.9503	1.6550	1	F	2.1319
-0.9503	0.9503	-1.6550	1	F	2.1319
0.0000	0.0000	-3.3099	3	Mndown	3.3099
0.0000	0.0000	3.3099	3	Mndown	3.3099
-3.3870	1.4864	0.0000	1	F	3.6988
3.3870	-1.4864	0.0000	1	F	3.6988
1.4864	-3.3870	0.0000	1	F	3.6988
-1.4864	3.3870	0.0000	1	F	3.6988
2.4367	3.3870	-1.6550	2	Mnup	3.8228
-2.4367	2.4367	-1.6550	2	Mnup	3.8228
2.4367	-2.4367	-1.6550	3	Mndown	3.8228
-2.4367	-2.4367	1.6550	3	Mndown	3.8228
-2.4367	2.4367	-1.6550	3	Mndown	3.8228
2.4367	2.4367	1.6550	3	Mndown	3.8228
2.4367	-2.4367	1.6550	2	Mnup	3.8228
-2.4367	2.4367	1.6550	2	Mnup	3.8228

...

4.5 弾性散乱振幅

弾性散乱振幅を得るために必要な全ての要素は、FEFF8.2 コードを使って計算できる。したがって、トムソン散乱強度は 'fpf0.dat' ファイルに書かれ、いくつかの特定の吸収端近傍の弾性散乱強度は DANES カードを使って計算される。一方、吸収端から遠いところでは、 f' に対する固体効果を見捨てるのに FPRIME カードが使われる。 f'' は、XANES カードを使って得られる。 f'' と吸収断面積 σ を結合する式は、(原子単位で) $f'' = \omega\sigma/4\pi$ である。吸収端より十分高いエネルギーでの計算では、基底状態のポテンシャルから、より良い結果が得られ、また四重極子遷移を考慮すべきことが分かっている。

4.6 X線発光スペクトル XES

非共鳴 X 線発光スペクトル (蛍光スペクトル) は, フェルミ準位以下の状態における X 線吸収過程に対するのと同様な手法で扱われる. これらの計算を実行するには, XANES カードを単に XES カードと置き換えれば良い. リンの K_{β} 線の実験との予備的な比較では, さまざまな化合物で良い一致を示した. 更なる試験が進行中である. このカードを使ってみて何か問題があれば, 原著者にご連絡頂きたい.

付録 A 著作権情報，制限およびライセンス

A.1 制限とライセンス情報

完全な FEFF8 の配布は，著作権で保護されたソフトウェアであり，利用にあたっては，ワシントン大学技術移転局 (Office of Technology Transfer) から使用許可 (ライセンス) を得なければならない。このことは，ユーザーとワシントン大学双方の利益を守るうえで必要である。アカデミック / 非営利および商業ライセンスの両方が用意されている。—— 詳細は A.2 項参照。新規ユーザーは，このコードの最新版を要求すべし。ライセンス取得の書式は，FEFF WWW ページ

<http://leonardo.phys.washington.edu/FEFF/>

から得ることが出来る。または，メールやファクシミリで下記担当者に請求することもできる。

The FEFF Project
c/o Gail Chiarello
Department of Physics
BOX 351560
University of Washington
Seattle, WA 98195

E-mail: feff@phys.washington.edu

E-mail: FEFF@phys.washington.edu telephone: (206) 543-5459

FAX (206) 685-0635

まで。

A.2 補遺：政府の著作権

本著作物は一部エネルギー省の助成金を受けている。エネルギー省の連邦調達規則第 600.33 部「技術データに関する権利 - 修正簡易型式」によれば，以下の条項が FEFF に適用される。

(c) (1) 被交付者は米国政府および米国政府の代理を務める他の者に下記項目を供与することに同意するとともに，ここに下記項目を供与する。

(i) 本助成金をもって初めて制作または創作された著作権で保護されうる著作物であって，被交付者，その従業員または当該著作物を創造，作成するために特に雇用または任命された個人もしくは事業体により制作または創作された当該著作物のすべてを複製し，配布し，展示し，上演するとともに当該著作物に基づく派生的著作物を作成するための政府用の無償・非独占・取消不可の全世界的ライセンス。

