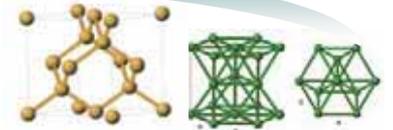


第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASEと ナノ材料解析統合GUI Advance/NanoLabo (新製品) のご紹介セミナー

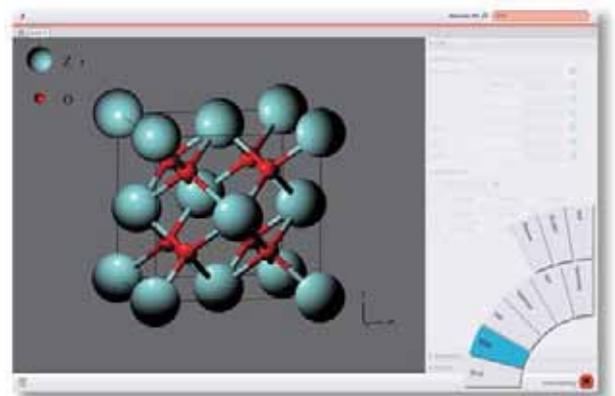


2018年8月29日(水) 開催

プログラム

13:30~13:40 (10分)	ごあいさつ アドバンスソフト株式会社のご紹介	1
	代表取締役社長 松原 聖	
13:40~14:15 (35分)	第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 3.6 新機能 前半「指定方向最適化、電荷密度・波動関数予測法」 後半「EELS・LDOS・PDOSの non-SCF 計算法、CIAO 標準搭載」	5
	主任研究員 胡 春平	
14:15~14:40 (25分)	第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE Ver. 3.6 新機能 「PHASE Viewerの改良、ロバスト性の向上」	25
	研究員 田中 大地	
新製品のご紹介		
14:40~15:10 (30分)	ナノ材料解析統合 GUI Advance/NanoLabo	41
	主任研究員 西原 慧径	
15:10~15:20 (10分)	(休憩)	
ユーザー様のご講演		
15:20~16:10 (50分)	「DFTを用いた不均一系触媒の理論研究」	45
	産業技術総合研究所 電池技術研究部門 多田 幸平 様	
16:10~16:35 (25分)	第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASEの開発計画 「より高速化、より多機能化 ~ゴードン・ベル賞の受賞経験を活かして~」	87
	主管研究員 岩田 潤一	
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	103
	営業部 鳥羽 篤弘 ※一部非公開です	

AdvanceSoft



アドバンスソフト株式会社のご紹介

第一原理計算ソフトウェア “Advance/PHASE”と
ナノ材料解析統合GUI “Advance/NanoLabo”(新製品)の
ご紹介セミナー
2018年8月29日 (水)
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 西
TEL: 03-6826-3970
FAX:03-5283-6580

設立 2002年(平成14年)4月24日

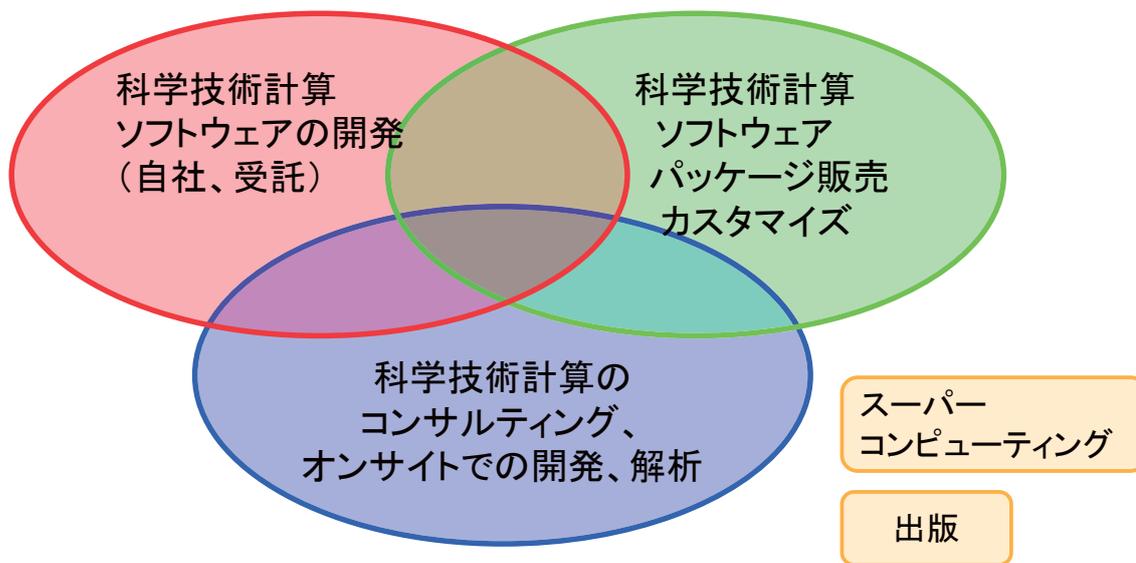
資本金 3,724万円

社員数 108名(2018年7月1日時点)

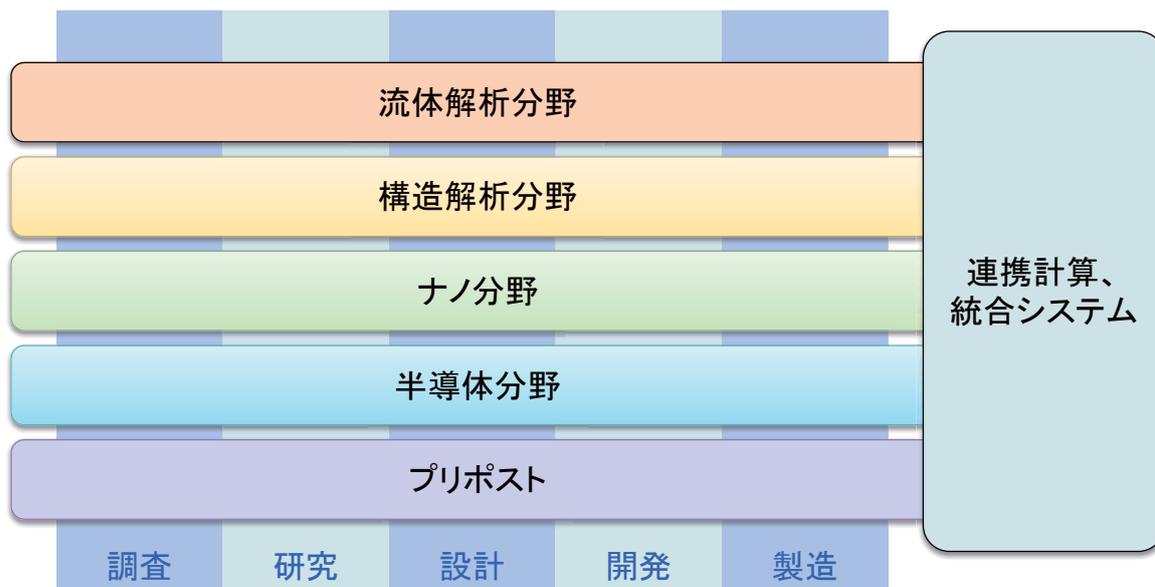
事業部	部	業務概要
第1事業部	技術第1部	・ナノ材料の第一原理計算、量子化学計算やメソ領域の開発など
	技術第2部	・プリポスト・可視化システム・連成システム開発、構造解析エンジニアリングなど
	技術第6部	・次世代TCADシステムの開発 ・環境関連の開発、解析業務
第2事業部	技術第4部	・混相流に係わる次世代流体システム開発など
第3事業部	技術第3部	・乱流、燃焼、化学反応等に係わる次世代流体システム開発など
	技術第7部	・J-PARCに係わるプロジェクトの実施等
第4事業部	技術第5部	・原子力・エネルギー利用に係る安全性解析など ・管路系流体解析エンジニアリング業務
—	総合企画部	・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。

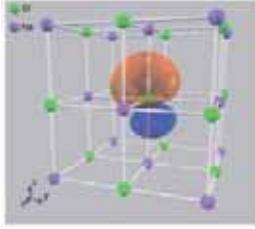
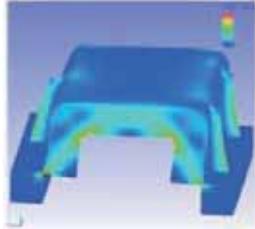
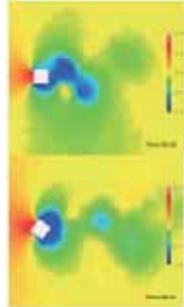
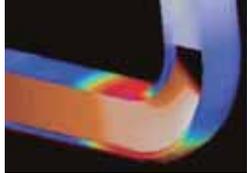
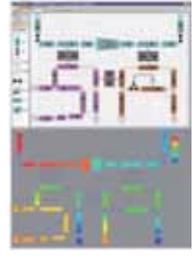
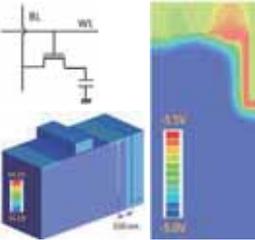
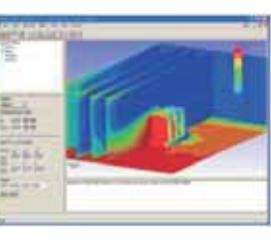


産業の主要な分野のあらゆるフェーズで直面する課題に対し、
科学技術計算によるソリューションをご提供します。



アドバンスソフトのパッケージソフトウェア



<p>ナノ</p> <p>Advance/PHASE</p> 	<p>構造</p> <p>Advance/FrontSTR</p> 	<p>流体</p> <p>Advance/FrontFlow/red Advance/FrontFlow/FOCUS</p>   <p>Advance/FrontFlow/MP</p>  <p>Advance/FrontNetシリーズ</p> 	
<p>半導体</p> <p>Advance/TCAD</p> 	<p>プリポスト</p> <p>Advance/REVOCAP</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)をご参照ください。

facebook、YouTubeでも関連記事を掲載中



<http://www.facebook.com/advancesoft.jp>

<http://www.youtube.com/user/advancesoft>



第一原理計算ソフトウェア Advance/PHASE の新機能

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" と
ナノ材料解析統合GUI "Advance/NanoLabo" (新製品) の
ご紹介セミナー

2018年8月29日 (水)

アドバンスソフト株式会社

Advance/PHASE次期バージョン: Ver.3.6

● 計算機能の強化

指定方向最適化

電荷密度予測法・波動関数予測法

EELSのnon-SCF計算法

LDOS・PDOSのnon-SCF計算法

CIAO標準搭載

● GUIの改良・ロバスト性の向上

項目は多数。詳細は次の発表で。

2018年8月31日にリリース

Advance/PHASEとは

実験結果などの**経験的なパラメータ**を用いず、物質の性質を**原子レベル**で精密に解析するためのソフトウェア

- 密度汎関数法
- 平面波展開（周期境界条件）
- （第一原理）擬ポテンシャル

密度汎関数法とは

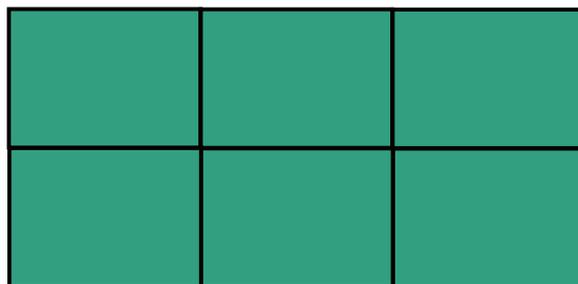
- 基底状態に関する量は全て、電子（電荷）密度の一意的でユニバーサルな**汎関数**である。

交換・相関ポテンシャル

- **L**ocal **D**ensity **A**pproximation
- **G**eneralized **G**radient **A**pproximation
- ハイブリッド汎関数(PBE0, HSE06など)

平面波展開

- 波動関数を平面波の和で記述する（Fourier変換とBlochの定理）。
- 周期系の取り扱いに適している。



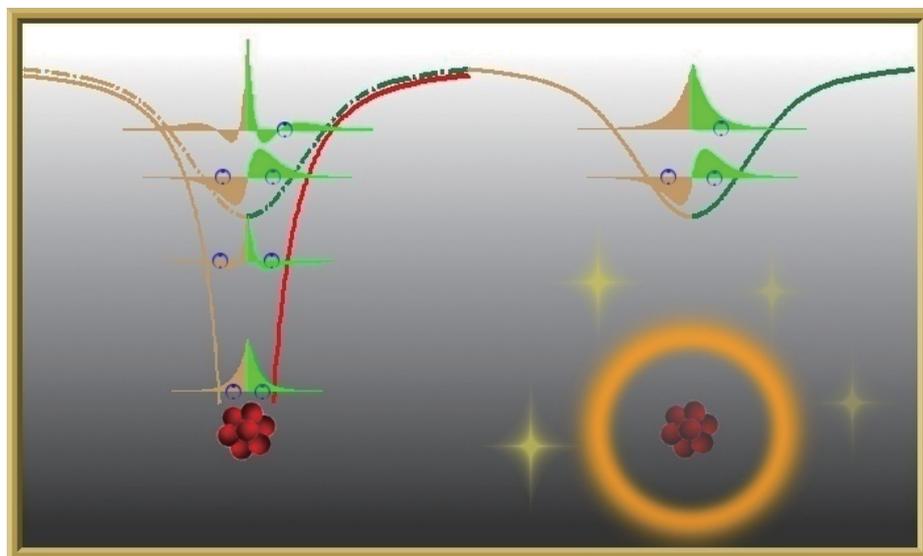
真空層を設けることにより、表面・界面などの二次元系、分子のような孤立系を取り扱うことも可能

擬ポテンシャルとは

内殻電子は、物質の性質に(ほとんど)影響を与えない。



ポテンシャルとして取り扱う



**第一原理
擬ポテンシャル**

相対論効果を考慮

周期表の全ての元素の擬ポテンシャルは標準搭載

これまでのAdvance/PHASEの開発

- **Ver. 3.3**
EELS (SCF), 3D-RISM-SCF, 相対論ekcal, Virtual Shift, QEq法, 陽電子寿命
- **Ver. 3.4**
GGA汎関数 (RPBE, revPBE, PBEsol, Wu-Cohen)
BoltzTraPとの連携[1]
- **Ver. 3.5**
Constant- μ 法
Wannier90との連携[2]
ekcalとepsmainのk点並列化

[1] BoltzTraPのウェブ:

https://www.imc.tuwien.ac.at//forschungsbereich_theoretische_chemie/forschungsgruppen/prof_dr_gkh_madsen_theoretical_materials_chemistry/boltztrap/

[2] Wannier90のウェブ:

<http://wannier.org/>

Ver.3.6

- **計算機能の強化**
指定方向最適化
電荷密度予測法・波動関数予測法
EELSのnon-SCF計算法
LDOS・PDOSのnon-SCF計算法
CIAO標準搭載
- **GUIの改良・ロバスト性の向上**
項目は多数。詳細は次の発表で。

指定方向最適化

- 3次元だけではなく、1次元や2次元で原子の可動性を制御
- 指定自由度でのenergy landscapeの探索に便利

【例】 表面での原子吸着エネルギー計算

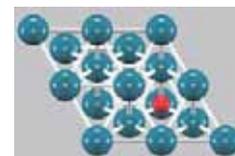
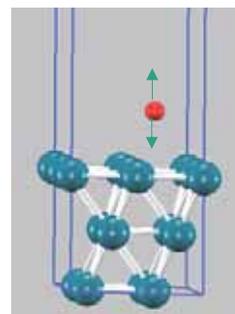
既知の事実：表面での吸着サイトにより、吸着エネルギーが大きく変わる。

吸着サイトは良い対称性を持つサイト (top, bridge, hollow, ...)以外、ほかにもあるか？

→ 特定の吸着サイトにおけるadsorption energyを見出す

問題点：3次元方向での最適化では、不安定な吸着サイトからスタートすると、結局、ある安定な吸着サイトに移る。

対策：吸着原子を表面垂直方向のみで可動にして構造最適化。そして、吸着サイトを変えながらサンプリングする。



指定方向最適化でのGUI設定

no.	element	rx	ry	rz	mobilex	mobiley
1	Pd	0.00	0.00	0.24988		
2	Pd	0.33333	0.16667	0.12494		
3	Pd	0.16667	0.33333	0.00		
4	Pd	0.50	-0.00	0.24988		
5	Pd	0.83333	0.16667	0.12494		
6	Pd	0.66667	0.33333	0.00		
7	Pd	0.00	0.50	0.24988		
8	Pd	0.33333	0.66667	0.12494		
9	Pd	0.16667	0.83333	0.00		
10	Pd	0.50	0.50	0.24988		
11	Pd	0.83333	0.66667	0.12494		
12	Pd	0.66667	0.83333	0.00		
13	O	0.66667	0.33333	0.32241	0	0

0か1かを選ぶだけ！

0=固定
1=可動

未入力の場合
mobileに従う

入力ファイル

Structureブロック

```

atom_list[
  atoms[
    #tag element rx ry rz mobile mobilex mobiley
    Pd 0.00 0.00 0.24988 1
    Pd 0.33333 0.16667 0.12494 1
    Pd 0.16667 0.33333 0.00 1
    Pd 0.50 -0.00 0.24988 1
    Pd 0.83333 0.16667 0.12494 1
    Pd 0.66667 0.33333 0.00 1
    Pd 0.00 0.50 0.24988 1
    Pd 0.33333 0.66667 0.12494 1
    Pd 0.16667 0.83333 0.00 1
    Pd 0.50 0.50 0.24988 1
    Pd 0.83333 0.66667 0.12494 1
    Pd 0.66667 0.83333 0.00 1
    Pd 0.66667 0.33333 0.32241 1 0 0
  ]
  coordinate_system = internal
}
Pd 0.50 0.50 0.24988 1 * *
Pd 0.83333 0.66667 0.12494 1 * *
Pd 0.66667 0.83333 0.00 1 * *
Pd 0.66667 0.33333 0.32241 1 0 0
}
coordinate_system = internal
]
  
```

mobileと同じように設定できる。

出力ファイル

最初の入力設定に関する確認出力で

```

! ** === Atomic coordinates ===
! ** id { coordinates_in_Intnl_sys } { coordinates_in_Cartesian_system } weight imdtypxyz↓
! ** { rx ry rz } { rx ry rz } imdtyp ityp species↓
! ** 1 0.000000 0.000000 0.249880 0.0000 0.0000 8.7065 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 2 0.333330 0.166670 0.124940 2.6383 1.5233 4.3532 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 3 0.166670 0.333330 0.000000 0.0001 3.0465 0.0000 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 4 0.500000 0.000000 0.249880 5.2768 0.0000 8.7065 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 5 0.833330 0.166670 0.124940 7.9151 1.5233 4.3532 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 6 0.666670 0.333330 0.000000 5.2768 3.0465 0.0000 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 7 0.000000 0.500000 0.249880 -2.6384 4.5698 8.7065 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 8 0.333330 0.666670 0.124940 -0.0001 6.0931 4.3532 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 9 0.166670 0.833330 0.000000 -2.6383 7.6164 0.0000 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 10 0.500000 0.500000 0.249880 2.6384 4.5698 8.7065 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 11 0.833330 0.666670 0.124940 5.2767 6.0931 4.3532 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 12 0.666670 0.833330 0.000000 2.6385 7.6164 0.0000 1 1 1 1 1 2 Pd ↓
! ** 13 0.666670 0.333330 0.322410 5.2768 3.0465 11.2336 1 1 0 0 1 1 0 ↓
  
```

mobile mobilex mobiley mobilez

結果として、構造最適化でO原子に働く力のx成分・y成分が無視され、O原子座標のx成分・y成分が更新されないことになる。

電荷密度・波動関数の予測法

構造最適化・MDで、原子位置を更新するたびに、新しいSCFループが始まる。その初期電荷密度・初期波動関数の生成方法は？

既存方法

- 現在の原子位置情報のみを用いて、原子軌道から生成するか
- 更新前の原子位置でのSCF計算結果（収束した電荷密度・波動関数）を用いるか

予測法

既に計算した原子構造での結果から新しい原子構造での初期電荷密度・初期波動関数を予測する

→ 現在の原子位置情報、以前の原子位置情報・以前の原子位置でのSCF計算結果を併用する

外挿法による電荷密度の予測

$$\rho'(t + \Delta t) = \rho(t) + \alpha_0(\rho(t) - \rho(t - \Delta t)) + \beta_0(\rho(t - \Delta t) - \rho(t - 2\Delta t))$$

ここで、 $\rho'(t + \Delta t)$ は外挿された電荷密度、 $\rho(t)$ はSCF計算で得られる電荷密度である。係数 α_0 と β_0 を $\sum_i |\tau'_i(t + dt) - \tau_i(t + dt)|$ を最小化するように決める。 $\tau_i(t + dt)$ は $t+dt$ の時の原子 i の真の座標、 $\tau'_i(t + dt)$ が同じ形式の外挿法で得られる原子座標である。

$$\alpha_0 = \frac{b_1 a_{22} - b_2 a_{12}}{\det A}, \quad \begin{aligned} a_{11} &= \sum_i |\tau_i(t) - \tau_i(t - dt)|^2, \\ a_{12} &= \sum_i [\tau_i(t) - \tau_i(t - dt)] [\tau_i(t - dt) - \tau_i(t - 2dt)], \\ a_{22} &= \sum_i |\tau_i(t - dt) - \tau_i(t - 2dt)|^2, \\ a_{21} &= a_{12}, \\ b_1 &= -\sum_i [\tau_i(t) - \tau_i(t + dt)] [\tau_i(t) - \tau_i(t - dt)], \\ b_2 &= -\sum_i [\tau_i(t) - \tau_i(t + dt)] [\tau_i(t - dt) - \tau_i(t - 2dt)], \\ \det A &= a_{12} a_{21} - a_{11} a_{22}. \end{aligned}$$

[1] D. Alfè, Comput. Phys. Commun. 118, 31 (1999).

外挿法による波動関数の予測

$$\psi'(t + \Delta t) = \psi(t) + \alpha_0(\psi(t) - \psi(t - \Delta t)) + \beta_0(\psi(t - \Delta t) - \psi(t - 2\Delta t))$$

ここで、 ψ' は外挿された波動関数、 ψ はSCF計算で得られる波動関数である。

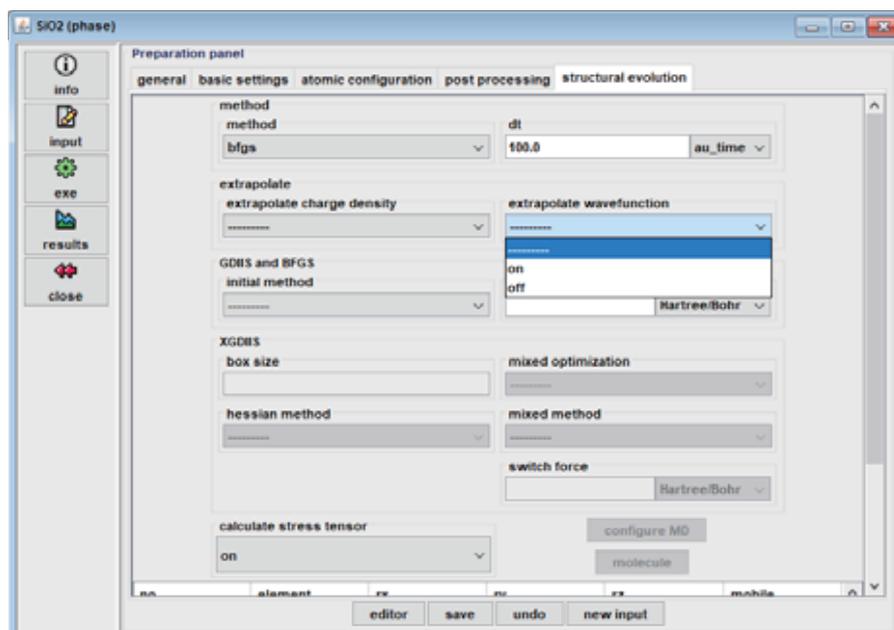
- Hamiltonian対角化で各バンドの順番は固有値の順番になっているが、原子移動に**バンド交差**などを伴う場合、同じバンド指標を使用したら軌道の不連続性が生じて、外挿法は有効な方法にならない。
- Kohn-Sham軌道の**位相の任意性**：対角化により得られた波動関数は、位相の任意性がある（ ψ と $-\psi$ のどちらも正解）。なので、外挿法を行うために、この任意性をなくす必要がある。

⇒ **Band alignment**が必要である。この処理で、波動関数予測法で加速効果が得られない場合がある。

参考文献：T. A. Arias, M. C. Payne, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **45**, 1538 (1992);
J. Fang, X. Gao, H. Song, and H. Wang, J. Chem. Phys. **144**, 244103 (2016).

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

電荷密度・波動関数予測法のGUIでの設定



onかoffかを選ぶだけ！

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

入力ファイルでの設定

```
structural_evolution {  
    sw_extrapolate_cd = on  
    sw_extrapolate_wf = off  
}
```

sw_extrapolate_cd : 電荷密度(charge density: cd) を外挿するかどうかのスイッチで、デフォルトはon.

sw_extrapolate_wf : 波動関数(wavefunction: wf) を外挿するかどうかのスイッチで、デフォルトはoff.

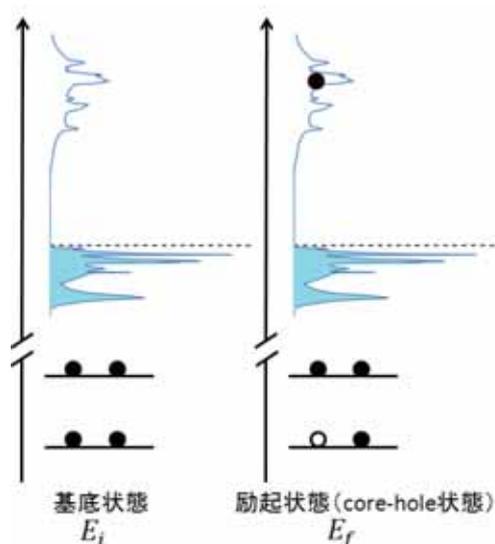
予測法での加速効果

- **電荷密度予測法** : 15%~30%加速できる
対象の計算 : 構造最適化、MDシミュレーション、および構造最適化を含むセル最適化
- **波動関数予測法** : MDシミュレーション、Davidson法使用時に加速効果が見られる。

EELSのnon-SCF計算

(EELS: **E**lectron **E**nergy **L**oss **S**pectra, 電子エネルギー損失分光法)

EELSの計算方法



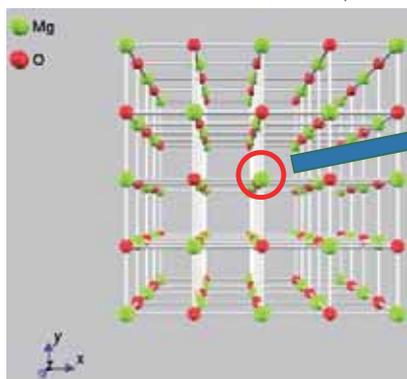
➤ EELS スペクトル計算に必要な情報

- ✓ core軌道の波動関数
- ✓ core-hole状態の擬ポテンシャルを用いた計算結果

- Advance/CIAOを用いて作成
- 擬ポテンシャルはPAWを使用

➤ EELSの計算に用いる計算モデル

スーパーセルを使用 (注目原子のみcore-hole状態を計算するため)



➔ 注目原子の擬ポテンシャルをcore-hole状態の擬ポテンシャルとして計算

✓ スペクトルのピーク位置

$$\Delta E = E_f - E_i$$

✓ スペクトルの強度

$$I \propto |\langle I | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | F \rangle|^2$$

SCF計算 vs. Non-SCF計算

• SCF: Self-Consistent Field (自己無撞着場)

電子状態（基底状態←電荷密度）を求める計算。

- (1) 電荷密度は占有軌道で決められる。
- (2) 他の性質（スペクトルなど）と比べて、電荷密度の計算結果において、k点数の依存性が相対的に小さい

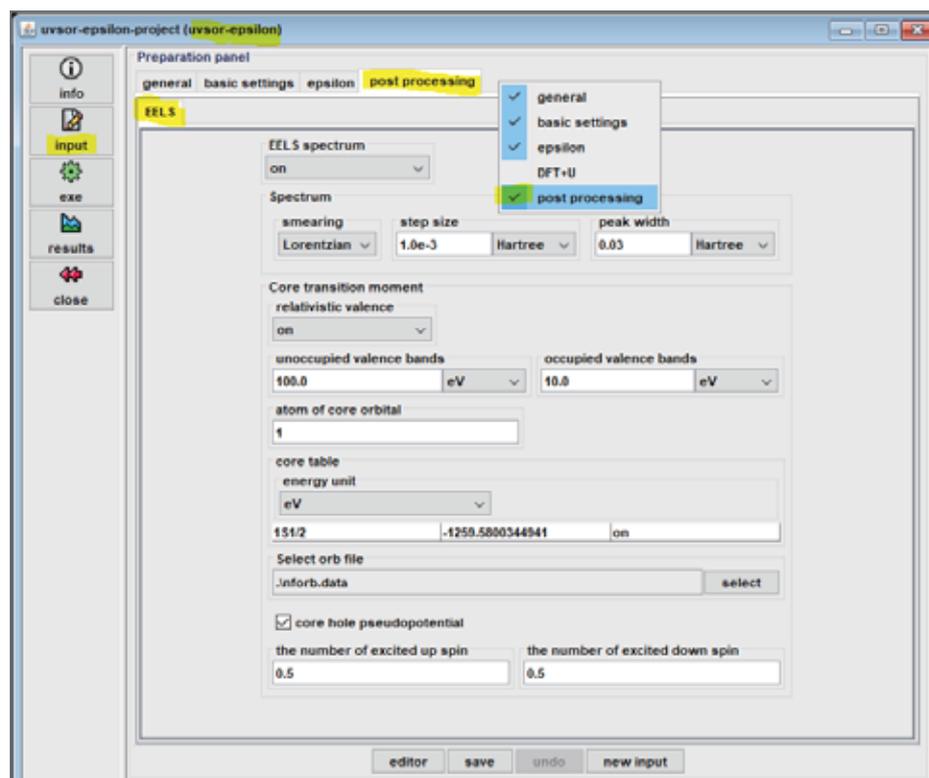
• Non-SCF

SCF計算で求めた電荷密度を用いて、任意のk点での固有値が求められる。

- (1) 非占有軌道をいっぱい増やす必要があるとき
- (2) 指定k点での性質、或はk点依存性を見る必要があるとき

Non-SCFは計算時間の短縮やメモリの節約が期待できる

EELS (non-SCF)計算のGUI設定

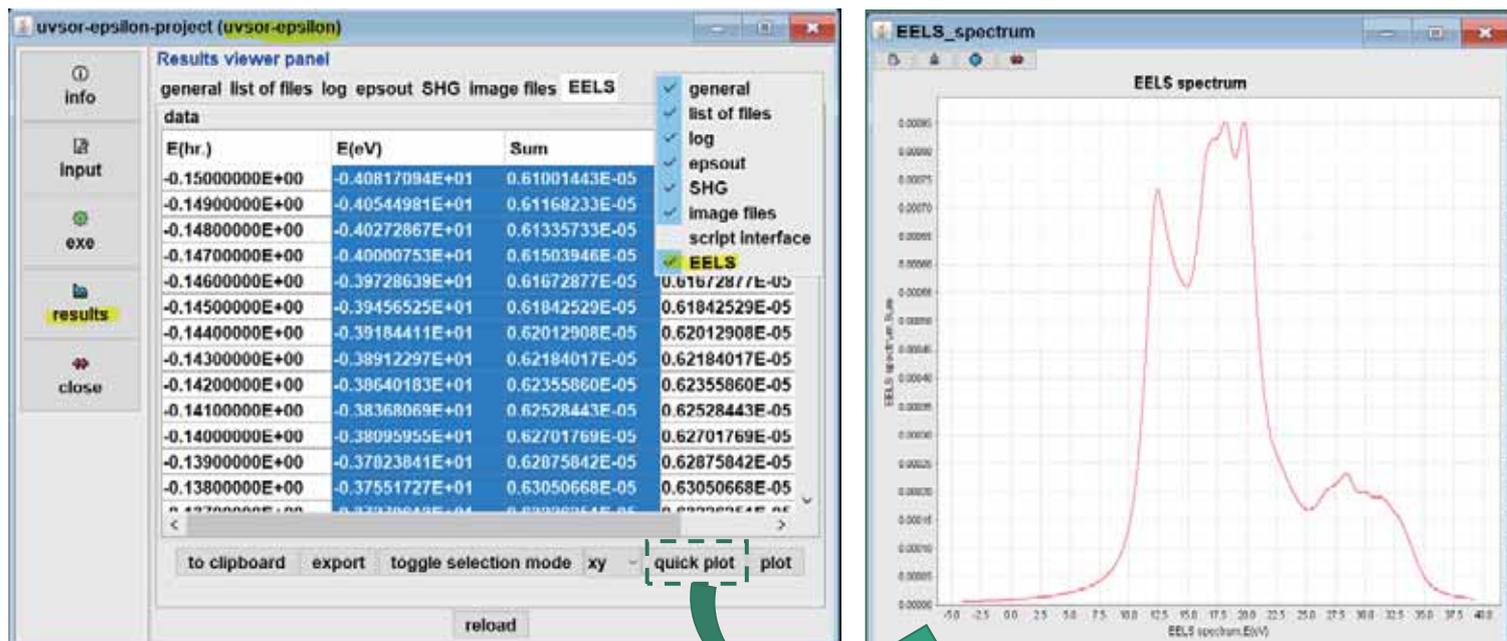


プロジェクト：
uvsor-epsilon

ソルバー：
epsmain

EELSの設定画面・
項目はSCFの場合と
全く同じ

EELS結果



SCF計算と同様な解析方法

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

EELSのnon-SCF計算における注意点

- 金属を除外する

実装上、non-SCFの逐次k点計算では占有数を決めるためにSCF計算で得られたフェルミ準位を使っている。金属の場合、精度の問題が生じる可能性があるため、non-SCF計算を推奨しない。

- `ek_convergence`の設定

`delta_eigenvalue` 収束判定を設定します。絶縁体、半導体の場合は $1.e-4$ rydberg 程度、金属の場合は $1.e-6$ rydberg 程度がよいでしょう。
(マニュアル)

```
ek_convergence{
  delta_eigenvalue = 1.e-4 Rydberg
}
```

GUIで設定できる

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

LDOS ・ PDOS の non-SCF 計算

LDOS: 局所状態密度
(原子分割局所状態密度 ・ 層分割局所状態密度)

PDOS: 射影状態密度

LDOS と PDOS

Density Of States

The density of states is defined by

$$\rho(\varepsilon) = \sum_n \langle \psi_n | \psi_n \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n),$$

where ε_n is the eigenvalue of the eigenstate $|\psi_n\rangle$

Inserting a complete orthonormal basis, this can be rewritten as

$$\begin{aligned} \rho(\varepsilon) &= \sum_i \rho_i(\varepsilon), & \rho_i(\varepsilon) &= \sum_n \langle \psi_n | i \rangle \langle i | \psi_n \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \\ \rho(\varepsilon) &= \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}, \varepsilon), & \rho(\mathbf{r}, \varepsilon) &= \sum_n \langle \psi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_n \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) \end{aligned}$$

using that $1 = \sum_i |i\rangle \langle i|$ and $1 = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$.

