

Winmostar と GAMESS によるデスクトップ *ab initio* 分子軌道法計算環境

総合情報基盤センター 教授 木原 寛

無償で利用可能な計算化学支援システム Winmostar と分子軌道法計算パッケージ GAMESS を組み合わせ、机上のパソコンを利用して *ab initio* 計算を行うための環境構築について解説する。Winmostar と GAMESS の機能の概要及び入手方法などについて説明した後、WinGAMESS と PC GAMESS の差異やそれぞれの計算性能について比較した結果を報告する。

キーワード：分子軌道法、計算化学、GAMESS、Winmostar

## 1 はじめに

分子軌道法計算は、化学の諸現象を説明する際の理論的根拠を与えるものとして、研究のみならず教育の分野でもしばらく前からその重要性が高まってきている。

近年パソコンの性能が飛躍的に向上し、積分項の一部に経験による値を取り入れた半経験的分子軌道法計算に関しては、パソコンでもかなり大きな化合物を扱うことが充分可能になってきた。昨年紹介した半経験的分子軌道法計算パッケージ MOPAC 2007<sup>1)</sup>は、その後酵素などの蛋白質を始めとする非常に大きな分子をも扱うことのできる MOZYME 機能を搭載した MOPAC 2009 に進化している。<sup>2)</sup>しかし、半経験的方法ですべての系や化学的な現象を扱える訳ではなく、できるだけ近似を入れずに計算を行う非経験的 (*ab initio*) 分子軌道法の重要性もますます高まってきている。非経験的分子軌道法は、半経験的方法に比べて多くの計算機資源を要求し、また得られる計算結果の精度が用いる基底関数系の質に依存するという特性がある。そのため、大学の授業のような限られた時間内に、大きな分子や系を題材として非経験的分子軌道法計算による課題を課すことは不可能であった。ところが、最近の CPU のマルチコア化やメモリ価格の下落などにより、パソコンの計算機資源としての性能が飛躍的に高まり、パソコンで計算を実行する際の半経験的方法との差がかなり縮まってきたといえる。

本稿では、無償で利用可能な非経験的分子軌道法パッケージ GAMESS と計算化学プリ・ポストシ

ステム Winmostar とを組み合わせ、机上のパソコンで非経験的分子軌道法計算を実行するための環境を構築する方法について解説する。

## 2 計算化学支援システム Winmostar

## 2.1 Winmostar の概要

Winmostar は、Windows 上で動作する計算化学支援ソフトで、分子軌道法計算を行う際の入力データの作成に要する手間と時間を大幅に軽減することができる。

マウスによるグラフィカルな分子構造の作成及び編集ができるだけでなく、Z-matrix を直接編集することも可能である。さらに、多数の分子モデル表示ソフトウェア用の種々の形式の構造データの読み込み及び書き出し機能に加えて、分子力学による簡易的な構造最適化機能も有している。

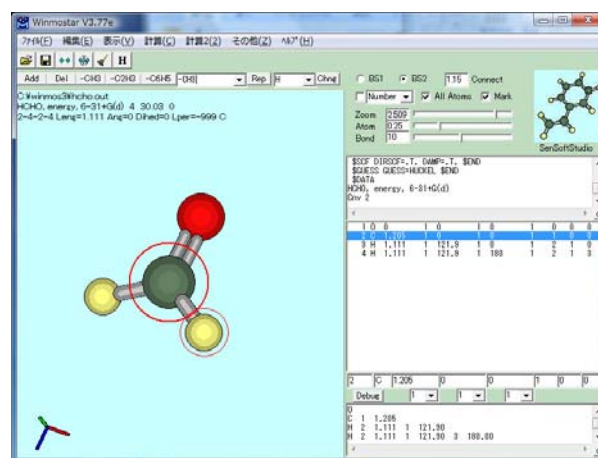


図 1 Winmostar の実行画面

軽快な動作の実現を優先して、分子構造は擬似3D表示されているが、別ウィンドウで OpenGL を利用した3D表示を行うことができ、また構造データを3D CGソフトウェアの Povray に直接引き渡し、シームレスに高精細な画像を表示することも可能になっている。(図2)

