

前回、Cu(111)表面上でのメタンの吸着構造を調べた。
では、次はC-Hが切断した生成物の構造を調べればよいのか？

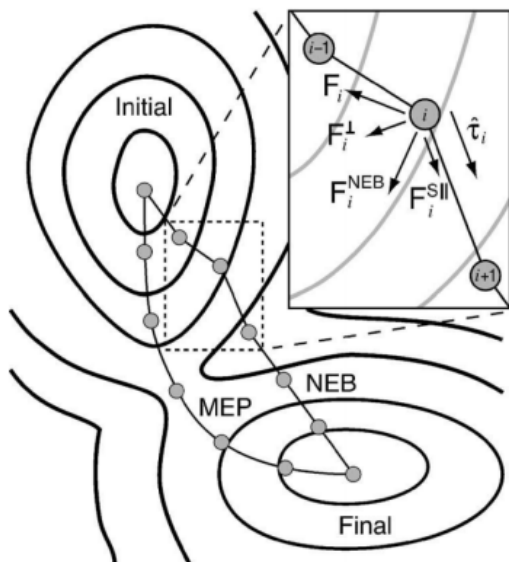
先に、C-Hが切断した生成物の構造を調べておいたほうが効率的

ということで、今回はこの吸着構造を知らないという前提でスタート

Procedures for transition state search: nudged elastic band (NEB) method

2. Generate intermediate images

Example: Methanol decomposition on p(3×3) Pt(111) surface



2.4 Nudged Elastic-Band 法

Nudged Elastic-Band (NEB) 法^{[21][22]}は、2つの異なる安定状態を初期状態と終状態とし、その間を結ぶ最小エネルギー経路 (MEP, Minimum Energy Path) を探索する手法であり、MEP 上のエネルギーの極大点 (鞍点) はその反応における活性化エネルギーである (図 2-2)。

NEB 法では、初期状態と終状態の間の状態を (通常は線形補間により) いくつかのイメージに分割し、隣接するイメージを仮想的なバネで結ぶことで MEP を探索する。各中間イメージに作用する力は、式 (2-17) で示すバネ力の経路に平行な成分と式 (2-18) で示すポテンシャル力の経路に垂直な成分の合力を用い、各イメージに作用する力を最小化することで探索を行う。

Nudged Elastic Band Method

Pioneering work

Pratt, Elber, Karplus, ... and others

Nudged elastic band

Images connect initial and final states

NEB force on each image:

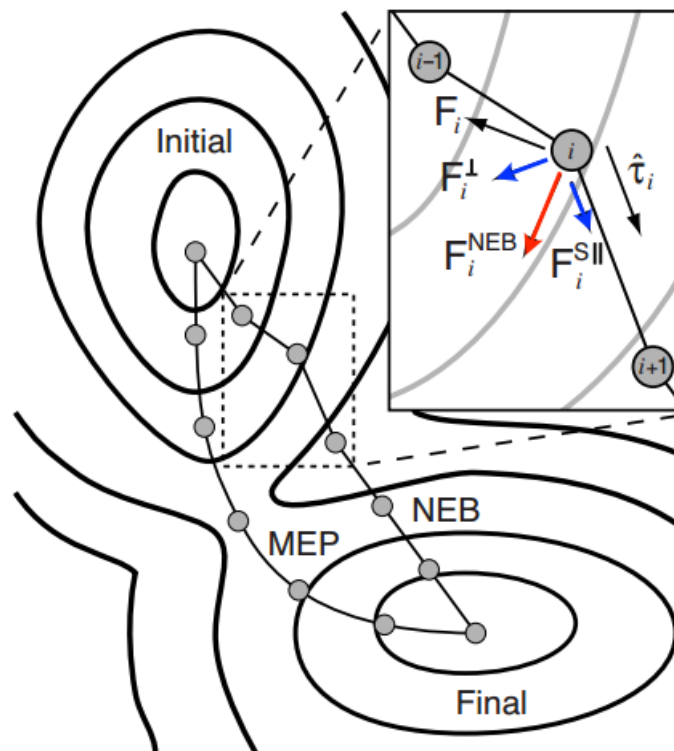
$$\mathbf{F}_i^{\text{NEB}} = \mathbf{F}_i^{\perp} + \mathbf{F}_i^{\text{S}\parallel}$$

Perpendicular component (potential):

$$\mathbf{F}_i^{\perp} = -\nabla(\mathbf{R}_i) + \nabla(\mathbf{R}_i) \cdot \hat{\boldsymbol{\tau}}_i \hat{\boldsymbol{\tau}}_i$$

Parallel component (springs):

$$\mathbf{F}_i^{\text{S}\parallel} = k (|\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i| - |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}|) \hat{\boldsymbol{\tau}}_i$$



[1] H. Jónsson, G. Mills, and K.W. Jacobsen, in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, 385 (1998).

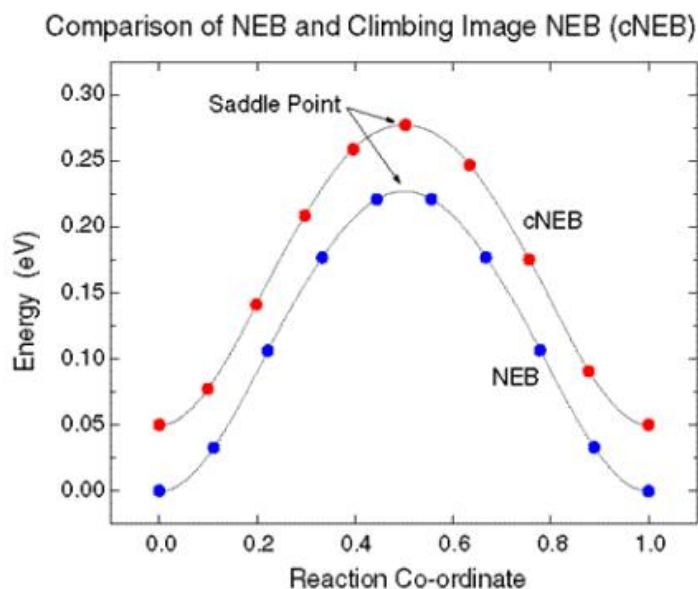
[2] G. Henkelman and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9978 (2000).

[3] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).

To do list:

1. Find NEB vtst Code location:

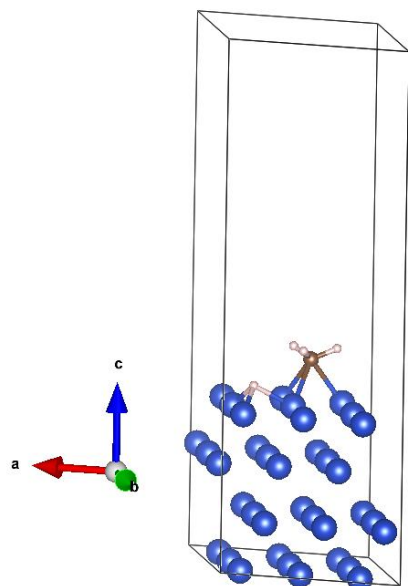
- ☐ Henkelman Group, UT Austin (<http://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/neb.html>)
- ☐ Code location on CFN cluster: /software/Workshop14/bin
- ☐ Executable: vaspP_NEB



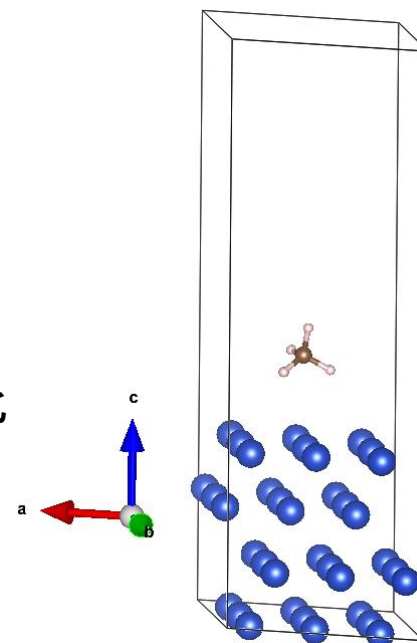
CH₃とHが吸着した構造の最適化

CもHもhollowサイトが安定っぽい

がんばって、いじって、
メタンが吸着した構造を作って最適化

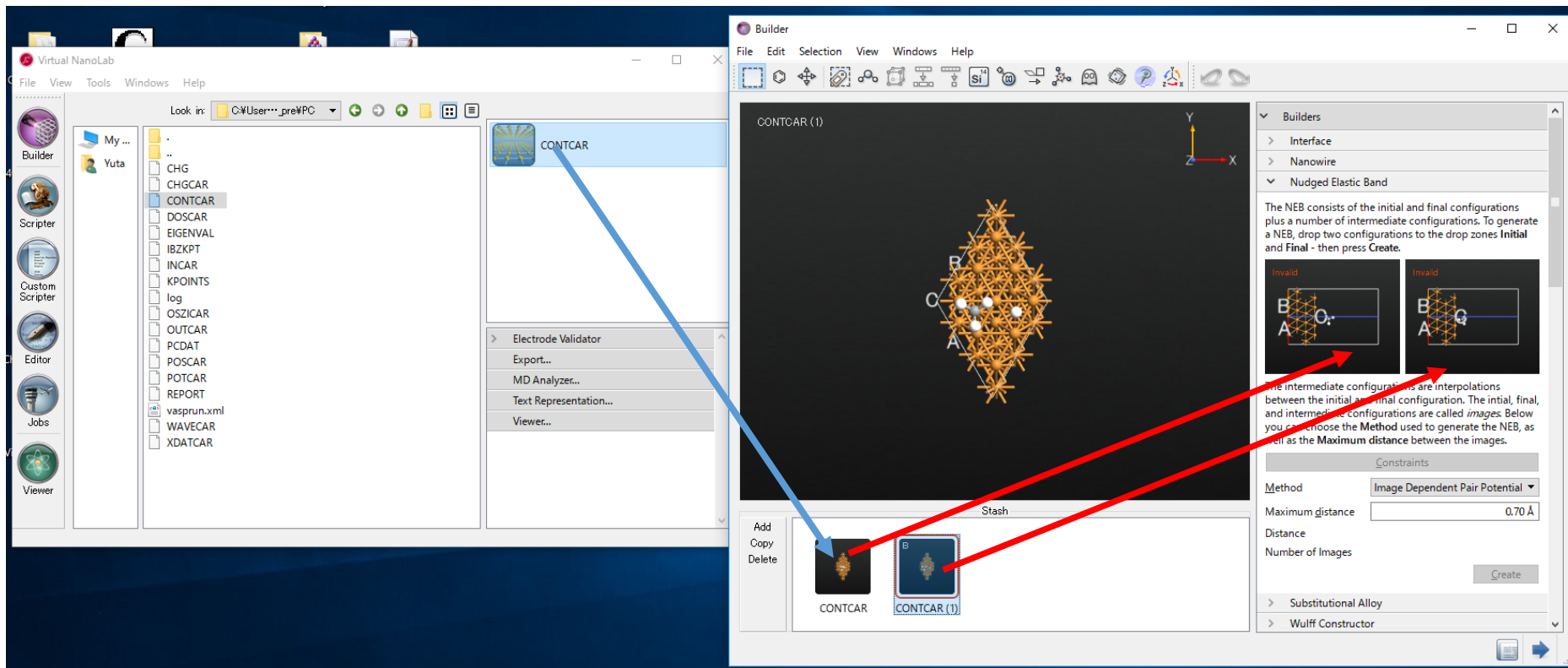


生成物



反応物

NEBのイメージを生成(VNLでやる)



- 1、反応物と生成物の最適化で得られたCONTCARをBuilderのStashに放り込む
 - 2、その二つをそれぞれ、右側のBuilders > Nudged Elastic Bandの所にドロップ
- 原子の番号がずれているとInvalidとでる。

生成物と反応物を別個に最適化するとたまにこうなる。

(マテステで構造をいじって、生成物から反応物を作ってcifで保存して

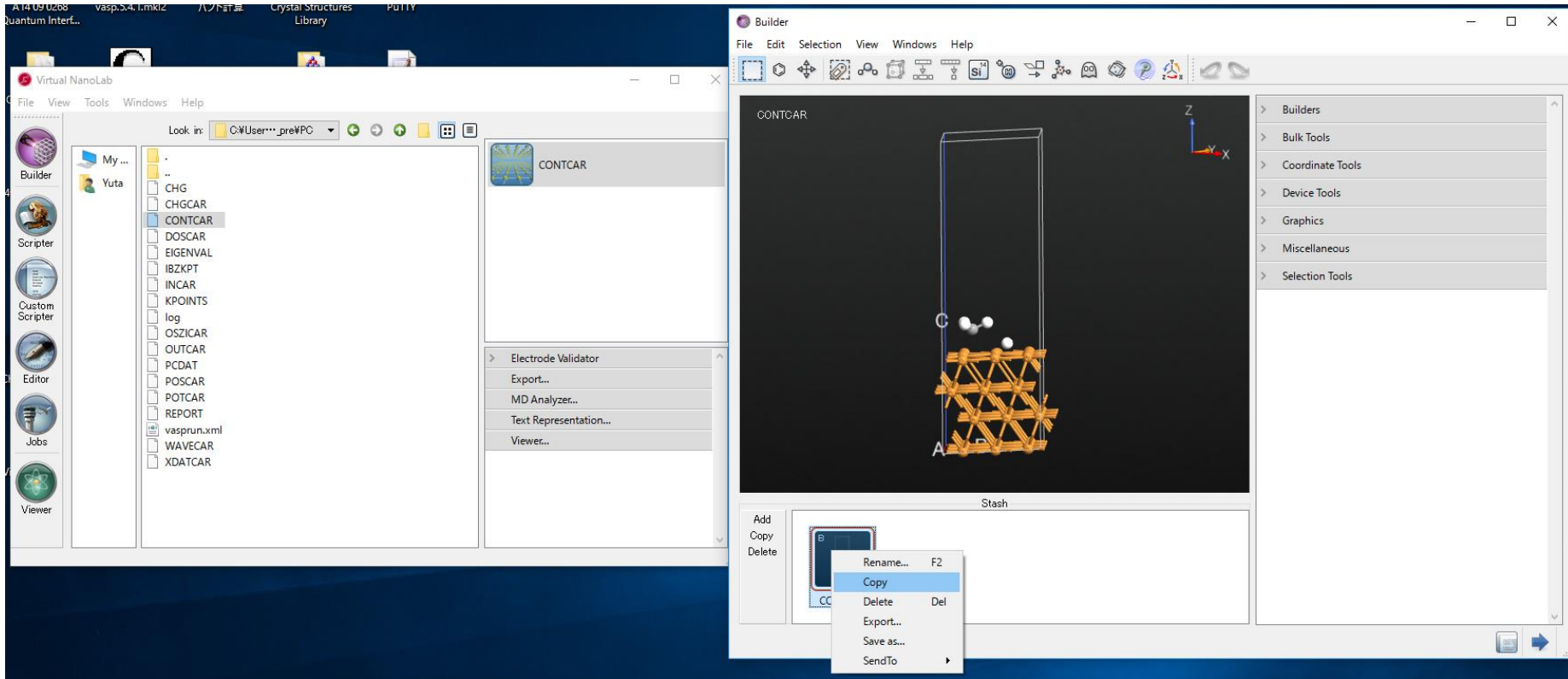
VESTAでPOSCARに変換するのならこの問題はたぶん起きない。VNLではこれがよく起きる)

解決策①、原子を並び替える(どうやって?)