$\rho_i(\varepsilon)$ is called the projected density of states (PDOS), and $\rho(\mathbf{r}, \varepsilon)$ the local density of states (LDOS).

SCF計算 vs. Non-SCF計算

• SCF: Self-Consistent Field (自己無撞着場)

電子状態（基底状態←電荷密度）を求める計算。

- (1) 電荷密度は占有軌道で決められる。
- (2) 他の性質（スペクトルなど）と比べて、電荷密度の計算結果において、k点数の依存性が相対的に小さい

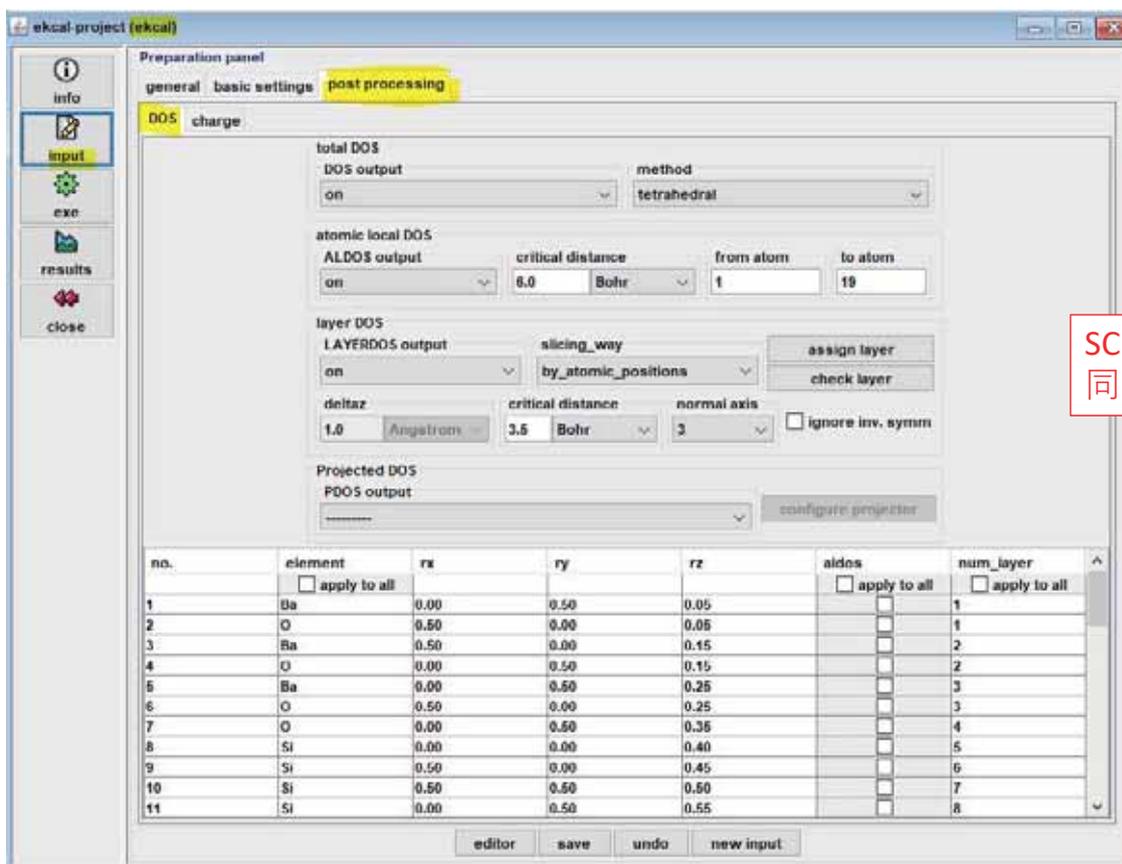
• Non-SCF

SCF計算で求めた電荷密度を用いて、任意のk点での固有値が求められる。

- (1) 非占有軌道をいっぱい増やす必要があるとき
- (2) 指定k点での性質、或はk点依存性を見る必要があるとき

Non-SCFは計算時間の短縮やメモリの節約が期待できる

LDOS/PDOS計算(ekcal)のGUI設定



The screenshot shows the 'ekcal-project (ekcal)' window with the 'post processing' tab selected. The 'DOS charge' section is highlighted in yellow. The settings are as follows:

- total DOS:** DOS output: on, method: tetrahedral
- atomic local DOS:** ALDOS output: on, critical distance: 6.0 Bohr, from atom: 1, to atom: 19
- layer DOS:** LAYERDOS output: on, slicing_way: by_atomic_positions, assign layer: [button], check layer: [button], delta_z: 1.0 Angstrom, critical distance: 3.5 Bohr, normal axis: 3, ignore inv. symm: [checkbox]
- Projected DOS:** PDOS output: [dropdown], configure projector: [button]

At the bottom, there is a table with columns: no., element, rx, ry, rz, aidos, num_layer. The table contains 11 rows of data for different atoms and their coordinates.

no.	element	rx	ry	rz	aidos	num_layer
1	Ba	0.00	0.50	0.05	<input type="checkbox"/>	1
2	O	0.50	0.00	0.05	<input type="checkbox"/>	1
3	Ba	0.50	0.00	0.15	<input type="checkbox"/>	2
4	O	0.00	0.50	0.15	<input type="checkbox"/>	2
5	Ba	0.00	0.50	0.25	<input type="checkbox"/>	3
6	O	0.50	0.00	0.25	<input type="checkbox"/>	3
7	O	0.00	0.50	0.35	<input type="checkbox"/>	4
8	Si	0.00	0.00	0.40	<input type="checkbox"/>	5
9	Si	0.50	0.00	0.45	<input type="checkbox"/>	6
10	Si	0.50	0.50	0.50	<input type="checkbox"/>	7
11	Si	0.00	0.50	0.55	<input type="checkbox"/>	8

SCF計算と全く同じ設定

LDOS計算(ekcal)の結果解析

ekcal-project (ekcal)

Results viewer panel

general list of files **DOS** band image files

dos.pl

run dos.pl dos_a018.eps view **図の出力**

ALDOS 14 ALD...
data

No.	
6	
16	
26	
36	
46	
56	
66	
76	
86	
96	
106	
116	
126	

Atom 18

DOS (states/eV)

Energy (eV)

ERDOS 2 LAYERDOS 3

SCF計算と全く同じ操作

データ

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

PDOS計算(ekcal)の結果解析

ekcal-project (ekcal)

Results viewer panel

general list of files **DOS** band image files

dos.pl

run dos.pl dos_a001l0m01t1.eps view **図の出力**

DOS PDOS
data

No.	
6	
16	
26	
36	
46	
56	
66	
76	
86	
96	
106	
116	
126	

PDOS atom 1 l=0 m=1 t=1

DOS (states/eV)

Energy (eV)

1 l:1 m:3 t:1 PDOS la:2 l:0 m:1 ...

SCF計算と全く同じ操作

データ

000000
000000
000000
000000
000000
000000
000000
000000
000000
000000
000005
099107
208674
884970
726621

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

Advance/CIAOの標準搭載

Ver 3.6から、PHASEのライセンスでそのまま利用可能

擬ポテンシャル作成プログラムAdvance/CIAO Code for Investigating Atomic Orbitals

標準の擬ポテンシャルの作成

- ノルム保存型
- ウルトラソフト型
- PAW型

内殻軌道ファイルの作成

内殻正孔を有する擬ポテンシャルの作成

XPS用、EELS用

- PAW型

「標準搭載」の内容

- ソルバー（フル機能）

Windows版: ciao.exe

Linux版: ciao

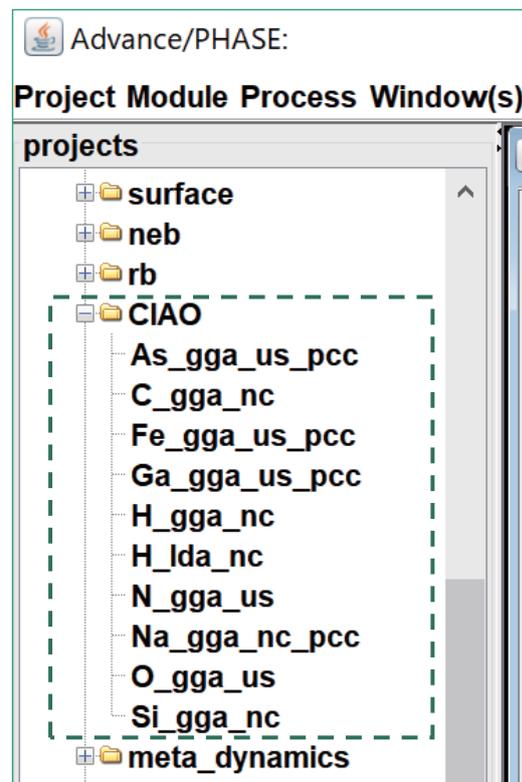
- マニュアル

advance_ciao_manual.pdf（PHASE
インストールディレクトリ配下の
docに格納）

- GUI対応

サンプルデータ

入力・実行・結果分析の支援



jobname **Mg_ggapbe_paw_core_hole**

```
atom_number 12 12.0
electron_config 6 srel restricted
  1s 1.0 1
  2s 2.0 1
  2p 6.0 1
  3s 2.0 1
  3p 1.0 1
  3d 0.0 0
```

1s → 3p: コア励起

xc_potential ggapbe

```
pseudo_potential nc
  local special polynomial
    rcut 2.50
    vcut 0.00
```

```
orbitals 3
  3s 2.50
  3p 2.50
  3d 2.50
```

Advance/CIAOの 入力ファイル

```
core_correction pcc polynomial
  rcut 1.40
  np 4
  gmesh 400 9.0d0 40.0d0
```

```
solve_pp_spin
  spin polarized manual
  3s 1.0 1.0
  3p 1.0 0.0
  3d 0.0 0.0
  mix 0.3
```

```
sw_paw 1
```

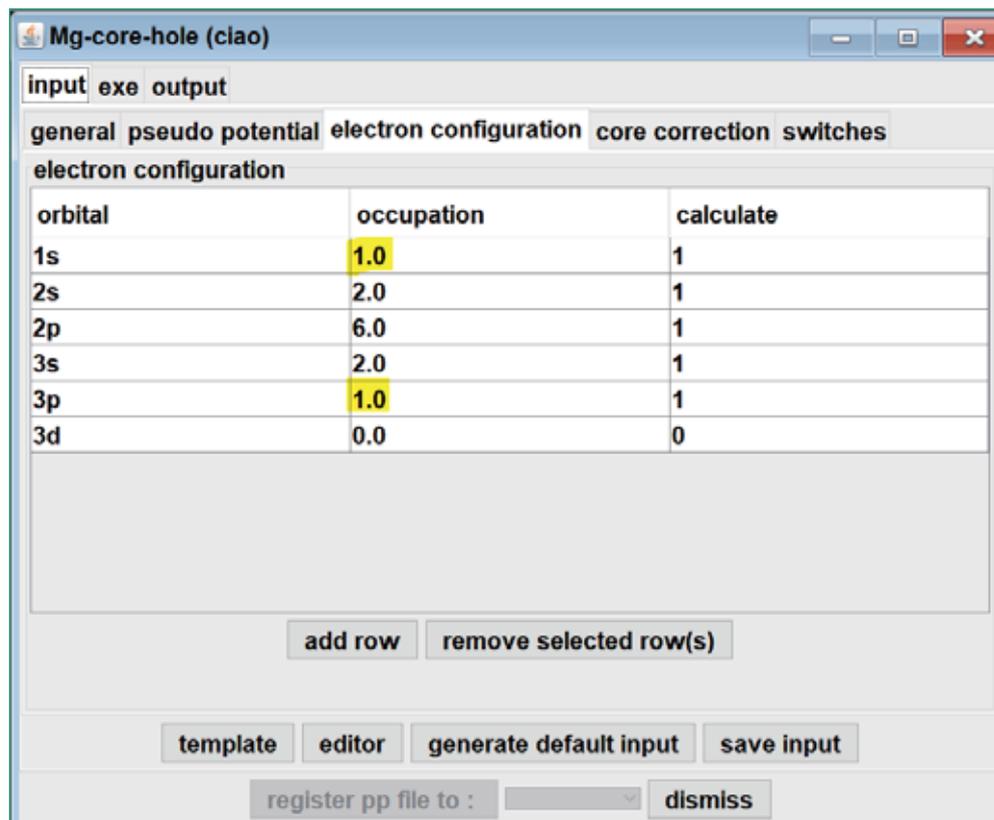
```
end
```

GUIでの入力設定

CIAOプロジェクトの作成

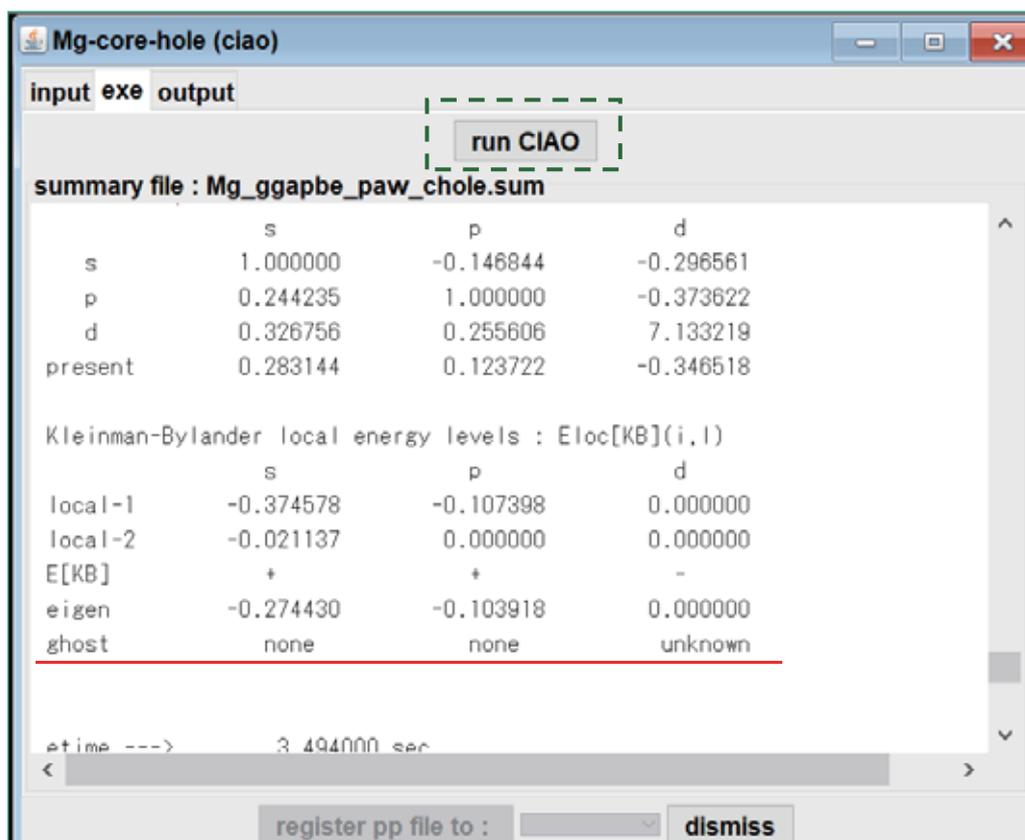
1. Create sub-projectより ciao を選択。
2. Template file 或は element name を指定。

内殻正孔擬ポテンシャル作成の場合、占有数などの調整が必要。



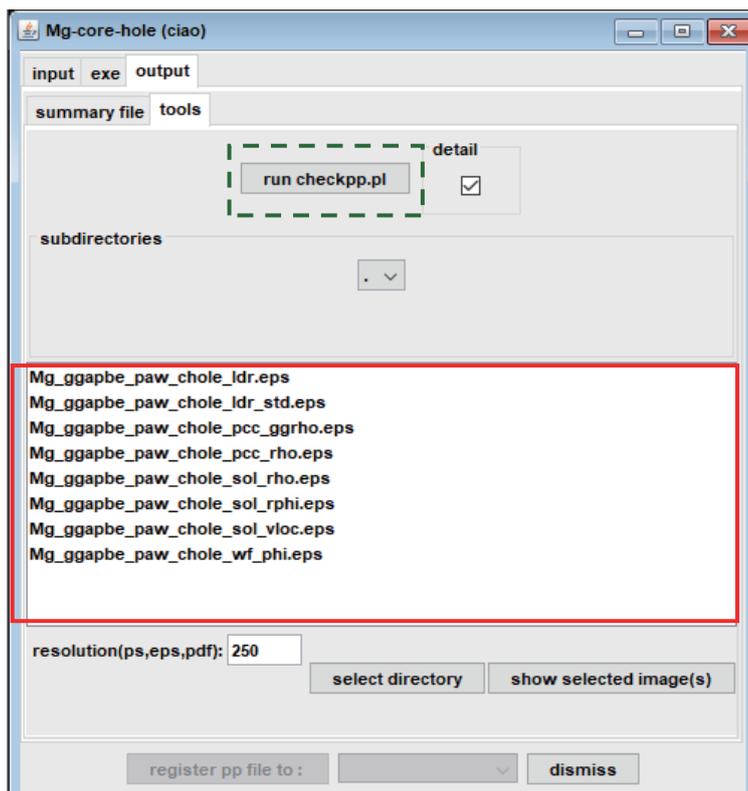
Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

GUIでの実行



Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

GUIでの結果分析

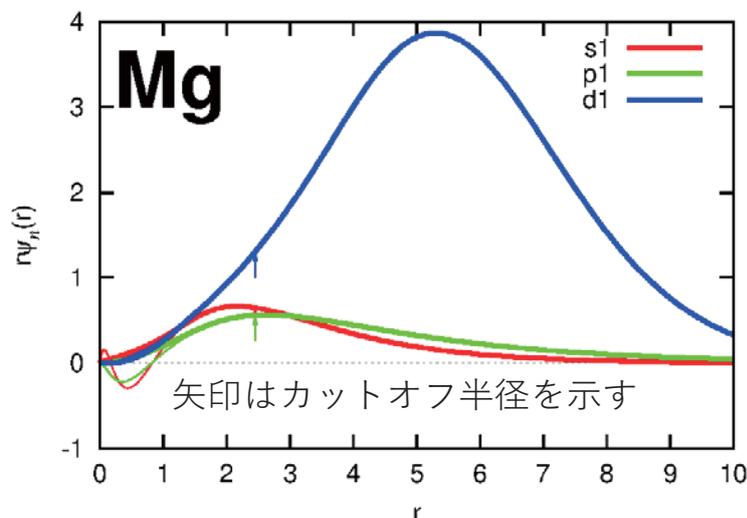
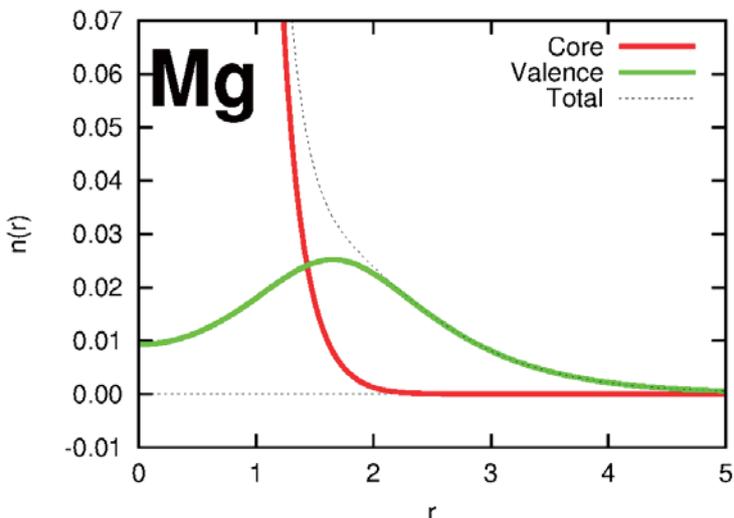


擬ポテンシャルの性能を表す図 (eps形式)

擬ポテンシャルの性能を表す図

電子密度

動径波動関数



擬ポテンシャル作成における注意点：図や出力から擬ポテンシャルの性質を確認した上、綿密なテストを経てから本格計算へ

Advance/PHASE今後の取り組み

- より高速化・より多機能化
- 専用GUI（PHASE-Viewer）の改良・ロバスト性の向上（バージョンアップとともに）
- 統合GUI（新製品Advance/NanoLabo）との連携（Ver.3.6から）

PHASE Viewerの改良、 ロバスト性の向上

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”と
ナノ材料解析統合GUI“Advance/NanoLabo”(新製品)の
ご紹介セミナー

2018年8月29日(水)
アドバンスソフト株式会社



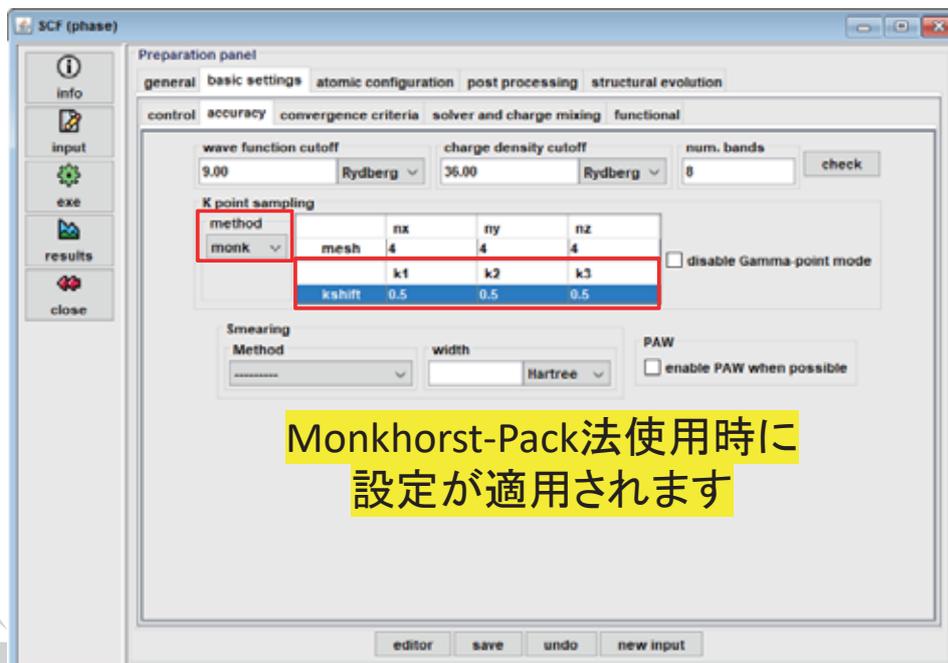
主な改良・修正一覧

1. ソルバーへの対応範囲向上1
2. ソルバーへの対応範囲向上2
3. ソルバーへの対応範囲向上3
4. インプットのチェック機能強化1
5. インプットのチェック機能強化2
6. BoltzTraP2に対応
7. メモリ消費量の改善
8. セル最適化計算への対応
9. ekcalの進捗状況の表示改善
10. dosデータの一括処理
11. 文字の表示関連の問題の解消
12. 原子座標テーブル操作性向上
13. レイアウト調整について
14. 3Dの初期起動不良
15. 表示処理の高速化
16. 選択中を示す枠の色
17. 3D出力の追加(OBJ形式)
18. parallel projectionでのzoom機能
19. ヘルプの変更
20. ヘルプアイコンの追加
21. restore projects機能の強化
22. メール機能の復刻
23. その他



ソルバーへの対応範囲向上1

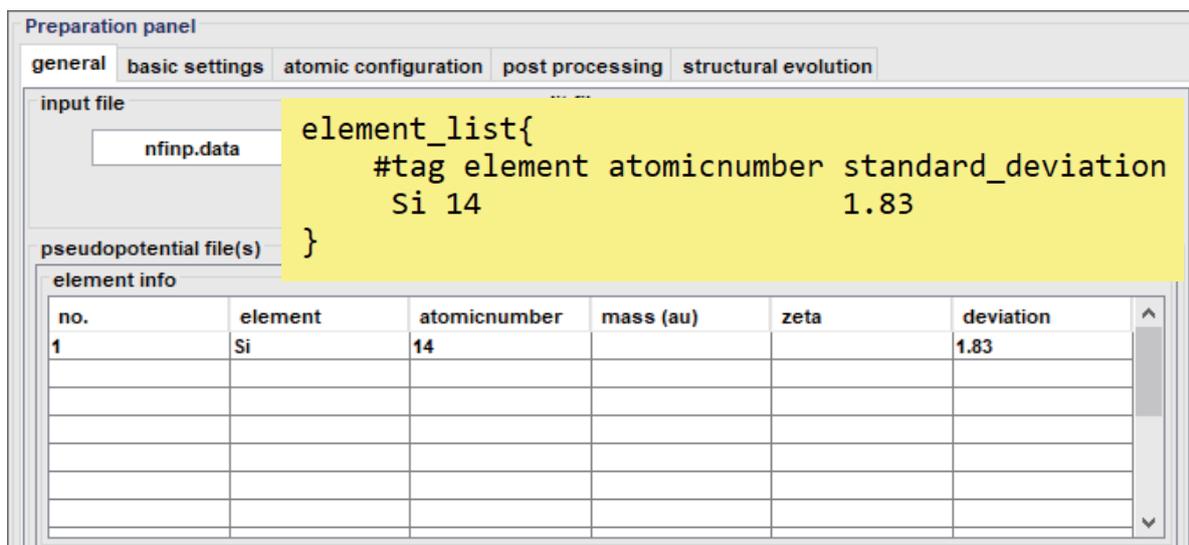
➤ phaseソルバーでのkshift利用



Monkhorst-Pack法使用時に
設定が適用されます

ソルバーへの対応範囲向上2

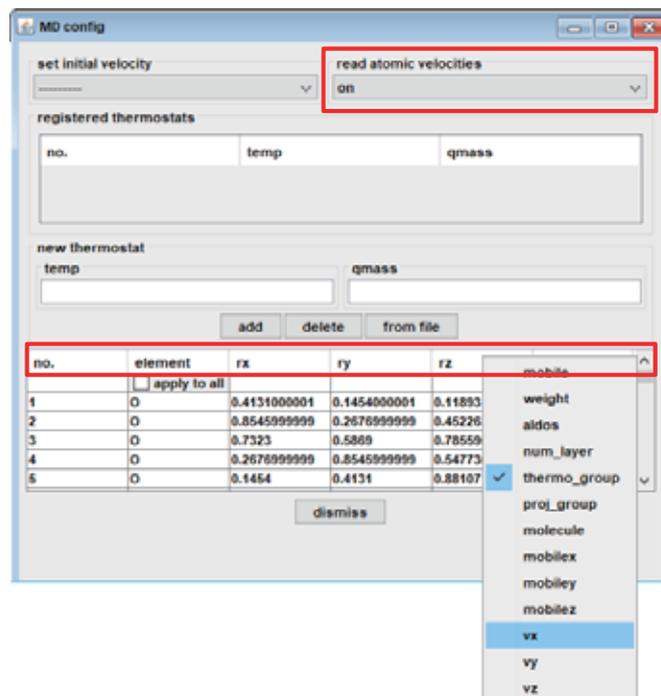
➤ 複数タグへの対応



ソルバーで使えるタグをGUIでも使えるようにしました！

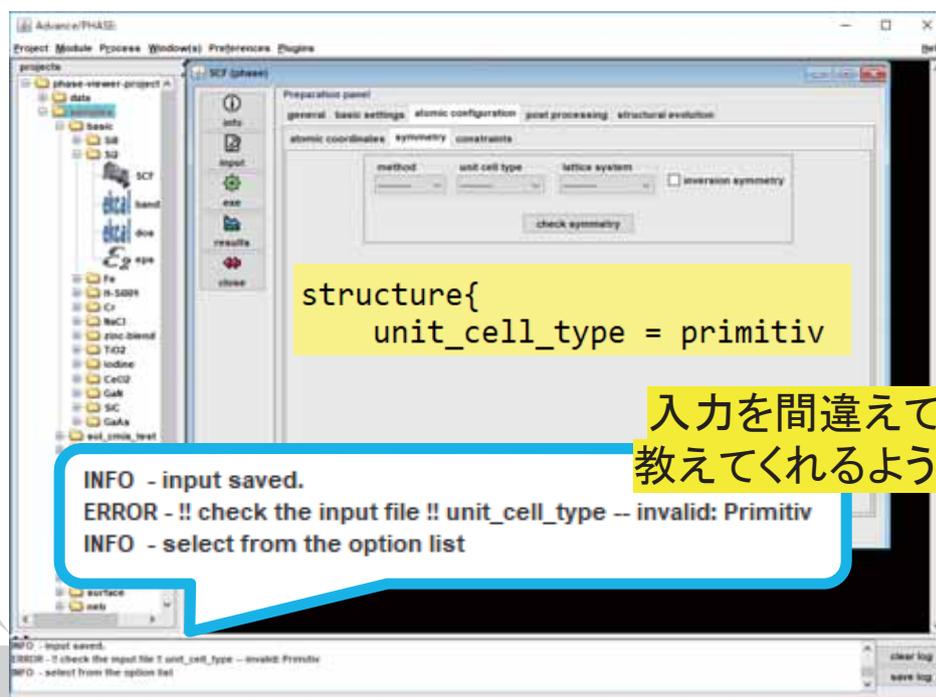
ソルバーへの対応範囲向上3

- 分子動力学計算の初期速度を原子ごとに指定



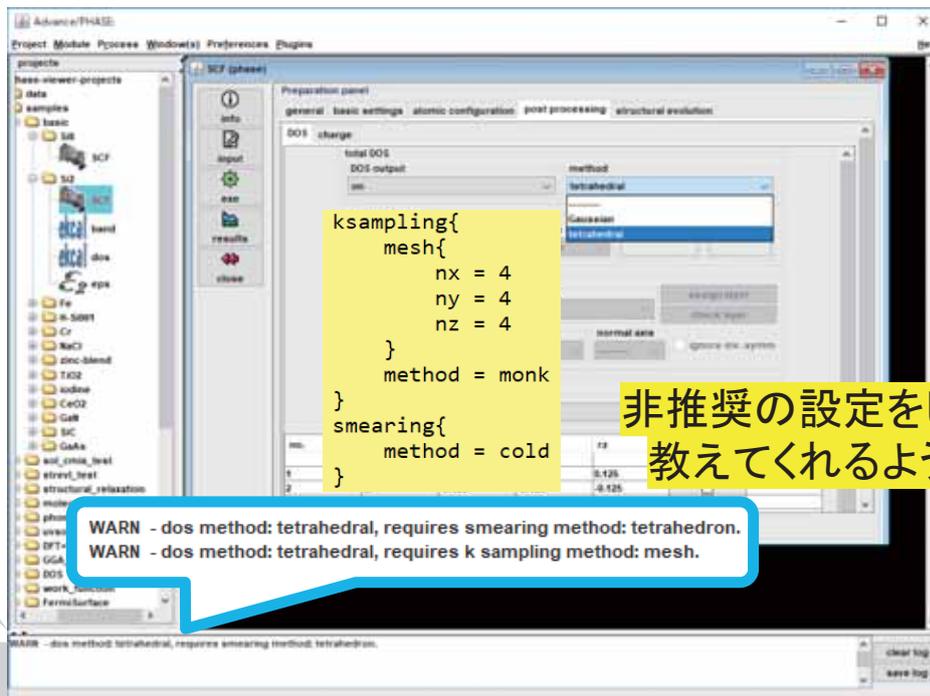
インプットのチェック機能強化1

- 不正なキーワードのチェック



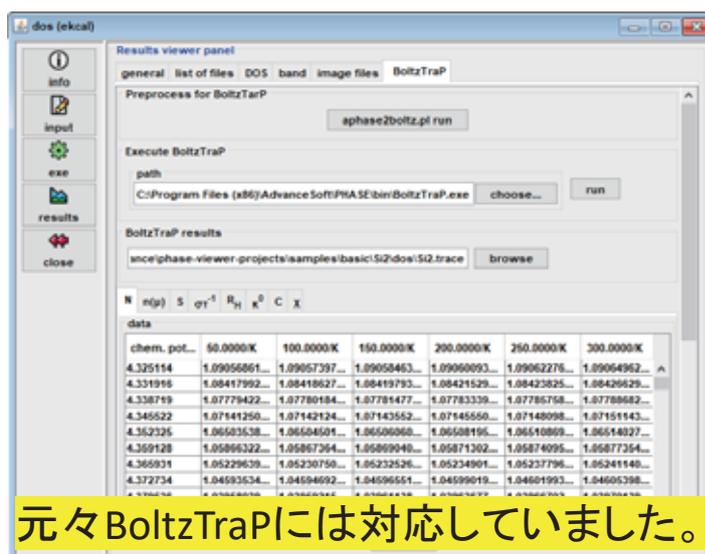
インプットのチェック機能強化2

➤ 関連条件のチェック



非推奨の設定をしていた場合に
教えてくれるようにしました！

BoltzTraP2に対応



https://www.imc.tuwien.ac.at//forschungsbereich_theoretische_chemie/forschungsgruppen/prof_dr_gkh_madsen_theoretical_materials_chemistry/boltztrap/

ただし BoltzTraP 側でエラーが発生するケースがありました。

BoltzTraP 開発グループ
改良版の BoltzTraP2
というプログラムを公開

<https://www.imc.tuwien.ac.at/index.php?id=21094>

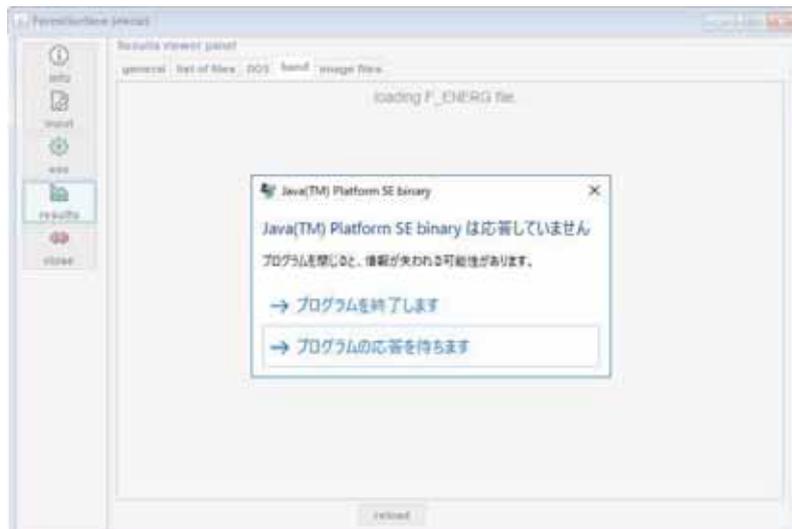
PHASE-Viewer

BoltzTraP/BoltzTraP2
両方に対応しました！

(※)PHASE-Viewer、BoltzTraP2それぞれで
用いているpythonのバージョンが異なるため
BoltzTraP2は別のTerminalから実行してください

メモリ消費量の改善

➤ 従来のバージョン



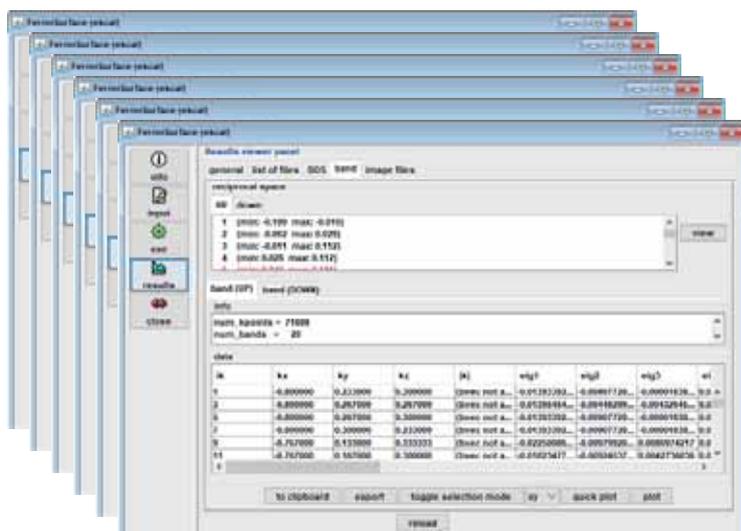
メモリ負荷の大きい
パネルを何度も使うと
PHASE-Viewerの
再起動が必要。

このまま
使い続けると...

