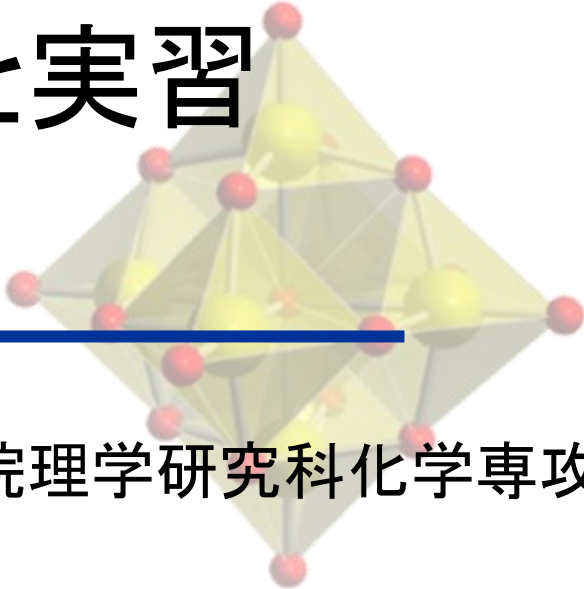


産業利用に役立つXAFSによる先端材料の局所状態解析2023

FDMNESを利用した高分解能 XANESの解析と実習



TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY

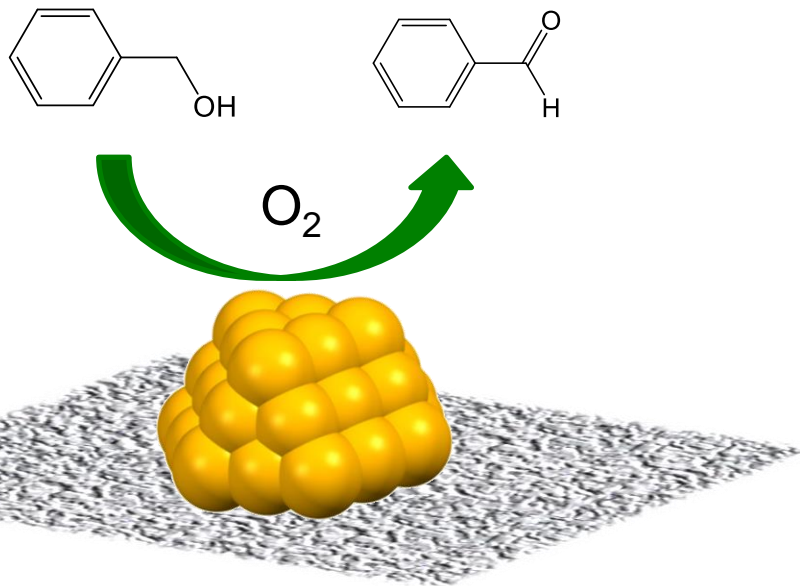
東京都立大学

東京都立大学大学院理学研究科化学専攻

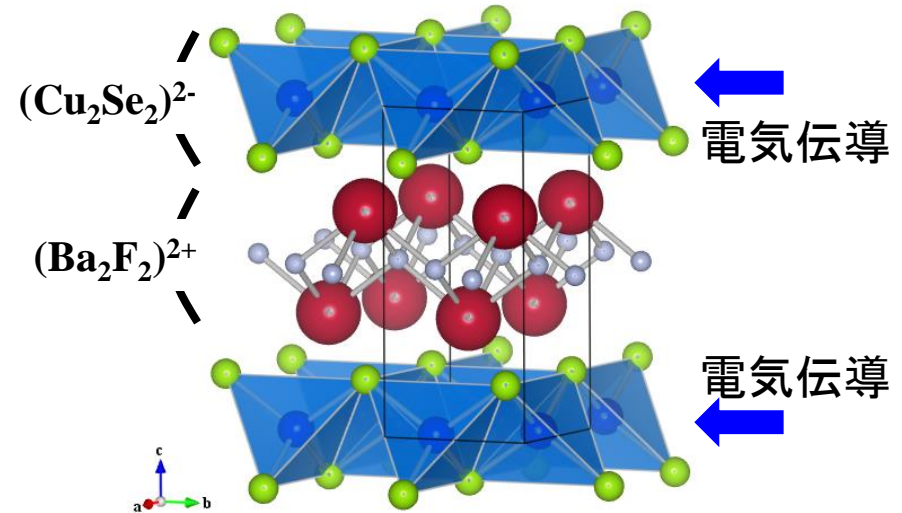
山添誠司・松山知樹

構造と機能

担持金属触媒



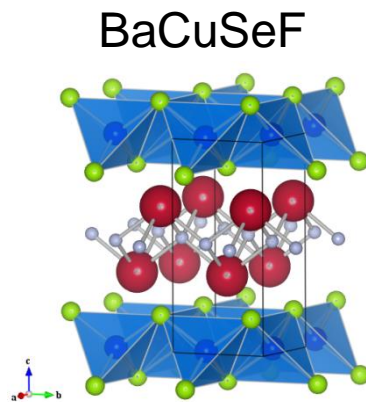
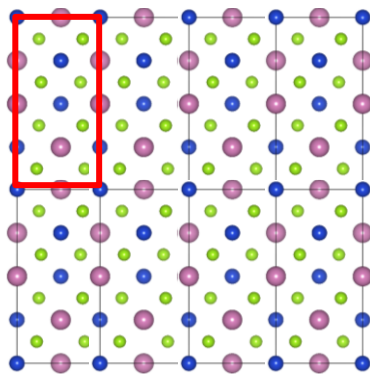
透明導電体(BaCuSeF)



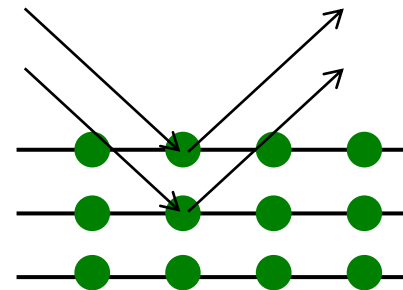
高機能化には構造と機能の関係の解明が必要

無機材料の構造を調べるには

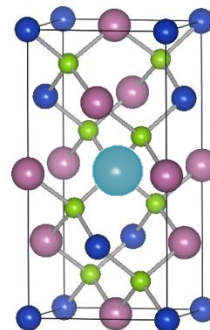
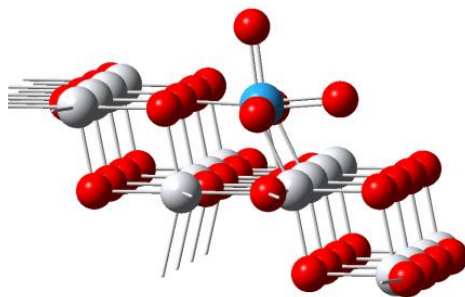
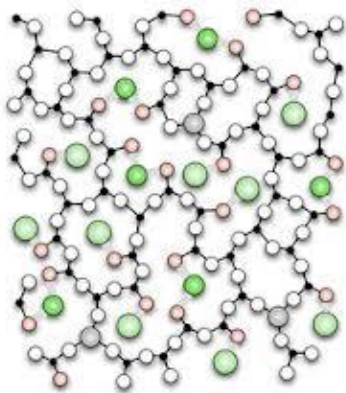
・結晶構造をもつ材料



粉末X線回折,
単結晶X線回折



・アモルファス材料, 表面金属種, ドーナパント



X線吸収分光法

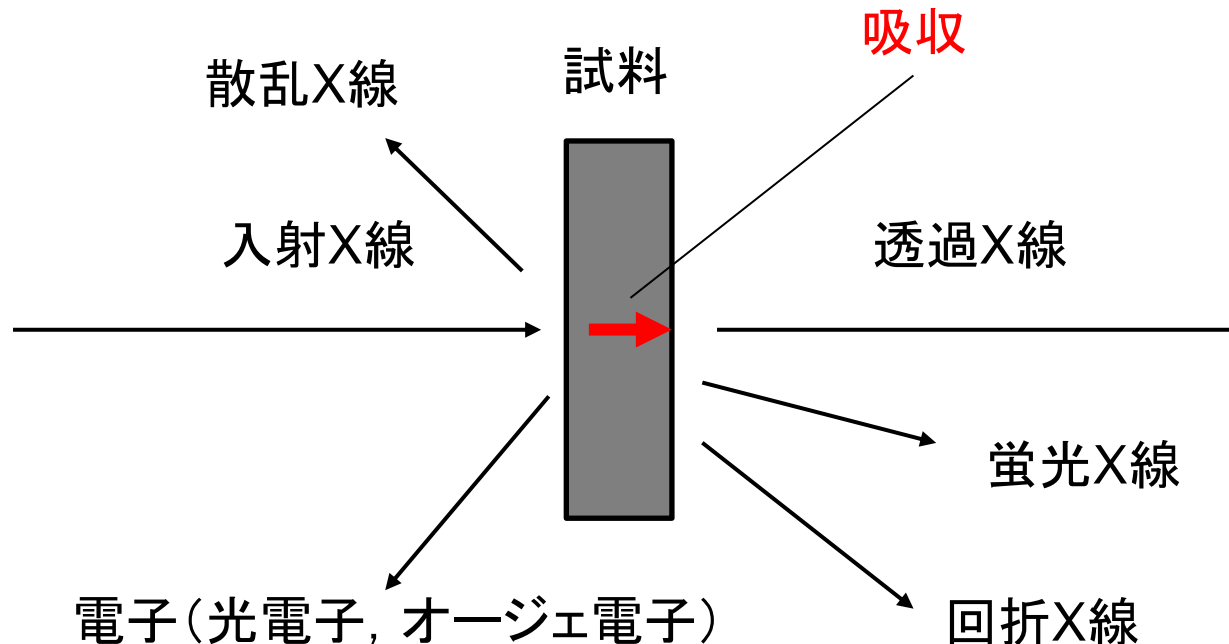
X線吸収分光法

X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)

X線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS)

X線のエネルギーを変えながら、試料による吸収量を測定する

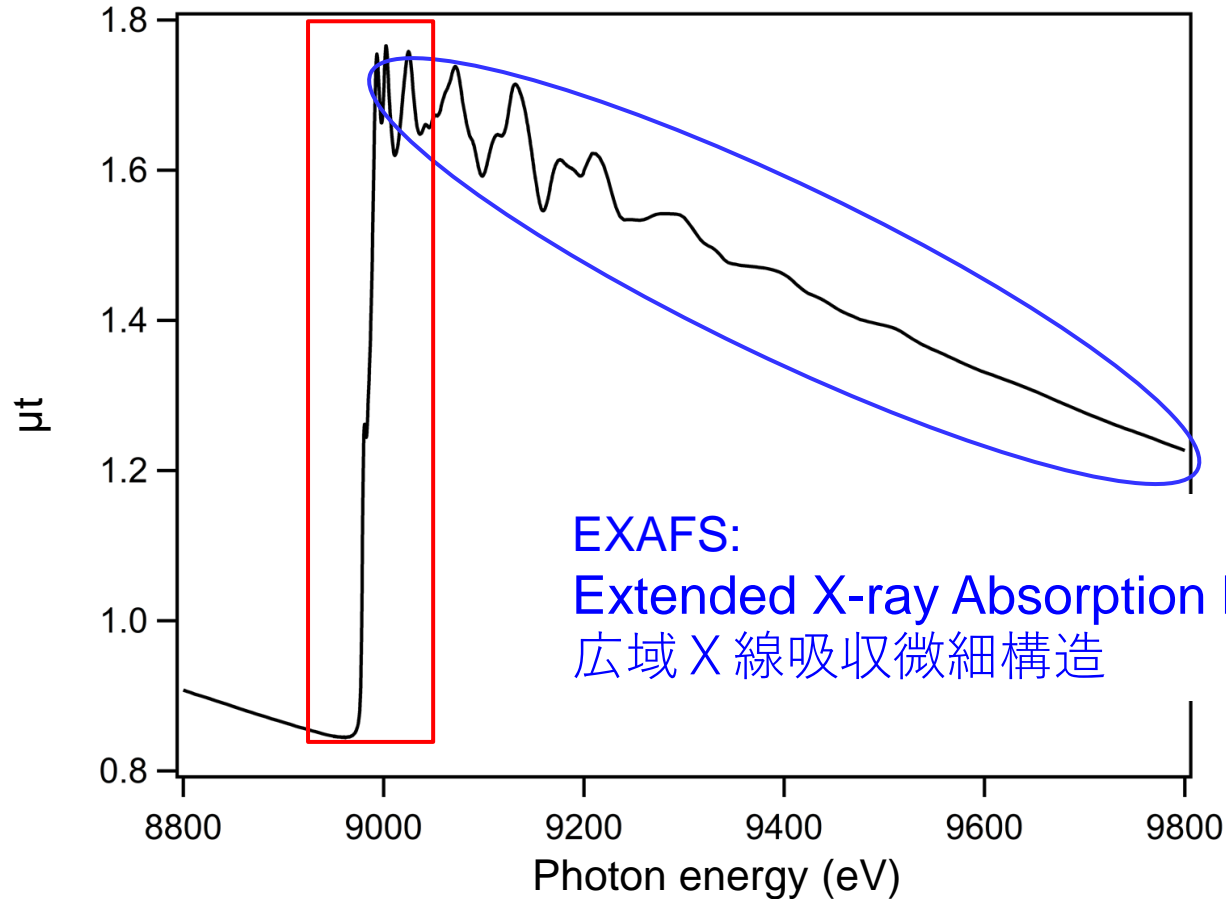
→ X線吸収スペクトルを計測する



XAFSスペクトル

Cu foil

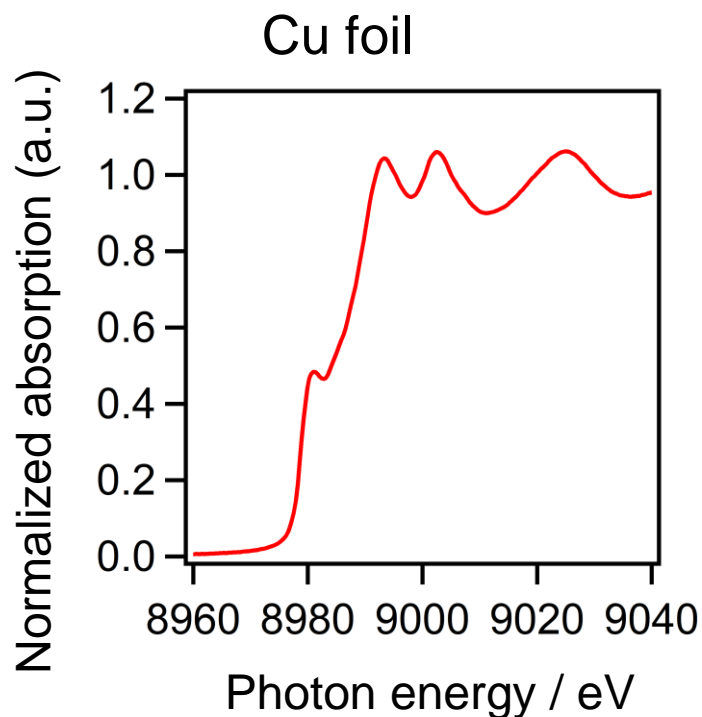
XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure
X線吸収端近傍構造



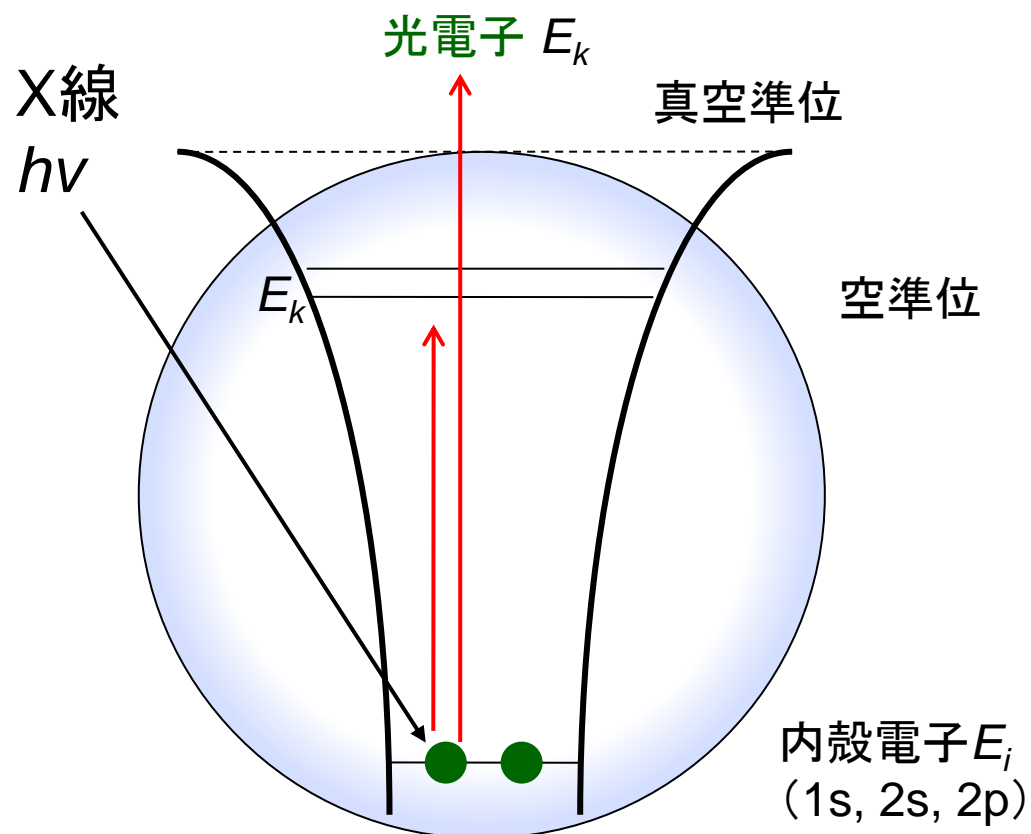
EXAFS:
Extended X-ray Absorption Fine Structure
広域 X線吸収微細構造

XANES

1. 原子の酸化状態
2. 最外殻軌道に強く関連した中心原子への配位状況

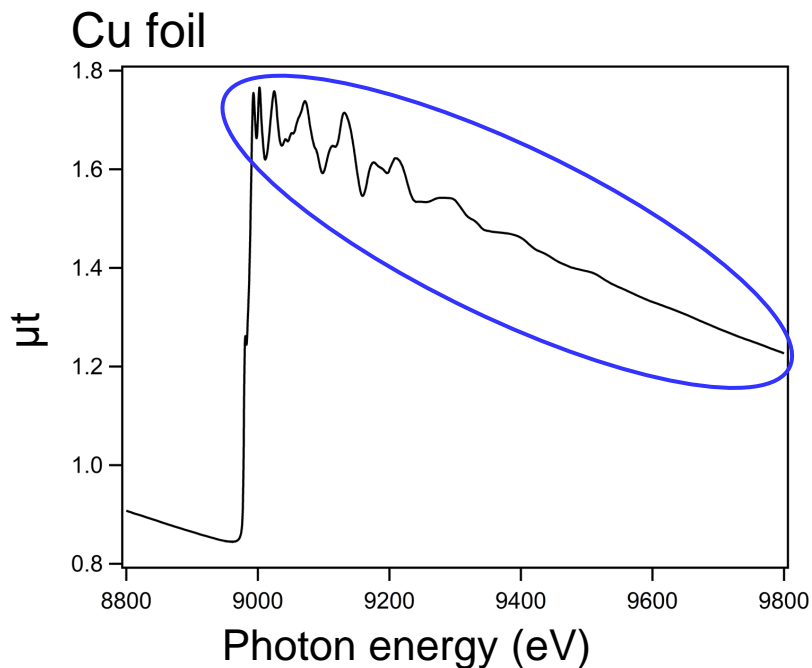


$$|E_k| = h\nu - |E_i|$$

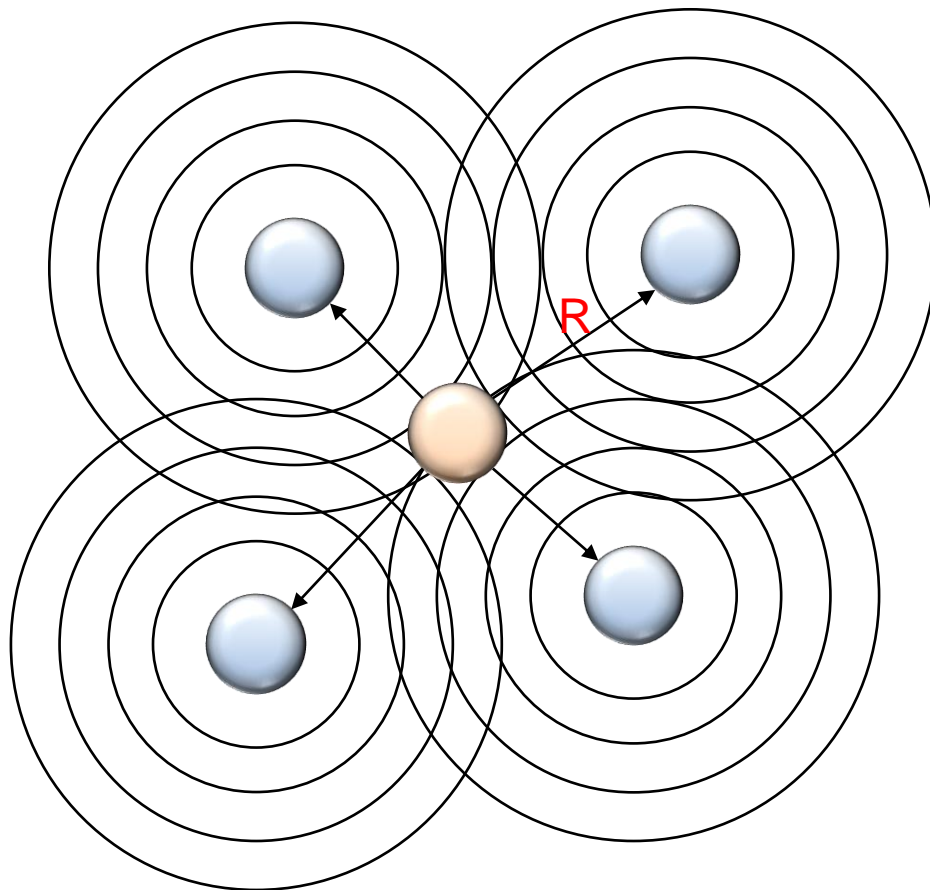


EXAFS

隣接原子の配位数, 原子間距離, デバイワラー因子



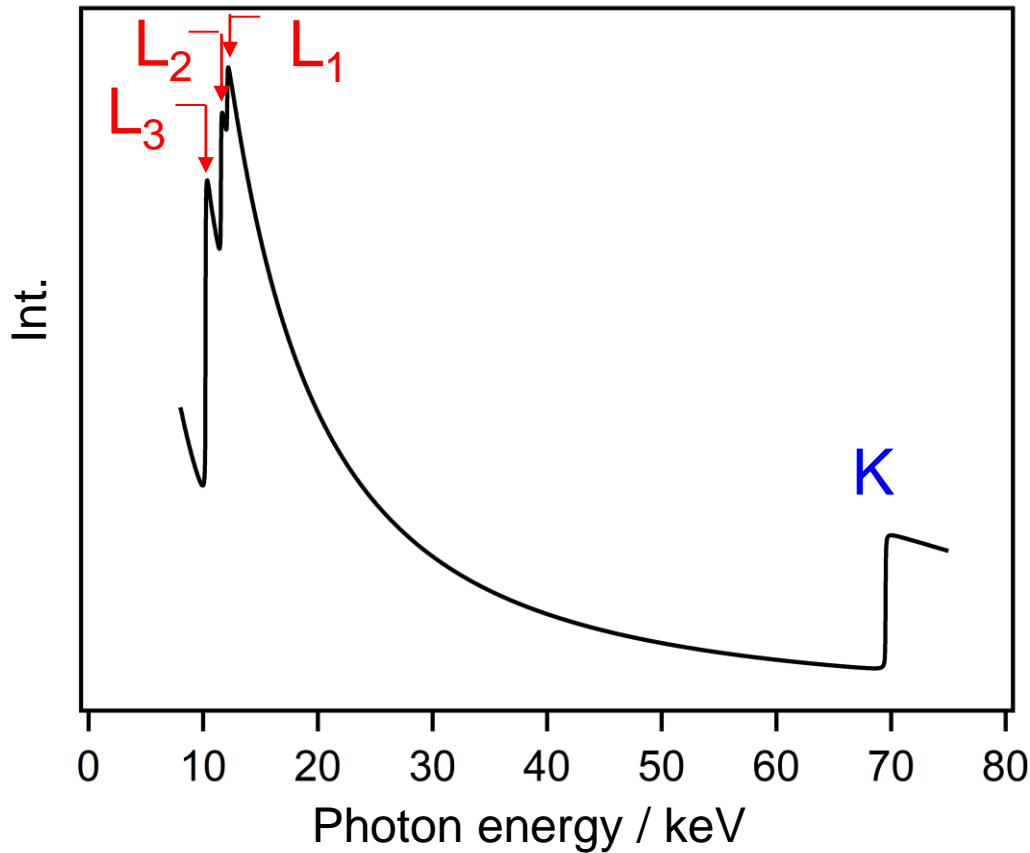
光電子の波数を k ($k = 2\pi/\lambda$)とすると
 $R > \lambda$ となる領域をEXAFSとする。



