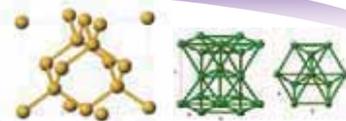


# 第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE 最新動向セミナー2017

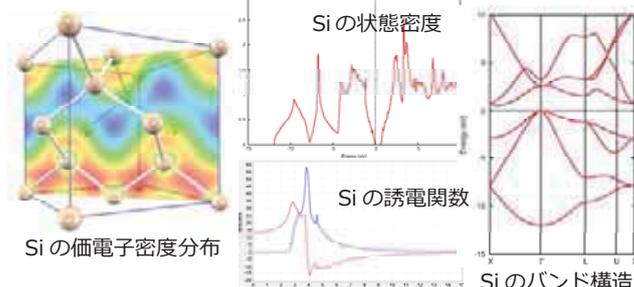


2017年10月24日(火)開催

13:30	(開会)	
13:30~13:40 (10分)	主催者あいさつ	アドバンスソフト株式会社のご紹介 ..... 1 主任研究員 岡崎 一行
<b>特別講演</b>		
13:40~14:40 (60分)	「第一原理計算を用いた電気化学界面シミュレーション -最近の発展を中心に-」	..... 5 産業技術総合研究所 研究チーム長 大谷 実様
14:40~15:10 (30分)	第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の新機能[1] 「Constant- $\mu$ 法」	..... 48 研究員 胡 春平
15:10~15:20 (10分)	(休憩)	
15:20~15:50 (30分)	第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の新機能[2] 「Wannier90 との連携」	..... 63 研究員 田中 大地
<b>共同研究に関する講演</b>		
15:50~16:35 (45分)	「強相関電子系への Advance/PHASE の適用」	..... 80 大阪大学 特任研究員 西口 和孝様
16:35~16:45 (10分)	価格および関連サービスのご紹介、質疑応答	営業部 鳥羽 篤弘
17:00	(閉会)	

memo

AdvanceSoft





# [主催者あいさつ]

技術第1部 岡崎 一行

第一原理計算ソフトウェアAdvance/PHASE  
最新動向セミナー  
2017年10月24日 (火)  
アドバンスソフト株式会社



## 会社概要

名称 アドバンスソフト株式会社  
(英文社名 AdvanceSoft Corporation)

本社 〒101-0062  
東京都千代田区神田駿河台4-3  
新お茶の水ビル17階  
TEL: 03-6826-3970  
FAX:03-5283-6580

設立 2002年(平成14年)4月24日

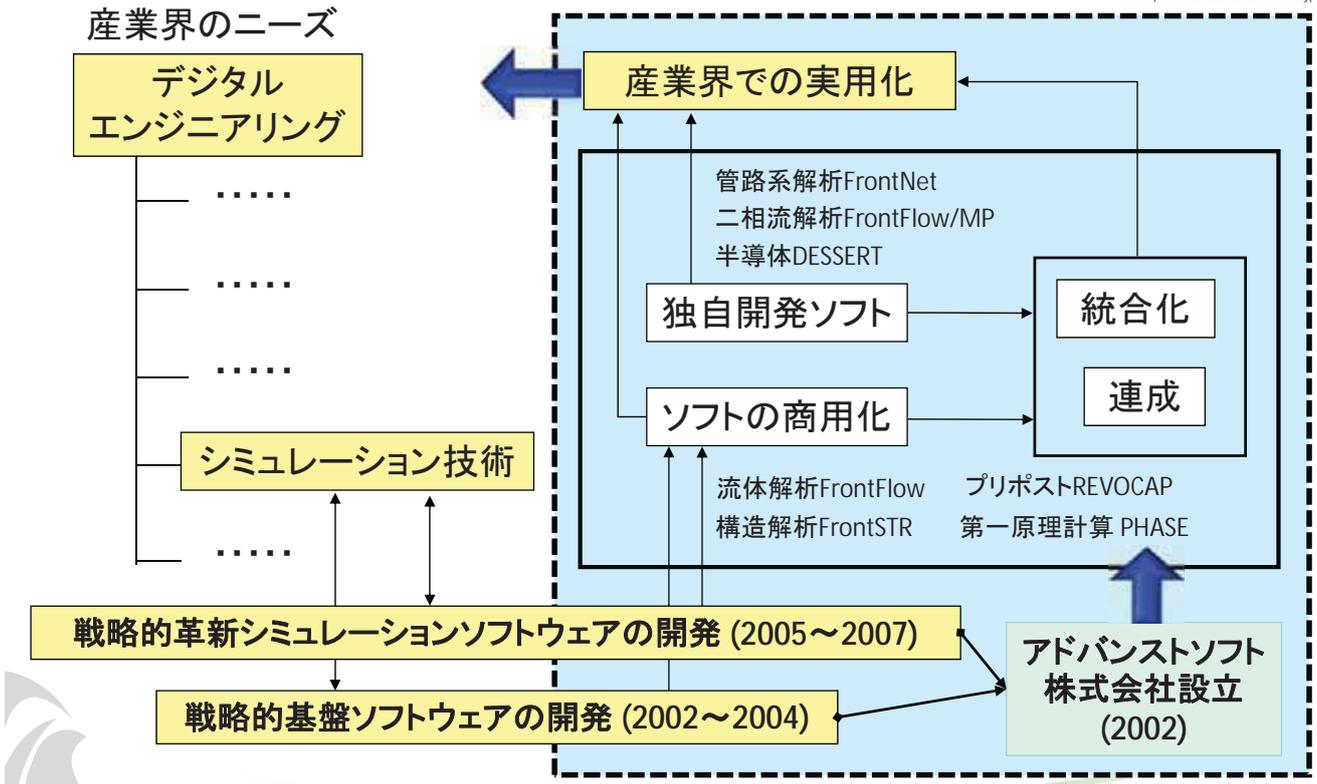
資本金 3,724万円

社員数 100名(2017年10月1日時点)

事業部	部	業務概要
第1事業部	技術第1部 事業部付	• ナノ材料の第一原理計算、量子化学計算やメソ領域の開発など
	技術第2部	• プリポスト・可視化システム・連成システム開発、構造解析エンジニアリングなど
	技術第6部	• 次世代TCADシステムの開発 • 環境関連の開発、解析業務
第2事業部	技術第4部	• 混相流に係わる次世代流体システム開発など
第3事業部	技術第3部	• 乱流、燃焼、化学反応等に係わる次世代流体システム開発など
	技術第7部	• J-PARCに係わるプロジェクトの実施等 • 発電・化学プラントやライフライン等の管路系流体解析エンジニアリング業務、次世代流体解析システム保守・販売サポート
第4事業部	技術第5部	• 原子力・エネルギー利用に係る安全性解析など
—	総合企画部	• スーパーコンピューティングサービス • 防災シミュレーション • コンサルティングサービスの提供 • 解析サービスの提供
営業本部	営業部	• お客様窓口

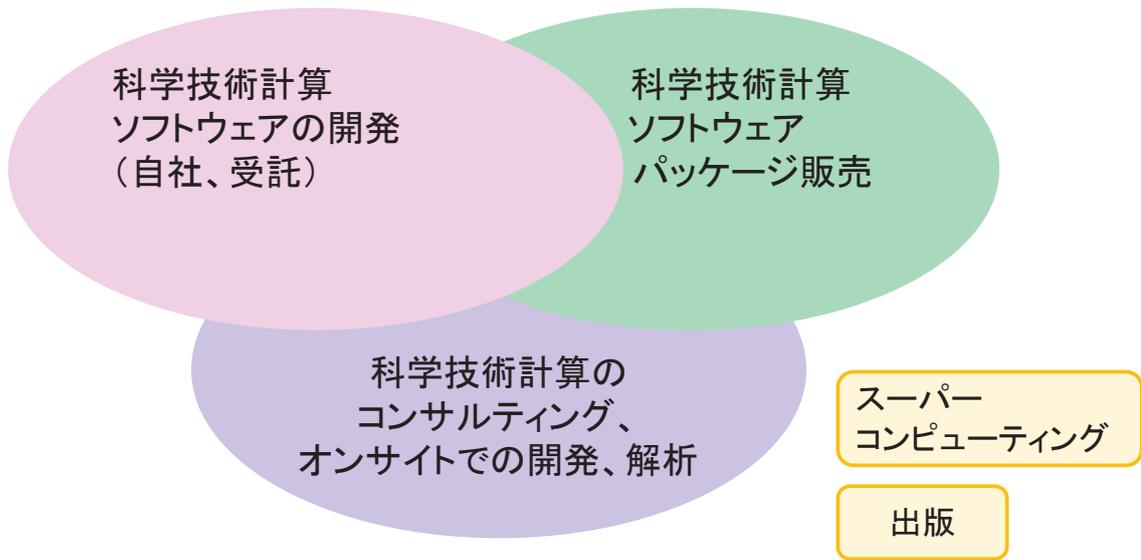


# アドバンスソフトとは

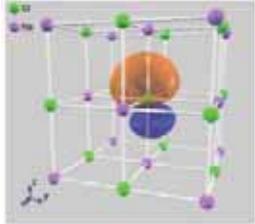
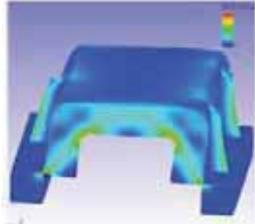
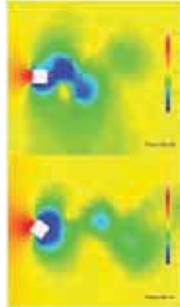
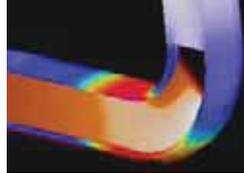
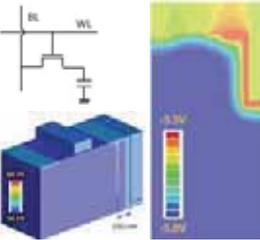
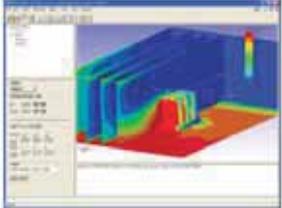


# 事業内容

## アドバンスソフトがご提供するサービス



科学技術計算ソフトウェアの開発を基礎とした、  
科学技術計算に関する様々なソリューションをご提供します。

<p><b>ナノ</b></p> <p>Advance/PHASE</p> 	<p><b>構造</b></p> <p>Advance/FrontSTR</p> 	<p><b>流体</b></p> <p>Advance/FrontFlow/red</p> 	<p>Advance/FrontFlow/FOCUS</p> 
<p><b>半導体</b></p> <p>Advance/TCAD</p> 	<p><b>プリポスト</b></p> <p>Advance/REVOCAP</p> 	<p>Advance/FrontNetシリーズ</p> 	<p>Advance/FrontFlow/MP</p> 

※上記は主要パッケージを掲載しています。詳細は弊社HP ([www.advancesoft.jp](http://www.advancesoft.jp/)) をご参照ください。

## Advance/PHASE

- Ver. 3.5
  - 新機能
    - Constant- $\mu$ 法
    - Wannier90との連携
  - 開発、検証過程で見つかったバグフィックス
    - 新機能が不要でない方も、できる限り最新バージョンにアップグレードしてください。
  - phase-viewerの改良
    - 新機能に対応
    - ユーザーリクエストのいくつかを反映
      - これからも、使い勝手などでリクエストがありましたら、サポートセンターにご連絡ください。  
可能な限り反映し、より使いやすいGUIにしていきたいと考えています。

# これからのAdvance/PHASE

- Ver. 3.6
  - 開発を開始しています。
  - 2018年夏にリリース予定
    - 新機能
      - 波動関数・電荷密度予測法
      - 内殻励起スペクトル計算のno-SCF計算対応
      - 方向指定の原子位置最適化
    - バグフィックスやphase-viewerの改良も行います。
- これ以降 –あくまで予定で、確約ではありません
  - 3D-RISM-SCF法とESM法の連成
  - 内殻励起スペクトル計算機能の多体問題の解決
  - 波動関数ソルバーの高速化
  - Time-Dependent-DFTによる光学応答関数の計算
  - DFPTによるフォノン解析
  - ノン・コリニア磁性

# 第一原理計算を用いた 電気化学界面シミュレーション -最近の発展を中心に-

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
機能材料コンピューテーショナルデザイン研究センター  
大谷 実

2017年10月24日

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE 最新動向セミナー2017

1

## Electrochemical devices



### Battery

Manganese dry cell  
Lead battery  
NiCd, NiH secondary battery  
Fuel cell  
Lithium secondary battery

### Capacitor

Electrolytic condenser  
Double layer condenser  
Supercapacitor

### Photovoltaic cell

c-Si, a-Si solar cell  
Dye sensitized solar cell



photoelectrochemical  
hydrogen production

### Sensor

pH meter  
ion selective concentration meter  
glucose, etc. (using enzyme)  
gas (oxygen, etc.)

### Electroplating

### Cathodic protection

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

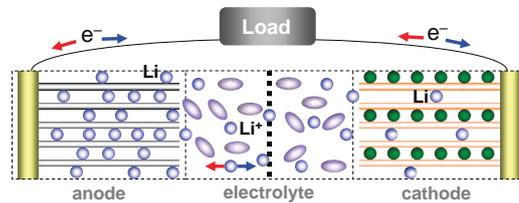
### Electrolysis

Aluminum, Copper, etc.  
Water, salt, etc.  
Organic chemicals  
tetraethyl lead

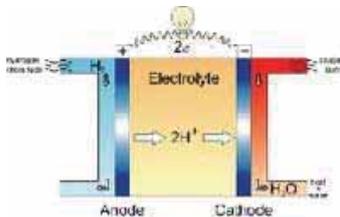


# Target devices

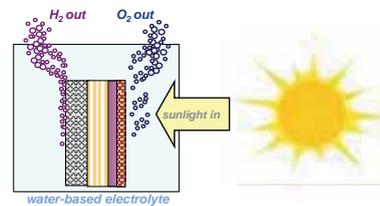
## Energy storage



## Energy generation



## Energy harvesting



3

# Experimental technique on electrochemical devices

## *in situ* spectroscopy

- X-ray emission/absorption spectroscopy (XES/XAS)
- Raman spectroscopy
- Infrared spectroscopy (IR)
- Auger electron spectroscopy (AES)
- etc...

## I-V characteristic

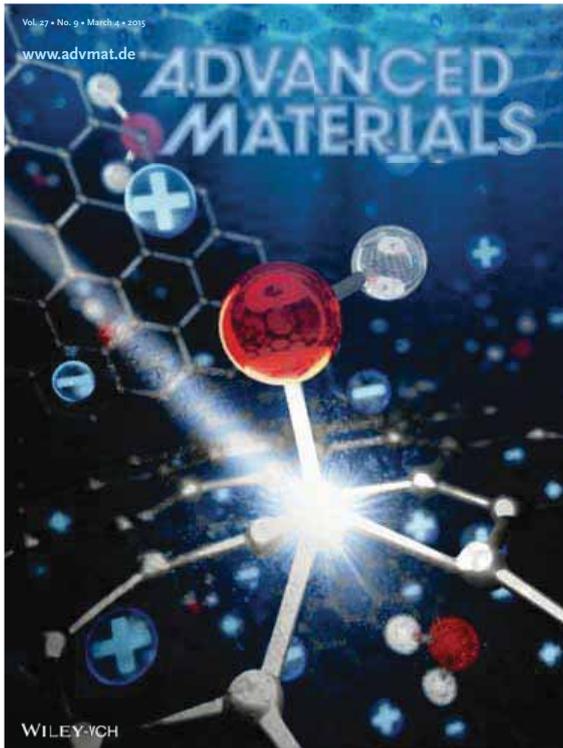
- Cyclic voltammetry (CV)
- Linear sweep voltammetry (LSV)
- Charge/discharge characteristic
- Impedance spectroscopy
- etc...

動作環境下における第一原理  
シミュレーションが可能に

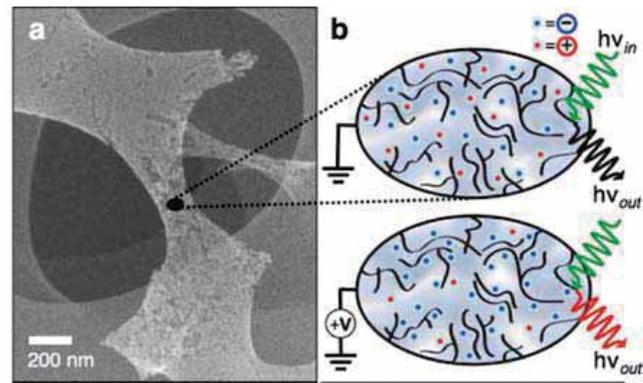
4

-6-

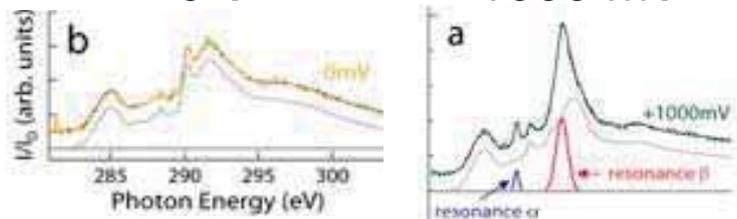
# Application 1 (XAS analysis of carbon aerogel super capacitor)



Advanced Materials **27**, 1512 (2015)



0 V  $\rightarrow$  1000 mV



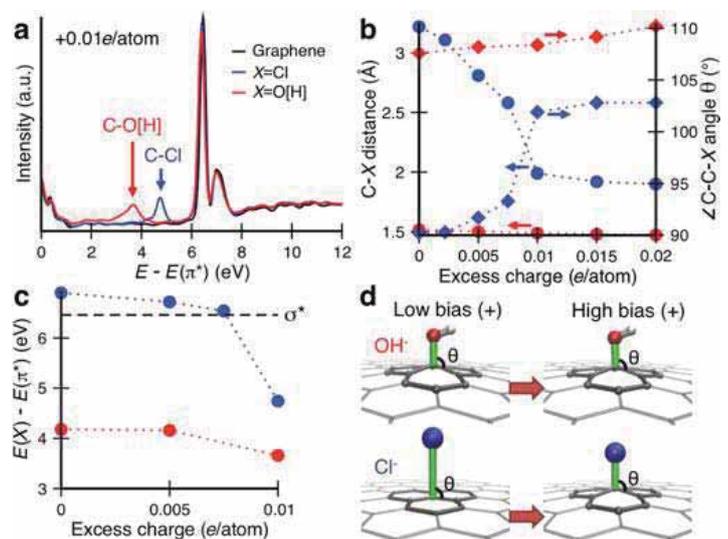
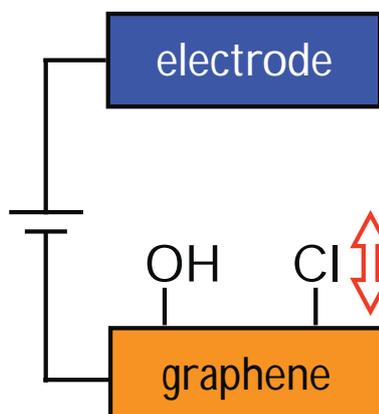
Newly developed XAS technique reveals the bias induced changes of the electronic structure of the electrode.

5

# XAS analysis of carbon aerogel super capacitor

XAS spectral calculation with quantum espresso package

<http://www.quantum-espresso.org>



Advanced Materials **27**, 1512 (2015)

6

-7-

# Experimental technique on electrochemical devices

## *in situ* spectroscopy

- X-ray emission/absorption spectroscopy (XES/XAS)
- Raman spectroscopy
- Infrared spectroscopy (IR)
- Auger electron spectroscopy (AES)
- etc...

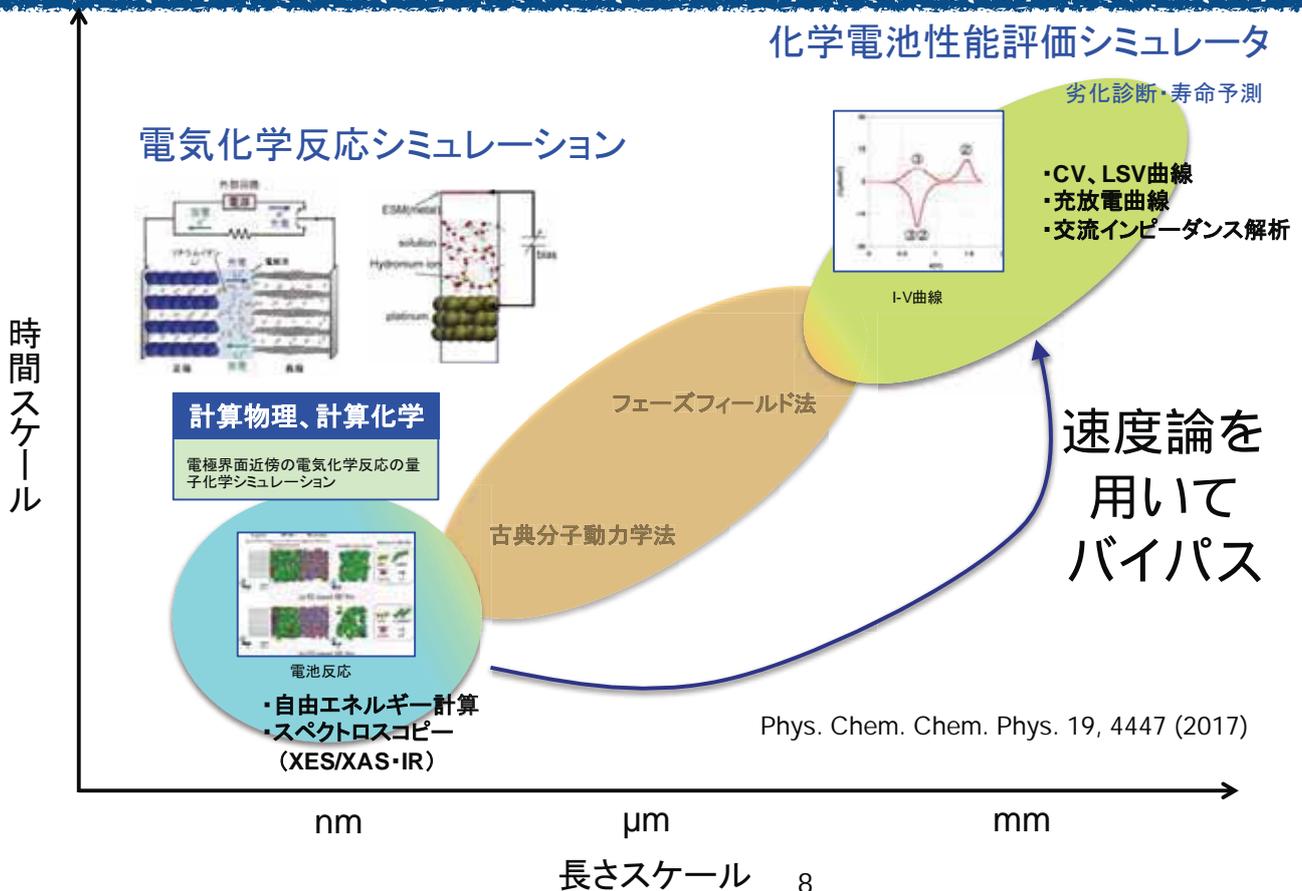
## I-V characteristic

- Cyclic voltammetry (CV)
- Linear sweep voltammetry (LSV)
- Charge/discharge characteristic
- Impedance spectroscopy
- etc...

動作環境下における第一原理  
シミュレーションが可能に

7

## Application 2 (Cyclic voltammetry)



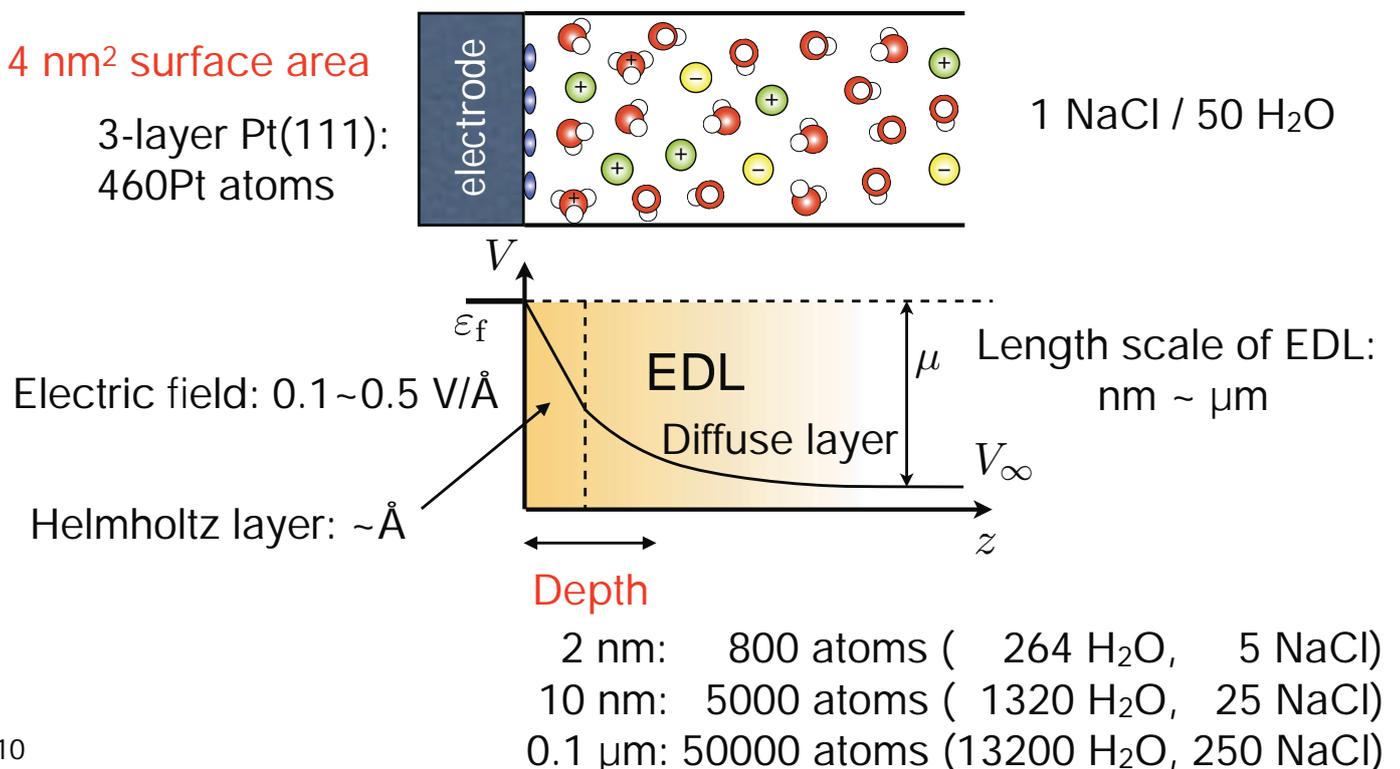
# 本日のアウトライン

- 電気化学界面シミュレーション技術の歴史
- シミュレーション技術
  - Effective screening medium (ESM) method
  - Constant bias potential (constant- $\mu$ ) method
  - DFT/RISM hybrid (ESM-RISM) method
- 応用例
  - Hydrogen evolution reaction (HER)
  - CV curve of oxygen reduction/oxygen evolution reaction (ORR/OER)
  - Proof test & Li insertion into graphite electrode

9

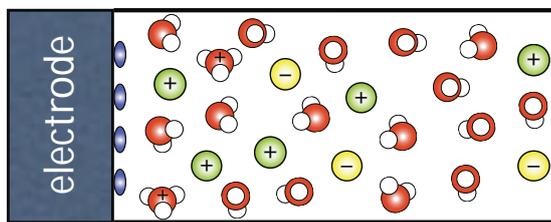
## 電気化学界面のスケール感

25°C, 1.0M NaCl, Electrode: Pt



# 電気化学界面シミュレーションの流儀

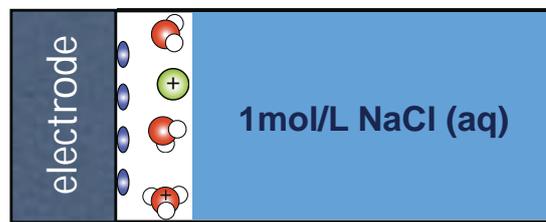
## • Explicit solvation model



- All atom calculation
- BOMD, CPMD, ...

- 全ての原子をあらわに扱う
- シミュレーション負荷大
- 直感的で扱いやすい
- 濃度・溶媒種の自由度小

## • Implicit solvation model

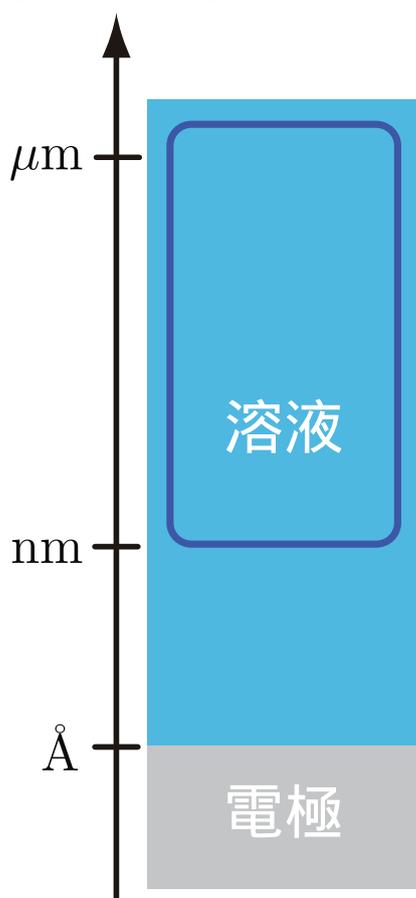


- Classical liquid theory
- JDFTx, ENVIRON, PCM, ...

- 溶液を連続体で近似
- シミュレーション負荷小
- 溶媒の扱い方で負荷は変動
- 濃度・溶媒種の自由度大

11

## 固液界面の階層構造



Gouy・Chapmanモデル (1910～)    Modified Poisson-Boltzmannモデル (1920～)

水：連続体 ( $\epsilon_r \sim 80$ )

水：連続体

イオン：点電荷/ボルツマン分布

イオン：点電荷+排除体積/ボルツマン分布

電極：壁

積分方程式理論 + 密度汎関数 (1980～ + 1990～)

HNC近似

Orstein-Zernike方程式 +

RHNC近似

RISM

3D RISM

水/イオン：球，球 + 双極(多重極)子，分子

電極：壁，ジェリウム，原子

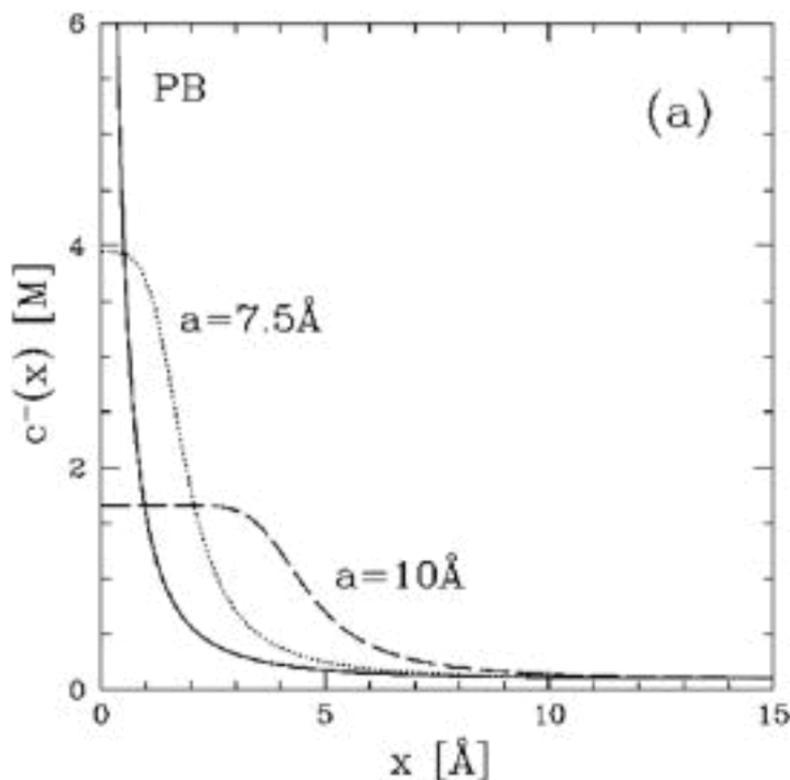
密度汎関数 + 分子動力学 (1995～)

水，イオン，金属：擬ポテンシャル

ポテンシャル：経験的，非経験的

電圧印可：ポテンシャル勾配，電極表面電荷密度の変化

# Poisson-Boltzmann model

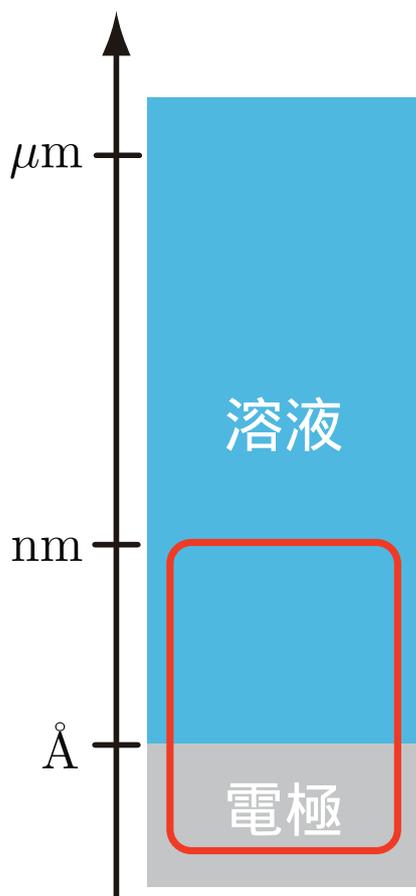


a: ion size

I. Brukhov, et.al. PRL '97

13

## 固液界面の階層構造



Gouy · Chapmanモデル (1910 ~)    Modified Poisson-Boltzmannモデル (1920 ~)

水：連続体 ( $\epsilon_r \sim 80$ )

水：連続体

イオン：点電荷/ボルツマン分布

イオン：点電荷+排除体積/ボルツマン分布

電極：壁

積分方程式理論 + 密度汎関数 (1980 ~ + 1990 ~)

HNC近似

Orstein-Zernike方程式 +

RHNC近似

RISM

3D RISM

水/イオン：球，球 + 双極(多重極)子，分子

電極：壁，ゼリウム，原子

密度汎関数 + 分子動力学 (1995 ~)

水，イオン，金属：擬ポテンシャル

ポテンシャル：経験的，非経験的

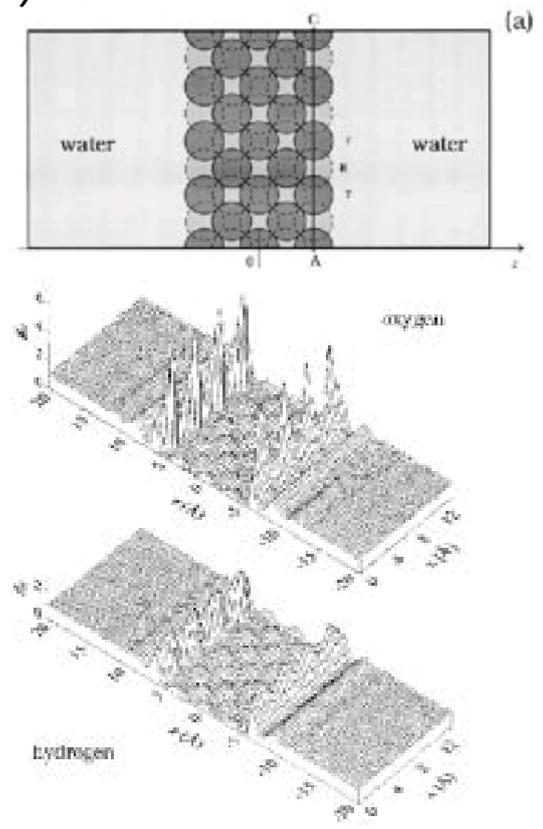
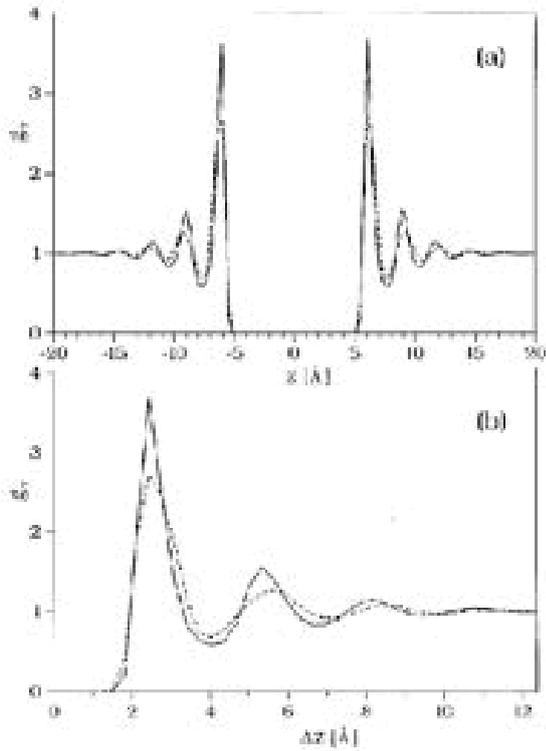
電圧印可：ポテンシャル勾配，電極表面電荷密度の変化

14

-11-

# DFT/RISM hybrid

Cu(100)/Water



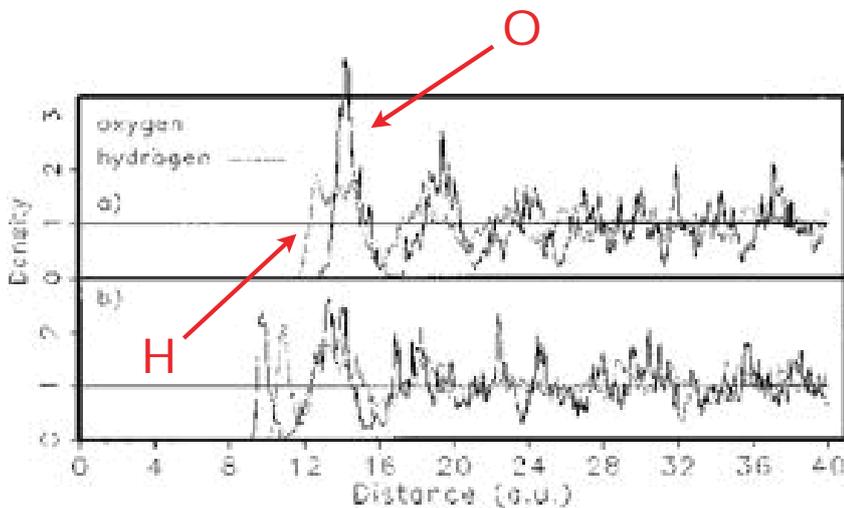
A. Kovalenko, et.al. JCP (1999)

15

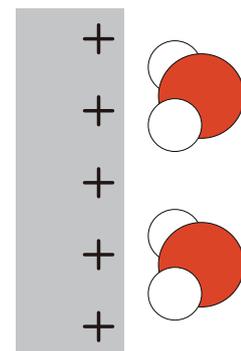
# Explicit model (CPMD)

Cu(100)/Water

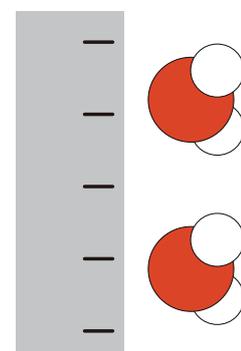
180 Cu atoms & 245 water molecules



oxygen-up



oxygen-down



D.L. Price, et. al. JCP (1995)

