

コース 1

# ナノマテリアル・デバイスデザイン学

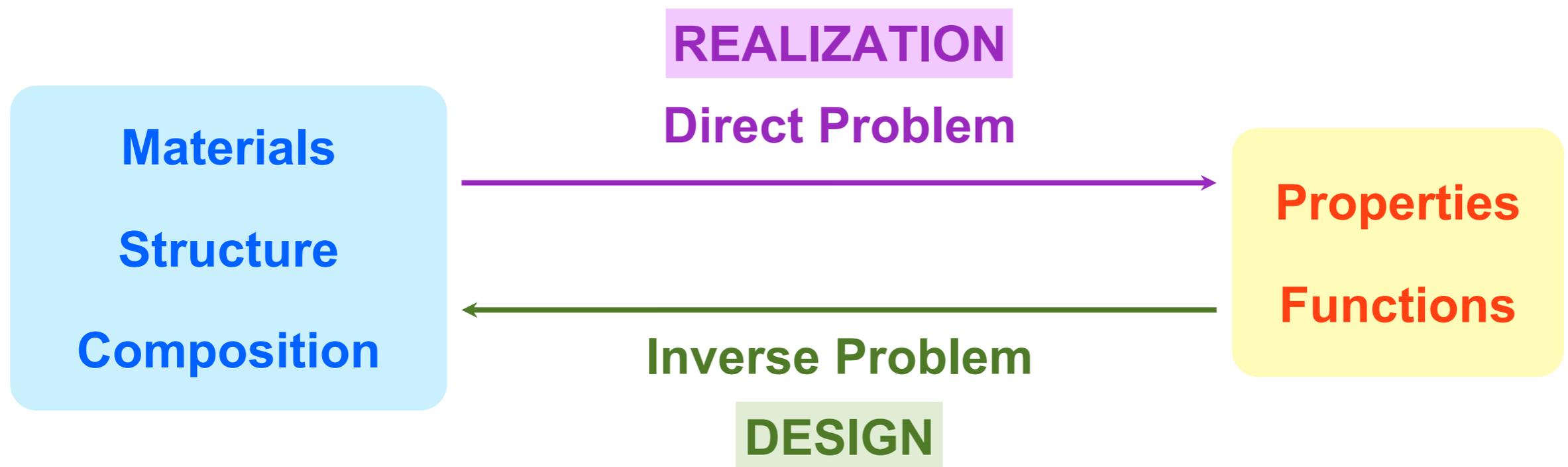
森川 良忠

大阪大学 大学院工学研究科



# Materials Design

- **Goal of Materials Design**
  - **Discovery of novel materials with desired property/function, generally including optimization of property/function that known materials already possess**
- **An Inverse Problem of Realization**

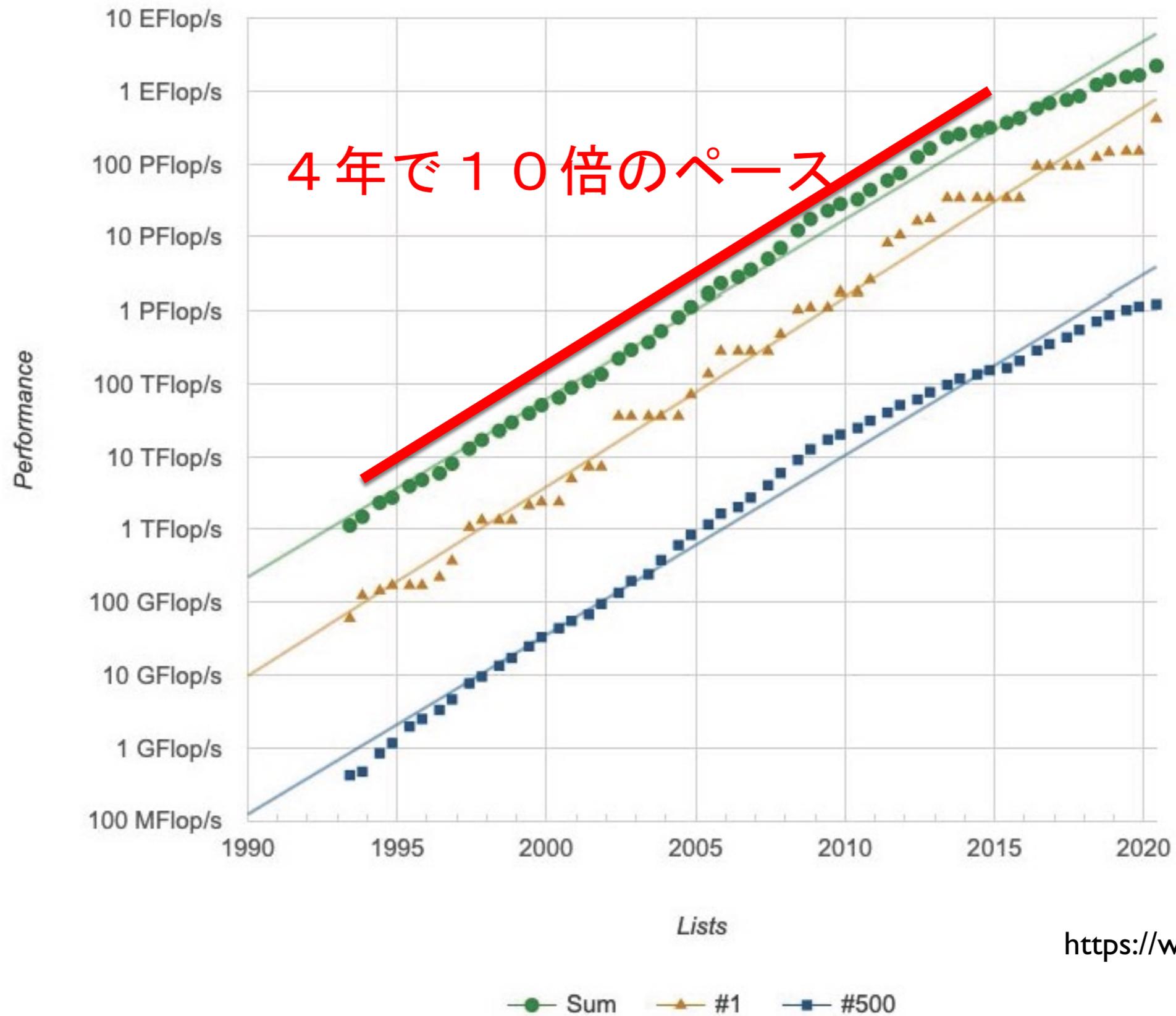


# Computational Materials Design: CMD<sup>®</sup>

- **CMD<sup>®</sup> is the theoretical design/optimization of materials with desired property/function. Specifically, CMD<sup>®</sup> involves the efficient use of computational techniques to conduct calculations based on the basic quantum theory.**
- **Key Developments of Emerging CMD<sup>®</sup>**
  - **Quantum Theory of Electrons**
    - ▶ **Electronic states governing most of properties (and often functions) that materials possess**
  - **Computational Techniques: Methods, Algorithms, and Codes**
  - **High-Performance Computers**
- **The purpose of the CMD<sup>®</sup> Workshop is to provide the fundamental knowledge and techniques needed to enable materials design by computations.**

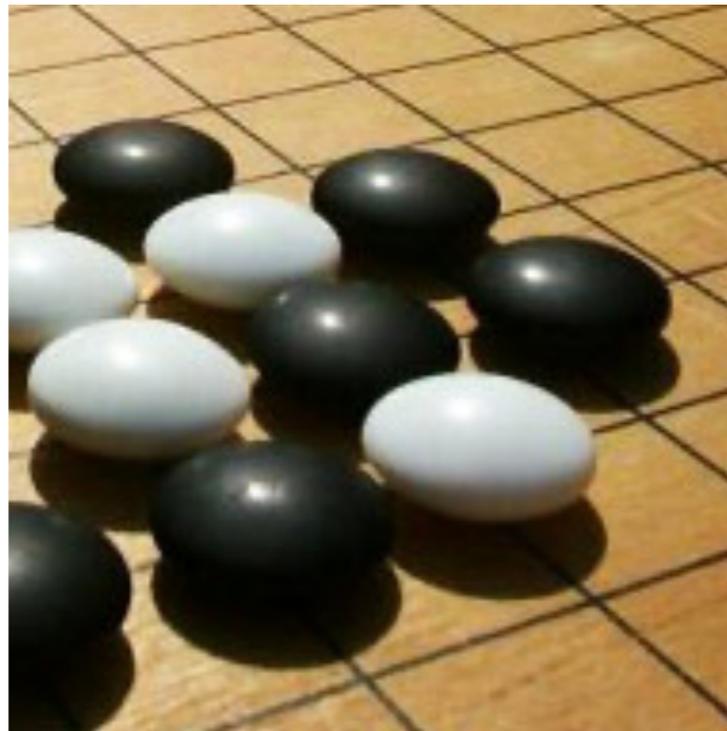
# スーパーコンピューター Top500

Projected Performance Development



# Computer exceeds Human Brain?

- Yes in chess in 1997
- Yes in Japanese chess in 2013
- Yes in games of go in 2016.

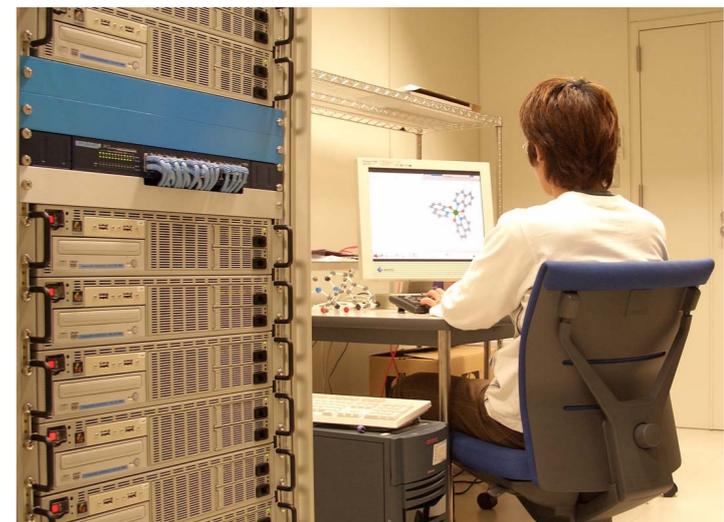
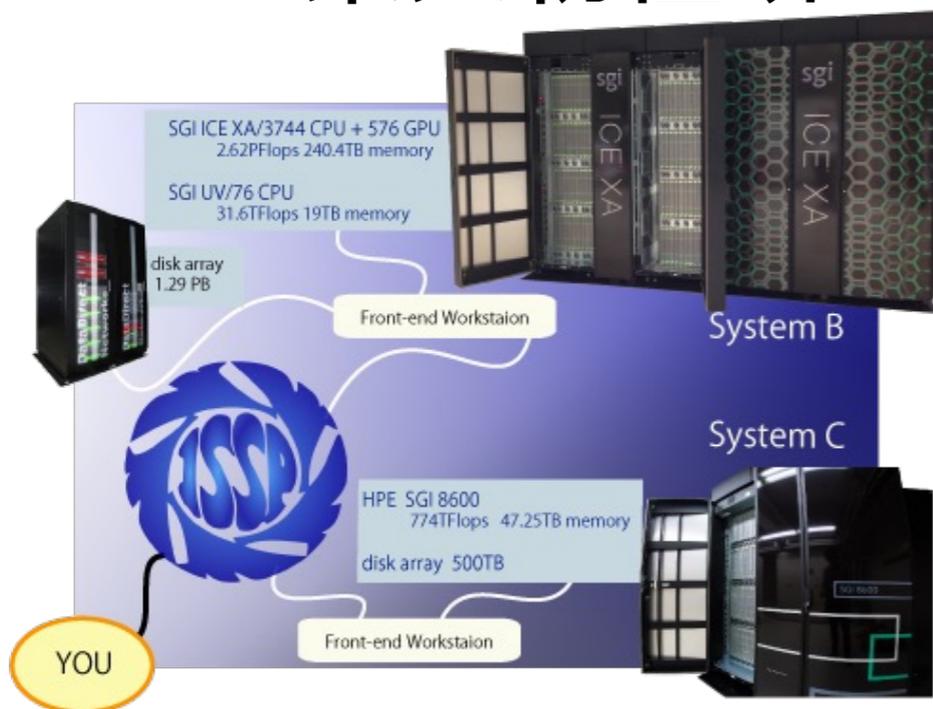


# スーパーコンピューター



阪大サイバーメディアセンター  
東大物性研

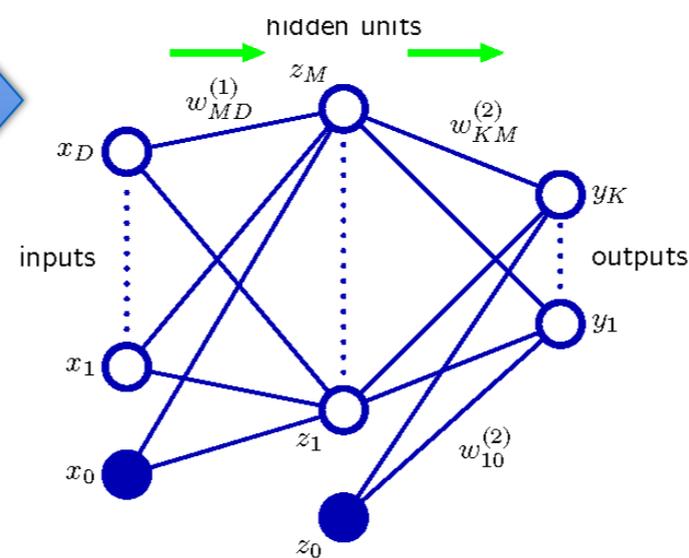
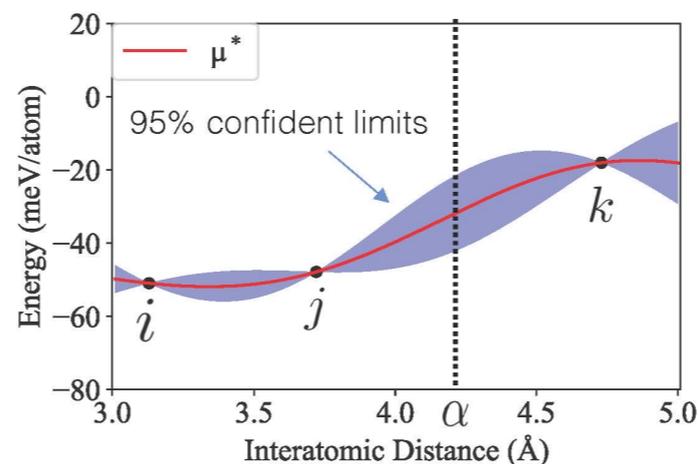
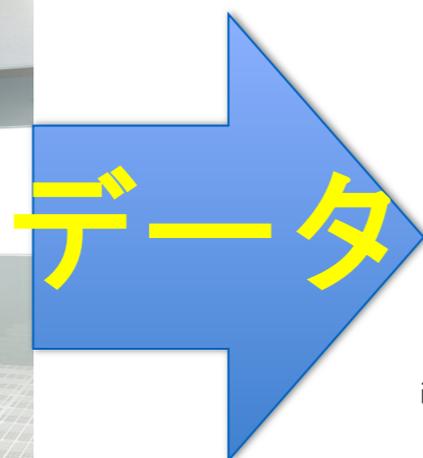
富岳



研究室内PCクラスター

# 量子シミュレータ・インフォーマティクス

## 機械学習法と組み合わせた物質予測の加速



物質予測

量子シミュレータ

機械学習

# 講義の流れ

**CMDの意味**

**前期講義**

**出発点：量子力学と  
密度汎関数法**

**様々な量子シミュレーション・デザイン手法  
機械学習法**

**後期講義**

**CMDでできること**

**より高度な問題**

# コース1 ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学

- 材料開発、デバイス開発において、大規模計算機を使った材料安定構造の量子シミュレーションやデバイス機能予測は、実際の開発にとって有用な指針を与える。
- 計算機ナノマテリアル・ナノデバイスデザインは量子シミュレーションを基礎に、量子シミュレーションの逆問題である量子デザインを実行し、それによって新機能性材料や新規デバイス開発を行う。
- 本コースは各学期とも15回（内1回は特別講義）の講義からなる。第1学期で、この手法の基礎となる量子シミュレーション手法と、量子デザインの考え方を学ぶ。また、第2学期では、このような手法を様々な系に対して適用してデザインを行う方法を実例に則して学んでいく。

# コース1 ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学 前期講義日程

回	講義日	テーマ	講師
1	4/8 (月)	オリエンテーション	森川良忠*(阪大・工)
		量子シミュレーションとデザイン	吉田博*(東大・工)
2	4/15(月)	量子力学の基礎	佐藤和則*(阪大・工)
3	4/22(月)	固体中の電子	濱田典昭*(阪大・ナノ)
4	5/13(月)	密度汎関数法	白井光雲*(阪大・産研)
5	5/20(月)	擬ポテンシャル法と第一原理分子動力学法	森川良忠*(阪大・工)
6	5/27(月)	KKR法	赤井久純*(東大・物性研)
7	6/3(月)	FLAPW法	小口多美夫*(阪大・スピントロニクス)
8	6/10(月)	磁性理論と解析	草部浩一*(兵庫県立大・理)
9	6/17(月)	電子相関と超伝導	黒木和彦*(阪大・理)
10	6/24(月)	マテリアルズ・インフォマティクス: 概論	小口多美夫*(阪大・スピントロニクス)
11	7/1(月)	量子化学計算	奥村光隆*(阪大・理)
12	7/8(月)	データサイエンスの基礎	Dam Hieu Chi (北陸先端大・知識科学系)
13	7/22(月)	データサイエンスの計算物質科学への応用	南谷英美 (阪大・産研)
14	7/29(月)	ディスカッション・ディベート	1コース講師*,**