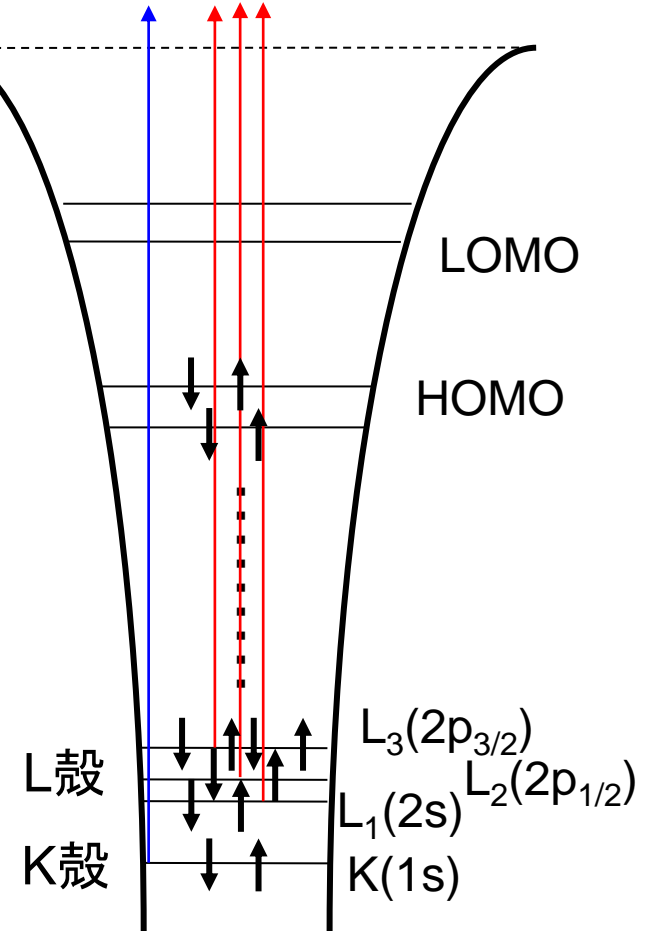
XANES

X線吸収スペクトル

WのX線吸収スペクトル



真空準位



各元素のX線吸収エネルギー

H 0.01																	He 0.02
Li 0.05	Be 0.11											B 0.19	C 0.28	N 0.41	O 0.54	F 0.70	Ne 0.87
Na 1.07	Mg 1.30											Al 1.56	Si 1.83	P 2.14	S 2.47	Cl 2.82	Ar 3.20
K 3.61	Ca 4.04	Sc 4.50	Ti 5.00	V 5.46	Cr 5.99	Mn 6.54	Fe 7.11	Co 7.71	Ni 8.33	Cu 8.98	Zn 9.66	Ga 10.4	Ge 11.1	As 11.9	Se 12.7	Br 13.5	Kr 14.3
Rb 15.2	Sr 16.1	Y 17.0	Zr 18.0	Nb 19.0	Mo 20.0	Tc 21.1	Ru 22.1	Rh 23.2	Pd 24.3	Ag 25.5	Cd 26.7	In 27.9	Sn 29.2	Sb 30.5	Te 31.8	I 33.2	Xe 34.6
Cs 36.0	Ba 37.4	La 38.9	Hf 65.3	Ta 67.4	W 69.5	Re 71.7	Os 73.9	Ir 76.1	Pt 78.4	Au 80.7	Hg 83.1	Tl 85.5	Pb 88.0	Bi 90.5	Po 93.1	At 95.7	Rn 98.4
			11.3	11.7	12.1	12.5	12.7	13.4	13.9	14.3	14.8	15.3	15.9	16.4	16.9	17.5	18.1
			10.7	11.1	11.5	12.0	12.4	12.8	13.3	13.7	14.2	14.7	15.2	15.7	16.2	16.8	17.3
			9.56	10.2	10.5	10.5	10.9	11.2	11.6	11.9	12.3	12.7	13.0	13.4	13.8	14.2	14.6

元素
 K
 L1
 L2
 L3

*エネルギーの単位はkeV

XANES:殻種 (K, L₁, L₂, L₃) で得られる情報の違い

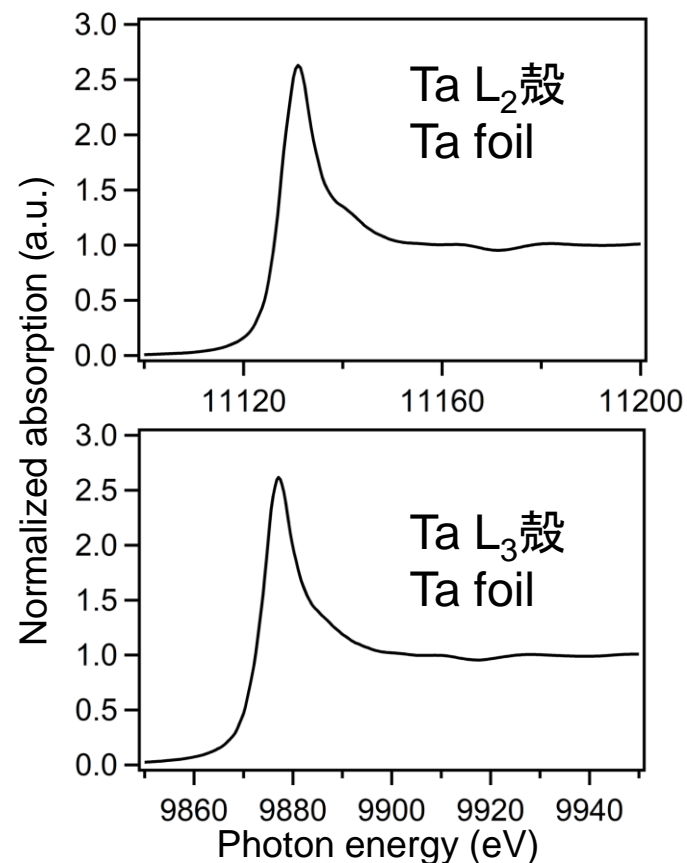
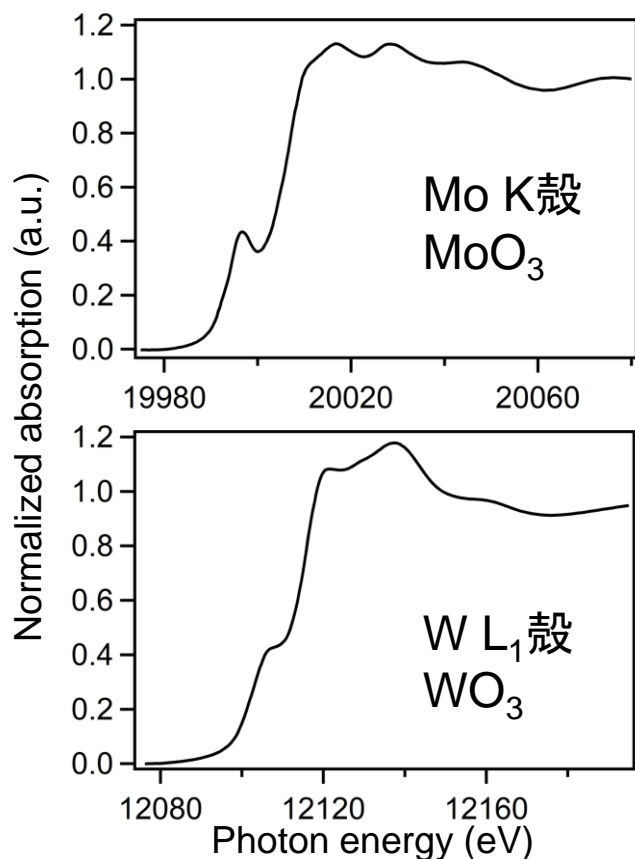
K殻 1s → np 遷移

L₁殻 2s → np 遷移

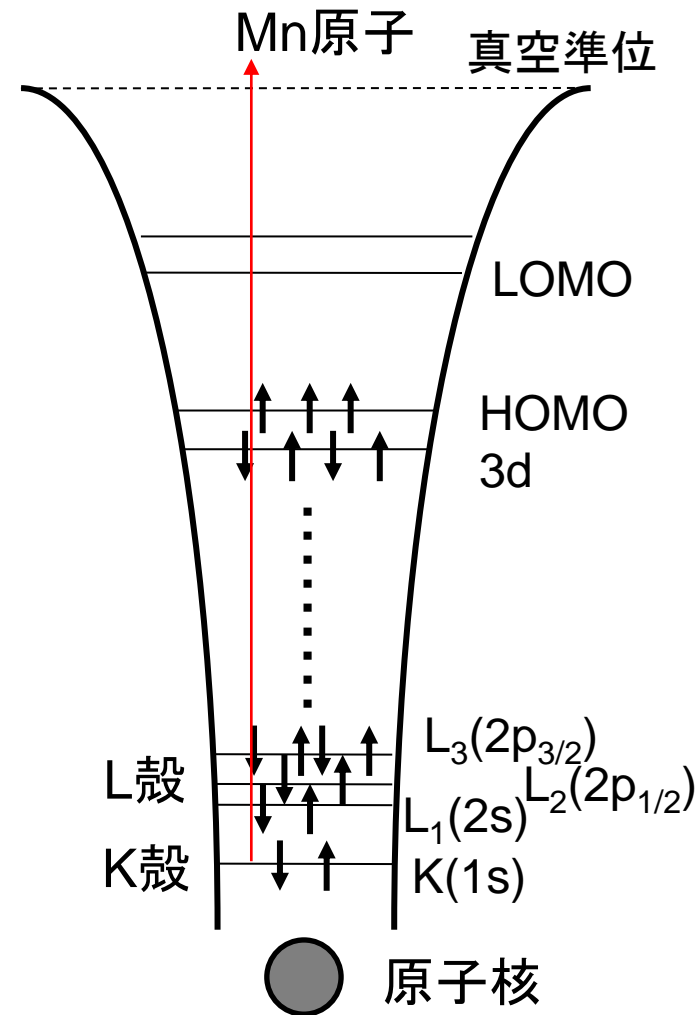
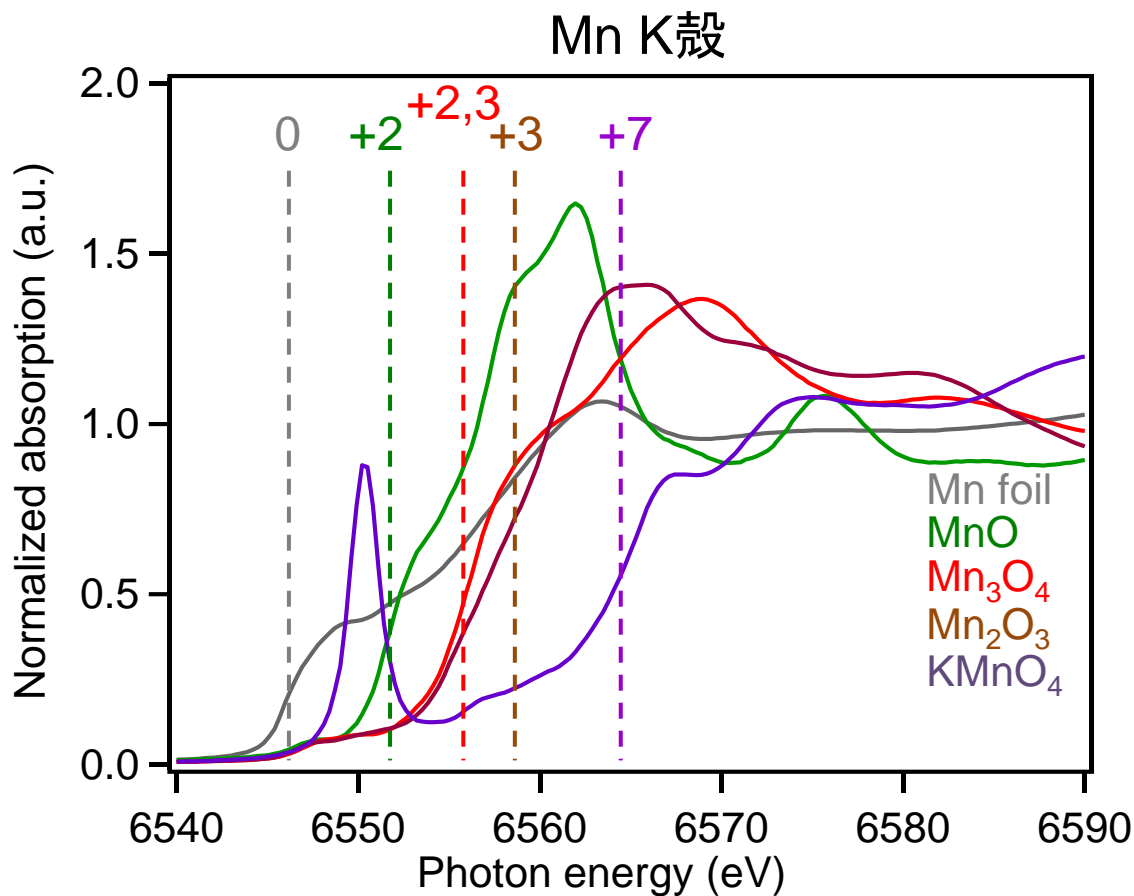
L₂殻 2p_{1/2} → nd 遷移

L₃殻 2p_{3/2} → nd 遷移

角運動量の
違いを反映



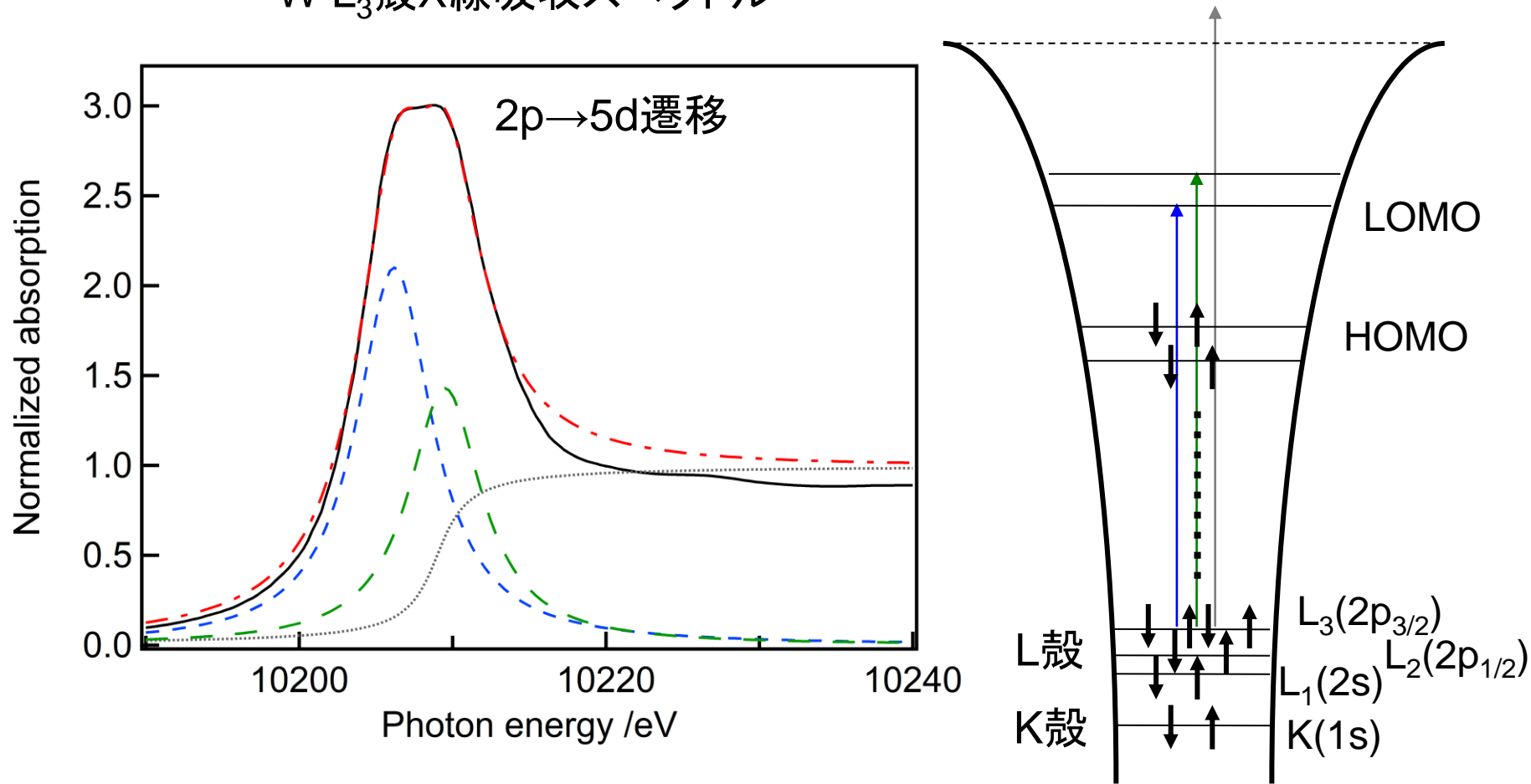
XANES: 価数がスペクトルに及ぼす影響



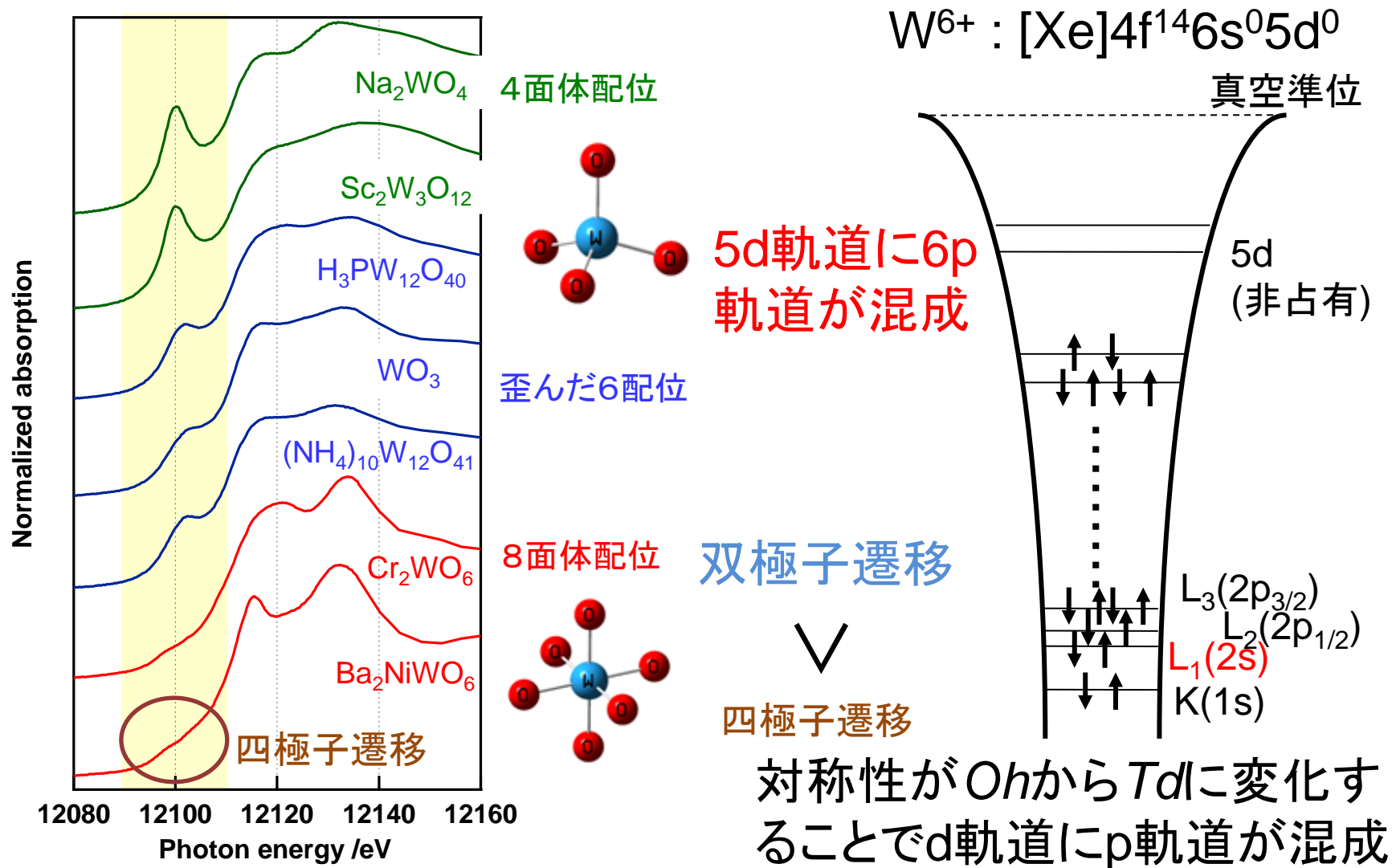
- ・原子の化学状態(電子状態)
- ・配位の対称性
- ・混合物の場合: 混合比