17  
-12-

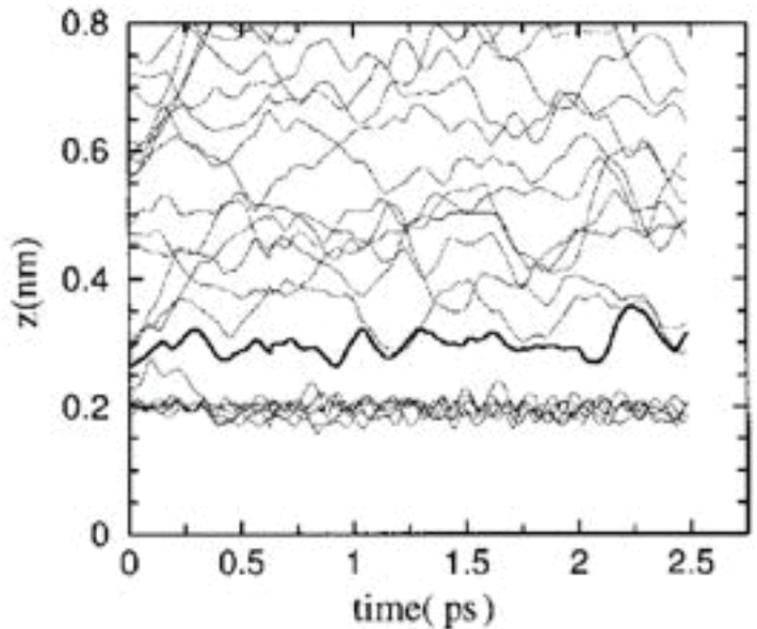
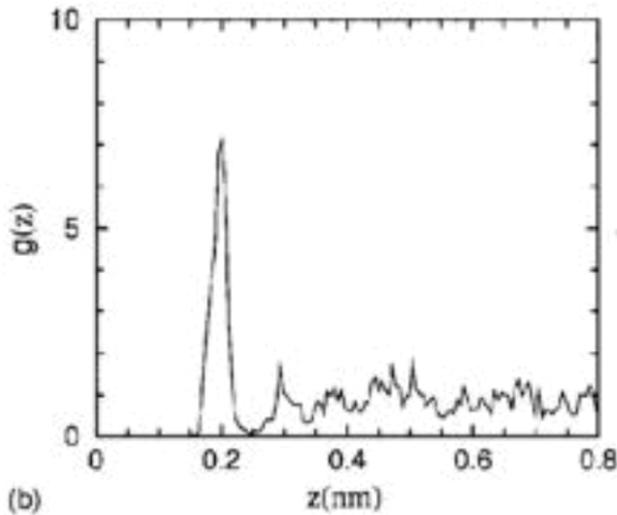
# Explicit model (CPMD)

Cu(110)/Water

63 Cu atoms & 24 water molecules

Layer distribution function

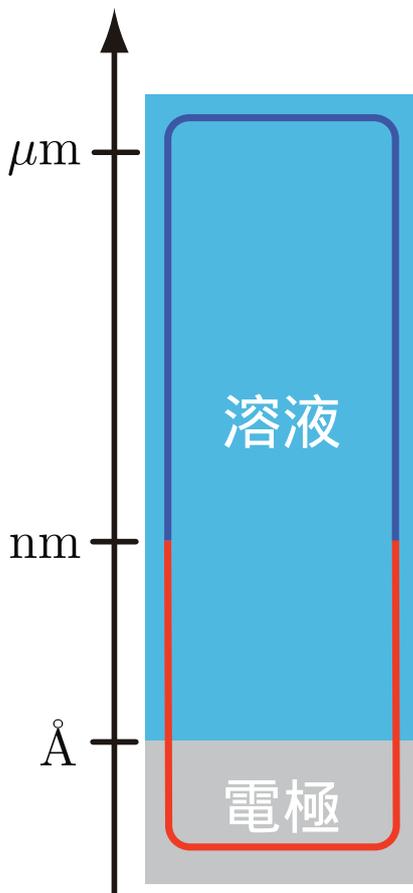
Cu-O distance



S. Izvekov, et. al. JCP (2001)

18

## 固液界面の階層構造



Gouy · Chapmanモデル (1910 ~)    Modified Poisson-Boltzmannモデル (1920 ~)

水：連続体 ( $\epsilon_r \sim 80$ )

水：連続体

イオン：点電荷/ボルツマン分布

イオン：点電荷+排除体積/ボルツマン分布

電極：壁

積分方程式理論 + 密度汎関数 (1980 ~ + 1990 ~)

HNC近似

Orstein-Zernike方程式 +

RHNC近似

RISM

3D RISM

水/イオン：球, 球 + 双極(多重極)子, 分子

電極：壁, ジェリウム, 原子

密度汎関数 + 分子動力学 (1995 ~)

水, イオン, 金属：擬ポテンシャル

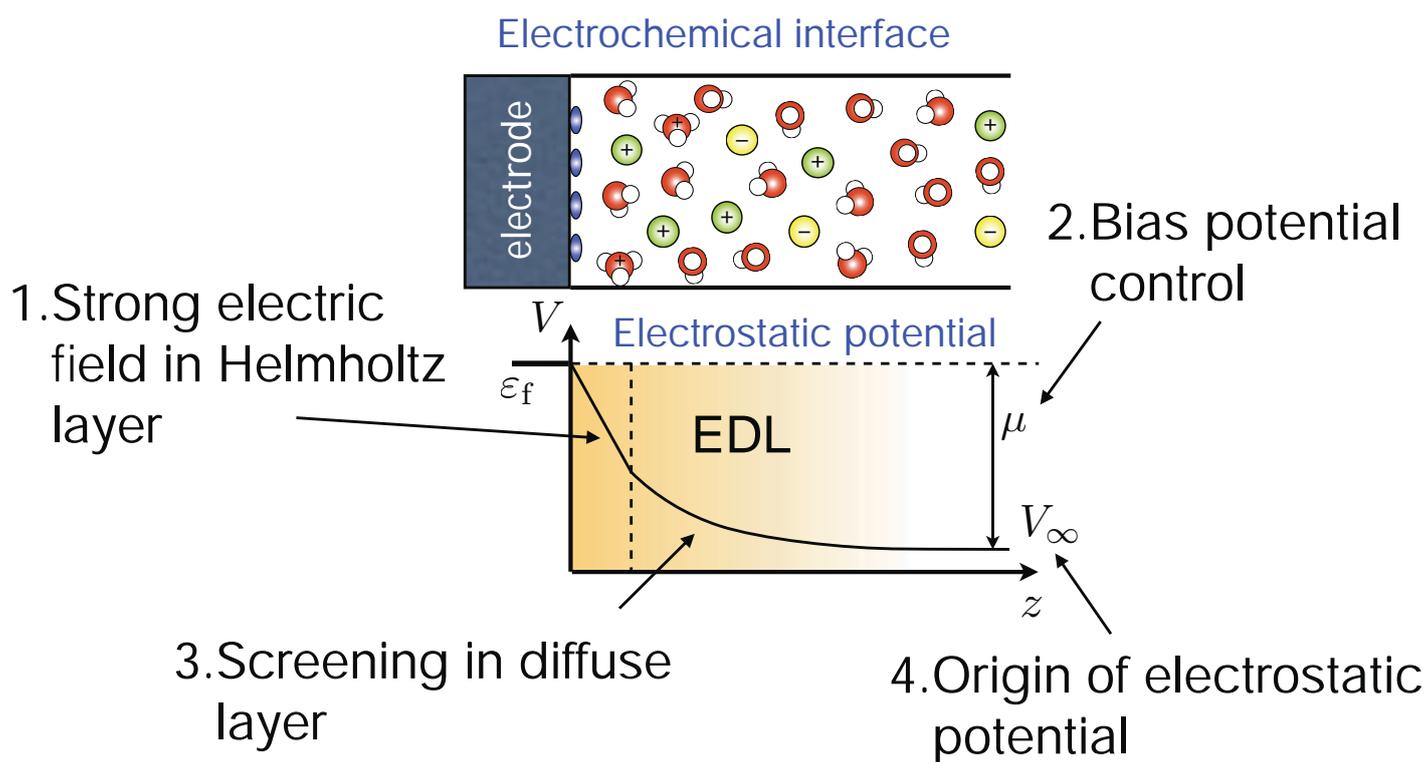
ポテンシャル：経験的, 非経験的

電圧印可：ポテンシャル勾配, 電極表面電荷密度の変化

マルチスケール + 電子移動へ . . .

19

## 4 Challenges in modeling an electrochemical reaction for DFT-MD



20

## 4 Challenges in modeling an electrochemical reaction for DFT-MD

1. Strong electric field in Helmholtz layer

ESM method  
Effective Screening Medium method  
Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006)

2. Bias potential control

Constant- $\mu$  method  
Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012)

3. Screening in diffuse layer

ESM-RISM method  
Reference Interaction Site Model

4. Origin of electrostatic potential

Phys. Rev. B **96**, 115429 (2017)

20  
-14-

# Total energy functional in conventional method

Total energy functional

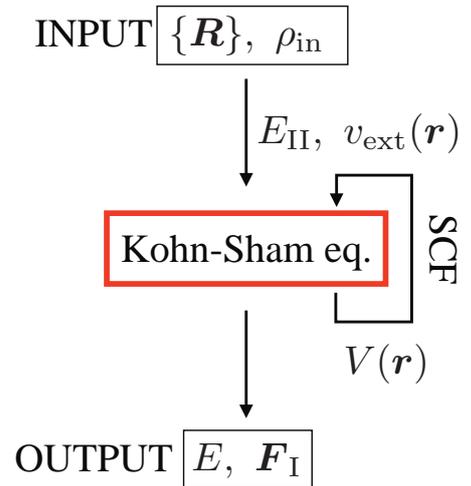
$$E[\rho_e] = T[\rho_e] + E_{xc}[\rho_e] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho_e(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho_e(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}$$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_e} = 0$$

Kohn-Sham equation

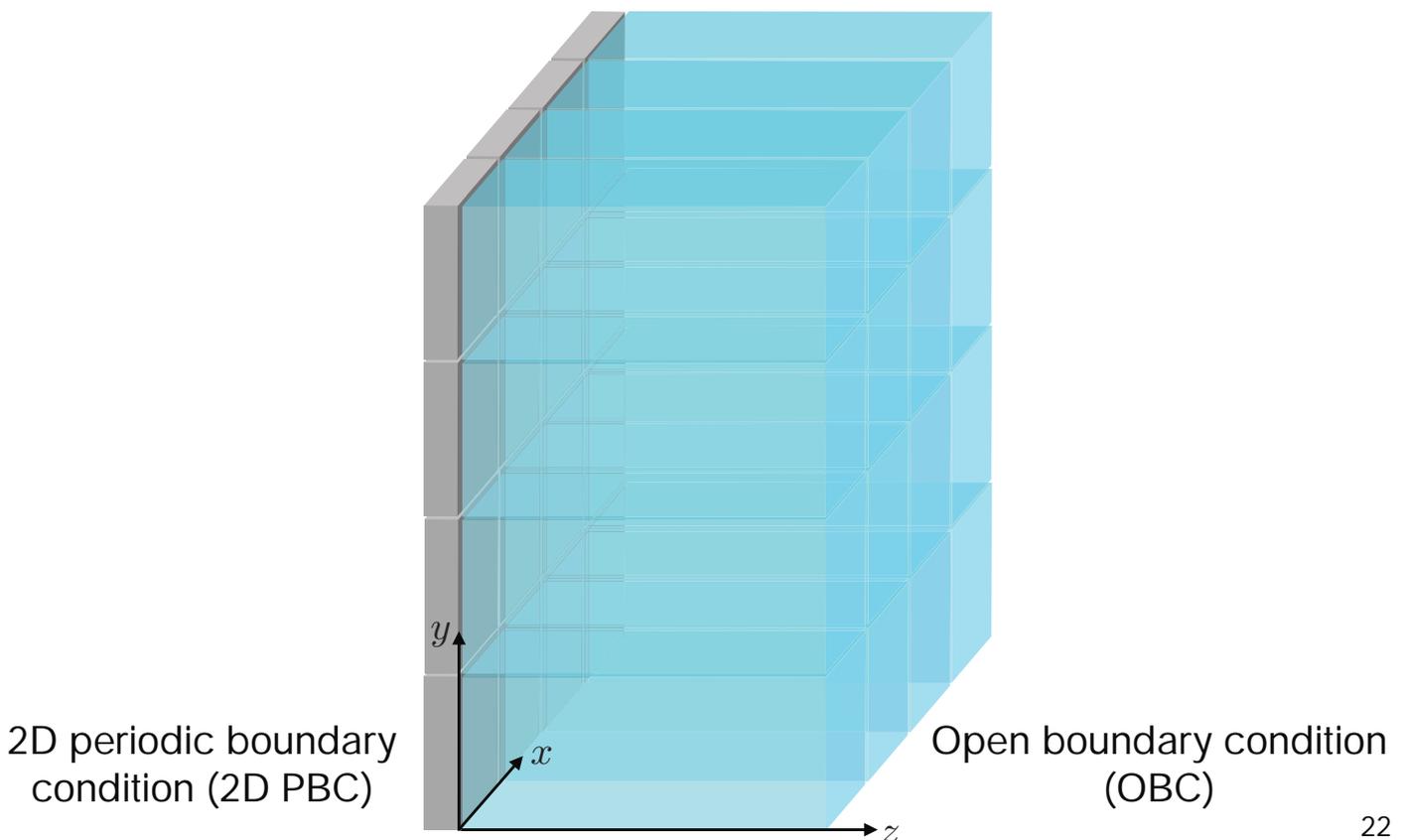
$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{NL}} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int d\mathbf{r}' G^{\text{PBC}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}')$$



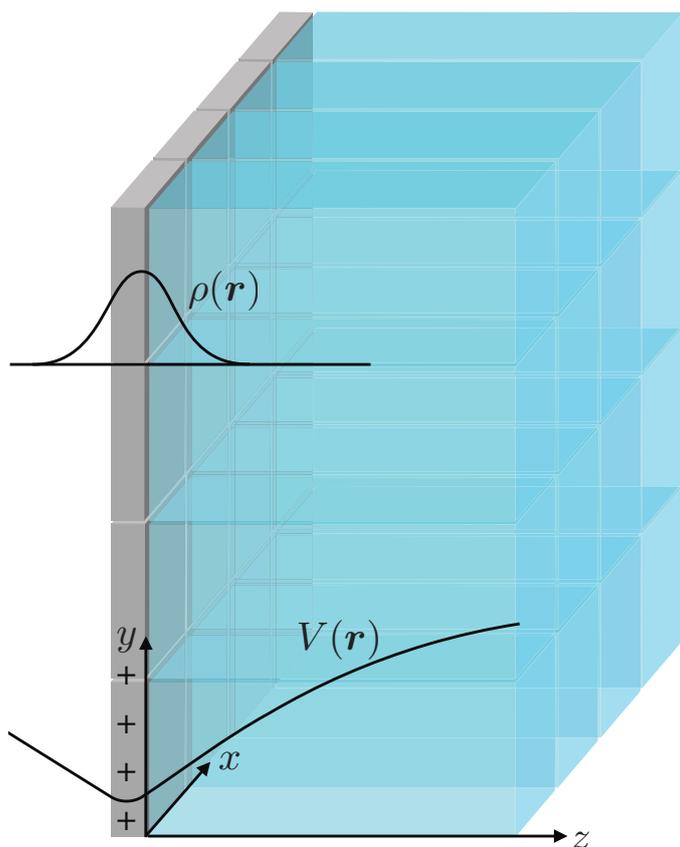
21

# Boundary condition at the interface



22

# Boundary condition at the interface



- In the density functional theory (DFT), we need to solve two equations.

## Kohn-Sham equation

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{NL}} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

→ 3D PBC

## Poisson equation

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla]V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$$

→ 2D PBC + OBC



Mixed boundary condition (MBC)

23

# Simulation platform for electrochemical interfaces

1. Strong electric field in Helmholtz layer

ESM method

Effective Screening Medium method  
Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006)

2. Bias potential control

Constant- $\mu$  method

Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012)

3. Screening in diffuse layer

ESM-RISM method

Reference Interaction Site Model

4. Origin of electrostatic potential

Phys. Rev. B **96**, 115429 (2017)

# Effective screening medium (ESM)

M.O. and O. Sugino, PRB 73, 115407 (2006)

How to solve the poisson equation under MBC?

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla]V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$$


Laue representation

$$[\partial_z\{\epsilon(z)\partial\} - \epsilon(z)g_{\parallel}^2]V(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = -4\pi\rho(\mathbf{g}_{\parallel}, z)$$

$$[\partial_z\{\epsilon(z)\partial\} - \epsilon(z)g_{\parallel}^2]G(\mathbf{g}_{\parallel}, z, z') = -4\pi\delta(\mathbf{g}_{\parallel}, z - z')$$

We can get Green's function analytically with each boundary conditions.

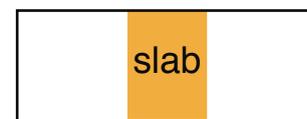
25

# Effective screening medium (ESM)

M.O. and O. Sugino, PRB 73, 115407 (2006)

(i)

$$\partial_z V(\mathbf{g}_{\parallel}, z)|_{z=\pm\infty} = 0, \quad \epsilon(z) = 1$$

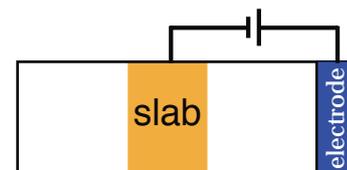


neutral surface, polarized surface...

(ii)

$$\begin{cases} V(\mathbf{g}_{\parallel}, z_1) = 0 \\ \partial_z V(\mathbf{g}_{\parallel}, z)|_{z=-\infty} = 0 \end{cases}$$

$$\epsilon(z) = \begin{cases} 1 & \text{if } z \geq z_1 \\ \infty & \text{if } z \leq z_1 \end{cases}$$

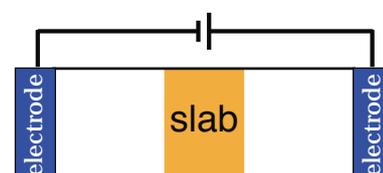


STM, gate electrode...

(iii)

$$\begin{cases} V(\mathbf{g}_{\parallel}, z_1) = 0 \\ V(\mathbf{g}_{\parallel}, -z_1) = V_0 \end{cases}$$

$$\epsilon(z) = \infty \quad \text{if } |z| \geq z_1$$



nano-structure in capacitor, zigzag pot.

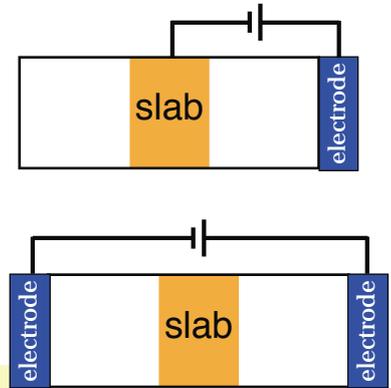
# Effective screening medium (ESM)

M.O. and O. Sugino, PRB 73, 115407 (2006)

$$G^{(i)}(g_{\parallel}, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|}$$

$$G^{(ii)}(g_{\parallel}, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} - \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}(2z_1-z-z')}$$

$$G^{(iii)}(g_{\parallel}, z, z') = \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} e^{-g_{\parallel}|z-z'|} + \frac{4\pi}{2g_{\parallel}} \frac{e^{-2g_{\parallel}z_1} \cosh\{g_{\parallel}(z-z')\} - \cosh\{g_{\parallel}(z+z')\}}{\sinh(2g_{\parallel}z_1)}$$



27

## Total energy functional of the ESM method

Total energy functional

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{\text{ion}}$$

$V \rightsquigarrow$  variable

$$E[\rho_e, V] = T[\rho_e] + E_{xc}[\rho_e] + \int d\mathbf{r} \left[ + \frac{\epsilon(\mathbf{r})}{8\pi} |\nabla V(\mathbf{r})|^2 + \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) \right]$$

$$\frac{\delta E}{\delta V} = 0$$

Generalized Poisson equation

$$\nabla[\epsilon(\mathbf{r})\nabla]V(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r})$$

conventional

$$\epsilon(\mathbf{r}) = 1$$

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$\frac{\delta E}{\delta \rho_e} = 0$$

Kohn-Sham equation

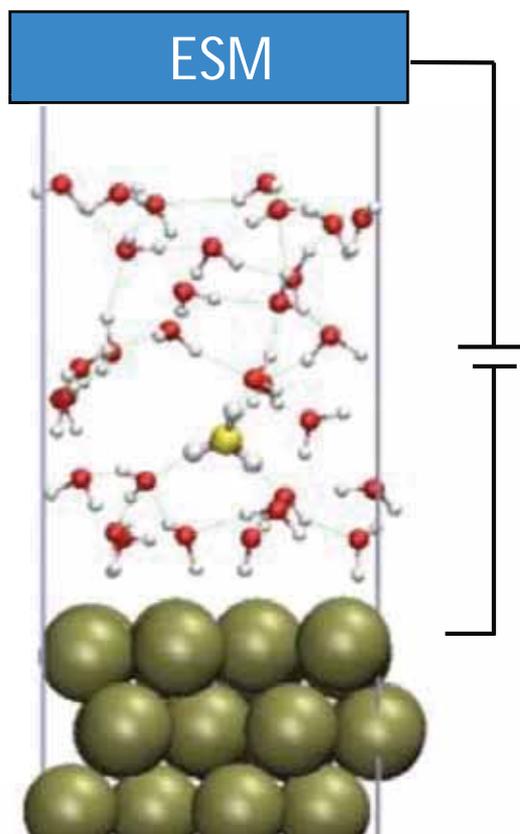
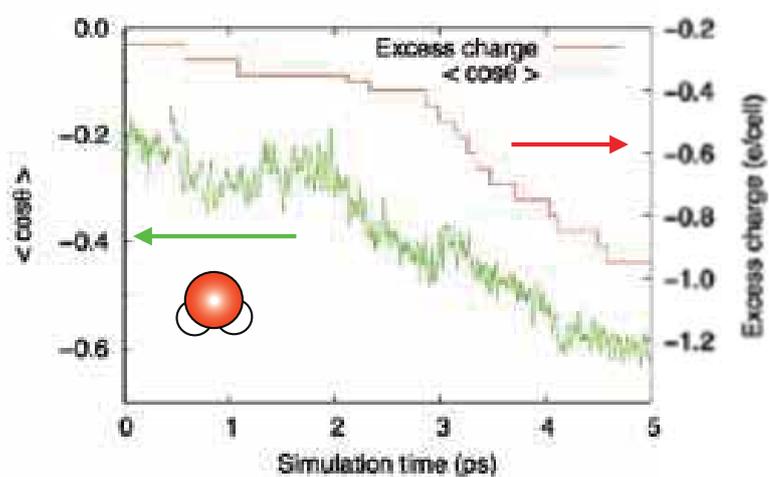
$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{NL}} + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

ESM

$$\epsilon(\mathbf{r}) : \text{model dependent}$$

$$V(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\text{tot}}(\mathbf{r}')$$

# Schematic animation of electrochemical interface simulation

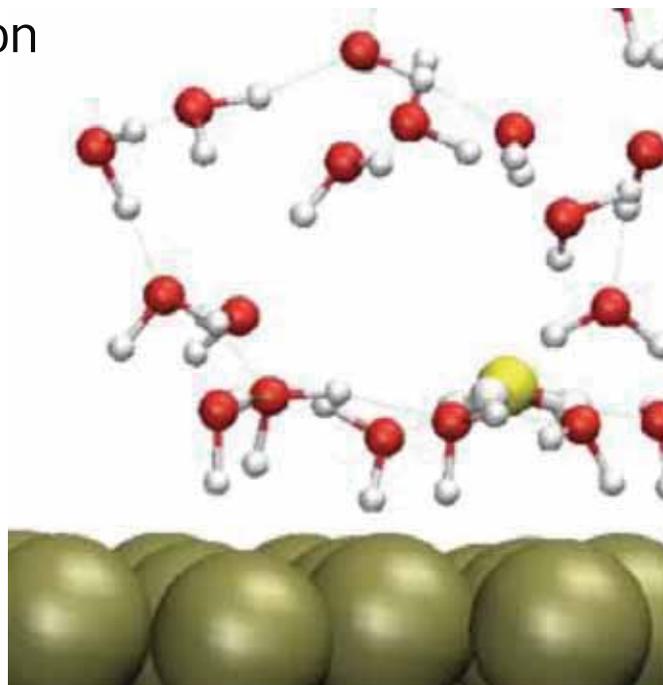
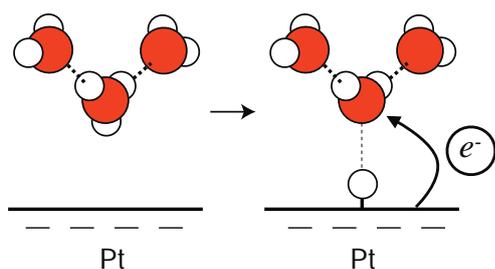
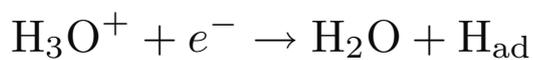


J. Phys. Soc. Jpn **77**, 024802 (2008)

29

# Electrochemical reaction

Hydrogen adsorption reaction



J. Phys. Soc. Jpn **77**, 024802 (2008)

$Q = -0.95$  (e/cell)

30

# Simulation platform for electrochemical interfaces

1. Strong electric field in Helmholtz layer

ESM method

Effective Screening Medium method  
Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006)

2. Bias potential control

Constant- $\mu$  method

Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012)

3. Screening in diffuse layer

ESM-RISM method

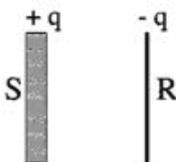
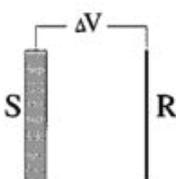
Reference Interaction Site Model

4. Origin of electrostatic potential

Phys. Rev. B **96**, 115429 (2017)

31

## Limitation of the original conventional DFT-MD

Mode	Scheme	Thermodynamic potential	Experimental realization
$N_e = \text{const}$		$F(T, V, N_e)$	Isolated capacitor
$\mu = \text{const}$		$\Omega(T, V, \mu)$	Electrochemistry (STM)

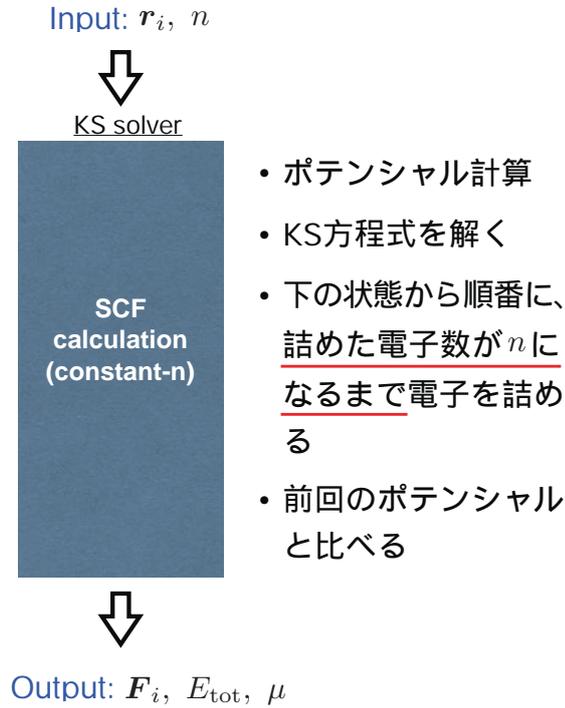
← conventional simulation

← experimental simulation

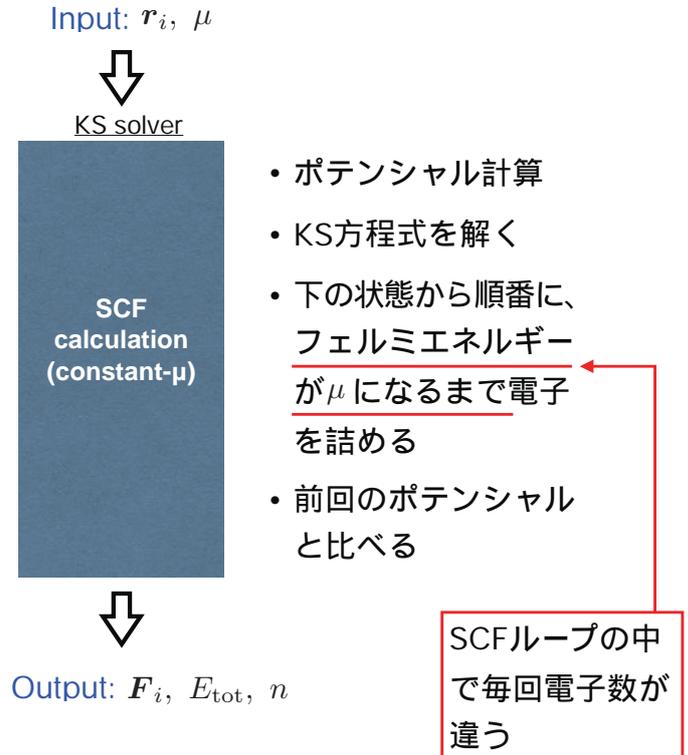
A. Lozovoi et al., JCP 115, 1661 (2001)

# Lozovoiらが提案した方法

## 通常のKS solver



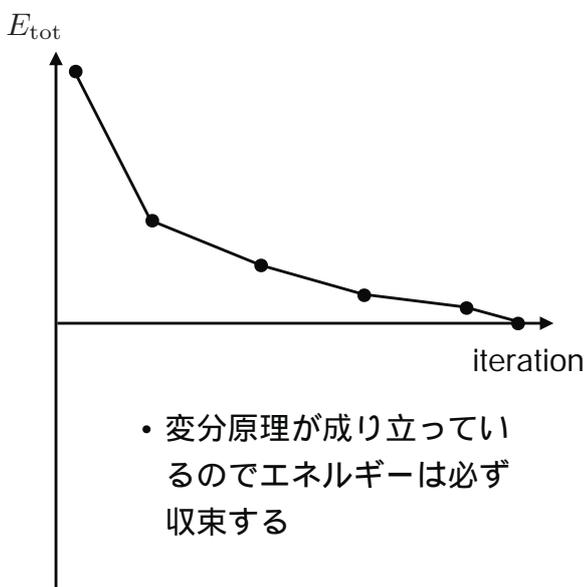
## Lozovoi's method



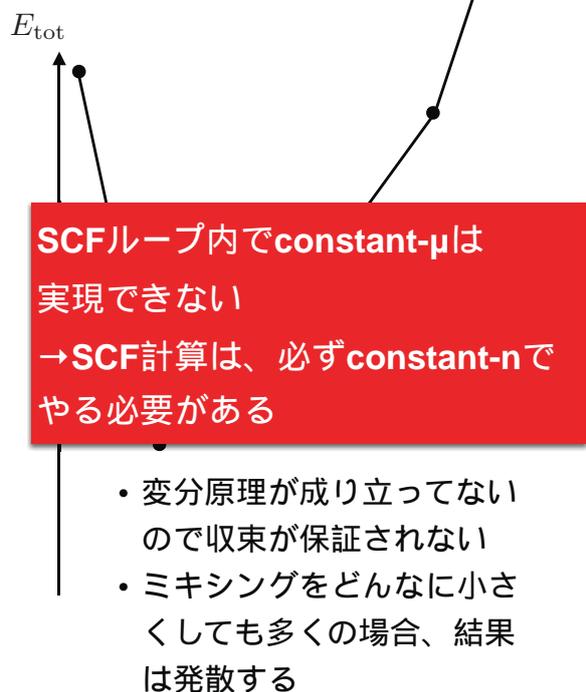
33

# Lozovoiらが提案した方法

## 通常のKS solver

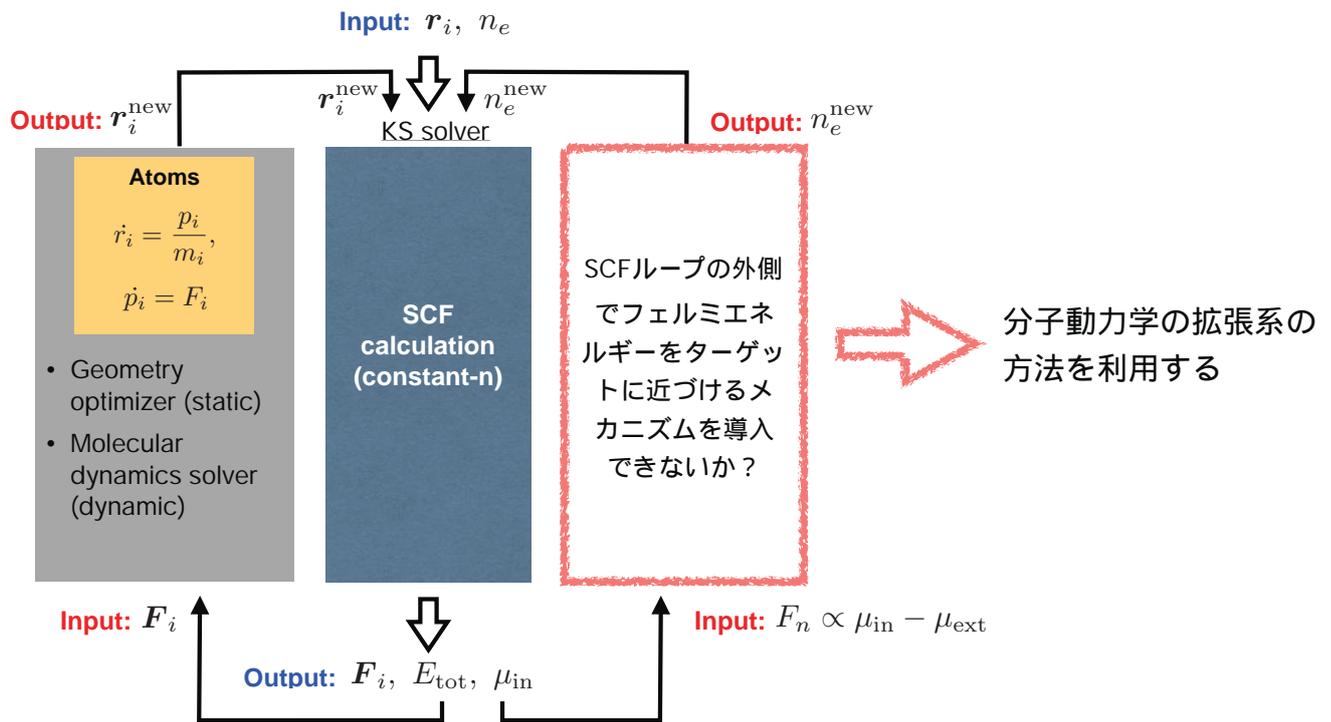


## Lozovoi's method



34  
-21-

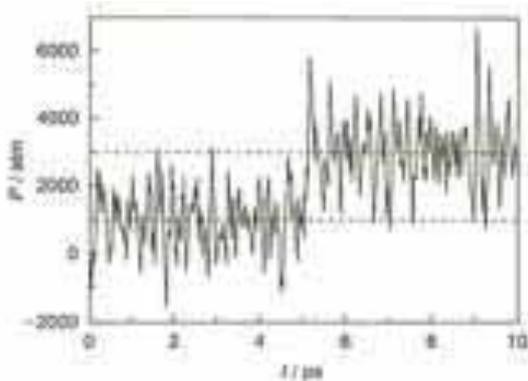
# どのようにconstant-nのSCFループでconstant-μ計算を実現できるか？



35

## 電子系のグランドカノニカルアンサンブル法

Conventional **NPT** MD simulation



$v_{\text{cell}}$  : Cell volume

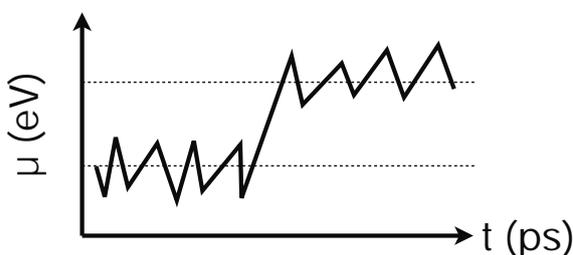
$M_{v_{\text{cell}}}$  : Fictitious mass for variable cell

$$\dot{v}_{\text{cell}} = \frac{P_{v_{\text{cell}}}}{M_{v_{\text{cell}}}}$$

$$\dot{P}_{v_{\text{cell}}} = P - P_{\text{ext}}$$

from Virial theorem

If we can introduce a fictitious motion for amount of charge  $n_e$ , we can realize **NVT $\mu_e$**  MD simulation

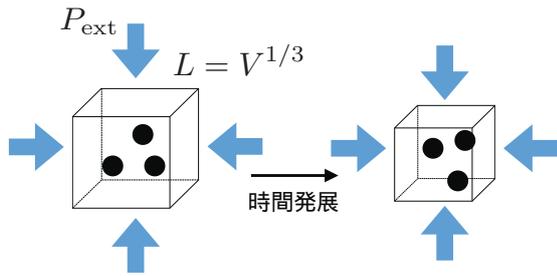


$$\dot{n}_{\text{cell}} = \frac{P_{n_{\text{cell}}}}{M_{n_{\text{cell}}}}$$

$$\dot{P}_{n_{\text{cell}}} = \mu - \mu_{\text{ext}}$$

36

# 定圧力手法 (Andersen法)



- セルの体積を運動の変数にする
- 簡単のために立方体のセルを考える。原子座標は  $\mathbf{r}_i = V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}_i$ , ( $0 \leq \tilde{r}_i \leq 1$ ) でスケールする。座標の時間微分は  $\dot{\mathbf{r}}_i = V^{1/3} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i$  と定義する。  $V$  の時間微分は無視

仮想的なLagrangianを導入

$$L_P = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i V^{2/3} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - E(\{V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}\}; \psi) + \frac{1}{2} W \dot{V}^2 - P_{\text{ext}} V$$

ここで、 $W$  はシミュレーションセルの仮想的な重さを表す。Euler-Lagrange方程式は

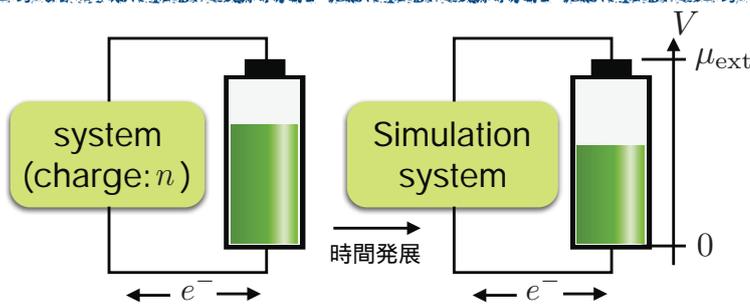
$$\begin{cases} m_i \ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = -V^{-2/3} \frac{\partial E(\{V^{1/3} \tilde{\mathbf{r}}\}; \psi)}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i} - \frac{2\dot{V}}{3V} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i \\ W \ddot{V} = \frac{1}{3V} \left[ \sum_i^N m_i V^{2/3} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \frac{\partial E(\{\mathbf{r}\}; \psi)}{\partial \mathbf{r}_i} \right] - P_{\text{ext}} \end{cases}$$

セル内の瞬間的な内圧  $P_{\text{in}}$   
(Virial定理)

となる。

37 H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980)

# 定電位手法



- 系の電荷量 ( $n$ ) を運動の変数とする
- Potentiostatを接続し、systemの電位を  $\mu_{\text{ext}}$  に保つ

仮想的なLagrangianを導入

$$L_\mu = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - E(\{\mathbf{r}\}; \psi) + \frac{1}{2} M \dot{n}^2 - (-\mu_{\text{ext}} n)$$

ここで、 $M$  は電荷量の仮想的な重さを表す。Euler-Lagrange方程式は

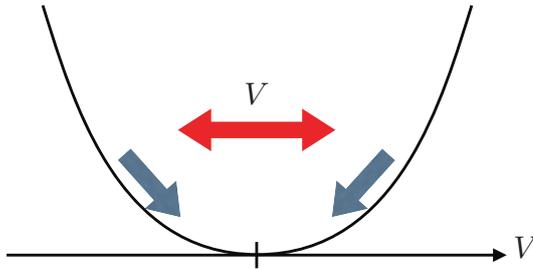
$$\begin{cases} m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \frac{\partial E(\{\mathbf{r}_i\}; \psi)}{\partial \mathbf{r}_i} \\ M \ddot{n} = - \left( \frac{\partial E(\{\mathbf{r}_i\}; \psi)}{\partial n} - \mu_{\text{ext}} \right) \end{cases}$$

