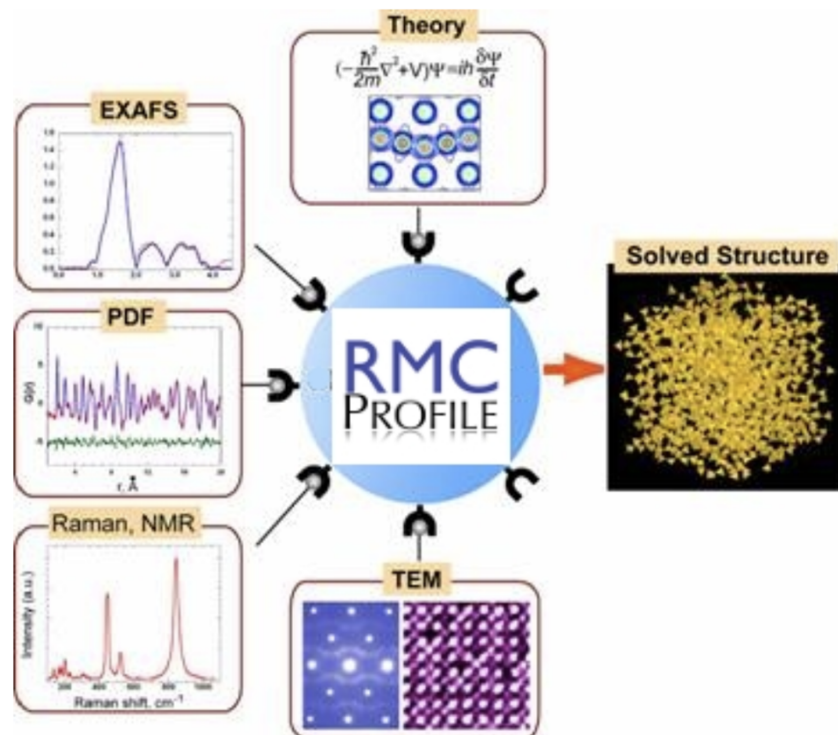


# ソフトウェアRMCPProfileを用いた逆モンテカルロ法とEXAFSによる合金の局所構造解析

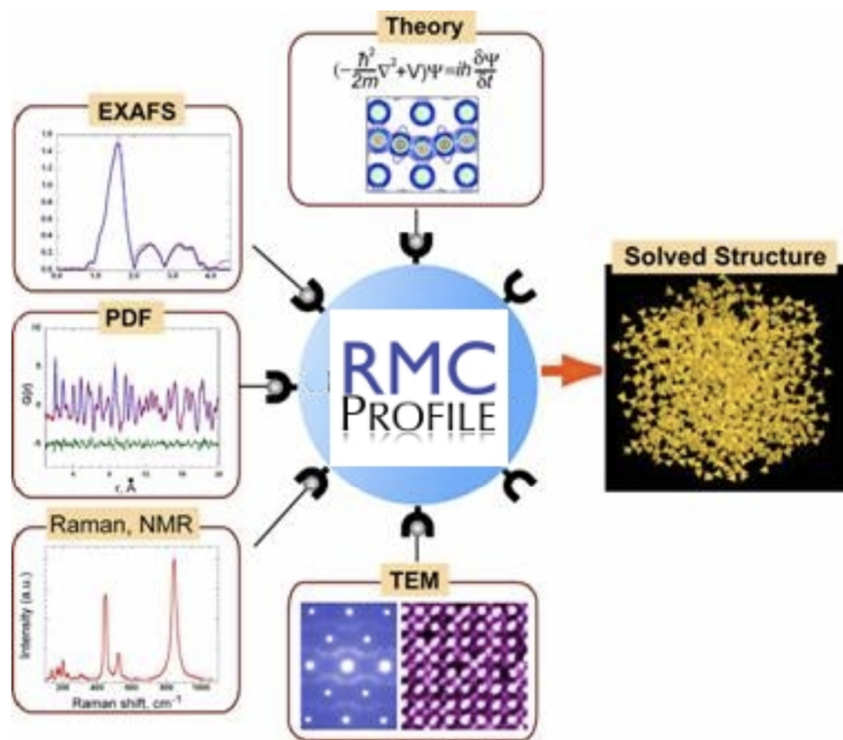
広島大学 大学院先進理工系科学研究科

**石松直樹**



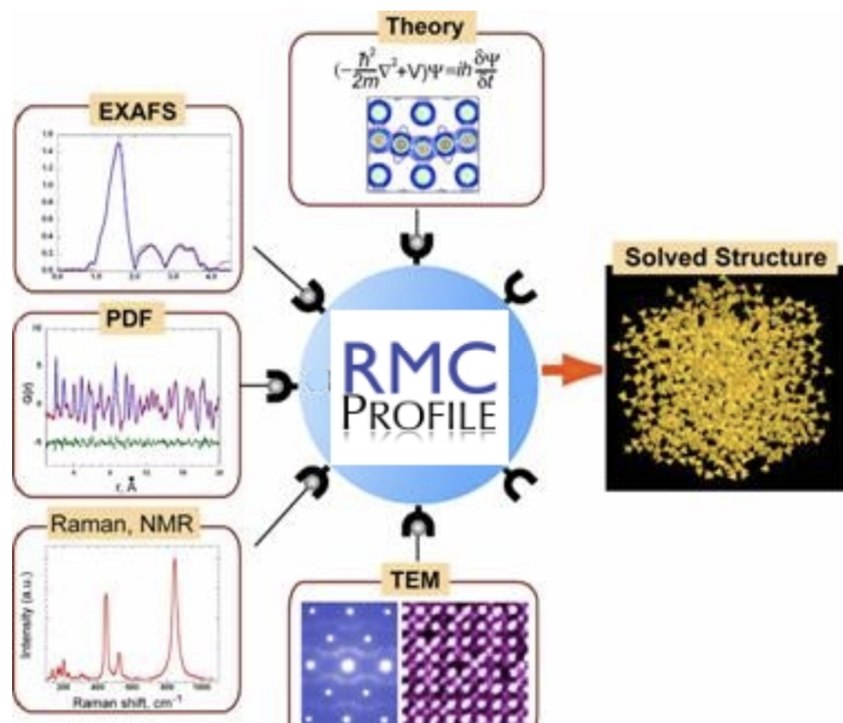
# 逆モンテカルロ(RMC)法

- 1988年にR. L. McGreevyとL. Pusztaiにより考案 (Mol. Simul. 1, 359 (1988) )
- 対象とする系と同じ原子数密度をもつ多数の原子で構成されるクラスターを設定
- 実験データを再現するクラスターを探索する手法の一種
- クラスター内の原子をランダムに動かす(または位置交換する) ことで最適解のクラスターを探す。
- 主に中性子・X線全散乱測定により得られる構造因子 $s(Q)$ が主な実験データに用いられるが, 広域X線吸収微細構造 (EXAFS) などにも用いられる。



# EXAFSが使えるソフトウェア：RMCPProfile

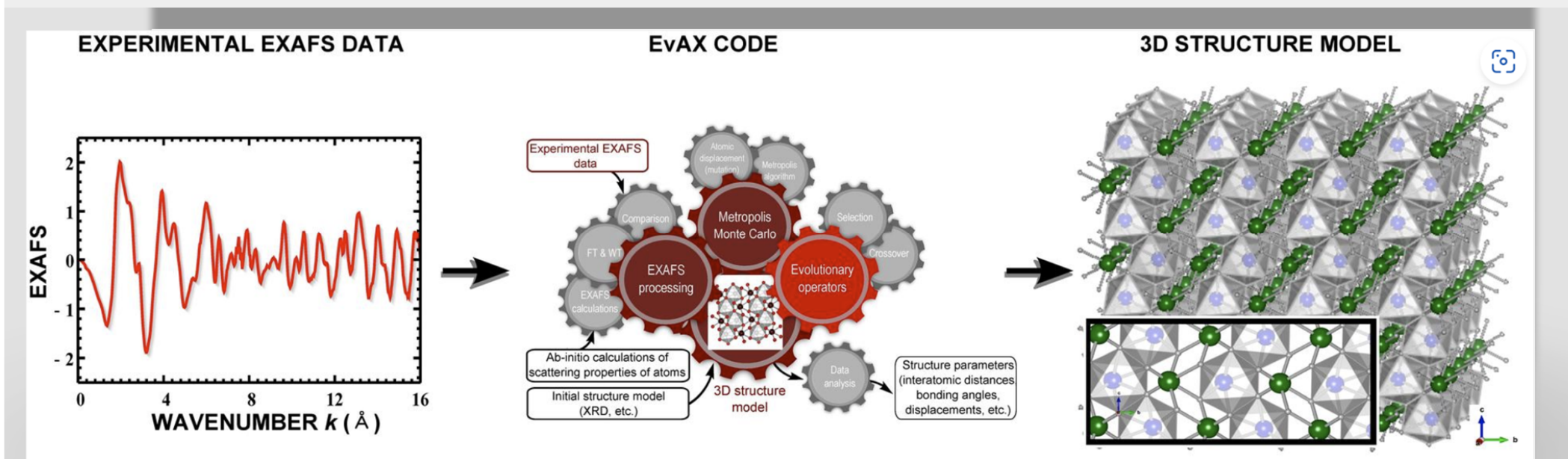
- A collaboration between scientists at ISIS, SNS, University of Cambridge, University of Oxford, Queen Mary University of London & NIST.
- 多様な入力データ：Neutron & X-ray total scattering & the Bragg profile, EXAFS, single crystal diffuse scattering)
- Windows, Mac, Linux上で動作
- Homepage: [http://rmcprofile.org/Main\\_Page](http://rmcprofile.org/Main_Page)
- References:
  - M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin, and Q. Hui, J. Phys.: Condens. Matter 19, 335218 (2007)
  - V. Krayzman, I. Levin, and M. G. Tucker, J. Appl. Crystallogr. 41, 705 (2008).
  - I. Levin, V. Krayzman, and J. C. Woicik, Appl. Phys. Lett. 102, 162906 (2013).





## Evolutionary Algorithm for EXAFS analysis

HOME METHOD DOWNLOADS LIBRARY APPLICATIONS

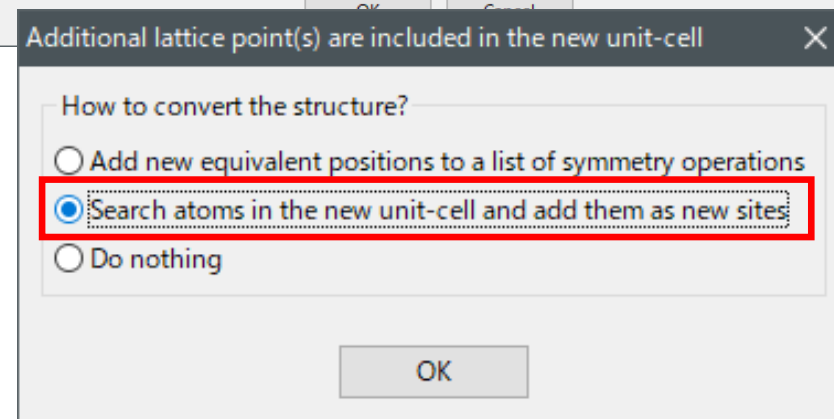
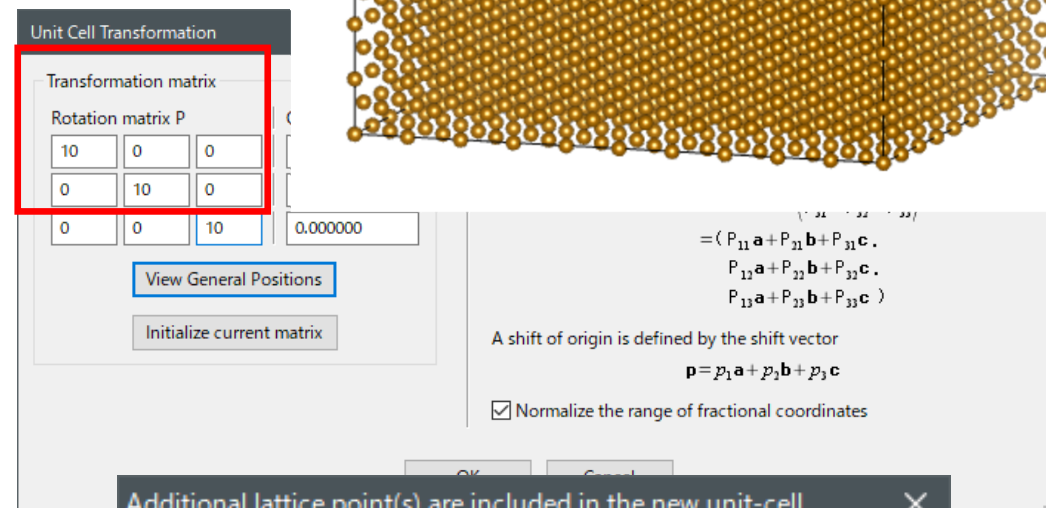
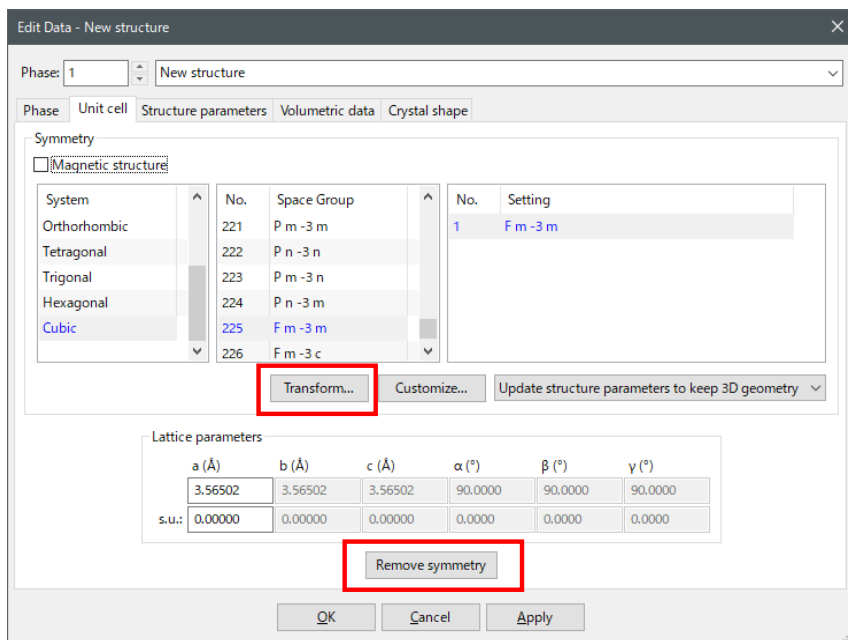
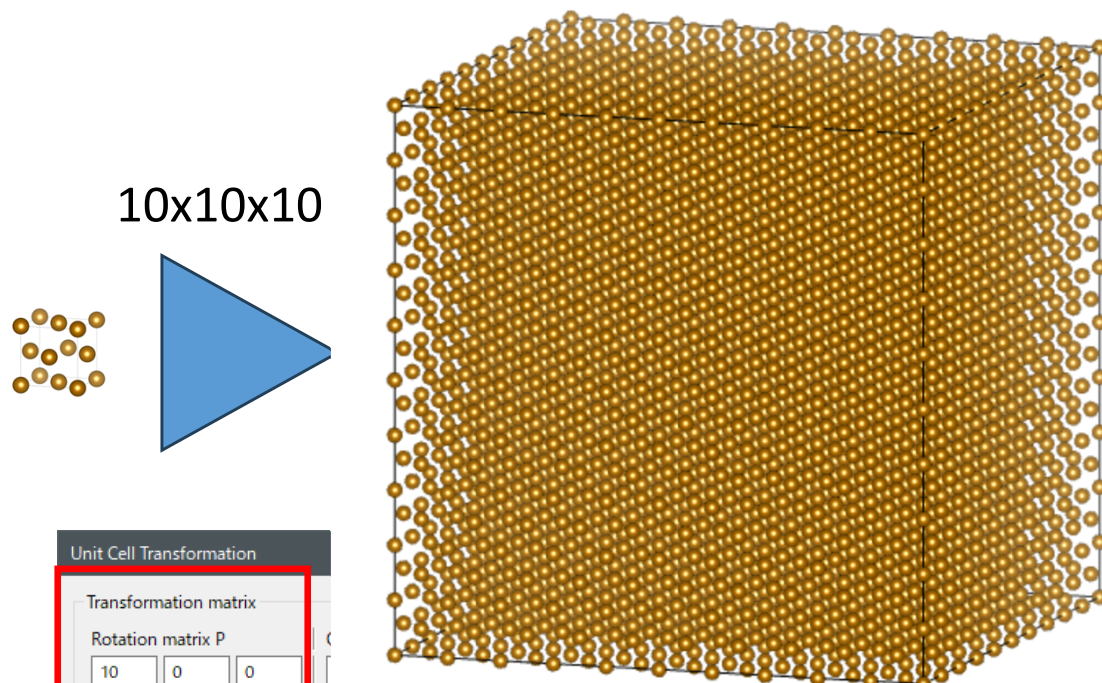


- <http://www.dragon.lv/evax/>
- 複数の吸収端に対応
- XAFS以外のデータには非対応
- 電子散乱を手入力する必要はない
- 【2024年第2回 XAFS勉強会】にて紹介予定

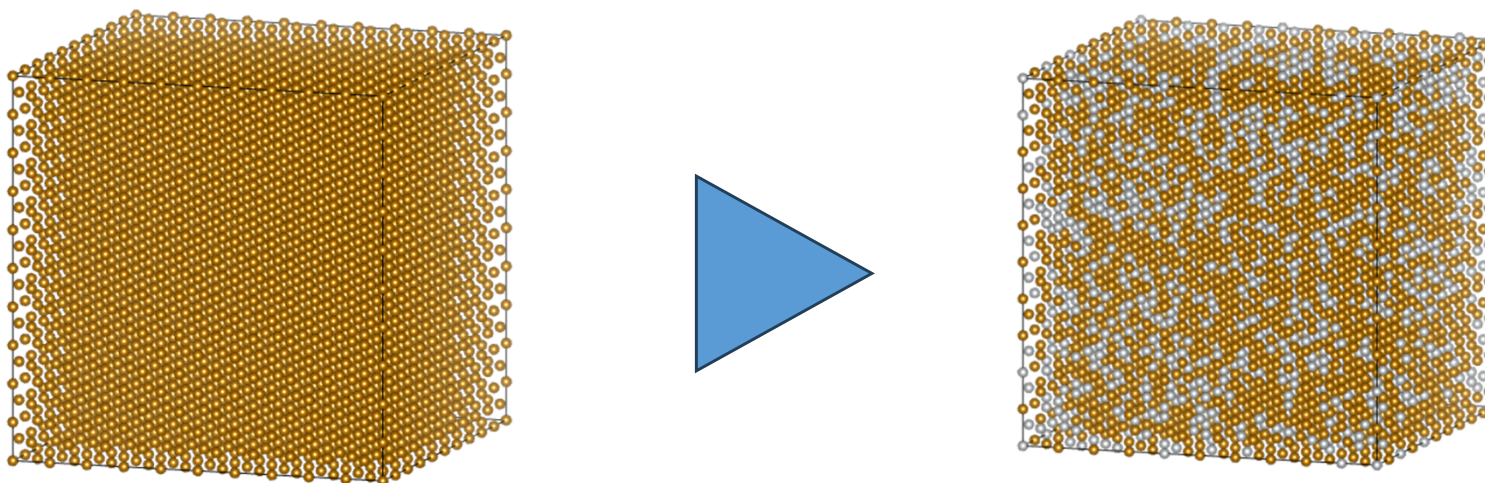


# RMC用のクラスターの生成

- Vesta使用
- $a=3.6\text{\AA}$
- S.G.: Fm-3m (fcc structure)
- 10x10x10に拡張
- 全てFe原子



# RMC用のクラスターの生成



- 自作のExcelファイルを使用
- 乱数を使って, FeとNiなどをランダムに配置

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
24	loop_														
25	_atom_site_label														
26	_atom_site_occupancy														
27	_atom_site_fract_x														
28	_atom_site_fract_y														
29	_atom_site_fract_z														
30	_atom_site_adp_type														
31	_atom_site_B_iso_or_equiv														
32	_atom_site_type_symbol														
33	Ni	1	0	0	0	0	Biso	1	Ni	0.379888					
34	Ni	1	0	0	0	0.1	Biso	1	Ni	0.368072			Fe	Ni	sum
35	Fe	1	0	0	0	0.2	Biso	1	Fe	0.299608	個数	2612	1388	4000	
36	Ni	1	0	0	0	0.3	Biso	1	Ni	0.467656	割合%	65.3	34.7	100	
37	Fe	1	0	0	0	0.4	Biso	1	Fe	0.907096					
38	Fe	1	0	0	0	0.5	Biso	1	Fe	0.191481					
39	Fe	1	0	0	0	0.6	Biso	1	Fe	0.203286					
40	Fe	1	0	0	0	0.7	Biso	1	Fe	0.84341					
41	Fe	1	0	0	0	0.8	Biso	1	Fe	0.976445					
42	Ni	1	0	0	0	0.9	Biso	1	Ni	0.497293					
43	Fe	1	0	0.1	0	0	Biso	1	Fe	0.136084					
44	Fe	1	0	0.1	0.1	0	Biso	1	Fe	0.818606					
45	Fe	1	0	0.1	0.2	0	Biso	1	Fe	0.895558					
46	Fe	1	0	0.1	0.3	0	Biso	1	Fe	0.31698					
47	Ni	1	0	0.1	0.4	0	Biso	1	Ni	0.374255					

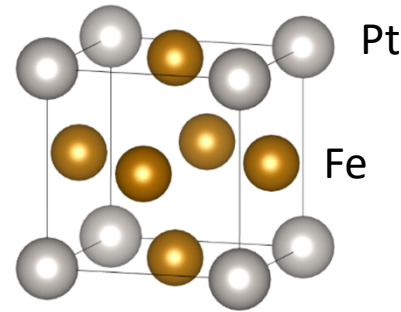
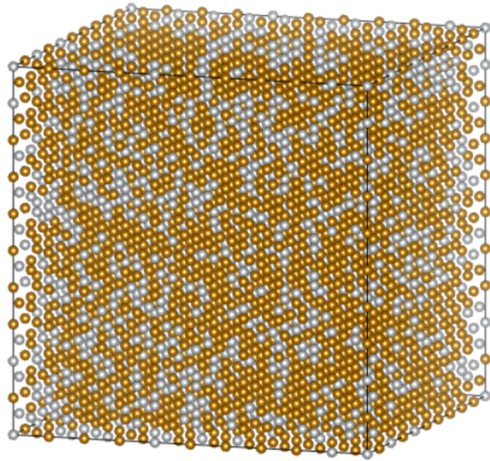
灰色部分をcifに張り付ける

Jのコラムの値に応じて, FeとNiをBコラムに配置配置

組成のチェック欄

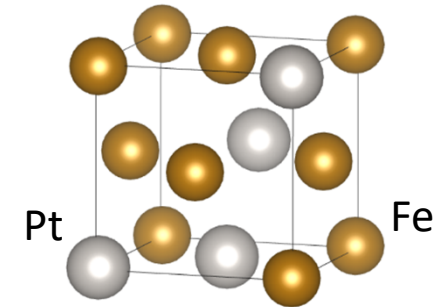
←乱数の発生  
RAND()関数を使用

# 合金の構造とは何か？



$\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$  **規則合金**

ex.  $850^{\circ}\text{C}$ から**急冷**



$\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$  **不規則合金**

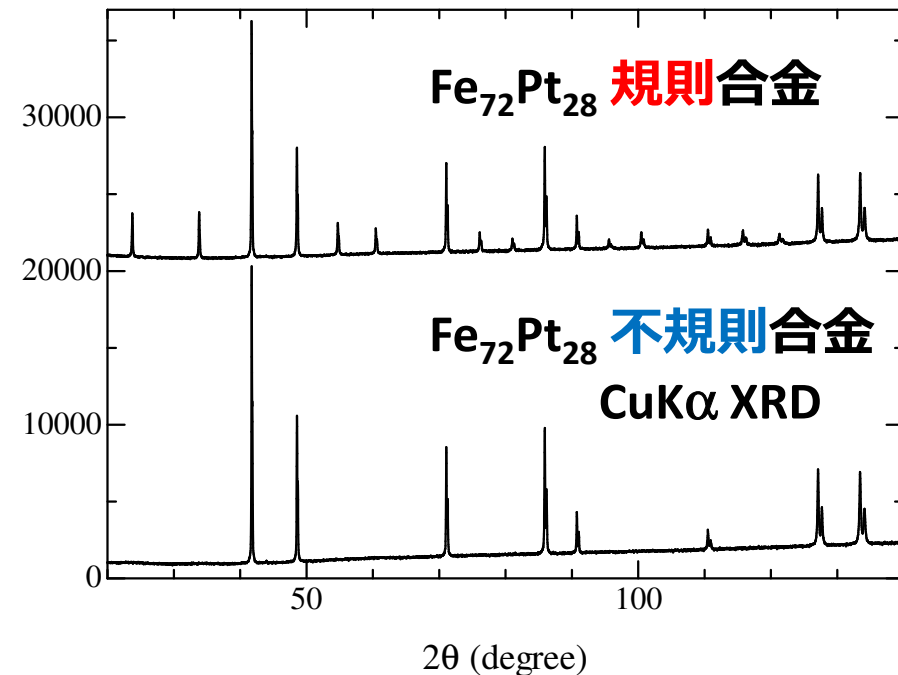
ex.  $850^{\circ}\text{C}$ から**徐冷**

- **規則合金**：異種の金属原子が結晶格子の定位置を占める合金。単位胞が定義できる。

- **不規則合金**：異種の金属原子がランダムに結晶格子点を占める合金。占有率で平均した単位胞しか定義できない。

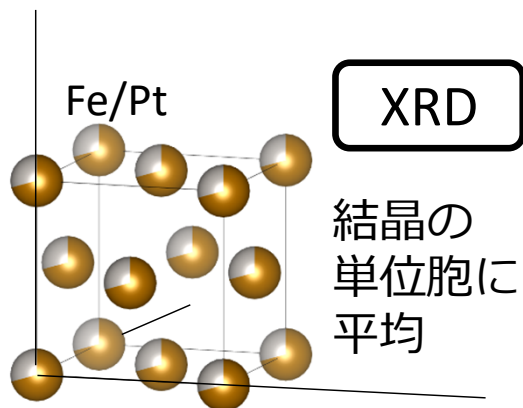
- 熱処理過程で規則合金・不規則合金を作り分けられる。

- 異種原子は原子レベルでもランダムに合金中を占有するのか？

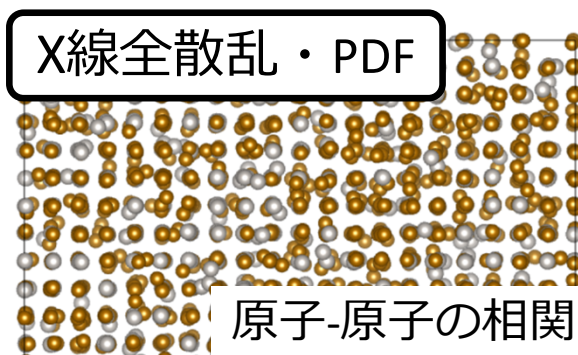
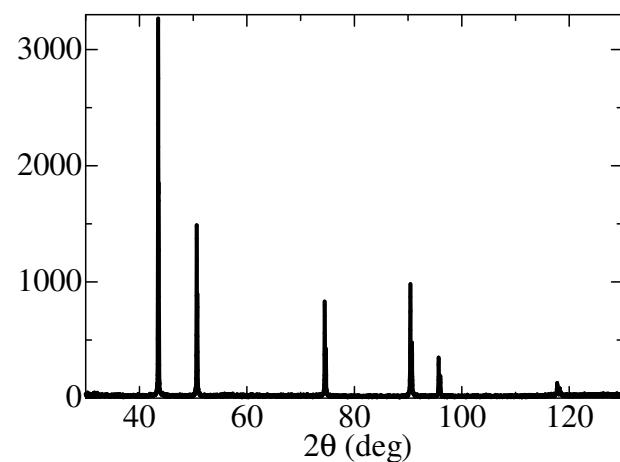




