

2011年10月12日

量子化学計算ソフトウェアGAMESS 講習会

株式会社クロスアビリティ
rkoga@x-ability.jp

後援：計算科学振興財団

スケジュール

10:30	GAMESSによる量子化学計算の概要 一部デモが含まれます 座学がメインとなります
12:00	休憩
13:00	1. 午前中の続きの一部 2. GAMESSとWinmostarを使った計算実習 3. 最後に、質問や課題に応じた入力ファイルの作成、解析
16:30	閉会・ご退出

講師： 古賀 良太

-  X-Ability 代表取締役
Gaussian/GAMESSセミナー講師
計算化学ソルバー XA-CHEM-SUITEの開発
- 後援：計算科学振興財団 (FOCUS)

特別サポート： 千田範夫

Winmostar開発者、  X-Ability **顧問**

特別サポート： 山口徹

(株)TSテクノロジー 代表、TSDB開発者

- 参考文献



GAMESSで唯一、事例毎に入力ファイル例が載っており、理論に関する説明も充実している

※この本の内容を超えることはありません

- 参考URL

Gordon Group / GAMESS Homepage

- <http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

Google Group ; gamess

GAMESSによる量子化学計算とは

量子化学計算とGAMESS

- 量子化学計算
 - 高精度・高コストの電子状態計算
 - 分子力場計算は電荷移動、重原子などの扱いを考慮できない
 - ハートリー・フォック計算と密度汎関数計算
 - 計算コストを決めるのは、計算手法 / 基底関数
e.g. MP2/6-31G*
- GAMESS
 - Gaussianと並ぶ論文で使われるスタンダードの量子化学ソフトウェアで、Gaussianと異なり商用もフリー
 - 複数の流派があるが、メインのGAMESS-USは機能が豊富
 - 孤立系の計算が主で、ガウス基底を用いる
 - Linux版は64bit対応で巨大分子の取り扱いが可能になる

化学物性表

化学物性は一部の例外を除いて外場に対するエネルギーの応答

$$\text{物性} \propto \frac{\partial^{n_F+n_B+n_I+n_R} E}{\partial \mathbf{F}^{n_F} \partial \mathbf{B}^{n_B} \partial \mathbf{I}^{n_I} \partial \mathbf{R}^{n_R}}$$

⇒外場ポテンシャルをハミルトニアン演算子に取り込んでエネルギー偏微分すれば理論的に計算可能

各外場とその次数に対応する化学物性表

n_F	n_B	n_I	n_R	物性	n_F	n_B	n_I	n_R	物性
0	0	0	0	エネルギー	3	0	0	0	(1次) 電気超分極率
1	0	0	0	電気双極子モーメント	0	3	0	0	(1次) 磁気超分極率
0	1	0	0	磁気双極子モーメント	0	0	0	3	振動数への(3次) 非調和補正
0	0	1	0	超微細結合定数	2	0	0	1	ラマン強度
0	0	0	1	エネルギー勾配	3	0	0	1	ハイパーラマン効果
2	0	0	0	電気分極率	2	1	0	0	磁気円二色性
0	2	0	0	磁気分極率	1	0	0	2	倍音や結合バンドの赤外強度
0	0	2	0	核スピン - スピン相互作用	4	0	0	0	(2次) 電気超分極率
0	0	0	2	調和振動数	0	4	0	0	(2次) 磁気超分極率
1	0	0	1	赤外吸収強度	0	0	0	4	振動数への(4次) 非調和補正
1	1	0	0	旋光度、円二色性	2	0	0	2	倍音や結合バンドのラマン強度
0	1	1	0	NMR遮蔽度	2	2	0	0	コットン - ムートン効果

※エネルギー計算を基本として、上記物性値を得られる

©東大・工 常田准教授

Hartree-Fock法の手続き

$$F(C)C = SC \quad \text{: SCF} \quad (ab|cd) = \int \frac{\chi_a(r)\chi_b(r)\chi_c(r')\chi_d(r')}{|r-r'|} dr' dr \quad \text{: ERI}$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_a \sum_{\lambda\sigma}^{2/N} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^* [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)]$$

$$= H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right]$$

$$= H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}$$

Density Matrix (P) : Initial Guessで初期値を作った後、非線形方程式を解いている間(SCFサイクル)アップデートされ続ける。

ERI (ab|cd) : 理屈では一度計算してメインメモリにおけばいいのだが、 $O(N^4)$ のため少し基底Nが大きくなると置けなくなる。ディスクI/Oは時間がかかり毎回演算するのがリーズナブルとなるが大変な処理。

Density Matrix × **ERI** = **J-matrix** : Coulomb potential matrix

Density Matrix × **ERI** = **K-matrix** : $O(N^4)$ 、HF exchange matrix。

GAMESSの特長(1)

- GAMESSのライセンスに関するページ:
http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/License_Agreement.html
登録すれば無償でサイトライセンスが有効になる
一度メールアドレスを登録すれば再ダウンロードが即座にできる
- 配布する権利はGordonグループがもっている
- GAMESSを利用して得た結果を公表する場合は下記を引用しなければならない

"General Atomic and Molecular Electronic Structure System" M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery
J. Comput. Chem., 14, 1347-1363(1993).

GAMESSの特長(2)

- ポリマー計算
 - フラグメント分子軌道法(FMO) : タンパクの全電子状態計算をモノマー, ダイマーまたはトリマーで分割して全体を評価
 - フラグメント間の相互作用エネルギーと内訳がわかる ※FMO2
 - 分割統治法(DC法)
 - Elongation法
- 励起状態計算
 - スピン軌道カップリング定数の計算が重原子まで可能
- その他
 - VSCF(非調和振動解析)が可能
 - DRC(第一原理分子動力学法)が可能
 - RI-MP2によるMP2の高速計算が可能 ※時間はHFの1割増

GAMESSを使う前に必要なこと(1)

- 計算計画を立てる
 - 孤立系の量子化学計算でできることに絞る
 - 化学反応が扱える
 - 遷移状態計算
 - 励起状態計算
 - 量子化学計算は時間がかかる
 - 大まかな構造、溶媒をあらわに考慮した構造などは分子力場計算が良い
 - QM/MMで溶媒だけ古典計算する方法もある
 - 動力学計算(時間パラメータ)は基本的に扱えない
 - 周期系計算、巨大分子は扱いが難しい(扱えるが大変)
 - ただ、最近の計算機は速いのでとりあえず流すというのも有効(とはいえ、標準サイズ化合物でB3LYP/6-31G程度)

GAMESSを使う前に必要なこと(2)

- 重要な入力パラメータ

- 初期構造

- これがダメなら収束しない or 計算時間がかかりすぎる上に計算した物理量もおかしい
- NISTのDB、論文検索(Scifinderなど)、分子力場計算やpoorな基底関数による事前最適化(Viewerに付属である場合が多い)、骨格のみの最適化(末端はプロトン置換するとか) etc.
- 結合長・結合角・二面角で指定するZ-matrixが化学的な記述として良いし、特定の結合角を見たいときなど出力も読みやすい

- 初期分子軌道

- datファイルの\$VEC - \$ENDを入力ファイルの\$DATA - \$END以下にコピーし、入力ファイルにGUESS=MOREADと書くことで計算途中の構造、分子軌道係数などを再利用してリスタート

- 基礎知識(計算理論／基底関数、計算手法など)

- HFは電子相関の一部が考慮できない、Pure DFT (BLYP etc.)はvdwが考慮できない、631G以上の基底関数でないともpoorすぎる etc.

GAMESSを使う前に必要なこと(3)

- プリポストプロセッサは色々あるが、基本的にはどれでも同じであるという認識
 - ※ 今回はWinmostarを使います
- 計算は実験値を予測するものというよりは、実験では知ることが難しい or できないものを評価するものであるという認識

計算方法の特許

- 遷移状態を算出する方法(反応解析分野)
 - 山口大学・特開2007-087514 →特許4324680 (化学反応遷移状態計算方法)
 - 複雑な物質においても効率的にかつ確実に遷移状態を求めることができる化学反応遷移状態計算方法
 - 計算方法(及び装置)のみを記した特許であるが、計算化学を利用して問題解決を図るという発明が認められることは、今後企業において、計算化学による諸問題の解決方法が主流になってゆく可能性があることを示していると考えられます。

GAMESSの入力ファイル

- 基本フォーマット

`$GROUP KEYWORD=OPTION $END`

※必ず\$ENDで終わるのでGaussianよりミスが起こりにくい

- mem, nproc, 対称性

計算のパフォーマンスに影響する

- Cartesian / Z-matrix

初期構造、これの出来次第で収束結果が決まる

- 他、電荷(分子全体)とスピン多重度の指定

`$CONTROL ICHARG=0 MULT=1 $END`

※電荷0、スピン多重度1の場合、省略可

入力ファイル例 (exam01.inp)

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=ZMT NZVAR=0 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=1 $END → 基本的に$Keyword - $ENDで囲まれている
```

```
$STATPT OPTTOL=1.0E-5 $END
```

```
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=2 $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$DATA → 座標部分は$DATA - $ENDで一番最後 ※リスタート時は$VEC - $ENDをdatファイルからコピー
```

