

## van der Waals 密度汎関数法の最近の進展



研究ノート

濱本雄治\*

Recent Progresses in the van der Waals Density Functional Method

Key Words : Density functional theory, van der Waals interaction

## はじめに

現代の物性物理学は、物質の性質を量子力学や電磁気学、熱力学などに基づいて理解することを目的とするが、物質の内部は多電子系であり、一般に理論的扱いが困難だけでなく、数値的に扱う際にも膨大な計算コストを要する。密度汎関数理論 (density functional theory, DFT) [1,2] は量子力学の基礎方程式である Schrödinger 方程式  $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  を直接解く伝統的なアプローチと異なり、電子密度  $n$  を理論の基礎に据えることで計算コストの大幅な削減を可能にする。Hohenberg-Kohn の定理 [1] によると、多電子系の基底状態の電子密度  $n_g$  に対して一体ポテンシャル  $v$  は一意に決まるので、Schrödinger 方程式を解いて得られるはずの多電子系の波動関数  $\Psi$  もまた  $n_g$  と一対一に対応する。したがってエネルギー汎関数

$$E[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (1)$$

を最小化する電子密度  $n_g$  を求めることと Schrödinger 方程式を解くことは等価であり、すべての物理量の情報は原理的に  $n_g$  から得られるはずである。式 (1) で  $T_0$  は相互作用のない多電子系の運動エネルギー、 $E_H$  は Hartree エネルギー、 $E_{xc}$  は交換相関エネルギーを表す。

DFT では多電子系の問題が密度汎関数  $E[n]$  の最

小化に帰着され、数値的扱いが著しく改善されるように見えるが、一般に  $E_{xc}$  を  $n$  の汎関数として表すことは困難であり、実際の計算では  $E_{xc}$  に対して何らかの近似を適用する必要がある。有名な例として、局所密度近似 (local density approximation, LDA) や一般化勾配近似 (generalized gradient approximation, GGA) が挙げられるが、これらの手法は  $E_{xc}$  を局所的な電子密度  $n$  や半局所的な密度勾配  $\nabla n$  の汎関数として近似するため、非局所的な効果が重要となる現象には適用できない。例えば強い化学結合の多くは LDA や GGA でよく記述されるのに対し、弱い van der Waals (vdW) 相互作用、とくに距離の 6 乗に反比例して減衰する London 分散力は非局所相関に由来し、LDA や GGA を超えた扱いが必要となる。

vdW 密度汎関数 (van der Waals density functional, vdW-DF) 法 [3,4] は、vdW 相互作用を DFT の枠組みで扱う計算手法の 1 つである。筆者はこれまで DFT プログラム STATE の vdW-DF の実装に貢献するとともに、この手法を用いた数値的研究 [7-13] を行ってきた。それらを通して得られた知見は、vdW-DF 法に関する日本語文献が少ない中、これから vdW-DF 法を学び始める研究者や大学院生にとって有用と思われる。そこで本稿では、vdW-DF 法の基礎を解説するとともに、この手法の最近の進展について紹介する。



\* Yuji HAMAMOTO

1981年5月生まれ  
 東京大学大学院 理学系研究科 物理学  
 専攻博士課程 (2010年)  
 現在、大阪大学大学院 工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 助教  
 博士(理学) 物性理論  
 TEL : 06-6879-7290  
 FAX : 06-6879-7290  
 E-mail : hamamoto@prec.eng.osaka-u.ac.jp

## vdW-DF 法の基礎

本節では、非局所相関エネルギーの導出を通して vdW-DF 法の基礎を解説する。以下、電子質量  $m$  と素電荷  $e$  および Planck 定数  $\hbar$  は 1 とする。

まず、断熱接続公式によると交換相関エネルギー  $E_{xc}$  は、結合定数  $\lambda$  でスケールした Coulomb ポテンシャル  $V_\lambda(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \hat{V}_\lambda | \mathbf{r}' \rangle = \lambda / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$  を用いて

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \operatorname{Tr} [\hat{s}_\lambda \hat{V}_1] - E_{\text{self}} \quad (2)$$

と表せる。このとき  $\lambda$  が変化しても  $n$  が  $\lambda=1$  での値を維持するように一体ポテンシャル  $v_\lambda$  を調整していることに注意する。式 (2) の第二項の自己相互作用エネルギー  $E_{\text{self}}$  に由来する発散は後で相殺させる。また第一項の  $\hat{s}_\lambda$  の行列要素  $\langle \mathbf{r} | \hat{s}_\lambda | \mathbf{r}' \rangle = \langle \Psi_\lambda | \delta \hat{n}(\mathbf{r}) \delta \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_\lambda \rangle$  は、相関関数

$$s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \delta \hat{n}(\mathbf{r}) \delta \hat{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda, \quad \delta \hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{n}(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})$$

