

USER'S MANUAL FOR MADEL

1. WHAT IS MADEL?

MAD_EL is a FORTRAN 77 program to calculate electrostatic site potentials, ϕ_i , and Madelung energies, E_M , of ionic crystals by the Fourier method. It was programmed by Dr. Katsuo Kato, National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

This manual was translated from Japanese into English with some modifications and additions by Dr. Fujio Izumi of NIRIM during his short stay at the Argonne National Laboratory in March, 1991.

2. HOW TO COMPILE MADEL

This program should be compiled using an automatic double-precision option of a FORTRAN 77 compiler. If the compiler of your computer, unfortunately, does not support such a convenient feature, declare IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z) in the main program and all the subprograms of MADEL.

3. CREATING AN INPUT FILE FOR MADEL

Line 1. Title (A72)

Line 2. Radius of an ionic sphere and Fourier-summation range (2F6.2)

RADIUS: radius of an ionic sphere, s , in Å. The charge-density distribution, ρ , is given by
$$\rho(r) = \rho_0 [1 - 6(r/s)^2 + 8(r/s)^3 - 3(r/s)^4],$$
where r is the distance from the center of the ionic sphere ($r < s$ and $\rho(r) = 0$ for $r \geq s$). When Lines 7 are not given, set RADIUS at a value that is large enough but less than the smallest interatomic distance (not half of it!).

REGION: reciprocal-space range (in Å⁻¹) within which Fourier coefficients are summed up. MADEL sums up the Fourier coefficients with respect to all hkl 's within a sphere having a radius equal to RADIUS. Choose an appropriate value within the range 2.0–4.0 Å⁻¹ according to the desired precision of calculation. Also, check whether or not a curve for Madelung energy versus REGION is nearly flat around the selected value of REGION.

Line 3. Three integers related with the crystal structure (3I3)

NS: number of symmetry operations. Inverted positions $(-x, -y, -z)$ in a centrosymmetric cell are not required, whereas translated positions in a complex lattice must be input.

NA: number of atoms contained in the asymmetric unit.

IZ: = 0, non-centrosymmetric cell.

= 1, centrosymmetric cell.

Line 4. Lattice constants (3F9.4, 3F9.3)

A(1): a (Å) or a^* (Å⁻¹).

A(2): b (Å) or b^* (Å⁻¹).

A(3): c (Å) or c^* (Å⁻¹).

A(4): α (degree) or $\cos\alpha$.

A(5): β (degree) or $\cos\beta$.

A(6): γ (degree) or $\cos\gamma$.

Lines 5. Symmetry operations (F11.6, 2I2, F11.6, 2I2, F11.6, 2I2)

Input NS lines ($j = 1, \text{NS}$).

Column

1 - 11: translational part of x_j or blank.

12 - 13: 1, 2, 3, -1, -2, -3, or blank for $x, y, z, -x, -y, -z$, or blank, respectively, as used in the expression for the transformed x_j .

14 - 15: 1, 2, 3, -1, -2, -3, or blank for $x, y, z, -x, -y, -z$, or blank, respectively, as used in the expression for the transformed x_j . Columns 12 and 13 are exactly equivalent to Columns 14 and 15. Also, note that an expression such as $x_j = 2x$ must be treated as $x_j = x + x$.

16 - 26: translational part of y_j or blank.

27 - 30: integers representing plus or minus x, y , or z in the expression for transformed y_j as described above.

31 - 41: translational part of z_j or blank.

42 - 45: integers representing plus or minus x, y , or z in the expression for transformed z_j as described above.

These lines have the same format as those in ORFLS (least-squares structure-refinement program) and ORFFE (program to calculate interatomic distances, bond angles, *etc.*) developed at the Oak Ridge National Laboratory. Therefore, they can be copied easily from input files for these two programs.

Lines 6. Sites in the asymmetric unit (A8, 1X, 5F9.4)

Input NA lines (I = 1, NA).

ATOM(I): name of an atom occupying the i th site.

Z(I): valence (oxidation state) of the atom. Input a positive value for a cation and a negative one for an anion. In case this site is partially occupied, Z(I) must be multiplied by its occupation factor (occupation probability).

