

## 1. はじめに

近年、分子軌道 (MO) 計算や密度汎関数理論 (DFT) 計算により、様々な化学反応におけるエネルギー諸量を計算することが可能となっている。しかしながらこれらの計算では、真空中における結果しか得ることが出来ない。一方、実際の化学反応は水、アセトニトリル、アルコールなどといった溶媒中で行われる場合がほとんどである。従って、実際の実験に即した形で化学反応を正しく解析するためには、溶媒の効果を含んだ計算を行うことが求められる。溶媒の効果を含んだ計算を行う方法としては、SCRF 計算や分子動力学 (MD) 計算などが多く用いられている。前者は溶媒のバルクの効果のみを取り入れる方法であり、溶媒分子個々の性質は理解できない。また後者は、その計算にしばしば古典力場を用いるが、この場合精度の高い計算結果は期待できない。そこで我々は、化学反応に対する溶媒の影響を量子化学的に評価するために、MO/MC 法 (MO 計算を用いたモンテカルロシミュレーション) による溶媒効果の解析を行ってきた。しかしながら本方法は、1 回のシミュレーションに数十~数百万回の MO 計算を必要とするため、その計算時間はしばしば多大なものとなる。本研究では、この MO/MC 法を並列化することにより計算時間の短縮に成功したので、そのアルゴリズムと並列化効率について報告する。

## 2. MO/MC 法

MC シミュレーションは、乱数を発生させることにより系の微視的な状態をつくり出し、それらを平均することにより統計的諸量を決定する方法である。ここで計算する系として、実際に溶媒分子を配したモデルを用いることができるため、溶媒分子個々の性質を考慮した精度の高い計算が可能である。また、MD 計算と違い、エネルギーグラジエントの計算

$$\begin{pmatrix} X_r \\ Y_r \\ Z_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X + \alpha \xi_x \\ Y + \alpha \xi_y \\ Z + \alpha \xi_z \end{pmatrix} \quad (1.1) \quad \xi_E < \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (0 < \xi_E < 1) \quad (1.3)$$

$$\begin{pmatrix} X_r \\ Y_r \\ Z_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} V_x \cdot V_x \cdot (1 - \cos \theta) + \cos \theta & V_x \cdot V_y \cdot (1 - \cos \theta) - V_z \cdot \sin \theta & V_z \cdot V_x \cdot (1 - \cos \theta) + V_y \cdot \sin \theta \\ V_x \cdot V_y \cdot (1 - \cos \theta) + V_z \cdot \sin \theta & V_y \cdot V_y \cdot (1 - \cos \theta) \cdot \cos \theta & V_y \cdot V_z \cdot (1 - \cos \theta) - V_z \cdot \sin \theta \\ V_z \cdot V_x \cdot (1 - \cos \theta) - V_y \cdot \sin \theta & V_y \cdot V_z \cdot (1 - \cos \theta) + V_x \cdot \sin \theta & V_z \cdot V_z \cdot (1 - \cos \theta) + \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

が不要なため高速に動作させられ、溶媒分子を多数含んだ大きな系に対しても適用可能である。これまでも溶媒効果の計算に MC シミュレーションを適用した研究が報告されている。しかしそれらは、溶媒和自由エネルギーの算出に Lennard-Jones ポテンシャル及び静電力を用いたものである。MO/MC 法は、ここに MO 計算を用いることでさらに計算精度を高めたシミュレーション方法である。しかしながら、MO/MC 法は、計算コストの高い MO 計算を繰り返し行うことが求められるため、膨大な計算時間が必要となる。

## 3. MO/MC 法プログラムの実装

MO/MC 法の計算は、我々の研究室で開発した『PowerMC』プログラムを用いて行っている。本プログラムは Fortran90 及び C++ 言語により書かれ、分子軌道計算を行うために広く用いられている GAUSSIAN03 及び、半経験的分子軌道計算プログラムである MOPAC2000 に組み込んで動作するように開発された。そのため、MO 計算には GAUSSIAN03 及び MOPAC2000 の計算ルーチンを使用することができ、MO/MC 法に様々な種類の MO 計算が適用可能である。PowerMC プログラムには、標準的なメトロポリスサンプリングが実装され、以下の手順で実行される。

- 1) 乱数  $\xi_i$  に従って、座標を変化させる分子を選択する。
- 2) 乱数を発生させ、選択された分子の座標を (1.1), (1.2) 式に従って変化させる。(最大移動距離, 最大回転角度)
- 3) 分子座標の変化先がクラスタ外であった場合は、再度 2) を行う。
- 4) 変化後のエネルギーを計算し、変化前のエネルギー差  $E$  を算出する。
- 5)  $E < 0$  のとき、変化を許可する。  $E > 0$  のときは、(1.3) 式の場合に変化を許可する。変化

