

解説

最先端の科学技術とスーパーコンピューティング



4. 化学分野におけるスーパーコンピューティング†

高田 俊和††

1. バーチャルマイクروسコープとしての計算化学

スーパーコンピュータとグラフィクスを駆使して、あたかも顕微鏡で覗いているように、分子の世界で起こる現象を観察できるようになるだろうか。膨大な計算量をスーパーコンピュータで瞬時にこなし、コンピュータグラフィクスで可視化しながら、時間とともに進行する化学反応をディスプレイにリアルタイムで表示する。実験条件に相当するパラメータを変えながらデータを蓄積し、化学反応のメカニズムの本質を理解する。コンピュータによる化学実験である。最近、バーチャルリアリティという概念が提唱され、コンピュータの新しい利用形態が確立されつつあるが、本稿で取り上げる計算化学は、バーチャルマイクروسコープの開発を究極の目的としている研究領域と考えることもできる。コンピュータの演算速度は、今世紀中には実行速度で1テラ FLOPS を超えるのではないかと予想されるし、コンピュータグラフィクスにおけるハード・ソフト両面の著しい進歩を目の当たりにしている今日、この夢の実現には楽観的である。

ベクトル型計算機に代表されるスーパーコンピュータの出現は、自然現象の詳細な理解をもたらすシミュレーションという研究領域を確立した。理論、実験に次ぐ第3の方法として位置づけられ、分子科学の分野では、分子軌道法と分子動力学を中心とした計算化学が、企業の研究所での応用計算も含めここ数年急速な広がりを見せている。分子の中を運動する電子の問題を取り扱うのが分子軌道法であり、解くべき基礎方程式はシュレーディンガーの波動方程式である。一方、原子核は電

子よりも遥かに重いので、ニュートンの運動方程式による古典的な取扱いで原子核の運動を記述しようとするのが、分子動力学である。いずれも必要とされる計算量は膨大であり、スーパーコンピュータのずば抜けた処理能力と、ベクトル化アルゴリズムの開発など研究者の地道な努力により、ようやく現実の系へのアプリケーションが実現されつつある。本稿前半では、分子軌道法の理論とプログラム化の課題を概観し、後半では、光合成過程で太陽エネルギーを化学エネルギーに変換しているクロロフィル2量体の分子軌道計算の結果を、大型分子への適用例として紹介する。

2. 非経験的分子軌道法の概略

分子の化学的性質は、分子骨格と強く相互作用しながら運動する電子により決められている。この電子の振舞いを記述する方程式が、シュレーディンガーの波動方程式である。しかしながら、この方程式の厳密解は原子核と一個の電子からなる水素擬似原子でしか得られず、Hartree, Fock, Roothaanらにより多電子系に対する数値計算法の定式化が行われ、分子軌道法としての基礎が築かれた^{1)~4)}。断熱近似もしくはボルン-オッペンハイマー近似と呼ばれているが、原子核と電子の運動を分離して、原子核のつくる場の中を相互に影響し合いながら運動する電子の問題として、シュレーディンガーの波動方程式を解くことになる。回転・振動など原子核の運動に関する問題は、分子動力学で扱われるのが一般的であるが、その詳細は成書に譲りたい^{5),6)}。

電子に関するシュレーディンガーの波動方程式は、次のように与えられる⁷⁾。

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

$$H = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^{N_A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i>j}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}}$$

† Supercomputing in Chemistry by Toshikazu TAKADA (Fundamental Research Laboratories, NEC Corp.).