の絶対零度の場合に対応する。ここで  $\langle \dots \rangle_\lambda$  は結合定数  $\lambda$  における熱平均を表す。よって動的な相関関数

$$s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \langle \delta \hat{n}(\mathbf{r}, t) \delta \hat{n}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda = \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega t} s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$$

を導入すると

$$\langle \mathbf{r} | \hat{s}_\lambda | \mathbf{r}' \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Big|_{\beta \rightarrow \infty}$$

が得られる。

振動数表示の相関関数  $s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  と応答関数

$$\chi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t - \delta t} \langle [\delta \hat{n}(\mathbf{r}, t), \delta \hat{n}(\mathbf{r}')] \rangle_\lambda \Big|_{\delta \rightarrow 0}$$

の間には一般に次の関係が成り立つ：

$$s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\frac{2}{1 - e^{-\beta\omega}} \operatorname{Im} \chi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega).$$

また  $s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  は振動数の反転に対して

$$s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = e^{\beta\omega} s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', -\omega)$$

のように変換されるので、低温極限  $\beta \rightarrow \infty$  で  $\omega < 0$  の成分を持たないことが分かる。よって  $\beta \rightarrow \infty$  のとき

$$s_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -2 \operatorname{Im} \chi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Theta(\omega)$$

となる。以上の関係式を断熱接続公式 (2) に代入すると

$$E_{xc}[n] = -\operatorname{Im} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} \int_0^1 d\lambda \operatorname{Tr} [\hat{\chi}_\lambda(\omega) \hat{V}_1] - E_{\text{self}}$$

が得られる。さらに複素振動数  $z$  の上半面で  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z)$  は解析的なので、Cauchy の積分定理から

$$E_{xc}[n] = -\int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \int_0^1 d\lambda \operatorname{Tr} [\hat{\chi}_\lambda(iu) \hat{V}_1] - E_{\text{self}} \quad (3)$$

のように  $\omega$  積分を虚軸上の積分に変更できる。

次に、式 (3) の  $\lambda$  に関する積分を実行するために、乱雑位相近似を適用する。波数  $\mathbf{k}$ 、振動数  $\omega$  で振動する外場

$$\phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}, t) = \phi_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

を導入すると、電子密度の変化は線形応答の範囲で

$$\delta n(\mathbf{k}, t) \simeq -\chi_\lambda(\mathbf{k}, \omega) \phi_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i\omega t}, \quad (4)$$

$$\chi_\lambda(\mathbf{k}, \omega) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \chi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$$

と近似できる。一方、電子間相互作用で遮蔽された外場

$$\phi_{\text{sc}}(\mathbf{r}, t) = \phi_{\text{ex}}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' V_\lambda(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta \hat{n}(\mathbf{r}', t) \quad (5)$$

に対する電子密度の変化も同様に

$$\delta n(\mathbf{k}, t) \simeq -\chi_0(\mathbf{k}, \omega) \phi_{\text{sc}}(\mathbf{k}, \omega) e^{-i\omega t} \quad (6)$$

と表される。ただし  $\chi_0$  は自由電子の応答関数であることに注意する。式 (5) の最後の  $\delta \hat{n}(\mathbf{r}', t)$  をその期待値で近似し、式 (4) (6) を用いると自己無撞着方程式

$$\chi_\lambda(\mathbf{k}, \omega) = \chi_0(\mathbf{k}, \omega) + \chi_0(\mathbf{k}, \omega) V_\lambda(\mathbf{k}) \chi_\lambda(\mathbf{k}, \omega) \quad (7)$$

$$\therefore \hat{\chi}_\lambda(\omega) = [1 - \hat{\chi}_0(\omega) \hat{V}_\lambda]^{-1} \hat{\chi}_0(\omega)$$

が得られる。よって、これを式 (3) に代入すると

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \int_0^1 d\lambda \operatorname{Tr} \left[ \frac{-\hat{\chi}_0(iu) \hat{V}_1}{1 - \lambda \hat{\chi}_0(iu) \hat{V}_1} \right] - E_{\text{self}} \\ &= \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \operatorname{Tr} [\ln \{1 - \hat{\chi}_0(iu) \hat{V}_1\}] - E_{\text{self}} \quad (8) \end{aligned}$$

