

多重散乱を応用した大規模 XAFS 解析の並列計算コードの開発(2)

研究代表者：あいちシンクロトロン光センター 岡島敏浩
研究副代表者：名古屋大学情報基盤センター 片桐孝洋

X 線のエネルギーを変えながら X 線の吸光度を測定すると、図 1 で示したような X 線吸収スペクトル (XAS) を得ることができる。吸光度が急激に変化するエネルギーを吸収端と呼び、この吸収端のエネルギーは元素毎に決まっている。吸収端より高エネルギー側には微細な振動構造が現れ、吸収端近傍に現れる振動構造を XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼び、その特徴的な構造から注目する元素の価数や局所的な立体配置などを解析することが可能である。一方、吸収端から 50eV 程度離れた領域から高エネルギー側に現れる振動構造のことを EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と呼び、この振動構造の解析から、隣接原子までの距離 (原子間距離) や隣接原子の数 (配位数) を求めることができる。解析には主にフーリエ変換法が用いられているが、結晶構造は 3 次元に広がっているのに対して、1 次元の構造情報しか得られない、といった問題がある。

リバースモンテカルロ法 (RMC) は[1]、当初は回折データのフィッティングのために開発されたモデリング手法であるが、原子座標から実験シグナルを計算できるあらゆる実験手法に一般化することができる。ステップごとに原子をランダムに移動させ、信号を再計算し、実験結果と比較する。このステップを何度も繰り返すことで、最終的に実験誤差の範囲内でデータに適合する 3 次元モデルを得ることができる。RMC を EXAFS スペクトルの解析に適用した例はあるが (RMC-EXAFS 法)、よりリアルな構造モデルを作成するためには、1000 原子程度以上の構造モデルを計算の対象とする必要があり、多体散乱を考慮した場合、計算量が爆発的に増大する。このことから、EXAFS スペクトルの解析では 2 体間の散乱までしか取り入れることができず、3 体散乱が重要な構造を持つ材料への適用は困難であり (図 2)、適用は 2 体散乱が主である液体材料や非晶質材料などに限定されている。

RMC-EXAFS 法は実験データのみから 3 次元構造を決定できる手法であり、他の構造解析手法に比べてポテンシャルや構造モデルを仮定する必要がない。また、従来の EXAFS スペクトルの解析では、1 次元の構造情報しか得られないが、実験で得られた EXAFS スペク

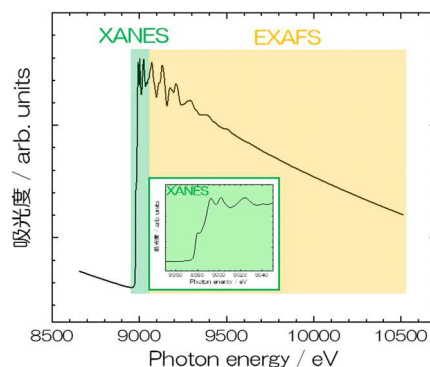


図 1 Cu 金属箔から得られた Cu K-edge XAFS スペクトル。吸収端のエネルギーは 8979eV である。

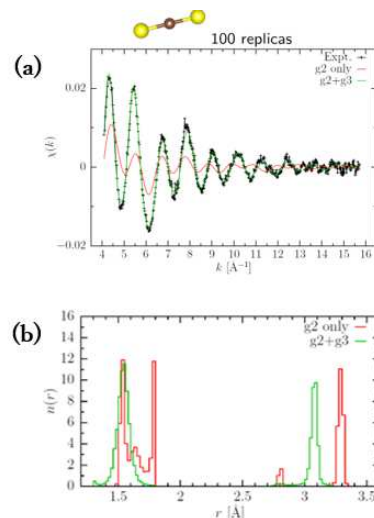


図 2 2 体散乱 (赤色実線)、3 体散乱 (緑色実線) を考慮した CS₂ 分子の RMC-EXAFS 解析結果。S K-edge での EXAFS スペクトルのフィッティング結果(a)と、求められた動径分布関数(b)。2 体散乱だけを考慮した結果 (赤実線) は正しい結果が得られないことが分かる。

トルから直接立体構造を推察することが可能である。このような RMC-EXAFS 法は、多くの原子を含んだ構造モデルを扱う必要があるため、一般的な EXAFS 解析に比べて計算により多くの時間がかかり、スーパーコンピュータや大規模な PC クラスタを用いて並列化計算を行なう必要がある。