# 量子シミュレーション

- 量子シミュレーションは量子デザインのかなめ
- 量子デザインの最終性能を決める
- 量子力学の理解が必要

## 量子力学の基礎

原子内電子から元素の周期律まで

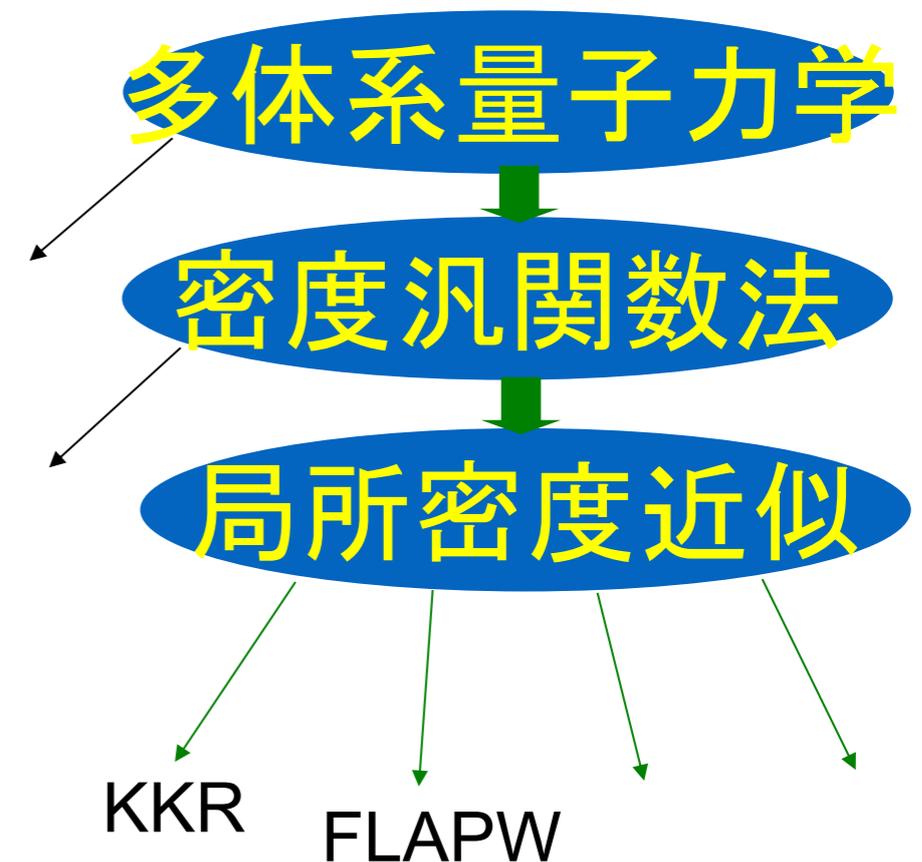
# 固体電子論

固体中の価電子の状態  
が固体の性質を決め  
る。

- 固体中の原子間の結合
- 周期ポテンシャル中の電子状態

# 量子シミュレーションの出発点 密度汎関数法

- 第一原理電子状態計算
- 密度汎関数法
- コーンシャム方程式
- 局所密度近似(LDA)



現在の第一原理量子シミュレーションの共通基盤

# 量子シミュレーションの手法

- 擬ポテンシャル法

5 森川良忠

- KKR法

6 赤井久純

- FLAPW法

7 小口多美夫

# CMDが扱える物性・機能

- 凝集的性質(結晶構造、格子パラメータ、弾性定数)
- 磁性(飽和磁化、磁気秩序、キュリー温度、超微細磁場)
- 均一系(不規則系を含む)の電気伝導、輸送現象
- 単純なナノ構造の電気伝導
- フォノン特性、超伝導(高温超伝導をのぞく)
- 誘電的性質、光物性、光学伝導、MCD
- 分子科学の問題

8 磁性理論と解析 草部浩一

9 電子相関と超伝導 黒木和彦

10 量子化学計算 奥村光隆

# 機械学習法との連携

- 機械学習による物質の構造探索
- データマイニングによる物質探索
- 計測データの分析

11 マテリアルズ・インフォマティクス: 概論 小口多美夫

12 データサイエンスの基礎 Dam Hieu Chi

13 データサイエンスの計測と分析への応用 鷺尾隆

# いまCMDでなにができるか

- 数ナノサイズ構造デザイン
  - 炭素系分子
  - ナノチューブ、ナノワイア
  - 量子ドット
- 均一系デザイン
  - 金属、規則合金、金属間化合物、構造材料
  - 不規則合金、不規則混晶
  - 磁性体
  - 誘電体
  - 半導体
- 不純物、欠陥系
  - 不純物半導体、欠陥を含む金属材料、磁性不純物系
- 界面、表面デザイン
  - 金属、半導体の理想的界面、表面、ヘテロ界面、表面脱離・吸着
- 高压合成材料(数MP～数100GP)デザイン

# いまのところCMDで何が難しいか

- 多様な電子相関が物性を支配する系のデザイン
  - 金属・絶縁体転移近傍の物質
    - マンガナイト( $\text{CaLaMnO}_3$ )、キュープレート、遷移金属酸化物
  - 多くの物性理論研究者が興味を示すほとんどの物質
- サブミクロンサイズの構造を持つ系のデザイン
  - 現実のデバイスサイズ、ゲート長
  - 粒組織、粒界、微小析出組織、スピノーダル分解
  - 実用デバイスデザイン
- 励起状態を含む物性デザイン
  - 光励起
  - 反応、ダイナミクス
  - 非自明な熱揺らぎ

# 講義の流れ

**前期講義**

**CMDの意味**

**出発点：量子力学と  
密度汎関数法**

**様々な量子シミュレーション・デザイン手法**

**後期講義**

**CMDでできること**

**より高度な問題**

# コース1 ナノマテリアル・ナノデバイスデザイン学 後期講義日程

回	講義日	テーマ	講師
1	10/7(月)	ナノ混晶による新機能デザイン	赤井久純*(東大・物性研)
2	10/21(月)	励起状態ダイナミクスシミュレーション	宮本良之**(産総研)
3	10/28(月)	フォノンと熱伝導・熱膨張・有限温度での熱力学的安定性	吉矢真人(阪大・工)
		自動ハイスループット材料計算法とデータ駆動型マテリアルデザイン	福島鉄也**(産総研)
4	11/11(月)	ナノ構造と輸送現象デザイン	小野倫也*(神戸大・工)
5	11/18(月)	省エネルギー・創エネルギーデザイン	吉田博*(東大・工)
6	11/25(月)	半導体デバイスにおける界面デザイン	金田千穂子**(東北大・CIES)
7	12/02(月)	半導体ナノスピントロニクスデザイン	佐藤和則*(阪大・工)
8	12/9(月)	強誘電体・圧電体デザイン	小口多美夫*(阪大・スピントロニクス)
9	12/16(月)	カーボン系ナノ機能材料	草部浩一*(阪大・兵庫県立大・理)
10	12/23(月)	分子エレクトロニクスデザイン	森川良忠*(阪大・工)
11	1/6(月)	表面反応デザインと応用事例	濱田幾太郎*(阪大・工)
12	1/20(月)	マルチスケールモデリング・シミュレーションによる材料強度予測	尾方成信(阪大・基礎工)
13	1/27(月)	フェーズフィールド法の基礎と応用	高木知弘(京都工繊・機械工学系)
14	2/3(月)	ディスカッション・ディベート	1コース講師*,**

# 短期実習（5日間）

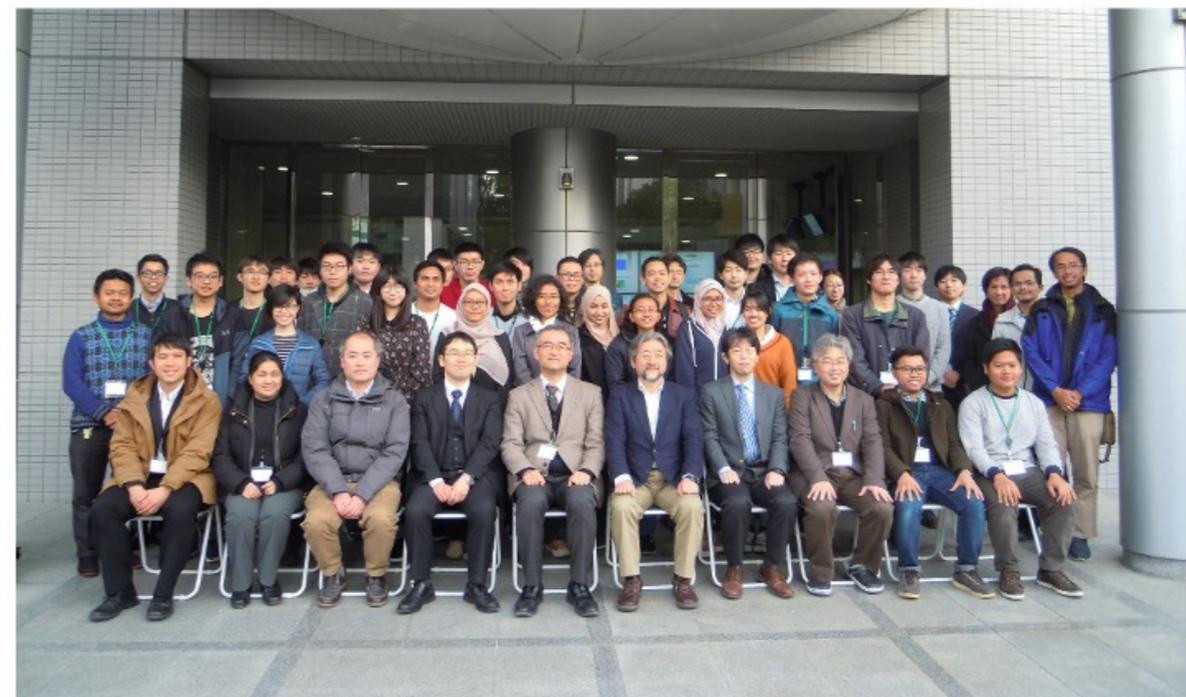
- **年2回実施、そのうちの1度に参加（必修）**
- **CMD-45 令和6年9月 2日(月)～9月 6日(金)**  
**オンライン**
- **CMD-46 令和7年2月17日(月)～2月21日（金）**  
**オンライン**
- **5日間の合宿形式**
- **講義：チュートリアルと先端事例**
- **実習：計算機実習**
- **参加に問題がある場合はナノ事務局に相談**

## CMD<sup>®</sup>-WS概要

- 第一原理計算手法の公開と普及を目指して2002年から開始。
- 5日間のチュートリアルを中心としたワークショップ。
- 第42回を終了し、延べ2037名が参加(学生1248名、大学関係者198名、高専・高等学校9名、研究所など87名、民間企業495名)
- 6つのコース
  - ビギナーズコース
  - アドバンスコース
  - スーパーコンピューターコース(第17回~)
  - エキスパートコース
  - スピントロニクスデザインコース(第29回~)
  - マテリアルズインフォマティクスコース(第35回~)
- 最新的话题を先端研究事例及び特別講演で提供



コンピュータ・マテリアルズ・デザイン ワークショップ 於 国際高等研究所 平成14年9月18日※



## • ビギナーズコース

- DFT計算の主な手法であるKKR法、擬ポテンシャル法、FLAPW法を一通り体験する。

	8月31日(月)	9月1日(火)	9月2日(水)	9月3日(木)	9月4日(金)
9:00		ABCAP 概要講義 9:00~10:30 (90分) (浜田, 船島)	Machikaneyama 概要講義 9:00~10:30 (90分) (赤井, 佐藤, 福島)	STATE-Senri 概要講義 9:00~10:30 (90分) (森川, 濱田, 稲垣, 濱本, 木崎)	実習 9:00~10:30 (90分) (船島, 下司)
10:00					
11:00		ABCAP 実習 10:40~12:10 (90分) (浜田, 船島)	Machikaneyama 実習 10:40~12:10 (90分) (赤井, 佐藤, 福島)	STATE-Senri 実習 10:40~12:10 (90分) (森川, 濱田, 稲垣, 濱本, 木崎)	自由実習 10:40~12:10 (90分)
12:00					
13:00	開校式 13:00~13:40 (40分)				
	CMD講義 13:40~14:40 (60分) (森川)	ABCAP 実習 13:10~14:40 (90分) (浜田, 船島)	Machikaneyama 実習 13:10~14:40 (90分) (赤井, 佐藤, 福島)	STATE-Senri 実習 13:10~14:40 (90分) (森川, 濱田, 稲垣, 濱本, 木崎)	先端研究事例 I 13:10~14:10 (60分) (越智)
14:00					先端研究事例 II 14:20~15:20 (60分) (澁田)
15:00	結晶の対称性 と電子状態 14:50~16:20 (90分) (船島)	ABCAP 実習 14:50~16:20 (90分) (浜田, 船島)	Machikaneyama 実習 14:50~16:20 (90分) (赤井, 佐藤, 福島)	STATE-Senri 実習 14:50~16:20 (90分) (森川, 濱田, 稲垣, 濱本, 木崎)	先端研究事例 III 15:30~16:30 (60分) (志賀)
16:00					写真撮影
17:00	第一原理計算 の基礎 16:30~18:00 (90分) (草部)	自由実習 16:30~17:30 (60分)	自由実習 16:30~17:30 (60分)	自由実習 16:30~17:30 (60分)	閉校式 16:40~
18:00	UNIX講座 18:10~19:10 (60分) (草部)				
19:00					
20:00					

## • ビギナーズコース

- DFT計算の主な手法であるKKR法、擬ポテンシャル法、FLAPW法を一通り体験する。

## • アドバンストコース

- ビギナーズコースの中のコードや特徴的な計算手法のコードの中から2つ選んで少し発展的な内容を体験する。

	8月31日(月)	9月1日(火)	9月2日(水)	9月3日(木)	9月4日(金)
9:00		ソフト実習A 9:00~10:30 (90分)	ソフト実習A 9:00~11:00 (120分)	ソフト実習B 9:00~10:30 (90分)	ソフト実習B 9:00~11:00 (120分)
10:00					
11:00		ソフト実習A 10:40~12:10 (90分)	自由実習 11:10~12:10 (60分)	ソフト実習B 10:40~12:10 (90分)	自由実習 11:10~12:10 (60分)
12:00					
13:00	開校式 13:00~13:40 (40分)	ソフト実習A 13:10~14:40 (90分)	ソフト実習B 13:10~15:10 (120分)	ソフト実習B 13:10~14:40 (90分)	先端研究事例 I 13:10~14:10 (60分) (越智)
14:00	CMD講義 13:40~14:40 (60分) (森川)				先端研究事例 II 14:20~15:20 (60分) (澁田)
15:00		ソフト実習A 14:50~16:20 (90分)		ソフト実習B 14:50~16:20 (90分)	先端研究事例 III 15:30~16:30 (60分) (志賀)
16:00	ソフト実習A 15:00~17:00 (120分)		ソフト実習B 15:20~17:20 (120分)		写真撮影
17:00		自由実習 16:30~17:30 (60分)		自由実習 16:30~17:30 (60分)	閉校式 16:40~
18:00	ソフト実習A 17:10~19:10 (120分)				
19:00					
20:00					

ソフト実習A 選択:

誘電体 (HiLAPW(小口, 靱田)),  
表面水素反応 (Naniwa-Series (笠井, Dino, 中西)、固定),  
光と物質の相互作用 (Salmon (矢花))

ソフト実習B 選択:

磁性物質、合金、混晶 (Machikaneyama (赤井, 佐藤、福島)),  
炭素高压相の圧力誘起相転移 (ES-Opt (草部)),

## スーパーコンピュータコース

- STATE-Senriを使ったスパコン実習。

	8月31日(月)	9月1日(火)	9月2日(水)	9月3日(木)	9月4日(金)
9:00		STATE-Senri実習 9:00~10:30 (90分)	STATE-Senri実習 9:00~10:30 (90分)	STATE-Senri実習 9:00~10:30 (90分)	STATE-Senri実習 9:00~11:00 (120分)
10:00					
11:00		STATE-Senri実習 10:40~12:10 (90分)	STATE-Senri実習 10:40~12:10 (90分)	STATE-Senri実習 10:40~12:10 (90分)	自由実習 11:10~12:10 (60分)
12:00					
13:00	開校式 13:00~13:40 (40分)	STATE-Senri実習 13:10~13:40 (90分)	STATE-Senri実習 13:10~15:10 (120分)	STATE-Senri実習 13:10~13:40 (90分)	先端研究事例 I 13:10~14:10 (60分) (越智)
14:00	CMD講義 13:40~14:40 (60分) (森川)				
15:00	大規模計算序論 (下司) 15:00~16:00 (60分)	STATE-Senri実習 14:50~16:20 (90分)	STATE-Senri実習 15:20~17:20 (120分)	STATE-Senri実習 14:50~16:20 (90分)	先端研究事例 III 15:30~16:30 (60分) (志賀)
16:00	STATE-Senri実習 16:10~17:40 (90分)	自由実習 16:30~17:30 (60分)			自由実習 16:30~17:30 (60分)
17:00					閉校式 16:40~
18:00	STATE-Senri実習 17:50~19:10 (90分)				
19:00					
20:00					

- スーパーコンピュータコース
  - STATE-Senriを使ったスパコン実習。
- スピントロニクス・デザインコース
  - 前半を磁性の基礎理論とスピントロニクスの応用研究の講義を受講し、後半はスピントロニクスに関連した実習を行う。

	8月31日(月)	9月1日(火)	9月2日(水)	9月3日(木)	9月4日(金)
9:00		講義4(三浦) 9:00~10:30 (90分)	講義9(大戸) 9:00~10:30 (90分)	ソフト実習 9:00~10:30 (90分)	ソフト実習B 9:00~11:00 (120分)
10:00					
11:00		講義5(小田) 10:40~12:10 (90分)	講義10(阿部) 10:40~12:10 (90分)	ソフト実習 10:40~12:10 (90分)	自由実習 11:10~12:10 (60分)
12:00					
13:00	開校式 13:00~13:40 (40分)	講義6(中村)固定 13:10~14:40 (90分)	ソフト実習 13:10~15:10 (120分)	ソフト実習B 13:10~14:40 (90分)	先端研究事例 I 13:10~14:10 (60分) (越智)
14:00	CMD講義 13:40~14:40 (60分) (森川)				先端研究事例 II 14:20~15:20 (60分) (澁田)
15:00	講義1(白井) 15:00~16:30 (90分)	講義7(神吉) 15:00~16:30 (90分)	ソフト実習 15:20~17:20 (120分)	ソフト実習B 14:50~16:20 (90分)	先端研究事例 III 15:30~16:30 (60分) (志賀)
16:00					自由実習 16:30~17:30 (60分)
17:00	講義2(赤井) 16:40~18:10 (90分)	講義8(佐藤、福島) 16:50~18:20 (90分)			閉校式 16:40~
18:00					
19:00	講義3(浜田) 18:20~19:50 (90分)				
20:00					

