

弱い相互作用の第一原理計算： ファンデルワールス密度汎関数の応用



研究ノート

濱田 幾太郎*

First-principles simulation of weak interaction:
Some applications of the van der Waals density functional

Key Words : van der Waals forces, density functional theory

はじめに

電磁気学、量子力学などの物理の基本法則のみを用いて物質の状態、特に電子の状態を理論的に予測する計算手法、いわゆる第一原理計算は、原子数と原子構造のみを必要とし、実験を再現するためのパラメーターを含まない計算手法である。現代の凝集系物理・材料科学にとって不可欠なものになっていると言っても過言ではないだろう。特に密度汎関数理論 (DFT)^{1),2)}に基づく電子状態計算は、理論の精緻化と計算アルゴリズムの発展、および計算ソフトウェアの普及により、理論家だけでなく実験家でも手軽に使えるものになりつつある。従来の第一原理計算の多くは実験結果を解釈するためのものであったが、今ではその有用性が広く認知され、機械学習を用いた材料設計のためのエンジンとしても利用されている。局所密度近似 (local density approximation: LDA) あるいは一般化勾配近似 (generalized gradient approximation: GGA) を用いた DFT 計算は無機金属・半導体・絶縁体などの“固い”材料の構造・凝集エネルギーを高精度に予測できることが知られている。その一方で LDA/GGA といった近似は半導体・絶縁体のバンドギャップを過小評価することが知られている。この問題を解決する一つの試みは (遮蔽された) Hartree-Fock 交換項を部分的に導入する混成 DFT であり、ギャップのある系、

あるいは分子系では混成 DFT が幅広く用いられている。また LDA/GGA は分散力 (あるいはファンデルワールス (vdW) 力) を精度良く記述できないことも知られている。これは分散力が非局所的かつ動的な電子相関に由来するものであり、LDA/GGA が静的かつ局所電子密度にのみ依存する近似であることに起因している。そのため、LDA/GGA の、ファンデルワールス力が重要となる系への応用は限定的であった。しかしながら近年、有機分子が vdW 力により凝集した有機半導体が新しいエレクトロニクス材料として注目されており、研究・開発が進められている。さらにグラファイトに代表される層状物質や、グラフェンなどの二次元物質、異種二次元物質で構成されるファンデルワールスヘテロ構造の研究が精力的に研究されている。これらの物質群の正確な記述にも vdW 力は不可欠である。基礎的にも応用上も重要なこれらの“柔らかい”物質群を第一原理計算を用いて記述するためにより高精度な近似が求められている。

本稿では密度汎関数の枠内でファンデルワールス力を記述するための一つのアプローチとして、ファンデルワールス密度汎関数 (van der Waals density functional: vdW-DF) と呼ばれる密度汎関数の一つを紹介し、有機半導体および層状物質に対する幾つかの応用例を紹介する。



* Ikutaro HAMADA

1973年9月生まれ
大阪大学大学院基礎工学研究科 2002年
単位取得退学 2003年博士(理学)
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 准教授
博士(理学) 物性理論
TEL : 06-6879-7289
FAX : 06-6879-7290
E-mail : ihamada@prec.eng.osaka-u.ac.jp

密度汎関数理論計算における分散力へのアプローチ

分散力は波動関数理論や多体摂動論を用いることで精度良く計算できることが知られているが、これらの方法は計算コストが極めて高く、応用できる系が限られている。より大規模・複雑な系の計算を簡便に行うためには DFT に基づく計算手法を利用するのが現実的である (最近の手法と応用については参考文献 3), 4) を参照されたい)。DFT 計算でファ

ンデルワールス力を記述する簡便な手法として以下のような簡便な手法がしばしば用いられている

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^{\text{LDA/GGA}} + E_{\text{disp}}$$

ここで E_{tot} は全エネルギー、 $E_{\text{tot}}^{\text{LDA/GGA}}$ は LDA/GGA での全エネルギー、 E_{disp} は分散力補正項で、以下の (最低次の) 形を用いるのが一般的である⁵⁾。

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{I>J} f(R_{IJ}) \frac{C_6^{IJ}}{R_{IJ}^6}$$

R_{IJ} は原子 I と J の間の距離、 C_6^{IJ} は原子 I と J の分極率より決まるいわゆる C_6 係数、 $f(R_{IJ})$ は原点 ($R_{IJ} = 0$) における分散力の発散を抑制するための減衰関数でありその関数形には幾つかの提案がある⁶⁾。また s_6 は使用する LDA/GGA 汎関数に依存する係数であり、その値は一意に決めることができない。より高精度な分散力補正として高次分散力の導入、分子や固体中の電子密度を用いた高精度な C_6 係数の計算法、さらには多体分散力補正などがある⁴⁾。