(ii) 著作権で保護されたまたは保護されうる著作物であって，被交付者が本助成金により初めて制作または創作したものではないが，助成金により提供する資料に組み込まれている著作物のすべてに基づく

上記ライセンス。ただし、当該ライセンスは、被交付者が現在または助成金が完了または終了する前に、当該助成金のみを理由に、他者への補償金支払義務を負うことなく当該ライセンスを供与する権利を取得した範囲に限るものとする。

(c) (2) 被交付者は、他者が著作権を有する著作物を、本セクションの (c) (1) (ii) 項に定めるライセンスあるいは著作権保有者の同意を得ずに、本助成金に基づき提供または交付する文書または著作権で保護する著作物にそれと知りつつ含めたりしないことを承諾する。ただし、当該著作物を含めることについて書面で契約担当官の明確な承認を得た場合はこの限りではない。

A.3 FEFF8 ライセンス

FEFF プログラム (以下「本システム」という) 著作権所有©1986-2002 ワシントン大学

エンドユーザーライセンス:

ワシントン大学技術移転室が署名したエンドユーザーライセンス契約書はこれらのプログラムとサブルーチンを使用しなければならない。

<http://leonardo.phys.washington.edu/FEFF/>を参照のこと。

使用上の制限:

1. エンドユーザーは、本システムおよびその構成要素を商品の基礎として利用してはならないこと、また、追加のライセンス権を取得しなくてすむように本システムを書き直したり翻案したりしてはならないことに同意する。別のライセンス契約の対象となる本システムの構成要素については、本制限は適用されません。
2. エンドユーザーは、性能を高めるといった目的のために本システムを修正することができる。本契約に定める目的以外の目的に本システムまたはその構成要素を使用するには、ワシントン大学から書面で事前承認を得る必要がある。
3. エンドユーザーは、本契約に基づくライセンスおよびその対象の本システムを譲渡、サブライセンス、あるいはその他の方法で移転することはできない。
4. エンドユーザーは、本システムやその構成要素がコピーされたり、エンドユーザーの現在の所属学術研究所または政府関連研究所の外部に移転されたり、あるいはエンドユーザー以外の者に開示されたりすることのないよう、合理的な対策を講じなければならない。
5. エンドユーザーはいかなる場合でも、エンドユーザーがコンピュータ関連サービスの売買に係る一切のコンピュータ・システムに本システムをインストールしたり提供したりしてはならない。

6. 本契約のいかなる定めも、商標または本システムもしくはワシントン大学の名称を宣伝、広報等で使用する権利を与えていると解釈してはならない。FEFFの使用または適用に関する記述を公表する際、本システムはその名称により言及するとともに、下記の適切な引用文言を記載すべきである。

FEFF8: A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Phys. Rev. B58, pp. 7565-7576 (1998).

責任の制限:

1. ワシントン大学は、本システムの状態、その商品性や特定目的適合性については、明示的であれ黙示的であれ、いかなる保証もしない。エンドユーザーは本システムを「現状あり姿」で受け取ることに同意し、ワシントン大学はどのようなものであれ保守、改善、デバッグ、サポートを行う義務を負っていないことが了解されている。

2. エンドユーザーまたはその他の者が本システムを使用した結果、直接損害、間接損害、特別損害、付随的損害または派生的損害を被ったとしても、ワシントン大学は責任を負わないものとする。

3. エンドユーザーは、エンドユーザーによる本システムの使用に伴う責任についてワシントン大学を補償することに同意する。エンドユーザーとワシントン大学はそれぞれ、自己の過失について相手方当事者に損害を与えないことに合意する。

所有権:

1. 本システムの特許権・著作権・商標権の所有権はワシントン大学に帰属する。エンドユーザーは、これらの権利を保全するためのあらゆる合理的な対策を講じるものとする。