アプリケーションが
動かなくなる

メモリ消費量の改善

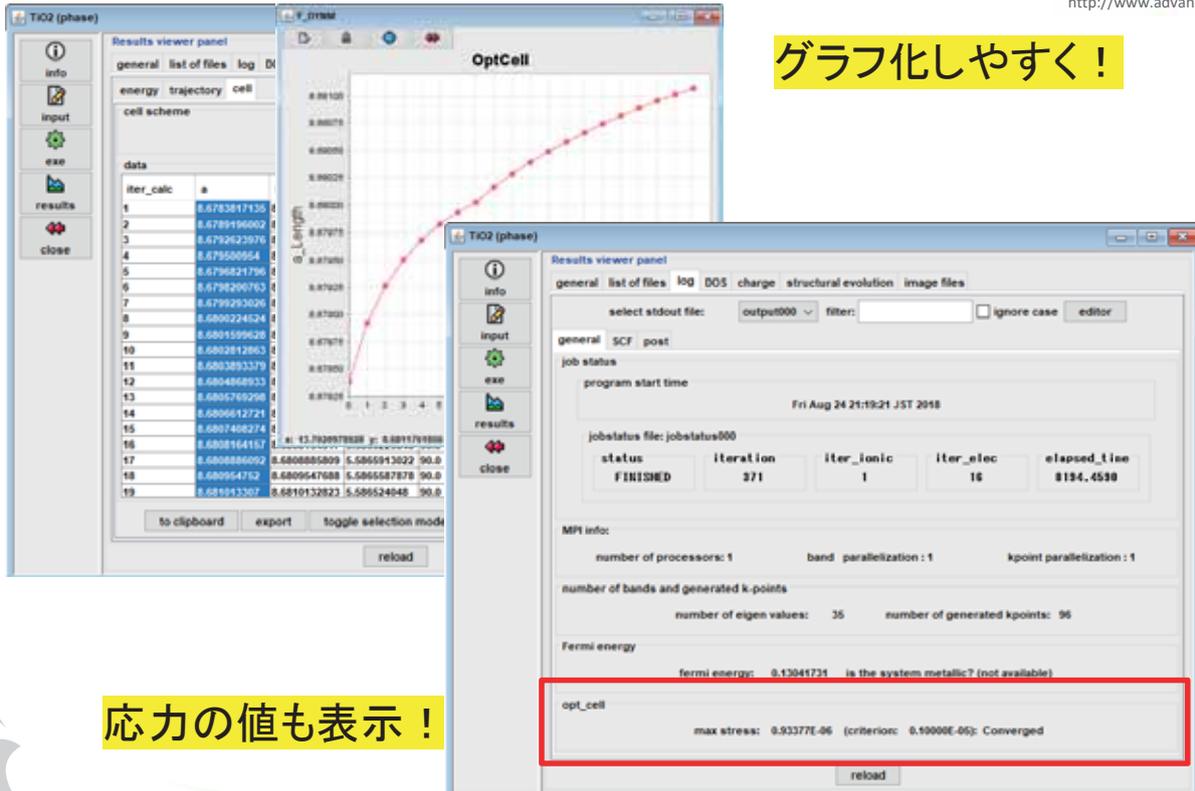
➤ 新しいバージョン



一度パネルを
閉じさえすれば...

フリーズの心配をせず
使い続けられます！

セル最適化計算への対応



グラフ化しやすく！

応力の値も表示！

iter	calc	a
1		8.6783817135
2		8.6789196002
3		8.6792623976
4		8.679580954
5		8.679821796
6		8.6799200763
7		8.6799293026
8		8.6800224524
9		8.6801599628
10		8.6802812863
11		8.6803893379
12		8.6804888933
13		8.6805789298
14		8.6806612721
15		8.6807486274
16		8.6808164157
17		8.6808886092
18		8.6809547888
19		8.6810132821

status	iteration	iter_ionic	iter_elec	elapsed_time
FINISHED	371	1	16	8134.4530

opt_cell
max stress: 0.93377E-06 (criterion: 0.10000E-05): Converged

ekcalの進捗状況の表示改善

➤ 従来バージョン



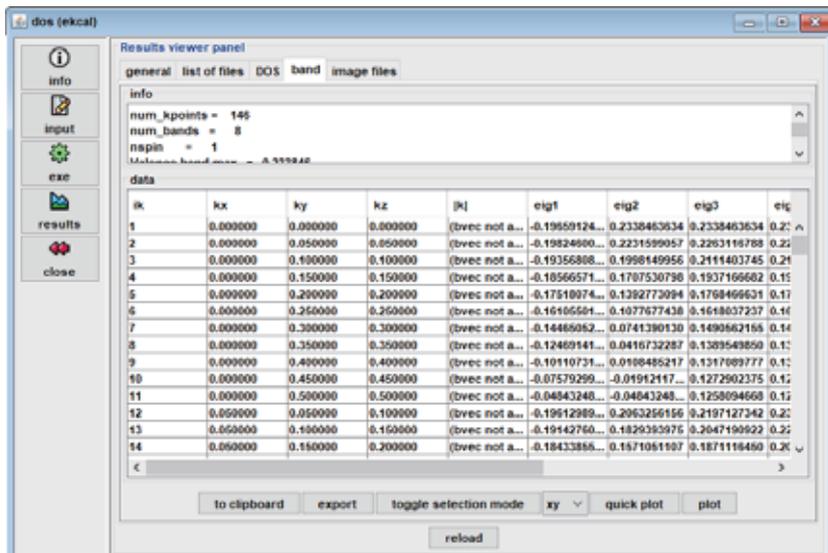
reloadもできなくなる

一応、計算の進捗を見ることはできたが...
どこまで進んでいるか
見づらい

再読み込みで
エラーが多発

ekcalの進捗状況の表示

➤ 新しいバージョン

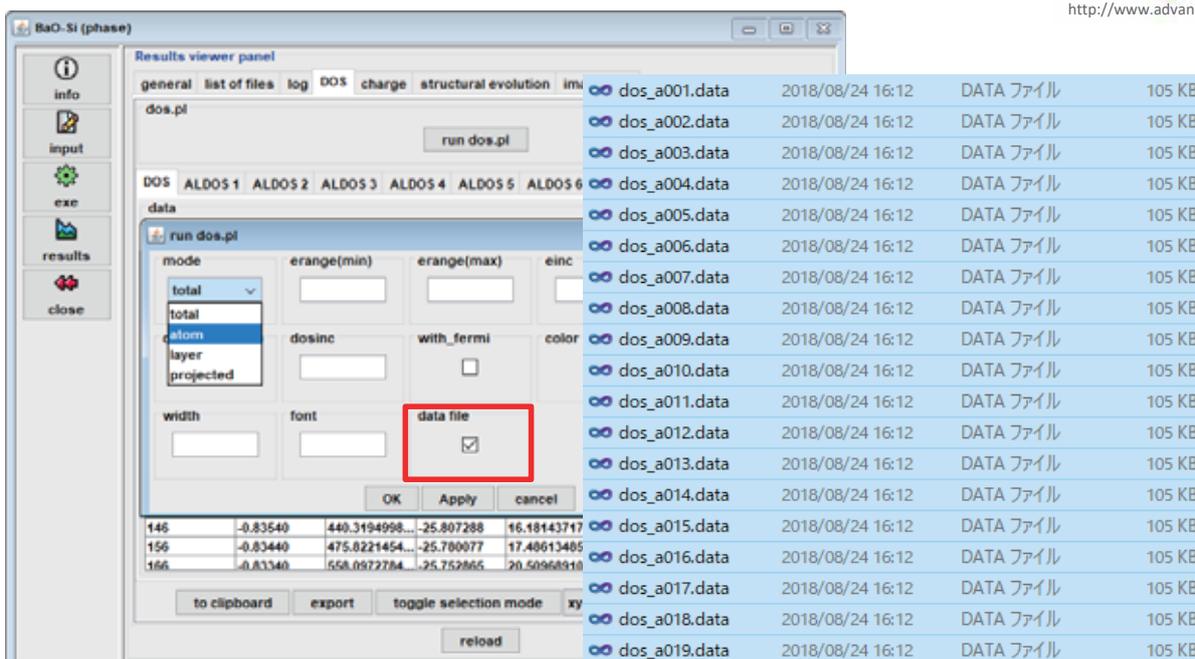


計算の進捗状況を見やすくしました！

reloadしてもエラーが出ないようにしました！

計算が終了した後も正常に表示されます。

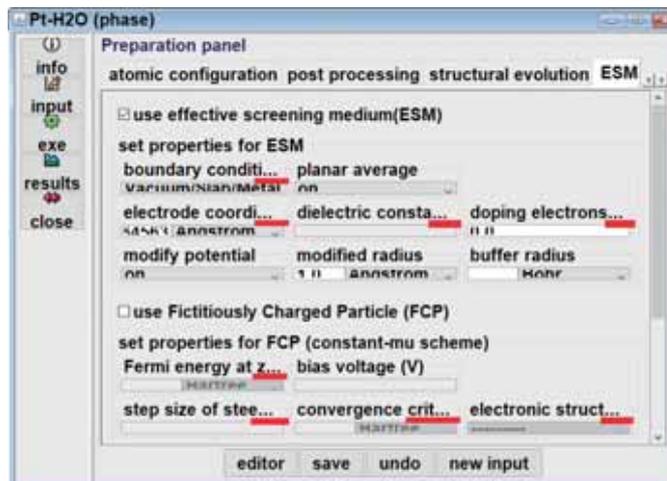
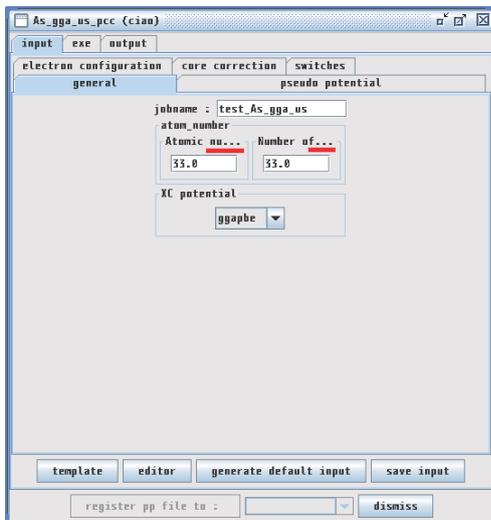
dosデータの一括処理



ALDOS/LDOS/PDOSのそれぞれの状態密度を個別にファイルに出力できるようにしました！

文字の表示関連の問題の解消

➤ 従来のバージョン



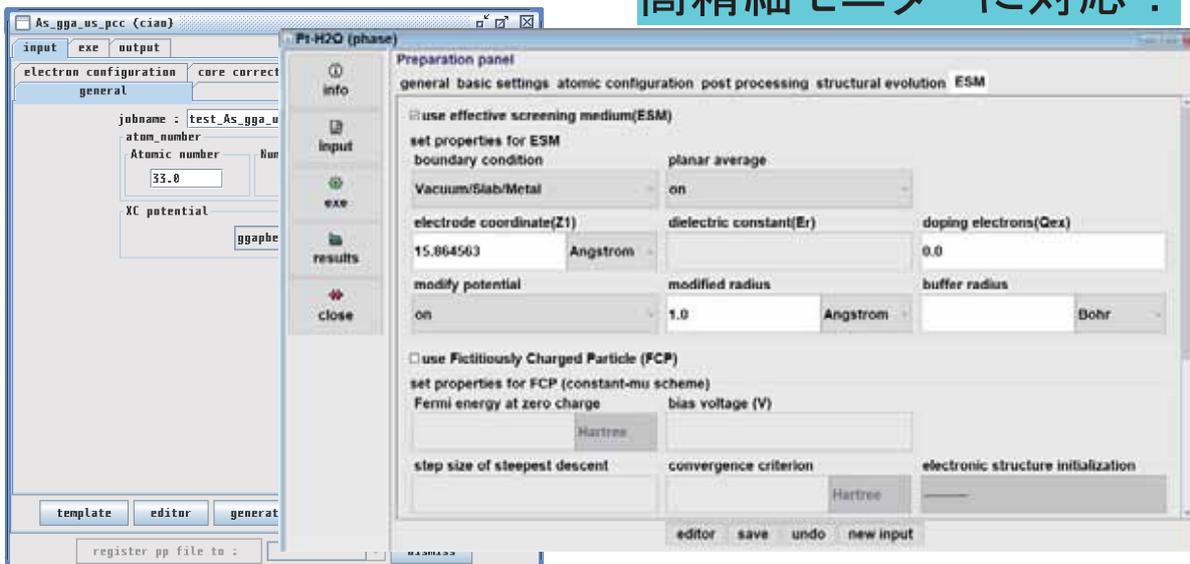
各所に読解不可な
項目が点在...
(主にLinuxで多数)

文字サイズを大きくすると
可読性が非常に低くなる...
(枠が狭い、文字が切れる)

文字の表示関連の問題の解消

➤ 新しいバージョン

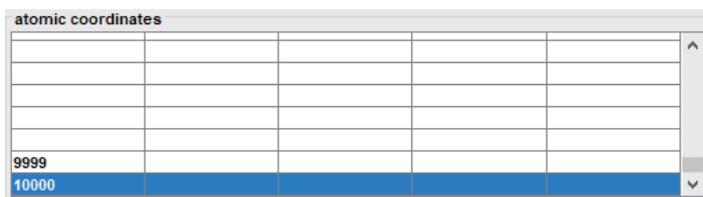
高精細モニターに対応！



文字サイズによらず文字が最後まで読めるようにしました！
大きな文字サイズでもレイアウトが崩れないようにしました！

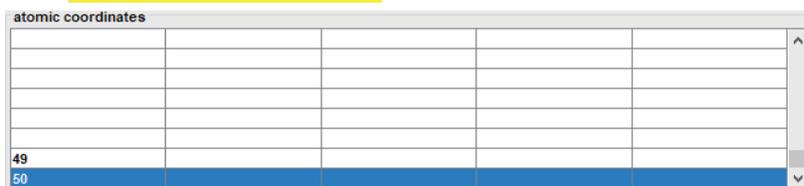
原子座標テーブルの操作性向上

➤ 従来のバージョン



バーを少し動かしただけで、
数百行と移動してしまう

➤ 新しいバージョン



原子数が少ない
場合は50行まで

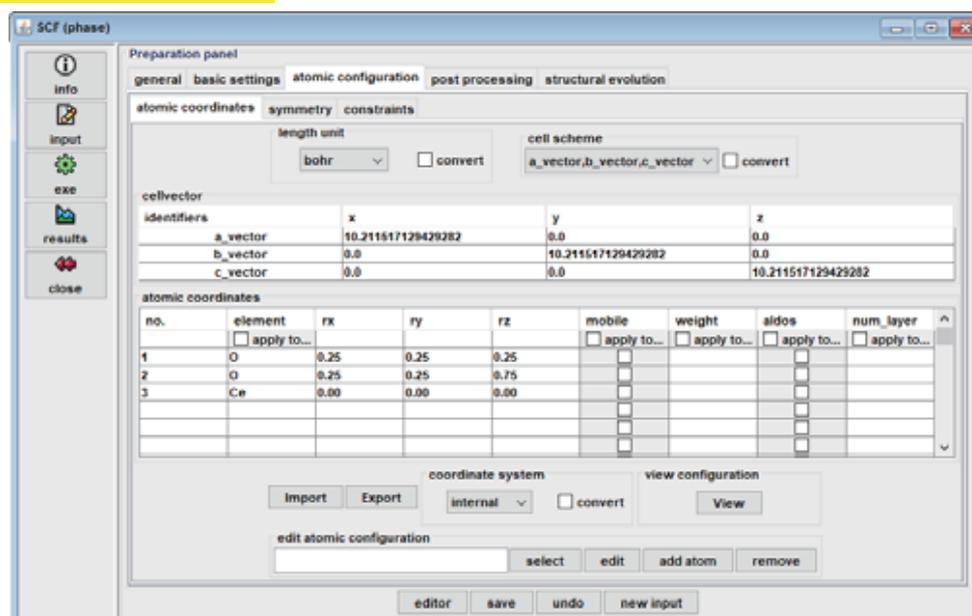
原子数に対応した
表示にしました！

no.	element	rx	ry	rz	mobile	weight	aldos	num_layer
57	Mg	0.50	0.50	0.50				
58	Mg	0.75	0.75	0.50				
59	Mg	0.75	0.50	0.75				
60	Mg	0.50	0.75	0.75				
61	O	0.75	0.50	0.50				
62	O	0.50	0.75	0.50				
63	O	0.50	0.50	0.75				
64	O	0.75	0.75	0.75				

原子が多いときでも
原子数+2行まで

レイアウト調整について

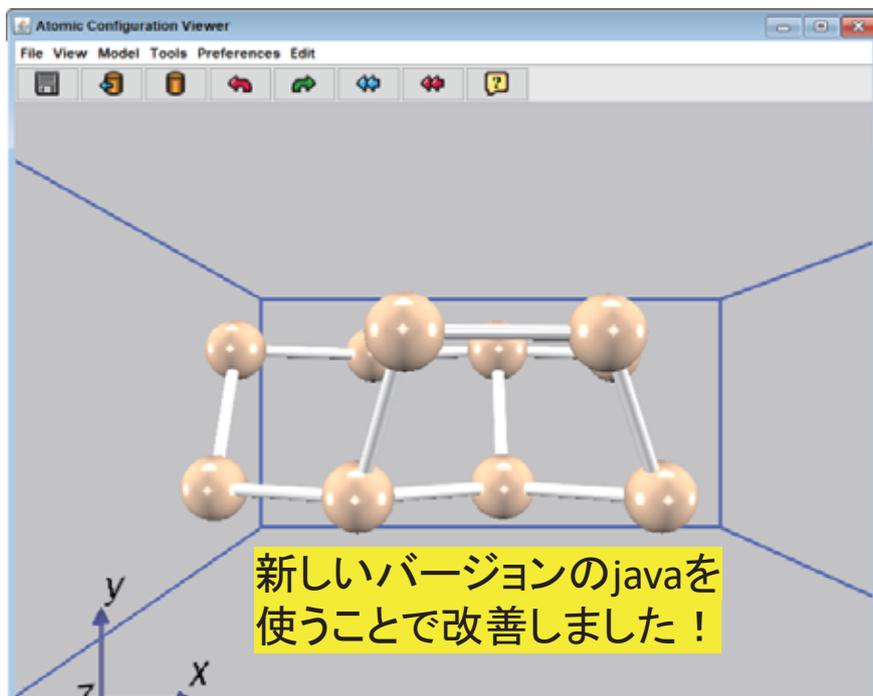
➤ 新しいバージョン



パネルサイズに対応したレイアウトになるようにしました！

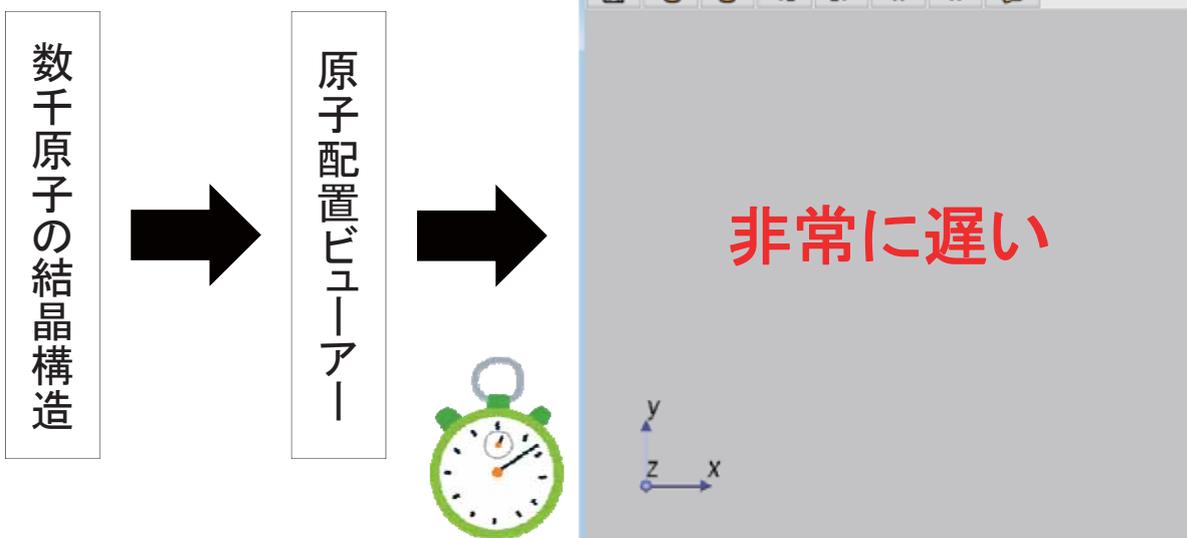
3Dの初期起動不良

- 開発に用いるjavaのバージョンが古いことによるバグ



表示処理の高速化

- 従来のバージョン

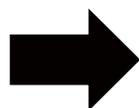


(例)8192原子の構造で10分以上...

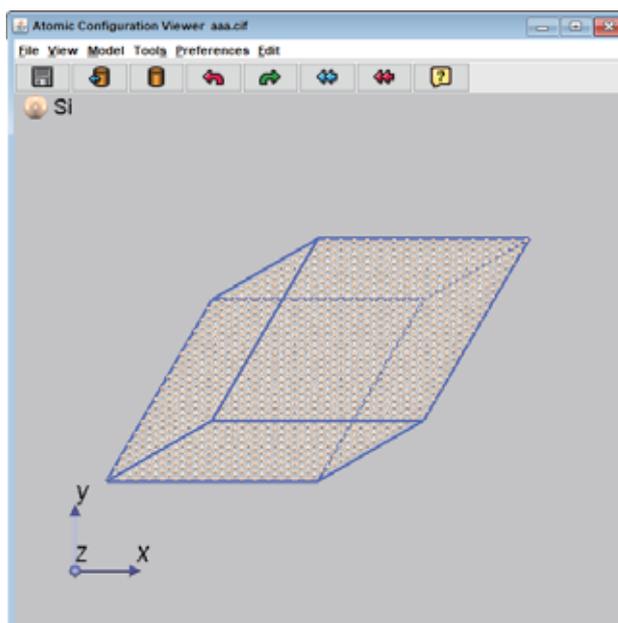
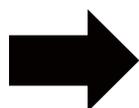
表示処理の高速化

➤ 新しいバージョン

数千原子の結晶構造



原子配置ビューアー



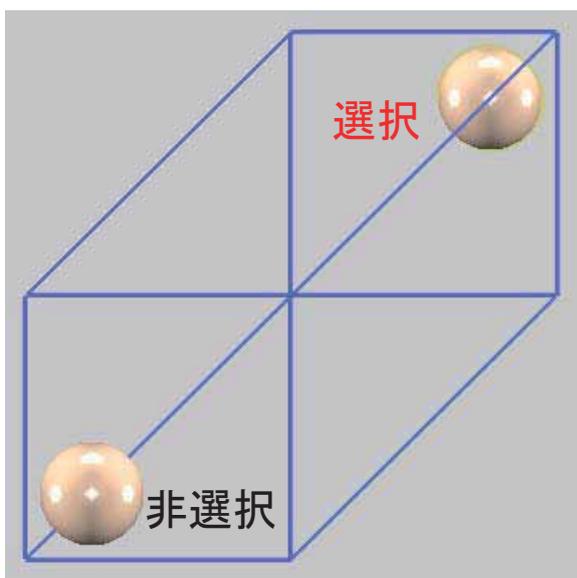
(例)8192原子の構造でも10秒以内！

表示速度が数十倍！原子が多い構造でも大丈夫！

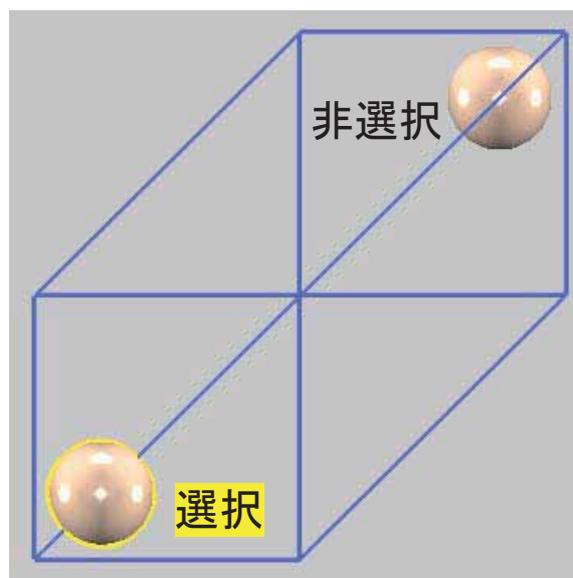
(利用環境に依存します)

選択中を示す枠の色

➤ 従来のバージョン

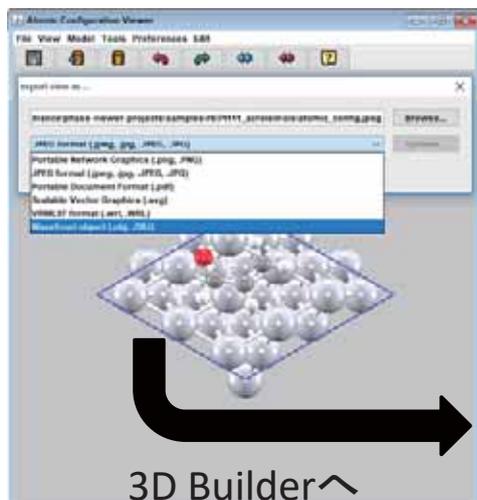


➤ 新しいバージョン

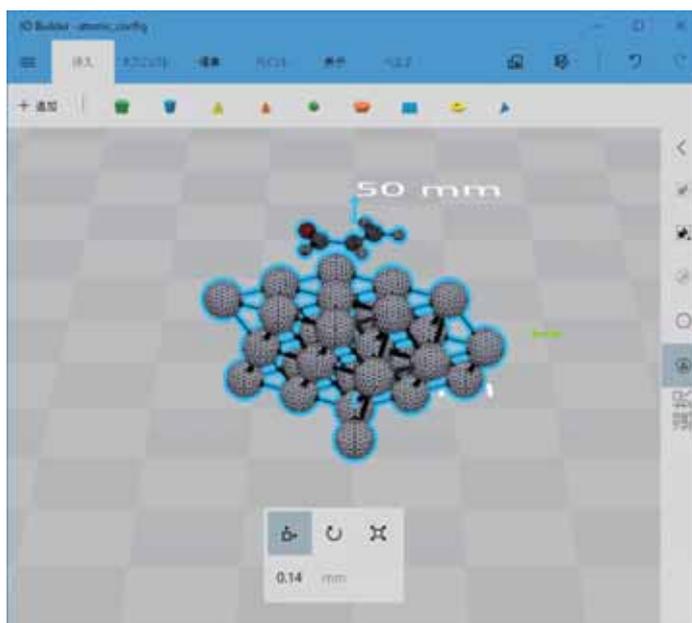


もう目を凝らす必要はありません！

3D出力の追加(OBJ形式)



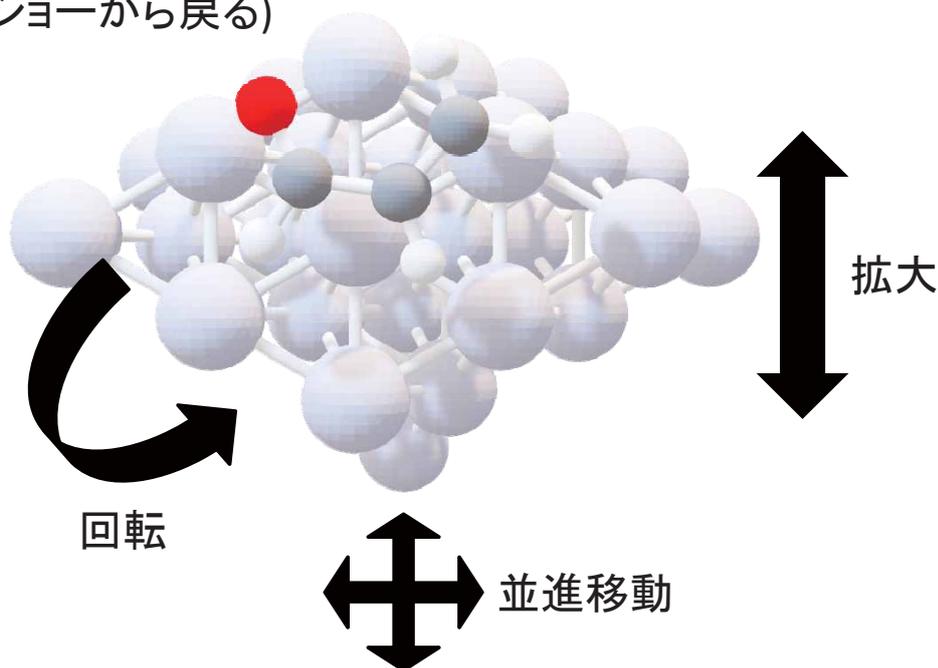
3D Builderへ
(無料のモデリングアプリ)