```
Methylene...1-A-1 state...RHF/STO-2G
```

```
Cnv 2 → C2V対称性を利用している
```

```
C
```

```
H 1 rCH
```

```
H 1 rCH 2 aHCH
```

```
rCH=1.09
```

```
aHCH=110.0
```

```
$END
```

GAMESSの動かし方

基本的には、Windows等コンソールマシンのGUIで分子モデリングし、入力ファイルを作成する。その後、

- スケジューラを使う方法

Winmostarから投げる ※本日はこの方法を行います

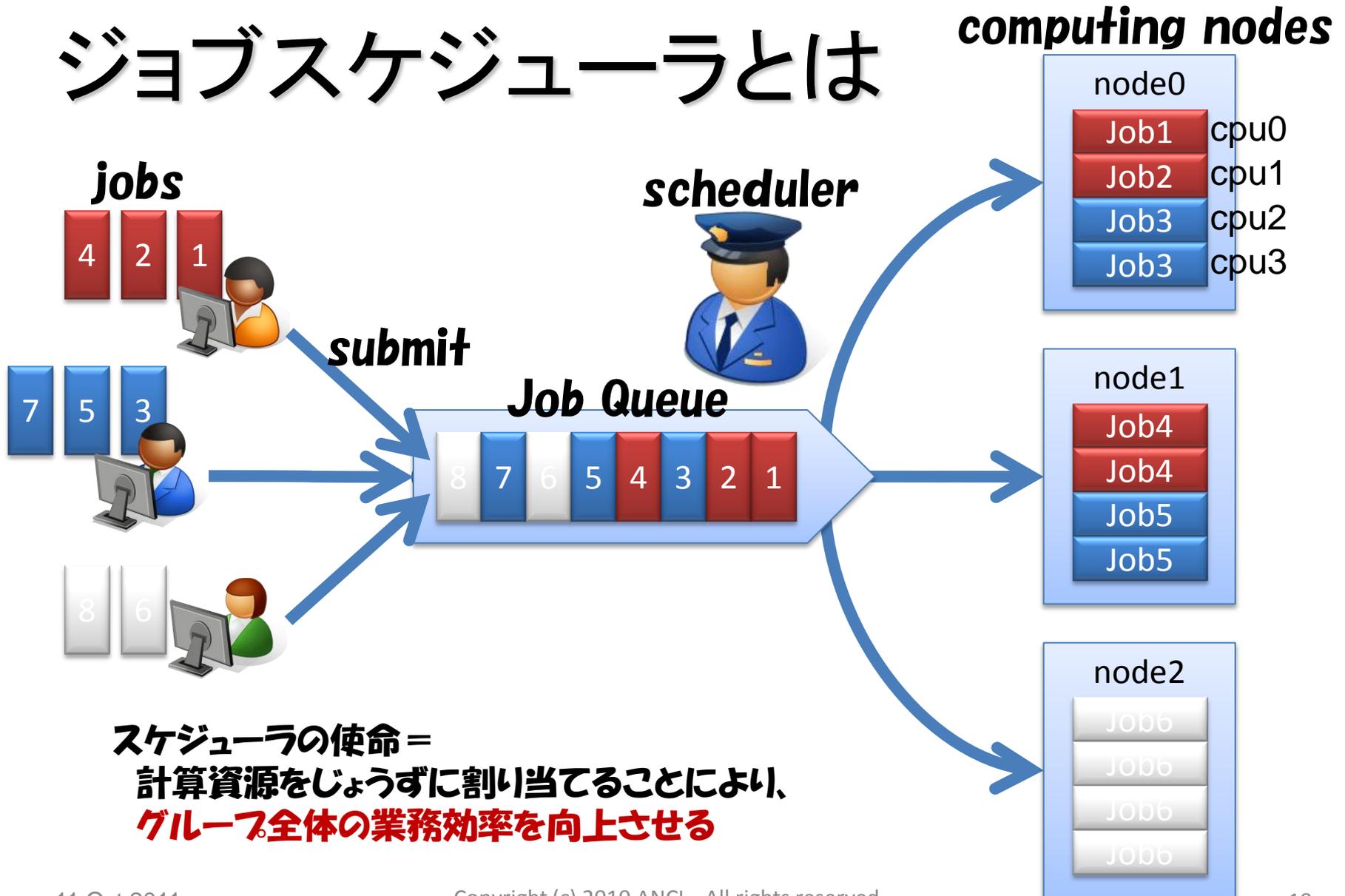
- インタラクティブな方法(Linux)

- `$GAMESS_PATH/rungms exam01.inp 00 8 > log &`
 - 上記はexam01.inpをgamsess.00.xの8CPUで動かすという意味
- 途中経過を見る e.g. `tail -f log`
- `EXETYP=CHECK`で事前に必要量のメモリが分かる
- 計算を途中で止める
 - `ps aux | grep gamess`
 - `kill(killall) -9 process_num`

出力ファイルについて

- 各計算により全く異なる
- “Exited gracefully”と得られなければ正常に計算が終了していない。しかし、Exited gracefullyと出ても物理化学的に正しい結果を得ている保証はない。

ジョブスケジューラとは



スケジューラの使命 =
計算資源をじょうずに割り当てることにより、
グループ全体の業務効率を向上させる

ジョブスケジューラ製品



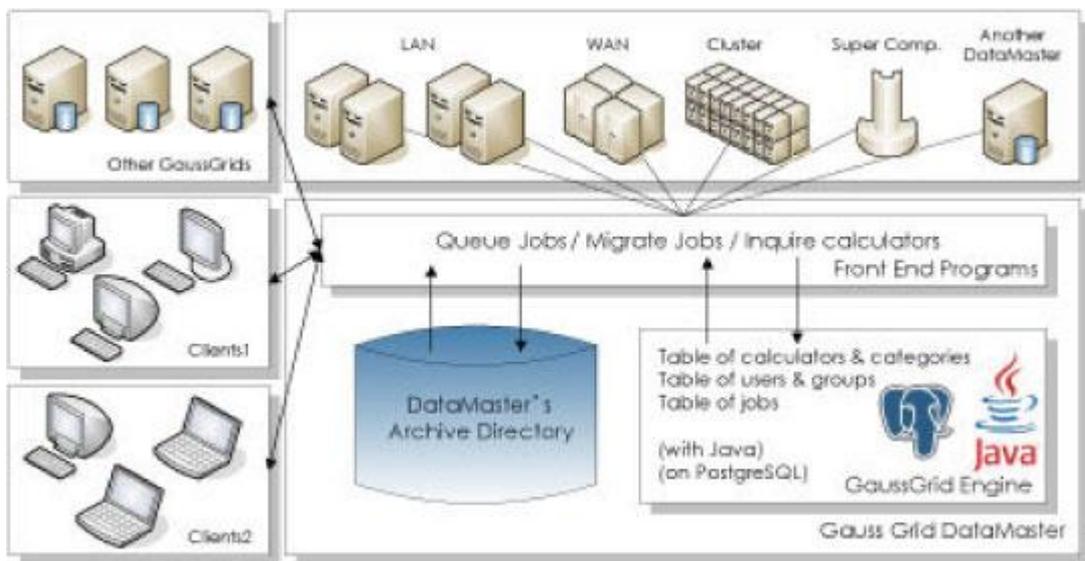
製品名	開発元	提供形態	販売元
LSF	Platform Computing (Canada)	package	日本法人
PBS	Altair Engineering (US)	package	日本法人
Torque	Cluster Resources (US)	free download	
Sun Grid Engine	Oracle (US)	free package	日本法人
LoadLeveler	IBM (US)	package	日本IBM
NQS (ParallelNavi)	Fujitsu (Japan)	system	富士通
Condor	University of Wisconsin (US)	free download	アルゴグラフィックス (ベストシステムズ)
ShareTask	ANCL (Japan)	package and integration	アルゴグラフィックス (アンクル)
ClodSynthe	TS Technology (Japan)	package and integration	TSテクノロジー

CloudSynthe



- 科学技術計算用クラウド型ジョブスケジューラ -

- Gaussuan, GAMESS, MOPACに対応
 - 難しいスクリプト不要/GUI/計算機へのインストール不要
 - データの集中管理/高信頼性・高可用性
 - 用途に特化/異種構成計算機の管理/柔軟な環境構築



The screenshot shows the CloudSynthe GUI interface. The main window displays job details for job ID 60741, including the file path 'C:/Documents and Settings/KurodaMy Documents/Calculatorom' and the status '計算中 正常 結果未修得'. A 'ジョブ・計算機情報' (Job - Calculator Information) section provides details about the calculator used, such as 'Intel(R) Xeon(R) CPU X5355 @ 2.66GHz (6320.05 bogomips)', '4 SMP', '1 MMP', and '8006MB (63999MB swap)'. On the right side, there are performance dashboards for different calculators: 'FISH (43.67 bGIPS) [8/8cs]' with a 'Use 20%' gauge, 'MONSTER (776.99 bGIPS) [48/144cs]' with a 'Use 33%' gauge, and another calculator with '1 bGIPS [0/48cs]' and a 'Use 0%' gauge. The bottom right corner shows a '21' page number.

GAMESSの豆知識

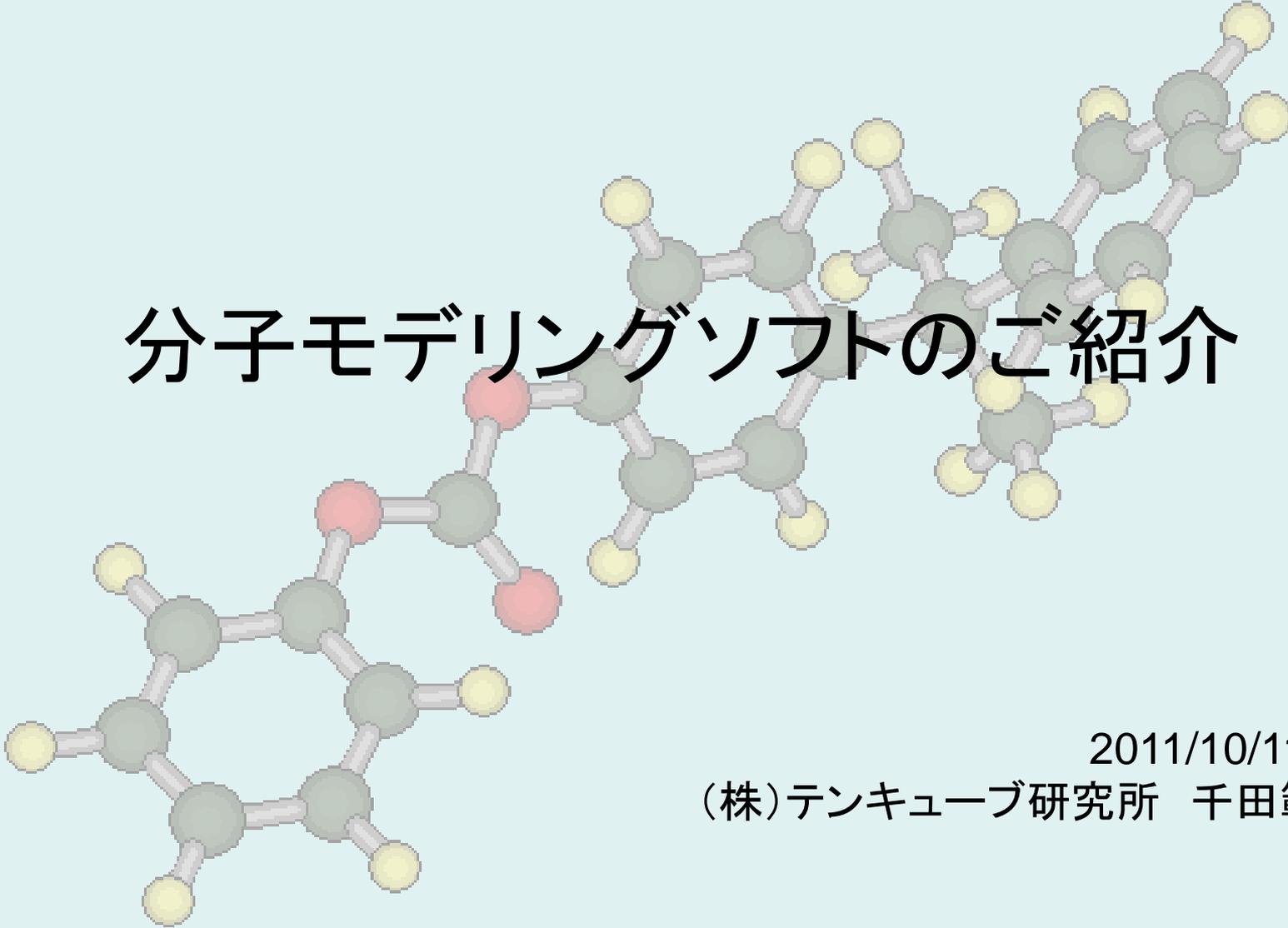
- 各種テスト入力ファイルがあります
\$GAMESS_PATH/tests/exam01-44.inp (2010 Oct R1)
- 付属ツールがあります
FMOUTil, FMOgen(二万原子を超えても何残基毎でも切れる道具), etc...
FMO Portal <http://www.fmo-portal.info/>
- 基底関数を細かく指定するなら以下のサイトをご参照ください
EMSL Basis Set Exchange
<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

プリ・ポストプロセッサ

- GAMESSは量子化学計算ソルバーで入力ファイル / 出力ファイルの作成 / 解析が必要
 - プリプロセス: 分子モデリングを行い、GAMESSの入力ファイルを出力するGUIソフトを使う
 - ポストプロセス: 一般的な処理(軌道可視化など)はGaussian対応のGUIソフトを使い、細かい処理はスクリプトを書いて出力ファイルを編集する



WinmostarはGAMESSに対応したプリポストプロセッサ

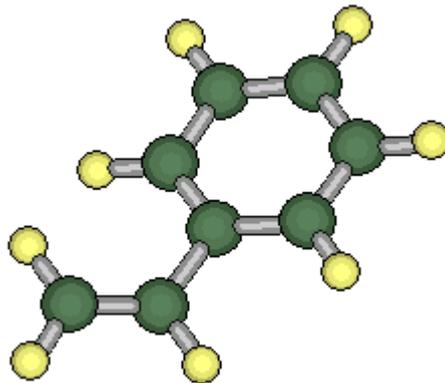


分子モデリングソフトのご紹介

2011/10/11,12

(株)テンキューブ研究所 千田範夫

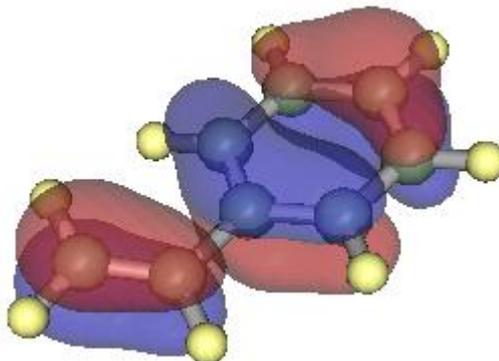
Winmostarは計算化学のGUI



MOPAC6、MOPAC7
CNDO/S UV-VIS計算
内臓

Gaussian、GAMESS、
のインターフェイス

分子計算ソルバー



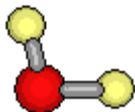
分子モデリング

初期座標作成

↑
GUI

↓
解析結果
・分子構造
・電子状態
・諸物性

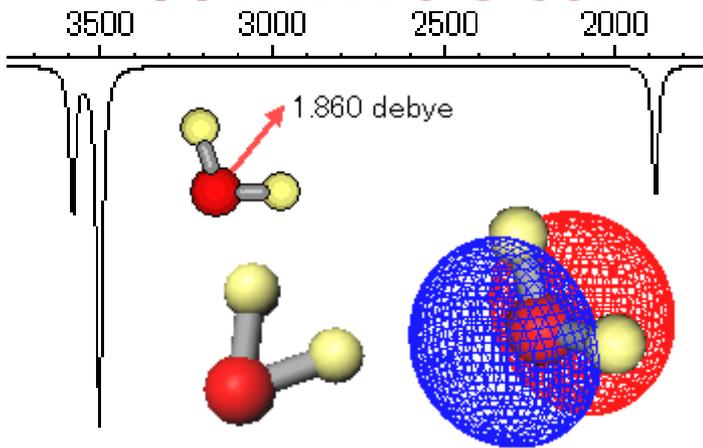
Winmostar



計算ソルバー



Winmostar



初期構造の作成

```
AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF
```

Winmostar

O	0	0 0	0 0	0	0	0	0
H	1.1	1 0	0 0	0	1	0	0
H	0.96	1 101.7031	1 0	0	1	2	0

分子軌道法計算

計算結果の表示

```
AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GRAPHF
```

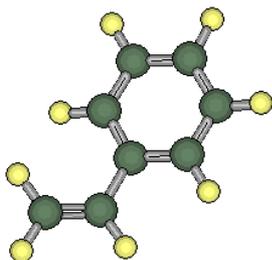
Winmostar

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	(ANGSTROMS) NA: I	(DEGREES) NB:NA: I	(DEGREES) NC:NB:NA: I	NA	NB	NC
1	O						
2	H	1.10000 *			1		
3	H	.96000 *	101.70310 *		1	2	

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	O	.0000	.0000	.0000
2	H	1.1000	.0000	.0000
3	H	.9600	.0000	.0000

Copyright (C) 2011 X-Ability Co., Ltd. All rights reserved.
 H: (AM1): M. J. S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)
 O: (AM1): M. J. S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)



Winmostar 初期構造の作成



```
AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER GF
Winmostar
C 0.561887 1 0.141227 1 -0.
C 2.055686 1 0.141227 1 -0.
C -0.135677 1 1.349351 1 -0.
C -0.135603 1 -1.066940 1 -0.
C -1.530648 1 -1.067030 1 -0.
C -1.530727 1 1.349289 1 -0.
C -2.228212 1 0.141107 1 -0.
H 0.414293 1 -2.019246 1 -0.
H -2.080528 1 -2.019339 1 -0.
H 0.414097 1 2.301723 1 -0.
H -2.080658 1 2.301573 1 -0.
H -3.327879 1 0.141170 1 -0.
C 2.772294 1 -0.907074 1 0.3
H 2.512201 1 1.079818 1 -0.
H 2.315591 1 -1.845660 1 0.6
H 3.870577 1 -0.907139 1 0.3
```

```
%nproc=1
!%chk=temp
# hf/sto-3g opt pop=full gfpri
Winmostar
O 1
C 0.561887 0.141227 -0.051262
C 2.055686 0.141227 -0.051262
C -0.135677 1.349351 -0.051262
C -0.135603 -1.066940 -0.051276
C -1.530648 -1.067030 -0.051881
C -1.530727 1.349289 -0.050688
C -2.228212 0.141107 -0.052122
H 0.414293 -2.019246 -0.051741
H -2.080528 -2.019339 -0.052320
H 0.414097 2.301723 -0.051189
H -2.080658 2.301573 -0.050570
H -3.327879 0.141170 -0.052347
C 2.772294 -0.907074 0.330290
H 2.512201 1.079818 -0.392969
H 2.315591 -1.845660 0.671929
H 3.870577 -0.907139 0.330287
```

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=OPTIMIZE COORD=CART
MAXIT=200 NZVAR=0 $END
$$SYSTEM TIMLIM=600000 MWORDS=10 $END
$$STATPT NSTEP=100 OPTTOL=0.0001 $END
$$SCF DIRSCF=. T. DAMP=. T. $END
$BASIS GBASIS=STO NGAUSS=3 $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
$DATA
WINMOSTAR
C1
C 6.0 0.561887 0.141227 -0.051262
C 6.0 2.055686 0.141227 -0.051262
C 6.0 -0.135677 1.349351 -0.051262
C 6.0 -0.135603 -1.066940 -0.051276
C 6.0 -1.530648 -1.067030 -0.051881
C 6.0 -1.530727 1.349289 -0.050688
C 6.0 -2.228212 0.141107 -0.052122
H 1.0 0.414293 -2.019246 -0.051741
H 1.0 -2.080528 -2.019339 -0.052320
H 1.0 0.414097 2.301723 -0.051189
H 1.0 -2.080658 2.301573 -0.050570
H 1.0 -3.327879 0.141170 -0.052347
C 6.0 2.772294 -0.907074 0.330290
H 1.0 2.512201 1.079818 -0.392969
H 1.0 2.315591 -1.845660 0.671929
H 1.0 3.870577 -0.907139 0.330287
$END
```

MOPAC

Gaussian

GAMMESS

FINAL GEOMETRY OBTAINED
AM1 EF PRECISE GNORM=0.05 NOINTER

Winmostar

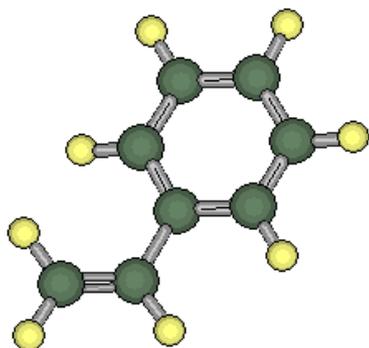
C	.0000000	0	.000000
C	1.4552137	1	.000000
C	1.4043771	1	119.209930
C	1.4019990	1	121.880034
C	1.3936384	1	120.443866
C	1.3923264	1	120.477867
C	1.3942141	1	120.230379
H	1.1002215	1	119.853105
H	1.0999210	1	119.785613
H	1.1002815	1	119.635040
H	1.0999133	1	119.861618
H	1.0995030	1	120.141006
C	1.3341522	1	125.297409
H	1.1054206	1	114.610516
H	1.0975165	1	123.339385
H	1.0978945	1	121.733960

Standard orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type
1	6	0
2	6	0
3	6	0
4	6	0
5	6	0
6	6	0
7	6	0
8	1	0
9	1	0
10	1	0
11	1	0
12	1	0
13	6	0
14	1	0
15	1	0
16	1	0

COORDINATES OF ALL ATOMS ARE (ANGS)

ATOM	CHARGE	X	Y	Z
C	6.0	0.5192336834	0.2063122607	-0.0365509945
C	6.0	1.9852351726	0.5113959093	-0.0656224857
C	6.0	-0.3926593473	1.2621966129	-0.0061700146
C	6.0	0.0217341044	-1.0975158112	-0.0375568067
C	6.0	-1.3417475648	-1.3346889435	-0.0031120813
C	6.0	-1.7564670302	1.0257329164	0.0317447881
C	6.0	-2.2358642967	-0.2749589887	0.0340757328
H	1.0	0.7042021192	-1.9357036635	-0.0717821413
H	1.0	-1.7097666779	-2.3528441695	-0.0066767244
H	1.0	-0.0246950089	2.2803076533	-0.0093118106
H	1.0	-2.4473670151	1.8587501861	0.0589936709
H	1.0	-3.3015376345	-0.4628730378	0.0621691208
C	6.0	2.9673869516	-0.3422113142	0.1113764396
H	1.0	2.2200575156	1.5558636530	-0.2388379420
H	1.0	2.8068999317	-1.3936009373	0.3018845070
H	1.0	4.0005119978	-0.0252610549	0.0787809767
		2.199455	1.508481	0.000404
		2.806108	1.406081	0.000556
		3.988459	0.010719	0.000125