†† NEC 基礎研究所

$$+ \sum_{A>B}^{\text{全原子核}} \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

$$\Psi = \sum_{I=1}^{\text{全原子核}} C_I \Phi_I \quad (3)$$

ここで、H はハミルトニアンと呼ばれている演算子である。第1項は電子の運動エネルギー、第2項は原子核から受ける引力、第3項は電子間同士の斥力、第4項は原子核同士の斥力を表している。Z_A, Z_B は原子核 A と B の電価、r_{iA}, r_{iB}, R_{AB} は、電子 i と原子核 A, 電子 i と j, 原子核 A と B の距離である。また、Φ_I は (4) 式で定義される電子配置関数で、I は異なる電子配置を示すためのインデックスである。解くべき対象の分子が決まると、断熱近似に基づいて原子核の位置すなわち第4項が決まる。これらの原子核群のつくるポテンシャルのもとで、互いに反発し合いながら運動する電子の挙動を明らかにすることが、ここでのテーマである。解として得られるのは、波動関数 Ψ と全エネルギー E である。Ψ の自乗が空間各点における電子の存在確率を与えるので、この量を計算することにより、化学反応過程で分子骨格の変化とともに電子分布がどのように移り変わるか知ることができる。波動関数 Ψ は、パウリの排他原理を満たすようにスレーター行列式 Φ が用いられるが、いろいろな電子配置に対応する Φ の線形結合として定義される。基底状態、励起状態いずれを求めめるかにより、その電子状態に対応した電子配置 Φ の係数 C が相対的に大きくなり、異なる電子状態を与えることになる。このスレーター行列式(多電子関数)は、1電子関数 φ を用いて、

$$\Phi_I = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) \cdots \phi_n(N)\beta(N)| \quad (4)$$

のように書かれる。この1電子関数を分子軌道と呼ぶが、分子軌道は既知の原子軌道 χ の線形結合として表現する。すなわち、

$$\phi_i = \sum_{r=1}^N C_{ri} \chi_r \quad (5)$$

これが、LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) MO (Molecular Orbital) 法と呼ばれる由縁である⁹⁾。同じ原子種からなっている分子でも分子構造の違いにより異なった電子分布を示すはずであり、そのような違いを表現するために、分子軌道の係数 c は導入されている。

(1) 式の左から波動関数 Ψ をかけて積分すると、

$$E = \int \Psi H \Psi d\tau / \int \Psi \Psi d\tau \quad (6)$$

のようになる。期待値 E が係数 C, c の微小変化に対して極小になるという条件から、これらの係数を決める方程式を導出できる。係数を決める計算方法としていろいろな理論が提唱されているが、ここでは、最も簡単でかつ多用されている SCF (Self Consistent Field) 法について簡単に述べる⁹⁾。

分子の基底状態が、各分子軌道に α と β スピンの電子が1個ずつ占有する閉殻構造の場合、その波動関数 Ψ は1個のスレーター行列式で大変良く近似できることが、これまでの経験から知られている。これを基に定式化の条件を示すと、

$$\text{波動関数} : \Psi = \Phi \quad (7)$$

$$\text{全エネルギー} : E = \int \Phi H \Phi d\tau / \int \Phi \Phi d\tau \quad (8)$$

$$\text{方程式設定条件} : \frac{\partial E}{\partial C_{ri}} = 0 \quad (9)$$

$$\text{付加条件} : \int \phi_i \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (10)$$

のようになる。詳細は Roothaan の論文を参照していただきたいが、これらの条件から導出される Fock 行列と呼ばれているマトリックス (12 式) を計算し、それを対角化して分子軌道の係数 c を決めることになる。

$$\sum_{s=1}^N (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) C_{si} = 0 \quad (r=1, 2, \dots, N) \quad (11)$$

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^N \sum_{u=1}^N P_{tu} \left\{ (rs|tu) - \frac{1}{2} (rt|su) \right\} \quad (12)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_{i=1}^{\text{occ}} C_{ti} C_{ui} \quad (13)$$

$$S_{rs} = \int \chi_r \chi_s d\tau \quad (14)$$

$$H_{rs}^{\text{core}} = \int \chi_r \left(-\frac{1}{2} \Delta - \sum_{A=1}^{\text{全原子核}} \frac{Z_A}{r_A} \right) \chi_s d\tau \quad (15)$$

$$(rs|tu) = \iint \chi_r(1) \chi_s(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) \chi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (16)$$