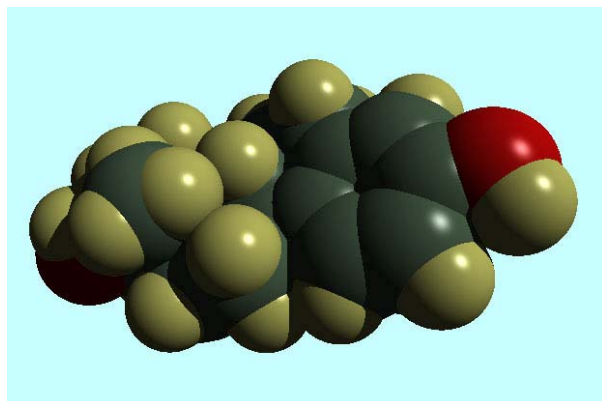


図2 Povrayによる分子モデルの表示例

計算プログラムとしては、MOPAC、GAMESS、Gaussian、MOS-F及びCNDO/Sに対応しており、対話的な利用とバッチコマンドによる連続した計算の実行が可能になっている。また、分子軌道法による結果計算を読み込んで、波動関数、電子密度、双極子モーメント、振動スペクトル、反応座標に沿ったエネルギー変化や反応座標に沿った構造変化のアニメーションなどの多くの情報を可視化することができる。例として、GAMESSによる分子軌道法計算の結果に基づいて、アセトアルデヒドの赤外スペクトルとホルムアルデヒドの波動関数を表示した結果を図3及び図4に示す。

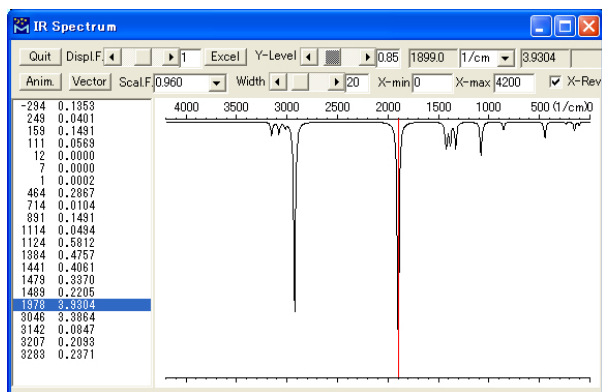


図3 アセトアルデヒドの赤外スペクトル

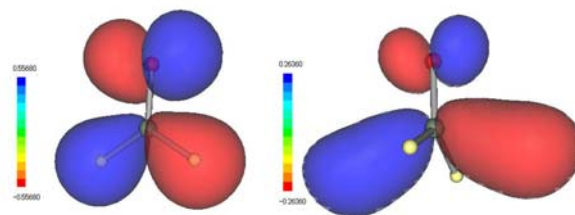


図4 ホルムアルデヒドのHOMOとLUMOの表示

## 2.2 Winmostarの入手とインストール

Winmostarは、教育・研究目的で使用する場合は無償で利用することができる。

プログラムを入手するには、Winmostarのサイト<sup>3)</sup>にアクセスし、必要な情報を入力して登録する。ダウンロード・ページのURLが電子メールで送られてくるので、そこからプログラムをダウンロードする。

インストール及び設定方法についてはWeb上に解説を記載しているので、詳細についてはそちらを参照されたい。<sup>4)</sup>

## 3 GAMESSの概要と機能

### 3.1 GAMESSの概要

GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System)は、Gaussianと並んで広く利用されている非経験的分子軌道法計算パッケージである。GAMESSには、Iowa州立大学のGordon Research Groupにより保守されているいわゆるGAMESS (US)<sup>5)</sup>と1981年にQCPEから配布されたプログラムに基づきその後独自の発展を遂げているいわゆるGAMESS (UK)<sup>6)</sup>及びモスクワ大学のGranovskyらにより、GAMESS (US)を元に1999年以降独自の拡張が施され、Intel系CPU用のバイナリコードとして配布されているPC-GAMESS / Firefly<sup>7)</sup>(以後、PC GAMESSという)の3種類がある。本稿では、GAMESS (US)のWindows版(以後、WinGAMESSという)とPC-GAMESSのWindows版の2つについて紹介する。