のように  $\lambda$  積分が実行できる。

式 (8) は誘電率を用いて表すこともできる。等方的かつ非局所的な誘電率  $\epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$  を

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}', \omega)$$

で定義する。電子密度の変化を誘導電荷  $-\delta n(\mathbf{r}, \omega)$  と見なせば、電磁気学の関係式から

$$\begin{aligned} \delta n(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot [\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) - \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)] \\ &= \int \frac{d\mathbf{r}'}{4\pi} \nabla \cdot [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \nabla' \phi_{\text{sc}}(\mathbf{r}', \omega) \quad (9) \end{aligned}$$

と表せるので、式 (6) の実空間表示

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = -\int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \phi_{\text{sc}}(\mathbf{r}', \omega) e^{-i\omega t}$$

との比較から

$$\begin{aligned} \chi_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \epsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \nabla' \\ \therefore \hat{\chi}_0(\omega) &= \frac{1}{4\pi} \nabla \cdot [1 - \hat{\epsilon}(\omega)] \nabla \end{aligned}$$

が得られる。ここで Green 演算子  $\hat{G} = -\hat{V}_1/4\pi$  を導入し、 $\nabla^2 \hat{G} = 1$  に注意すると

$$\hat{\chi}_0(\omega) \hat{V}_1 = \nabla \cdot [\hat{\varepsilon}(\omega) - 1] \nabla \hat{G} = \nabla \cdot \hat{\varepsilon}(\omega) \nabla \hat{G} - 1$$

となるので、式 (8) は誘電率を用いて

$$E_{xc}[n] = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} [\ln\{\nabla \cdot \hat{\varepsilon}(iu) \nabla \hat{G}\}] - E_{\text{self}}$$

と表される。特に、ほぼ一様な領域では  $\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \approx \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \omega)$  と近似できるので

$$\phi_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \phi_{\text{sc}}(\mathbf{k}, \omega)$$

となり、式 (4) (6) (7) を用いると誘電率は

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\phi_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \omega)}{\phi_{\text{sc}}(\mathbf{k}, \omega)} = \frac{\chi_0(\mathbf{k}, \omega)}{\chi_1(\mathbf{k}, \omega)} = 1 + \chi_0(\mathbf{k}, \omega) V_1(\mathbf{k})$$

と表される。これを式 (8) に代入して得られる

$$E_{xc}^0[n] = \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} [\ln \hat{\varepsilon}(iu)] - E_{\text{self}}$$

は交換相関エネルギーの局所部分に対応し、元の  $E_{xc}[n]$  との差が非局所部分を与える。ただし交換エネルギーから非局所部分の寄与は小さいと考えられるので

$$\begin{aligned} E_c^{\text{nl}}[n] &= E_{xc}[n] - E_{xc}^0[n] \\ &= \int_0^\infty \frac{du}{2\pi} \text{Tr} [\ln\{\nabla \cdot \hat{\varepsilon}(iu) \nabla \hat{G}\} - \ln \hat{\varepsilon}(iu)] \quad (10) \end{aligned}$$

を非局所相関エネルギーと呼ぶ。

式 (10) により vdW 相互作用に寄与する主要項の表式が得られたが、 $E_c^{\text{nl}}$  を  $n$  の汎関数として表すためには、さらなる近似が必要である。Dion らは  $\varepsilon \approx 1$  に注目して  $E_c^{\text{nl}}$  を  $\hat{\varepsilon} = 1 - 1/\hat{\varepsilon}$  に関して展開した [4]。展開式

$$\hat{\varepsilon} = 1 + \hat{S} + \hat{S}^2 + \dots, \quad \ln \hat{\varepsilon} = \hat{S} + \frac{\hat{S}^2}{2} + \frac{\hat{S}^3}{3} + \dots$$

を式 (9) に代入して  $\hat{S}$  の 2 次まで取ると

$$\ln\{\nabla \cdot \hat{\varepsilon} \nabla \hat{G}\} = \nabla \hat{S} \cdot \nabla \hat{G} + \nabla \hat{S}^2 \cdot \nabla \hat{G} - \frac{1}{2} (\nabla \hat{S} \cdot \nabla \hat{G})^2 + \dots,$$

$$\text{Tr} [\nabla \hat{S} \cdot \nabla \hat{G}] = \text{Tr} [\hat{S}], \quad \text{Tr} [\nabla \hat{S}^2 \cdot \nabla \hat{G}] = \text{Tr} [\hat{S}^2]$$

