

3P116

全電子密度汎関数計算による光合成反応中心タンパク質複合体の理論的研究
(東大生研) ○平野 敏行、上村(西野) 典子、恒川 直樹、西村 康幸、佐藤 文俊

【緒言】

紅色光合成細菌における光合成反応中心タンパク質複合体(PSRC)の高効率な電荷移動反応は、色素(バクテリオクロロフィル・バクテリオフェオフィチン等)だけでなく、それを支持する周辺タンパク質(L鎖、M鎖、H鎖)の効果が重要であるといわれる。これまでに計算化学的手法を用いた研究は多く行われてきたが、色素とタンパク質を対等に扱う全電子量子化学計算は、計算サイズ・計算コストの制限から行うことが困難であった。当グループでは、このような超大規模シミュレーション実現のために、全電子密度汎関数計算プログラム ProteinDF システムを改良・発展させている。本発表ではその進捗について報告する。

【モデル・方法】

計算に用いた PSRC モデル分子の構造を図 1 に示す。初期構造は、紅色光合成細菌 *Rhodobacter Sphaeroides* 野生株の X 線結晶構造解析から得られた Protein Data Bank のエントリ 2JBC を用いた[1]。欠損アミノ酸残基は、アセチル基およびメチルアミノ基で末端処理を行った。欠損水素は ProteinEditor によって付加した[2]。このとき、Fe およびバクテリオクロロフィルの Mg に配位したヒスチジンはδ位に水素を付加した。欠損アミノ酸残基および付加した水素を除く原子の座標は、固定した。付加した水素原子の座標は、真空中における LBFGS 法による構造最適化により決定した(閾値 $0.0001 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$)。プログラムは AMBER 9 [3] を用い、アミノ酸残基の力場は PARM03 [3]、ヘテロ(色素)分子の力場は the General Amber Force Field[4] (使用した電荷は RESP[5])を用いた。

電子状態計算には、RI 法に基づくガウス型基底密度汎関数計算プログラム ProteinDF/QCLO [4, 5] を用いた。基底関数はスプリットバレンス基底を用いた。計算方法は RKS 法、交換相関汎関数には B3LYP[6]を採用した。

【ProteinDF の並列化】

最終的な計算規模は原子数 約 14 000、電子数 約 52 000、基底関数の総数(次元数)

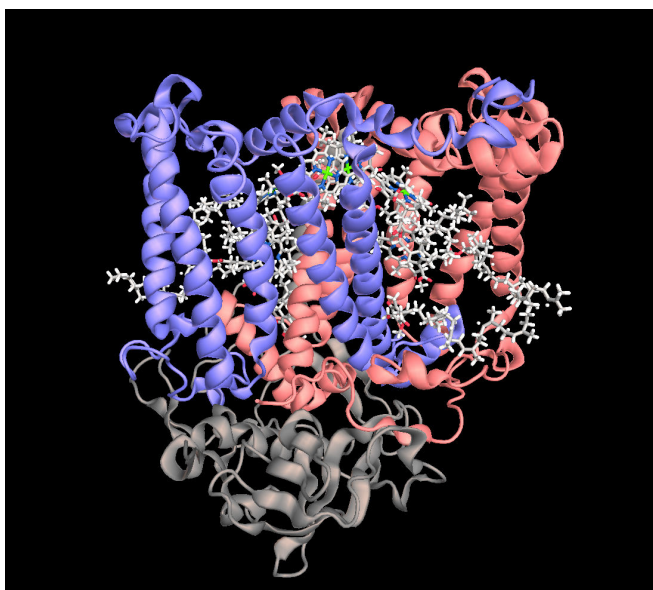


図 1. 光合成反応中心タンパク質複合体モデル分子の構造
青、赤、灰色の cartoon 表示はそれぞれ L 鎖、M 鎖、H 鎖を示し、stick 表示は色素(ヘテロ分子)を示す。

約 77 000 に達する。RI 法を採用する ProteinDF では、電子密度を展開するために必要な補助基底関数の総数として、さらに基底関数の 2~3 倍程度要する。PC クラスタをはじめとする分散メモリ型並列計算機では、この計算に必要な全行列要素をローカルメモリ上に確保することが困難である。このため、全ての行列要素を各 CPU に分散保存させる手法を用いた。

このような条件で B3LYP 交換相関ポテンシャルの計算を達成させるためには、いくつかのアルゴリズムの工夫改良が必要であった。B3LYP 交換相関ポテンシャルにおける SVWN および BLYP 交換相関積分は、交換相関汎関数が有理関数であるため、数値積分で求める必要がある。分散行列を導入することによって避けて通れないプロセス間通信を減らすため、①分散配置された密度行列から一度全グリッド点上の電子密度および電子密度勾配を求める、②各グリッド点の数値積分によって得られた交換相関行列要素を分散行列に配置する、という 2 段階の手順を踏むアルゴリズムを新たに提案し、これを実装した。また、Fock の交換項は通信コストを減らすために、RT 並列アルゴリズムを採用した[7]。

この他、SCF 計算に必要な行列演算(対角化・行列積・逆行列)は、並列版行列演算ライブラリ ScaLAPACK を用いた[8]。これにより、全ての演算において 1 CPU 毎に巨大メモリを必要としないプログラムとなった。

プログラムの詳細や計算の進捗・結果について当日報告する。

【参考文献】

- [1] J. Koepke, E. M. Krammer, A. R. Kligen, P. Sebban, G. M. Ullmann, G. Fritsch, *J. Mol. Biol.*, **371**, 396-409 (2007).
- [2] Y. Nishimura, T. Yoshihiro, F. Sato, The 1st International Workshop on Super Visualization (IWSV08), Greece (2008).
- [3] D.A. Case, T.A. Darden, T.E. Cheatham, III, C.L. Simmerling, J. Wang, R.E. Duke, R. Luo, K.M. Merz, D.A. Pearlman, M. Crowley, R.C. Walker, W. Zhang, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, K.F. Wong, F. Paesani, X. Wu, S. Brozell, V. Tsui, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, P. Beroza, D.H. Mathews, C. Schafmeister, W.S. Ross, and P.A. Kollman, AMBER 9, University of California, San Francisco (2006).
- [4] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollamn, D. A. Case., *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004).
- [5] C.I. Bayly, P. Cieplak, W.D. Cornell, P.A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10269 (1993).
- [6] F. Sato, T. Yoshihiro, M. Era, H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 645 (2001).
- [7] H. Kashiwagi, H. Iwai, K. Tokieda, M. Era, T. Sumita, T. Yoshihiro, F. Sato, *Mol. Phys.*, **101**, 81 (2003).
- [8] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [9] H. Takashima, S. Yamada, S. Obara, K. Kitamura, S. Inabata, N. Miyakawa, K. Tanabe, U. Nagashima, *J. Comput. Chem.*, **23**, 1337 (2002).
- [10] L. S. Blackford, J. Choi, A. Cleary, E. D'Azevedo, J. Demmel, I. Dhillon, J. Dongarra, S. Hammarling, G. Henry, A. Petitet, K. Stanley, D. Walker, R. C. Whaley, ScaLAPACK Users' Guide, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA (1997).