GAMESSでは、閉殻/開殻系のHartree-Fock法(HF)、密度汎関数法(DFT)、一般化原子価結合法(GVB)、多配置SCF法(MCSCF)を含む一般的な

量子化学計算を実行することができ、双極子モーメントから周波数依存超分極率までの広い範囲にわたる様々な分子物性を求めることができる。

GAMESS には多くの基底関数が内蔵されており、さらに外部から基底関数を読み込むことも可能なため、本質的には周期表のすべての原子に対する計算が可能である。電子相関補正は、配置間相互作用(CI)、Moller-Plesset 摂動法(MPn)などにより見積もることができる。さらに、溶媒効果や相対論的補正を含めた計算も可能である。

WinGAMESS と PC GAMESS とでは機能的に異なる点がある。WinGAMESS では比較的新しい機能が取り込まれ、フラグメント分子軌道法(FMO)に基づく全電子計算、Coupled Cluster 法や EFP/PCM、NMR 計算、Tinker による QM/MM などの幅広い計算が可能になっている。一方、PC GAMESS では、MP3/4 計算や RSURFACE (ポテンシャル面の計算)、Cube 出力などが実装されており、SMP 環境での実行が高速な点が特長である。

GAMESS 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については、プログラムに同梱されているマニュアルおよび成書<sup>8)</sup>を参照されたい。

### 3.2 GAMESS の入手とインストール

GAMESS プログラムは、それぞれのサイトにアクセスし、利用環境に合ったファイルを選択してダウンロードし入手する。ファイルを解凍するためには、利用者の情報を登録した後電子メールで送られてくるパスワードが必要となる。

インストール及び Winmostar と組み合わせて利用する際の設定方法については、Web 上に説明を記載しているので、詳細についてはそちらを参照されたい。<sup>4)</sup>

### 3.3 WinGAMESS で利用可能なメモリサイズを増加させる方法

WinGAMESS では、実行時に確保するメモリサイズを指定するキーワード MWORDS に大きな値を指定した場合、memory unavailable というエラーが発生する。レジストリに Cygwin の heap chunk size を記入することにより、MWORDS の上限を 100 前後から 150 前後にまで拡張すること

ができる。設定方法については、同様に Web 上の情報を参照されたい。<sup>4)</sup> ただし、レジストリの変更を伴うため、必ず各自の責任において実施していただくようお願いする。

なお、通常の Hartree-Fock 計算であれば、かなり大きな分子を扱う場合でもそれほど大きなメモリサイズを必要とすることはない。NMR や CI あるいは高品質基底関数系を用いる計算などを行う際を除いては、上記の操作を行う必要はほとんど無いと言える。

## 4 GAMESS による分子軌道法計算

### 4.1 分子構造データの作成

GAMESS 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と構造データからなる。Winmostar で図 1 のホルムアルデヒドのデータを作成して出力した例を図 5 に示す。構造データは \$DATA グループに置かれ、コメント、点群、続いて分子構造の順になっている。分子構造のフォーマットは \$CONTRL セクションの COORD キーワードで指定され、Cartesian 座標(直交座標)及び Gaussian または MOPAC 形式の Z-matrix が利用される。

```
$CONTRL ICHARG=0 MULT=1 SCFTYP=RHF RUNTYP=
ENERGY COORD=ZMTMPC MAXIT=200 NZVAR=6 $END
$SYSTEM TIMLIM=60 MWORDS=1 $END
$SCF DAMP=.T. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
HCHO, energy, STO-3G
C1
O 0      00      00      0 0 0 0
C 1.205  00      00      0 1 0 0
H 1.111  0 121.9  00      0 2 1 0
H 1.111  0 121.9  0 180   0 2 1 3
$END
```

図 5 GAMESS の入力データ例—ホルムアルデヒド

Winmostar でマウスを利用して画面上に構造を描くと、自動的に MOPAC 形式の Z-matrix を作成して出力してくれる。<sup>9)</sup> また、構造を自分で作成せずに、公開されている分子構造データを読み込んで利用することもできる。<sup>10)</sup> 構造最適化を行う場合には初期構造によって計算時間が異なるため、GAMESS で計算を実行する前に少なくとも

