

量子化学計算ソフトウェア

ADF2013.01リリース

Scientific Computing & Modelling社製ADF (Amsterdam Density Functional Software)の新バージョンADF2013.01がリリースされました。新バージョンにおいて、分子系ではFDE法による局在化した電子状態を用いた電荷移動積分の計算に対応したことに加えて、TDDFTによる励起状態の記述を改善するためのrange-separated汎関数やDIM/QM法などの各種方法が搭載されています。また、周期系ではバンド伝導における有効質量の計算や、金属結晶に対するフェルミ面の計算などに対応しました。さらに、ReaxFFやDFTBなどの大規模系に対応可能な計算モジュールについて並列計算のパフォーマンスが大幅に向上しています。

■ 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下記の7製品からなります。

- ADF: 様々なプロパティ計算が可能な分子系のDFT計算
- BAND: 結晶・表面を対象とした周期系のDFT計算
- DFTB, MOPAC: 半経験的な手法に基づく高速量子化学計算
- ReaxFF: 反応分子動力学計算
- COSMO-RS: 熱力学物性計算
- GUI: 計算設定・実行、結果の可視化・解析に対応したグラフィカルユーザーインターフェース

以下では、ADF、BANDおよびReaxFFの新機能についてご紹介します。

■ ADF (分子系のDFT計算)

ADFの新バージョンでは、FDE (frozen-density embedding) 法によって生じさせた局在化した電子状態(図1)におけるハミルトニアン (site energyと電荷カップリング) と重なる行列要素が計算できるようになりました。得られたハミルトニアンと重なる行列要素は、有機結晶などのホッピング伝導に基づく移動度の計算に用いることができます。この方法では、正孔または電子の移動前後での軌道の緩和の影響が考慮されます。また、注目する2分子だけでなく、結晶中にある周辺の分子の影響を考慮に入れることも可能です。また、新バージョンでは、DIM/QM (Discrete Interaction Model / Quantum Mechanics) 法により、分子が溶液中にある状態や金属ナノ粒子に吸着している影響を考慮した光学プロパティの計算が可能になりました(図2)。

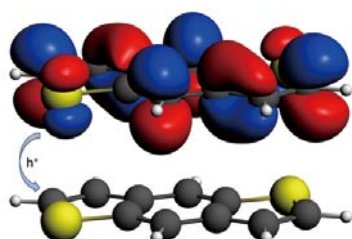


図1 FDE法によって片方の分子に正孔を局在化させたDimer分子のスピンの電子密度

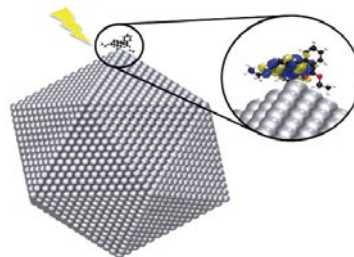


図2 金属ナノ粒子に吸着した分子。金属ナノ粒子による誘起双極子と誘起電荷を考慮した励起状態計算が可能。

その他のADFの主な新機能は以下のとおりです。

- 機能追加
 - ・電荷移動型励起の記述に有効なrange-separated xc汎関数
 - ・励起エネルギー計算におけるfull XC kernelの考慮
 - ・軌道エネルギー差で励起エネルギーを求めるスレーターの遷移状態法(TDDFT法よりも計算コストが低く、図3に示したようなコア電子の励起スペクトル計算に特に有効)
 - ・開殻分子に対してのスピン軌道相互作用を考慮した励起エネルギー計算
 - ・輸送特性:greenモジュールによるwide-band-limit計算
- 解析オプション
 - ・NCI (non-covalent interactions index) の計算
 - ・SEDD (single exponential decay detector) の計算
- 精度の改善
 - ・Beckeの数値積分グリッドの搭載
 - ・動径のスプライン関数と球面調和関数(Z_{lm})を用いた電子密度フィッティング法の搭載
- 高速化
 - ・HF法の交換項の積分計算における距離カットオフの導入
 - ・scalable SCF法の搭載

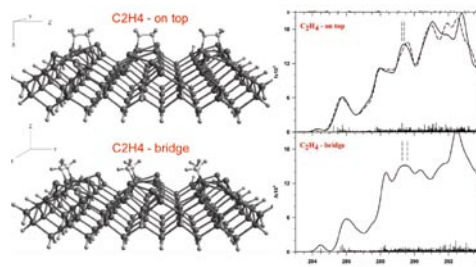


図3 DFT-TS法によるSi(100)表面に吸着したエチレン分子のNEXAFS計算。トップサイトへの吸着が確認される。



Scientific Computing & Modelling

■ BAND (周期系のDFT計算)

