

量子化学計算ソフトウェア

ADF2016.101リリース

SCM社製ADFの新バージョンADF2016.101がリリースされました。新バージョンでは、分子系ではConstrained Subsystem DFT (CSDFT)法による電荷に拘束を課した計算に対応したことに加えて、X線発光スペクトルの計算や各種高速TD-DFT計算(simplified TDA, simplified TDDFT, TD-DFT+TB)が可能になりました。また、周期系では、HSE06などのHybrid汎関数やNOCV解析に対応したことに加えて、指定したバンドに電子ホールを導入する機能が追加されました。さらに、DFTBやReaxFFなどの大規模系に対応可能な計算モジュールについては、より多くの元素に対応できるよう多くのパラメーターが追加されています。

■ ADFモデリングスイート

ADF (Amsterdam Density Functional)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年以上の歴史をもつ密度汎関数法 (DFT) を用いた量子化学計算ソフトウェアです。現在、ADF モデリングスイートは下記の製品群からなります。

- ADF: さまざま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: タイプバインディング近似に基づく高速DFT計算
- 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, DFTBおよびReaxFFの新機能について紹介します。

■ ADF(分子系のDFT計算)

ADFの新バージョンでは、電荷に拘束を課す Constrained Subsystem DFT (CSDFT)法がサポートされました。CSDFT法はSubsystem DFTとConstrained DFTを組み合わせた方法で、図1に示すように、分割した subsystem内の任意の部分に電荷の拘束を課すことができます。CSDFT法によって得られた正孔や電子の局在化状態は電荷移動積分の計算に用いることができ、FDE法と同様に、注目する2分子だけでなく、周辺の分子の影響を考慮に入れることが可能です。

また、新バージョンでは、高速 TD-DFT 計算として、TD-DFT+TB法がサポートされました。この方法では、DFTによる分子軌道とTD-DFTBによるカップリング行列を使用し励起エネルギーを計算します。図2に示すとおり、

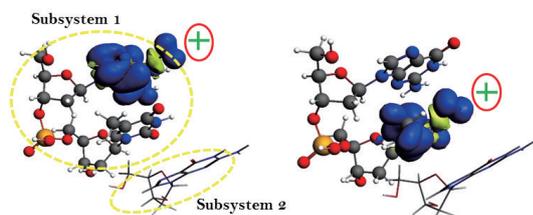


図1 単鎖DNAモデル (GTG)のスピンドensity。CSDFT法により Subsystem 1内のグアニンG (左)とチミンT (右)に正孔が局在した状態が得られる。

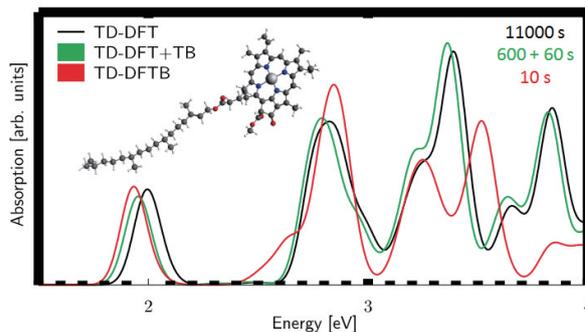


図2 各種TD-DFT計算によって得られたChlorophyll Aの吸収スペクトル。右上に各種方法の計算時間を示す。

TD-DFT+TB法は、通常のTD-DFT法を用いた場合と比べて励起エネルギーの計算時間が大幅に短縮されます。

その他のADFの主な新機能は以下のとおりです。

■ モデルハミルトニアン

- ・交換相関汎関数ライブラリLibXCへのインターフェース (MVS, N12, CAM-B3LYP, ω B97X-Vなどに対応)
- ・ミネソタの連続溶媒モデルSM12
- ・FDE法による電荷分離状態または任意のスピンスピン分離状態に対する電荷移動積分の計算

■ スペクトル計算

- ・Grimmeらによって考案されたsTDA法およびsTDDFT法による簡易的な高速励起状態計算
- ・CV(n)-DFT (constricted nth order variational DFT)による一重項励起状態の計算
- ・X線発光スペクトル (XES) の計算
- ・DIM/QM法による表面増強ラマン光学活性の計算

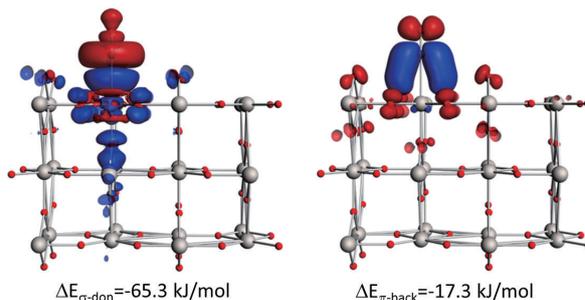


図3 NOCV解析による周期系[CO/TiO2(110)]の差電子密度:σ 供与(左)とπ逆供与(右)