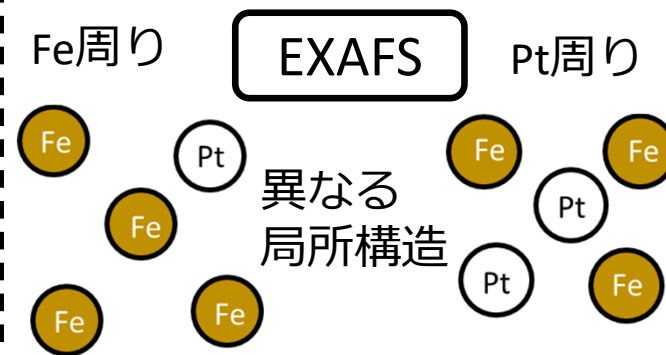
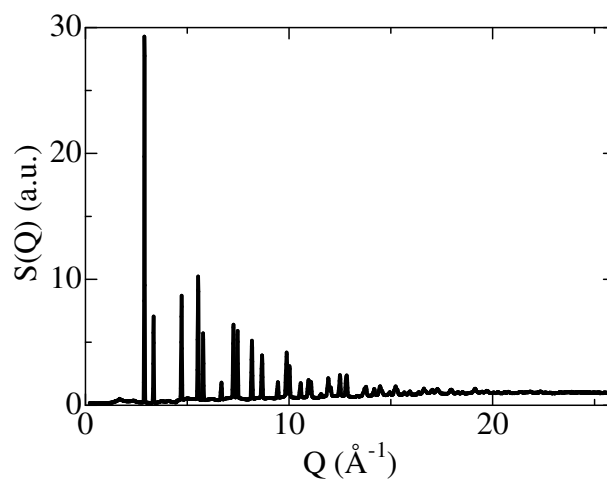
# 目的：不規則合金 結晶と非晶質のはざまの構造解析



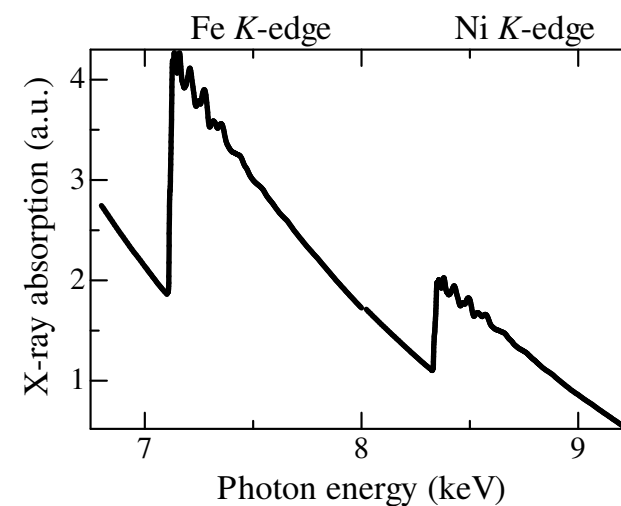
(a) 長距離構造  $R > 1 \mu\text{m}$



(b) 中距離構造  $R > 20 \text{ \AA}$

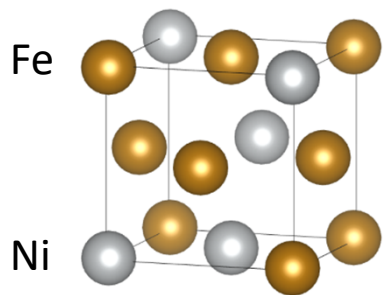


(c) 短距離構造  $R < 5 \text{ \AA}$

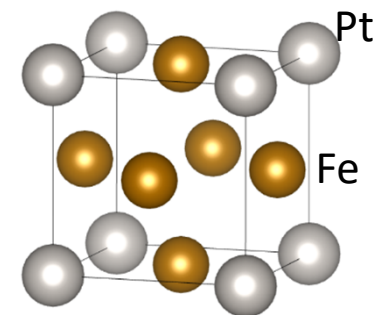
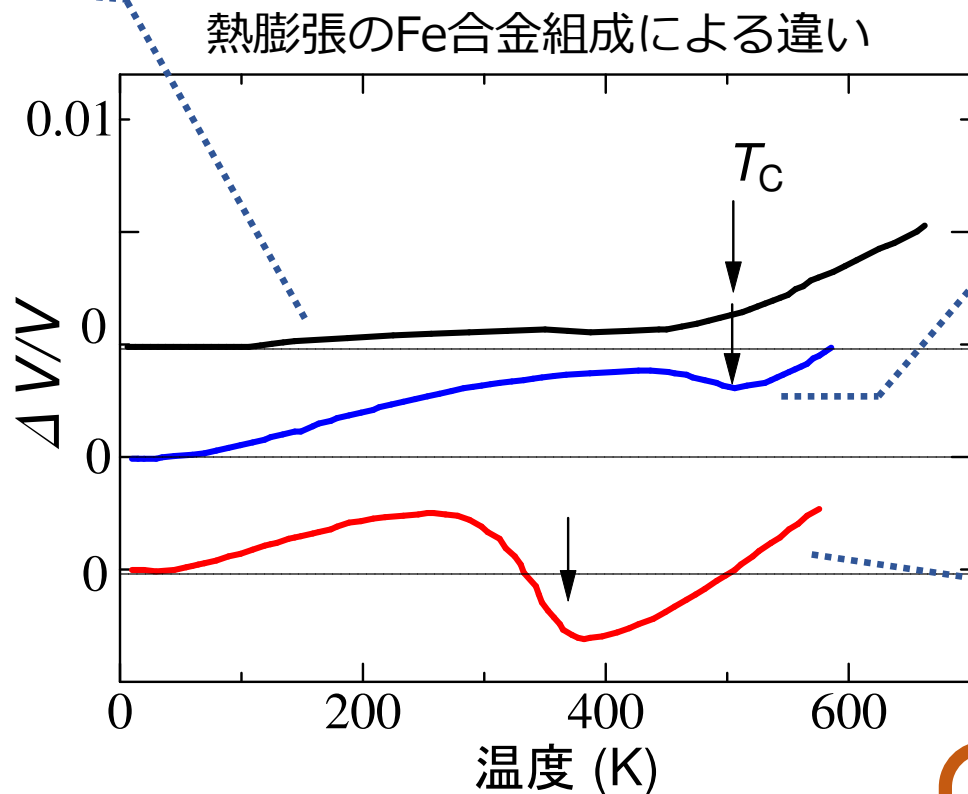


不規則合金：異種の金属原子がランダムに結晶格子点を占める合金  
検出範囲が異なる測定手法によって見え方が異なる  
原子スケールの不規則合金構造の構造可視化。  
不規則合金を特徴づける原子スケールの「秩序構造」の探索

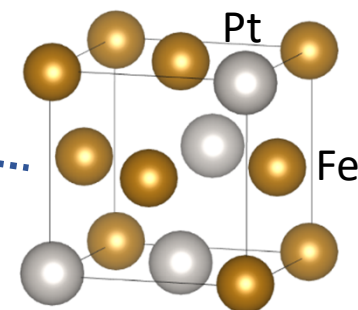
# Fe合金の異常な熱膨張



**Fe<sub>65</sub>Ni<sub>35</sub> 不規則合金**  
**ゼロ熱膨張**



**Fe<sub>72</sub>Pt<sub>28</sub> 規則合金**



**Fe<sub>72</sub>Pt<sub>28</sub> 不規則合金**  
**温めると縮む**  
**「負の熱膨張」**

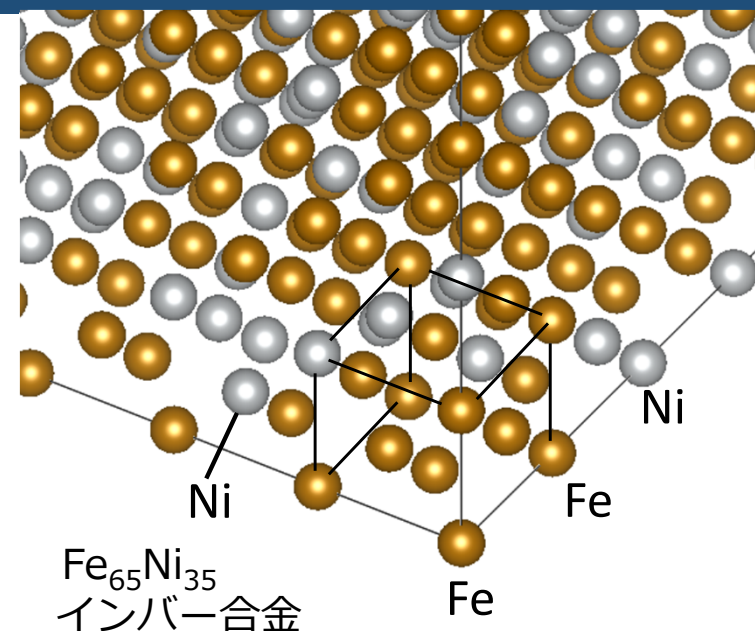
異常な熱膨張を示す物質のプロトタイプ

インバー効果の発見は19世紀末

# Fe合金の特異な弾性特性：インバー効果

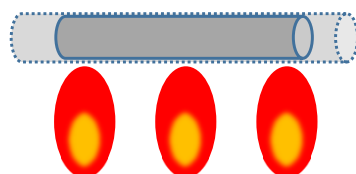
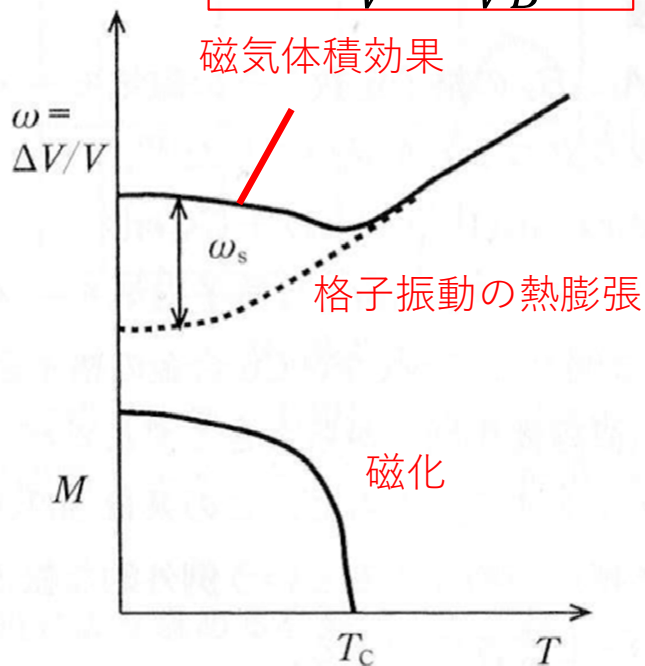
インバー効果 …格子振動による熱膨張を磁気体積効果が打ち消し、ほぼゼロの熱膨張を示す

磁気体積効果を原子スケールで可視化できるか

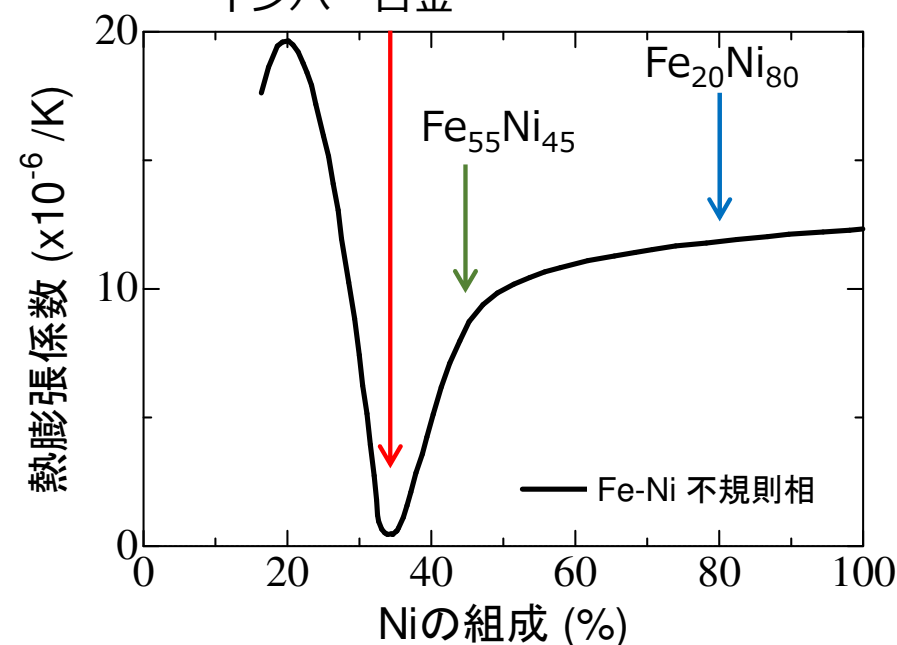


$$\omega_s = \frac{\delta V}{V} = \frac{C}{VB} M_0^2$$

B:体積弾性率  
C:比例定数



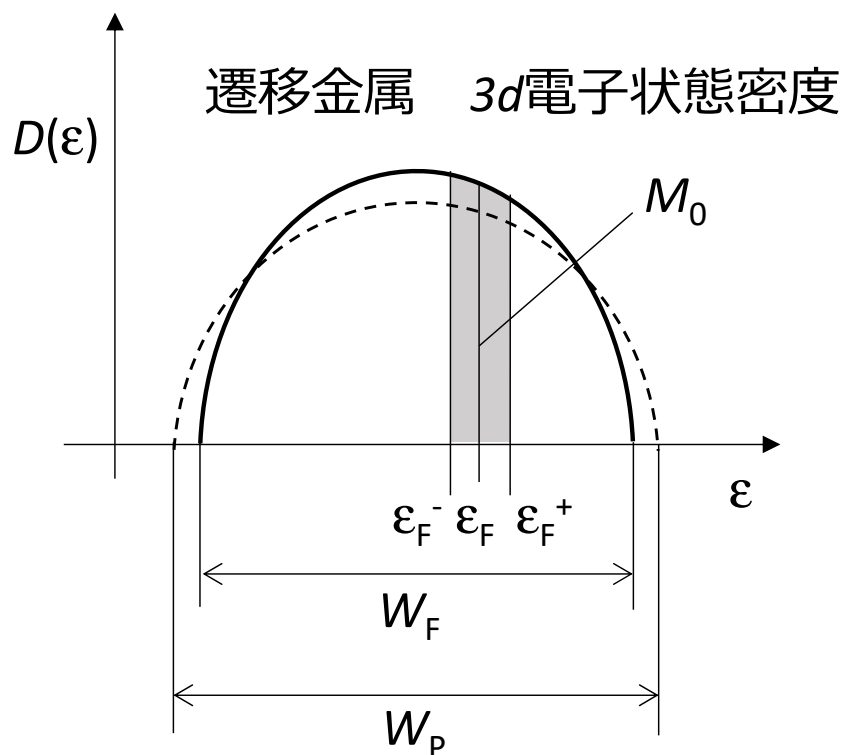
インバー効果の概念図<sub>[2]</sub>



[1]Guillaume. C. E, *CR Acad. Sci.* **125**, 235 (1897).  
[2]志賀正幸“磁性入門” 内田老鶴圃(2007)



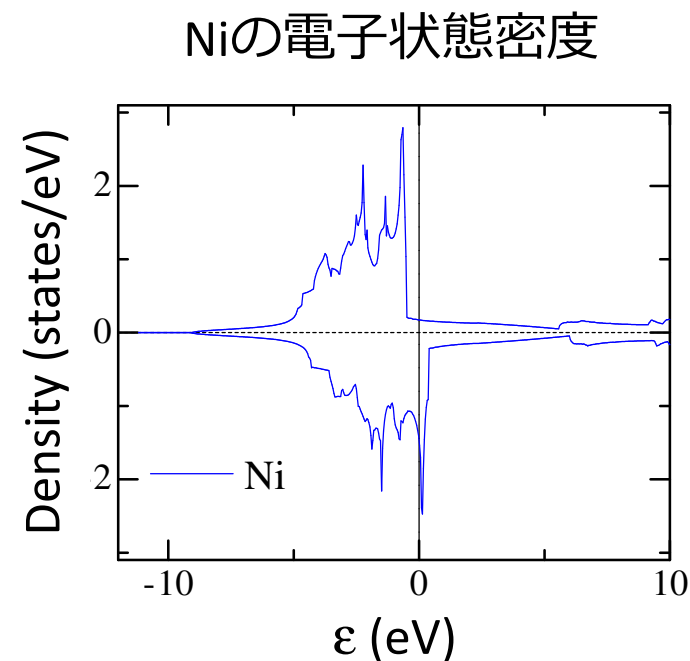
# 磁気体積効果 $\omega_s$ : 電子バンドによる説明



$$\Delta E_M = KM^2$$

$K$ : バンド幅 $W$ に依存した係数

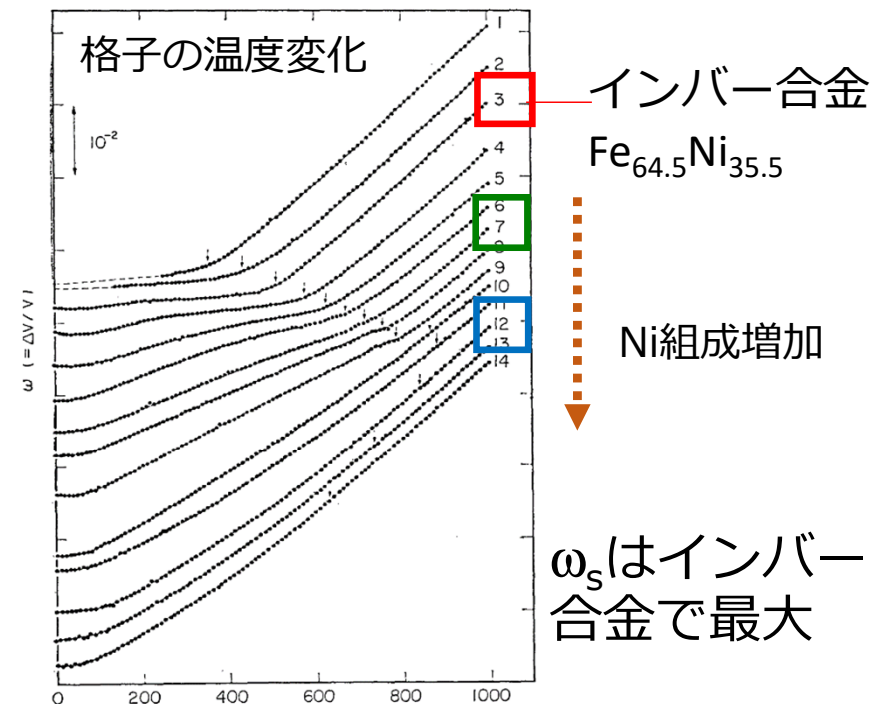
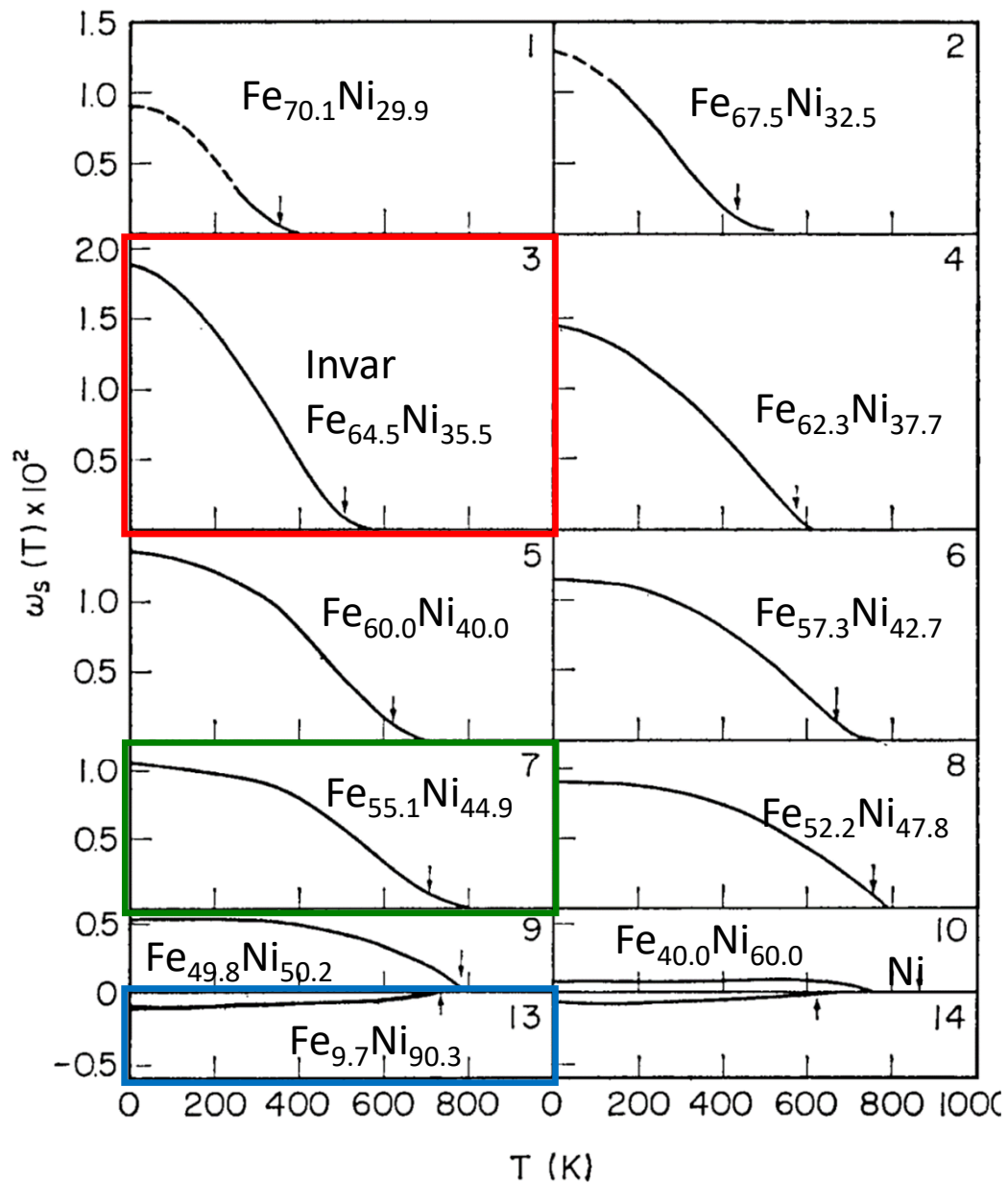
$$W \propto V^{-4/3}$$



物性科学選書「化合物磁性－遍歴電子系」  
安達健五 著 (1996) 裳華房

- 結晶格子を膨張させて3d電子軌道のバンド幅を狭める
- 常磁性→強磁性への運動エネルギーの増加量 $\Delta E_M$ を減じることができる

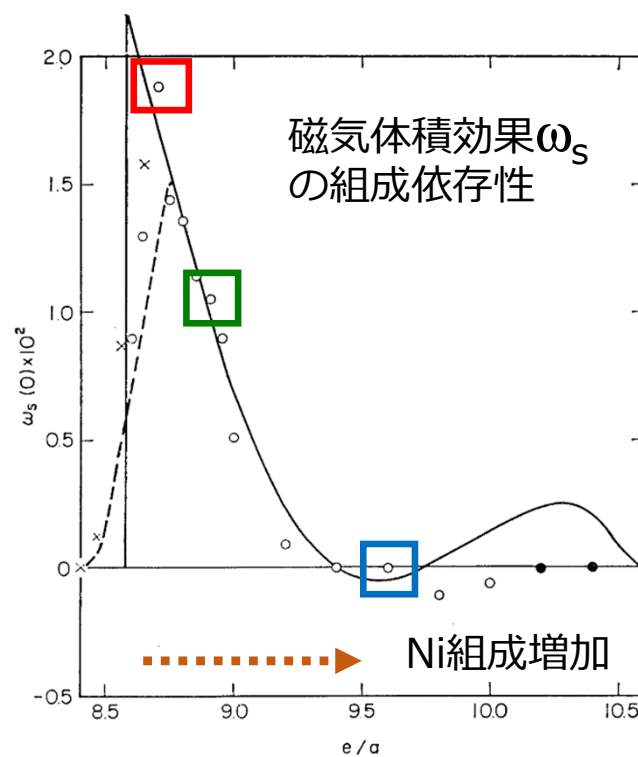
# Fe-Ni合金の磁気体積効果 $\omega_s$ : Ni 組成依存性



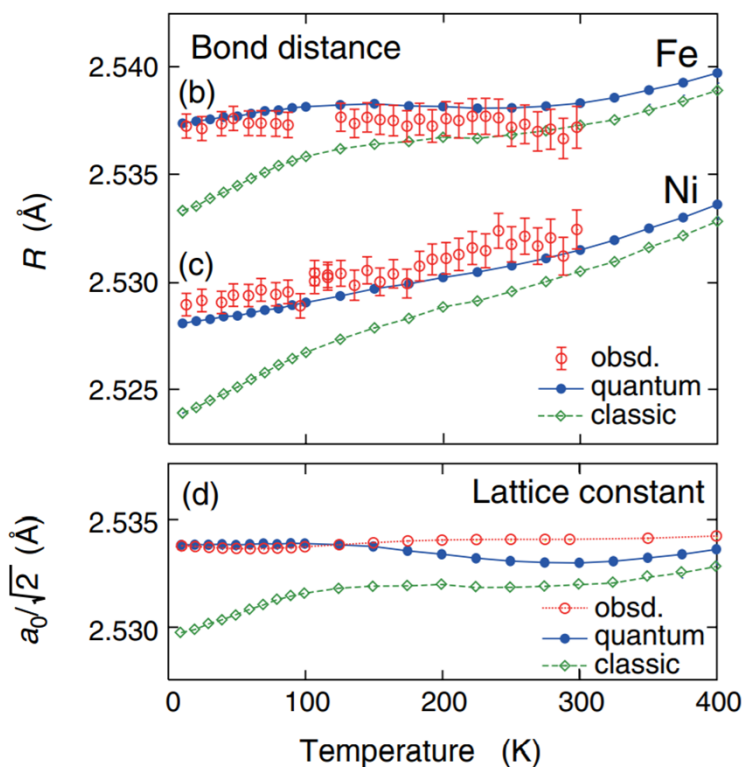
インバー合金  
Fe<sub>64.5</sub>Ni<sub>35.5</sub>