昨年度の研究では、金属 Cu から得られた EXAFS スペクトルの解析を対象に、多体散乱を取り込んだ RMC-EXAFS コードの並列化計算のコードの開発とそのコードを利用して並列化効率の確認を行い、90%を超えることを確認した。また、Cu 金属の解析から 3 体散乱を考慮した解析の重要性を示した。

本年度は Au 固体・液体系への適用を試みた [2]。図 1 では、RMC 精密化 (手法 A = 橙、手法 B = 緑) が実験 EXAFS (黒点) と極めて良く一致し、残差は両手法で同程度であり、第 4 配位殻までのモデルに含まれない高周波成分が主因と考えられる。二体散乱寄与 $\gamma(2)$ は A・B でほぼ同一で、両手法の信頼性を示す。一方、三体散乱寄与 $\gamma(3)$ は弱いながらも f.c.c. 固体 Au で無視できず、この傾向は 300 K でも確認されている (図示せず)。

図 5 では、固体 Au の 80 K におけるモデル $g(r)$ と RMC 精密化 (手法 A および B) によって再構築された $g(r)$ を示す。第 1～第 5 配位殻までが描かれ、特に第 1～第 4 配位殻で良好な一致が確認された。高温では熱振動による影響でピークが広がっており (図示せず)、RMC とモデルのわずかな差異は、Debye モデルによる MSRD 評価の限界を反映している可能性がある。

本研究では、固体および液体 Au に対して RMC-GnXAS 法を適用し、三体散乱項を含む精密な構造解析を実施した。特に固体 Au では、二体散乱の寄与は手法間で一致し、三体散乱項は比較的弱いながらも無視できないことを確認した。これにより、三体項を考慮したモデルの有用性と解析精度の向上が示された。このような多体散乱を含む大規模解析には、計算負荷が極めて高く、スーパーコンピュータによる並列化が不可欠である。

【参考文献】

- [1] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.* (1988). 1, 359-367.
- [2] N. Hara, F. Iesari, T. Okajima and A.D. Cicco, *J. Synchrotron Rad.* (2025). 32, 408-416.

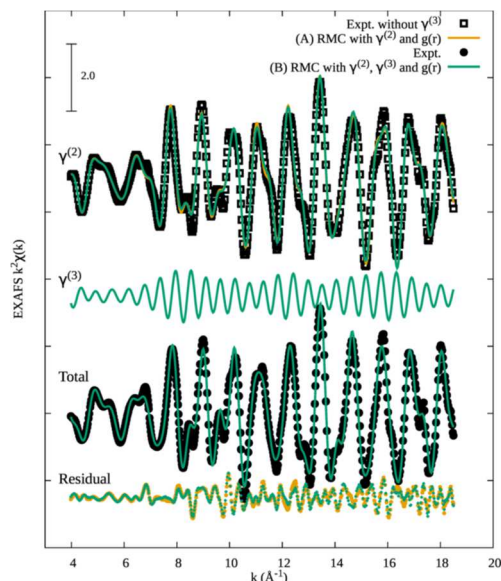


図 4 固体 Au (80 K) の RMC-GnXAS 精密化結果を、2 体散乱のみを考慮した手法 (A) と、3 体散乱も含めた手法 (B) で示す。実験 EXAFS データ (黒丸) に加え、三体散乱項 $\gamma(3)$ を除いたデータ (黒四角) も併せて示す。RMC による計算結果は線、実験値は点で表す。

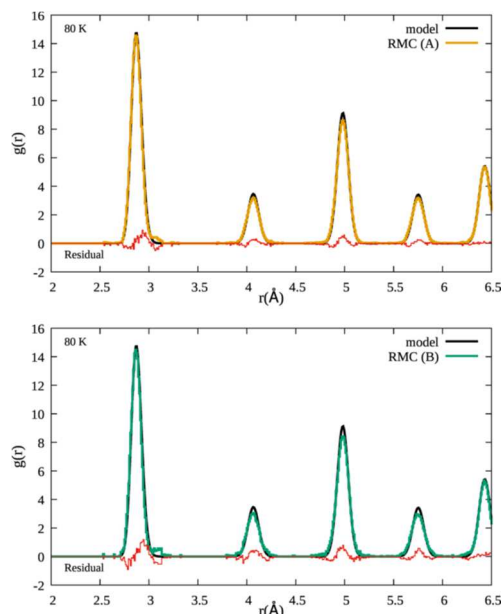


図 5 固体 Au (80 K) における RMC 精密化の手法 (A) および (B) による二体分布関数 $g(r)$ を示す。配位殻ごとの残差が小さく、モデルとの良好な一致が確認されている。