

ファン・デル・ワールス密度汎関数法の開発・実装

Development and implementation of van der Waals density functional approach

小幡 正雄¹、中野 博斗²、中村 慎¹、濱田 幾太郎³、小田 竜樹^{1,2}

Masao Obata¹, Hiroto Nakano², Makoto Nakamura¹, Ikutaro Hamada³, Tatsuki Oda^{1,2}

¹金沢大学自然科学研究科、²金沢大学理工研究域

³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

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

²Institute of Science and Engineering, Kanazawa University, Kanazawa 920-1192

³International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044

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。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)法が開発され、分子複合体、層状物質、吸着系などの幅広い物質群へ適用するための検証研究が盛んに行われている。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 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計算を行なうことができるように計算コード開発を実施した。Ar 結晶、層状物質、分子結晶、分子錯体について計算を行なったところ、従来の局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(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、分子間力や圧力の見積り計算が可能となった。

これまで vdW-DF は実質的に磁性物質へ適用されたことはなかった。我々は磁性物質へ vdW-DF を適用するため実質的な 2 種類の手法を検討した[4]。1 つは交換項および局所相関項をコリニア磁性へ拡張するものである。この方法では、非局所相関項に磁性によるエネルギーが含まれていない。もう 1 つは、GGA の相関項を利用することで、スピンの非局所相関項への寄与を見積もる方法である。これらの方法の有用性の調べるために酸素分子対(H-type)の計算を行った。酸素分子は基底状態で磁化しており、その分子対は運動交換相互作用により反強磁性状態が安定となる。平衡分子間距離は、主に vdW 力と磁気依存する力により決まっていると考えられるが、今回提案した第 2 の方法を用いることで、GGA の結果を改善し、実験値を良く再現する結果が得られた。さらには量子化学計算との比較を行ない凝集エネルギーについても比較的良い一致を得た。また強磁性の酸素分子対の計算を行なうことで、磁気に起因するエネルギーを見積もった。それにより酸素分子対に働く vdW 力と磁気によるエネルギーが同等程度であることを検証することに成功した。

[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] M. Obata, M. Nakamura, I. Hamada, and T. Oda, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 093701 (2013)