BANDの新バージョンでは、任意のk点における有効質量の計算ができるようになりました。高移動度を示す有機結晶など、バンド伝導における移動度の評価に利用できます。また、金属結晶に対するフェルミ面の計算とその描画に対応しました(図4)。さらに、新バージョンでは、大きい系を扱う際に生じていたいくつかのパフォーマンス上のボトルネックが解消され、平均して約4倍の高速化が実現されています。その他のBANDの主な新機能は以下のとおりです。

- バンドギャップ予測のための微分不連続性を持つ GLLB-SCモデル汎関数
- Beckeの数値積分グリッドの搭載
- 原子核の大きさを考慮する機能
- 原子核位置での電子密度の計算

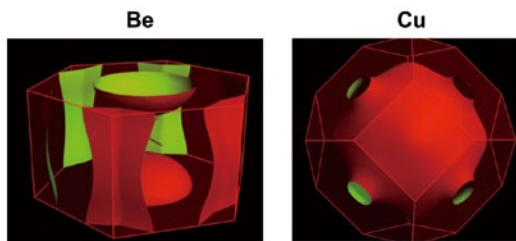


図4 Be結晶とCu結晶のフェルミ面

■ ReaxFF (反応分子動力学計算)

ReaxFFは、ペンシルベニア州立大学のvan Duin教授らによって開発された反応分子動力学計算プログラムです。ReaxFFは、既存の古典分子動力学プログラムとは異なり、結合の生成と開裂を記述することができる反応力場を搭載しています。反応力場は量子化学計算のデータから決められており、化学反応の高精度な記述を可能にします(図5)。また一方で、その動力学計算は通常の古典分子動力学シミュレーションに匹敵する計算速度を保持しており、触媒反応(図6)や燃焼反応など、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を大幅に広げています。

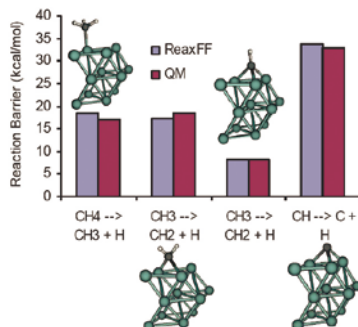


図5 ReaxFFとQM計算で得られたNi(111)面上での炭化水素の脱水素化の反応エネルギー。ReaxFFはQM計算の結果を精度良く再現する。

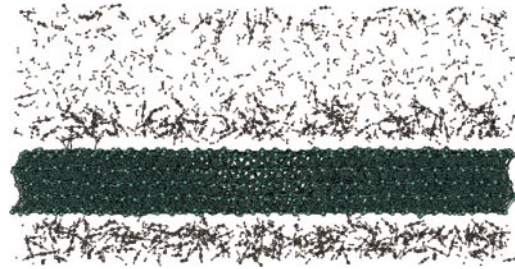


図6 Ni(111)面上でのアセチレン分子と水素分子の転換反応 (原子数:5,000, 温度:1500 K, シミュレーション時間:1 ns, 計算時間:4日間)

ReaxFFの新バージョンでは、並列化効率が大幅に改善されています。図7は、約100万原子からなる水分子のMD計算にかかる計算時間をCPU数の増加とともに示した結果です。256CPU数まで非常に高い並列化効率を示しています。さらに、新バージョンでは、MD計算の加速化の方法として、force-biased Monte Carlo (fbMC)法を搭載しました。fbMC法では、MDのあるスナップショットにおいて、MC法を実行します。MC法では、エネルギー障壁が高く通常のMDだけでは大幅に計算時間を要する部分でも、効率的に原子の座標を変位させることができます。このため、MDとMCを組み合わせたfbMC法では、シミュレーション時間を大幅に加速化させることができるようになっていきます。

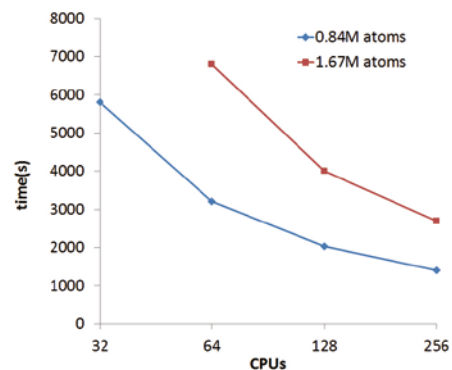


図7 約100万原子からなる水分子のReaxFF MDの並列計算

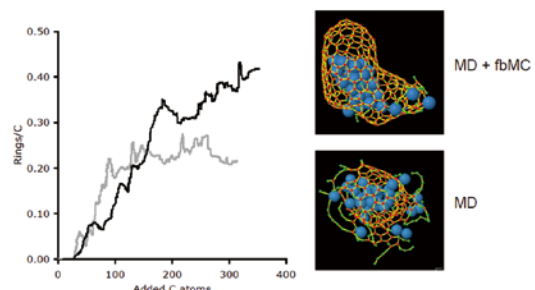


図8 fbMC法によるカーボンナノチューブの成長。fbMC法ではナノチューブの成長が加速化される。