2. ワシントン大学は、本システムに関するライセンスその他の権利を他の個人または事業体に供与する権利を保持する。

注: 上記のエンドユーザーライセンスの表現により、FEFF 標準配布物のいかなる部分も、著作者のライセンスまたは著作者の許可を得ずに他のコードに組み込むことができない。ただし、FEFF のサブルーチンの中にはそのようなライセンスを明確に含んでいるものがあるが、他のライセンス契約の対象となるすべての構成要素については、エンドユーザーライセンスの制限は適用されない。さらに、ワシントン大学は、他のコード開発者との共同作業に前向きであり、すべてのコメントが付いた開発バージョン(および個別ファイル化したサブルーチン)を提供している。ただし、それは標準 FORTRAN ではない機能をいくつか使用している。またワシントン大学は、FEFF の新バージョンがこれらのサブルーチンや、エンドユーザーにより変更されたコードと共用可能であるという保証はできない。

付録 B インストール手順

FEFF8.20 プログラムは、単一ファイル'FEFF82.f'として提供される。必要に応じて、8 個のソースファイル 'rdinp-tot.f', 'pot-tot.f', 'ldos-tot.f', 'xsph-tot.f', 'fms-tot.f', 'path-tot.f', 'genfmt-tot.f', 'ff2x-tot.f' で構成される試験モジュール形式での利用も可能である。現在、別プログラムとなっている LDOS 計算も、現在でも補助モジュール XSPH で実行可能である。これは、他形式の FEFF8 入力ファイルとの互換性を維持するための措置である。モジュールに分かれたコードは、動作に必要なメモリーが少なく、小型のコンピュータでも (有効な) コンパイル及びコードの実行が可能である。;ただし、CFAVERAGE カードは、モジュール化されたバージョンでは使用できない。MPI クラスターでの並列処理は、モジュール別のコードでのみテストされており、まだ実験の途中である。詳細に関しては、原著者に連絡して欲しい。

各ファイルは、メインプログラムと必要な全てのサブルーチンを含んでいる。通常は、使用しているシステムで Fortran77 コンパイラ (と通常使用しているリンカー) を使って、各プログラムをコンパイル (とリンク) すれば良い。どんな UNIX システムでも大抵 `f77 -o module module.f` というコマンドを実行すればよいが、最適化のためのフラグを引数として追加しなければならないかもしれない。

全てのモジュールが一体化されたバージョンでは、ただ 1 つの実行モジュールが出来上がる。モジュール化されたコードでは、順次実行されるモジュールに必要な入力ファイルが作り出されるよう 8 つの実行ファイルが次の順序で実行されなければならない: `rdinp`, `pot`, `ldos`, `xsph`, `fms`, `path`, `genfmt`, `ff2x`。モジュール化されたコードを使用する場合、簡単なスクリプト (FEFF8 という名前の) を書いて、使用している OS 上で全てのモジュールを実行することを推奨する。スクリプトのサンプルとして、著者等の物が利用可能である。並列処理用のモジュールと、それに対応したコンパイルおよび実行スクリプトもまた提供可能であるが、それには動作する MPI ライブラリーが必要である。詳細については、原著者に問い合わせたい。

典型的には、一体型の FEFF8 では、87 原子までのクラスター計算に対し、64MB の RAM を必要とする。必要とされるメモリー量を調整するには、プログラム全体に対して `nclusx` 変数を変更しなければならない。必要なメモリー量は、おおよそ `nclusx` の 2 乗である。大きなクラスターに対しては、メモリーを手頃なサイズに保つために 最大の角運動量 `lx` を減らしたい場合があるかもしれない。その場合、例えば、`nclusx = 300`, `lx = 2` と全てのサブルーチンで設定する。

FEFF8 は、また、FEFF7 用 (FEFF6 用も然り) の古い 'feff.inp' ファイルを使っても実行でき、旧バージョンの FEFF と同等の EXAFS および XANES の計算結果を出力する。FEFF7 の 1 番目のモジュールは、現在、3 つのモジュールに分けられていて、そのため FEFF8 は、FEFF8 の最初の 3 つのモジュールに対して、FEFF7 の CONTROL カードと PRINT カードの最初の値を使用する。しかし、我々はユーザーに対して、FEFF8 の新しい機能を活用するために、SCF, FMS, LDOS や他のカードを使用することを推奨する。

FEFF のコードは、`complex*16` 型の変数を必要とする以外は ANSI の Fortran 77 規格に準拠している。`complex*16` という型は、ANSI 標準ではないため、使用するコンパイラーによっては、若干の変更が必要