X線吸収スペクトル

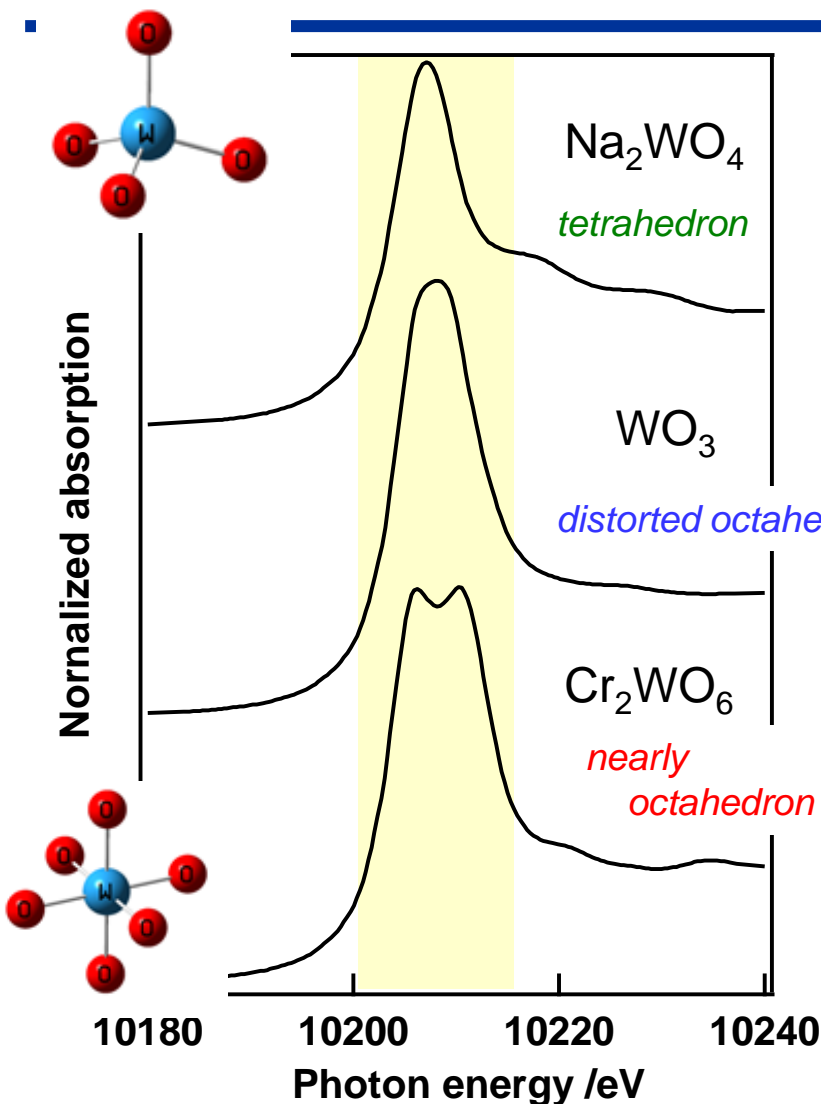
W L₃殻X線吸収スペクトル



プレッジピークと構造の対称性 (W L_1 端)



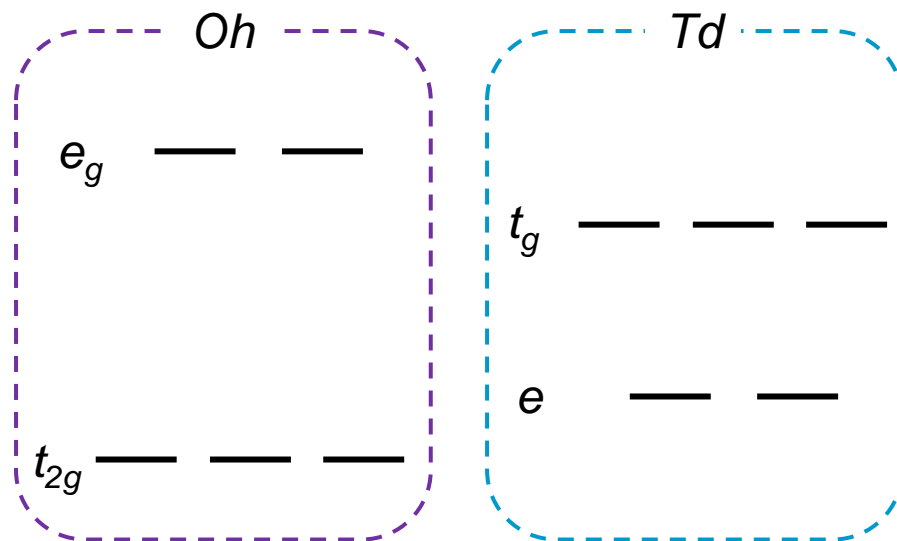
XANES: white lineの分裂と対称性



W L_3 -edgeのwhite line

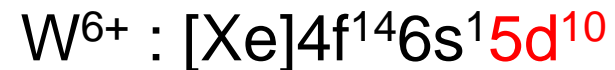
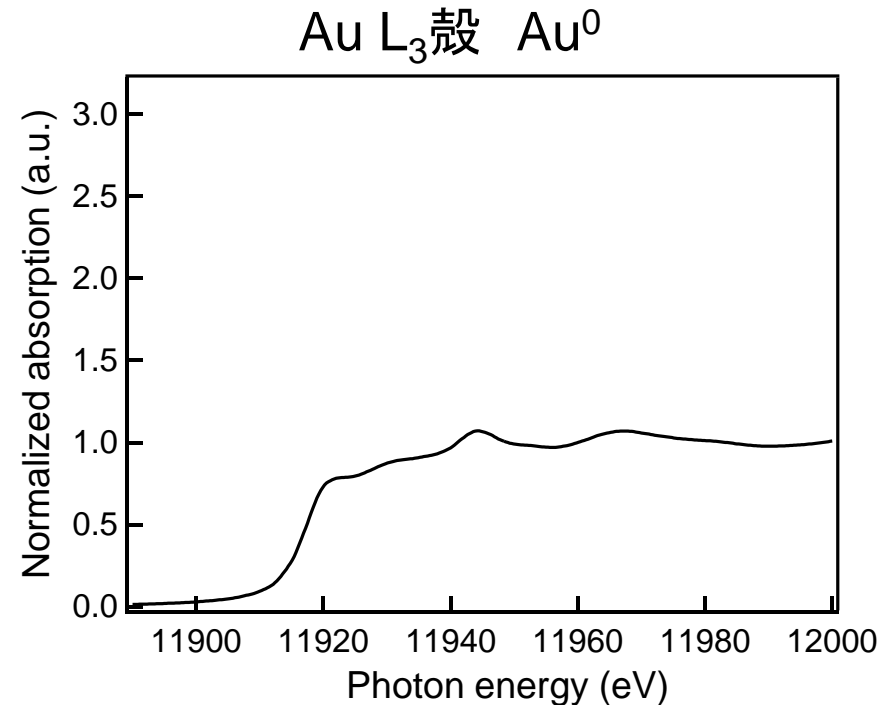
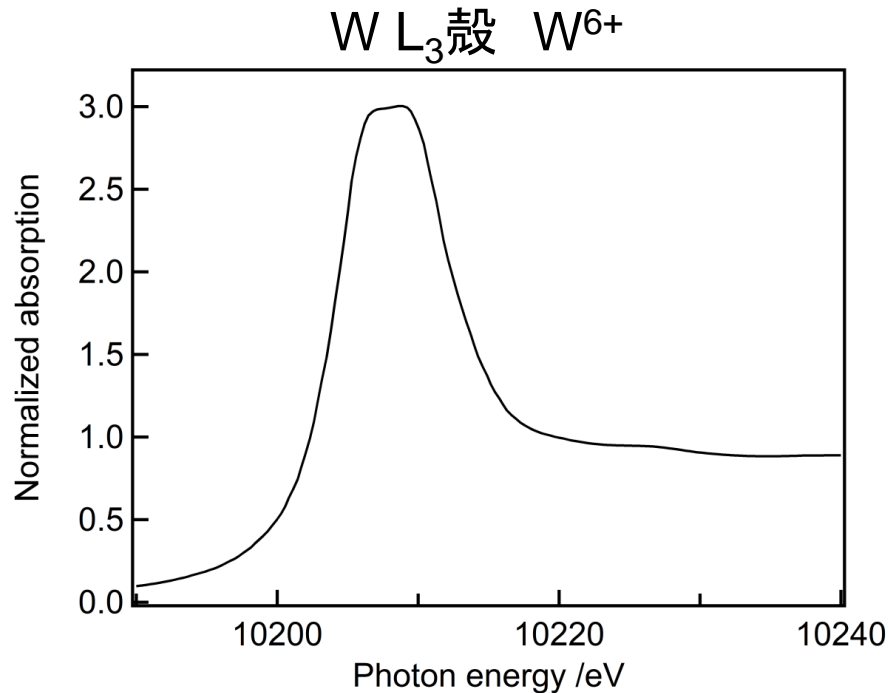
$2p \rightarrow 5d$ 電子遷移(双極子遷移)

配位子場による5d軌道の分裂



White lineの強度

$2p \rightarrow 5d$ 電子遷移(双極子遷移)



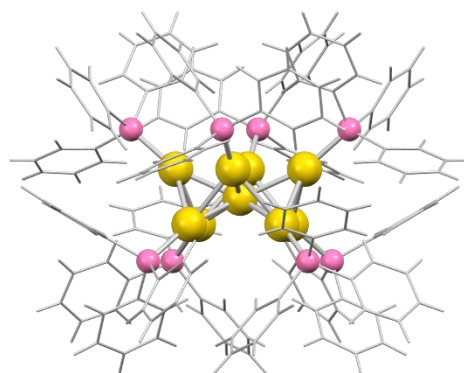
d軌道が空いている方が強度が高い。

HERFD-XASを用いた研究

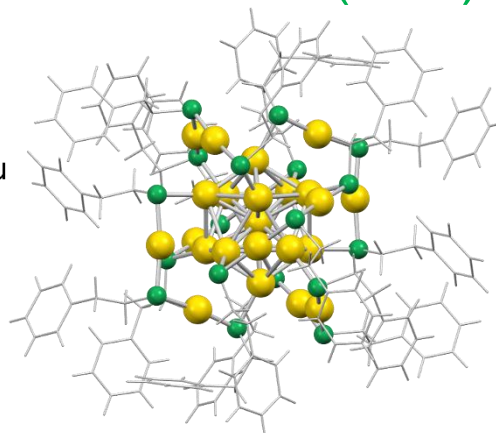
高エネルギー分解能XAFSによる金属クラスターの電子状態解析

Phosphine(-PR₃)

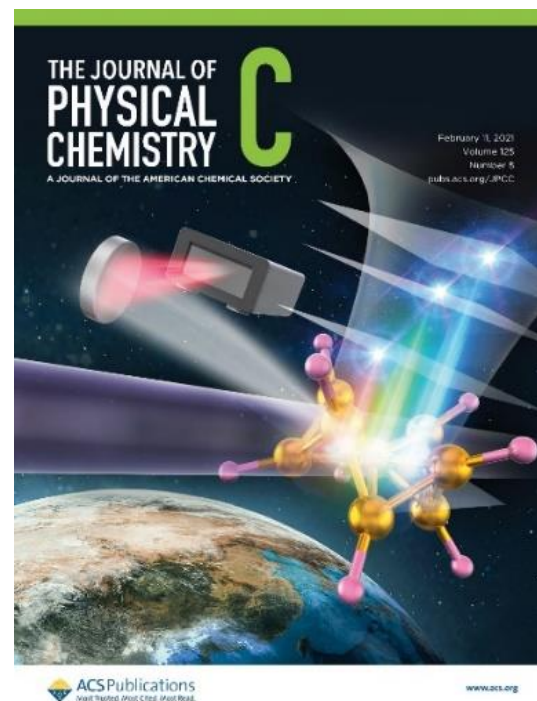
Thiolate(-SR)



[Au₉(PPh₃)₈]³⁺ (Au9)

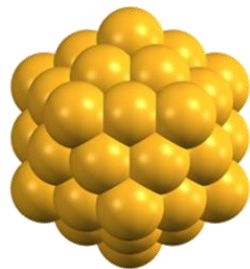
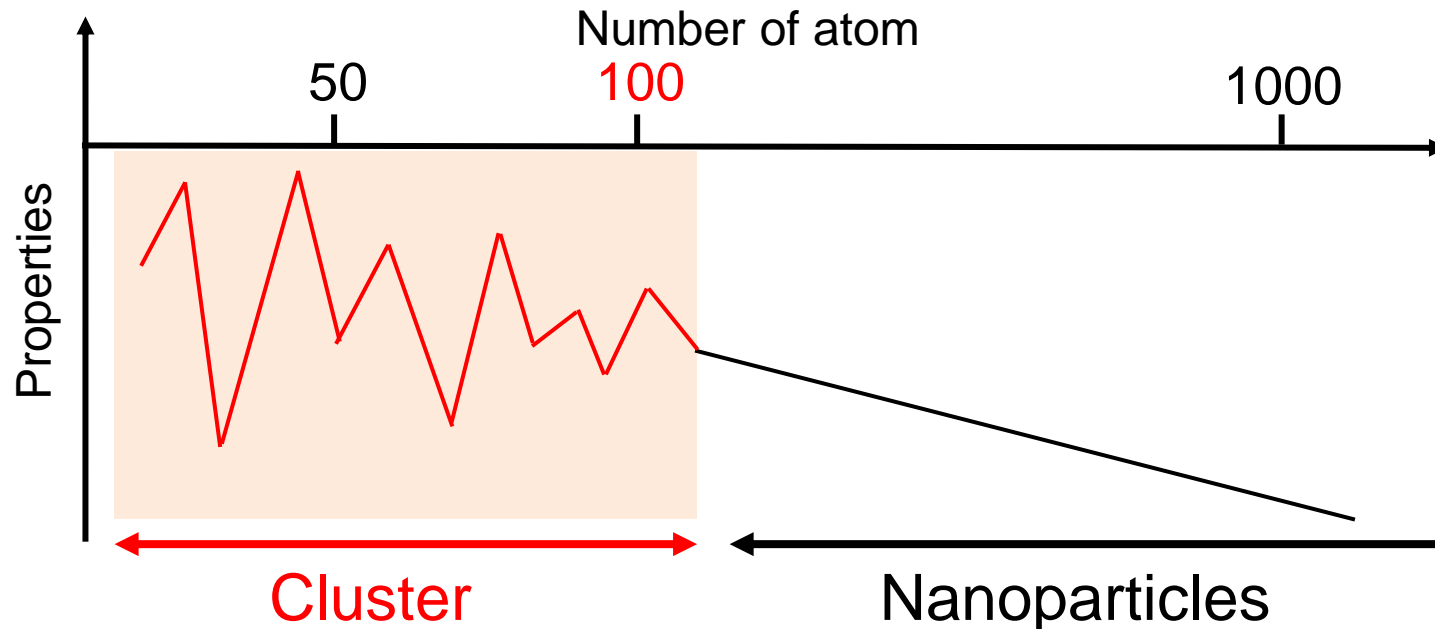


[Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻ (Au25)



J. Phys. Chem. C, 11, 750 (2021).

Metal cluster

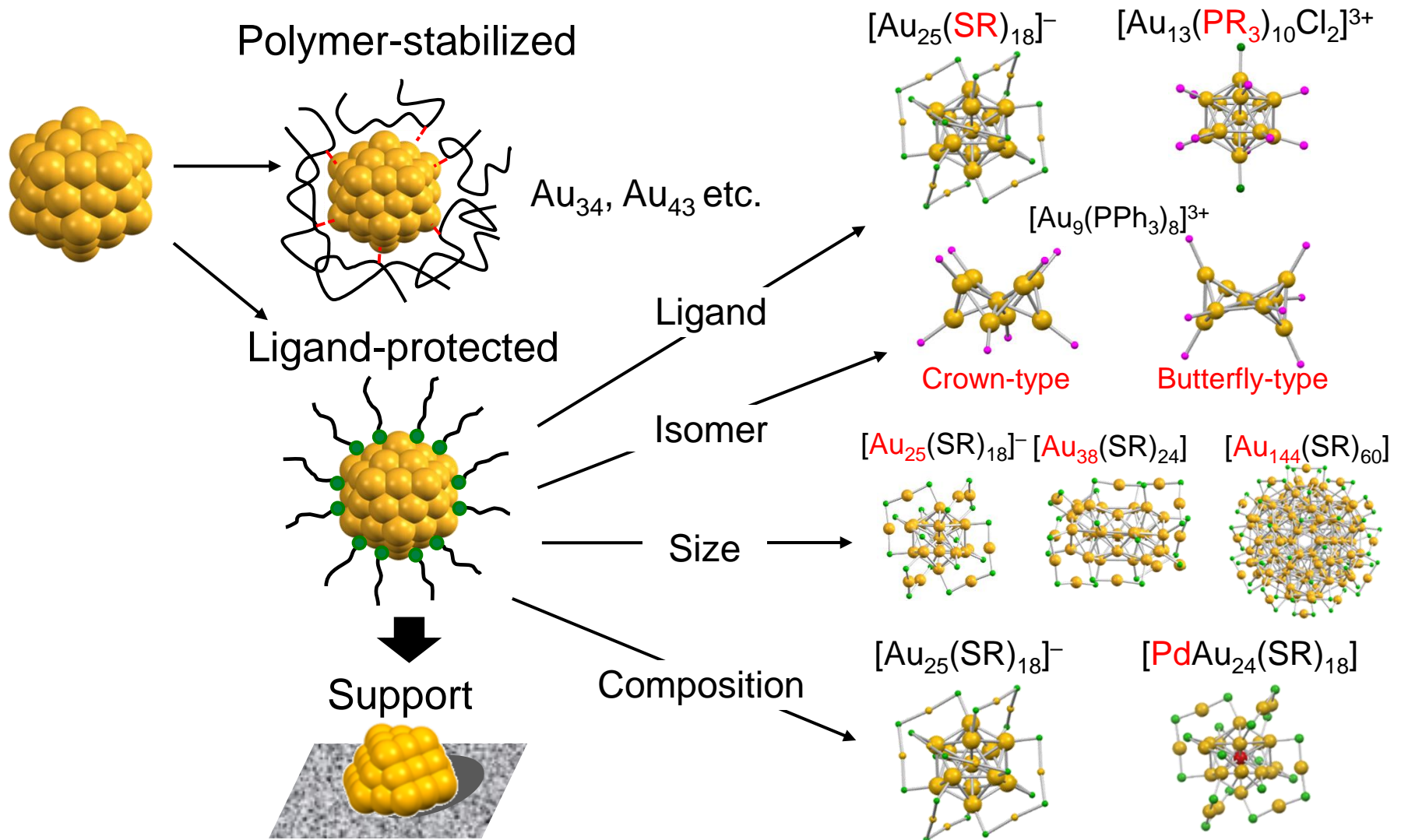


Quantized electronic structure

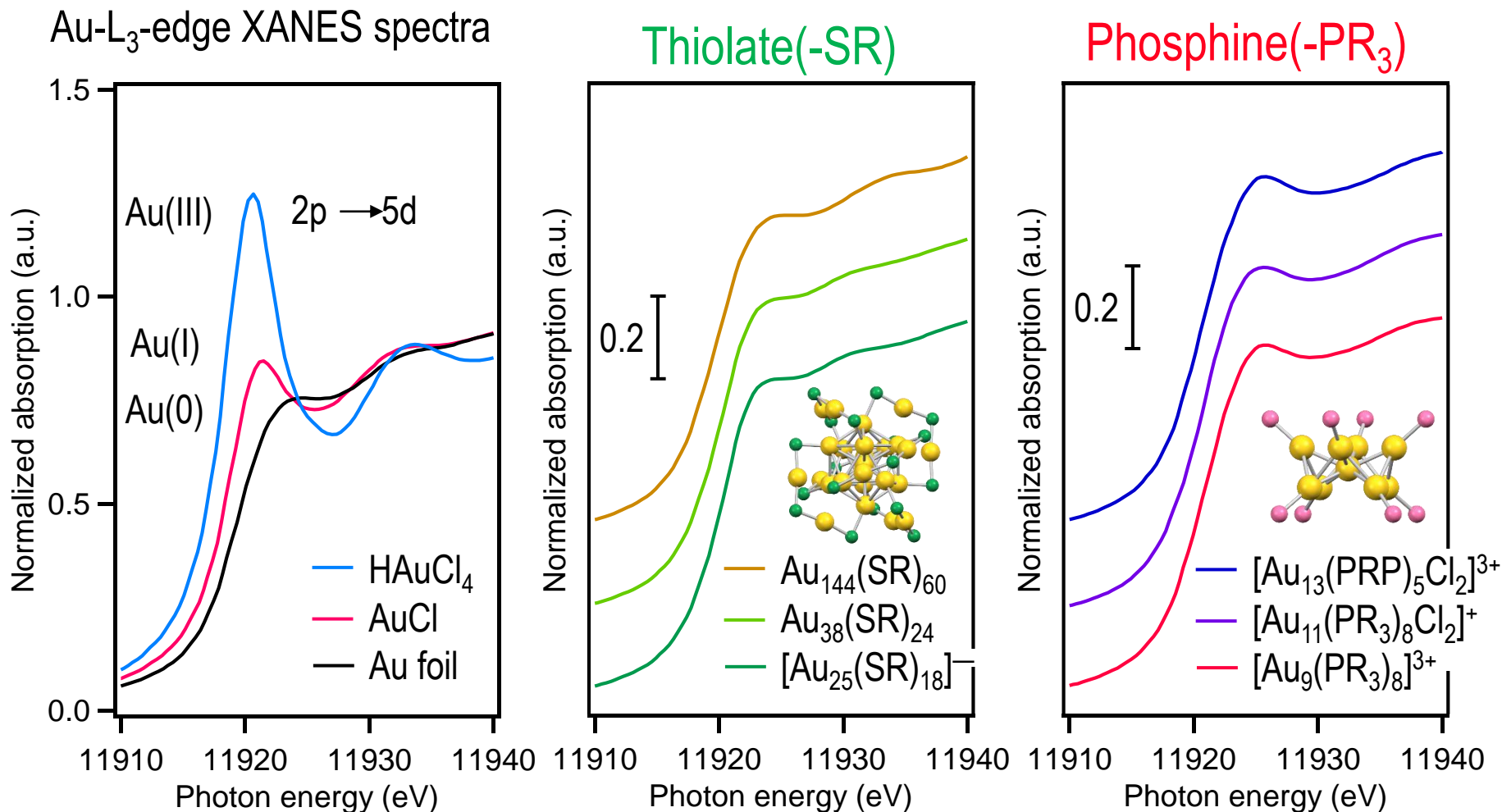
Unique geometric structure

Electronic and geometric structures and reactivity drastically change with a single atom difference.

