

半経験的分子軌道法計算パッケージ MOPAC2007 の概要

総合情報基盤センター 教授 木原 寛

昨年公開された半経験的分子軌道法計算ソフトウェア MOPAC の最新版 MOPAC2007 について、その機能を概説し、従来の MOPAC6 と比較してその差異を示すとともに、追加された新しい PM6 法の意義と特徴について解説する。また、MOPAC を利用して得られる情報のうち基本的なものについて、結果を示す図を交えて解説する。

キーワード：分子軌道法、計算化学、MOPAC

1. はじめに

MOPAC は、NDDO 近似に基づく半経験的分子軌道法計算ソフトウェアで、全世界の化学者により使用されている、計算化学分野では最も有名でかつ最も歴史あるプログラムである。

MOPAC には大学や企業などで開発されたプログラムも含まれ、当初は PDS として提供されていたが、1991 年に作者の J. J. P. Stewart が F 社との間でコンサルティング契約を結んだことに伴い、その後は商用版として発展してきた。しかし、2005 年に Stewart が F 社との契約を解消し、PDS の MOPAC 7.1 を元に大幅な改良を行い Open MOPAC 7 として発表した。その後約半年間のベータテストを経て、2007 年に MOPAC2007 として公開された。¹⁾ 著者は、Winmostar²⁾ の作者として有名な千田氏らと共に日本からベータテストに参加し、プログラムのデバッグに大きく貢献した。

MOPAC2007 では新しく PM6 法が搭載されるなど、過去に広く使われてきた MOPAC 6 と比べ大幅な機能強化がなされている上に、非営利の教育・研究機関では無料で使用することができる。そこで、今後化学系の学生の教育に活用されることを期待して、MOPAC2007 の概要を紹介する。

2. MOPAC の歴史

MOPAC は、M. J. S. Dewar が、化学反応を理論的に研究するために“化学的正確さ”を持った実際の近似計算法を求めて開発した NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)

近似に基づく MNDO 法³⁾ や AM1 法⁴⁾ のプログラムが元となっている。3 中心以上の電子間反発積分をすべて 0 とすることにより、大幅に計算量を削減するとともに、核間反発積分などに実験値を再現するように決めた経験的パラメータを用いることによって、計算コストをかけずに精度の高い計算を可能にしている。

MOPAC の系譜の概略を示すと次のようになる。^{5), 6)} バージョン名の後の項目は、新規に追加された主な機能を示す。

1983 年	MOPAC1	RHF および UHF による構造最適化
1985 年	MOPAC3	MNDO、MINDO/3、遷移状態、励起状態、エネルギー分割
1986 年	MOPAC4	AM1、DRC、BFGS 構造最適化、超分極率
1987 年	MOPAC5	高分子計算、IRC、PM3
1989 年	MOPAC6	PM3 の改良
1993 年	MOPAC93	COSMO 法、固体の計算、ESP
1996 年	MOPAC93 Rev2	TOMASI 法、溶媒中の励起状態
1998 年	MOPAC97	MNDO-d
1999 年	MOPAC2000	MOZYME、遷移金属
2001 年	MOPAC2002	PM5、新規遷移金属、MOS-F
2006 年	MOPAC2006	並列化
2007 年	MOPAC2007	PM6

MOPAC6 あたりから利用者が増え急激に広まったが、MOPAC93 以降のバージョンは市販され有償となった。実は MOPAC6 の後に、同じく PDS 版の

MOPAC 7 があるが、バグが非常に多く信頼性に欠け、ほとんど利用されていない。SourceForge に Mopac7 プロジェクトがあるものの、長期間にわたって改良はほとんどまったく進んでいない。

3. MOPAC の機能

MOPAC で利用可能な計算法及び計算結果として得られる主な情報を、表 1 及び 2 に示す。

MOPAC で用いられている計算法に関する理論及び MOPAC の詳しい使用法については、成書^{7), 8)} またはマニュアルを参照されたい。

4. MOPAC2007 の特徴

4.1 MOPAC2002 との比較

商用版の MOPAC2002 にある次の機能は含まれていない。

- 巨大分子系に対する MOZYME 計算法
- 解析的微分
- Tomasi 溶媒和モデル
- 系間交差
- Green 関数によるイオン化ポテンシャルの補正
- AM1 での遷移金属 (V, Fe, Cu, Mo, Pd, Ag, Pt) とホウ素の扱い
- PM5 (代わりに PM6)