かもしれない。我々は、最も可搬性が高いように思われる ANSI Fortran 77 の VAX 拡張版を使用している。このコードで使用されている ANSI 規格に準拠しない記述と組み関数は以下の通りである: complex*16 変数と配列である; dimag(arg) は、引数の虚数部を倍精度にして返す; dcplx(arg) は、引数を complex*16 型にして返す; DBLE(arg) は、引数の実部を倍精度にして返す; sqrt, exp, abs や他の一般的な算術関数は、complex*16 型の引数を受け取り、倍精度または complex*16 型で結果を返すことが想定されている。

ファイルは、open ステートメントで開かれる。ANSI の定義では、open ステートメントの OS に対する動作について、自由度が与えられており、我々は、UNIX, VAX/VMS, IBM PC (および互換機) と MS FORTRAN の組み合わせ、CRAY, MAC および CDC の上で動作するようなファイル名と慣例を選んだ。これら以外のシステムでは、open ステートメントを変更する必要があるかもしれない。

B.1 UNIX

我々は、全ての UNIX マシン (HP, AIX, LINUX, Alpha, BSD および CRAY を含む) において、僅かなコードの修正もせず FEFF が移植可能なよう努力した。もし、あなたの使っているマシンで、テスト用出力ファイル 'xmu.dat' および / または 'chi.dat' が高い確度で作成出来ないならば、我々に知らせたい。また、どんなコンパイラーの問題や警告メッセージについては何でも原著者に報告してほしい。そうすることは、完全な可搬性を達成する手助けになる。

SGI マシン上で次の最適化フラグを使えば、計算速度が劇的に速くなる。

```
f77 -Ofast -LNO:opt=0 -IPA:INLINE=OFF module . f -o module
```

インライン機能を使用することはソースコードが変更されるという潜在的に危険な行為であるので、出力 ('xmu.dat') をチェックすべきである。インライン機能をオフにすると、我々が FMS モジュールで見たように、コードは遅くなるかもしれない。しかし、インライン機能を使うと、他のいくつかのモジュールは、適切に動作しないかもしれない。

大きなクラスター計算をするには、多くの UNIX システムにおいて、メモリーのスタックサイズを増やしてやる必要があるかもしれない。例えば、200 原子のクラスターに対する計算の際、CSH (C シェル) やそれから派生したシェルの一つを使用している場合には、FEFF8 を実行する前に、次のコマンドを実行すべきである。

```
limit stacksize 170000
```

または、もしあなたが Bourne シェルやその派生シェルを使用している場合は、次のようにする。

```
ulimit -s 170000
```

もしあなたが LINUX や BSD や他のシステムで GNUg77 コンパイラーを使っているなら、次のようにして見て下さい:

```
g77 -O2 -ffast-math -m486 -Wall -g -fno-silent
```

または (コンパイルフラグは、しばしば変更されるので)、単純に

```
g77 -O2
```

一般的な g77 の文書中で推奨されているからといっても、-pedantic フラグを使用してはいけない。
-pedantic は、FEFF で必須の倍精度複素数を許容しない。

いくつかの AIX マシンでは、real 型の組込み関数は、倍精度型に変える必要がある (例 RS6000 では、-qautodbl=dbl オプション)

B.2 CRAY, SGI-CRAY そして CDC UNIX

CRAY, SGI-CRAY, そして CDC UNIX では、次の点に注意が必要である: FEFF の浮動小数点計算は、通常 64bit 精度で行われます。したがって、32bit ワードのマシンでは、コードは一貫して倍精度の変数を使う。例えば、実数には real*8 型、複素数に対しては complex*16 型である。あなたのマシンが単精度の実数と整数に 8bytes (64bits) を使っている (例えば、CRAY やいくつかの CDC マシン) ならば、コード中の倍精度のステートメントを無視するように、CRAY FORTRAN のコンパイルオプションを使うべきである。コンパイルのフラグは、マシンの型 (詳細については、cf77 または f90 のマニュアルページを参照) に依存し、次の様な形式になる:

```
f90 -c -dp か cf77 -c -Wf"-dp"
```