分子軌道計算を実行する上で、(16) 式で定義される電子間反発積分の取り扱いが大きな課題である。その理由は、(12) 式に現れる積分の数の多さの一言につきる。個々の電子間反発積分は4個のインデックスで指定されるので、用いる原子軌

表 1 AMOSS で計算した分子と電子間反発積分の数

| 分子式 | C ₂₀ H ₂₈ O ₅ (レチナール) | C ₁₅ H ₂₂ O ₅ (アルテミシン) | C ₇₂ H ₇₂ O ₁₂ N ₈ Mg ₂ (クロロフィル 2 量体) |
|--------------------------|---|--|---|
| 原子軌道の数 | 245 | 344 | 1100 |
| 計算した積分の個数 ¹⁾ | 1.24×10 ⁸ | 9.13×10 ⁸ | 1.31×10 ¹⁰ |
| 全積分に対する割合 | 28% | 52% | 7% |
| CPU 時間 (秒) ²⁾ | 109 | 391 | 3226 |
| 平均 MFLOPS | 451 | 398 | 522 |

1) シュワルツの不等式による積分カットオフをして実際に計算した積分の個数

2) 12 式の Fock 行列の計算に要した CPU 時間

道の数 N とすると、計算すべき電子間反発積分の数は N^4 のオーダーとなる。たとえば、最近話題の C₆₀ を計算しようとする、優に 10 億に上る積分を計算しなければならない。

この積分の処理の仕方に、二通りの考え方がある。(16)式から明らかのように、個々の積分は互いに独立であるので、積分計算を複数の CPU に分散させて各 CPU 上で部分的な Fock 行列を製作する。すべての積分計算が終了した段階で、部分的な Fock 行列を一カ所に集め完全な Fock 行列を作成した後対角化する方法が、そのひとつである。最近、スカラ演算機を数千、数万搭載した MPP と呼ばれる計算機が、コストパフォーマンスの良さで人気を集めているが、この方法は、MPP に最適である。米国で、GAMESS という分子軌道計算プログラムを 512 台のプロセッサで稼働させたところ、並列化の有効性は 16% であったという報告がある⁹⁾。これだけの性能が出れば、並列化としては十分であるという意見と、CPU 間で転送されるデータは Fock 行列でありデータ量としては少ないので、もう少し性能が出るはずだという意見に分かれているようである。彼らの結果では、プロセッサの数が 100 を超えると急激に性能が低下するので、各 CPU の演算量が少なすぎて通信が相対的に重くなり、結果として並列度が上がっていないように思われる。一方、ここ 2~3 年、ワークステーションのクラスタ化により粗結合で並列化を実現する試みが大変盛んになってきており、分子軌道計算でも一般的になりそうである。14 台のワークステーションの結合で、93% という高い並列化率が報告されている¹⁰⁾。

もう一つの考え方は、ベクトル化である。京都大学の小原・雑賀により電子間反発積分の計算をベクトル化する新しい手法が提唱された¹¹⁾。表-1

に、本手法を用いて日本電気で開発している非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS で計算した分子について、Fock 行列の計算時間と平均 FLOPS を示した。用いた計算機は、NEC 製スーパーコンピュータ SX-3 (12 R) で、ピーク性能は 3.2 GFLOPS である。ピーク性能に対しては、20% 程度の性能であるが、平均速度で数 100 MFLOPS を達成しており、ベクトル化という観点からは巧くいっていると考えている。この手法は、その後発展され、いくつかのプログラムですでに採用されている^{12)~14)}。

このように、コンピュータの性能向上と計算アルゴリズムの改善により、10 年前は不可能だった大型分子の計算が行えるようになってきたが、まだまだ気軽に計算できる状況にはないので、今後のハードウェアの一層の性能向上と量子化学者の努力による計算手法の高速化が望まれるところである。

