

3P096

超並列 MP2-F12 法による巨大分子の高精度計算

(神戸大院システム情報*, 分子研**) ○大西裕也*, 石村和也**, 天能精一郎*

Highly Accurate Calculation of Large Molecules by Massively Parallel MP2-F12 Method

(Kobe Univ.*, IMS**) ○Yu-ya Ohnishi*, Kazuya Ishimura**, Seiichiro Ten-no*

【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ことは、新しい電子デバイスを設計するための有用な指針を与えるものと期待される。本研究では、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、京コンピュータのような超並列環境のために実装し、フラ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 計算を行った。

【実装】超並列 MP2-F12 法は当研究室が開発している GELLAN プログラムへ実装した。GELLAN に実装されている MP2-F12 法は、F12 法で必要となる多電子積分を、格子点上で展開した様々な積分や分子軌道から計算する[1]。例えば、式(1)左辺のような三電子積分は、格子点 \mathbf{r}_g 上の分子軌道や積分を用いて右辺のように展開される。

$$\langle ij| r_{12}^{-1} f(r_{23}) | kj \rangle = \sum_g w_g \varphi_j^*(\mathbf{r}_g) \varphi_j(\mathbf{r}_g) \langle i | r_{1g}^{-1} | k \rangle \langle k | f(r_{1g}) | i \rangle \quad (1)$$

MP2-F12 エネルギーは上記左辺のような多電子積分を複数個集めることで計算されるため、エネルギーの計算は、右辺の格子点上の分子軌道と各積分の計算、それに続く格子点データの総和による左辺の多電子積分の生成の二段階で行われる。第一段階の格子点上での分子軌道や積分の計算は、MPI 並列を用いてノード間に格子点を分散させることによって並列化が実現されている。一般に格子点数は、一原子当たり 5000 点以上が必要となり大きな分子では数十万点になるが、超並列環境を用いた場合には、各ノードに割り振られる格子点数は高々数十程度になるため、計算コストやメモリ要求量の面では問題にはならない。次の段階では、占有軌道の対で MPI 並列を行い、格子点データの総和に DGEMM を用いることでハイブリッド並列が実現されている。DGEMM を高効率で実行するためには、各ノードが多くの格子点データを持つ必要があるため、第一段階と第二段階の間には通信が必要となるが、京コンピュータのような高速通信が可能な計算機環境では、通信による大きな速度低下はない。一方、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成る二次元配列を格納させることが困難な場合がある。このような場合には、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ように実装した。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。

【計算方法】MP2-F12 計算には京コンピュータ上で GELLAN プログラムを用い、種々の DFT 計算は当研究室が保有するクラスター上で Gaussian09 を用いて行った。分子間相互作用エネルギーの計算は、SCS-MP2 法や SOS-MP2 法などの種々の spin component scaled 法[2]でも行った。MP2-F12 計算では

aug-cc-pVDZ 基底を用い、DFT 計算では 6-31G(d)基底を用いた。全ての相互作用エネルギーに対して counterpoise の補正を行った。

【結果と考察】図 1 は五員環が向き合った C_{60} フラーレン二量体の相互作用エネルギーを、フルーレン中心間距離が 9.4 から 15 Å の領域で調べたものである。分散相互作用を記述できない HF 法や DFT(B3LYP)法では、引力性の相互作用を記述できない一方で、経験的な分散相互作用項を付加した DFT(ω B97X-D)法では、中心間距離が 10.0 Å のところで極小値 -0.30 eV の引力性相互作用が見られる。MP2 法はよく知られているように π - π 相互作用を過大評価する傾向があり、MP2-F12 法では中心間距離 9.6 Å で極小値 -0.88 eV を与える。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 法や SOS-MP2-F12 法では、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、最も小さな結合エネルギーを与える SOS-MP2-F12 法でも 0.47 eV の分子間結合エネルギーとなり、相互作用を過大評価していることがわかる。これらの結果から、小さな分子に対して最適化された SCS や SOS のパラメータは、 π - π 相互作用が大きな分子間相互作用では有効でないことが示唆される。一方で、最安定分子間距離や結合エネルギーの見積もりで DFT(ω B97X-D)法は合理的な結果を導く。そこで、DFT(ω B97X-D)法によるフルーレン二量体のポテンシャルエネルギー曲線を再現するように spin component scaled 法の係数を決定したところ、フルーレン二量体に関しては、opposite spin component だけをスケールせずに用いることで、別の配向の二量体に関しても DFT(ω B97X-D)法の結果がよく再現された。この OSO (opposite spin only)-MP2 法は、しかしながら、ベンゼン二量体のような小さな π - π 相互作用に対しては、相互作用を過小評価する結果となった。また、フルーレン二量体とベンゼン二量体の両方で同時に合理的な結果となるパラメータは得られなかった。このことは、spin component scaled 法で π - π 相互作用を記述するためには、 π 電子の数に依存したパラメータを用いる必要があることを示唆している。

実装の詳細や MP2-F12 法を他の系に適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).

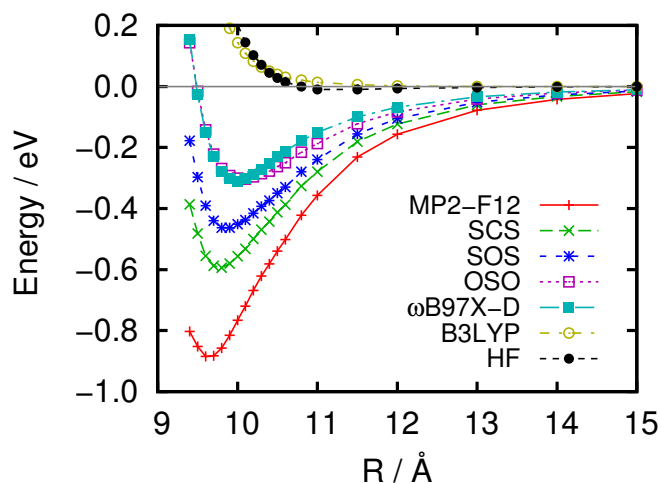


図 1. 様々な計算方法による C_{60} フラーレン二量体の相互作用エネルギー