M winmostar チュートリアル

Quantum ESPRESSO 仕事関数・表面エネルギー

V11.12.0

2025年4月30日 株式会社クロスアビリティ

Copyright 2008-2025 X-Ability Co., Ltd.



- 本書はWinmostar V11の使用例を示すチュートリアルです。
- 初めてWinmostar V11をお使いになる方はビギナーズマニュアルを参照してください。
- 各機能の詳細を調べたい方は<u>ユーザマニュアル</u>を参照してください。
- 本書の内容の実習を希望される方は、講習会を受講ください。
 - Winmostar導入講習会:基礎編チュートリアルの操作方法のみ紹介します。
 - <u>Winmostar基礎講習会</u>:理論的な背景、結果の解釈の解説、基礎編チュートリアルの操作方法、基礎編以外のチュートリアルの一部の操作方法を紹介します。
 - 個別講習会:ご希望に応じて講習内容を自由にカスタマイズして頂けます。
- 本書の内容通りに操作が進まない場合は、まず<u>よくある質問</u>を参照してください。
- よくある質問で解決しない場合は、情報の蓄積・管理のため、お問合せフォームに、不具合の 再現方法とその時に生成されたファイルを添付しご連絡ください。
- 本書の著作権は株式会社クロスアビリティが有します。株式会社クロスアビリティの許諾な く、いかなる形態での内容のコピー、複製を禁じます。



本チュートリアルでは、Pt(111)面が真空に接した表面(スラブ)モデルにおいて、真空準位のポテンシャルエネルギーとフェルミエネルギーの差が仕事関数に相当することを用いてPtの仕事関数を算出します。また、スラブモデルの全エネルギーE_{slab}と単結晶(バルク)モデルの全エネルギーE_{slab}と単結晶(バルク)モデルの全エネルギーE_{slab}と単結晶(バルク)モデルのの表面原子数N_{surface}で割ることにより、表面原子1つ当たりの表面エネルギーσを算出します。

$$\sigma = \frac{1}{N_{surface}} \left(E_{slab} - N E_{bulk} \right)$$

- 構造最適化の過程で対称性を保持させるため、構造最適化はプリミティブセルで実行します。
- 交換相関ポテンシャルエネルギーは真空中でゼロとなるため、Kohn-Sham有効ポテンシャルエネル ギーから交換相関ポテンシャルエネルギーを除いた値より真空準位を取得します。
- 参考文献: N. E. Singh-Miller and N. Marzari, Phys. Rev. B 80, 235407 (2009)

注意点:

- k点の取り方、バンド数、擬ポテンシャルの種類、カットオフエネルギー、smearing幅は計算 結果に影響を与えます。
- スラブモデルおよび真空層のサイズも計算結果に影響を与えます。
- 上記の従来手法でなくESM法を用いて見積もる方法も最後に紹介します。
- ◆ Quantum ESPRESSOの計算方法及び計算設定内容の詳しい説明は、次の弊社記事をご覧くだ さい。<u>https://qiita.com/xa_member</u>



- Winmostar V11.5.0以降を利用しかつ64bit環境をご利用の方は、CygwinWM 2023/04/05 バージョン以降をインストール、環境設定してください。
 - 2023/04/05バージョン以降のCygwinWMには推奨バージョンの64bit版Quantum ESPRESSOが同梱 されています。
- 上記に該当しない場合、または<u>推奨バージョン</u>以外のQuantum ESPRESSOを利用したい方は、 別途<u>Windows版Quantum ESPRESSOのインストールと環境設定</u>が必要です。

擬ポテンシャルの用意

 本チュートリアルの実施のために、擬ポテンシャルファイルの追加が必要な場合があります。 以下のURLより周期表の[Pt]から[Pt.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPF]をダウンロードします。
 <u>http://pseudopotentials.quantum-espresso.org/legacy_tables</u> そして**ツール | 環境設定の計算**タブのOpen QE pseudo directoryをクリックして開くフォ ルダにPt.pbe-n-rrkjus_psl.0.1.UPFをコピーしてください。

pslibrary

Ready-to-use pseudopotentials from the PSlibrary.