表 1 MOPAC で利用可能な計算法

Hartree-Fock法	制限 (RHF)、非制限 (UHF)、制限開殻 (ROHF)
構造最適化	Eigenvector following (EF) 法、BFGS法、NLLSQ法、SIGMA法
ポテンシャルエネルギー面の探索	Saddle (反応物と生成物の構造から探索構造を自動生成)、Path (1つの内部座標を変化)、Grid (2つの座標を変化)
遷移状態探索	Transition State Eigenvector Following法、NLLSQ法、SIGMA法
反応座標	IRC (固有反応座標)、DRC (動的反応座標)
基準振動計算	
溶媒効果	Conductor-like Screening Model (COSMO) 法
配置間相互作用 (CI) 法	
周期的境界条件	1次元(直鎖高分子)、2次元(表面)、3次元(結晶)並進ベクトル (Tv)

表 2 MOPAC2007 で得られる情報

最適化構造(結合距離, 結合角, 二面体角)
エネルギー, 波動関数, 電子密度, 電荷
双極子モーメント, イオン化ポテンシャル, 部分電荷, 結合次数
熱力学物性 (生成熱, エントロピー, 自由エネルギー, 熱容量)
同位体効果を考慮した基準振動解析(赤外スペクトル, ラマンスペクトル)
分極率および超分極率 (静的および周波数依存性の両方), 酸解離定数 (pKa)
バンドギャップ, 静電ポテンシャル
遷移状態の構造, エネルギー, 電子密度, 固有反応座標, 動的反応座標
ポテンシャル超曲面, 反応座標の追跡 (IRC, DRC), 反応速度定数
励起状態の構造, エネルギー, 電子密度(吸収スペクトル)
結晶の圧縮率, 密度および熱力学物性
分子間相互作用(水素結合, 疎水相互作用, 芳香環, 錯体)
エネルギー評価(安定異性体間, 結合, 分割) 反応性予測 (HOMO-LUMO相互作用, エネルギー分割)

4.2 MOPAC6 との比較

MOPAC6 に対しては、主として次のような機能拡張がなされている。

- ・ MNDO、AM1、PM3 に加えて、MNDO-d、RM1 及び PM6 ハミルトニアンが利用可能
- ・ 最適化ルーチンの改善
- ・ 水素結合の扱いの改善
- ・ 固体の扱い (改善の余地あり)
- ・ 最も酸性な O-H 水素の pKa の出力

通常の化合物に対する計算速度は MOPAC6 とあまり変わらないが、最適化ルーチンが改善されたため、不安定な化合物の計算や遷移状態の探索などは非常に速くなっている。

4.3 PM6 法の概要⁹⁾

新しいモデルハミルトニアン PM6 は、表 3 に示すように、すべての主族元素および遷移金属をサポートしている。従来の PM3 と AM1 で生じる誤差の補正を行い精度の高い生成熱および構

造の予測を目指している。そのために、核間反発積分の評価に際して、原子ごとではなく原子間のパラメータが導入されている。すべての原子種に対して非線形最小二乗法により同時にパラメータを決定しているが、AM1 と PM3 のパラメータ作成に利用されたデータ数がそれぞれ 200 及び 500 程度であったのに比べ、PM6 のパラメータ開発には 9,000 種類以上という非常に多くの化合物の実験値や非経験的分子軌道法のデータが利用されている。¹⁰⁾

C, H, O, N, F, Cl, S, P 及び Br だけを含む 1,373 種の化合物に対しての生成熱の計算値の平均絶対誤差(単位 kcal/mol)は、4.79 と PM3 (6.26) のみならず、*ab-initio* の B3LYP 6-31G(d) (5.19) よりも小さくなっている。ただし、無機化合物や複雑な有機化合物に対しては精度が少し落ちると報告されている。¹¹⁾

各元素を含む化合物ごとの誤差については、MOPAC のオンラインマニュアル¹¹⁾の ACCURACY のページで、各 Quantity のリンクをたどると見ることができる。

表 3 PM6 法で使用可能な元素

I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII	
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Transition Metals										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

表 4 各ハミルトニアンごとの実験値との誤差の比較

	PM6	PM3	AM1	単 位
生成熱	8.01	18.2	22.86	Kcal/mol
結合距離	0.091	0.104	0.13	Angstroms
角度	7.86	8.5	8.77	Degrees
双極子モーメント	0.85	0.72	0.67	Debye
イオン化ポテンシャル	0.5	0.68	0.63	eV