W(I): (occupation factor for the i th site) \times (number of equivalent positions for the i th site) / (number of general equivalent positions).

X(1,I): fractional coordinate, x_i .

X(2,I): fractional coordinate, y_i .

X(3,I): fractional coordinate, z_i .

Lines 7. Fractional coordinates of vacant sites whose potentials are to be calculated (3F9.6)

Input lines as many as you like (I = NA+1, NA+2,). These lines are optional.

X(1,I): fractional coordinate, x_i .

X(2,I): fractional coordinate, y_i .

X(3,I): fractional coordinate, z_i .

In addition to the occupied sites input in Lines 6, electrostatic potentials containing no contribution from each site input in Lines 7 can be calculated automatically. In such a case, RADIUS should be set in such a way as not to overlap with each other: less than half the smallest interatomic distance in the whole structure.

4. OUTPUT

The output of MADEL is described in German in the present version. The unit of the electrostatic site potential, ϕ_i , for the i th site is $e/\text{\AA}$ ($1 e/\text{\AA} = 14.399652 \text{ V}$), where e is the elementary charge ($= 1.6021773 \times 10^{-19} \text{ C}$). The precision of results obtained using MADEL is limited to 3 or 4 digits.

When the site input in Lines 7 is located within an ionic sphere, MADEL prints out a potential (POBBA) excluding contribution of the sphere and, in addition, a potential (PMBBA) calculated by substituting an original point charge for the sphere. If the site is not contained in any ionic sphere, a potential in which contribution of the nearest neighbor (either one if two or more nearest neighbors are present) is subtracted is output as POBBA.

The Madelung energy for the asymmetric unit, E_M , is calculated by using the formula

$$E_M = \frac{1}{2} \sum_i \phi_i Z_i W_i$$

where Z_i is the valence (oxidation state) of the i th site in the unit of e , and W_i is $W(I)$. E_M must be multiplied by the number of general equivalent positions to obtain the Madelung energy for the unit cell.

MADeL に関する備忘録

泉 富士夫 *

京都大学大学院 工学研究科 物質エネルギー化学専攻

2021 年 12 月 16 日

1. MADeL の特徴

MADeL はフーリエ法 [1, 2] によるマーデルングエネルギー計算用の Fortran プログラムである。旧無機材質研究所の加藤克夫氏により開発され、筆者が改良してきた。フーリエ法はエバルトの方法 [3] (付録で後述) に比べ任意の位置におけるポテンシャル (電位) が求まるという利点を持つ。原子が占有するサイトにおけるポテンシャルがデフォルトで計算される。MADeL のマニュアル MADeL.pdf は documents フォルダ中に置かれている。

MADeL は

1. RIETAN-FP・VENUS 統合支援環境のマクロ MADeL
2. VESTA の Utilities メニューに含まれる “Site Potentials and Madelung Energy”
3. CIF (Crystallographic Information File) を種々の形式のファイルに変換するためのシェルスクリプト cifconv.command [4]

を通じて実行できる。MADeL の最新版 v2.1 では、cifconv.command [4] からの実行を容易にするため MADeL 用入力ファイル hoge.pme 中の等価位置座標入力部分を拡張するとともに 2 種類のポテンシャル

1. POBBA: イオン球の寄与を除外したポテンシャル
2. PMBBA: オリジナルの点電荷でイオン球を置換したポテンシャル

のボクセルデータを hoge.ped に出力できるようにした。詳しくは cifconv.command の英文マニュアル cifconv_man_Win.pdf (Windows 用) あるいは cifconv_man_Mac.pdf (macOS 用) の 8 節を参照せよ。

占有率 g が 1 より小さい欠損サイトや複数種類のイオンが固溶したサイトを含む不定比化合物を扱う場合は、3 ページで述べる Supercell [5] により決定した誘導構造¹⁾を MADeL で処理すべきである。

本文書では主として MADeL における単位換算²⁾について述べる。電磁気学と国際単位系 (SI) の基礎知識が必要となる。supercell [5] と cifconv.command を併用し、エバルトの方法によりマーデルングエネルギーを計算するための手続きも付録で紹介する。