Variety of metal clusters



XAFSによる金クラスターの電子状態解析



保護配位子が金クラスターの電子状態に及ぼす効果解明

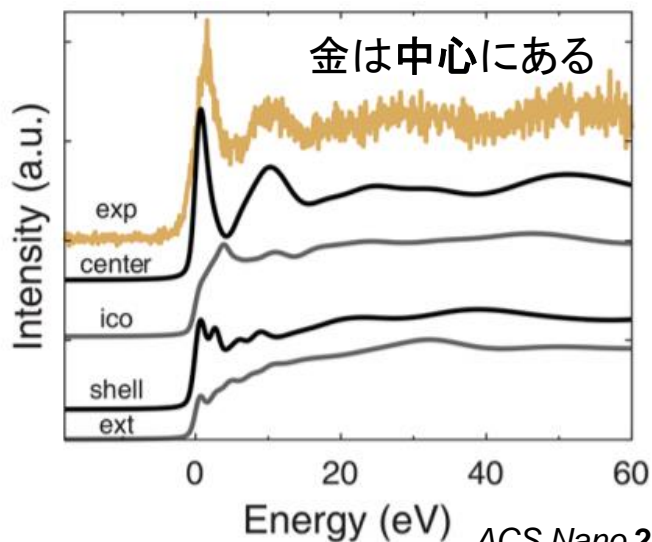
Q. 配位原子が異なる \rightarrow クラスターの酸化状態が大きく変わる？
 \Leftrightarrow “還元”して作られるので金は“0価”のはず。

高分解能XAS測定
HERFD-XAS

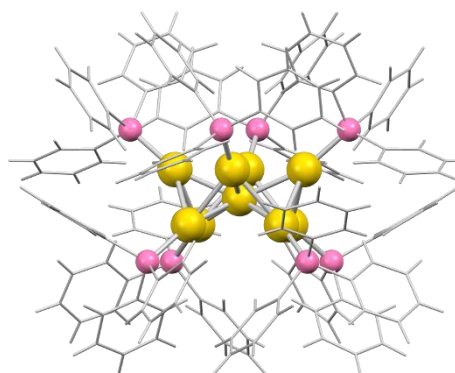
理論計算
Gaussian, FDMNES

ホスフィン配位子とチオラート配位子が
金クラスターに及ぼす効果を調べる

$\text{Au}_1\text{Ag}_{28}(\text{SRS})_{12}^{3-}$ の構造特性評価

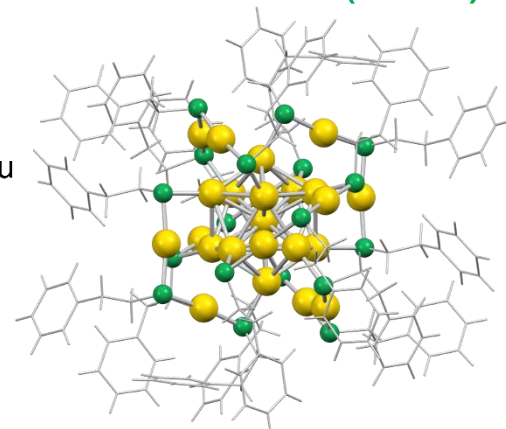


Phosphine(- PR_3)



$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ (**Au9**)

Thiolate(- SR)



$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ (**Au25**)

HERFD法でのXAFS測定

High Energy Resolution Fluorescence Detection (HERFD)-XAS光学系

球面集光(Rowland)型

Ge 555
分光結晶

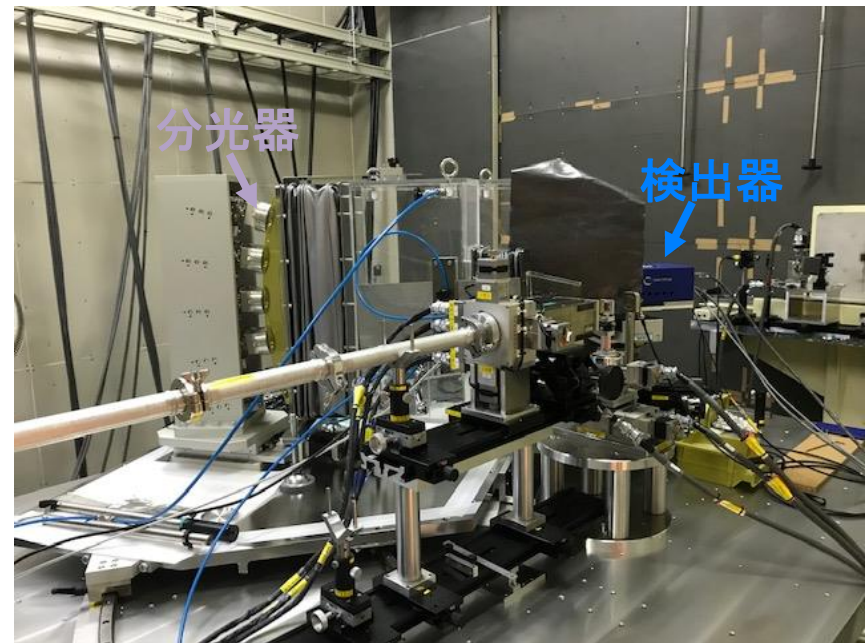
Au- $L_{\alpha 1}$
(9713 eV)

蛍光X線

2次元X線検出器

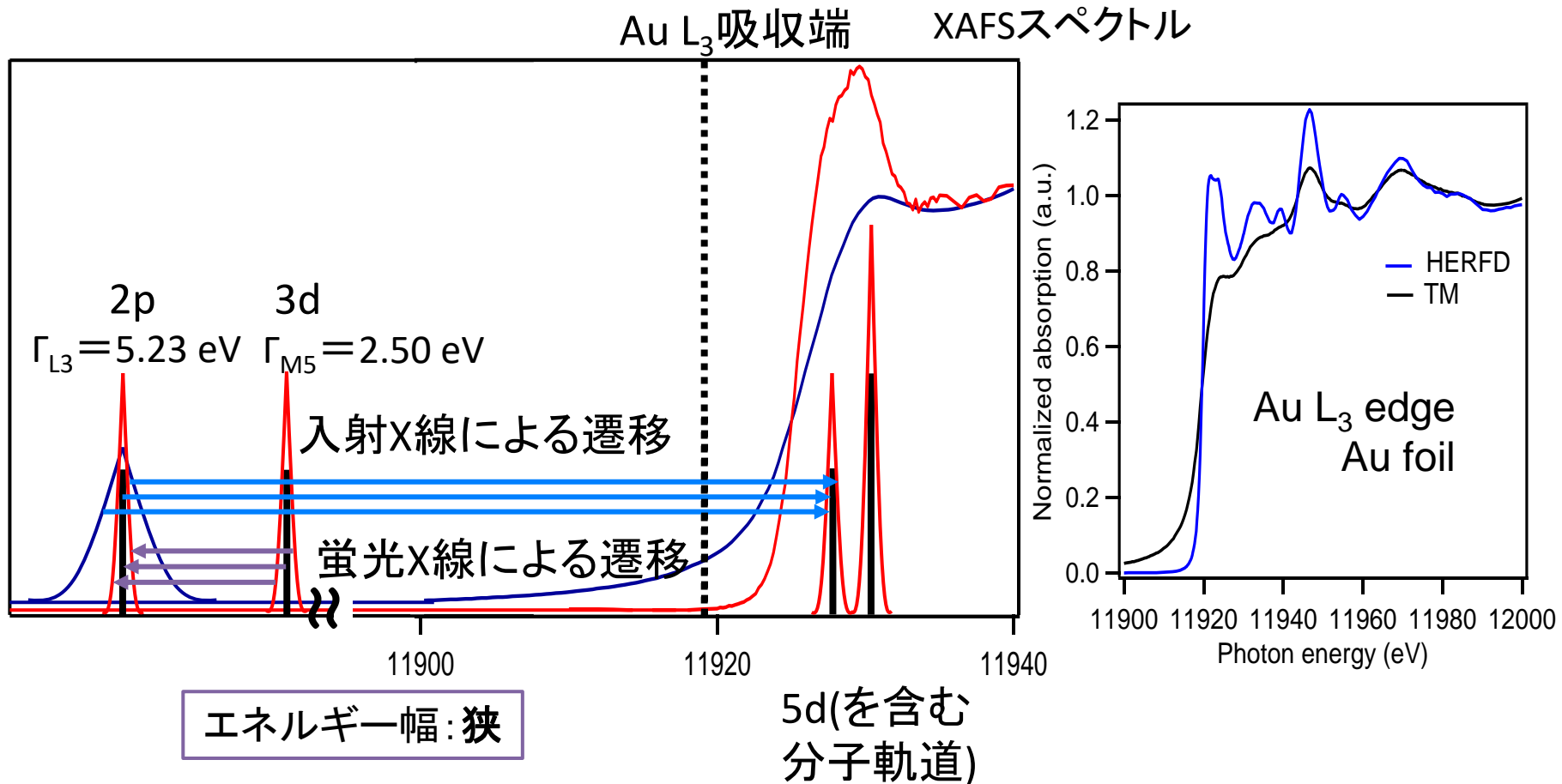
単色X線

試料



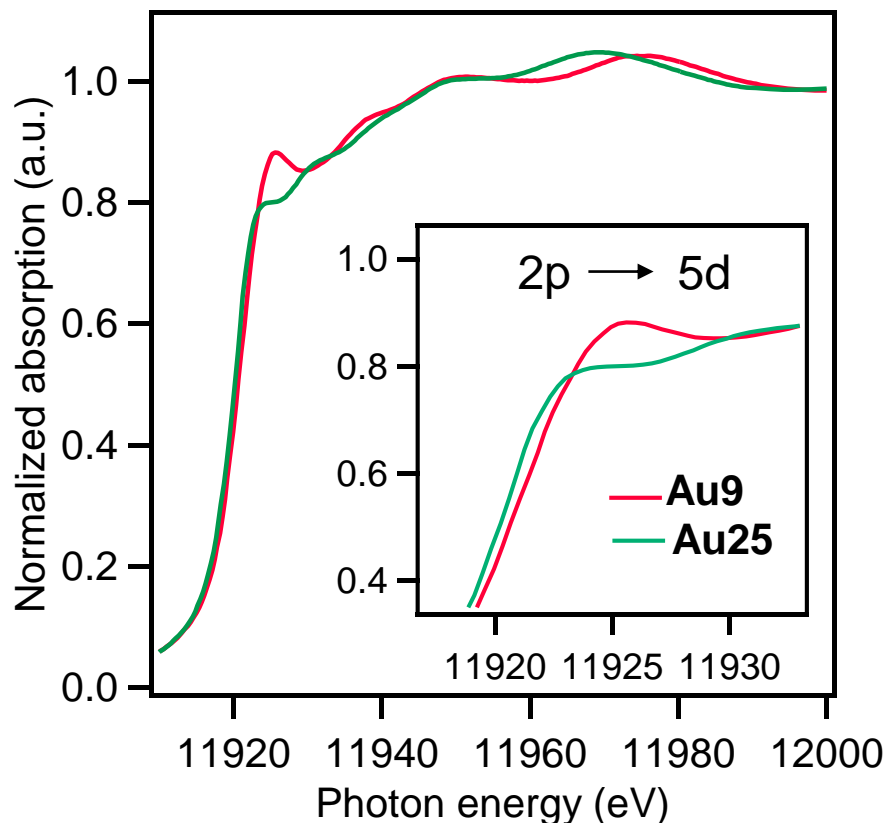
Spring-8 BL39XU
HERFD-XAS用セットアップ

HERFD法の原理

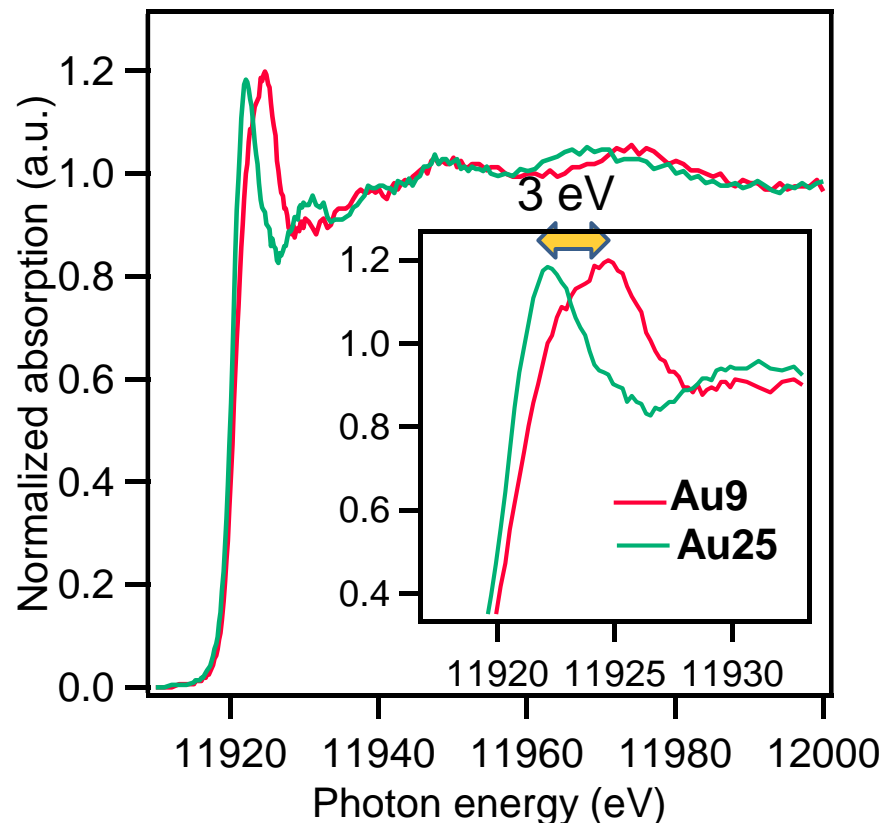


Au L₃-edge XANES spectra

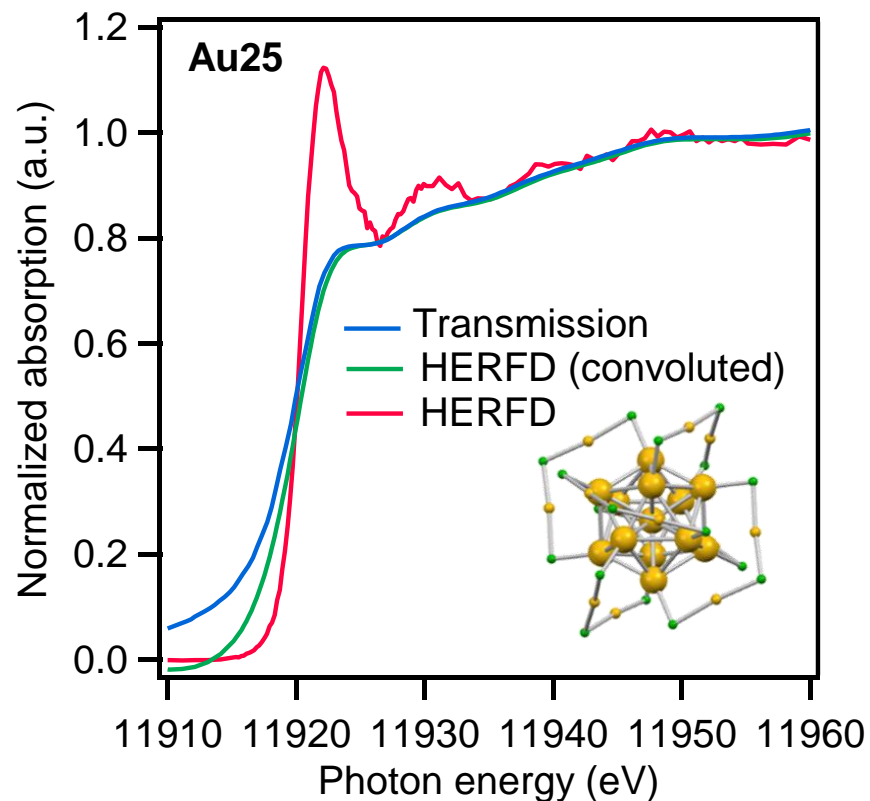
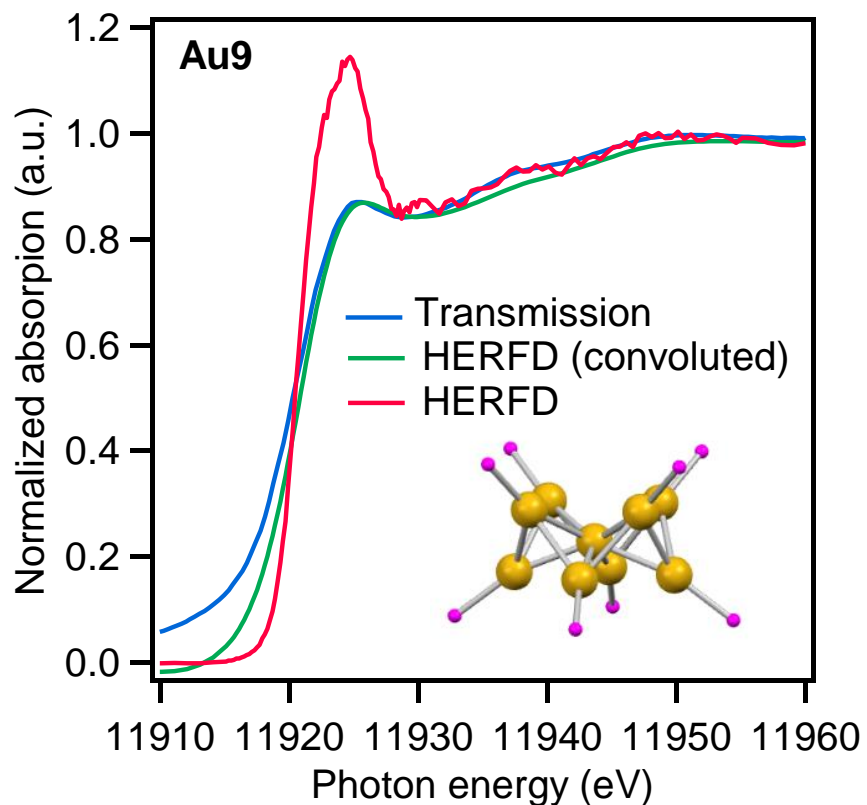
Conventional Transmission mode