5. 配布及びライセンス

MOPAC2007 は非営利のアカデミックな目的では無償で利用することができる。現在は Windows 版と Linux 版の実行形式ファイルのみが配布されている。実行に際してはパスワードファイルが必要となる。

MOPAC2007 の機能強化や新しい機能を追加することを目的として開発に参加する場合には、学術機関に対してソースコードが公開される可能性がある。なお、FORTRAN 77 で書かれた MOPAC 7 を FORTRAN 90 に移植した MOPAC 7.1 は PDS としてソースコードが完全に公開されている。

6. 入力データとプリ・ポストプロセッサ

MOPAC の入力データは、計算方法や出力する情報を指定するキーワード¹²⁾と構造データからなる。構造データの記述には、図 1 に示す Z マトリックス形式が使われている。

1	C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	C	1.4938	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3	C	1.4938	1	109	1	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0
4	H	1.1	1	109	1	120	1	1	1	2	3	3	3	3	3
5	H	1.1	1	109	1	-120	1	1	1	2	3	3	3	3	3
6	C	1.4938	1	109	1	-60	1	2	1	3	3	3	3	3	3
7	H	1.1	1	109	1	120	1	2	1	6	6	6	6	6	6
8	H	1.1	1	109	1	-120	1	2	1	6	6	6	6	6	6
9	H	1.1	1	109	1	-60	1	6	2	1	1	1	1	1	1
10	H	1.1	1	109	1	120	1	6	2	9	9	9	9	9	9
11	H	1.1	1	109	1	-120	1	6	2	9	9	9	9	9	9
12	H	1.1	1	109	1	-60	1	3	1	2	2	2	2	2	2
13	H	1.1	1	109	1	120	1	3	1	12	12	12	12	12	12
14	H	1.1	1	109	1	-120	1	3	1	12	12	12	12	12	12

図 1 Z マトリックス形式の入力データ

Z マトリックス形式による構造の記述は慣れないと厄介であるが、マウスを利用して画面上に構造を描くと自動的に構造データを作成してくれる便利なソフトウェアが存在する。¹³⁾

Winmostar²⁾ で図 1 のブタンの構造データを作成した例を図 2 に示す。

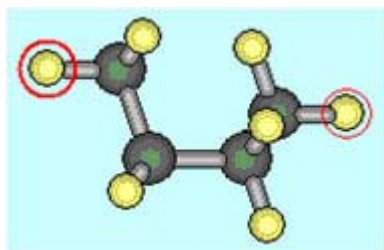


図 2 Winmostar によるブタンの構造の作成

また、これらの GUI によるプリ・ポストプロセッサを利用すると、次節で紹介するように、計算結果から波動関数や電子密度などの多くの情報を可視化することができる。

7. MOPAC による計算化学実験

MOPAC2007 では、表 2 に示すような多くの情報が得られるが、ここでは基本的な機能の一部を紹介する。それぞれの操作方法については、

「Winmostar による計算化学実験」と題して公開している Web 上の教材を参照されたい。¹⁴⁾

7.1 ブタンの C-C 軸回転ポテンシャル

Winmostar で図 2 のような構造を作成し、二面角 $\angle C-C-C-C$ に対して反応座標 (Minimum Energy Path) を設定する。キーワードとして「EF PRECISE」を指定し計算を実行する。出力結果を元に、角度に対するエネルギー変化をプロットすると次のようなグラフが得られる。

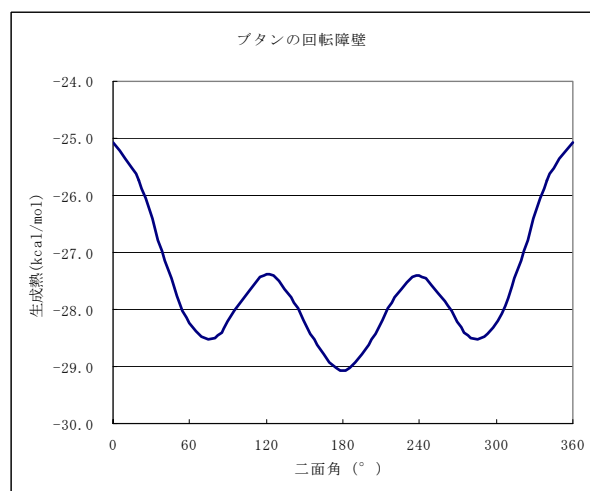


図 3 ブタンの C-C 軸回転ポテンシャル

7.2 水分子のポテンシャル曲面

H₂O の構造を作成し、O-H 原子間距離と結合角 $\angle H-O-H$ に対して、キーワード「STEP1 STEP2」を指定してグリッド計算を実行する。計算結果は別ファイル grid.ump に出力される。JMP などのソフトウェアを利用して、原子間距離と結合角の変化に対するエネルギー変化を曲面プロットすると次のような図が得られる。