一方、Langreth と Lundqvist のグループは前述の分散力補正とは異なり、(半) 経験的パラメータを含まない密度汎関数である vdW-DF を提案している^{7,8,9)}。vdW-DF は断熱接続・揺動散逸定理 (adiabatic connection fluctuation dissipation theorem: ACFDT) に基づいた密度汎関数の一つで、DFT において電子間の多体相互作用を記述する交換相関汎関数 E_{xc} を以下のように定義する。

$$E_{\text{xc}}[n] = E_{\text{xc}}^{\text{loc}}[n] + E_c^{\text{nl}}[n]$$

ここで $E_{\text{xc}}^{\text{loc}}$ は局所電子密度に依存する交換相関項、 E_c^{nl} は以下で定義される非局所相関項である。

$$E_c^{\text{nl}}[n] = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \phi(q|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|, q'|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) n(\mathbf{r}')$$

ϕ は vdW 核と呼ばれ、電子間距離 $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ およびプラズモン分散を決定する q 関数 ($q = q(n(\mathbf{r}), |n(\mathbf{r}')|)$ 、 $q' = q(n(\mathbf{r}'), |n(\mathbf{r}')|)$) の関数として定義される。 ϕ は $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \rightarrow \infty$ において $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^{-6}$ に依存することが示されており、vdW-DF の非局所相関項は距離の六乗分の一に比例する vdW 力を正しく記述できることが分かっている。非局所相関項の導出の詳細は参考文献 9)-11) を参照されたい。

vdW-DF は非局所相関のための理論であり、局所交換相関項に対しての処方箋を与えるものではない。Dion らのオリジナルの vdW-DF (vdW-DF1) では局所交換項として revPBE、局所相関項として LDA

が採用されたが^{7,8)}、vdW-DF1 は凝集エネルギーを比較的精度良く計算できる一方、平衡原子間距離を過大評価する傾向にあることが分かっている。そのためより高精度な vdW-DF 汎関数が多数提案されている¹²⁾⁻¹⁹⁾。筆者は Lee らによって開発された vdW-DF2 を基にした rev-vdW-DF2 を提案した²⁰⁾。この汎関数は修正された Becke 交換項 (B86R)、LDA 局所相関項、vdW-DF2 非局所相関項を使用したもので、小分子、無機固体、有機固体、層状物質など広い範囲にわたる物質群に適用可能であることが示されている。筆者は rev-vdW-DF2 を含む vdW-DF を Quantum-ESPRESSO や自身が所属するグループで開発している STATE²¹⁾ などを実装し²²⁾⁻²⁶⁾、表面吸着系を中心について適用計算を行ってきた。以下では rev-vdW-DF2 の有機物質と層状物質への適用例を示す。

応用例

ここではファンデルワールス密度汎関数の応用例の一つとして、ルブレン結晶の計算結果を示す。ルブレン結晶は非常に高い移動度を持つ有機半導体であり、その伝導メカニズムに関する研究が盛んに行われている²⁷⁾⁻³⁰⁾。図 1 にルブレンの結晶構造を、表 1 には GGA 汎関数の一つである Perdew-Burke-Ernzherof (PBE) 汎関数、vdW-DF 汎関数の vdW-DF2 と rev-vdW-DF2 を用いて最適化された格子パラメータおよび凝集エネルギーを示す²⁰⁾。零点エネルギーは考慮されていない。vdW 力を考慮していない PBE 汎関数は格子パラメータを著しく過大

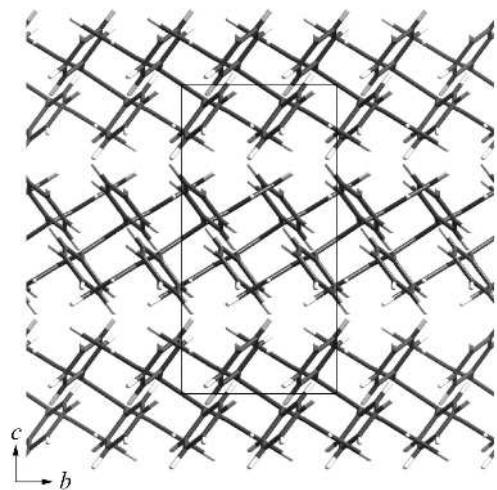


図1 ルブレンの結晶構造。実線は単位胞を示す。

評価、凝集エネルギーを過小評価していることが分かる。一方、vdW-DF 汎関数は格子パラメータを非常に高い精度で計算できていることが分かる。また rev-vdW-DF2 は vdW-DF2 より高精度に構造の計算ができていることが分かる。結晶の電子状態は構造に敏感であり、正確な構造決定は正しく電子状態を理解する上で極めて重要である³²⁾。vdW-DF で求めた構造を基にして多体摂動論に基づく計算を実行することでより精緻な電子状態を得ることも可能である。更に正確な構造を求めることで高精度なフォノン振動数の計算も可能である。筆者のグループではルブレンにとどまらない有機半導体のキャリア伝導メカニズムを明らかにするために、有機半導体の電子状態、分子振動、格子振動、および電子・格子相互作用の計算を進めている。