解決策②

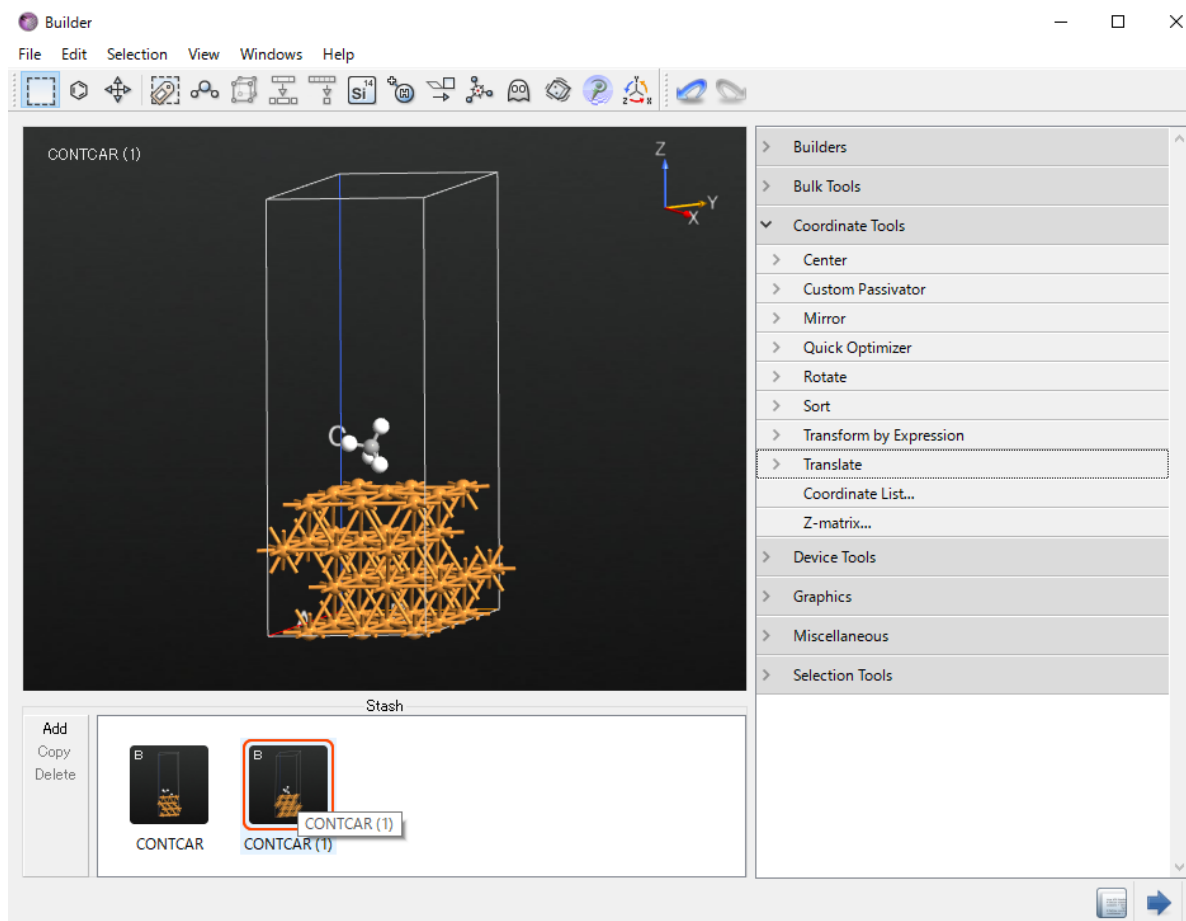
optする前にNEBのイメージを作っておく

手順① 生成物の最適化、CONTCARをBuilderで開き、stashで右クリックcopy

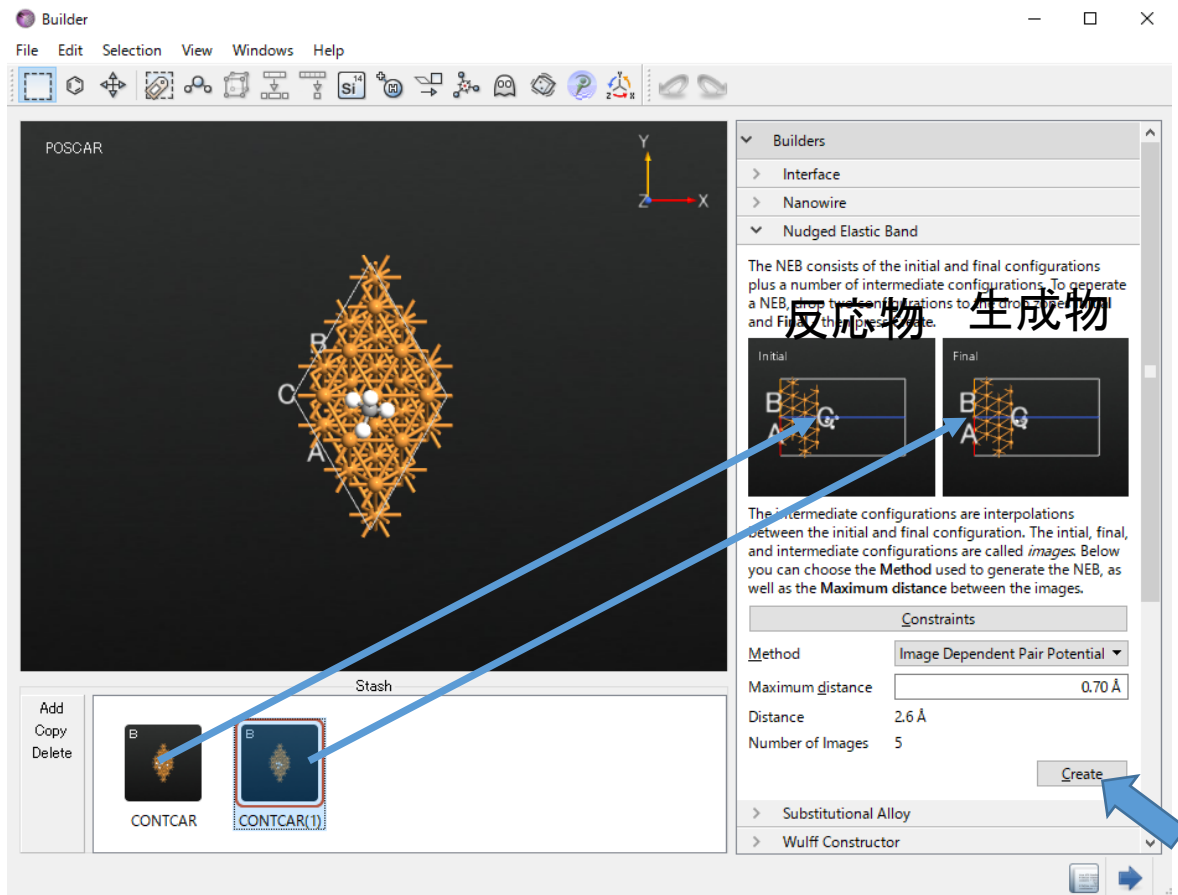


手順② 同じCONTCARがstashに二つできるので、片方を反応物とする。

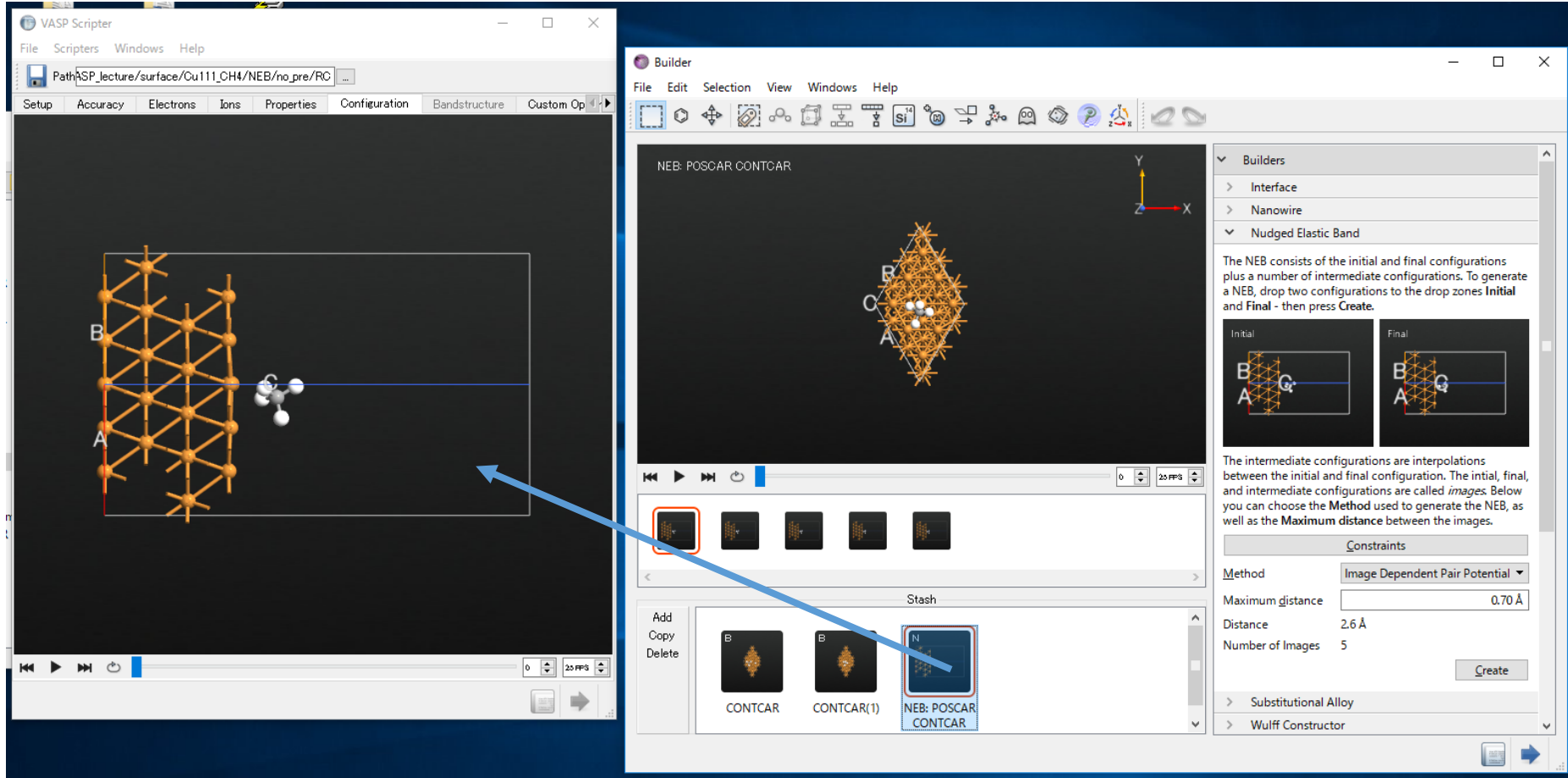
手順③ 右側のCoordinate ToolsのRotate, Translate, Z-matrixなどを駆使して反応物の初期構造を作成



手順④ こうして作った二つの構造を使ってNEBのイメージを作る
(実際にはこれを使ってNEBをやる必要はないので設定は適当でcreate)



手順⑤ NEBのイメージがstashに生成される。それをVASP scripterのconfigurationに保存



あとは通常と同じ、setupでpotentialを決めて、ionsで固定を確認し、保存
NEBの前段階なのでpreNEBというフォルダに保存しよう

手順⑥ preNEBのディレクトリに行く、反応物を最適化(00のディレクトリの中にPOSCARがある)

C:\Users\Yuta\Documents\VASP_lecture\surface\Cu111_CH4\preNEB		
名前	サイズ	種類
00		ひとつ上のディレクトリ
01		ディレクトリ
02		ディレクトリ
03		ディレクトリ
04		ディレクトリ
INCAR	1 KB	ファイル
KPOINTS	1 KB	ファイル
POTCAR	572 KB	ファイル

← 反応物(optされていない)

NEBイメージ

← 生成物(opt済)

POTCARはこれを使う

C:\Users\Yuta\Documents\VASP_lecture\surface\Cu111_CH4\preNEB\00		
名前	サイズ	種類
POSCAR	3 KB	ひとつ上のディレクトリ

INCARとKPOINTSは生成物をoptするときに使ったものと同じものを使う。

INCARの例

```
# Spin  
ISPIN = 2
```

```
# Electronic loop controls:  
ENCUT = 500  
ALGO = Fast  
EDIFF = 1E-5  
NELM = 100  
ISMEAR = 0  
SIGMA = 0.200000
```

```
# Relaxation control:  
IBRION = 2      # Conjugate gradients  
NSW = 400  
POTIM = 0.500000  
ISIF = 2  
EDIFFG = -0.050000
```

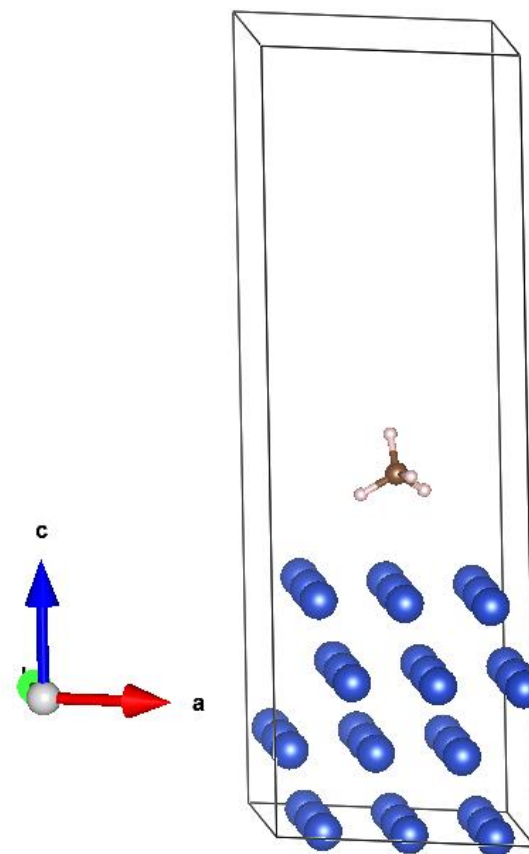
```
# Parallelization  
NPAR = 4  
LREAL = Auto  
NSIM = 1  
LPLANE = .TRUE.
```

```
# vdW correction  
IVDW = 2
```

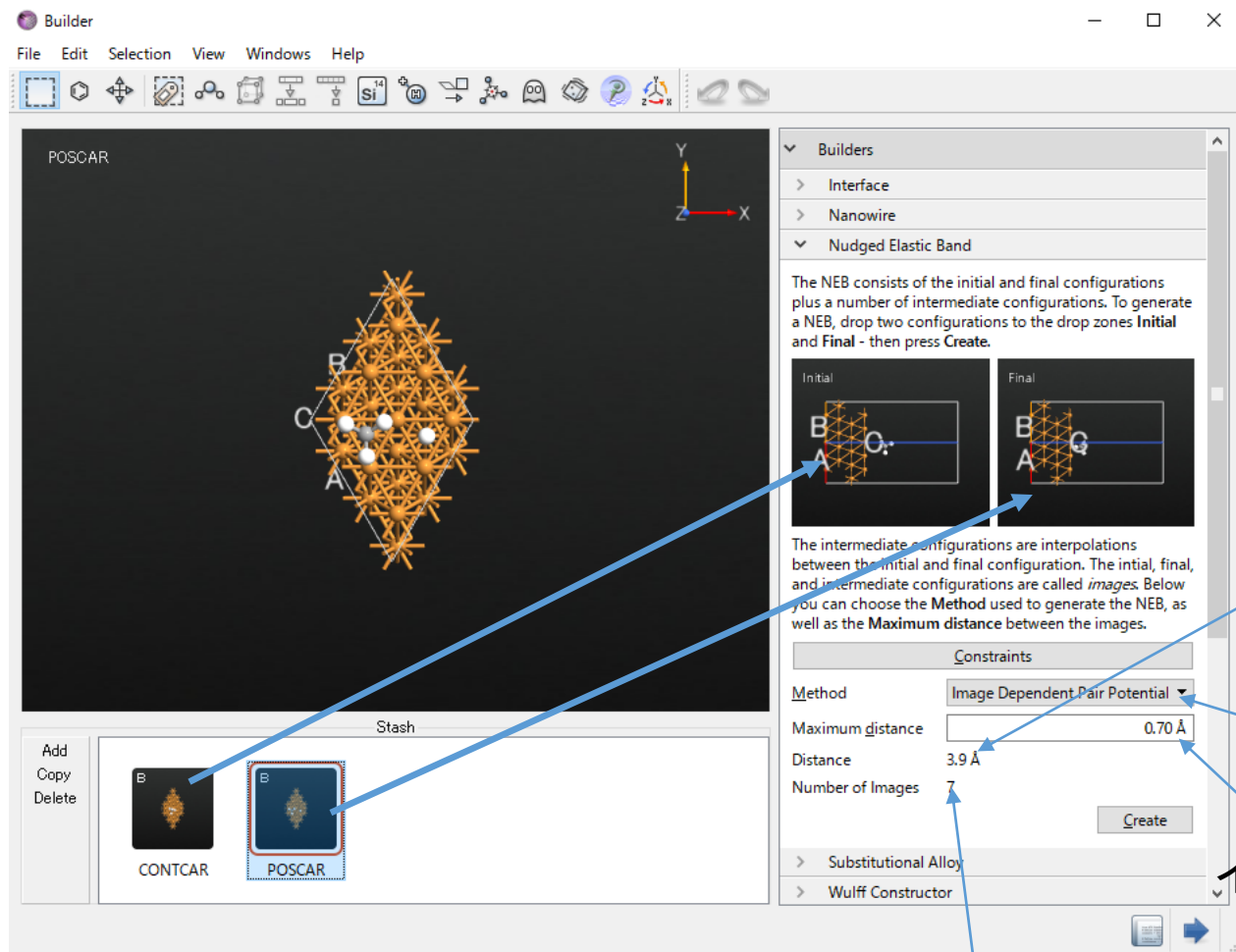
```
# Properties:  
LCHARG = .FALSE.  
LWAVE = .FALSE.  
LELF = .FALSE.  
LVTOT = .FALSE.  
LVHAR = .FALSE.
```

