

「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」
平成 17 年度採択研究代表者

高田 俊和

(日本電気株式会社 基礎・環境研究所 主席研究員)

「QM (MRSCI+DFT)/MM 法による生体電子伝達メカニズムの理論的研究」

1. 研究実施の概要

生体の精緻な代謝機能を学び、その基本原理を産業における物質生産に適用することで、効率的な循環型社会を構築しようとする考え方が、提唱され始めている。背景には、X 線や電子線による結晶解析など実験技術の進歩による分子レベルでの生体機能の解明が進み、その驚くべき精妙な仕掛けとエネルギー効率の高さが明らかになってきている事実がある。そのような化学事象を支えている機能のひとつに、生体を構成する分子間で起こる極めて効率的な電子伝達がある。

本プロジェクトでは、その効率的な電子伝達のメカニズムを解明するため、

- 1) 生体における電子伝達メカニズムを理論的に解明するための生体高分子シミュレーションプログラムの開発
- 2) 電子伝達系の代表例である光合成初期過程における電子伝達メカニズムの理論的解明を主たる目的とする。

ここ数年、生体分子を効率的に計算する手法として、QM/MM(Quantum Mechanics/Molecular Mechanics)と呼ばれる理論的スキームが、注目を集めている。即ち、注目している化学現象の起こる部分のみを量子力学的な手法で扱い、その他の大部分を分子力場法に基づく古典的な手法で記述する。これにより、対象としている化学現象の計算精度を失うことなく、計算時間の大幅な短縮が可能になると期待されている。本プロジェクトでは、QM 空間の記述手法として、電子伝達の本質と考えられる電子の励起状態を正しく扱うことのできる MRSCI (Multi Reference Single Electron Excited Configuration Interaction)法を採用し、QM/MM連成プログラムとして整備する。

2. 研究実施内容

生体における電子伝達系のシミュレーションを QM/MM 法で行うには、

- 1) MRSCI 法による QM 空間の波動関数の正確な記述
- 2) 動的な電子相関を取り入れるための密度汎関数 (DFT) 法との融合
- 3) 周辺蛋白質の影響を取り入れるための MM 空間の分子力場ポテンシャルによる記述

の3機能の融合が、基本的に必要である。これらのプログラム開発を、NEC 基礎・環境研究所、大阪大学大学院理学研究科山口研究室、大阪大学蛋白質研究所中村研究室が分担して行うが、今年度の研究開発の成果について、以下に順に述べる。

まず、MRSCI 計算プログラムの開発状況であるが、光合成初期過程に関与する色素分子としては、計6個のクロロフィル及び類似分子をQM空間に取り入れる必要がある。従って、基底関数として数千から1万原子軌道が必要で、その結果、1電子励起による電子配置関数(CSF)としては優に1億次元の規模に達する。今年度は、1億次元まで拡張可能な対角化ルーチンの作成を行った。採用した計算手法は、Davidsonにより提唱されたアルゴリズムである。

必要とされるメモリサイズについての評価では、PCクラスタのメモリ制限から、3千万次元までの評価を行った。3千万次元では、固有値をひとつ求める時、必要なメモリサイズは240MBであった。このサイズは、次元数と求める固有値の数の積によって決まるので、概ね、リニアに増大する。したがって、1億次元でも、数GB程度のメモリがあれば十分対応でき、光合活性中心の励起状態の計算が可能であるとの結論を得ている。また、3千万次元の解法に掛かる時間は、1CPUで僅かに10秒弱であり、計算時間の点でも全く問題ない。MRSCI計算の実現に向けての次の課題は、計算時間の殆どを要するCI行列の生成を、如何に並列化して高速化するかである。これが、平成18年度のMRSCI関係の中心的研究開発課題である。

本プロジェクトの計算対象分子である活性中心の色素分子の内、光励起による電荷分離を引き起こす過程で中心的役割を果たしているクロロフィル2量体について、CAS-CI法による励起状態の計算を試みに行ってみた。その結果を、表2に示す。これは、MRSCI法による本格計算にむけての対角化ルーチンのテストとして行っているが、励起状態の電子構造の複雑さが伺える結果となっている。クロロフィルと類似の分子骨格を持つポルフィンやクロリンの励起状態は、2.0から3.2 eVに存在するが、本計算でも大体いい位置にでているので、MRSCIの計算結果に期待が持てると考えている。

次に、動的な電子相関をDFT法で取り入れる手法の開発について、述べる。DFT法のMRSCIへの融合における課題は、波動関数展開によって取り込まれる電子相関を、DFTの相関ポテンシャルから取り除く、所謂、ダブルカウント回避問題である。今年度は、MRSCI-DFT理論体系におけるダブルカウント回避のための理論式の導出を、主に行った。

表2 CAS-CIによるクロフィル2量体の計算

電子状態	全エネルギー	CSF係数 (0.15<)	電子配置
基底状態	-4.4970707635D+03	0.9070149299	2 2 2 2 0 0 0 0
		-0.1842848020	2 2 0 2 2 0 0 0
		-0.1726023367	2 2 2 0 0 2 0 0
第1励起状態	-4.4969799714D+03	0.1776952470	2 2 2 0 2 0 0 0
		0.1948051033	2 2 2 1 1 0 0 0
		0.3259117240	2 2 1 1 2 0 0 0
		0.3042387846	2 2 2 0 1 1 0 0
		-0.2171356676	2 2 0 2 1 1 0 0
		-0.2088459497	2 2 1 1 0 2 0 0
		0.5795749595	2 2 1 1 1 1 0 0
第2励起状態	-4.4969648263D+03	-0.7118935892	2 2 2 1 1 0 0 0
		0.4088643152	2 2 1 2 1 0 0 0
		-0.3613791781	2 2 2 1 0 1 0 0
		-0.0438503184	2 0 1 2 1 2 0 0
		-0.1509348156	1 2 2 2 0 0 1 0

次に、MM 空間領域の取り扱い理論について、述べる。生体高分子のシミュレーションでは、非常に多くの溶媒分子の影響を考慮した溶媒条件下でのシミュレーションが必須で、周期的境界条件が多用される。QM/MM法と云えども、このような非常に大きな数の溶媒分子を精密かつ正確に考慮して計算に組み入れることは、不可能である。本プロジェクトのメンバである中村が開発した、QM空間を取り囲む閉曲面外に存在する生体分子や溶媒からの影響を、その閉曲面上の点電荷及び双極子電荷で記述する手法を、QM/MM 計算スキームに実装することで、この課題を解決することにした。QM/MM法との融合に必要な計算項目やその計算法についての検討を今年度行った。その結果、点電荷や多極子展開のための電荷分布、更には、電荷密度分布に至るまでの電荷の影響を、QM 空間を取り囲む閉曲面上の電荷分布として置き換えることが可能になり、QM空間の計算において求められる1電子積分の計算負荷を大幅に軽減できることが判明した。

3. 研究実施体制

NEC 基礎・環境研究所高田グループ

- ① 研究分担グループ長：高田 俊和（NEC基礎・環境研究所、主席研究員）
- ② 研究項目：MRSCI 計算プログラムの開発と光合成初期過程における電子伝達メカニズムの解明

阪大院理学研究科山口グループ

- ① 研究分担グループ長：山口 兆（大阪大学、教授）
- ② 研究項目：MR-DFT 法、MRSCI-DFT 法の理論ならびにプログラム開発

阪大蛋白質研究所中村グループ

- ① 研究分担グループ長：中村 春木（大阪大学、教授）
- ② 研究項目：周辺蛋白質の電子伝達系への影響を記述するための分子力場法計算プログラムの開発