The naming convention can be found here.



Winmostar V11の動作モード

V11にはプロジェクトモードとファイルモードの2つの動作モードが用意されています。 本書ではプロジェクトモードでの操作方法を解説します。 ファイルモードの操作方法はV10のQuantum ESPRESSOチュートリアルを参照してください。

Winmostar (PREMIUM) V11.0.1

ファイル(E) 編集(E) 選択(L) 表示(<u>V</u>) QM <u>M</u>D 固体(<u>S</u>) アドオン(<u>A</u>) ツール(<u>T</u>) チュートリアル(<u>U</u>) ウィンドウ(<u>W</u>) ヘルプ(<u>H</u>)



I. 系のモデリング (バルク結晶の構造最適化)

基本的な操作方法はQE基礎編チュートリアルを参照してください。

- 1. Winmostarを起動し、新規プロジェクト(3次元構造を入力)をクリックします。(すでに起動している場合は先にファイル | 閉じるをクリックします。)
- 2. プロジェクト名に「Pt_surface」と入力し保存をクリックします。

初期構造の作成方法の詳細はWinmostarユーザマニュアル 5.初期構造の作成方法を参照してくだ さい。ここでは既存の分子構造ファイルを読み込ませます。

- 3. ファイル | インポート | Samplesファイル | pt.cifをクリックします。
 - 任意のファイルを読み込む場合はこの段階で代わりにファイル | ファイルをインポートを使います。
- 4. ファイルをインポートダイアログで破棄して読み込みをクリックします。
- 5. 固体 | 格子を変換(Primitive<->Conventional) (V11.10.X以前は固体 | 格子を変換) を クリックし、「…プリミティブセルに変換しますか?」と聞かれたらはいをクリックします。
- 6. 「格子が変換されました」と表示されたらOKをクリックします。(下図の構造が出現)



II. 計算の実行(バルク結晶の構造最適化)

- 1. ソルバからQuantum ESPRESSOを選択し、 C (ワークフロー設定) をクリックします。
- 2. PresetをOptimize(Atom&Cell)に変更し、Metalにチェックを入れ、Pseudo fileをpbe-*rrkjus_psl.*.upfに変更します。
 - pbe-*rrkjus_psl.*.upf がない場合はWindows版Quantum ESPRESSOインストールマニュアルを 参考に擬ポテンシャルファイルを入手します。
 - 精度を上げる場合はPrecisionは「High」以上にするか、適宜Detailsで設定を変更してください。
- 3. OKをクリックし、ジョブの設定ウィンドウで適宜設定した後実行をクリックします。



III.系のモデリング(スラブモデルの構造最適化)

スラブモデルの作成方法はスラブモデルチュートリアルを参照してください。

- 作業フォルダでwork1_QE_Relaxの状態がEND(青)に変化した後、作業フォルダで work1_QE_RelaxをクリックしアクションでCoordinate (Final)をクリックし構造最適化後 の構造を表示します。
- 2. **固体** | 格子を変換(Primitive<->Conventional) (V11.10.X以前は**固体** | 格子を変換)を クリックし、「…出力可能なファイル形式に変更し編集を続行しますか?」と聞かれたらはい をクリックします。
- 3. 「…コンベンショナルセルに変換しますか?」と聞かれたらはいをクリックします。
- 4. 「格子が変換されました」と表示されたらOKをクリックします。(下右図の構造が出現)



III.系のモデリング(スラブモデルの構造最適化)

- 1. 固体 | スラブを作成をクリックします。
- 2. Miller indicesを「1」「1」「1」、Minimum slab size | In number of hkl planesを 「4」に変更してから(1) Generate Slabをクリックします。
- 3. Vacuumを「16」に変更してから(2) OKをクリックします。
- 4. 「正常にスラブが作成されました」と表示されたら**OK**をクリックします。



