

## 超並列 MP2-F12 法による大規模分子の相互作用エネルギーの高精度計算

神戸大システム情報<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup> 大西裕也<sup>1</sup>、石村和也<sup>2</sup>、天能精一郎<sup>1</sup>

【研究の背景】有機伝導体として注目を集める様々な有機分子結晶や凝集体では、分子間距離や分子配向といった微視的な構造が、伝導度などの電子的特性を決定する一つの重要な要素となっている。この微視的構造を電子状態計算によって正確に見積もるために、本課題では、現実的な計算コストで基底関数極限と同様の結果が得られる露わに相関した二次の摂動論 (MP2-F12 法) を、京コンピュータのために実装し、フラーレンやその誘導体といった有機伝導体として広く用いられている大きな分子の分子間相互作用の MP2-F12 計算を行っている。

【実装上の発展】以前の実装では、分子が大きな場合や基底関数が大きい場合には、各ノード上のメモリに全ての格子点データと全分子軌道からなる二次元配列を格納させることが困難な場合があったが、全軌道を複数のブロックに分割し、通信を複数回行うことで、消費メモリを節約して計算を行なう方法を新たに実装した。これにより MP2-F12 法を適用可能な分子や基底関数のサイズを拡張することができた。この場合、ノード間の通信回数が増えることになるが、京コンピュータではそれほど大きな問題にはならないことを確認した。

【応用計算】C<sub>60</sub> フラーレン二量体の相互作用エネルギーを種々の計算方法で求めたところ、分散相互作用を記述できない HF 法や DFT 法では、引力性の相互作用を記述できない一方で、MP2-F12 法では中心間距離 9.6 Å で極小値 -0.88 eV が得られた。しかしながら、実験で得られた凝集エネルギーから見積もった二分子間の安定化エネルギーは、0.3 eV よりも小さいと考えられるため、MP2-F12 法が相互作用の強さを大きく過大評価していることがわかる。一方、小さな分子では CCSD(T)法と同等の分子間相互作用エネルギーを与えることが知られている SCS-MP2-F12 法でも相互作用エネルギーは 0.6 eV 程度となり、MP2-F12 法よりも小さな分子間結合エネルギーを与えるものの、実験値と比較すると依然として相互作用を過大評価していることが明らかとなった。これらの結果から、小さな分子に対して最適化された SCS のパラメータは、フラーレンの分子間相互作用には有効でないことが示唆される。また、SCS が分子間相互作用を過大評価する傾向は、 $\pi$ 系を大きくしていった場合にも見られた。フラーレンや大きな  $\pi$ 系を持つ分子では LUMO レベルが低くなるため、これらの結果から、占有軌道と LUMO の間のエネルギー差が小さな場合には、SCS では不十分であることが示唆される。そこで、新たに軌道エネルギー差に依存したスケールリングパラメータを設計し、フラーレン二量体などに応用したところ、フラーレンや大きな  $\pi$ 系をもつ分子間だけでなく、SCS がうまく働かない水素結合系でも相互作用エネルギーに関して妥当な結果を得ることができた。詳細な結果および他の系に応用した結果については当日発表を行う。

### 【参考文献】

- [1] (a) S. Ten-no, J. Chem. Phys. **121**, 117 (2004). (b) K. Ishimura and S. Ten-no, Theor. Chem. Acc. **130**, 317 (2011).  
[2] S. Grimme, L. Goerigk, and R. F. Fink, WIREs Comput. Mol. Sci. **2**, 886 (2012).