

ファン・デル・ワールス密度汎関数に基づく電子状態計算手法の実装
Implementation of van der Waals density functional theory to electronic structure
calculations

小幡 正雄¹、中村 慎¹、濱田 幾太郎²、小田 竜樹^{1,3}

Masao Obata¹, Makoto Nakamura¹, Ikutaro Hamada², Tatsuki Oda³

¹ 金沢大学自然科学研究科、

² 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

³ 金沢大学理工研究域

¹Graduate School of Natural Sciences and Technology, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

²International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for
Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044

³Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

ファン・デル・ワールス(vdW)力を精度良く記述することは分子・結晶構造を知る上で重要な鍵となる。しかしながら、局所密度近似(LDA)もしくは、一般化密度勾配近似(GGA)を用いた密度汎関数理論(DFT)に基づく電子状態計算では vdW 力が精度良く記述できない。

Dion[1] らによって非局所相関項を用いて vdW 力を非経験的に取り入れる vdW 密度汎関数(vdW-DF)が開発され、分子複合体、層状物質、吸着系などの幅広い物質群へ適用されている。Dion らの方法は提案当時、GGA 計算により得られた電荷密度結果を用いて摂動的に非局所相関項が見積もられていたが、Román-Pérez と Soler が vdW 核関数を 2つの内挿関数を用いて変数分離する手法を提案し[2]、自己無撞着な vdW-DF 計算が容易となった。さらにこの手法は、Wu と Gygi [3]によりさらに改良が加えられた。

我々は、このような手法を従来の第一原理計算コードに実装し、vdW 力の効果が顕著に現われる系での計算を行った。Ar 分子や Ar 結晶、層状物質、分子クラスタについて計算を行なったところ、従来の LDA や GGA を用いた計算結果を格段に改善することが分かった。また自己無撞着な計算を行なうことにより、分子間力の見積り計算が可能となる。それらの具体的な手法について議論し、計算結果について報告する。

Dion らにより開発された vdW-DF は、LDA もしくは GGA より vdW 力の記述を改善するが、目的としている系によっては、精度に問題があることが分かっている。そのため元々の vdW-DF 提案以降、様々な vdW-DF が提案されている[4]。発表では、それらの方法による計算結果の違いについても議論する。

[1] M. Dion et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).

[2] G. Román-Pérez and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **103**, 096102 (2009).

[3] J. Wu and F. Gygi, J. Chem. Phys. **136**, 224107 (2012).

[4] I. Hamada and M. Otani, Phys. Rev. B **82**, 153412 (2010).