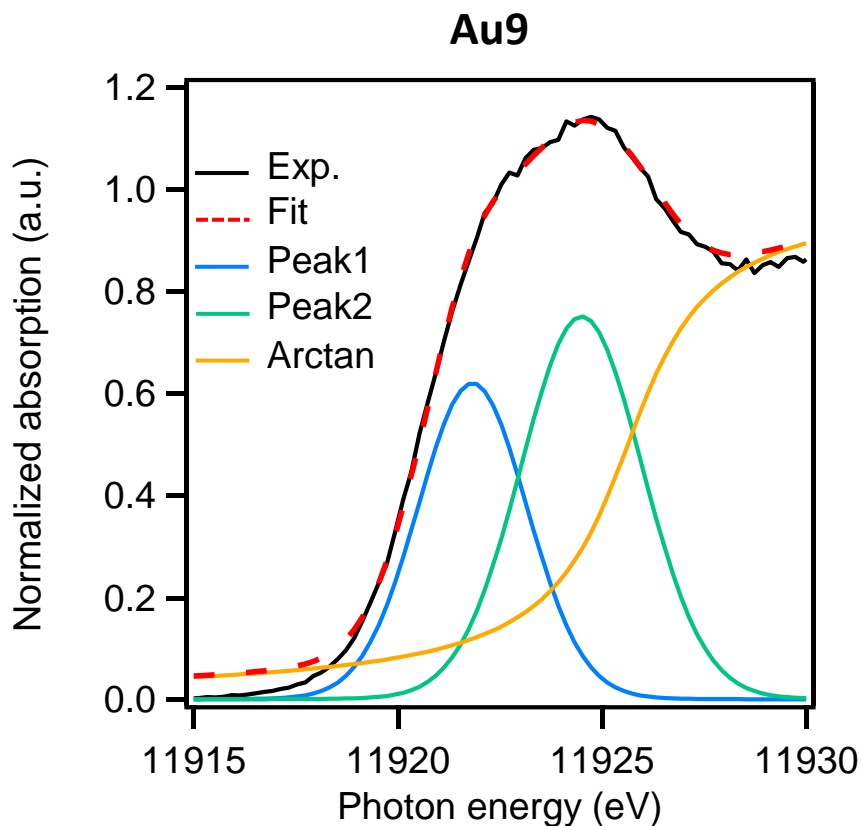
HERFD-XAS



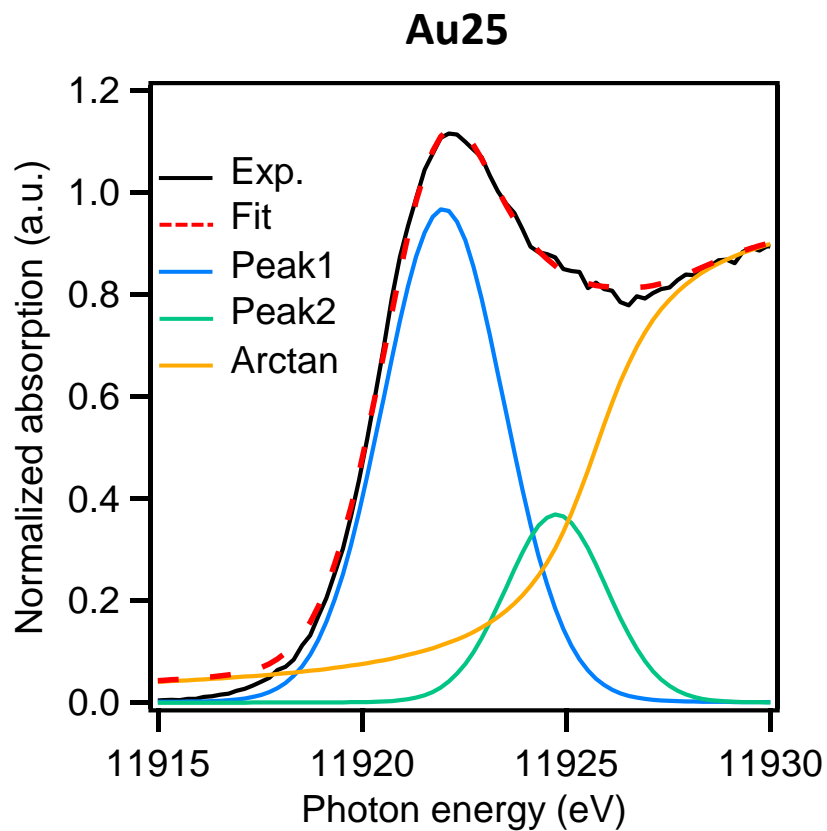
Au L₃-edge XANES spectra



ピーク分離解析

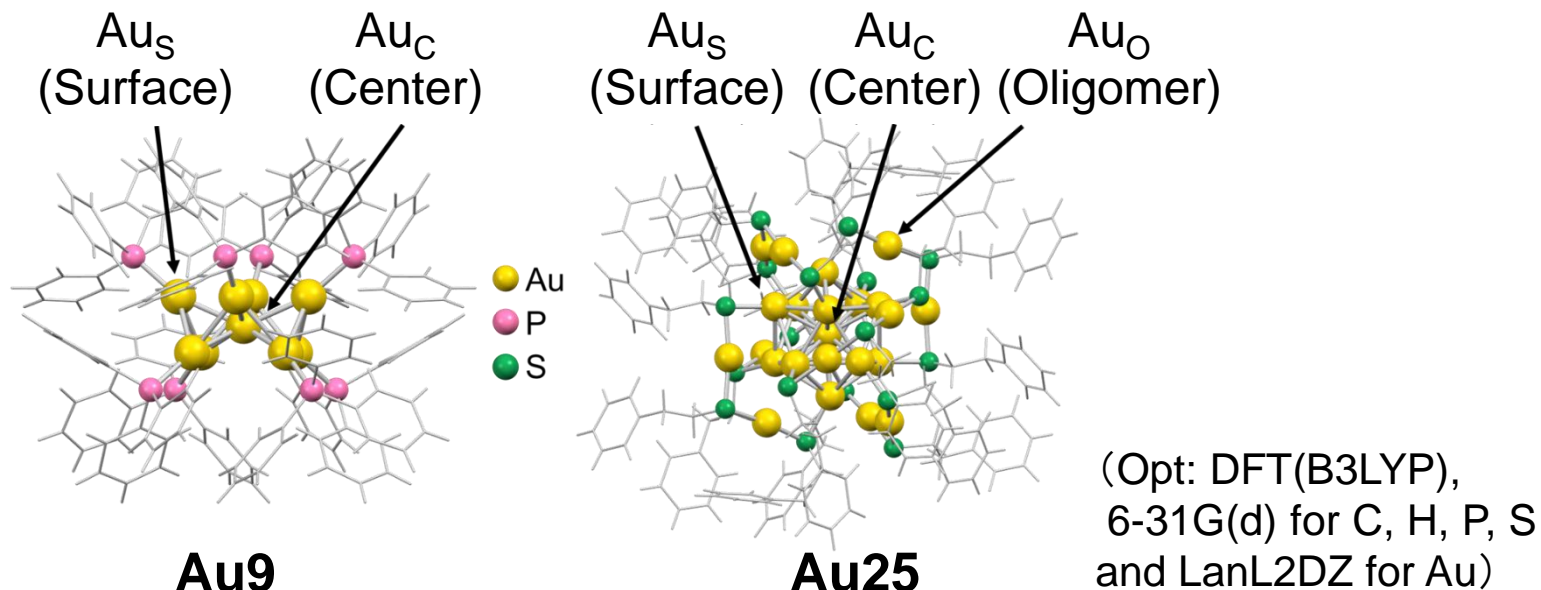


ピーク総面積: 5.0



ピーク総面積: 5.0

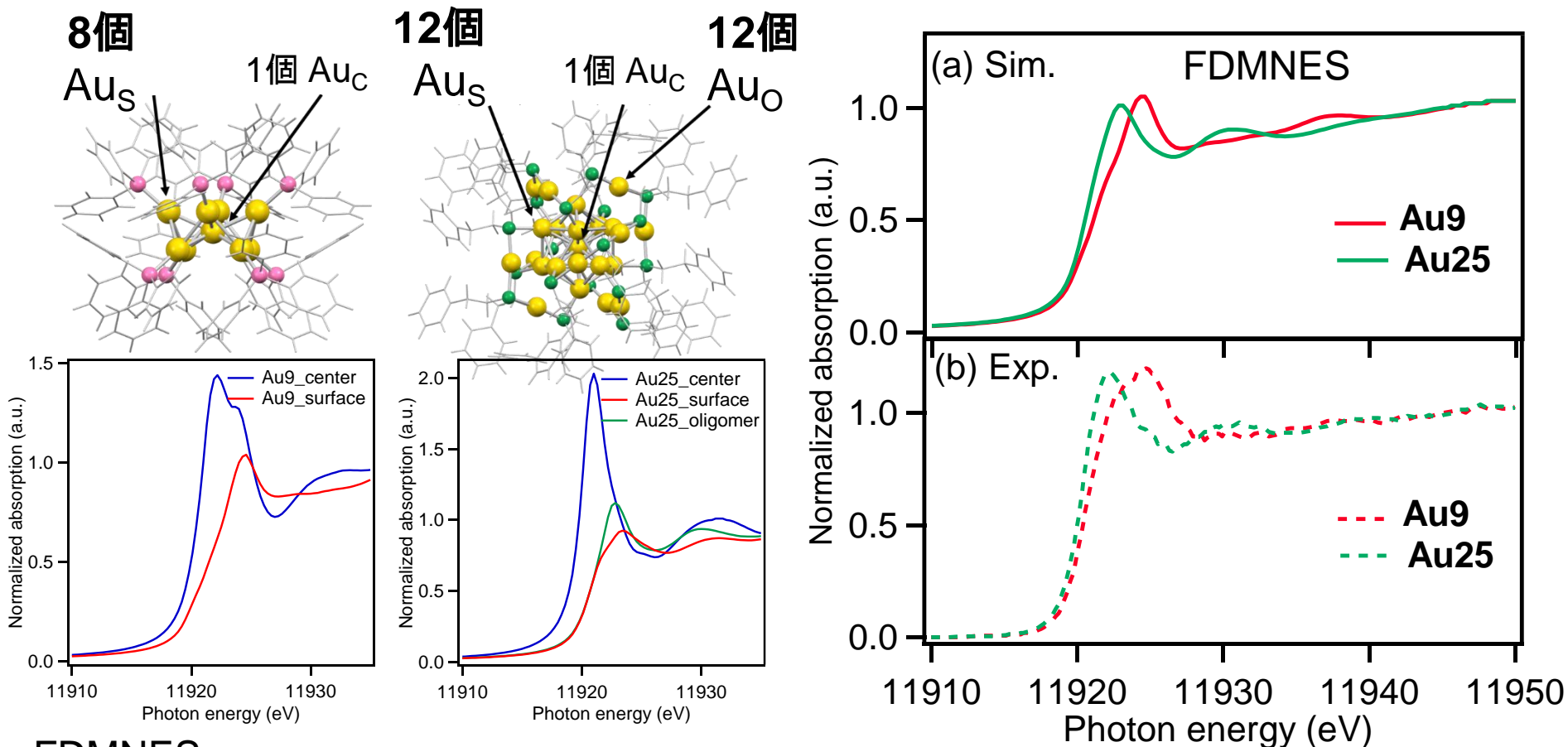
GaussianによるNBO電荷解析



Au site	5d 軌道		6s 軌道	
	Au9	Au25	Au9	Au25
Au _C	9.8	9.8	0.90	0.58
Au _S	9.8	9.9	0.76	0.52
Au _O	—	9.8	—	0.75
Average	9.8	9.8	0.78	0.63

Au 5dの占有率同じ⇒ピーク分離の結果と一致.

XANESシミュレーション

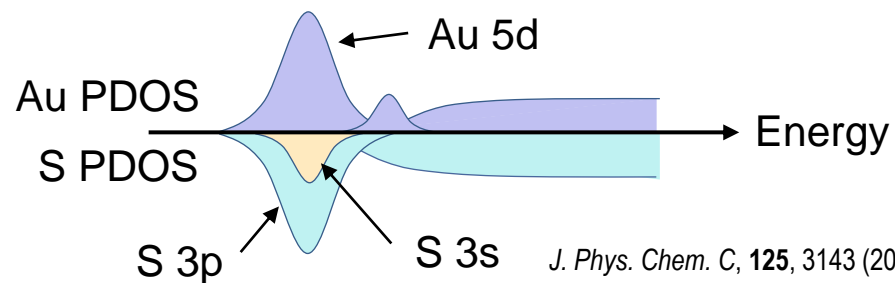
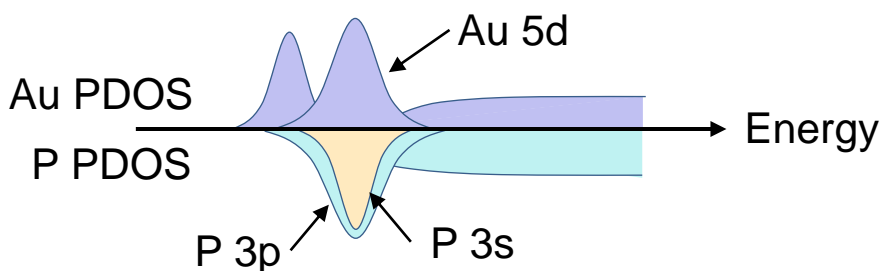
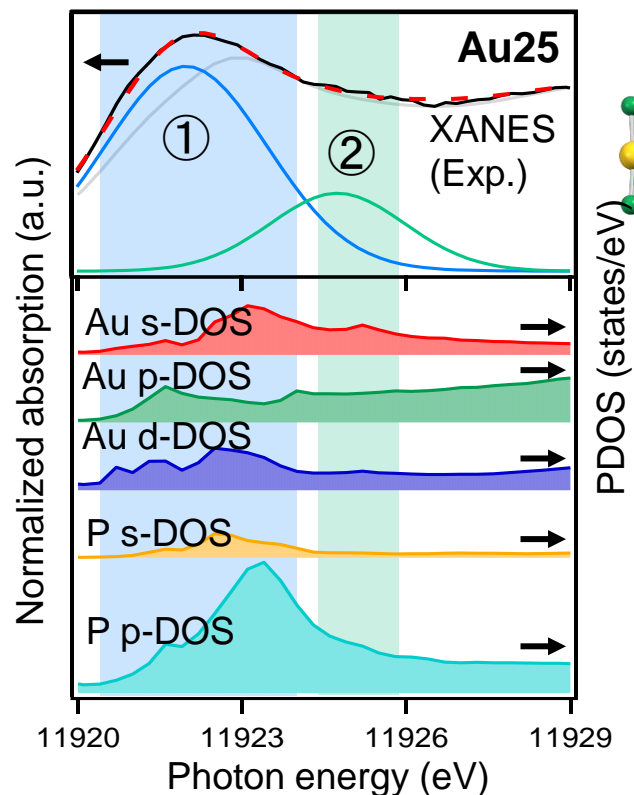
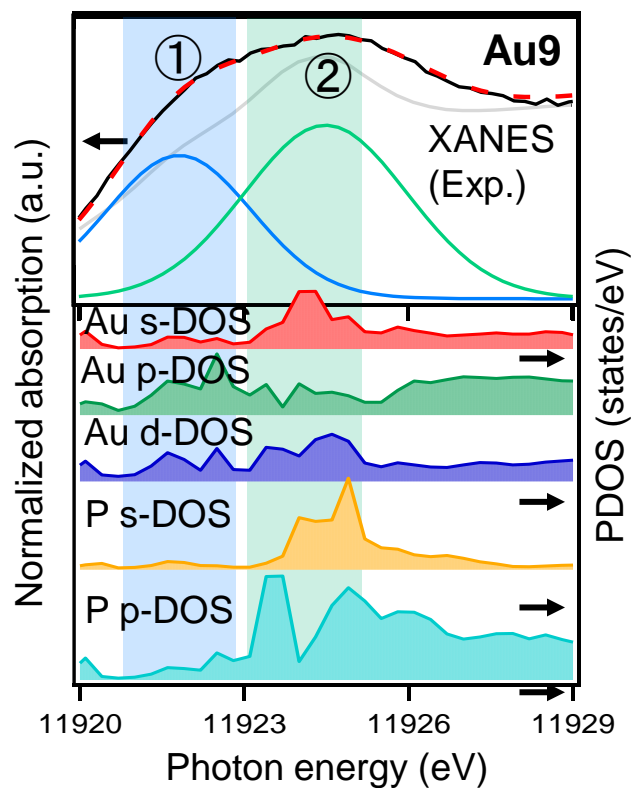


FDMNES

Finite Difference Method Near Edge Structure

(クラスター半径: 8.0 Å, グリッド: 0.3eV, Ecut = 1.0 eV)

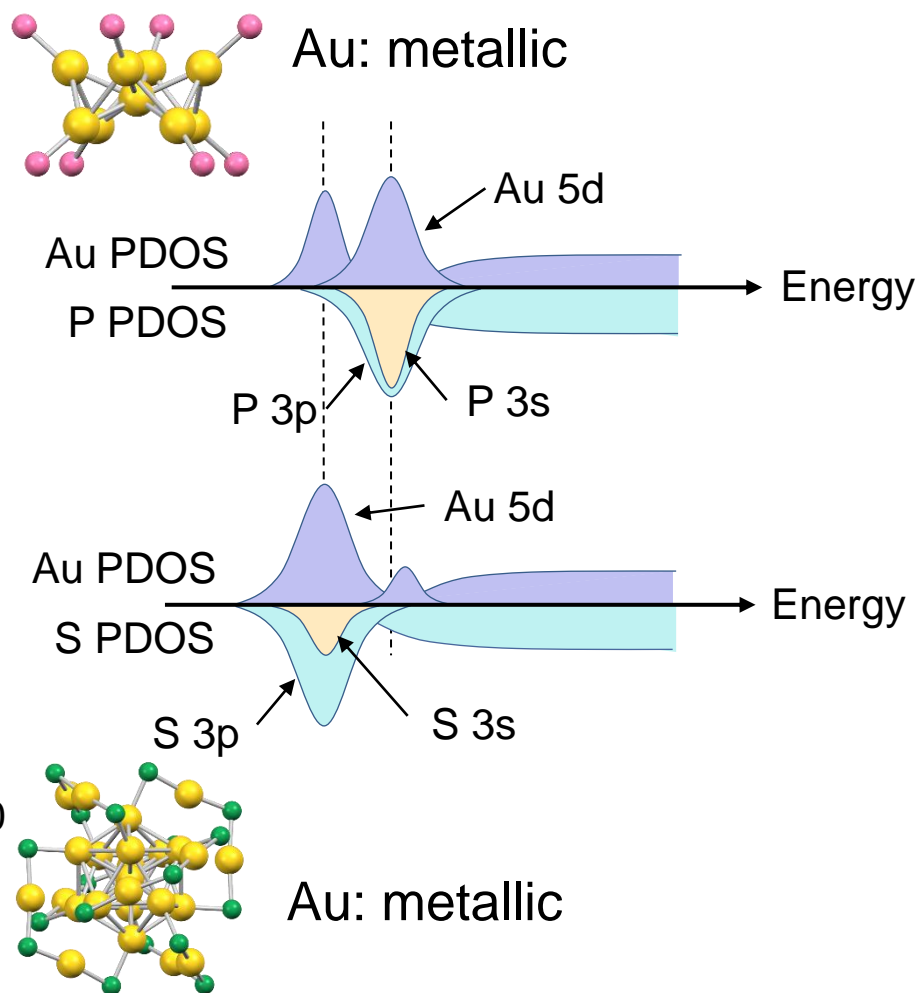
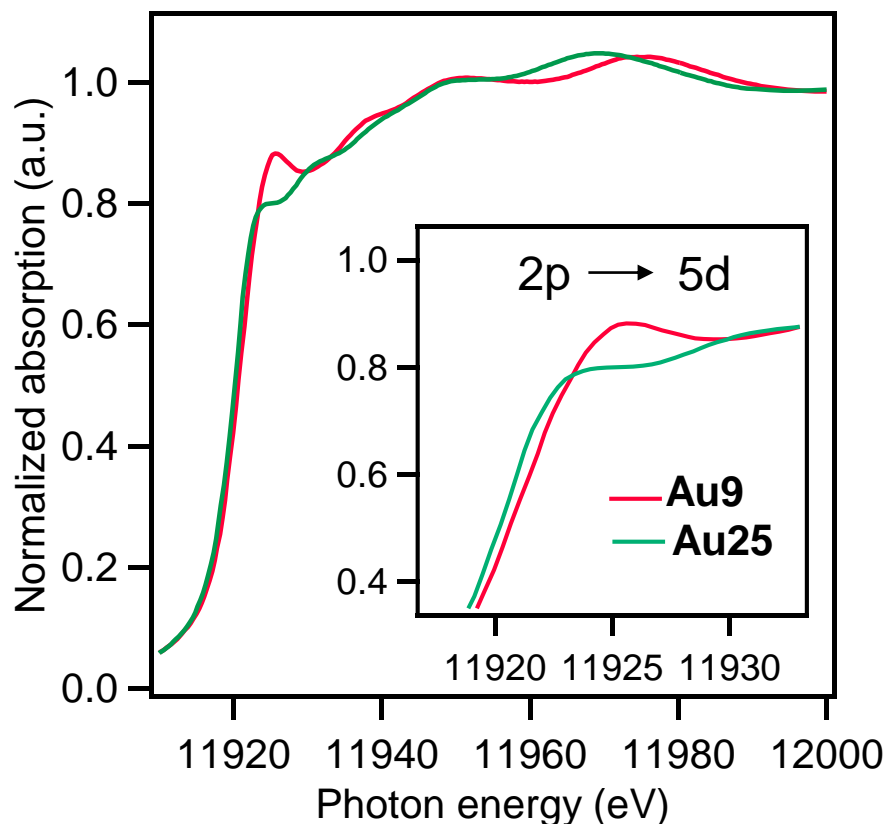
PDOS analysis



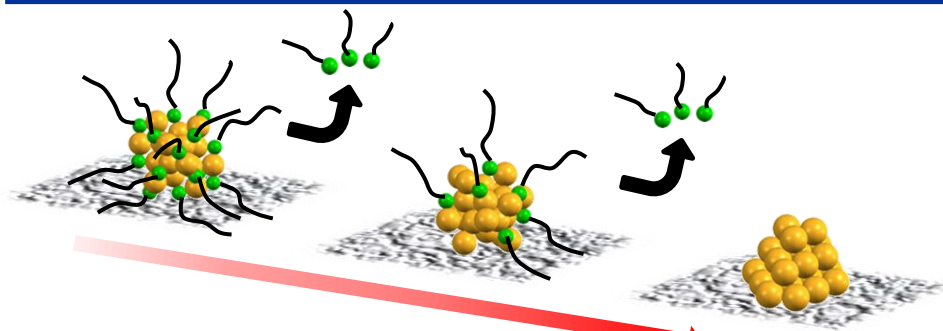
J. Phys. Chem. C, 125, 3143 (2021).

Ligand effect on electronic state of Au in clusters

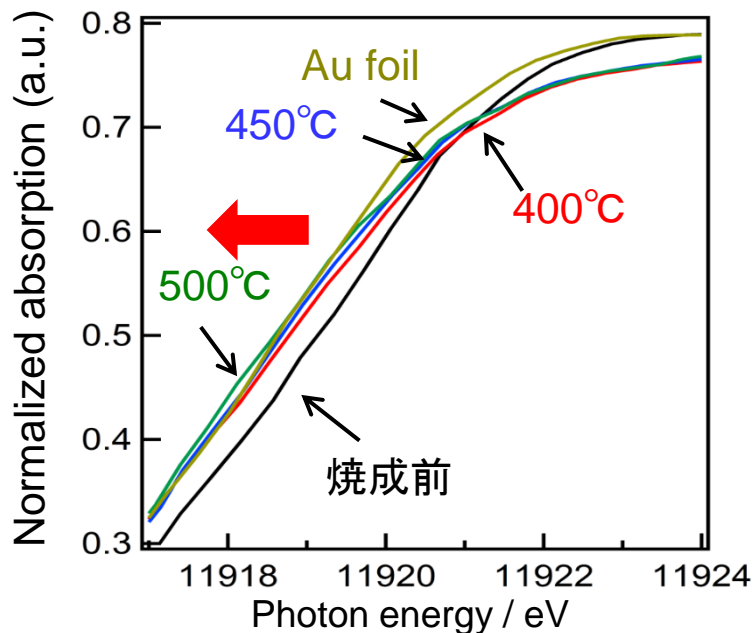
Conventional Transmission mode



表面チオラートの脱離挙動とAuの電子状態

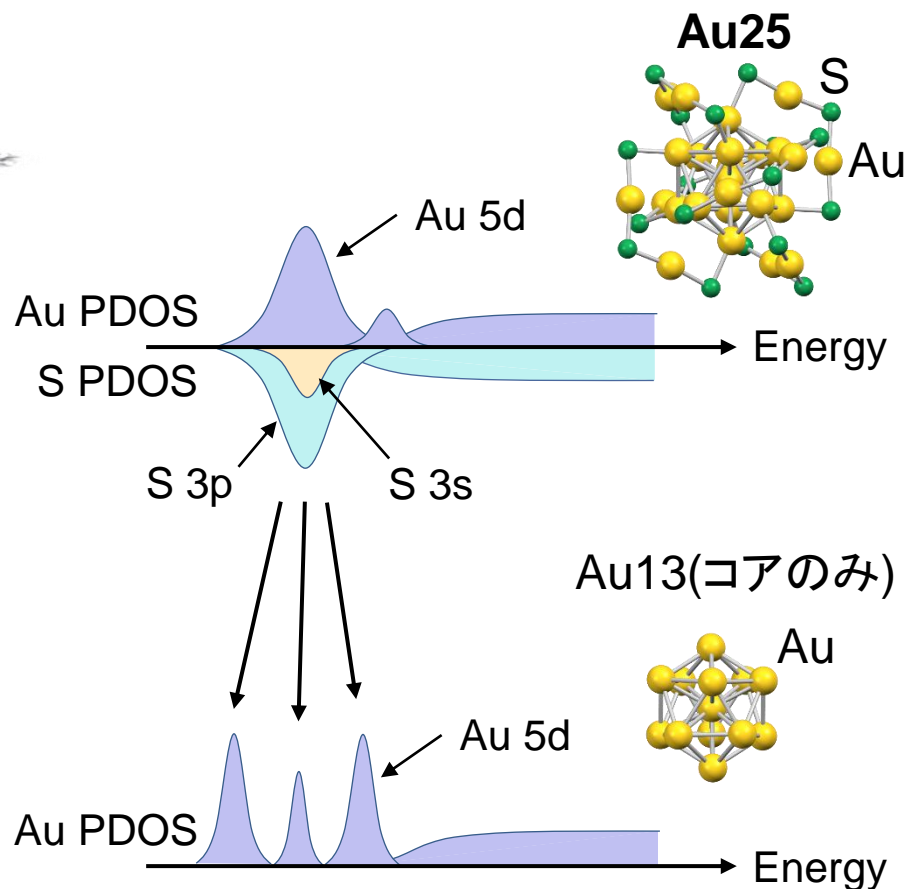


Au₂₅ クラスターのAu-L₃殻XANESシフト



ACS Catal., 4, 3696 (2014).