MOPAC などであらかじめ構造最適化を行っておくことが望ましい。

## 4.2 GAMESS のキーワード

入力データ例 (図 5) の前半部分には、\$で始まるグループごとに計算方法や出力する情報を指定するキーワードが記入されている。Winmostar では、使用頻度の高いキーワードについては、図 6 に示すような設定画面でプルダウンメニューから項目を選んで簡単に指定することができる。また既存のデータファイルを読み込んで、キーワード部分のみを設定に反映させることもできる。

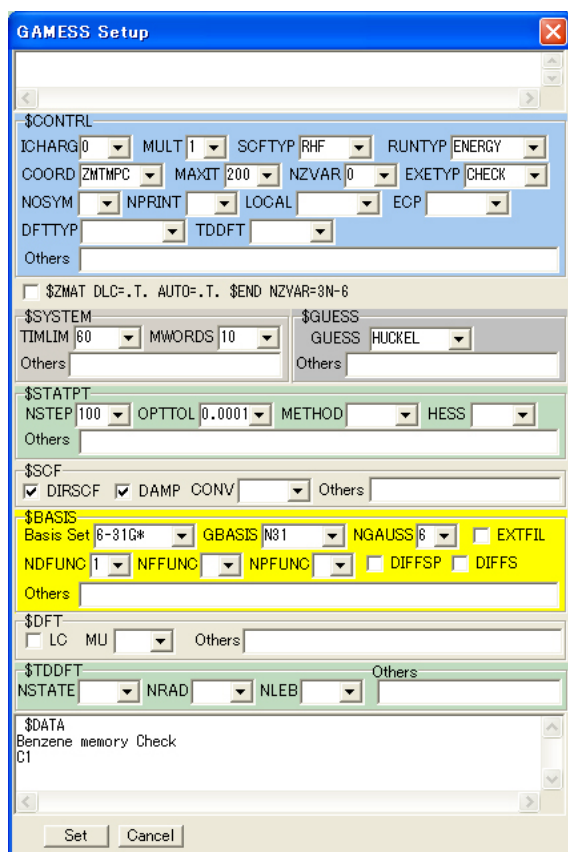


図 4 GAMESS 用のキーワード設定画面

GAMESS のキーワードのうち使用頻度の高いものについて、以下にその意味と利用方法を簡単に説明する。

### \$CONTRL グループ

ICHRG は系全体の電荷を指定する。MULT は系全体のスピン多重度を指定する。

SCFTYP は、制限(閉殻系)なら RHF、非制限(開

殻系)なら UHF を指定する。

RUNTYP は計算目的の指定で、最適化なら OPTIMIZE、シングルポイントエネルギー計算なら ENERGY、振動計算なら HESSIAN を指定する。Möller-Plesset 摂動法を用いる際は MPLEVEL を指定する。

COORD は、\$DATA グループに格納する分子構造のフォーマット指定で、Cartesian 座標ならば UNIQUE、Gaussian 形式の Z-matrix ならば ZMT、MOPAC 形式の Z-matrix ならば ZMTMPC と指定する。

EXETYP は実際に計算を行うかどうかの指定で、実際に計算を実行する場合は RUN を、入力データのチェックを行う時は CHECK を指定する。

### \$SYSTEM グループ

TIMLIM は計算時間 (分) の上限を指定する。MWORDS は確保するメモリサイズを指定する。

### \$STATPT グループ

NSTEP は構造最適化の際の探索回数の上限を指定する。OPTTOL は収束判定の際の閾値を指定する。

### \$SCF グループ

DIRSCF は Direct SCF 法を用いるか否かを指定する。

### \$BASIS グループ

GBASIS は基底関数の基本セットの選択で、STO、N21、N31、N311、DZV などが指定できる。NGAUSS は Gaussian 関数の数を指定する。NDFUNC は加える d-分極関数の数、NPFUNC は加える p-分極関数の数、DIFFSP は sp-diffuse 関数の数、DIFFS は s-diffuse 関数の数を指定する。Winmostar では、Basis Set を指定すると GBASIS 以下の項目については自動的に適切な値が選択されるようになっている。