Winmostar 最適化構造等の表示

有償

GaussView

Spartan

HyperChem

Chem3D

SIGRESS

MolWorks
(基本機能フリー)

Winmostar
(アカデミックフリー)

無償

Facio

MOLDEN

MOLEKEL

Ghemical

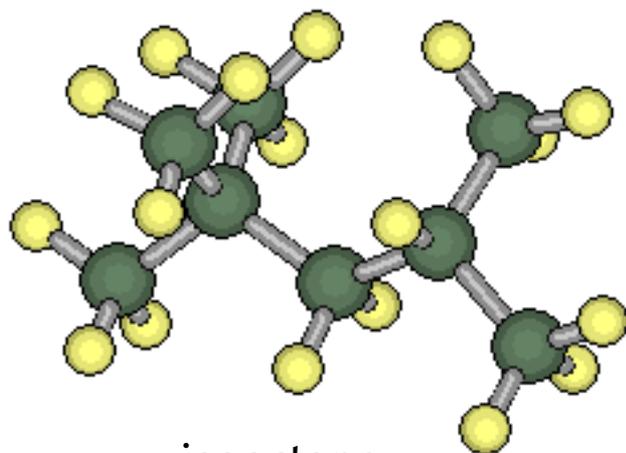
Gabedit

Avogadro

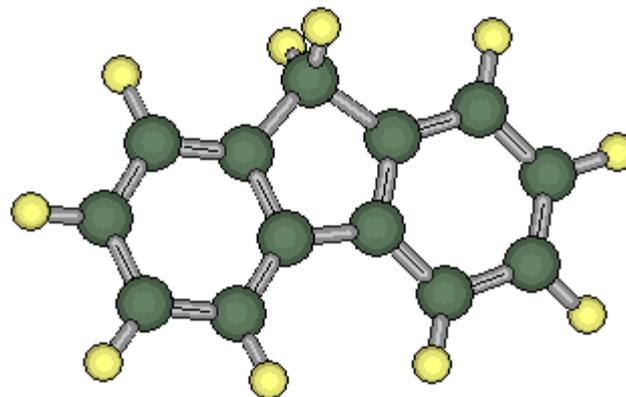
ChemCrat

Winmostarの特長

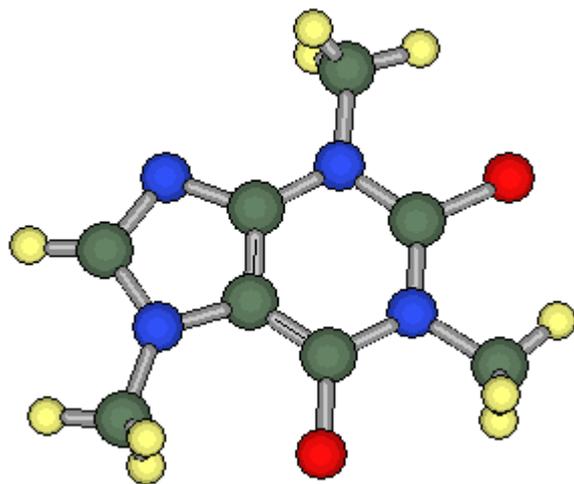
1. 軽い
2. 簡単（分子モデリング）
3. Gaussian、GAMESS、MOPAC対応
4. ソルバーの起動（PC、Linux機）
5. 対応が早い
（質問、不具合、新機能の要望）



isooctane



fluorene



caffeine

Tencube/WMNB V3.805d

ファイル(F)	編集(E)	表示(V)	計算(C)	計算2	その他
新規(N)					Ctrl+N
開く(O)					Ctrl+O
Import					▶
上書き保存(S)					Ctrl+S
名前を付けて保存(A)					
分子の重ね合わせ					▶
IDE起動					
XYZ形式で保存					

Tencube/WM

Tencube/WMは、分子のモデリングから分子軌道計算、計算結果の表示までをWindows上で実現するソフトウェアです。

Winmostarの全機能に加えて、Windows上のジョブスケジューラと、Unix(Linux)マシンへのジョブ投入機能を有しています。

MOPAC6とCNDO/S(紫外・可視吸収スペクトル計算)を内蔵し、GAMESSとGaussianのインターフェイス機能もあります。Tencube/WMひとつでこれらのプログラムを利用した計算が可能になっています。

マウスによるグラフィカルな分子の編集だけでなくZ-Matrixと分子を見比べながらの直接編集が可能、動作が軽快など、従来の計算フロントエンドツールとは一線をしています。

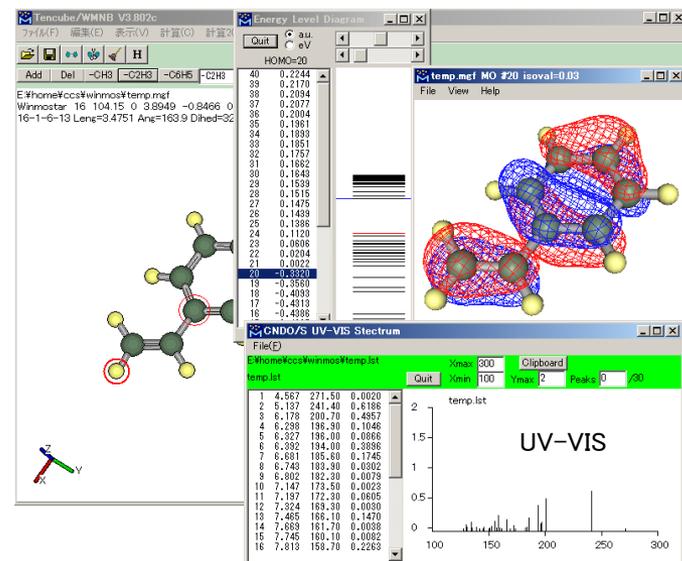
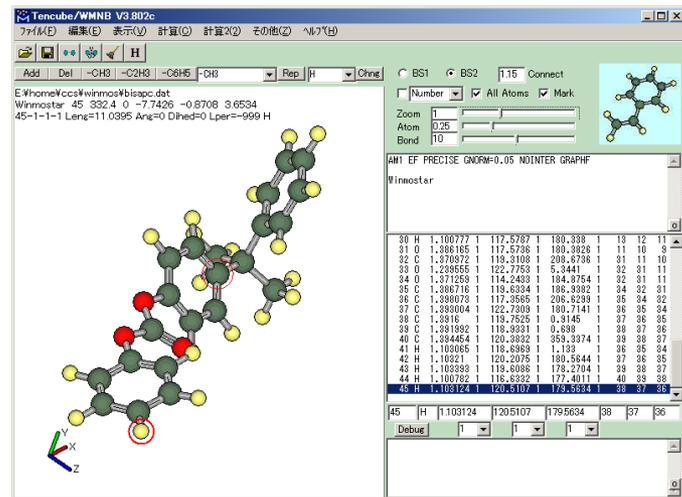
■動作OS

Windows 2000/XP/Vista/7

■分子構築機能

操作方法は単純で、直感的に操作でき、初心者も短時間で習熟できます。

原子単位の追加・変更・移動・削除に加えて、置換基の追加や、部分的に回転・移動・削除を行う機能に、クリーン(分子力学による簡易構造最適化)機能を用いることで、初心者でも簡単に分子構築を楽しむことができます。また、Z-Matrix編集機能も備えており、MOPACやGaussianのZ-Matrix座標の設定も容易です。



■計算機能

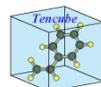
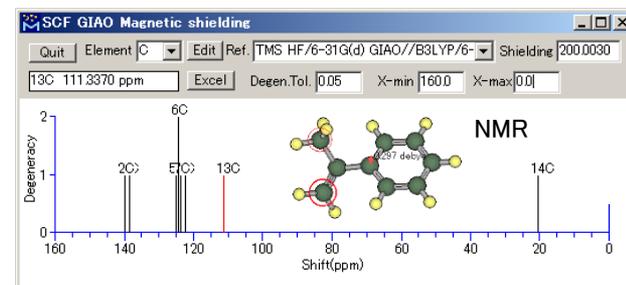
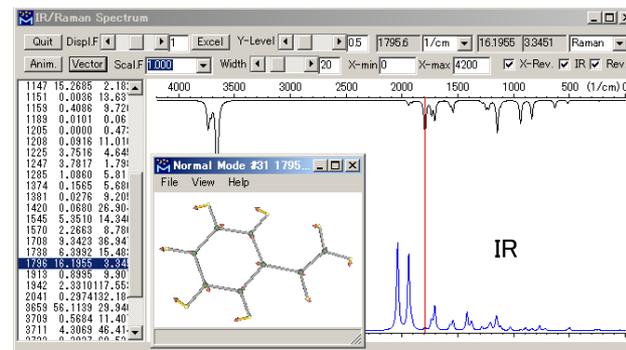
- ・内蔵: MOPAC6とCNDO/S(紫外・可視吸収スペクトル計算用)
- ・入力データ作成と起動: 殆ど全てのバージョンのMOPAC、Gaussian、GAMESS
- ・分子表面積、体積、Ovality(卵形度)、アスペクト比の算出
- ・PIO解析

■出力可視化機能

- ・最適化構造、原子電荷、双極子モーメント、エネルギー準位、ステレオ表示
- ・構造最適化・反応座標解析アニメーション
- ・紫外・可視吸収スペクトル、NMRスペクトル
- ・赤外吸収スペクトル、基準振動アニメーション・ベクトル
- ・分子軌道表示

■価格

- 一般・シングルユーザー ￥99,750
- 教育機関・シングルユーザー ￥49,350



テンキューブ研究所

〒290-0026 千葉県市原市諏訪1-6-1
TEL: 0436-25-1964 FAX: 0436-25-1964
<http://winmostar.com/> E-Mail: support@winmostar.com

主要なスペクトル計算

Winmostar

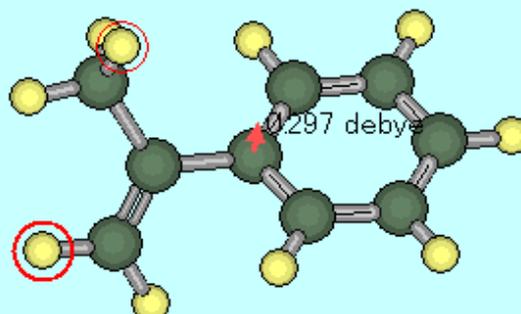
	MOPAC6	Gaussian (03,09)	GAMESS (2010)
UV/VIS	 CNDO/Sで計算	 TDDFT等	 TDDFT等
IR			
NMR			

Tencube/WMNB V3.801d

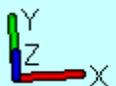
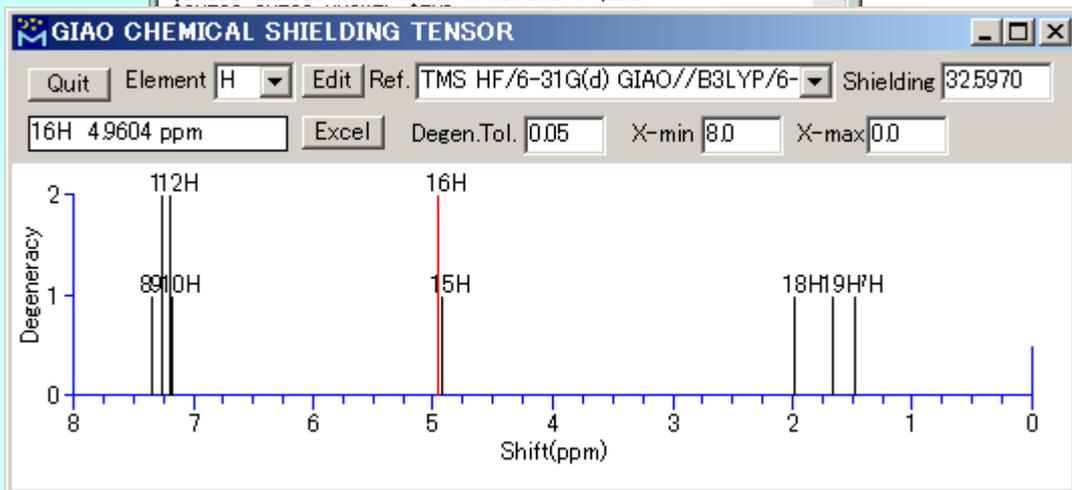
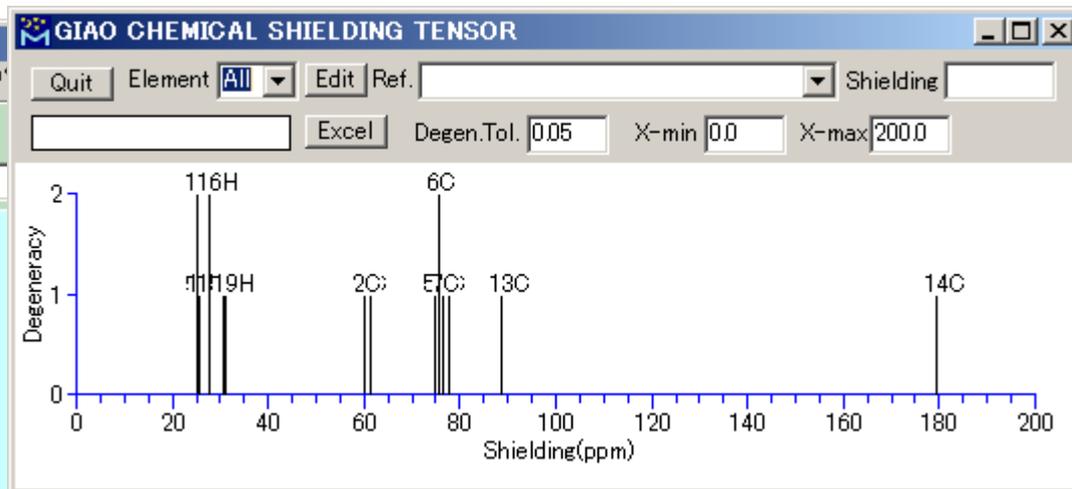
ファイル(F) 編集(E) 表示(V) 計算(C) 計算2(2) その他(Z) ヘルプ

Add Del -CH3 -C2H3 -C6H5 -CH3 Rep H

```
E:\home\ccs\winmos\amst_nmr.out
Winmostar 19 118.18 0 -3.448 -1.1594 -0.5981
16-17-16-17 Leng=3.4965 Ang=0 Dihed=0 Lper=-999 H
```