III.系のモデリング(スラブモデルの構造最適化)

- 1. ツールバーの 🚾 X軸方向から表示をクリックします。
- 2. Ctrlキーを押しながらマウスをドラッグし、中間2層に相当する原子をグループ選択します。
- 3. 選択した原子上で右クリックし、最適化フラグを変更をクリックします。
- 4. 最適化フラグ変更画面でX、Y、Z座標についてそれぞれFixedを選択し、OKボタンをクリック します。



IV.計算の実行(スラブモデルの構造最適化)

- 2. PresetをOptimize(Atom)に変更し、MetalとPropertiesのPotential/Work funcに チェックを入れます。
 - 精度を上げる場合はPrecisionは「High」以上にするか、適宜Detailsで設定を変更してください。
- 3. OKをクリックし、ジョブの設定ウィンドウで適宜設定した後実行をクリックします。

🧠 Quantum ESPRESSO Wood ow Setup - 🗆 🗙							×	
Preset Optimize	e(Atom)	~ (I	nodified)	# of J	obs: +	1	-	
		_	Ena	able parameter/stru	icture scan	Confi	g	
1st job						+ -]	
Task Op	timize(Atom) 🗸 🗸	Cutoff energy [Ry] 50.0	Pressure [kbar]	0.0			
Charge [e]	0.	Manually spe	cify cutoff energy	Phonon (DFPT)	Disabled	~		
# of bands	Default 🗸 🗸	K points Mor	khorst-Pack 🗸 🗸 🗸	Use Bravais-l	attice index	r		
Spin	Non-polarized \sim	(/x/x1)						
Pseudopoten	Pseudopotential							
Туре	All ~		DOS	Charge density	y Phon	ion DOS		
Functional	All	\sim	PDOS/Lowdin charge	✓ Potential/ Work func				
Pseudo file	pbe-*rrkjus_psl.*.up	~	Band structure	Dielectric func	NMR			
Precision	Medium ~	Metal		De	tails]	
Reset	Import	Export		C	ж			

V. 結果解析 (仕事関数)

- 作業フォルダでwork2_QE_Relaxの状態がEND(育)に変化した後、作業フォルダで work2_QE_RelaxをクリックしアクションでPotential Energy Distribution/Work Functionをクリックします。
- 2. Estimated Work Function で仕事関数の推測値を確認します。
 - Planer Average(青)は同一z平面内でポテンシャルエネルギーの平均値を算出したもので、
 Macroscopic average(橙)はPlaner Averageの値をz方向で局所的に平均化したものです。この計算では真空準位(z→±∞)の値しか見ず両者が概ね一致します。



V. 結果解析 (表面エネルギー計算)

 work1およびwork2の作業フォルダのアクションのLog(Extracted)をクリックし(プロ フェッショナル版エコノミーの場合はLogをクリック)、一番最後のtotal energyの値を抜 き出します。