メチルラジカルができるかもしれないから
とりあえずISPIN = 2にしておく
(閉殻の確証があれば1で)

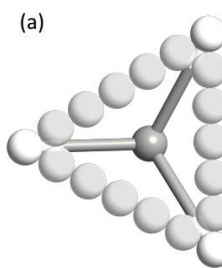
反応物の
最適化構造



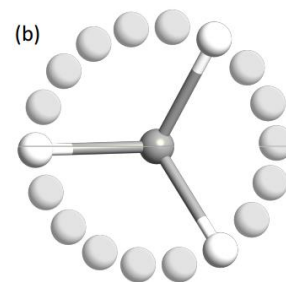
手順⑦ 最適化された反応物と、最後の番号のディレクトリの中のPOSCAR(生成物)をBuilderで開く
 それぞれNEBのところにドロップする。
 心配なら生成物のPOSCARもoptしてもいい。どうせ1点目で終わるはず。



線形補完



IDPP



生成物と
反応物の
距離

IDPPが推奨

イメージ間の距離

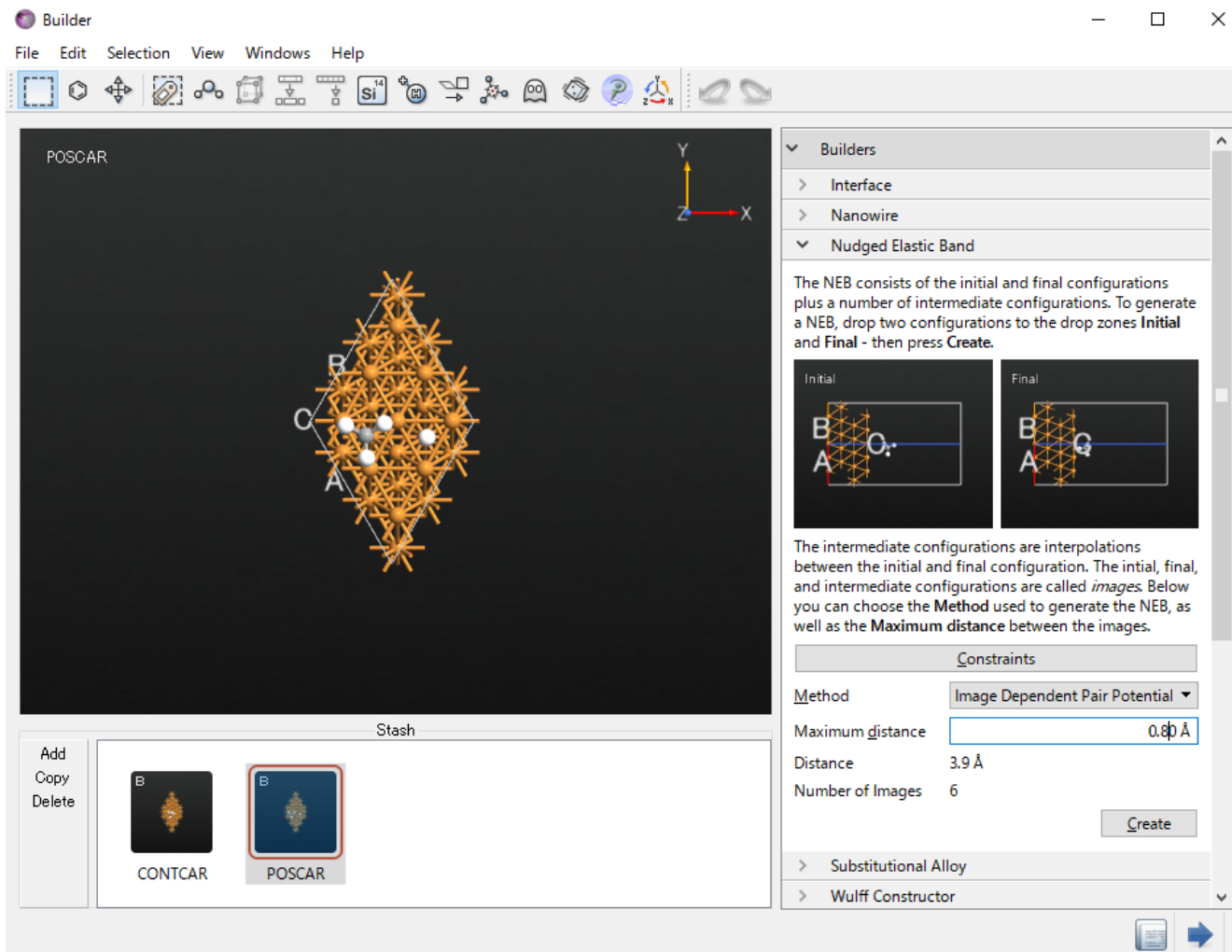
イメージの個数(RCとPCを含む)

手順⑧ イメージの個数を決める

16コアのマシンを使う場合。16の約数でなければならない。

4が妥当(4コア*4イメージ=16)

5にすると(3コア*5イメージ=15で1コア余ってもったいない)

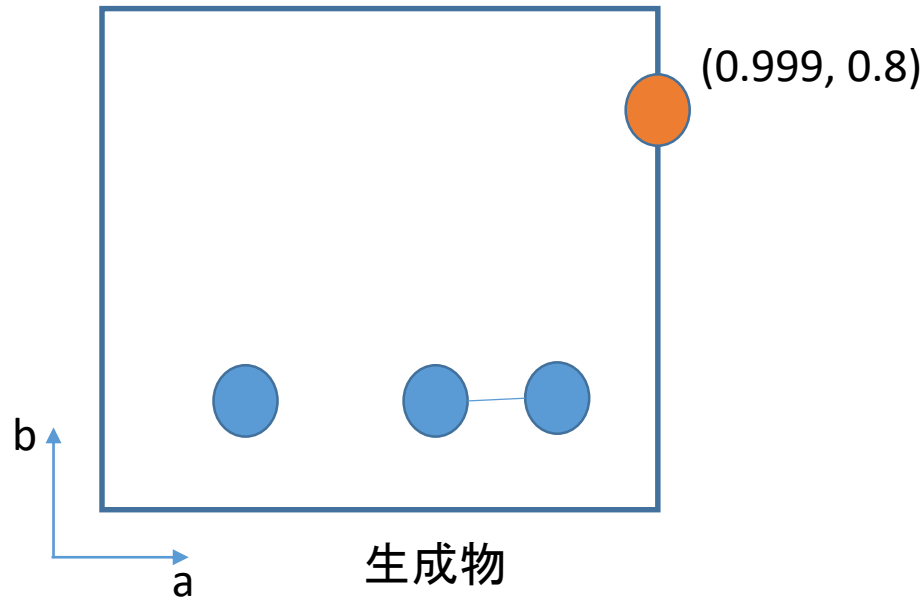
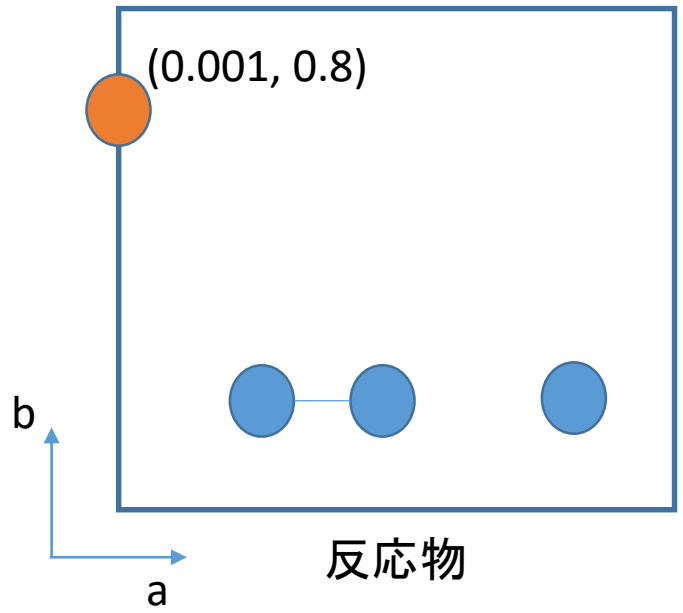


イメージ間の距離を
調整して個数が6(RC
とPC含む)
になるようにする

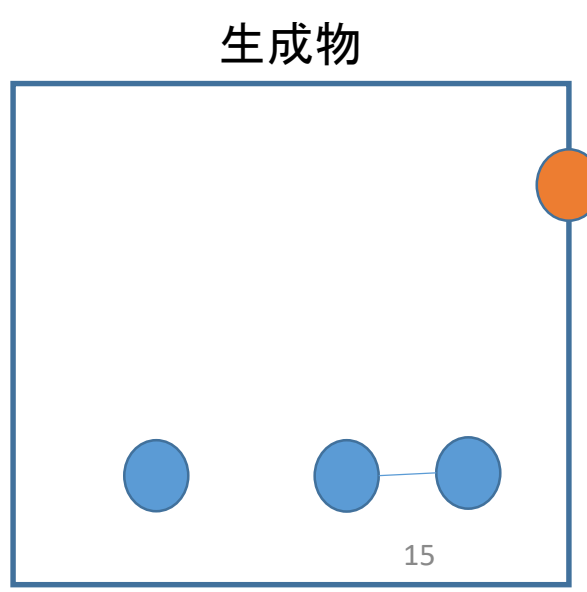
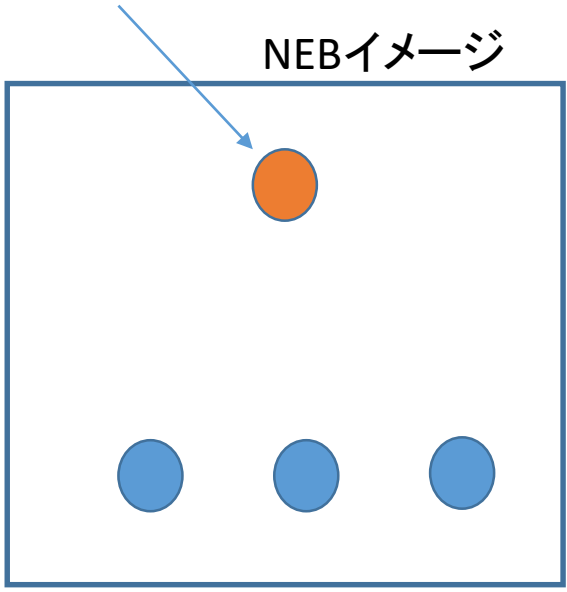
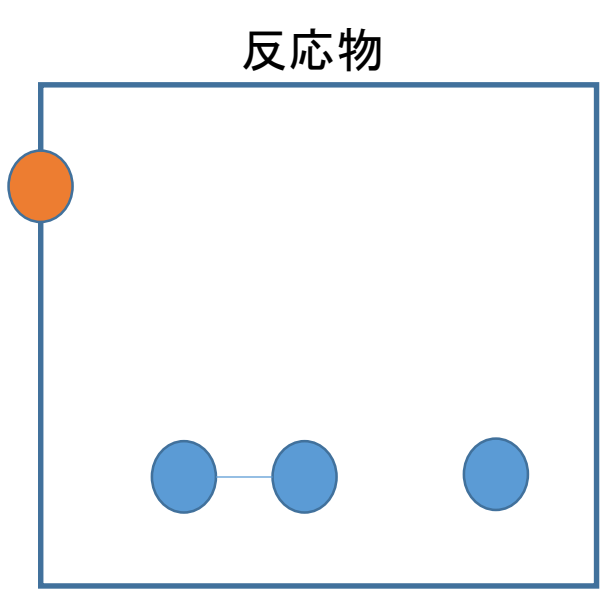
イメージ間の距離の
目安
0.6~1.2 Å 程度?

あとはcreateして、VASP scripterで同じように保存

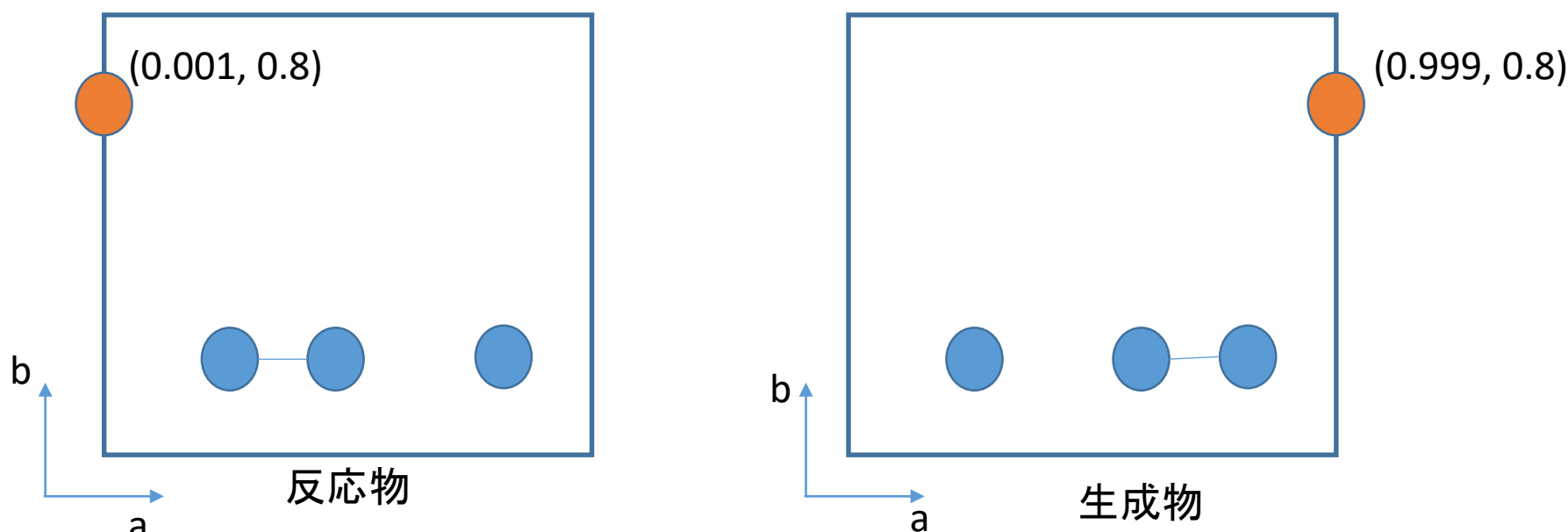
際にいる原子に要注意
反応物と生成物の距離が異様にデカいときがある



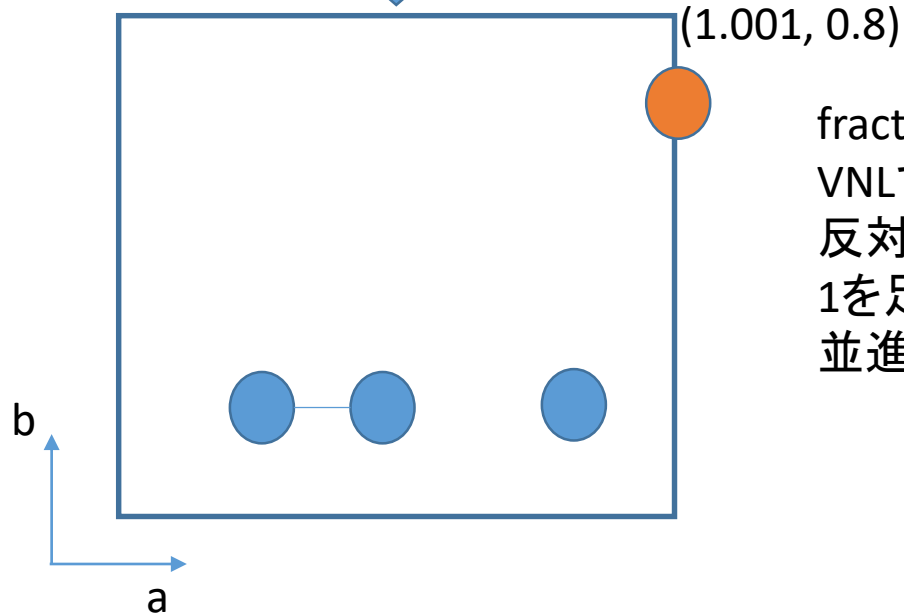
こいつが動くせい



解決策 まず、NEBをとにかく生成して大きく動いてる原子を見つける



↓ a軸方向に1足す



fractional座標なので1.001などないのだが、
VNLでは設定できる
反対側に現れる
1を足したり引いたりすることは
並進操作なので結晶構造は変化しない

問題の原子を見つけたら、マウスのカーソルを上に行くと番号が出る
Coordinate ToolsのCoordinate Listで座標をいじれる

The screenshot shows the Builder software interface. A 'Coordinate List' window is open, displaying a table of atomic coordinates. The table has columns for index (i), Element, and Cartesian coordinates (a, b, c). The elements are Carbon and Copper. Below the table, there are radio buttons for 'Cartesian' and 'Fractional' (selected), and checkboxes for 'Sync selection' and 'Selection only'. A 'Reorder' button is also present. The main interface shows a 3D view of a crystal structure and a sidebar with various tools, including 'Coordinate Tools'.

i	Element	a	b	c
0	Carbon	0.389525	0.289933	0.377638
1	Copper	0.866551	0.534139	0.293381
2	Copper	0.979391	0.0897113	0.195822
3	Copper	0.200984	0.534314	0.00047
4	Copper	0.756534	0.645424	0.09725
5	Copper	0.31055	0.756284	0.193874
6	Copper	0.528859	0.532773	0.298635
7	Copper	0.534314	0.867644	0.00047
8	Copper	0.641853	0.0914388	0.195364
9	Copper	0.529135	0.86704	0.291755

☐ Cartesian ☒ Fractional ☐ Sync selection ☐ Selection only

To display the atomic coordinates in Cartesian or fractional coordinates, check either **Cartesian** or **Fractional**. To synchronize selection with the 3D window, check **Sync selection**. If only selected atoms should be shown, check **Selection only**. To reorder the configuration using the current ordering, press **Reorder**.