B.3 MS-DOS, WIN-NT, 9X, ME, 2000 など

DOS の不便さのために、多くのユーザーは FORTRAN コンパイラーを持っておらず、また多くのコンパイラーは大きなコードのコンパイルが面倒である。したがって、我々は、PC 用の FEFF 実行ファイルバージョンを作成した。FEFF の実行には、数値演算コプロセッサを備えた 486 CPU、または Pentium CPU と少なくとも 64MB の RAM が必要である。DOS 自身と常駐するユーティリティーがある場合には、さらにその分のメモリーが必要である。詳細については、実行ファイルと共に供給されている。

もし、自分自身が使っているコンパイラー (例えば、Compaq Visual Fortran) を使いたい、または、DOS 以外のオペレーティングシステムを使っているならば、他のマシンの場合と同様に、単にソースコードを使用している FORTRAN コンパイラーおよびリンカーでコンパイルすれば良い。

B.4 Macintosh

FEFF は、しばしば、Mac OS 9 以下のバージョンの OS が動作するマッキントッシュ・マシンでコンパイルするのは難しい。しかし、G4 を含むマッキントッシュ用の FEFF の実行ファイルが入手可能である。

Mac OS X UNIX は, Absoft の F77 コンパイラーで, 次のオプションを使う.

```
f77 -N113 -N11 -f -O module.f
```

-f オプションは, F77 の大文字小文字の区別を無効にする. -N113 オプションは, 組み込み関数を実数型から倍精度にする. -N11 オプションは, 32 ビット操作を可能とし, -O オプションは, 基本的な最適化を行う.

Mac OS X の UNIX に対しては, 他のオプションが存在する. 一人以上のユーザーは, f2c と cc コンパイラーが動作することを発見している.

B.5 その他の機械: VMS, NEXT 他

VMS (バージョン 6.0 から 6.2) で FEFF8 をコンパイルするには, SYSTEM アカウントから SYSGEN を使って仮想メモリーを増やす必要がある.

```
$mc sysgen
```

```
sysgen> use current
sysgen> show virtualpagecnt
sysgen> set virtualpagecnt (value + 25%)
sysgen> write current
sysgen> exit
```

```
$reboot
```

もし, これでもコードがコンパイル出来なければ, 更に仮想メモリーを増やす必要がある. 古い VAX ステーションで全コードをコンパイルするのは無理かもしれない. VMS マシンで FEFF8 を実行するには, SYSTEM アカウントから AUTHORIZE を使っているユーザーのクォータを増やす (pgflquo=500,000) 必要があるかもしれない.

```
$run authorize
```

```
authorize> modify username /pgflquo=500000
authorize> exit
```

```
$reboot
```

NeXT で Absoft の F77 を使う場合, 次のオプションを使用する.

```
f77 -N53 -f -s -O module.f
```

-f オプションは, F77 の大文字小文字の区別を無効にする. -s オプションは, コードを 512K 単位よりも大きくする. -N53 オプションは, 68030/68040 プロセッサを 68881/2 数値演算コプロセッサと一緒に使う場

合に使用する .-O オプションは、最適化フラグである。

付録 C 参考文献

FEFF を使った結果を論文発表する場合, 次にあげる論文のうち, 少なくとも一つを引用すること.

FEFF8

A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson, Real Space Multiple Scattering Calculation of XANES, *Phys. Rev. B* 58, 7565 (1998).

FEFF8.1

A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, Theory of solid state contributions to the x-ray elastic scattering amplitude, *Phys. Rev. B* 62, 2437 (2000).

FEFF8.2

A.L. Ankudinov, C. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims, H. Hung, Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms, *Phys. Rev. B* 65, 104107 (2002).

FEFF7

A. L. Ankudinov and J. J. Rehr, Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory, *Phys. Rev. B* 56, R1712 (1997). A. L. Ankudinov, PhD Thesis, Relativistic Spin-dependent X-ray Absorption Theory, University of Washington, (1996); これは総説であり, X線吸収スペクトル, 熟練ユーザーのための FEFF に関する完全な章, 応用例, 全 FEFF7 プログラムツリーが含まれている.

FEFF6

S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers and M. J. Eller, Multiple Scattering Calculations of X-ray Absorption Spectra, *Phys. Rev. B* 52, 2995 (1995).