瞬間的な電子系の電位  $\mu_{\text{in}}$

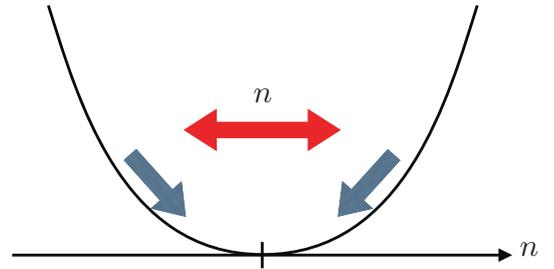
となる。

N. Bonnet et al., Phys. Rev. Lett. 109, 266101 (2012)

### 定圧力手法



### 定電位手法



示量変数

$$-\delta V \quad V_0 \quad \delta V$$

示強変数

$$P_{in} > P_{ext} \quad P_{in} = P_{ext} \quad P_{in} < P_{ext}$$

平均値

$$P_{ext} = \langle P_{in} \rangle$$

平衡状態に  
おいて線形化

$$W\ddot{V} = P_{in} - P_{ext} \\ \rightarrow W\delta\ddot{V} \simeq -\frac{B}{V_0}\delta V$$

feedback機構が働き平均値の周りを振動する

$$-\delta n \quad n_0 \quad \delta n$$

$$\mu_{in} < \mu_{ext} \quad \mu_{in} = \mu_{ext} \quad \mu_{in} > \mu_{ext}$$

$$\mu_{ext} = \langle \mu_{in} \rangle$$

$$M\ddot{n} = \mu_{in} - \mu_{ext} \\ \rightarrow M\delta\ddot{n} \simeq -\frac{1}{C}\delta n$$

$$\text{体積弾性率} : B = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V}$$

$$\text{キャパシタンス} : \frac{1}{C} = \frac{\partial \mu}{\partial n}$$

39

熱浴 ( 能勢-Hoover熱浴 ) を接続することによりそれぞれ統計集合を実現できる

圧力集合

グランドカノニカル集合 ( 電子系 )

$$\text{分配関数 } Y = \iiint \exp [-(\mathcal{H} + P_{ext}V)/k_B T] d\mathbf{r}d\mathbf{q}dV \quad \Xi_\mu = \iiint \exp [-(\mathcal{H} - \mu_{ext}n)/k_B T] d\mathbf{r}d\mathbf{q}dn$$

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \mathbf{r}_i^2 + E(\{\mathbf{r}\}; \psi) \quad \mathcal{H} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \mathbf{r}_i^2 + E(\{\mathbf{r}\}; \psi)$$

圧縮率

揺らぎから  
計算可能な量

$$\kappa = -\frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P_{ext}} = \frac{\langle \delta V^2 \rangle}{k_B T \langle V \rangle}$$

キャパシタンス

$$C = \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu_{ext}} = \frac{\langle \delta n^2 \rangle}{k_B T}$$

**補足**  $Z_n = \iint \exp [-\beta \mathcal{H}] d\mathbf{r}d\mathbf{q}$  とすると  $\Xi = \int Z_n \exp [\beta \mu_{ext} n] dn$  となる。

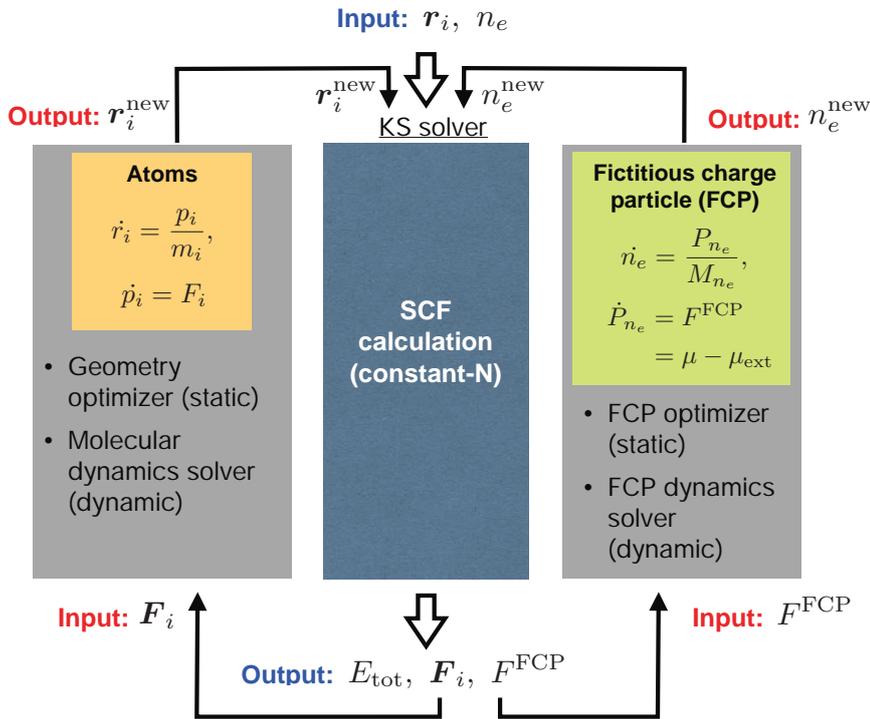
$$\langle n \rangle = \frac{\int n Z_n \exp [\beta \mu_{ext} n] dn}{\Xi} \text{ より、} \quad \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial \mu_{ext}} = \beta \frac{\int n^2 Z_n \exp [\beta \mu_{ext} n] dn}{\Xi} - \beta \frac{\left( \int n Z_n \exp [\beta \mu_{ext} n] dn \right)^2}{\Xi^2}$$

$$= \beta (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2) = \beta \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle = \beta \langle \delta n^2 \rangle$$

40

-24-

# How to realize constant- $\mu$ system



- Fictitious charge particle (FCP) is introduced with fictitious mass.
- For static calculation, FCP is optimized by line minimization scheme. We can obtain the grand potential.
- For MD simulation, FCP is evolved by equation of motion for FCP. We can obtain the grand canonical ensemble.
- FCP is updated at each atomic step. (e.g., Geometry optimization step, MD step)

Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012)

41

## Test calculation (Pt-H<sub>2</sub>O interface)

constant-N

$$T_{\text{atom}} = 353 \text{ K}$$

$$Q = 0.35 \text{ (e/cell)}$$

constant- $\mu$

$$\mu_{\text{ext}} = -6.0 \text{ eV}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

$$M_{n_e} = 300 \text{ cm}^{-1}$$

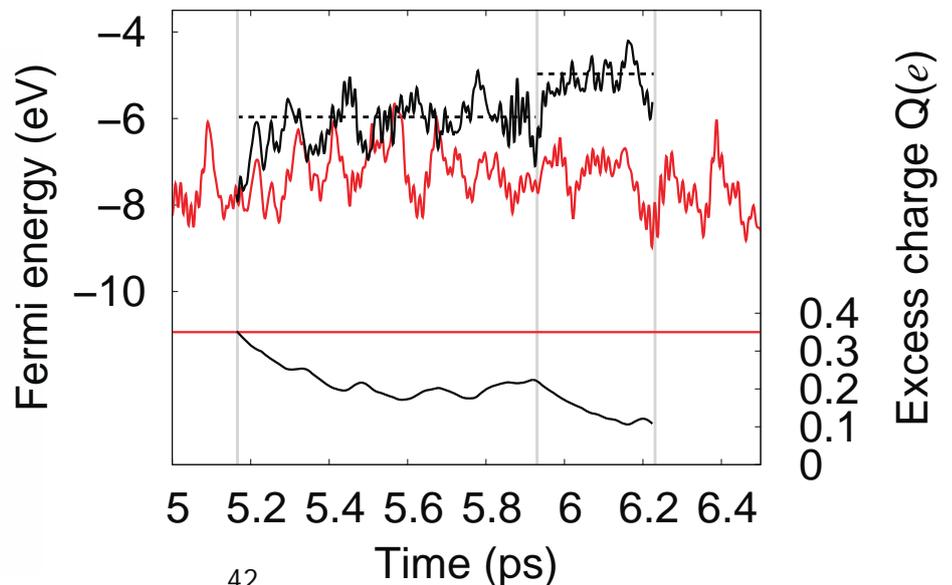
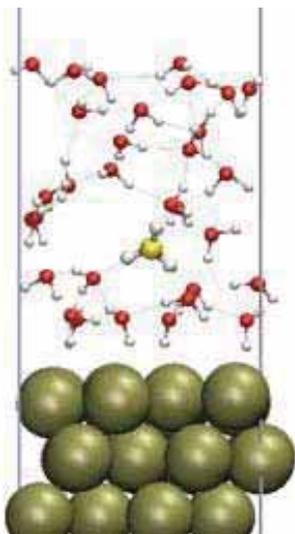
$$M_{\xi_e} = 100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\mu_{\text{ext}} = -4.9 \text{ eV}$$

$$T = 300 \text{ K}$$

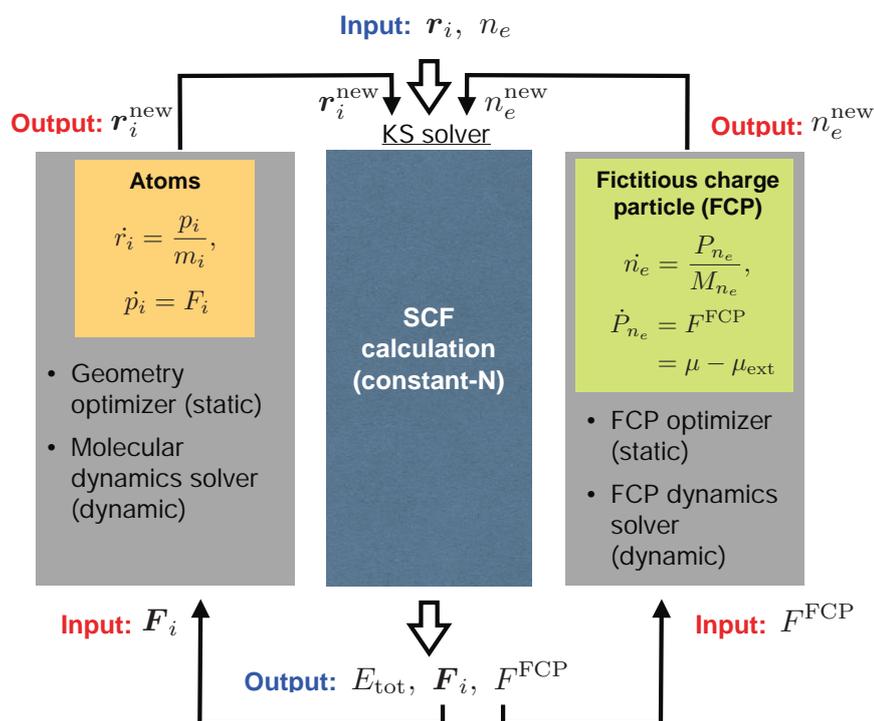
$$M_{n_e} = 300 \text{ cm}^{-1}$$

$$M_{\xi_e} = 100 \text{ cm}^{-1}$$



42  
-25-

# How to realize constant- $\mu$ system

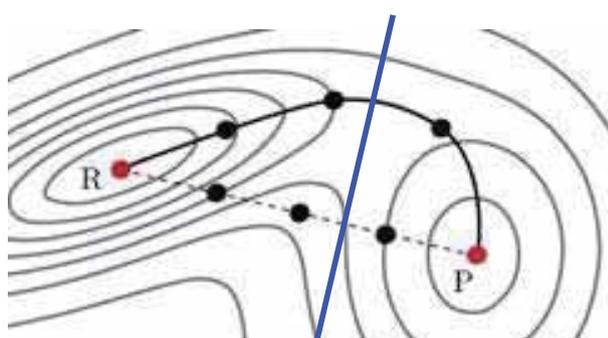


- Fictitious charge particle (FCP) is introduced with fictitious mass.
- For static calculation, FCP is optimized by line minimization scheme. We can obtain the grand potential.
- For MD simulation, FCP is evolved by equation of motion for FCP. We can obtain the grand canonical ensemble.
- FCP is updated at each atomic step. (e.g., Geometry optimization step, MD step)

Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012)

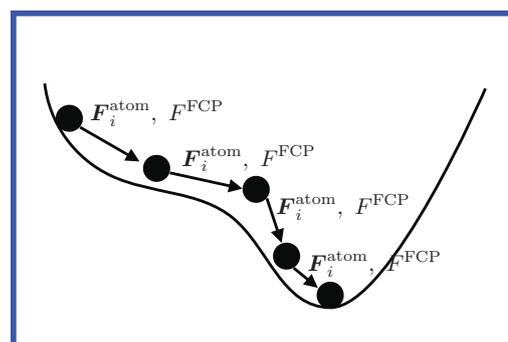
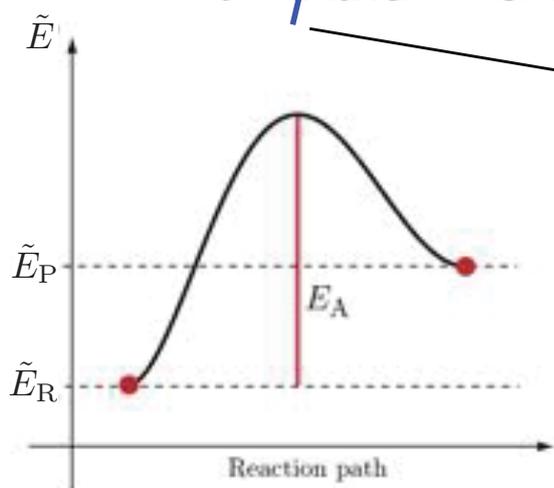
43

# NEB method in $\tilde{E}$ -space



Searching the minimum energy path (MEP) using NEB with constant- $\mu$

Constrained geometry optimisation on hyperplane in  $\tilde{E}$ -space



FCP is also updated at each atomic step.  
 $\Rightarrow$  no additional calculation cost

44

-26-

# Generalized force acting on atoms & FCP

Minimize  $\tilde{E}$  instead of the total energy  $E$

$$\tilde{E} = E - \mu_{\text{ext}}n$$

$\tilde{E}$  includes the potential  $\mu_{\text{ext}}n$  derived from an external potentiostat.  
Force acting on atoms

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i}$$

Force acting on FCP

$$F^{\text{FCP}} = -\frac{\partial \tilde{E}}{\partial n} = -(\mu - \mu_{\text{ext}})$$

We need to consider the generalized force acting on atoms & FCP to optimize the geometry and  $\mu$ .

45

## Simulation platform for electrochemical interfaces

1. Strong electric field in Helmholtz layer

ESM method  
Effective Screening Medium method  
Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006)

2. Bias potential control

Constant- $\mu$  method  
Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012)

3. Screening in diffuse layer

ESM-RISM method  
Reference Interaction Site Model

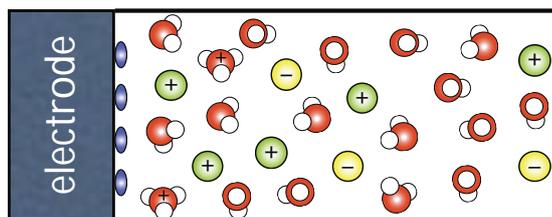
4. Origin of electrostatic potential

Submitted to Phys. Rev. B

46  
-27-

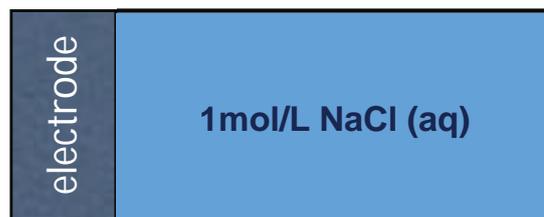
# Simulation platform for electrochemical interfaces

## • Explicit solvation model



- All atom calculation
- BOMD, CPMD, ...

## • Implicit solvation model



- Classical liquid theory
- JDFTx, ENVIRON, PCM, ...

3. Screening in diffuse layer

ESM-RISM method

Reference Interaction Site Model

4. Origin of electrostatic potential

S. Nishihara and MO, PRB **96**, 115429 (2017)

47

# Simulation platform for electrochemical interfaces

Why do we:

- give up to keep going with all-atom MD simulation?
- introduce the classical liquid theory (implicit solvent theory)?

3. Screening in diffuse layer

ESM-RISM method

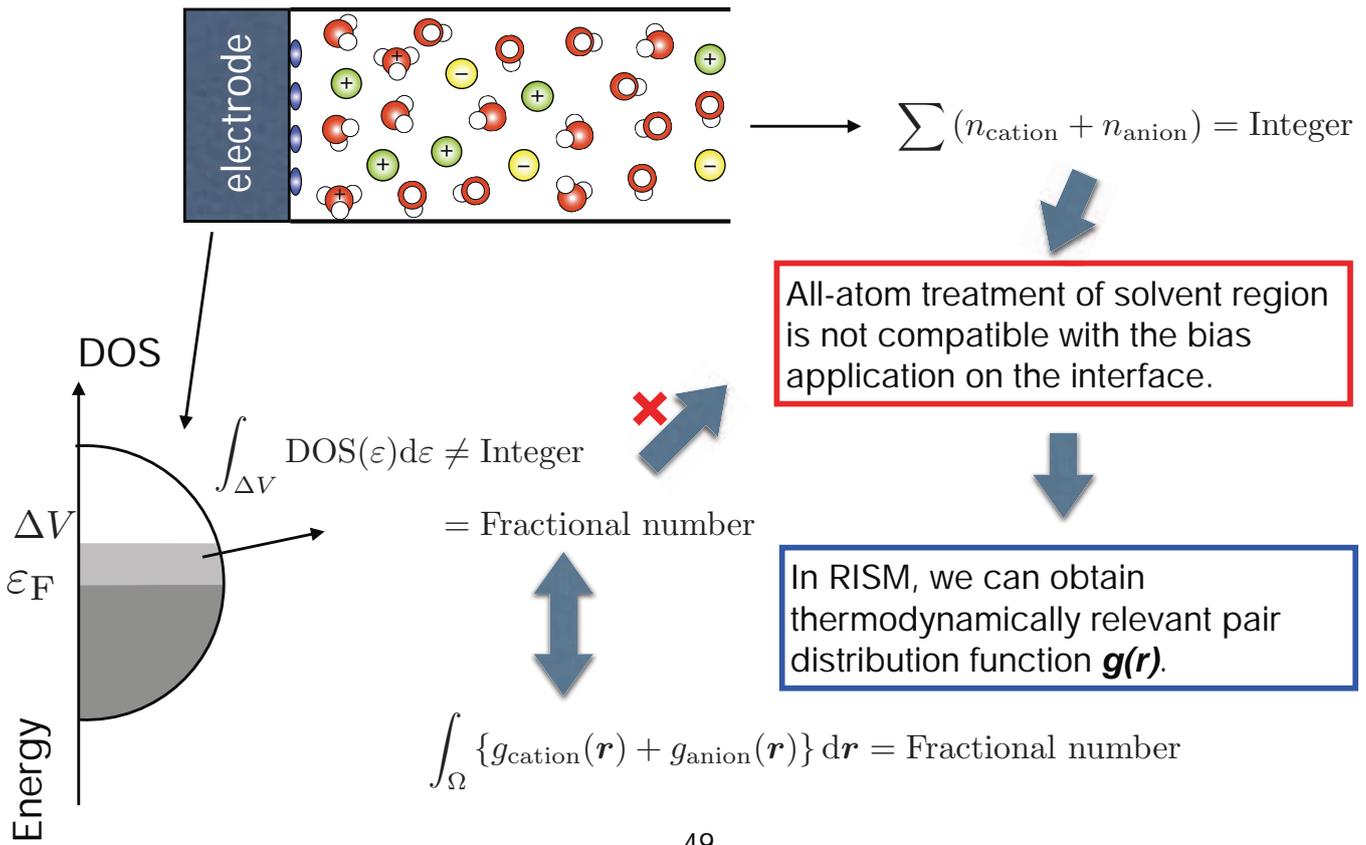
Reference Interaction Site Model

4. Origin of electrostatic potential

S. Nishihara and MO, PRB **96**, 115429 (2017)

48  
-28-

# All-atom simulation vs. RISM (Explicit solvation vs. Implicit solvation)

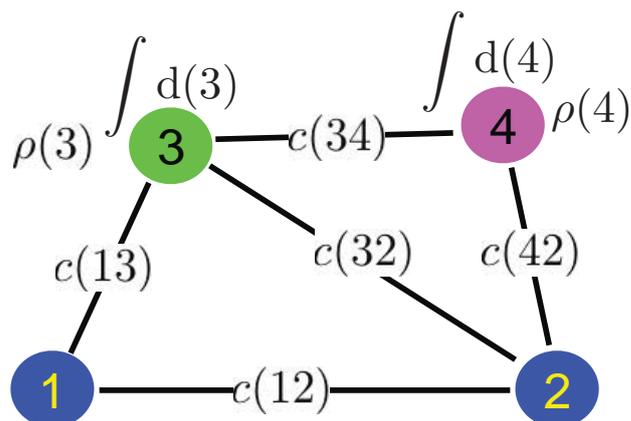


## What is the RISM theory?

### Ornstein-Zernike equation

$$\begin{cases} h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_3 c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho(\mathbf{r}_3) h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) \\ h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1 \end{cases}$$

$$h(12) = c(12) + \int d(3) c(13) \rho(3) c(32) + \int d(3) d(4) c(13) \rho(3) c(34) \rho(4) c(42) \dots$$



# 1D-RISM

## 1D-RISM equation

$$\begin{cases} h_{\alpha\gamma}(r) = \sum_{\mu\nu} \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \omega_{\alpha\mu}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) c_{\mu\nu}(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) \chi_{\nu\gamma}(r'') \\ \omega_{\alpha\mu}(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - l_{\alpha\mu}) \\ \chi_{\nu\gamma}(r) = \omega_{\nu\gamma}(r) + \rho_{\gamma} h_{\nu\gamma}(r) \end{cases}$$

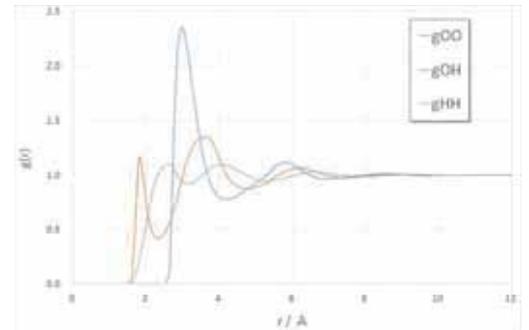
## Closure relation (Kovalenco-Hirata)

$$g_{\alpha\gamma}(r) = \begin{cases} \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}(r) + h_{\alpha\gamma}(r) - c_{\alpha\gamma}(r)] & \text{for } g_{\alpha\gamma} \leq 1 \\ 1 - \beta u_{\alpha\gamma}(r) + h_{\alpha\gamma}(r) - c_{\alpha\gamma}(r) & \text{for } g_{\alpha\gamma} > 1 \end{cases}$$

## Interaction between atomic sites (Lennard-Jones + Coulomb)

$$\begin{cases} u_{\alpha\gamma}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_{\alpha} q_{\gamma}}{r} \\ \epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha} \epsilon_{\gamma}} \\ \sigma_{\alpha\gamma} = \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\gamma}}{2} \end{cases}$$

51

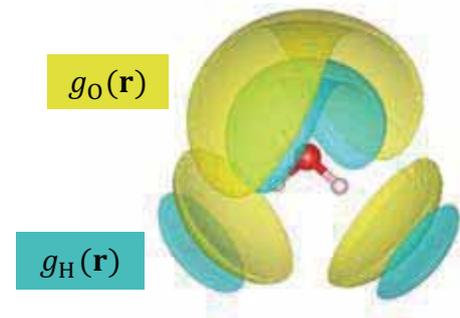


# 3D-RISM

## 3D-RISM equation

$$\begin{cases} \chi_{\nu\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\nu\gamma}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}} \\ h_{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} \int d\mathbf{r}' c_{\nu}(\mathbf{r}') \chi_{\nu\gamma}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \end{cases}$$

From 1D-RISM



## Closure relation (Kovalenco-Hirata)

$$g_{\gamma}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \exp[-\beta u_{\gamma}(\mathbf{r}) + h_{\gamma}(\mathbf{r}) - c_{\gamma}(\mathbf{r})] & \text{for } g_{\gamma} \leq 1 \\ 1 - \beta u_{\gamma}(\mathbf{r}) + h_{\gamma}(\mathbf{r}) - c_{\gamma}(\mathbf{r}) & \text{for } g_{\gamma} > 1 \end{cases}$$

## Interaction between atomic sites (Lennard-Jones + Coulomb)

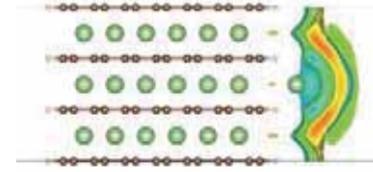
$$u_{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_A 4\epsilon_{\gamma A} \left[ \left( \frac{\sigma_{\gamma A}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\gamma A}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right)^6 \right] + \int d\mathbf{r}' \frac{q_{\gamma} \rho_{DFT}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

52  
-30-

# Laue-RISM

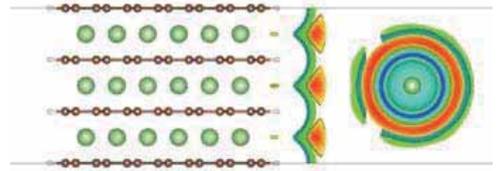
Laue-RISM equation From 1D-RISM

$$\begin{cases} \chi_{\nu\gamma}(\mathbf{g}_{\parallel}, z' - z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dg_z \chi_{\nu\gamma}(g) e^{ig_z(z' - z)} \\ h_{\gamma}(\mathbf{g}_{\parallel}, z) = \sum_{\nu} \int dz' c_{\nu}(\mathbf{g}_{\parallel}, z') \chi_{\nu\gamma}(\mathbf{g}_{\parallel}, z' - z) \end{cases}$$



Closure relation (Kovalenco-Hirata)

$$g_{\gamma}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \exp[-\beta u_{\gamma}(\mathbf{r}) + h_{\gamma}(\mathbf{r}) - c_{\gamma}(\mathbf{r})] & \text{for } g_{\gamma} \leq 1 \\ 1 - \beta u_{\gamma}(\mathbf{r}) + h_{\gamma}(\mathbf{r}) - c_{\gamma}(\mathbf{r}) & \text{for } g_{\gamma} > 1 \end{cases}$$

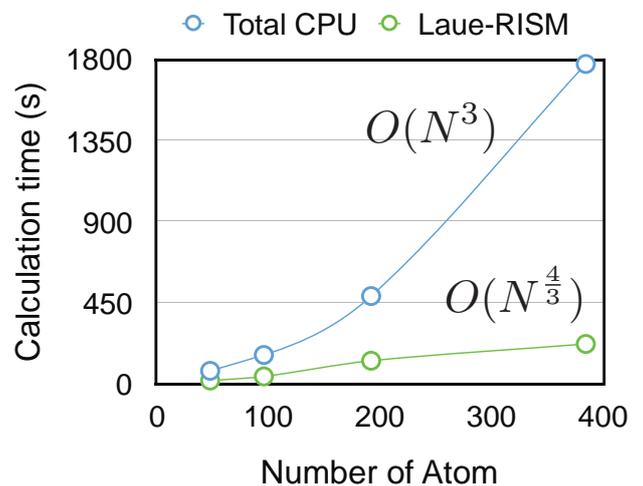
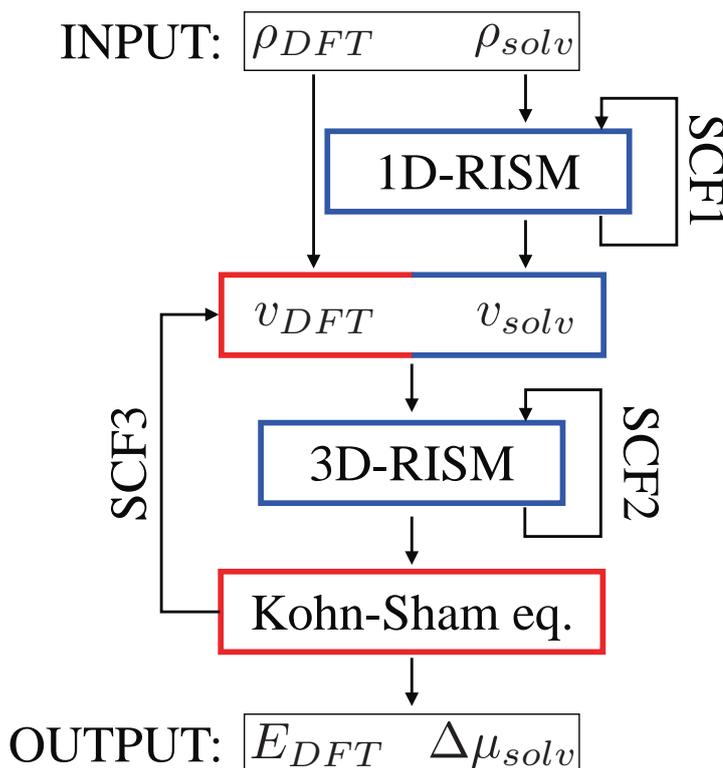


Interaction between atomic sites  
(Lennard-Jones + Coulomb)

$$u_{\gamma}(\mathbf{r}) = \sum_A 4\epsilon_{\gamma A} \left[ \left( \frac{\sigma_{\gamma A}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\gamma A}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right)^6 \right] + \int d\mathbf{r}' G^{\text{ESM}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\text{DFT}}(\mathbf{r}')$$

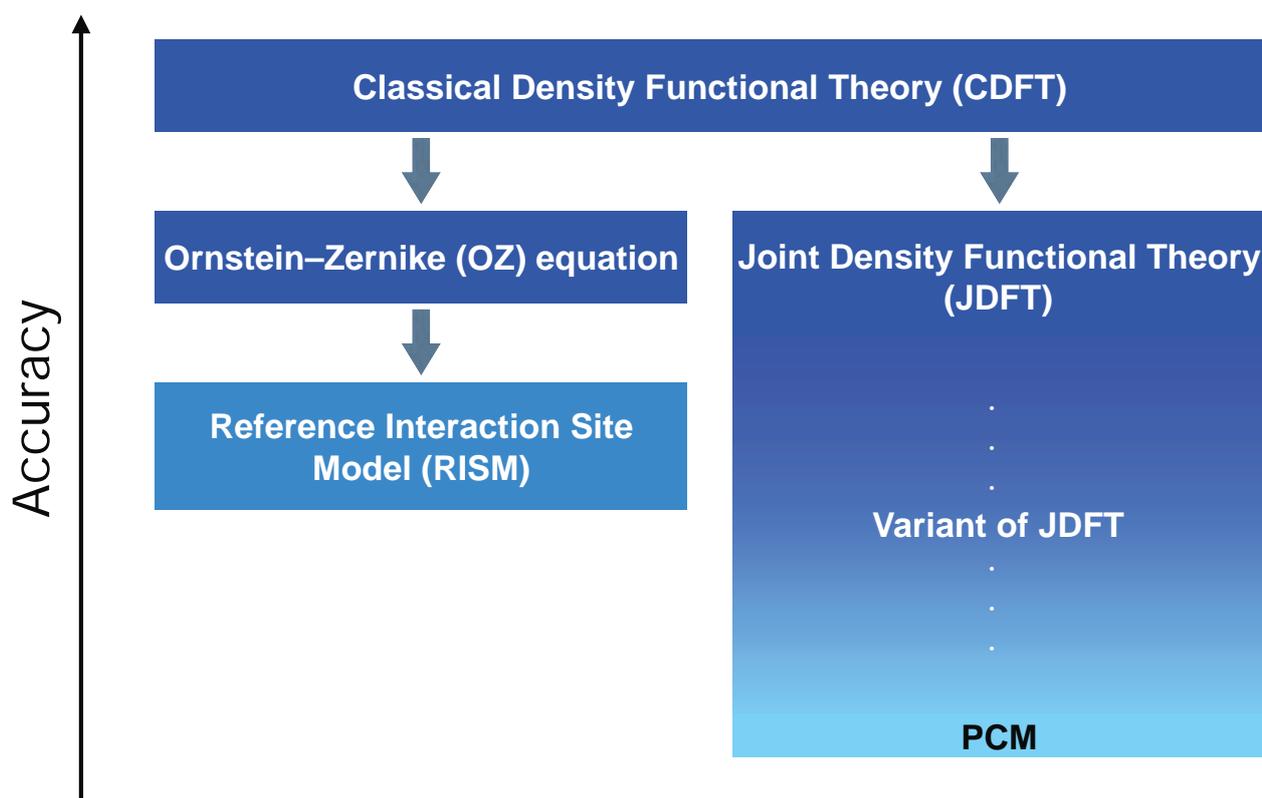
53

## ESM-RISMの手順・コスト



54  
-31-

# Implicit solvation models



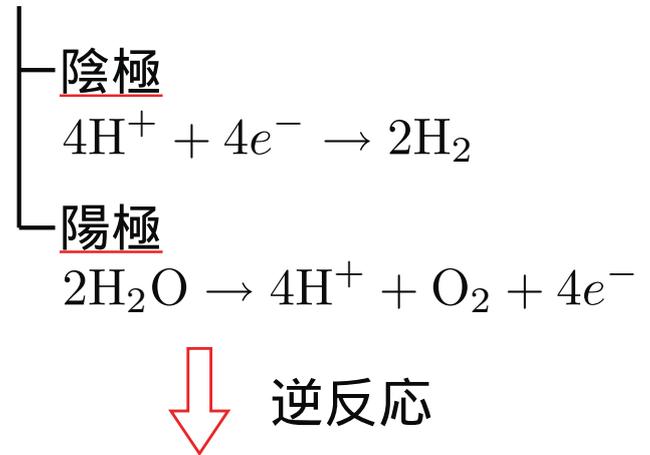
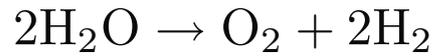
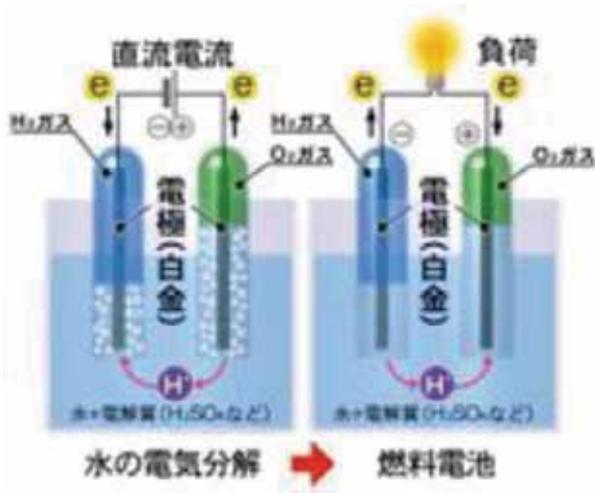
55

## 本日のアウトライン

- 電気化学界面シミュレーション技術の歴史
- シミュレーション技術
  - Effective screening medium (ESM) method
  - Constant bias potential (constant- $\mu$ ) method
  - DFT/RISM hybrid (ESM-RISM) method
- 応用例
  - Hydrogen evolution reaction (HER)
  - CV curve of oxygen reduction/oxygen evolution reaction (ORR/OER)
  - Proof test & Li insertion into graphite electrode

56  
-32-

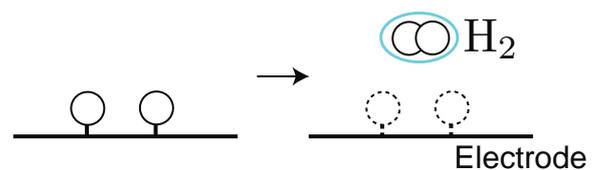
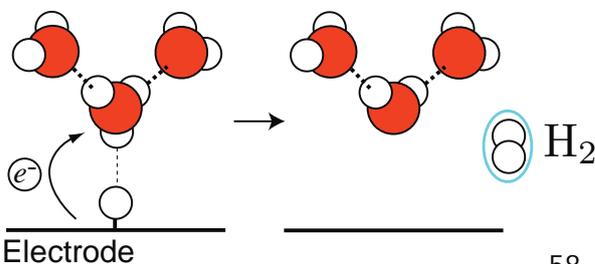
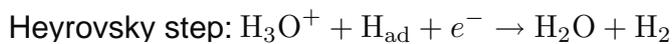
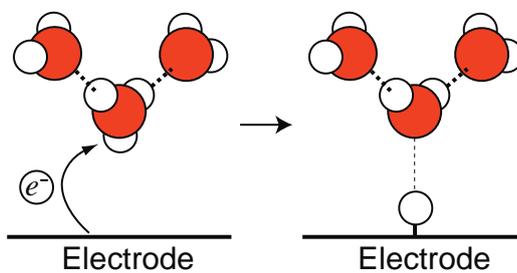
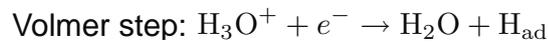
# 水の電気分解 / 燃料電池反応



## 燃料電池

57

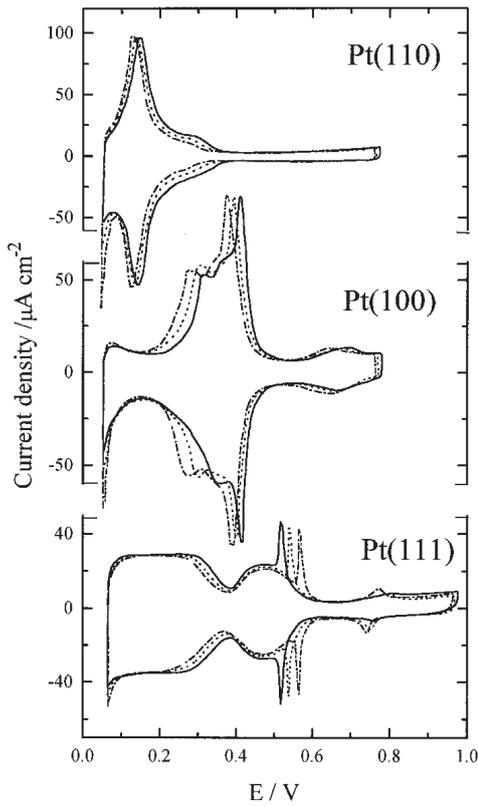
# 水の電気分解 / 燃料電池反応



58  
-33-

# 面方位で異なる反応

## HER



電位：標準水素電極(SHE)基準



Pt(hkl)	mechanism rds
Pt(110)	Tafel-Volmer
Pt(100)	Heyrovsky-Volmer
Pt(111)	Tafel-Volmer, Heyrovsky-Volmer

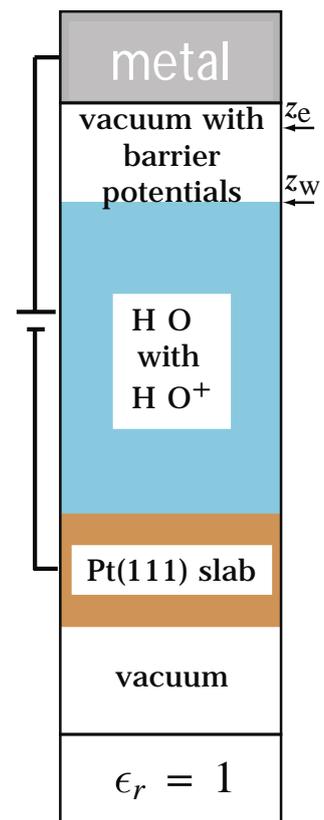
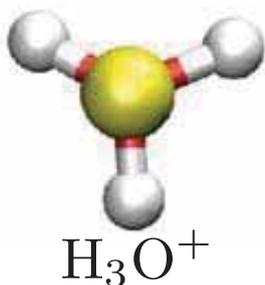
Markovic et al., J. Phys. Chem. B 101, 5405 (1997)

- 1) J. Barber, et al., J. Electroanal. Chem 446, 125 (1998)
- 2) B. E. Conway and G. Jerkiewicz, Electrochim. Acta 45, 4075 (2000)
- 3) M. C. Tavares, et al., Electrochim. Acta, 46, 4359 (2001)
- 4) K. Kunimatsu, et al., Chem. Phys. Lett. 401, 451 (2005)