Reorder

3D View: 25 FPS

Tools Sidebar:

- > Substitutional Alloy
- > Wulff Constructor
- Generic Alloy...
- Surface (Cleave)...
- > Bulk Tools
- > Coordinate Tools
 - > Center
 - > Custom Passivator
 - > Mirror
 - > Quick Optimizer
 - > Rotate
 - > Sort
 - > Transform by Expression
 - > Translate
 - Coordinate List...
 - Z-matrix...
- > Device Tools
- > Graphics
- > Miscellaneous
- > Selection Tools

Bottom Panel:

- Add
- Copy
- Delete
- CONTAR
- POSCAR
- NEB: CONTAR

手順⑨ NEBを流すディレクトリに行く

NEB用のINCARの例

/home/yuta/VASP/Cu_111_CH4/NEB

名前
↑
00
01
02
03
04
05
INCAR
KPOINTS
POTCAR

```
# Spin
ISPIN = 2

# Electronic loop controls:
ENCUT = 500
ALGO = Fast
EDIFF = 1E-5
NELM = 100
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.200000

# Relaxation control:
NSW = 500
POTIM = 0.500000
ISIF = 0
EDIFFG = -0.050000

# NEB
IMAGES = 4
SPRING = -5
LCLIMB = .TRUE.
IBRION = 1 # Quasi Newton

# Parallelization
NPAR = 4
LREAL = Auto
NSIM = 1
LPLANE = .TRUE.

# vdW correction
IVDW = 2

# Properties:
LCHARG = .FALSE.
LWAVE = .FALSE.
LELF = .FALSE.
LVTOT = .FALSE.
LVHAR = .FALSE.
```

イメージの数

spring constant

climbing NEB

CGはお勧めできない
(QNが良い)

16コアに4イメージを同時に流すので
 $16/4=4$ ということで4
この場合、4の約数なら何でもよい
1,2,4が可能

ひたすら待つ

vtst tool(Dropboxに置いてます)のnebef.plで途中経過を確認できる
(コンパイル等は不要です、ホームかどっかに置くだけでよい)

```
[yuta@usuki NEB]$ ls
00/ 01/ 02/ 03/ 04/ 05/ INCAR KPOINTS log POTCAR vasprun.xml
```

```
[yuta@usuki NEB]$ ~/bin/nebef.pl
```

0	0.041670	-165.643900	0.000000
1	0.048743	-165.479500	0.164400
2	0.031786	-164.163300	1.480600
3	0.038445	-164.620500	1.023400

← 紛らわしいが0が01 (00と05はRCとPC)

これが遷移状態

しかし、活性化エネルギーが
1.48eVという意味ではない

力

今、EDIFFGを0.05に設定しているのもう収束している

エネルギーの絶対値と相対値
(eV)

RCのエネルギーをOUTCARから読みだすと

-165.69952563 eV

この差から

活性化エネルギーは

1.54 eV = 36 kcal/mol

PCのエネルギーをOUTCARから読みだすと

-164.95035197 eV

構造はそれぞれのディレクトリ内の
CONTCARに入っている

反応熱は0.75 eV = 17 kcal/molの吸熱反応

どのくらい時間がかかったのか？

```
total      electrons  6.027424953316148E-010
total      electrons  6.027424953316148E-010
total      electrons  6.027424953316148E-010
total      electrons  6.027424953316148E-010
translations:      1      1      0
484 F= -.16570672E+03 E0= -.16564395E+03 d E =-.321946E-03 mag=  0.0000
BRION: g(F)=  0.992E-03 g(S)=  0.000E+00 retain N=  4 mean eig= 2.08
eig:  3.722  3.722  0.710  0.153
reached required accuracy - stopping structural energy minimisation
```

484回もかかった！

General timing and accounting informations for this job:

=====

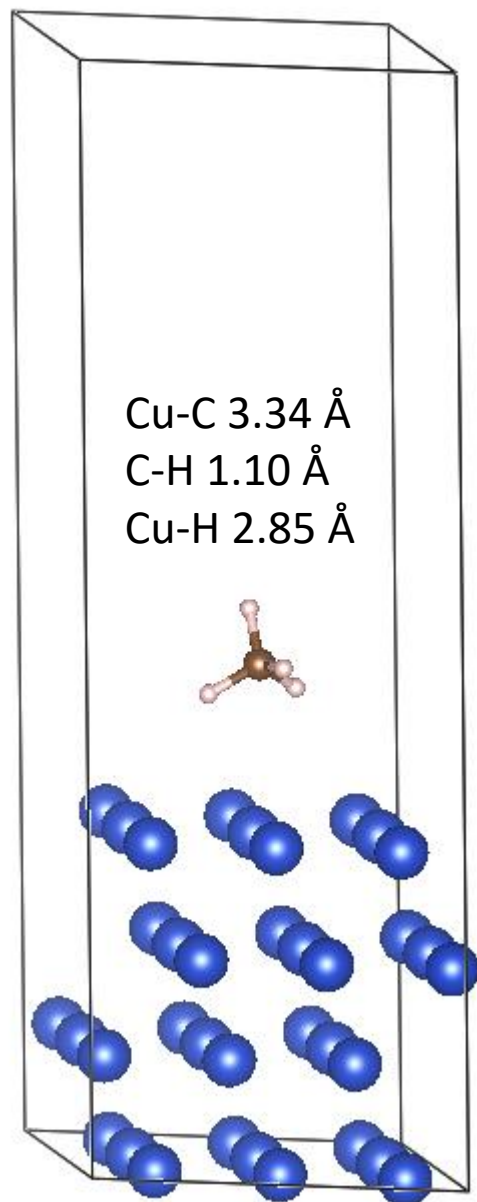
```
Total CPU time used (sec):  243738.734
      User time (sec):  243638.324
      System time (sec):    100.405
      Elapsed time (sec):  243613.795
```

約68時間(ほぼ3日)！

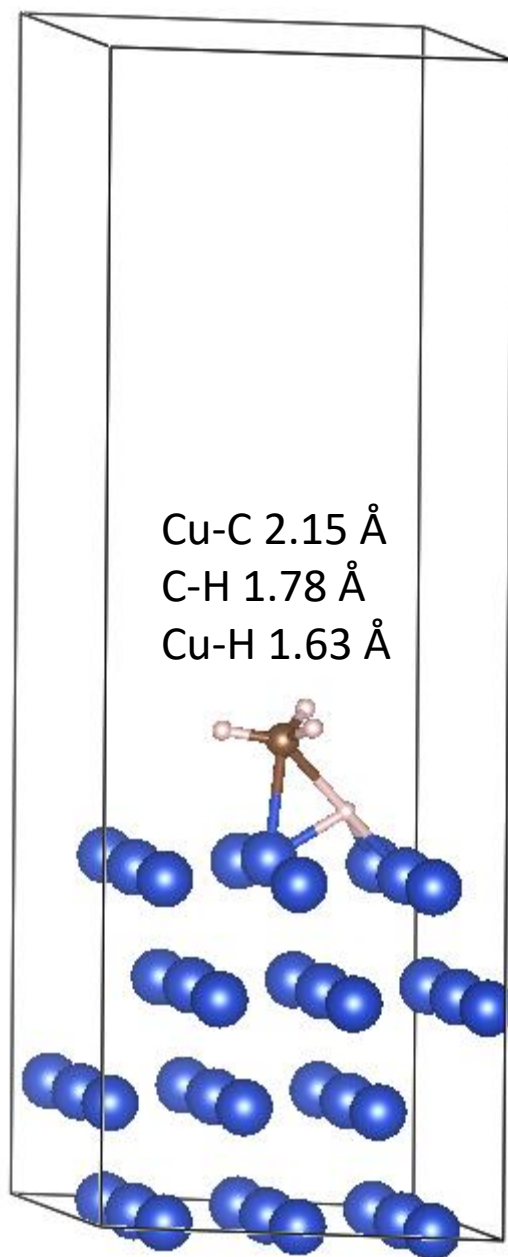
こんな単純な反応でさえこれだけ時間がかかる
いわんや複雑な反応においては

VASPは反応向きではない・・・

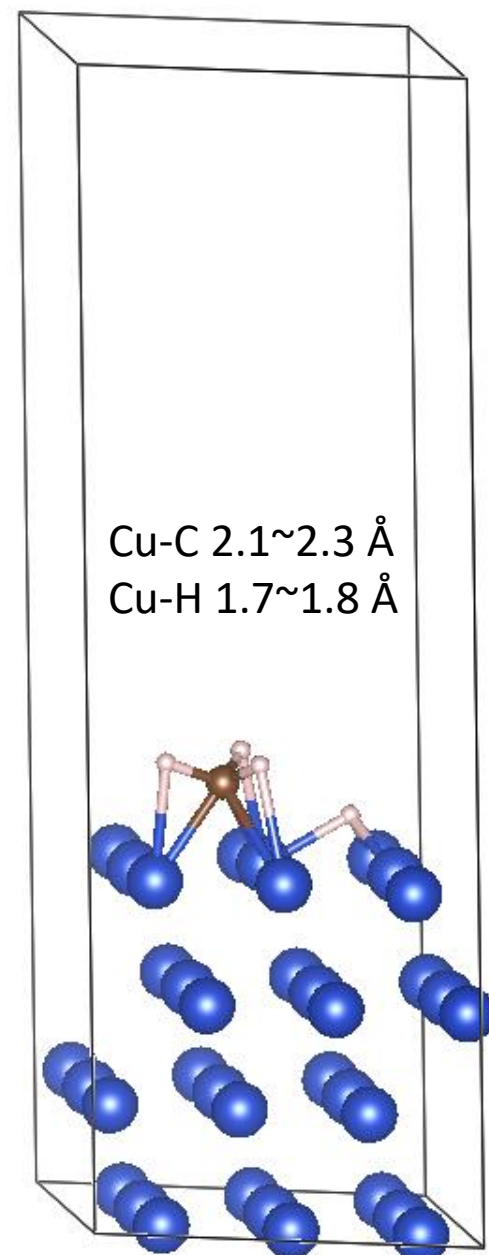
反応物



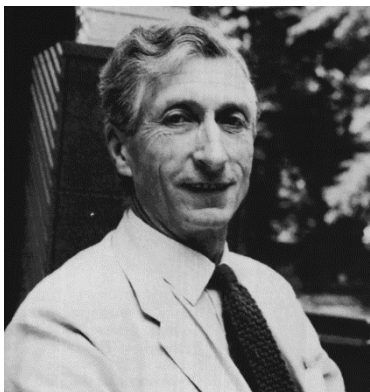
遷移状態



生成物



活性化エネルギーと遷移状態の構造を求めたらそれで終わりか？



Charles Coulson

“The role of quantum chemistry is to understand these concepts and show what are the essential features in chemical behavior”

“Give us insight, not numbers”

結局のところ、活性化エネルギーは高いか低いかだけ分かればよい、なぜ、高いのか？なぜ低いのか？が分かればそれは次の一步につながる
たった1つの表面から実に多くのことが学べる

36 kcal/molの活性化エネルギーについて全く落胆する必要はない

固体表面の計算における量子化学の意義

積み上げてきた。化学者の視点は、しばしば局所的であるが、結合やクラスターを扱うのに優れており、これらに関する文献や知識は特によく集積されている。そのため、研究している化合物に関連して、数百もの構造や分子を、すぐ思い浮かべることができる。分子はどんなもので、どのような性質をもっている、それはなぜかということについて、経験した実験や単純な理論を通して、多くの直感的な知識を得ている。できる限り極端な言い方をすれば、物理学者の友人は我々より分子や固体の電子構造の計算の仕方についてはよく知っているが、“理解すること”という言葉の認識にはいろいろあるにしても、我々化学者ほどには本質を理解していないことが多い。

精度を求めたら、物理学者には勝てない

(もちろん我々もGW計算をやろうと思えばできるのだが、やる必要がない。)

我々、化学者は“insight”で勝負しないといけない

VASPはそれを手助けしてくれる

電子状態解析エトセトラ(こっちの方が楽しい)

とりあえず1点計算

1 F= -.16424695E+03 E0= -.16416335E+03 d E =-.167186E+00 mag= 0.0000

スピンのなさそうなので今後はISPIN=1とする

COHP計算用のINCAR

```
# Spin
ISPIN = 1

# Electronic loop controls:
ENCUT = 500
ALGO = Fast
EDIFF = 1E-5
NELM = 100
ISMEAR = -5
SIGMA = 0.2000

# Relaxation control:
IBRION = 2 # Conjugate gradients
NSW = 0
POTIM = 0.500000
ISIF = 2
EDIFFG = -0.050000

# Parallelization
NPAR = 4
LREAL = Auto
NSIM = 1
LPLANE = .TRUE.

# vdW correction
IVDW = 2

# Properties:
LCHARG = .TRUE.
LWAVE = .TRUE.
LELF = .FALSE.
LVTOT = .FALSE.
LVHAR = .FALSE.

NEDOS = 1000
LORBIT = 12
ISYM = -1
# NBANDS = 552
```

電子密度と波動関数を書き出す

k点のサンプリングで対称性を入れない(すべての点を計算)

COHP計算用のプログラムの仕様

NBANDSは計算に使うバンドの数
(デフォルトだと空軌道の数が少ない、原子価軌道の数をもとに計算できるが、、、めんどくさい)

COHPの計算

lobster(フリー)をダウンロード

dropboxのtoolの中のbin.zipの中にまとめて置いてます(コンパイル不要)

Crystal Orbital Hamilton Populations:
The Official Reference Page

cohp.de

COHP Theory FAQ Publications Download



LOBSTER
Local-Orbital Basis Suite Towards
Electronic-Structure Reconstruction

Out now!

LOBSTER 2.1.0 is out, and you can get it [right here](#)! LOBSTER allows you to calculate projected COHP and COOP curves, and also reliable atom-projected DOS, *directly* based on plane-wave DFT output as given by the VASP or ABINIT packages.