ソフト実習B 選択: 磁性物質、合金、混晶(Machikaneyama(赤井, 佐藤、福島)), 炭素高圧相の圧力誘起相転移(ES-Opt(草部)), 電気伝導計算(RSPACE(小野, 江上, 植本))

- スーパーコンピュータコース
  - STATE-Senriを使ったスパコン実習。
- スピントロニクス・デザインコース
  - 前半を磁性の基礎理論とスピントロニクスの応用研究の講義を受講し、後半はスピントロニクスに関連した実習を行う。
- マテリアルズインフォマティクスコース
  - 機械学習の手法 (CrySPY, LIDG) を用いた物質設計の基礎の講義と実習を行う。

	8月31日(月)	9月1日(火)	9月2日(水)	9月3日(木)	9月4日(金)
9:00		講義・実習 9:00~10:30 (90分)	講義・実習 9:00~11:00 (120分)	講義・実習 9:00~10:30 (90分)	講義・実習 9:00~11:00 (120分)
10:00					
11:00		講義・実習 10:40~12:10 (90分)	講義・実習 10:40~12:10 (90分) 自由実習 11:10~12:10 (60分)	講義・実習 10:40~12:10 (90分)	自由実習 11:10~12:10 (60分)
12:00					
13:00	開校式 13:00~13:40 (40分)	講義・実習 13:10~14:40 (90分)	講義・実習 13:10~15:10 (120分)	講義・実習 13:10~14:40 (90分)	先端研究事例 I 13:10~14:10 (60分) (越智)
14:00	CMD講義 13:40~14:40 (60分) (森川)				先端研究事例 II 14:20~15:20 (60分) (渡田)
15:00	講義・実習 15:00~17:00 (120分)	講義・実習 14:50~16:20 (90分)	講義・実習 15:20~17:20 (120分)	講義・実習 14:50~16:20 (90分)	先端研究事例 III 15:30~16:30 (60分) (志賀)
16:00		自由実習 16:30~17:30 (60分)		自由実習 16:30~17:30 (60分)	写真撮影
17:00		講義・実習 17:10~19:10 (120分)	16:50~18:20 (90分)		閉校式 16:40~
18:00					
19:00					
20:00					

ソフト実習B 選択: 磁性物質、合金、混晶 (Machikaneyama (赤井, 佐藤, 福島)),  
 ソフト実習: 表面反応 (S 換葉高相の磁気相転移 (ES-Opt(草部)),  
 講義・実習: 山下、藤井  
 電気伝導計算 (RSPACE(小野, 江上, 植本))

- CMD43開催
  - 2023年9月4日(月)~8日(金)
  - Web会議システムを用いた開催
    - 参加条件、事前準備
      - X Window Systemを含めたLinux環境及びPCを各自で準備できる
      - 受講のためWeb会議システム(Cisco Webex)にアクセスできる
      - チャットツールSlackにアクセスできる方
  - 先端研究事例
    - 黒田 文彬 (筑波大学)
    - Tan Siew San (TAR UMT, Malaysia)
    - 圓谷 貴夫 (熊本大学)
    - 田村 亮 (NIMS/東京大学)
  - 受講者44名、講師33名、TA 4名



## CMD®ワークショップのメリット

- ✓ 第一原理計算の初歩をLinuxの操作から訓練できる。
- ✓ 発展的なコースでは、**どうやって計算したい系をモデル化するかという重要な考え方をじっくり学べる。**
- ✓ 機械学習の実習と、第一原理計算とあわせた実習が用意されている。(年2回のうちで内容が異なる。)
- ✓ ワークショップに参加するだけで、いろいろな第一原理計算に関する情報収集ができる(アポイントを取るなどの交渉は不要)。
- ✓ 交渉次第では講師と共同研究を開始。
- ✓ 講師と人脈を作ることで、講師の専門分野以外の専門家との人も人脈が作れる。

# プログラム

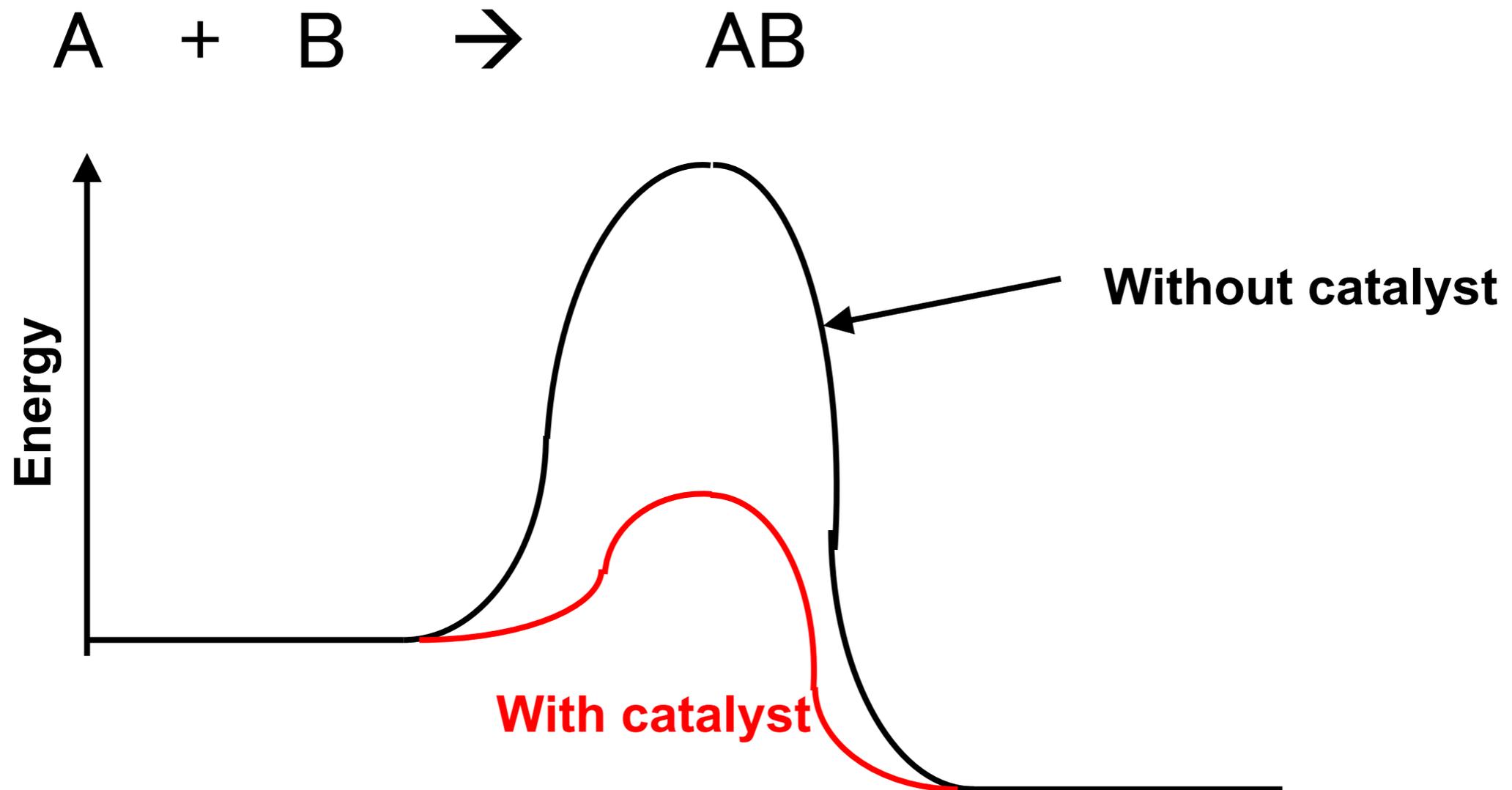
計算機ナノマテリアルデザイン基礎チュートリアル・コース  
計算機ナノマテリアルデザイン専門チュートリアル・コース  
計算機ナノマテリアルデザイン先端チュートリアル・コース  
計算機ナノマテリアルデザインスーパーコンピューター・コース  
計算機スピントロニクスデザインコース  
マテリアルズ・インフォマティクス・コース

詳しいプログラム（2024年度版）は  
<https://cmdworkshop.sakura.ne.jp/index.html>

**CMD-45の募集HPは6月上旬公開予定。**

# Catalysis

- Catalyst accelerate chemical reactions by reducing activation barriers but it itself does not change before and after chemical reactions.



# Ammonia synthesis



Fritz Haber  
The Nobel Prize in  
Chemistry 1918



Carl Bosch  
The Nobel Prize in  
Chemistry 1931

- Haber–Bosch process



- Iron promoted with  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ )
- First manufactured using the Haber process on an industrial scale in 1913 in Germany
- → **80% Fertilizer**, plastics, fibers, explosives

# Nobel Prize 2007: Gerhard Ertl

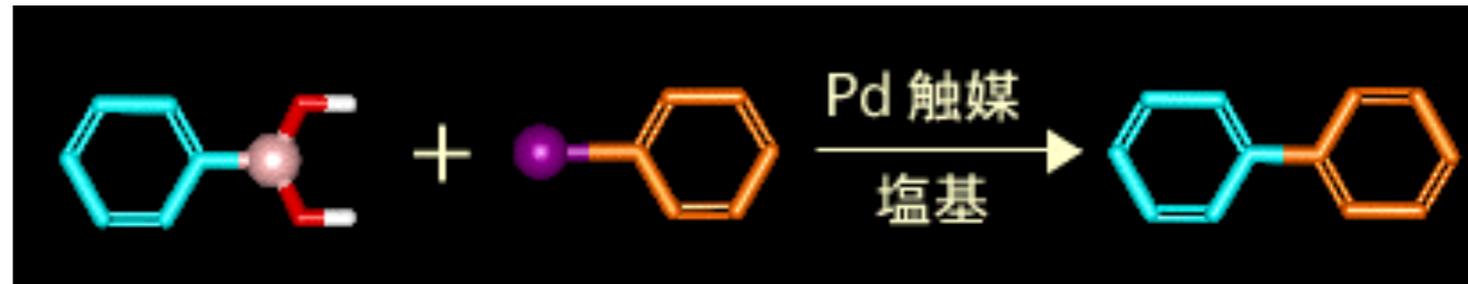


- Contribution to Surface Chemistry
- Elucidate chemical reactions at solid surfaces in atomic level.

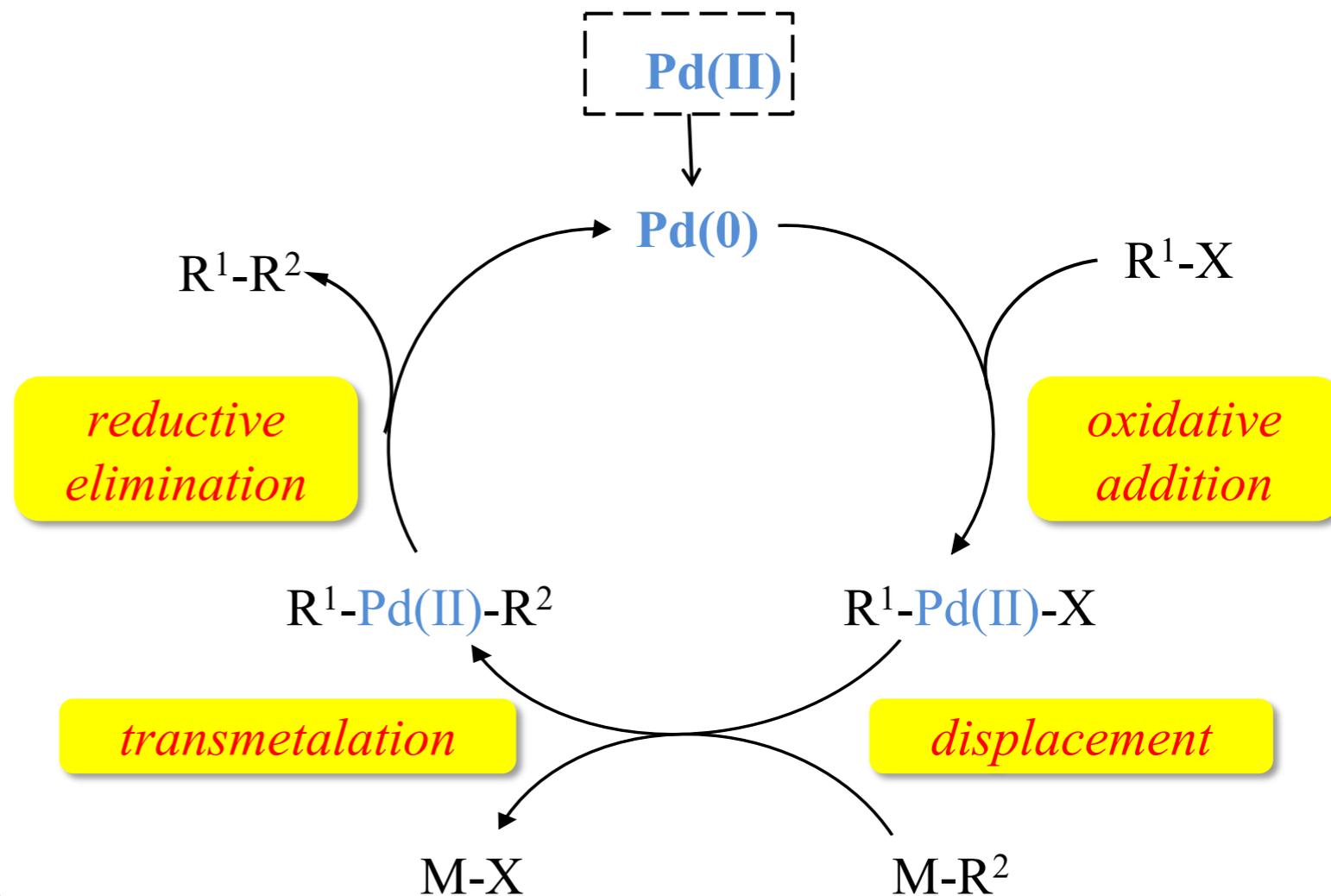
Gerhard Ertl

The Nobel Prize in Chemistry 2007

# Suzuki-Miyaura cross coupling



Phenylboronic acid + Bromobenzene → Biphenyl

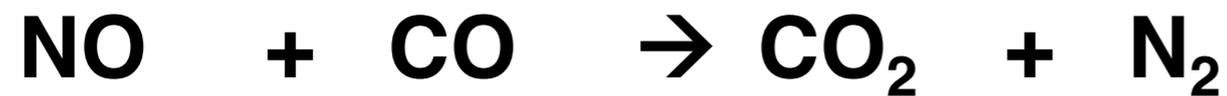


$\text{R}^1, \text{R}^2$  = 芳香族化合物  
 $\text{X}$  = ハロゲン

- Important in synthesizing molecules for liquid crystal display, organic electro-luminescent devices, and drugs.

# Three way catalyst for Automobile Exhaust Gas

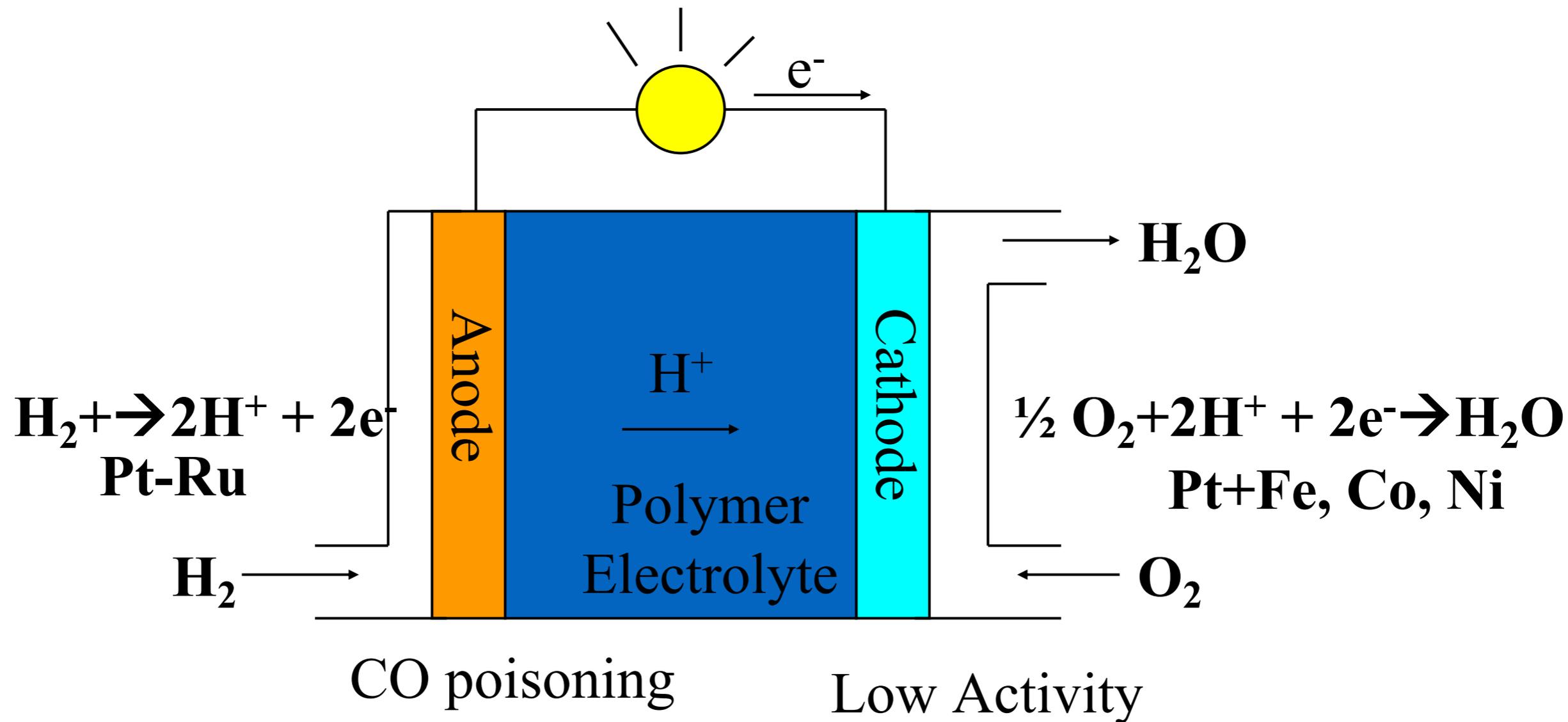
- Convert the following three emission gases.