表1 PBE, vdW-DF2, および rev-vdW-DF2 により得られた格子定数 (a, b, c), 単位胞の体積 (V_0), および凝集エネルギー (E_b) と実験値。括弧内の数値は実験値に対する誤差を示す。

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V_0 (Å ³)	E_b (eV/mol)
PBE	27.989 (+4.5%)	7.804 (+8.8%)	16.585 (+16.7%)	1811.1 (+32.7%)	0.234
vdW-DF2	26.969 (+0.7%)	7.167 (0.0%)	14.523 (+2.2%)	1403.5 (+2.8%)	2.319
rev-vdW-DF2	26.828 (+0.2%)	7.134 (-0.5%)	14.040 (-1.2%)	1354.3 (-0.8%)	2.180
Expt. ³¹⁾ (100K)	26.789	7.17	14.211	1364.8	

次に層状物質への適用例を紹介する。二層グラフェンについて、rev-vdW-DF2 は高精度な ACFDT と良い一致を示す結果を与えることが分かっている³³⁾。ここでは窒化硼素 (h -BN) バイレイヤーと h -BN/グラフェン (Gr) バイレイヤーについての計算結果を紹介する。 h -BN は層状物質の研究のための基板として頻繁に用いられており、 h -BN とグラフェンをはじめとする層状物質の相互作用と構造を正確に計算することは非常に重要である。図2に rev-vdW-DF2 を用いて計算された、異なるスタッキング構造の h -BN および h -BN/Gr バイレイヤーの相互作用エネルギー曲線を示す。 h -BN バイレイヤーでは AB スタッキングが、 h -BN/Gr バイレイヤーでは炭素が B 原子

に配位する AB (B) スタッキングが最安定となることが分かった。層間凝集エネルギーと平衡層間距離は h -BN バイレイヤーについてそれぞれ 3.296 Å と 106 meV/unit cell、 h -BN/Gr についてはそれぞれ 3.292 Å と 112 meV となった。 h -BN については量子モンテカルロ法による高精度計算があり³⁴⁾、層間凝集エネルギーは 81 meV/unit cell と見積もられている。rev-vdW-DF2 により得られたエネルギーは過大評価されているが、最近の高精度 vdW-DF 汎関数である optB88-vdW と optB86b-vdW はそれぞれ 126 meV/unit cell、127 meV/unit cell を与え³⁴⁾、rev-vdW-DF2 のそれに比べると若干大きいことが分かる。 h -BN/Gr については乱雑位相近似 (random phase approximation:RPA) を用いた ACFDT による計算があり³⁵⁾、層間凝集エネルギーが 83 meV、平衡層間距離が 3.35 Å であると報告されている。 h -BN/Gr バイレイヤーについても h -BN バイレイヤーと同様に vdW-DF は層間凝集エネルギーを若干過大評価する傾向にあり、改善の余地がある。しかしながら、平衡位置は高精度計算手法で得られたものと良い一致を示しており、rev-vdW-DF2 により求めた構造を出発点として GW 近似などの多体摂動論を用いることで高い精度の電子状態を行うことができると考えられる。

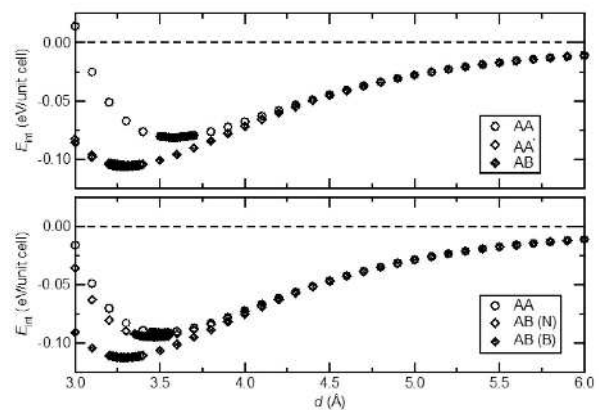


図2 rev-vdW-DF2 を用いて得られた h -BN バイレイヤーおよび h -BN/Gr バイレイヤーの相互作用エネルギー曲線。格子定数は h -BN のものに固定。

おわりに

本稿では DFT を用いたシミュレーションにおける弱い相互作用 -vdW 力に対するアプローチと、その中の一つである vdW-DF およびその適用例を紹介した。既に多くの系に適用されその有用性は示さ