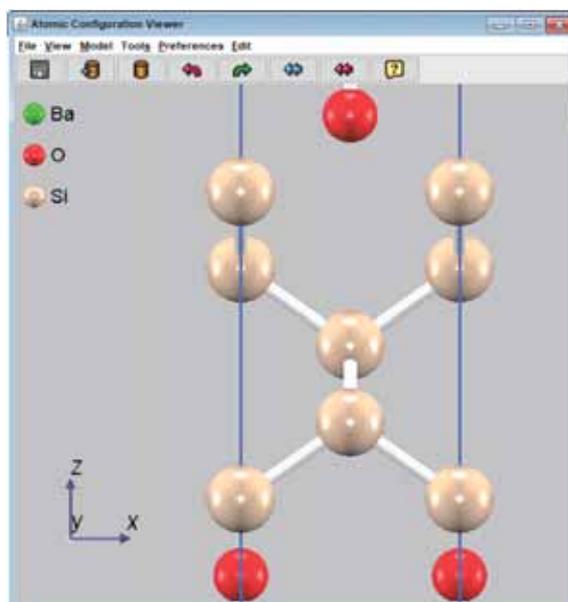
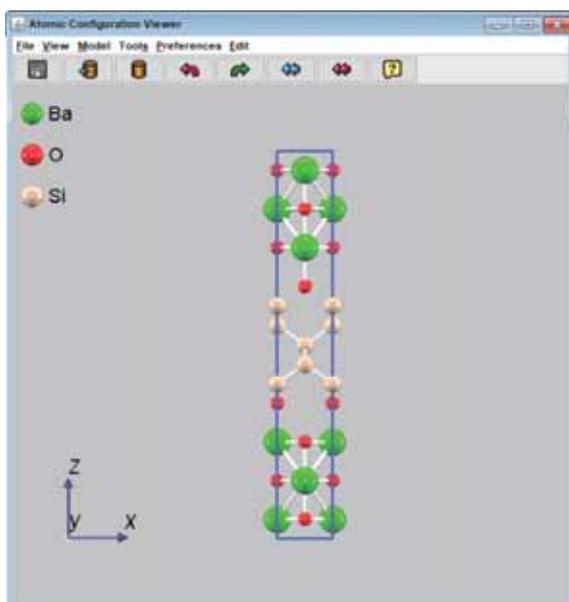
3D Builderから3mf形式などで保存

3D出力の追加(OBJ形式)

PowerPoint上での動作
(スライドショーから戻る)



parallel projectionでのzoom機能

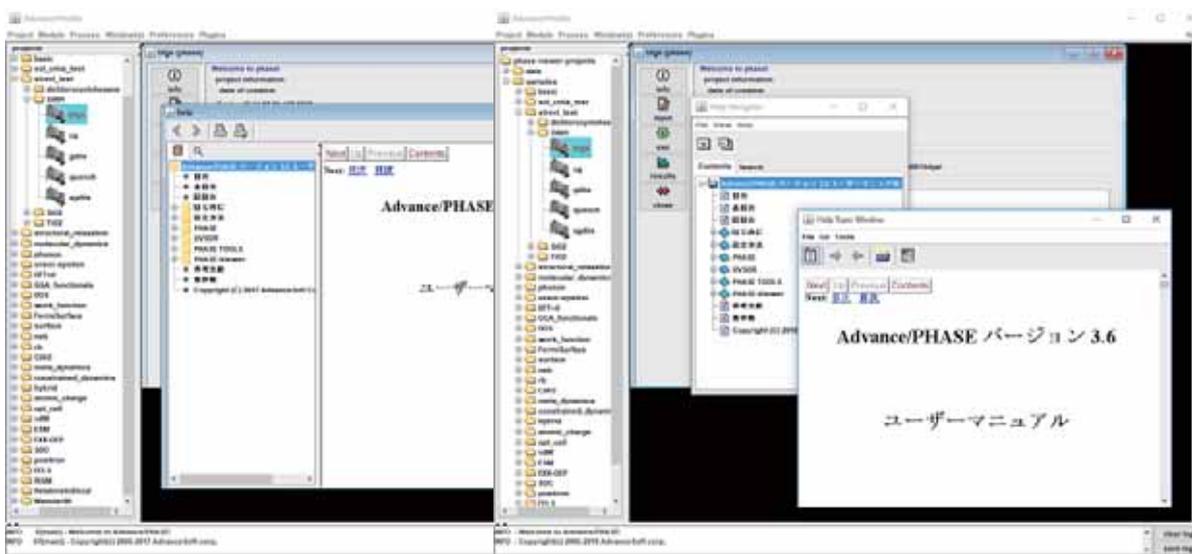


parallel projectionでも構造を拡大して見られるようにしました！

ヘルプの変更

➤ 従来のバージョン

➤ 新しいバージョン



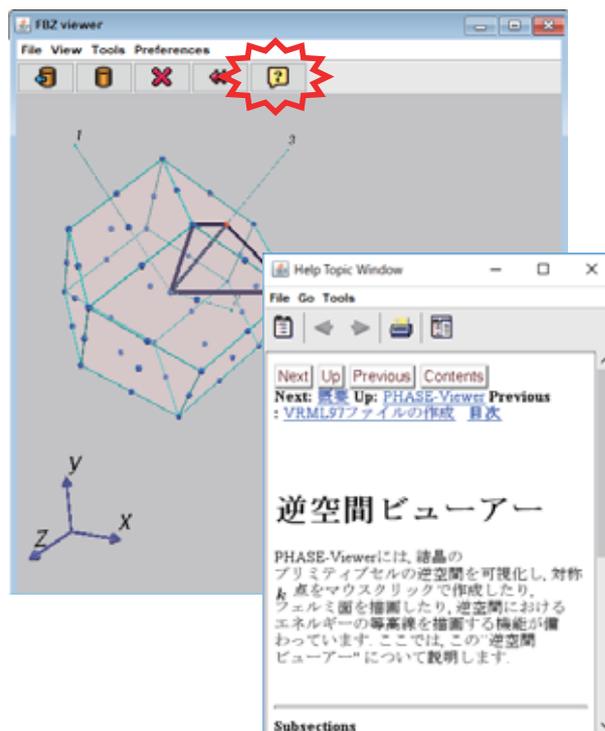
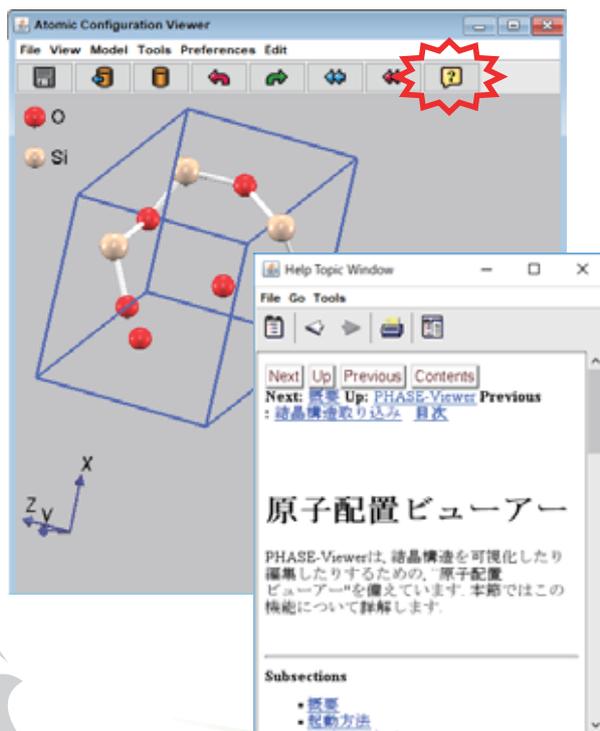
使えないわけではないけれども...
ライブラリが古く保守されていない
GUIの枠外にヘルプを出せない

新しいライブラリを使用しています。
GUIの枠外にもヘルプを移動できます。
目次、トピックを分割で表示できます。
以前同様に結合した表示もできます。

ヘルプアイコンの追加

➤ 原子配置ビューアー

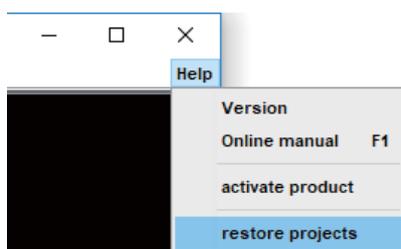
➤ 逆空間ビューアー



restore projects機能の強化

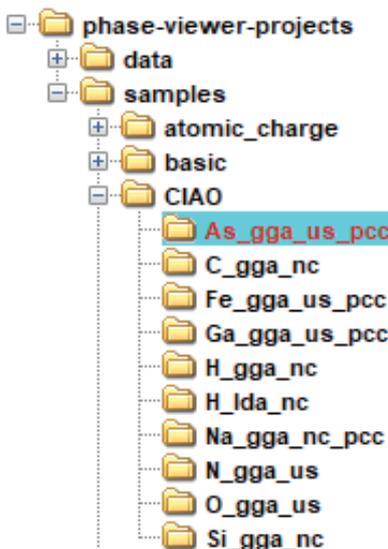


プロジェクト情報が
壊れた場合



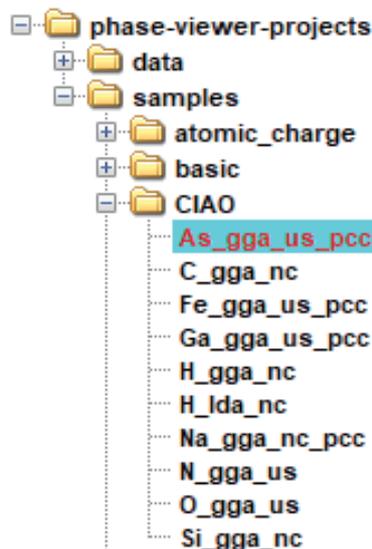
復元機能が有効

➤ 従来のバージョン



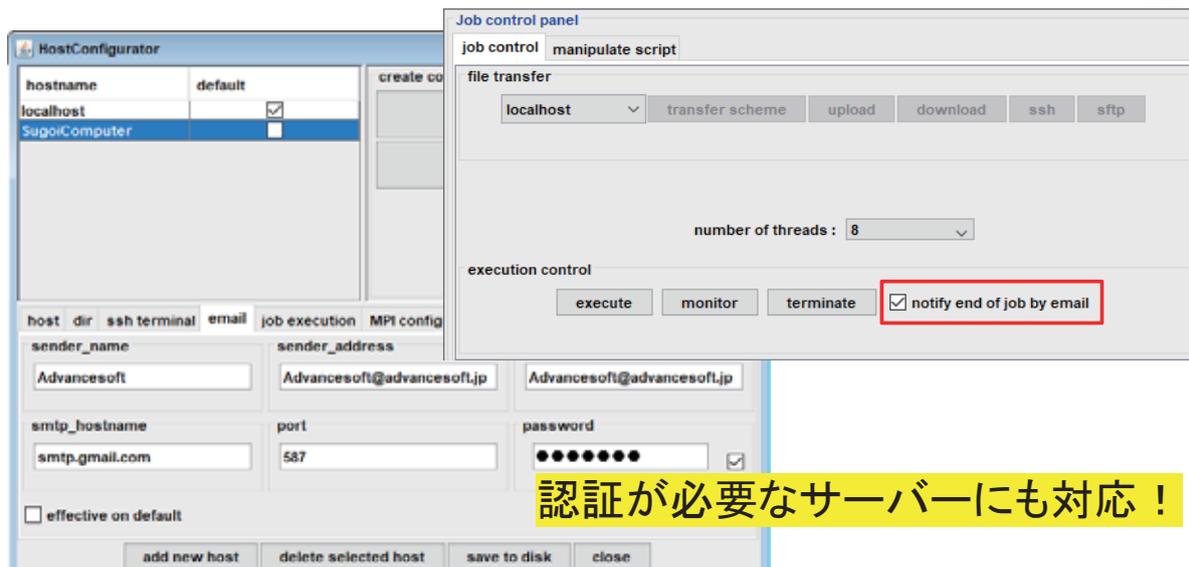
CIAOプロジェクトは
復元できなかった

➤ 新しいバージョン



CIAOプロジェクトも
復元できるように！

メール機能の復刻



<input type="checkbox"/>	☆ 自分	PHASE-Mail - Calculation Finished.	15:09
<input type="checkbox"/>	☆ 自分	PHASE-Mail - Calculation Finished.	15:04
<input type="checkbox"/>	☆ 自分	PHASE-Mail - Calculation Finished.	15:03
<input type="checkbox"/>	☆ 自分	PHASE-Mail - Calculation Finished.	15:00

ウェブブラウザから
確認した様子

その他1

● インプットの扱いに関する項目

- Block unitをチェックできるようにしました。
- バンド数のチェック機能を改善しました。
- file_names.dataのスラッシュ無し記述に対応しました。
- Parent directoryのファイル区切り文字の対応をしました。(Linux)
- parent directoryをチェックできるようにしました。
- 一部操作により原子No.が正しく更新されない問題の修正をしました。
- 波動関数の書き出しに範囲指定機能を追加しました。
- ekcal計算でも波動関数を書き出せるようにしました。

その他2

● 使い勝手向上に関する項目

- テーブルの列移動・幅変更の問題を修正しました。
- 隠しパネル選択時、選択したものをすぐ表示するようにしました。
- 無駄なsave確認を除去しました。
- 計算中にsaveをした場合のメッセージを変更しました。
- Chargeパネルを改修しました。(加減処理)
- perlスクリプトが異常終了してもジョブが残留する点を修正しました。
- remote hostの設定でlocalhostの情報を用いていた点を修正しました。
- SSH接続の際の一部挙動を修正しました。
- バージョン情報内の弊社ホームページのURLにリンク機能を付けました。

その他3

● 画像、3Dのビューアーに関する項目

- Image Viewerで解像度を維持したまま拡大・縮小できるようにしました。
- Image Viewerでpng形式でのファイル出力もできるようにしました。
- Gaussian cubeの出力形式を変更しました。
- ACViewerからxyz形式のファイルに出力する際のバグを修正しました。
- Element propertiesの設定をデフォルトに戻せるようにしました。
- 作成したムービーの再生の際のバグを修正しました。
- 逆格子ビューアーで逆格子ベクトルの軸も表示するようにしました。

新製品のご紹介

ナノ材料解析統合GUI Advance/NanoLabo

材料システム開発室 西原 慧径

第一原理計算ソフトウェア“Advance/PHASE”と
ナノ材料解析統合GUI“Advance/NanoLabo”(新製品)の
ご紹介セミナー

2018年8月29日(水)
アドバンスソフト株式会社



Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

1

Advance/NanoLabo

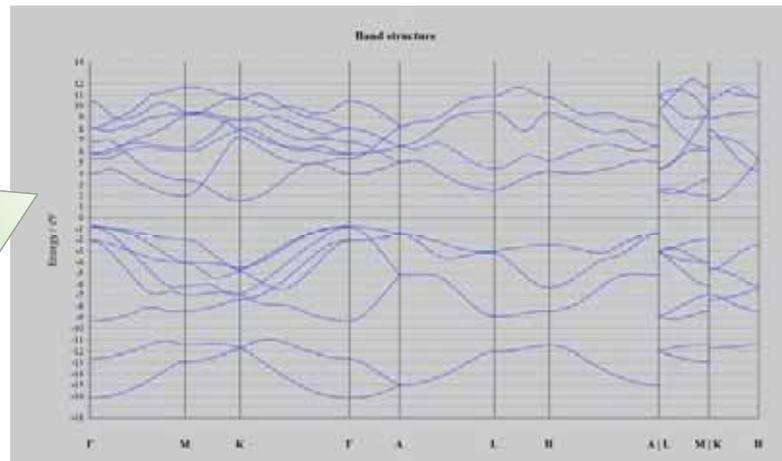
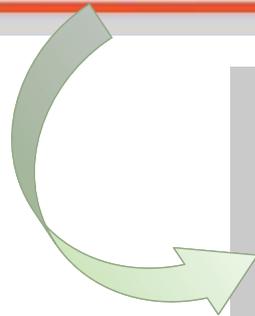
- ✓ 第一原理と分子動力学のシミュレーションを行うための、
モデリング、計算実行、計算結果の可視化を統合したGUIシステム。
- ✓ ユーザーの行うべき作業を極限まで最小化。
→ **化学式を入力するだけでバンド計算ができます。**



Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

2

化学式 → バンド構造



主な機能

1. モデリング
2. 計算実行
3. 計算結果の可視化



1. モデリング

- 材料データベース検索
 - Materials Project (無機結晶) <<https://materialsproject.org>>
 - PubChem (分子) <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>
- モデルの加工
 - セル平行移動
 - スーパーセル
 - 不純物置換モデル
 - 格子欠陥モデル
 - 表面モデル
 - 溶媒分子充填



2. 計算実行

- 計算エンジン
 - Advance/PHASE (当社製品)
 - Quantum ESPRESSO (オープンソース、第一原理)
<<https://www.quantum-espresso.org>>
 - LAMMPS (オープンソース、分子動力学)
<<https://lammps.sandia.gov>>
- 計算機能
SCF計算、構造最適化、バンド構造、状態密度、
第一原理MD、古典MD、TD-DFT、Phonon など



3. 計算結果の可視化

- ログファイル表示
- 収束状況チェック
- 構造の動画表示（構造最適化、分子動力学）
- バンド構造
- 状態密度
- 各種スペクトル表示 など



DFTを用いた 不均一系触媒の理論研究

第一原理計算ソフトウェア "Advance/PHASE"と
ナノ材料解析統合GUI "Advance/NanoLabo"(新製品)の
ご紹介セミナー

2018年8月29日(水) トスラブ山王

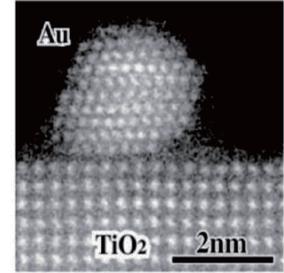
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
エネルギー・環境領域 電池技術研究部門
ナノ材料科学研究グループ
多田 幸平

アウトライン

- 今から計算を始めるには...
 - DFT計算によるAu/TiO₂(112)の相互作用の解明^[1]
 - K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Surface Science*, **670** (2018) 23-32, DOI: [10.1016/j.susc.2017.12.007](https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.007)
- 実験との連携は...
 - 耐COアノード用Rhポルフィリン錯体と炭素電極表面の相互作用解析^[2]
 - K. Tada, Y. Maeda, H. Ozaki, S. Tanaka, S. Yamazaki, *Physical Chemistry Chemical Physics*, accepted, DOI: [10.1039/C8CP02923G](https://doi.org/10.1039/C8CP02923G)
 - Au/TiO₂触媒におけるTiO₂結晶形依存性の解明^[3]
 - K. Tada, Y. Maeda, H. Koga, M. Okumura, *Chemistry Letters*, **47** (2018) 200-203, DOI: [10.1246/cl.170989](https://doi.org/10.1246/cl.170989)
- DFT計算が抱える問題は...
 - 表面化学現象におけるスピン混入誤差の影響^[4-7]
 - K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Chemical Physics Letters*, **701** (2018) 103-108, DOI: [10.1016/j.cplett.2018.03.064](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.03.064)
 - K. Tada, H. Koga, Y. Ato, A. Hayashi, M. Okumura, S. Tanaka, *Molecular Physics*, accepted

研究背景: 金触媒に関して(2)

- COの酸化反応^[8,10]
 - 水分による活性向上(水分の添加効果)。
 - 室温以下(-70°C)でも触媒活性がある。
 - ➡ 室温での空気浄化触媒としての利用。
- 担体の選択による多彩な低温触媒反応への応用。^[10]
- 金と担体のヘテロ接合(界面)が重要な因子。^[10,11]
- 高活性な金クラスター担持触媒を得るには金を担体上へ高分散に担持する必要がある。^[10,12]



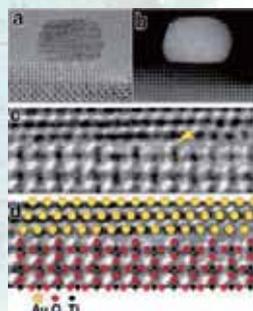
先行研究(1): 確認されているAu/TiO₂界面

結晶名	ルチル	アナターゼ	ブルッカイト
結晶構造			
STEM像	 [13] Au(111)[110]//TiO ₂ (110)[001]	 [14] Au(111)//TiO ₂ (112)	 [15] Au(111)//TiO ₂ (101)
			報告例なし

先行研究(2): Au/TiO₂界面の理論計算

Au(111)[1 $\bar{1}$ 0]//Rutile(110)[001]界面

[13]

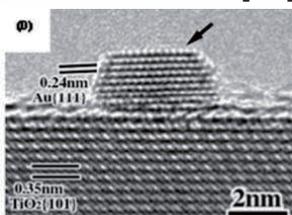


- [16] H. Koga, **K. Tada**, and M. Okumura, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 25907
 [17] H. Koga, **K. Tada**, and M. Okumura, *Chem. Phys. Lett.*, **610** (2014) 76
 [18] **K. Tada**, K. Okazaki, M. Okumura et al., *Mol. Phys.*, **112** (2014) 365
 [19] B. D. Chandler, C. J. Pursell et al., *ACS Catal.*, **2** (2014) 684
 [20] S. Chretien and H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 074705
 [21] I. X. Green, J. T. Yates et al., *Science*, **333** (2011) 736
 [22] D. Widman and R. J. Behm, *Acc. Chem. Res.*, **47** (2014) 740
 [23] L. M. Molina, M. D. Rasmussen, and B. Hammer, *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 7673
 [24] I. N. Remediak, N. Lopez, and J. K. Norskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 1824
 [25] H. Shi, M. Kohyama, S. Tanaka, and S. Takeda, *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 155413
 [26] Z. Zhang, J. T. Yates, *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 23848
 [27] **K. Tada**, H. Koga, M. Okumura et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **90** (2017) 506-519

Etc.

Au(111)//Anatase(101)界面

[15]

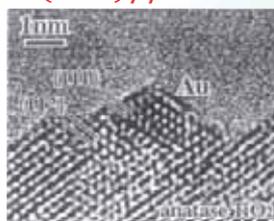


- [28] A. R. Puigdollers, P. Schlexer, and G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 15381
 [29] W. K. Li et al., *Surf. Sci.*, **605** (2011) 1369
 [30] Y. Ortega et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 11340

Etc.

Au(111)//Anatase(112)界面

[14]



**計算の
報告例なし**

本研究で新たに実施

研究目的

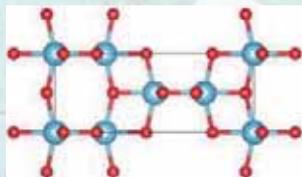
最終目標

- Au/TiO₂触媒の活性とAu/TiO₂界面の構造の関係性を明らかにする。

本研究^[1]で行ったこと

- Au/anatase TiO₂ (112)界面の計算。
 - 適切なAnatase (112)スラブモデルの構築。
 - Au単原子のAnatase(112)面への吸着の計算。
 - Au単原子吸着の被覆率依存性の検証。
 - Anatase TiO₂ (101)面との比較。

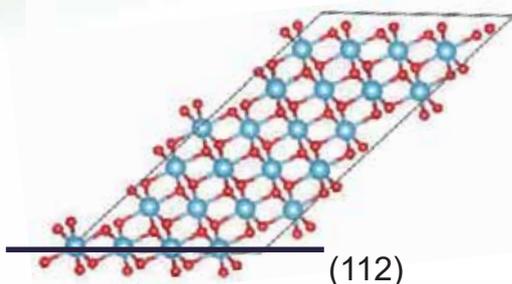
スラブモデル最適化の流れ



Optimized unit cell



(112)面の法線方向
がz軸方向になるよ
うに変換



1. バルクの最適化、回転
2. 第一原子層・固定層の決定



表面形成自由エネルギーで検討

$$G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.}) - \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{n_{\text{Ti}} n_{\text{bulk,O}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} + n_{\text{O}} \right) E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

$E_{\text{tot}}(\text{surf.})$: スラブの全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$: バルクの全エネルギー
 $E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$: O₂分子の全エネルギー
 n_{Ti} : スラブ中のTi原子数、 n_{O} : スラブ中のO原子数
 $n_{\text{bulk,Ti}}$: バルク中のTi原子数、 $n_{\text{bulk,O}}$: バルク中のO原子数

3. k点依存性の確認
4. 層数依存性の確認
5. 真空領域依存性の確認

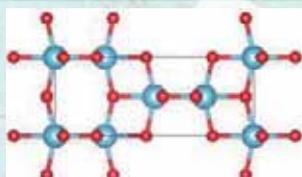


表面形成自由エネルギーと
金の吸着エネルギーで検討

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Au}) - E_{\text{tot}}(\text{surf.})$$

$E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2)$: 吸着後の全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{Au})$: Au単原子の全エネルギー

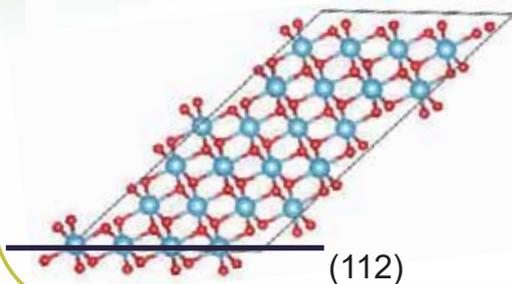
スラブモデル最適化の流れ



Optimized unit cell



(112)面の法線方向
がz軸方向になるよ
うに変換



1. バルクの最適化、回転
2. 第一原子層・固定層の決定



表面形成自由エネルギーで検討

$$G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.}) - \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{n_{\text{Ti}} n_{\text{bulk,O}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} + n_{\text{O}} \right) E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

$E_{\text{tot}}(\text{surf.})$: スラブの全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$: バルクの全エネルギー
 $E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$: O₂分子の全エネルギー
 n_{Ti} : スラブ中のTi原子数、 n_{O} : スラブ中のO原子数
 $n_{\text{bulk,Ti}}$: バルク中のTi原子数、 $n_{\text{bulk,O}}$: バルク中のO原子数

3. k点依存性の確認
4. 層数依存性の確認
5. 真空領域依存性の確認

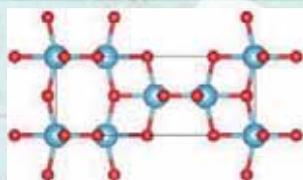


表面形成自由エネルギーと
金の吸着エネルギーで検討

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Au}) - E_{\text{tot}}(\text{surf.})$$

$E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2)$: 吸着後の全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{Au})$: Au単原子の全エネルギー

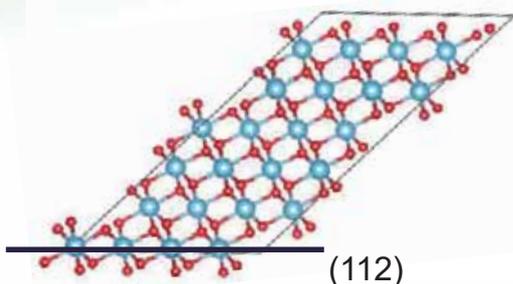
スラブモデル最適化の流れ



Optimized unit cell



(112)面の法線方向
がz軸方向になるよ
うに変換



(112)

1. バルクの最適化、回転
2. 第一原子層・固定層の決定



表面形成自由エネルギーで検討

$$G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.}) - \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{n_{\text{Ti}} n_{\text{bulk,O}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} + n_{\text{O}} \right) E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

$E_{\text{tot}}(\text{surf.})$: スラブの全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$: バルクの全エネルギー

$E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$: O₂分子の全エネルギー

n_{Ti} : スラブ中のTi原子数、 n_{O} : スラブ中のO原子数

$n_{\text{bulk,Ti}}$: バルク中のTi原子数、 $n_{\text{bulk,O}}$: バルク中のO原子数

3. k点依存性の確認
4. 層数依存性の確認
5. 真空領域依存性の確認



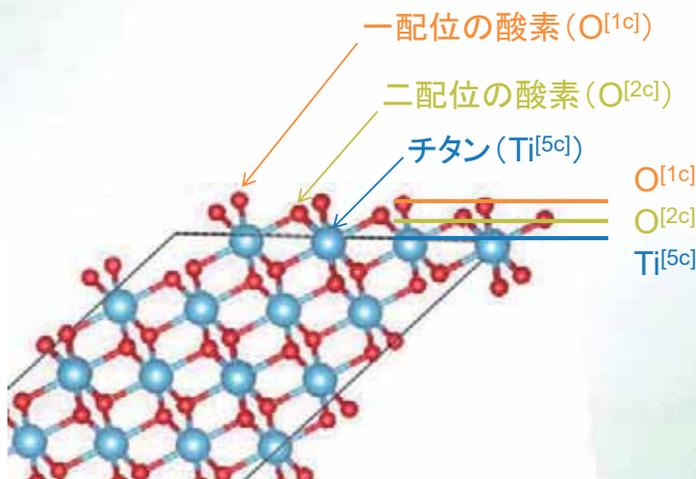
表面形成自由エネルギーと
金の吸着エネルギーで検討

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Au}) - E_{\text{tot}}(\text{surf.})$$

$E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2)$: 吸着後の全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{Au})$: Au単原子の全エネルギー

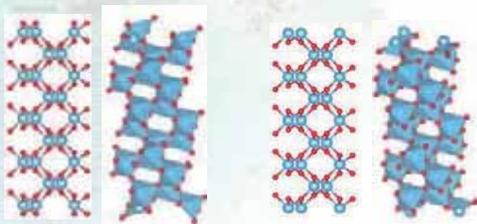
第一原子層の決定(1)

- 表面に露出している安定な第一原子層をDFT計算から決定する必要がある。



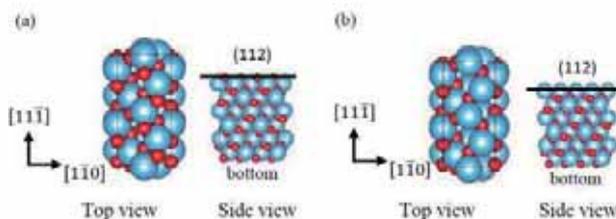
第一原子層の決定(2): 2つのスラブ

両面スラブモデル



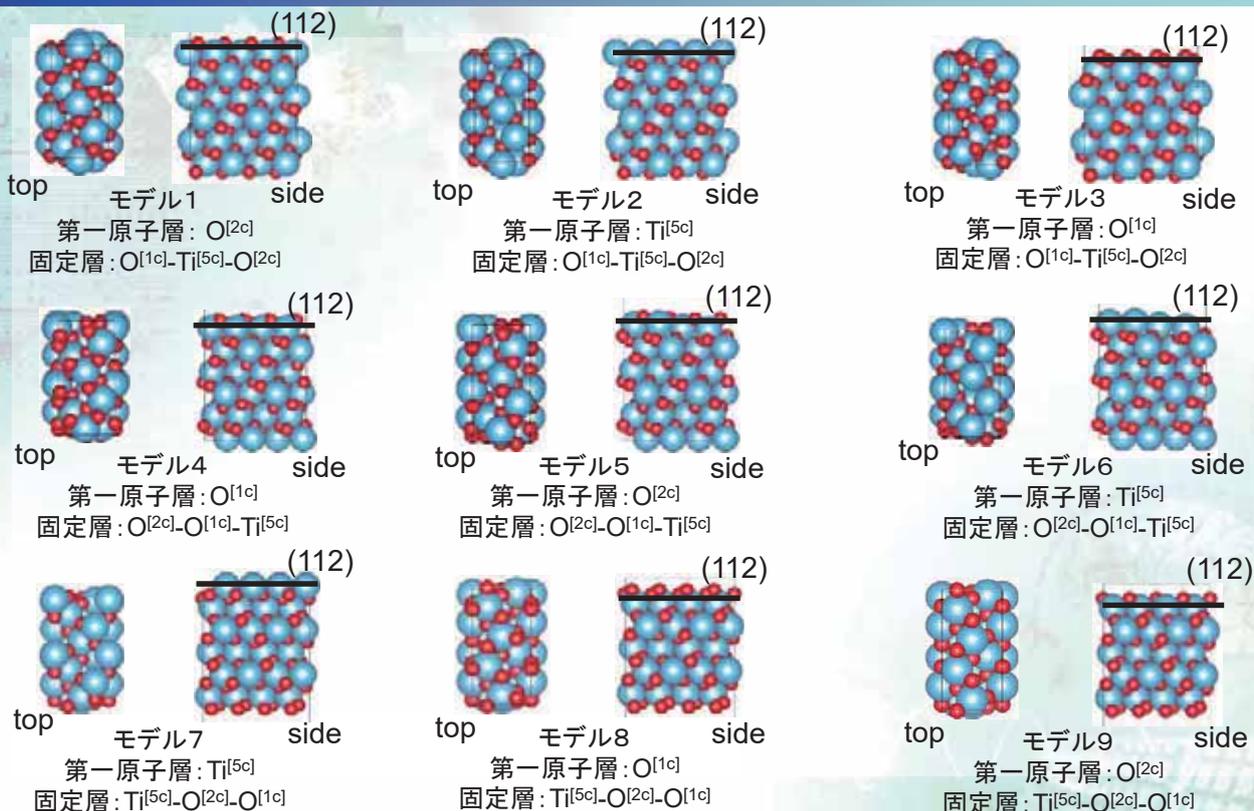
- 上下面に同じ面が出るように構築(中央に対称心か対称面が必要)。
- 計算コストが高い。

片面スラブモデル

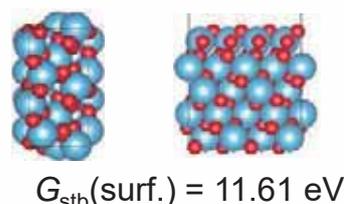
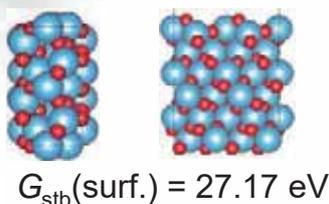
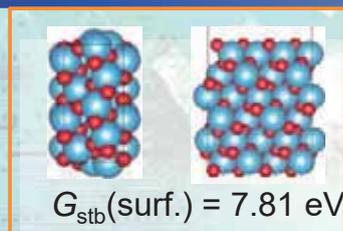