配位子によるAu PDOSの変化



J. Phys. Chem. C, 11, 750 (2021).

実習:
Au₉クラスターのAu L₃端
HERFD-XANES計算

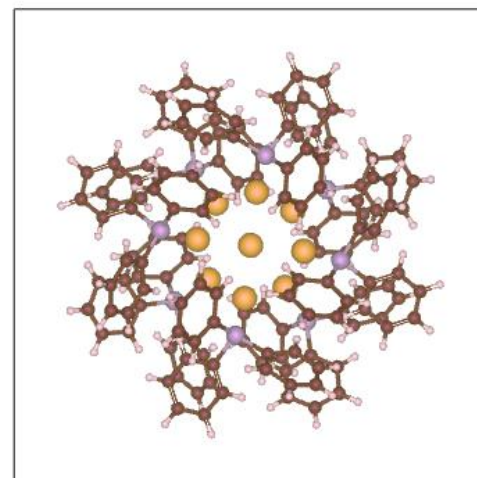
計算のポイントとinputファイルの記述

- ・HERFD法のエネルギー分解能に合わせてシミュレーションする。
- ・(とりわけ分子系において)電子状態を適切に調整する。

inpファイル

出力先指定	1 ↓	↓
	2 Filout↓	
	3 Au9↓	
	4 ↓	
	5 Range↓	
	6 -10.0 0.3 30.2↓	
	7 ↓	
	8 Radius↓	
	9 6.0↓	
計算条件	10 ↓	
	11 Edge↓	
	12 L3↓	
	13 ↓	
	14 Green↓	
	15 ↓	
	16 Gamma_hole↓	
	17 2.0↓	
	18 ↓	
電子状態指定	19 E_Cut↓	
	20 T.0↓	
	21 ↓	
	22 Relativism↓	
	23 ↓	
	24 Convolution↓	
	25 All_conv↓	
	26 ↓	
	27 Density↓	
	28 Density_all↓	
	29 ↓	
	30 Molecule↓	
	31 21.4915 21.4915 21.4915 90. 90. 90.↓	
	32 79 0.5000 0.5000 0.4902↓	
	33 79 0.6125 0.4875 0.5407↓	
	34 79 0.3875 0.5125 0.5407↓	
	35 79 0.5125 0.6125 0.5407↓	

Cf. 計算に使用する
分子の構造



原子座標の記述

座標データの最初に" Molecule"と記す。

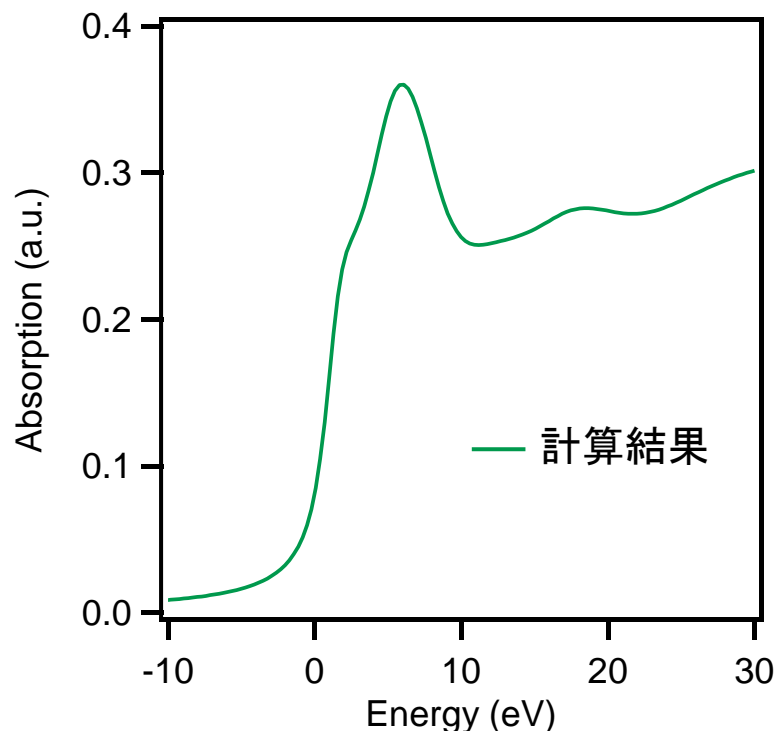
必要なデータ

- ① 格子定数(Å)、② 原子番号、③ 分率座標 (作成したCIFの座標データ)

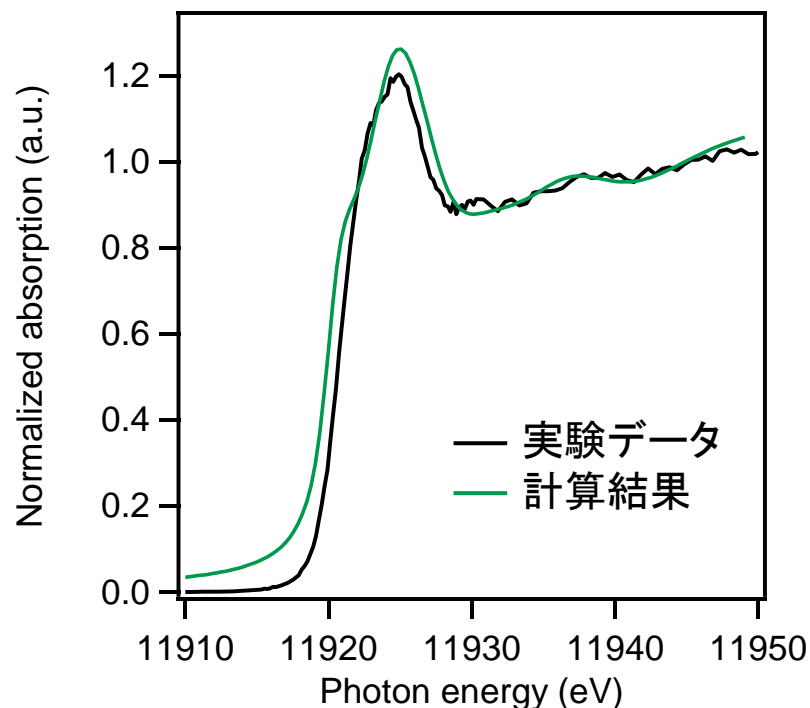
28	Molecule				
29		21.4915	21.4915	21.4915	90. 90. 90. ↓
② 原子番号	79	0.5000	0.5000	0.4902	③ 原子座標 (分率)
	79	0.6125	0.4875	0.5407	
	32	79	0.3875	0.5125	0.5407
	33	79	0.5125	0.6125	0.5407
	34	79	0.4875	0.3875	0.5407
	35	79	0.5728	0.4110	0.4445
	36	79	0.4272	0.5890	0.4445
	37	79	0.5890	0.5728	0.4445
	38	79	0.4110	0.4272	0.4445
	39	15	0.6903	0.4686	0.6101
	40	15	0.3097	0.5314	0.6101
	41	15	0.5314	0.6903	0.6101
	42	15	0.4686	0.3097	0.6101
	43	15	0.6180	0.3397	0.3804
	44	15	0.3820	0.6603	0.3804
	45	15	0.6603	0.6180	0.3804
	46	15	0.3397	0.3820	0.3804
	47	6	0.7526	0.4215	0.5766
	48	6	0.2474	0.5785	0.5766
	49	6	0.5785	0.7526	0.5766

計算結果

Au9クラスターのHERFD-XANES計算結果



Cf. 実験スペクトルとの比較



所要時間: 0 h 35 min 1 s CPU

CPU: Intel(R) Core(TM) i7-1165G7 定格2.80 GHz

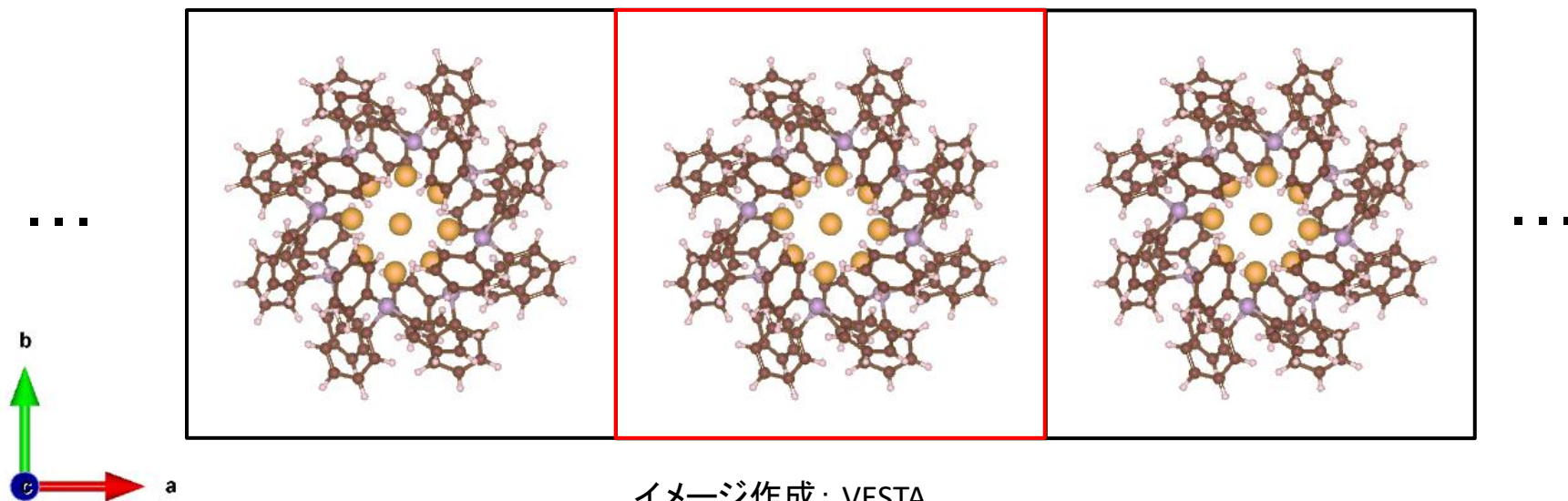
メモリ: 16GB

分子モデルの作成

計算モデルのしくみ

- ・計算のモデル構造は、単位胞の周期的配置で作成される
⇒分子も仮想的な単位胞に入れてモデルを構築する必要がある。

単位胞



イメージ作成: VESTA

K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44, 1272–1276 (2011).

作成手順

- ① CIFデータから必要な分子構造以外を削除する。
- ② XYZデータとして出力する。
- ③ VESTAでXYZデータを読み込み、CIFデータとして出力する。

仮想的な単位胞の作成

手順① CIFデータから必要な分子構造以外を削除する。

・□アイコンを選択し、不要な構造を指定し、deleteキーで削除。

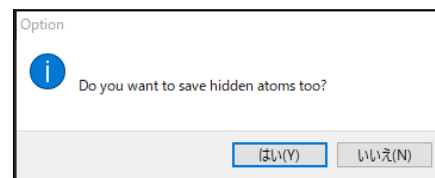
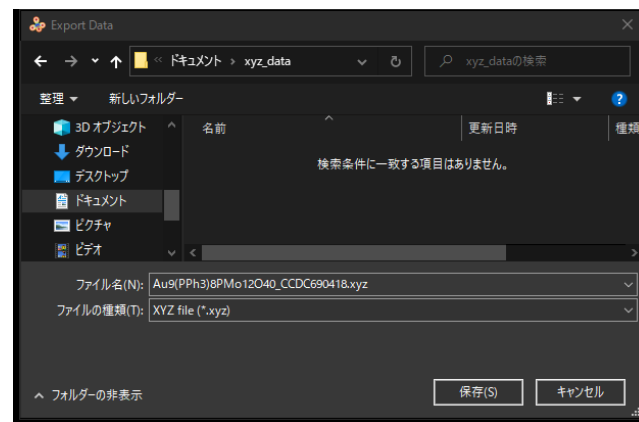
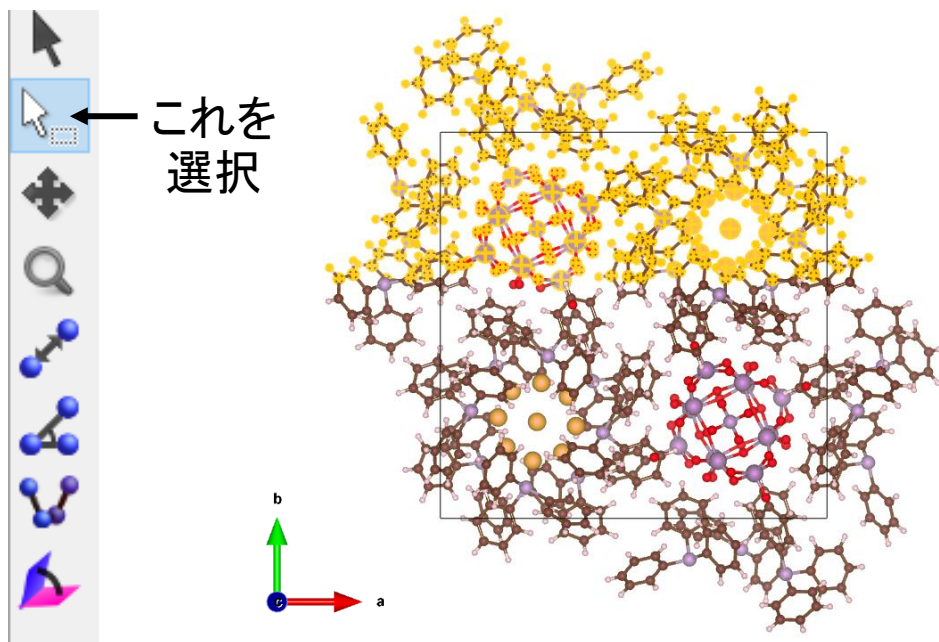
手順② XYZデータとして出力する。

a. [File] > [Export Data...]を選択し、XYZ file (*.xyz)にして保存。

b. “Do you want to save hidden atoms too?”は「いいえ」を選択。

不要な構造の削除

[File] > [Export Data...]後の画面



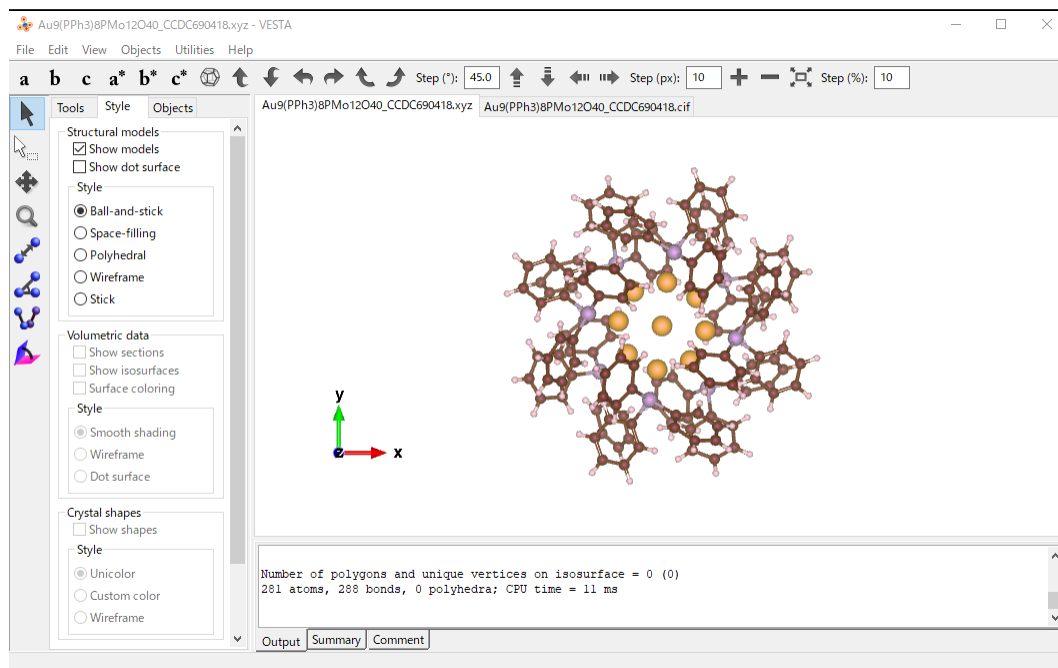
「いいえ」
を選択

仮想的な単位胞の作成

手順③ VESTAでXYZデータを読み込み、CIFデータとして出力する。

- ドラッグ & ドロップでXYZデータを読み込む
- [File] > [Export Data...]を選択し、CIF file (*.xyz)にして保存。

XYZ読み込後の画面



作成した単位胞の情報

- ・CIFデータをテキストエディタで開いてみる。
- ⇒ 単位胞は立方体。対称性はP1 (空間群の情報 は 不要)
- ⇒ 原子位置は **分率(内部)座標** で表される。

```
1 ↓
2 #-----↓
3 # CRYSTAL DATA↓
4 #-----↓
5 data_VESTA_phase_1↓
6 ↓
7 _chemical_name_common          'C144 H120 Au9 P8, Mo12 O40 P'↓
8 _cell_length_a                 21.491446↓
9 _cell_length_b                 21.491446↓
10 _cell_length_c                21.491446↓
11 _cell_angle_alpha            90.000000↓
12 _cell_angle_beta             90.000000↓
13 _cell_angle_gamma            90.000000↓
14 _cell_volume                  1.000000↓
15 _space_group_name_H-M_alt     'P 1'↓
16 _space_group_IT_number        1↓
17 ↓
18 loop_↓
19 _space_group_symop_operation_xyz↓
20   'x, y, z'↓
21 ↓
22 loop_↓
23   _atom_site_label↓
24   _atom_site_occupancy↓
25   _atom_site_fract_x↓
26   _atom_site_fract_y↓
27   _atom_site_fract_z↓
28   _atom_site_adp_type↓
29   _atom_site_U_iso_or_equiv↓
30   _atom_site_type_symbol↓
31   Au1      1.0      0.500000      0.500000      0.490241      Uiso  ? Au↓
32   Au2      1.0      0.612512      0.487516      0.540712      Uiso  ? Au↓
33   Au3      1.0      0.387488      0.512484      0.540712      Uiso  ? Au↓
34   Au4      1.0      0.512484      0.612512      0.540712      Uiso  ? Au↓
35   Au5      1.0      0.487516      0.387488      0.540712      Uiso  ? Au↓
36   Au6      1.0      0.572836      0.410958      0.444455      Uiso  ? Au↓
37   Au7      1.0      0.427164      0.589042      0.455545      Uiso  ? Au↓
```

軸長
軸角度
原子位置 (分率座標)

Q. 原子番号順に座標を出力したい

A. VESTAの出力設定で可能。

- ドラッグ & ドロップでCIFデータを読み込む
- [File] > [Export Data...]を選択し、P1 structure (*.p1) にして保存。

P1 structureファイルの中身

Au9(PPh3)8PMo12O40_CCDC690418.p1 - 秀丸									
ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 検索(S) ウィンドウ(W) マクロ(M) その他(O) 1:1									
1	C144	H120	Au9	P8,	Mo12	O40	P↓		
2	1.0↓								
3		21.4914455414		0.0000000000		0.0000000000↓			
4		0.0000000000		21.4914455414		0.0000000000↓			
5		0.0000000000		0.0000000000		21.4914455414↓			
6	Au	P	C	H↓					
7	9	8	144	120↓					
8	Direct↓								
9	0.5000000000	0.5000000000	0.490240991	Au1	↓	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
10	0.612511992	0.487515986	0.540711999	Au2		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
11	0.387488008	0.512484014	0.540711999	Au3		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
12	0.512484014	0.612511992	0.540711999	Au4		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
13	0.487515986	0.387488008	0.540711999	Au5		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
14	0.572835982	0.410957992	0.444454998	Au6		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
15	0.427163988	0.589042008	0.444454998	Au7		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
16	0.589042008	0.572835982	0.444454998	Au8		0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
17	0.410957992	0.427163988	0.444454998	Au9		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
18	0.690321028	0.468638986	0.610071003	P1		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
19	0.309679002	0.531360984	0.610071003	P2		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
20	0.531360984	0.690321028	0.610071003	P3		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
21	0.468638986	0.309679002	0.610071003	P4		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
22	0.617955029	0.339709014	0.380380005	P5		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
23	0.382045001	0.660291016	0.380380005	P6		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
24	0.660291016	0.617955029	0.380380005	P7		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
25	0.339709014	0.382045001	0.380380005	P8		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
26	0.752584994	0.421541989	0.578584995	C1		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
27	0.247415006	0.57845811	0.578584995	C2		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
28	0.57845811	0.752584994	0.578584995	C3		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
29	0.421541989	0.247415006	0.578584995	C4		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
30	0.741185009	0.364208013	0.554175973	C5		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
31	0.258814991	0.635792017	0.554175973	C6		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
32	0.635792017	0.741185009	0.554175973	C7		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
33	0.364208013	0.258814991	0.554175973	C8		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓
34	0.788572013	0.326543987	0.533803999	C9		1.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000↓

HERFD用の計算オプション

エネルギー分解能の指定

計算スペクトルのエネルギー分解能を支配するパラメータ

⇒Gamma_hole (Γ_{hole})

実験スペクトルのエネルギー分解能⇒物質と光学系の両方に由来。

- ① 物質由来: 内殻空孔寿命 (自然幅, Γ)
- ② 光学系由来: 入射光、分光結晶の配置、分光結晶の出来、など

エネルギー分解能を求める方法

- ① 測定時のXESスペクトル: 物質と光学系の情報を両方持つ。
- ② 内殻空孔寿命を参考に手動で調整 (XESスペクトルがない時)。

Cf. 内殻空孔寿命の文献

J. L. Campbell and T. Papp, At. Data Nucl. Data Tables, 77 1–56 (2001).

※ Demeterの”Hephaestus”というソフトウェアでも参照可能。

今回の実習ではGamma_hole を2.0に設定します。

フェルミ準位の指定

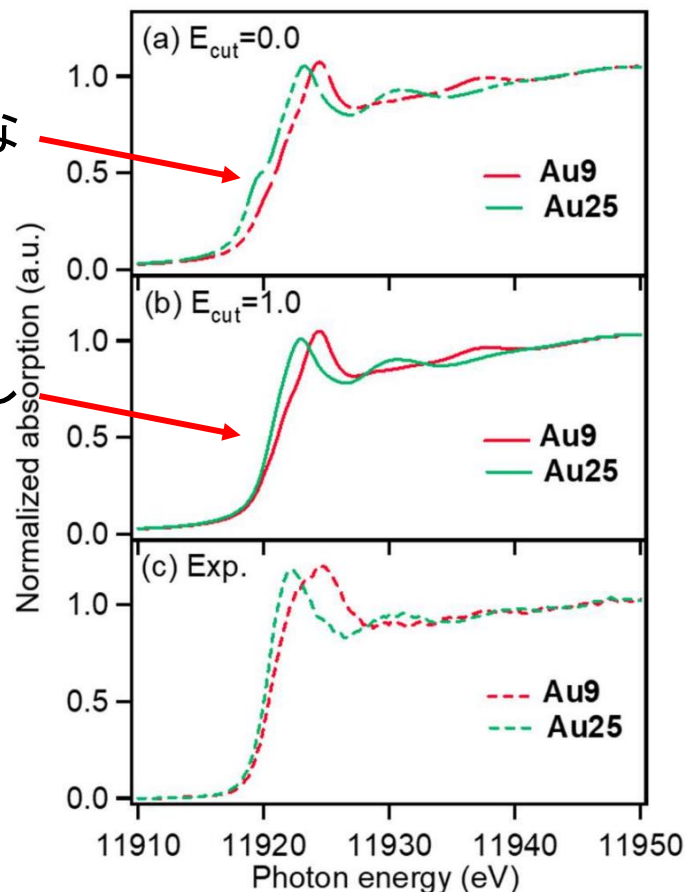
電子占有状態を指定するパラメーター

⇒ E_{cut}

計算から推定されるフェルミ準位を”任意”にずらす。

実験スペクトルにはない吸収ピーク

フェルミ準位を+1 eVして遷移を除外



計算条件:
レンジ(eV) -10.0 – 40.0
ステップ(eV): 0.3
クラスター半径(Å): 8.0
相対論効果あり
FullPotential
 Γ_{hole} (eV): 2.0

T. Matsuyama et al., J. Phys. Chem. C, 125, 3143–3149 (2021).

フェルミ準位の指定

Q. 自己無撞着に計算されたフェルミ準位を任意に変えてよいか？

A. 開発者曰く、“まばらな構造では、1-5 eVの範囲で許容”。

We note that the automatic setting of the Fermi level is a very convenient and user-friendly feature of the self-consistent calculation. For the codes where this is not the case, the Fermi level is set ad hoc and thus the elimination of occupied states according to (8) is spurious. In the case of sparse structures (as one will see in section 5) the calculated Fermi level and the cutoff of the absorption spectrum may differ; nevertheless the former still gives valuable information (within $\approx 1-5$ eV).