れているが、*h*-BN バイレイヤーや *h*-BN/Gr バイレイヤーの例で見られるように、特にエネルギーについての改善の余地は多いにある。さらに最近ではスピンを考慮した *vdW*-DF³⁶⁾、Hartree-Fock 交換項を導入した混成 *vdW*-DF³⁷⁾、さらに C_6 係数を高精度に再現するための新しい *vdW*-DF 汎関数の開発なども行われている³⁸⁾。今後 *vdW*-DF がより多様な系に適用されることでその問題点がより一層明らかになり、さらに高精度かつ簡便な DFT に基づく計算手法の開発に繋がることが期待される。

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) A. Otero de la Roza and G. A. Gilabio Ed. *Noncovalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics: Theory and Applications* (Elsevier, Amsterdam 2017).
- 4) J. Hermann, R.A. DiStasio Jr., and A. Tkatchenko, *Chem. Rev.* **117**, 4714 (2017).
- 5) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).
- 6) T. Sato and H. Nakai, *J. Chem. Phys.* **131**, 224104 (2009).
- 7) 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).
- 8) M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 246401 (2004).
- 9) K. Berland, V.R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, and B.I. Lundqvist, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 066501 (2015).
- 10) P. Hyldgaard, K. Berland, and E. Schröder, *Phys. Rev. B* **90**, 075148 (2014).
- 11) 濱本雄治, *生産と技術* **70**, 48 (2018).
- 12) K. Lee, É.D. Murray, L. Kong, B.I. Lundqvist, and D.C. Langreth, *Phys. Rev. B* **82**, 081101 (2010).
- 13) J. Klimes, D.R. Bowler, and A. Michaelides, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 022201 (2010).
- 14) V. R. Cooper, *Phys. Rev. B* **81**, 161104 (2010).
- 15) J. Klimes, D.R. Bowler, and A. Michaelides, *Phys. Rev. B* **83**, 195131 (2011).
- 16) K. Berland and P. Hyldgaard, *Phys. Rev. B* **89**, 035412 (2014).
- 17) O. A. Vydrov and T. Van Voorhis, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 063004 (2009).
- 18) O. A. Vydrov and T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* **133**, 244103 (2010).
- 19) R. Sabatini, T. Gorni, and S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **87**, 041108 (2013).
- 20) I. Hamada, *Phys. Rev. B* **89**, 121103 (2014).
- 21) 笠井秀明, 吉田博, 赤井久純 (編): *計算機マテリアルズデザイン入門*, 大阪大学出版会 (2005).
- 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).
- 24) Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* **93**, 245440 (2016).
- 25) M. Obata, M. Nakamura, I. Hamada, and T. Oda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 093701 (2013).
- 26) M. Obata, M. Nakamura, I. Hamada, and T. Oda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024715 (2015).
- 27) S.-I. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, and H. Ishii, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- 28) F. Bussolotti, J. Yang, T. Yamaguchi, K. Yonezawa, K. Sato, M. Matsunami, K. Tanaka, Y. Nakayama, H. Ishii, N. Ueno, and S. Kera, *Nature Communications* **8**, 173 (2017).
- 29) J. Nitta, K. Miwa, N. Komiya, E. Annese, J. Fujii, S. Ono, and K. Sakamoto, *Sci. Rep.* **9**, 9645 (2019).
- 30) S. Yanagisawa, Y. Morikawa, and A. Schindlmayr, *Phys. Rev. B* **88**, 115438 (2013).
- 31) O. D. Jurchescu, A. Meetsma, and T.T.M. Palstra, *Acta Crystallogr B* **62**, 330 (2006).
- 32) S. Yanagisawa and I. Hamada, *J. Appl. Phys.* **121**, 045501 (2017).
- 33) I. Hamada, *JPS Conf. Proc.* **5**, 010002 (2015).
- 34) C.-R. Hsing, C. Cheng, J.-P. Chou, C.-M. Chang, and C.-M. Wei, *New J. Phys.* **16**, 113015 (2014).
- 35) B. Sachs, T.O. Wehling, M.I. Katsnelson, and A.I. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* **84**, 195414 (2011).
- 36) T. Thonhauser, S. Zuluaga, C.A. Arter, K. Berland, E. Schröder, and P. Hyldgaard, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 136402 (2015).
- 37) K. Berland, Y. Jiao, J.-H. Lee, T. Rangel, J.B. Neaton, and P. Hyldgaard, *J. Chem. Phys.* **146**, 234106 (2017).
- 38) K. Berland, D. Chakraborty, and T. Thonhauser, *Phys. Rev. B* **99**, 195418 (2019).