### 基底関数の詳細な設定

GAMESS プログラムに組み込まれてない基底関数系を利用したい場合は、\$DATA グループに直接書き込むか、基底関数を記入したファイルを別に用意して読み込ませることになる。基底関数は、例えば Gaussian Basis Set Order Form などから

入手することができる。

## 5 Windows 版 GAMESS の計算性能

### 5.1 WinGAMESS と PC GAMESS の速度比較

対象化合物として酢酸とメモシンを選び、Direct SCF 法を用いて、STO-3G 及び 6-31G\* 基底による RHF 計算の所要時間を計測した。Intel Core 2 Quad Q9550 2.83GHz を搭載した PC を使用し、4 コア並列実行を指定した。表 1 に示すように、STO-3G による一部の場を除いては、PC GAMESS の方が速いという結果が得られた。

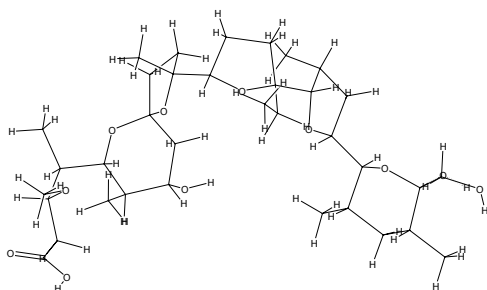


図 7 メモシンの構造式

表 1 WinGAMESS と PC GAMESS の速度比較

化合物	重原子数	基底系	最適化	Win	PC
酢酸	4	STO-3G	○	7.2	4.2
酢酸	4	6-31G*	-	1.5	1.0
酢酸	4	6-31G*	○	38.3	26.7
酢酸	4	6-31G*	○	1.9	1.2
モネシン	46	STO-3G	-	79.3	101.5
モネシン	46	6-31G*	-	1,121	706
モネシン	46	STO-3G	○	6,373	7,096
モネシン	46	6-31G*	○	121,148	35,509

### 5.2 マルチコア環境での並列化の効果

PC GAMESS を使用し、6-31G\* 基底による Eicosane ( $C_{20}H_{42}$ ) のシングルポイントエネルギー計算を行い所要時間を計測した。Intel Core 2 Quad Q9550 2.83GHz を搭載した PC を使用し、並列実行のコア数を指定して計算を行った。結果

を表 2 に示す。

Direct SCF 法の場合は、計算時間はほぼコア数に反比例しており並列化効率が極めて高いことが分かる。Conventional 法の場合は、使用するコア数が増えるにつれ、並列化効率は小さくなっている。

表 2 PC GAMESS による Eicosane の 6-31G\* RHF 計算の所要時間

コア数	Direct 法	Conventional 法
1	224	109
2	116	48
3	81	41
4	62	38

### 5.3 Direct SCF 法と Conventional 法の比較

PC GAMESS を使用し、6-31G\* 基底によるアルカン ( $C_nH_{2n+2}$ ) のシングルポイントエネルギー計算の所要時間を比較した。Intel Core 2 Duo E8300 2.83 GHz を搭載した PC を使用し、同一のディスク上に作成した複数のフォルダをスクラッチ領域として指定し、2 コア並列で計算を実行した。結果を図 8 に示す。

炭素数が増加し基底関数の数が増えるにつれ計算時間は増加するが、基底関数の数が 200 を超えても Conventional 法による計算時間は Direct SCF 法による場合のほぼ半分であり、ハードディスクの IO 性能の向上に加えて、PC GAMESS の 2 電子積分の値のディスクへの格納方法の改良が効果的に寄与していることが伺える。