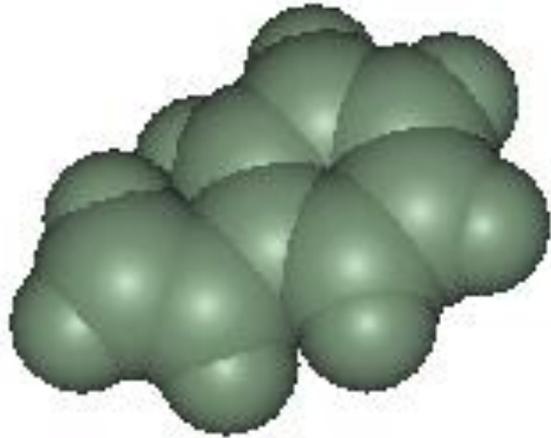


0.297 debye

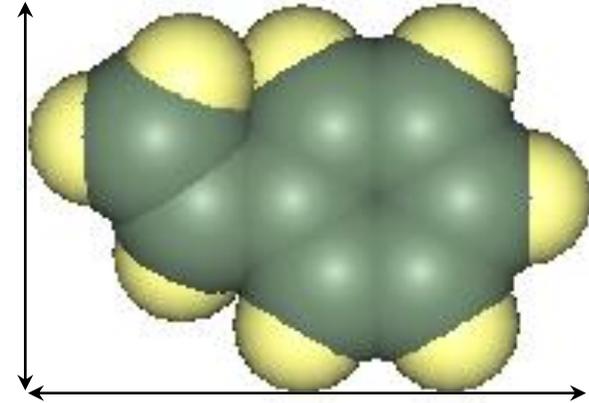



計算時間 (Core2Duo 2.26GHz)
Gaussian(GIAO) : 2 min 49 sec
GAMESS(GIAO) : 350 min

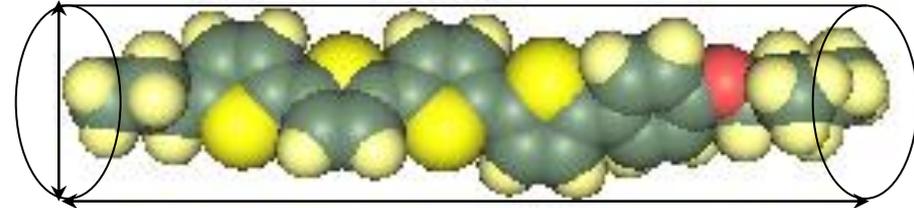
Winmostarで計算できる構造物性相関の記述子



1.27



1.43



L/D=4.22

Ovality (卵形度) = 表面積の比

$$Ovality = S / [4 \pi (\frac{3}{4} V \pi)^{2/3}]$$

アスペクト比 = 長軸と短軸の比

Aspect Ratio

イオン液体の構造と物性相関

山本 博志

旭硝子（株）中央研究所

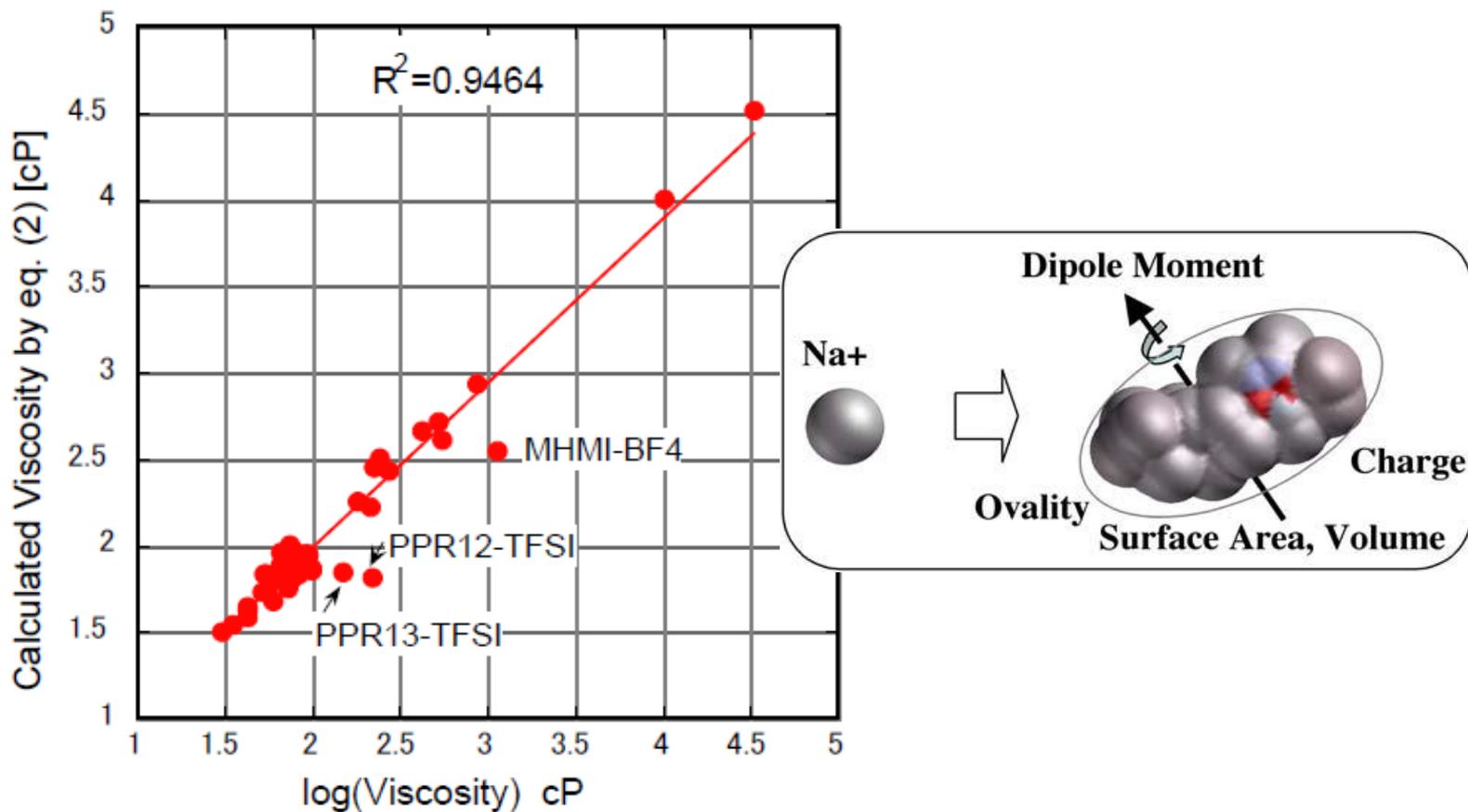
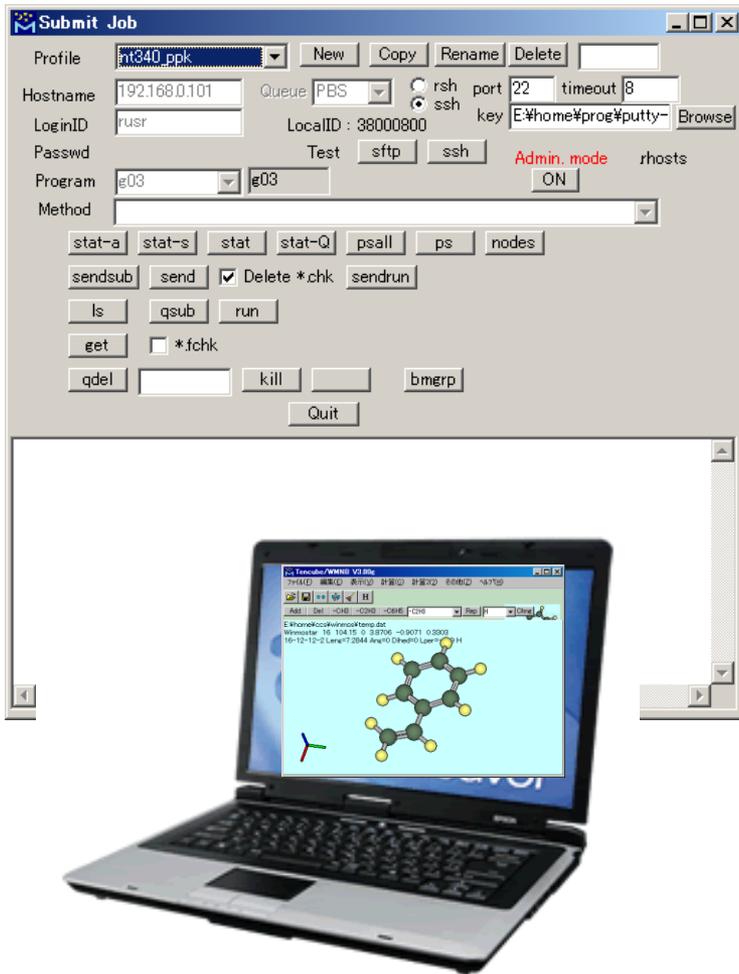
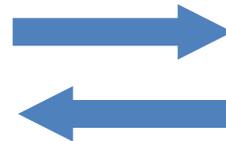


Figure 2. Calculated vs Literature Viscosity for the set of 62 Ionic Liquids

Linux機へのジョブ投入



計算ジョブ投入



計算結果



Linuxクラスター

LSF or PBS or Torque等
Gaussian、GAMESS

FOCUS
東工大TSUBAME



winmostar - YouTube - Windows Internet Explorer

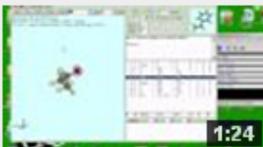
http://www.youtube.com/results?search_type=videos&search_query=wi

Google winmostar 検索

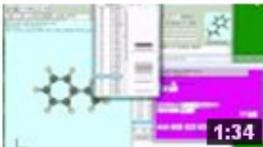
YouTube winmostar 検索 ランキング アップロード

次のキーワードの検索結果: **winmostar**
検索結果: 約 10 件

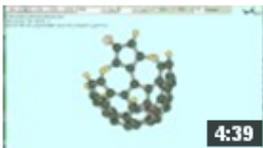
検索オプション

 **Winmostar**による分子モデリング、最初の一步
Winmostarの分子モデリングは簡単です。まず、最初はこれから。winmostar.com
by winmostar 再生回数 372 回

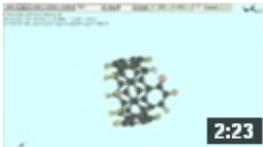
 **Winmostar**によるエタノールのモデリングと振動解析
エタノールのモデリング、エタノール式。winmostar.com
by winmostar 再生回数 316 回

 **Winmostar**による分子軌道法計算(MOPAC) styrene mo
Winmostarによる分子軌道法計算と分子軌道描画 molecular orbital winmostar.com
チャンネル: winmostar | 2年前 再生回数 769 回

 二酸化炭素の赤外吸収

 C60 con
Winの
wini

by winmostar 再生回数 553 回

 Win ナノ
環構

by winmostar 再生回数 306 回

おすすめ動画

ページでエラーが発生しました。

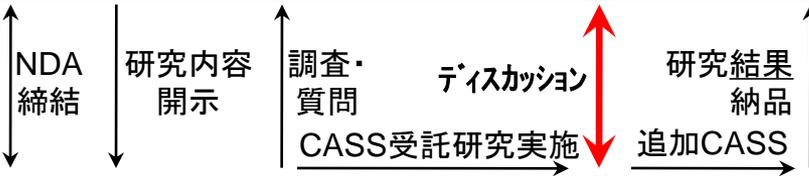
インターネット | 保護モード: 無効

量子化学計算を用いた化学反応解析

2011/10/11,12
(株)TSテクノロジー 山口 徹

CASS技術実施のスキーム(TSテクノロジー) 「受託研究システム」

お客様企業(製薬・化学産業等)



株式会社TSテクノロジー

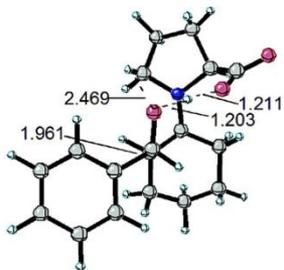
ライセンス↑↓

検証実験委託 ↑ 結果納品

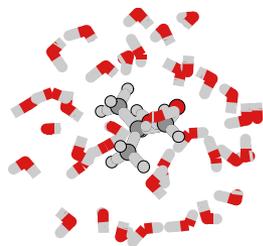


提携受託合成機関(ナード研究所 等)

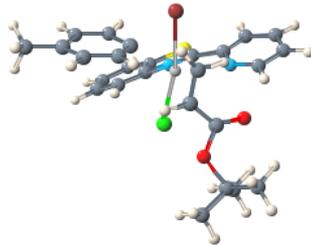
CASSによる研究受託実績(H21年度)



抗菌剤合成用
有機触媒開発
(D社)

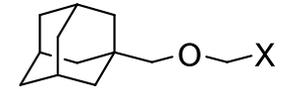


PET等樹脂分解
における溶媒
研究(C社)

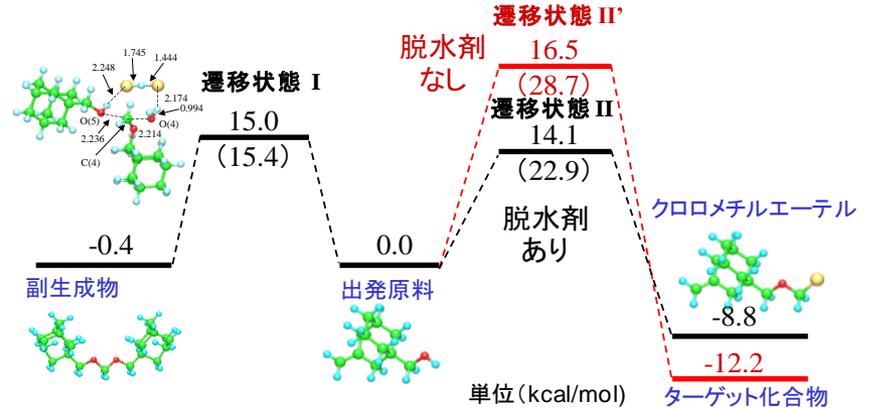
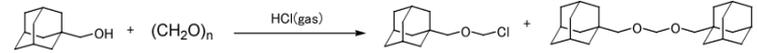


有機層活性
水層回収錯体
触媒開発(K社)

CASSによる製品例



アダマンタン誘導体
(エーテル類)、1社
フォトレジスト用樹脂改質剤



従来法	CASS適用新プロセス
温度 0°C	温度 30°C
脱水剤 有	脱水剤 無
収率 94.7%	収率 99.0%
副生成物 4.4%	副生成物 0.4%

製造プロセス
の最適化

反応条件を緩和し、収率向上、純度向上
不純物を1/11にすることに成功!

製造原価: 10,000円/kg ⇒ 5,000円/kg (目標値)

量子化学計算が適用できる分野

1) 分子の最適構造

- ・非経験分子軌道計算: ~200原子程度の分子の構造最適化
- ・半経験分子軌道計算: ~1000原子程度のタンパク質の構造最適化が可能
- ・異性体間やコンフォメーション間のエネルギー差
- ・溶媒効果
- ・振動解析
- ・分子の動的性質や分子認識

2) 反応性指数

- ・電荷分布
- ・フロンティア軌道理論の適用
フロンティア軌道の形
軌道の係数
軌道エネルギー

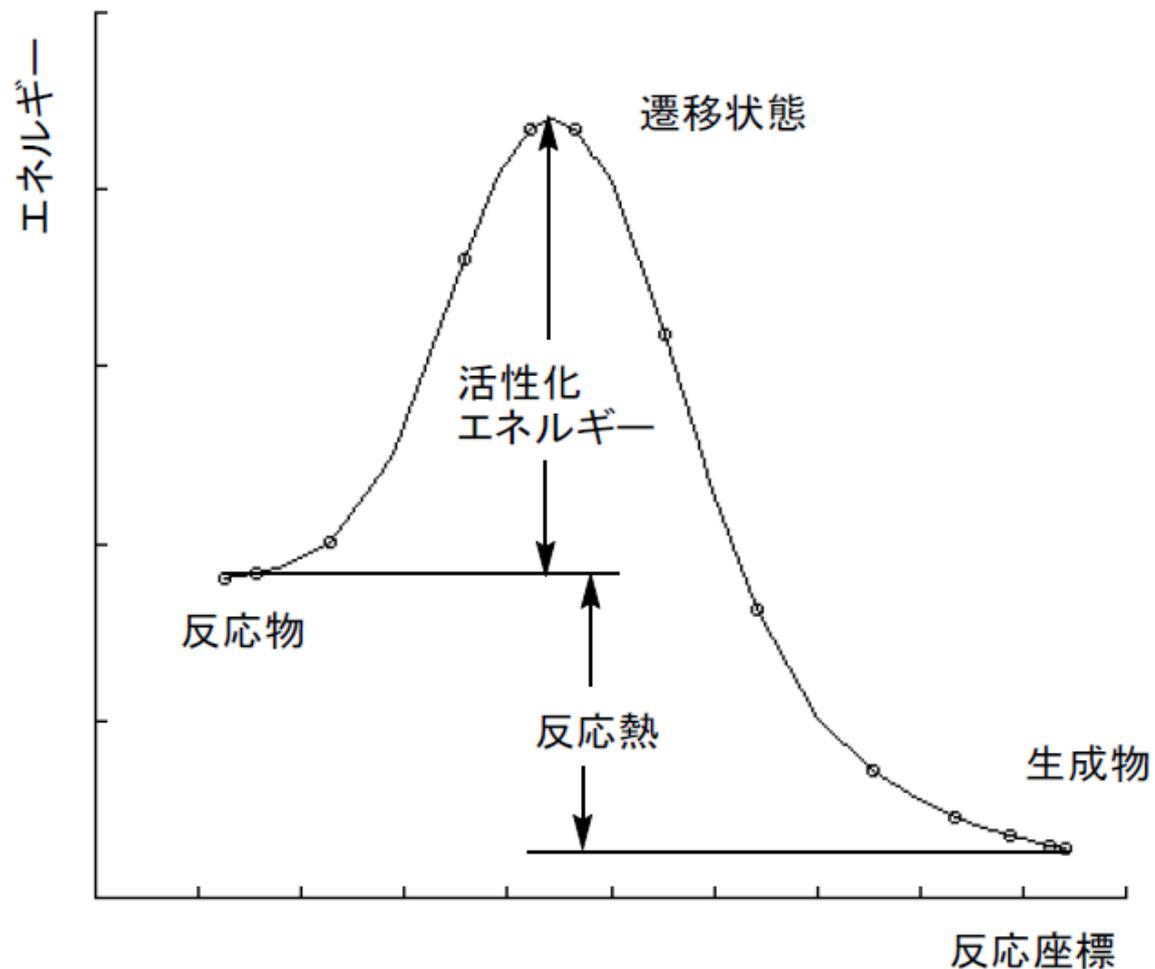
3) 反応解析

- ・遷移状態の構造
- ・活性化エネルギー
- ・極限的反応座標(IRC)上での構造やエネルギーの変化
- ・置換基効果
- ・活性化エネルギーに及ぼす溶媒効果