分子系のようなまばらな構造

O. Bunău and Y. Joly, J. Phys.: Condens. Matter., 21, 345501–345511 (2009).

とは言え、フェルミ準位の変更は慎重に行った方が良いでしょう。

Ex. フェルミ準位近傍を一通り計算し、すべての結果を示した上で、実験に合うスペクトルを尤も確からしい電子状態として提案する。

相対論効果の導入

第1周期	H																	He
第2周期	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
第3周期	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
第4周期	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
第5周期	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
第6周期	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
第7周期	Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

原子価 2 減少

水銀は液体

金は金色

ランタノイド収縮の10%は相対論効果

5dⁿ6s² 電子配置

ハロゲン並みの電子親和力

Hg₂²⁺ は安定

スピン-軌道結合

【金なぜ金色なの?】相対論効果 Relativistic Effects

<https://www.chem-station.com/chemglossary/2020/10/relativistic-effects.html> (参照: 2023年3月7日)

重原子では内殻電子の運動量が大きくなり、特異な物性が発現

相対論効果の導入

開発者は、原子番号 >36 の重原子で相対論的計算を推奨している。

1) Relativistic calculation

By default, simulations are non-relativistic, without spin-orbit and non-magnetic for the valence and conduction band states (but relativistic with spin-orbit for core states). For heavy atoms (say $Z > 36$), in the structure, including when they are not absorbing atoms, it is recommended to make a relativist calculation using the keyword:

Relativism

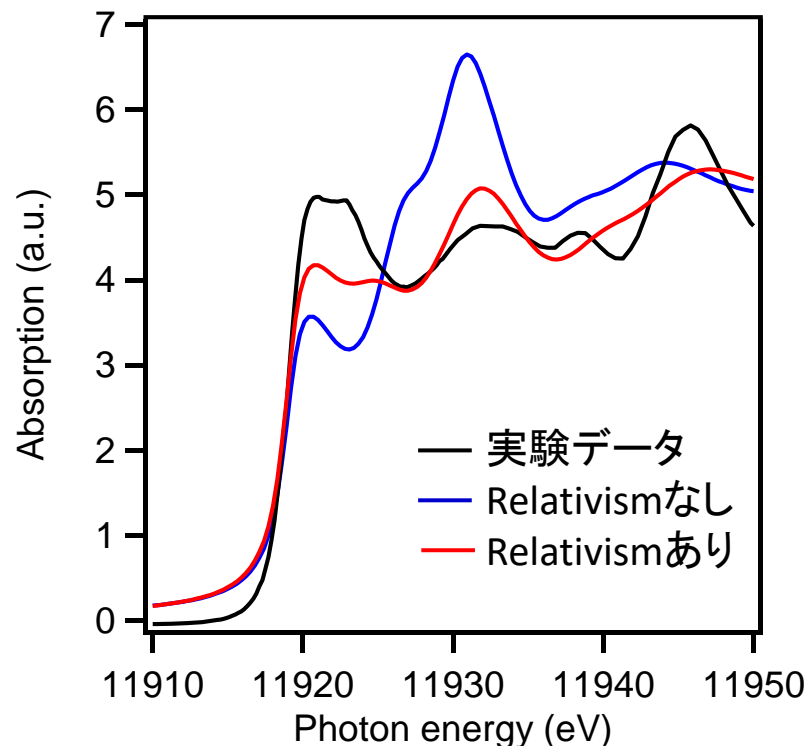
Y. Joly, FDMNES User' s Guide 2023 p.33

相対論効果によるスペクトルの変化

相対論効果を取り入れて計算する場合

⇒ Relativism

Au箔のHERFD-XANES計算例



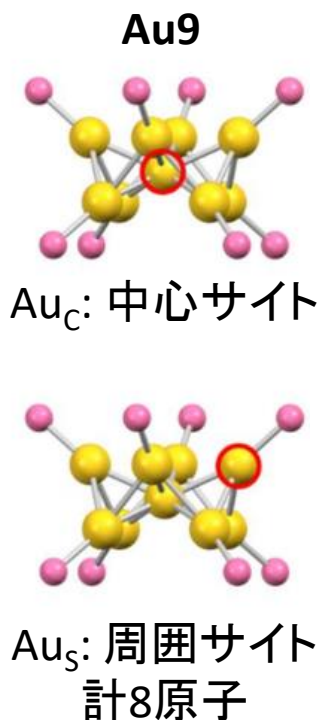
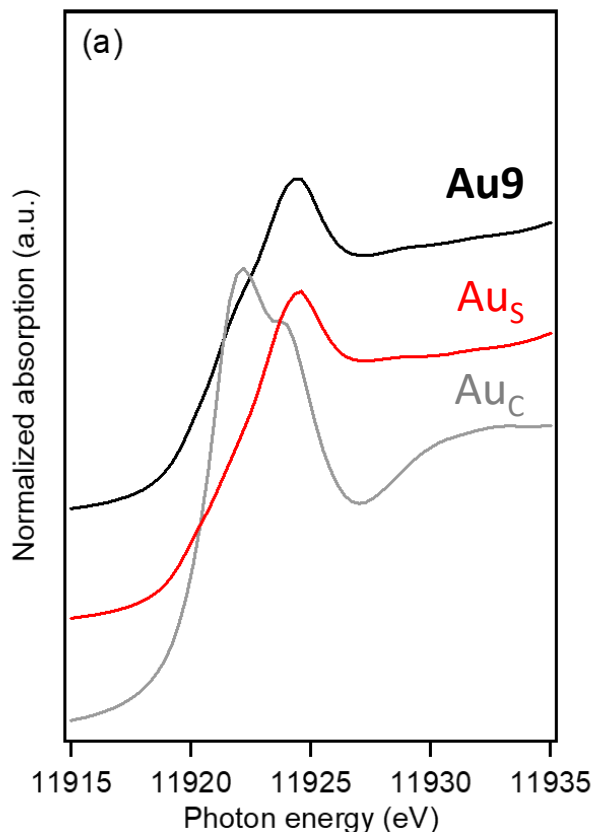
計算条件:
レンジ(eV) -10.0 – 50.0
ステップ(eV): 0.3
クラスター半径(Å): 6.0
 Γ_{hole} (eV): 2.0

XANES形状は相対論効果の導入で大きく改善。

出力オプション

サイト毎のスペクトルの出力

プログラム中で非等価に扱われた吸収原子のXANESスペクトルの出力
⇒ Conv_all



Au9_PPh3_1_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_2_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_3_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_4_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_5_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_6_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_7_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_8_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_9_EF0_GH2_conv.txt

Au9_PPh3_bav.txt

Au9_PPh3_EF0_GH2_conv.txt

中心サイト

周囲サイト

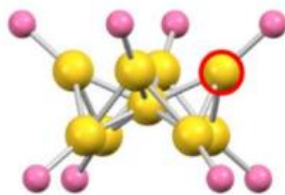
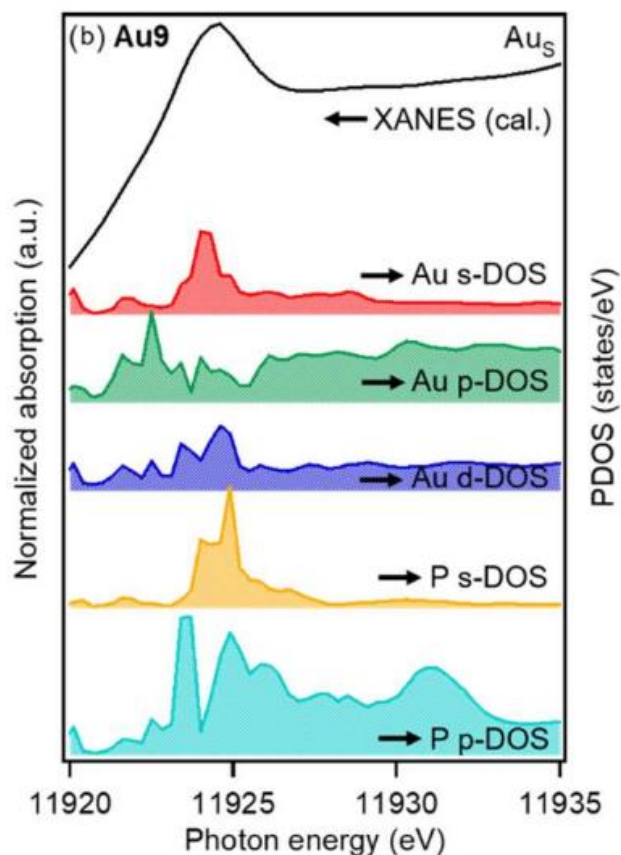
サイト合計

Detailed description: A list of 11 text files. The first 9 files are grouped under '中心サイト' and '周囲サイト' with blue brackets. The last 2 files are grouped under 'サイト合計' with a blue bracket.

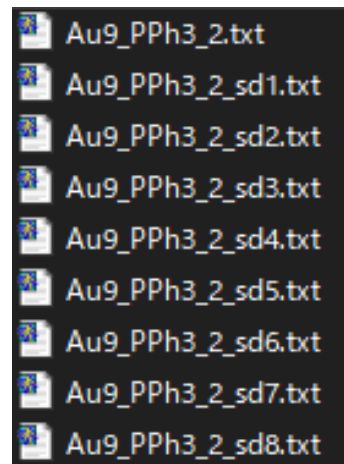
非等価な各サイトのXANESスペクトル
に対しConvolutionされる。

サイト毎の部分状態密度の出力

クラスター半径中の全原子の部分状態密度(PDOS)の出力
⇒ Density_all



Au_S: 周囲サイト
計8原子



吸収原子のPDOS

吸収原子の
隣接原子の
PDOS

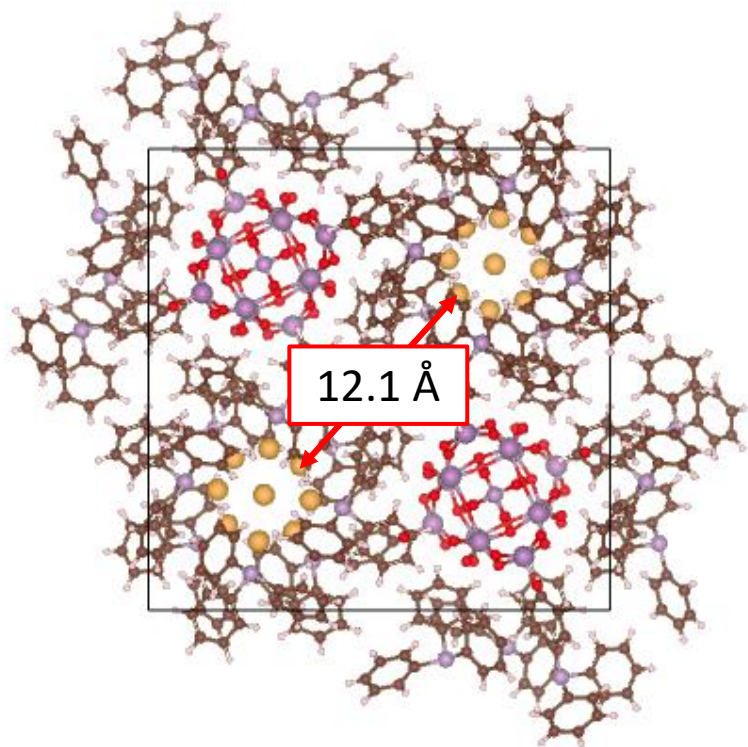
吸収原子から距離が近い順に
出力される。

補足資料

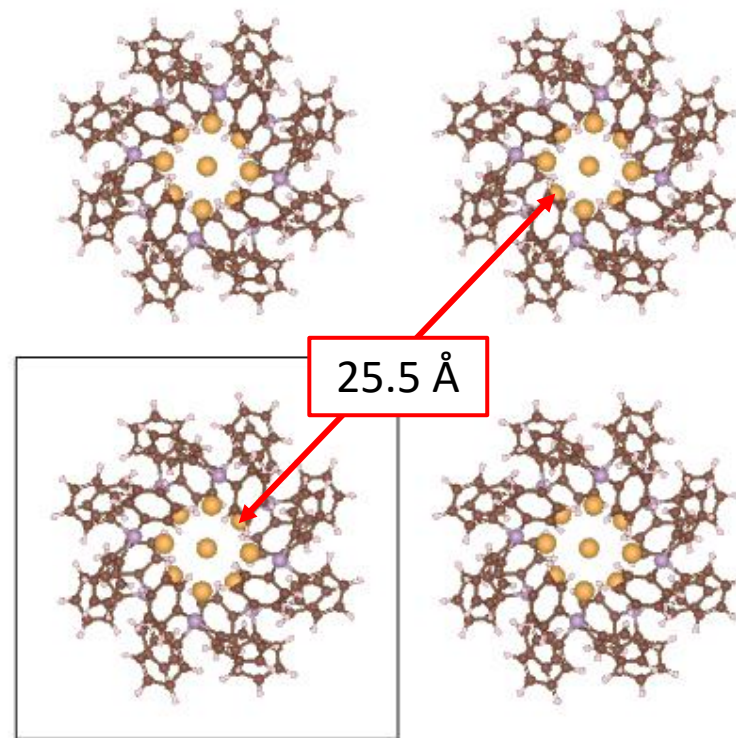
Q. 元構造とはどれくらい異なる？

A. 単位胞のサイズは、自動で計算される。

元のCIFデータ



作成したCIFデータ

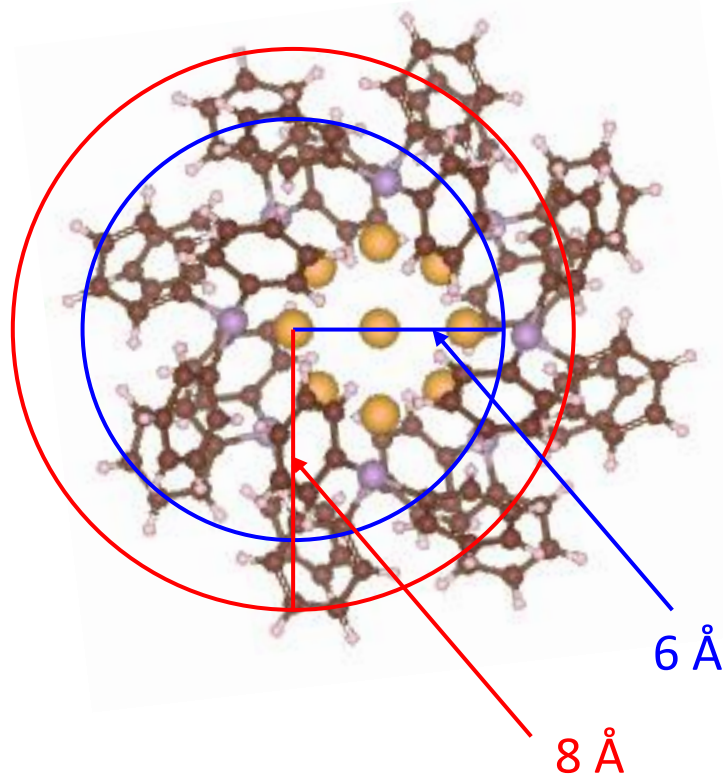


計算時のクラスター半径においては、分子間距離の伸長は問題ない。

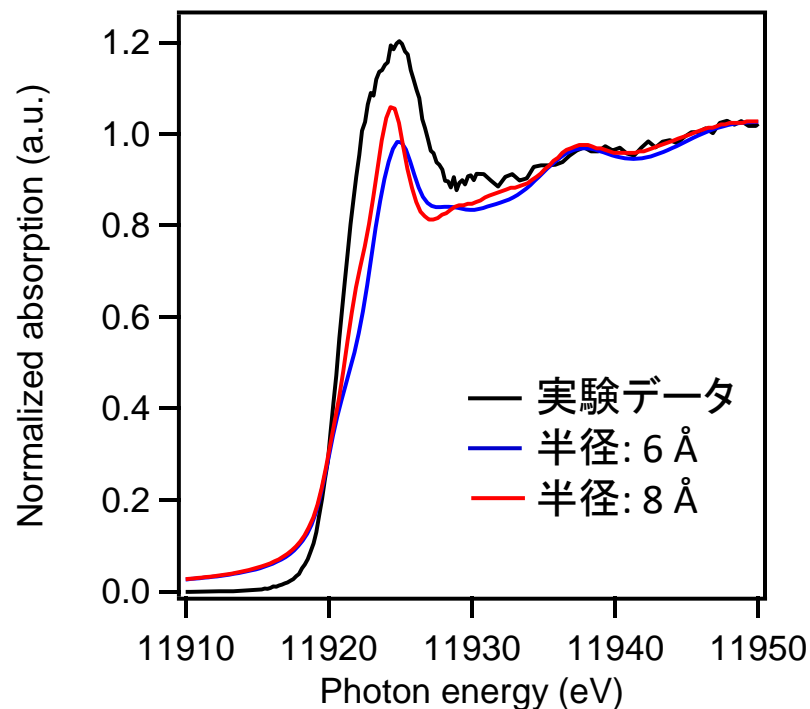
分子系でのクラスター半径の影響

- Q. 計算に必要な半径は、吸収端原子が全て含まれていれば十分か？
A. 実験データとの明確な相違はない。半径が大きいほど精度が良い。

分子サイズと計算の
クラスター半径との関係



HERFD-XANES計算の
クラスター半径依存性

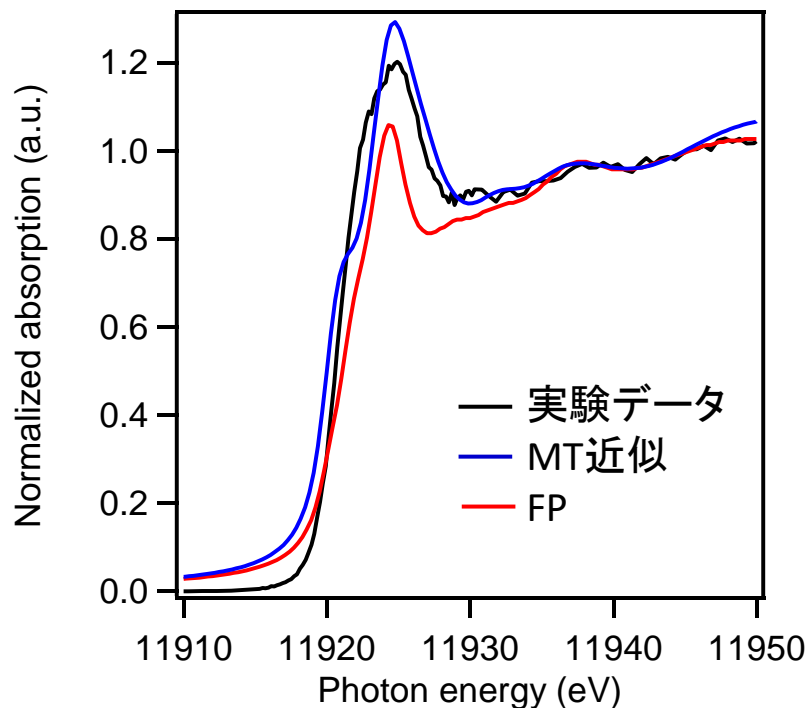


ポテンシャル形状の影響

Q. マフィンティン(MT)近似とフルポテンシャル(FP)での変化は？

A. 実験データにない吸収ピークが生じるが、再現度は悪くない。

ポテンシャル形状を変えたHERFDXANES計算



計算条件:
レンジ(eV) -10.0 – 40.0
ステップ(eV): 0.3
クラスター半径(Å): 8.0
相対論効果あり
 E_{fermi} (eV): 1.0
 Γ_{hole} (eV): 2.0

フェルミ準位の推定が甘いので、電子状態は手動で補正する。

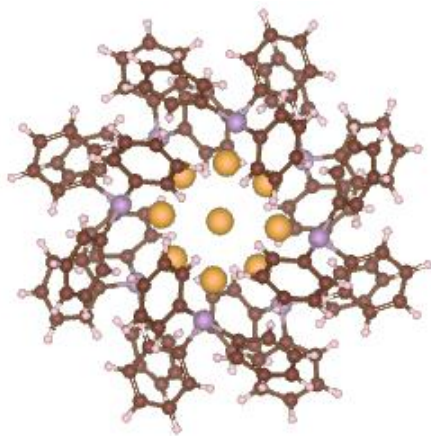
最適化構造を外挿した場合の結果

FDMNESには、計算モデルを構造最適化する機能が備わっていない
モデル構造の利用には、別のソフトウェアが必要。

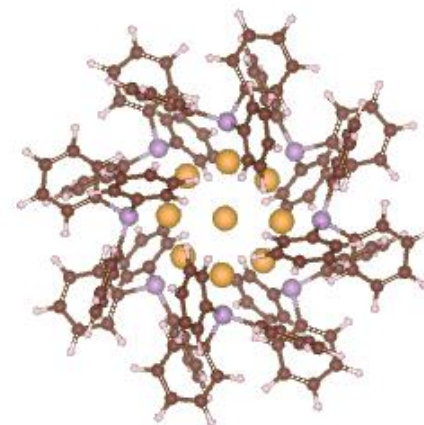
(例) Gaussian 09プログラムでの構造最適化

計算方法: DFT(B3LYP), 基底関数: LanL2DZ (Au) / 6-31G(d) (C, H, P)

結晶構造



最適化構造



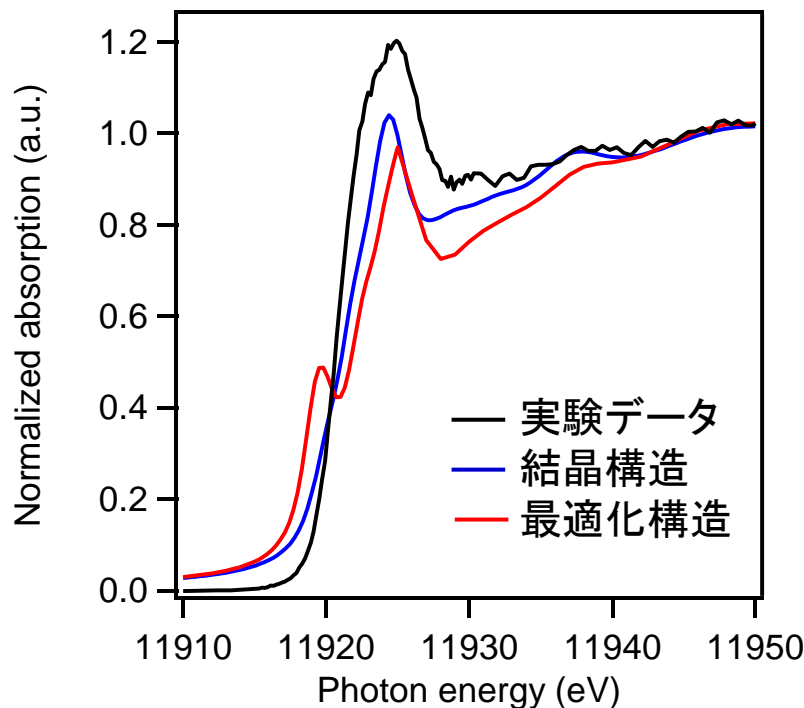
	結晶構造	最適化構造
Au_C-Au_S	2.66 Å	2.80 Å
Au_S-Au_S	2.79 Å	2.96 Å
Au_S-P	2.28 Å	2.41 Å

最適化構造を用いた場合の結果

Q. 最適化構造でもXANESスペクトルは再現できるか？

A. 実験データにない吸収ピークが生じ、再現性は悪い。

最適化したAu₉クラスターのHERFDXANES計算



計算条件:
レンジ(eV) -10.0 – 40.0,
ステップ(eV): 0.3
クラスター半径(Å): 8.0
相対論効果あり
FullPotential
 E_{fermi} (eV): 1.0
 Γ_{hole} (eV): 2.0

構造の膨張→プログラムで推定される電子占有状態がおかしい。

解決策: ①手動でのフェルミ準位の調整、②電子占有状態の外挿

計算時間とLinux計算機の性能

Au9クラスターのAu L₃端HERFD-XANES計算の所要時間:

20 h 18 min 19 s CPU

計算条件: レンジ(eV): -10.0 – 40.0, ステップ(eV): 0.3
クラスター半径(Å): 8.0
相対論効果あり、FullPotential

計算で使用したワークステーションのスペック

CPU	Intel(R) Xeon(R) CPU E5-1660 v4 8コア, 定格3.20GHz, Turbo時3.80GHz
メモリ	64GB
グラフィック	GeForce 210

Linux計算機での計算準備

必要なソフトウェア



fdmnes_Linux64

Linux版FDMNESプログラム

URL: <https://fdmnes.neel.cnrs.fr/download/>



parallel_fdmnes

MPIによる並列計算用パッケージ

URL: <https://fdmnes.neel.cnrs.fr/download/>

fdmnes Windows 64
fdmnes Windows 32
fdmnes Mac OS
fdmnes Linux 64

The linux executable parallelized under MPI can also be downloaded:

[parallel_fdmnes](#)