3. クロロフィル二量体の非経験分子軌道計算

AMOSS による計算例として、クロロフィル二量体の結果について簡単に紹介する。植物などにより営まれている光合成は、太陽エネルギーをエネルギー源として行われる、水と二酸化炭素から炭水化物と酸素を生成する一連の化学反応過程である。この複雑な光合成のプロセスの中に、太陽エネルギーを生体系で利用可能な化学エネルギー(酸化・還元電位)に変換するステップがあるが、これを光合成初期過程と呼んでいる。アンテナクロロフィルにより集められた太陽エネルギーは、反応中心というユニットに送られ、このエネルギー変換を受ける^{15),16)}。10 年ほど前、Max-Planck 研究所の Deisenhofer らにより、光合成細菌の反応中心の構造が X 線結晶解析により決定された。反応中心の構造をコンピュータグラフィック

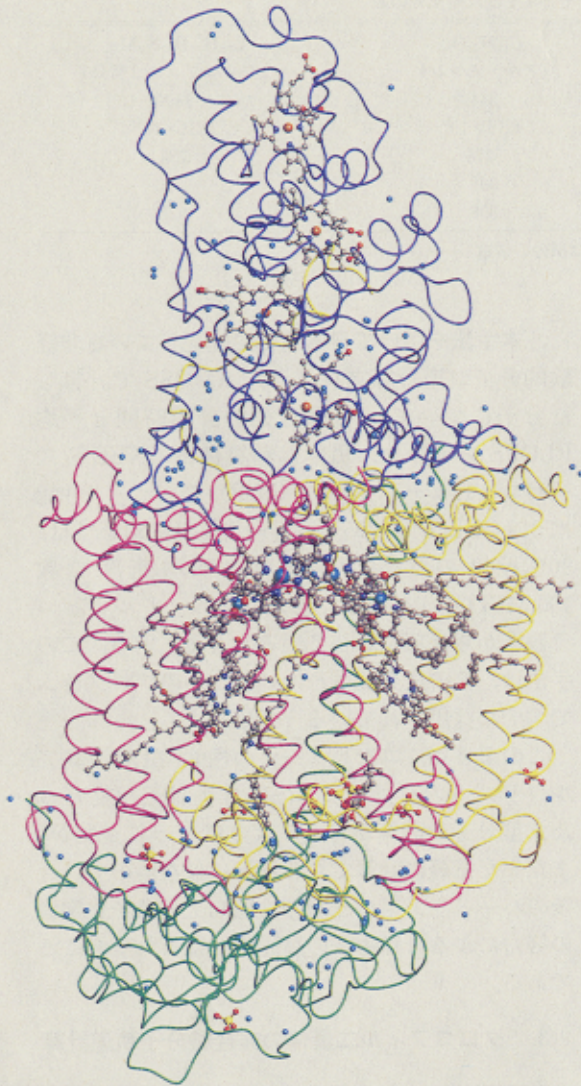


図-1 光合成細菌 *Rhodospseudomonas viridis* の活性中心の構造

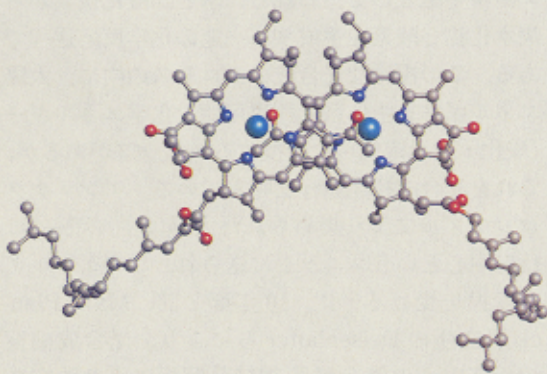


図-2 クロロフィル二量体の分子構造

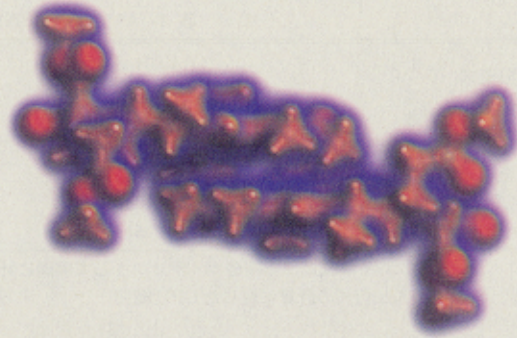


図-3 クロロフィル二量体の価電子分布



図-4 クロロフィル二量体の最高被占有軌道 (HOMO)