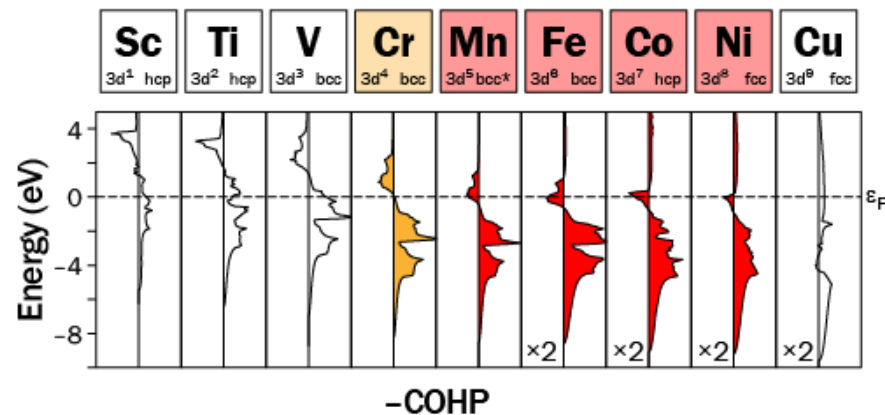
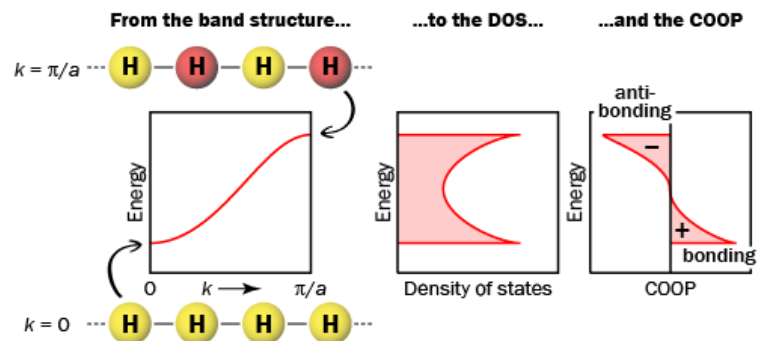
After downloading the package, please take a few minutes to read the instructions in the manual; everything is detailed there. We have also packed a few example files for an easy start. Should there be any questions or problems, do not hesitate to contact us via [mail \(at\) cohp \(dot\) de](mailto:mail(at)cohp(dot)de).

Current Version

Download (8 MB)
2.1.0 (Linux, Mac OS X, Windows) - 2016-09-09

RWTH Aachen
SSD @ RWTH Aachen

Imprint & Contact
Sitemap
Login



金属の磁性の問題を極めて美しい方法で説明
(Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 1560.)

lobsterinというファイルと同じディレクトリ内に置く

lobsterin(例)

```
COHPstartEnergy -30 エネルギー範囲(Fermi基準)  
COHPendEnergy 10
```

```
includeorbitals s p d 使う軌道の種類
```

```
!basisset bunge 基底関数の選択(pbevaspfit2015がお勧め、使わないやつは!でコメントアウト)  
!basisset koga
```

```
basisset pbevaspfit2015
```

```
cohpbetween atom 1 atom 26  
cohpbetween atom 1 atom 41  
cohpbetween atom 26 atom 41
```

Journal of
**COMPUTATIONAL
CHEMISTRY**

WWW.C-CHEM.ORG

SOFTWARE NEWS AND UPDATES

COHPを計算する原子ペア

POSCARをVESTAで開いて原子を選択すると
何番目か分かる

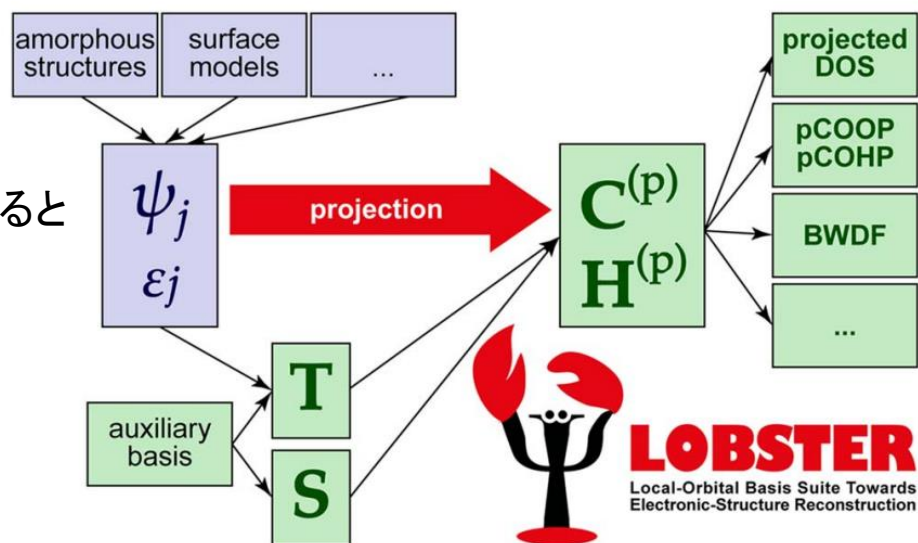


Figure 1. Overview of LOBSTER's functional principle: a quantum-chemical system, characterized by its one-electron (Bloch) wavefunctions ψ_j and the according eigenvalues ϵ_j (band energies), has been brought to self-consistency using some plane-wave DFT program. A local auxiliary basis is then selected to determine the overlap matrix S and the transfer matrix T between the delocalized and localized representations. From those, the projected coefficient and Hamiltonian matrices $C^{(p)}$ and $H^{(p)}$, respectively, are accessible, which allow for various bond-analytic tools. The LOBSTER logo is copyrighted by the Chair of Solid-State and Quantum Chemistry at RWTH Aachen University.

私の場合パスが通っているのでlobster-2.1.0と打つだけ

```
[yuta@usuki lobster]$ lobster-2.1.0
LOBSTER v2.1.0 (g++ 5.4.0)
Copyright (C) 2016 by Chair of Solid-State and Quantum Chemistry, RWTH Aachen.
All rights reserved. Contributions by S. Maintz, V. L. Deringer, M. Esser,
A. L. Tchougreeff and R. Dronskowski
starting on host usuki on 2016-11-20 at 18:23:36 JST using 16 threads
detecting used PAW program... VASP
initializing PW system...
initializing Augmentations...
initializing LCAO system...
setting up local basis functions...
  C (pbeVaspFit2015) 2s 2p_y 2p_z 2p_x
  H (pbeVaspFit2015) 1s
  Cu (pbeVaspFit2015) 4s 4p_y 4p_z 4p_x 3d_xy 3d_yz 3d_z^2 3d_xz 3d_x^2-y^2
WARNING: You are employing too few bands in your PAW calculation. To reconstruct
WARNING: the Hamilton matrix in the local basis, you need to use at least
WARNING: 332 bands. pCOHP analyses will be disabled. Please check the manual!
setting up CO interactions... found 3 interactions.
projecting...
0% 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
*****

calculating overlaps...
post-processing projection...
abs. total spilling: 3.55%
abs. charge spilling: 1.15%

calculating pDOS...
writing DOSCAR.lobster...
writing COOPCAR.lobster and ICOOPLIST.lobster...
finished in 0 h 1 min 53 s 373 ms of wall time
          0 h 25 min 39 s 900 ms of user time
          0 h 3 min 11 s 120 ms of sys time
[yuta@usuki lobster]$
```

バンドの数が足りない！と文句言ってる
NBANDS = 332として再度一点計算
(先ほどのWAVECARがあるので
そんなに時間はかからない)

```

[yuta@usuki lobster]$ lobster-2.1.0
LOBSTER v2.1.0 (g++ 5.4.0)
Copyright (C) 2016 by Chair of Solid-State and Quantum Chemistry, RWTH Aachen.
All rights reserved. Contributions by S. Maintz, V. L. Deringer, M. Esser,
A. L. Tchougreeff and R. Dronskowski
starting on host usuki on 2016-11-20 at 18:54:25 JST using 16 threads
detecting used PAW program... VASP
initializing PW system...
initializing Augmentations...
initializing LCAO system...
setting up local basis functions...
  C (pbeVaspFit2015) 2s 2p_y 2p_z 2p_x
  H (pbeVaspFit2015) 1s
Cu (pbeVaspFit2015) 4s 4p_y 4p_z 4p_x 3d_xy 3d_yz 3d_z^2 3d_xz 3d_x^2-y^2
setting up CO interactions... found 3 interactions.
projecting...
0%  10  20  30  40  50  60  70  80  90 100%
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
*****
calculating overlaps...
post-processing projection...
WARNING: 7 of 9 k-points could not be orthonormalized with an accuracy of 1.0E-5.
WARNING: Generally, this is not a critical error. But to help you analyze it,
WARNING: I dumped the band overlap matrices to the file bandOverlaps.lobster.
WARNING: Please check how much they deviate from the identity matrix and decide to
WARNING: use your results only, if you are sure that this is ok.

```

```

abs. total spilling: 20.50%
abs. charge spilling:  1.15%

```

この数字はどうでもいい

```

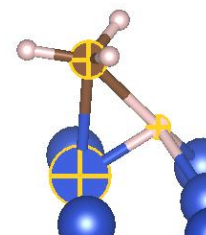
calculating pDOS...
writing DOSCAR.lobster...
writing COOPCAR.lobster and ICOOPLIST.lobster...
calculating pCOHPs...
writing COHPCAR.lobster and ICOHPLIST.lobster...
finished in 0 h  2 min 29 s 756 ms of wall time
           0 h 30 min 15 s 190 ms of user time
           0 h  7 min  4 s 790 ms of sys time

```

この数字が重要(この場合、 $100 - 1.15 = 98.85\%$ の波動関数を射影できている)許容範囲

XX.lobsterがlobsterによって生成されたファイル(wxdragonで見る)

着目している結合



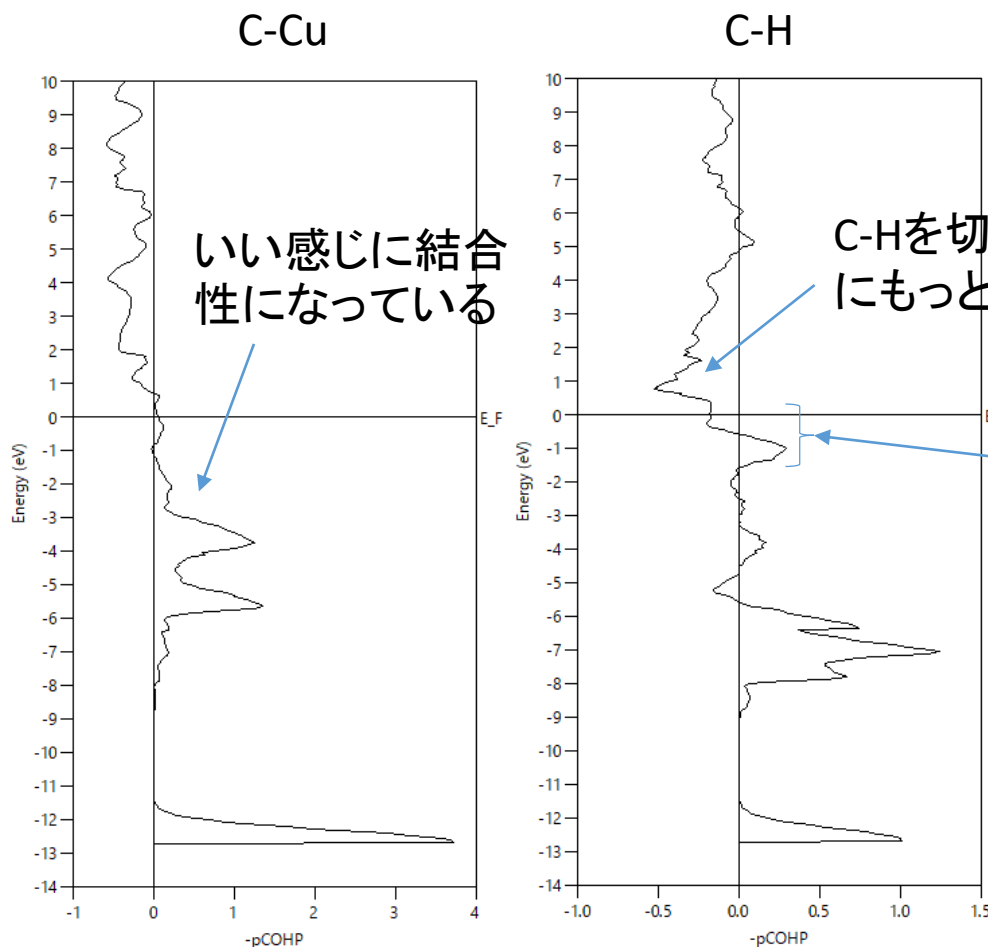
COOPでは+が結合性(重なり積分)

COHPでは-が結合性(ハミルトニアン)

ハミルトニアンと重なり積分では符号が反対

wxdragonは賢いのですでにマイナス倍したCOHPを出してくれる

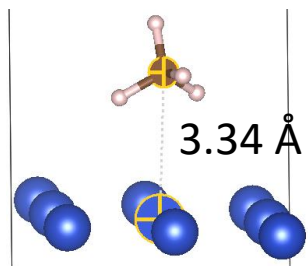
- bandOverlaps.lobster
- CHG
- CHGCAR
- COHPCAR.lobster
- CONTCAR
- COOPCAR.lobster
- DOSCAR
- DOSCAR.lobster
- EIGENVAL
- IBZKPT
- ICOHPLIST.lobster
- ICOOPLIST.lobster
- INCAR
- INCAR_
- KPOINTS
- lobsterin
- lobsterout
- log
- OSZICAR
- OUTCAR
- PCDAT
- POSCAR
- POTCAR
- PROCAR
- REPORT
- vasprun.xml
- WAVECAR
- XDATCAR



依然として結合性が強く
反結合性は弱い
(これが高い活性化エネルギーの原因か?)

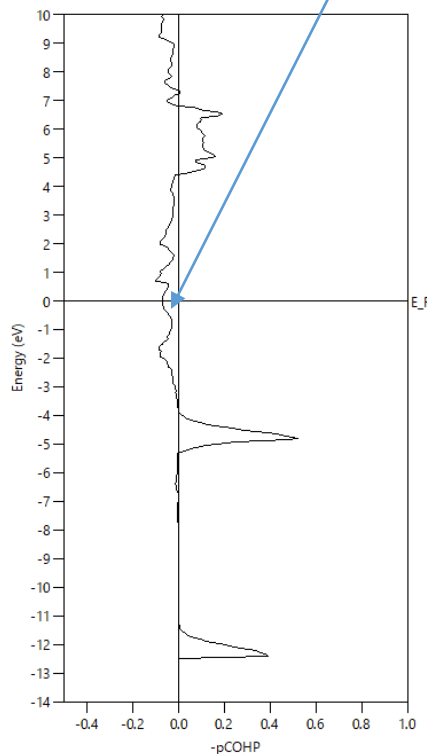
RCではどうか気になる

基本フェルミ準位近傍を見る。Walsh図でHOMOに着目するのと同じ。



3.34 Å

C-Cu



反結合的に見えるが
目盛りに注意すれば、
むしろ非結合的である
遠いから当然

戦略1: 反結合領域にいかにか電子を入れるか

戦略2: 結合領域の電子をいかに抜くか

C-H

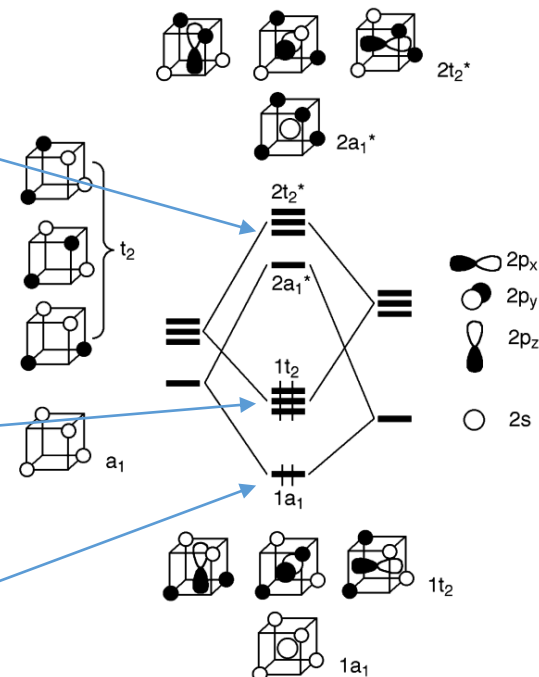
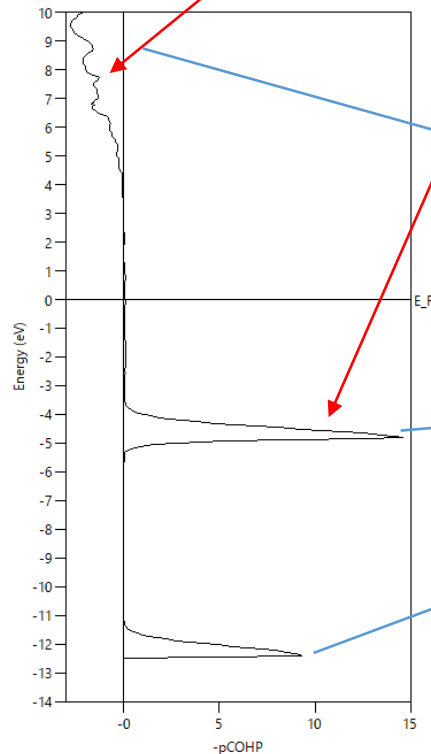
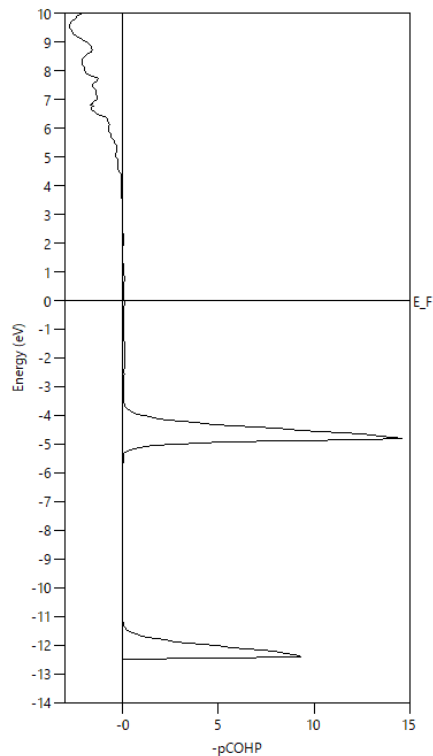


FIGURE 2. Fragment molecular orbital analysis of methane.