Ni組成増加

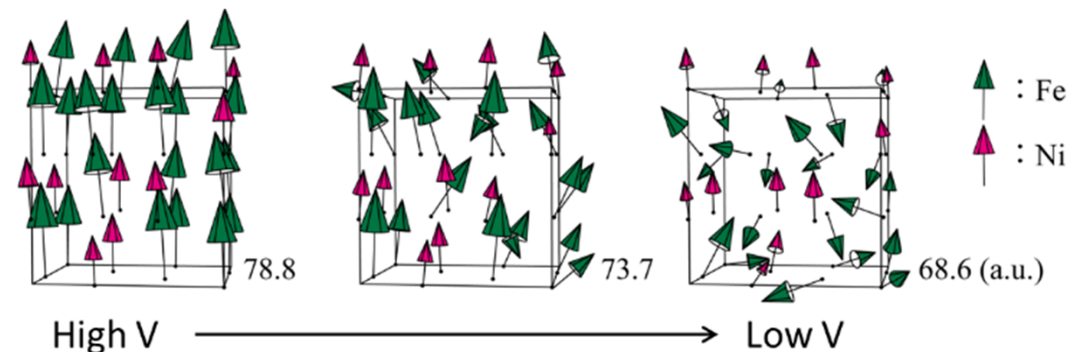
$\omega_s$ はインバー合金で最大



# インバー合金のatomic-scaleでの研究

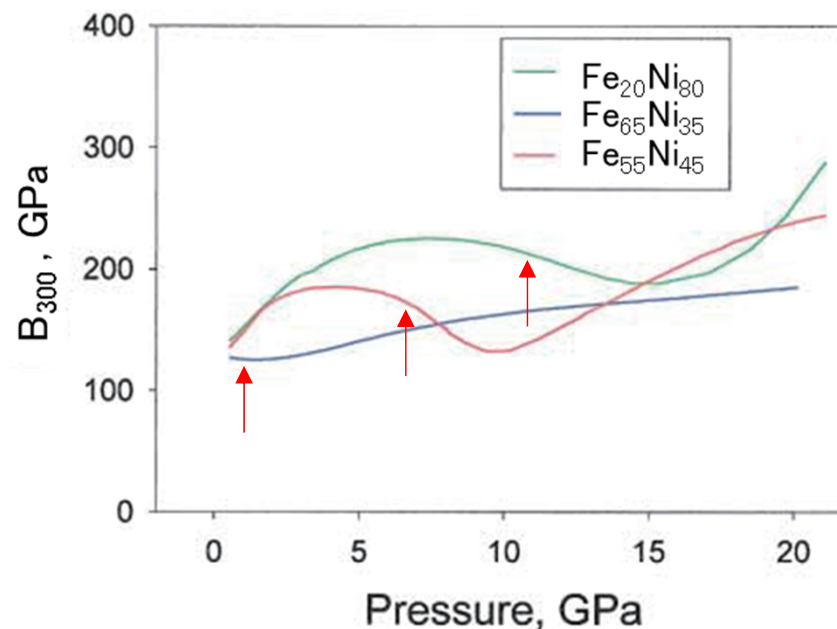


T. Yokoyama and K. Eguchi  
 Phys. Rev. Lett. **107**, 065901 (2011)



M.van Schilfgaarde *et al.*, *Nature* **46**, 400 (1999)

## FeとNiのスピンの配列の異なる体積依存性



Leonid Dubrovinsky *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86** 4851 (2001)

常圧でのEXAFS解析(温度依存性)

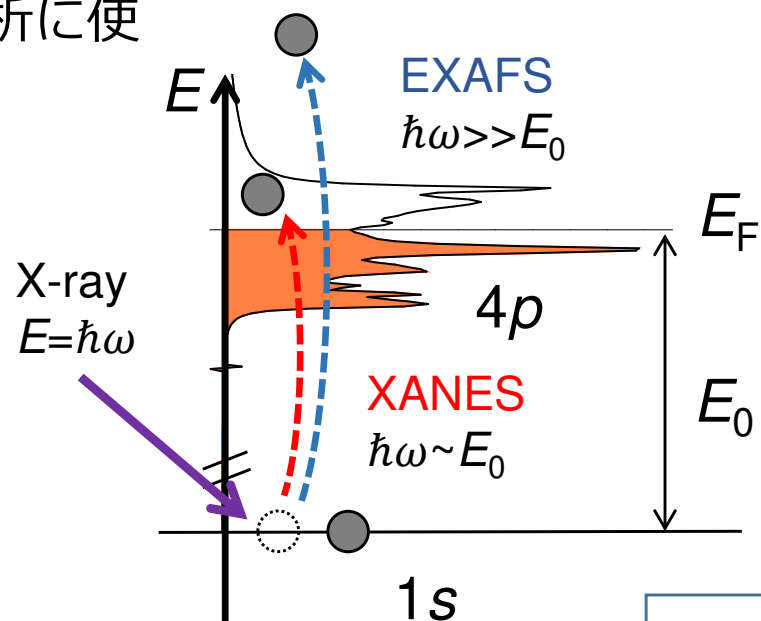
Fe周りの原子間距離大 熱膨張なし  
 Ni周りの熱膨張確認。  
 非調和ポテンシャルの確認

インバー効果による異常な弾性特性を説明  
 $\rightarrow$  FeとNi K端での圧力下EXAFS測定



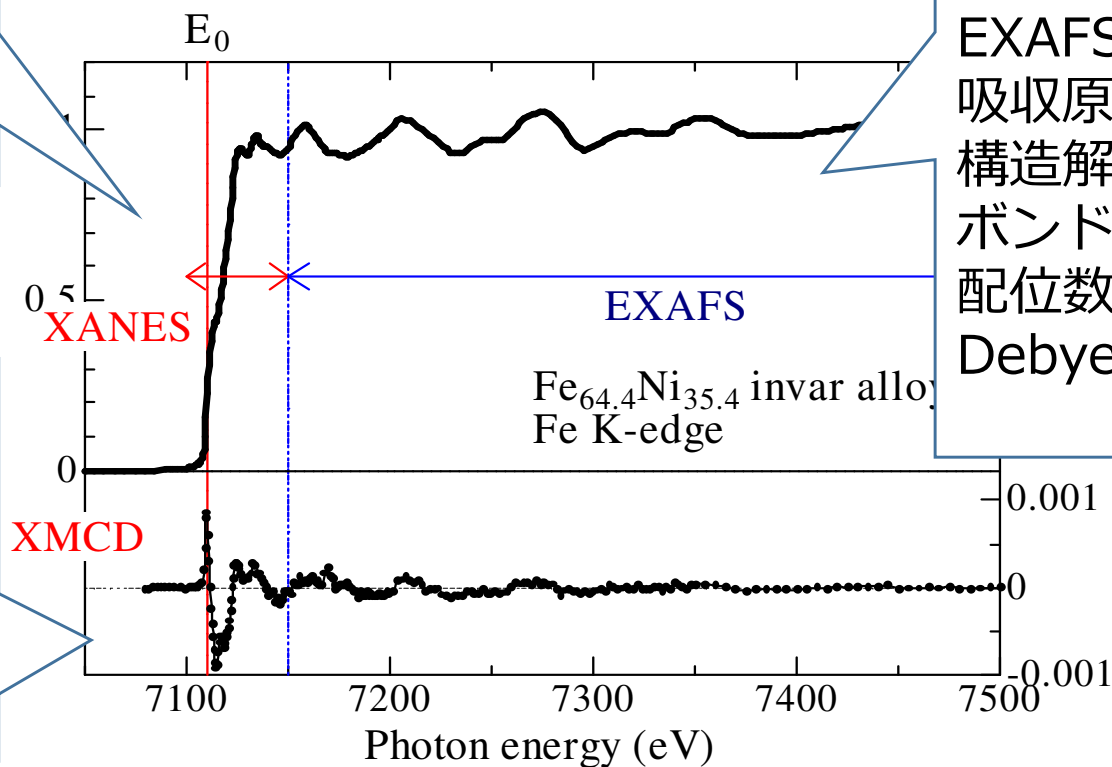
# X-ray absorption spectroscopy (XAS)

元素選択的な局所構造と電子状態解析に使えるX線吸収分光法



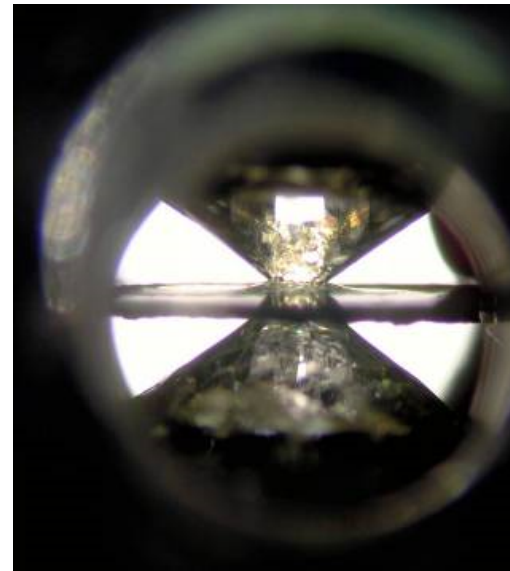
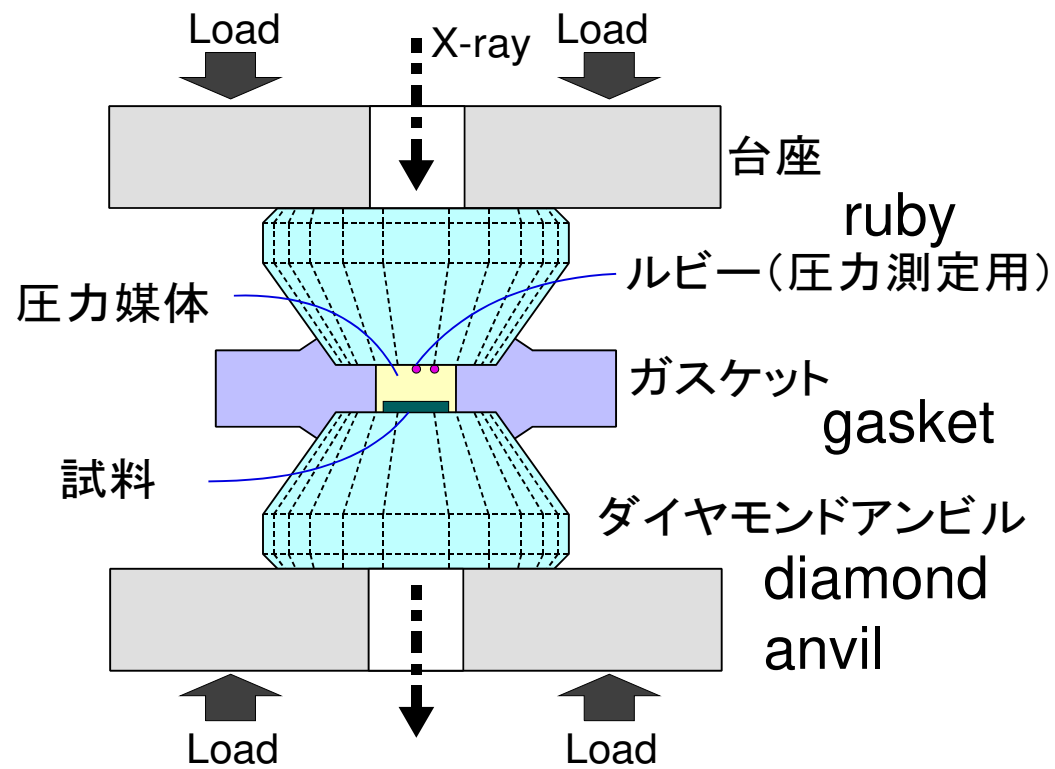
XANES :  
EF直上の非占有電子状態  
価数状態  
配位子場

XMCD :  
左円偏光と右円偏光の吸収量の差分  
強的な磁気秩序によって出現



EXAFS :  
吸収原子周りの局所構造解析  
ボンド間距離  
配位数  
Debye-Waller factor

# Pressure apparatus: diamond anvil cell (DAC)

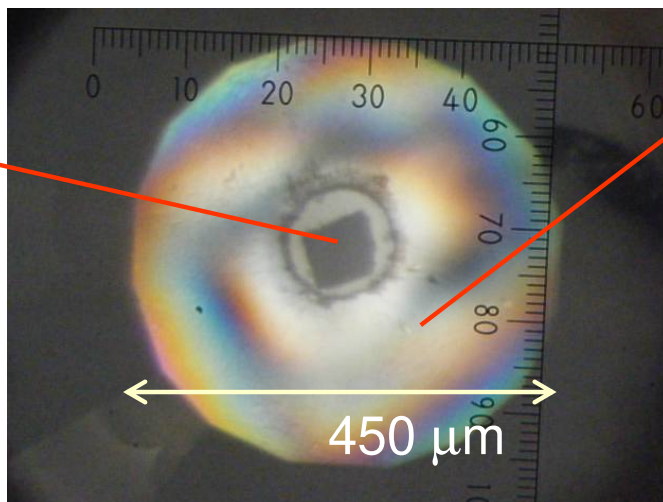


Side view

The optical transparency and low X-ray absorption of diamonds enable us to access the sample under HP

Sample:

Co foil



gasket

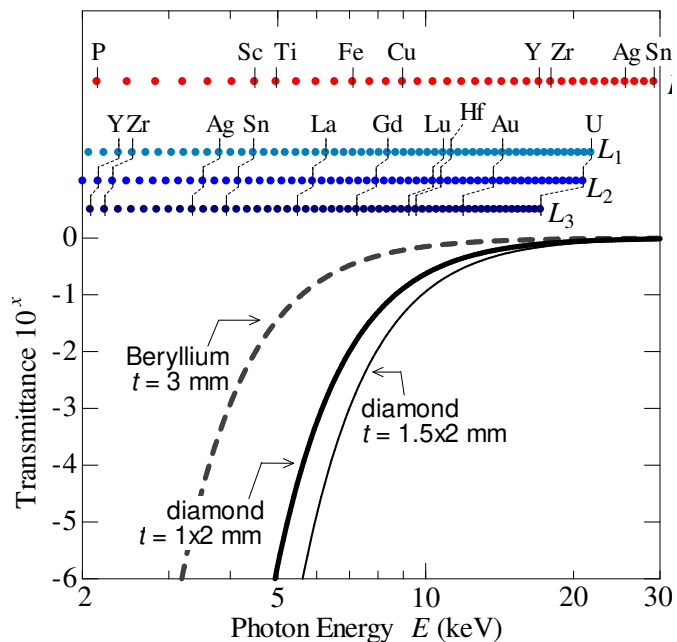
7 GPa

Co foil in pressurized H fluid

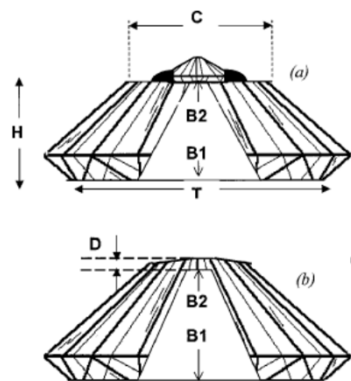


# 高圧下でのXAFSの注意点

## ①ダイヤモンドアンビルのX線吸収

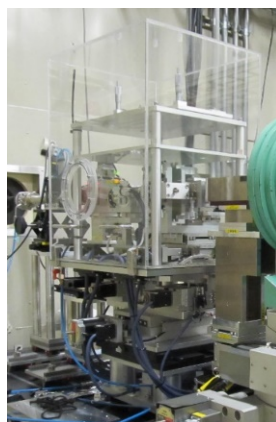
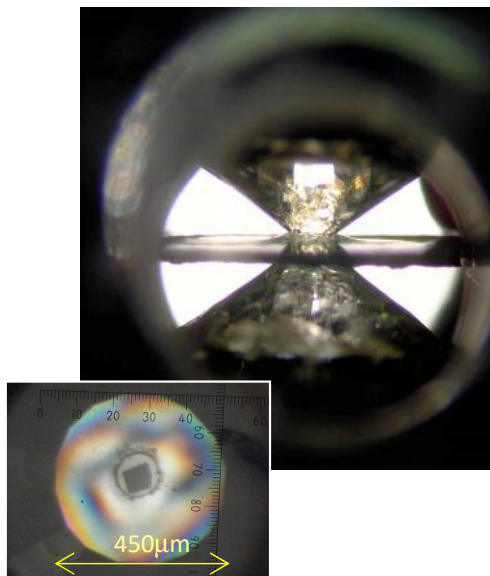


A. Dadashev et al.,  
Rev. Sci. Instrum. **72**, 2633 (2001)



6 keV以下はX線吸収が大きく  
高圧実験は簡単でない

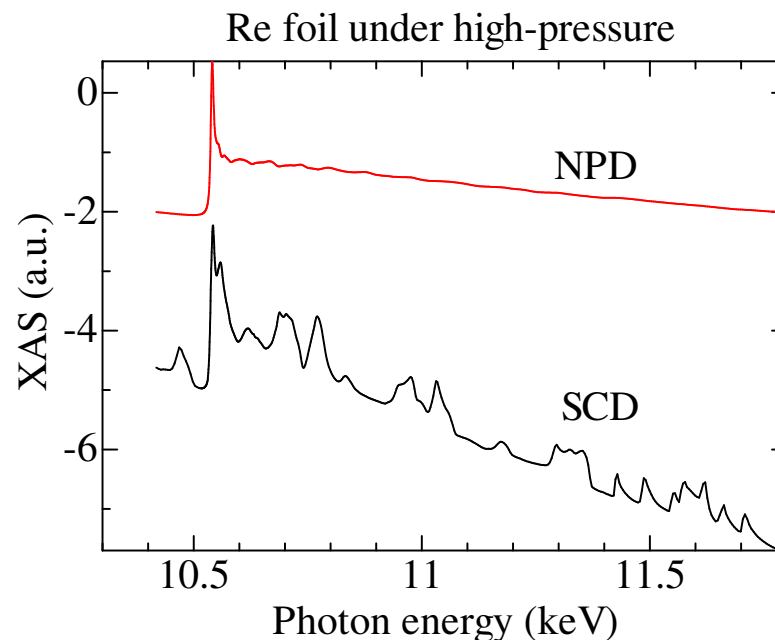
## ②小さな試料サイズ < 100 μm



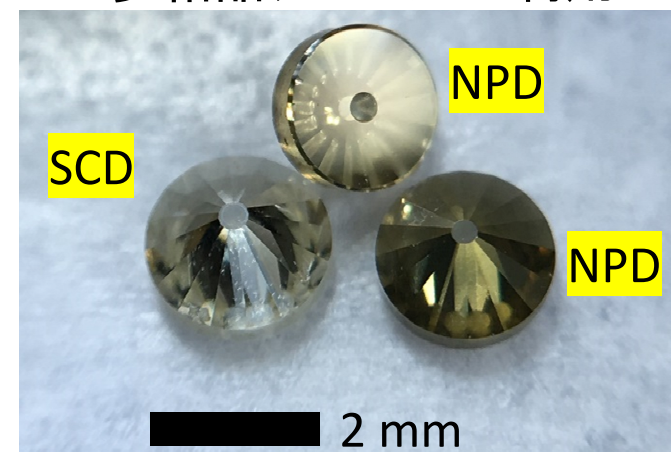
K.-B. mirrors  
@BL39XU

高輝度光,  
集光ミラーの利用

## ③ダイヤモンドアンビルからのグリッチ



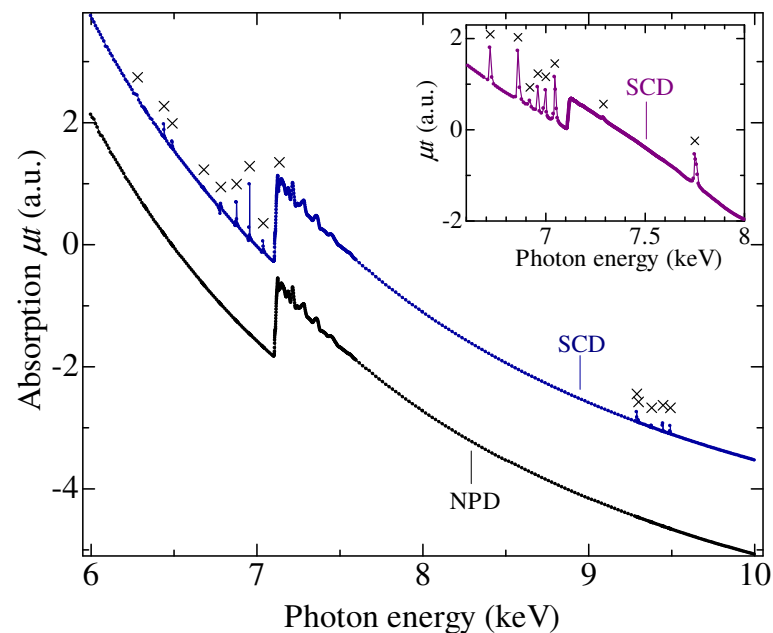
## 多結晶アンビルの利用



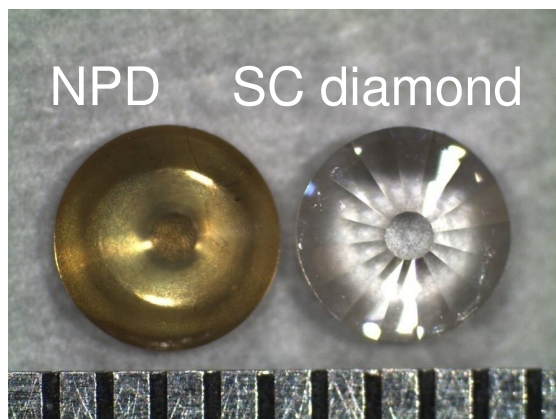
N. Ishimatsu et al., JSR (2012). **19**, 768-772  
N. Ishimatsu et al., High Pressure Res. **36**, 381 (2016)

# XAFS measurements using NPD anvils

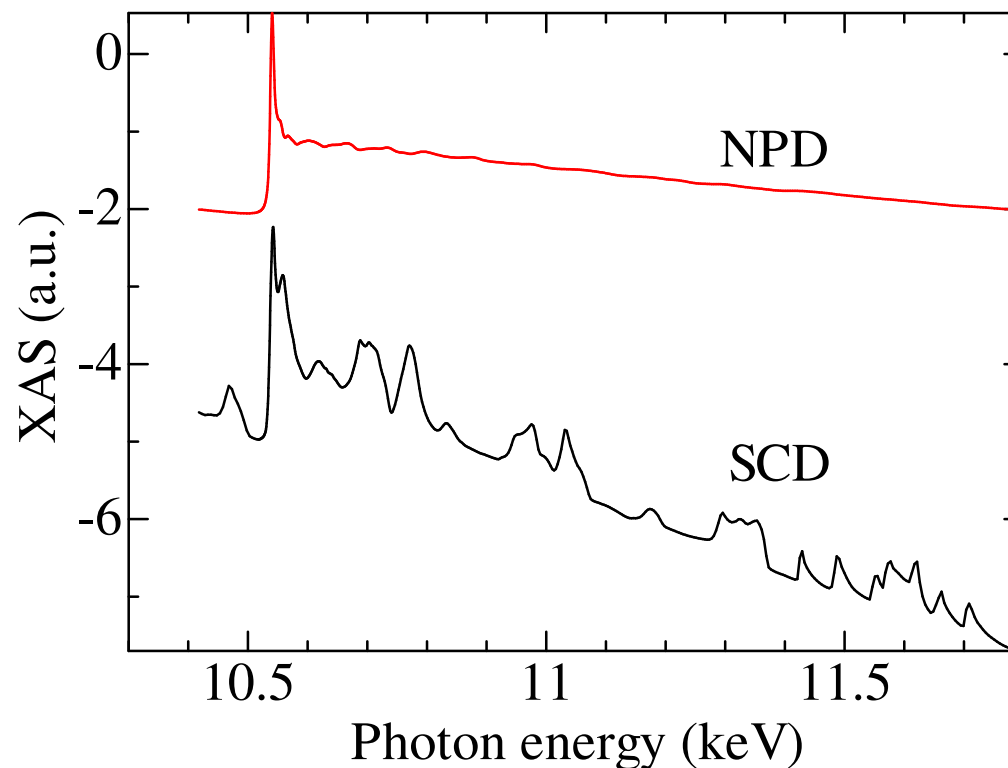
## Glitches from SCD anvil



N. Ishimatsu et al., J. Synchrotron Rad., **19**, 768-772 (2012).



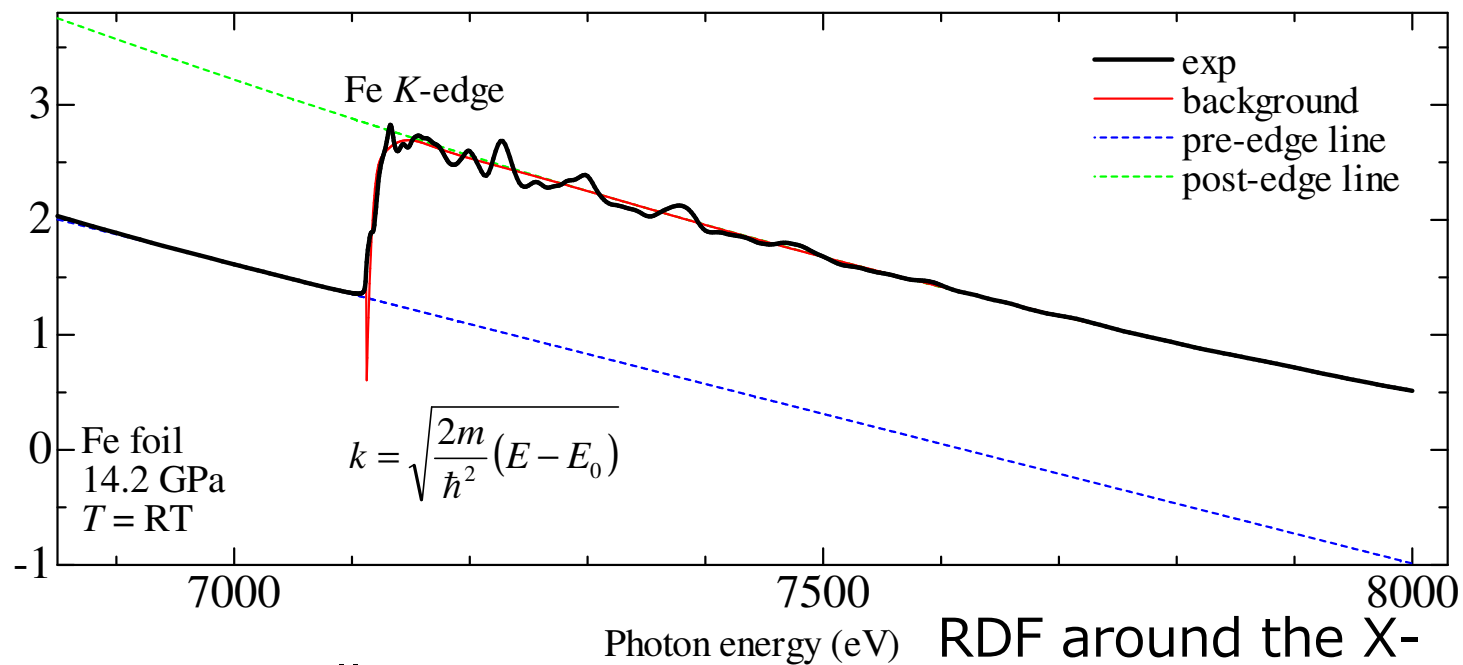
## Re foil under high-pressure



- ダイヤのglitchが激しい場合、試料本来のXASスペクトルが抽出できない。
- NPDアンビルを用いることで高圧下でも glitch-freeの spectrumが得られる