- 片面のみに目的面をつくる。
- もう片方の面近傍はバルク表現のために固定する。
- 計算コストが低い。
- 固定層や真空領域の最適化・依存性の確認が必要。

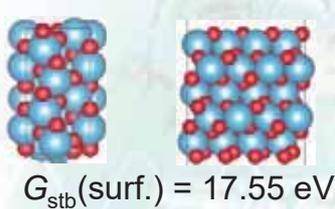
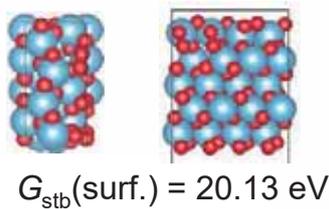
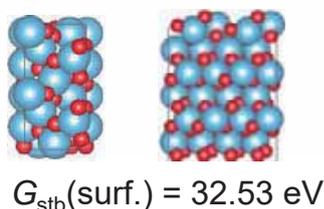
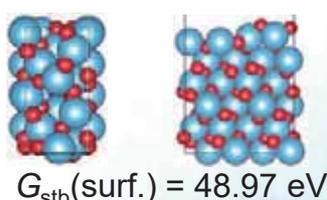
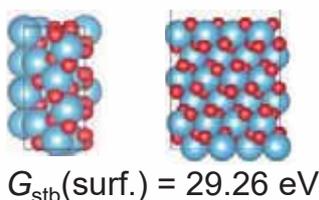
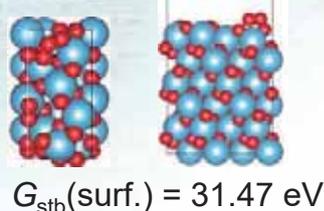
第一原子層の決定(3): 片面スラブモデル



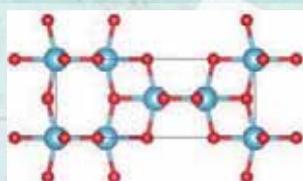
第一原子層の決定(4): 結果



採用モデル(第一原子層: O[2c]、固定層: O-Ti[5c]-O[2c])



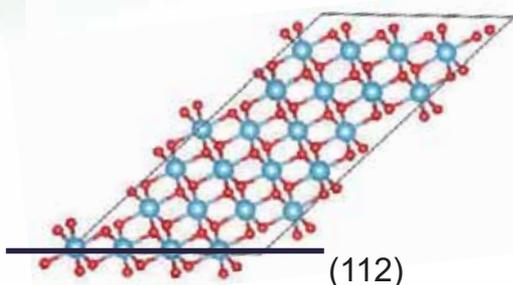
スラブモデル最適化の流れ



Optimized unit cell



(112)面の法線方向
がz軸方向になるよ
うに変換



1. バルクの最適化、回転
2. 第一原子層・固定層の決定



表面形成自由エネルギーで検討

$$G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.}) - \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{n_{\text{Ti}} n_{\text{bulk,O}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} + n_{\text{O}} \right) E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

$E_{\text{tot}}(\text{surf.})$: スラブの全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$: バルクの全エネルギー

$E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$: O₂分子の全エネルギー

n_{Ti} : スラブ中のTi原子数、 n_{O} : スラブ中のO原子数

$n_{\text{bulk,Ti}}$: バルク中のTi原子数、 $n_{\text{bulk,O}}$: バルク中のO原子数

3. k点依存性の確認
4. 層数依存性の確認
5. 真空領域依存性の確認



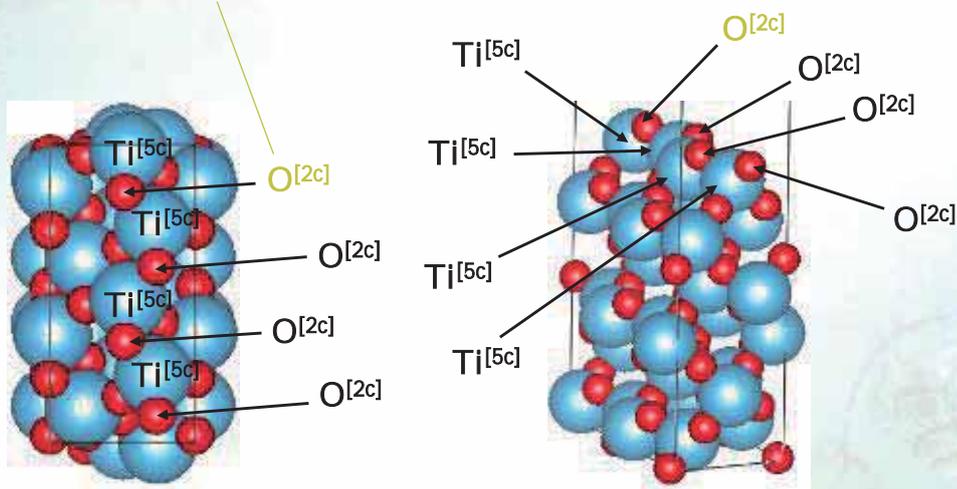
表面形成自由エネルギーと
金の吸着エネルギーで検討

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Au}) - E_{\text{tot}}(\text{surf.})$$

$E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2)$: 吸着後の全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{Au})$: Au単原子の全エネルギー

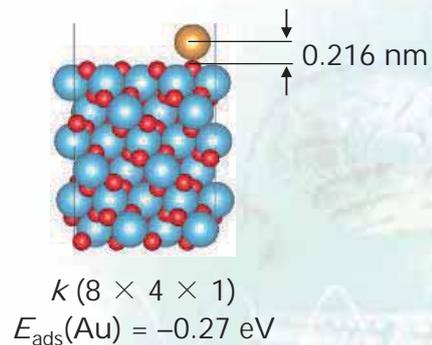
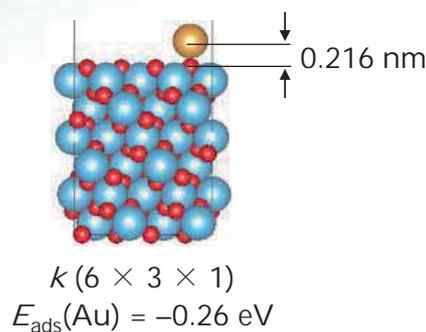
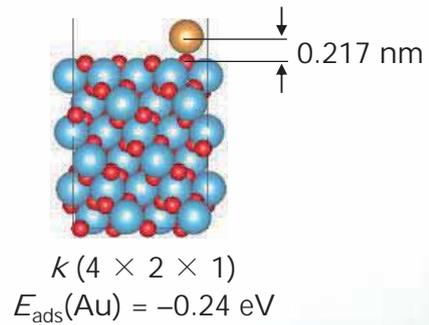
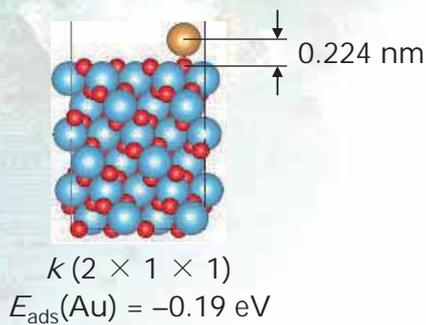
k点依存性の確認(1):モデル

この酸素上への金単原子吸着におけるk点依存性を検討。

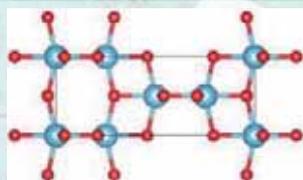


第一原子層: O[2c]、層数: 18原子層

k点依存性の確認(2):結果



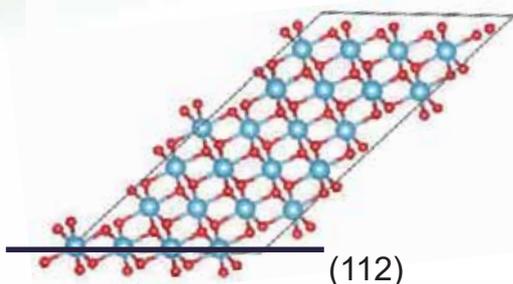
スラブモデル最適化の流れ



Optimized unit cell



(112)面の法線方向
がz軸方向になるよ
うに変換



(112)

1. バルクの最適化、回転
2. 第一原子層・固定層の決定



表面形成自由エネルギーで検討

$$G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.}) - \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{n_{\text{Ti}} n_{\text{bulk,O}}}{n_{\text{bulk,Ti}}} + n_{\text{O}} \right) E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

$E_{\text{tot}}(\text{surf.})$: スラブの全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$: バルクの全エネルギー
 $E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$: O₂分子の全エネルギー
 n_{Ti} : スラブ中のTi原子数、 n_{O} : スラブ中のO原子数
 $n_{\text{bulk,Ti}}$: バルク中のTi原子数、 $n_{\text{bulk,O}}$: バルク中のO原子数

3. k点依存性の確認
4. 層数依存性の確認
5. 真空領域依存性の確認



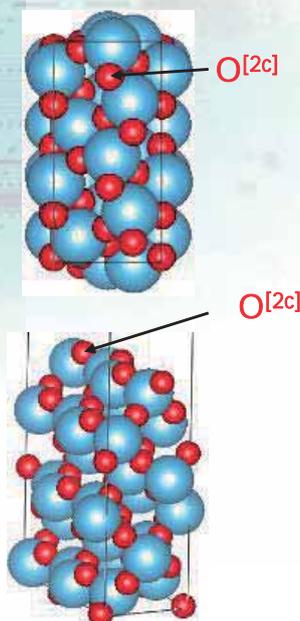
表面形成自由エネルギーと
金の吸着エネルギーで検討

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2) - E_{\text{tot}}(\text{Au}) - E_{\text{tot}}(\text{surf.})$$

$E_{\text{tot}}(\text{Au/TiO}_2)$: 吸着後の全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{Au})$: Au単原子の全エネルギー

層数依存性の確認

検討した吸着サイト

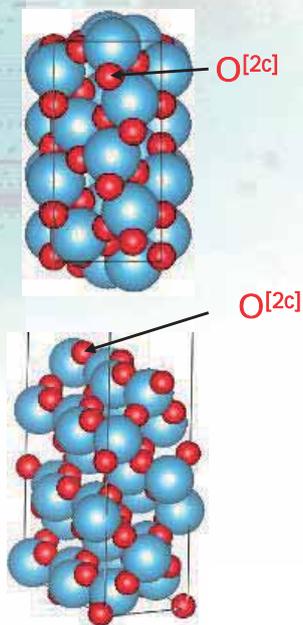


この図は、18原子層。

k	層数	$E_{\text{ads}}(\text{Au})$ /eV	$G_{\text{stb}}(\text{surf.})$ /eV
4 × 2 × 1	18	-0.24	7.81
	15	-0.22	7.82
	12	-0.20	7.83
	9	-0.19	7.88
	6	-0.17	8.10
6 × 3 × 1	18	-0.26	7.81
	15	-0.25	7.82
	12	-0.22	7.83
	9	-0.20	7.88
	6	-0.17	8.10

真空領域依存性の確認

検討した吸着サイト

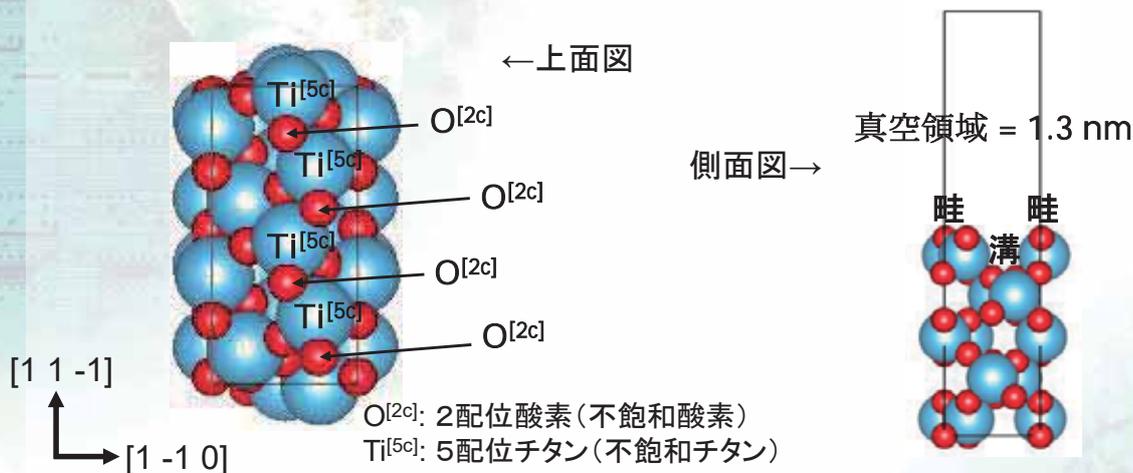


層数は、18原子層。

k	真空領域 / Å	E _{ads} (Au) / eV	G _{stb} (surf.) / eV
4 × 2 × 1	28	-0.22	7.82
	23	-0.23	7.82
	18	-0.22	7.84
	13	-0.22	7.84
	8	-0.23	7.84
6 × 3 × 1	28	-0.25	7.82
	23	-0.25	7.84
	18	-0.24	7.84
	13	-0.25	7.85
	8	-0.25	7.85

TiO₂(112)スラブモデル

1 × 2 anatase TiO₂ (112) slab model



第一原子層: 2配位酸素
層数: 15原子層(下3原子層固定)
真空領域: 1.3 nm
k点サンプリング: 4 × 2 × 1
a軸長: 0.538 nm、b軸長: 1.112 nm

その他の計算条件

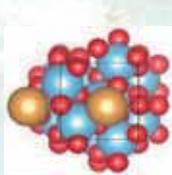
- 手法: 密度汎関数理論(DFT)
- 交換相関汎関数: PBE
- 基底関数: 平面波基底(PAW)
- エネルギーカットオフ: 400 eV

Au/TiO₂(112)とAu/TiO₂(101)の比較

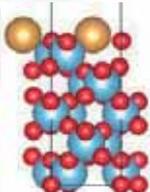
Au/TiO₂(112)



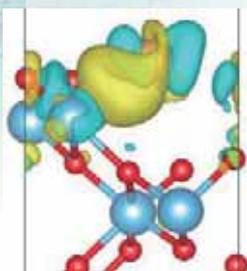
STEM像^[15]



上面図

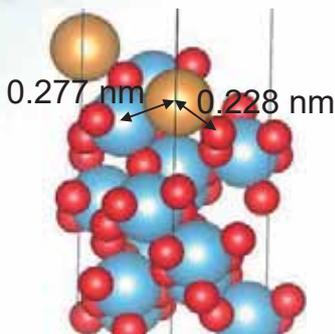


側面図



差電荷分布

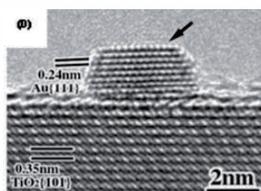
Auの電子数変化
s軌道:0.0740
P軌道:0.0136
d軌道:-0.1542



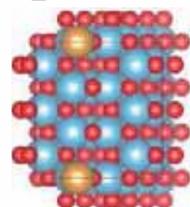
俯瞰図

$E_{\text{ads}} = -0.77 \text{ eV}$
 $\angle \text{Ti-Au-O} = 128.7^\circ$

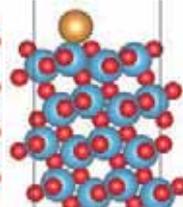
Au/TiO₂(101)



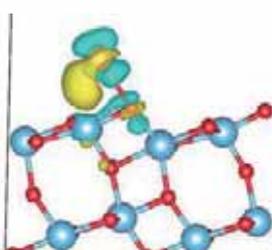
STEM像^[14]



上面図

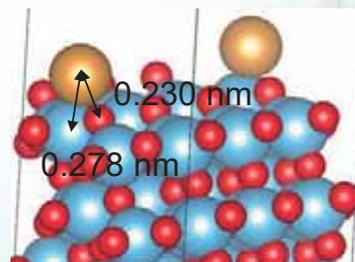


側面図



差電荷分布

Auの電子数変化
s軌道:0.0584
P軌道:0.0101
d軌道:-0.1269

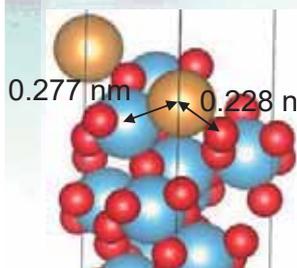


俯瞰図

$E_{\text{ads}} = -0.56 \text{ eV}$
 $\angle \text{Ti-Au-O} = 43.1^\circ$

- Anatase TiO₂ (112)スラブモデルを最適化。
- (112)面の方が(101)面よりもAuを強く吸着する。
- Auの吸着エネルギーとd電子の昇位量に相関がある。
- 詳細は、[DOI: 10.1016/j.susc.2017.12.007](https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.007)

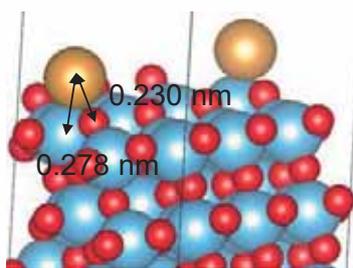
まとめ



$E_{\text{ads}} = -0.77 \text{ eV}$
 $\angle \text{Ti-Au-O} = 128.7^\circ$

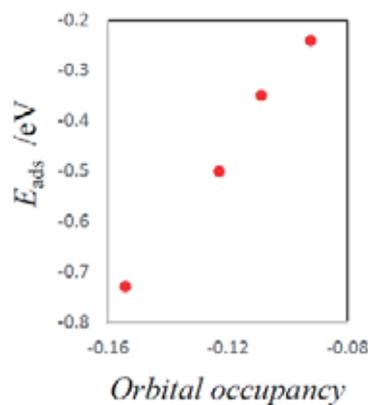
Au/TiO₂ (112)

Stronger
adsorption



$E_{\text{ads}} = -0.56 \text{ eV}$
 $\angle \text{Ti-Au-O} = 43.1^\circ$

Au/TiO₂ (101)



耐COアノード用Rhポルフィリン錯体と 炭素電極表面の相互作用解析^[2]

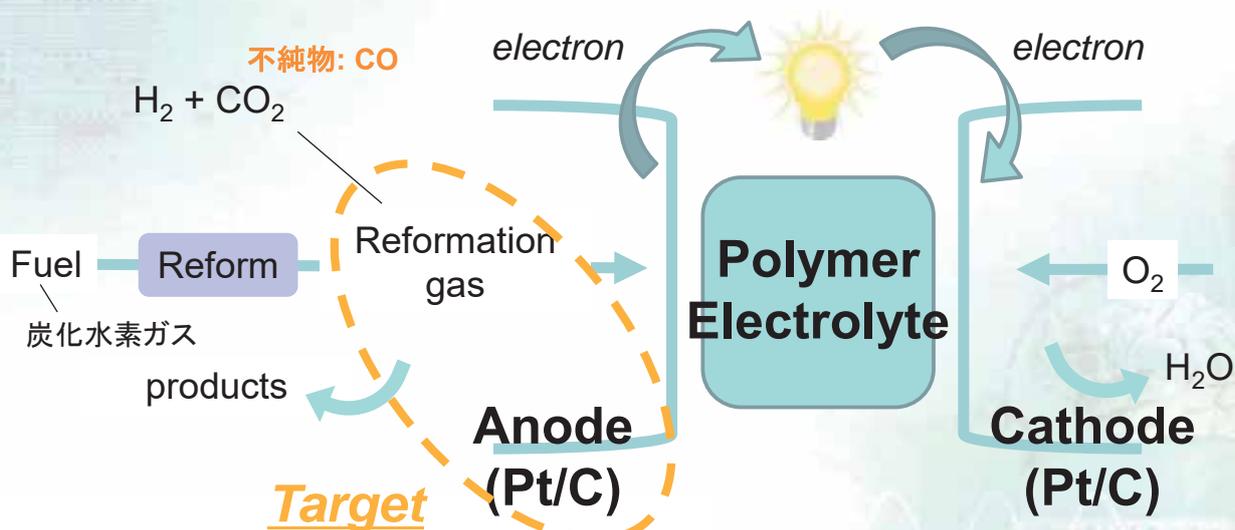
Theoretical investigation on the interaction between Rh^{III}
octaethylporphyrin and a graphite basal surface: A
comparison study of DFT, DFT-D, and AFM

OKohei Tada, Yasushi Maeda, Hiroyuki Ozaki,
Shingo Tanaka, Shin-ichi Yamazaki

耐COアノード用Rhポルフィリン錯体と炭素電極表面の相互作用解析

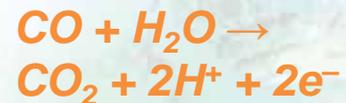
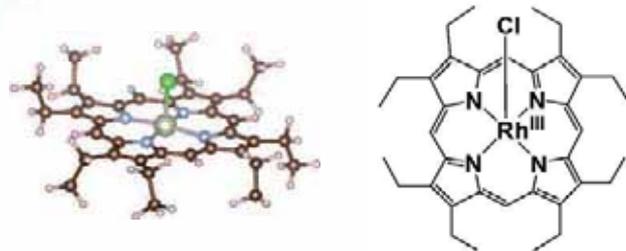
高分子電解質型燃料電池 (PEFC)

- Fuel Cell: PEFC (target of this work), SOFC, ...
- Schematic view of PEFC



耐COアノード用ポルフィリン錯体

- アノード(電子を放出する電極、電池の場合は負極)のPt/Cは、改質ガス中の不純物であるCOによって被毒される(電子がとりだせなくなる)。
- COに対して、高い耐久性を持つアノード(耐COアノード)の開発が必要。
- PtやCに吸着されたRhポルフィリン錯体(触媒)は、COを電気化学的に酸化できる。[31,32]



- COを取り除くだけでなく、電子まで取り出せる。

研究目的

- Rhポルフィリンは高価。
 - もっと安価な金属なら...あるいは、もっと活性が高ければ...

最新の貴金属相場推移 (2018年3月)

<http://pro.tanaka.co.jp/library/rate/>

	プラチナ	金	銀	パラジウム	ロジウム	イリジウム	ルテニウム
高値	3,431	4,599	58.20	3,635	7,200	3,700	760
安値	3,264	4,485	56.70	3,320	6,800	3,650	740
平均	3,329	4,542	57.45	3,420	6,924	3,674	744

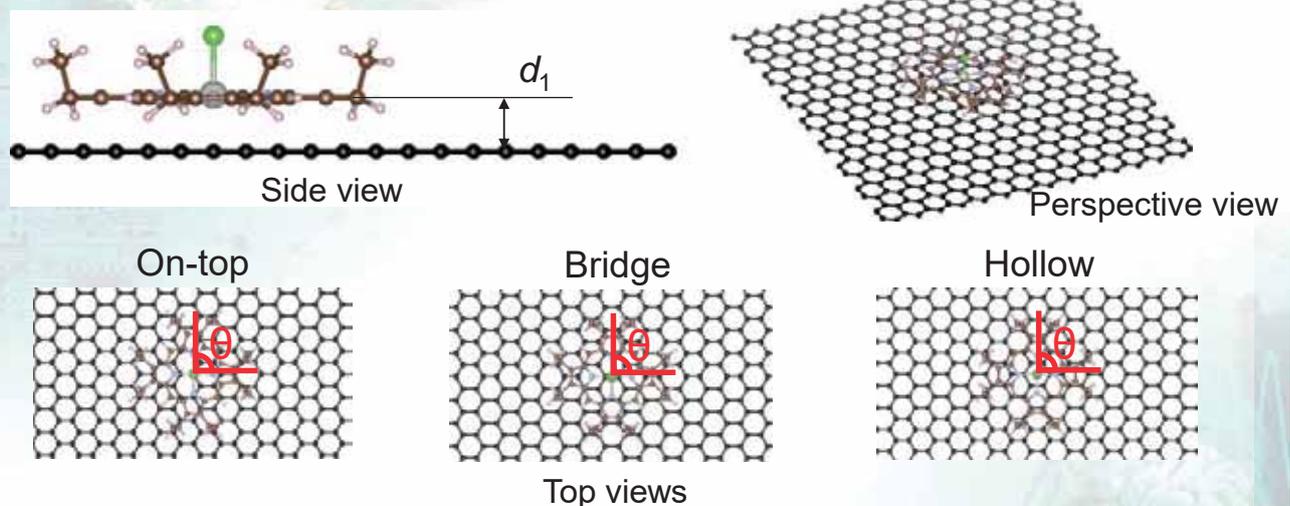
- 電極上のRhポルフィリンがどうやってCOを酸化しているのか不明。
- Rhポルフィリンと電極(黒鉛や白金)の相互作用も不明。
 - 共有結合? 金属結合? イオン結合? 分散力?
- DFT計算とAFM測定から相互作用を検討。

計算手法

- 2通りの計算手法を用いて、Rhポルフィリンと黒鉛間の相互作用に関するDFT計算を実施。
 - 手法1: pure-DFT法^[33]
 - 共有結合、金属結合、イオン結合の強さや、その性質を見積もることができる。
 - 分散力の見積もりは極めて困難。
 - 手法2: DFT-D法^[34-36]
 - Pure-DFT法に補正を加えたもの。
 - 分散力による安定化も見積もれる。
 - 吸着エネルギーを過大評価する傾向がある。

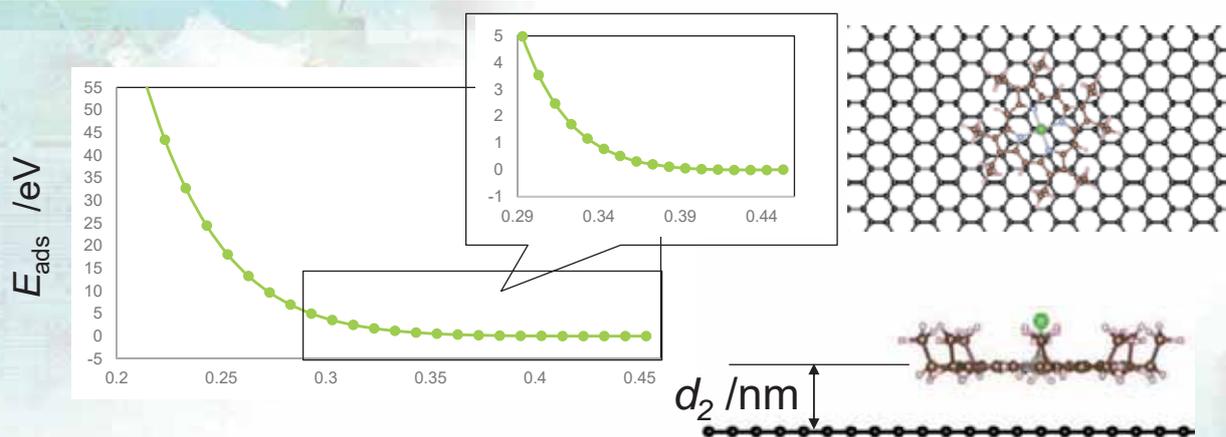
計算モデル

Graphite basal surface(periodic system)



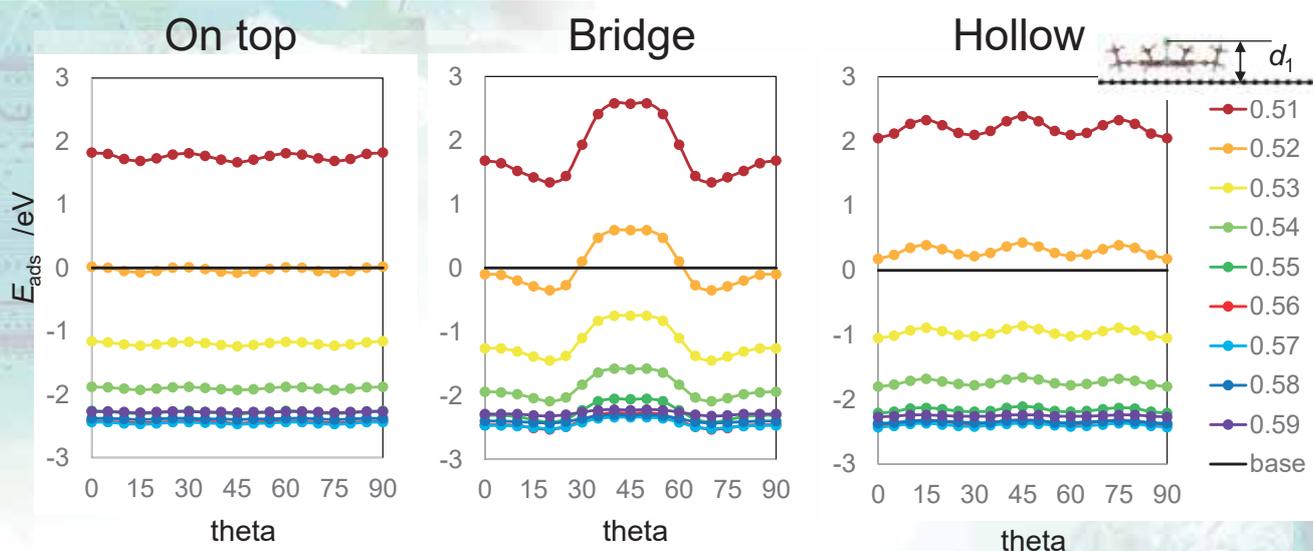
- d_1 was varied from 0.205 nm to 0.415 nm in 0.01 nm increments.
- Three adsorption sites were considered: the on-top of C atom, bridge between C atoms, and hollow of six-membered C ring.
- Theta was varied from 0 degree to 90 degree in 5 degree increments.

Pure-DFT (PBE) の結果



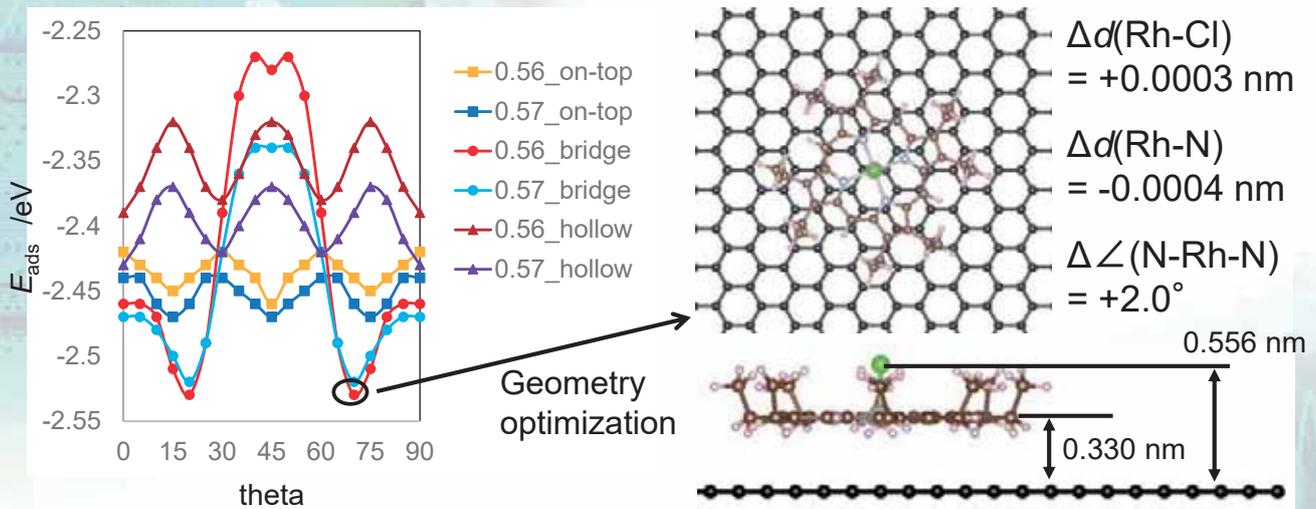
- I varied the distance between [Rh(OEP)(Cl)] and graphite from 0.21 nm to 0.45 nm.
- The number of calculated structures is 1425.
- The adsorption energy with negative value was not obtained.
- There is no chemisorption structure of [Rh^{III}(OEP)(Cl)] onto graphite basal surface.

DFT-D (PBE-D2) の結果 (1)



- The adsorption energies with van der Waals interaction between [Rh(OEP)(Cl)] and graphite basal surface was estimated by DFT-D2 calculation.
- The adsorption energies with negative value were obtained.

DFT-D (PBE-D2) の結果 (2)



- The **chemical interaction is 1.05 eV (repulsion)**, and the **physical interaction is -3.60 eV (attraction)**.
- The van der Waals interaction is dominant interaction between [Rh(OEP)(Cl)] and graphite basal surface.

計算手法による結果の違い

- 2通りの計算手法で結果が全く違う。
 - 手法1: pure-DFT法^[33]
 - 共有結合、金属結合、イオン結合の強さや、その性質を見積もることができる。
 - 分散力の見積もりは極めて困難。

吸着構造無し

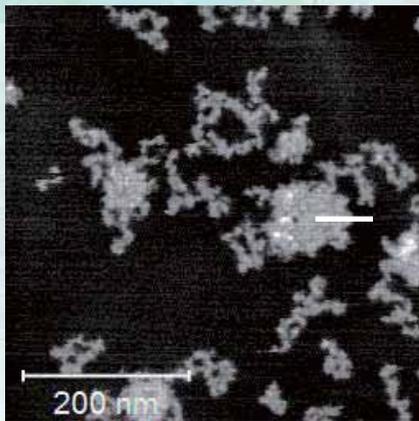
- 手法2: DFT-D法^[34-36]
 - Pure-DFT法に補正を加えたもの。
 - 分散力による安定化も見積もれる。
 - 吸着エネルギーを過大評価する傾向がある。



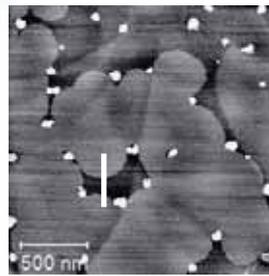
吸着構造有り

➡ AFM (原子間力顕微鏡) の結果^[2,37]と比較検討

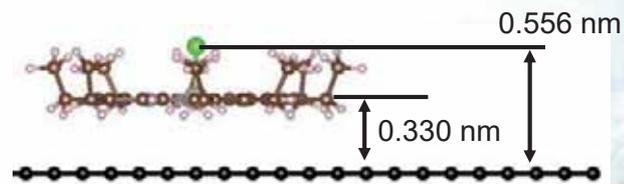
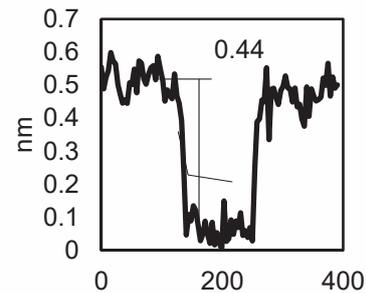
AFM像との比較



An AFM image of
[Rh^{III}(OEP)(Cl)]/HOPG;
[Rh^{III}(OEP)(Cl)] aggregates.