59

# Volmer反応のシミュレーション

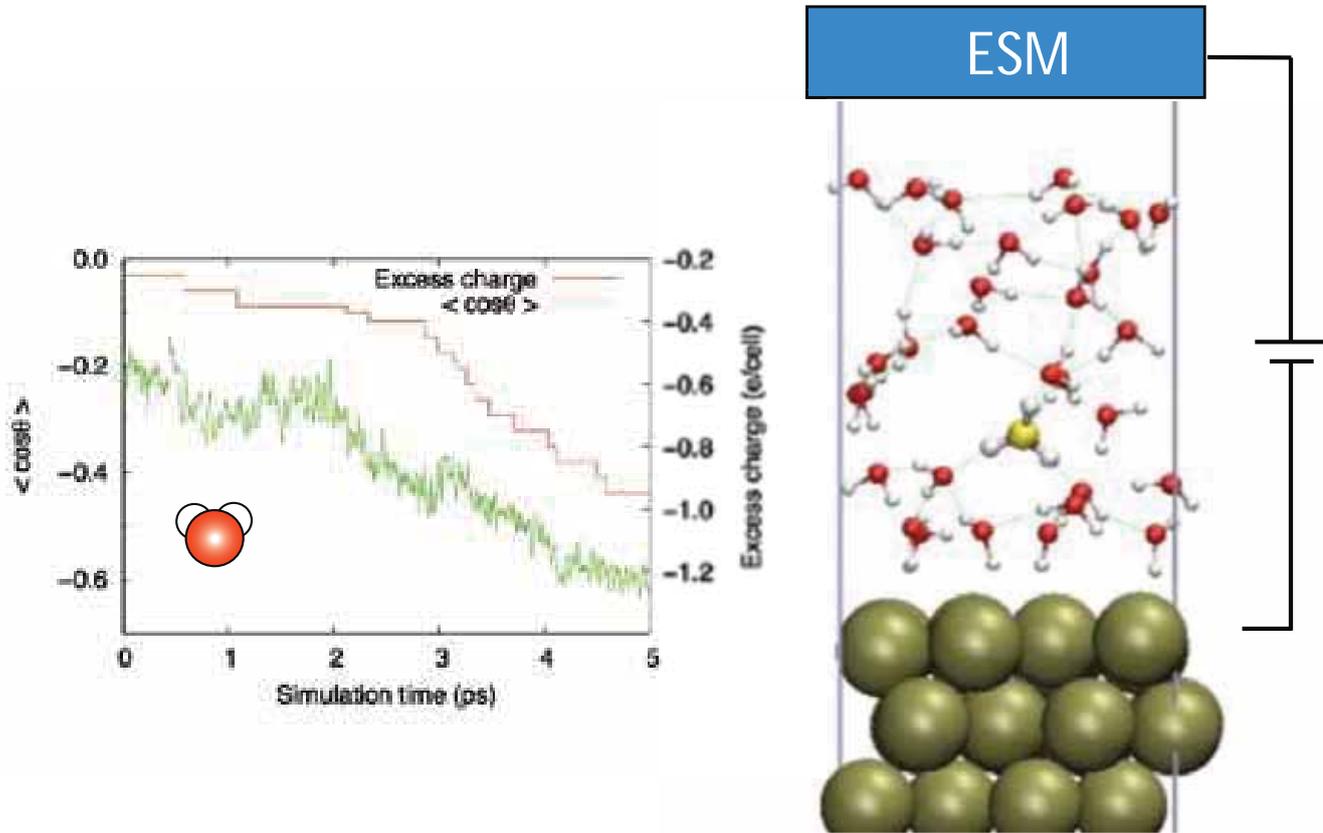
- ▶ 32 water molecules
- ▶ 36 Pt atoms (3-layers)
- ▶ GGA-PBE
- ▶ Plane wave - Ultrasoft pp
- ▶ Temperature: 80°C



MO et al., J. Phys Soc. Jpn. 77, 024802 (2008)

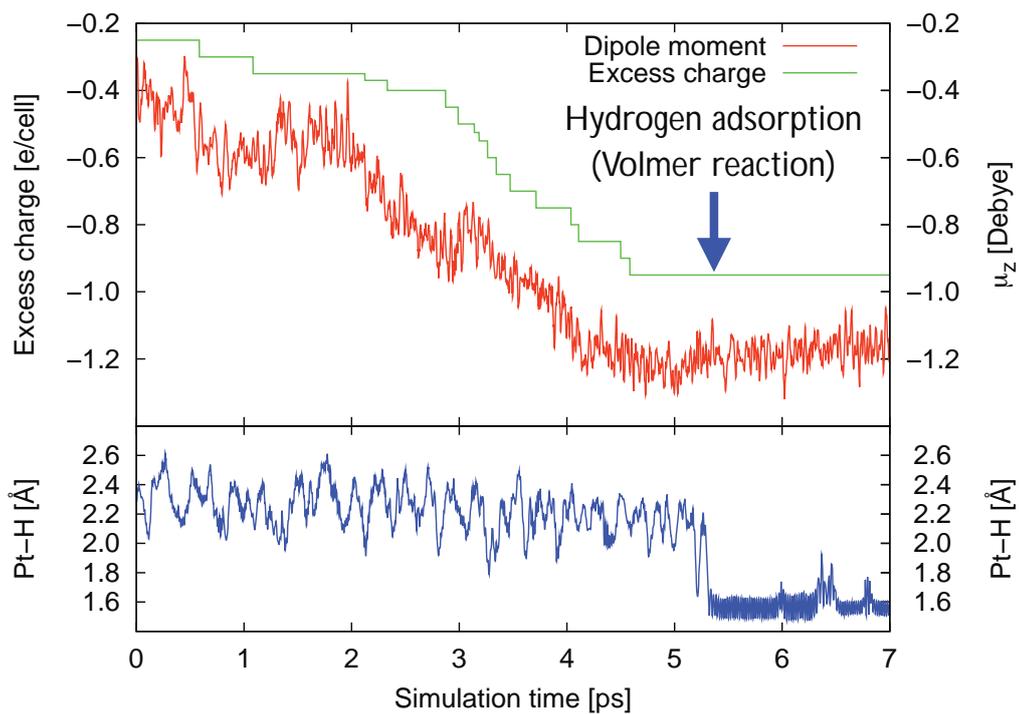
60  
-34-

# ESM法を用いたシミュレーションの様子



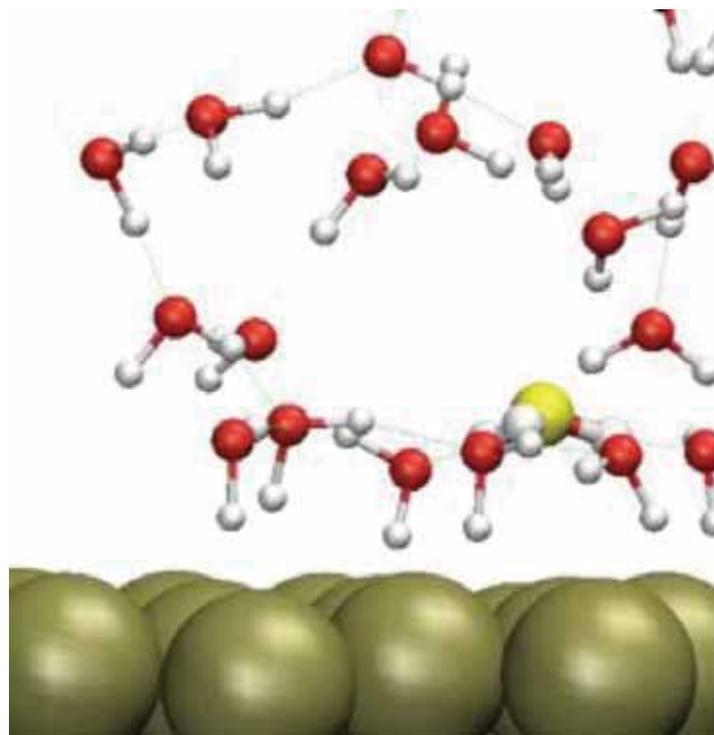
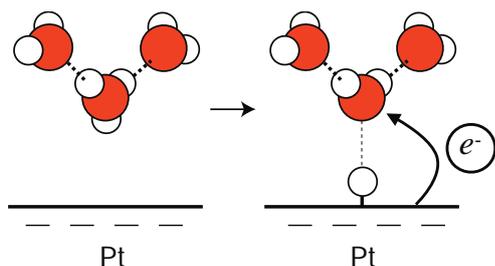
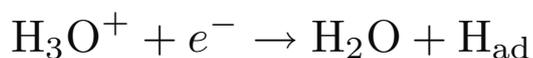
61

# Volmer反応のシミュレーション



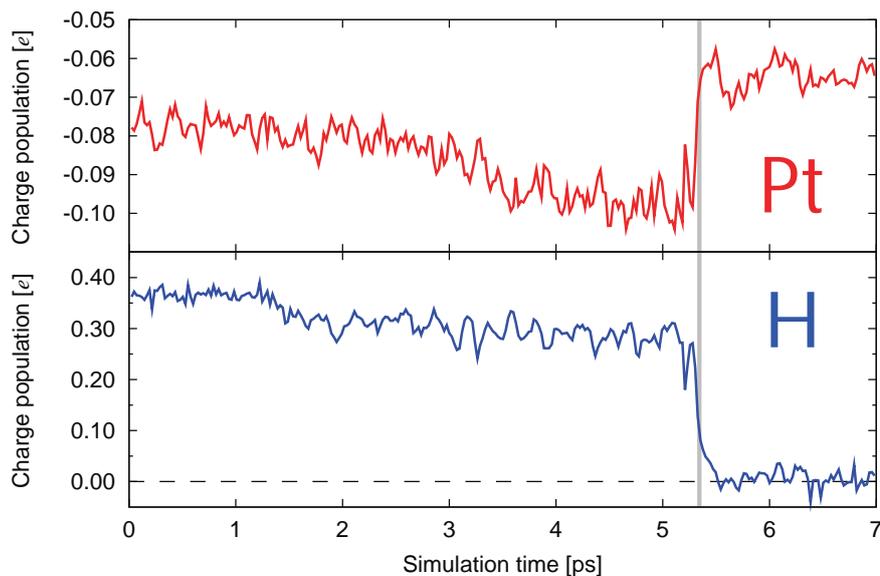
62  
-35-

# Volmer反応のシミュレーション



63

## Charge transfer – population analysis –

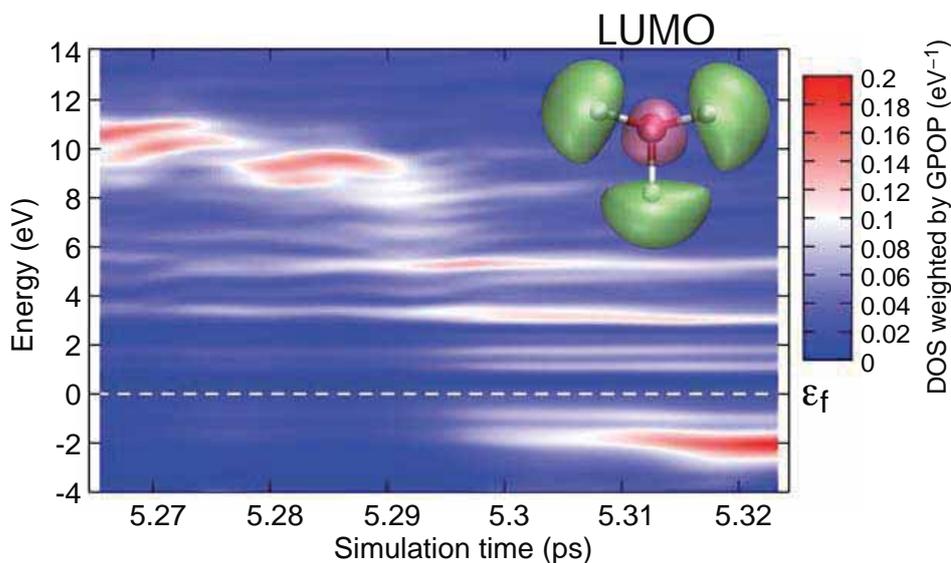
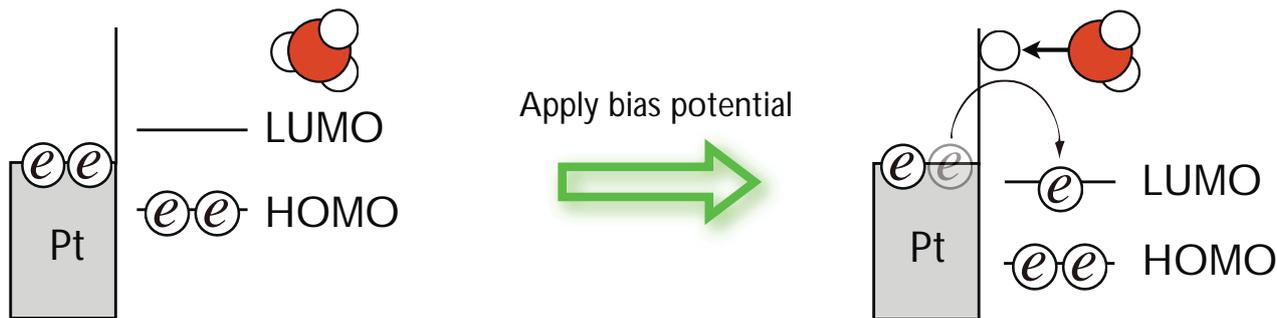


Population of top most Pt layer averaged by number of Pt atoms

Population of the adsorbed hydrogen atom.

- Charge population of the Pt layer gradually decreases before the reaction and suddenly increases at the reaction.
- Charge population of the hydrogen atom slightly decreases before the reaction and suddenly decreases at adsorption

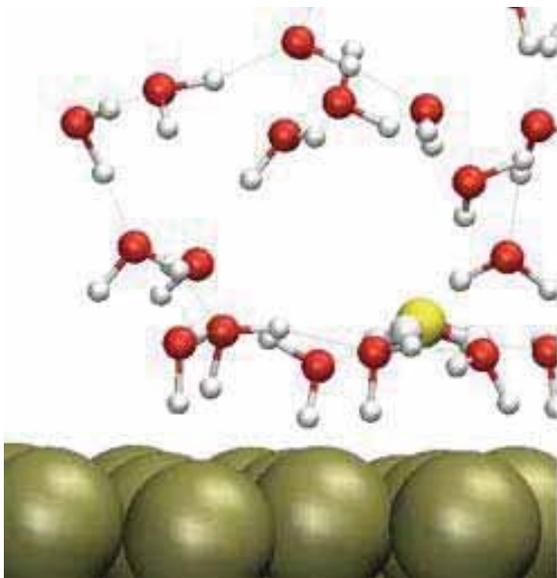
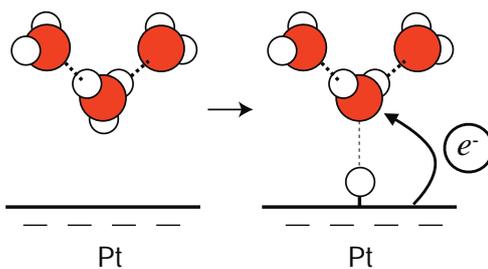
# Electron transfer from Pt to hydronium ion



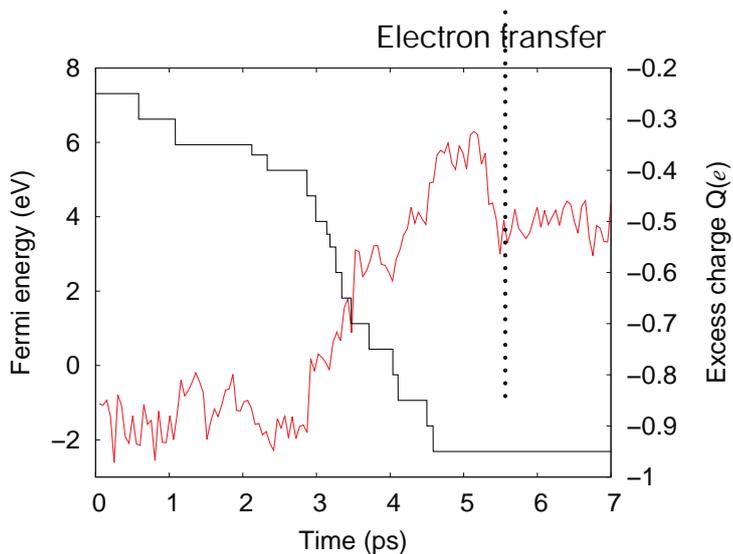
65

## なぜ電位コントロールが必要？

Hydrogen adsorption reaction



$Q = -0.95$  (e/cell)



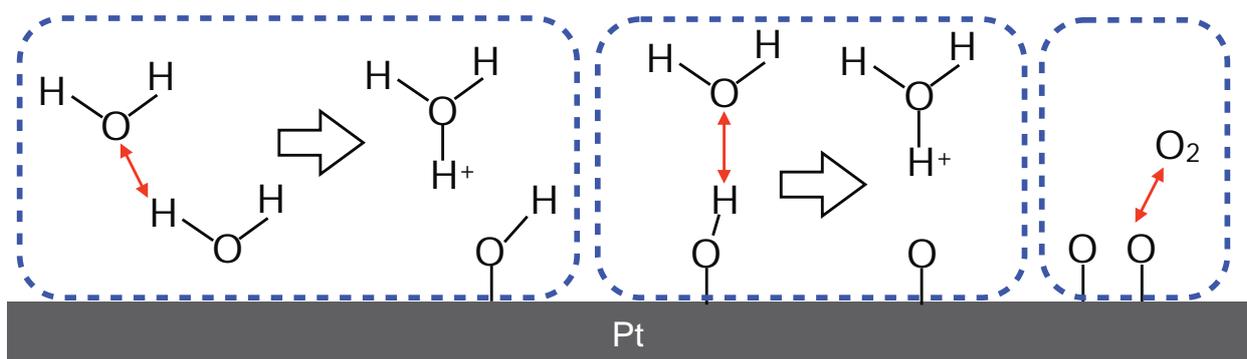
66  
-37-

# 本日のアウトライン

- 電気化学界面シミュレーション技術の歴史
- シミュレーション技術
  - Effective screening medium (ESM) method
  - Constant bias potential (constant- $\mu$ ) method
  - DFT/RISM hybrid (ESM-RISM) method
- 応用例
  - Hydrogen evolution reaction (HER)
  - CV curve of oxygen reduction/oxygen evolution reaction (ORR/OER)
  - Proof test & Li insertion into graphite electrode

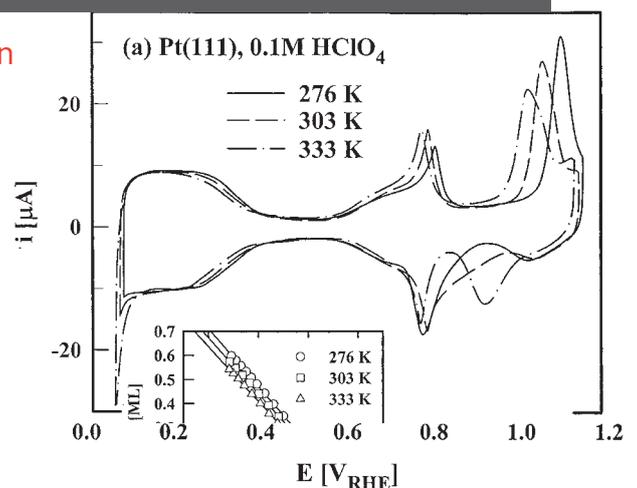
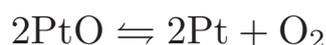
67

## Simulation of cyclic voltammetry of Pt(111) surface



↪ : Constraint for Blue-moon ensemble calculation

### ORR/OER reaction



# I-V characteristic

✓What do we need to simulate the I-V characteristic:

- Nernst equation

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$$

- Butler-Volmer equation

$$j = j_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha \eta}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{(1-\alpha)\eta}{RT} \right) \right\}$$

$$j_0 = k \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

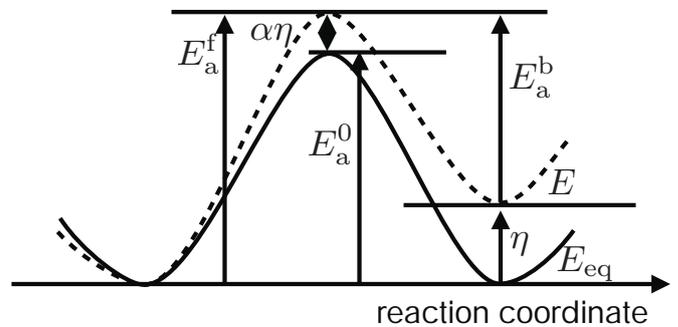
(Eyring theory)  $\rightarrow \frac{k_B T}{h} \sim 245 \text{ cm}^{-1}$

- Diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$\rightarrow$  from experiment, MD...

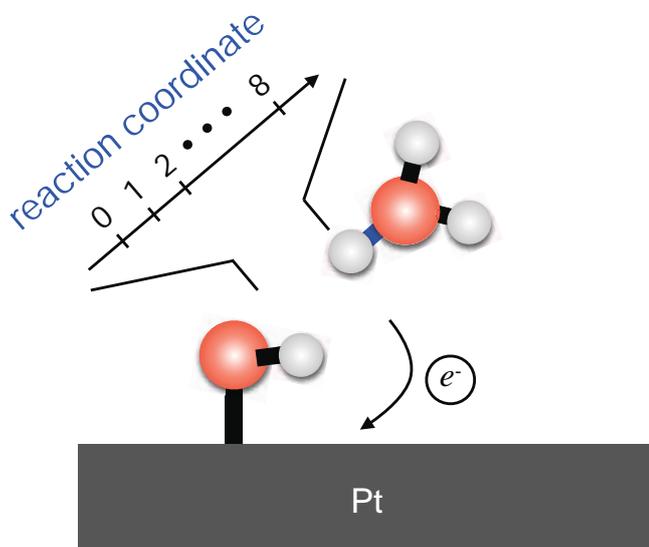
## kinetic model



$E$  : electrode potential     $E_a^b$  : activation energy of backward reaction  
 $E_{\text{eq}}$  : equilibrium potential  
 $E_a^0$  : activation energy at equilibrium     $\eta$  : over potential  
 $E_a^f$  : activation energy of forward reaction     $\alpha$  : symmetry factor

69

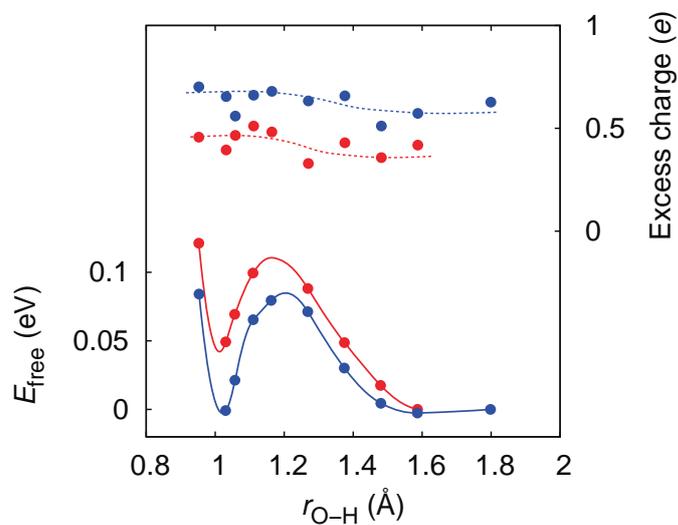
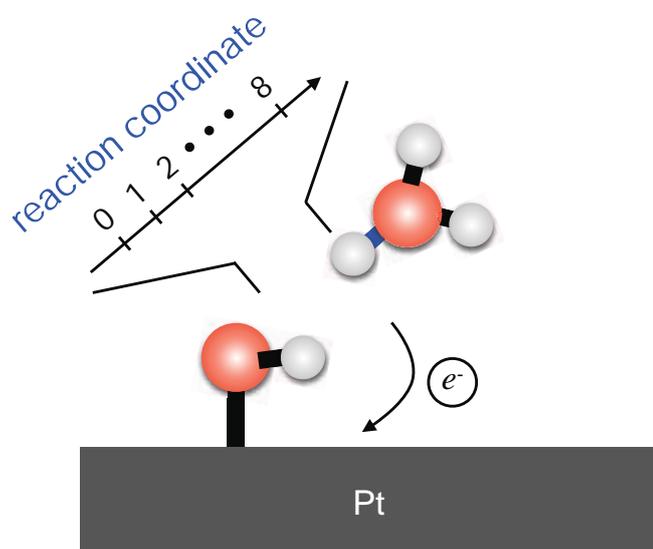
# Free energy profile



## Blue moon ensemble method

- temperature 80°C
- 8 intermediate images
- 5 ps duration for taking average mean force
- constant- $\mu$  scheme

# Free energy profile

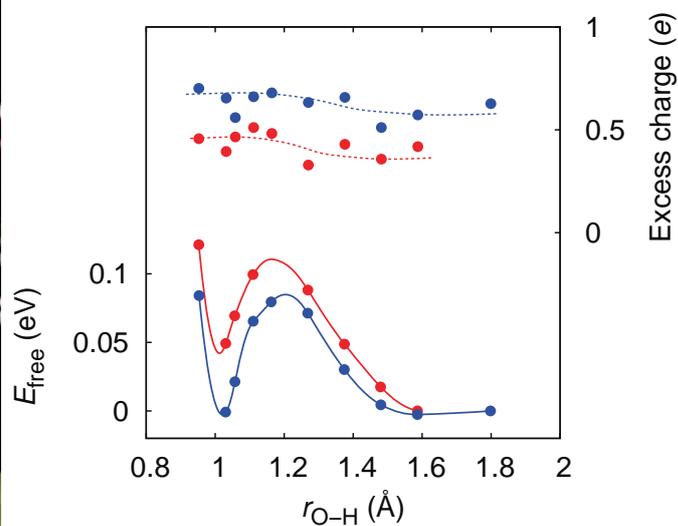
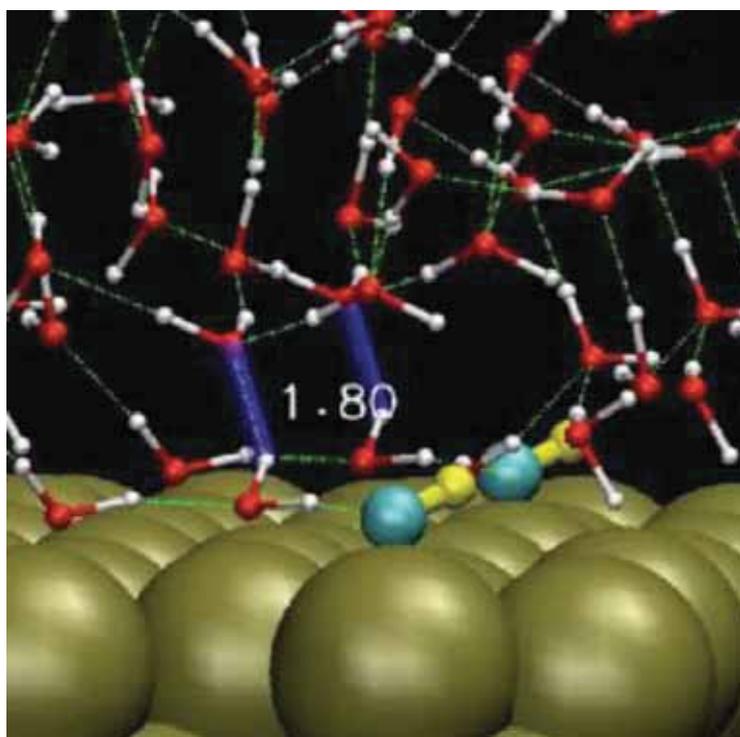


$$\mu_{\text{ext}} = -7.3 \text{ V}$$

$$\mu_{\text{ext}} = -8.4 \text{ V}$$

71

# Free energy profile

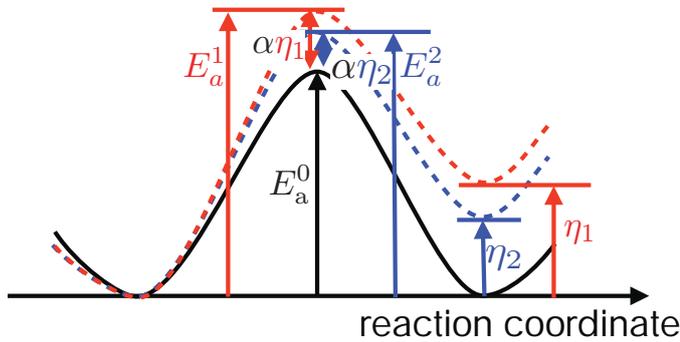


$$\mu_{\text{ext}} = -7.3 \text{ V}$$

$$\mu_{\text{ext}} = -8.4 \text{ V}$$

72

# Free energy profile



	Reaction	Reaction
$E_0(\text{V})$	0.80	1.14
$E_a^0(\text{eV})$	0.09	0.28
$\alpha$	0.5	0.4

$$E_a^0 = \frac{E_a^1 \eta_2 - E_a^2 \eta_1}{\eta_2 - \eta_1} \quad \alpha = \frac{E_a^1 - E_a^2}{\eta_1 - \eta_2}$$

74

# I-V characteristic

✓What do we need to simulate the I-V characteristic:

- Nernst equation

$$E_{\text{eq}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$$

- Butler-Volmer equation

$$j = j_0 \left\{ \exp \left( \frac{\alpha \eta}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{(1-\alpha)\eta}{RT} \right) \right\}$$

$$j_0 = k \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

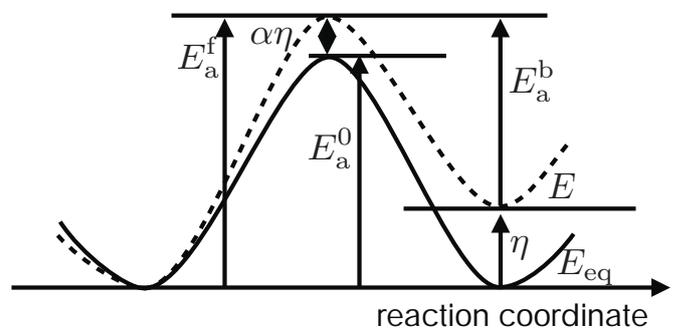
(Eyring theory)  $\rightarrow \frac{k_B T}{h} \sim 245 \text{ cm}^{-1}$

- Diffusion equation

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

from experiment, MD...

## kinetic model



$E$  : electrode potential     $E_a^b$  : activation energy of backward reaction  
 $E_{\text{eq}}$  : equilibrium potential     $\eta$  : over potential  
 $E_a^0$  : activation energy at equilibrium     $\alpha$  : symmetry factor  
 $E_a^f$  : activation energy of forward reaction

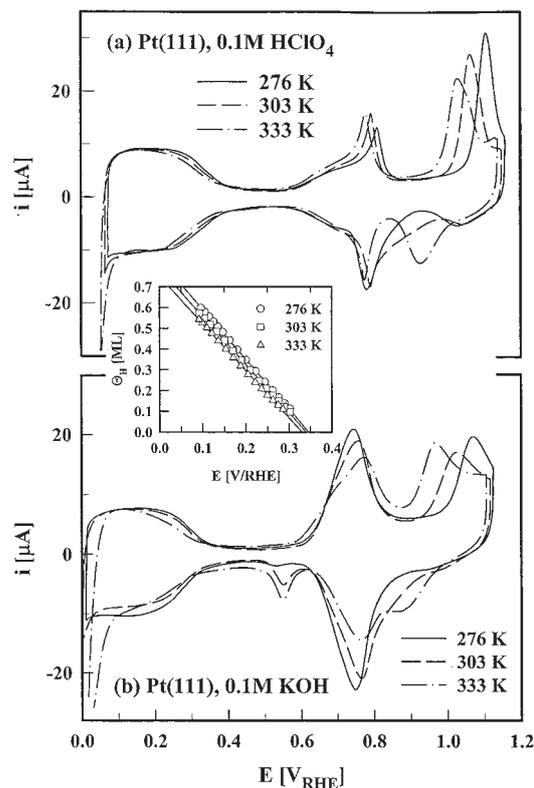
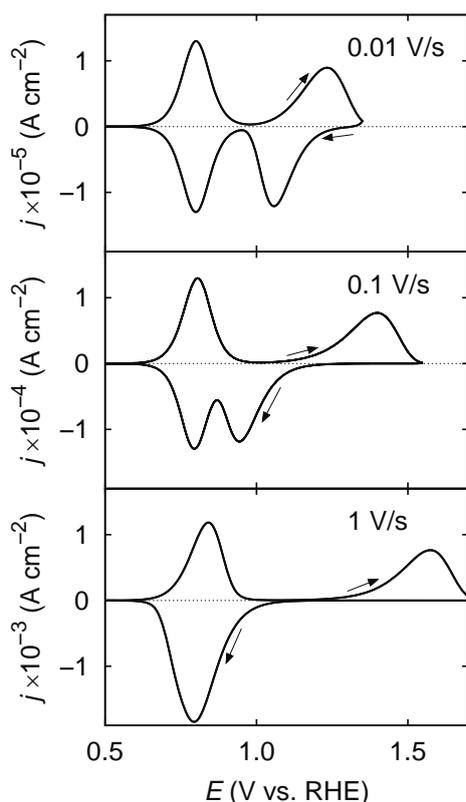
75

-41-

# CV curve for ORR/OER on Pt(111)

T. Ikeshoji and MO Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 4447 (2017)

N.M. Marković, P.N. Ross Jr./Surface Science Reports 45 (2002) 117–229



76

## 本日のアウトライン

- 電気化学界面シミュレーション技術の歴史
- シミュレーション技術
  - Effective screening medium (ESM) method
  - Constant bias potential (constant- $\mu$ ) method
  - DFT/RISM hybrid (ESM-RISM) method
- 応用例
  - Hydrogen evolution reaction (HER)
  - CV curve of oxygen reduction/oxygen evolution reaction (ORR/OER)
  - Proof test & Li insertion into graphite electrode

77

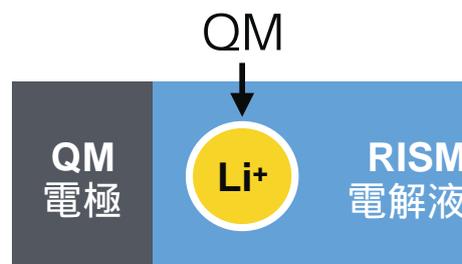
-42-

# ESM-RISMを用いた電気化学界面のモデリング

- 電気二重層の計算



- RISM領域にQMイオンを入れた計算

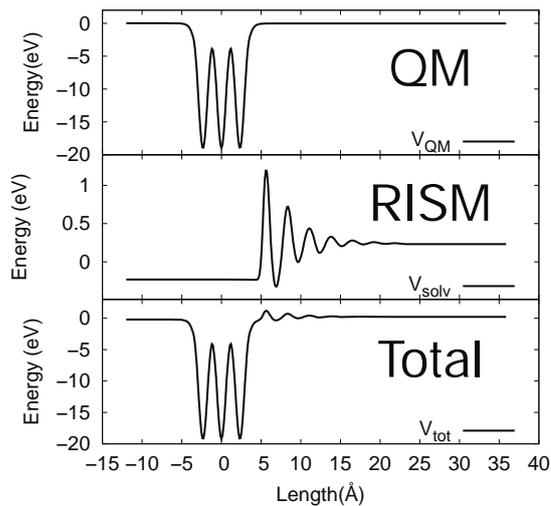
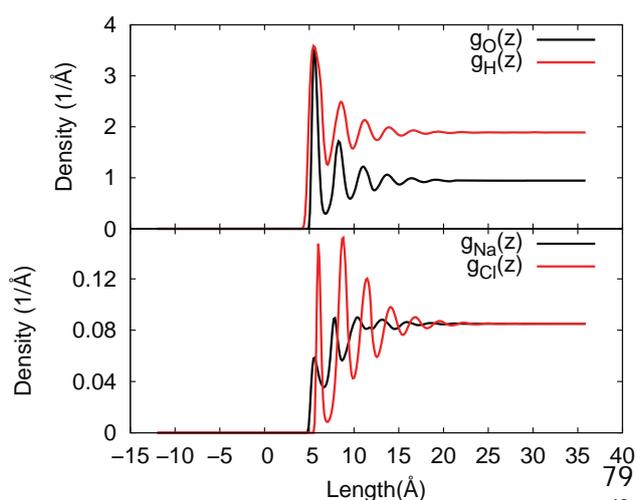
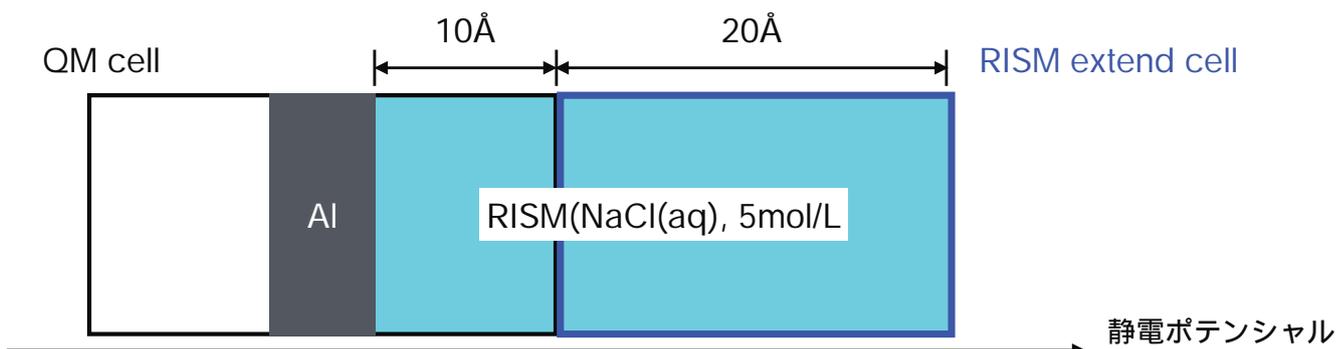


- 電解液の分解

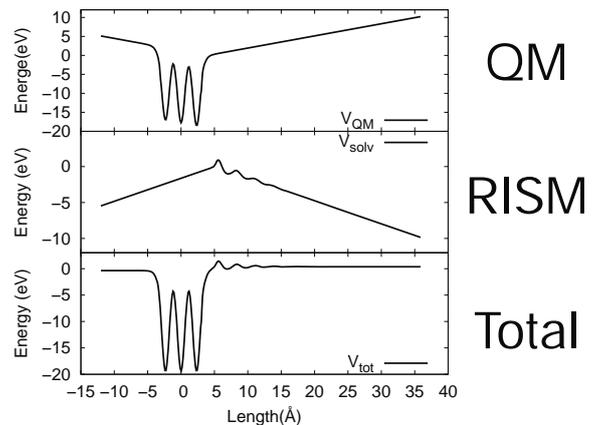
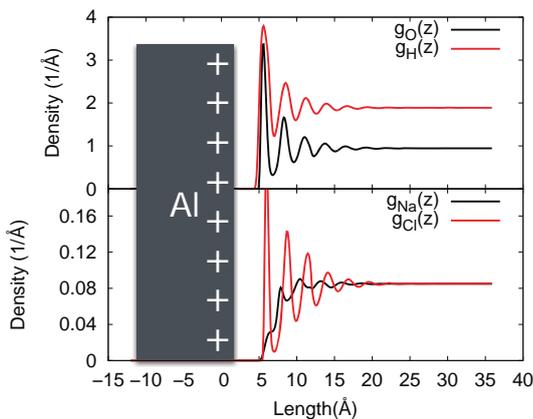
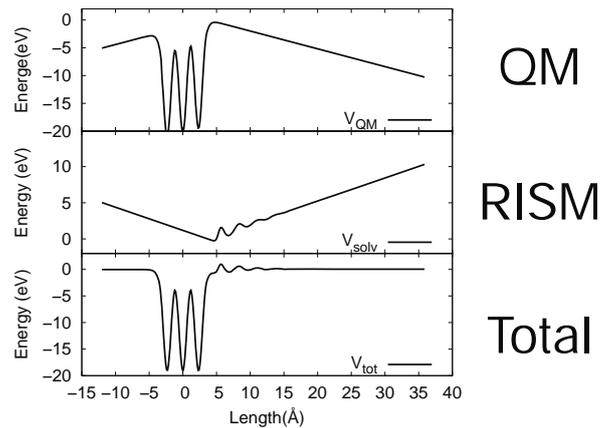
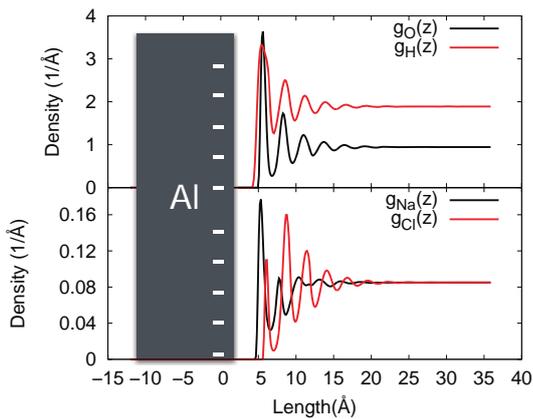


