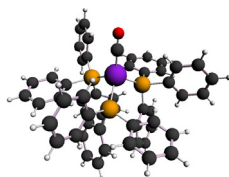


ADF2010.01 リリース

Scientific Computing & Modelling社製 ADF (Amsterdam Density Functional Software)の新バージョンADF2010.01がリリースされました。新バージョンでは、分子系の励起状態の構造最適化やFranck-Condon解析による吸収・発光スペクトルなど光化学関連の機能がさらに強化されたことに加え、3D-RISMによる溶媒効果の取り扱いや周期系の固体NMR計算など、数多くの機能追加・改良がなされています。また、昨年末にリリースされたADF2010.02では、化学反応を扱うことのできる新しい反応力場を搭載した分子動力学計算プログラムReaxFFがリリースされました。

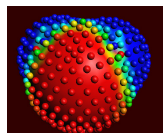
ADFソフトウェアパッケージ

ADFは、オランダAmsterdam自由大学のBaerends教授とカナダCalgary大学のZiegler教授の両グループが中心になって開発された、30年以上の歴史を持つ密度汎関数法(DFT)を用いた量子化学計算ソフトウェアです。現在、ADFソフトウェアパッケージは、分子系から周期系まで対応した下記の4製品からなります。



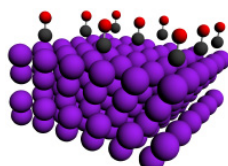
ADF

分子系のDFT計算



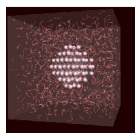
COSMO-RS

熱力学物性計算



BAND

周期系のDFT計算



ReaxFF

反応分子動力学計算

以下では、各製品の新機能についてご紹介します。

ADF (分子系) の新機能

ADFの新バージョンでは、分子系の励起状態の構造最適化計算が可能になりました。本機能で

表 1 各汎関数で計算した励起状態構造の実験値との比較

Mol.	State	Param.	LDA	BP	B3LYP	Expt
BeH	$1^2\Pi$	r_e	1.34	1.34	1.32	1.33
BH	$1^1\Pi$	r_e	1.23	1.22	1.21	1.22
N ₂	$1^3\Pi_g$	r_e	1.20	1.21	1.20	1.21
	$1^1\Sigma_u^-$	r_e	1.27	1.29	1.27	1.28
	$1^1\Pi_g$	r_e	1.21	1.22	1.21	1.22
ScO	$1^1\Pi$	r_e	1.27	1.29	1.27	1.27
	$1^3\Pi$	r_e	1.68	1.70	1.70	1.69
CuH	$2^1\Sigma^+$	r_e	1.60	1.63	1.61	1.57
PH ₂	1^2A_1	P-H	1.41	1.41	1.40	1.40
		\angle HPH	123	123	122	123
COH ₂	$1^1A''$	C-O	1.28	1.31	1.29	1.32
		C-H	1.11	1.11	1.09	1.10
		\angle HCH	115	116	117	118
		ϕ	38	39	35	34
	$1^3A''$	C-O	1.28	1.31	1.29	1.31
		C-H	1.11	1.11	1.10	1.08
\angle HCH		111	113	113	122	
	ϕ	51	48	48	41	

は、Time Dependent DFT (TDDFT) 法に基づく解析1次微分が実装されており、表1に示したように励起状態構造を精度よく求めることができます。また、ADFのTDDFT法はSpin-Flip (スピン反転) を許す形で実装されており、多電子励起など、従来のTDDFT法では扱うことのできなかつた励起状態への適用が期待されています。その他のADFの主な新機能は以下のとおりです。

- 励起状態の数値振動計算
- 吸収・発光スペクトルの振動構造 (図1)
- 振動ラマン光学活性 (VROA)
- 3-Dimensional Reference Interaction Site Model (3D-RISM)による溶媒効果
- 正孔・電子移動度を算出するための電荷移動積分 (charge transfer integral) の計算設定
- Transition State Reaction Coordinate (TSRC) を使用した遷移状態探索
- GrimmeのDFT-D3汎関数
- SCFの収束が難しい系のためのADIIS法
- 縮退した状態の磁場による分裂を考慮したMCD C項
- Hybrid汎関数を用いたCDスペクトル
- 必要な励起状態のみを選択したTDDFT
- subsystem TDDFT: 対象とする系を分割し、分割された部分ごとにTDDFTを行います。本手法は周辺環境を考慮するための手法であるFDEに基づいています。

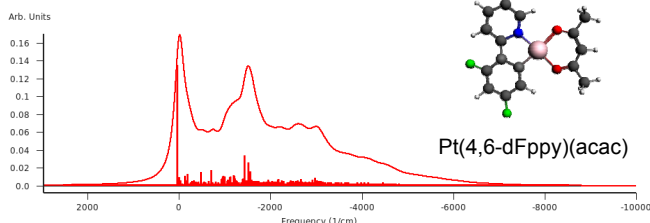


図 1 リン光性遷移金属錯体の発光スペクトルの振動構造 (基底状態 S_0 と最低3重項励起状態 T_1 の振動のFranck-Condon因子から算出)