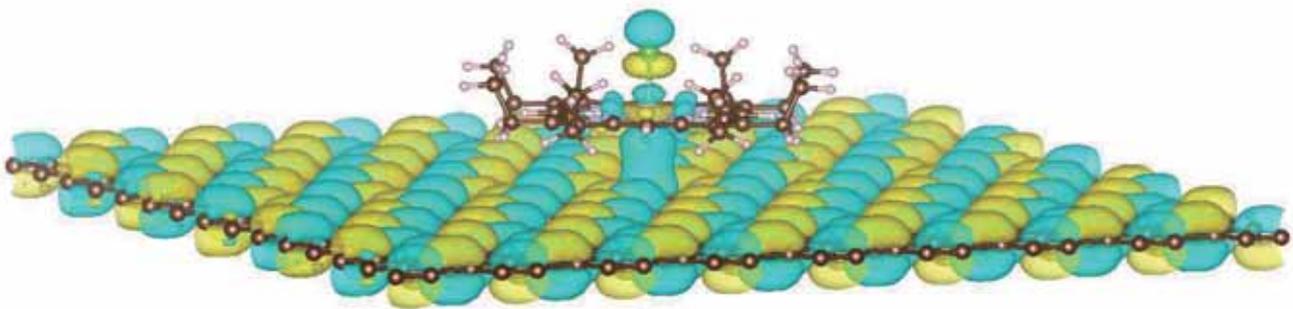
An AFM image of [Rh^{III}(OEP)(Cl)]
mono-layer on HOPG



The structure by DFT-D calculation

- The distances between [Rh^{III}(OEP)(Cl)] and graphite basal surface estimated by AFM observation and DFT-D calculation are similar.

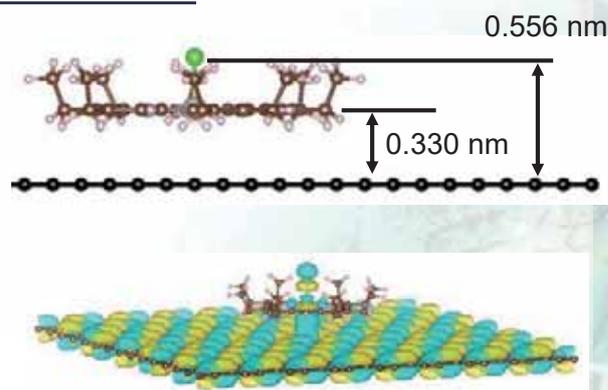
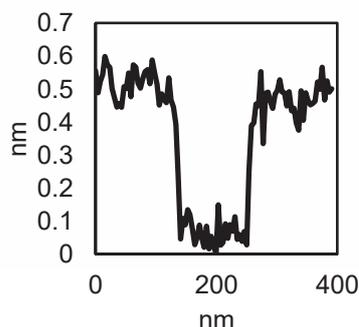
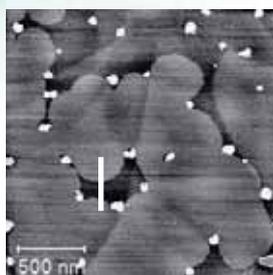
[Rh^{III}(OEP)(Cl)]/graphiteのLUMO



- The LUMO of [Rh^{III}(OEP)(Cl)]/graphite has Rh-graphite bonding orbital and Rh-Cl anti-bonding orbital.
- The 2 electron reduction will cause creation of Rh-graphite bond and desorption of Cl anion.
- [Rh^I(OEP)] will have Rh-graphite bond, therefore electrons would be transfer to graphite.

まとめ

- DFT-D法はAFM測定結果と定性的に良い一致を示す。
- Pure-DFT法は吸着に関して定性的にも見積もれない。
- Rhポルフィリンとグラファイト間相互作用は分散力。
- LUMOに結合性軌道がある。(還元雰囲気が必要)
- 詳細は、[DOI: 10.1039/C8CP02923G](https://doi.org/10.1039/C8CP02923G)

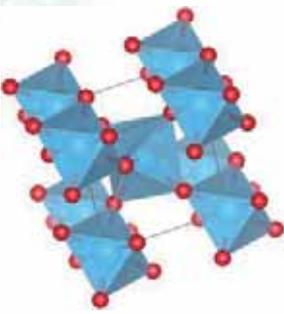
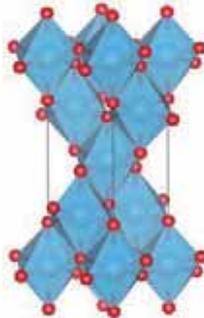
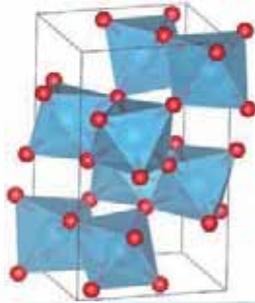


Au/TiO₂触媒における TiO₂結晶形依存性の解明^[3]

TiO₂ Crystal Structure Dependence of Low-temperature CO
Oxidation Catalyzed by Au/TiO₂

OKohei Tada, Yasushi Maeda, Hiroaki Koga,
Mitsutaka Okumura

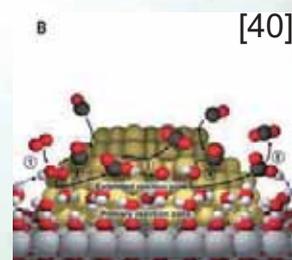
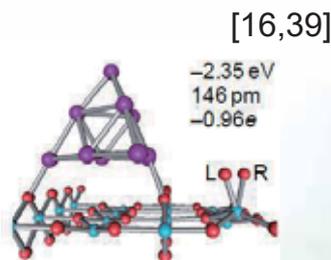
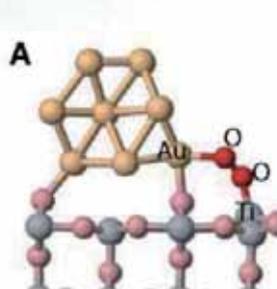
研究背景(1)

結晶名	ルチル	アナターゼ	ブルッカイト
結晶構造			
 Auの微粒子(5 nm以下)を半球状に高分散に担持。			
CO酸化 ^[10,38]	活性あり	活性あり	活性あり
活性の序列	??	??	??

Au/TiO₂のCO酸化活性にTiO₂の結晶形の影響があるかわからない。

研究背景(2)

- 理論計算から提唱されているCO酸化機構は2タイプに分けられる。
- 特異的な構造で反応が進行する機構(結晶形依存性がある機構)。
- 活性化領域で反応が進行する機構(結晶形依存性がほとんどない機構)。

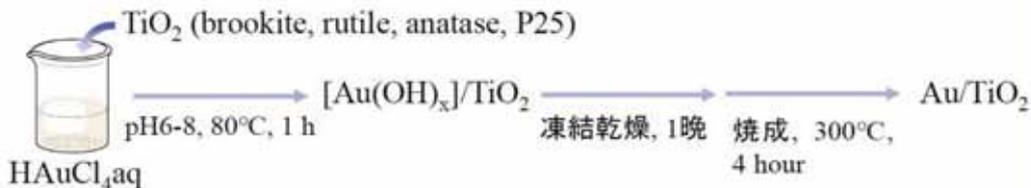


こっちのモデルの方が有力? ← 金/担体のペリメータ構造が重要

実験手法

2. 実験

調製法: 析出沈殿法 [41]



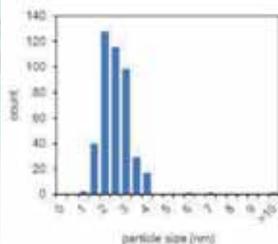
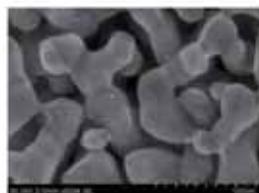
キャラクターゼーション

- ✓ 担持金微粒子の粒径測定: 走査型電子顕微鏡 (SEM)
- ✓ 金の実担持量: 誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)
- ✓ TiO₂の結晶形の確認: 粉末X線回折 (XRD)

活性評価

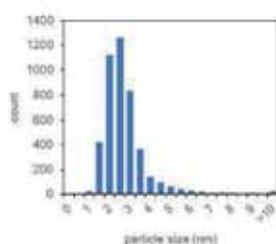
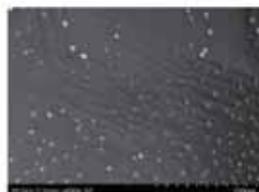
- ✓ 装置: 固定床流通式反応装置 + ガスクロマトグラフ
- ✓ 反応ガス: 1 vol% CO in air, 20000 mL/h · g_{cat.}

SEM像、粒径分布、実担持量



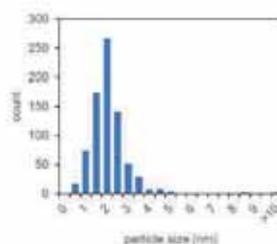
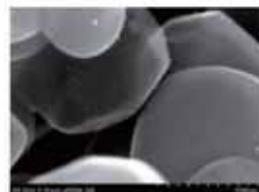
Sample 1:
Au/brookite

平均粒径: 2.8 nm
実担持量: 0.15 wt%



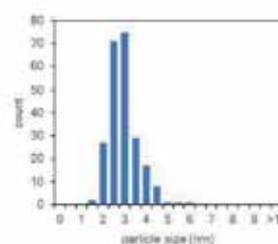
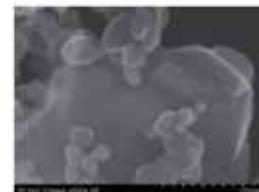
Sample 2:
Au/rutile

平均粒径: 3.0 nm
実担持量: 0.15 wt%



Sample 3:
Au/anatase

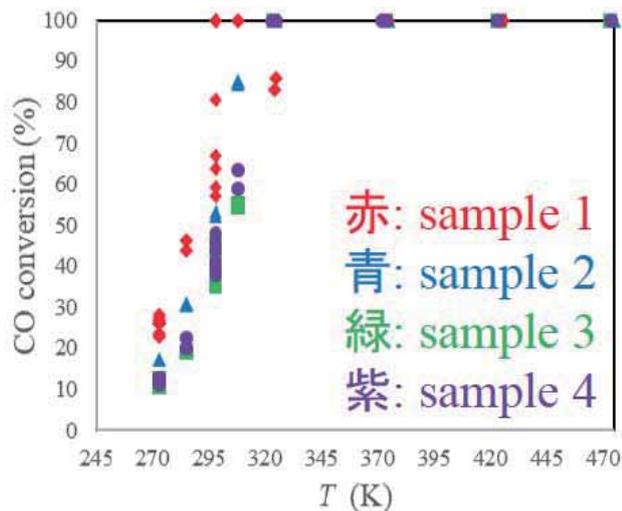
平均粒径: 2.4 nm
実担持量: 0.12 wt%



Sample 4:
Au/P25

平均粒径: 3.2 nm
実担持量: 0.17 wt%

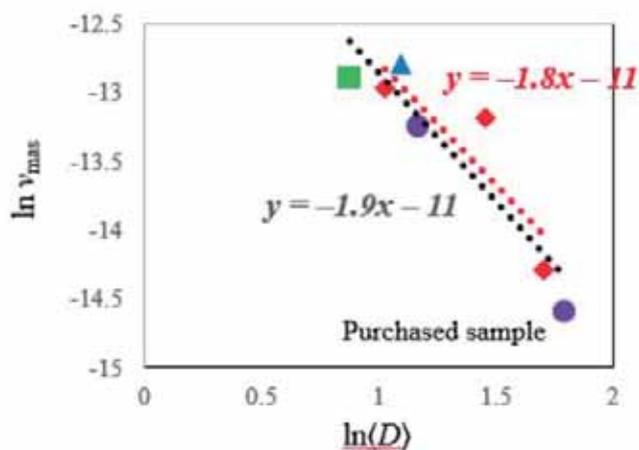
CO酸化活性



Sample	TiO ₂	E_a (kJ mol ⁻¹)	v_{mas} (mol s ⁻¹ g ⁻¹)
1	brookite	27.1	3.9×10^{-6}
2	rutile	31.5	2.8×10^{-6}
3	anatase	33.2	2.5×10^{-6}
4	P25	23.3	1.8×10^{-6}

活性点評価

- Log-logプロット^[42]にて活性点を評価。



傾きが-1 → 活性点は
金属微粒子表面

傾きが-2 → 活性点は
金属微粒子周縁

赤: Au/brookite

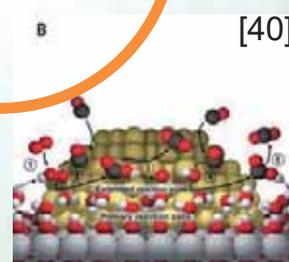
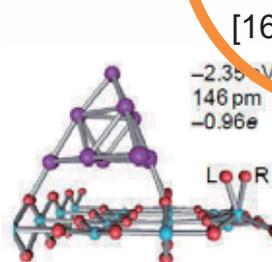
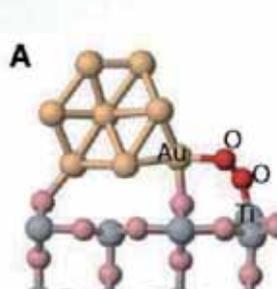
青: Au/rutile

緑: Au/anatase

紫: Au/P25

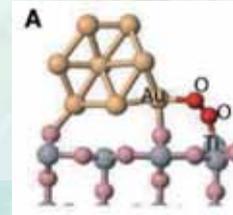
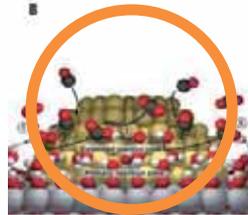
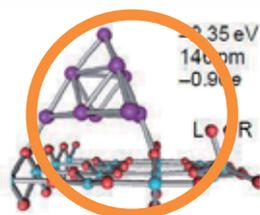
実験結果からモデルの妥当性を検討

- ペリメータ長に活性が比例し、かつ、結晶形依存性が出ない機構(モデル)が妥当。
- 特異的な構造で反応が進行する機構(結晶形依存性がある機構)。
- 活性化領域で反応が進行する機構(結晶形依存性がほとんどない機構)。



まとめ

- Au/TiO₂触媒のCO酸化活性点はTiO₂の結晶形に依らない。
- ペリメータ“領域”が定義できる機構が妥当。
- 詳細は、[DOI: 10.1246/cl.170989](https://doi.org/10.1246/cl.170989)
- 担持金属/担体界面に関する情報や、活性における担体結晶形依存性に関する情報があると計算モデルの構築と計算結果の評価に大変役に立つ。



表面化学現象における スピン混入誤差の影響^[4-7]

Estimation of spin contamination error in dissociative adsorption of Au₂ onto MgO(001) surface: First application of approximate spin projection (AP) method to plane wave basis

Effect of spin contamination error on surface catalytic reaction: NO reduction by core-shell catalysts

High NO_x Reduction Activity of an Ultrathin Zirconia Film Covering a Cu Surface: A DFT Study

Potential of Titania-covered Ag Catalysts for NO_x Reduction: A DFT Study

Okohi Tada, Hiroaki Koga, Akihide Hayashi,
Yoshinori Ato, Mitsutaka Okumura, Shingo Tanaka

表面の第一原理計算の問題点(1)

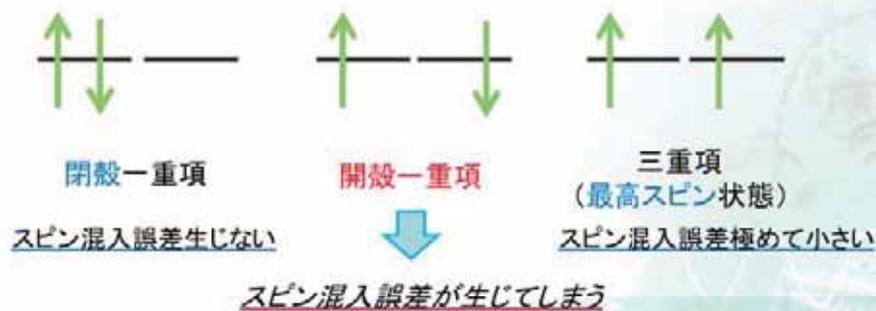
- 表面の第一原理計算では、計算する原子数が多くなる。
- 計算コスト上、表面の第一原理計算法としては、DFT/plane wave が主流。
- “定性的”な議論は可能でも、“定量性”がない。
= 議論や考察、材料設計の幅が限られる。
経験的手法のパラメータ作成が困難に。



化学現象の定量的考察が可能な、
高精度な第一原理計算法確立は重要な課題。

表面の第一原理計算の問題点(2)

- 従来手法(DFT/plane wave)の定量性が低い理由。
 - 様々な誤差を内包している。
 - 交換反発の過小評価、多配置性の欠如...
 - 見積もられたことがなく、影響が不明瞭な誤差もある。
 - スピン混入誤差^[4,43-54]もその一つ(本研究で検討)。
 - スピン分極させたことにより生じる誤差。



第一原理計算の分類

波動関数理論	HF 法 MP 法	CAS-SCF 法
	CCSD(T) 法	CI 法
密度汎関数理論	DFT 法	MR-DFT 法
	Hybrid-DFT 法	
	単配置参照法	多配置参照法

全電子波動関数を1つの状態で表現。
 “電子相関”という誤差
 (スピン混入誤差もその一つ)を内在。

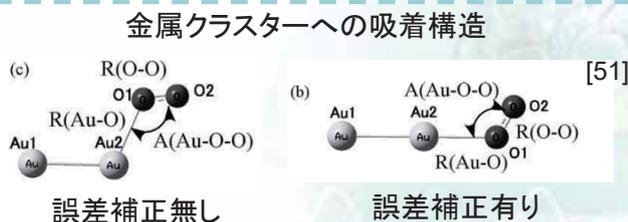
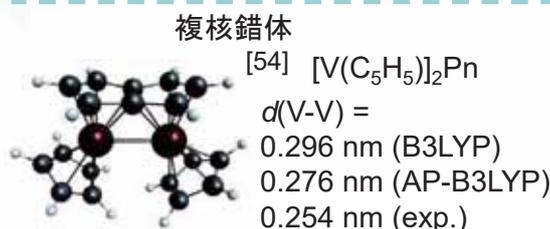
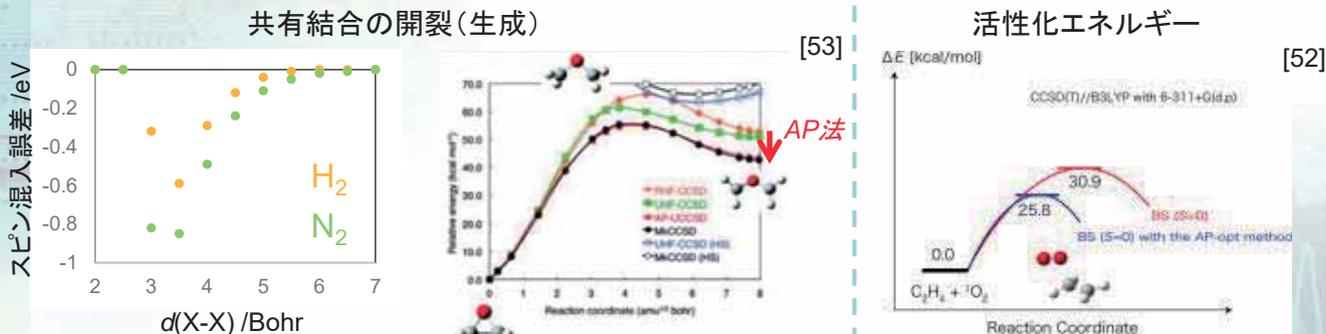
量的多配置性を顕わに考慮していく。
 とても高精度な計算で、コストもとても高い。

気相におけるスピン混入誤差の影響

スピン混入誤差

※平面波基底を用いる表面の計算における影響は不明。

– 原子中心型の基底関数を用いる気相の計算における影響[51-54]。



スピン近似射影法 (AP法) [43]

- スピン混入誤差を補正したエネルギーを見積もる方法。

$$E_{AP} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS}} E_U^{LS} - \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS}} E_U^{HS}$$

- 利点

– 正しい電子状態 (LS解とHS解) が得られていれば、直ちに補正を行える。(= 第一原理計算自体のコストは変わらない。)



従来の表面の第一原理計算法と組み合わせることによって、表面反応におけるスピン混入誤差の影響を検討できるようになる。

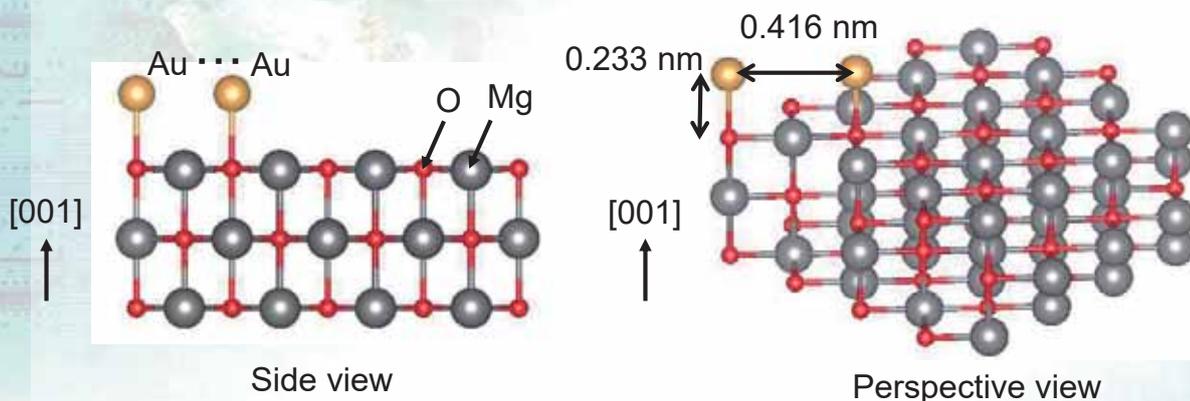
※1 E は全エネルギー (上付きのHSとLSはhigh spin, low spin状態)

※2 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ は全スピン演算子の2乗の期待値 (下付きのUはUDFT法で得られる値)

※3 Advance/PHASEには、 $\langle \hat{S}^2 \rangle_U$ の出力オプション有り

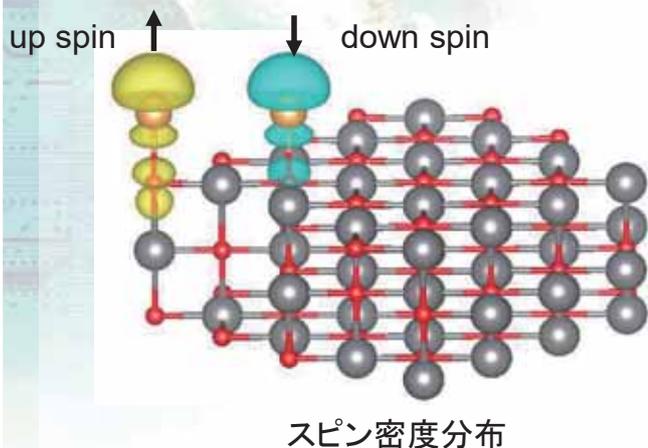
※4 $\langle \hat{S}^2 \rangle_{exact} = 0.5S(0.5S+1)$; $S = |\alpha\text{電子数} - \beta\text{電子数}|$

計算したモデル1: 2Au/MgO



- Auの吸着位置は、Oのon-top (Au原子の最安定吸着サイト) [55,56]。
- 隣接した表面O原子上に二つのAu原子を配置。
- MgO [001]方向に対してのみAu原子の位置を最適化。
- MgOスラブモデルの構造は固定。

計算結果 (2Au/MgO)



	表面反応	気相反応
E_{ads}	-1.67 eV	Undefined
$E_{\text{ads}}^{\text{AP}}$	-1.73 eV	Undefined
E_{int}	-0.04 eV	-0.25 eV
$E_{\text{int}}^{\text{AP}}$	-0.11 eV	-0.35 eV
ΔE	-0.08 eV	-0.21 eV
ΔE^{AP}	-0.14 eV	-0.31 eV

E_{ads} : MgOによるAuの吸着エネルギー
 E_{int} : Au-Au間の相互作用エネルギー
 ΔE : HS状態とLS状態のエネルギー差 (負でLS安定)
 上付きのAPIは、AP補正後のエネルギーを表す

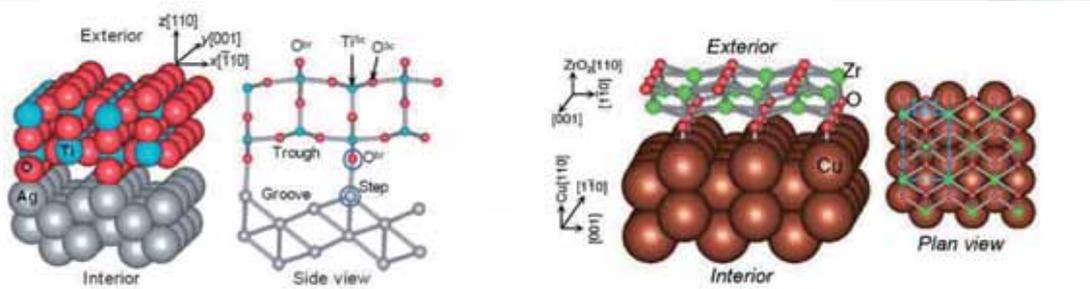
- 気相反応では0.10 eV、表面反応では0.06 eVのスピン混入誤差。
- E_{int} や ΔE など0.数 eV程度のエネルギー差の議論においては、無視できない大きさ。

計算したモデル2: コアシェル触媒

- 不均一系触媒による、NOの還元反応を検討。
 - 自動車排ガスの浄化に必要な触媒反応の一つ。

$$2 \text{NO} + 2 \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{CO}_2$$

$$(2n+m/2) \text{NO} + \text{C}_n\text{H}_m \rightarrow (2n+m/2)/2 \text{N}_2 + n \text{CO}_2 + m/2 \text{H}_2\text{O}$$
 - Pt, Pd, Rhといった貴金属が使用されている。→ 安価な金属への代替
 - “触媒”の反応なので障壁は低くなる。→ 誤差の影響は無視できるのか？
- TiO₂/Ag, ZrO₂/Cu コアシェル構造がNOを低い障壁(0.3-0.5 eV 以下)で触媒的に還元できることを報告^[6,7]。



NO還元反応機構^[6,7]

- 反応は多段階で進行する^[6,7]。 赤色: 開殻一重項、青色: 閉殻一重項
 - 2つのNO分子が共吸着し、二量化を経て、N₂OとOが生成する。(Oは表面に吸着されている)

IS

$2\text{NO}(\text{a}) \rightarrow (\text{NO})_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}(\text{a})$

$E_{\text{act}} = 0.29 \text{ eV (TiO}_2/\text{Ag)}, 0.39 \text{ eV (ZrO}_2/\text{Cu)}$

IM

FS
 - N₂Oが触媒表面上でN₂とOに分解される。(Oは表面に吸着されている)

IS

$\text{N}_2\text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(\text{a})$

$E_{\text{act}} = 0.38 \text{ eV (TiO}_2/\text{Ag)}, 0.06 \text{ eV (ZrO}_2/\text{Cu)}$

FS
 - 触媒表面に吸着されたOと還元性のガス(CO分子)が反応して、触媒が再生される。

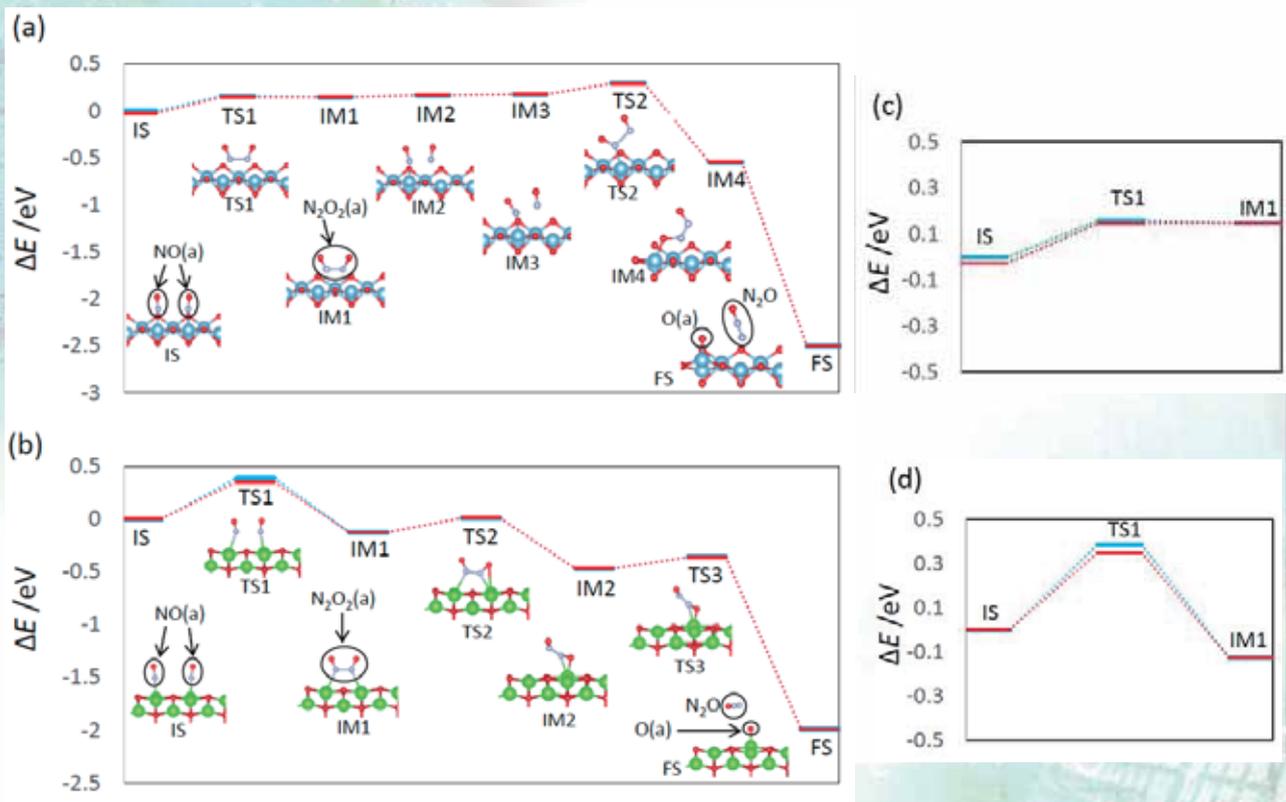
IS

$\text{CO} + \text{O}(\text{a}) \rightarrow \text{CO}_2$

$E_{\text{act}} = 0.51 \text{ eV (TiO}_2/\text{Ag)}, 0.36 \text{ eV (ZrO}_2/\text{Cu)}$

FS

NO二量化のエネルギーダイアグラム^[5]



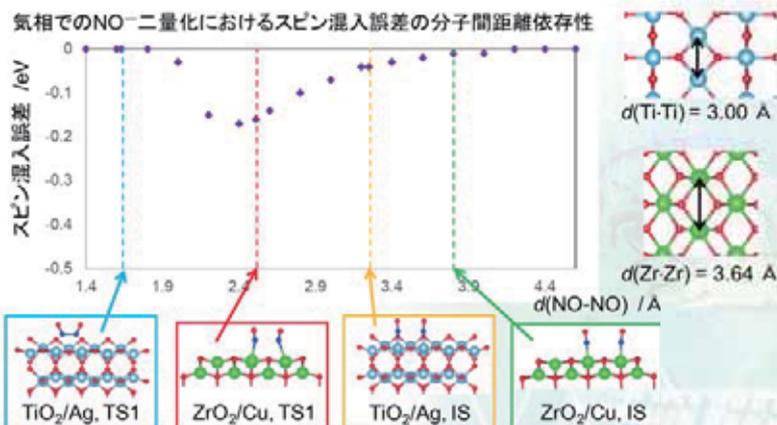
活性化エネルギーへの影響



elementary reaction	TiO ₂ /Ag		ZrO ₂ /Cu	
	without correction	with correction	without correction	with correction
react. (1)	0.29 eV	0.32 eV	0.39 eV	0.35 eV
react. (2)	0.38 eV	0.38 eV	0.06 eV	0.06 eV
react. (3)	0.51 eV	0.51 eV	0.36 eV	0.36 eV

まとめ

- 0.1eV程度の誤差が生じることがあり、律速段階を議論する際には検討を加えた方が望ましい。
- 詳細は、DOI: 10.1016/j.cplett.2018.03.064
- 触媒機構が存在するかどうかの定性的な判断は可能。
- 副反応がある場合やエネルギー差の近い多段反応の場合の定量的な解析は難しい。



Remarking points

- DFT計算でできること
 - 化学吸着構造の定性的な見積もり
 - 物理吸着構造の定性的な見積もり(分散力補正必須)
 - 界面相互作用の解明
 - 界面電子状態の解明
 - 触媒機構の妥当性の定性的な判断
 - 中間体、遷移状態構造の電子状態を含めた検討
- DFT計算の抱えている問題
 - 活性化障壁や反応エネルギーの定量的な見積もり
 - 計算結果が計算モデルに大きく依存する
- DFT計算に役に立つ実験
 - AFMやTEM, 結晶形依存性の結果など、モデル構築の助けになる実験

補足スライド

表面形成自由エネルギーの定義

表面形成自由エネルギーは、

$$G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = \mu(\text{surf.}) - n_{\text{Ti}} \mu(\text{Ti}) - n_{\text{O}} \mu(\text{O})$$

n_{Ti} と n_{O} は表面モデル中のTi原子数とO原子数。 $\mu(\text{surf.})$ は表面モデルの化学ポテンシャルであり、 $T = 0 \text{ K}$ の極限では表面モデルの全エネルギー。