- 三元触媒 (Three Way Catalyst)
- Pt-Rh(10:1)、Pt-Pd-Rh、Pd-Rh、Pdなど
- Rhは資源的に厳しい。
- Pt: South Africa 74%、Russia 14%
- Pd: South Africa 25% Russia 70%
- Rh: South Africa 67%、Russia 17%

# Fuel Cell

## Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell



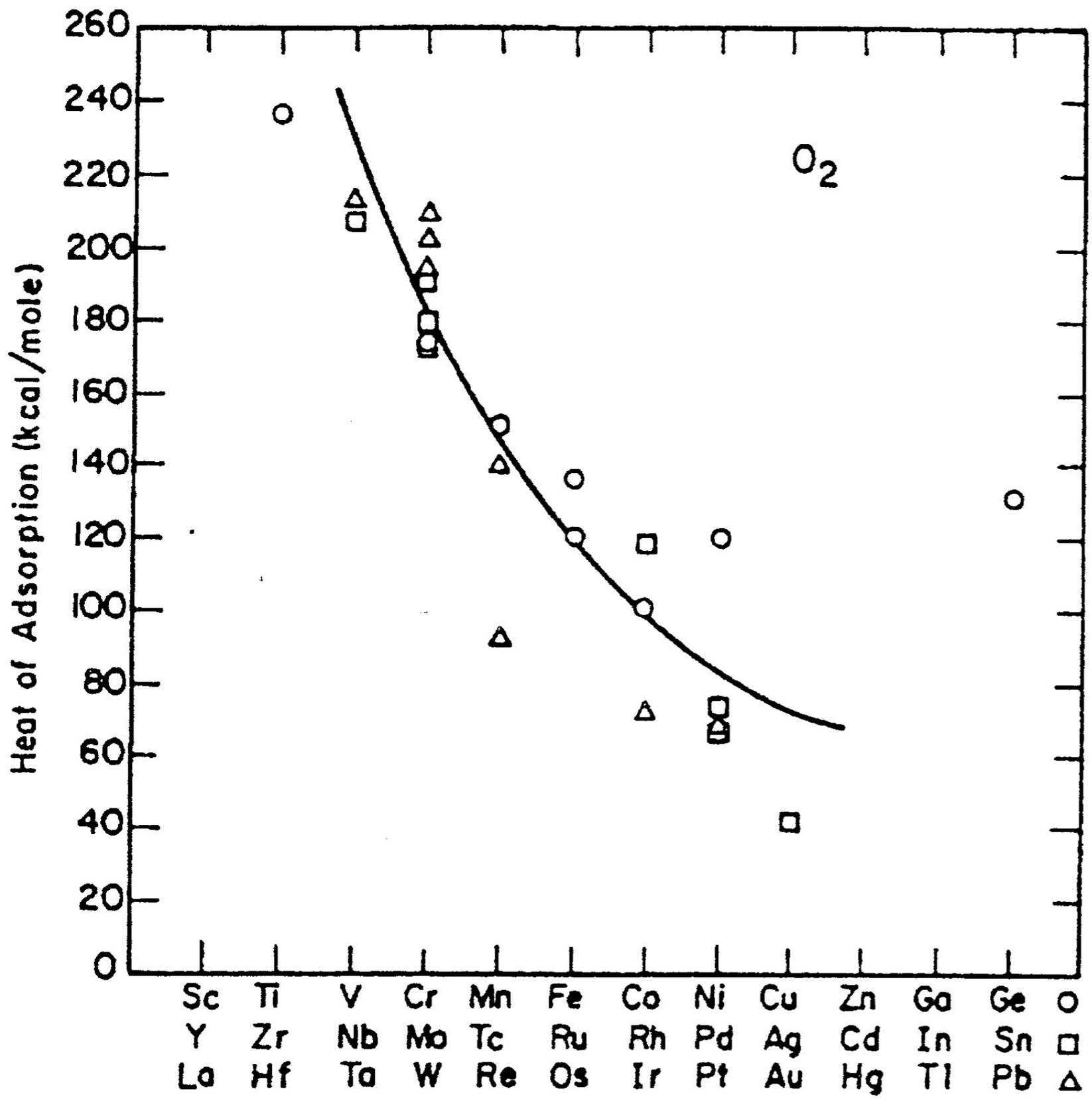
反応の触媒金属依存性

# Catalysis

- Catalysts are important in not only industries but also in energy problems and environmental problems.
- It is necessary to design catalysts with abundant elements.
- By elucidating reaction mechanisms, it will be possible to design new catalysts theoretically.

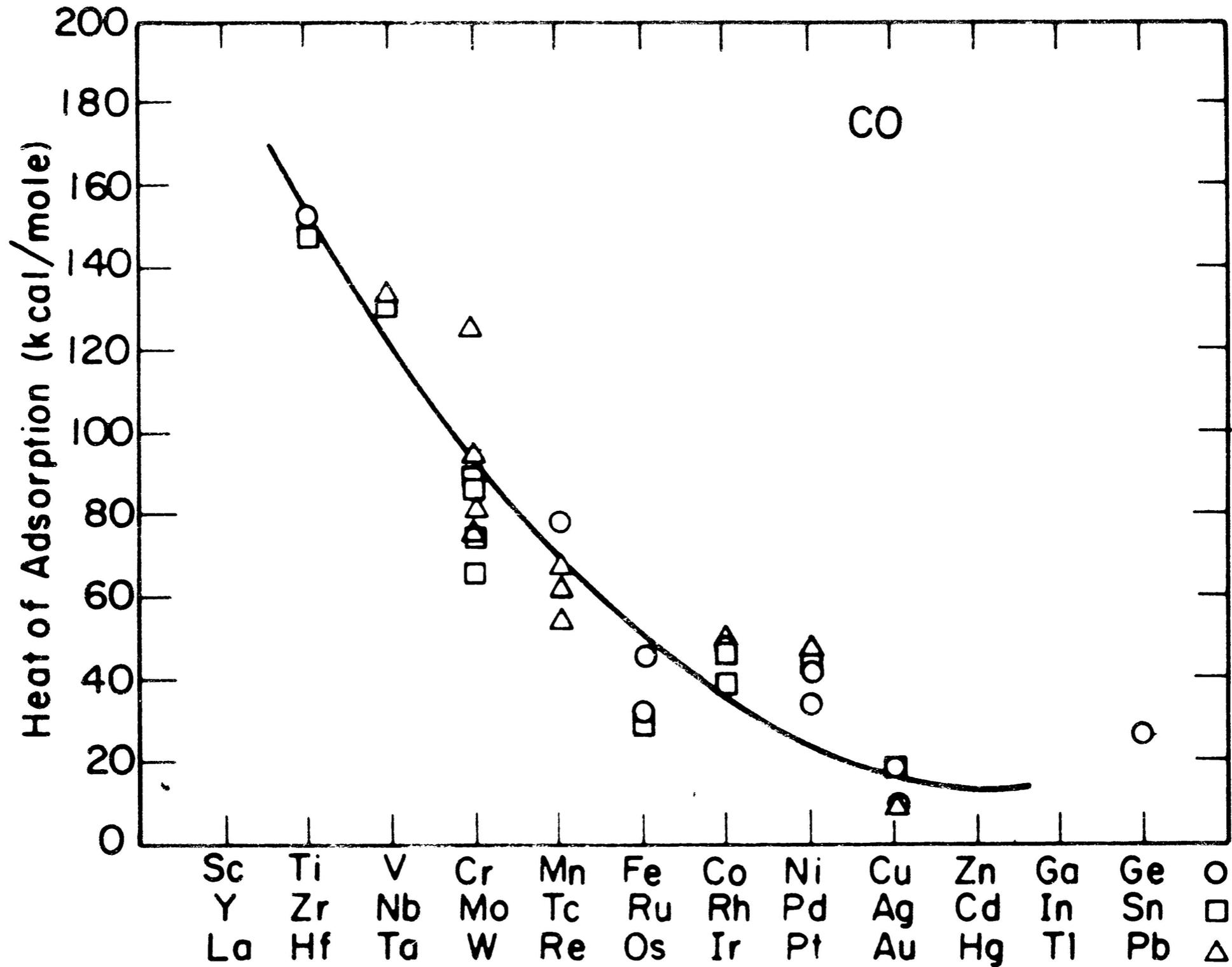
It is possible to clarify mechanisms of chemical reactions from first-principles simulations.

# O<sub>2</sub> Adsorption Energy: Substrate metal dependence



I. Toyoshima and G.A. Somorjai, Catal. Rev. Sci. Eng. **19**, 105 (1979).

# CO Adsorption Energy: Substrate metal dependence



# CO Adsorption State: Substrate metal dependence

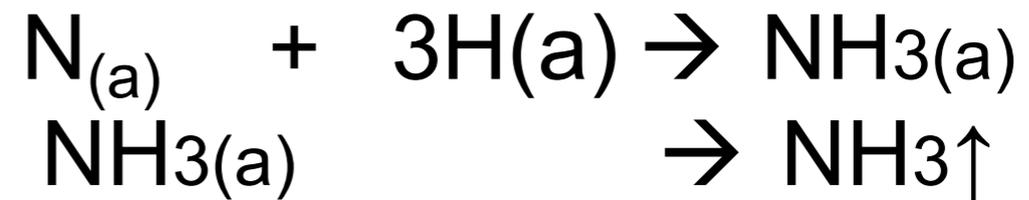
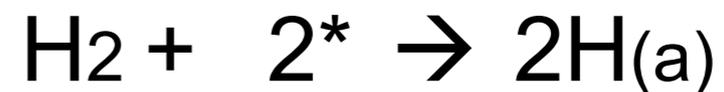
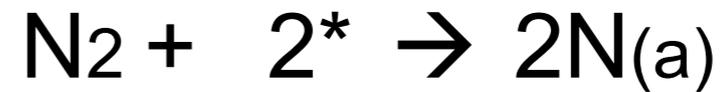
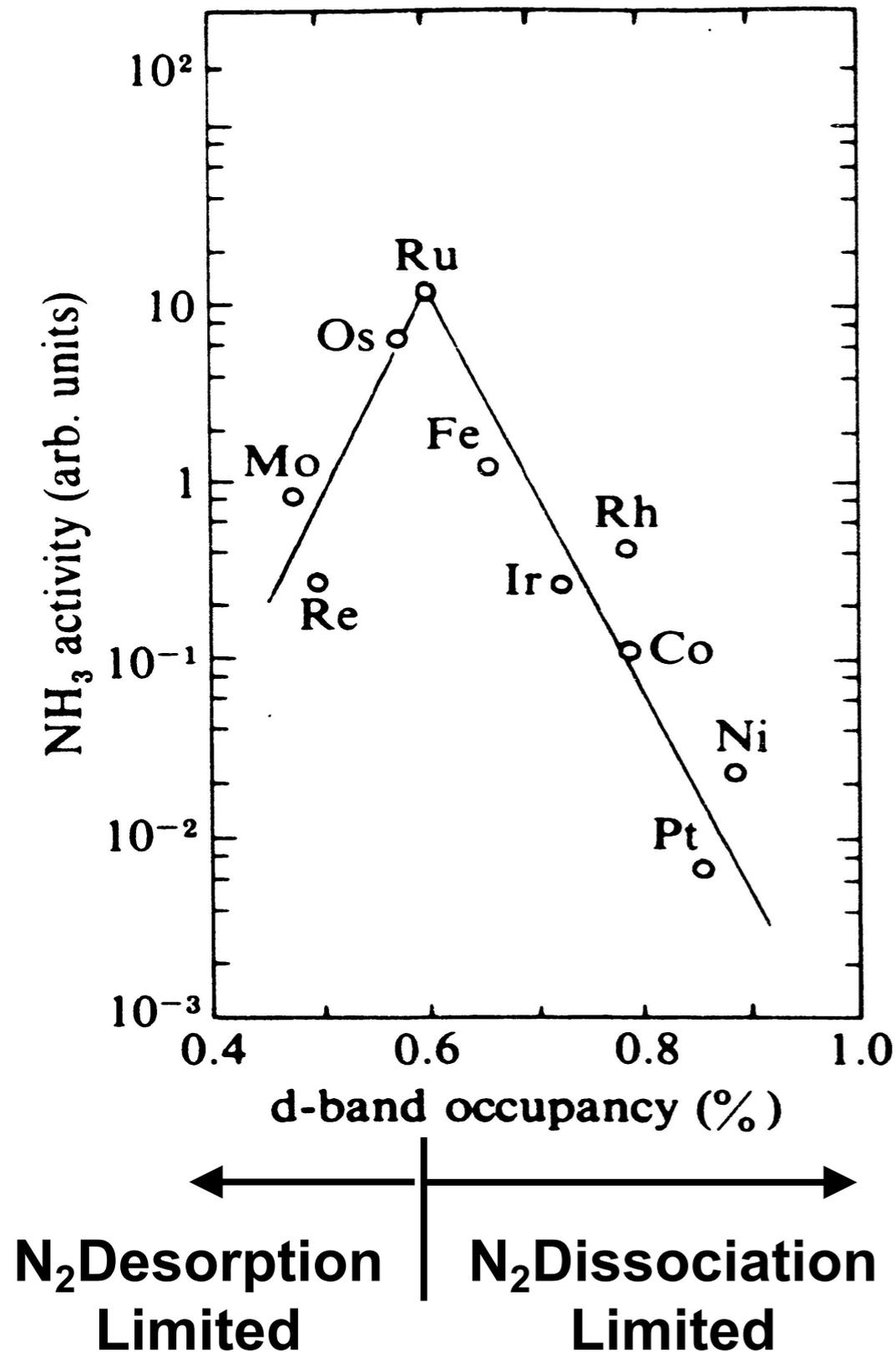
CO

	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	VIII	VIII	IB
	Sc	Ti <sub>D</sub>	V	Cr	Mn	Fe <sub>D</sub>	Co	Ni <sub>M</sub>	Cu
	Y	Zr	Nb	Mo <sub>D</sub>	Tc	Ru <sub>M</sub>	Rh	Pd <sub>M</sub>	Ag
	La	Hf	Ta	W <sub>D,M</sub>	Re	Os	Ir <sub>M</sub>	Pt <sub>M</sub>	Au

← Dissociate | Molecular →

G. Borden, T.N. Rhodin, C. Brukner, R. Benbow,  
and Z. Hurlysh, Surf. Sci. **59**, 593 (1976).

# Catalytic Activity: Metal dependence

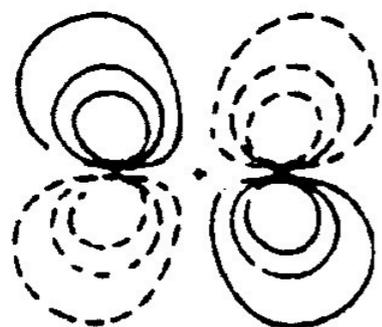


# CO, N<sub>2</sub> Molecular Orbital

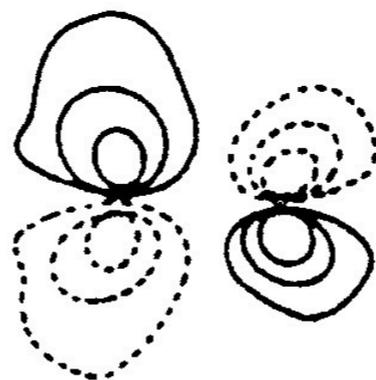
N<sub>2</sub>

CO

2π  
(1π<sub>g</sub>)

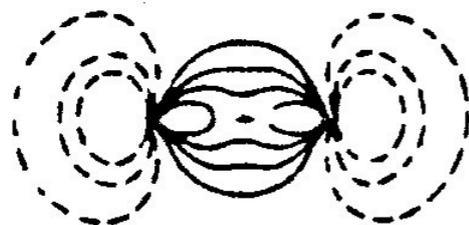


2π

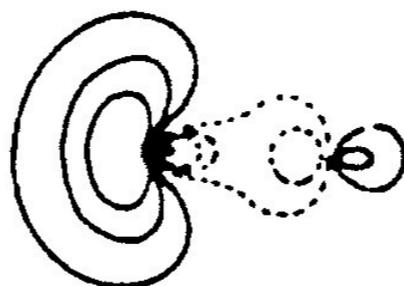


LUMO

5σ  
(3σ<sub>g</sub>)



5σ

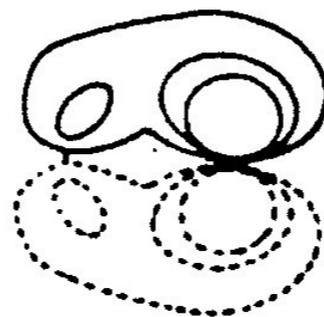


HOMO

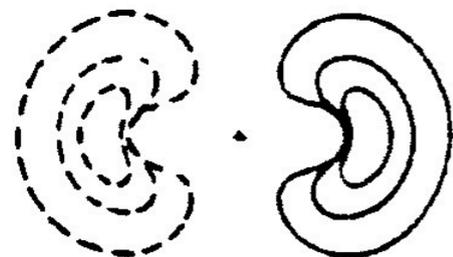
1π  
(1π<sub>u</sub>)



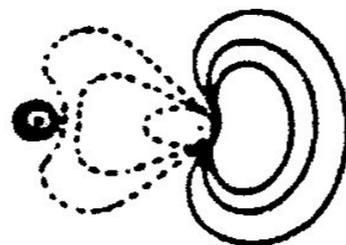
1π



4σ  
(2σ<sub>u</sub>)