Cu(111)面はフェルミ準位が結合性と反結合性のちょうど中間にあり、帯に短し、たすきに長し
(他の金属ではどうなっているんだろう?)

そう言えば、こんなことをやると5月に宣言したような・・・²⁹



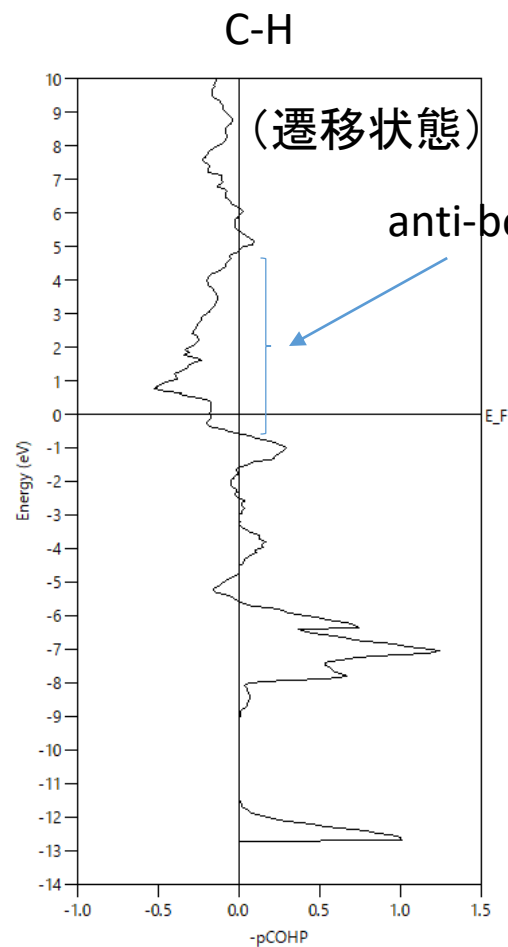
疑問

なぜ反結合性のピークはブロードで、結合性のピークはシャープなんだろう？

DOSのピークの物理的意味

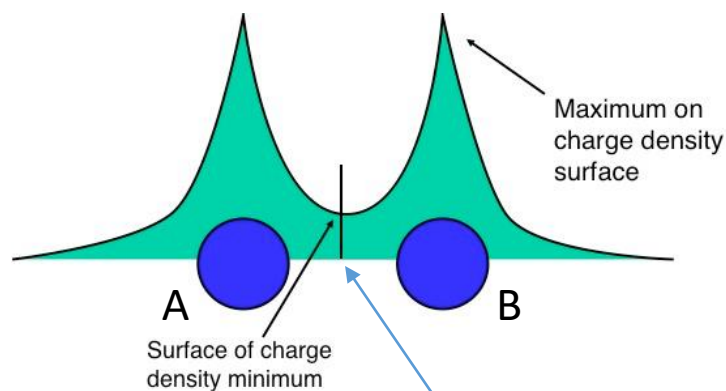
相互作用の強さ、状態の寿命(不確定性原理 $\Delta E \Delta t \sim \hbar/2$)などが関係している？

で、銅はどちらの戦略をとったか？



では、どのくらい電子がメタンに移動したのか？

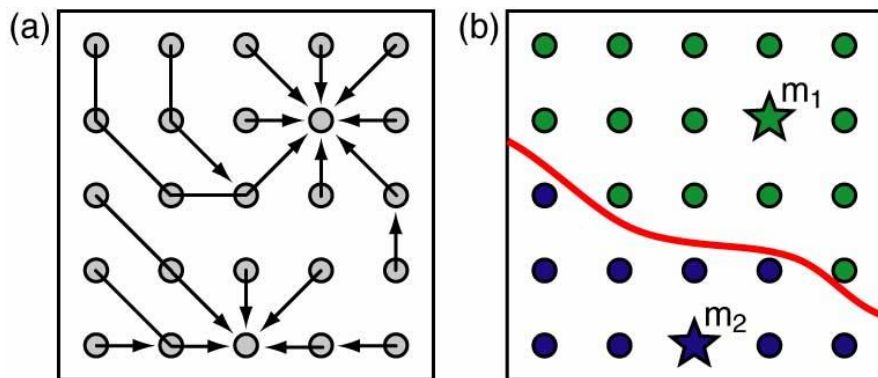
どのようにして分子を原子に分けるか？



電子密度が最小になるところで垂直な面を切ってやる

ここより左は原子Aの電子、右側は原子Bの電子

実際的には



実際にはグリッドを切って各点での電子密度が分かっている。これを”steepest ascent”(最急上昇法？)で求めていく。

原子核上で電子密度は最大になるので、最終的にはどこかの原子核上にたどり着く

擬ポテンシャル使って、原子価電子しか計算してないけど、大丈夫？

PAW法は内殻の電子密度を計算できる

基本今までと同じ

```
# Spin
ISPIN = 1

# Electronic loop controls:
ENCUT = 500
ALGO = Fast
EDIFF = 1E-5
NELM = 100
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.200000

# Relaxation control:
IBRION = 2    # Conjugate gradients
NSW = 0
POTIM = 0.500000
ISIF = 2
EDIFFG = -0.050000

# Parallelization
NPAR = 4
LREAL = Auto
NSIM = 1
LPLANE = .TRUE.

# vdW correction
IVDW = 2

# Properties:
LCHARG = .TRUE.
LAECHG = .TRUE.
LWAVE = .TRUE.
LELF = .FALSE.
LVTOT = .FALSE.
LVHAR = .FALSE.
```

初登場

内殻の電子密度を書き出させる

電子密度を知りたいので当然TRUE

以下が出力される

AECCAR0: 内殻電子密度

AECCAR2: 価電子密度

以下のvtst tool(binの中に入ってる)で合算

chgsum.pl AECCAR0 AECCAR2

CHGCAR_sum: 全電子密度が生成

```
[yuta@usuki TS]$ ls
AECCARO AECCAR1 AECCAR2 CHG CHGCAR CHGCAR_sum CONTCAR DOSCAR EIGENVAL
[yuta@usuki TS]$ bader CHGCAR -ref CHGCAR_sum ← bader chargeを計算する(vtst toolにパスを通しておく)
```

```
GRID BASED BADER ANALYSIS (Version 0.28a 07/12/12)
```

```
OPEN ... CHGCAR
VASP-STYLE INPUT FILE
VASP5 format
Density-grid 84 x 84 x 240
CLOSE ... CHGCAR
```

```
RUN TIME: 0.58 SECONDS
```

```
OPEN ... CHGCAR_sum
VASP-STYLE INPUT FILE
VASP5 format
Density-grid 84 x 84 x 240
CLOSE ... CHGCAR_sum
```

```
RUN TIME: 0.60 SECONDS
```

```
CALCULATING BADER CHARGE DISTRIBUTION
      0 10 25 50 75 100
PERCENT DONE: *****
```

```
REFINING AUTOMATICALLY
ITERATION: 1
EDGE POINTS: 629598
REASSIGNED POINTS: 27295
ITERATION: 2
CHECKED POINTS: 314403
REASSIGNED POINTS: 6
ITERATION: 3
CHECKED POINTS: 77
REASSIGNED POINTS: 0
```

ACF.datに結果が出る (価電子数で出る)

#	X	Y	Z	CHARGE	MIN DIST	ATOMIC VOL
1	4.0206	-0.2836	8.5454	4.3167	0.5057	35.0513
2	2.6920	-2.2075	6.1506	11.0248	1.1180	18.9104
3	4.0158	4.3392	0.0093	11.0277	1.1167	40.7749
4	4.0158	-4.3392	0.0092	11.0273	1.1166	40.9440
5	4.0158	0.0000	0.0092	11.0180	1.1167	39.7668
6	5.2404	-3.6269	4.1051	10.9823	1.0968	11.2030
7	3.9723	4.3159	6.1877	11.0337	1.1167	30.1495
8	1.5105	0.0000	0.0092	11.0286	1.1167	39.6075
9	2.7600	0.6955	4.1546	10.9823	1.0979	11.3300
10	1.4481	-0.0205	6.1670	11.0375	1.1129	20.9822
11	5.2684	3.6160	2.0541	10.9719	1.0866	11.0644
12	1.5105	1.4465	2.0540	10.9719	1.0865	11.1267
13	1.4833	-1.4572	4.1023	10.9724	1.0990	11.1200
14	3.9652	-4.3586	6.1735	11.0409	1.1184	27.8885
15	2.7632	-2.1696	0.0092	11.0265	1.1167	36.5142
16	2.7631	-0.7232	2.0540	10.9766	1.0865	11.1267
17	3.9884	-1.4476	4.1279	10.9899	1.1021	11.3447
18	6.4867	-0.0265	6.1916	10.9657	1.0110	19.2548
19	4.0158	-2.8928	2.0540	10.9781	1.0866	11.1084
20	4.0158	5.7856	2.0542	10.9758	1.0866	11.0748
21	5.2383	-2.2044	6.1833	10.9547	0.9454	18.4971
22	3.9849	-5.7999	4.1028	10.9880	1.1005	11.2250
23	2.7632	2.1696	0.0092	11.0273	1.1167	40.2370
24	5.2685	-0.7232	2.0541	10.9781	1.0866	11.1169
25	3.9871	2.8768	4.1061	10.9799	1.1046	11.1755
26	3.9444	-0.0218	6.4127	10.8385	0.9331	12.3827
27	5.2684	2.1696	0.0092	11.0278	1.1167	39.4243
28	2.7632	3.6161	2.0541	10.9741	1.0867	11.0742
29	2.7377	-3.6317	4.0993	10.9688	1.0809	11.1053
30	6.5210	0.0000	0.0093	11.0277	1.1166	39.4359
31	4.0158	1.4465	2.0540	10.9727	1.0866	11.1145
32	5.2280	0.7017	4.1336	10.9775	1.1073	11.3099
33	2.7118	2.1566	6.1752	11.0412	1.1072	22.1288
34	5.2684	-2.1696	0.0092	11.0275	1.1166	40.1442
35	6.5211	1.4464	2.0541	10.9735	1.0866	11.0895
36	6.4925	-1.4586	4.1031	10.9830	1.1047	11.1994
37	5.2193	2.1656	6.1674	11.0240	1.1079	22.4714
38	4.9132	0.0992	9.0489	0.9632	0.3077	107.8324
39	3.8059	-1.3151	8.8379	0.9389	0.2360	85.4783
40	3.1610	0.3719	8.7221	0.8962	0.2789	49.7529
41	5.1558	-0.7211	7.2433	1.0893	0.4998	5.4519

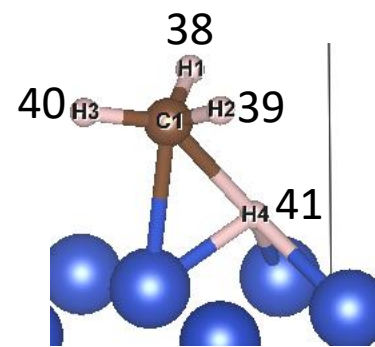
VACUUM CHARGE: 0.0000
VACUUM VOLUME: 0.0000
NUMBER OF ELECTRONS: 404.0000

C (-0.32)

Cu

H

+0.04
+0.06
+0.10
-0.09



CH₄全体としては
-0.21
COHPの解析とよく一致

Hirshfeld charge (TSの分散力補正に必要なので、TSを入れると自動で計算される)

Electronic structure based methods

Weighted distributing

- Distribute $n(\mathbf{r})$ according to atomic weights $w_\alpha(\mathbf{r})$

- $n_\alpha(\mathbf{r}) = w_\alpha(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$

- weights are normalized: $\sum_{\alpha} w_\alpha(\mathbf{r}) = 1$

- fuzzy boundaries (if w_α are not truncated)

- $q_\alpha = Z_\alpha - \int w_\alpha(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r$

- Simple Gaussian $w_\alpha(\mathbf{r}) \propto e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\alpha,o}|^2/r_{\alpha,o}^2}$

- $r_{\alpha,o}$ = covalence, ionic, vdW, ... radius

- Hirshfeld $w_\alpha(\mathbf{r}) \propto n_\alpha^o(\mathbf{r})$

- $q_\alpha = \int (n_\alpha^o - w_\alpha n) d^3r = \int n_\alpha^o (1 - \frac{n(\mathbf{r})}{\sum n_\alpha^o}) d^3r$

- Non-interacting atoms are important:

- either atomic radius or electronic density

全電子密度

原子の状態での電子密度

(分子の中ですべての原子が他の原子とあたかも相互作用せずに独立して存在しているとしたときの電子密度の分布をもとに全電子密度を重みづけ)

OUTCARより

Hirshfeld charges:

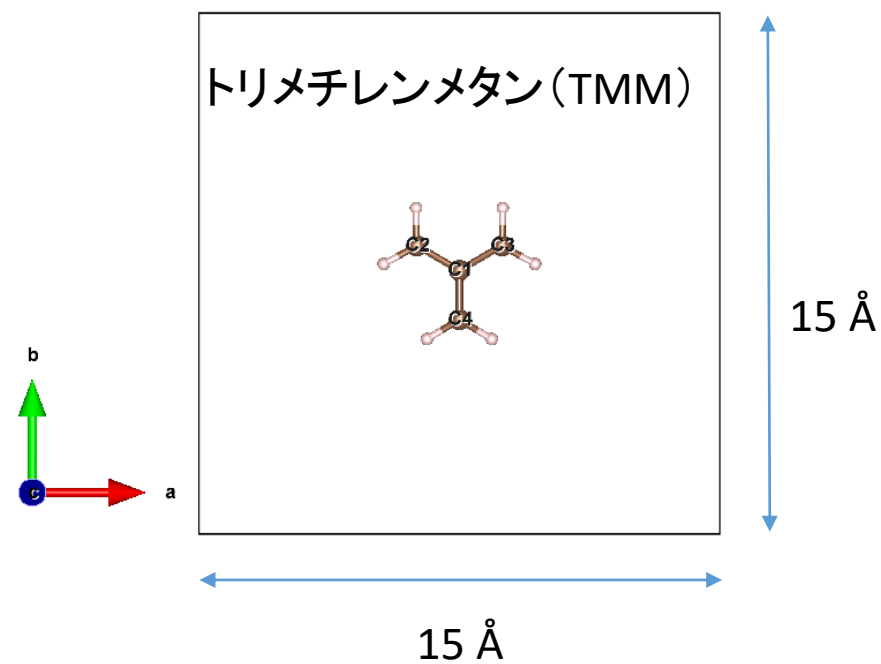
	ion	q(e)

1	C	-0.166
2	Cu	0.006
3	Cu	-0.008
4	Cu	-0.007
5	Cu	-0.001
6	Cu	0.005
7	Cu	-0.010
8	Cu	-0.008
9	Cu	0.004
10	Cu	-0.003
11	Cu	0.005
12	Cu	0.007
13	Cu	0.005
14	Cu	-0.014
15	Cu	-0.007
16	Cu	0.004
17	Cu	0.003
18	Cu	0.025
19	Cu	0.005
20	Cu	0.005
21	Cu	0.029
22	Cu	0.005
23	Cu	-0.008
24	Cu	0.004
25	Cu	0.005
26	Cu	0.084
27	Cu	-0.008
28	Cu	0.005
29	Cu	0.005
30	Cu	-0.008
31	Cu	0.005
32	Cu	0.003
33	Cu	-0.005
34	Cu	-0.007
35	Cu	0.005
36	Cu	0.005
37	Cu	-0.001
38	H	0.037
39	H	0.030
40	H	0.027
41	H	-0.062