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.})$$

$\mu(\text{Ti})$ はバルクのAnatase中のTi原子の化学ポテンシャルであり、酸素richな $T = 0 \text{ K}$ の極限では、

$$\lim_{T \rightarrow 0, \text{O rich}} \mu(\text{Ti}) = \frac{1}{n_{\text{Ana,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{Anatase}) - \frac{n_{\text{Ana,O}}}{2 n_{\text{Ana,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

$n_{\text{Ana,Ti}}$ はバルクのアナターゼの単位胞中のTi原子数、 $n_{\text{Ana,O}}$ はバルクのアナターゼの単位胞中のO原子数。 $E_{\text{tot}}(\text{Anatase})$ はバルクのアナターゼの全エネルギー、 $E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$ は気相中のO₂分子の全エネルギー。

$\mu(\text{O})$ は酸素原子の化学ポテンシャルであり、酸素richな $T = 0 \text{ K}$ の極限においては酸素分子の全エネルギーの半分 (本当は零点補正が必要)。

$$\lim_{T \rightarrow 0, \text{O rich}} \mu(\text{O}) = \frac{1}{2} E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

以上より、酸素richな $T = 0 \text{ K}$ の表面形成自由エネルギーは、

$$\lim_{T \rightarrow 0, \text{O rich}} G_{\text{stb}}(\text{surf.}) = E_{\text{tot}}(\text{surf.}) - \frac{n_{\text{Ti}}}{n_{\text{Ana,Ti}}} E_{\text{tot}}(\text{Anatase}) - \frac{1}{2} \left(-\frac{n_{\text{Ti}} n_{\text{Ana,O}}}{n_{\text{Ana,Ti}}} + n_{\text{O}} \right) E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$$

制限計算と非制限計算

- 単配置参照法の計算には、制限計算と非制限計算の2通りのやり方がある。
- 一電子の波動関数は、「空間軌道」と「スピン関数」の積としてあらわされる。

$$\chi(x) = \varphi(r) \times \sigma(\omega); \sigma = \alpha, \beta$$

- 制限計算 (**R**estricted)、スピン非分極計算

– 異種スピンに対して同種の空間軌道を用いる。

$$\begin{cases} \chi_{2i-1}(x) = \varphi_i(r) \times \alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) = \varphi_i(r) \times \beta(\omega) \end{cases}; i = 1, 2, \dots, N/2$$

- 非制限計算 (**U**nrestricted)、スピン分極計算

– 異種スピンに対して異種の空間軌道を用いる。

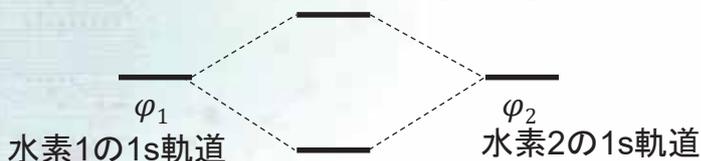
$$\begin{cases} \chi_{2i-1}(x) = \varphi_i^\alpha(r) \times \alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(x) = \varphi_i^\beta(r) \times \beta(\omega) \end{cases}; i = 1, 2, \dots, N/2$$



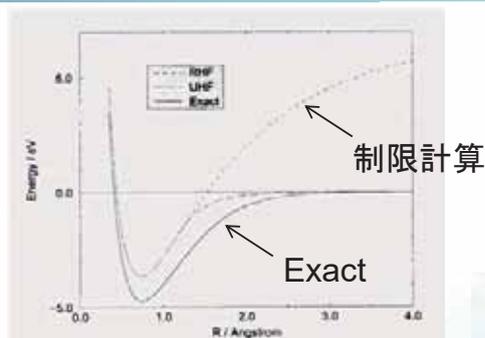
制限計算が破綻する理由(1)

- 水素分子の1電子波動関数は、

$$\psi_{LUMO} = B(\varphi_1 - \varphi_2)$$



$$\psi_{HOMO} = A(\varphi_1 + \varphi_2)$$



<http://www.riken.jp/qcl/members/tsuneda/web/pages/siryo/qchem3-4.pdf>

- 制限計算では同ースピンに同一軌道を割り当てるので、

$$\chi_1 = \alpha \psi_{HOMO}$$

$$\chi_2 = \beta \psi_{HOMO}$$

$$\chi_3 = \alpha \psi_{HOMO}$$

$$\chi_4 = \beta \psi_{HOMO}$$

- 水素分子(水素原子×2)は電子を2つもっているなので、このうち χ_1 と χ_2 が占有軌道となる。

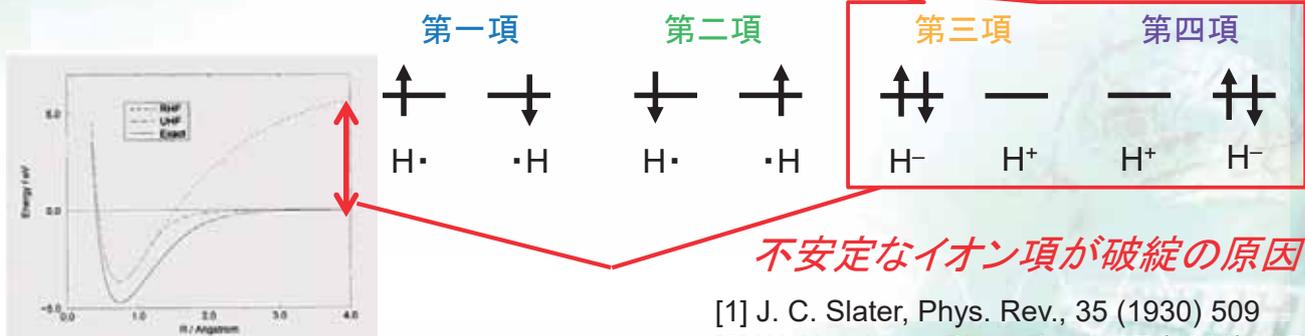
制限計算が破綻する理由(2) [1, 2]

Ψ

$$= A \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1)\varphi_1(r_1) & \beta(\omega_1)\varphi_2(r_1) \\ \alpha(\omega_2)\varphi_2(r_2) & \beta(\omega_2)\varphi_2(r_2) \end{vmatrix} + A \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1)\varphi_2(r_1) & \beta(\omega_1)\varphi_1(r_1) \\ \alpha(\omega_2)\varphi_2(r_2) & \beta(\omega_2)\varphi_1(r_2) \end{vmatrix} \\ + A \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1)\varphi_1(r_1) & \beta(\omega_1)\varphi_1(r_1) \\ \alpha(\omega_2)\varphi_1(r_2) & \beta(\omega_2)\varphi_1(r_2) \end{vmatrix} + A \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1)\varphi_2(r_2) & \beta(\omega_1)\varphi_2(r_1) \\ \alpha(\omega_2)\varphi_2(r_2) & \beta(\omega_2)\varphi_2(r_2) \end{vmatrix}$$

- 水素分子の解離極限(水素原子×2, 重なり積分0)での様子を図で説明すると、

$$\Psi = |\varphi_1\overline{\varphi_2}\rangle + |\varphi_2\overline{\varphi_1}\rangle + |\varphi_1\overline{\varphi_1}\rangle + |\varphi_2\overline{\varphi_2}\rangle$$



不安定なイオン項が破綻の原因

[1] J. C. Slater, Phys. Rev., 35 (1930) 509

<http://www.riken.jp/qcl/members/tsuneda/web/pages/siryo/qchem3-4.pdf> [2] W. H. Adams, Phys. Rev., 127 (1962) 1650

非制限計算で解決できる理由

- 非制限計算では、異種スピンに対して異種の空間軌道を割り当てる^[1]。

$$\chi_1 = \alpha \psi_{SOMO}^\alpha$$

$$\chi_2 = \beta \psi_{SOMO}^\beta$$

$$\chi_3 = \alpha \psi_{SUMO}^\alpha$$

$$\chi_4 = \beta \psi_{SUMO}^\beta$$

- 水素分子の解離の場合は次のようにすると上手くいく。

$$\psi_{SOMO}^\alpha = 2^{-1/2}\psi_{HOMO} + 2^{-1/2}\psi_{LUMO}$$

$$\psi_{SOMO}^\beta = 2^{-1/2}\psi_{HOMO} - 2^{-1/2}\psi_{LUMO}$$

$$\Psi = A \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1)\psi_{SOMO}^\alpha(r_1) & \beta(\omega_1)\psi_{SOMO}^\beta(r_1) \\ \alpha(\omega_2)\psi_{SOMO}^\alpha(r_2) & \beta(\omega_2)\psi_{SOMO}^\beta(r_2) \end{vmatrix} \\ = A \begin{vmatrix} \alpha(\omega_1)\varphi_1(r_1) & \beta(\omega_1)\varphi_2(r_1) \\ \alpha(\omega_2)\varphi_2(r_2) & \beta(\omega_2)\varphi_2(r_2) \end{vmatrix} = |\varphi_1\overline{\varphi_2}\rangle$$



[1] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23 (1951) 69

非制限(スピン分極)計算の抱える問題

- 非制限計算で求まる全電子波動関数はスピン演算子の2乗の固有関数になっていない。

$$\hat{S}^2 |\Psi_{exact}\rangle = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2}\right) \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1\right) |\Psi_{exact}\rangle$$

$$\langle \Psi_U | \hat{S}^2 | \Psi_U \rangle = \langle \hat{S}^2 \rangle_U$$

$$= \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2}\right) \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1\right) + N_\beta - \sum_{i,j}^{N,N} |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2$$



- このことにより生じる誤差がスピン混入誤差。
- 孤立系(気相反応)においては補正技術が確立している^[1-3]。
- しかし、表面反応に対する影響は未だ不明。

[1] J. F. Stanton and J. Gauss, Adv. Chem. Phys., 125 (2003) 101

[2] J. Wang, A. D. Becke, V. H. Simith Jr., J. Chem. Phys., 102 (1995) 3477

[3] T. Saito, M. Okumura, K. Yamaguchi et al., Theor. Chem. Acc., 130 (2011) 749

AP法の導出(1/3)

The AP method [13–15] removes spin contamination errors in unrestricted calculations via the projection to the energy using the two-site Heisenberg Hamiltonian,

$$\hat{H}_{\text{HB}} = -2 J_{ab} \hat{S}_a \hat{S}_b$$

J_{ab} : effective exchange interaction

S_x is a spin operator on site x

The square of the total spin operator is

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2 \hat{S}_a \hat{S}_b$$

From equations (1) and (2),

$$\hat{H}_{\text{HB}} = -J_{ab} (\hat{S}^2 - \hat{S}_a^2 - \hat{S}_b^2)$$

The expectation values of the two-site Heisenberg Hamiltonian of the low-spin state (equation (4)) and high-spin state (equation (5)) are

$$E_{\text{HB}}^{\text{LS}} = \langle \Psi_{\text{HB}}^{\text{LS}} | \hat{H}_{\text{HB}} | \Psi_{\text{HB}}^{\text{LS}} \rangle = -J_{ab} (\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{LS}} - \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{\text{LS}} - \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{\text{LS}})$$

$$E_{\text{HB}}^{\text{HS}} = \langle \Psi_{\text{HB}}^{\text{HS}} | \hat{H}_{\text{HB}} | \Psi_{\text{HB}}^{\text{HS}} \rangle = -J_{ab} (\langle \hat{S}^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}_a^2 \rangle^{\text{HS}} - \langle \hat{S}_b^2 \rangle^{\text{HS}})$$

AP法の導出(2/3)

In the AP method, the magnitudes of the spin at each site of low and high spin are approximated to be the same:

$$\langle \hat{S}_x^2 \rangle^{LS} = \langle \hat{S}_x^2 \rangle^{HS} ; x = a \text{ or } b$$

From equations (4–6), J_{ab} is

$$J_{ab} = \frac{E_{HB}^{LS} - E_{HB}^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle^{LS}}$$

The AP method assumes that J_{ab} estimated using the Heisenberg Hamiltonian and unrestricted calculation Hamiltonians are the same; this is spin projection to the Heisenberg Hamiltonian. Moreover, the method assumes that J_{ab} of the spin-adapted wavefunction is also equal, i.e.,

$$J_{ab} = \frac{E_U^{LS} - E_U^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS}} = \frac{E_{SA}^{LS} - E_{SA}^{HS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS}}$$

The spin contamination error of the high-spin state is small; thus, we use the following approximations:

$$\begin{aligned} E_{SA}^{HS} &= E_U^{HS} \\ \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} &= \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{HS} \end{aligned}$$

AP法の導出(3/3)

Using equations (8–10), the energy removed the spin contamination by AP method is obtained as follows:

$$E^{AP} = E_{SA}^{LS} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS}} E_U^{LS} + \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_U^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_U^{LS}} E_U^{HS}$$

Then, the spin contamination error (SCE) is defined by the difference between EAP and ELS,

$$SCE = E^{AP} - E_U^{LS} = \frac{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\text{exact}}^{LS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{DFT}^{LS}}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{DFT}^{HS} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{DFT}^{LS}} (E_{DFT}^{HS} - E_{DFT}^{LS})$$

〈S²〉の算出

- HF法^[1]

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_U = \langle \hat{S}^2 \rangle_{exact} + \frac{1}{2} \int (\rho_e(r) + \rho_s(r)) dr - \sum_{i,j}^{occupied} |S_{ij}^{\alpha\beta}|^2$$

- DFT法^[2]

$$\langle \hat{S}^2 \rangle_U^X = S^X(S^X + 1) + \rho_{s-}^X ; X = LS \text{ or } HS$$

$$S^X = \frac{1}{2} \left\{ \int \rho_{\alpha}^X(r) dr - \int \rho_{\beta}^X(r) dr \right\} ; X = LS \text{ or } HS$$

$$\rho_{s-}^X = \int \rho_{s-}^X(r) dr ; X = LS \text{ or } HS$$

$$\rho_{s-}^X(r) = \begin{cases} \rho_{\beta}^X(r) - \rho_{\alpha}^X(r) & \text{when } (\rho_{\beta}^X(r) - \rho_{\alpha}^X(r)) > 0 \\ 0 & \text{when } (\rho_{\beta}^X(r) - \rho_{\alpha}^X(r)) < 0 \end{cases} ; X = LS \text{ or } HS$$

[1] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, pp. 104-107

[2] J. Wang, A.D. Becke, V.H. Smith, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 3477

References

1. "Clarification of the interaction between Au atoms and the anatase TiO₂ (112) surface using density functional theory", K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Surface Science*, **670** (2018) 23-32, DOI: [10.1016/j.susc.2017.12.007](https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.12.007)
2. "Theoretical investigation on the interaction between Rh^{III} octaethylporphyrin and a graphite basal surface: A comparison study of DFT, DFT-D, and AFM", K. Tada, Y. Maeda, H. Ozaki, S. Tanaka, S. Yamazaki, *Physical Chemistry Chemical Physics*, accepted, DOI: [10.1039/C8CP02923G](https://doi.org/10.1039/C8CP02923G)
3. "TiO₂ Crystal Structure Dependence of Low-temperature CO Oxidation Catalyzed by Au/TiO₂", K. Tada, Y. Maeda, H. Koga, M. Okumura, *Chemistry Letters*, **47** (2018) 200-203, DOI: [10.1246/cl.170989](https://doi.org/10.1246/cl.170989)
4. "Estimation of spin contamination error in dissociative adsorption of Au₂ onto MgO(001) surface: First application of approximate spin projection (AP) method to plane wave basis", K. Tada, H. Koga, M. Okumura, S. Tanaka, *Chemical Physics Letters*, **701** (2018) 103-108, DOI: [10.1016/j.cplett.2018.03.064](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.03.064)
5. "Effect of spin contamination error on surface catalytic reaction: NO reduction by core-shell catalysts", K. Tada, H. Koga, Y. Ato, A. Hayashi, M. Okumura, S. Tanaka, *Molecular Physics*, *accepted*
6. "High NO_x Reduction Activity of an Ultrathin Zirconia Film Covering a Cu Surface: A DFT Study", H. Koga, K. Tada, A. Hayashi, Y. Ato, M. Okumura, *Catalysis Letters*, **147** (2017) 1827-1833, DOI: [10.1007/s10562-017-2086-5](https://doi.org/10.1007/s10562-017-2086-5)
7. "Potential of Titania-covered Ag Catalysts for NO_x Reduction: A DFT Study", H. Koga, K. Tada, A. Hayashi, Y. Ato, M. Okumura, *Chemistry Letters*, **46** (2017) 456-459, DOI: [10.1246/cl.161121](https://doi.org/10.1246/cl.161121)
8. "Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide", M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis*, **115** (1989) 301-309, DOI: [10.1016/0021-9517\(89\)90034-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90034-1)
9. "HAADF-STEM observation of Au nanoparticles on TiO₂", T. Akita, K. Tanaka, M. Kohyama, M. Haruta, *Surface and Interface Analysis*, **40** (2008) 1760-1763, DOI: [10.1002/sia.2999](https://doi.org/10.1002/sia.2999)
10. "Heterogeneous Catalysis by Gold", T. Takei, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida, M. Haruta, *Advances in Catalysis*, **55** (2012) 1-126, DOI: [10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385516-9.00001-6)
11. "Mechanism and Active Sites of the Oxidation of CO over Au/TiO₂", T. Fujitani and I. Nakamura, *Angewandte Chemie International Edition*, **50** (2011) 10144, DOI: [10.1002/ange.201104694](https://doi.org/10.1002/ange.201104694)
12. "Role of perimeter interfaces in catalysis by gold nanoparticles", M. Haruta, *Faraday Discussions*, **152** (2011) 11-32, DOI: [10.1039/c1fd00107h](https://doi.org/10.1039/c1fd00107h)
13. "Electron Microscopy Study of Gold Nanoparticles Deposited on Transition Metal Oxides", T. Akita, M. Kohyama, M. Haruta, *Accounts of Chemical Research*, **46** (2013) 1773-1782, DOI: [10.1021/ar300259n](https://doi.org/10.1021/ar300259n)

14. "Analytical high-resolution TEM study of supported gold catalysts: orientation relationship between Au particles and TiO₂ supports", T. Akita, K. Tanaka, S. Tsubota, M. Haruta, *Journal of Electron Microscopy*, **49** (2000) 657-662, DOI: [10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023855](https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.jmicro.a023855)
15. "Size-dependence of Fermi energy of gold nanoparticles loaded on titanium(IV) dioxide at photostationary state", T. Kiyonaga, M. Fujii, T. Akita, H. Kobayashi, H. Tada, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10** (2008) 6553-6561, DOI: [10.1039/B809681C](https://doi.org/10.1039/B809681C)
16. "Density Functional Theory Study of Active Oxygen at the Perimeter of Au/TiO₂ Catalysts", H. Koga, K. Tada, M. Okumura, *Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 25907-25916, DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b07633](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07633)
17. "DFT study of CO oxidation over Au/TiO₂(110): The extent of the reactive perimeter zone", H. Koga, K. Tada, M. Okumura, *Chemical Physics Letters*, **610** (2014) 76-81, DOI: [10.1016/j.cplett.2014.06.061](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.06.061)
18. "DFT calculations for Au adsorption onto a reduced TiO₂ (110) surface with the coexistence of Cl", K. Tada, K. Sakata, S. Yamada, K. Okazaki, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, *Molecular Physics*, **112** (2014) 365-378, DOI: [10.1080/00268976.2013.822113](https://doi.org/10.1080/00268976.2013.822113)
19. "NaBr Poisoning of Au/TiO₂ Catalysts: Effects on Kinetics, Poisoning Mechanism, and Estimation of the Number of Catalytic Active Sites", B. D. Chandler, S. Kendell, H. Doan, R. Korkosz, L. C. Grabow, C. J. Pursell, *ACS Catalysis*, **2** (2012) 684-694, DOI: [10.1021/cs200693g](https://doi.org/10.1021/cs200693g)
20. "O₂ evolution on a clean partially reduced rutile TiO₂ (110) surface and on the same surface precovered with Au₁ and Au₂: The importance of spin conservation", S. Chretien and H. Metiu, *The Journal of Chemical Physics*, **129** (2008) 074705, DOI: [10.1063/1.2956506](https://doi.org/10.1063/1.2956506)
21. "Spectroscopic Observation of Dual Catalytic Sites During Oxidation of CO on a Au/TiO₂ Catalyst", I. X. Green, W. Tang, M. Neurock, J. T. Yates, *Science*, **333** (2011) 736-739, DOI: [10.1126/science.1207272](https://doi.org/10.1126/science.1207272)
22. "Activation of Molecular Oxygen and the Nature of the Active Oxygen Species for CO Oxidation on Oxide Supported Au Catalysts", D. Widman and R. J. Behm, *Accounts of Chemical Research*, **47** (2014) 740, DOI: [10.1021/ar400203e](https://doi.org/10.1021/ar400203e)
23. "Adsorption of O₂ and oxidation of CO at Au nanoparticles supported by TiO₂ (110)", L. M. Molina, M. D. Rasmussen, and B. Hammer, *The Journal of Chemical Physics*, **120** (2004) 7673, DOI: [10.1063/1.1687337](https://doi.org/10.1063/1.1687337)
24. "CO oxidation on rutile-supported Au nanoparticles", I. N. Remediakis, N. Lopez, and J. K. Norskov, *Angewandte Chemie International Edition*, **44** (2005) 1824-1826, DOI: [10.1002/anie.200461699](https://doi.org/10.1002/anie.200461699)
25. "Structure and stability of Au rods on TiO₂(110) surfaces by first-principles calculations", H. Shi, M. Kohyama, S. Tanaka, and S. Takeda, *Physical Review B*, **80** (2009) 155413, DOI: [10.1103/PhysRevB.80.155413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155413)
26. "Electric Charge of Single Au Atoms Adsorbed on TiO₂(110) and Associated Band Bending", Z. Zhang, W. Tang, M. Neurock, and J. T. Yates, *Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 23848, DOI: [10.1021/jp2067809](https://doi.org/10.1021/jp2067809)

27. "Theoretical Clarification of the Coexistence of Cl Effects on Au/TiO₂: The Interaction between Au Clusters and the TiO₂ Surface, and the Aggregation of Au Clusters on the TiO₂ Surface", K. Tada, H. Koga, A. Hayashi, Y. Kondo, T. Kawakami, S. Yamanaka, and M. Okumura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **90** (2017) 506-519, DOI: [10.1246/bcsj.20160359](https://doi.org/10.1246/bcsj.20160359)
28. "Gold and Silver Clusters on TiO₂ and ZrO₂ (101) Surfaces: Role of Dispersion Forces", A. R. Puigdollers, P. Schlexer, and G. Pacchioni, *Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2015) 15381, DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b04026](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04026)
29. "A comparative DFT study of adsorption and catalytic performance of Au nanoparticles at anatase and brookite TiO₂ surfaces", W. Li, L. N. Chu, X. Gong and G. Li, *Surface Science*, **605** (2011) 1369, DOI: [10.1016/j.susc.2011.04.032](https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.04.032)
30. "Nitrogen/gold codoping of the TiO₂(101) anatase surface. A theoretical study based on DFT calculations", Y. Ortega, N. C. Hernández, E. Menéndez-Proupin, J. Graciani, and J. F. Sanz, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13** (2011) 11340, DOI: [10.1039/C0CP02470H](https://doi.org/10.1039/C0CP02470H)
31. "Characterization of a Rh(III) porphyrin-CO complex: its structure and reactivity with an electron acceptor", S. Yamazaki, M. Yao, M. Asahi, H. Sato, A. Yamano, and T. Ioroi, *Dalton Transactions*, **44** (2015) 13823-13827, DOI: [10.1039/C5DT01453K](https://doi.org/10.1039/C5DT01453K)
32. "A direct CO polymer electrolyte membrane fuel cell", S. Yamazaki, T. Ioroi, Y. Yamada, K. Yasuda, T. Kobayashi, *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (2006) 3120-3122, DOI: [10.1002/anie.200504379](https://doi.org/10.1002/anie.200504379)
33. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review*, **140** (1965) A1133, DOI: [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133)
34. "Semiempirical GGA - type density functional constructed with a long - range dispersion correction" S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry*, **27** (2006) 1787, DOI: [10.1002/jcc.20495](https://doi.org/10.1002/jcc.20495)
35. "Improved Description of the Structure of Molecular and Layered Crystals: Ab Initio DFT Calculations with van der Waals Corrections", T. Bucko, J. Hafner, S. Lebègue, and J. G. Ángyán, *Journal of Physical Chemistry A*, **114** (2010) 11814-11824, DOI: [10.1021/jp106469x](https://doi.org/10.1021/jp106469x)
36. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu", S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg, *The Journal of Chemical Physics*, **132** (2010) 154104, DOI: [10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344)
37. "Stability of Layered Rhodium Octaethylporphyrin in Water Studied by Atomic Force Microscopy", Y. Maeda, K. Tada, and S. Yamazaki, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **16** (2018) 253-256, DOI: [10.1380/ejsnt.2018.253](https://doi.org/10.1380/ejsnt.2018.253)
38. "Preparation and Comparison of Supported Gold Nanocatalysts on Anatase, Brookite, Rutile, and P25 Polymorphs of TiO₂ for Catalytic Oxidation of CO", W. Yan, B. Chen, S. M. Mahurin, V. Schwartz, D. R. Mullins, A. R. Lupini, S. J. Pennycook, S. Dai, and S. H. Overbury, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 10676, DOI: [10.1021/jp044091o](https://doi.org/10.1021/jp044091o)
39. "DFT Study of CO Oxidation Catalyzed by Au/TiO₂: Activity of Small Clusters", H. Koga, K. Tada,

- M. Okumura, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **13** (2015) 129, DOI: [10.1380/ejsnt.2015.129](https://doi.org/10.1380/ejsnt.2015.129)
40. "The critical role of water at the gold-titania interface in catalytic CO oxidation", J. Saavedra, H. A. Doan, C. J. Pursell, L. C. Grabow, and B. D. Chandler, *Science*, **345** (2014) 1599, DOI: [10.1126/science.1256018](https://doi.org/10.1126/science.1256018)
41. "Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO", S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **91** (1995) 227
42. "Evaluation of the Au size effect: CO oxidation catalyzed by Au/TiO₂", S. H. Overbury, V. Schwartz, D. R. Mullins, W. Yan, and S. Dai, *Journal of Catalysis*, **241** (2006) 56, DOI: [10.1016/j.jcat.2006.04.018](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.018)
43. "A Spin Correction Procedure for Unrestricted Hartree-Fock and Moller-Plesset Wavefunctions for Singlet Diradicals and Polyradicals", K. Yamaguchi, F. Jensen, A. Dorigo, and K. N. Houk, *Chem. Phys. Lett.*, **149** (1988) 537-542, DOI: [10.1016/0009-2614\(88\)80378-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(88)80378-6)
44. "Quantum Chemical Studies of Intermediates and Reaction Pathways in Selected Enzymes and Catalytic Synthetic Systems", L. Noodleman, T. Levell, W.-G. Han, J. Li, and F. Himo, *Chemical Reviews*, **104** (2004) 459, DOI: [10.1021/cr020625a](https://doi.org/10.1021/cr020625a)
45. "Magnetic Interactions in Molecules and Highly Correlated Materials: Physical Content, Analytical Derivation, and Rigorous Extraction of Magnetic Hamiltonians", J. P. Malrieu, R. Caballol, C. J. Calzado, C. de Graaf, and N. Guihery, *Chemical Reviews*, **114** (2014) 429, DOI: [10.1021/cr300500z](https://doi.org/10.1021/cr300500z)
46. "A discussion of some problems associated with the quantum mechanical treatment of open-shell molecules", J. F. Stanton and J. Gauss, *Advances in Chemical Physics*, **125** (2003) 101
47. "Evaluation of $\langle S^2 \rangle$ in restricted, unrestricted Hartree-Fock, and density functional based theories", J. Wang, A. D. Becke, and V. H. Smith, *Journal of Chemical Physics*, **102** (1995) 3477, DOI: [10.1063/1.468585](https://doi.org/10.1063/1.468585)
48. "Generalized approximate spin projection calculations of effective exchange integrals of the CaMn₄O₅ cluster in the S1 and S3 states of the oxygen evolving complex of photosystem II", H. Isobe, M. Shoji, S. Yamanaka, H. Mino, Y. Umena, K. Kawakami, N. Kamiya, J.-R. Shen and K. Yamaguchi, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **16** (2014) 1911, DOI: [10.1039/C4CP00282B](https://doi.org/10.1039/C4CP00282B)
49. "Theory of chemical bonds in metalloenzymes. XIV. Correspondence between magnetic coupling mode and radical coupling mechanism in hydroxylations with methane monooxygenase and related species", T. Saito, M. Shoji, H. Isobe, S. Yamanaka, Y. Kitagawa, S. Yamada, T. Kawakami, M. Okumura, and K. Yamaguchi, *International Journal of Quantum Chemistry*, **110** (2010) 2955, DOI: [10.1002/qua.22918](https://doi.org/10.1002/qua.22918)
50. "Symmetry and broken symmetry in molecular orbital description of unstable molecules IV: comparison between single- and multi-reference computational results for antiaromatic molecules", T. Saito, S. Nishihara, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamada, H. Isobe, M. Okumura, K. Yamaguchi,

Theoretical Chemistry Accounts, **130** (2011) 749, DOI: [10.1007/s00214-011-0941-9](https://doi.org/10.1007/s00214-011-0941-9)

51. "Theoretical investigation of the interaction between oxygen molecules and small Au clusters using approximately spin-projected geometry optimization (AP-opt) method", M. Okumura, Y. Kitagawa, H. Yabushita, T. Saito, and T. Kawakami, *Catalysis Today*, **143** (2009) 282, DOI: [10.1016/j.cattod.2008.11.016](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.016)
52. "Transition state optimization based on approximate spin-projection (AP) method", T. Saito, S. Nishihara, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, T. Matsui, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Chemical Physics Letters*, **483** (2009) 168, DOI: [10.1016/j.cplett.2009.10.055](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.10.055)
53. "Potential Energy Curve for Ring-Opening Reactions: Comparison Between Broken-Symmetry and Multireference Coupled Cluster Methods", T. Saito, N. Yasuda, Y. Kataoka, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (2011) 5625-5631, DOI: [10.1021/jp201463h](https://doi.org/10.1021/jp201463h)
54. "Analytical Gradients for Density Functional Calculations with Approximate Spin Projection", T. Saito and W. Thiel, *Journal of Physical Chemistry A*, **116** (2012) 10864-10869, DOI: [10.1021/jp308916s](https://doi.org/10.1021/jp308916s)
55. "Au Atoms and Dimers on the MgO(100) Surface: A DFT Study of Nucleation at Defects", A. D. Vitto, G. Pacchioni, F. Delbecq, and P. Sautet, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 8040-8048, DOI: [10.1021/jp044143+](https://doi.org/10.1021/jp044143+)
56. "The Interaction of Coinage Metal Clusters with the MgO(100) Surface", G. Barcaro and A. Fortunelli, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **1** (2005) 972-985, DOI: [10.1021/ct050073e](https://doi.org/10.1021/ct050073e)

より高速化、より多機能化 ～ゴードン・ベル賞の受賞経験を生かして～

ナノシミュレーション研究開発センター 岩田 潤一

第一原理計算ソフトウェア “Advance/PHASE” と
ナノ材料解析統合GUI “Advance/NanoLabo”(新製品)の
ご紹介セミナー

2018年8月29日 (水)
アドバンスソフト株式会社

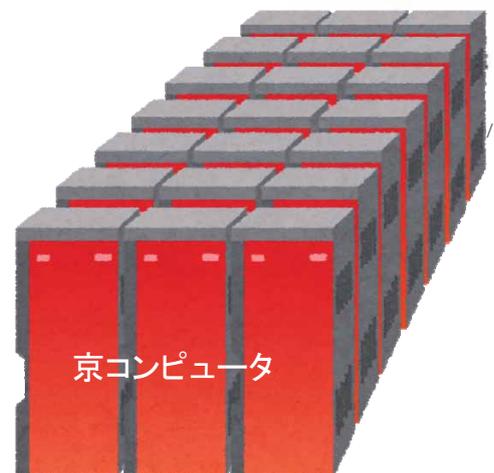
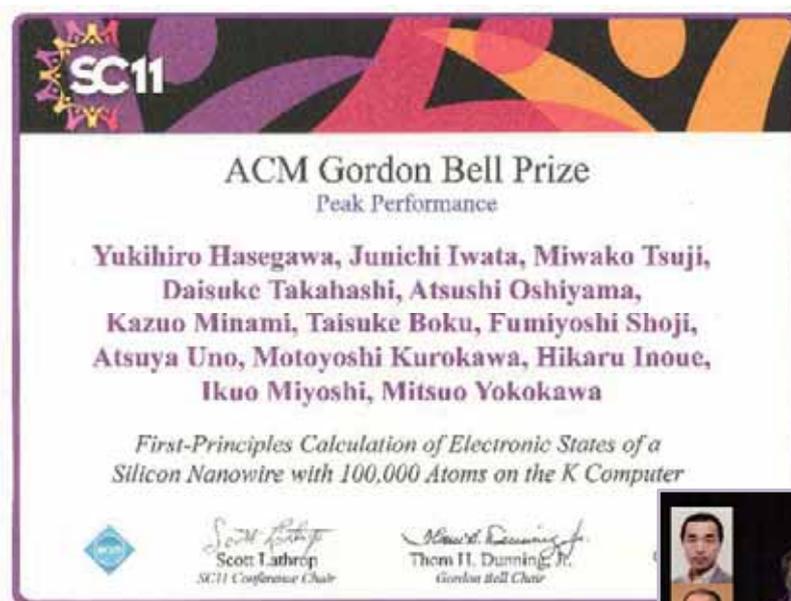
Advance/PHASEの開発計画

- ① High Performance Computing技術による高速化
- ② 数理(アルゴリズム)技術による高速化
- ③ 機能拡張
 - 光学応答関数(時間依存DFT)
 - 強相関電子系
 - 材料科学向け機能