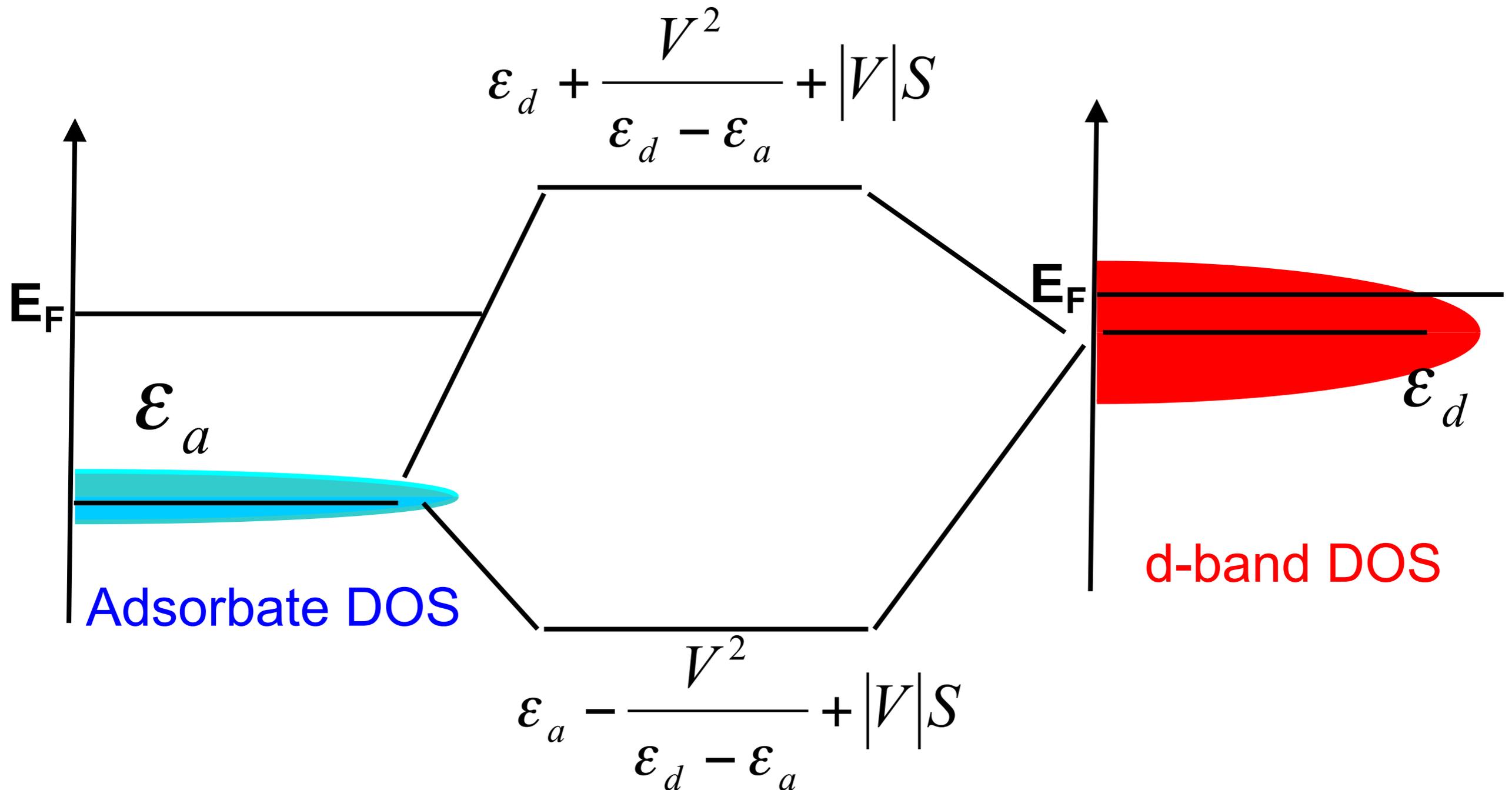


4σ

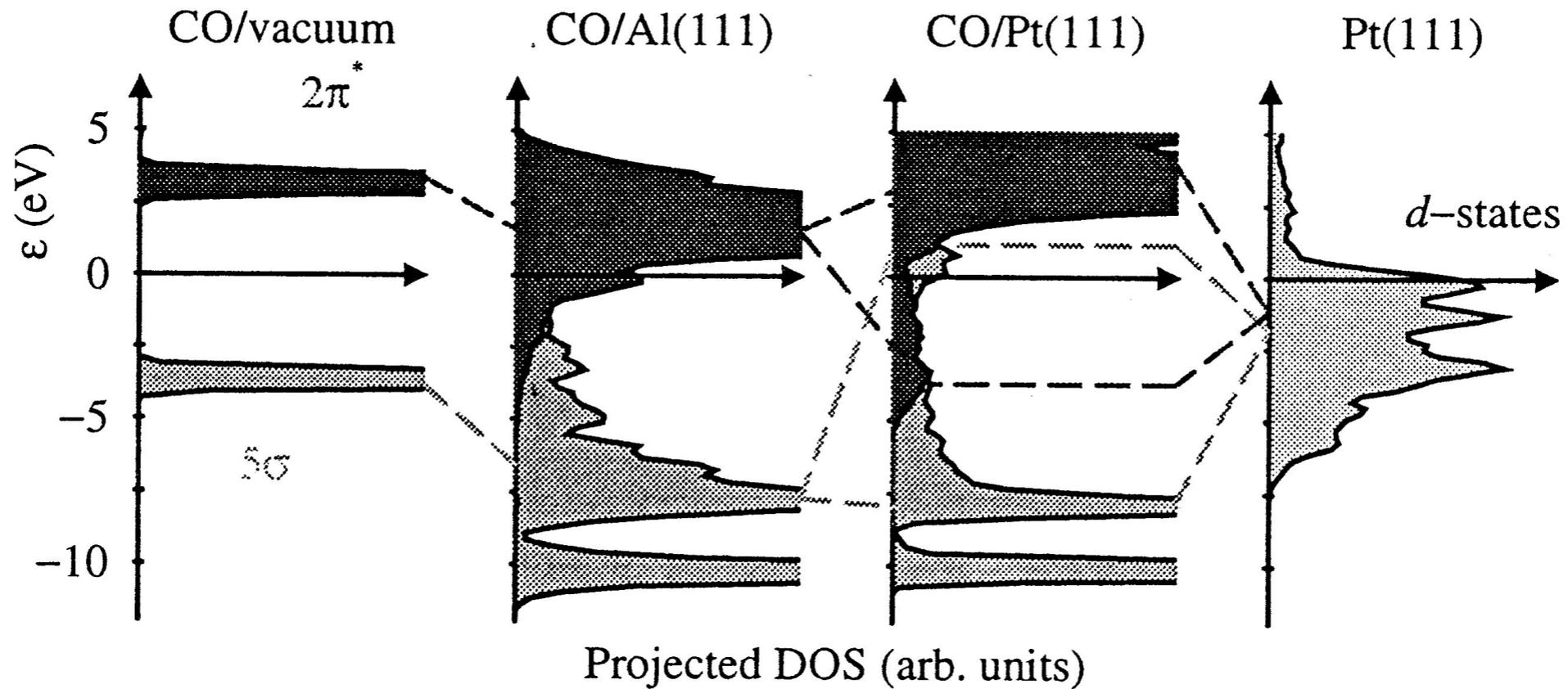


# Interaction between MO and d-orbitals

- Second order perturbation

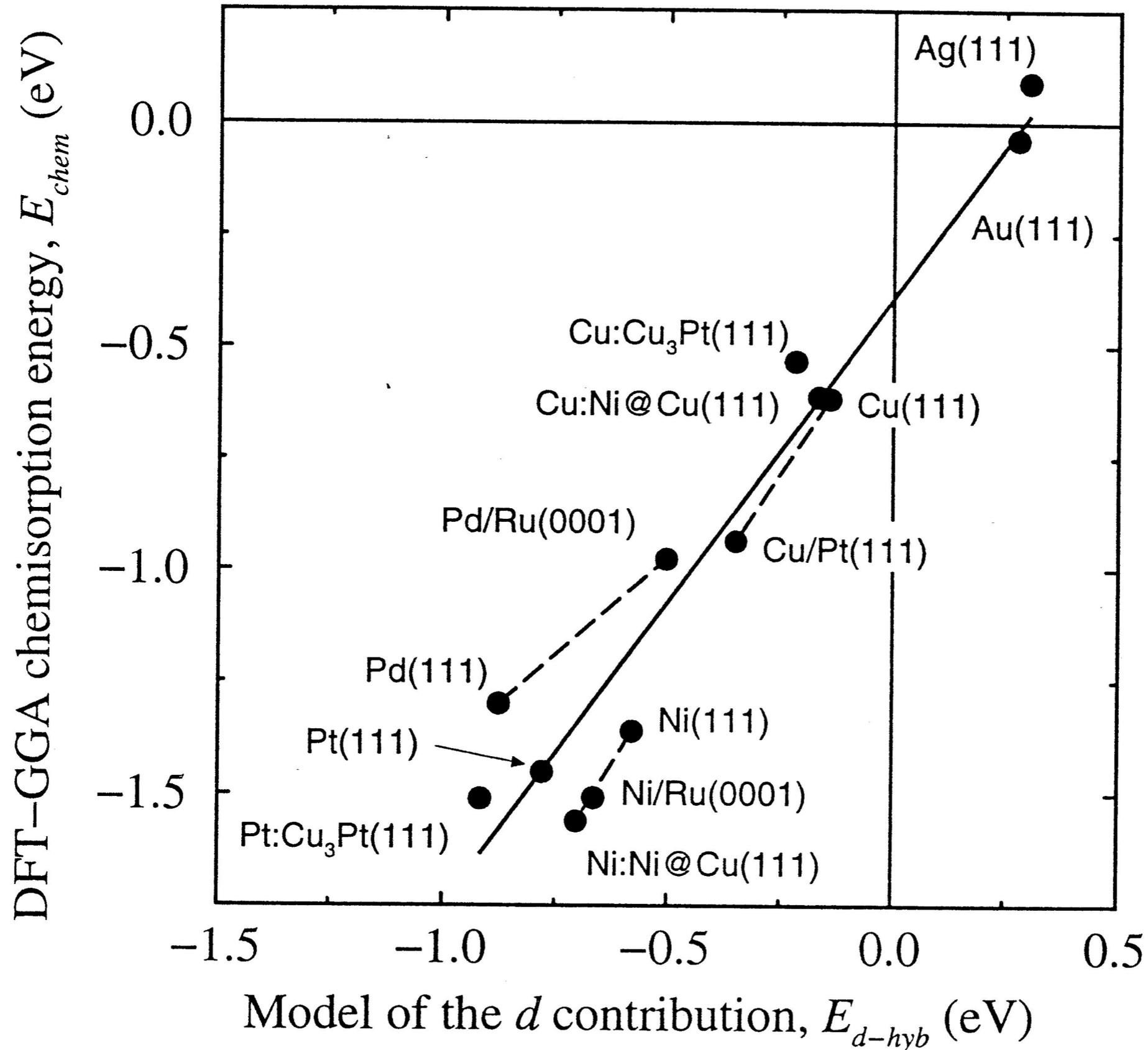


# CO adsorption energy



$$E_{d-hyb} \approx -4 \left[ f \frac{V_{\pi}^2}{\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d} - f S_{\pi} |V_{\pi}| \right] - 2 \left[ (1-f) \frac{V_{\sigma}^2}{\epsilon_d - \epsilon_{\sigma}} - (1+f) S_{\sigma} |V_{\sigma}| \right]$$

# CO adsorption energy



# Molecular adsorption energy

$$E_{d-hyb} \approx -4 \left[ f \frac{V_{\pi}^2}{\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d} + f S_{\pi} |V_{\pi}| \right] - 2 \left[ (1-f) \frac{V_{\sigma}^2}{\epsilon_d - \epsilon_{\sigma}} + (1+f) S_{\sigma} |V_{\sigma}| \right].$$

For late transition metals ( $f \approx 1$ ),

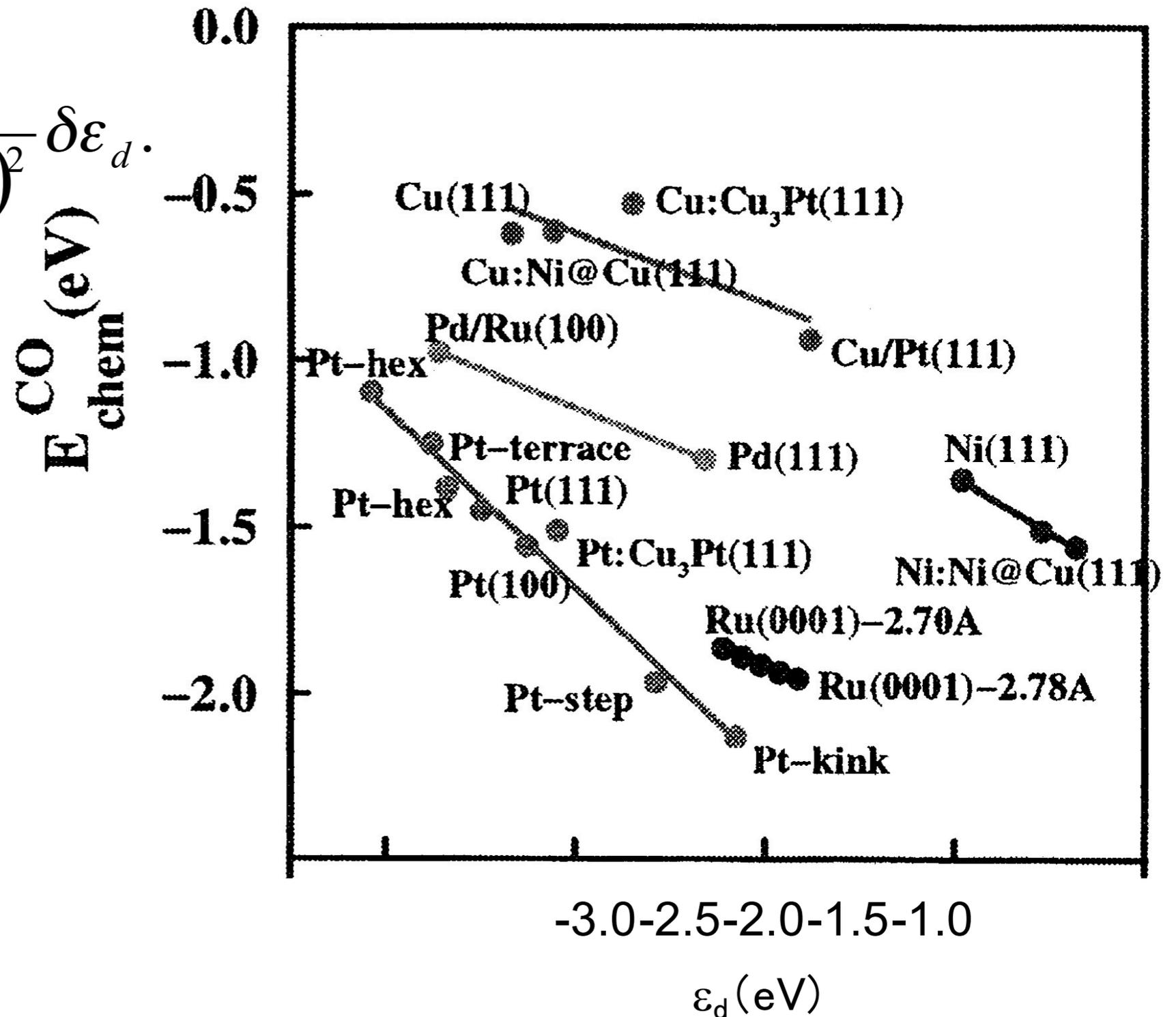
$$E_{d-hyb} \approx -4 \left[ f \frac{V_{\pi}^2}{\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d} + f S_{\pi} |V_{\pi}| \right],$$

$$\delta E_{d-hyb} \approx -4 f \frac{V_{\pi}^2}{(\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d)^2} \delta \epsilon_d.$$