<sup>\*1</sup> tor@sparklx.chem.yamaguchi-u.ac.jp

<sup>\*2</sup> kenji@sparklx.chem.yamaguchi-u.ac.jp

が許可されない場合は、構造を变化前に戻す。

6) 1 ~ 5 を繰り返す。

また、ここで用いられる乱数には、MC 用疑似乱数として知られる Mersenne Twister が採用されている。

#### 4. 並列化アルゴリズム

MO/MC 法による計算時間は、用いる MO 計算のレベルにより大きく異なるが、1 ステップの計算に1秒かかった場合でも、100万ステップの計算に約12日間を要することになる。従って、現実的な時間で計算を行うためには、計算時間の短縮を図ることが不可欠である。MO/MC 法において計算時間を短縮するには、以下の3通りの方法が考えられる。1) CPU 性能の高い計算機を用いる、2) MO 計算を並列化する、3) シミュレーション自体を並列化する。1) については経済的及び技術的な側面から限界がある。また3) が達成されない限り、計算時間はシングルプロセッサでの計算性能に依存し、マルチプロセッサやクラスタ計算機では短縮することができない。2) については現在でも可能であり、特に MO 計算のプログラムとして GAUSSIAN03 を選択した場合、非経験的 MO 計算では並列化が可能である。しかし3) と組み合わせることが出来れば、さらなる計算時間の短縮が期待できる。3) はシミュレーション自体を並列化する、即ちサンプリングを並列化する方法である。MO/MC 法で用いられているメトロポリスサンプリングは、次ステップのエネルギーを計算するために、前ステップの座標が必要であるという性質を持つ。そのため、一般的に並列化は困難であるとされ、実際にメトロポリスサンプリングの並列化アルゴリズムはこれまで存在しなかった。

我々は、「選択候補となる系を並列的に発生させる」というアルゴリズムによりメトロポリスサンプリングの並列化を検討した。本アルゴリズムはフローチャート図1に示す手順で並列化を行うものである。

1) 次ステップの初期構造となる(前ステップの)座標を入力する。

2) 複数台のコンピュータを用いて、並列に系を発生させる。

3) 発生させたそれぞれの系に対し、エネルギーを計算する。

4) 乱数に従い、複数の系の一つを選択。

5) E 及び遷移確率を計算する。

6) 系の変化が許可されなかった場合は、発生済みの違う系を選択 (Jump) し、5、6 を実行。すべての系に Jump しても系の変化が許可されなかった場合は、2 に戻り再実行する。

7) 系の変化が許可された場合は、その系を1の初期構造として利用。計算に使用されなかった系は捨てる。

本アルゴリズムは、(2.1)式に示す実効並列数  $I_{parallel}$  を持つと考えられる。従って、並列化効率は遷移確率  $R_{acc}$  に依存するが、 $R_{acc}=0.4$  である場合、4 並列での実効並列数  $I_{parallel}$  は 2.176 となり、並列化効率は約 0.5 となる。これにより、計算時間は約 2 倍に短縮されることが予想される。本アルゴリズムは、Message-Passing Interface 2 (MPI2) を用いて PowerMC プログラムに実装された。121 原子クラスタにおける PM3 法 200 万ステップの MO/MC 計算において、Intel<sup>(R)</sup> Pentium<sup>(R)</sup> D 3.2GHz 1CPU では約 1370000 秒、4CPU では約 670000 秒 (約 8 日) とほぼ理論値通りの時間短縮が実現されている。

#### 5. まとめ

メトロポリスサンプリングを並列化するアルゴリズムが実装されたことにより、MO/MC 法の計算時間の短縮が達成された。今後は、シミュレーション毎に必要なステップ数を減少させるなど、より短い時間で溶媒効果を算出するための方法について検討を行ってゆく予定である。

$$I_{parallel} = \frac{1 - (1 - R_{acc})^N}{R_{acc}} \quad (N \in Z) \quad (2.1)$$

(N : 並列数、 $R_{acc}$  : 遷移確率)

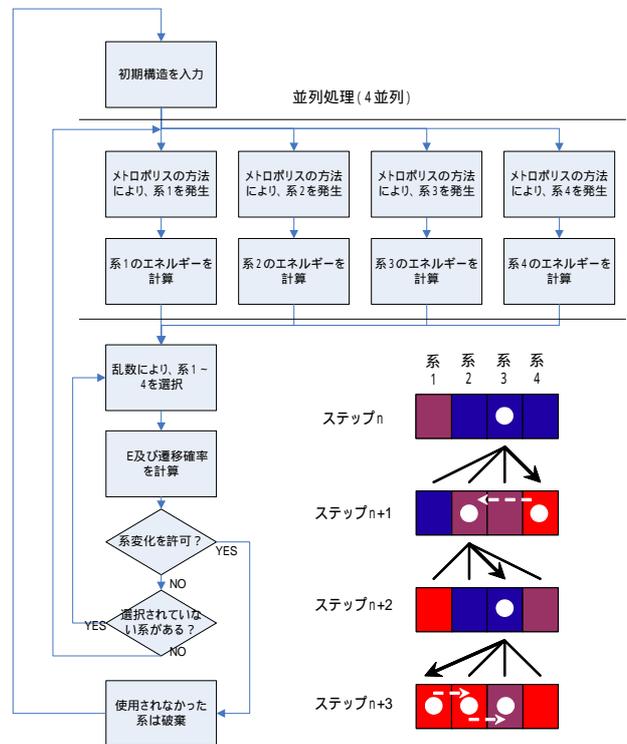


図1 並列化フローチャート