78

## Al/NaCl溶液界面

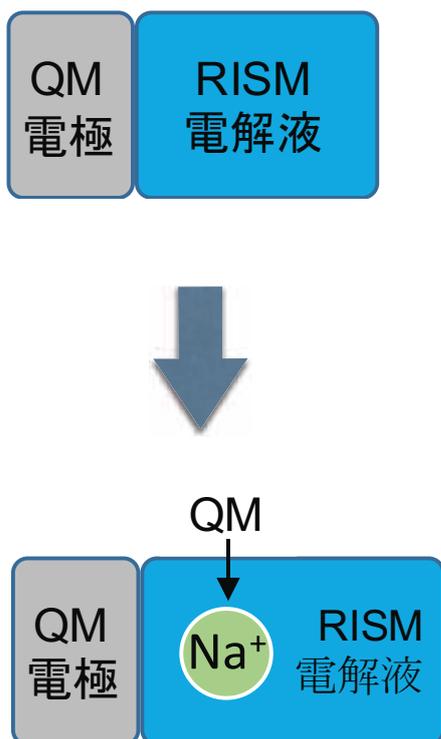


# Al/NaCl溶液界面(電気二重層)



80

# Al/NaCl溶液界面

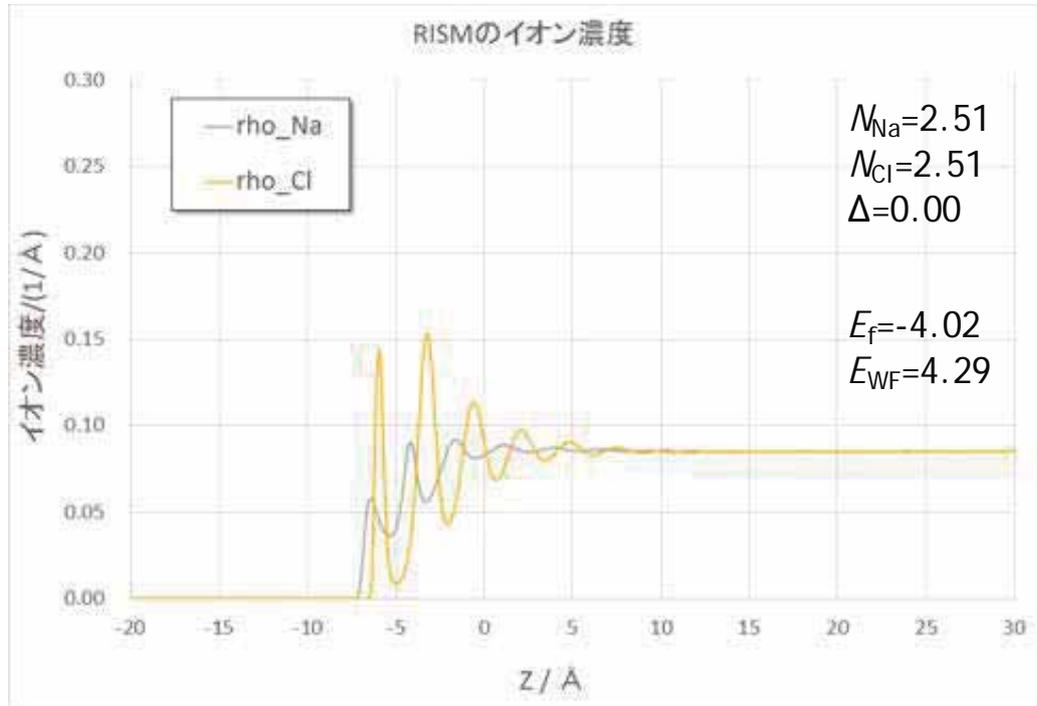


- RISMで扱っていてNa<sup>+</sup>イオンを一つ取り出してQMで扱ったらどうなるだろう？
- ➡元々あったNa<sup>+</sup>イオンの見方を変えただけなので、（熱力学極限が取れていないことは置いて）状況は変わらないだろう。例えばフェルミエネルギー（電位や仕事関数）

- ➡Na<sup>+</sup>イオンを一つ、QMに格上げしたのでRISMの中のNa<sup>+</sup>イオンは一つなくなるだろう。例えば、ある領域のNa<sup>+</sup>イオン数とCl<sup>-</sup>イオン数の差を取れば1になる。

# Al/NaCl溶液界面

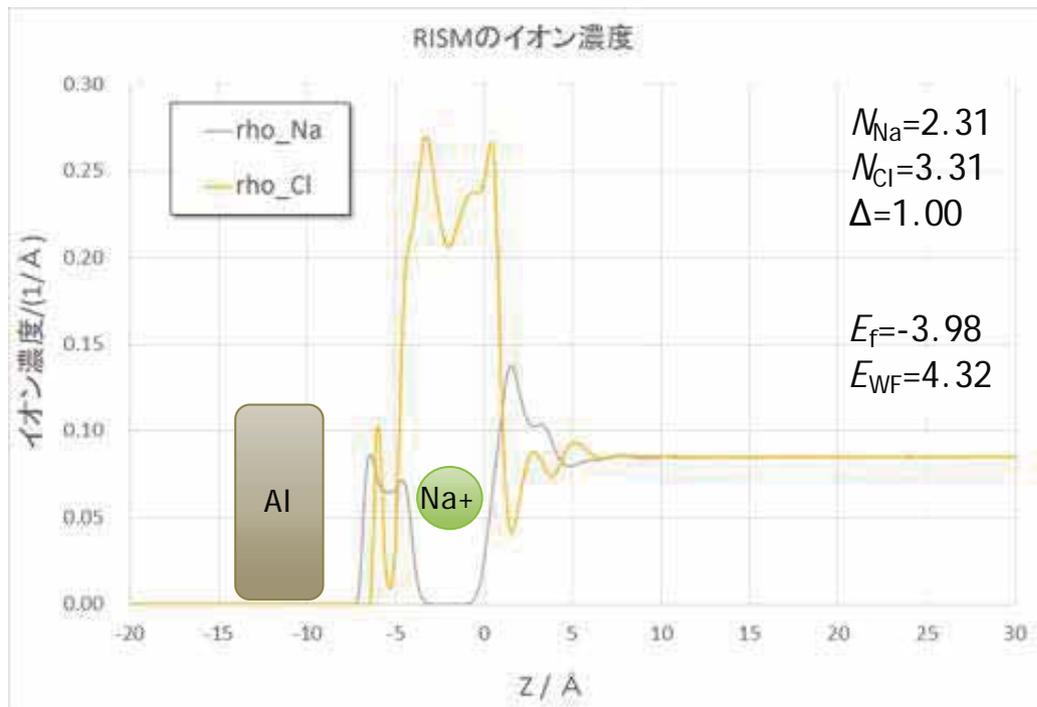
- ▶ Na+が0個の場合



82

# Al/NaCl溶液界面

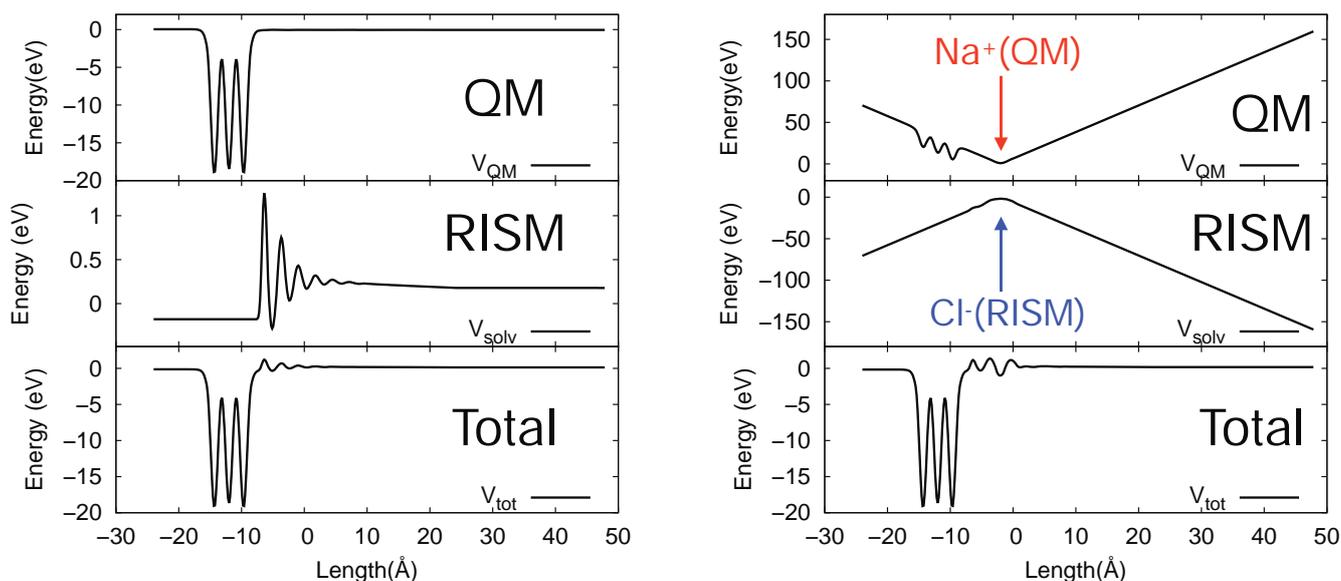
- ▶ Na+が1個の場合



83

-45-

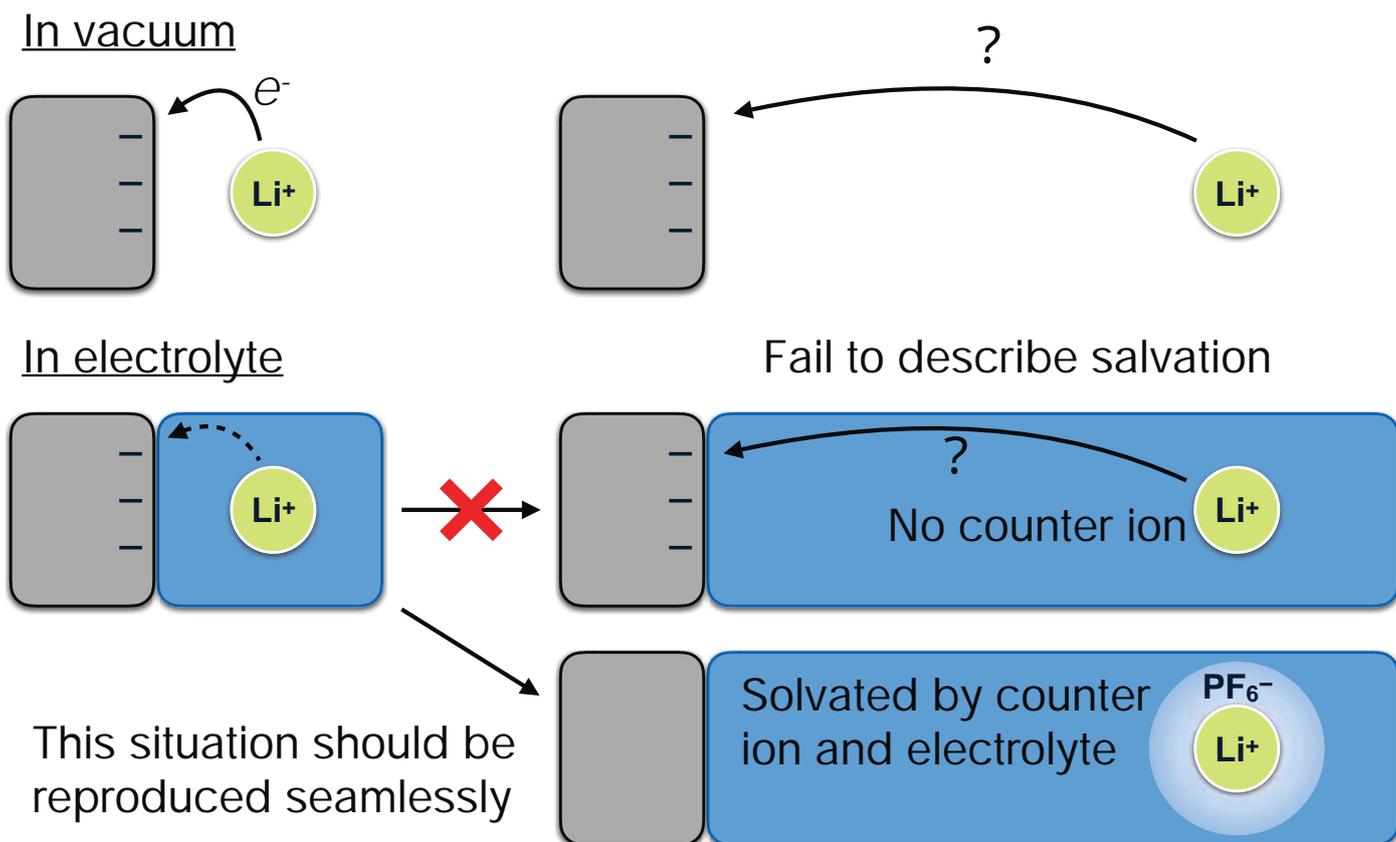
# Al/NaCl溶液界面



- QMの計算ではNa<sup>+</sup>の計算をするために、QMの電子を一つ抜いている。RISM領域でそれを補償するためにCl<sup>-</sup>が1個分多く湧き出している。  
 全体ではcharge neutralityは保たれて、フェルミエネルギー・仕事関数は変化しない!  
 →静電相互作用を近似無しで扱っていることによる利点

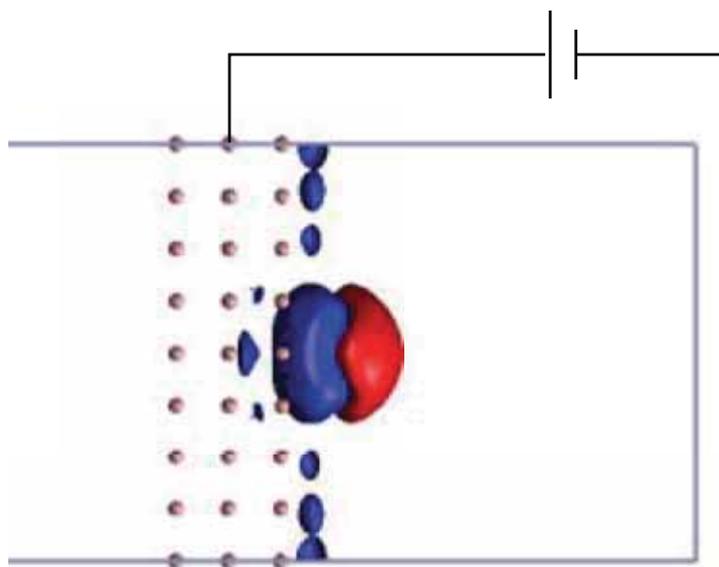
84

## Metal/vacuum interface vs. metal/electrolyte interface



85

## Mirror image charge generated by ion



- **First solvation shell**
- **Mirror image & surface state**
- Population of Na atom is  $+1e$  at any position (no electron transfer)
- Amount of the **image charge** is  $\sim -0.5e$
- Rest  $-0.5e$  is screened by **counter ion**

86

## まとめと今後の展望

- 電気化学界面のためのシミュレーション技術の開発を行い、第一原理計算と古典溶液理論を融合することにより、実環境に近い状態でのシミュレーションが可能になった。
- ミクロなシミュレーションから電流・電圧曲線のようなマクロな物理量へとつなげるマルチスケールシミュレーションの基盤技術を確立した。
- 現実的な計算コストでシミュレーションが実施可能となることにより、様々な場面でシミュレーションの需要が高まると期待される。
- 蓄電池・燃料電池以外にも、触媒反応やメッキ、腐食・防食など様々な応用分野への適用が進みつつある。

# 第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の新機能[1] Constant- $\mu$ 法

第1事業部 技術第1部 胡 春平

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE最新動向セミナー  
2017年10月24日（火）開催  
アドバンスソフト株式会社

Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

## 概要

- 新手法の紹介
- 実装の概要
- 使用方法の紹介
  - 入力、出力
- 計算例
- まとめ

Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

# 新手法の紹介

## Constant- $\mu$ 法とは

- $\mu$ は化学ポテンシャル

密度汎関数理論(DFT)計算では、

電子の化学ポテンシャル = フェルミエネルギー

Constant- $\mu$  = 化学ポテンシャル一定

- 電圧Uと $\mu$ の関係  $U = \mu_{tgt} - \mu_0$

$\mu_{tgt}$ : 化学ポテンシャルの目標値

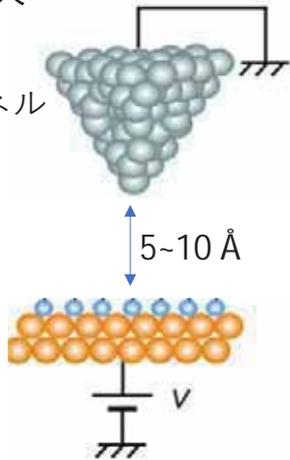
$\mu_0$ : 参照値。通常は、中性系(通常のコ計算)の化学ポテンシャル

# Constant- $\mu$ 法の背景：STM実験・電気化学反応

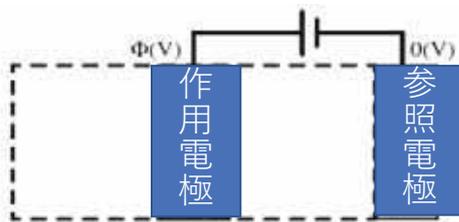
共通点：電極の電位が一定

## • STM実験

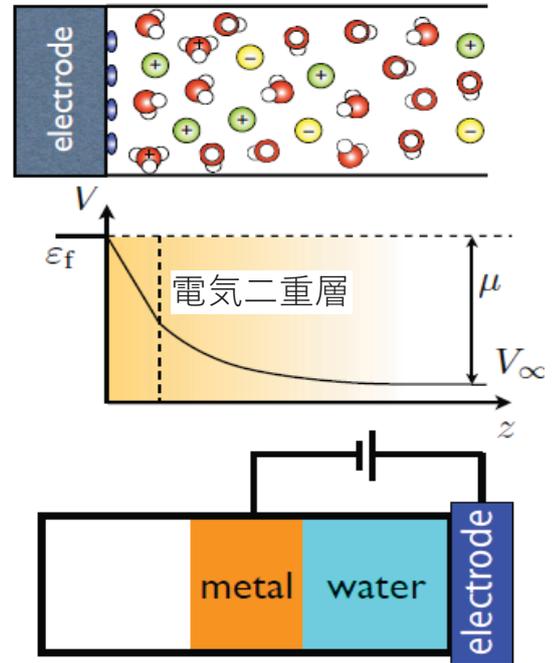
(STMは走査トンネル顕微鏡の略語)



Ref.: Chem. Soc. Rev., 44, 970 (2015).



## • 電気化学反応



「大谷実、講習会公開資料」より引用

# Constant- $\mu$ 法の理論上の重要性

- これまでの計算手法（電極/吸着子、拡散過程）：定電位電極を「帯電したスラブ」或いは「電場印加したスラブ」として、電子数一定 (constant- $N$ ) の計算を行ってきた

電位は計算終了まで分からない

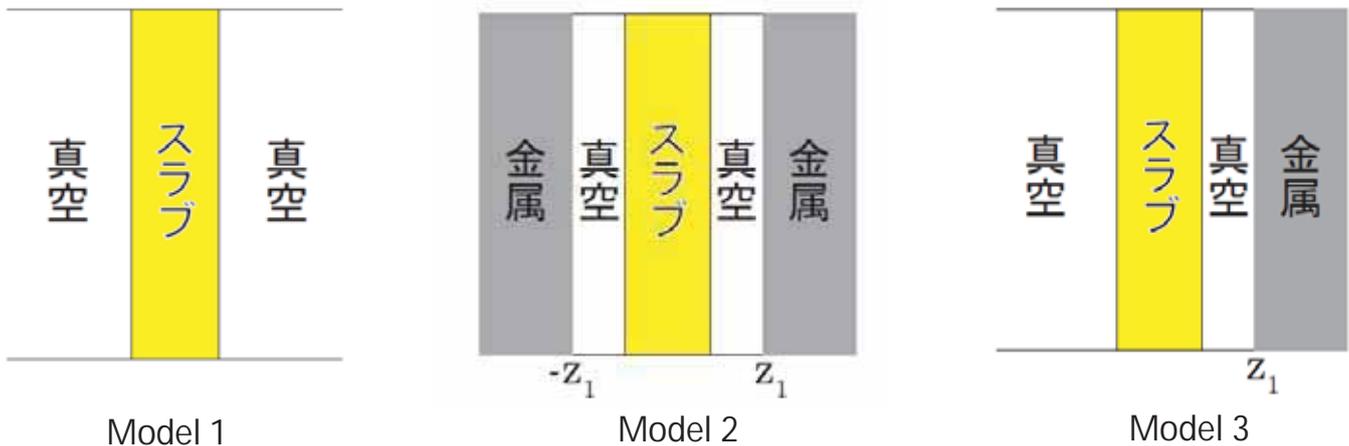


- Constant- $\mu$ 法：帯電した電極/吸着分子の系を charged slab と表現し、その電子数を調節することで、一定の  $\mu$  を持たせる。

定電圧の実験条件に対応できる

# 有効遮蔽媒質(ESM)法

- 周期境界条件で帯電スラブの密度汎関数(DFT)計算を行うため、電場を遮蔽する必要があるため、大谷・杉野らの有効遮蔽媒質(ESM)法[1]を採用する。
- Advance/PHASEでは、ver3.2から商用ソフトとして初めてESM法を導入した。



## 実装の概要

# Advance/PHASEでの実装目標

- ESM法に基づき constant- $\mu$ でのエナジエティクス
  - (1) 原子構造最適化
  - (2) Nudged Elastic Band (NEB)法による反応経路・反応障壁の解析

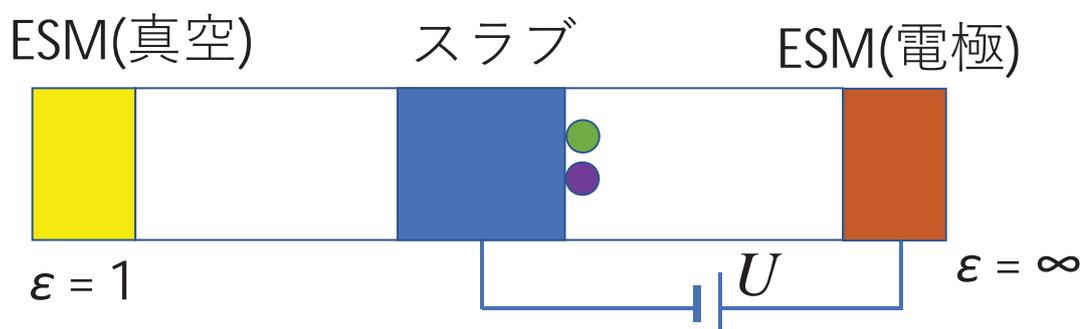
対象外：

①セル最適化

原因：ESMでの2次元テンソルの計算方法は未知。

②RISM法との併用

## Constant- $\mu$ 法 の 概念図



ESM (Model 3) のみに対応； ほかのmodelは選択不可。

# Constant- $\mu$ の導入式

系の電荷量 ( $n_e$ ) を自由度とする；  
帯電した系は **Fictitious Charged Particle (FCP)** と見なす。

Generalized total energy

$$\mathcal{E} = E + \mu_{\text{tgt}} n_e, \quad \mu = -\frac{\partial E}{\partial n_e}$$

$E$  の代わりに  $\mathcal{E}$  を最小化する。

**Force on the FCP:** 
$$F_{n_e} = -\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial n_e} = \mu - \mu_{\text{tgt}}$$

参考文献: N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, Phys. Rev. Lett. **109**, 266101 (2012).

論文との違い: 今回の実装はenergeticsを注目しているので、論文でのdynamic equation の **static version** を採用している。

# 原子構造と電荷量の同時最適化

- 原子に働く力  
従来通り: 帯電状態でのESM計算法
- FCPに働く力:  $F_{n_e}$   
安定点:  $F_{n_e} = 0$   
変数( $n_e$ )一個に対する最適化 → **Line Minimization** による  
金属系では収束性を保証する (収束しない場合、スラブはそもそも半導体の可能性が大きい。半導体は計算対象外)。

# 使用方法

## Constant- $\mu$ 法: 入力設定 (構造最適化)

- esmブロックにFCPの設定を追加

```
esm {
  #units bohr
  model = 3
  z1 = 20.0
  qex = 0.0
  sw_g0_potential = ON
  sw_modify_potential = ON
  sw_planar_average = OFF
  modified_radius = 1.0
```

ESM関連、sw\_FCP = ONの時、  
model=3に限定

```
sw_FCP = ON
fcp{
  mu0 = -0.107392887
  bias = -1.0
}
```

```
}
```

# Constant- $\mu$ 法: 入力設定 (NEB)

- FCP設定部分

```

esm{
  #units bohr
  model = 3
  z1 = 20.0
  qex = 0.0
  sw_g0_potential = ON
  sw_modify_potential = ON
  sw_planar_average = OFF
  modified_radius = 1.0

  sw_FCP = ON
  fcp{
    mu0 = -0.107392887
    bias = -1.0
    charge_end0 = 0.001
    charge_end1 = 0.002
  }
}
    
```

構造最適化のFCP  
設定と一緒に

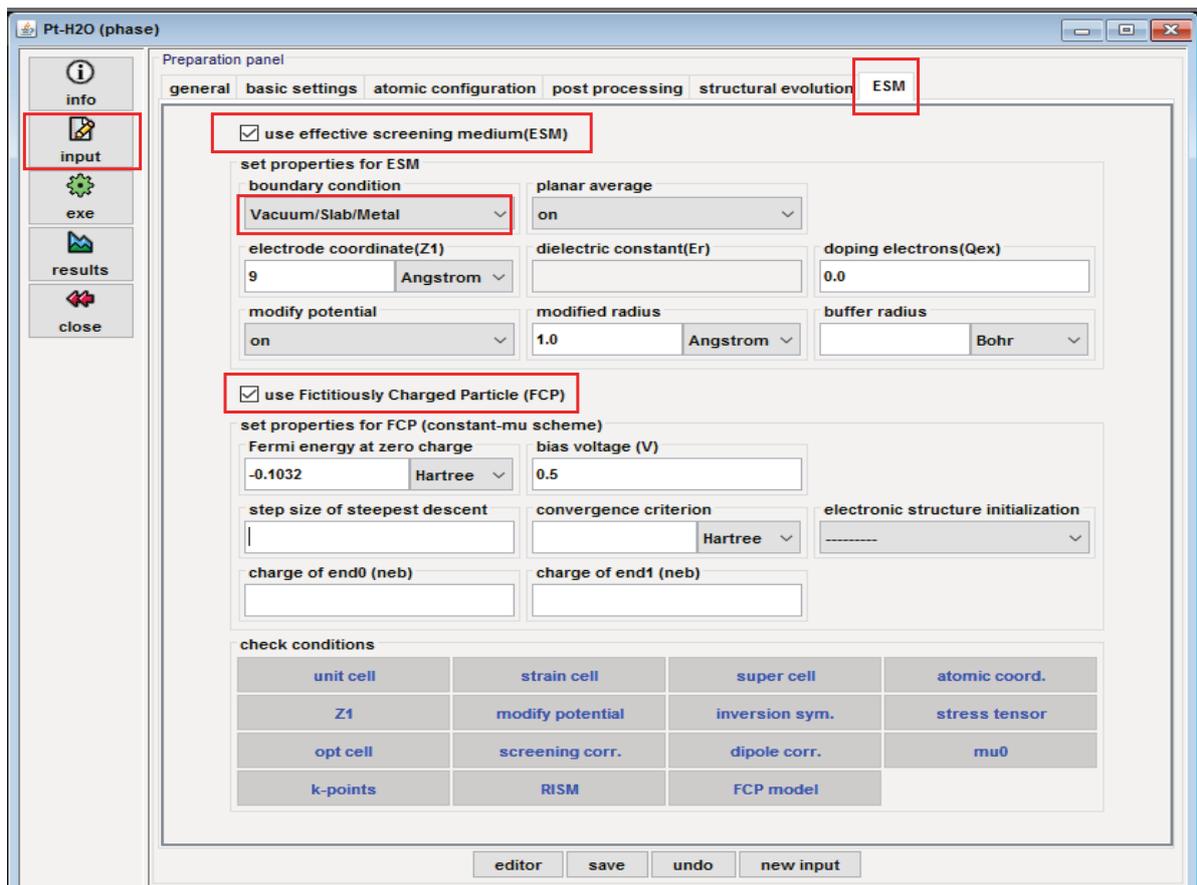
他は通常のNEB  
計算設定と一緒に

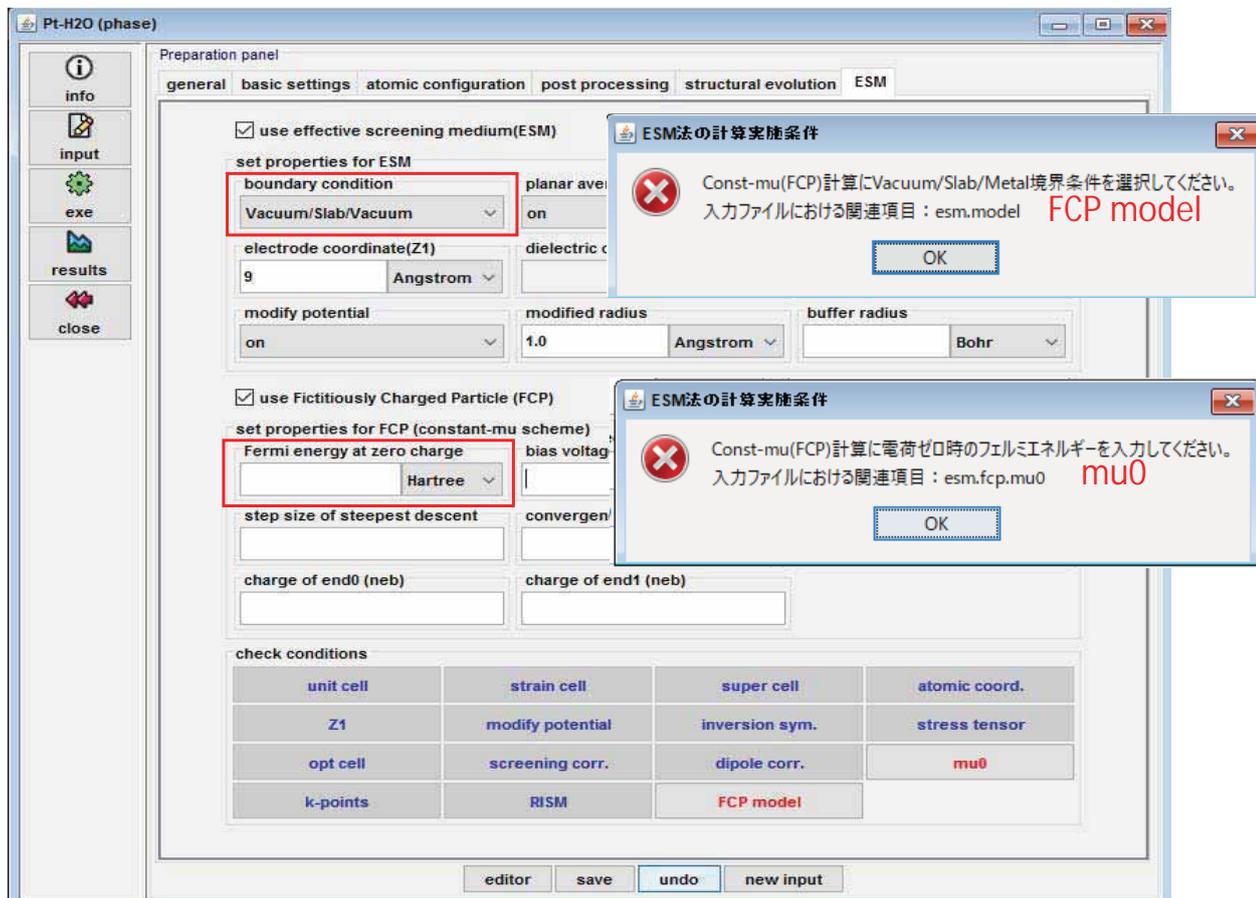
```

control{
  driver = neb
}

multiple_replica{
  ...
  structure{
    replicas{
      ...
    }
  }
  atom_list_end0{
    ...
  }
  ...
}
    
```

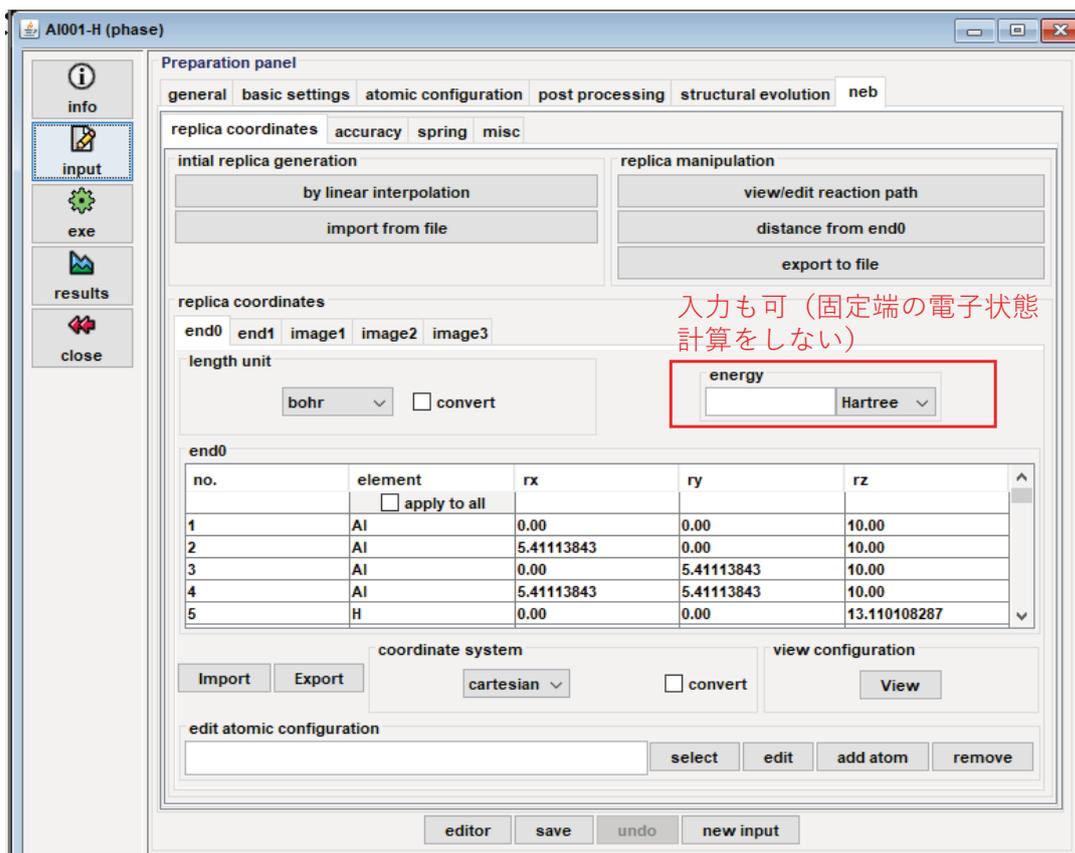
## GUIでの入力設定





Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

## NEB設定 (通常と同じく)



Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

# Constant- $\mu$ 法: 出力

- 構造最適化

FCP入力設定

$\mu n_e$ 項を含む全エネルギーの出力 (ver3.6)

構造最適化ループごとにFCPに働く力

収束基準を満たす時での出力、電荷量の最終値

- NEB

各imageの構造最適化を行うことで、それぞれのoutputに上記内容を入力する。

## 出力の例 (outputファイル)

!\*\* Constant-mu by Fictitiously Charged Particle (FCP) is enabled

FCPのスイッチが有効

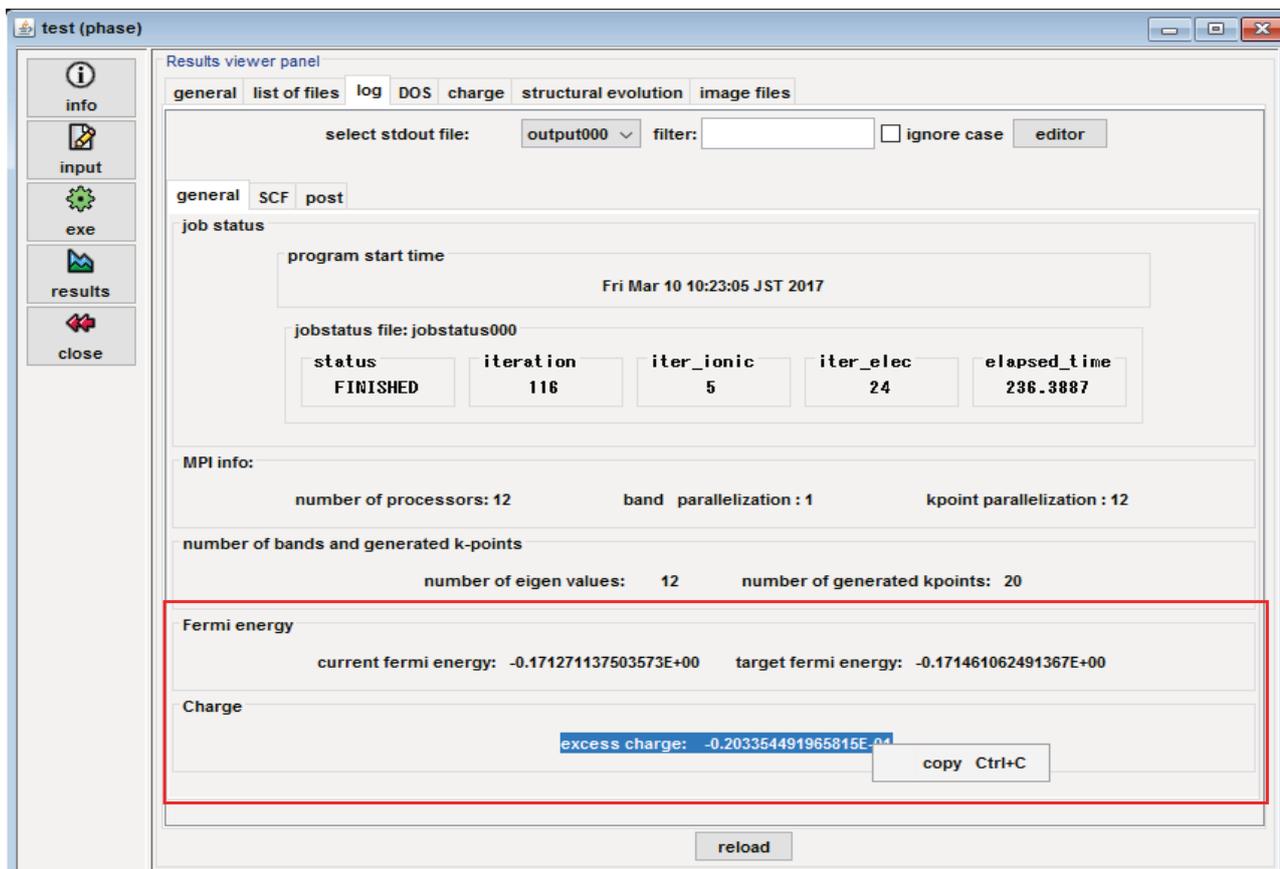
```
*! FCP (constant-mu) parameters
  sd_step = 0.5000000000000000E+00
  delta_mu = 0.5000000000000000E-03
  mu0 = -0.1073928877000000E+00
  bias = 0.1000000000000000E+01 V
  sw_ES_initial = 1
```

FCP入力設定を反映

```
!D forcmx = 0.569344796428D-03
!FCP> Excess charge = 0.304824448416099E-01
!FCP> Current EFermi = -0.709021472497830E-01 ( Target EFermi = -0.706435791172663E-01 )
!FCP> Force acting on FCP = 0.000259a.u.
```