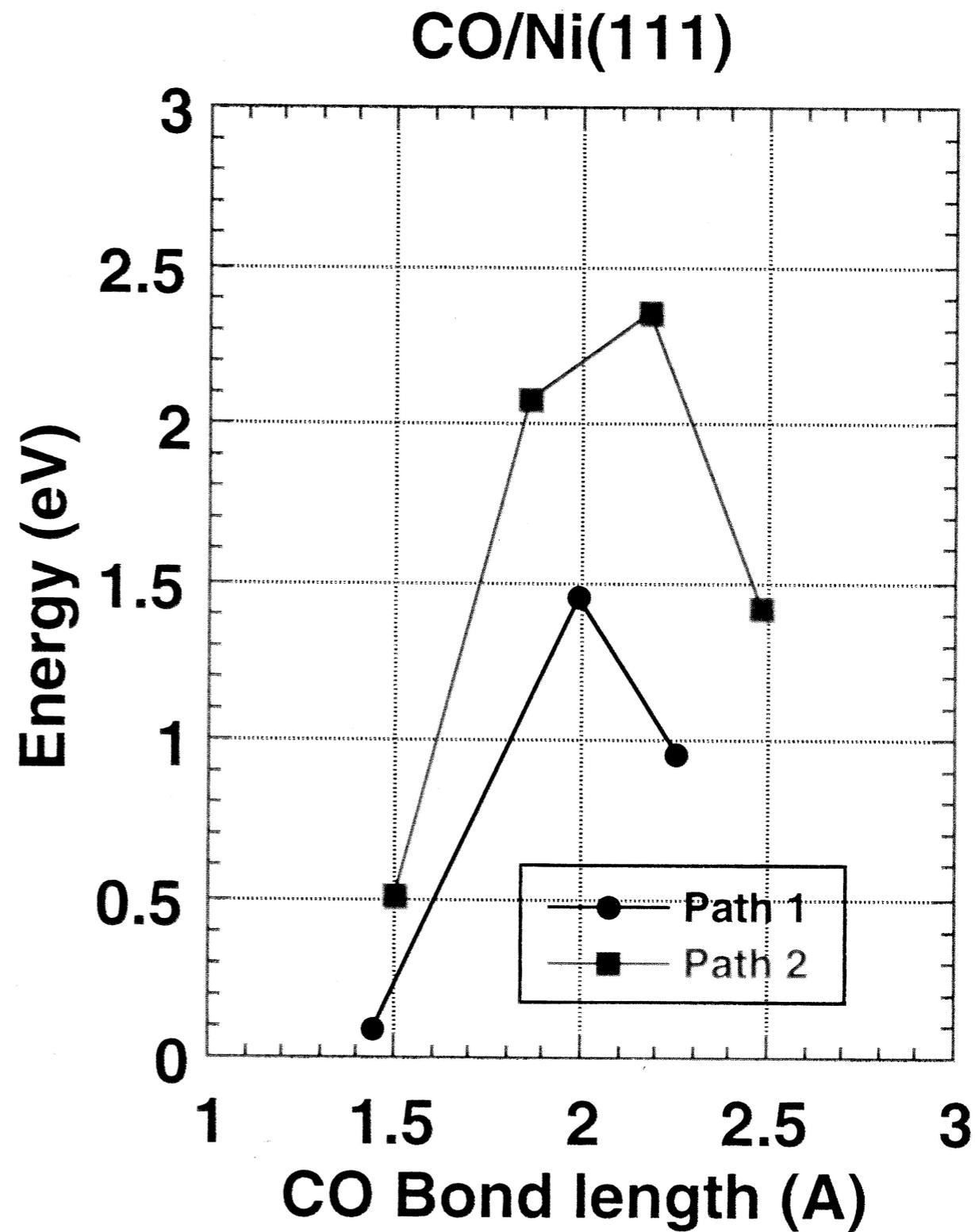
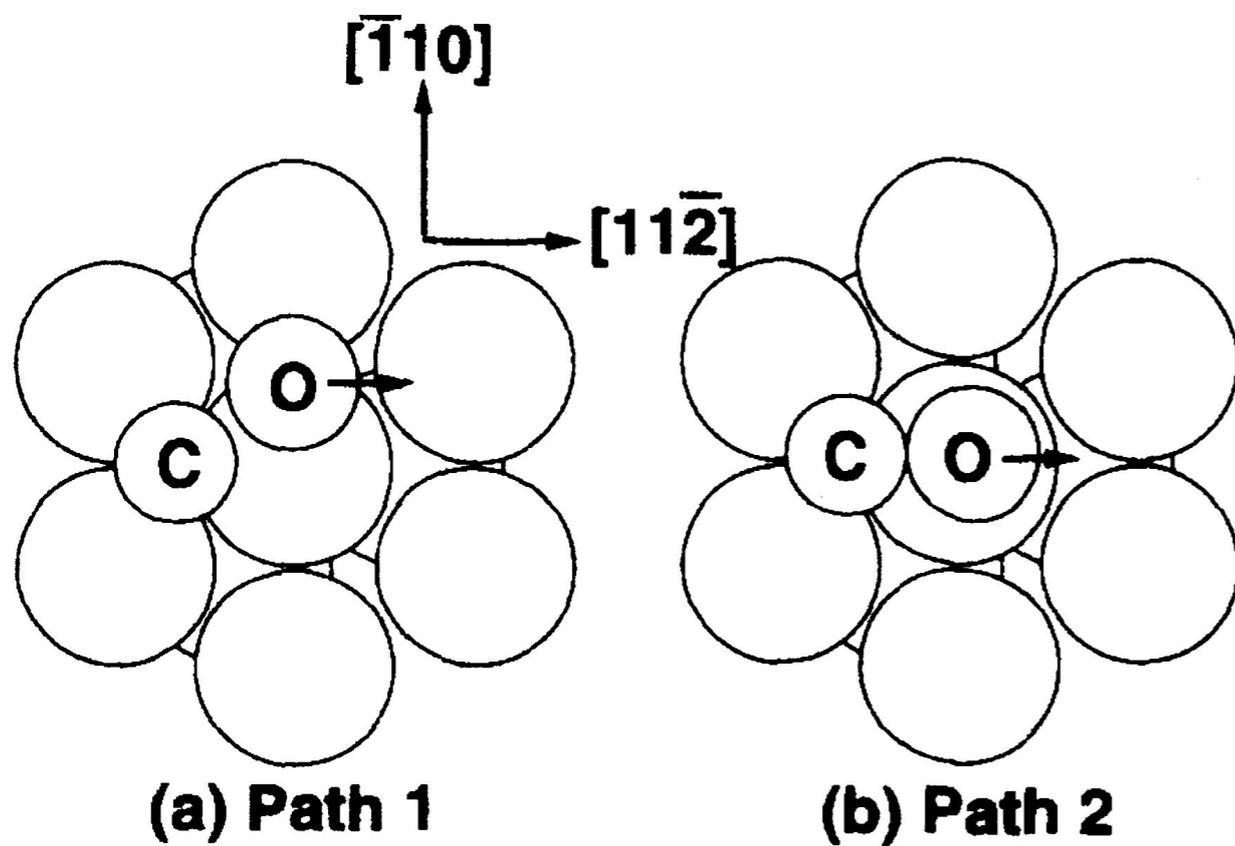
# Adsorption energy VS d-band center

If  $V$  is fixed and  $\epsilon_d$  is varied

$$\Delta E_{d-hyb} \approx -4f \frac{V_{\pi}^2}{(\epsilon_{2\pi} - \epsilon_d)^2} \Delta \epsilon_d.$$

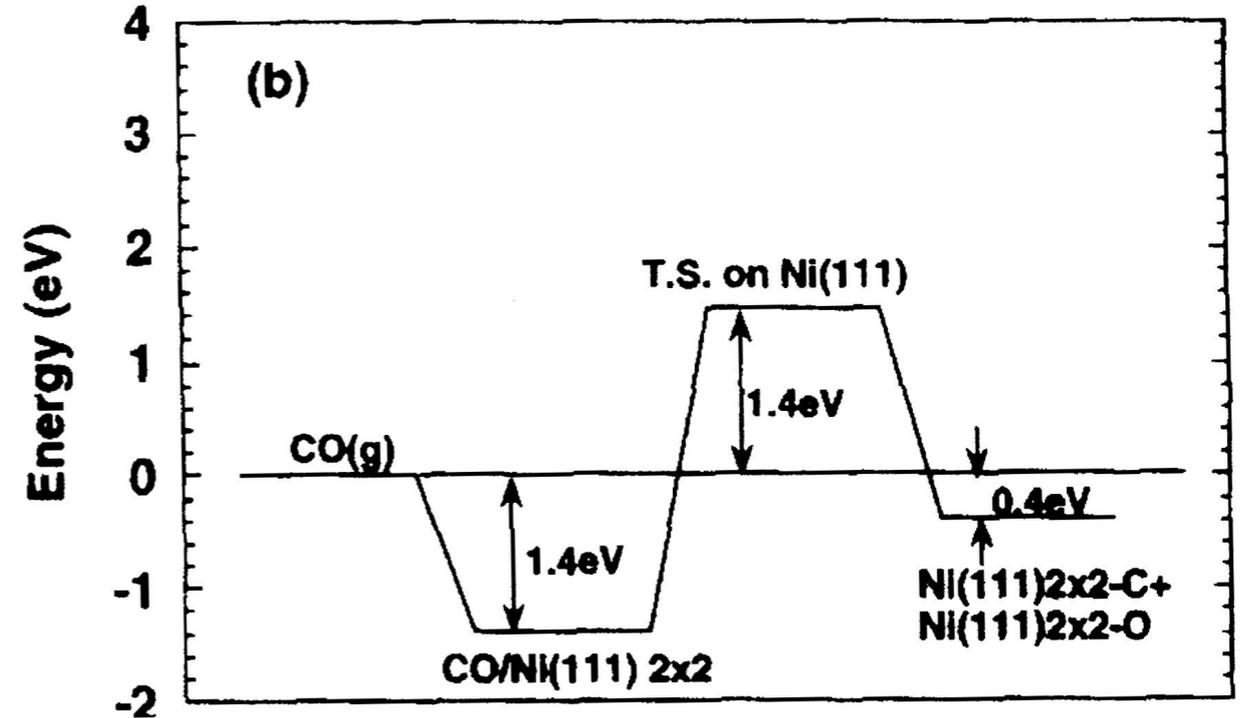
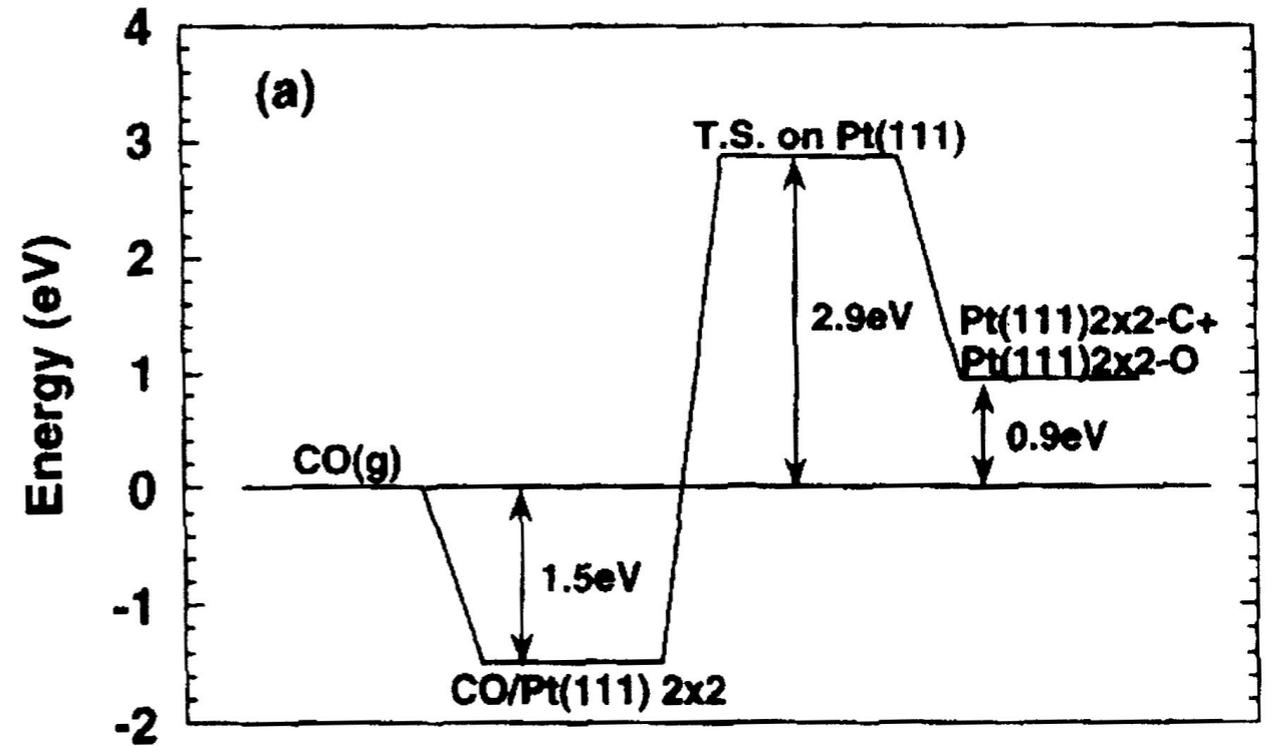
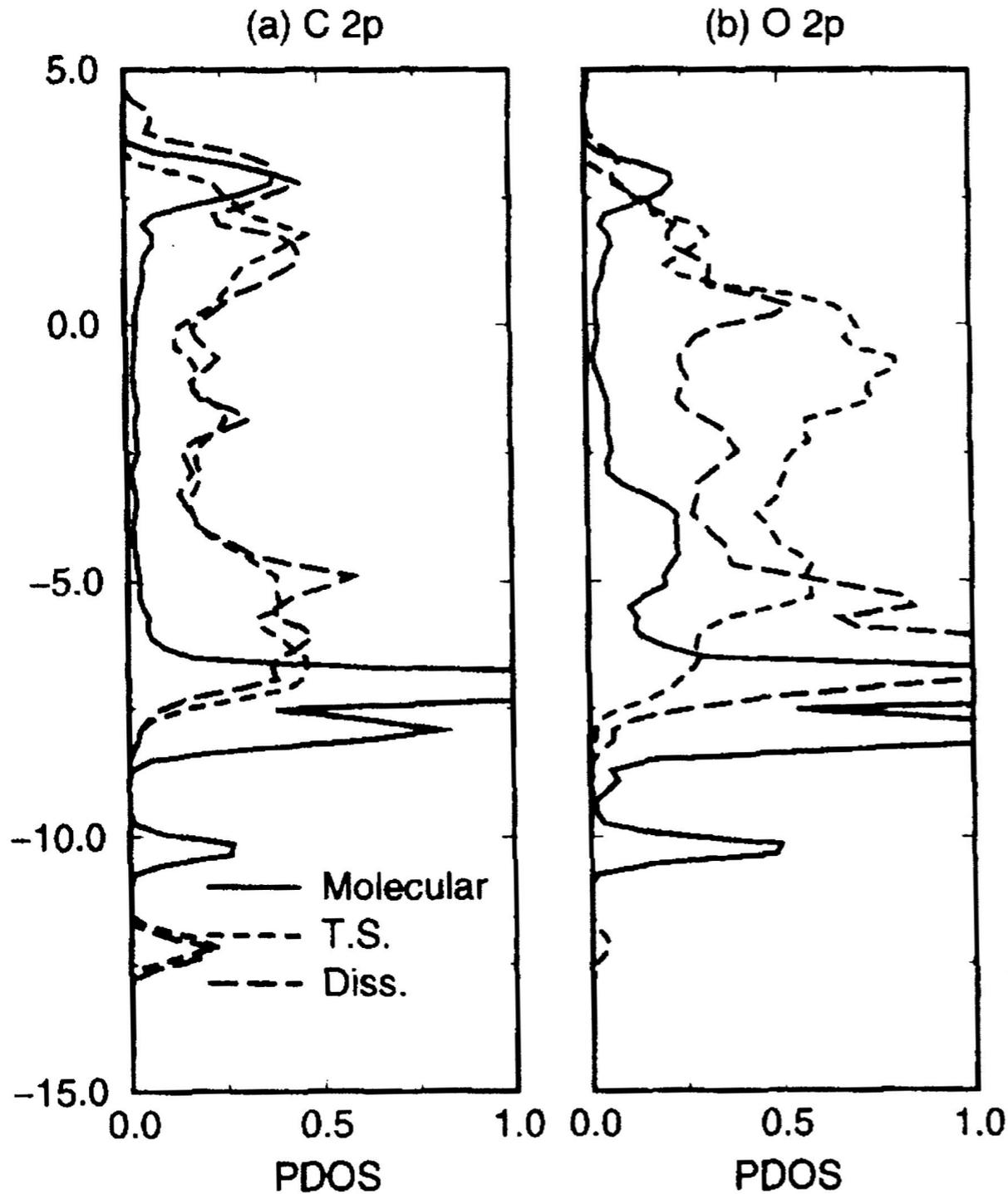


# CO dissociation process



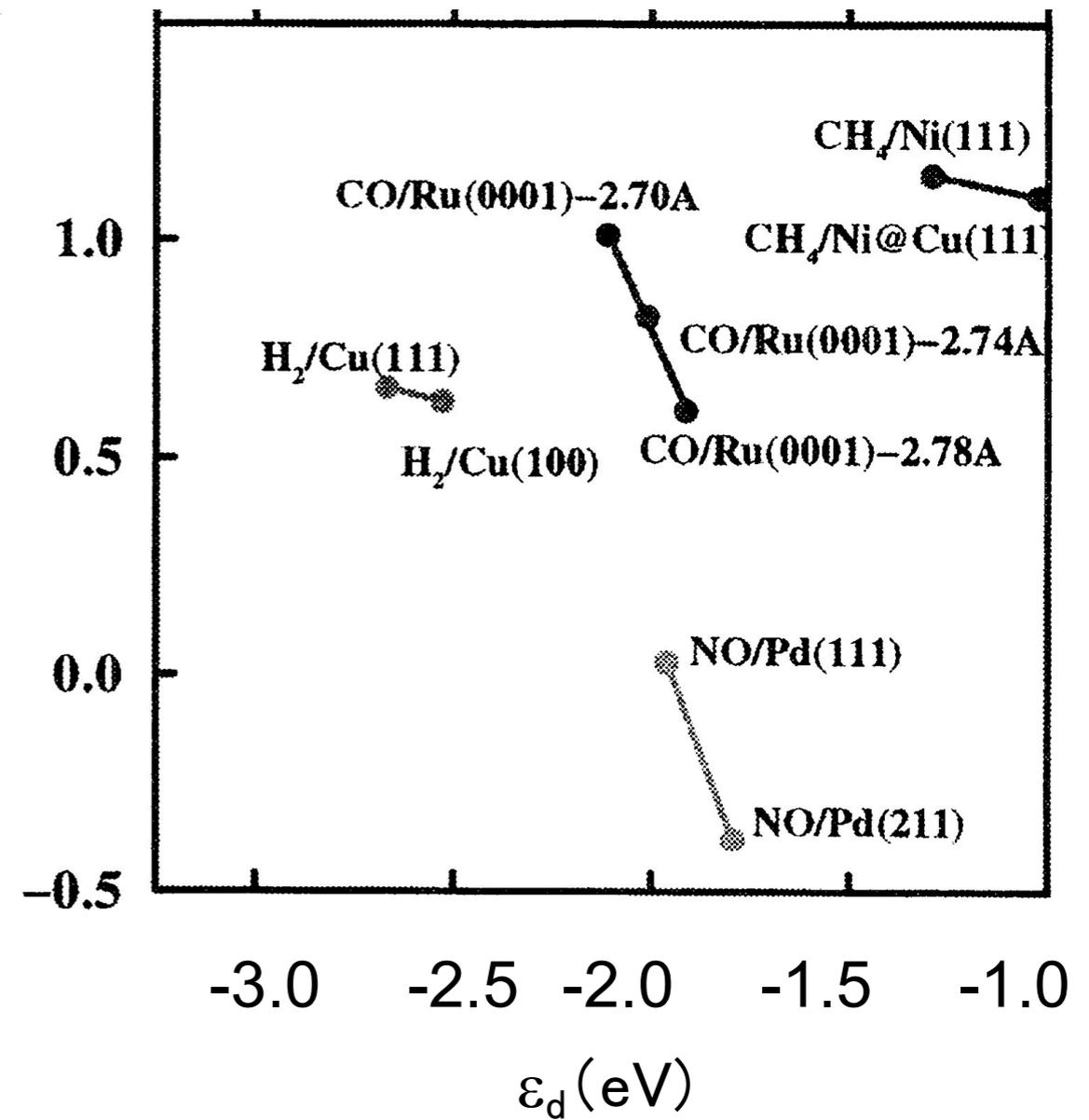
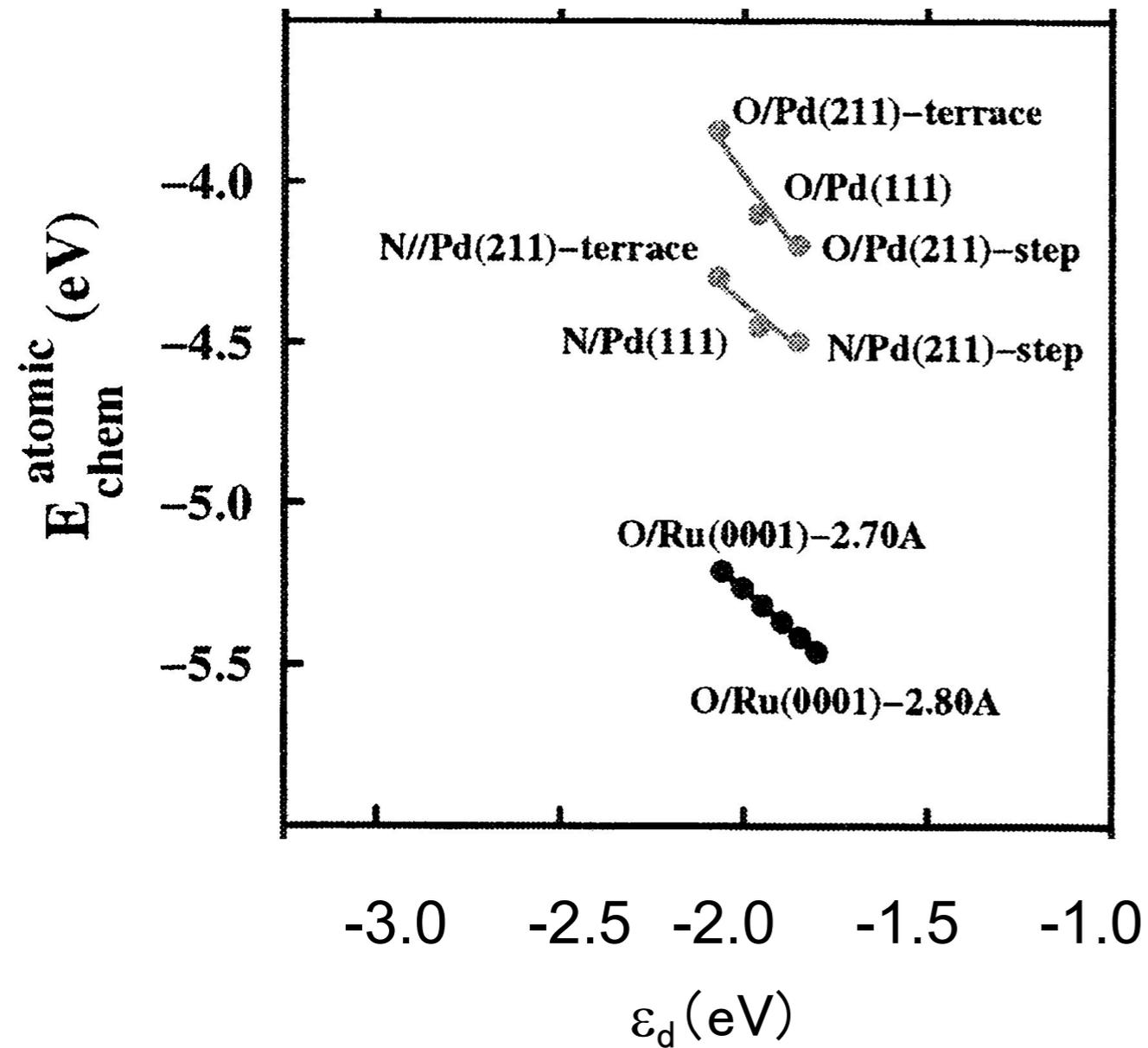
# CO dissociation process

