

分類	ナノシミュレーション
キーワード	van der Waals 相互作用
開発者	小野裕己、大野隆央
作成年月	2011年6月
コード名	PHASE
使用言語	Fortran90

第一原理分子動力学法プログラム PHASE は、様々な物質の特性を密度汎関数理論に基づいて計算するプログラムである。PHASE には、量子的な相互作用である電子相関については局所密度近似 (Local Density Approximation : LDA) や一般化された密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation : GGA) が用意されている。例えば共有結合をする原子間など近距離の相互作用を求める方法としてはこれらの近似法は非常に成功している。しかしこれらの方法は長距離相互作用である van der Waals (vdW) 相互作用を正しく扱えないという欠点を抱えている。vdW 相互作用は化学反応、結晶成長、物質表面への分子の吸着など非常に多くの場面で重要な意味を持つ電子間相互作用であり、この相互作用を扱えるプログラムの開発が必要であった。この欠点を補うような手法の開発が精力的に行われているが、中でも最も汎用性の高い非経験的な手法 [1、2] をプログラム化し、PHASE に実装した。本稿ではこの非経験的 vdW 相互作用計算プログラムの理論概要と解析事例について報告する。

本手法は vdW 相互作用による非局所 (non-local : nl) な相関エネルギー E_c^{nl} を、次のように電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ を変数とした汎関数 (van der Waals Density Functional : vdW-DF) [1]

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}_k \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k) \rho(\mathbf{r}_k)$$

で表現する。被積分関数に位置変数が 2 つあるこの式は GGA や LDA と違い、離れた位置にある電荷密度同士の相互作用も考慮していることになる。また関数 $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_k)$ も電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数であり非局所相関ポテンシャル $v_c^{nl} = \delta E_c^{nl} / \delta \rho(\mathbf{r})$ が解析的に求まるため、Kohn-Sham 方程式へのセルフ・コンシステントな実装が容易に行える [2]。このエネルギー項 E_c^{nl} およびポテンシャル項 v_c^{nl} の決定には経験的なパラメータ等は必要なく、唯一電荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ の情報さえあればよい。その意味で本手法は適用原子種などの制約が少ない汎用性の高い手法といえる。

解析対象例として GGA や LDA では正確に計算できない典型例である、積層グラファイトを挙げる。

通常の GGA でこの系の全エネルギー曲線を計算すると、本来あるべきエネルギー的に安定な平衡点が現れない。これは非局所的な vdW 相互作用を GGA が全く考慮できていないことに起因する。同じ計算に vdW-DF を用いると実験値に大幅に近づいた平衡点を示すことが確認された。図1はグラファイトの積層方向にz軸をとった4.3×2.5×z(=x×y×z[Å³])のセルで、zを5から13[Å]まで変化させながら各z値での全エネルギー曲線を示したものであり、その改善の様子がわかる。

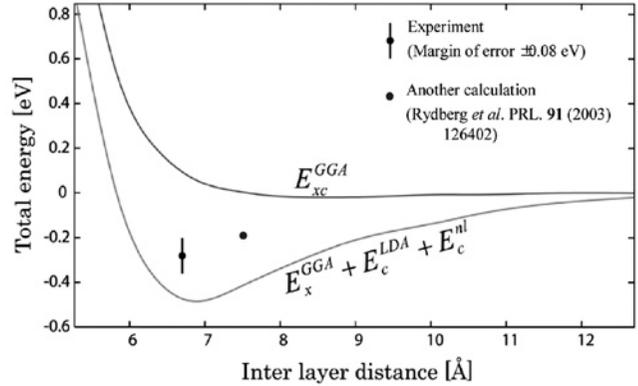


図1 積層グラファイトの全エネルギーの層間距離依存性。横軸の値は2枚分の間隔。GGA(上の線)とvdW-DF(下の線)の比較。

本プログラムはセルフ・コンシステントに実装されているために上述のような全エネルギーだけでなくバンド図、電荷密度分布、各原子にかかる力なども vdW 相互作用を考慮した上で計算することができる。そこで2層のグラファイトの炭素原子にかかる力を計算し、GGA と vdW-DF を加えたものとで結果の比較を行った。図2の各矢印は炭素原子にかかる垂直方向の力を表している。上段の2つの絵は GGA 計算による、下段の2つの絵はセルフ・コンシステントな vdW-DF 計算による結果である。また左側2つは層間距離を本来の平衡距離より近く設定した場合で、右側2つは逆に遠く設定した場合の結果である。GGA の結果では近いときに面直方向に反発し合っている各層の力が、層間距離の増大とともに単純に小さくなり、ある程度で遠くではほとんどゼロになる。これに対して vdW-DF を実装した結果では、近い場合に反発していた力が平衡距離で遠くでは逆に引力的に向き合っている。これは遠距離の相関相互作用(つまり vdW 相互作用)がこの距離領域では引力的に働いているためであり、本プログラムでその特徴を再現できたことを示している。

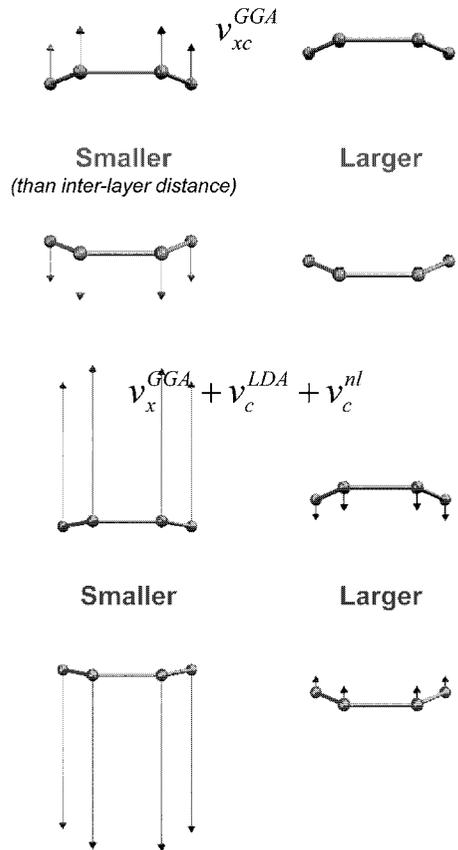


図2 炭素原子にかかる力の層間距離依存性。GGA(上段)とvdW-DF(下段)による比較。

[1] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist: Phys. Rev. Lett. 92, 246401 (2004); Erratum, ibid, 95, 109902 (2005).

[2] T. Thonhauser, Valentino R. Cooper, Shen Li, Aaron Puzder, Per Hyldgaard, and David C. Langreth: Phys. Rev. B 76, 125112 (2007).

(執筆責任者：小野裕己)