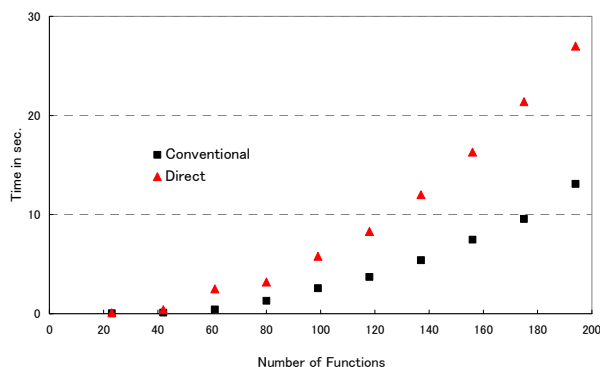


図 8 Direct SCF 法と Conventional 法による計算速度の比較

ところが、基底関数の数をさらに増すと Conventional 法による計算時間は急激に増加し、しかも実行する度に大きく異なるという奇妙な現象が見られた。(図8) 使用するディスクの条件を変えて検討した結果、この現象はディスクの IO 速度が追いつかなくなるために発生するもので、スクラッチ領域用にアクセス速度の速いディスクを使用するかまたはコアごとに物理的に異なるディスクを指定することにより若干改善されることが分かった。しかし、基底関数の数がさらに増すと、Conventional 法による計算時間が急激に増加することは避けられず、その場合は Direct SCF 法を利用する必要がある。<sup>11)</sup>

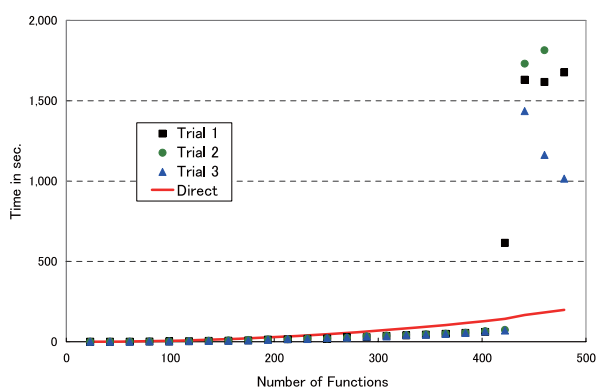


図 5 Direct SCF 法と Conventional 法による計算速度の比較

## 6 GAMESS による計算化学実験

GAMES の主な機能や GAMES を用いた計算によって得られる情報に関しては、ページ数の関係でここでは具体的に紹介することができない。興味を持たれた方は、「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。<sup>12)</sup>

## 7 おわりに

現代の化学では、電子の挙動を無視して多くを語ることはできない。化学の教育においても、目に見えない分子やそれらの電子状態を可視化することは、学習者の理解を助けるために極めて有効であることが指摘されている。今回紹介した

GAMESS と Winmostar を組み合わせることにより、強力でしかも使いやすい計算化学の統合環境を手に入れることができる。非経験的分子軌道法計算は多くの計算機資源を要求するため、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計算課題を授業中に実行することはまだ無理かもしれない。しかし、Winmostar と GAMESS はいずれも無償で利用することができるので、学生の個人用 PC に導入して課外に利用させることもできる。この機会に、化学・薬学系の学生の教育に、GAMESS と Winmostar を組み合わせた「デスクトップ *ab initio* 分子軌道法計算環境」の活用をご検討いただければ幸いである。

## 参考文献及び注

- 1) 木原 寛, 富山大学総合情報基盤センター広報, Vol.5, p.69-74 (2008)
- 2) <http://openmopac.net/>
- 3) <http://winmostar.com/>
- 4) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/wm/wm00.html>
- 5) <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>
- 6) <http://www.cfs.dl.ac.uk/>
- 7) <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
- 8) 平尾 公彦 (監修), 「すぐできる量子化学計算ビギナーズマニュアル」講談社サイエンティフィク (2006)
- 9) Winmostar からの出力では、分子の対称性(点群) はすべて  $C_1$  (全対称) となるため、とくに対称性を指定する必要がある場合は、構造データを自分で記述しなければならない。
- 10) MOLDA 形式の分子構造データ集を下記の URL で公開しているので、利用されたい。  
<http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/mlld/>
- 11) James B. Foresman, Aleen Frisch (田崎健三 訳) 「電子構造論による化学の探求」, ガウシアン社 (1998)
- 12) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/wm/>