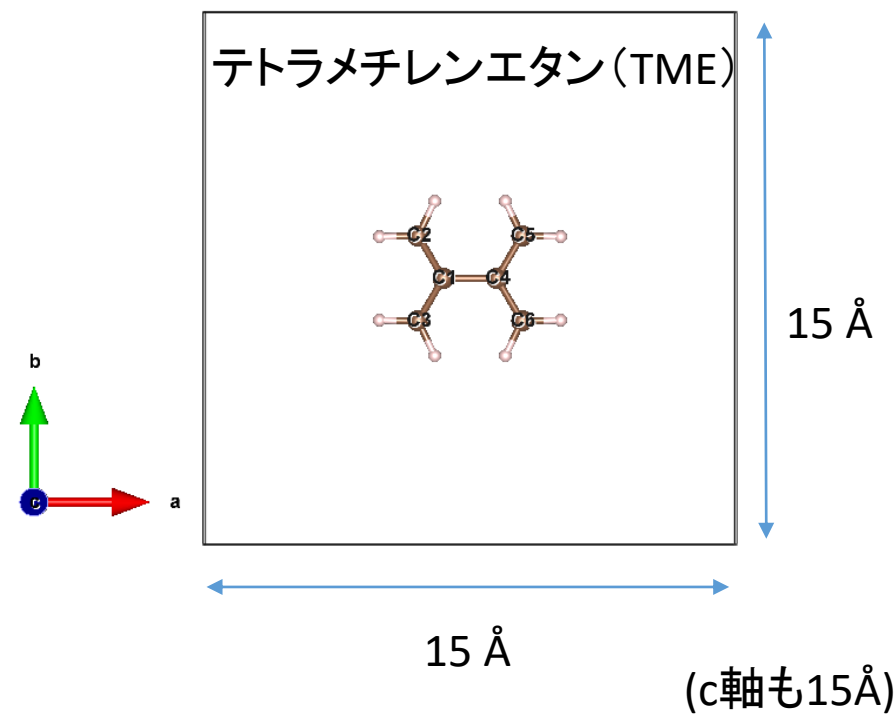
CH₄全体としては
-0.13 (Baderと定性的に一致)

スピン密度の計算(ジラジカルを例に)

non-disjoint型ジラジカル(triplet)



disjoint型ジラジカル(singlet)



- 1. 両方ともhigh spinでopt(ISPIN = 2)にすれば自動的にhigh spinになる
- 2. TMMはそのまま、TMEはMAGMOMでsingletになるような初期スピンを設定

INCARの例 (TME用)

```
# Spin
ISPIN = 2
MAGMOM = 1 -1 -1 -1 1 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0

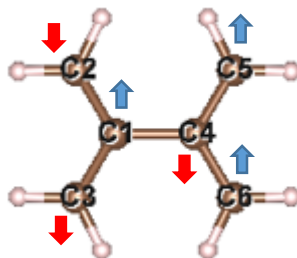
# Electronic loop controls:
ENCUT = 500
ALGO = Fast
EDIFF = 1E-5
NELM = 100
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.200000

# Relaxation control:
IBRION = 2 # Conjugate gradients
NSW = 300
POTIM = 0.500000
ISIF = 2
EDIFFG = -0.050000

# Parallelization
NPAR = 4
LREAL = Auto
NSIM = 1
LPLANE = .TRUE.

# vdW correction
IVDW = 2

# Properties:
LCHARG = .TRUE.
LAECHG = .TRUE.
LWAVE = .TRUE.
LELF = .FALSE.
LVTOT = .FALSE.
LVHAR = .FALSE.
```



炭素原子間のスピンの向きは反対
交換相互作用 $J < 0$ だから

$$H^{AB} = -\sum_{ij} J_{ij}^{AB} S_i^A \cdot S_j^B$$

(ハイゼンベルグ模型)

logで強磁性か反強磁性か確認できる

TME

```
translations:      0      0      0
1 F= -.80149290E+02 E0= -.80149290E+02 d E =-.613688E-08 mag= -0.0000
writing wavefunctions
```

TMM

```
translations:      0      0      0
1 F= -.55245804E+02 E0= -.55245804E+02 d E =-.176809E-10 mag= 2.0000
writing wavefunctions
augmentation electrons 0.514626331385046
```

CHGCARには α 電子と β 電子の密度が入っているので、それらを分割

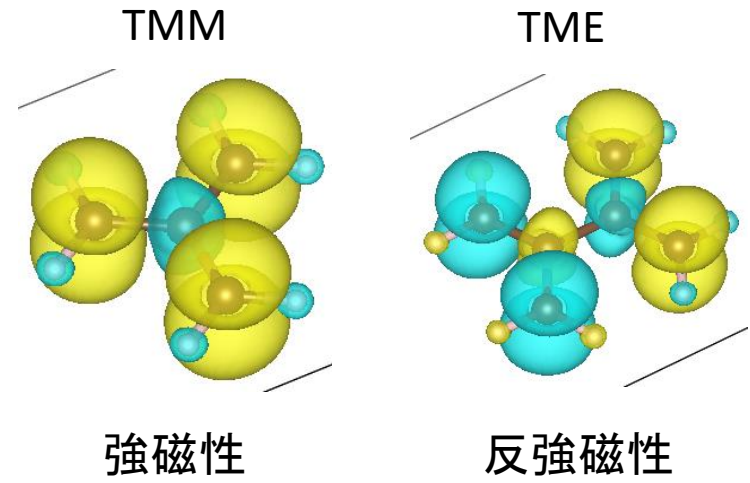
```
[yuta@usuki TMM]$ chgsplit.pl CHGCAR
Atoms in file: 10
Points in total charge density: 4741632
Points in magnetization density: 4741632
```

CHGCAR_magとCHGCAR_totというファイルが生成(VESTAで開ける)

↑
スピン密度
($\rho_\alpha - \rho_\beta$)

↑
全電子密度
($\rho_\alpha + \rho_\beta$)

スピン密度



ハイゼンベルグ模型がよく成り立っていることが分かる

Baderのスピ密度解析

```
[yuta@usuki TME]$ chgsum.pl AECCAR0 AECCAR2
Atoms in file1: 14, Atoms in file2: 14
Points in file1: 4741632, Points in file2: 4741632
```

内殻電子と原子価電子を合算

```
[yuta@usuki TME]$ bader CHGCAR_mag -ref CHGCAR_sum
```

←Baderスピ密度計算

GRID BASED BADER ANALYSIS (Version 0.28a 07/12/12)

```
OPEN ... CHGCAR_mag
VACUUM CHARGE: 0.0000
VACUUM VOLUME: 0.0000
NUMBER OF ELECTRONS: 2.0000
```

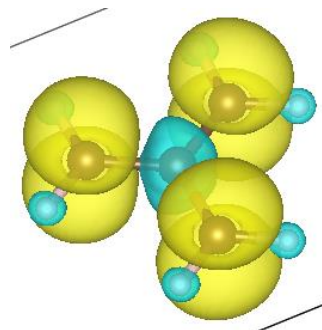
電荷と同じ書式で出力 (ACF.dat)

TMM

#	X	Y	Z	CHARGE
1	7.5000	7.5922	7.5000	-0.0853
2	6.2733	8.3007	7.5000	0.6789
3	8.7267	8.3007	7.5000	0.6789
4	7.5000	6.1757	7.5000	0.6809
5	5.3201	7.7738	7.5000	0.0069
6	9.6799	7.7738	7.5000	0.0069
7	8.4331	5.6133	7.5000	0.0076
8	6.5669	5.6133	7.5000	0.0076
9	8.7471	9.3899	7.5000	0.0087
10	6.2529	9.3899	7.5000	0.0087

VACUUM CHARGE: 0.0000
VACUUM VOLUME: 0.0000
NUMBER OF ELECTRONS: 2.0000

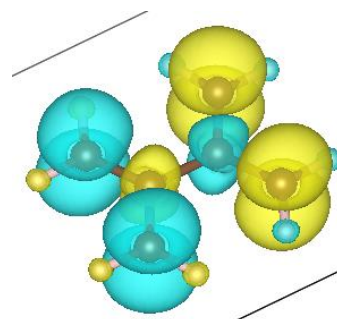
←磁気モーメント
あるいはスピンの数



TME

#	X	Y	Z	CHARGE
1	6.7425	7.5000	7.5000	0.0904
2	6.0301	8.6973	7.5000	-0.5206
3	6.0301	6.3027	7.5000	-0.5206
4	8.2575	7.5000	7.5000	-0.0904
5	8.9699	8.6973	7.5000	0.5206
6	8.9699	6.3027	7.5000	0.5206
7	6.5028	9.6761	7.5000	-0.0065
8	6.5028	5.3239	7.5000	-0.0065
9	4.9405	6.3218	7.5000	-0.0033
10	4.9405	8.6782	7.5000	-0.0033
11	8.4972	9.6761	7.5000	0.0065
12	8.4972	5.3239	7.5000	0.0065
13	10.0595	8.6782	7.5000	0.0033
14	10.0595	6.3218	7.5000	0.0033

VACUUM CHARGE: 0.0000
VACUUM VOLUME: 0.0000
NUMBER OF ELECTRONS: 0.0000



差電子密度解析

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B$$

表面+吸着分子 表面のみ 吸着分子のみ

CH4
Cu
CHG
CHGCAR
CONTCAR
DOSCAR
EIGENVAL
ELFCAR
IBZKPT
INCAR
KPOINTS
log
OSZICAR
OUTCAR
PCDAT
POSCAR
POTCAR
REPORT
vasprun.xml
WAVECAR
XDATCAR

吸着分子、表面のみのサブディレクトリを作ってその中にINCAR, KPOINTS, POSCARをコピー

コピーされたPOSCARでは、表面あるいは吸着分子を消去
それに合わせてPOTCARも作り直す(catを使う)

Cu(111)+CH₄の計算
一点計算してCHGCARを出力させる

/CH4内でのPOSCAR(Cuをきれいさっぱり消した)

```

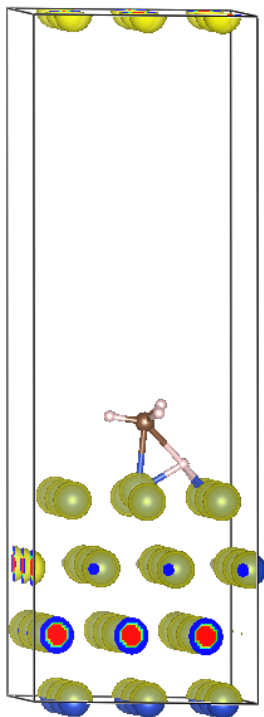
C      H
1.0000000000000000
3.7578999999999998 -6.5088737297629997 0.0000000000000000
3.7578999999999998 6.5088737297629997 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 21.1366000000000014
C      H      4
1      4
Selective dynamics
Direct
0.5567382575409354 0.5131727486893709 0.4042960594816805 T T T
0.6460941467924854 0.6613387312684367 0.4281126351126474 T T T
0.6074077308846881 0.4053602498891493 0.4181316694692754 T T T
0.3920060994929031 0.4491505050107989 0.4126559737150828 T T T
0.7413957931610042 0.6306029142707033 0.3426900190512043 T T T
    
```

元素が複雑でどれが吸着分子でどれが表面か分からない場合はVNLでやる

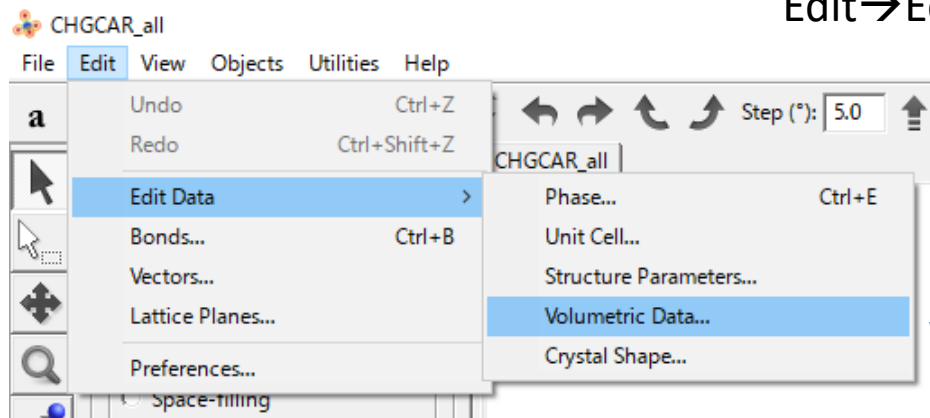
それぞれのCHGCARの名前を変更

例えば、CHGCAR_all.vasp, CHGCAR_CH4.vasp, CHGCAR_Cu.vaspなど

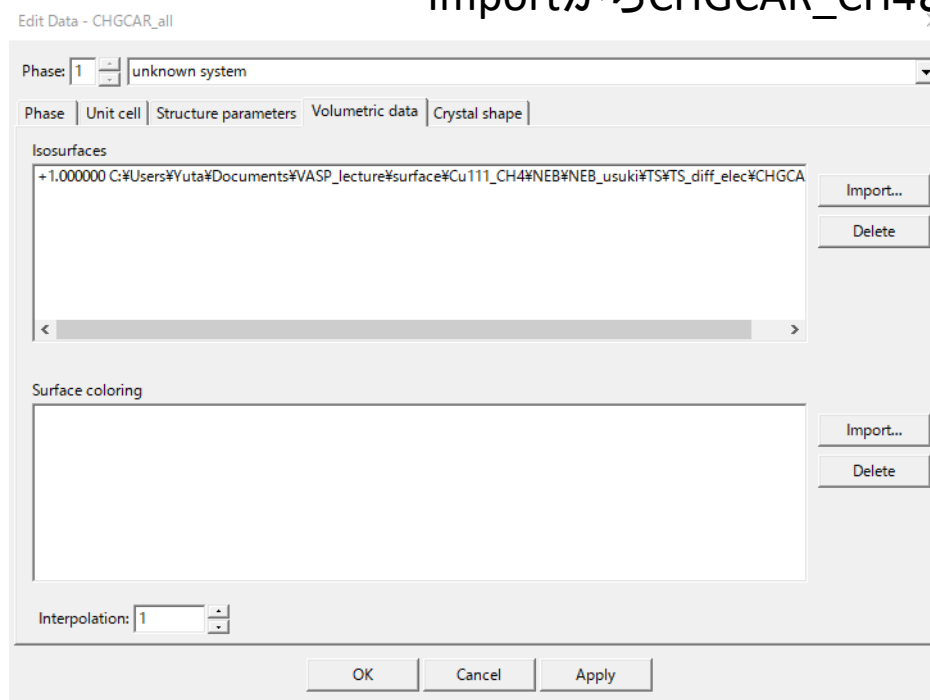
CHGCAR_all

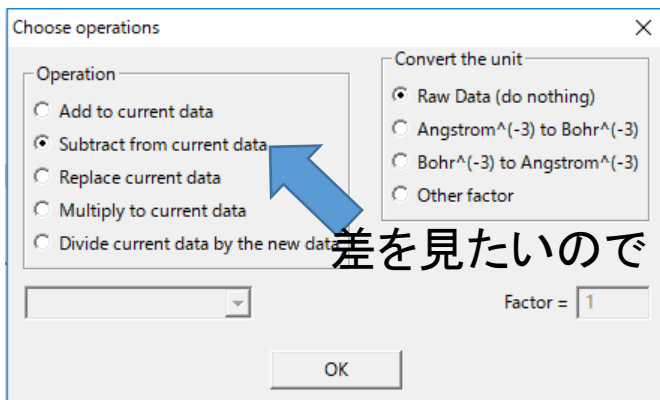


Edit→Edit Data→Volumetric Data

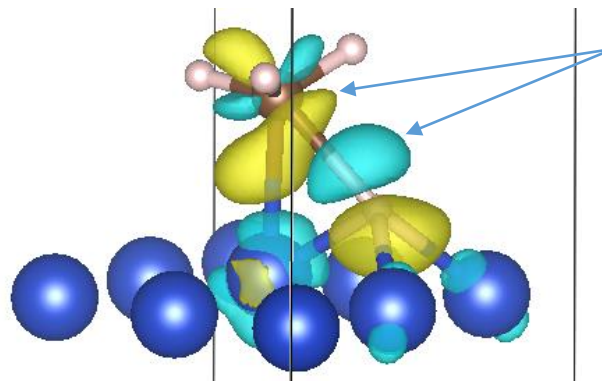


ImportからCHGCAR_CH4とCHGCAR_Cuを読み込む

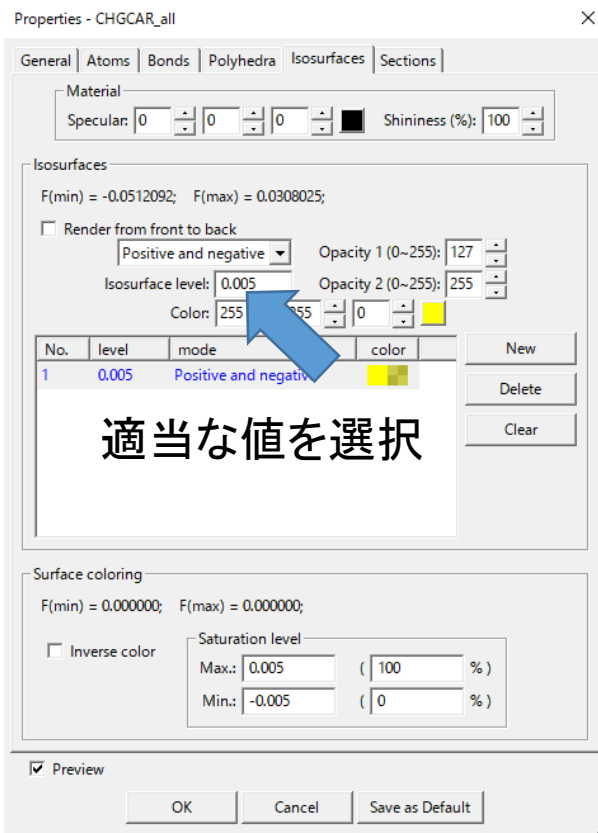




黄：電子増加、青：電子減少



電子が減る領域と増える領域が共存
C-Hが切りにくい理由か？



基本的にCu上から電子が減って、
Cu-C間とH-Cu間に電子が増えてる
(結合ができてるから当然か)