などから

$$\begin{aligned} E_c^{\text{nl}}[n] &= \int_0^\infty \frac{du}{4\pi} \text{Tr} [\hat{S}^2 - (\nabla \hat{S} \cdot \nabla \hat{G})^2] \\ &= \int_0^\infty \frac{du}{4\pi} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [1 - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}')^2] |S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', iu)|^2 \quad (11) \end{aligned}$$

が得られる。ここで  $\mathbf{k}$  方向の単位ベクトル  $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$  を導入した。再び式 (4) (6) (7) を用いると

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \chi_1(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) V_1(\mathbf{k}')$$

となるが、その関数形は自明でないので、幾つかの条件を満足する  $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$  として次の関数形を採用

する：

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \frac{1}{2} [\tilde{S}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) + \tilde{S}(-\mathbf{k}', -\mathbf{k}, \omega)], \quad (12)$$

$$\tilde{S}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) = \int d\mathbf{r} \frac{4\pi n(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}}{[\omega_k(\mathbf{r}) + \omega][\omega_{k'}(\mathbf{r}) + \omega]}$$

ここで  $\omega_k(\mathbf{r})$  は  $k$  の大きな領域で運動エネルギー  $k^2/2$  のように振る舞う量である。この  $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$  を式 (10) に代入すると  $n$  の顕な汎関数として

$$E_c^{\text{nl}}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \Phi(q_0(\mathbf{r})R, q_0(\mathbf{r}')R) n(\mathbf{r}') \quad (13)$$

が得られる。ここで  $q_0(\mathbf{r})$  は一様電子ガスの交換相関エネルギー密度に比例する量である。式 (13) に現れる積分核  $\Phi$  は  $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  の大きい領域で  $\propto 1/R^6$  のように振る舞うので、 $E_c^{\text{nl}}$  は確かに London 分散力の振る舞いを再現することが確認できる。vdW-DF 法では、これに LDA の局所相関エネルギー  $E_c^{\text{LDA}}$  と GGA の半局所交換エネルギー  $E_c^{\text{GGA}}$  を加えた

$$E_{xc}[n] = E_x^{\text{GGA}}[n] + E_c^{\text{LDA}}[n] + E_c^{\text{nl}}[n]$$

を交換相関エネルギー汎関数として採用する。

### vdW-DF 法の最近の発展

前節では、厳密な交換相関エネルギーの表式 (1) から様々な近似を経て非局所相関エネルギーの表式 (13) が得られる様子を概観した。理論的な曖昧さが残る点として、式 (12) で仮定した  $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$  の関数形はさらなる改良の余地があるかもしれない。これまで  $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$  の内部パラメータを修正した vdW-DF2 法 [14] や、 $S(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega)$  の簡易版を設計した VV09 法 [15] が提案されている。また実用上の問題として、vdW-DF 法は非局所相関エネルギーに関する理論であるが、交換エネルギー  $E_x$  については何も述べていない点に注意すべきである。実際、オリジナルの vdW-DF 法で採用された revPBE 交換汎関数は Pauli 斥力を過大評価する傾向があるため、近年、より vdW-DF 法に適した交換汎関数が複数提案されている [14,16-21]。

さらに数値計算上の問題として、 $E_c^{\text{nl}}$  の表式 (13) に含まれる二重積分はシステムサイズ  $N$  に対して  $O(N^2)$  計算コストを必要とするため、このままでは大規模な系への適用は現実的でない。実は式 (1) の Hartree エネルギー

$$E_H[n] = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}')$$

も二重積分を含むが、波数表示では対角化されるので計算コストは高速 Fourier 変換に必要な  $O(N \ln N)$  に抑えられる。一方、 $E_c^{\text{pl}}$  の積分核  $\Phi$  は  $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  だけでなく  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  にも依存するため直接 Fourier 変換することはできない。そこで Román-Pérez と Solar は  $\Phi$  から  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  依存性を分離する手法を提案した [22]。簡単のため、まず

$$\Phi = \int d\mathbf{q} d\mathbf{q}' \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0(\mathbf{r})) \Phi(\mathbf{q}R, \mathbf{q}'R) \delta(\mathbf{q}' - \mathbf{q}_0(\mathbf{r}'))$$