4) 物性値

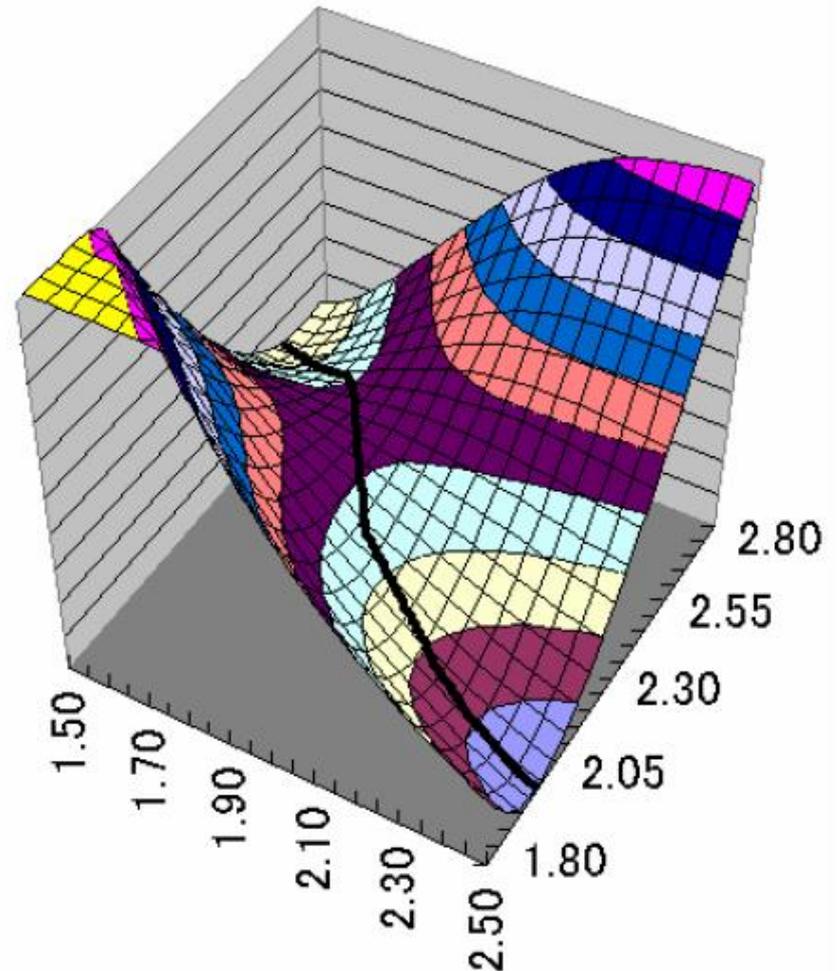
- ・可視・UV光の吸収位置(TD-DFT法)
- ・赤外、ラマン吸収の帰属(振動解析)
- ・NMRの化学シフト(GIAO法)

反応座標とエネルギー



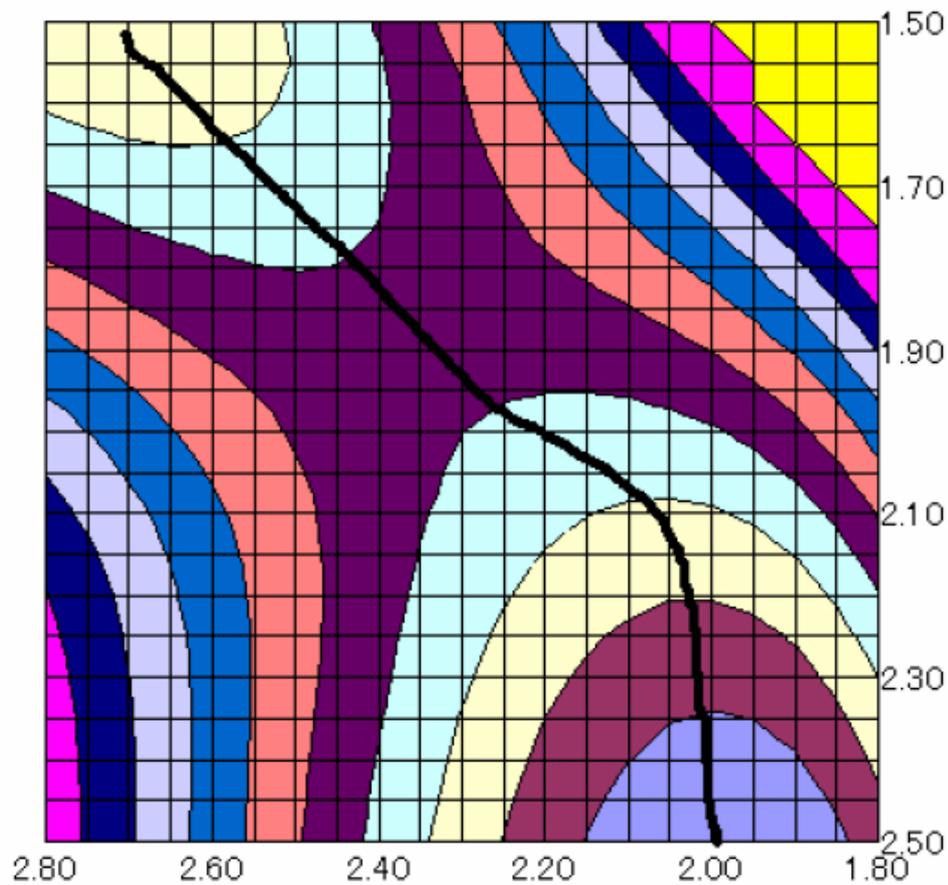
反応座標(Reaction coordinate)とは？

- 反応は、ある盆地から他の盆地への移動を頭に描くと考えやすい。
- 2つの盆地を結ぶ道を考える。その道に沿って登れば、やがて峠に至る。もちろん峠(その道の最高点)で、道を外れると山の中に入って行くが、道に沿って下って行けば高度は下がり、やがてもう一方の盆地に到達する。
- 峠は遷移状態だと考えられる。歩いた距離(決して時間ではない)を横軸にとり、高さを縦軸にとったグラフを作成すると、エネルギーと反応座標の関係を示すグラフを描くことができる。

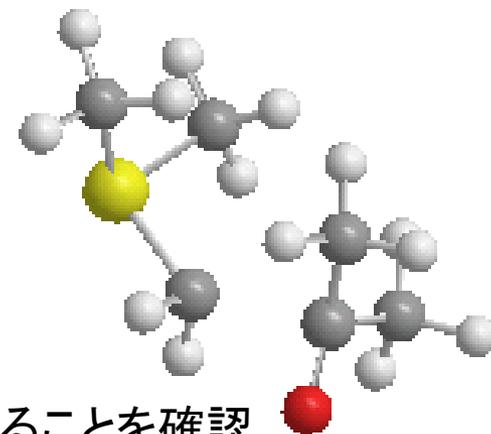


極限的反応座標(IRC)とは？

- 極限的反応座標 (Intrinsic Reaction Coordinate、IRC) は、福井の定義 (K. Fukui, Acc. Chem. Res., 1981, 14, 363) に基づいて計算することができる。
- IRCに沿った構造変化は、遷移状態からの距離と1対1に対応する。この定義に基づいた計算を行うと、遷移状態から連続的に変化する一連のエネルギーと構造が得られる。



遷移状態の算出



- i) 遷移状態探索計算を行うための**初期構造の作成**
- ii) 初期構造を用いた遷移状態の探索
- iii) 振動解析を行い、得られた**構造がただ1つの虚の振動**を有することを確認する。この基準振動が遷移状態での反応座標の方向を示す。

1		2			3			?A		
		?A			?A			?A		
Frequencies	--	-246.6808			24.3381			81.4627		
Red. masses	--	7.7933			2.9493			2.3743		
Frc consts	--	0.2794			0.0010			0.0093		
IR Inten	--	47.1070			0.2053			1.1851		
Raman Activ	--	0.0000			0.0000			0.0000		
Depolar	--	0.0000			0.0000			0.0000		
Atom	AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1	16	0.06	-0.05	-0.05	0.04	0.00	0.02	0.01	0.01	-0.01
2	6	0.03	-0.02	-0.03	-0.10	0.15	-0.06	-0.11	0.07	0.16
3	1	-0.03	-0.06	-0.02	-0.20	0.15	-0.16	-0.21	0.06	0.05
4	1	0.01	0.01	-0.03	-0.08	0.11	-0.06	0.05	0.05	0.25
5	1	0.04	-0.01	-0.03	-0.09	0.29	0.02	-0.22	0.11	0.30
6	6	0.05	0.00	-0.03	-0.02	-0.22	-0.07	0.07	-0.02	-0.08
7	1	0.02	-0.01	-0.05	0.00	-0.19	-0.06	0.19	0.15	0.02
8	1	0.09	-0.01	0.02	-0.17	-0.25	-0.15	-0.12	-0.11	-0.03
9	1	0.03	0.02	0.00	0.08	-0.36	-0.08	0.19	-0.13	-0.27
10	6	0.35	-0.18	-0.37	-0.01	0.02	-0.01	-0.10	-0.08	-0.09

IRCによるTS・反応座標の算出

iv) 極限的反応座標 (IRC) の計算

遷移状態において、反応座標（虚の振動数を持つ基準振動）の方向及び反対の方向に分子構造を変化させることにより計算を始める。**遷移状態からの距離とその距離に対応する構造、エネルギー**を計算する。

v) 得られた結果を整理し、**反応座標に沿った構造変化の図**を作成する。計算に用いた遷移状態が、予想された反応物と生成物をつないでいるかを確認する。

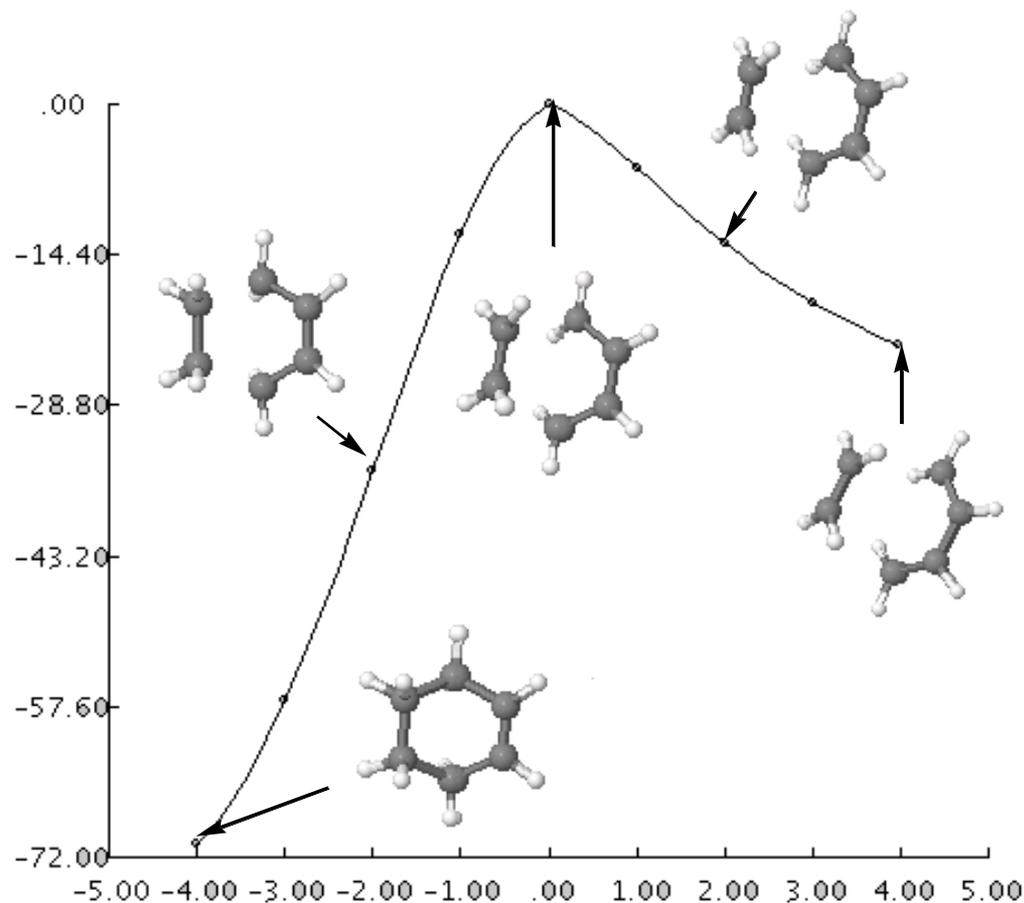
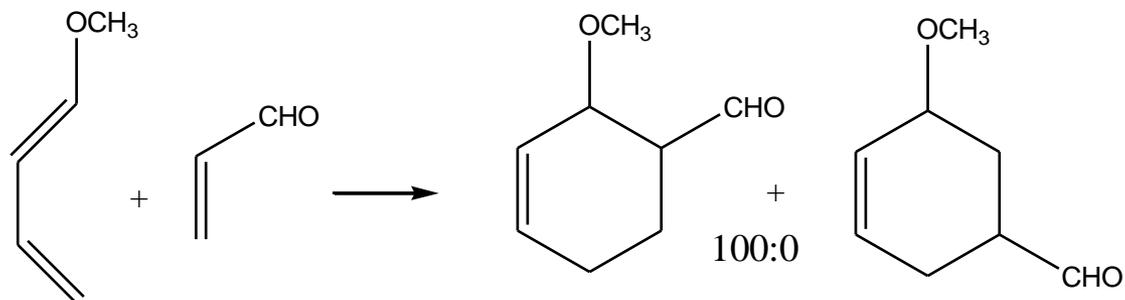


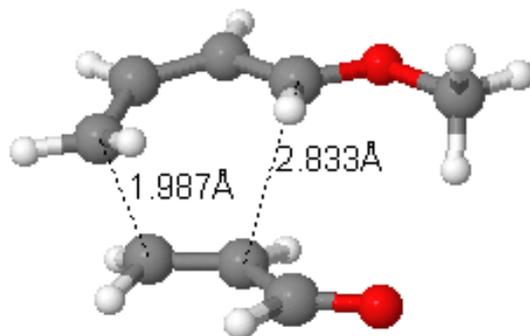
図10-1 エチレンとブタジエンのDiels-Alder反応のIRCに沿った構造とエネルギーの変化