## XAFS of bcc-Fe

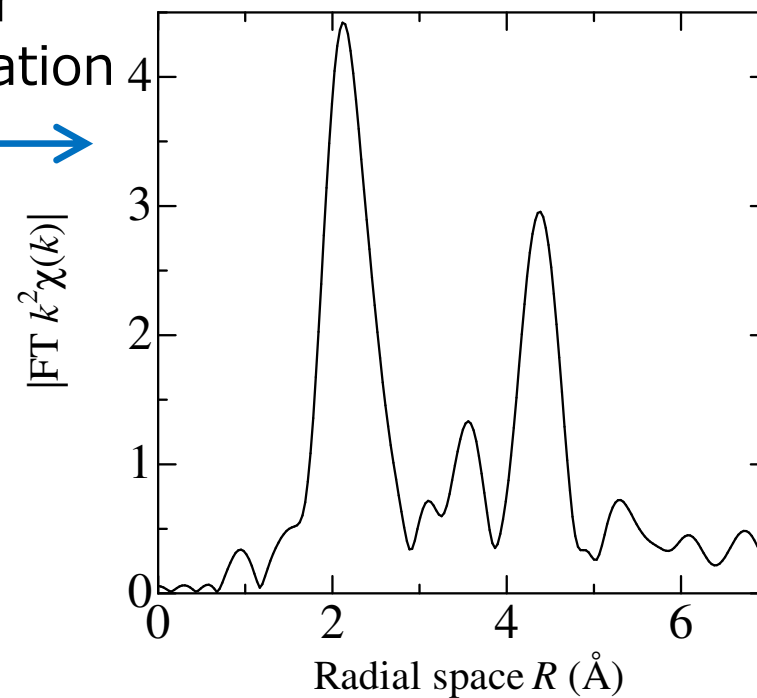
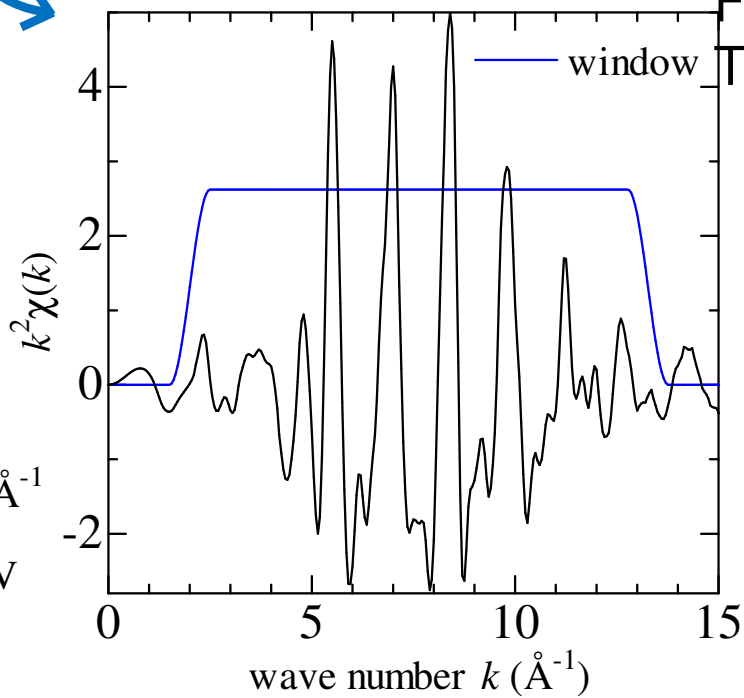


BG subtraction

EXAFS oscillation

Fourier Translation

$k$ -range:  
2.0-13.3  $\text{\AA}^{-1}$   
 $E$ -range:  
15-671 eV

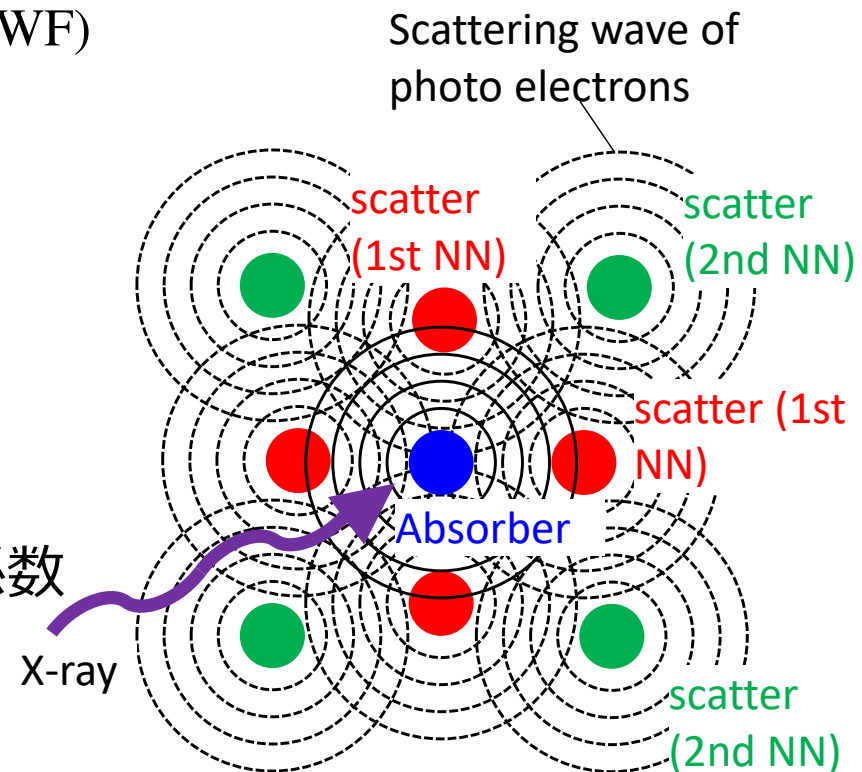


# EXAFS関数

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \widetilde{\chi}_j(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i f_i(k_i)}{k_i R_i^2} e^{-R/\lambda_i} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i R_i + \delta_i(k_i)]$$

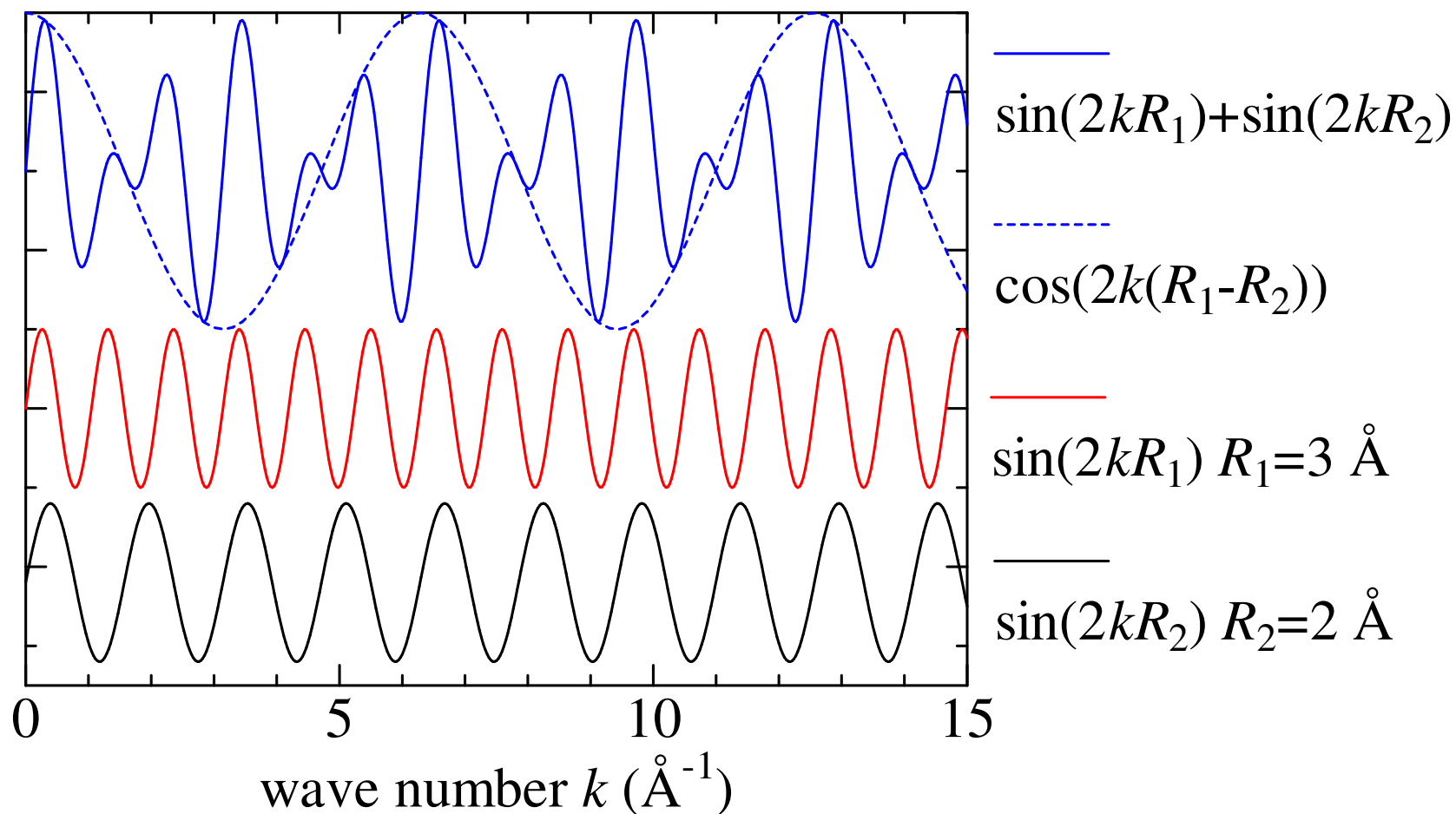
実験で観測されるEXAFS振動 $\chi(k)$ はjth pathの散乱体からのEXAFS関数 $\widetilde{\chi}_j(k)$ の足し合わせ

- $S_0$  : 多体効果による減衰因子
- $R$  : jth pathまでの距離  $\equiv$  配位距離
- $\sigma_i^2$  : jth pathのデバイワラー因子(DWF)
- $N_i$  : jth pathの配位数
- $E_i$  :  $k$ の原点となるエネルギー
- $E$  : X線のエネルギー
- $m$  : 光電子の静止質量
- $k$  : 光電子の波数
- $f_i$  : jth pathの後方散乱振幅
- $\delta_i$  : jth pathの位相因子
- $\lambda_i$  : 光電子の平均自由行程の係数



$$k_i = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - (E_0 + \Delta E_i))}$$

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i f_i(k_i)}{k_i R_i^2} e^{-R/\lambda_i} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i R_i + \delta_i(k_i)]$$



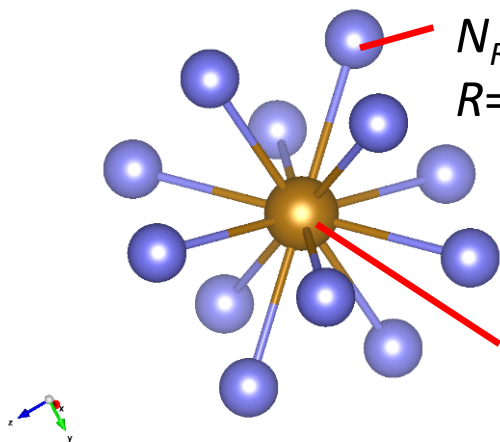
# EXAFS関数：原子種に対する依存性

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i f_i(k_i)}{k_i R_i^2} e^{-R/\lambda_i} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i R_i + \delta_i(k_i)]$$

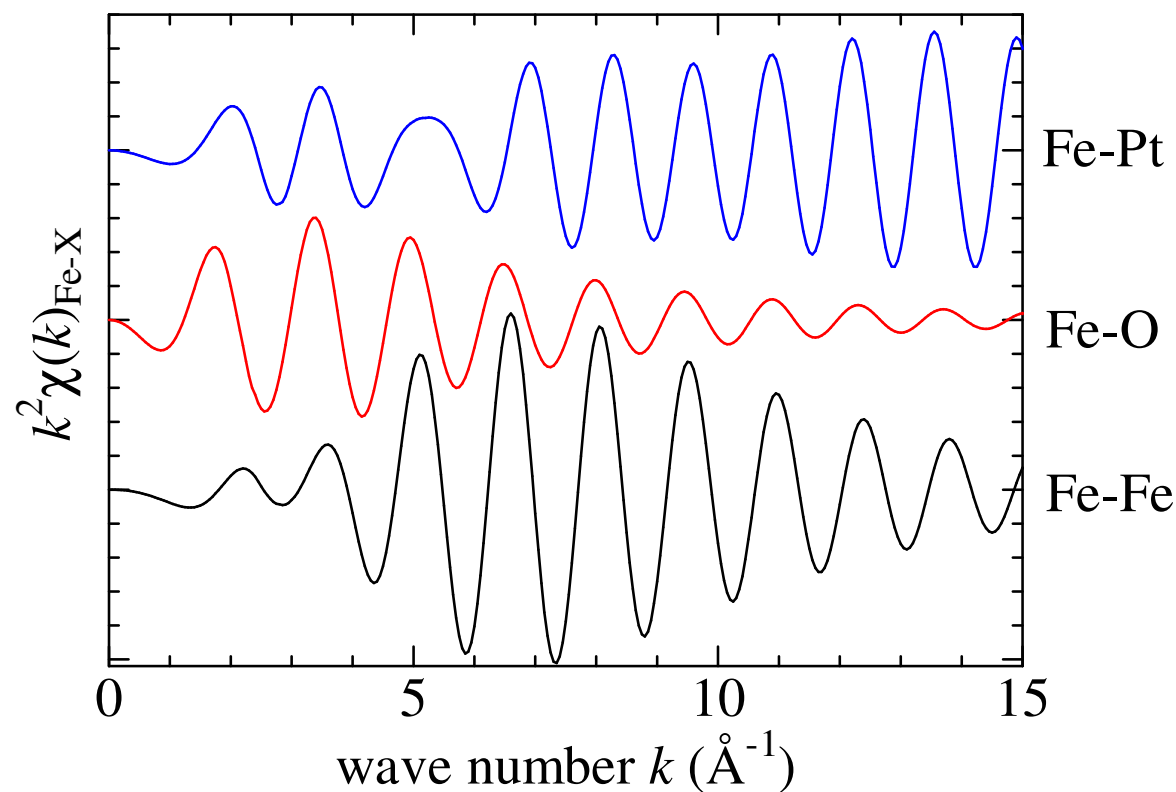
scatter  
O/Fe/Pt

$N_R=12$   
 $R=2.475 \text{ \AA}$

absorber  
Fe



Fe-Xボンドの散乱元素X=O,Fe,Ptによる $\chi(k)$ の相違



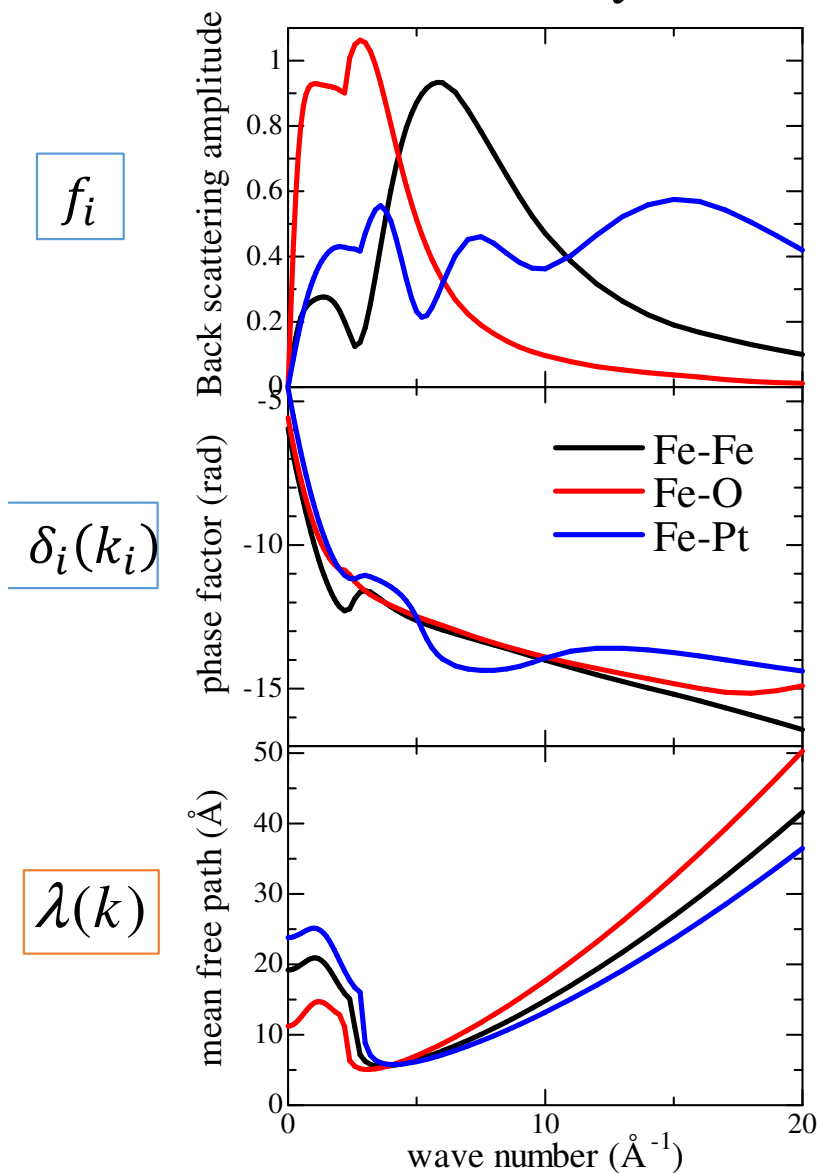
- 軽元素では $\chi(k)$ は $k$ が小さい領域で大きく、重元素になると $k$ が大きい領域で $\chi(k)$ が大きくなる。

FEFF8.4による計算

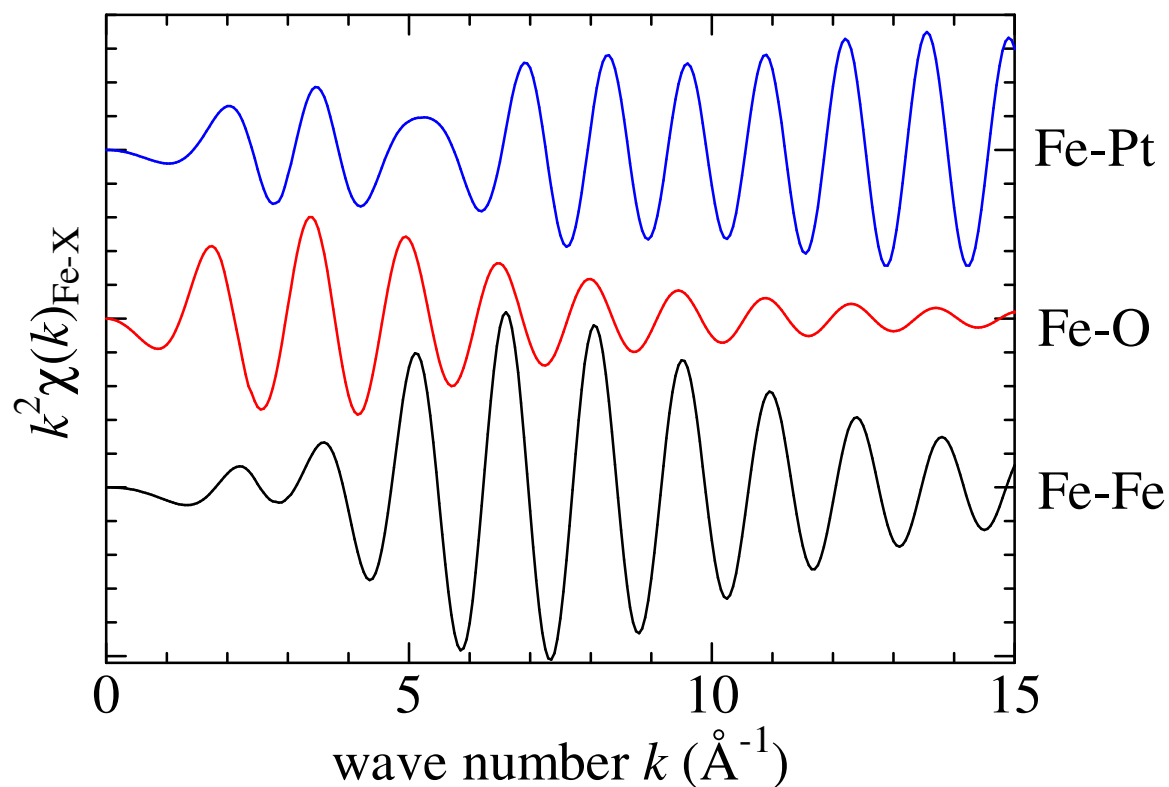


# EXAFS関数：原子種に対する依存性

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i f_i(k_i)}{k_i R_i^2} e^{-R/\lambda_i} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i R_i + \delta_i(k_i)]$$



Fe-Xボンドの散乱元素X=O,Fe,Ptによる $\chi(k)$ の相違

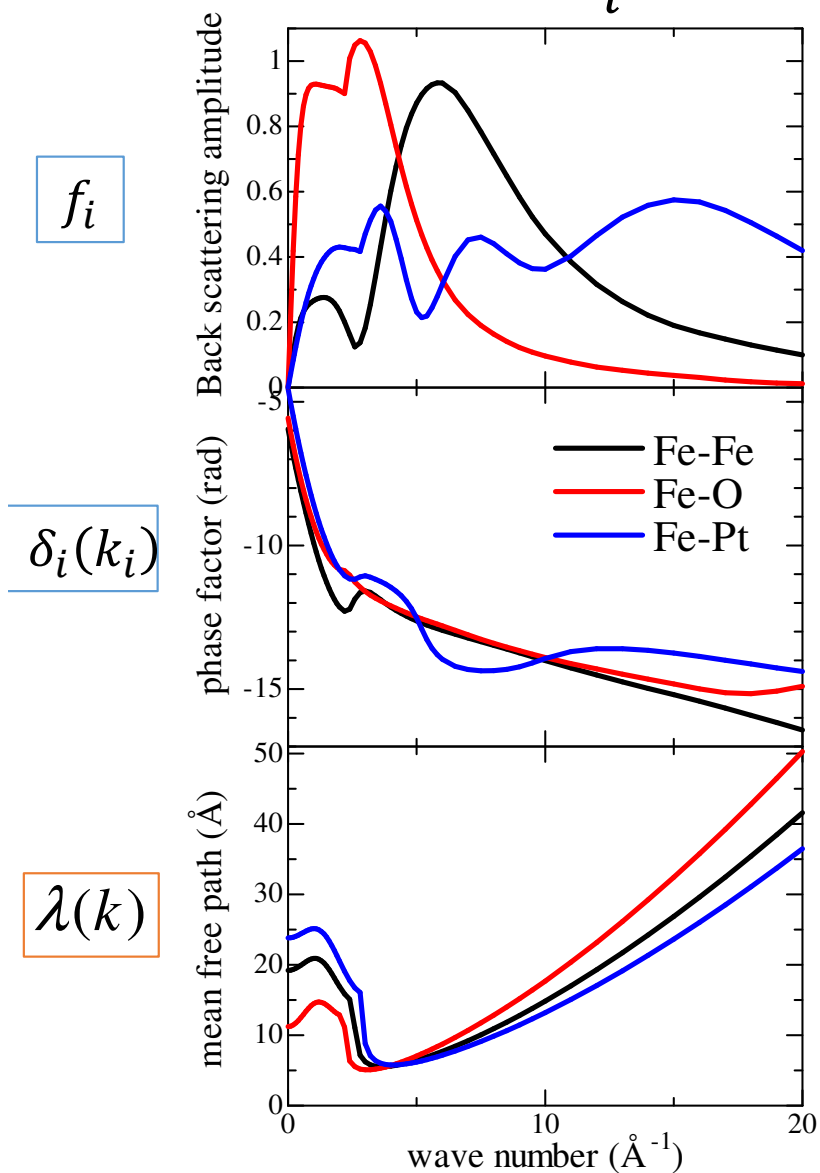


- $\chi(k)$ の形状の違いは、主に元素による後方散乱振幅 $f_i$ の違いに起因

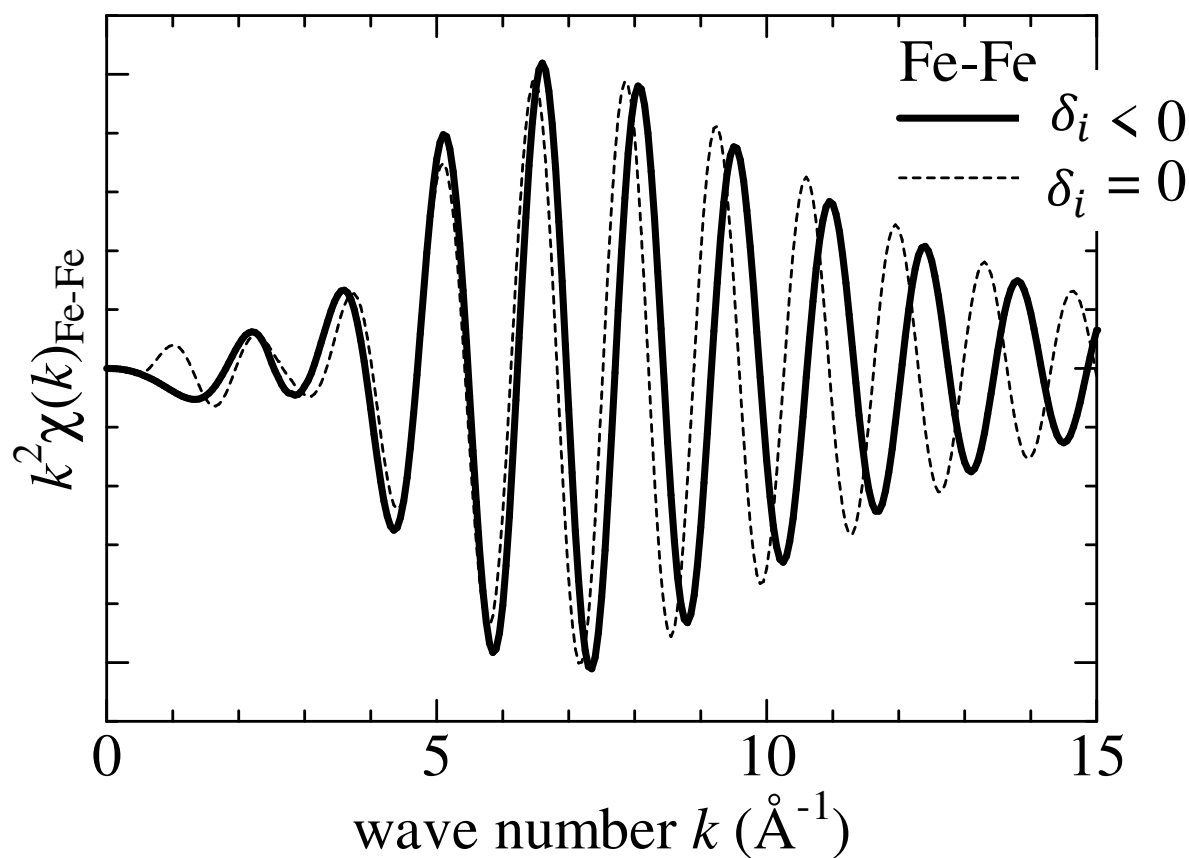
FEFF8.4による計算

# EXAFS関数：位相因子

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i f_i(k_i)}{k_i R_i^2} e^{-R/\lambda_i} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin[2k_i R_i + \delta_i(k_i)]$$