■ BAND(周期系のDFT計算)

BANDの新バージョンでは、周期系のエネルギー分割解析(pEDA)ができるようになりました。pEDAにより、フラグメント間の相互作用エネルギーは、パウリ反発、静電相互作用、軌道緩和の3つの項に分けて出力されます。pEDAでは、Natural Orbitals for Chemical Valence (NOCV)解析と組み合わせることで、軌道緩和のエネルギー項をさらに複数の項に分けて出力します。それぞれのエネルギー項に対応するNOCVのdeformation densityは σ 結合や π 結合といった化学結合の視覚的なイメージを与えてくれます(図3)。その他のBANDの主な新機能は以下のとおりです。

- ・バンドギャップの予測に有用なHSE06などのshort range separated hybrid汎関数への対応
- ・指定したバンドに電子ホールを導入するための機能
- ・格子の最適化計算を解析的に実行

■ DFTB(大規模系の高速DFT計算)

DFTBは、DFTに基づくタイトバインディング計算プログラムです。DFTBでは、電子間相互作用の積分計算をパラメーター化することで高速かつ精度の高い計算が実現されており、通常のDFT計算では取り扱えない大規模な系にも適用することが可能です。新バージョンのDFTBでは、QUASINANO2015のパラメーターセットが利用できるようになりました。このパラメーターセットは、周期表のCaまでのすべての元素のペアに対応しており、2013版と異なり核間の斥力ポテンシャルのパラメーターが含まれており、エネルギーと力の両方の計算が可能です。

また、新バージョンのDFTBでは、TD-DFTB法において励起状態のエネルギー勾配が解析的に計算できるようになりました。本機能により、励起状態の構造最適化と振動計算(数値二次微分)が非常に高速に実行できます。さらに、TD-DFTBによる励起状態の振動計算の結果を用いることで、Franck-Condon因子の計算が可能です。図4に示すとおり、Franck-Condon因子から電子の吸収・発光スペクトルにおける振動構造の予測ができます。

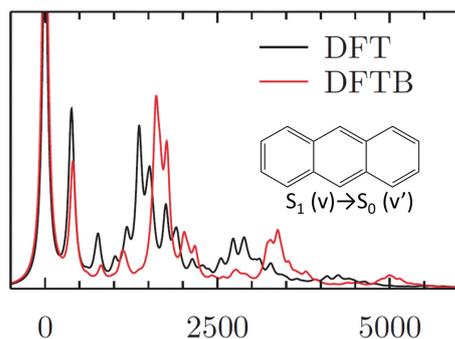


図4 DFTとDFTB法によって計算されたアントラセンのケイ光スペクトル。

■ 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。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5)、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。ADFのReaxFFは、以下のとおりバージョンアップの度に多くのパラメーターセットが追加されており、新バージョンでは20個の新しい力場ファイルが追加されました。

- ・ADF2013: 17 sets, 19 elements
- ・ADF2014: 38 sets, 29 elements
- ・ADF2016: 58 sets, 39 elements

また、新バージョンのReaxFFでは、M. Dontgenらによって開発されたChemtrayzerを使用することで、ReaxFFで計算されたトラジェクトリーに対して反応パスや反応ネットワークを自動的に発見できるようになっています(図6)。Chemtrayzerでは、発見された素反応の反応速度定数を計算することもできます。

Available										Not Yet Available										
H																				He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne			
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	*Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra	**Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg										

* La, Ce, Pr-Yb
** Ac-No

図5 ReaxFFの対応元素(対応元素の組み合わせには制限がある)

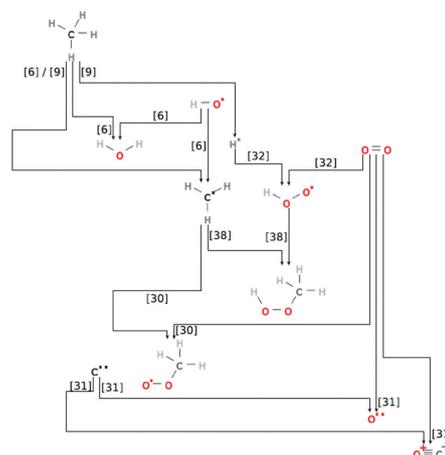


図6 Chemtrayzerによって解析されたメタンの燃焼反応。素反応はWebブラウザ上で確認できる。