反応の位置選択性

実験結果

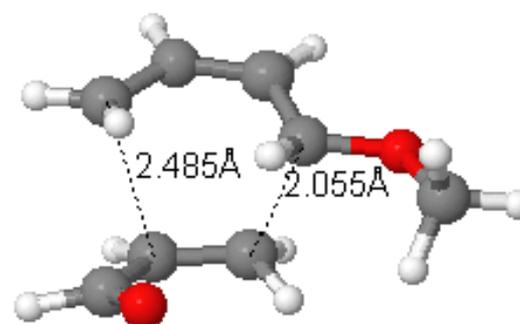


計算結果



HF=-462.4034384

>

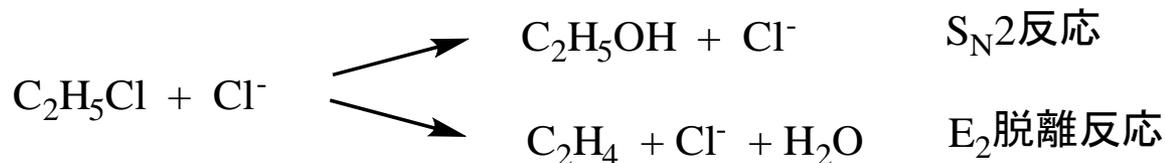


HF=-462.3966089

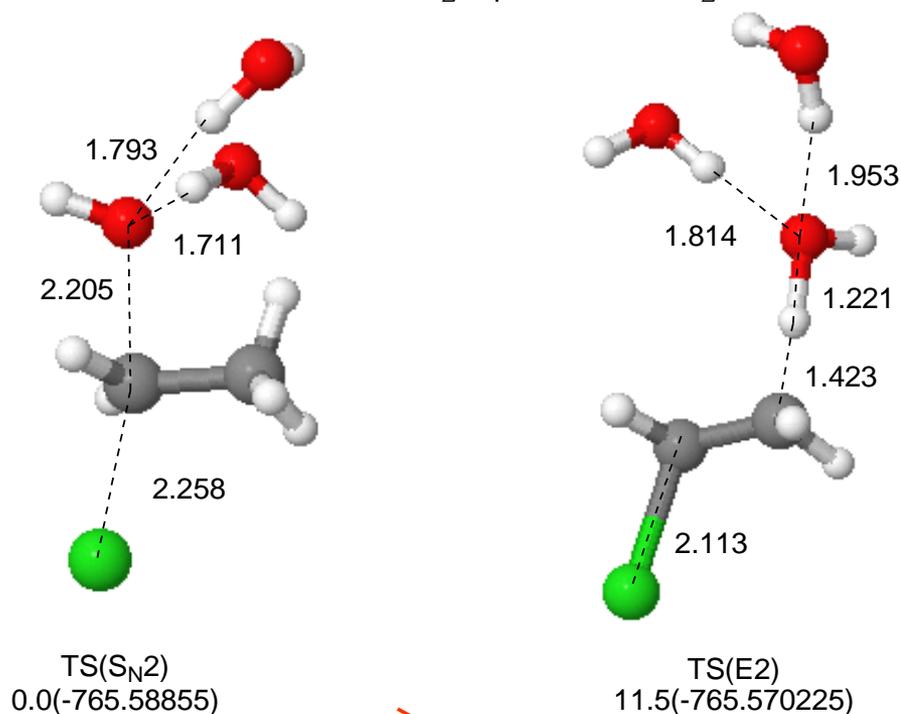
(4.3 kcal mol⁻¹ 安定)

反応選択性

実験結果



計算結果



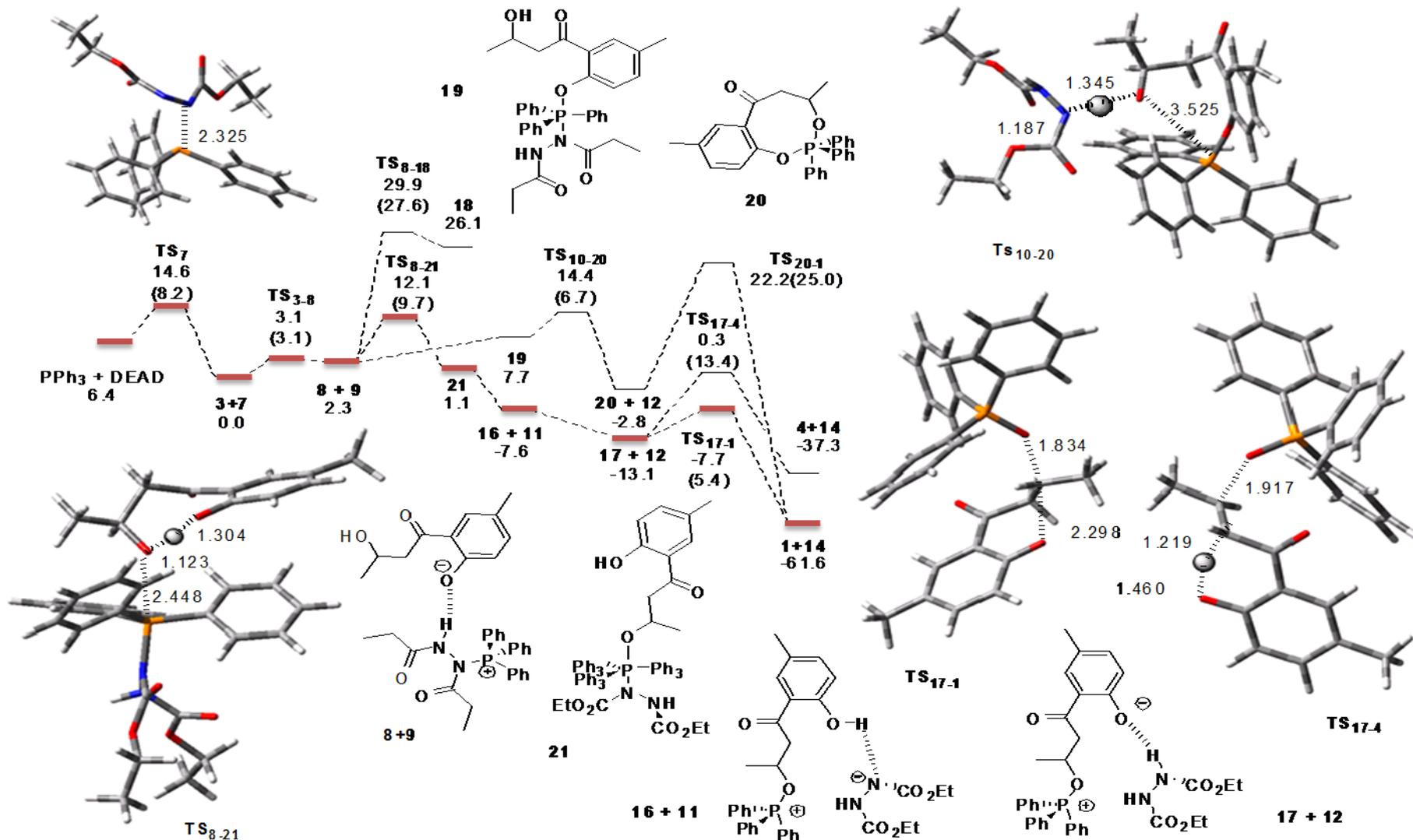
>

TSのエネルギー差 ($11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) から, S_N2 の方が E_2 反応に比べて優先的に起こることを示しており, これは実験結果と一致すると考えられる.

-遷移状態の探索法-

- ミニмумエネルギーパス法
 - Scan coordinate
 - エネルギー等高線図法
 - Saddle法
 - 置換基法
 - ・置換基を与える.
 - ・分子の一部を環状構造にする
 - 遷移状態置換基法(特許4324680)
-
- しかし、遷移状態を求めるのはかなり大変なので、忍耐と鍛錬が必要！

反応解析の実態(光延反応)



本経路で合成可能(右肩下がりに) 1(major) + 4(minor)の可能性
 → 検証実験: 1 (81%) + 4 (7%) **実験結果は計算結果を再現**

遷移状態を求めるには？

- 操作法がやさしいモデリングソフト
(**Winmostar**)と**TSDB**使い、自ら計算を行う。

(問題点)使っても、遷移状態探索は大変

- 大学の先生と共同研究を行う。

(問題点)大学教授は忙しい。結果が返ってくる時間(1年スパン)を、とても待てない。

- **TSテクノロジーに相談する**

計算化学の導入～研修～反応解析の実施～
受託研究までトータルにサポート致します。

<http://www.tstcl.jp/>

遷移状態データベース(TSDB)

- TSを効率よく求めるには、いかに良い(TSに近い)初期構造を与えるかがポイント。
- TSの構造が分からないから計算するのだが、類似反応・類似構造のTSは計算されていることがある。
- TSDBには、多くの反応のTSが登録されている(α版公開中)
- <http://www.tsdb.jp/>



The screenshot shows the TSDB website interface. At the top, there is a navigation bar with the text '遷移状態データバンク' (Transition State Data Bank) and 'Transition State Data Bank' in English, along with a 'DEVELOPMENT VERSION CURRENT' status indicator. Below this, there are two main sections: 'TSDB TRIAL ログイン' (TSDB TRIAL Login) and 'TSDB ユーザ登録' (TSDB User Registration). The login section includes input fields for 'メールアドレス' (Email Address) and 'パスワード' (Password), and a 'ログイン' (Login) button. The registration section includes a note: 'TSDB TRIALを利用するには、ユーザ登録(無料)が必要です。' (To use TSDB TRIAL, user registration (free) is required.) and a '新規ユーザの登録' (Register New User) button.

© 2007 Transition State Technology Co., Ltd.
© 2007 Hori Lab., Yamaguchi University

遷移状態データベース Transition State Data Bank

検索トップ ユーザ設定 使い方 ログアウト

TSDB更新のお知らせ

TSDB2 ULTIMATE
connected to tsdb2_bak

Reaction Directory / Product Directory / Product name / Structure Search

Select Reaction / Select Product / Search Result / Display Infos

Reaction name: Acetoacetic ester synthesis

Product name: (E)-but-2-en-2-ol #3/3

Reaction steps: 1

Step of the reaction: 1

The selected reaction has 1 steps.

All available data we have are listed below.

Click any circle below, and change current information.

Reaction (tsu)	Transition State (tsu)	Product (tsu)	Enthalpy (kcal/mol)
First	401_000400000	401_00040110000	401_00067110000_043

Legend:
R = Reactant
TS = Transition State
P = Product
E = Enthalpy
C = Coarse Geometry

You choose an information of the transition state of the first step at the DFT/ab initio level of theory.

Geometry of Reactant Jmol | Geometry of Transition State Jmol | Geometry of Product Jmol

You have selected a following reaction.

click to download reaction scheme file (ods formatted)

Reaction scheme: methyl 3-oxobutanoate + Base → (Z)-1-methoxypropen-2-yl anion + CH₂Br⁻ → methyl 2-methyl-3-oxobutanoate + H₂O (-MeOH)

2-methyl-3-oxobutanoic acid → (E)-but-2-en-2-ol + methanediol + CO₂

Reaction Scheme Step 1: methyl 3-oxobutanoate + methyl 2-methyl-3-oxobutanoate → methyl 2-methyl-3-oxobutanoate + methyl 3-oxobutanoate

Information about these results.

Name	Utagawa Mitsuru
Author	山口大志
Reaction Name	Acetoacetic ester synthesis
Reactant name	2-methyl-3-oxobutanoic acid #3/3
Product name	(E)-but-2-en-2-ol #2/2
Product name	methanediol
Reaction steps	1
Step number	1
Reactant energy (Gaussian/6-31G)	-401_0004004
TS energy (Gaussian/6-31G)	-401_0004011
Product energy (Gaussian/6-31G)	-401_0006711
Product energy (Gaussian/6-31G)	-401_0006711

And, F., Natchez, P. Preparation of dehydroacetic acid from acetoacetic ester and the mechanism of this reaction. *Ber.* 1324, 578, 1469-1471.

遷移状態データベース Transition State Data Bank

検索トップ ユーザ設定 使い方 ログアウト

DEVELOPMENT VERSION CURRENT

Reaction Directory / Product Directory / Product name / Structure Search

Input MDL file / Search Result / Display Infos

Inputted structure

Search result
30 results

1
Product name: Unknown
Reaction name: Benzilic acid rearrangement
Skeleton name: 2,2a,3,4,5a,6,6a,9,10,10a,10b,10c-dodecahydro-1H-5-oxa-acenanthrylene

Same reactions | Reaction detail

Step1

2
Product name: Unknown
Reaction name: Benzilic acid rearrangement
Skeleton name: 2,2a,3,4,5a,6,6a,9,10,10a,10b,10c-dodecahydro-1H-5-oxa-acenanthrylene

Same reactions | Reaction detail

Step1

3
Product name: 1-(cyclohex-3-enyl)ethanone
Reaction name: Claisen rearrangement
Skeleton name: 1-(cyclohex-3-enyl)ethanone

Same reactions | Reaction detail

Step1

...

30
Product name: chloroniumdimethyl(3-(4-methylcyclohex-3-enyl)but-3-enyloxy)aluminate
Reaction name: Prins reaction
Skeleton name: but-3-en-1-ol

Same reactions | Reaction detail

Step1

これより題目毎の解説

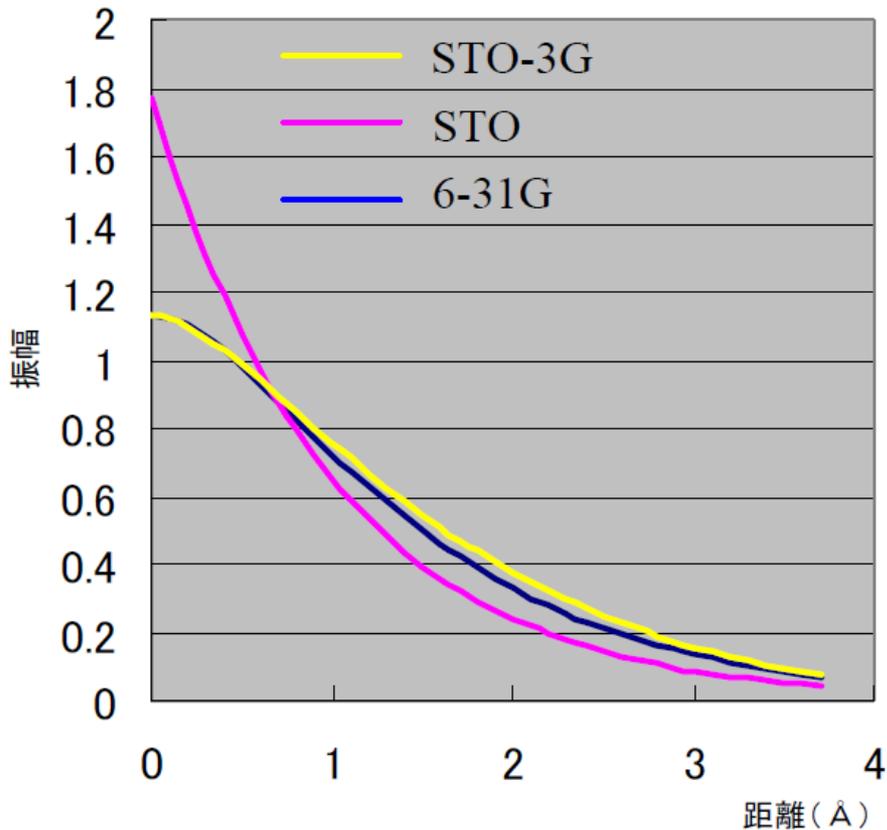
ハートリー・フォック法および密度汎関数計算法による電子状態計算

- ハートリーフォック法(前述)
 - 理論的に精緻だが、電子相関が一部入らない
 - 電子相関を考慮するには最低MP2レベルの計算が必要になり、汎用デスクトップマシン
 - 密度汎関数計算(DFT)法
 - 交換相関汎関数による電子相関が考慮されるが、汎関数が極めて職人的に作られている。
 - 計算が速く結果もそこそこ合うため、実用的には良く使われている
- ※有機分子に対する計算はB3LYPという交換項をHFとDFTをハイブリッドした計算が常用されている。

代表的な基底関数

- STO-3G基底
$$\psi_s(\zeta) = 0.154329 * \exp(-2.22766 * \zeta ** r^2) + 0.535328 * \exp(-0.405771 * \zeta ** r^2) + 0.444635 * \exp(-0.109818 * \zeta ** r^2)$$
- 6-31G基底
内殻: STO-6G
原子価軌道: STO-3G+1G
- LANL2DZ 基底
第一周期の元素: Dunning/FujinagaのD95
Na-Bi : Los Alamos ECP+DZ
- 分極関数(Polarization Functions, *やd,fで表される)
- 広がった関数(Diffuse Functions, +で表される)

基底関数について



6-31G基底は、内殻の軌道はSTO-6Gで記述し、原子価軌道については3つのGaussian関数の線形結合で作る軌道と、1つのGaussian関数の軌道である。

$$y_{1s1} = 0.0334946 \exp(-18.7311 * r^2) + 0.234727 \exp(-2.82539 * r^2) + 0.813757 \exp(-0.640122 * r^2)$$

$$y_{1s2} = \exp(-0.161278 * r^2)$$

例えば水素原子の場合、以下の重ね合わせにより分子軌道が表現される。

$$\psi = 0.42743 y_{1s1} + 0.66545 y_{1s2}$$

左図に示すように、得られた軌道は、STO-3Gに比べ、水素原子の厳密解STOに対する波動関数の値が改善されていることが分かる。

この波動関数により与えられるエネルギーは、-0.49823Hartreeと計算される。これは実測値の99.6%で、十分に正確な値である。

水素原子の1S軌道とSTO-3G、6-31G基底の比較

基底関数の種類、決め方、指定方法

- 基底関数の種類

Gauss基底の組みあわせで色々とある

(ex) 3-21G, 6-31G, etc.