のような変形を考え、 $\theta(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_0(\mathbf{r}))$  を導入すると、右辺の  $\Phi$  は  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  の関数でなくなるので Fourier 変換が実行できる。しかし今度は  $\mathbf{q}, \mathbf{q}'$  の二重積分が現れるので、代わりに  $\mathbf{q}, \mathbf{q}'$  の離散的なメッシュを考え

$$\Phi \approx \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta=1}^{N_\beta} p_\alpha(\mathbf{q}_0(\mathbf{r})) \Phi(\mathbf{q}_\alpha R, \mathbf{q}_\beta R) p_\beta(\mathbf{q}_0(\mathbf{r}')) \quad (14)$$

とする。ここで有限の  $N_\alpha (N_\beta)$  個のメッシュで元の  $\Phi$  がよく再現されるように、 $\mathbf{q} = \mathbf{q}_\alpha (\mathbf{q}' = \mathbf{q}_\beta)$  でピークを持つ  $\delta$  的な関数  $p_\alpha(\mathbf{q}) [p_\beta(\mathbf{q}')] を導入した。さらに、式 (14) に関して  $\Phi$  の原点における発散を抑えるための改良も提案されている [23]。これらのアルゴリズムを採用すると  $E_c^{\text{pl}}$  の計算コストは  $O(N^2)$  から  $O(N \ln N)$  に抑えられ、大規模な系において vdW-DF 法の精度を検証する道が開かれた。これにより、汎関数のさらなる改良も含めて、vdW-DF 法の今後の発展が加速すると期待される。$

## おわりに

本稿では、vdW-DF 法の初学者向けに、その理論的背景と最近の進展を解説した。この手法は、量子力学的に導出された非局所相関エネルギーを密度汎関数法の枠組みで扱うことを可能にするだけでなく、高精度な汎関数や効率的なアルゴリズムの導入により、今後、様々な大規模系への適用が進んでいくと考えられる。これから vdW-DF 法を利用し始める方々にとって、本稿がこの手法に対する理解の一助になれば幸いである。

## 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、科学研究費 No.

25110006, No. 15K17682 の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- 2) W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- 3) H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **91**, 126402 (2003).
- 4) M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- 5) S. Grimme, J. Comput. Chem. **25**, 1463 (2004).
- 6) A. Tkatchenko and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **102**, 073005 (2009).
- 7) Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, Phys. Rev. B **93**, 245440 (2016).
- 8) K. Takeuchi, S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Shiozawa, K. Tashima, H. Fukidome, T. Koitaya, K. Mukai, S. Yoshimoto, M. Suemitsu, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, and I. Matsuda, J. Phys. Chem. C **121**, 2807 (2017).
- 9) T. Koitaya, Y. Shiozawa, Y. Yoshikura, K. Mukai, S. Yoshimoto, S. Torii, F. Muttaqien, Y. Hamamoto, K. Inagaki, Y. Morikawa, and J. Yoshinobu, Surf. Sci. **663**, 1 (2017)
- 10) I. Hamada, Y. Hamamoto, and Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **147**, 044708 (2017)
- 11) F. Muttaqien, H. Ohshima, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, and Y. Morikawa, Chem. Comm. **53**, 9222 (2017)
- 12) F. Muttaqien, Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, Y. Shiozawa, K. Mukai, T. Koitaya, S. Yoshimoto, J. Yoshinobu, and Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **147**, 094702 (2017)
- 13) S. A. Wella, H. Sawada, N. Kawaguchi, F. Muttaqien, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, and Y. Hamamoto, Phys. Rev. Materials **1**, 061001(R) (2017).
- 14) K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist,

- and D. C. Langreth, Phys. Rev. B **82**, 081101(R) (2010).
- 15) O. A. Vydrov and T. Van Voorhis, Phys. Rev. Lett. **103**, 063004 (2009).
- 16) V. R. Cooper, Phys. Rev. B **81**, 161104(R) (2010).
- 17) J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, J. Phys.: Cond. Matt. **22**, 022201 (2010).
- 18) J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, Phys. Rev. B **83**, 195131 (2011).
- 19) J. Wellendorff, K. T. Lundgaard, A. Møgelhøj, V. Petzold, D. D. Landis, J. K. Nørskov, T. Bligaard, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B **85**, 235149 (2012).
- 20) I. Hamada, Phys. Rev. B **89**, 121103(R) (2014).
- 21) K. Berland and P. Hyldgaard, Phys. Rev. B **89**, 035412 (2014).
- 22) G. Román-Pérez and J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **103**, 096102 (2009).
- 23) J. Wu and F. Gygi, J. Chem. Phys. **136**, 224107 (2012).