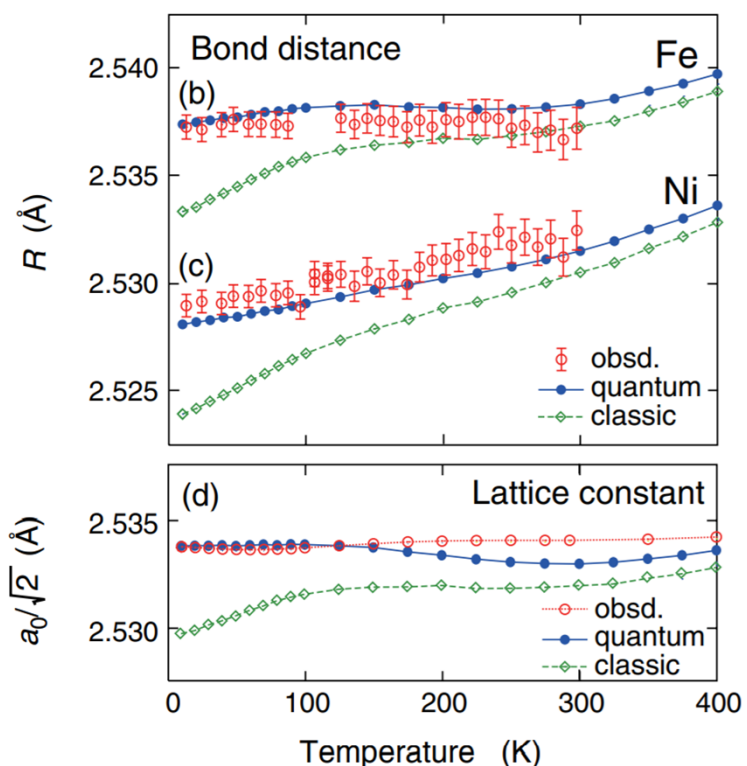


Fe-Feボンドの位相因子の有無による違い



FEFF8.4による計算

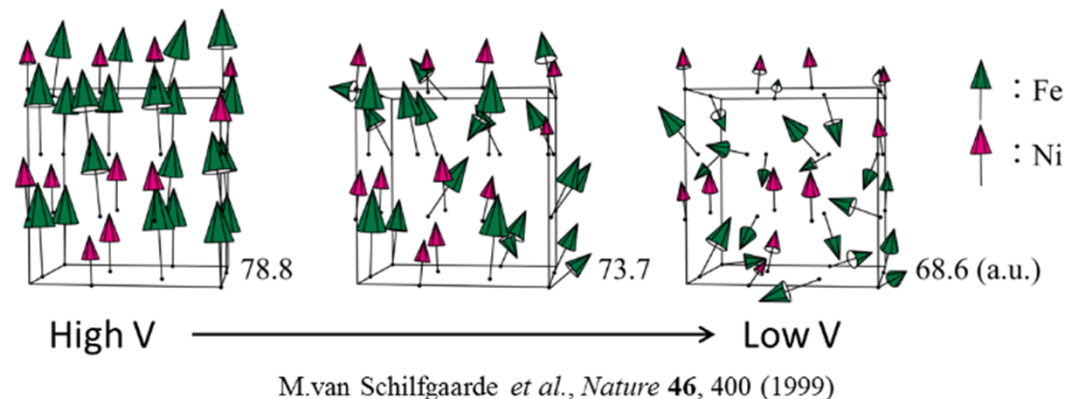
# インバー合金のatomic-scaleでの研究



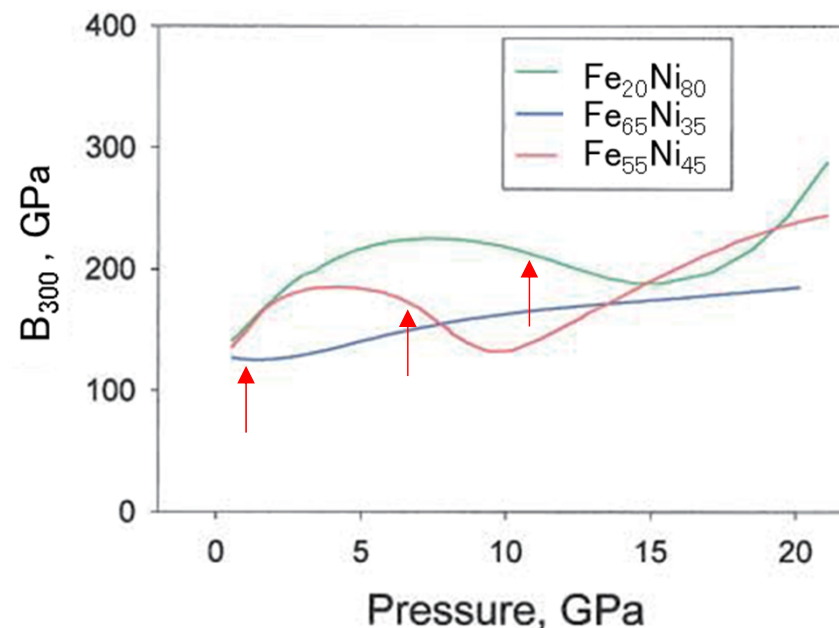
T. Yokoyama and K. Eguchi  
 Phys. Rev. Lett. **107**, 065901 (2011)

常圧でのEXAFS解析(温度依存性)

Fe周りの原子間距離大 熱膨張なし  
 Ni周りの熱膨張確認。  
 非調和ポテンシャルの確認



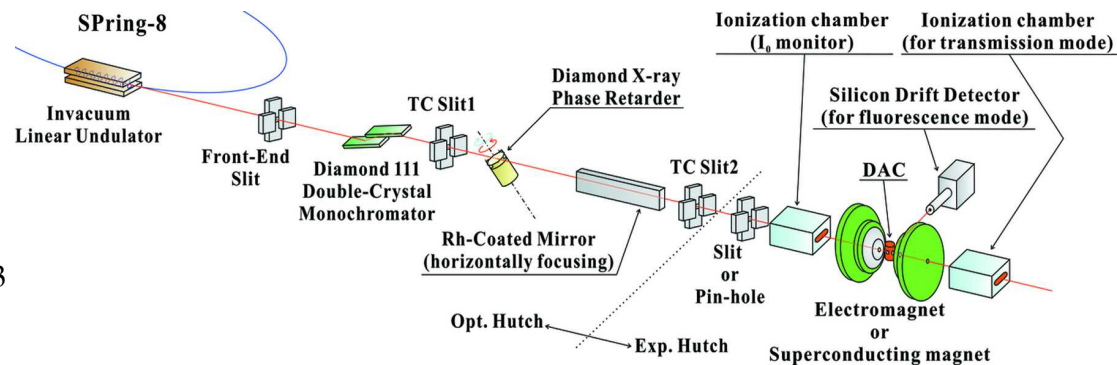
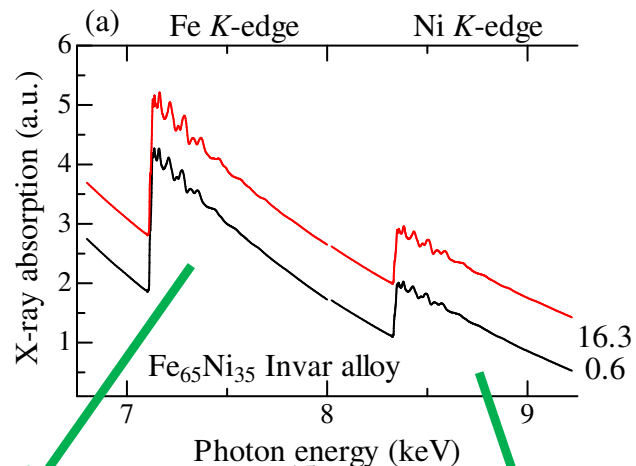
FeとNiのスピンの異なる体積依存性



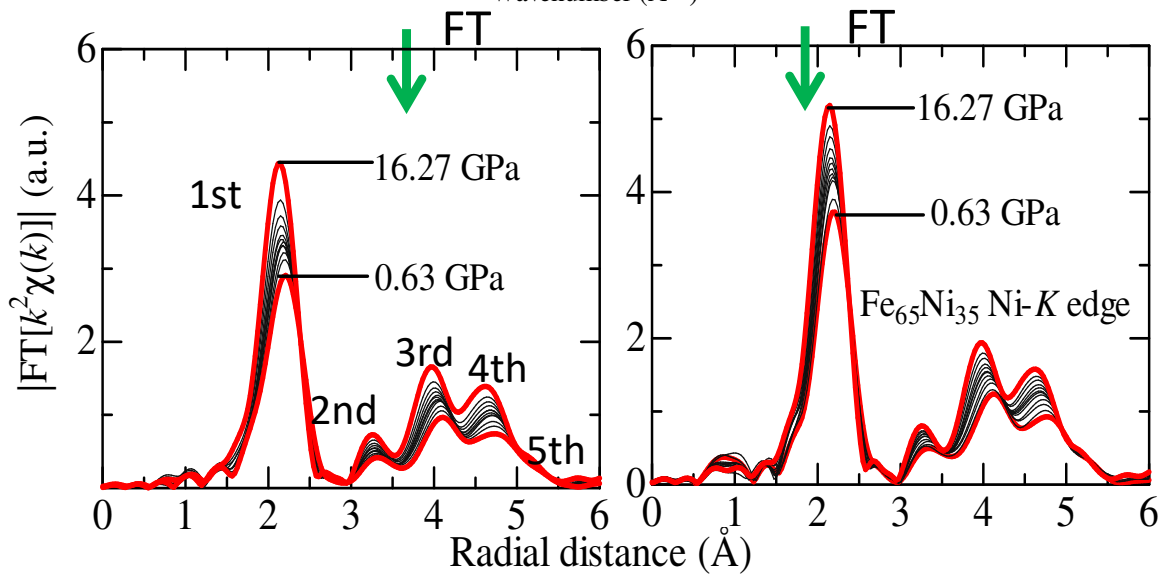
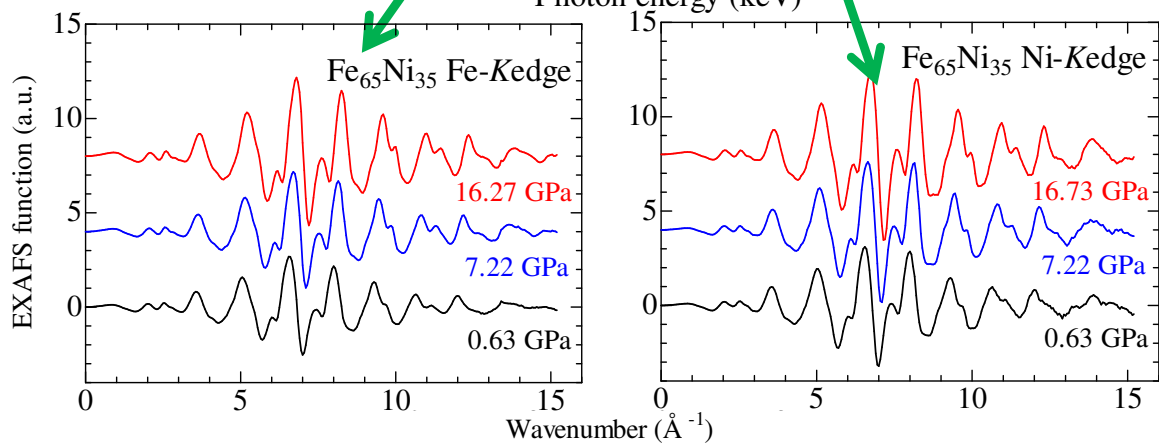
Leonid Dubrovinsky et al., Phys. Rev. Lett. **86** 4851 (2001)

インバー効果による異常な弾性特性を説明  
 → FeとNi K端での圧力下EXAFS測定

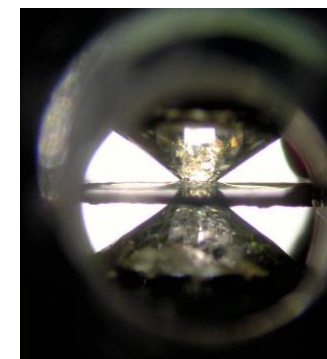
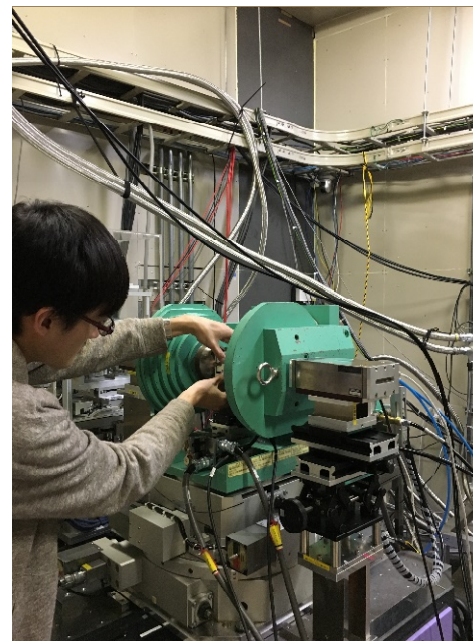
# EXAFSの測定結果・解析



N. Kawamura *J. Synchrotron Rad.* **16**,730-736 (2009).

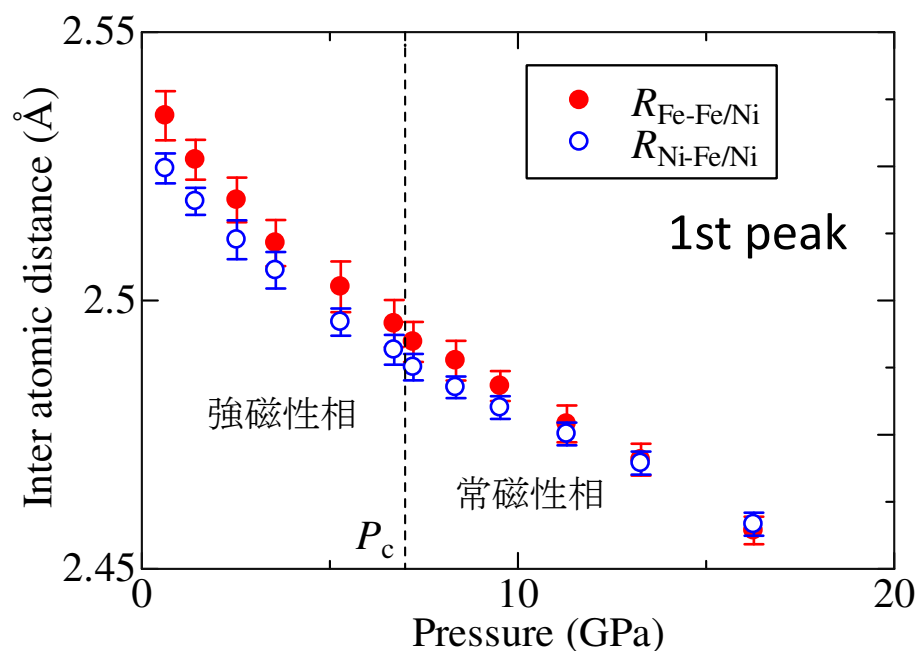


測定：Spring-8  
BL39XU  
DAC使用  
温度：300 K



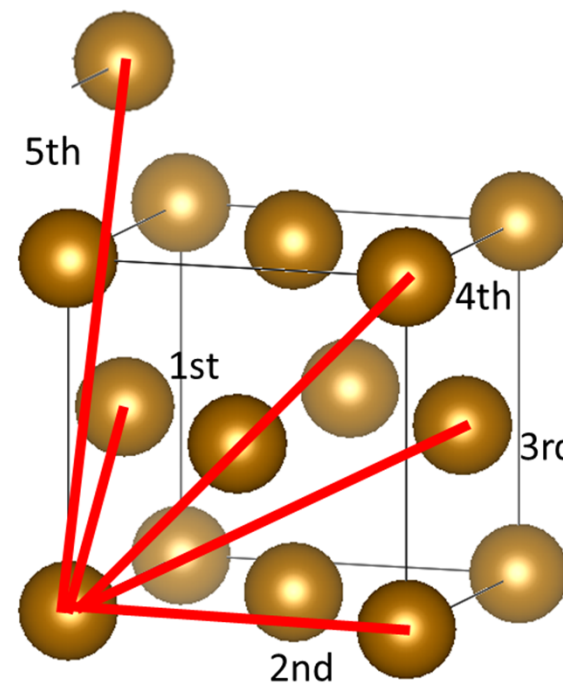
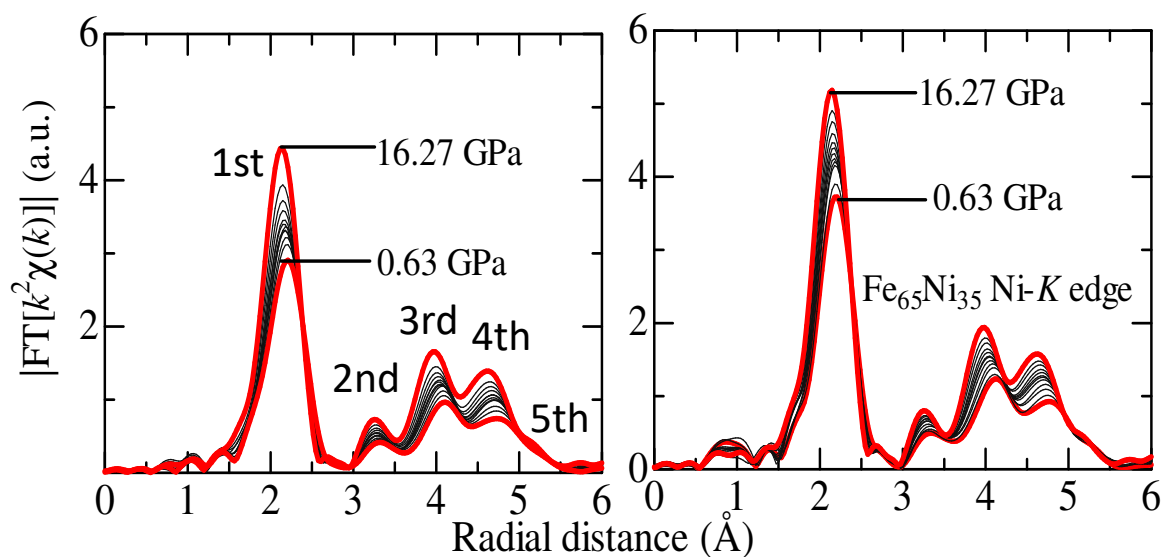


## Element selective compression curves

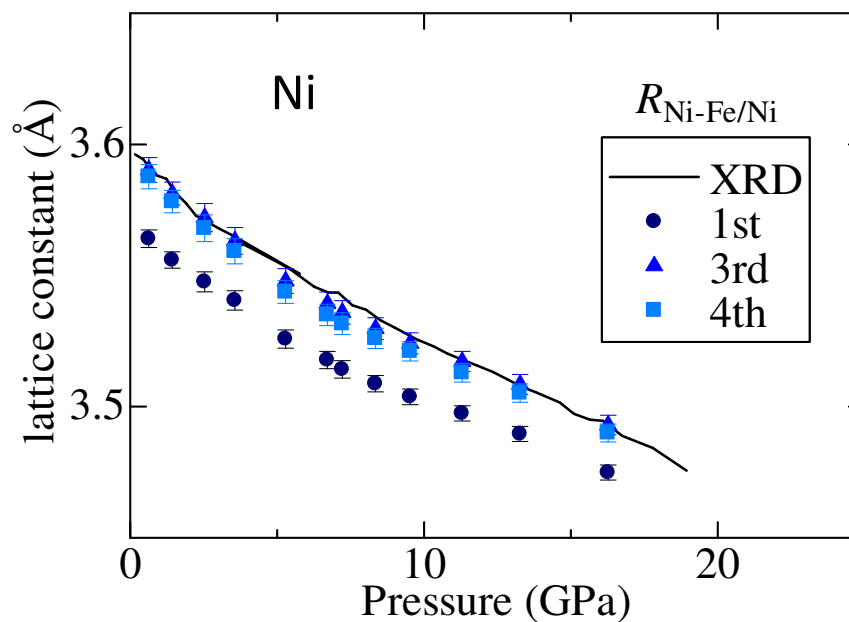
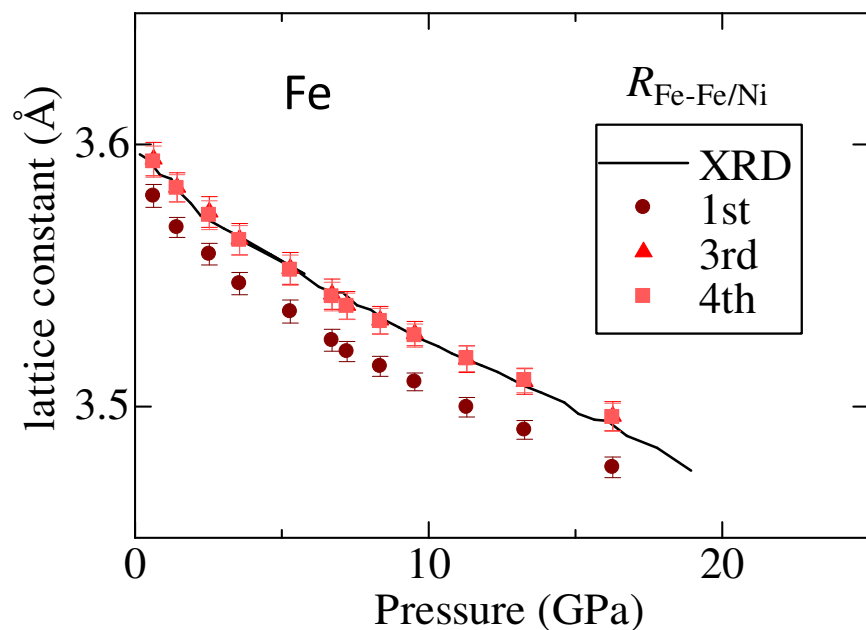


通常のEXAFS解析：artemisを使用

1stのボンド長はFe周りがNi周りより長い。  
Fe周りの局所構造はNi周りより軟らかいため、加圧によりボンド長の差が減少。  
7GPaでの常磁性への磁気転移を経て、高圧ではその差が消失



# EXAFSの測定結果・解析



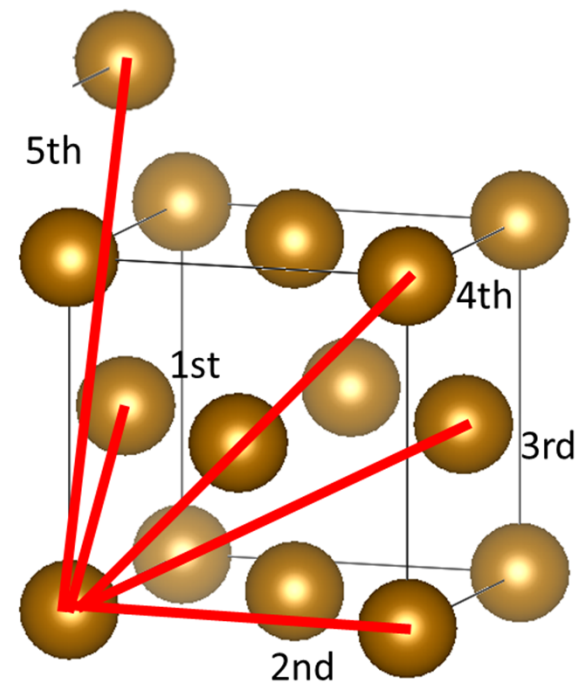
3rd, 4thのボンド長はXRDで求めた平均距離と一致.