FEFF5

J. J. Rehr, S. I. Zabinsky and R. C. Albers, High-order multiple scattering calculations of x-ray-absorption fine structure, *Phys. Rev. Lett.* 69, 3397 (1992).

FEFF3 , FEFF4

J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure, *Phys. Rev. B* 44, 4146 (1991).

FEFF3

J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standards, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 5135 (1991).

FEFF レビュー

J. J. Rehr and R. C. Albers, Modern Theory of XAFS, Rev. Mod. Phys. 72, 621 (2000).

FEFF8.2 における和則規格化手順

A. I. Nesvizhskii, A. L. Ankudinov, and J. J. Rehr, Normalization and convergence of x-ray absorption sum rules, Phys. Rev. B 63, 094412 (2001).

FEFF で使われる多重散乱理論

J. J. Rehr and R. C. Albers, Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure, Phys. Rev. B 41, 8139 (1990).

Dirac-Fock 原子コード

A. L. Ankudinov, S. I. Zabinsky and J. J. Rehr, Single configuration Dirac-Fock atom code, Comp. Phys. Comm. 98, 359 (1996).

付録 D コード中の変数と配列の要素数

標準の FORTRAN では配列名は 6 文字以内に制限されているので, FEFF で使われる配列名は, 多少暗号めいている. . . . ソースコード中のコメントに, 変数名の意味が書かれている. コード中で許容されている要素数の記述よりも大きな問題を実行したい場合は, 単純に関連する全てのパラメータの要素数を変更し, 再コンパイルすればよい. この場合, 変更すべき主要な変数は, nclusx と lx である. nclusx によって, 全多重散乱に使える最大のクラスターサイズを規定され, lx により, SCF ポテンシャル中での最大角運動量が決められている. ユーザーが変更可能な, これら, および他の変数は 'dim.h' ファイル中に列挙されている. このファイルは, 現在, コード中に明示的に含まれている. もし, FEFF コードを変更する時に助けが必要であれば, 著者に連絡して欲しい.

- c ヘッダーファイル dim.h
- c 注意: nclusx と lx 以外のパラメータを変更すると, コードを破壊する
- c 可能性がある; 疑問のある時は作者に問い合わせること
- c
- c FMS 計算が可能な最大の原子数. サイズの小さな実行ファイルが必要な場合は,
- c nclusx を小さくせよ
- c
- c parameter (nclusx=87)
- c スピンの最大数: スピン平均は 1; スピン依存は 2
- c parameter (nspix=1)
- c 経路探索の最大原子数
- c parameter (natx =1000)
- c rdinp と ffsort の最大原子数
- c parameter (nattx =10000)
- c FMS モジュールで使われる最大の軌道モーメント.
- c parameter (lx=3)
- c 特定ポテンシャルの最大数 (potph)
- c parameter (nphx = 7)
- c 角運動量の最大値 (arrays 1:ltot+1)
- c parameter (ltot = 24)
- c 重ね合わせと位相計算の配列で使われる Loucks r グリッド
- c parameter (nrptx = 1251)
- c エネルギーポイント数 genfmt, etc .
- c parameter (nex = 150)
- c
- c genfmt における独立の lambda の最大値
- c 15 handles iord 2 and exact ss

(15 という設定値は GENFMT モジュールにおける近似の次数 `iord` を2とし, 一回散乱を厳密に扱う)

parameter (`lamtot=15`)

c `mmax` と `nmax` を独立に変更

parameter (`mtot=4`, `ntot=2`)

c 経路探索で使われる経路原子の最大値, `genfmt` 中で使われる物ではない

parameter (`npatx = 8`)

c `matches path finder`, used in GENFMT

(経路探索に合わせる, GENFMT モジュールで使われる)

parameter (`legtot=npatx+1`)

c max nuMBer of overlap shells (OVERLAP card)

(重ね合わせるシェルの最大数(OVERLAP カード))

parameter (`novrx=8`)

c max nuMBer of header lines(ヘッダーの最大行数)

parameter (`nheadx=30`)