* E-mail: fizumi3776@gmail.com

1) 全サイトの g が 1 となる。

2) 旧無機材質研究所の菅家 康氏から頂いたメモを参考にした。

2. 静電エネルギー

以下、数式の右側に置かれた大カッコ [] 内の赤い文字列は単位を示すものと約束する。電気定数³⁾を ε_0 、点電荷 z_1 と z_2 間の距離を r 、電気素量⁴⁾を e 、光速を $c (= 2.997\,924\,58 \times 10^{23} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$ とすると、SI 単位系での静電エネルギー E は

$$E = \frac{\pm 1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z_1 z_2 e^2}{r} \quad [\text{J}] \quad (1)$$

$$\varepsilon_0 = (4\pi)^{-1} \cdot c^{-2} \cdot 10^7 \quad [\text{F} \cdot \text{m}^{-1} \equiv \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2] \quad (2)$$

と表現される。F（ファラド）は静電容量の SI 組立単位であり、1 F は 1 C（クーロン）の電気量を充電したときに 1 V の直流電圧を生ずる 2 導体間の静電容量と定義される。F を 4 つの SI 基本単位で組み立てると、

$$\text{F} = \frac{\text{C}}{\text{V}} = \text{m}^{-2} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^4 \cdot \text{A}^2 \quad (3)$$

となる。サイト i の静電エネルギー ΔE_i は次式で計算できる。

$$\Delta E_i = \frac{\pm 1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z_i e^2}{r} \quad [\text{J}] \quad (4)$$

MADEL では、サイト i の静電ポテンシャル $\psi [e \text{ \AA}^{-1}]$ は式 (4) 中の $e/r [\text{C} \cdot \text{\AA}^{-1}]$ を $[e \text{ \AA}^{-1}]$ で表したものに相当する。一方、非対称単位⁵⁾あたりの静電エネルギー $\Delta E [e^2 \cdot \text{\AA}^{-1}]$ は式 (4) から導かれる非対称単位に含まれる n_a 個のサイトについての和

$$\sum_{i=1}^{n_a} \frac{z_i e^2}{r} \quad [\text{C}^2 \cdot \text{\AA}^{-1}] \quad (5)$$

を $[e^2 \text{ \AA}^{-1}]$ の単位に換算した物理量である。

$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$ 単位の静電エネルギーを ΔE_J 、 $[e^2 \text{ \AA}^{-1}]$ 単位の静電エネルギーを ΔE_{eA} 、アボガドロ定数を $N_A (= 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$ とすると、

$$\begin{aligned} \Delta E_J &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 [\text{F} \cdot \text{m}^{-1}]} \cdot \Delta E_{eA} [e^2 \text{ \AA}^{-1}] \cdot \{e [\text{C}/e]\}^2 \cdot 10^{10} [\text{\AA} \cdot \text{m}^{-1}] \cdot N_A [\text{mol}^{-1}] \\ &= \frac{e^2 \cdot 10^{10} \cdot N_A}{4\pi \cdot (4\pi)^{-1} \cdot c^{-2} \cdot 10^7} \cdot \Delta E_{eA} \quad [(\text{F} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot e^2 \cdot \text{\AA}^{-1} \cdot (\text{C}/e)^2 \cdot \text{\AA} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ &= c^2 e^2 N_A \cdot 10^3 \Delta E_{eA} \quad [(\text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-4} \cdot \text{A}^{-2}) \cdot c^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ &= 1.389\,354\,845\,6 \times 10^6 \Delta E_{eA} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-4} \cdot \text{A}^{-2} \cdot (\text{A} \cdot \text{s})^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] \\ &= 1.389\,354\,845\,6 \times 10^6 \Delta E_{eA} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1} \equiv \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned} \quad (6)$$

と表せる。

3) Electric constant: $8.854\,187\,8128(13) \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ 。真空の誘電率とも呼ばれる。

4) Elementary charge: $1.602\,176\,634 \times 10^{-19} \text{ C}$ 。陽子 1 個の電荷であり、電子の電荷の符号を変えた量に等しい。