短距離では歪んでいるが、長距離ではfcc構造の周期性を維持

## 問題点：

歪んだFe-Niの合金構造の可視化  
Fe-Fe, Fe-Ni, Ni-Niの3種の原子間距離を分離して導出

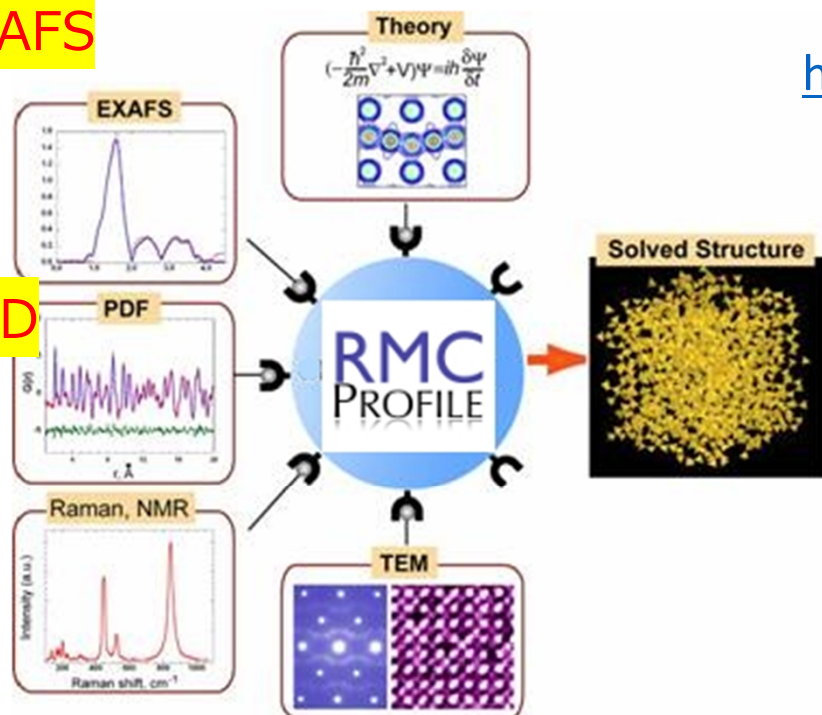
→逆モンテカルロ法による解析



# 逆モンテカルロ法によるEXAFSとXRDの解析

EXAFS

XRD

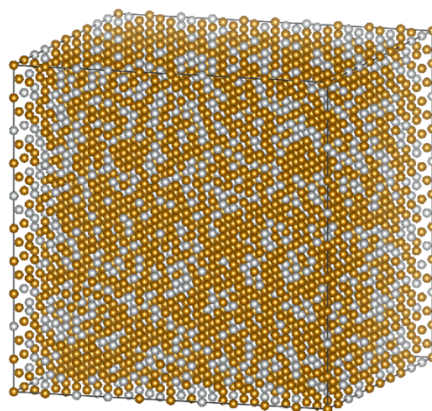


[http://www.rmcpfile.org/Main\\_Page](http://www.rmcpfile.org/Main_Page)



M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin,  
and Q. Hui, J. Phys.: Condens. Matt. **19**, 335218 (2007).

東京理大の北村 尚斗先生の協力を得た



初期クラスター  
(10×10×10 fcc構造)

FeとNiをランダムに配置。  
フィット中のswapなし

## • 利点

- EXAFSなど複数データを取り込んだ解析が可能(EXAFS+XRD, EXAFS+PDF など)
- クラスタ構造から原子対 (Fe-Fe, Fe-Ni, Ni-Ni) を分離した解析が可能
- 汎用のPCで十分実行可能(EXAFSの場合) 高性能なCPUがbetter

## • 注意点

- FEFF6ではなくFEFF85Lを使用. FEFFはversionによりE0の値が異なるので注意する必要
- EXAFSの散乱過程を手動で入力する必要がある. 多重散乱など全ての散乱の考慮が難しい場合は, 主要な散乱を取捨選択する必要あり.
- XRDは放射光光源のみ. Ka1とKa2が混在する実験室光源のXRDには対応していない.



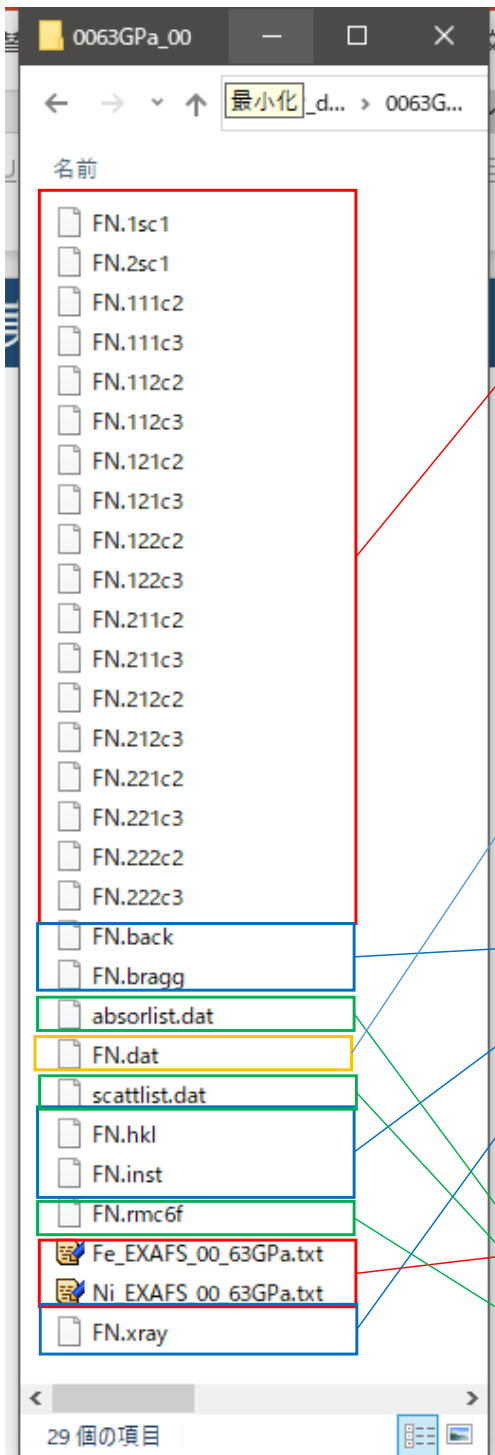
## Exercise 7

# Using RMCPProfile with EXAFS data

This exercise will, step by step, go through the whole process of using RMCPProfile with the EXAFS data. Although neutron scattering data will also be used for the fitting, this exercise will only focus on the EXAFS part. The users are suggested to go through exercise 1–6 if you want to get familiar with using RMCPProfile for scattering data.

- sample:  $\text{SrAl}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  @Nb K-edge
- RMCPProfileのソフトウェアpackageにmanualとdataが収められている
- 計算実行までの一連の作業が丁寧に説明されているのでぜひ参考ください

# 入力ファイルの一例



## FEFF85Lによる散乱振幅の計算値

1回散乱 Fe-Fe, Fe-Ni, Ni-Fe, Ni-Ni  
多重散乱 (2回散乱, 3回散乱)  
Fe-Fe-Fe, Fe-Ni-Niなどで直線性があり  
強度の強いもの  
散乱経路の角度変化を考慮

## 設定ファイル

Energy offset(Enot): FEFF85Lとartemisのフィット  
トで求めた値/3.807を使用. 各圧力で固定.

## XRDデータ

GSASで求めたBG関数, プロファイル関数を入力

## FeK端とNiK端のEXAFS振動実験データ $\chi(k)$

## クラスター構造のデータ

個々の散乱による $\chi_j(k)$ はFEFFにより出力できる

$$\tilde{\chi}_j(k) = \frac{N_j F_j(k) \exp[-2R_j/\lambda(k)]}{kR_j^2} \exp[i2kR_j + i\delta_j(k)]. \quad (1)$$

**Table 1**

Correspondence of the variables in equation (1) to the entries of a *feffnnnn.dat* file.

Variable	Value from <i>feffnnnn.dat</i>
$R_j$	reff
$N_j$	deg
$k$	k
$F_j(k)$	mag[feff] * 'red factor'
$\delta_j(k)$	real[2*phc] + phase[feff]
$\lambda(k)$	lambda
$p(k)$	real[p] + i/lambda

M. Newville,  
J. Synchrotron Rad.  
(2001). **8**, 96

```

feff0002.dat - TeraPad
ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)
[Icons]
0 100 120 130 140 150 160 170 180
1 | Fe20Ni80 a=3.547061 Feff 8.50L↓
2 | POT SCF 15 5.5179 0, core-hole, AFOLP (folp(0)= 1.150)↓
3 | Abs Z=28 Rmt= 1.331 Rnm= 1.368 K shell↓
4 | Pot 1 Z=26 Rmt= 1.363 Rnm= 1.404↓
5 | Pot 2 Z=28 Rmt= 1.340 Rnm= 1.379↓
6 | Gam_ch=1.576E+00 H-L exch↓
7 | Mu=-1.825E+01 kf=2.075E+00 Vint=-2.729E+01 Rs_int= 1.748↓
8 | PATH Rmax= 6.000, Keep_limit= 0.00, Heap_limit 0.00 Pwcrit= 2.50%↓
9 | Path 2 icalc 2↓
10 | -----↓
11 | 2 10.000 2.5082 2.6296 -18.24969 nleg, deg, reff, rnrnav(bohr), edge↓
12 | x y z pot at#↓
13 | 0.0000 0.0000 0.0000 0 28 Ni absorbing atom↓
14 | 0.0000 -1.7735 1.7735 2 28 Ni ↓
15 | k real[2*phc] mag[feff] phase[feff] red factor lambda real[p]@#↓
16 | -0.000 3.2930E+00 2.1698E-04 -5.9609E+00 9.903E-01 1.4914E+01 1.5422E+00↓
17 | 0.100 3.2934E+00 4.7412E-02 -6.4542E+00 9.904E-01 1.4944E+01 1.5453E+00↓
18 | 0.200 3.2948E+00 9.1808E-02 -6.9253E+00 9.906E-01 1.5032E+01 1.5546E+00↓

```

• FEFF\*\*\*\*.dat  
の中身

# EXAFS関数 FEFF\*\*\*.datの出力

feff\_FeKinp - TeraPad

ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T)

CARD

	effective	POT	XSPH	FMS	PATHS	GENFMT	FF2CHI
<input checked="" type="checkbox"/> CONTROL	1	1	1	1	1	1	1
<input checked="" type="checkbox"/> PRINT	1	0	0	0	3	0	3

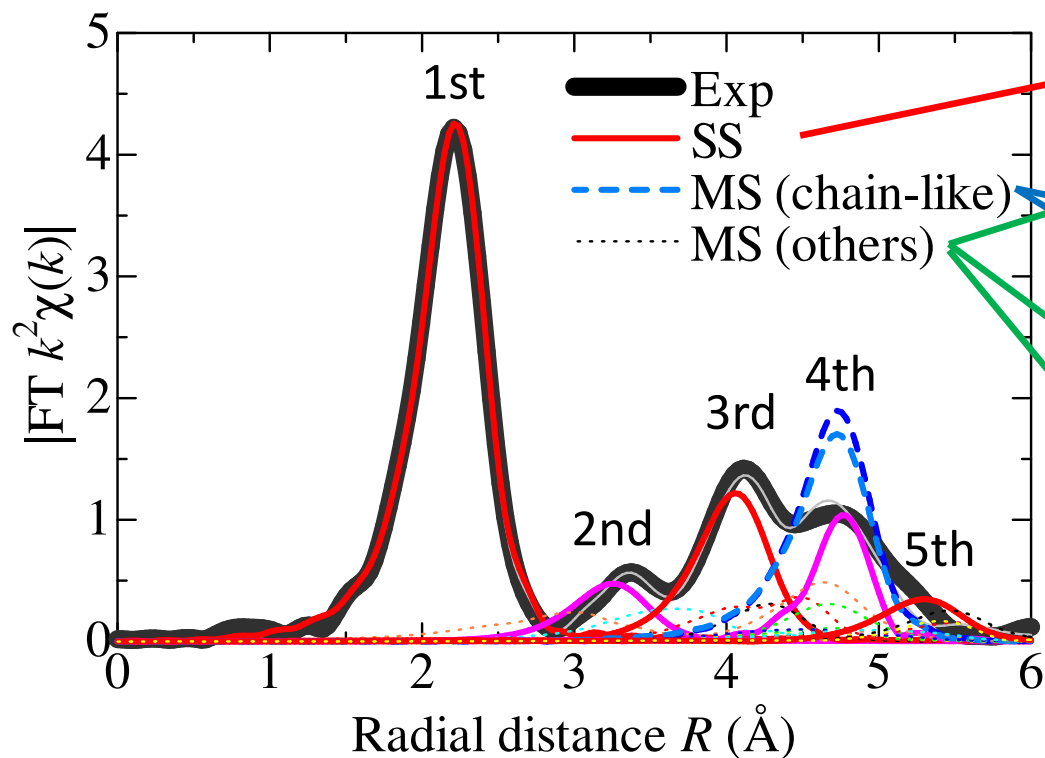
```
1 * This feff.inp file generated by ATC
2 * ATOMS written by and copyright (c)
3
4 * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
5 * total mu = 2817.9 cm^-1,
6 * specific gravity = 7.033, cl
7 * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
8 * mcmaster corrections: 0.0006
9 * -- * -- * -- * -- * -- * -- * -- *
10
11 TITLE Fe-Pt fcc↓
12
13 EDGE K ↓
14 S02 0.001↓
15
16 *
17 * pot xsph fms paths genfmt ff2chi↓
18 CONTROL 1 1 1 1 1 1↓
19 PRINT 1 0 0 3 0 3↓
20
21 * r_scf [ l_scf n_scf ca ]↓
22 SCF 5.83410 0 15 0.1↓
23
24 * ixc [ Vr Vi ]↓
25 EXCHANGE 0 0 0↓
26
27 EXAFS↓
28 RPATH 11.66820↓
29
30 * kmax [ delta_k delta_e ]↓
31 *XANES 4.0 0.07 0.5↓
32 * r_fms [ l_fms ]↓
33 *FMS 5.83410 *****↓
34 *↓
35 *RPATH 0.10000↓
36 * emin emax resolution↓
37 *LDOS -20 20 0.1↓
38
39 POTENTIALS↓
40 * ipot z [ label l_scm l_fms stoichiometry ]↓
41 0 26 Fe -1 -1 0↓
42 1 26 Fe -1 -1 1↓
43 2 78 Pt -1 -1 1↓
44
45 ATOMS * this list contains 79 atoms↓
46 * x y z ipot tag distance↓
47 0.00000 0.00000 0.00000 0 Fe 0.00000↓
48 1.87515 1.87515 0.00000 1 Fe.1 2.65186↓
49 -1.87515 1.87515 0.00000 2 Pt.1 2.65186↓
50 1.87515 -1.87515 0.00000 1 Fe.1 2.65186↓
51 -1.87515 -1.87515 0.00000 2 Pt.1 2.65186↓
52 1.87515 0.00000 1.87515 1 Fe.1 2.65186↓
53 -1.87515 0.00000 1.87515 1 Fe.1 2.65186↓
54 0.00000 1.87515 1.87515 1 Fe.1 2.65186↓
55 0.00000 -1.87515 1.87515 2 Pt.1 2.65186↓
56 1.87515 0.00000 -1.87515 1 Fe.1 2.65186↓
57 -1.87515 0.00000 -1.87515 1 Fe.1 2.65186↓
58 0.00000 1.87515 -1.87515 2 Pt.1 2.65186↓
```

FEFFのPrintカードを変更して  
FEFFを実行

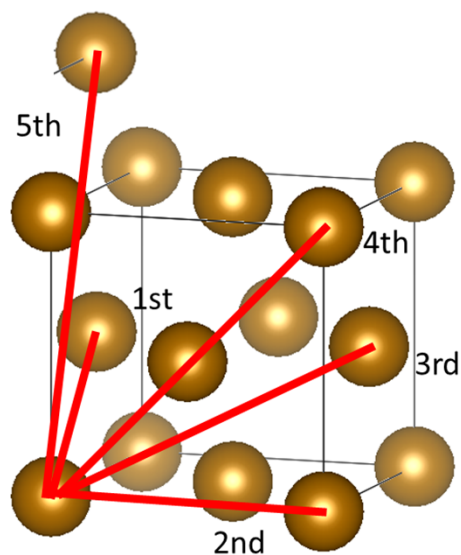
feff.inpの中身

- atoms.dat
- chi.dat
- crit.dat
- feff.bin
- feff.inp
- feff0001.dat
- feff0002.dat
- feff0003.dat
- feff0004.dat
- feff0005.dat
- feff0006.dat
- feff0007.dat
- feff0008.dat
- feff0009.dat
- feff0010.dat
- feff0011.dat
- feff0012.dat

# 散乱過程の分類とEXAFSへの寄与



Filename	Path pictogram
*.n <sub>1</sub> sc1	
*.n <sub>1</sub> sc3	
*.n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> n <sub>3</sub> c2	
*.n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> n <sub>3</sub> c3	
*.n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> n <sub>3</sub> s2	
*.n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> n <sub>3</sub> s3	
absorlist.dat	
scattlist.dat	



fcc構造のEXAFSは、SSとchain-likeなMSでほぼ表現できる

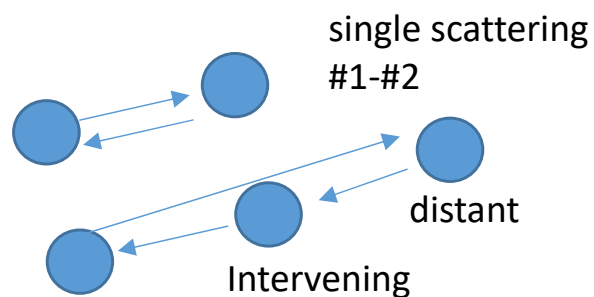


# RMCPProfile用のファイルの作成@Fe K-edge

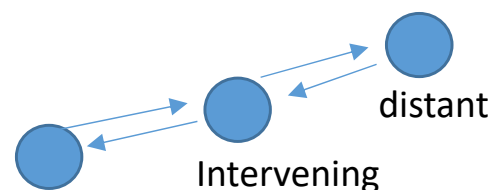
path.datの中身

## Fe K edge for Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>

- Fe-Fe-Fe #1
- Fe-Ni-Fe #2
- Fe-Fe-Fe-Fe #23
- Fe-Fe-Fe-Fe-Fe #31
- Fe-Ni-Fe-Fe #24
- Fe-Fe-Ni-Fe-Fe #32
- Fe-Fe-Ni-Fe #25
- Fe-Ni-Fe-Ni-Fe #36
- Fe-Ni-Ni-Fe #26
- Fe-Ni-Ni-Ni-Fe #37
- red: distant
- blue: intervening
- S<sub>02</sub>=0.941



chain like scattering (double)  
#22-#25



chain like scattering (triple)  
#31-#35

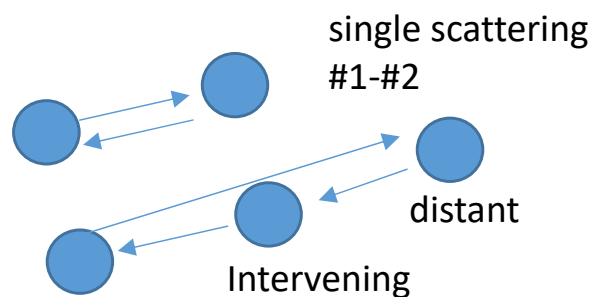
	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta↓
91								
92	-1.875150	1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000↓
93	1.875150	-1.875150	0.000000	1	'Fe	5.3037	180.0000	0.0000↓
94	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
95	21	3	2.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
96							beta	eta↓
97	0.000000	-1.875150	1.875150	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000↓
98	0.000000	1.875150	-1.875150	2	'Pt	5.3037	180.0000	0.0000↓
99	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
100	22	3	10.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
101							beta	eta↓
102	-3.750300	0.000000	3.750300	1	'Fe	5.3037	180.0000	0.0000↓
103	-1.875150	0.000000	1.875150	1	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
104	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
105	23	3	6.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
106							beta	eta↓
107	3.750300	3.750300	0.000000	2	'Pt	5.3037	180.0000	0.0000↓
108	1.875150	1.875150	0.000000	1	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
109	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
110	24	3	6.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
111							beta	eta↓
112	-3.750300	-3.750300	0.000000	1	'Fe	5.3037	180.0000	0.0000↓
113	-1.875150	-1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000↓
114	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
115	25	3	2.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
116							beta	eta↓
117	0.000000	-3.750300	3.750300	2	'Pt	5.3037	180.0000	0.0000↓
118	0.000000	-1.875150	1.875150	2	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000↓
119	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
120	26	4	6.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
121							beta	eta↓
122	-1.875150	0.000000	1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
123	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
124	1.875150	0.000000	-1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
125	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
126	27	4	4.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
127							beta	eta↓
128	-1.875150	1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000↓
129	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
130	1.875150	-1.875150	0.000000	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
131	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
132	28	4	2.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
133							beta	eta↓
134	0.000000	-1.875150	1.875150	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000↓
135	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
136	0.000000	1.875150	-1.875150	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000↓
137	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000↓
138	29	4	8.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
139							beta	eta↓
140	0.000000	-1.875150	-1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
141	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
142	0.000000	-1.875150	-1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
143	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000↓
144	30	4	24.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037↓		
145							beta	eta↓
146	-1.875150	-1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000↓
147	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Fe	2.6519	60.0000	0.0000↓

SSとchain-likeなMSのpath #を確認して, exafs\_inter.exeソフトでRMCPProfile用のファイルに変換する

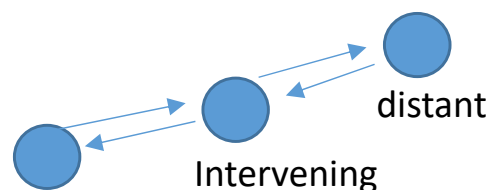
path.datの中身

## Ni K edge for Fe20Ni80

- Ni-Fe-Ni #1
- Ni-Ni-Ni #2
- Ni-Fe-Fe-Ni #23
- Ni-Fe-Fe-Fe-Ni #31
- Ni-Ni-Fe-Ni #24
- Ni-Fe-Ni-Fe-Ni #32
- Ni-Fe-Ni-Ni #25
- Ni-Ni-Fe-Ni-Ni #36
- Ni-Ni-Ni-Ni #26
- Ni-Ni-Ni-Ni-Ni #37
- red: distant
- blue: intervening
- S02=0.951



chain like scattering (double)  
#20-#23



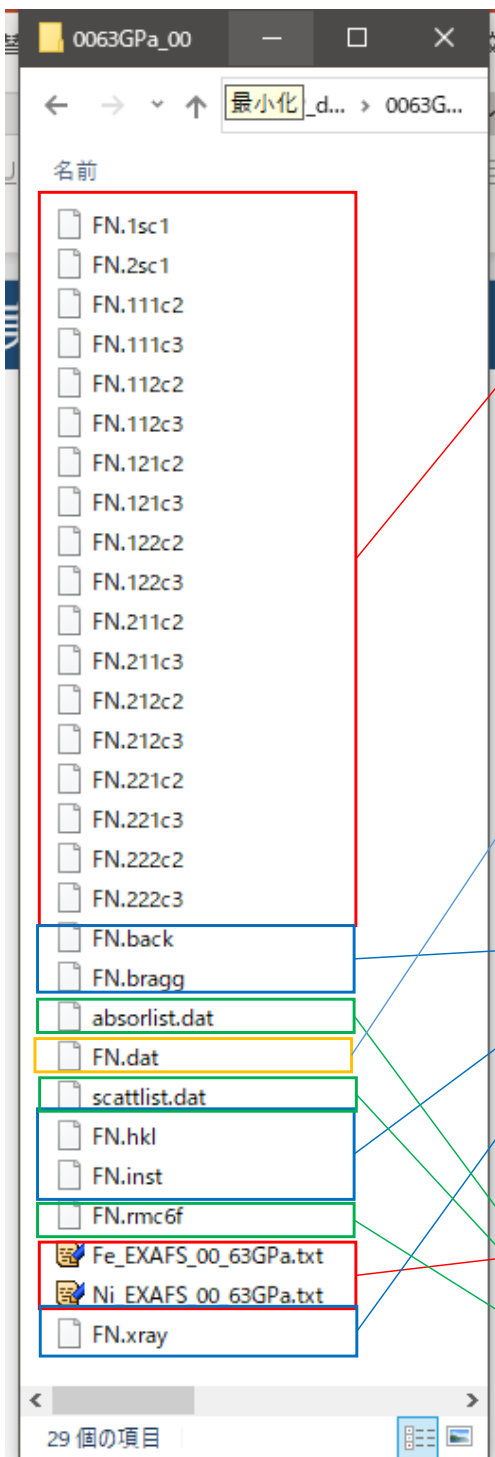
paths.dat - TeraPad

ファイル(F) 編集(E) 検索(S) 表示(V) ウィンドウ(W) ツール(T) ヘルプ(H)

88	1.875150	-1.875150	0.000000	1	'Fe	5.3037	180.0000	0.0000	↓
89	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
90	20	3	10.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
91	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
92	-3.750300	0.000000	3.750300	1	'Fe	5.3037	180.0000	0.0000	↓
93	-1.875150	0.000000	1.875150	1	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000	↓
94	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
95	21	3	6.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
96	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
97	3.750300	3.750300	0.000000	2	'Pt	5.3037	180.0000	0.0000	↓
98	1.875150	1.875150	0.000000	1	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000	↓
99	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
100	22	3	6.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
101	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
102	-3.750300	-3.750300	0.000000	1	'Fe	5.3037	180.0000	0.0000	↓
103	-1.875150	-1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
104	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
105	23	3	2.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
106	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
107	0.000000	-3.750300	3.750300	2	'Pt	5.3037	180.0000	0.0000	↓
108	-1.875150	1.875150	1.875150	2	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
109	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
110	24	4	6.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
111	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
112	-1.875150	0.000000	1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
113	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
114	1.875150	0.000000	-1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
115	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
116	25	4	4.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
117	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
118	-1.875150	1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
119	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
120	1.875150	-1.875150	0.000000	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
121	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
122	26	4	2.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
123	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
124	0.000000	-1.875150	1.875150	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
125	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
126	0.000000	1.875150	-1.875150	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
127	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	0.0000	0.0000	↓
128	27	4	8.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
129	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
130	0.000000	-1.875150	-1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
131	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
132	0.000000	-1.875150	-1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
133	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
134	28	4	24.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
135	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
136	-1.875150	-1.875150	0.000000	2	'Pt	2.6519	180.0000	0.0000	↓
137	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	60.0000	0.0000	↓
138	0.000000	1.875150	1.875150	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
139	0.000000	0.000000	0.000000	0	'Pt	2.6519	60.0000	0.0000	↓
140	29	4	5.000	index,	nleg, degeneracy, r=	5.3037			↓
141	x	y	z	ipot	label	rleg	beta	eta	↓
142	-1.875150	0.000000	1.875150	1	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000	↓
143	-3.750300	0.000000	3.750300	1	'Fe	2.6519	180.0000	0.0000	↓
144	-1.875150	0.000000	1.875150	1	'Fe	2.6519	0.0000	0.0000	↓

SSとchain-likeなMSのpath #を確認して, exafs\_inter.exeソフト  
トでRMCPProfile用のファイルに変換する

# 入力ファイル



## FEFF85Lによる散乱振幅の計算値

1回散乱 Fe-Fe, Fe-Ni, Ni-Fe, Ni-Ni  
多重散乱 (2回散乱, 3回散乱)  
Fe-Fe-Fe, Fe-Ni-Niなどで直線性があり  
強度の強いもの  
散乱経路の角度変化を考慮

## 設定ファイル

Energy offset(Enot): FEFF85Lとartemisのフィット  
トで求めた値/3.807を使用. 各圧力で固定.