## CO/Pt(111)

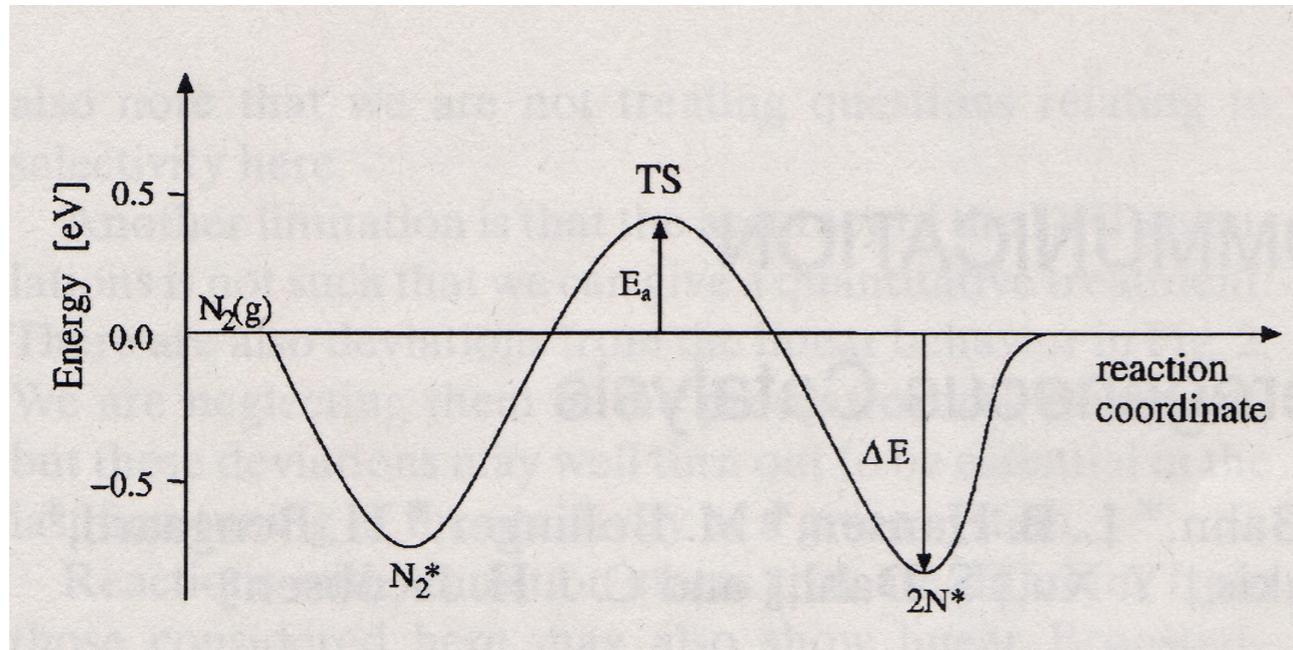


Y. Morikawa, J.J. Mortensen, B. Hammer, J.K. Nørskov, Surf. Sci., **386**, 67 (1997).

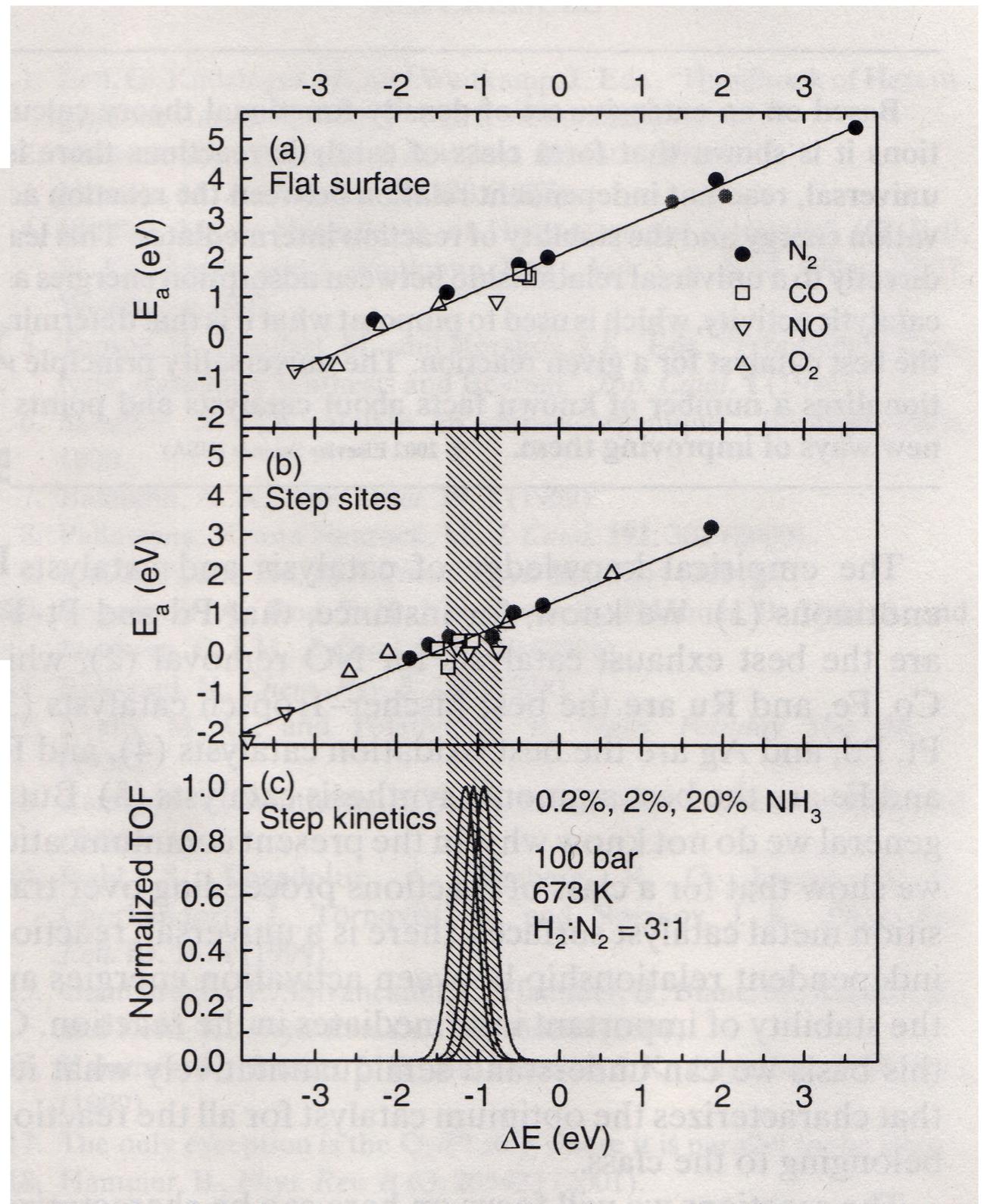
# Adsorption Energy and d-band center



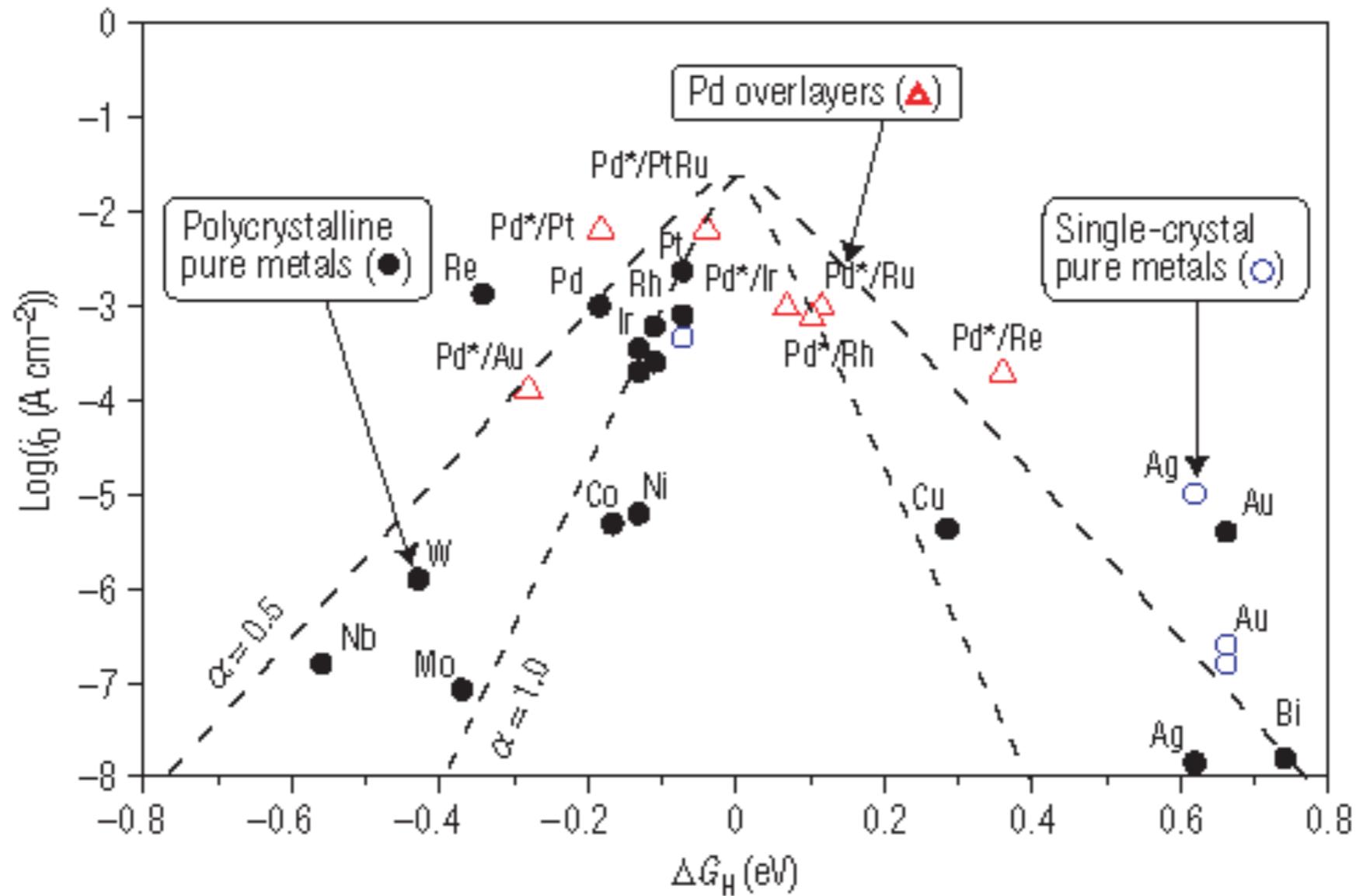
# Universality in Heterogeneous Catalysis



J.K. Norskov et al., *J. Catal.*  
209, 275 (2002).