5) CIF で入力したサイトに相当する。対称操作や並進によりコピーされる等価位置は含まない。

3. ポテンシャル

$[e \text{ \AA}^{-1}]$ 単位のポテンシャルを ψ_{eA} , $[V]$ 単位のポテンシャルを ψ_V , 素電荷 (電気素量の数値部分) を α , $c = 2.99792458 \times 10^8$ とすれば, ψ_V は $14.399\ 651\ 7\psi_{eA}$ となる:

$$\begin{aligned}\psi_V &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 [\text{F} \cdot \text{m}^{-1}]} \cdot \psi_{eA} \cdot e [\text{\AA}^{-1}] \cdot 10^{10} [\text{\AA} \cdot \text{m}^{-1}] \\ &= \frac{10^{10} \cdot \alpha}{4\pi \cdot (4\pi)^{-1} \cdot c^{-2} \cdot 10^7} \cdot \psi_{eA} \quad [(\text{F} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot (\text{C} \cdot \text{\AA}^{-1}) \cdot (\text{\AA} \cdot \text{m}^{-1})] \\ &= c^2 \cdot \alpha \cdot 10^3 \cdot \psi_{eA} \quad [(\text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-4} \cdot \text{A}^{-2}) \cdot \text{C} \cdot \text{m}^{-1}] \\ &= 1.439\ 965\ 17 \times 10 \cdot \psi_{eA} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-4} \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}] \\ &= 14.399\ 651\ 7\psi_{eA} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}] \\ &= 14.399\ 651\ 7\psi_{eA} \quad [V]\end{aligned}\tag{7}$$

付録：Supercell によるマードルングエネルギーの計算

Supercell [5] は不定比化合物の結晶データを CIF から入力し, 三斜晶系の空間群 $P1$ に属する誘導構造 (derivative structures) のマードルングエネルギーをエバルトの方法 [3] により計算し, 引数 ‘-n 1N’ で指定した数 N だけ安定な順に列挙する C++ プログラムである.

Supercell の最新版 v2.0 は Windows 10 と macOS 11 Big Sur (M1 MacBook Pro) 上で実行できる. 一方, macOS 10.14 Mojave (MacBook Pro: Intel Core i7) では v2.0 が異常終了してしまうため, 計算速度の遅い v1.2 を使わざるを得ない.

ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) で出力した CIF に ‘_’ で始まるデータタグ

```
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
```

がデータアイテム (英数字からなる文字列) とともに記載されているならば, supercell はマードルングエネルギーの計算にも流用できる. CIF の先頭に

```
#supercell 1x1x1
```

という注釈行を入力すれば, CIF に記載された結晶データからマードルングエネルギーが求まる. 詳しくは cifconv_man_Win.pdf の 5 節を参照されたい.

たとえば Ba_2TiO_4 の CIF (Ba2O4Ti.cif) と cifconv.command [4] を Ba2O4Ti フォルダに置いてから cifconv.command をダブルクリックしてバッチモードで実行すると, 単位胞当たりのマードルングエネルギーが Ba2O4Ti¥Ba2O4Ti_sc¥1x1x1 フォルダ中のテキストファイル Ba2O4Ti_coulomb_energy_1.txt に

```
1x1x1/Ba2O4Ti_il0_w1.cif -857.529 eV
```

と出力される. 同じフォルダ内の supercell.out が supercell の標準出力ファイルであり, 冒頭に supercell のバージョン番号が “Supercell program (v2.0)” と出力される. MADEL で計算した非対称単位当たりのマードルングエネルギー $-214.379\ 13\ \text{eV}$ に単位胞に含まれる非対称単位の数 Z を掛ければ, 単位胞当たりのマードルングエネルギーとなる. Ba_2TiO_4 の場合 $Z = 4$ であり, 確かに約

4 倍となっている.

Al_2TiO_5 のような不定比化合物の場合, 複数のイオン配置に対するマーデルングエネルギーが出力される.

`#supercell 1x1x1`

に対する原子配置も決定できる.

文献

- [1] E. F. Bertaut, *Phys. Rev.*, **91**, 415 (1953).
- [2] J. Kanamori, T. Moriya, K. Motizuki, and T. Nagamiya, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **10**, 93 (1955).
- [3] P. P. Ewald, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **64**, 253 (1921).
- [4] 泉 富士夫, 宮崎晃平, セラミックス, **54**, 473 (2019).
- [5] K. Okhotnikov, T. Charpentier, and S. Cadars, *J. Cheminform.*, **8**, 17 (2016).