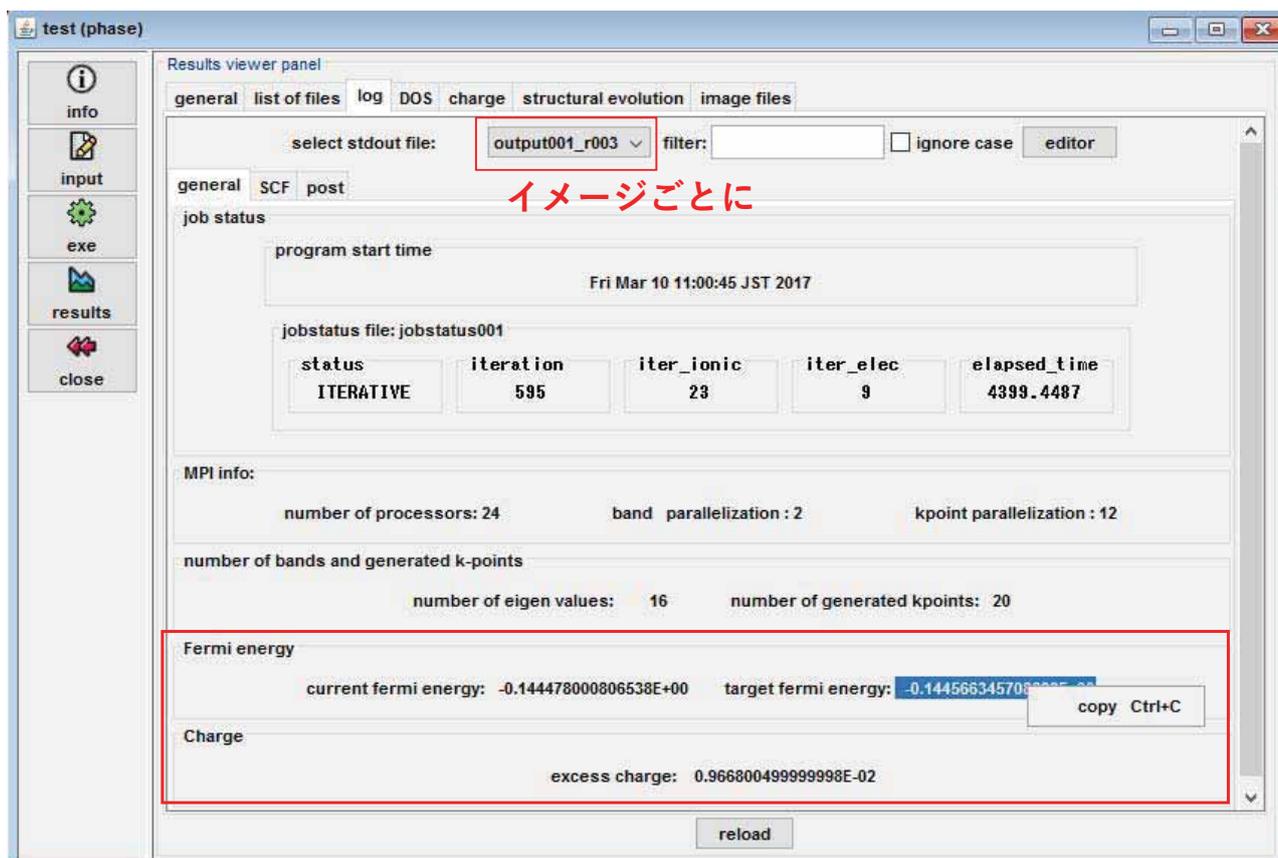
Ionic\_stepごとに出力

# GUIでの出力 (構造最適化)



Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

# GUIでの出力 (NEB)



Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

# 計算例

Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

## 構造最適化

### 計算モデル・設定

http://www.advancesoft.jp/



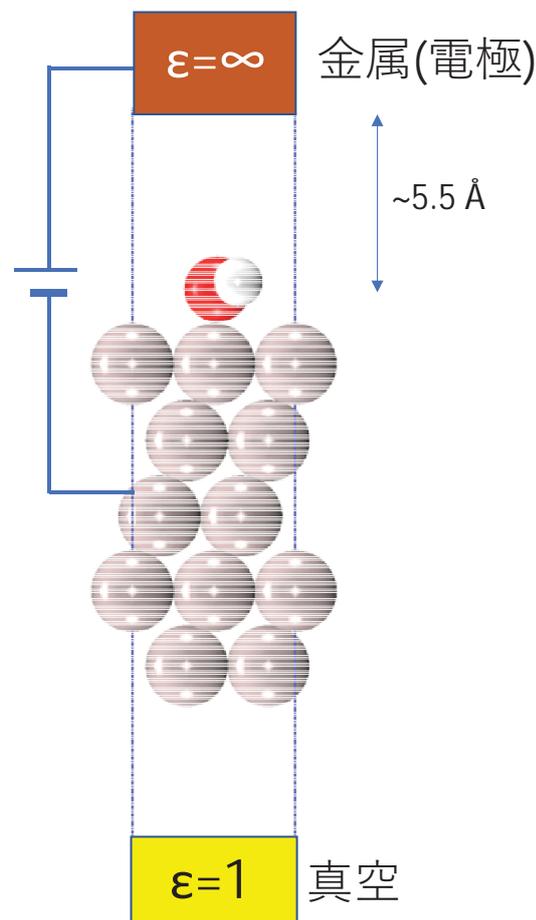
Al(111) p(2×2) 表面に水分子1個

5層Alスラブ (底部3層固定)

セルサイズ:

$5.6994 \times 5.6994 \times 22.7976 \text{ \AA}^3$

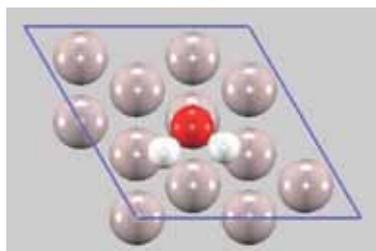
- 真空-スラブ-電極モデル (model = 3)
- 擬ポテンシャル: ノルム保存 (Al, H), ウルトラソフト (O)
- 交換相関汎関数: GGA-PBE
- K点サンプリング:  $5 \times 5 \times 1$



Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

# 構造最適化: Al(111)/H<sub>2</sub>O

- 収束まで所要回数 (ionic\_step) : 方法と電圧条件

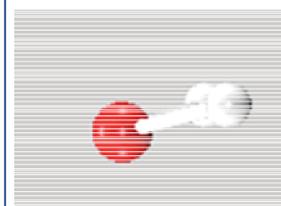


初期構造 : 中性時の最安定構造

	-1.0 V	+1.0 V
XGDIIS	22回	13回
BFGS	17回	15回
CG	33回	24回
GDIIS	20回	23回
QUENCH	15回	14回

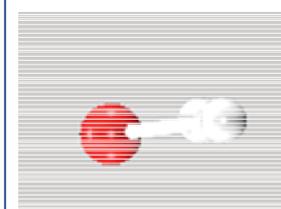
収束基準 : 原子に働く力 forc<sub>mx</sub> < 1.0E-3  
FCPに働く力 delta\_mu < 5.0E-4

いずれも **topサイト** 付近に吸着するが、水分子の傾きに変化が見える。



**+1.0 V**

スラブ表面が**正**に帯電

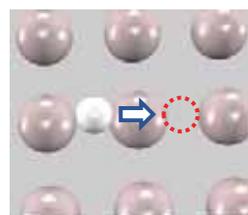


**-1.0 V**

スラブ表面が**負**に帯電

# NEB計算: Al(001)/H

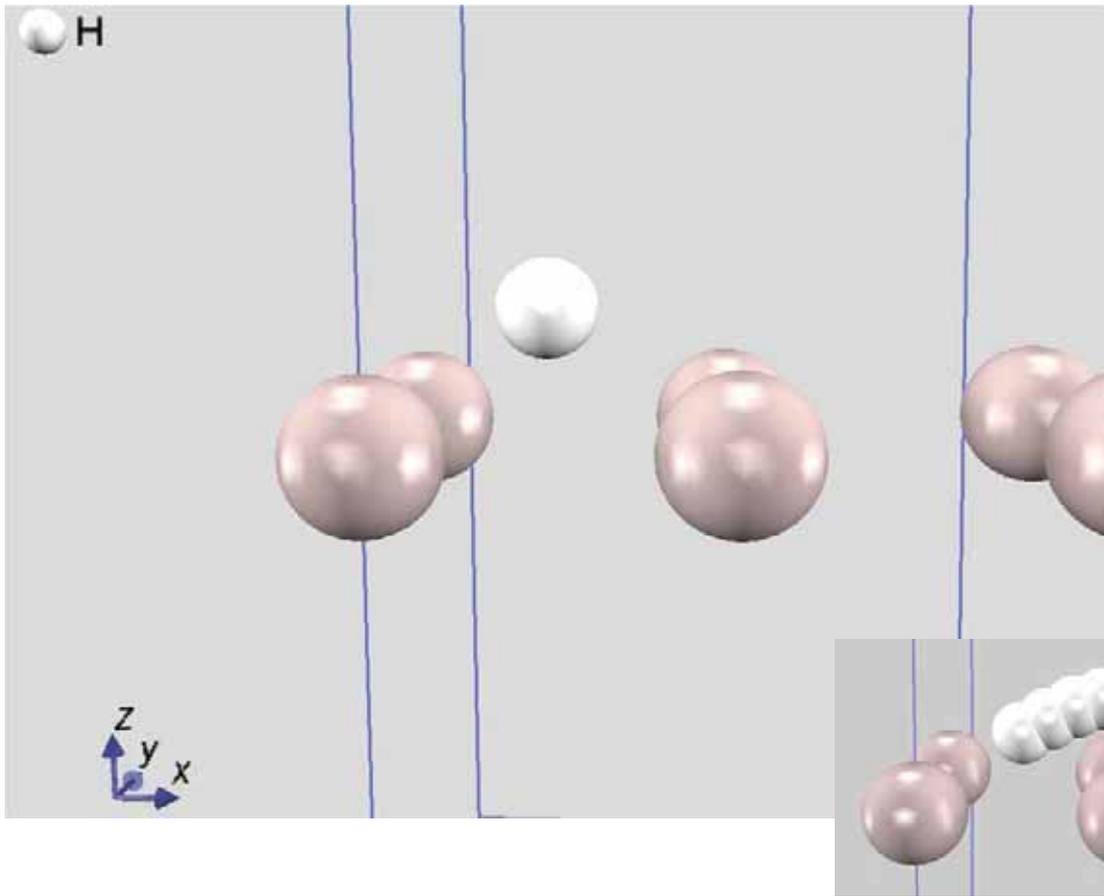
Al(001) p(2x2)スラブ (1層、固定) にH原子1個を吸着させる



- 構造最適化:
  - 最安定な吸着位置: bridgeサイト
  - top, hollow, bridgeなどのサイトにそれぞれH原子を置いている  
初期構造から計算して比較することにより最安定位置を決める。

- NEB計算:
  - bridgeサイトからbridgeサイトへの拡散  
image数は9  
初期イメージ生成は linear interpolation

# 定電圧での拡散径路 (U = +1.0 V)

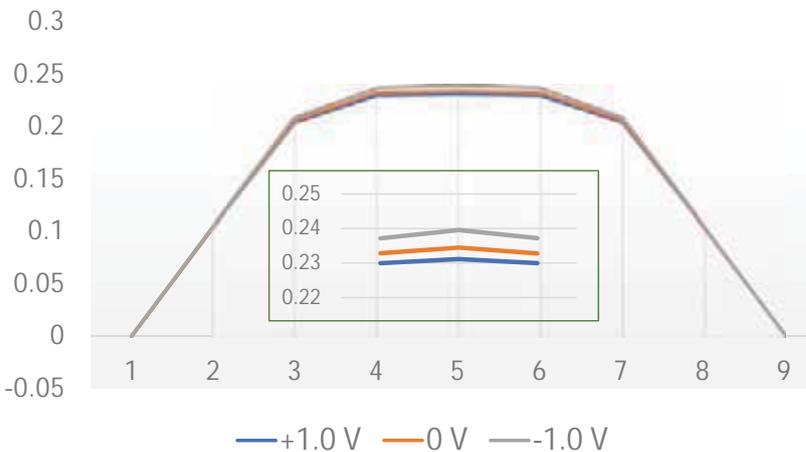


Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

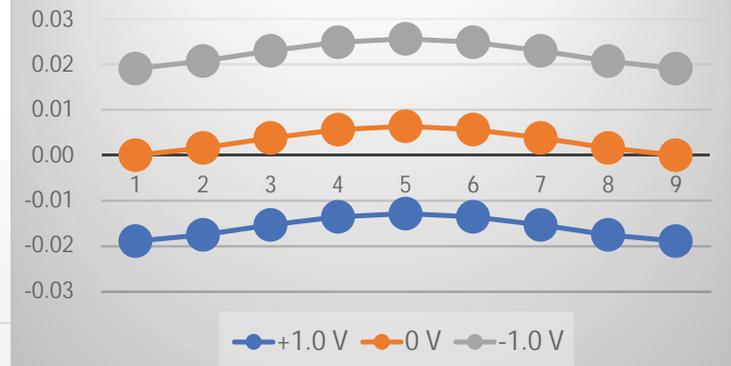
# 電圧による拡散エネルギーの変化

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta E + \mu_{tgt}\Delta n_e$$

### 拡散径路におけるエネルギーの変化 (eV)



### 各イメージにおける過剰電子量



**電圧一定の条件で、拡散径路に沿って過剰電子量の変化がある！**

**電子数一定の計算は電圧一定にならない！**

Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

# まとめ

- 構造最適化・NEB計算にconstant- $\mu$ 法を導入した。  
ESM法(真空/スラブ/金属モデル)に基づく。
  - 構造最適化：XGDIIS, BFGS, CG, GDIIS, quench法でconstant- $\mu$ 法が使用可能
  - NEB: 従来のNEB/ESM法と同じ使用感覚で使える。

補足：経験的に、NEB法の収束性はよくなく、初期のレプリカ列がある程度正しい反応径路を反映したものでない限り収束解が得られないことが多い

→ 初期のレプリカ列を予想に基づく設定（両端だけではなく、中間イメージも含む）

# 第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASEの新機能[2] Wannier90との連携

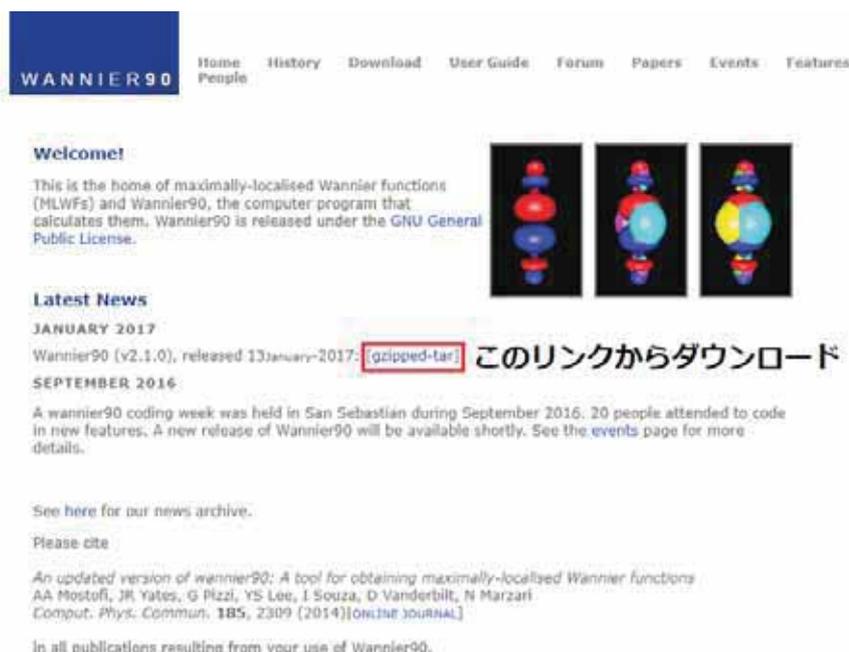
第1事業部 技術第1部 田中 大地

第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE  
最新動向セミナー2017  
2017年10月24日 (火)  
アドバンスソフト株式会社

## Wannier90とは

- Wannier90
  - Wannier90は平面波基底を用いた第一原理計算により得られた電子状態を用いて最大局在ワニエ関数を計算するプログラムです。Wannier90を用いて以下のようなことが可能です。
    - 平面波基底を局在基底に変換できます。
    - タイトバインディングモデルの1電子ハミルトニアンを構築することができます。
    - ハバードモデルのハミルトニアンを作成する助けとなります。  
(西口様の講演をご期待下さい)
- <http://wannier.org>
  - Wannier90の開発元のウェブサイトです。

# Wannier90とは



The screenshot shows the Wannier90 website homepage. At the top, there is a navigation menu with links for Home, History, Download, User Guide, Forum, Papers, Events, and Features. Below the menu, there is a 'Welcome!' section with a brief description of Wannier90 and three 3D molecular models. A 'Latest News' section follows, with a red box highlighting a link to 'gzipped-tar' and the text 'このリンクからダウンロード'. Below that, there is a section for 'Please cite' with a reference to a paper in 'Comput. Phys. Commun.' and a note about publications resulting from the use of Wannier90.

# Wannier90とは

- ダウンロードされるファイルは、
  - wannier90-2.1.0.tar.gz (現バージョンでの情報)です。
- 解凍
  - 解凍ソフトを用いて、ファイルを展開します。
  - Linuxでは、コマンドを入力します。
    - `tar zxvf wannier90-2.1.0.tar.gz`
- コンパイル
  - 展開後にできたディレクトリに移動
  - README.installを読み、お使いの環境に適した設定ファイルをconfigフォルダからコピーし、make.incに変更
  - makeコマンドを実行

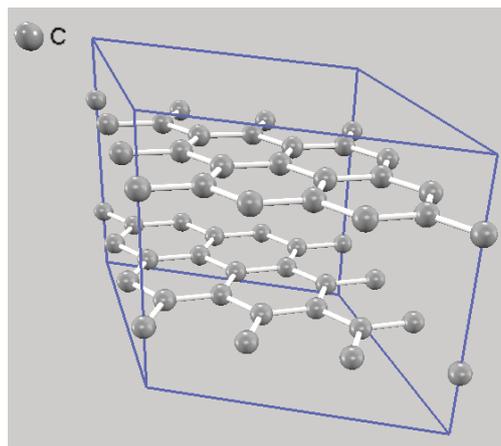
# Wannier90との連携

- 計算手順
  1. phaseを用いて、SCF計算により電子状態を求める
  2. ekcal(dosモード)を用いた固定電荷計算により、細かいk点サンプリングやバンド数を増加させた計算を行う
  3. Wannier90のインプットを作成する
  4. Wannier90を実行
  5. 結果



# Wannier90との連携

- 第一原理計算プログラムQuantum ESPRESSO (<http://www.quantum-espresso.org/>)がWannier90と連携することが可能でした。
- 同じ材料で、同じ計算を行い、Advance/PHASEで動作検証を行いました。
- グラファイト



# Wannier90との連携

- Wannier90のインプットを作るために必要なファイル
  - nfzaj.data (ekcalの出力ファイル)
  - nfenergy.data (ekcalの出力ファイル)
  - nfefermi.data (ekcalの出力ファイル)
  - aphase2wannier90.inp (ekcalの出力ファイル)
- aphase2wannier90の実行後に作成されるファイル
  - graphite.amn
  - graphite.mmn
  - graphite.eig
  - UNKxxxxx.x(xは数字) ワニエ関数を描画する場合に必要

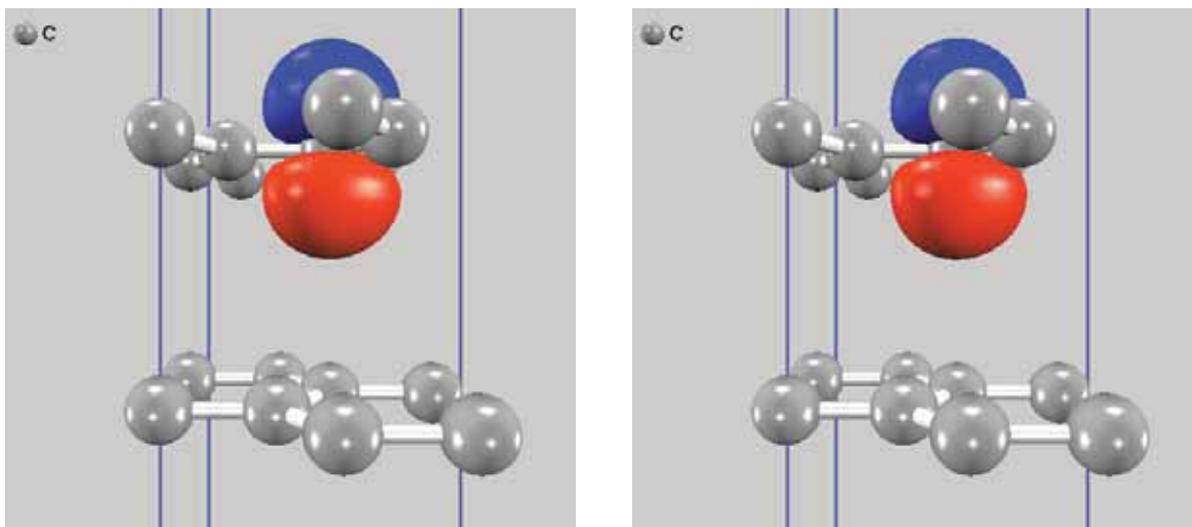


# Wannier90との連携

- Wannier90の実行
  - 出力されるファイルの詳細は、Wannier90のマニュアルを参照してください。
  - Advance/PHASEとWannier90を用いて得られたワニエ関数の形状と、ワニエ関数から再計算したバンド図をQuantum ESPRESSOとWannier90を用いて得られた結果と比較しました。

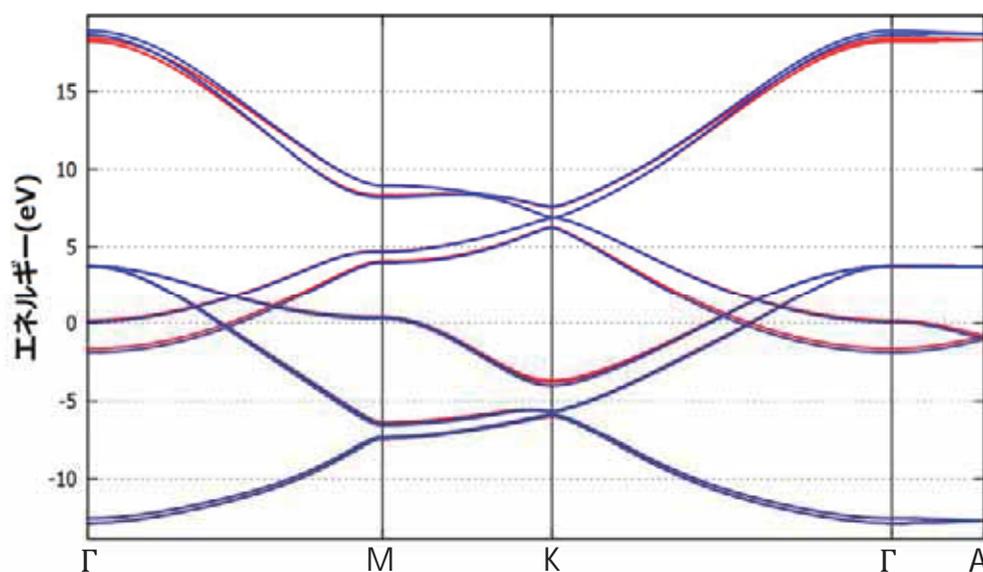


# Wannier90との連携



ワニエ化したグラファイトのpz軌道  
左: Advance/PHASE+Wannier90  
右: QuantumESPRESSO+Wannier90

# Wannier90との連携



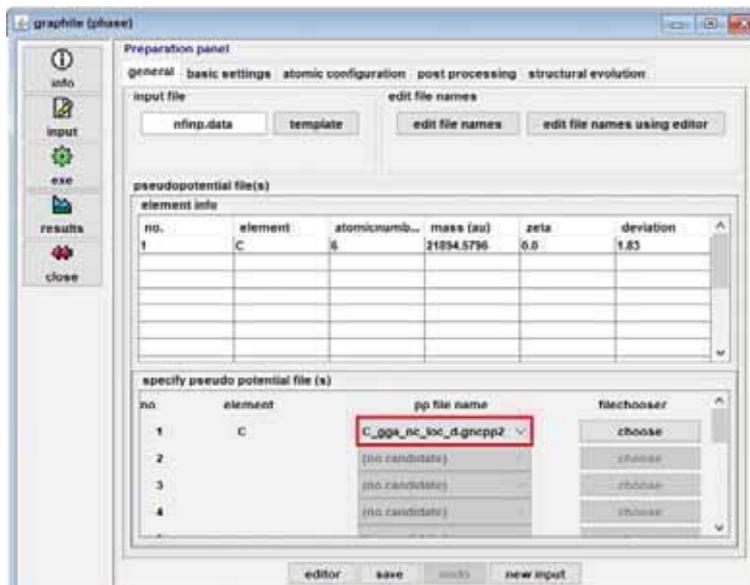
グラファイトのバンド図  
赤線: Advance/PHASE+Wannier90  
青線: QuantumESPRESSO+Wannier90

# Wannier90との連携

- phase-viewerの対応
  - 計算ステップ
    1. phaseを使った計算
    2. ekcalを使った計算
    3. Wannier90のインプット作成
    4. Wannier90による計算
  - 可視化ステップ
    1. phase-viewer用フォーマットへの変換
    2. 三次元データ等の表示

# Wannier90との連携

- phase, ekcalを使った計算
  - 擬ポテンシャルの設定(ノルム保存型のものを指定)



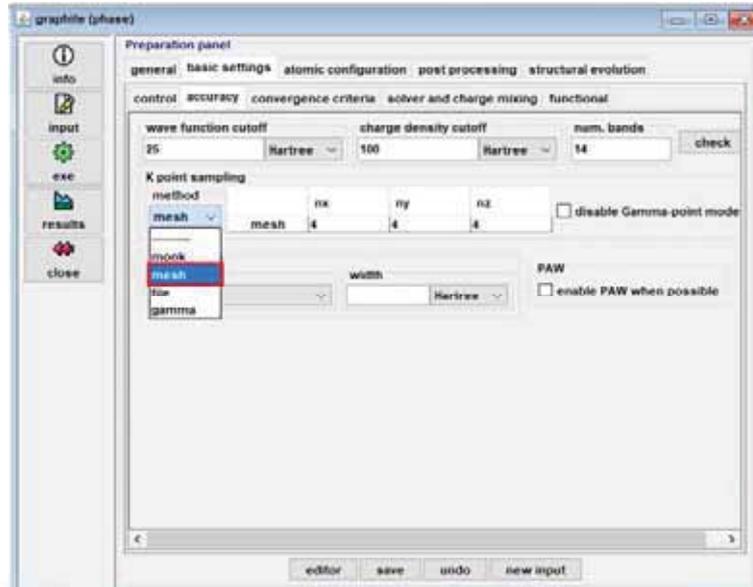
Ver3.5ではノルム保存型  
を使った計算のみに対応

ノルム保存型が用意されていない  
元素ではciaoで擬ポテンシャルを  
作成する必要があります。

今後のバージョンで  
ウルトラソフト型を  
利用した計算にも  
対応する予定

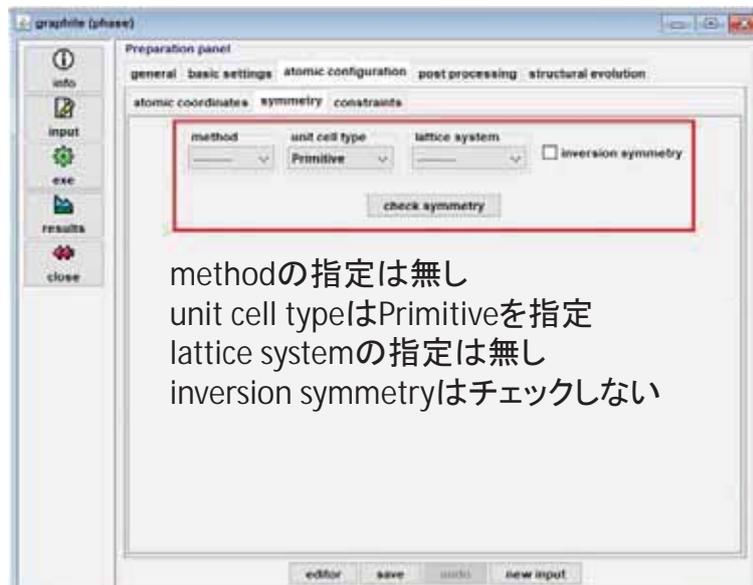
# Wannier90との連携

- phase, ekcalを使った計算
  - kpoint samplingの設定(mesh法を指定)



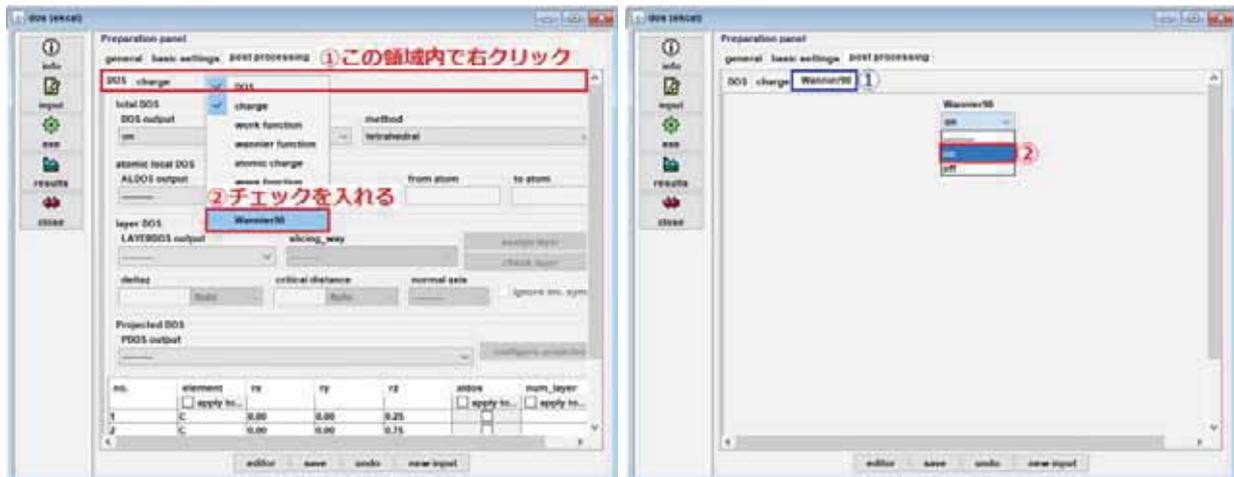
# Wannier90との連携

- phase, ekcalを使った計算
  - 対称性の設定(対称性を考慮しない計算)



# Wannier90との連携

- ekcalを使った計算
  - Post processingの設定(中間ファイルの出力)



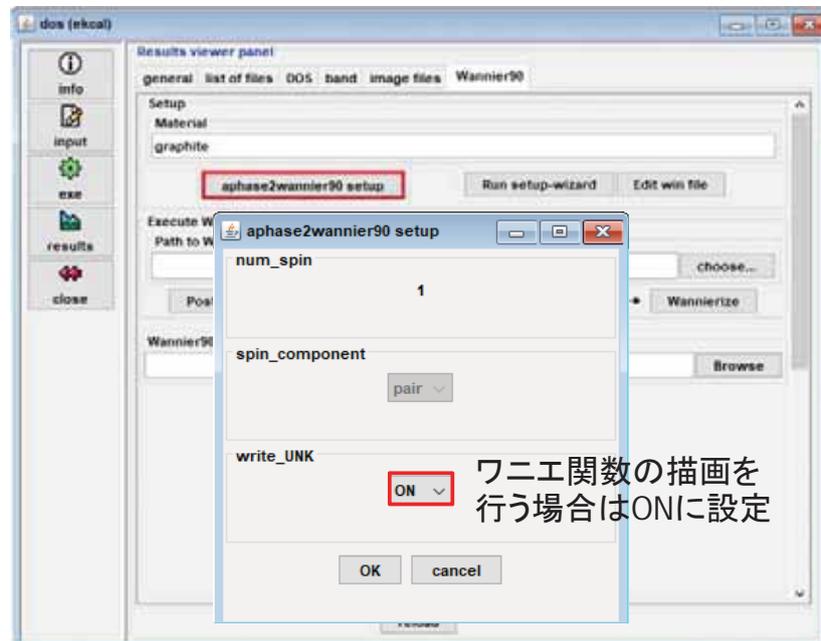
# Wannier90との連携

- Wannier90パネルを呼び出す



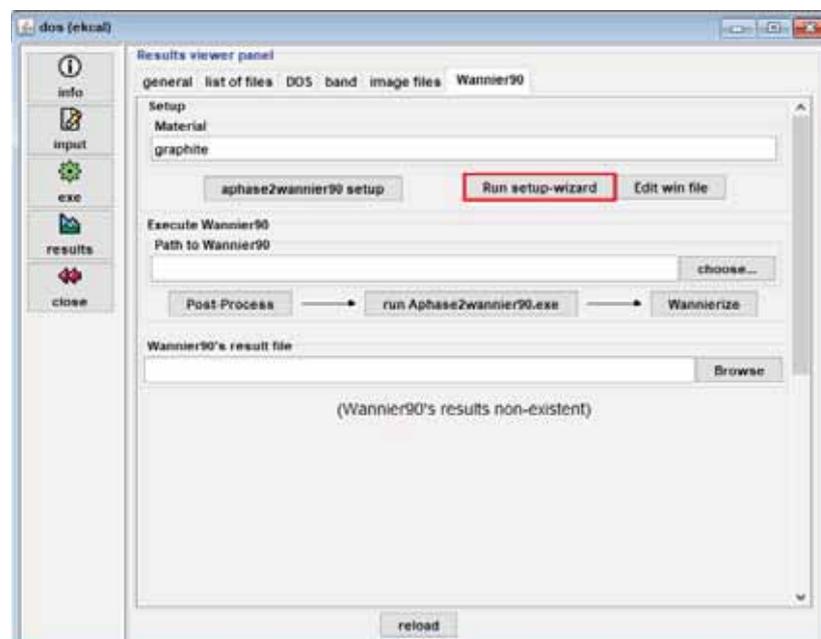
# Wannier90との連携

- Wannier90計算の準備



# Wannier90との連携

- Wannier90計算の準備



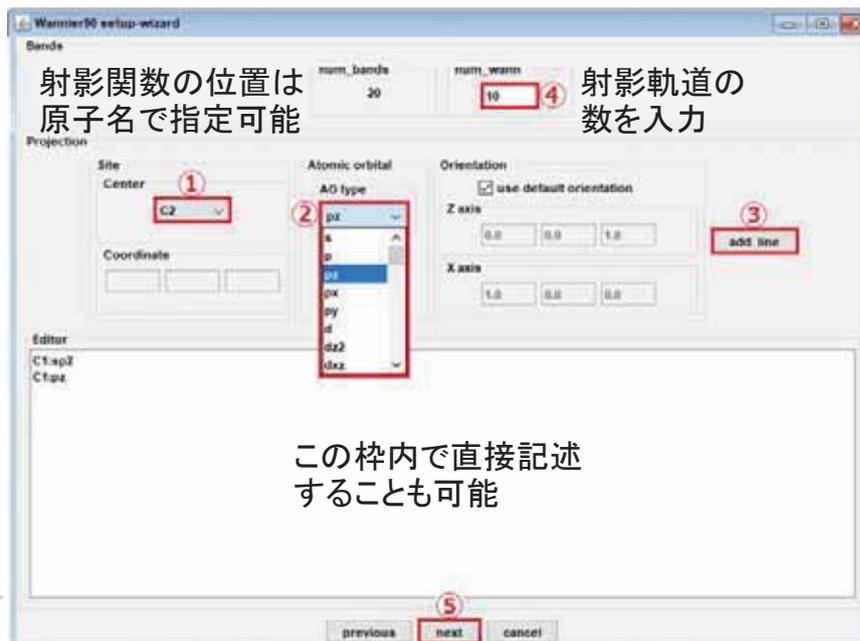
# Wannier90との連携

- Wannier90による計算の準備～Wizardの利用～



# Wannier90との連携

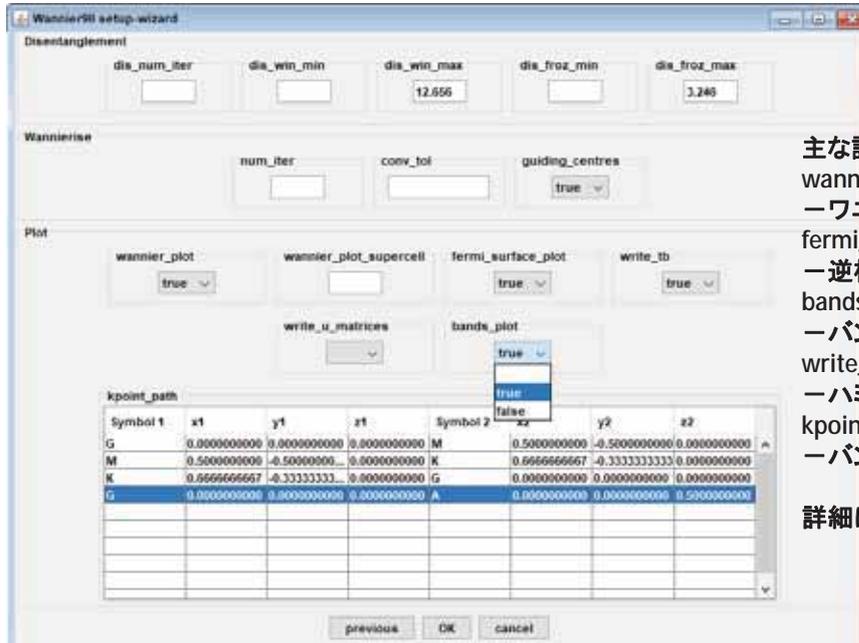
- Wannier90による計算の準備～Wizardの利用～



s	fz(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	sp3-2
p	fxyz	sp3-3
pz	fx(x <sup>2</sup> -3y <sup>2</sup> )	sp3-4
px	fy(3x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )	sp3d-1
py	sp	sp3d-2
d	sp2	sp3d-3
dz2	sp3	sp3d-4
dxz	sp3d	sp3d-5
dyz	sp3d2	sp3d2-1
dx2-y2	sp-1	sp3d2-2
dxy	sp-2	sp3d2-3
f	sp2-1	sp3d2-4
fz3	sp2-2	sp3d2-5
fx2	sp2-3	sp3d2-6
fy2	sp3-1	

# Wannier90との連携

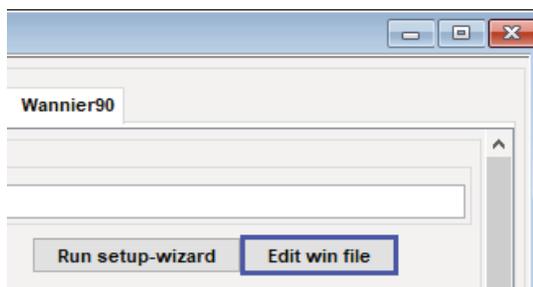
- Wannier90による計算の準備～Wizardの利用～



- 主な設定  
 wannier\_plot  
 –ワニエ関数の三次元情報の出力  
 fermi\_surface\_plot  
 –逆格子空間の等エネルギー面の出力  
 bands\_plot  
 –バンド構造の出力  
 write\_tb  
 –ハミルトニアン出力  
 kpoint\_path  
 –バンド構造を計算する際のk点のパス  
 詳細はWannier90のマニュアルを参照