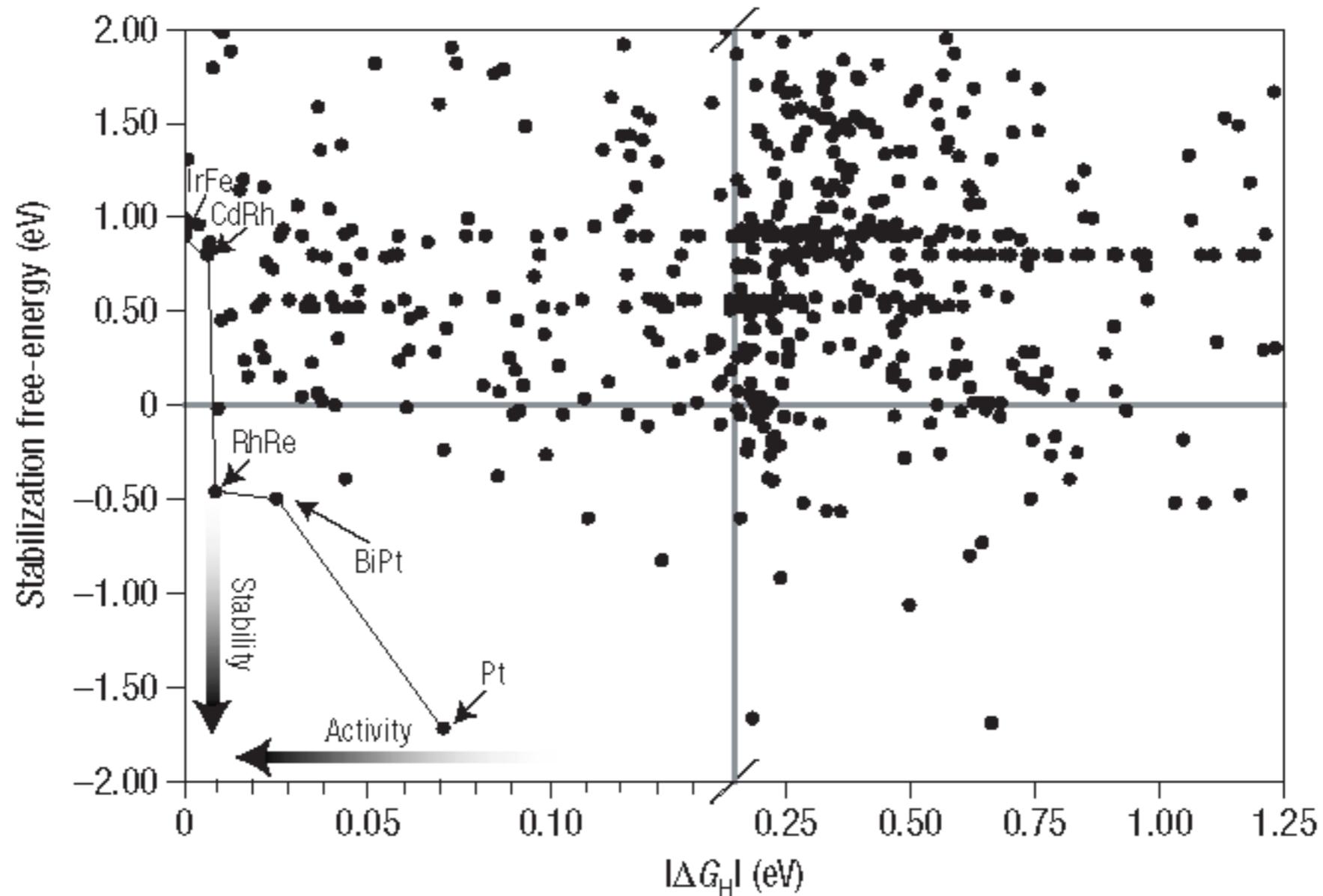


# Hydrogen Evolution Reaction



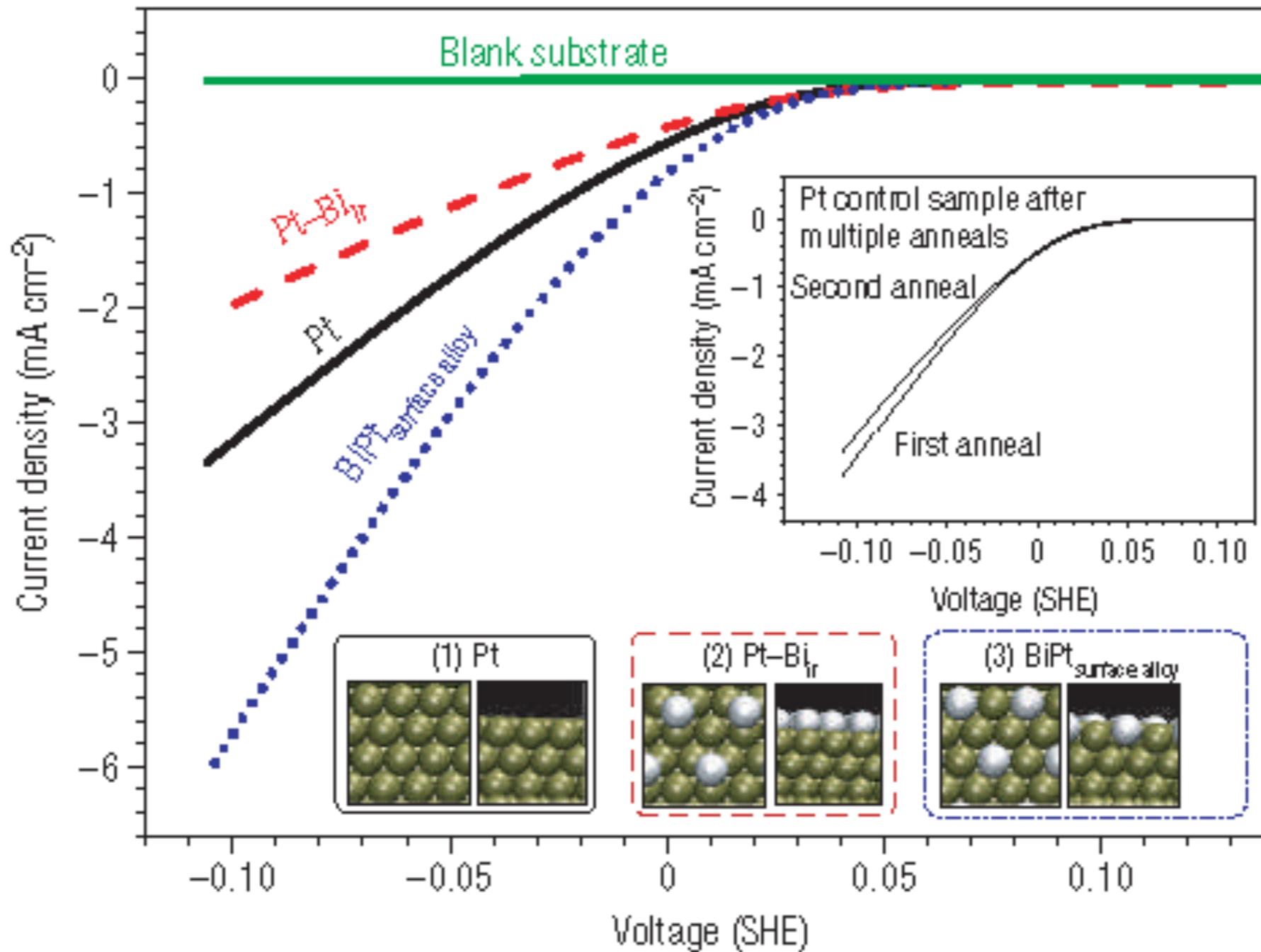
J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J.K. Nørskov,  
Nature Materials, 5, 909 (2006).

# Hydrogen Evolution Reaction



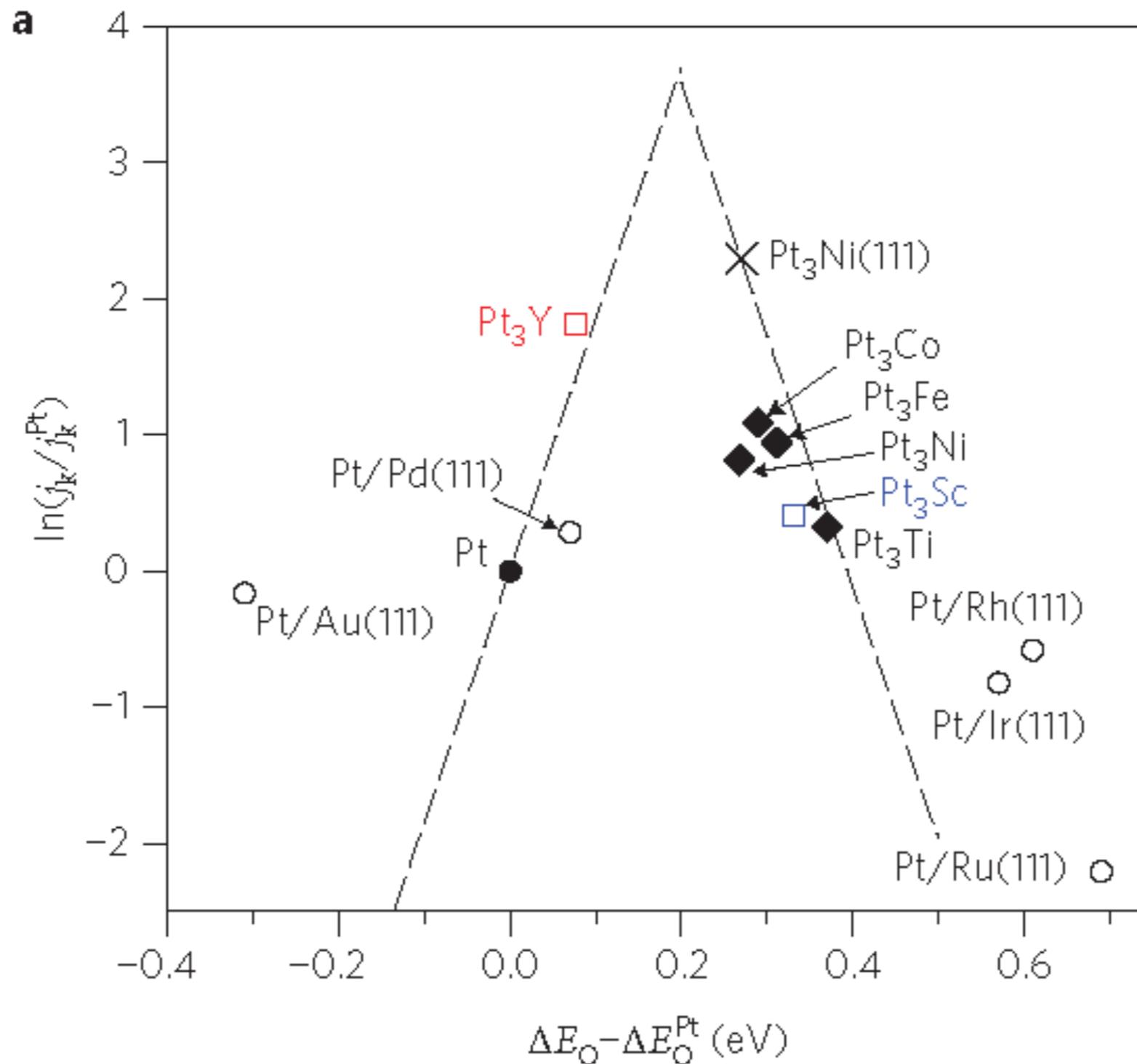
J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J.K. Norskov,  
Nature Materials, 5, 909 (2006).

# Hydrogen Evolution Reaction



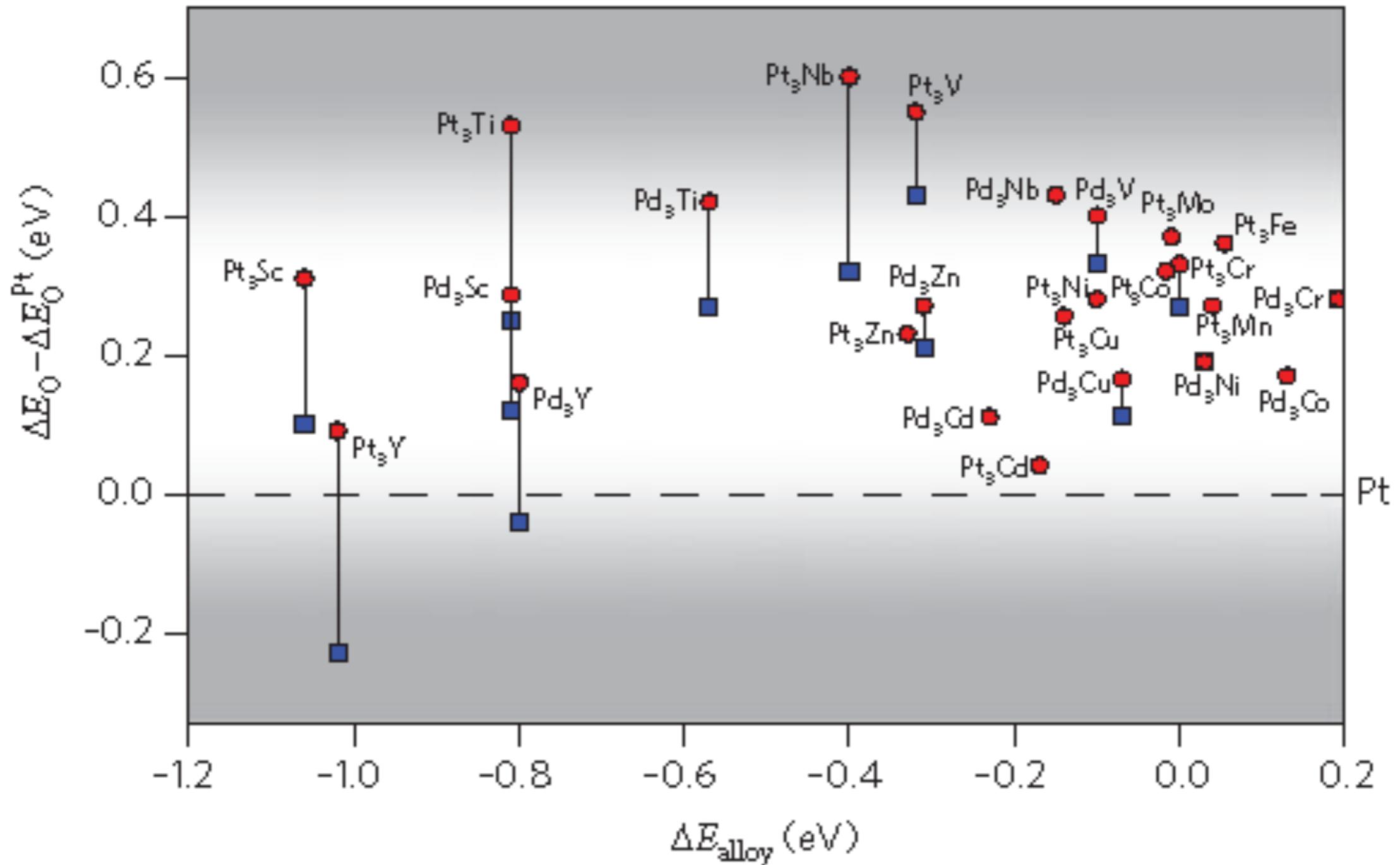
J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, and J.K. Norskov, Nature Materials, 5, 909 (2006).

# Oxygen Reduction Reaction



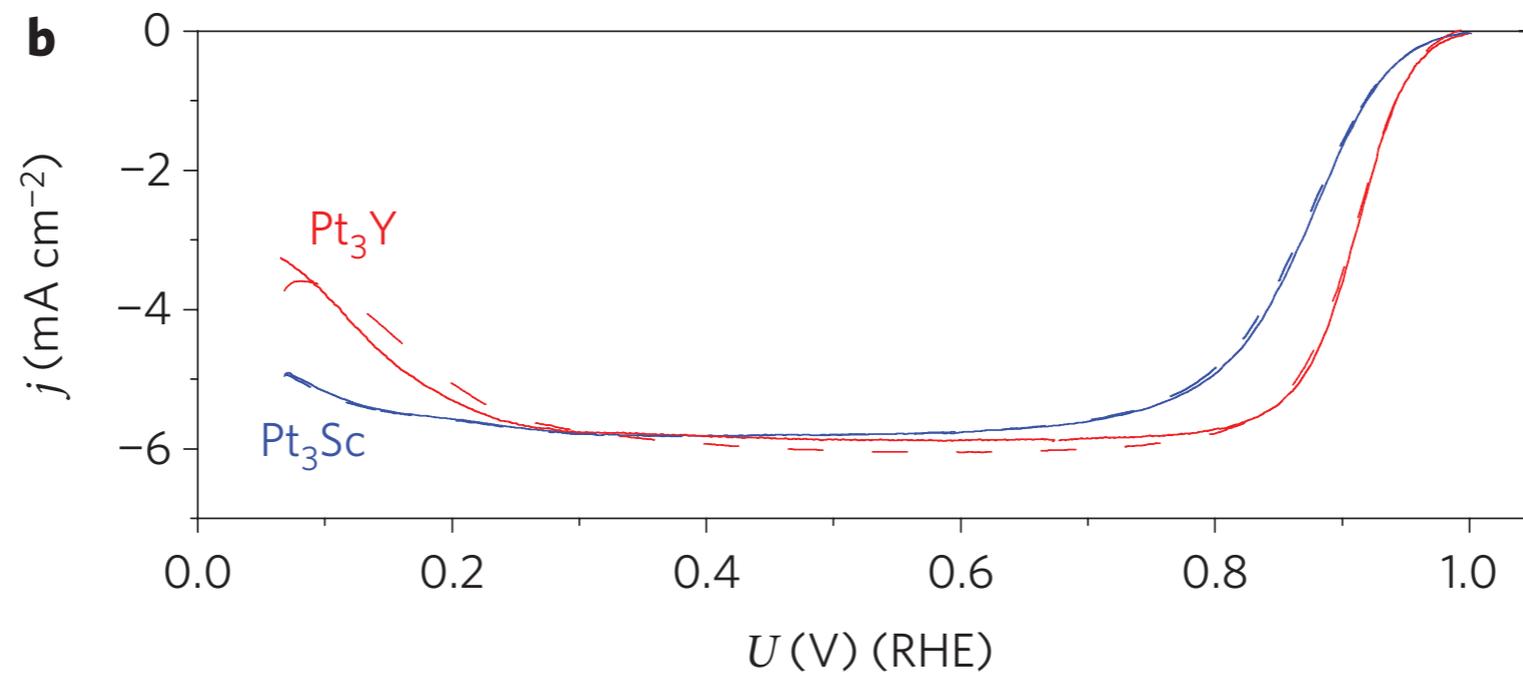
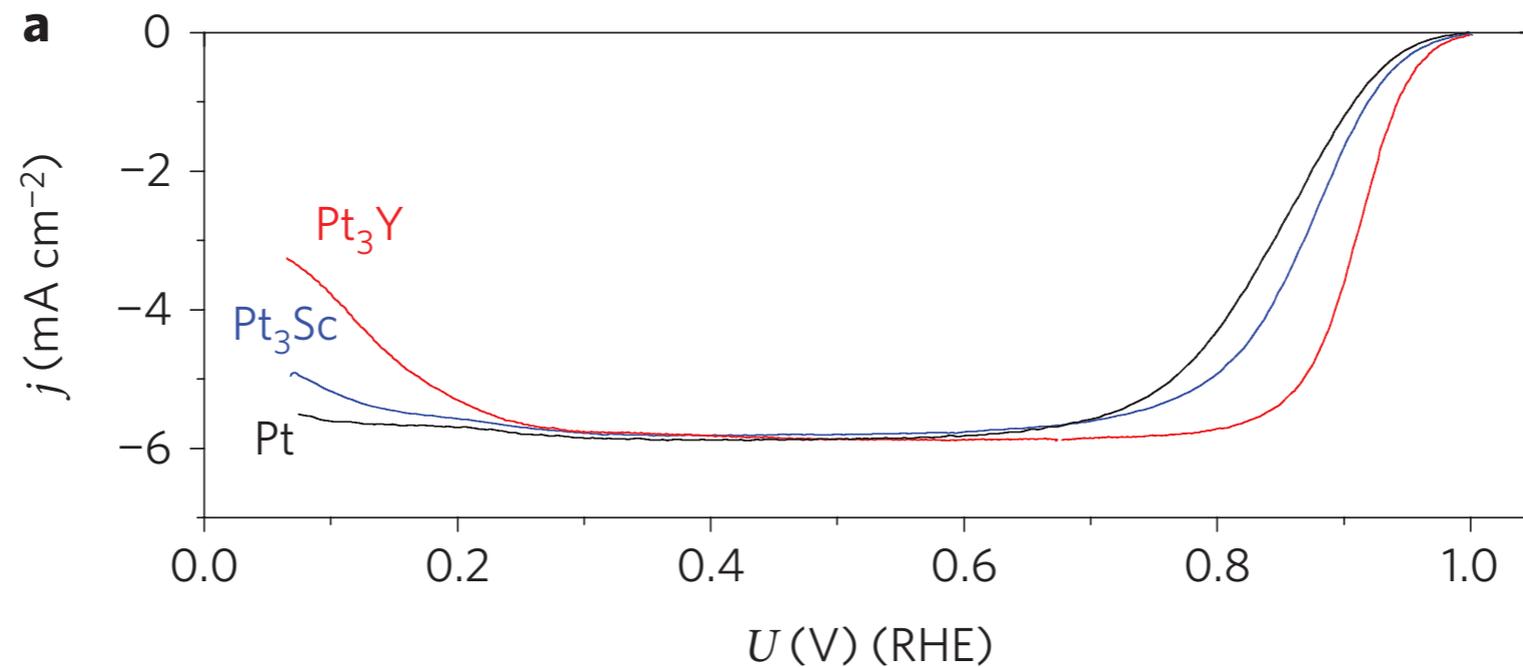
J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J.K. Nørskov, *Nature Chemistry*, 1, 552 (2009).

# Oxygen Reduction Reaction



J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J.K. Nørskov, *Nature Chemistry*, 1, 552 (2009).

# Oxygen Reduction Reaction



J. Greeley, I.E.L. Stephens, A.S. Bondarenko, T.P. Johansson, H.A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J.K. Nørskov, *Nature Chemistry*, 1, 552 (2009).