付録 E 以前のバージョンの FEFF からの変更

FEFF8.20 は、四重極子遷移計算と X 線発光スペクトル計算を拡張している。そして、反復 Lanczos FMS アルゴリズムを使い、より高速な XANES 計算を実現している。f 電子物質用の改良ポテンシャルもまた含まれている。コードは、将来の開発を簡単にするために再構成されてきており、並列マシン上で実行できる分離モジュールも利用可能である。

FEFF8.10 は、いくつかのバグを修正（とりわけ、s 性以外の初期状態 (L2, L3 吸収端等) に関する偏光依存計算の初期状態バグ) し、いくつかの新しい機能が加えられた。コードは、弾性散乱振幅と X 線自然二色性が計算できるよう拡張された。追加の出力ファイル 'ratio.dat' は、総和則規格化処理のために追加された。

FEFF8 のポテンシャルは、自己無撞着 (SCF カードを使う) に計算できるようになり、そのためこれは、より正確なフェルミ準位を与え、電荷の移動を考慮出来る様になった。全多重散乱計算 (FMS カード) もまた追加された。この計算は、SCF ポテンシャルや L 投影された密度状態 (LDOS もまた新しいカードである) や XANES 計算に必須である。これら全ての新しいカードは、EXAFS 計算においては必須でない。しかし、SCF ポテンシャルは、フェルミ準位や、各サイトで整数でない電荷を計算し、フィッティングのパラメータを減らすのに使える。力定数と動的行列を組み合わせるかどちらか一方を使う多重散乱 Debye-Waller 因子の計算もまた追加された。同じ型 (原子) で異なる吸収原子について EXAFS (または XANES) の構造平均化 (CFAVERAGE カード) を行う機能が加えられた。CONTROL の構造は、新しいカードに対応するように変更された。しかし、上位互換 (後方互換) は保たれている。いくつかのカード (例えば、EXAFS, XANES そして POTENTIALS) には、新たなオプションが追加された。

付録 F FEFF の問題解決とバグレポート

FEFF8 は、多くの異なるシステム構成で、広範囲にテストされている。しかし、時折、新しいバグが現れる。可搬性があり、トラブルの無いコードを維持するために、我々は全てのバグの報告を真剣に受け止めている。どのようなコンパイルエラーまたは警告メッセージに遭遇しても、我々に知らせて欲しい。しばしば我々は、FEFF の古いバージョンを使っているユーザーからのレポートを受け取るが、それらの多くは、最新のリリースでは修正されている。その他のコードの失敗は、しばしば入力ファイルのエラーであったり、時に非常に微妙でわかりにくく、かつ、いくつかはコンパイラーのバグであったりするが、我々は、回避策を見つける努力をしている。

バグ報告にあたっては、使っているコードのバージョン、OS、そしてコンパイラーに関する情報を伝えていただきたい。問題が、コンパイル後に起きたものであれば、`'feff.inp'` ファイルも一緒に送っていただきたい。また、警告・エラーメッセージに関して十分詳細な情報、あるいは我々が問題を再現できるような情報を送って欲しい。

いくつかの既知な、そして、よく遭遇する問題点は次の通りである：

- ・ 物理的にありえない、広範に広がった原子分布。このありふれた問題の症状は、非常に大きなマフインティン半径（どれでも良いので `'dat'` ファイルのヘッダーを見よ）と、位相シフトプログラムの収束の失敗（多分）である。これは、`"hard test fails in fovrg"` というエラーメッセージを与える。
- ・ ポテンシャル指標の指定におけるエラー；ポテンシャル指標を与えられた最初の原子は、そのポテンシャルタイプを代表する配置を持たなければならない。これは、時々、いくらか大きなクラスターを使用することで修正される；実際、ポテンシャル構築においては通常、表面でのポテンシャルで誤差が発生するので、XAFS 計算において使われるのより大きなクラスターを使うのが望ましい。原子の配置が物理的に不可能ならば、コードに問題があると予想される。
- ・ 経路探索におけるハッシュの衝突。これは、現在では、滅多にないし、通常、単純に距離の小数点以下第 4 位を変更することで補正可能である。
- ・ M_{IV} あるいはそれ以上の吸収端においては、次のようなエラーメッセージを受け取るかもしれない：
Lamda array overfilled (訳注: Lamda 用配列が溢れた)。この計算は、`IORDER -70202` カードを使って繰り返すべきである。