# Wannier90との連携

- Wannier90のインプットについて



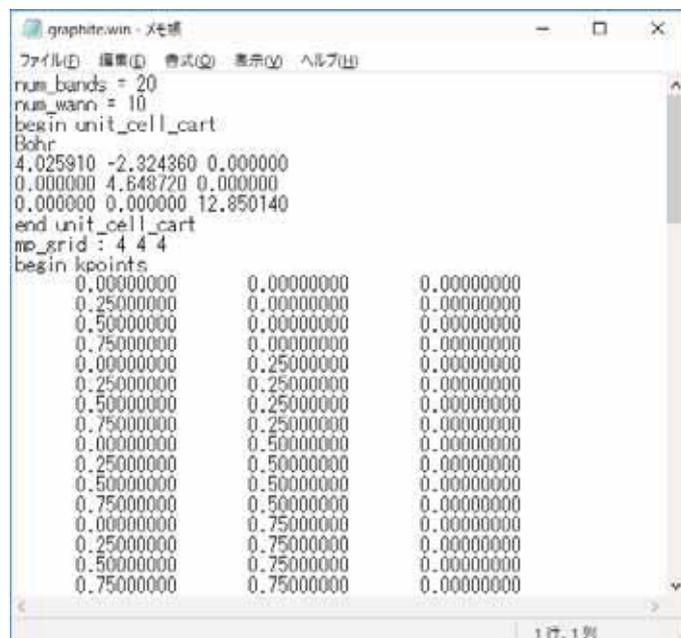
## Wizard

- k点や格子情報等を自動的に追加
- 基本的な設定も可能

## Edit

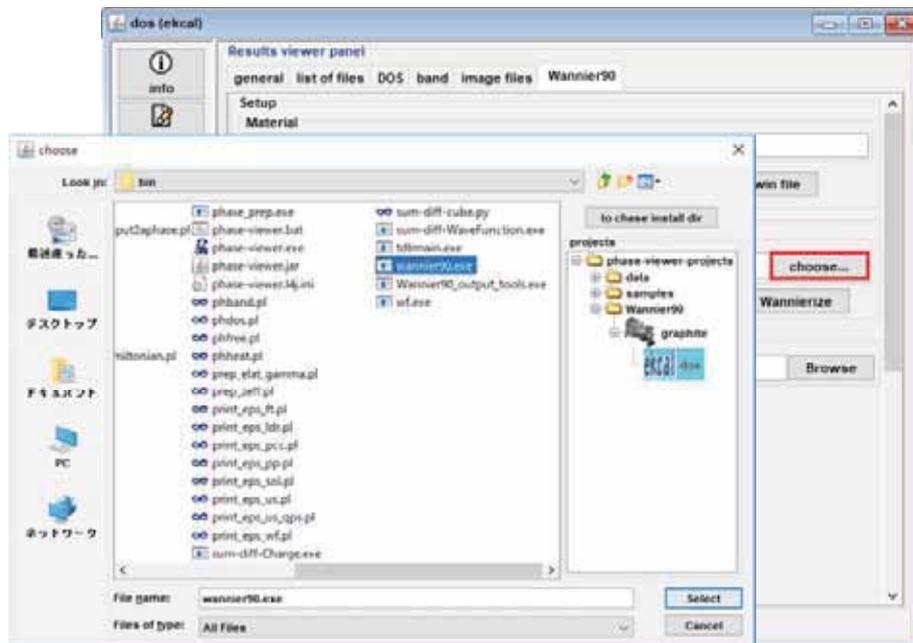
- winファイルの修正
- Wizard非対応のキーワードの追加

Wannier90で使える設定は他にも多数  
(Wannier90のマニュアルを参照)



# Wannier90との連携

- Wannier90プログラムのパスの指定

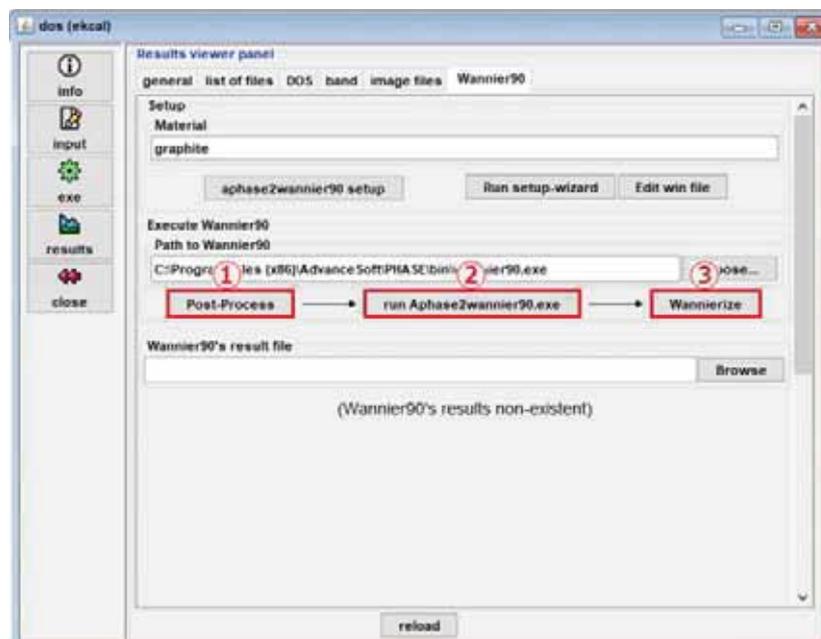


Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

23

# Wannier90との連携

- Wannier90プログラムの実行

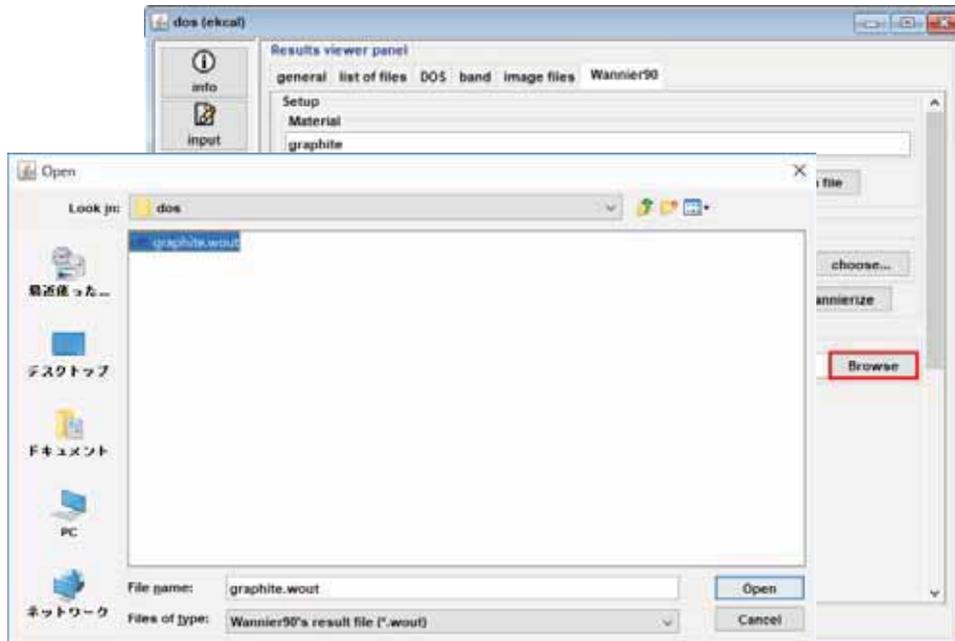


Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

24

# Wannier90との連携

- 計算結果(.wout)の分析

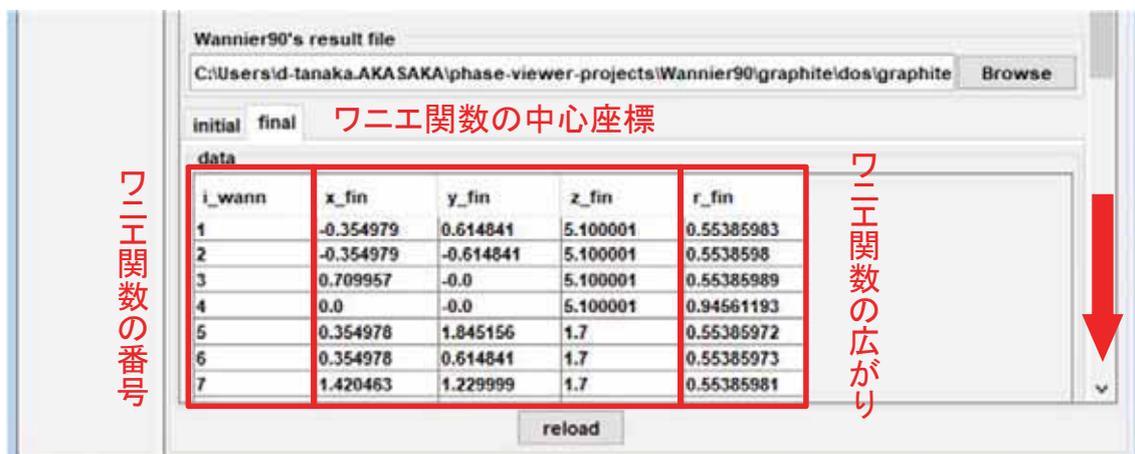


Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

25

# Wannier90との連携

- 計算結果(.wout)の分析

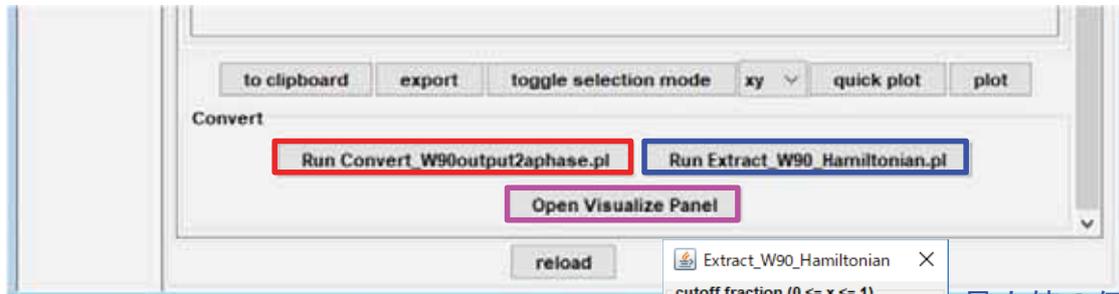


Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

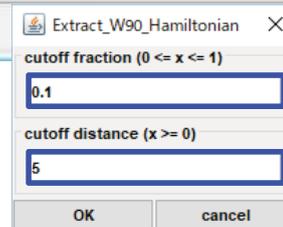
26

# Wannier90との連携

## ● 計算結果の変換



- ワニエ関数
- バンド図
- 逆格子空間での等エネルギー面が描画可能なフォーマットへの変換



最大値の何倍の値まで考慮するか  
どの距離までの飛び移り積分を考慮するか

ハミルトニアンに関する処理

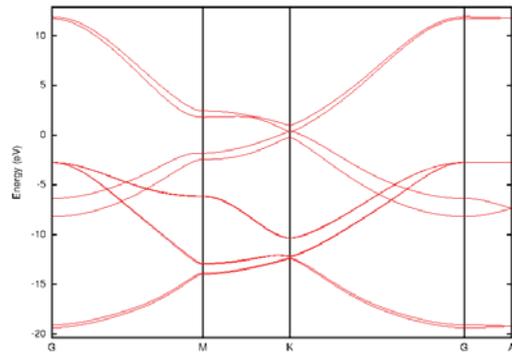
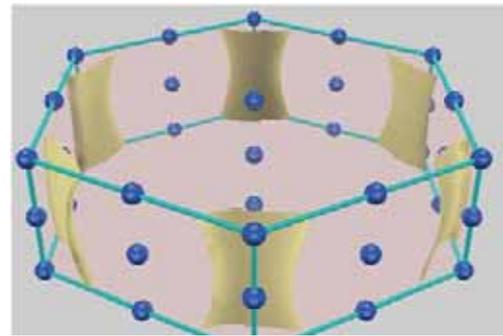
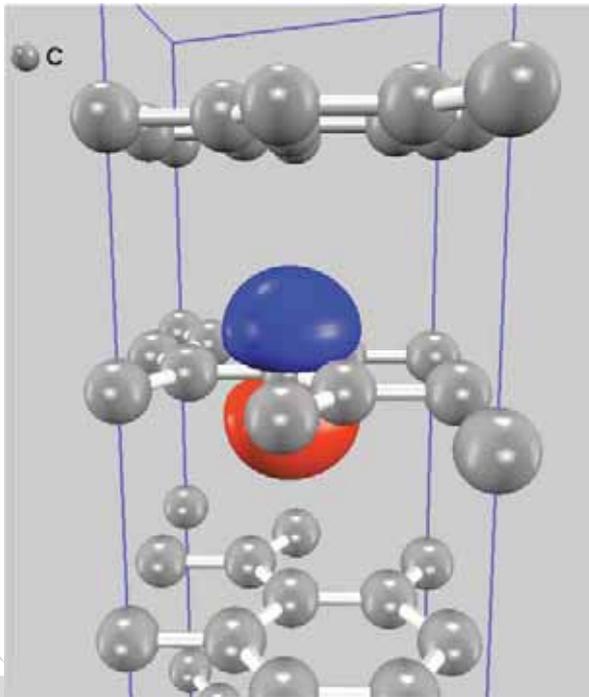


# Wannier90との連携

## ● 可視化パネル



# Wannier90との連携



# Wannier90との連携

- 可視化パネル

Visualize Panel

wannier\_plot: graphite\_0000f.cube view

bands\_plot: graphite\_band.eps view

Fermi surface plot

num\_kpoints = 167365

num\_bands = 10

magin = 1

1	(min: -0.712 max: -0.459)
2	(min: -0.707 max: -0.458)
3	(min: -0.477 max: -0.224)
4	(min: -0.476 max: -0.199)
5	(min: -0.578 max: -0.103)

Extracted Hamiltonian data

No.	rx	ry	rz	l_wann	l_wann	Real	Imaginary
1	0	0	0	1	1	-0.10526174...	0.16022143E...
2	0	0	0	2	1	-0.21478902...	0.8955527E...
3	0	0	0	3	1	-0.21478902...	0.89395182E...
4	0	0	0	4	1	0.84159795E...	0.14285878E...
5	0	0	0	5	1	-0.94292105...	-0.24649651...
6	0	0	0	6	1	-0.24629322...	-0.37356663...
7	0	0	0	7	1	-0.10307021...	0.60967320E...
8	0	0	0	8	1	-0.47820210...	0.14596030E...
9	0	0	0	9	1	-0.66238451...	0.24856826E...
10	0	0	0	10	1	-0.91521138...	-0.35903389...
11	0	0	0	1	2	-0.21478902...	0.88856827...
12	0	0	0	2	2	-0.10526174...	-0.21894287...
13	0	0	0	3	2	-0.21478902...	0.81823779...

to clipboard export toggle selection mode xy quick plot plot

Extracted Hamiltonian: graphite\_hr\_0000f.eps view

close

ハミルトニアンの要素表示

ハミルトニアンの可視化  
(3次元ヒストグラム)

# Wannier90との連携

- ハミルトニアンについて

Wannier90出力のハミルトニアンは以下のように記述されます

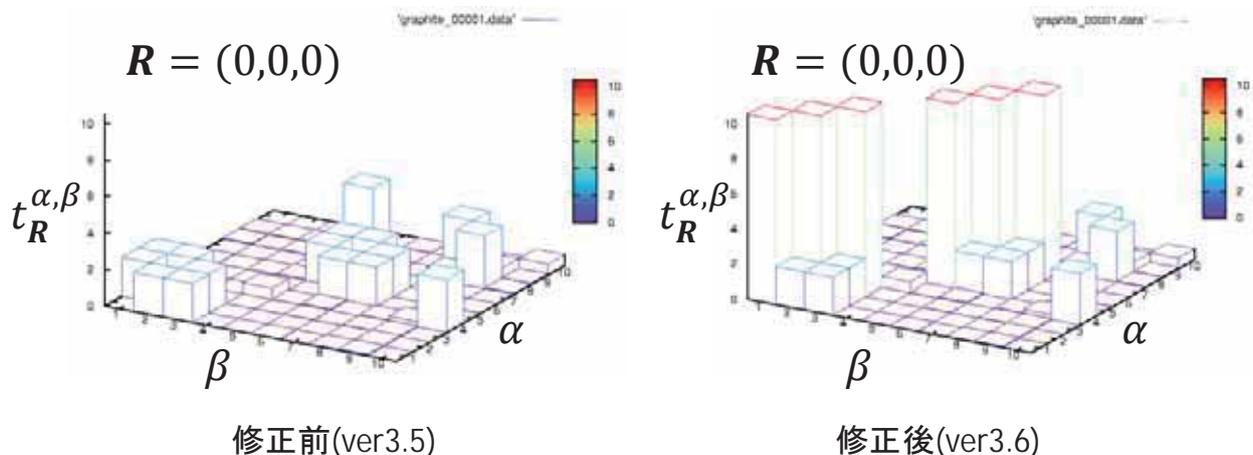
$$H_0 = \sum_{R_i, R_j} \sum_{\alpha, \beta} t_{R_i - R_j}^{\alpha, \beta} c_{R_i, \alpha}^\dagger c_{R_j, \beta} \dots \text{(式1)}$$

$c(c^\dagger)$ は消滅(生成)演算子です

ヒストグラムにおいては $R_i - R_j$ における軌道 $\alpha, \beta$ の組み合わせでの $t_{R_i - R_j}^{\alpha, \beta}$ の値を表示しています。

# Wannier90との連携

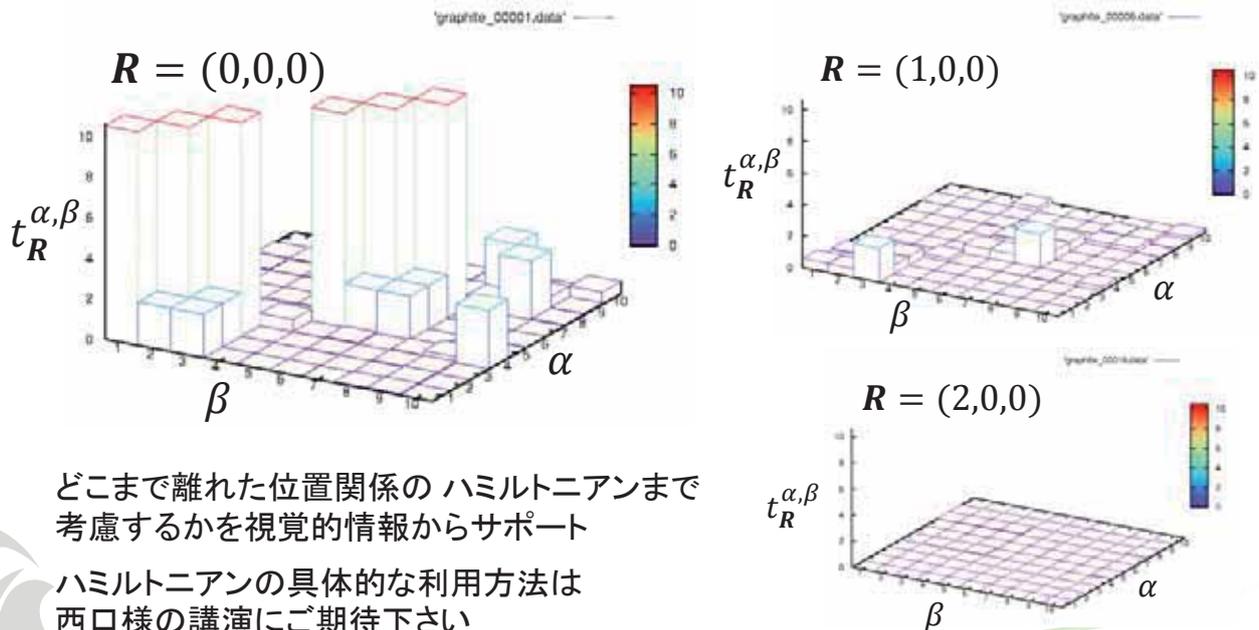
- ハミルトニアンの可視化(バグについて)



現バージョンでは左図のようになっていますが、値が無いように見えたところが実は描画上のミスでした。本来は右図のようにならなければなりません。次バージョン(ver3.6)では修正いたします。

# Wannier90との連携

- 三次元ヒストグラムによるハミルトニアン可視化(修正後)



Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

33

## 補足

広がり(二乗平均 $\Omega_i$ ), 二乗平均の総和( $\Omega$ )

$$\Omega_i = \langle w_{i,0} | r^2 | w_{i,0} \rangle - |\langle w_{i,0} | \mathbf{r} | w_{i,0} \rangle|^2$$

$w_{i,R}$ は並進位置 $\mathbf{R}$ における $i$ 番目のワニエ関数

$$\Omega = \sum_i \Omega_i$$

ゲージ不変項 $\Omega_I$ , 依存項 $\tilde{\Omega}$ (対角項 $\Omega_D$ , 非対角項 $\Omega_{OD}$ )

$$\Omega_I = \sum_i \left[ \langle w_{i,0} | r^2 | w_{i,0} \rangle - \sum_{j,R} |\langle w_{j,R} | \mathbf{r} | w_{i,0} \rangle|^2 \right]$$

$$\Omega_D = \sum_i \sum_{R \neq 0} |\langle w_{i,R} | \mathbf{r} | w_{i,0} \rangle|^2, \Omega_{OD} = \sum_{j \neq i} \sum_R |\langle w_{j,R} | \mathbf{r} | w_{i,0} \rangle|^2$$

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega}, \tilde{\Omega} = \Omega_D + \Omega_{OD}$$

まず $\Omega_I$ の最小化を行い、その後 $\tilde{\Omega}$ の最小化を行う。

詳細はWannier90のユーザーガイドや対応する論文を参照

Copyright ©2017 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

34

2017年10月24日(火) 15:50~16:35 トスラブ山王 (山王健保会館2F)

## 第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE 最新動向セミナー2017

### 「強相関電子系へのAdvance/PHASEの適用」

大阪大学大学院基礎工学研究科

特任研究員 西口和孝

共同研究開発:

大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授 草部浩一

アドバンスソフト株式会社 岡崎一行、田中大地

## 密度汎関数理論とコーン・シヤム方程式

### ■ コーン・シヤム方程式

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2m} + v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) \right\} \phi_{i\sigma}(\mathbf{x}) = \varepsilon_i \phi_{i\sigma}(\mathbf{x})$$

$$n(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{x})|^2$$

### ■ 有効ポテンシャル

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = \underbrace{v_{\text{ext}}(\mathbf{x})}_{\text{結晶場ポテンシャル}} + \underbrace{\int dx'^3 \frac{e^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} n(\mathbf{x}')}_{\text{ハートレーポテンシャル}} + \underbrace{\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x})}_{\text{交換相関ポテンシャル}}$$

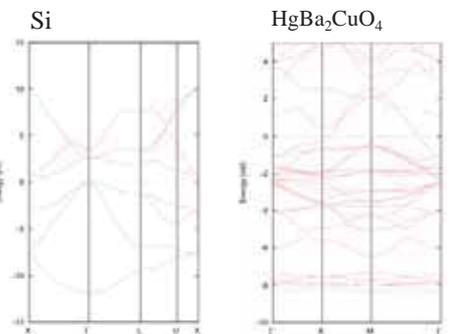
### ■ 交換相関ポテンシャル

$$\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})]}{\delta n(\mathbf{x})}$$

### ■ 密度汎関数理論:

- ✓ ホーヘンベルク・コーンの定理に立脚。
- ✓ 3次元多体波動関数ではなく3次元電子密度 $n(\mathbf{x})$ を考えればOK。
- ✓ 有効的な一体のシュレディンガー方程式 (=コーン・シヤム方程式) を解くことに帰着。

密度汎関数理論に基づく  
バンド構造  
【Advance/PHASE】

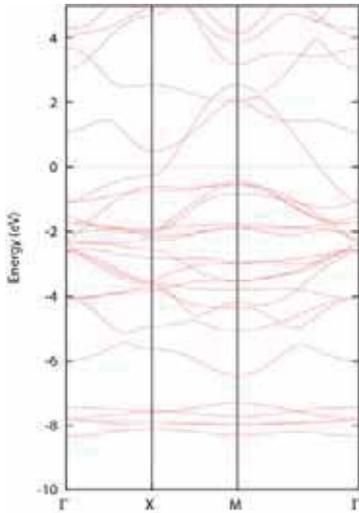


### ■ 交換相関ポテンシャル

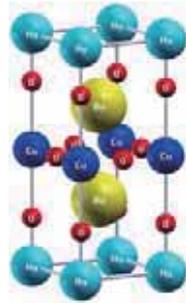
- ✓ 厳密な交換相関エネルギー汎関数 $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{x})]$ によって交換相関ポテンシャル $\mu_{\text{xc}}(\mathbf{x})$ を与えることが出来ない。
- ✓ 予め「近似・置き換え」を行うことが必要。
- LDA (Local Density Approximation) 【局所密度近似】
- GGA (Generalized Gradient Approximation) 【一般化勾配近似】
- etc...

# 強相関電子系：（例）銅酸化物超伝導体

■ GGA【Advance/PHASE】に基づくバンド構造 (HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>)



■ 結晶構造：HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>



← CuO<sub>2</sub>面

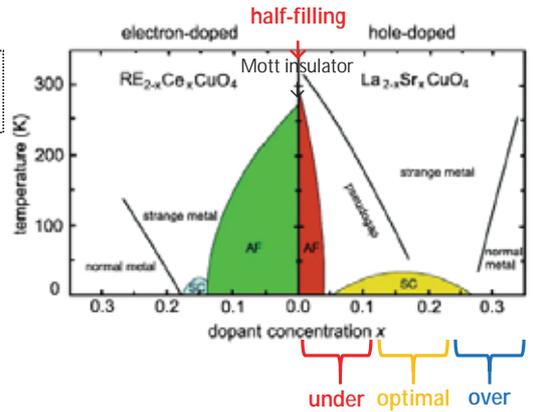
D. J. Scalapino, Rev. Mod. Phys. 84, 1383 (2012).

- 右図のバンド計算は明らかに金属を示す。
- しかし、この（母）物質は絶縁体（モット絶縁体）
- 強いクーロン相互作用に電子相関効果が重要。
- 電子相関効果が入る計算方法を採用するとよい。

- 一方で、ハーフフィリングから離れば…
- フェルミ液体相となり、バンド計算とよく一致する
- 電子相関＝“強い相互作用”と“フィリング”の物理

銅酸化物超伝導体

- 2次元CuO<sub>2</sub>面が電子物性の主要な舞台。
- 多くの母物質はモット絶縁体。
- 化学ドーピングによってCuO<sub>2</sub>面にキャリアドーピングすることで多彩な量子相が発現する。
- 超伝導、反強磁性、モット絶縁体、擬ギャップ相、（非）フェルミ液体 …etc.



3

## ハバード模型

■ ハバード模型

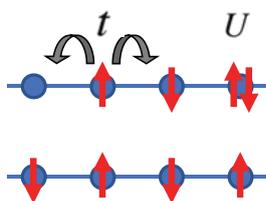
$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

遍歴性

局在性

✓ ハーフフィリング近傍  
(1サイトあたり1電子の密度)

Small  
U/t  
Large



強い相互作用とフィリングの物理

反強磁性  
モット絶縁体

■ 場の演算子

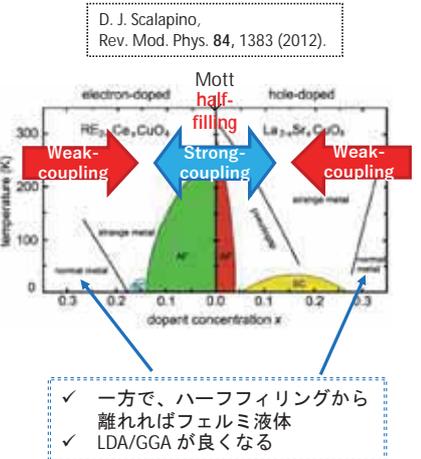
$$\psi_{\sigma}(x) = \sum_i w_{R_i}(x) c_{i\sigma}$$

- ワニエ関数  $w_{R_i}(x)$  (=局在基底)
- ワニエ関数でハミルトニアンを書き直す
- 遍歴性を表す  $t_{ij}$  の項は、基底変換で得られる
- 相互作用（特に  $U$ ）を強く感じる基底

- ✓ 一般に解析的に解けない
- ✓ 数値的に解けるが、...
- ✓ 計算コスト v. s. 近似精度 v. s. 多自由度

- 強結合理論：
  - ✓ (Cluster) DMFT
  - ✓ CPT
  - ✓ VCA ...

- 弱結合理論：
  - ✓ RPA, FLEX
  - ✓ TPSC
  - ✓ FRG ...



- ✓ 一方で、ハーフフィリングから離ればフェルミ液体
- ✓ LDA/GGA が良くなる

- その他：
  - ✓ DMRG
  - ✓ VMC
  - ✓ Exact Diagonalization ...

4

# 強相関有効模型

## ■ 強相関有効模型 (=多軌道ハバード模型)

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma\delta\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ : サイト、軌道、スピン

- 1 軌道ハバード模型 或いは
- (3 軌道) d-p 模型

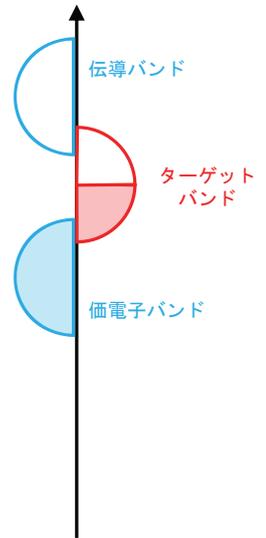
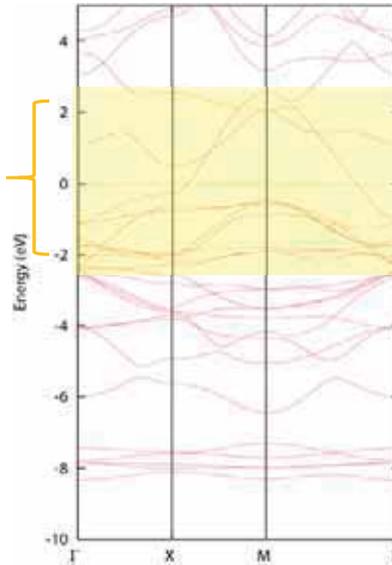
### 強相関有効模型構築の指針

- ✓ 短距離相互作用を強く感じる局在基底を選択
- ✓ フェルミレベル近傍の (出来れば少数) 軌道を選択

ただし

- ✓ 系の特性を失ってはならない。
- ✓ 例えば、系の対称性は保持しなければならない。
- 強相関有効模型の構築には任意性がある。
- 一意的な処方箋が無いと言われてきたが決定方法も提案できる。

## ■ GGA【Advance/PHASE】に基づくバンド構造 (HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>)



5

# 最局在ワニエ関数 WANNIER90

## ■ 最局在ワニエ関数

$$w_{nR}(\mathbf{x}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k}^3 e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[ \sum_m U_{mn}^{(k)} \phi_{mk}(\mathbf{x}) \right]$$

## ■ 波動関数の広がり

$$\Omega = \langle (\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle)^2 \rangle = \sum_n \left[ \langle w_{n0} | x^2 | w_{n0} \rangle - \langle w_{n0} | x | w_{n0} \rangle^2 \right]$$

## ■ 最局在ワニエ関数

- ✓ プロット波動関数  $\phi_{mk}(\mathbf{x})$  を実空間表示 (フーリエ変換)
- ✓ 更に、ユニタリ一行列  $U_{mn}^{(k)}$  で線形結合を取り直す
- ✓  $U_{mn}^{(k)}$  は波動関数の広がり  $\Omega$  を最小化するものを選ぶ
- WANNIER90 (← aphasewannier90 ← Advance/PHASE)

## ■ Disentanglement

$$|u_{nk}^{\text{opt}}\rangle = \sum_{m \in N_{\text{win}}^{(k)}} U_{mn}^{\text{dis}(k)} |u_{mk}\rangle$$

$N_{\text{win}}^{(k)} \times N$  行列

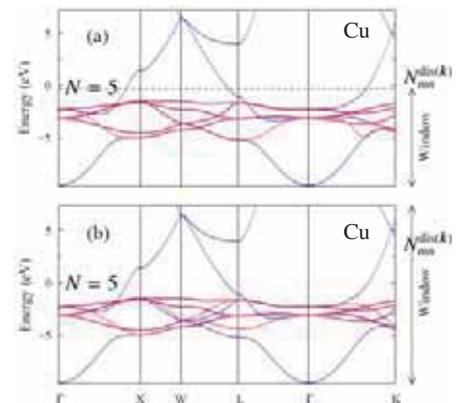
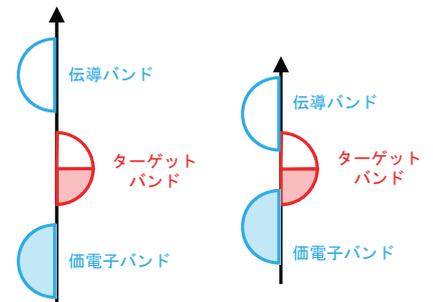
## ■ Disentanglement

- ✓ バンドは多く場合、混成=エンタングルしている。
- ✓ 縫れた  $N_{\text{win}}^{(k)}$  個のバンドから、重要な  $N$  個の軌道を選び出す。

## ➢ 有効模型の構築の任意性

- ✓ ターゲットバンド ( $N$ ) の選択
- ✓ エネルギーウィンド ( $N_{\text{win}}^{(k)}$ ) の選択
- ✓ etc ...

➢ 今後の課題：一意的な処方箋は？



N. Marzari, I. Souza, and D. Vanderbilt, Psi-K Newsletter 57, 129 (2003).

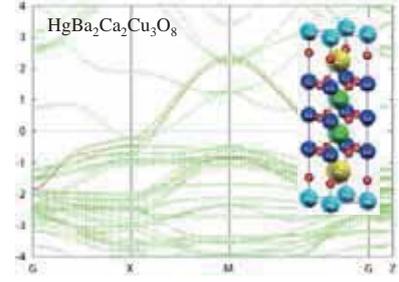
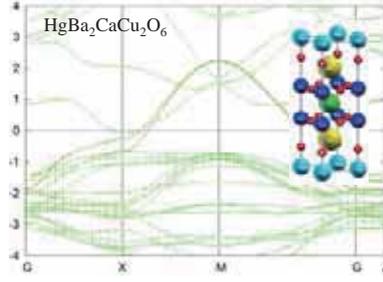
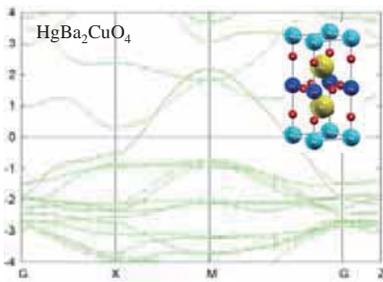
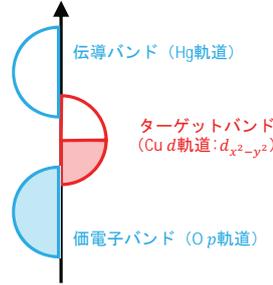
6

# aphasewannier90 + WANNIER90

■ 強相関有効模型 (=多軌道ハバード模型)

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma\delta\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta}$$

例：多層系銅酸化物超伝導体  
(単位胞内にCuO<sub>2</sub>面が複数枚)



7

## 強相関有効模型と相互作用の評価

■ 従来の戦略：基底変換し強度の強い相互作用のみを残す。

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma\delta\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta}$$

$V_{\alpha\beta\gamma\delta} \rightarrow U, U', V, J, \dots$

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}$$

✓ 一般にどの相互作用までが重要となるか予め分からない  
✓ 経験に頼って相互作用を選択している

■ 新戦略：相関強度の弱い軌道間の相互作用項のみを消す。

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\beta\gamma\delta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta,abcd} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} V_{\alpha\beta ba} G_{ba,cd} V_{cd\gamma\delta} c_{\gamma} c_{\delta}$$

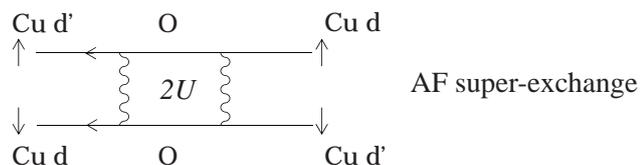
■ 高エネルギー励起を通じた有効相互作用 (GW-BSE, cRPA, Møller-Plesset-2を含む)

➢ 保証するのがKusakabe-Maruyama定理 (特許第5447674号)

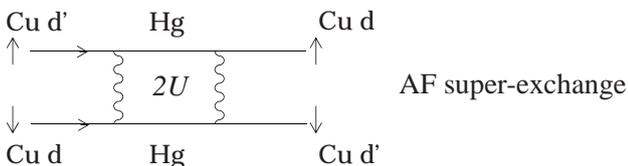
✓ 全部の相関を外すとコーン・シャム、全部入れれば完全な計算  
✓ 非経験的方法に繋ぐ (問題無いなら従来法で良い)

8

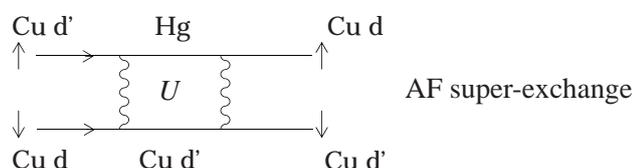
# 有効相互作用



- 従来 “t-J model” で考察されてきた CuO<sub>2</sub>面内酸素媒介の超交換相互作用
- 物質依存性は小さい



- 交換課程となるHgO層を媒介する超交換相互作用（その1）
- 値は小さい



- 交換課程となるHgO層を媒介する超交換相互作用（その2）
- 有限値
- 物質依存性を発生する有意な過程

9

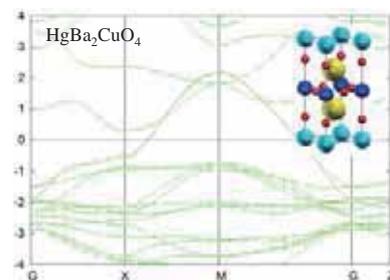
# 強相関係用第一原理計算の展開

Wannierization: 強相関有効模型の構築  
(Advance/PHASE + aphase2wannier90 + WANNIER90)

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma\delta\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ : サイト、軌道、スピン

- $\hat{t}$ : トランスファー積分（+スピン軌道相互作用…etc.）
- $\hat{V}$ : 相互作用 ( $U, U', J, \dots$  + 長距離クーロン + 超過程…etc.)