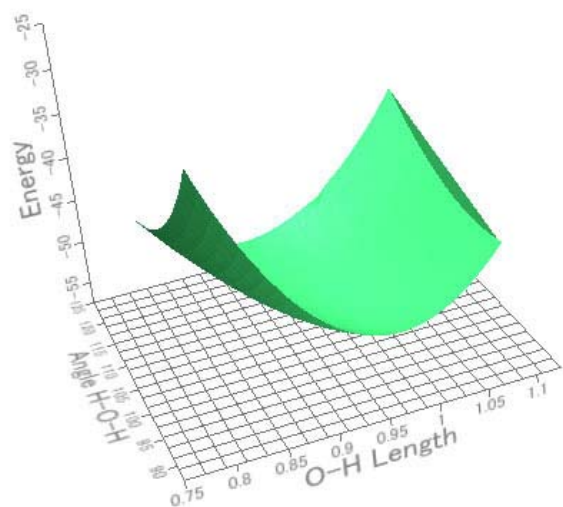


図4 水分子のポテンシャル曲面

7.3 水分子の振動解析 (赤外スペクトル)

H₂O の構造を作成し、キーワードとして「EF PRECISE」を指定して計算を実行し、構造最適化を行う。次に、キーワードとして「FORCE PRECISE」を指定し、振動計算を行う。Winmostar で MOPAC による計算結果を読み込み、波数と強度を表示することができる。

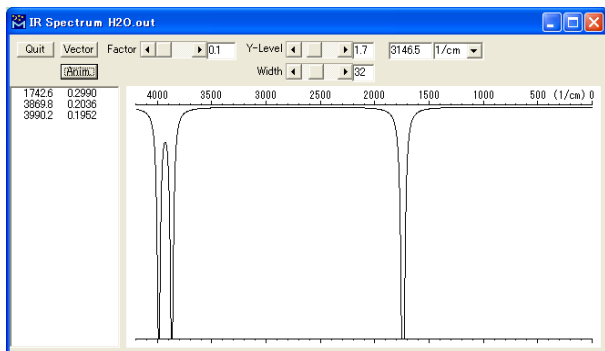


図5 水分子の振動スペクトル

それぞれの振動数に対応した分子の振動アニメーションを表示することも可能である。水分子の3つの基準振動のアニメーションの様子を模式図で示す。(図6)

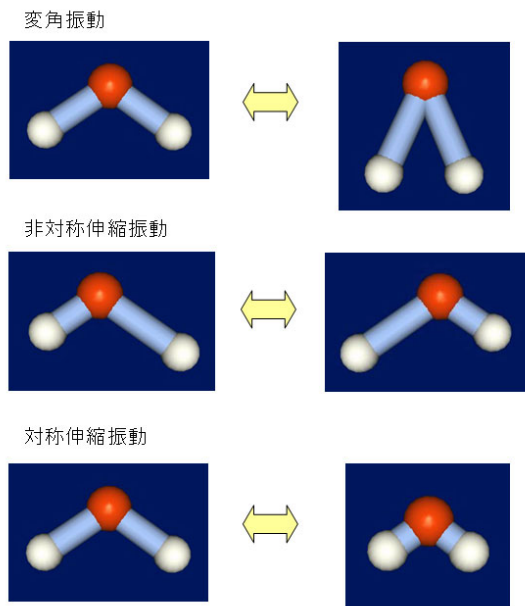


図6 水分子の振動アニメーションの模式図

7.4 IRCに沿ったエネルギーと構造変化— S_N2 反応の反応解析

アンモニアと臭化メチルを配置し、図7のような初期構造を作成し、C-N原子間距離に対して反応座標 (Minimum Energy Path) を設定し、計算を実行する。