- 基底関数の決め方

アニオンにはdiffuse関数を加える、etc.

- 基底関数の指定方法

EMSL Basis Set Exchange

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>

He原子のエネルギー

(実測値と計算値の比較)

実測(Hartree)	変分法	RHF/6-31g*	MP2/6-31g*	casscf(2,6) /cc-pVQZ	CISD/cc- pVQZ
-2.90372	-2.84766	-2.85516	-2.86636	-2.87997	-2.89699
実測との差(eV)	1.525	1.321	1.016	0.646	0.183
再現性(%)	98.1	98.3	98.7	99.2	99.8

実験結果から、電子は粒子の交換について反対称であることが知られている。また、電子はスピンを有しており、このことを考慮した波動関数を考える必要がある。この条件を満たす1つの波動関数としてHartree-Fock積があげられる。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(1)\overline{\varphi_2(2)} - \overline{\varphi_1(2)}\varphi_2(1))$$

計算の種類とその表記法

最適化	エネルギー	表記
RHF/3-21G	RHF/3-21G	RHF/3-21G//RHF/3-21G
RHF/6-31G	RHF/6-31G*	RHF/6-31G*//RHF/6-31G
RHF/6-31+G	MP2/6-31+G**	MP2/6-31+G**//RHF/6-31+G
MP2/6-31G	CISD/6-31G**	CISD/6-31G**//MP2/6-31G

分子が大きい場合には、低い基底関数しか用いることができないことがある。このような場合、最適化された構造を用いて、より大きい基底関数、電子相関を考慮したエネルギー計算を行い、エネルギーの補正を行うことがある。

初期構造の指定方法、Z-matrix、ダミー原子、凍結、対称性の考慮

- 初期構造の指定方法

- これがダメなら収束しない or 計算時間がかかりすぎる上に計算した物理量もおかしい
- NISTのDB、論文検索(Scifinderなど)、分子力場計算やpoorな基底関数による事前最適化(Viewerに付属である場合が多い)、骨格のみの最適化(末端はプロトン置換するとか) etc.
- Z-matrixかcoordinate座標を用いる

- Z-matrix

結合長(Å)、結合角(°)、二面角(°)の3つで各原子の位置を特定する方法だが、GUIがあればx,y,z座標が普通

- ダミー原子、凍結、対称性の考慮

\$STATPTのIFREEZや、\$ZMATのIFZMAT, FVALUEを使う

構造最適化の手順、収束テクニック、リスタート

- 骨格以外をプロトン化してまず計算
- 基底関数をpoorにするなどしてまず計算
- 分子力場計算や半経験的にまず計算
- 収束過程は出力ファイルのNSERCHをチェック
 - 適切にエネルギー値が減少しているか
 - \$STATPTで調整 (OPTTOL, NSTEPなど)
- リスタート
 - datファイルの\$VEC - \$ENDを入力ファイルの\$DATA - \$END以下にコピーし、入力ファイルのGUESS=MOREADとすることで計算途中の構造、分子軌道係数などを再利用してリスタート
 - ※ bashのシェルスクリプトが欲しい方は差し上げます
 - IREST

基準振動解析の手順、遷移状態探索、熱力学的諸量計算

- エネルギー二次微分に関係する物理量
 - RUNTYP=HESSIANで振動数解析が可能
 - 最適化済の構造で行わないと変な値が出る

- 遷移状態探索

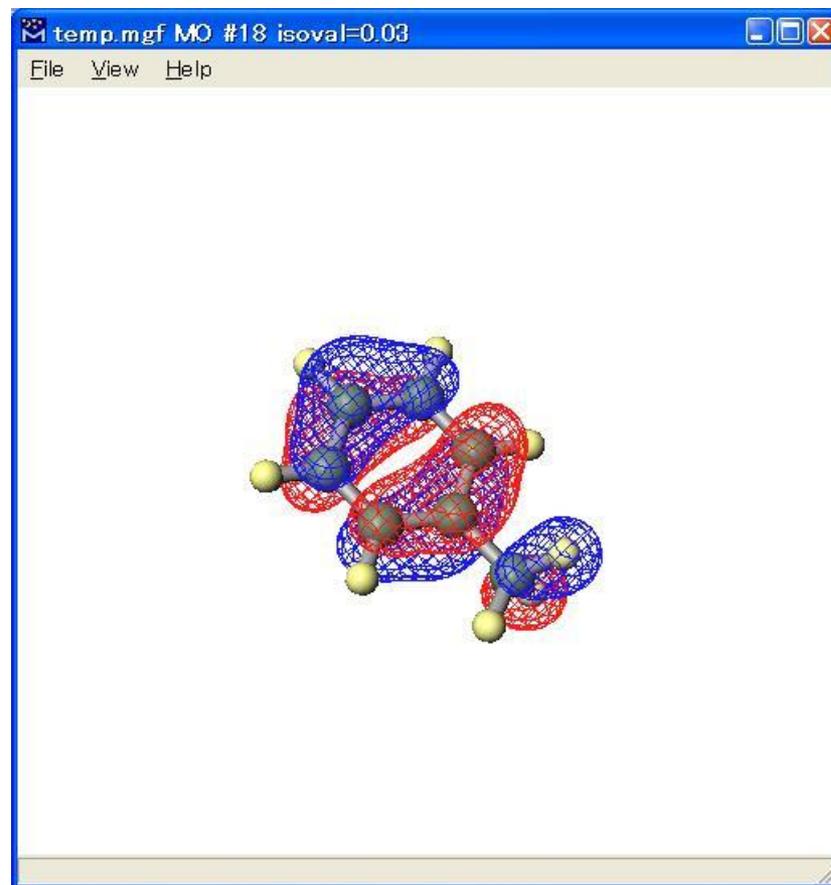
- RUNTYP=SADPOINT, \$STATPTを参照

構造が正しいかを確認するため、至った遷移状態構造で Freqして固有値に負の値が1つ出ていれば第一遷移状態にあると分かり、GUIで反応の方向を確認できる。その後、product/reactantに正しく戻るかをさらにチェックするために IRCを用いる

- 熱力学諸量は、HESSIANの計算の最後に出てくる

分子軌道から分かること、HOMO/LUMO

- 各軌道係数に対応する各軌道エネルギー値で一番マイナスが小さいのがHOMO、一番プラスが小さいのがLUMOということになる。このフロンティア軌道が反応性の中心となり、GUIで反応性を確認するのが望ましい



静電ポテンシャル電荷、密度行列解析

- \$ELPOT IEPOT=1 \$END

量子化学計算のアウトプットから得られる各原子の点電荷として最適な値が得られる

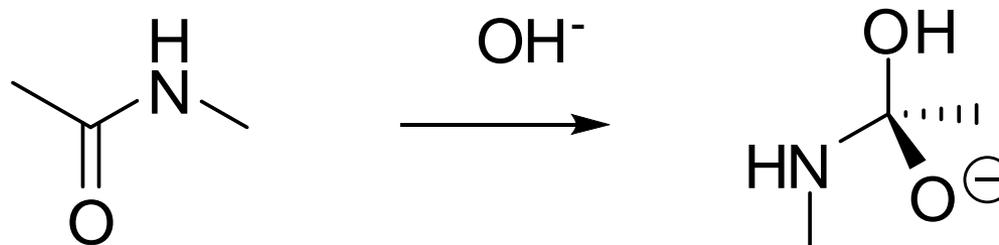
- 密度行列

- SCFのプロセスの中で使われる。初期密度行列はHuckelなどの方法で決定する。
- Mulliken電荷などの計算のベースになる。

Counterpoise補正を用いた相互作用エネルギー計算

- \$MOROKM - \$ENDにBSSEが使える。
 - ※ GaussianのようにCounterpoiseキーワードを普通の計算に適用できないようである
- BSSE (Basis Set Superposition Error)補正が主目的
結合エネルギー過大評価の補正
- Size-consistencyが重要になる
 - 水の二量体を考えると、2つの水分子が離れていき、水分子間の距離が無限大になると2つ水分子間に相互作用がなくなり以下成立
$$E[(H_2O)_{2\infty}] = 2E[H_2O]$$
 - 摂動法やクラスター展開法は、MP2法やCCSD法以外の次数のものでもsize-consistentだが、CISD法のような途中で展開を打ち切った配置間相互作用法はsize-consistentではない。

基底関数重なり誤差 (BSSE)



四面体中間体生成に伴う安定化エネルギーの基底関数依存性

	RHF/3-21G	RHF/6-31+G(d)	B3LYP/6-31+G(d)	B3LYP/D95v+(d,p)
OH ⁻	-74.86863	-75.37642	-75.79668	-75.82165
NAA	-245.62519	-247.00968	-248.53367	-248.58035
TD	-320.5926	-322.41963	-324.36388	-324.43594
ΔE	-62	-21	-21	-21.3
Counterpoise	-320.51731	-322.41511	-324.35743	-324.42986
ΔE(Counterpoise)	-14.7	-18.2	-17	-17.5
BSSE	-47.2	-2.8	-4	-3.8

励起状態計算とは

- 入力例

CITYP=CIS, GUGAなど

exam05/14/19.inp

- 基底状態ではない化合物の物性を計算する
- CIS以外は、TD(-DFT, -HF)など etc.

(ex) \$CONTRL TDDFT=EXCITE \$END

\$TDDFT NSTATE=20 MAXVEC=100 \$END

Tinkerとの連携によるQM/MM計算、フラグメント分子軌道法

- QM/MM : Linux版はコンパイルの方法が少し異なる
 - 下記サイトの下部からTinkerの一部コードとパラメータを取得して案内に従う
<http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/download.html>
 - compallのset TINKER=trueに変更してコンパイル&リンク
 - Tinker自体はインストール不要
- フラグメント分子軌道法
 - 並列化効率が高く全電子タンパクの計算も日中に終わる
 - PIEDA / PIOなどによりアミノ酸残基間の相互作用が詳細に解析できる

GAMESSとGaussianの違い

- GAMESSは無償でサイトライセンスが有効になる
- GAMESS特有の機能がある
 - フラグメント分子軌道法、Elongation法、VSCF(非調和振動計算)、DRC(第一原理分子動力学法)など
 - ※ Gaussian特有の機能もある
- Checkpoint fileがGAMESSにはない
 - 計算のリスタートにシェルスクリプトが必要
- Gaussianの方が計算が速い
 - アルゴリズムチューニングによる高速化がなされている
 - 弊社のXA-SSE-QM / XA-CUDA-QMを使えばRHFはGaussian並またはそれ以上の高速化が可能になります

マルチコア活用、メモリ活用によるディスクI/O 改善などHPC手法の重要性

- 計算すればわかるが、量子化学計算は時間がかかるので、時間を減らすため&今まで難しかった計算を可能にするために各種テクニックが存在する
 - OpenMPによるノード内並列計算(共有メモリ型)
 - メモリを増やすとサイズが小さければERIが全部のって圧倒的に高速になる
 - HDDをSSDにすることでディスクI/Oを高速化する

GAMESSでエラーのときは

- Raw outputの最後のエラーメッセージを見る
- わからなければgoogle group(英語)やGAMESSドキュメントを検索
- それでも解決できなければ講師に聞いてください rkoga@x-ability.jp

GAMESSとWinmostarを使った 計算の実際

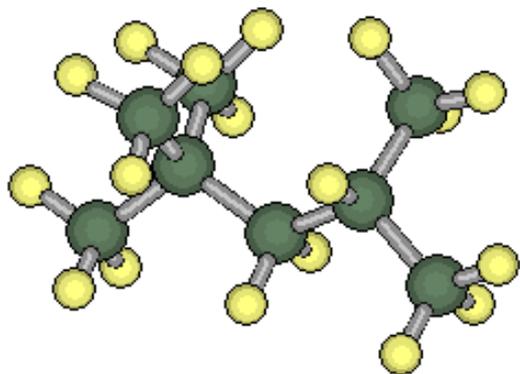
実習の前に

- GAMESSは無料でサイトライセンスが有効になりますが、メールアドレスの登録が本来必要ですので、今後使われるのであればGAMESSのサイトでご登録をお願いします。

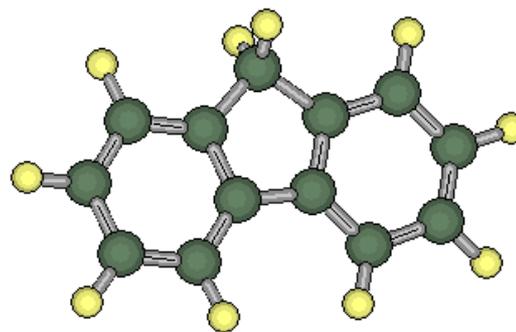
<http://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/>

- Winmostarでリモートログインしていただきます。

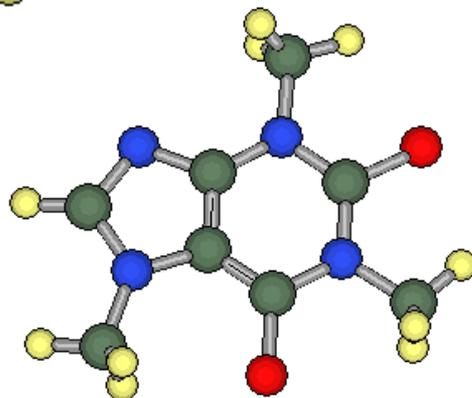
モデリング実習



iso-octane



fluorene



caffeine

シングルポイントエネルギー計算

- RUNTYP=SURFACEとSURFキーワードを併用
 - ※PC-GAMESS(FireFly)の例を修正
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/dlcscan.html>
- Butadineの1,2結合を0.01 Å ずつ伸ばしながらRHFを行います
 - ※ 最大同時に2変数を動かすことが可能です

構造最適化 (QM/MM含む)