## XRDデータ

GSASで求めたBG関数, プロファイル関数を入力

## FeK端とNiK端のEXAFS振動実験データ $\chi(k)$

## クラスター構造のデータ

# FEFF85LとFEFF6の違い

FEFF 85L

```
Guess parameters +/- uncertainties (initial guess):
amp      =      0.7350130 +/-      0.0566320 (1.0000)
enot     =      2.2779840 +/-      0.8349770 (0.0000)
delr     =     -0.0115140 +/-      0.0050390 (0.0000)
ss       =      0.0065590 +/-      0.0006650 (0.0030)
```

FEFF 6

```
Guess parameters +/- uncertainties (initial guess):
amp      =      0.7283120 +/-      0.0588850 (1.0000)
enot     =      7.5670120 +/-      0.8694340 (0.0000)
delr     =     -0.0110670 +/-      0.0052350 (0.0000)
ss       =      0.0064210 +/-      0.0006950 (0.0030)
```

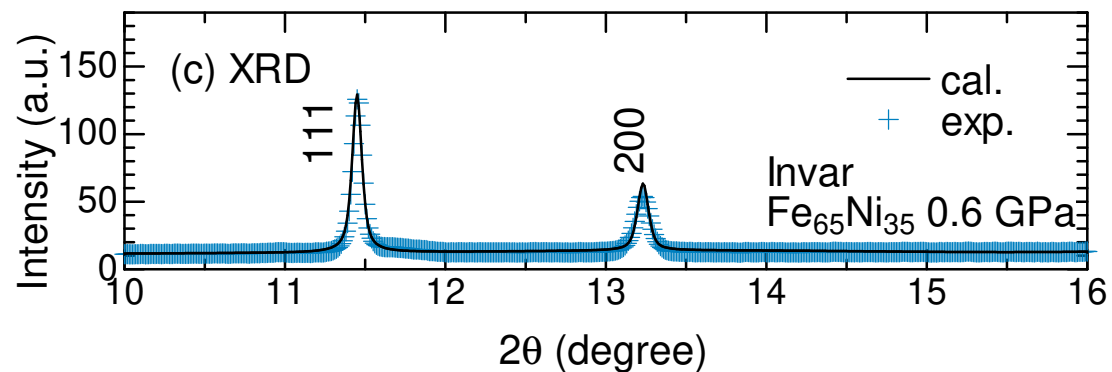
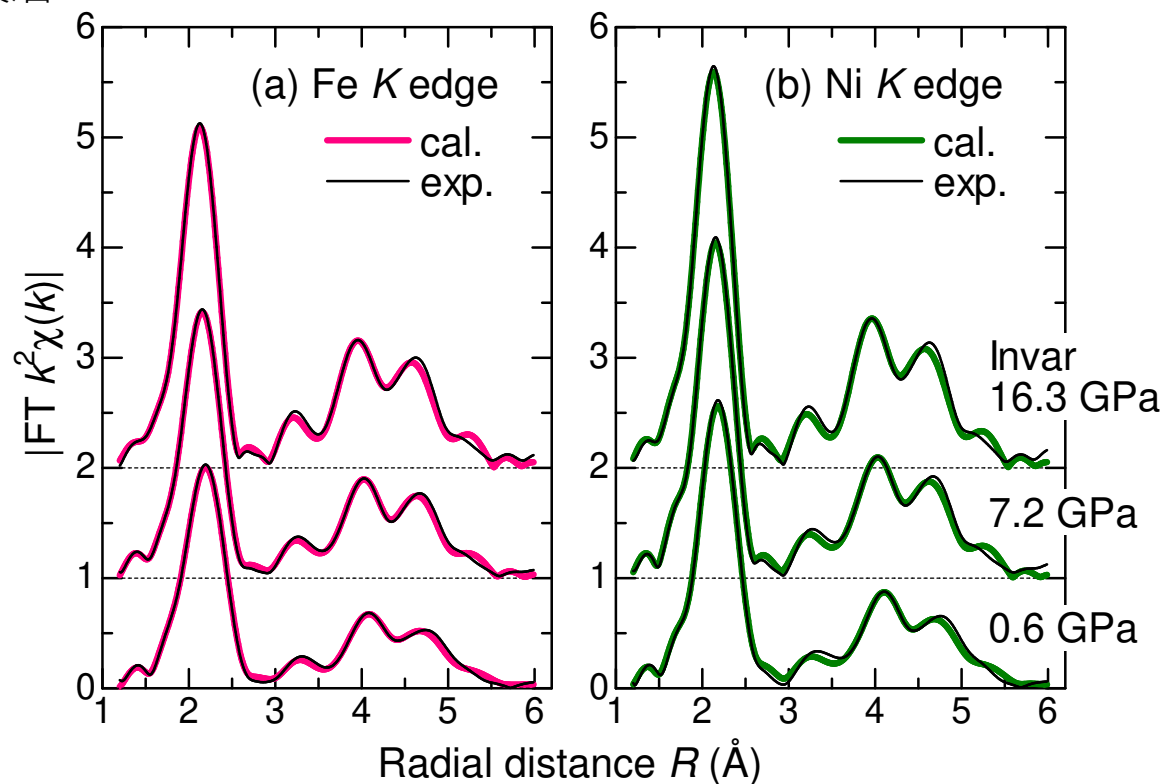
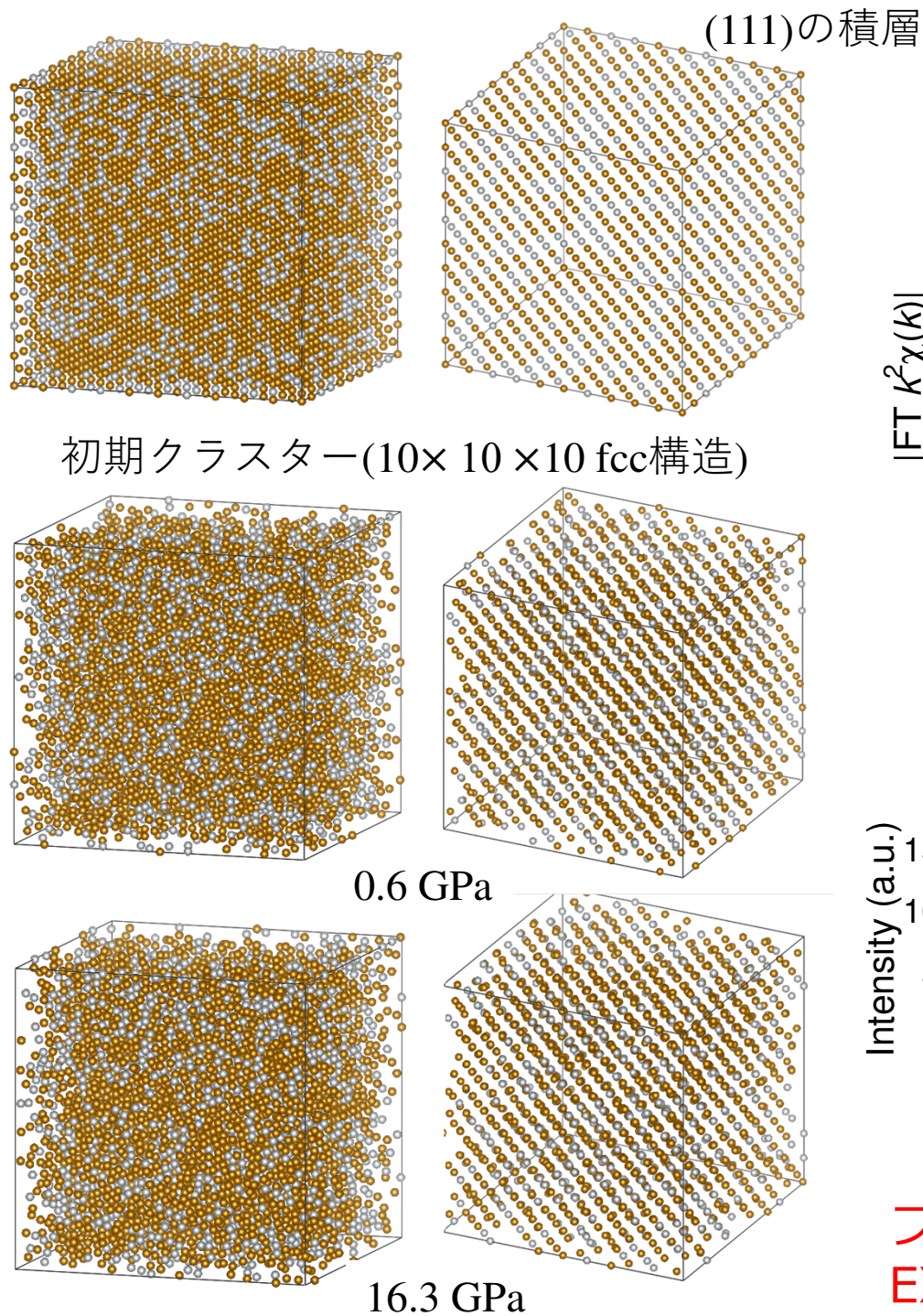
FEFF 85L enot = 2.27798 eV  
FEFF 6L enot = 7.567012 eV

FEFF85Lの方がFEFF6より小さい enot を出力する

RMCPProfileはFEFF85Lで計算しているなので、FEFF85Lでデータを準備する必要がある



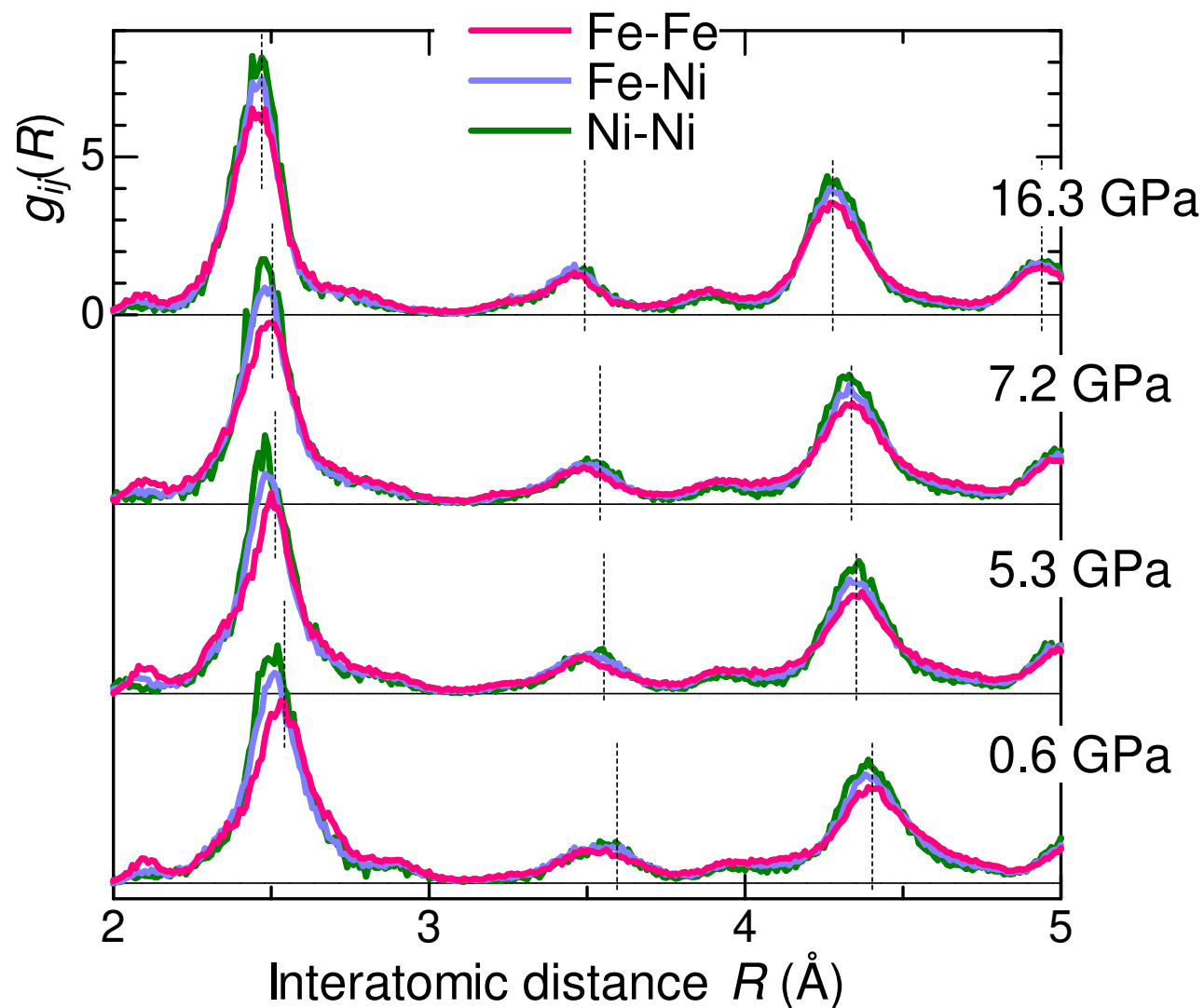
# Reverse Monte Carlo Simulation (RMC)



フィットの結果は良好  
EXAFSとXRDを満たすcluster構造を決定



# 部分二体分布関数： $g_{ij}(R)$



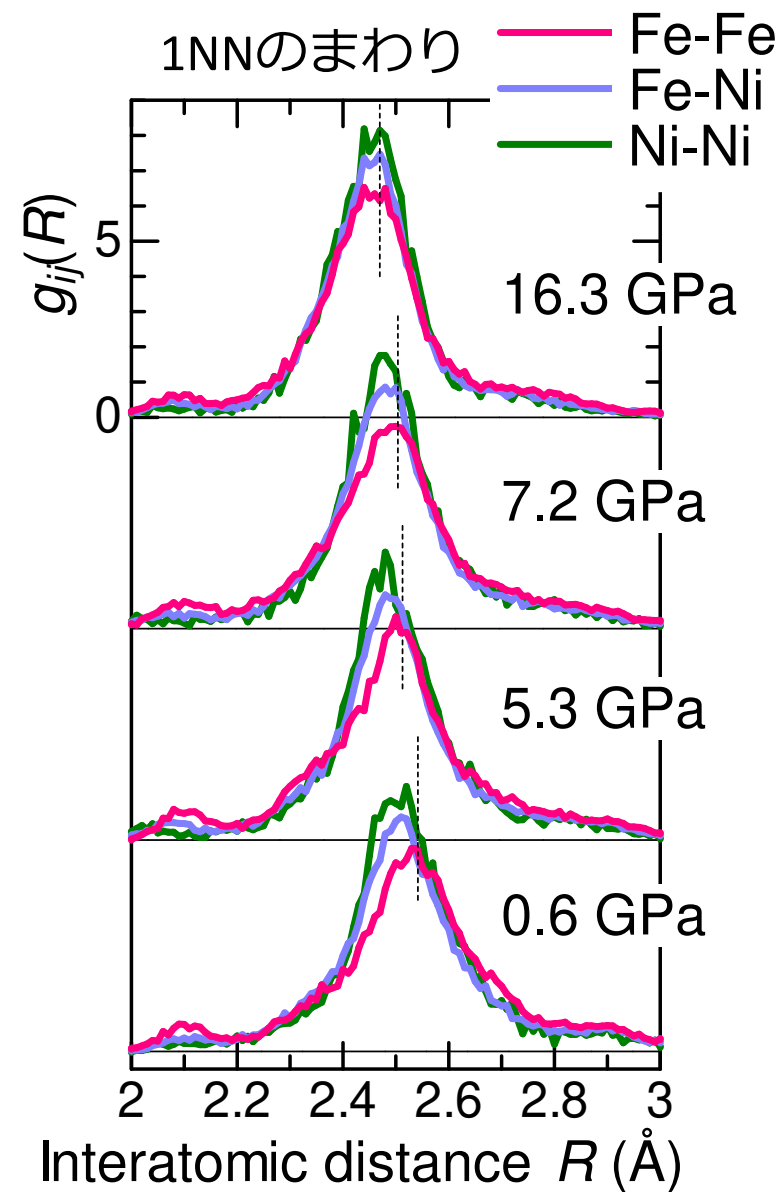
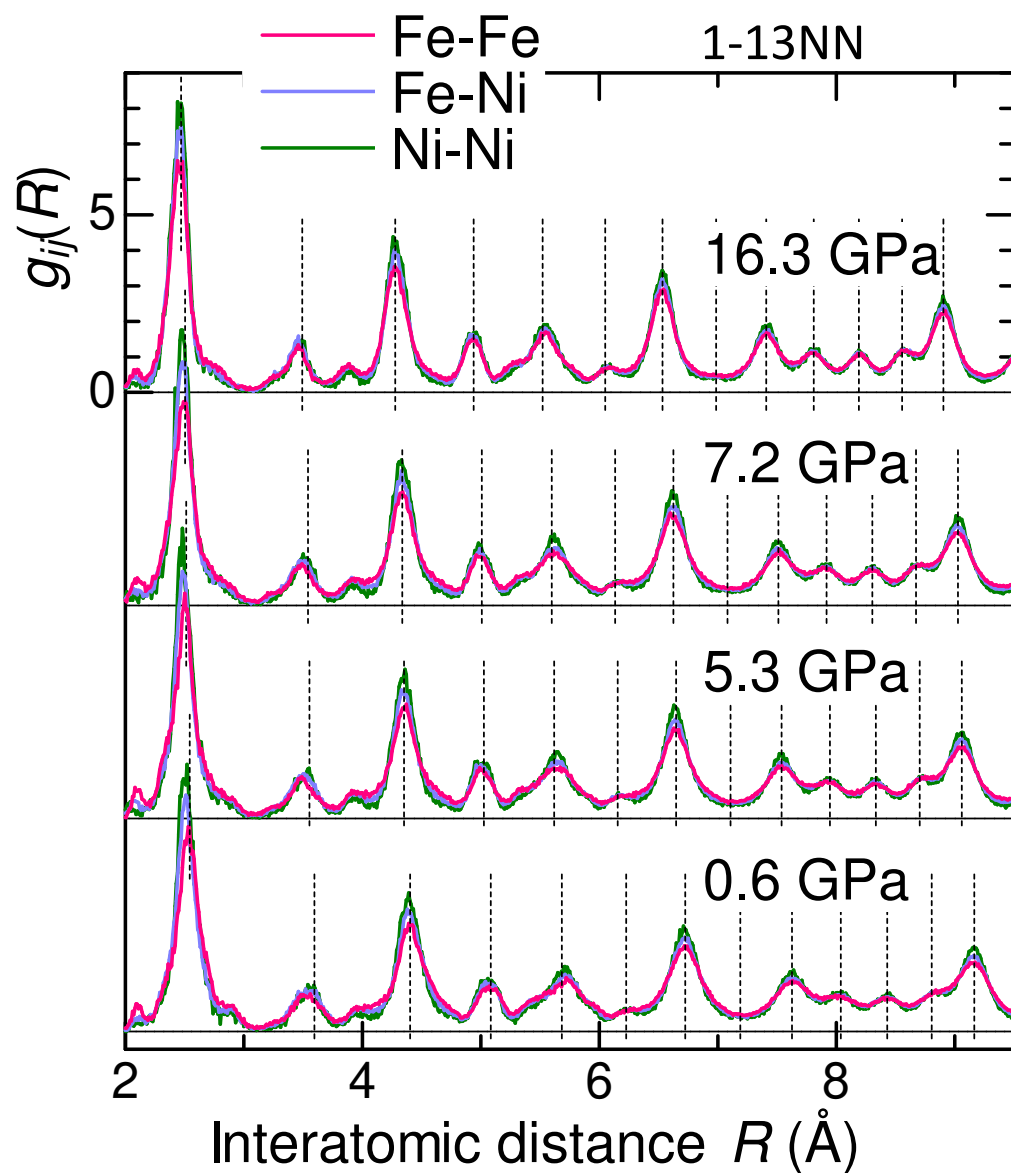
$$g_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_j}$$

$n_{ij}(r)$ :  $i$ 原子周りの  $r$  から  $r + dr$  の球殻にある  $j$  原子の数

$g_{ij}(r)$ :  $i$ 原子周りの  $r$  の距離にある単位体積あたりの  $j$  原子の数

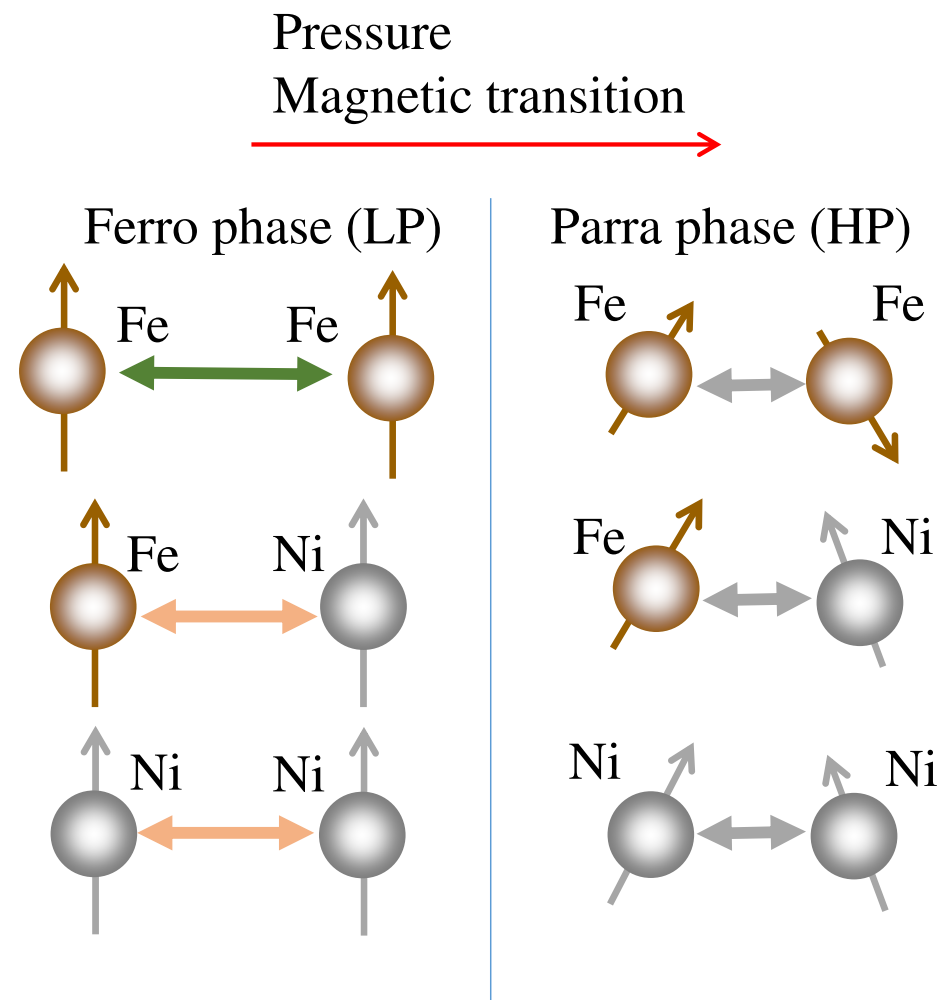
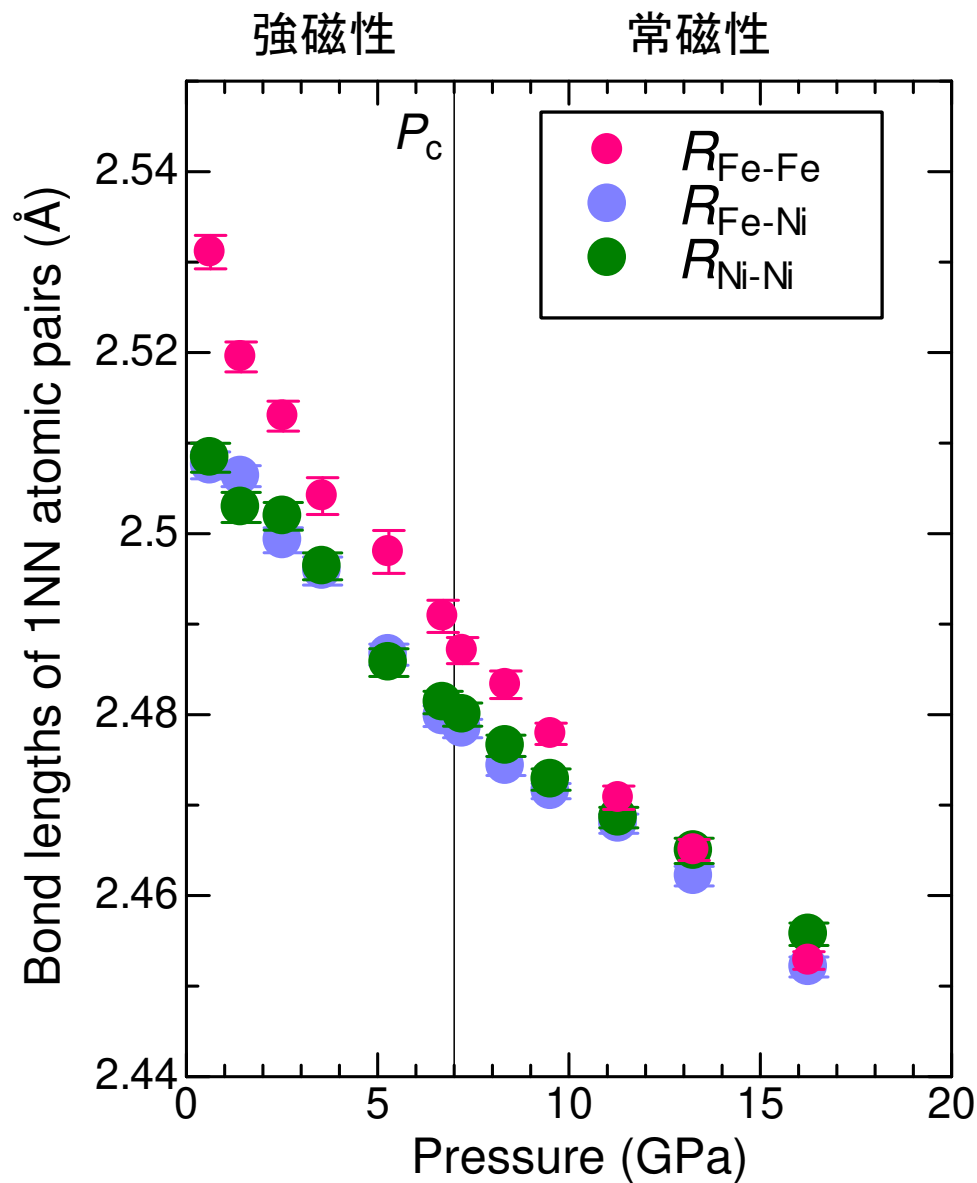
第一近接はFe-Feが長いが，第二近接は逆に短い

# 部分二体分布関数： $g_{ij}(R)$



$g_{ij}(R)$ ： $i$ または $j$ 原子( $i, j = \text{Fe or Ni}$ )から $R$ の距離にある $4\pi R^2 dR$ の球殻に含まれる $ij$ ボンドの数。単位体積あたりの数に規格化。