BAND（周期系）の新機能

BANDの新バージョンでは、原子数の増加に伴う計算コストの増大を改善するための“Divide and Fit”法が採用されており、大きな系を取り扱う場合の高速化がなされています（表2）。

また、スペクトル関連の機能も強化されており、既存の複素誘電関数やESR (gテンソル, Aテンソル)の計算に加え、NMR遮蔽定数の計算が可能になっています（表3）。その他、COSMO法による溶媒効果の取り扱いにも対応しました。

表 2 BANDの計算時間

PPSPP	
原子数	308
基底	DZ
汎関数	BLYP-D3
並列数	8コア
計算時間	8時間
Au (super cell)	
原子数	81
基底	TZ2P
汎関数	LDA
並列数	4コア
計算時間	22時間

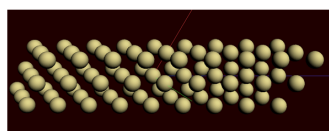
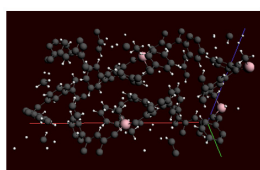


表 3 ポリマーのNMR遮蔽定数 (ポリエチレンはADFのクラスター計算の結果も記載)

	Polyethylene			Poly(p-phenylene sulfide)	
	BAND	ADF	Exp.	BAND	Exp.
δ_{11}	16.2	18.3	15.5	C_{α} 134.8	135.1
δ_{22}	36.6	48.8	33.9	C_{β} 131.1	131.8
δ_{33}	55.0	45.2	51.1		
δ_{30}	35.9	37.4	33.5		

COSMO-RS（熱力学物性計算）

COSMO-RS プログラムは、COSMO-RS (COnductor like Screening MOdel for Realistic Solvents) 法を搭載したADFのポスト計算プログラムで、純物質および混合物の液体状態の各種熱力学物性が計算可能です。

◆COSMO-RSで計算可能な物性値

- ・活量係数
- ・分配係数
- ・溶解度
- ・過剰エネルギー
- ・蒸気圧、沸点
- ・気液・液液平衡
- ・ヘンリー定数
- ・ pK_a

COSMO-RSの新バージョンでは、COSMO-RS データベース「ADFCRS-2010」が用意されました。本データベースには多くの標準的な化合物

(1800以上) に対してADFの計算結果が収録されているため、計算コストのかかるDFT計算部分をユーザー側で計算する必要がなくなり、COSMO-RS計算の利便性が大幅に向上しています。

ReaxFF（反応分子動力学計算）

ADF2010.02にて、新モジュールのReaxFFがリリースされました。ReaxFFはペンシルバニア州立大学のvan Duin教授によって開発された化学反応を取り扱うことのできる分子動力学計算プログラムです。通常の古典分子動力学プログラムとは異なり、結合の生成と解離を記述することのできる反応力場 (Reactive Force Field) を搭載しています。反応力場は、金属元素を含む周期表の多くの元素に対応しており (図2)、材料科学分野における分子動力学シミュレーションの適用範囲が大幅に広がっています。

SCM社ではオリジナルのReaxFFコードの各種最適化 (並列化を含む) を行っており、現在、100,000原子程度を含む3次元周期系の計算が通常のデスクトップPC上で対応可能です。その他、ReaxFFにはグラフィカルユーザーインターフェース (GUI) が用意されており、初期構造の構築 (Packmolを使用したランダムな配置の生成)、分子動力学の計算設定、ジョブ投入、計算結果の可視化に対応しています (図3)。

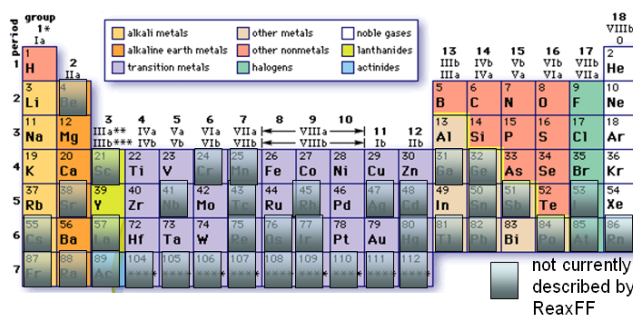


図 2 ReaxFFの対応元素 (対応元素の組み合わせには制限がある)

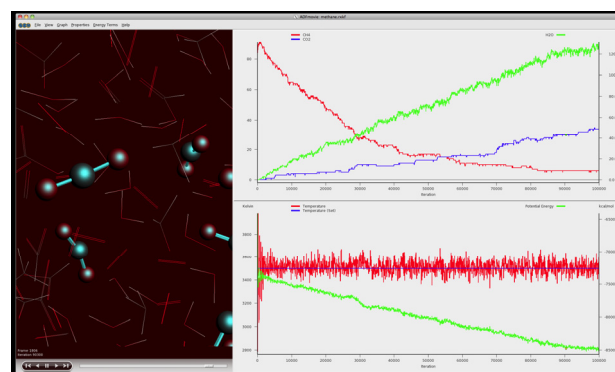


図 3 ReaxFF-GUIによるアニメーションとグラフ表示