図-5 クロロフィル二量体の最低空軌道 (LUMO)

スで表示したのが、図-1である。エネルギー変換においてエネルギーコンバータの役を果たしているのがクロロフィル二量体で図のほぼ中央に位置しているが、分かりにくいので二量体だけを取り出して表示したのが図-2である。図-1で線で表示してあるのは、これらの色素分子を包含しているタンパク質である。太陽エネルギーを使って、このクロロフィル二量体内でまず電子励起が起こり、励起された電子が隣のアクセサリクロロフィル、フィオフィチン、さらにはキノン分子へと順番に伝搬されていくことが、実験的に確認されて

いる。

この初期過程について、いくつかの興味深い謎がある。第一に、図-1から分かるとおり、反応中心における色素分子の配置はほぼ左右対称であるにもかかわらず、電子はいつも右側のルートを使って流れることである。第二の謎は、クロロフィル二量体とアクセサリクロロフィルの距離がかなり離れているのに、電荷分離がきわめて容易にかつ高速に起こることである。第三は、電荷分離後プラスに帯電したクロロフィル二量体において、その対称性にもかかわらず、電荷が片寄って分布していることである。光合成研究に係わる研究者の多くが、これらの謎の解明に目下しのぎを削っているところである。われわれのグループも、これらの謎を解く手がかりを分子軌道計算から得たいと考え、クロロフィル二量体の計算を行っている。図-1に示されているとおり、クロロフィル二量体は周囲をタンパク質や色素で取り囲まれているので、その影響を計算の中に取り込むべきであるが、ここでは予備計算として真空中に取り出した状態での計算を行った^{17),18)}。

計算方法の詳細については論文を参照していただくこととして、図-3にクロロフィル二量体の価電子分布を示す。この680個の電子の中で、図-4に示す最高被占有軌道を運動している2個の電子のうち片方が、太陽エネルギーを使って図-5に示す最低空軌道へと励起することができる。この励起された電子が、色素を転々と移動して、最終的には反応中心の外へ導き出される。その結果、プラスに帯電したクロロフィル二量体と反応中心外に存在するマイナスに帯電した分子との間で、酸化・還元電位を生じることになる。一連の光合成過程で仕事を終えた電子は、反応中心の上のほうからヘムを介して、クロロフィル二量体に戻ってくることになる。

このように、光合成初期過程における太陽エネルギーの役割は、クロロフィル二量体において電子励起を引き起こすことである。その後は、エネルギーの供給をまったく受けずに、よりエネルギーの低い段階へと順次反応ステップを進めていくだけである。ちょうど、ジェットコースターが、最も高い位置に車両を引き上げるのにエネルギーを使い、後は自然に任せて走行するのと類似している。自然がなぜこのような仕組みを採用している

かは、まだ不明である。

光合成初期過程のメカニズムを明らかにするための理論的研究はまさに始まったばかりであり、具体的な成果は今のところほとんど得られていない。しかしながら、計算という異なる視点からの情報を実験結果と組み合わせていければ、メカニズム解明に向けて車の両輪のように寄与できるものと期待している。