C-Cu間とC-H間の結合の電子状態が気になるところ

部分電子密度の見方

.....
[] INCAR
[] KPOINTS
[] POSCAR
[] POTCAR
[] WAVECAR

適当なサブディレクトリに左の5つをコピー

INCARは基本同じ

```
# Spin
ISPIN = 1

# Electronic loop co
ENCUT = 500
ALGO = Fast
EDIFF = 1E-5
NELM = 100
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.2000

# Relaxation control
IBRION = 2    # Con
NSW = 0
POTIM = 0.500000
ISIF = 2
EDIFFG = -0.050000

# Parallelization
NPAR = 4
LREAL = Auto
NSIM = 1
LPLANE = .TRUE.

# vdW correction
IVDW = 2

# Properties:
LCHARG = .TRUE.
LWAVE = .TRUE.
LELF = .TRUE.
LVTOT = .FALSE.
LVHAR = .FALSE.

# Partial charge
ISTART = 1
LPARD = .TRUE.
LCHARG = .TRUE.
EINT = -1.0 0.0
NBMOD = -3
```

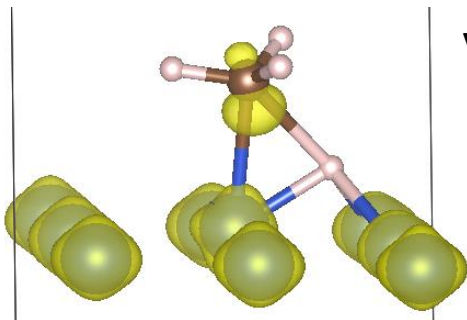
-1.0 eV から 0.0 eVまでを見よう
(Fermi準位直下、イメージ的にはHOMO)

部分電荷密度関連

部分電荷密度を計算

エネルギーはFermi基準

PARCHGというファイルに出力される



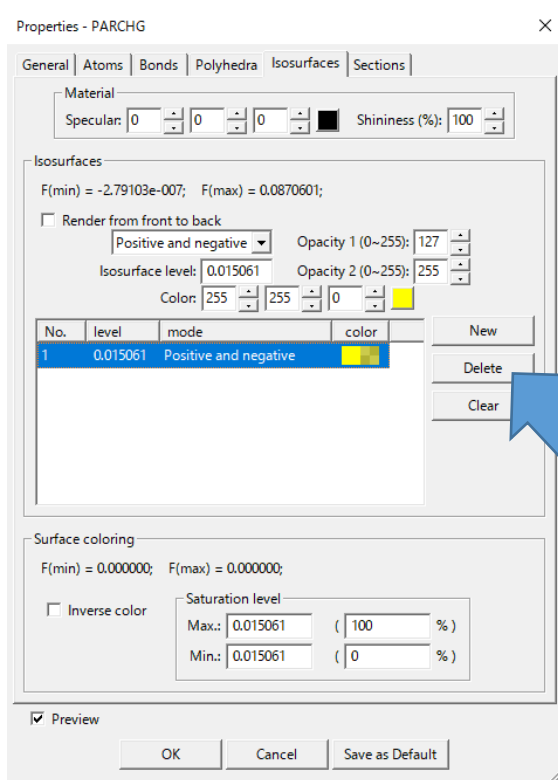
VESTAで開けるが、特に情報はない

$$\int_{E=-1}^{E=0} |\Psi|^2 dE$$

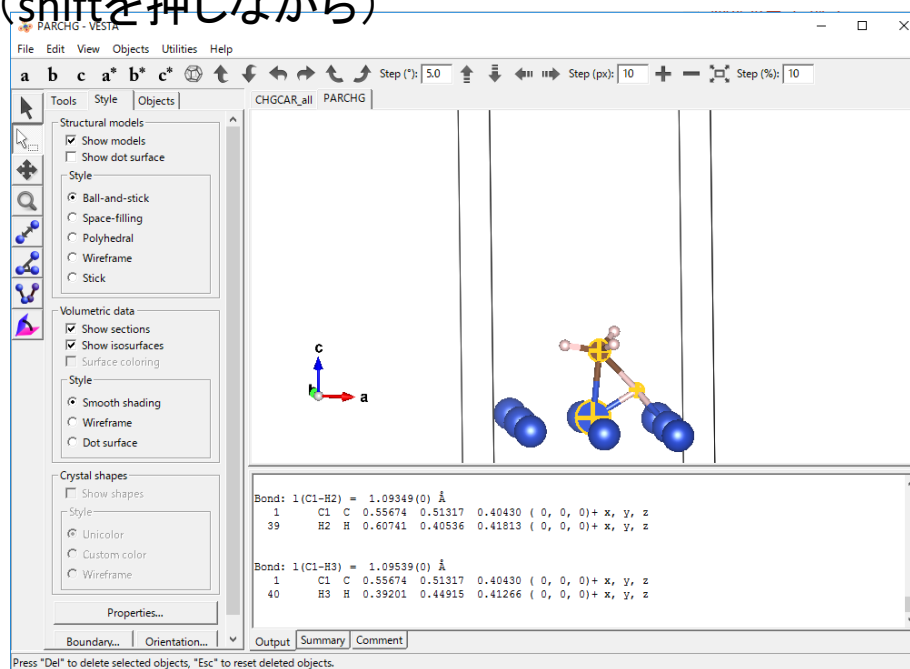
← 位相の情報なし

contour mapにすると得るものが多い

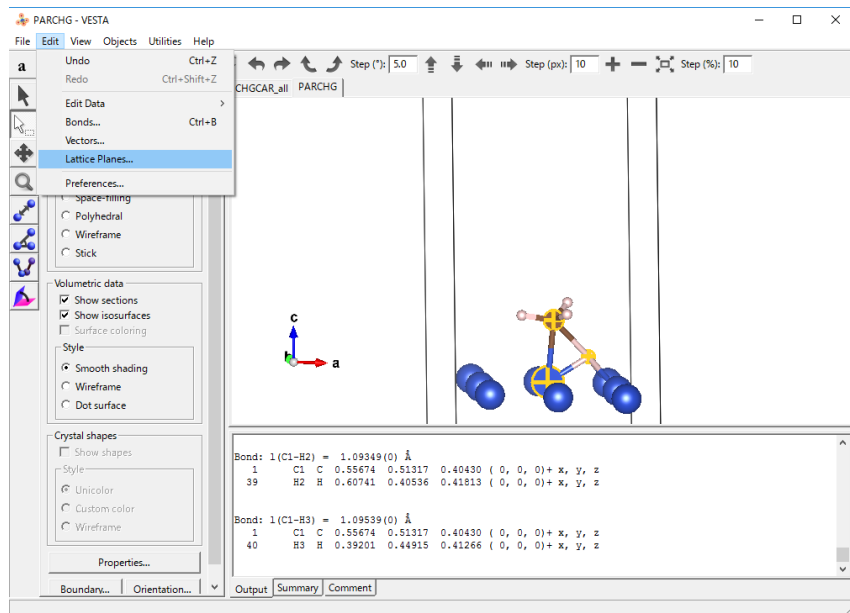
propertiesのisosurfacesからisosurfaceを削除



白いカーソルを使って気になる原子を選択
(shiftを押しながら)



Edit → Lattice plane



Lattice Planes - PARHG

Phase: 1 unknown system

Material
Specular: 255 255 255 Shininess (%): 100

Edges
☒ Show edges Line width: 10.0

Add lattice planes
Miller indices (hkl): 1 0 0
Distance from origin: 6.50887 Å (1 x d)
Color (RGBA): 255 0 0 225
Calculate the best plane for the selected atoms

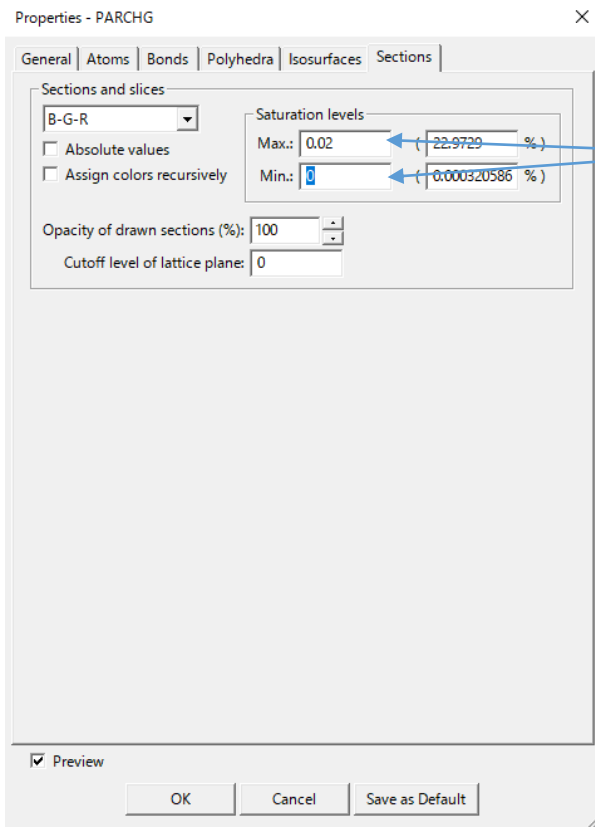
No.	h	k	l	d
1	1	0	0	

New Delete Clear

☒ Preview

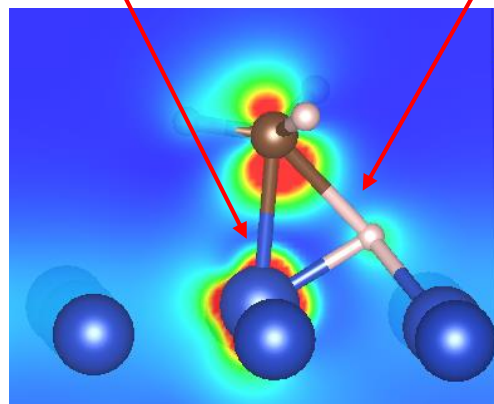
OK Cancel

さっきの三原子を通る面で切った2Dマップが生成

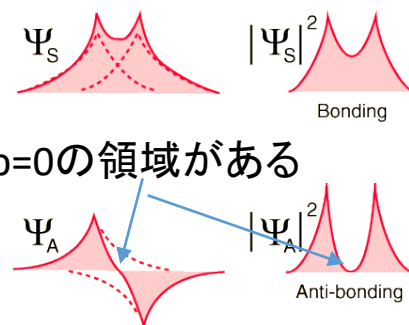


適当な最大・最小を選ぶ

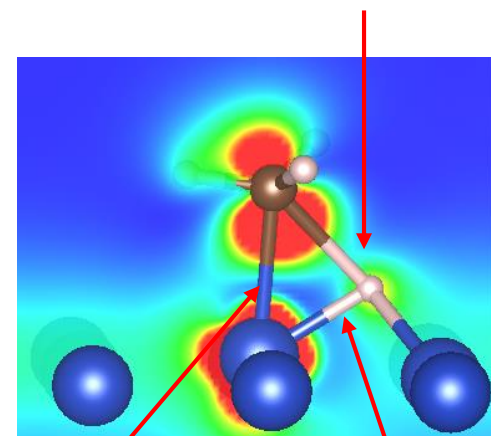
電子密度が0のところがあるので
反結合性軌道だろう



max iso = 0.02



本当に反結合かなあ？



max iso = 0.01

反結合！

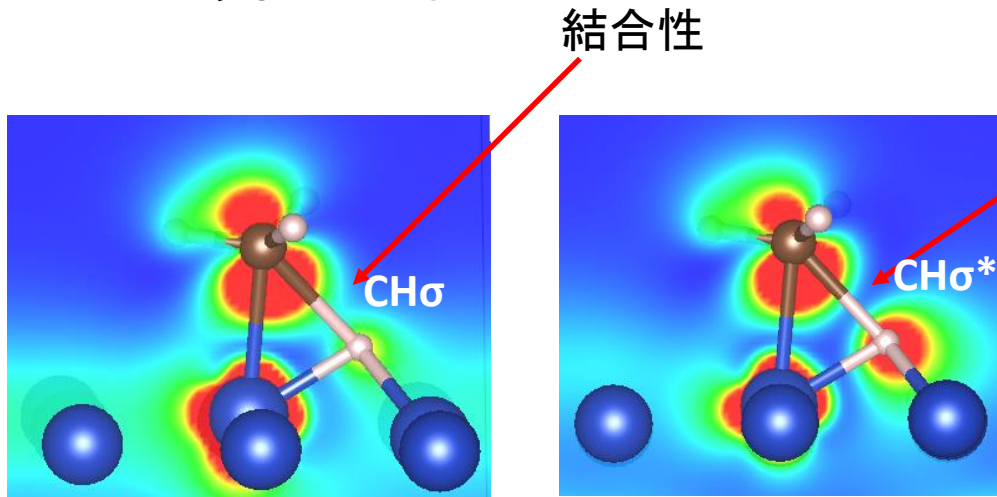
反結合！

反結合多すぎ。。。

C-Cu間は反結合的
C-H間は弱い結合性？

図からCuのd軌道とCのp軌道が相互作用しているのは明らか

LUMOはどうなっている？


$$-1 \text{ eV} \leq E \leq 0 \text{ eV}$$

something like HOMO

$$0 \text{ eV} \leq E \leq 1 \text{ eV}$$

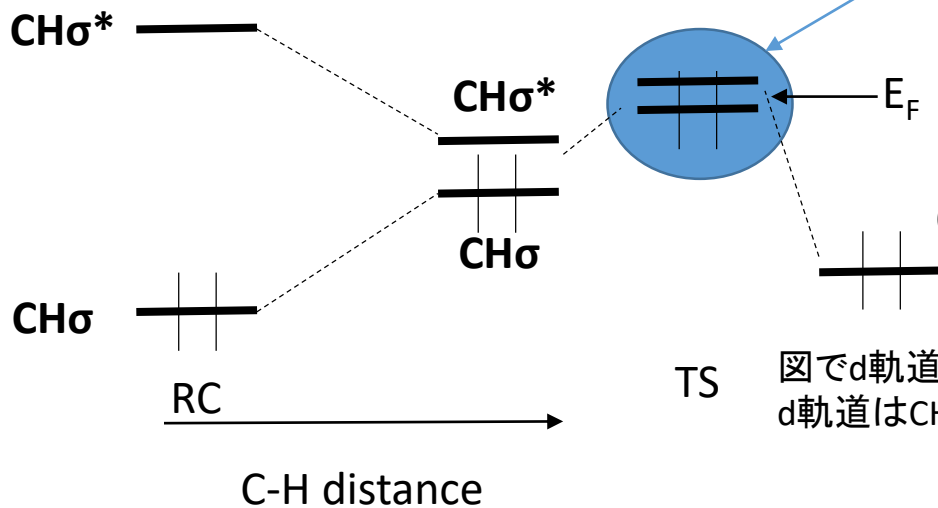
something like LUMO

明らかに反結合

Cu-C間、Cu-H間は常に反結合

これらの軌道を安定化させれば
活性化エネルギーは下がる？

推測される軌道相互作用



アプローチするとしたらこの準位
金属を変える、ドーピング、合金etc.

図でd軌道の振幅は小さいので
d軌道はCHの軌道よりフェルミ準位から遠いと考えられる