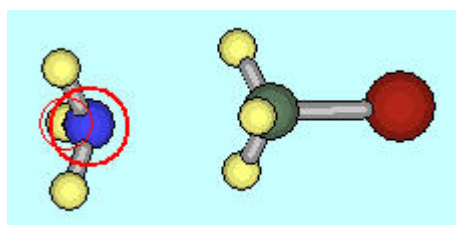


図7 S_N2 反応の初期構造

計算結果から、遷移状態に最も近いと思われる構造を採用し、キーワードとして「PM3 TS PRECISE」を指定して遷移状態を求める。さらにキーワードとして「PM3 FORCE VECTORS」を指定して計算を実行し、得られた基準振動の中でただ一つだけ負の固有値 (虚の振動数) を有するものがあることを確認する。次にキーワードとして「IRC=1」及び「IRC=-1」を指定して、正・逆方向のIRC (Intrinsic Reaction Coordinate) 計算を行う。表計算ソフトウェアなどを用いて

抜き出したデータを使い、「遷移状態からの距離」をx軸に、対応する構造の生成熱をy軸としてプロットすると次のようなグラフが得られる。

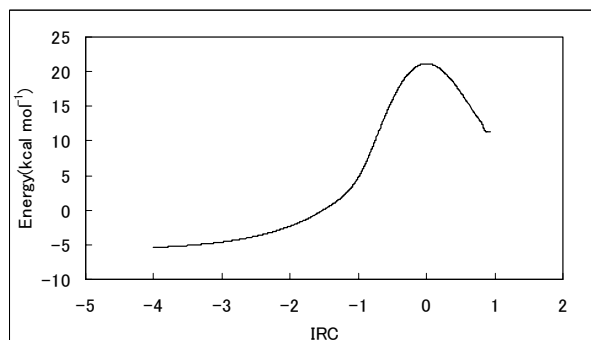


図8 S_N2反応のIRCに沿ったエネルギー変化

IRC 計算により得られた構造データを用いて、反応座標に沿った構造変化を図示したりアニメーション化することができる。

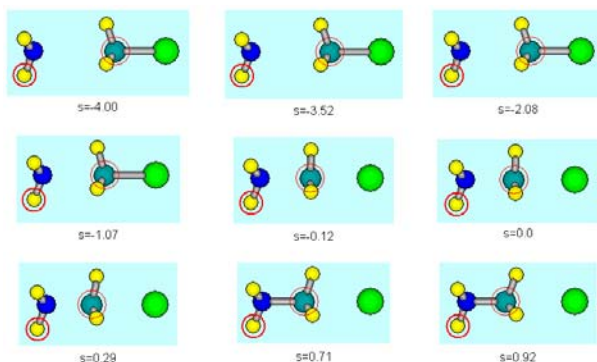


図9 S_N2反応のIRCに沿った構造変化の図示

8. おわりに

現代の化学では、電子の振る舞いを無視して多くを語ることはできない。MOPAC を利用すれば、一般的な化学者が興味を持つような比較的大きな系に対する量子化学的計算を机上のパソコンで実行することができ、さまざまな情報を得ることができる。半経験的分子軌道法では近似あるいは仮定に基づく置き換えも多く、計算結果が実験値と良く合うことが胡散臭く見え、壮大なフィッティングに過ぎないと批判されることもある。しかし、MOPAC には長い歴史とこれまでに多くの大きな研究成果を生み出している実績

がある。

MOPAC2007をWinmostarなどのソフトウェアと組み合わせれば、強力で使いやすい計算化学の統合環境を無償で手に入れることができる。是非、化学系の学生の教育に活用していただきたい。

参考文献及び注

- 1) <http://openmopac.net/Maintenance.html>
- 2) <http://winmostar.com/>
- 3) M. J. S. Dewar and W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4899, 4907 (1977)
- 4) M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **107**, 3902 (1985)
- 5) 平野恒夫、田辺和俊編、「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 3訂版」海文堂出版 (1998)
- 6) http://venus.netlaboratory.com/material/messe/mopac2002/mopac_club/history.html
- 7) 平野恒夫、田辺和俊編、「分子軌道法 MOPAC ガイドブック 3訂版」海文堂出版 (1998)
- 8) 大沢映二編、木原 寛、内田 希、生田 茂著「分子軌道法」講談社サイエンティフィク (1994)
- 9) J. J. P. Stewart, J. Mol. Modeling **13**, 1173-1213 (2007)
- 10) <http://openmopac.net/MOPAC2007brochure.pdf>
- 11) <http://openmopac.net/manual/>
- 12) 日本語によるキーワードのリストについては、<http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/wm/mop7keywords-j.html> 参照
- 13) <http://openmopac.net/resellers.html>
- 14) 貞富博喬, 木原 寛, <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/wm/wm01.html>