# ボンド長の圧力変化と磁気体積効果

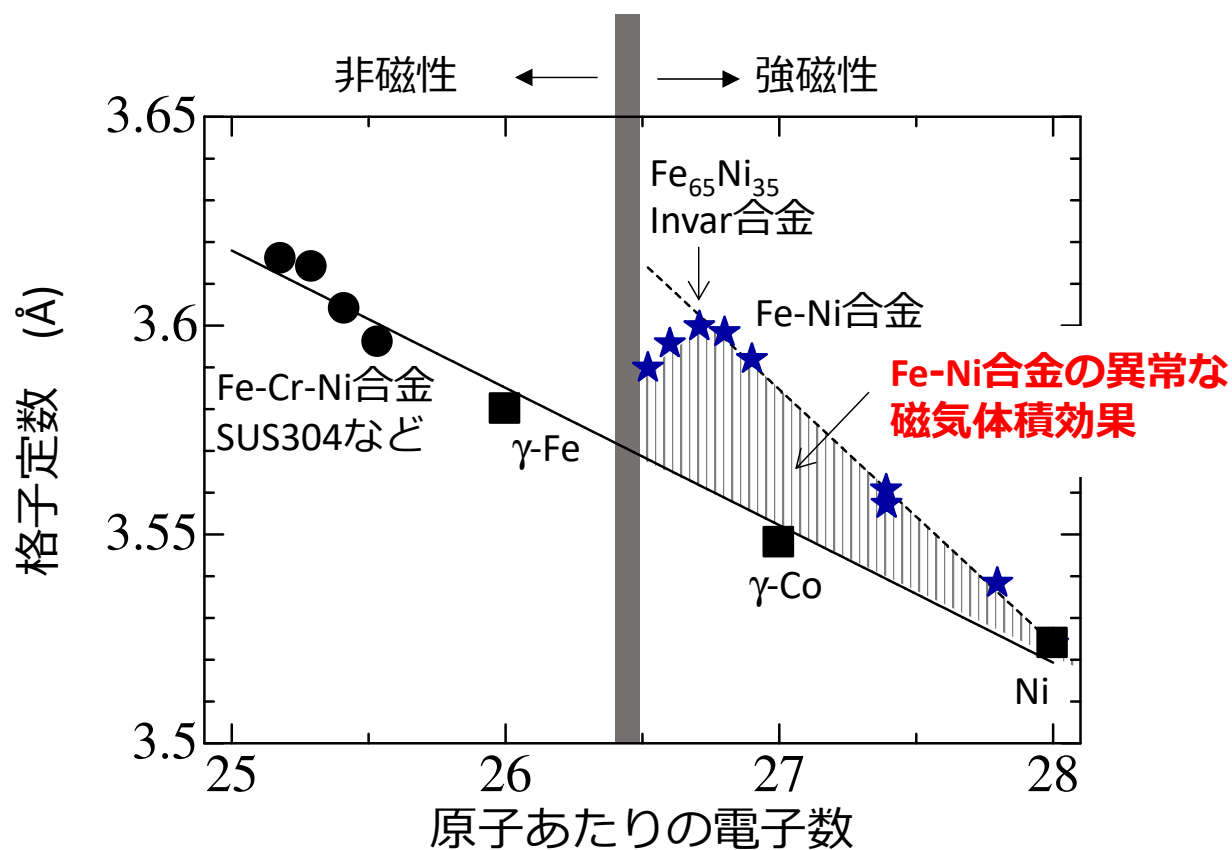


伸びたFe-Feボンドを検出  
→磁気体積効果の主因

$$\omega_s = \frac{\delta V}{V} = \frac{C}{VB} M_0^2$$

# 他の鉄合金との比較

Fe合金の組成	線膨張係数 $\Delta l/l \times 10^{-6}/K$	Young率 (GPa)	磁性
純鉄 Fe bcc相	11.8	205	有
インバー合金 $Fe_{65}Ni_{35}$	1.2	140	有
スーパーインバー合金 $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$	0.1	135	有
SUS304 $Fe_{70}Cr_{19}Ni_9X_2$	17.2	200	無
SUS430 $Fe_{80}Cr_{18}X_2$	10.0	200	有

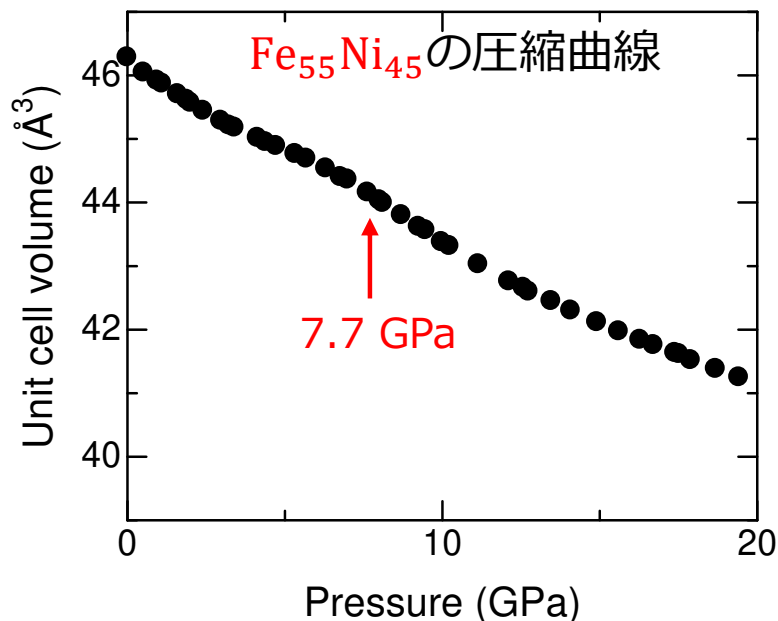


他のFe合金にもRMC法が適用できる。

# 圧力誘起のインバー合金： $\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$

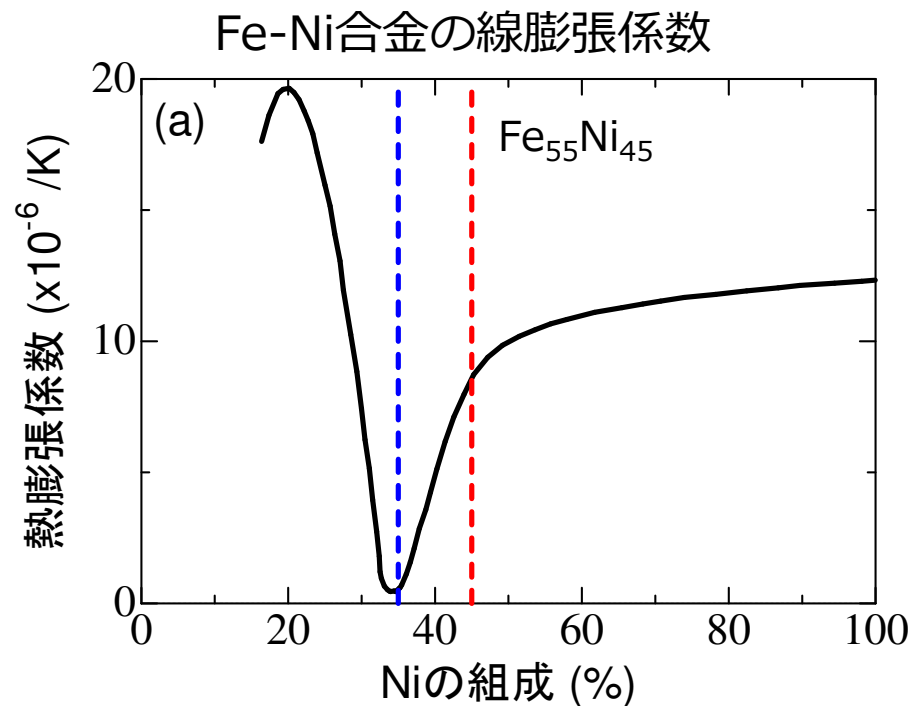
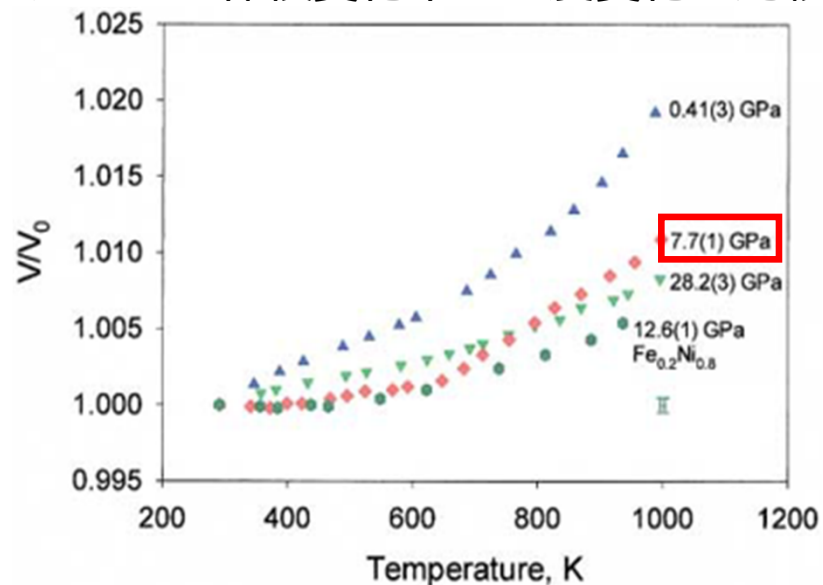
$\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{45}$  圧力誘起インバー合金 (7.7 GPaでインバー効果)  
5~9 GPaでソフト化の弾性異常

Dubrovinsky *et al.* Phys. Rev. Lett. **86**, 4851 (2001).



ソフト化の弾性異常が見られる圧力領域でインバー効果が見れる  
→RMC法による解析でFe-Feのボンド長の伸長・収縮が確認できるか？

圧力ごとに体積変化率の温度変化を比較



EXAFS+RMC法の実施  
結果をインバー合金と比較

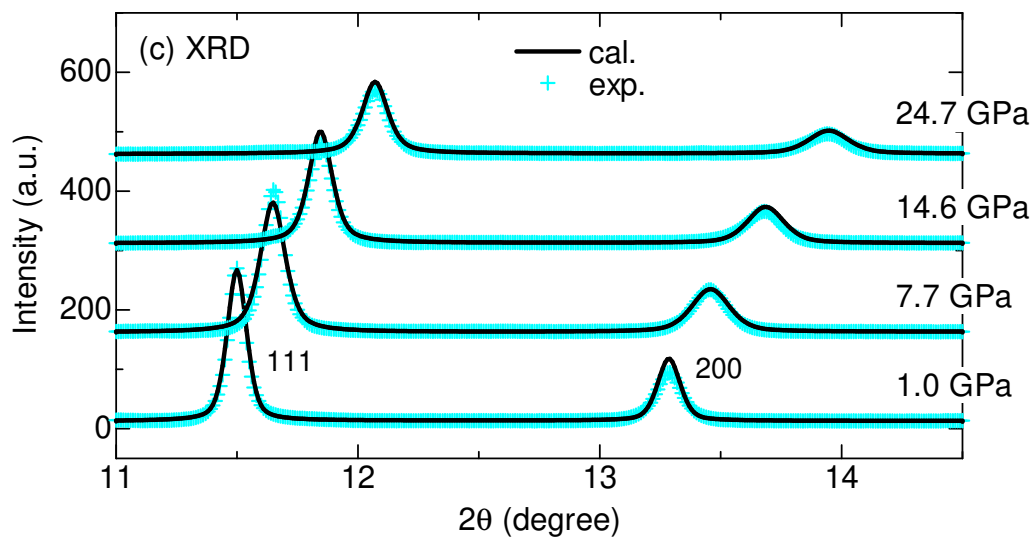
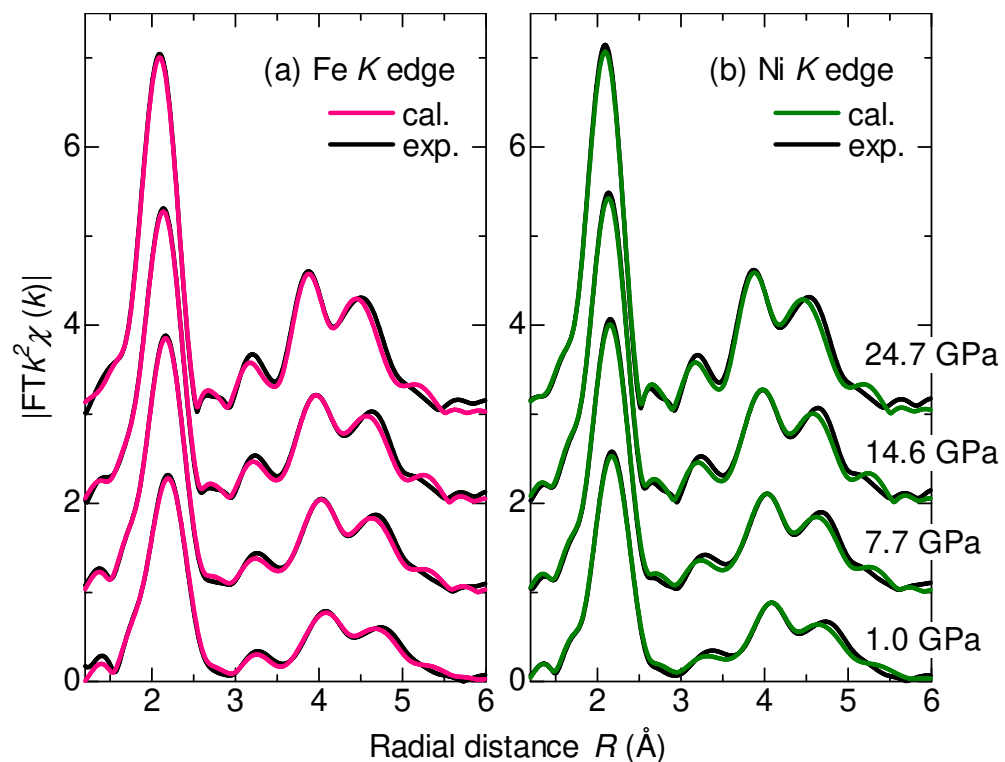


# RMC法によるFe-Ni合金の構造解析：Fe<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub>

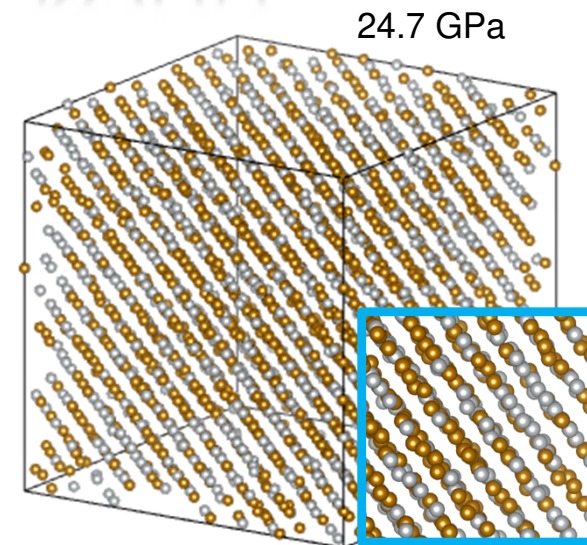
RMC  
PROFILE

東理大 北村尚斗先生  
(A01-2)の協力による

[http://www.rmcprofile.org/Main\\_Page](http://www.rmcprofile.org/Main_Page)

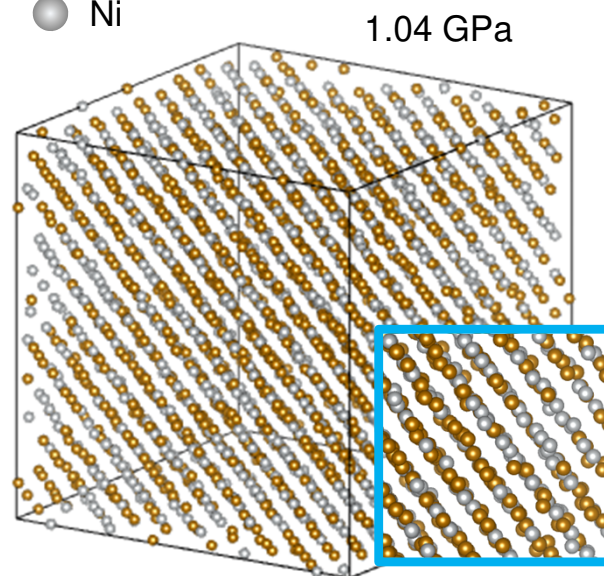


(d)

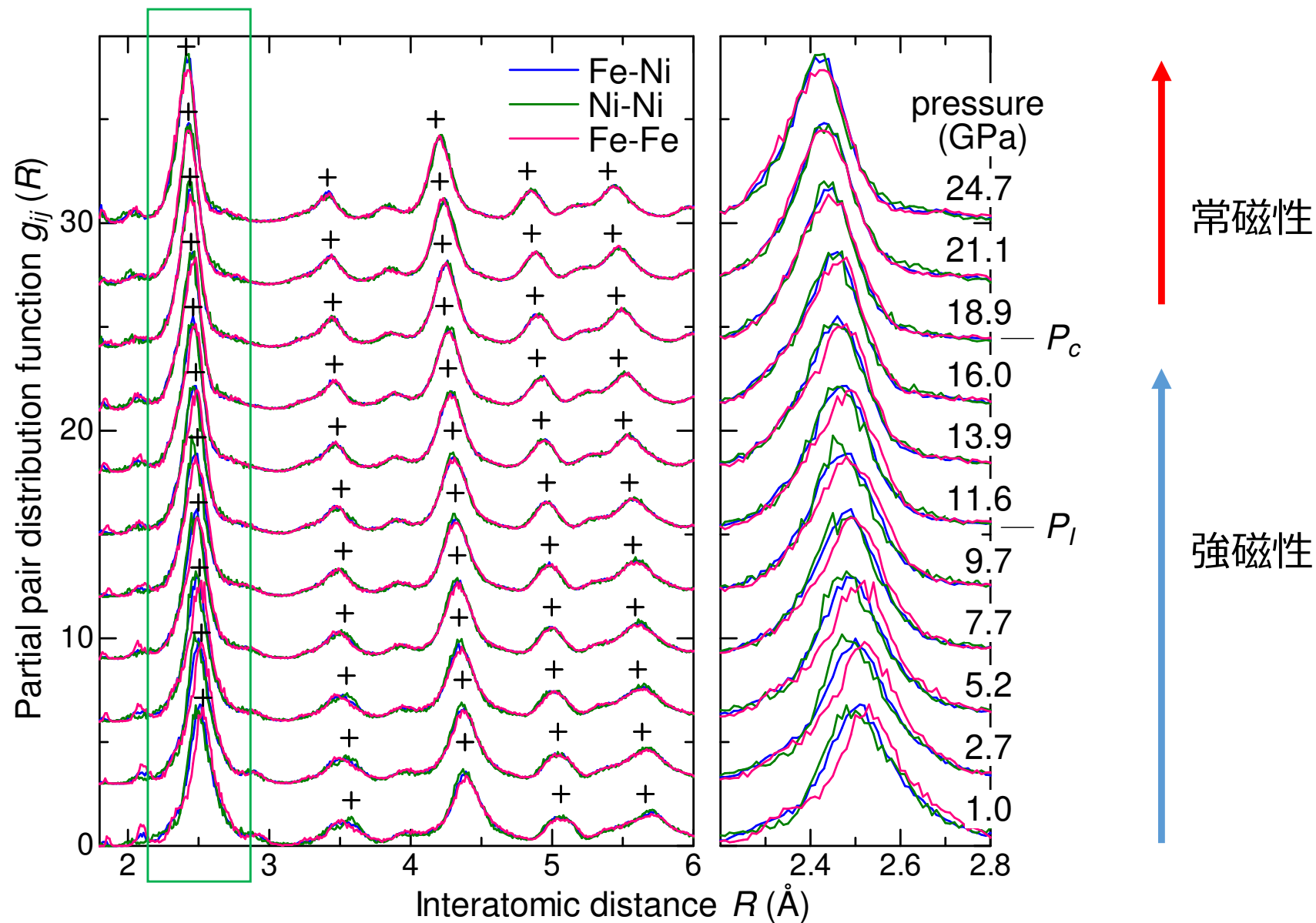


● Fe

● Ni



# Fe<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub>の部分2体分布関数



- 磁気体積効果によるFe-Feボンドの伸長がインバー合金と同様に観測される
- 加圧により伸長は縮小

# 圧力誘起のインバー合金のRMC計算結果：Fe<sub>55</sub>Ni<sub>45</sub>

frontiers | Frontiers in Materials

TYPE Original Research  
PUBLISHED 02 September 2022  
DOI 10.3389/fmats.2022.954110

Check for updates

OPEN ACCESS

EDITED BY  
Shinji Kohara,  
National Institute for Materials Science,  
Japan

REVIEWED BY  
Haofei Zhou,  
Zhejiang University, China  
Akihiko Hirata,  
Waseda University, Japan  
Junpei Okada,  
Tohoku University, Japan

\*CORRESPONDENCE  
Naoki Ishimatsu,  
ishimatsunaoki@hiroshima-u.ac.jp

SPECIALTY SECTION  
This article was submitted to Ceramics and  
Glass,  
a section of the journal Frontiers in

## Visualization of the disordered structure of Fe-Ni Invar alloys by reverse monte carlo calculations

Yusuke Kubo<sup>1</sup>, Naoki Ishimatsu<sup>1\*</sup>, Naoto Kitamura<sup>2</sup>,  
Naomi Kawamura<sup>3</sup>, Sho Kakizawa<sup>3</sup>, Masaichiro Mizumaki<sup>3</sup>,  
Ryuichi Nomura<sup>4</sup>, Tetsuo Irifune<sup>5</sup> and Hitoshi Sumiya<sup>6</sup>

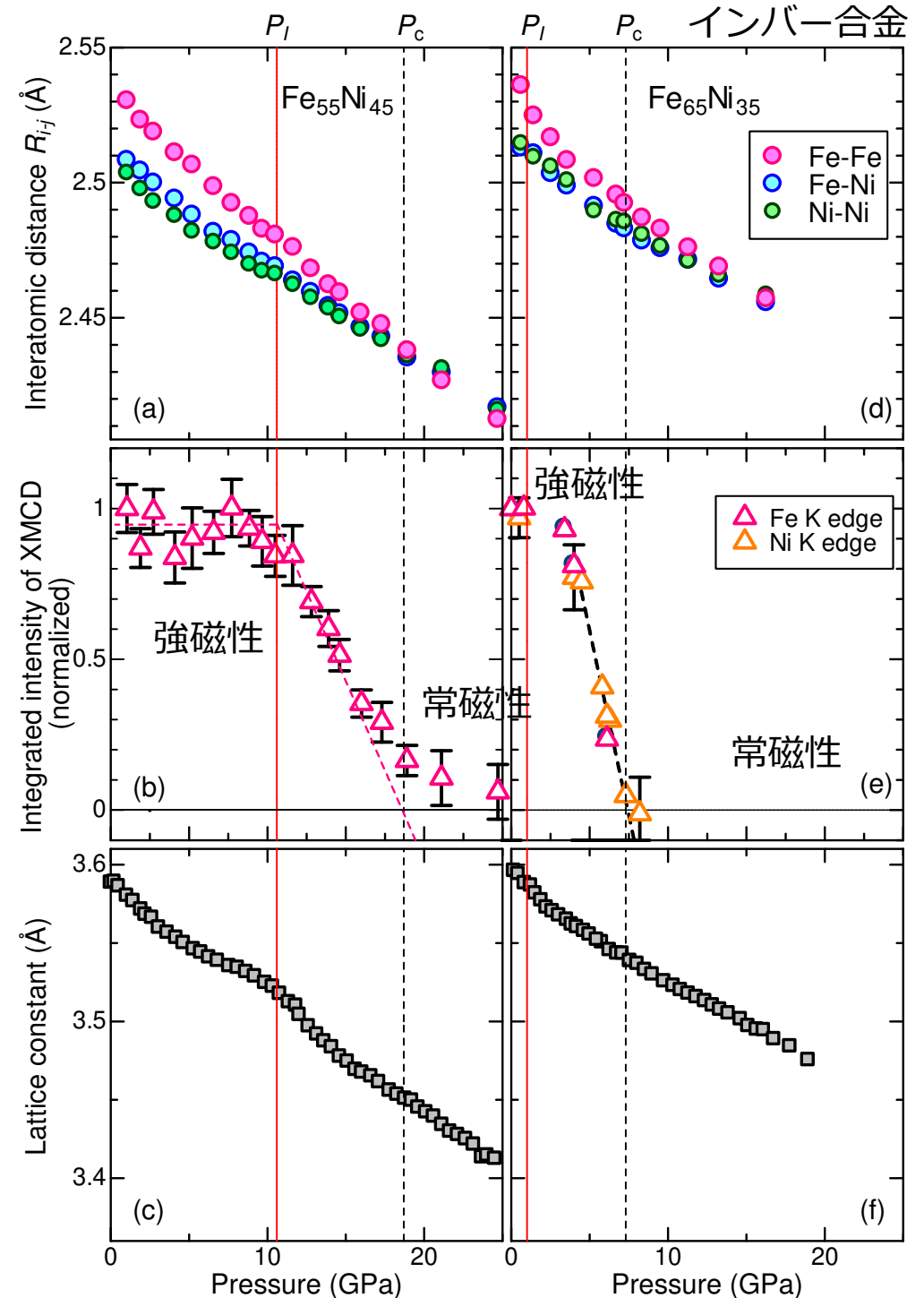
<sup>1</sup>Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University Kagamiyama, Higashihiroshima, Japan, <sup>2</sup>Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, Chiba, Japan, <sup>3</sup>Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), Hyogo, Japan, <sup>4</sup>Hakubi Center/Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo, Kyoto, Japan, <sup>5</sup>Geodynamics Research Center (GRC), Ehime University, Matsuyama, Japan, <sup>6</sup>Advanced Materials Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Hyogo, Japan

久保, 石松ら, Frontiers in Materials, 9, 954110 (2022)

Niが増えるとインバー合金よりも磁気転移が高圧側にシフトするため, Fe-Feの伸長もより高圧まで維持

圧力誘起の磁気転移とソフト化に伴うFe-Fe対の伸長/収縮が明瞭に見られた

ソフト化に伴うFe-Fe対の伸長/収縮とインバー効果について研究中



# まとめ

- RMCprofileによる逆モンテカルロ法を用いて、EXAFSとXRDの実験データを両方満たす合金構造が決定できる。
- 低圧ではFe-Fe間距離がFe-Ni, Ni-Ni間距離より長い。ボンドを区別した解析が可能。
- 常磁性への磁気転移を経て、加圧で原子間距離の差が減少
- インバー合金における大きな磁気体積効果は、Fe-Fe間の伸長/収縮が原因。インバー合金でも同様の振る舞いが見られる。