自己紹介

- 岩田潤一
- 2018年3月入社
- 前職: 東京大学大学院工学系研究科特任講師
- 専門: 計算物質科学、並列計算

並列計算機向けの第一原理計算コード「RSDFT」の開発
「京」やポスト「京」プロジェクトに関わる仕事をしてきた

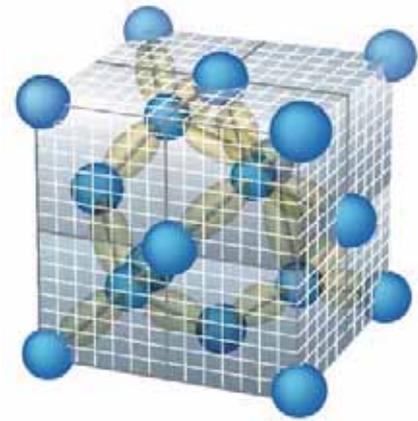


実アプリでの性能を競う
SCというスパコンの国際会議に論文投稿
「京」+実空間第一原理計算コード「RSDFT」
100,000原子系(Siナノワイヤ)の第一原理計算
2011年度ゴードンベル賞最高性能賞
賞金1万ドル(ただし特別賞の東工大
TSUBAMEグループと分ける)



実空間差分法による第一原理計算

- 実空間法
 - グリッド並列がしやすい
 - 超並列計算向き
- 平面波法(逆空間法)(主流)
 - グリッド並列がしにくい
(高速フーリエ変換のせい)
- 平面波法と実空間差分法は共通点が多い
 - 同じ数値アルゴリズム
 - グリッド以外の並列化の仕方も同じ
 - 平面波法で計算できる系・事は、実空間法でも計算できる
 - カットオフとグリッド幅で、精度コントロールの要領も同じ
 - 境界条件の柔軟性という点では差がある(実空間法に分がある)



第一原理計算の基礎方程式

Kohn-Sham eq. in \mathbf{r} -space

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right)\phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \text{3次元グリッド} \rightarrow \text{差分方程式 (実空間法)}$$

Plane-wave expansion : $\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} f(\mathbf{G})e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$

Kohn-Sham eq. in \mathbf{G} -space :

$$\frac{1}{2}G^2 f(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') f(\mathbf{G}') = \varepsilon f(\mathbf{G})$$

Matrix representation \longrightarrow

$$\begin{pmatrix} H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{f} \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} \vec{f} \end{pmatrix}$$

Fast Fourier Transform

$$\sum_{\mathbf{G}'} v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') f(\mathbf{G}') \quad \text{Reciprocal-space } O(N^2)$$

$$\xrightarrow[O(N \log N)]{\text{FFT}}$$

$$v(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) \equiv a(\mathbf{r}) \quad \text{Real-space } O(N)$$

$$\xrightarrow[O(N \log N)]{\text{FFT}} a(\mathbf{G}) \quad \text{Reciprocal space}$$

平面波法による第一原理計算

- 実空間法は、平面波法の上位互換ではない
(用途や環境に応じて使い分ける選択肢の一つ)

- 小・中規模計算サーバーなら平面波法

- 高精度 → Egg-Box Effect Free (実空間グリッド法の弱点)
- 系統的収束性 → 量子化学系の計算法 (原子軌道法) の弱点
- 高速 → 高速フーリエ変換により、演算量が $O(N^2) \rightarrow O(N \log N)$



- 数千～数万並列の超並列計算機なら実空間法



Advance/PHASE開発計画① HPC技術による高速化

- 平面波の波数ベクトルG (逆空間グリッド) でのMPI並列化
(バンド、k点、スピン並列は実装済み)
- 数値ライブラリ (高速フーリエ変換、密行列対角化、etc.)
- 計算機アーキテクチャに即した実装
 - OpenMP+MPI (ハイブリッド並列)
 - メニーコアCPU機 (Xeon Phi, Knights Landing)
 - GPGPU (機械学習ブームで息を吹き返す)
 - ポスト京コンピューター (メニーコアCPU機)



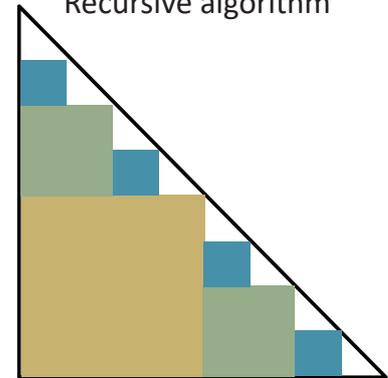
RSDFTにおけるGram-Schmidt直交化

Gram-Schmidt procedure

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \varphi_1 \\ \psi_2 &= \varphi_2 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_2 \rangle \\ \psi_3 &= \varphi_3 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_3 \rangle - \psi_2 \langle \psi_2 | \varphi_3 \rangle \\ \psi_4 &= \varphi_4 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_4 \rangle - \psi_2 \langle \psi_2 | \varphi_4 \rangle - \psi_3 \langle \psi_3 | \varphi_4 \rangle \\ \psi_5 &= \varphi_5 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_5 \rangle - \psi_2 \langle \psi_2 | \varphi_5 \rangle - \psi_3 \langle \psi_3 | \varphi_5 \rangle - \psi_4 \langle \psi_4 | \varphi_5 \rangle \\ \psi_6 &= \varphi_6 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_6 \rangle - \psi_2 \langle \psi_2 | \varphi_6 \rangle - \psi_3 \langle \psi_3 | \varphi_6 \rangle - \psi_4 \langle \psi_4 | \varphi_6 \rangle - \psi_5 \langle \psi_5 | \varphi_6 \rangle \\ \psi_7 &= \varphi_7 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_7 \rangle - \psi_2 \langle \psi_2 | \varphi_7 \rangle - \psi_3 \langle \psi_3 | \varphi_7 \rangle - \psi_4 \langle \psi_4 | \varphi_7 \rangle - \psi_5 \langle \psi_5 | \varphi_7 \rangle - \psi_6 \langle \psi_6 | \varphi_7 \rangle \\ \psi_8 &= \varphi_8 - \psi_1 \langle \psi_1 | \varphi_8 \rangle - \psi_2 \langle \psi_2 | \varphi_8 \rangle - \psi_3 \langle \psi_3 | \varphi_8 \rangle - \psi_4 \langle \psi_4 | \varphi_8 \rangle - \psi_5 \langle \psi_5 | \varphi_8 \rangle - \psi_6 \langle \psi_6 | \varphi_8 \rangle - \psi_7 \langle \psi_7 | \varphi_8 \rangle \end{aligned}$$

Matrix × Matrix product

Recursive algorithm



RSDFTにおけるGram-Schmidt直交化

G

Si4096, computational time and performance (PACS-CS 256 CPUs)

	Time (sec.)	GFLOPS/node
Old algorithm	661	0.7
New algorithm	111	4.3

Theoretical peak : 5.6GFLOPS/node

$O(N^3)$ bottle necks of DFT calculations can be performed with 80~90% of the theoretical peak performance !

メモリ⇔CPU間データ移動量と演算回数

Vector × Vector

```
do i=1,n
  c = c + a(i)*b(i)
end do
```

data size: $2 \times n \times 8$ byte
of operations: $2 \times n$
→ 8 byte/flop

Matrix × Vector

```
do j=1,n
  do i=1,n
    c(i) = c(i) + a(i,j)*b(j)
  end do
end do
```

data size: $(n^2 + 2 \times n + n) \times 8$ byte
of operations: $2 \times n^2$
→ 4 byte/flop (for large n)

Matrix × Matrix

```
do k=1,n
  do j=1,n
    do i=1,n
      c(i,j) = c(i,j) + a(i,k)*b(k,j)
    end do
  end do
end do
```

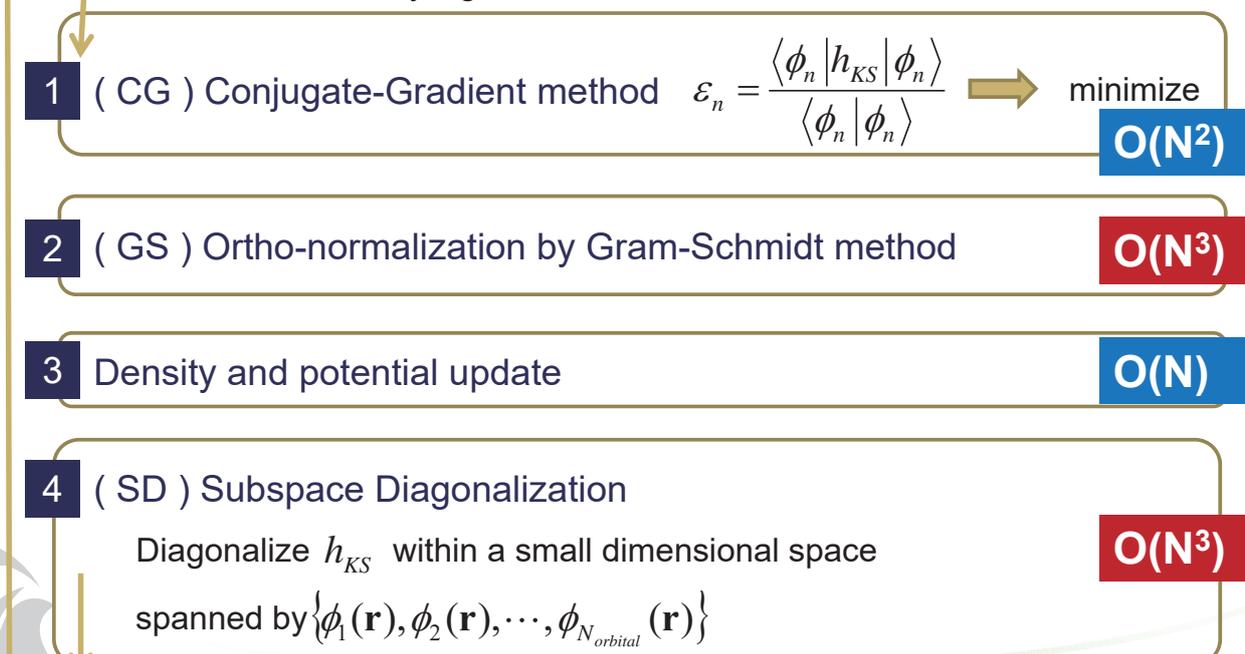
このままでは遅い。
これをBLAS等で実行すると速い

data size: $(3 \times n^2 + n^2) \times 8$ byte
of operations: $2 \times n^3$
→ 16/n byte/flop

第一原理計算のフローチャート(RSDFT)

格子点数(10万~1000万点)の次元の行列の固有ベクトルを下から電子数(1千~10万)本分求める

部分空間反復法(Rayleigh-Ritz法)による大規模疎行列固有値問題解法が使われる



Advance/PHASE開発計画②

数値技術による高速化

- 大規模疎行列固有値問題解法(波動関数ソルバ)の見直し
- 原子構造、セル形状最適化アルゴリズムの見直し
 - 最新アルゴリズムの適用
 - 初期値生成法
 - 前処理法
- 計算機性能を引き出すためのアルゴリズム改変
 - GS直交化の行列積化など(Level 3 BLASが適用可能になる)
 - RSDFTの数値技術の多くはAdvance/PHASEでも利用可能
- その他計算機能の高速化
 - 最新アルゴリズムの適用

Advance/PHASE開発計画③

機能拡張

第一原理計算とは何か？ 何が計算できるのか？

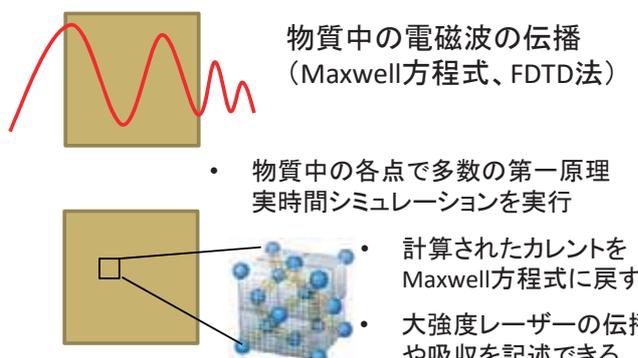
- 電子と原子核からなる多体系の基礎方程式を解く
 - 実験や、他の計算から持ってくるようなパラメータが一切ない
 - 原子、分子、生体分子、クラスター、固体、液体、表面、界面、金属、半導体、絶縁体、量子ドット、ナノチューブ、ナノワイヤ、原子層物質、欠陥・乱れのある系、… → 扱える物質に(原理的な)制限は無い
- 系の全エネルギーが計算できる
 - 原子座標を動かしたときの全エネルギーの変化 → 原子に働く力
 - 原子座標を動かして全エネルギーを最小化 → 安定な原子配置
 - 安定原子配置からの微小変位 → 分子振動、フォノン分散
 - 微小でない変位 → 非調和振動効果(熱膨張、熱伝導)
 - 格子定数を動かしたときの全エネルギーの変化 → 弾性定数
 - 上記の力を使って原子のNewton運動方程式を解く → 分子動力学
 - 化学反応の始状態と終状態を結ぶ変化 → 遷移状態、反応障壁(活性化エネルギー)

電子の量子力学的振る舞いも計算できる

- 電子のエネルギーと運動量(波数)の分散関係が計算できる
 - 電子バンド構造
 - 状態密度
 - 有効質量
- 電子密度の計算ができる
 - 静電場、外部電荷に対する密度の変化 → 分極率、誘電率、非線形感受率
- 電子のスピンを区別した電子密度が計算できる
 - 強磁性、反強磁性、非磁性状態での全エネルギー → 物質の磁性
 - 外場に対するスピン密度の変化 → スピントロニクス
- 電子密度の時間変化が計算できる
 - 光電場に対する密度の変化 → 光吸収断面積、プラズモン、非線形光学係数
 - 電子励起エネルギー
 - 強レーザー場中での電子ダイナミクス

第一原理計算の利用形態

- 原子～ナノの第一原理シミュレーション
- よりマクロなシミュレーションのパラメータ決定
- ミクロとマクロの融合(マルチスケール)シミュレーション

<p>半導体デバイスシミュレーションとの融合 (阪大 森伸也先生との共同研究)</p> $\Delta\delta V = \frac{e^2}{\epsilon_{Si}} (\rho_D - \rho_C)$ <p style="text-align: center;">↓</p> $\Delta\delta V = \frac{e^2}{\epsilon_0} (\rho_D - \rho_C + \rho_P)$ <ul style="list-style-type: none"> • デバイス中のポテンシャルを決めるためにPoisson方程式を解く • ナノ構造デバイスの場合、誘電率として何を持ってくればよいか? • 誘電率の代わりに、バイアス印加による電子密度の変化(分極電荷)を第一原理計算で求める 	<p>Maxwell方程式との融合 (筑波大 矢花一浩先生との共同研究)</p>  <p>物質中の電磁波の伝播 (Maxwell方程式、FDTD法)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 物質中の各点で多数の第一原理実時間シミュレーションを実行 • 計算されたカレントをMaxwell方程式に戻す • 大強度レーザーの伝播や吸収を記述できる
---	--

Advance/PHASE開発計画③ 機能追加

- 時間依存DFTによる光学応答関数計算機能
- 強相関電子系(Advance/PHASEの出力を利用)
 - GW, Bethe-Salpeter計算
 - モデル計算との連携
- 材料科学分野(Advance/PHASEの出力を利用)
 - クラスタ展開法による合金系の熱力学計算、相図

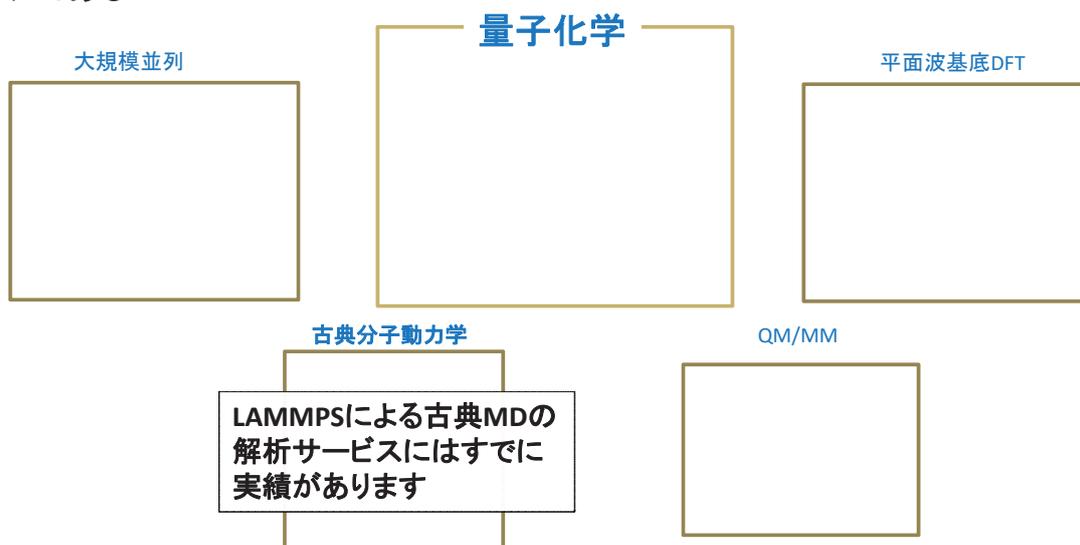
第一原理計算ソフトウェア単体ではカバーしきれない分野へと
適用範囲を広げていく

量子化学計算ソフトウェア NWChem を用いたサービスのご提供(予定)

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

19/20

NWChemは幅広い分子モデリングを提供するオープンソースの計算化学ソフトウェアである



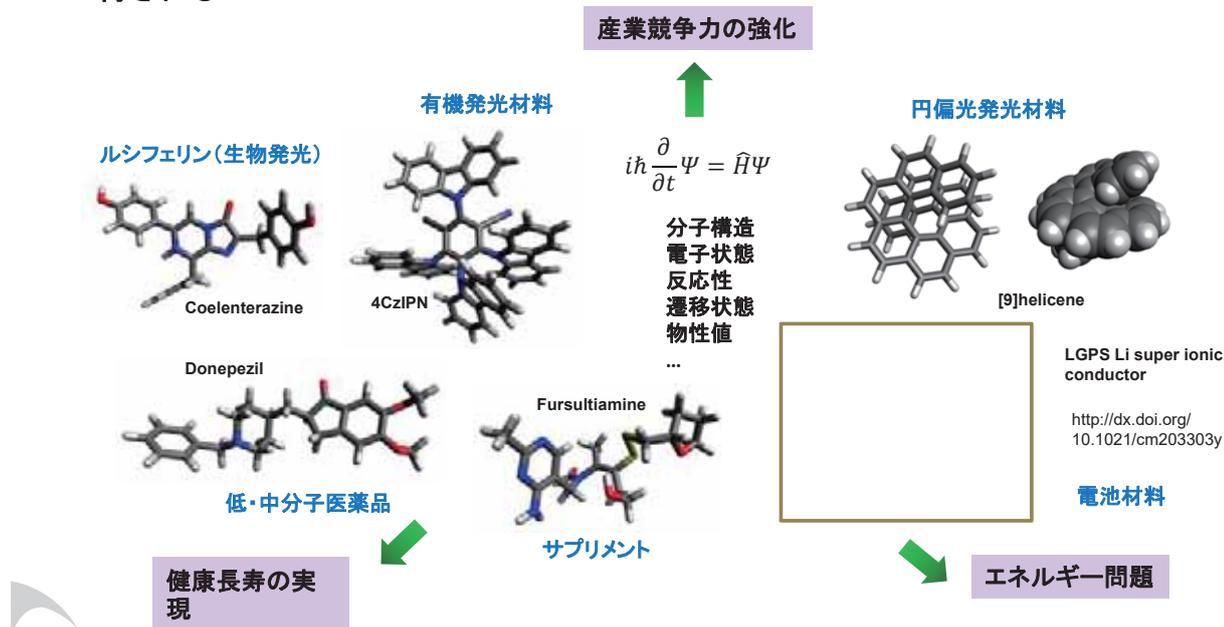
文献

[1] Valiev et al. *Comput. Phys. Commun.* 181 (2010) 1477-1489. [2] <http://www.nwchem-sw.org/> [3] <http://www.emsl.pnl.gov/>

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

20/20

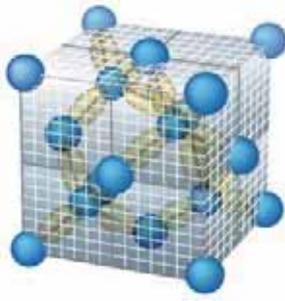
計算化学による機能性有機分子、バイオ・医療などの分野への貢献が期待される



Appendix

実空間第一原理計算ソフトRSDFTの 計算性能と応用例

Real-Space finite-difference pseudopotential method



$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ion} + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right) \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r})$$

➔ Kohn-Sham equation is solved in discretized space

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. B50, 11355 (1994).
J.-I. Iwata *et al.*, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).

➤ Derivatives → (higher-order) finite difference $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(\mathbf{r}) \approx \sum_{m=-6}^6 C_m \phi(x+m\Delta, y, z)$

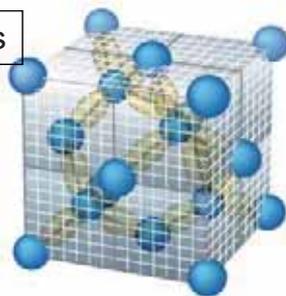
➤ Integrals → summation over grid points $\int \phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \approx \sum_{i=1}^{N_{grid}} \phi_m^*(\mathbf{r}_i) \phi_n(\mathbf{r}_i) \Delta V$

➤ Ionic potentials → Pseudopotentials $-\frac{1}{r} \longrightarrow \hat{v}_{ion}$

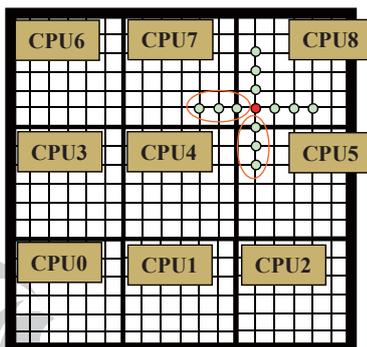
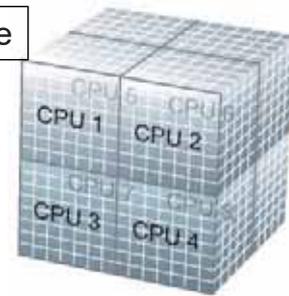
Real-Space Method

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. B50, 11355 (1994).
J.-I. Iwata *et al.*, J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).

Real Space Grids



CPU Space



- ◆ MPI (Message-Passing Interface) library
MPI_ISEND, MPI_IRECV → finite-difference calc.
MPI_ALLREDUCE → global summation
- ◆ OpenMP
Further grid parallelization (within each node)
is performed by multi-thread parallel

「京」=1ノード1CPU(8コア)

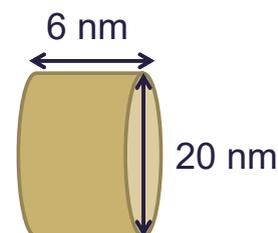
100,000-atom test @「京」

- Si nanowire with **107,292 atoms**

of Grid points : 576 x 576 x 192

= 63,700,992

of Orbitals : 229,824



- Total number of parallel processes : **55,296**

18,432 (grid parallel) x 3 (orbital parallel)

- Total peak performance : **7.07 PFLOPS**

55,296 nodes (442,368 cores)



Performance of a step of iteration

- Time for a step of SCF iteration is **5500 sec.**
- Sustained performance is **3.08 PFLOPS /SCF.**
- 43.6 %** efficiency to the peak performance.
- Communication cost is 19.0% of all execution times.

	Execution time (sec.)	PFLOPS	Efficiency (%)
SCF (total)	5456	3.08	43.6
Conjugate-Gradient O(N ²)	209	0.05	0.74
Gram-Schmidt O(N ³)	1537	4.37	61.9
Subspace diagonalization O(N ³)	3710	2.72	38.5



full-node test @K

system : Si nanowire (107,292 atoms)
grid : 576 x 576 x 180 = 59,719,680
band : 230,400

nodes: 82,944 (10.6 PFLOPS peak)
cores : 663,552

Elapsed time for 1 step of SCF iteration

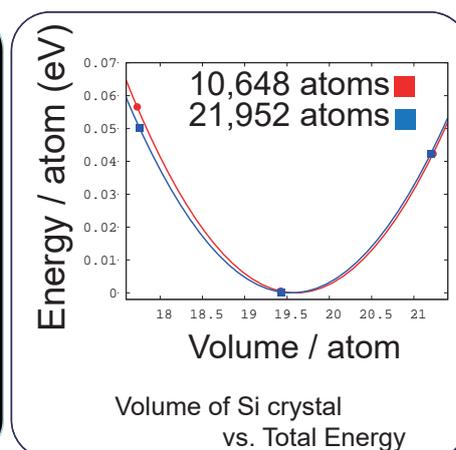
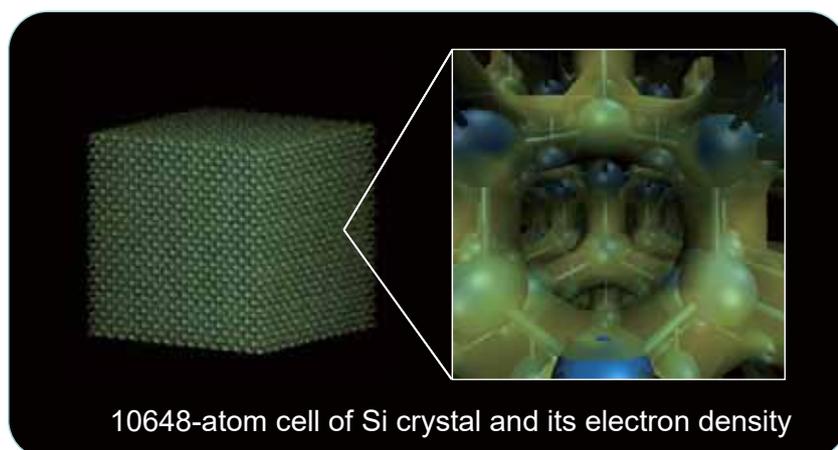
	SCF	CG $O(N^2)$	GS $O(N^3)$	SD $O(N^3)$	SD (mate)	SD (Eigen)	SD (rotation)
time (s)	2931	160	946	1797	525	493	779
PFLOPS	5.48	0.06	6.70	5.32	6.15	0.01	8.14
peak%	51.67	0.60	63.10	50.17	57.93	1.03	76.70

Y. Hasegawa *et al.*, J. High Perform. Comp. Appl. 28, 335 (2014)

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

27/20

Structural property of bulk Si crystal



LDA = Local Density Approximation (exchange-correlation functional)

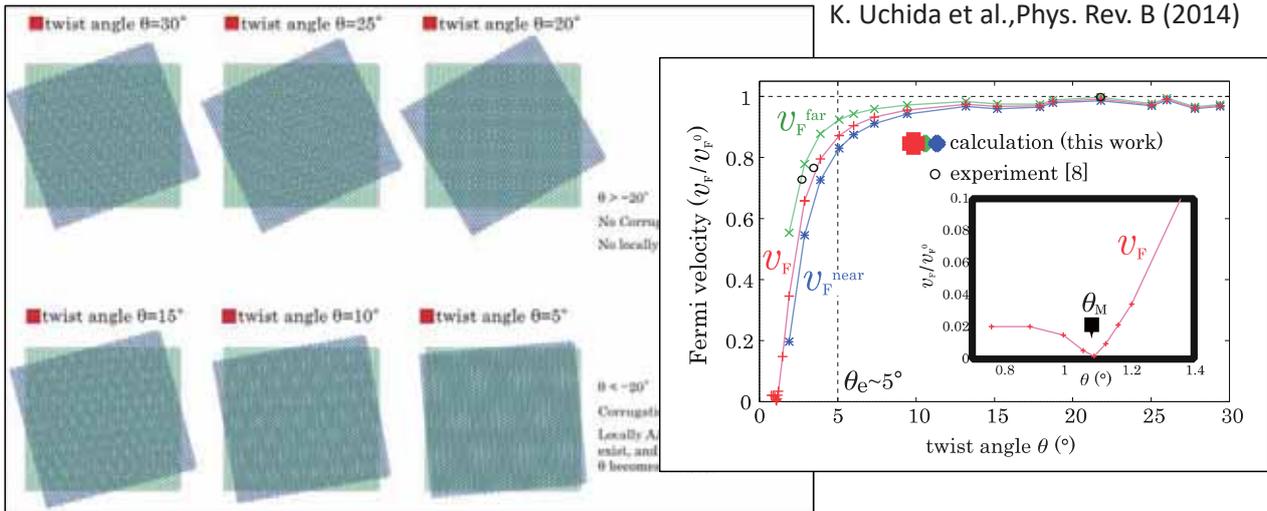
	LDA (21,952 atoms)	LDA (10,648 atoms)	LDA (2 atoms)	Expt.
Lattice constant	5.39Å	5.39Å	5.39Å	5.43Å

Copyright ©2018 AdvanceSoft Corporation. All rights reserved.

28/20

twisted bilayer graphene

K. Uchida et al., Phys. Rev. B (2014)



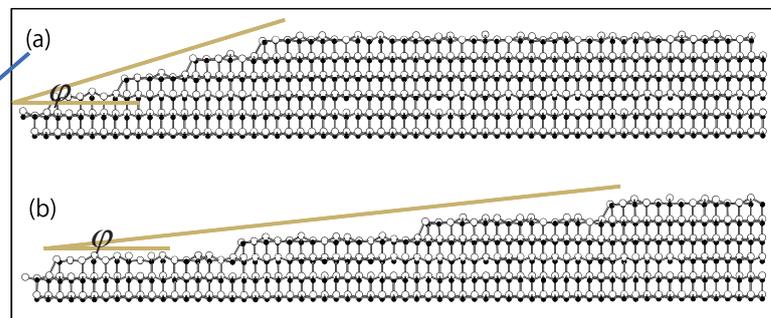
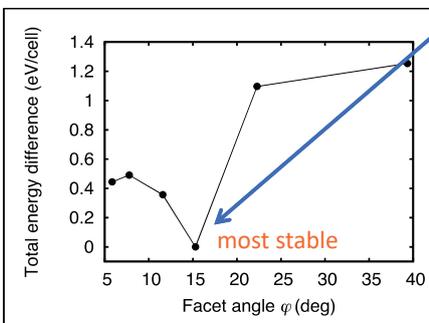
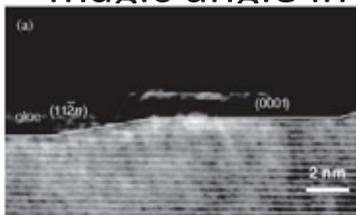
Elapsed time for 1 step of SCF loop at K computer (841 nodes)

atoms	SCF	CG	GS	SD
22,708	2980	446	710	1452

single k point
real*8

magic angle in nanofacets on sic(0001) vicinal surface

K. Sawada, J.I., A. Oshiyama
M. Fujii and Tanaka
Phys. Rev. Lett. 99, 06102 (2007)
Appl. Phys. Lett. 104, 051605 (2014).



Elapsed time for 1 step of SCF loop at K computer (960 nodes)

atoms	SCF	CG	GS	SD
968	29.55	6.38	4.08	6.41

4 k points
complex*16

複素数になると計算量は
実数のときの4倍になる

まとめ

- ① HPC技術による高速化
- ② 数理技術による高速化
- ③ 機能拡張
 - 光学応答関数(時間依存DFT)
 - 強相関電子系(Advance/PHASEとオープンソースの連携)
 - 材料科学向け機能(Advance/PHASEとオープンソースの連携)
- ④ オープンソースの量子化学計算ソフト NWChem を用いたサービスの開始(予定)
 - LAMMPS を用いた古典分子動力学の解析サービスについてはすでに実績あり

Advance/PHASE サポートサービス Advance/NanoLabo

✓ PHASE、NanoLabo説明会(無料、2時間)

対象:新規導入を検討中のお客様

・Advance/PHASE、Advance/NanoLaboの導入をご検討中のお客様に概要・適用事例をご説明致します。本ソフトウェアを適用予定の課題、現在お使いのソフトウェアの問題点等も伺い、最適なシステムをご提案致します。

✓ ユーザートレーニング(4時間X2日間)

対象:導入後のお客様

・Advance/PHASE、Advance/NanoLaboを導入後に、短期集中・徹底トレーニング致します。また、お客様が取組まれている課題に沿ったトレーニングも行います。実務に役立てたいとお考えの方におすすめします。



✓ コンサルティング

対象:導入後、より深く使いこなしたいとお考えのお客様

・お客さまが取組まれている課題を事前にヒアリングさせていただき、計算モデルのご提案や、計算結果の解釈や、報告書作成をお手伝い致します。ハードウェアに関するご相談も承ります。

受託開発、受託解析サービス

お客様のご要望にお応えします！

プログラム開発の受託

- ・市販品では対応できない新規解析プログラムの作成
- ・既存プログラムへの機能追加、高機能化
- ・既存プログラムの並列処理による高速化
- ・既存ソルバーのグラフィカルユーザーインターフェース(GUI)の作成
- ・複数のソフトウェアの計算自動化

解析計算の受託

- ・Advance/PHASEによる第一原理計算
- ・フリーソフト(QuantumESPRESSOやLAMMPS他)を使用した解析
- ・解析計算にかかるモデルファイルの作成
- ・擬ポテンシャルの作成

調査の受託

- ・先進的な解析手法の調査と分析

受託サービスの流れ



1. ナノ・バイオ分野で、ソフトウェア開発・解析経験豊富な技術者がお客様のご要望をお伺い致します

2. 最適な開発手順、解析方法をご提案し、見積仕様書として作成致します

3. 開発・解析内容、納期、料金等、お客様のご了承が得られましたら、作業を実施致します

4. 解析結果の可視化をはじめ、評価や考察を行ない、報告書を作成致します





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。