4. おわりに

工業製品の軽薄短小化が進むにつれて、その生産技術が従来の力学的加工から化学反応を利用した化学的加工へと移行しつつある。たとえば、GaAs結晶成長では、化学気相成長法により表面への吸着反応を利用して結晶が作られている。この吸着メカニズムを分子軌道計算から明らかにできれば、結晶成長の最適条件を理論的に予測することができるはずである。また、製薬関連企業では、ドラッグデザインの基礎技術として、分子軌道計算を活用している。このように、非経験的分子軌道法は計算手法の研究という基礎段階から応用計算の時代に入りつつあるが、実用的な計算プログラムのほとんどがアメリカで開発され、日本に導入されているという事情がある。企業研究という観点からすると、研究開発の原動力となるような川上技術を全面的に社外に依存することは、本来容認できるはずのないことである。残念ながら、アプリケーションプログラム開発に関する国内のアクティビティは大変低く、アメリカに10年遅れていると言われる状況である。日本においてもプログラムの開発を活性化し、アメリカとの間でプログラム利用の相互乗り入れをしない限り、著作権などで新たな問題の火種になるのではないかと危惧される。

クロロフィル二量体の計算は、九州工業大学情報工学部の柏木浩、蛋白質工学研究所の中村春木、NEC情報システムズの佐久間俊広と共同で行っている。コンピュータグラフィクスは、すべて同社の半田享によるものである。AMOSSは、NEC量子化学計算グループにより開発されたものであり、開発に関与された多くの方々感謝する次第である²⁰⁾。

参考文献

- 1) Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E.: Quantum Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York (1944).
- 2) Hartree, D. R.: Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, 111 (1928).
- 3) Fock, V.: Physik, Z.61, 126 (1930).
- 4) Roothaan, C. C. J.: Rev. Mod. Phys., 23, 161 (1951).
- 5) 田中 實, 山本良一編: 計算物理学と計算化学—分子動力学とモンテカルロ法—, 海文堂 (1988).
- 6) Allen, M. P. and Tildesley, D. J.: Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford (1987).
- 7) 藤永 茂: 分子軌道法, 岩波書店 (1980).
- 8) Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. v. R. and Pople, J. A.: Ab initio Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons Inc., New York (1986).
- 9) Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L., Dupuis, M. and Montgomery, Jr., J. A.: J. Compt. Chem., 14, 1347 (1993).
- 10) Brode, S., Horn, H., Ehrig, M., Moldrup, D., Rice, J. E. and Arlrichs, R.: J. Compt. Chem., 14, 1142 (1993).
- 11) Obara, S. and Saika, A.: J. Chem. Phys., 84, 3963 (1986).
- 12) Head-Gordon, M. and Pople, J. A.: J. Chem. Phys., 89, 5777 (1988).
- 13) Lindh, R., Ryu, U. and Liu, B.: J. Chem. Phys., 95, 5889 (1991).
- 14) Gill, P. M. W., Head-Gordon, M. and Pople, J. A.: Int. J. Quantum Chem., Symp.
- 15) Michel-Beyerle, M. E. (ed): Antennas and Reaction Centers of Photosynthetic Bacteria, Springer, Verlag, Berlin (1985).
- 16) Breton, J. and Vermeglio, A. (ed): The Photosynthetic Bacteria Reaction Center, NATO ASI Series A: Life Science Vol. 149 (1988).
- 17) Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R. and Michel, H.: J. Mol. Biol., 180, 385 (1984).
- 18) Sakuma, T., Takada, T., Kashiwagi, H. and Nakamura, H.: Int. J. Quantum Chem., Quantum Biology Symp., 17, 93 (1990).
- 19) Sakuma, T., Takada, T., Kashiwagi, H. and Nakamura, H.: Computer Aided Innovation of New Materials 2, 1303 (1993).
- 20) 高田俊和, 花村光泰, 亀山 隆, 佐久間俊広, 半田 享, 石井 元, 村瀬 匡, 中田一人: NEC 技法 44, 1 (1991).

(平成 6 年 9 月 9 日受付)



高田 俊和

1947 年生。1979 年北海道大学理学部化学第 2 学科博士課程修了。理学博士。日本電気基礎研究所探索研究部主管研究員。専門は量子化学で、非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS の開発及び半導体気相成長などの応用計算を主たる研究テーマとしている。日本化学会、日本生物物理学会各会員。