♥ プロジェクト	Extracted Log (C:\Users\ytaka\OneDrive\work\2025\tutorial_calc\QE\Pt_surface.wmpjdata\work1 —
作業フォルダ (Pt_surface) Option 名前 状態	internal energy E=F+TS = -72.67529274 Ry The total energy is F=E-TS. E is the sum of the following terms: one-electron contribution = 15 44042122 Ry
work1_QE_Relax END	hartree contribution = 4.40617332 Ry xc contribution = -31.67295788 Ry ewald contribution = -60.84892939 Ry convergence has been achieved in 11 iterations
	Total force = 0.000000 Total SCF correction = 0.000000 total stress (Ry/bohr**3) (kbar) P= 0.07 0.00000047 0.00000000 0.07 0.00 0.00 0.00000000 0.00000000 0.007 0.00 0.00 0.00000000 0.00000000 0.000 0.00 0.00 0.00 0.00000000 0.00000000 0.000 0.00 0.00 0.00 0.00000000 0.00000000 0.000000047 0.00 0.00 0.00 0.00000000 0.00000000 0.000000047 0.00 0.00 0.00 0.00000000 0.00000000 0.000000047 0.00 0.00 0.00 0.00000000 0.000000047 0.000000047 0.00 0.00 0.00 0.00000000 0.000000047 0.000000047 0.00 0.00 0.07 bfgs converged in 4 scf cycles and 3 bfgs steps Final enthalpy = -72.6796761542 Ry Final enthalpy Estimated max dynamical RAM per process > 71.42 MB MB Final enthalpy Final enthalpy
< アクション (work1_QE_Relax) Coordinate (Initial)	<pre>> the Fermi energy is 16.5881 ev ! total energy = -72.67973343 Ry estimated scf accuracy < 3.0E-10 Ry smearing contrib. (-TS) = -0.00438344 Ry internal energy E=F+TS = -72.67534999 Ry</pre>
Coordinate (Final) Cog Log (Extracted) SCF Energy Change	The total energy is F=E-TS. E is the sum of the following terms: one-electron contribution = 15.44041829 Ry hartree contribution = 4.40597322 Ry xc contribution = -31.67281211 Ry ewald contribution = -60.84892939 Ry convergence has been achieved in 12 iterations Total force = 0.000000 Total SCF correction = 0.000000 (here) = 0.19
Animation	-0.00000131 0.00000000 -0.00000000 -0.19 0.00 -0.00 0.0000000 -0.00000000 0.00 -0.19 0.00 -0.00 0.0000000 -0.00000000 0.00 -0.19 0.00 -0.00 -0.0000000 -0.00000131 0.0000000 0.00 -0.19 0.00 -0.00000000 -0.00000131 -0.00 0.00 -0.19 0.00

V. 結果解析 (表面エネルギー計算)

• P.14で取得した値を以下の式に代入し表面エネルギーを計算します。単位の変換には**ツール** 単位を変換を利用します。

$$\sigma = \frac{1}{N_{\rm surface}} \left(E_{\rm slab} - N E_{\rm bulk} \right)$$

	意味	本書の場合
E _{bulk}	バルクモデルの全エネルギー (work1から取得した値)	-72.679733 [Ry]
E _{slab}	スラブモデルの全エネルギー (work2から取得した値)	-435.979375 [Ry]
N _{surface}	スラブモデルの表面原子数	2
N	バルクとスラブモデルの原子数の比	6
σ	表面1原子当たりの表面エネルギー	(-435.979375 - 6 * (-72.679733))/2 ≈ 0.0495 [Ry/atom] ≈ 0.673 [eV/atom]

補足 ESM法による仕事関数算出方法(Auの例)

- ・ スラブの重心をz=0に移動(グループ選択した後編集 | グループ編集 | グループを並進移動)
- Detailsボタンをクリックして、Keyword SetupウィンドウのESMタブの assume_isolated = 'esm'にチェックを入れ、esm_bcをbc3に変更

とした上で計算を実行し、出力されるpwout(ログ)ファイルのFermiエネルギーの符号を反対に した値を(z軸の+方向の)仕事関数として考えることも可能です(ただし**tot_charge**は0とします)。





• 各機能の詳細を調べたい方は<u>ユーザマニュアル</u>を参照してください。





<u>ユーザマニュアル</u>

<u>Winmostar 講習会</u>の風景

- 本書の内容の実習を希望される方は、<u>Winmostar導入講習会</u>、<u>Winmostar基礎講習会</u>、 または<u>個別講習会</u>の受講をご検討ください。(詳細はP.2)
- 本書の内容通りに操作が進まない場合は、まず<u>よくある質問</u>を参照してください。
- よくある質問で解決しない場合は、情報の蓄積・管理のため、お問合せフォームに、不具合の 再現方法とその時に生成されたファイルを添付しご連絡ください。

以上