## 現状の課題

- トランスファー積分  $\hat{t} \rightarrow$  OK!
- 相互作用  $\hat{V} \rightarrow$  強相関有効模型に適した手法を開発中（現状でc-RPAなどがある（後述））
- Advance/PHASE と連携する低エネルギー強相関有効模型ソルバーの開発

## 候補の手法:

- 弱結合理論
- RPA (Random Phase Approximation) 【乱雑位相近似】
- FLEX (FLuctuation EXchange) 近似 【揺らぎ交換近似】
- 弱・中相関
- TPSC (Two-Particle Self-Consistent) 法 【二体自己無撞着法】

## 利点:

- 比較的低コスト
- フェルミ液体論から出発するので第一原理計算と相性が良い
- 計算手続きで一体相関・二体相関を両方計算するので様々な物理量が計算可能
- 二体相関やギャップ方程式から相転移現象の議論が可能

10

# 弱結合理論

## ■ グリーン関数

$$G_{\alpha\beta}(k) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau c_{k\alpha}(\tau) c_{k\beta}^\dagger(0) \rangle$$

$$\bar{G}_{\alpha\beta}(k) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau c_{-k\alpha}^\dagger(\tau) c_{-k\beta}(0) \rangle$$

## ■ ダイソン方程式

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G$$

$$G = [G_0^{-1} - \Sigma]^{-1}$$

- > 理論表式
- > その形式解

## ■ 自己エネルギー

$$\Sigma_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{N\beta} \sum_{k'} \sum_{\alpha'\beta'} V_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{\text{eff}}(k-k') G_{\alpha'\beta'}(k')$$

- > 弱結合理論 ≈ “良い” 一体ハミルトニアンからのアプローチ
  - グリーン関数を求める (グリーン関数法)。
  - グリーン関数から一体の物理量 (電荷・スピン・エネルギー ...etc) が求まる。
  - 自己エネルギーはどう決定する?
  - ✓ FLEX近似 (FLuctuation EXchange approximation) 【揺らぎ交換近似】 = 保存近似 (カダノフ・ベイム理論)
  - ✓ RPA近似 (Random Phase Approximation) 【乱雑位相近似】

# RPA & FLEX近似

## ■ ラッティンジャー・ワードの汎関数

ハートレーフォック

リング 図形

はしご 図形

## ■ 自己エネルギー

$$\frac{\delta\Phi[G]}{\delta G} = \Sigma$$

- RPA & FLEX近似
  - ✓ リング & はしご図形
  - ✓ = 電荷 & スピン揺らぎ
  - 自己無撞着計算 = FLEX近似
  - $G(G_0) \rightarrow \chi_0 \rightarrow \chi_{S,C} \rightarrow \Sigma \rightarrow G \rightarrow \dots$
  - ワンショット計算 = RPA

## ■ 例: 1軌道ハバード模型

### > 自己エネルギー

$$\Sigma(k) = \frac{1}{N\beta} \sum_{k'} \left[ U + \frac{3}{2} U^2 \chi_S(k-k') + \frac{1}{2} U^2 \chi_C(k-k') - U^2 \chi_0(k-k') \right] G(k')$$

### > スピン & 電荷揺らぎ

$$\chi_S(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 - U\chi_0(q)} \quad \chi_C(q) = \frac{\chi_0(q)}{1 + U\chi_0(q)}$$

### > 分極関数

$$\chi_0(q) = \frac{1}{N\beta} \sum_k G(q+k)G(k)$$



ルテニウム酸化物  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  における  
超伝導の一軸性圧力効果の  
弱結合理論による研究  
A weak-coupling study for uniaxial pressure effects  
on superconductivity in strontium ruthenate  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$

K.N., M. Ochi, K. Kusakabe, K. Kazuhiko  
(to be prepared)

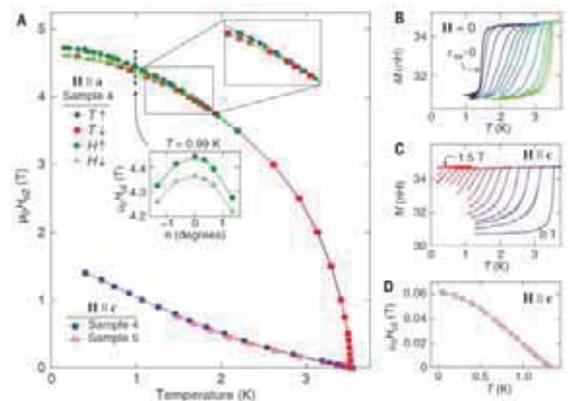
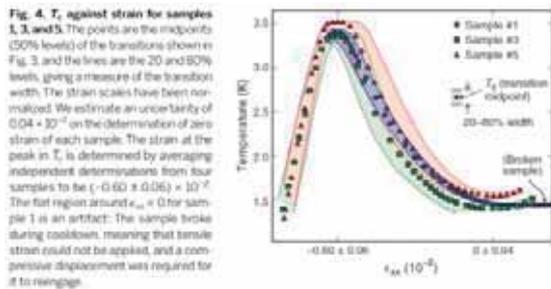
西口和孝 Kazutaka Nishiguchi<sup>A</sup>, 越智正之 Masayuki Ochi<sup>B</sup>,  
草部浩一 Koichi Kusakabe<sup>A</sup>, 黒木和彦 Kazuhiko Kuroki<sup>B</sup>

阪大基礎工 Graduate School of Engineering Science, Osaka University<sup>A</sup>  
阪大理 Department of Physics, Osaka University<sup>B</sup>

15

## Uniaxial pressure effects: SC enhancement

➤ SC enhancement:  
from **1.5 K** in the unstrained material  
to **3.4 K** at compression by  $\approx 0.6\%$ ,  
and then falling steeply



- A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. H. Simon, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, *Science* **355**, 148 (2017).
- H. Taniguchi, K. Nishimura, S. K. Goh, S. Yonezawa, and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 014707 (2015).
- Y. A. Ying, et al., *Nat. Commun.* **4**, 2596 (2013).
- C. W. Hicks, et al., *Science* **344**, 283 (2014).

# Effective model for Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> : Tight-binding model

■ Tight-binding model.

$$H_0 = H_{\text{kin}} + H_{\text{SO}}$$

$$H_{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}\alpha\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha} - \mu) c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\alpha\sigma}$$

$$H_{\text{SO}} = \lambda \sum_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{yz} = -2t_5 \cos k_x - 2t_4 \cos k_y$$

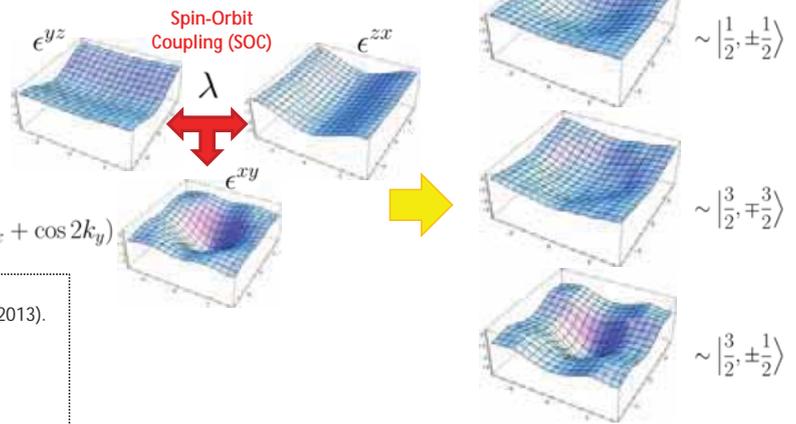
$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{zx} = -2t_4 \cos k_x - 2t_5 \cos k_y$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}}^{xy} = -2t_1 (\cos k_x + \cos k_y) - 4t_2 \cos k_x \cos k_y - 2t_3 (\cos 2k_x + \cos 2k_y)$$

■ Matrix form.

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma}^{yz\dagger}, c_{\mathbf{k}\sigma}^{zx\dagger}, c_{\mathbf{k}\sigma}^{xy\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}}^{yz} & is_{\sigma}\lambda/2 & -s_{\sigma}\lambda/2 \\ -is_{\sigma}\lambda/2 & \xi_{\mathbf{k}}^{zx} & i\lambda/2 \\ -s_{\sigma}\lambda/2 & -i\lambda/2 & \xi_{\mathbf{k}}^{xy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\mathbf{k}\sigma}^{yz} \\ c_{\mathbf{k}\sigma}^{zx} \\ c_{\mathbf{k}\sigma}^{xy} \end{pmatrix}$$

■ 3 doubly-degenerated energy bands.



■ t<sub>2g</sub> orbitals.

- (1) S. Cobo *et al.*, PRB **94**, 224507 (2016).
- (2) V. B. Zabolotnyy *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **191**, 48 (2013).
- (3) T. Scaffidi *et al.*, PRB **89**, 220510(R) (2014).
- (4) I. Eremin, *et al.*, PRB **65**, 220502 (2002).
- (5) K. K. Ng and M. Sigrist, Europhys. Lett. **49**, 473 (2000).
- (6) Y. Yanase and M. Ogata, JPSJ **72**, 673 (2003).
- (7) Y. Yanase *et al.*, Phys. Rep. **387** 1 (2003).
- etc ...

17

# Effective model for Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> : Interactions for multi-orbital systems

$$H_I = U \sum_i \sum_a n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a + U' \sum_i \sum_{a>b} n_i^a n_i^b - J_H \sum_i \sum_{a>b} \left( 2\mathbf{S}_i^a \cdot \mathbf{S}_i^b + \frac{1}{2} n_i^a n_i^b \right) + J' \sum_i \sum_{a>b} c_{i\uparrow}^a c_{i\downarrow}^a c_{i\uparrow}^b c_{i\downarrow}^b$$

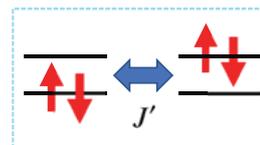
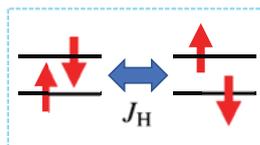
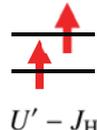
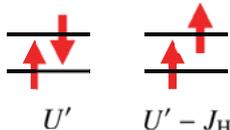
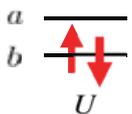
■ Constraint for d-electrons:

Intra-orbital  
On-site Hubbard

Inter-orbital  
On-site Hubbard

Hund's coupling

Pair hopping



$$\begin{cases} U' = U - 2J_H \\ J = J_H = J' \end{cases}$$

Note:

Due to the weak-coupling theory, the parameters are set to be small so that the fluctuations do not diverge.

- We here set small  $U = 1 \sim 2t_1$ ,
- ... and high temperatures  $T = 0.001 \text{ eV} \sim 0.01 \text{ eV}$  (10 K ~ 100 K)

18

# Linearized Eliashberg Equation

Linearized Eliashberg (SC gap) equation in Spin dependent Multi-Orbital RPA.

$a \dots d = yz(1), zx(2), xy(3)$  (orbital)  
 $\alpha \dots \delta = \uparrow, \downarrow$  (spin)

SC pairing interaction.

$$\lambda_e \Delta_{\alpha\beta}^{ab}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\alpha'\beta'} V_{\mathcal{P}\alpha\alpha'\beta'\beta}^{ad' b' b}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \sum_{\mu\nu} \Delta_{\mu\nu}^{mn}(\mathbf{k}') \phi_{\alpha'\mu, \nu\beta'}^{\alpha' m, n b'}(\mathbf{k}'),$$

$$\hat{V}_{\mathcal{P}}(q) = -\left[ \frac{\hat{V}}{2} + \frac{\hat{V}\hat{\chi}(q)\hat{V}}{\hat{1} - \hat{V}\hat{\chi}(q)} \right]$$

Antisymmetry for SC gap function.

$$\phi_{\alpha'\mu, \nu\beta'}^{\alpha' m, n b'}(\mathbf{k}') = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_{i'}} G_{0\alpha'\mu}^{\alpha' m}(\mathbf{k}', i\omega_{i'}) G_{0\nu\beta'}^{n b'}(\mathbf{k}', i\omega_{i'}).$$

$$\Delta_{\alpha\beta}^{ab}(\mathbf{k}) = -\Delta_{\beta\alpha}^{ba}(-\mathbf{k})$$

Property:

- $V_{\mathcal{P}}$  is SC pairing interaction.
- When the eigenvalue  $\lambda_e = 1$ , SC transition occurs.
- Even when  $\lambda_e \neq 1$ ,  $\lambda_e$  is a criterion for SC (Large  $\lambda_e \Leftrightarrow$  High  $T_c$ ).

Note:

Set  $U$  to be small &  $T$  to be high for the RPA scheme.

19

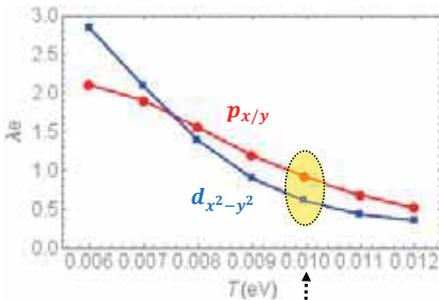
# Gap function

Eigenvalues  $\lambda_e$  v.s. Temperatures  $T$

Parameters: (# $k_{x,y}$  = 128)  
 $t_1 = 0.081$  eV,  $\lambda = 0.064$  eV,  
 $U = 1.9t_1, J = 0.25U$ .

Unitary transformation between  $t_{2g}$  basis &  $j_{\text{eff}}$  band basis.

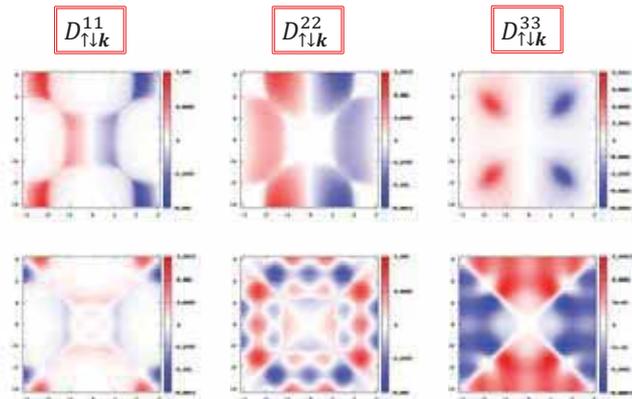
$$\hat{\Delta}_{\mathbf{k}} = \hat{U}_{\mathbf{k}} \hat{D}_{\mathbf{k}} \hat{U}_{-\mathbf{k}}^T \iff \hat{D}_{\mathbf{k}} = \hat{U}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{\Delta}_{\mathbf{k}} \hat{U}_{-\mathbf{k}}^{\dagger T}$$



$T = 0.0100$  eV  
 $\approx 100$  K

$p_x$ -wave

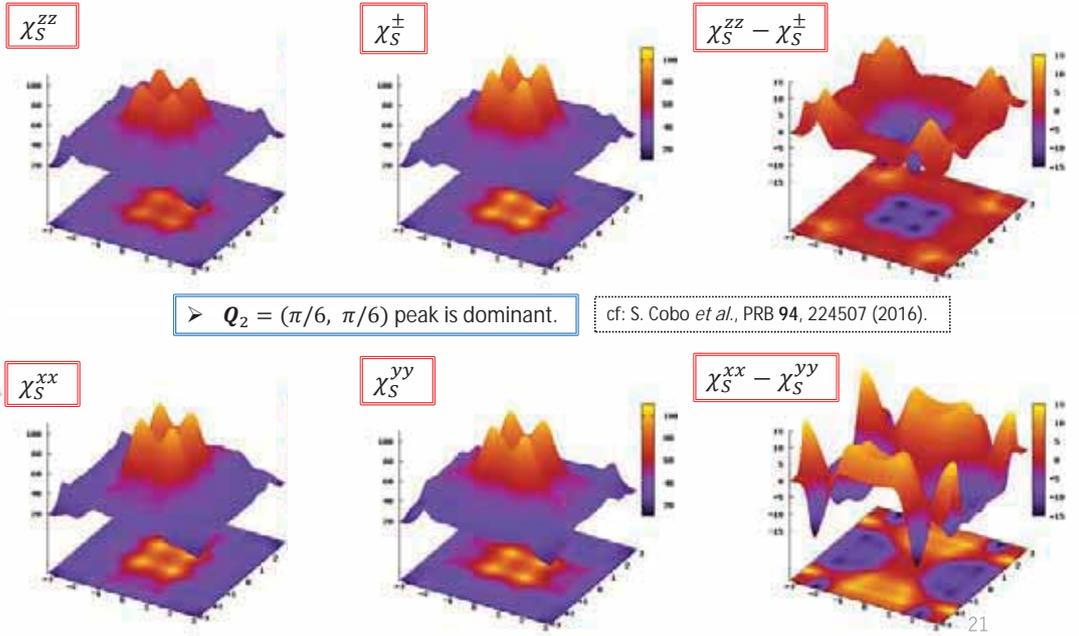
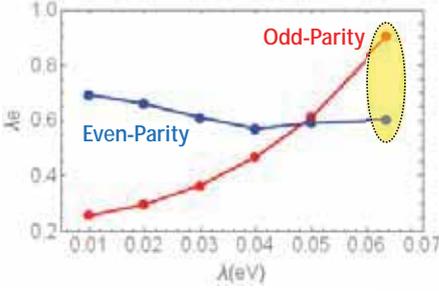
$d_{x^2-y^2}$ -wave



20

# Anisotropic spin susceptibilities

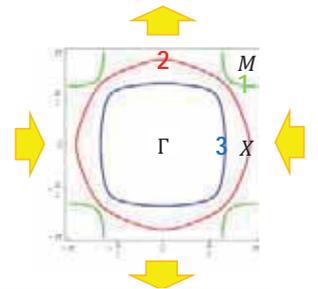
Parameters: (# $k_{xy}$  = 64)  
 $t_1 = 0.081$  eV,  $U = 1.9t_1$ ,  $J = 0.25U$ ,  
 $T = 0.01$  eV.



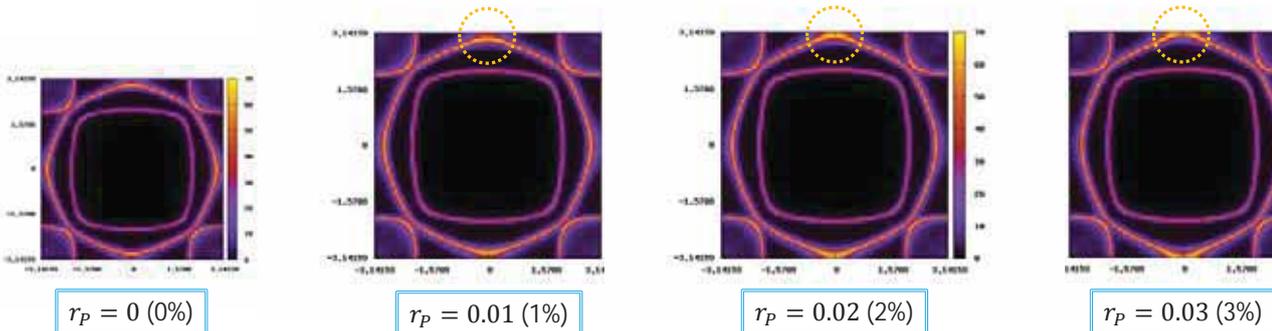
# Pressures & Fermi Surface

■ Uniaxial pressure [x-direction]

$$\begin{cases} \epsilon_k^{yz} = -2t_5 \cos k_x - 2t_4 \cos k_y \\ \epsilon_k^{yz} = -2t_5(1+r_p) \cos k_x - 2t_4(1-r_p) \cos k_y \end{cases} \begin{cases} \epsilon_k^{xy} = -2t_1(\cos k_x + \cos k_y) - 4t_2 \cos k_x \cos k_y \\ \epsilon_k^{xy} = -2t_1(1+r_p) \cos k_x - 2t_1(1-r_p) \cos k_y - 4t_2 \cos k_x \cos k_y \\ \epsilon_k^{xy} = -2t_1(1+r_p) \cos k_x - 2t_1(1-r_p) \cos k_y - 4t_2 \cos k_x \cos k_y \\ \epsilon_k^{xy} = -2t_1(1+r_p) \cos k_x - 2t_1(1-r_p) \cos k_y - 4t_2 \cos k_x \cos k_y \end{cases}$$

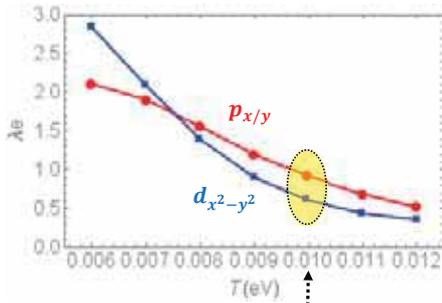


■ Van Hove Singularity (vHS)



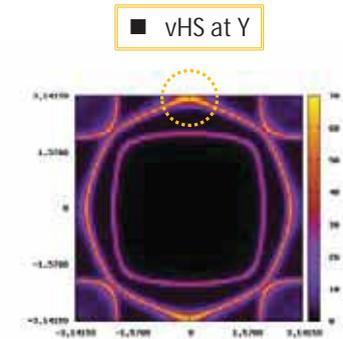
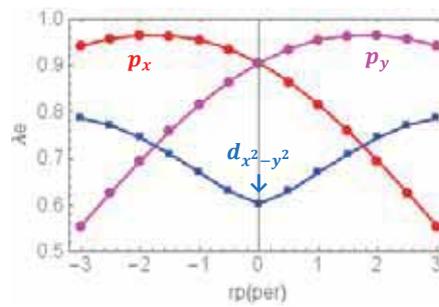
# Uniaxial pressure effects

Parameters: ( $\#k_{x,y} = 128$ )  
 $t_1 = 0.081$  eV,  $\lambda = 0.064$  eV,  
 $U = 1.9t_1$ ,  $J = 0.25U$ ,  $V = 0.25U$ ,  
 $T = 0.01$  eV.



$T = 0.0100$  eV  
 $\approx 100$  K

■ Eigenvalues  $\lambda_e$  v.s.  
 Pressure rate  $r_p$



$r_p = 0.02$  (2%)

### Uniaxial pressure effects:

- SC enhancement due to vHS.
  - ... in both odd- & even-parity pairing.
- However, according to the experiments ...
- Sufficient SC enhancement?
  - Dip around  $r_p = 0$ ?

23

多層系銅酸化物超伝導体における  
 電子相関によって生じる  
 自己ドーピング効果  
 Self-Doping Effect  
 Arising from Electron Correlations  
 in Multilayer Cuprates

K.N., S. Teranishi, and K. Kusakabe  
 J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 084707 (2017)

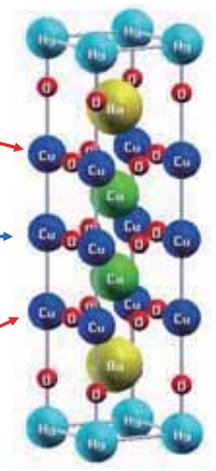
西口和孝 Kazutaka Nishiguchi, 寺西慎伍 Shingo Teranishi,  
 & 草部浩一 Koichi Kusakabe

阪大基礎工  
 Graduate School of Engineering Science,  
 Osaka University.

24

# 3-Layer Hubbard Model

HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>  
(Hg-1223)



Total Hamiltonian.

$$H = H_0 + H_U$$

3-layer tight-binding model

$$H_0 = \sum_{k\sigma} \begin{pmatrix} c_{k\sigma}^{1\uparrow} & c_{k\sigma}^{2\uparrow} & c_{k\sigma}^{3\uparrow} \\ c_{k\sigma}^{1\downarrow} & c_{k\sigma}^{2\downarrow} & c_{k\sigma}^{3\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_k & t_k & 0 \\ t_k & \xi_k & t_k \\ 0 & t_k & \xi_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\sigma}^1 \\ c_{k\sigma}^2 \\ c_{k\sigma}^3 \end{pmatrix}$$

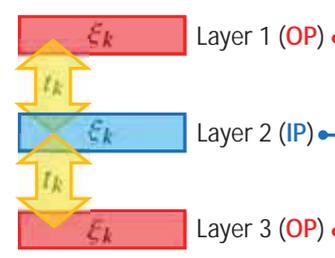
Intra-layer dispersion

$$\epsilon_k = -2t(\cos k_x + \cos k_y) + 4t' \cos k_x \cos k_y - 2t''(\cos 2k_x + \cos 2k_y)$$

Inter-layer single-electron hopping

$$t_k = -t_{\perp}(\cos k_x + \cos k_y)^2$$

Hg-series cuprate (3-layer sys.)



On-site Hubbard interaction

$$H_U = U \sum_i \sum_a n_{i\uparrow}^a n_{i\downarrow}^a$$

Downfolded parameters for Hg-series 3-layer cuprates

$$(t, t', t'', t_{\perp}) = (0.45, 0.10, 0.08, 0.05) \text{ eV}$$

Note: Hg-series "n"-layer cuprates also have the similar parameters.

K. Nishiguchi, K. Kuroki, R. Arita, T. Oka, and H. Aoki, Phys. Rev. B **88**, 014509 (2013).

Here we neglect site potential in IP & OPs

# TPSC for Multilayer Systems

TPSC (Two-Particle Self-Consistent) approach



Self-consistently determine spin & charge channel interaction  $U_S$  &  $U_C$  through the double occupancy  $\langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle$ .

Spin & Charge susceptibility in TPSC

$$\hat{\chi}_S(q) = \frac{\hat{\chi}_0(q)}{1 - \hat{U}_S \hat{\chi}_0(q)} \quad \hat{\chi}_C(q) = \frac{\hat{\chi}_0(q)}{1 + \hat{U}_C \hat{\chi}_0(q)}$$

q-sum rule for susceptibilities (exact relations)

$$\frac{1}{N\beta} \sum_q 2\chi_S^{aa}(q) = n^a - 2\langle n_{\uparrow}^a n_{\downarrow}^a \rangle$$

$$\frac{1}{N\beta} \sum_q 2\chi_C^{aa}(q) = n^a + 2\langle n_{\uparrow}^a n_{\downarrow}^a \rangle - (n^a)^2$$

TPSC Ansatz for Multi-layer systems

$$U_S^a = U \frac{\langle n_{\uparrow}^a n_{\downarrow}^a \rangle}{\langle n_{\uparrow}^a \rangle \langle n_{\downarrow}^a \rangle} \quad \hat{U}_S = \begin{pmatrix} U_S^{OP} & 0 & 0 \\ 0 & U_S^{IP} & 0 \\ 0 & 0 & U_S^{OP} \end{pmatrix} \quad \hat{U}_C = \begin{pmatrix} U_C^{OP} & 0 & 0 \\ 0 & U_C^{IP} & 0 \\ 0 & 0 & U_C^{OP} \end{pmatrix}$$

Solve Self-consistently!

TPSC satisfies:

- Conservation laws for spin & charge.
- Mermin-Wagner theorem.
- Pauli principle  $\langle n_{\sigma}^2 \rangle = \langle n_{\sigma} \rangle$ .
- q-sum rule for spin & charge susceptibilities.
- f-sum rule.

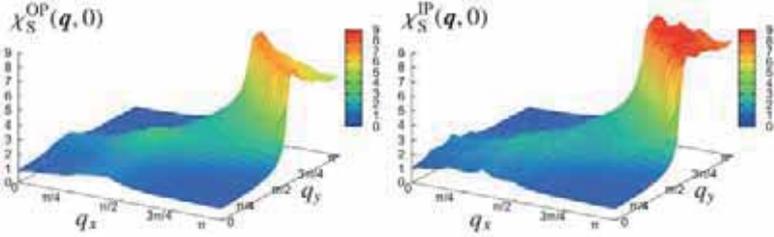
TPSC is...

- Unperturbative
- weak- & intermediate-coupling theory.
- See "filling physics"

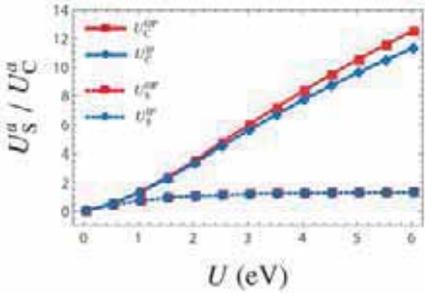
Y. M. Vilk and A. -M. S. Tremblay, J. Phys. I (France) **7**, 1309 (1997).  
H. Miyahara, R. Arita, and H. Ikeda, PRB **87** 045113 (2013).

# Spin Fluctuations

## Spin Susceptibility in OP & IP



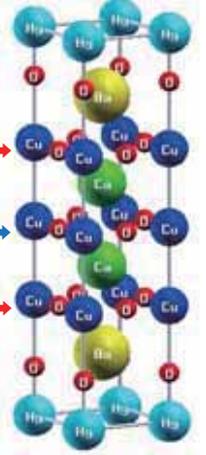
Parameters: ( $U = 5$  eV)  
 $n_{av} = 0.90$ ,  $k_B T = 0.01$  eV,  
 $(\#k_x) \times (\#k_y) = 64 \times 64$ .



- Charge channel interaction  $U_C^a \nearrow$  **【enhanced】**
- $\rightarrow$  Charge susceptibility  $\chi_C^a \searrow$  **【suppressed】**
- Spin channel interaction  $U_S^a \sim$  **【saturated】**
- $\rightarrow$  Spin susceptibility  $\chi_S^a \sim$  **【enhanced but NOT diverge】**

- AF instability is *STILL* larger in IP than in OP.  
 $\uparrow$  *STILL* consistent with Exps.

**HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>**  
(Hg-1223)



Small AF: OP  $\rightarrow$

Large AF: IP  $\rightarrow$

Small AF: OP  $\rightarrow$

# Self-doping effect

## Layer Filling $n^a$ ( $a = OP \& IP$ )

$$\hat{G}(k) = [\hat{G}_0^{-1}(k) - \hat{\Sigma}(k)]^{-1}$$

$$n^a = \frac{1}{N\beta} \sum_{k\sigma} e^{-i\omega_n 0^-} G^{aa}(k)$$

## Self-Energy in TPSC

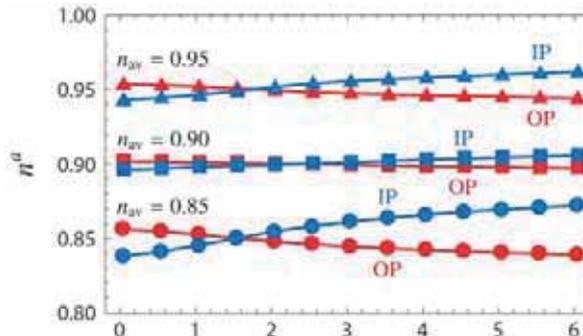
$$\hat{\Sigma}(k) = \frac{1}{N\beta} \sum_{k'} [U + \frac{3}{4} U \chi_S(k-k') \hat{U}_S + \frac{1}{4} U \chi_C(k-k') \hat{U}_C] G_0^{ab}(k')$$

- With increasing on-site Hubbard interaction  $U$ , layer filling becomes larger in IP than in OP.  
 $\uparrow$  GET consistent with Exps.
- $\rightarrow$  Energy gain in IP against  $U$ .

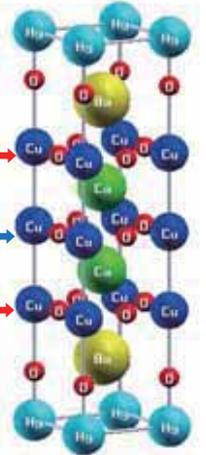


**Self-Doping Effect**  
 due to electron correlations  
 in multilayer cuprates.

## Layer Filling in OP & IP



**HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>**  
(Hg-1223)



More Holes: OP  $\rightarrow$

Less Holes: IP  $\rightarrow$

More Holes: OP  $\rightarrow$

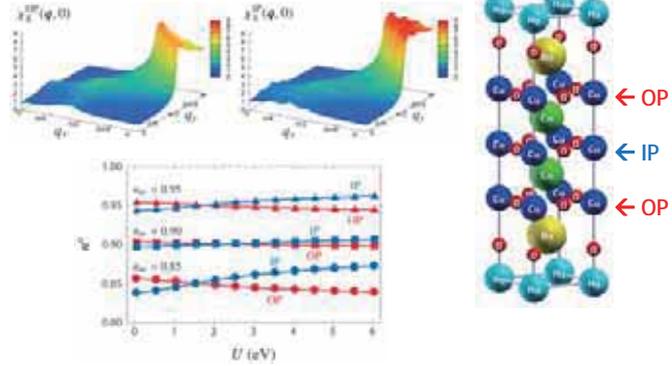
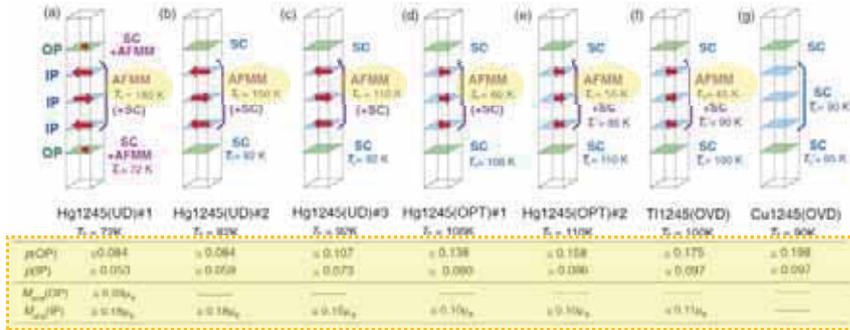
# Multilayer Cuprate Superconductors

## 5-layer Hg-series cuprates

H. Mukuda, S. Shimizu, A. Iyo, and Y. Kitaoka, JPSJ **81** 011008 (2012).

K. N., S. Teranishi, and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 084707 (2017).

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223)



- Inhomogeneous planes: Outer Plane (OP) & Inner Plane (IP).
- Different carrier concentration: **more holes** in OP & **less holes** in IP.
- = **less electrons** in OP & **more electrons** in IP.
- Consistent with the NMR experiments.

- 3-layer Hubbard model + TPSC approach
- "Self-doping effect" arising from electron correlations.
- It is not until we take account of electron correlations that we can understand layer filling in OP & IP.

29

## 非対称な電子相関効果と 自己ドーピング効果から生じる 多層系銅酸化物における超伝導 Superconductivity in Multilayer Cuprates Arising from Asymmetrical Electron Correlations and Self-Doping Effects

K.N., and K. Kusakabe  
(to be prepared)

西口和孝 Kazutaka Nishiguchi, 草部浩一 Koichi Kusakabe

阪大基礎工 Gradate School of Engineering Science, Osaka University.

30

# Linearized Eliashberg Equation

Linearized Eliashberg equation in TPSC approach.

Layer:  $a, b, \dots = 1$  (OP),  $2$  (IP),  $3$  (OP)

SC pairing interaction.

$$\lambda_e \Delta^{ab}(k) = -\frac{1}{N\beta} \sum_{k'} \sum_{a'b'} V_P^{ab}(k-k') G^{aa'}(k') \Delta^{a'b'}(k') G^{bb'}(-k')$$

Glue
DOS of Cooper pairs

$$\hat{V}_P(q) = \hat{U} + \frac{3}{2} \hat{U} \hat{\chi}_S(q) \hat{U}_S - \frac{1}{2} \hat{U} \hat{\chi}_C(q) \hat{U}_C$$

H. Miyahara, R. Arita, and H. Ikeda, PRB 87 045113 (2013).  
D. Ogura and K. Kuroki, PRB 92, 144511 (2015).

- Properties:
- $V_P$  is SC pairing interaction.
  - $G(k)G(-k)$  is the DOS of Cooper pairs.
  - Valid for around  $T = T_c$

- Eigenvalue  $\lambda_e$ :
- When the eigenvalue  $\lambda_e = 1$ , SC transition occurs.
  - Even when  $\lambda_e \neq 1$ ,  $\lambda_e$  is a criterion for SC (Large  $\lambda_e \Leftrightarrow$  High  $T_c$ ).

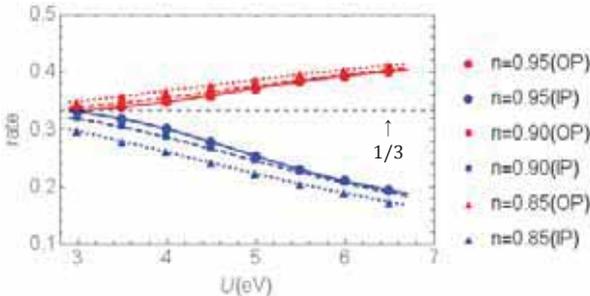
- Property:
- Just an eigenvalue equation.
  - Solve with power method by iterations.

31

# Magnitude of Gap Function in OP & IP

Magnitude of the gap function in OP & IP.

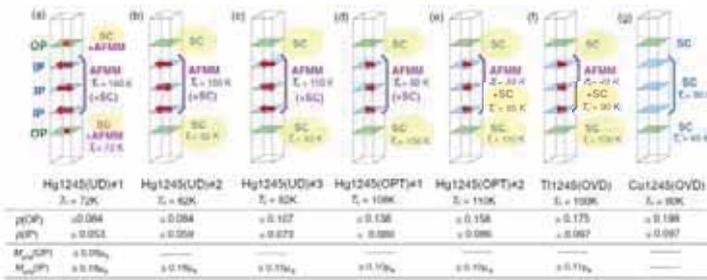
$T = 0.0150$  eV ( $\approx 150$  K),  
 $\#(k_x, k_y, \omega_n) = (128, 128, 4096)$ .



5-layer Hg-series cuprates

H. Mukuda, S. Shimizu, A. Iyo, and Y. Kitaoka, JPSJ 81 011008 (2012).

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  (Hg-1223)



(rate)  $\equiv \Delta_{\text{abs}}^{ab} / \Delta_{\text{abs}}$

$$\Delta_{\text{abs}}^{ab} \equiv \sum_k |\Delta^{ab}(k)|$$

$$\Delta_{\text{abs}} \equiv \sum_{ab} \Delta_{\text{abs}}^{ab}$$

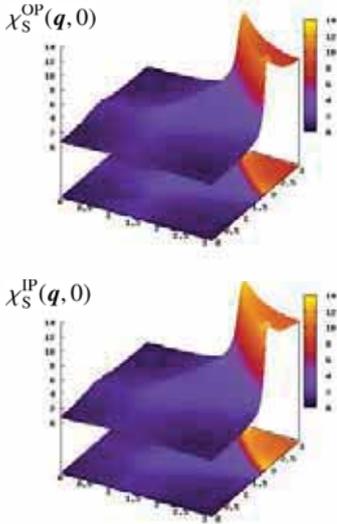
- Magnitude of the gap function in OP is larger than that in IP.
- Interlayer gap functions are also finite, but very small...

- Inhomogeneous planes: Outer Plane (OP) & Inner Plane (IP).
- The OP has higher  $T_c$  than IP.
- The SC mainly appears in OP compared to IP.
- Consistent with the NMR experiments?

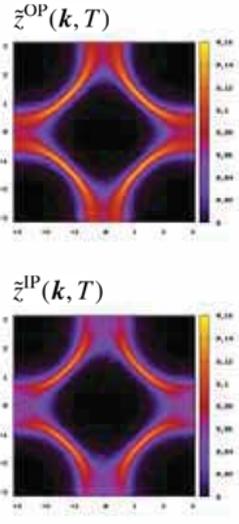
32

# Spin Fluctuations v.s. Spectral Weight

■ Spin susceptibility ( $\propto$  pairing interaction).



■ Average spectral weight ( $\propto$  DOS of Cooper pairs).



■  $U = 6.0$  eV,  $n_{av} = 0.90$ ,  
 $T = 0.0150$  eV ( $\approx 150$  K),  
 $\#(k_x, k_y, \omega_n) = (128, 128, 4096)$ .

■ Average spectral weight.

$$\tilde{z}^a(\mathbf{k}, T) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{A^a(\mathbf{k}, \omega)}{\cosh(\beta\omega/2)}$$

■ Due to Electron Correlations.

- The AF fluctuations in IP is larger than that in OP.
- The spectral weight (FS) in IP disappears compared to OP.

■ SC in OP & IP.

- The strong pairing interaction favors the SC in the IP.
- However,*
- the weak DOS of the Cooper pairs much more suppresses the SC in the IP.
- The spectral weight at "hot spot" is very small !

33

# Development of a many-body problem solver for Advance/PHASE



■ **Advance/PHASE**

- ✓ First principle calculations software
- ✓ Density Functional Theory (DFT)
- ✓ Pseudopotential method

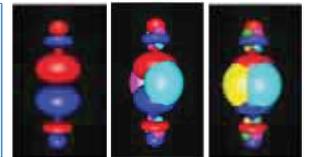
■ **aphase2wannier90**

- ✓ Interface of Advance/PHASE & WANNIER90
- ✓ 岡崎 一行 Kazuyuki Okazaki
- ✓ & 田中 大地 Daichi Tanaka



■ **WANNIER90**

- ✓ Maximally-Localized Wannier Functions (MLWFs)
- ✓ Disentanglement
- ✓ Tight-binding model



• A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari  
*Comput. Phys. Commun.* **185**, 2309 (2014)  
• [www.wannier.org](http://www.wannier.org)

■ **Multiorbital Hubbard model**

$$H = \sum_{\alpha\beta} t_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\alpha\gamma\delta\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\gamma} c_{\delta}$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ : site, spin, & orbital.

■ **A many-body problem solver**

- ✓ A weak-coupling theory:
- ✓ Multiorbital **RPA** (Random Phase Approximation)
- ✓ & **FLEX** (FLuctuation EXchange) approximation

■ **A prototype code** (under construction)

- ✓ An effective model for sulfur hydride solids  $H_3S$  under high pressures
- ✓  $e_g$  2-orbital Hubbard model

34





**警告**

このレポートに収録されている文章および内容については、ご自身のために役立つ用途に限定して無料配布しています。このレポートを、販売、オークション、その他の目的で利用するには、著作権者の許諾が必要になります。このレポートに含まれている内容を、その一部でも著作権者の許諾なしに、複製、改変、配布を行うことおよびインターネット上で提供する等により、一般へ送ることは法律によって固く禁止されています。

Advance/PHASE は、東京大学生産技術研究所革新的シミュレーション研究センターが実施した文部科学省次世代 IT 基盤構築のための研究開発「革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトおよび「イノベーション基盤シミュレーションソフトウェアの研究開発」プロジェクトの成果（ソフトウェア）をアドバンスソフトが商品化したものです。アドバンスソフトはこれらのプロジェクトに参加しソフトウェアの開発を担当しましたが、その成果を独自に改良して商用パッケージソフトウェアとし、販売保守を行っております。