あると便利なソフトウェア



Tera Term

Linux上にあるインプットファイルを計算させるなどの命令をリモートで行う。

URL: <https://ja.osdn.net/projects/ttssh2/releases/>



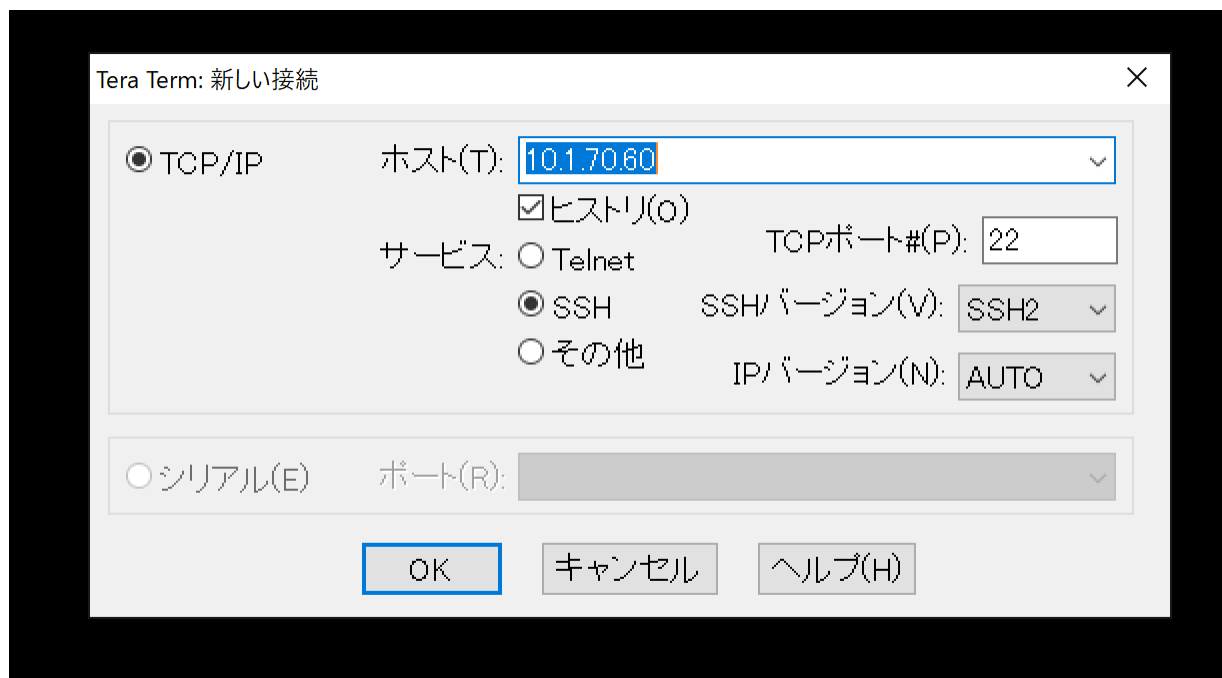
WinSCP

Windows⇔Linux間のファイル転送を行う。

URL: <https://winscp.net/eng/download.php>

Tera Termの設定

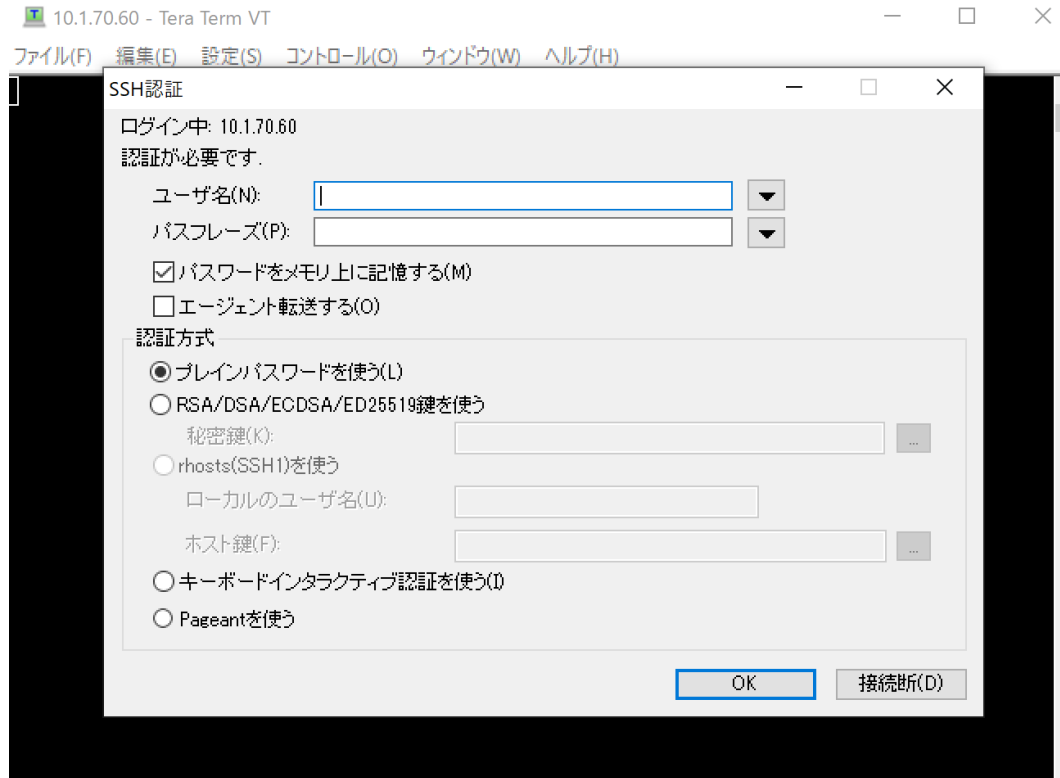
① ソフトを起動



- ・ホスト(O)に固定IP (または物理アドレス)を入力。
 - ・サービスはSSH2を選択。
- 入力したらOKを押す。

Tera Termの設定

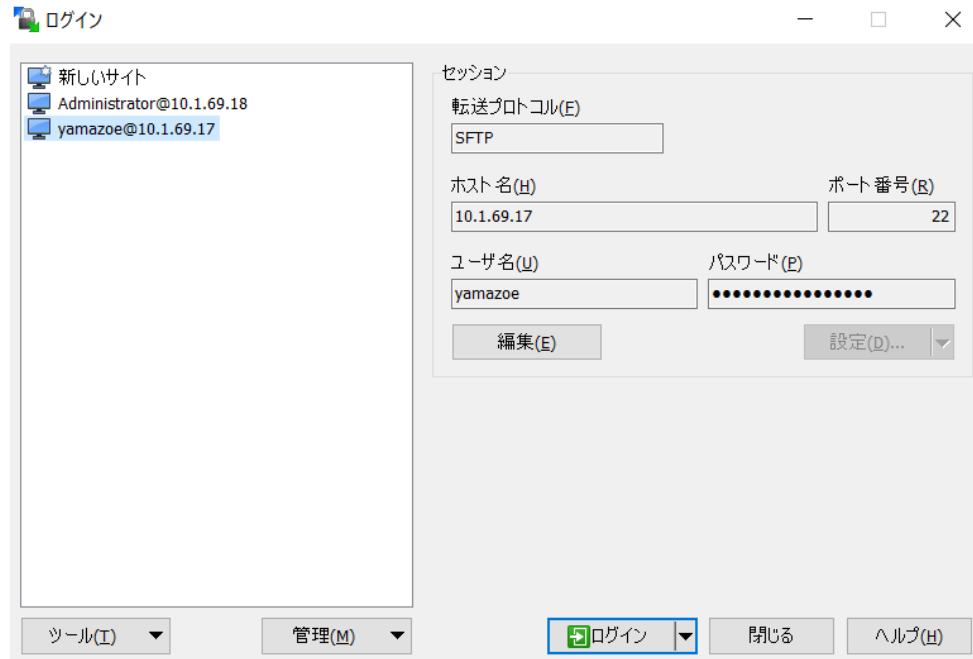
② Linuxアカウントへのログイン



- ・ユーザ名(N)に、ログインするアカウント名
- ・パスフレーズ(P)に、パスワード
入力したらOKを押す。

WinSCPの設定

①ソフトを起動

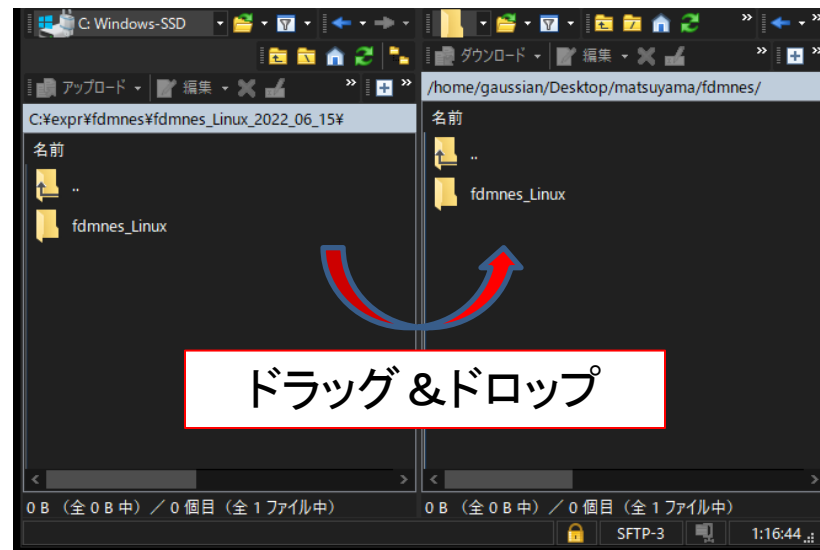


- ・(H)に固定IP (または物理アドレス)
- ・ポート番号(R)に22
- ・ユーザー名(U)にLinuxでログインするアカウント名
- ・パスワード(P)にパスワード
を入力し、ログインボタンを押す。

fdmnes_Linux64のインストール

手順

- ダウンロードした”fdmnes_Linux_20XX_YY_ZZ.zip”を解凍する。
- WinSCPでLinux内の適当な場所に”fdmnes”フォルダを作成。
- 解凍した中身全てを、fdmnesフォルダに転送する。



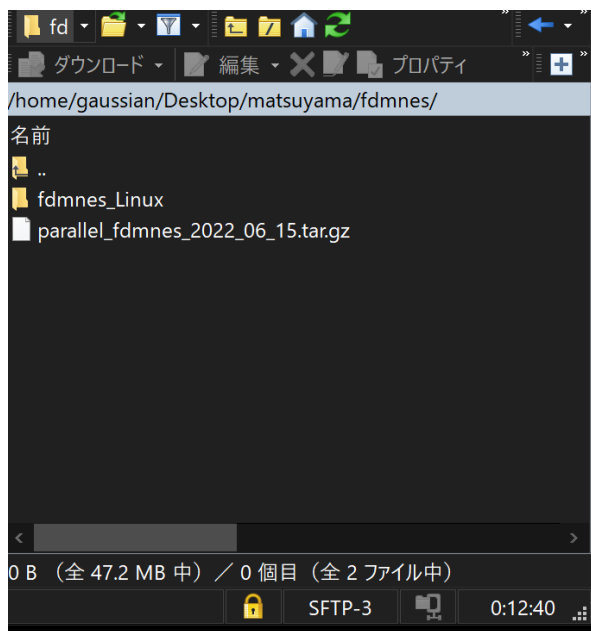
※Linuxのターミナル or Tera Termからインストールする手順

- mkdir fdmnesとコマンドしフォルダ作成。cd fdmnesで中に移動する。
- wget <https://cloud.neel.cnrs.fr/index.php/s/srciDRAn6Bntwt7>とコマンド。
- unzip fdmnes_20XX_YY_ZZ.zip とコマンドして解凍する。

parallel_fdmnesのインストール

手順

- a. ダウンロードした”parallel_fdmnes_20XX_YY_ZZ.tar.gz”を、fdmnesディレクトリに転送する。



※Linuxのターミナル or Tera Termからインストールする手順

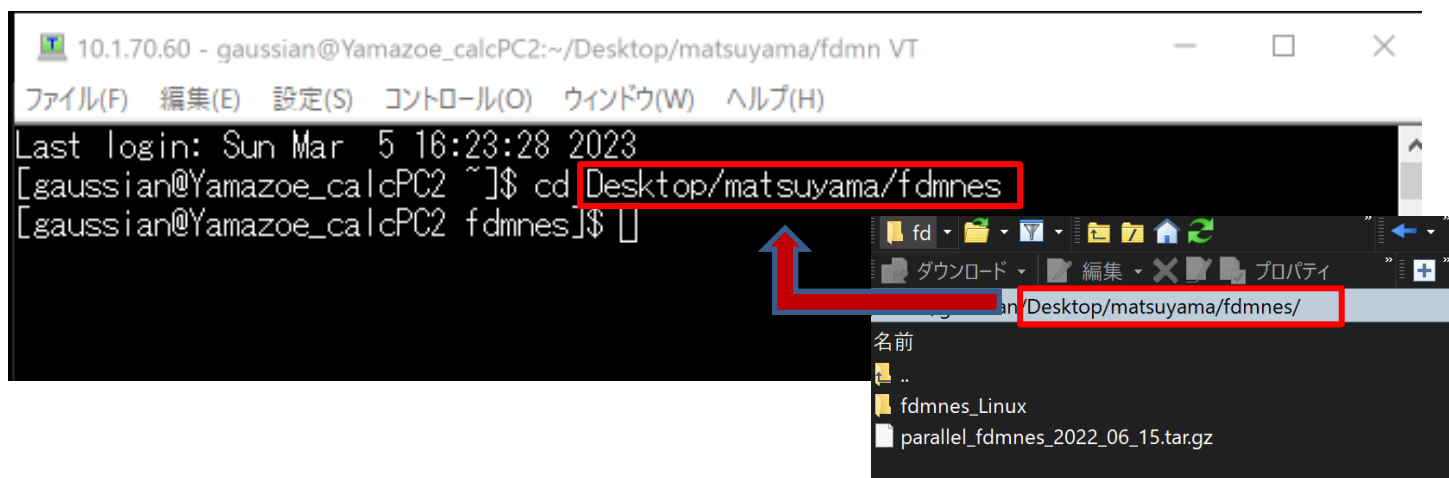
- a. `cd ..`とコマンドし、fdmnesディレクトリに戻る。
- b. `wget https://cloud.neel.cnrs.fr/index.php/s/QBqZ4HcKBWjfydS`とコマンド。

parallel_fdmnesのインストール

手順

- b. Tera Termを起動する。
 - c. cdコマンドを使って、fdmnesディレクトリまで移動する。
- ※移動先のディレクトリ名が分からないときは、ls -lとコマンドする。
現在地に存在するディレクトリとファイルが一覧で表示される。

移動例



WinSCPでLinux側のアドレスバーを参考に移動する。
階層が多段階の場合は、"/"で連続移動できる。

parallel_fdmnesのインストール

手順

- c. “ls -l” とコマンド。
- d. “tar zxvf parallel_fdmnes-tar.gz” とコマンドし、解凍する。

```
10.1.70.60 - gaussian@Yamazoe_calcPC2:~/Desktop/matsuyama/fdmn VT
ファイル(F) 編集(E) 設定(S) コントロール(O) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$ ls -l
total 48424
drwxr-xr-x 4 gaussian users 4096 Mar  8 09:39 fdmnes_Linux
drwxr-xr-x 3 gaussian users 4096 Jul  5 2022 parallel_fdmnes
-rw-r--r-- 1 gaussian users 49576784 Jul 25 2022 parallel_fdmnes_2022_06_15.tar.gz
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$ tar zxvf parallel_fdmnes_2022_06_15.tar.gz
```

コマンドしてEnterを押すと、解凍ファイルの一覧が表示される。

```
10.1.70.60 - gaussian@Yamazoe_calcPC2:~/Desktop/matsuyama/fdmn VT
ファイル(F) 編集(E) 設定(S) コントロール(O) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
parallel_fdmnes/moirt/bin/ia32/modrun
parallel_fdmnes/moirt/lib/
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/libmpi.so.12.0
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/libmpifort.so.12
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/libmpifort.so
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/libmpi.so.12
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/libmpi.so
parallel_fdmnes/moirt/lib/intel64/libmpifort.so.12.0
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.4.1
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.5
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.12
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.4
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.4.0
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.5.0
parallel_fdmnes/moirt/lib/mic/libmpi_mt.so.12.0
parallel_fdmnes/moirt/lib/ia32/
parallel_fdmnes/moirt/lib/ia32/libmpi_mt.so.4.1
parallel_fdmnes/moirt/lib/ia32/libmpi_mt.so
parallel_fdmnes/moirt/lib/ia32/libmpi_mt.so.4
parallel_fdmnes/moirt/lib/ia32/libmpi_mt.so.4.0
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$
```

コマンド待ち状態になったら解凍完了。

parallel_fdmnesのインストール

手順

- e. WinSCPで、解凍された"parallel_fdmnes" ファイルの中身だけ、全て"fdmnes_Linux64"に移動する。



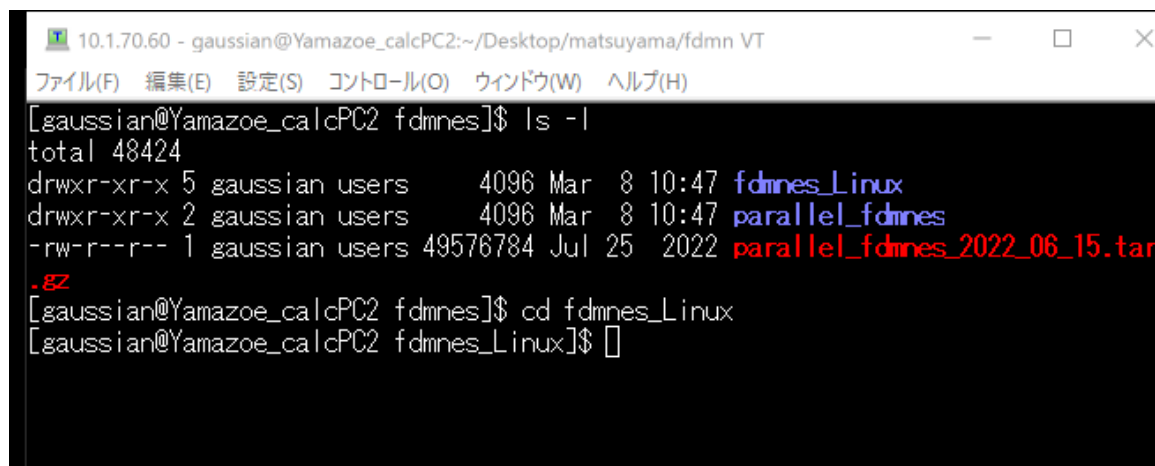
※Linuxのターミナル or Tera Termから移動する手順

- a. `mv parallel_fdmnes/* fdmnes_Linux`とコマンド。

fdmnes_Linux64への実行権限付与

手順

- a. Tera Termに戻り、fdmnes_Linuxディレクトリ内に移動。
先ほどの操作後の現在地は、fdmnesディレクトリのはず。
cd fdmnes_Linuxとコマンドして中に移動する。



```
10.1.70.60 - gaussian@Yamazoe_calcPC2:~/Desktop/matsuyama/fdmn VT
ファイル(F) 編集(E) 設定(S) コントロール(O) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$ ls -l
total 48424
drwxr-xr-x 5 gaussian users 4096 Mar  8 10:47 fdmnes_Linux
drwxr-xr-x 2 gaussian users 4096 Mar  8 10:47 parallel_fdmnes
-rw-r--r-- 1 gaussian users 49576784 Jul 25  2022 parallel_fdmnes_2022_06_15.tar
.gz
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$ cd fdmnes_Linux
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes_Linux]$
```

fdmnes_Linux64への実行権限付与

手順

b. `ls -l`とコマンドする。

現状は、`fdmnes_Linux64`の表示は白色。

c. `chmod +x fdmnes_linux64`とコマンドする。

d. 再び、`ls -l`とコマンドする。

`fdmnes_Linux64`の表示が緑色になっていたら権限付与成功。

```
10.1.70.60 - gaussian@Yamazoe_calcPC2:~/Desktop/matsuyama/fdmn VT
ファイル(F) 編集(E) 設定(S) コントロール(O) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$ ls -l
total 48424
drwxr-xr-x 5 gaussian users 4096 Mar 8 10:47 fdmnes_Linux
drwxr-xr-x 2 gaussian users 4096 Mar 8 10:47 parallel_fdmnes
-rw-r--r-- 1 gaussian users 49576784 Jul 25 2022 parallel_fdmnes_2022_06_15.tar.gz
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes]$ cd fdmnes_Linux
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes_Linux]$ ls -l
total 74056
drwxr-xr-x 2 gaussian users 4096 Mar 8 09:39 Doc
-rw-r--r-- 1 gaussian users 1195 Mar 8 09:38 fdmfile.txt
-rw-r--r-- 1 gaussian users 37619504 Mar 8 09:38 fdmnes_linux64
-rwxr-xr-x 1 gaussian users 38181792 Jul 5 2022 fdmnes_mpi_linux64
drwxr-xr-x 4 gaussian users 4096 May 7 2015 mpiirt
-rwxr-xr-x 1 gaussian users 218 May 22 2019 mpi_run_fdmnes
-rw-r--r-- 1 gaussian users 390 Jan 30 2018 readme.txt
-rw-r--r-- 1 gaussian users 63 Mar 8 09:38 run_fdmnes.command
drwxr-xr-x 3 gaussian users 4096 Mar 8 09:39 Sim
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes_Linux]$ chmod +x fdmnes_linux64
```

```
10.1.70.60 - gaussian@Yamazoe_calcPC2:~/Desktop/matsuyama/fdmn VT
ファイル(F) 編集(E) 設定(S) コントロール(O) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
drwxr-xr-x 2 gaussian users 4096 Mar 8 09:39 Doc
-rw-r--r-- 1 gaussian users 1195 Mar 8 09:38 fdmfile.txt
-rw-r--r-- 1 gaussian users 37619504 Mar 8 09:38 fdmnes_linux64
-rwxr-xr-x 1 gaussian users 38181792 Jul 5 2022 fdmnes_mpi_linux64
drwxr-xr-x 4 gaussian users 4096 May 7 2015 mpiirt
-rwxr-xr-x 1 gaussian users 218 May 22 2019 mpi_run_fdmnes
-rw-r--r-- 1 gaussian users 390 Jan 30 2018 readme.txt
-rw-r--r-- 1 gaussian users 63 Mar 8 09:38 run_fdmnes.command
drwxr-xr-x 3 gaussian users 4096 Mar 8 09:39 Sim
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes_Linux]$ chmod +x fdmnes_linux64
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes_Linux]$ ls -l
total 74056
drwxr-xr-x 2 gaussian users 4096 Mar 8 09:39 Doc
-rw-r--r-- 1 gaussian users 1195 Mar 8 09:38 fdmfile.txt
-rwxr-xr-x 1 gaussian users 38181792 Jul 5 2022 fdmnes_mpi_linux64
drwxr-xr-x 4 gaussian users 4096 May 7 2015 mpiirt
-rwxr-xr-x 1 gaussian users 218 May 22 2019 mpi_run_fdmnes
-rw-r--r-- 1 gaussian users 390 Jan 30 2018 readme.txt
-rw-r--r-- 1 gaussian users 63 Mar 8 09:38 run_fdmnes.command
drwxr-xr-x 3 gaussian users 4096 Mar 8 09:39 Sim
[gaussian@Yamazoe_calcPC2 fdmnes_Linux]$
```

Enterを押すと、`fdmnes_Linux64`の表示が緑色になる。(実行権限付与)

計算準備

手順

- b. `ls -l` とコマンドする。
現状は、`fdmnes_Linux64` の表示は白色。
- c. `chmod +x fdmnes_linux64` とコマンドする。
- d. 再び、`ls -l` とコマンドする。
`fdmnes_Linux64` の表示が緑色になっていたら権限付与成功。

実習: Au箔のHERFD-XANES計算

計算結果

計算条件: レンジ(eV) -10.0 – 50.0, ステップ(eV): 0.3
クラスター半径(Å): 6.0
相対論効果あり、FullPotential、 Γ_{hole} (eV): 2.0

Au箔のAu L₃端HERFD-XANES
計算結果