- RUNTYP=Optimize
- QM Optはスチレンで実習します
- QM/MM Optはエチレンで実習します

TNCG -- Normal Termination due to SmallGrad

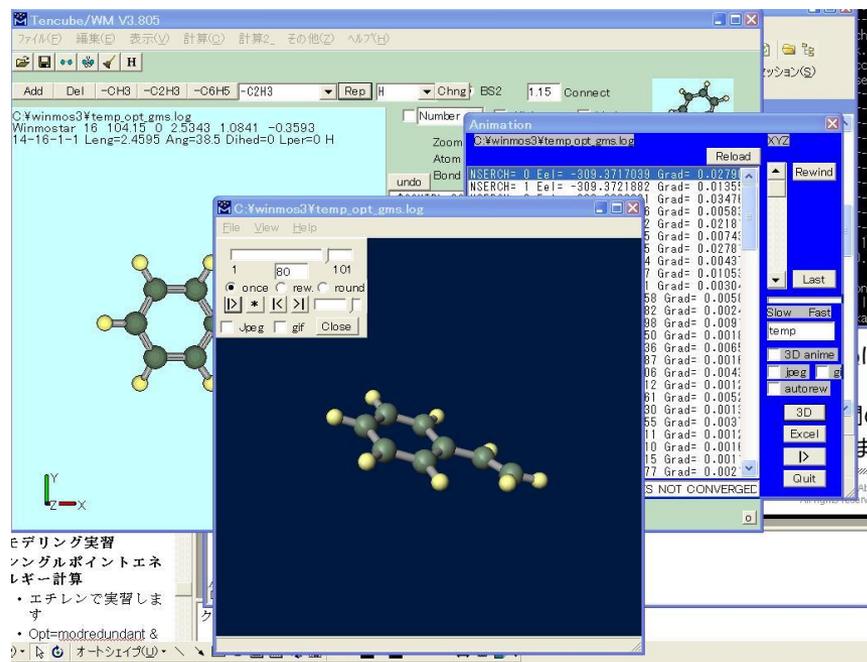
MM Energy (kcal/mol) : 8.2680467843

MM RMS Gradient : 0.0000287620

MM Gradient Norm : 0.0000862859

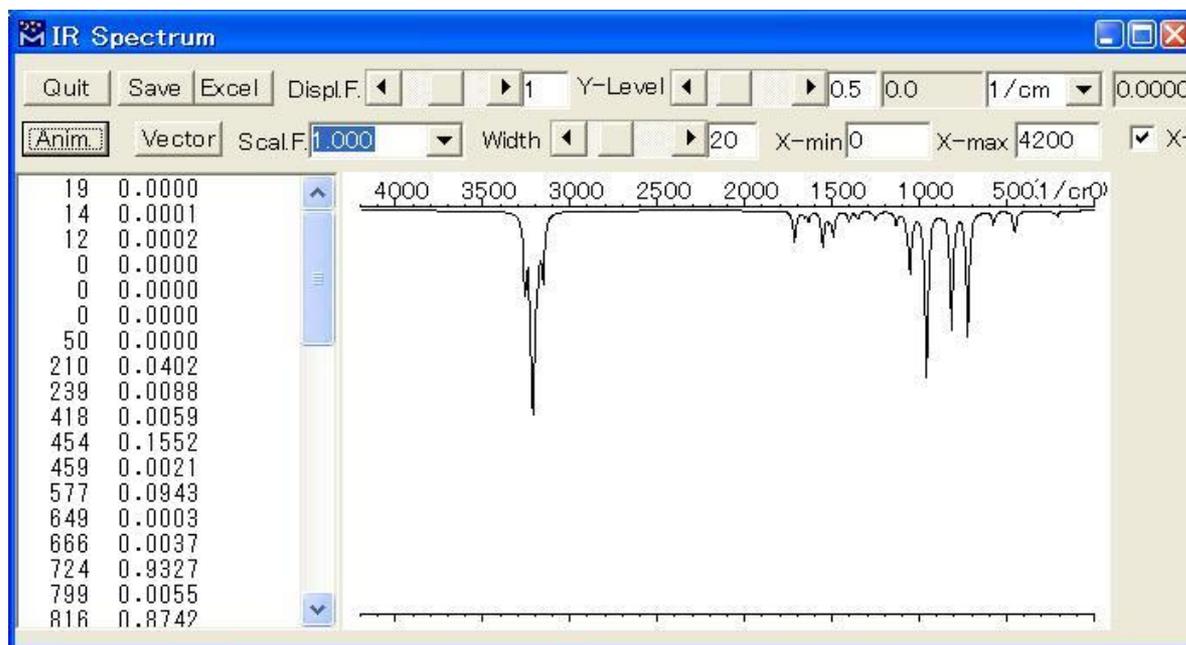
QM+MM Energy (Hartree)

: -77.0607382765



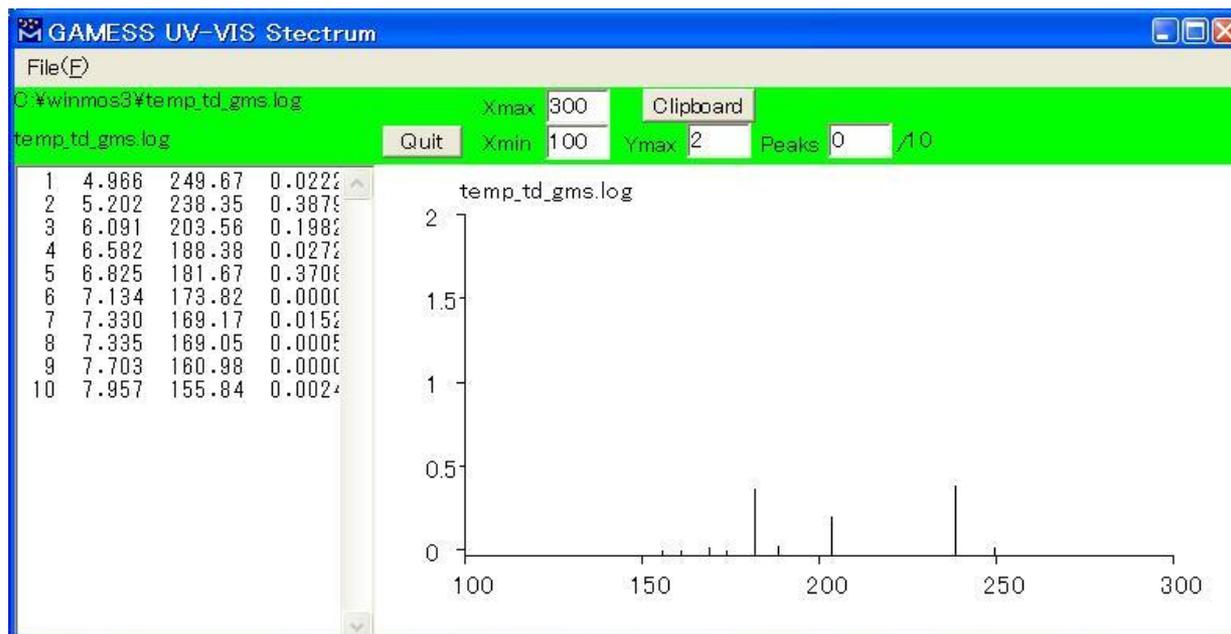
振動数計算、赤外吸収スペクトル

- RUNTYP=Hessian
- スチレンで実習します
- exam17/18/21/27/36/42/43.inp



紫外・可視吸収スペクトル、励起状態計算(TDDFT)

- \$CONTRL TDDFT=EXCITE \$END, \$TDDFT - \$END
- スチレンで実習します
- exam39/41.inp



NMRスペクトル

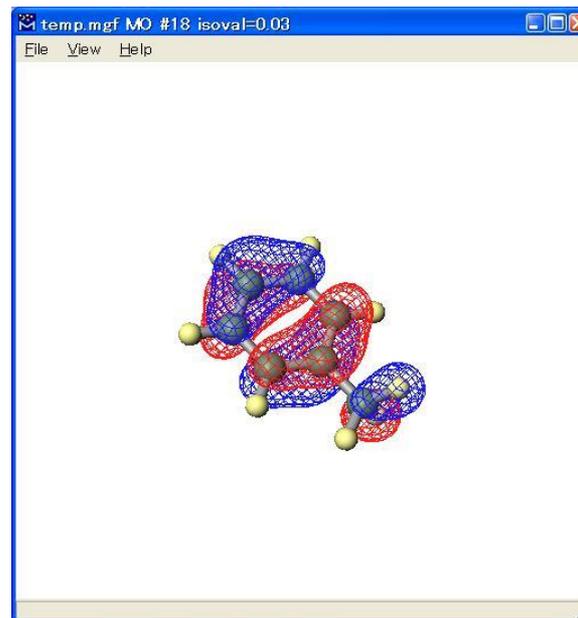
- Gaussianに比べて非常に時間がかかるのであまりGAMESSでの計算は推奨しません
- examなし

フラグメント分子軌道法

- exam37.inpで実習します
- 最小タンパクChignolinを扱ったFMOのデモを行います(時間がかかるため説明のみ)。
- インフォメーション
 - GAMESS(US)とAbinit-mpに実装されています
 - 並列化効率が高いです
 - PIEDAで各フラグメント間の相互作用の内訳が見れます
 - 製薬分野で注目されています

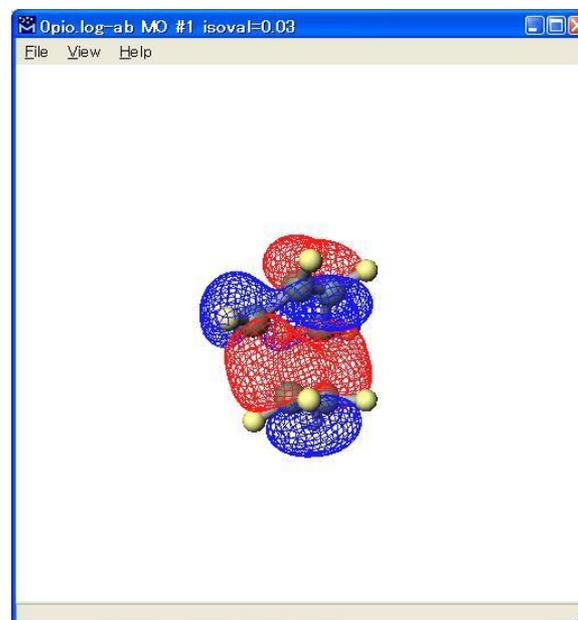
分子軌道表示、PIO

- 分子軌道表示
スチレンのHOMO



- エチレンーブタジエン系
– PIO研究会のホームページ
を参照のこと

<http://www.rsi.co.jp/kagaku/cs/pio/usage.html#visual>



実習・実演

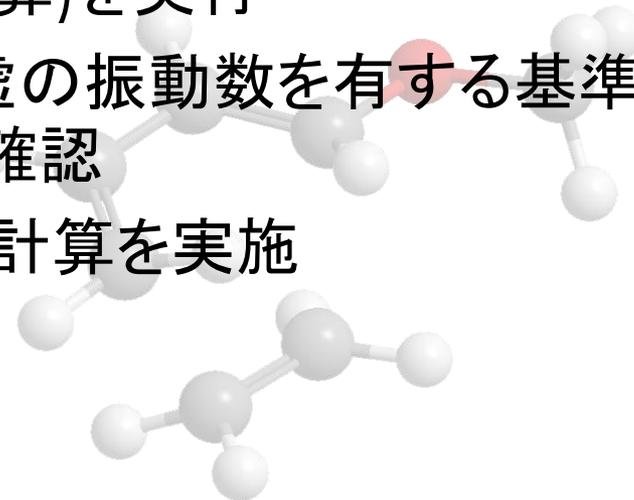
質問に応じた入力ファイルの作
成、解析

他、質問回答

閉会・ご退出

遷移状態探索の方法

- 1. TSに近い初期構造を入力
 - 類似構造・反応のTS構造があれば、**反応部位の距離・角度等を保ったまま**構造を作成。
 - 無い場合は、反応物もしくは生成物を基に、ミニマムエネルギーパス計算()を実行。 ⇒ TSに近い構造を探索
- 2. TS計算(SADDLE計算)を実行
- 3. 振動解析を行い、虚の振動数を有する基準振動が唯一であることを確認
- 4. (必要に応じて)IRC計算を実施



TS計算(SADDLE計算)

! Search for TS HF/STO-3G

```
$CTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=SADPOINT COORD=ZMTMPC  
MAXIT=200 NZVAR=0 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=600000 MEMORY=10000000 $END
```

```
$STATPT NSTEP=1200 OPTTOL=0.0001 PROJCT=.FALSE.
```

```
HESS=CALC $END
```

```
$BASIS NGAUSS=3 GBASIS=STO $END
```

```
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
```

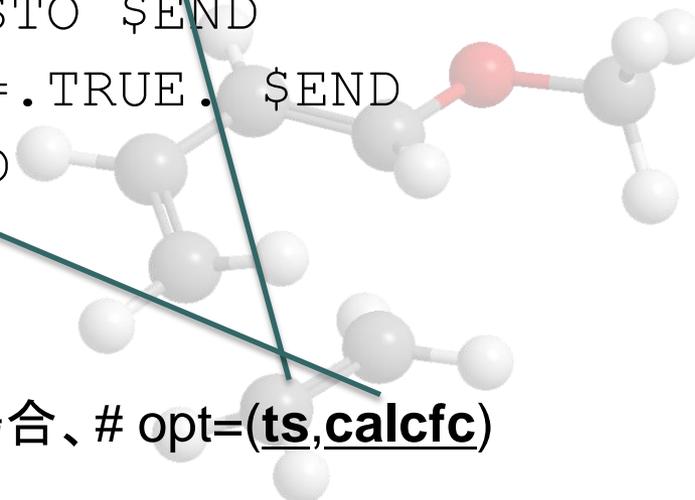
```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$DATA
```

(略)

```
$END
```

Gaussianの場合、# opt=(ts,calcfc)

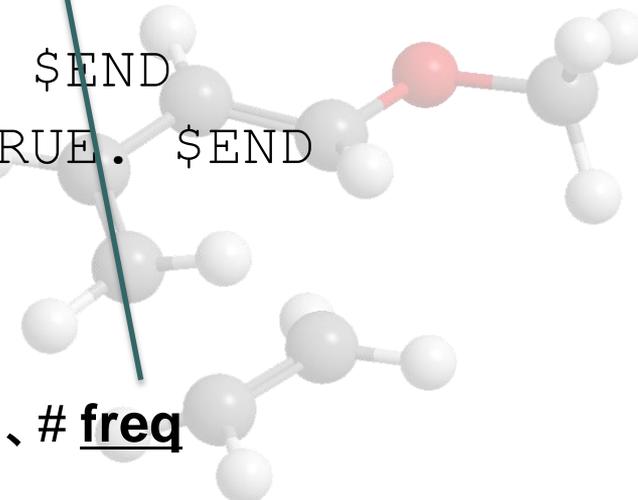


振動解析

! Freq of TS HF/STO-3G

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYP=HESSIAN COORD=ZMTMPC  
MAXIT=200 NZVAR=0 $END  
$SYSTEM TIMLIM=600000 MEMORY=10000000 $END  
$STATPT NSTEP=1200 OPTTOL=0.0001 PROJCT=.FALSE.  
HESS=CALC $END  
$BASIS NGAUSS=3 GBASIS=STO $END  
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END  
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

Gaussianの場合、# freq



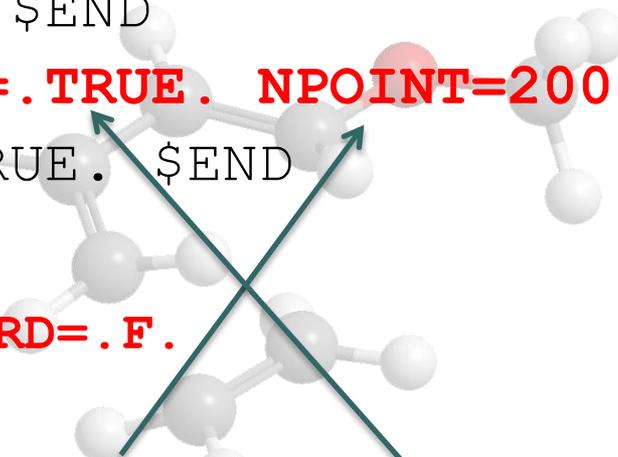
IRC (Forward, Reverse)

! IRC from TS HF/STO-3G

```

$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYPE=IRC COORD=ZMTMPC
  MAXIT=200 NZVAR=0 $END
$SYSTEM TIMLIM=600000 MEMORY=10000000 $END
$STATPT NSTEP=1200 OPTTOL=0.0001 PROJCT=.FALSE.
  HESS=CALC $END
$BASIS NGAUSS=3 GBASIS=STO $END
$IRC SADDLE=.TRUE. FORWARD=.TRUE. NPOINT=200 $END
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
$GUESS GUESS=HUCKEL $END

```



※ REVERSEを計算する場合は、**FORWARD=.F.**

Gaussianの場合、# irc=(calcfc,maxpoints=200,Forward)

ミニмумエネルギーパス計算 (入力ファイルの作成が大変、 **WinMostar**の使用を推奨)

! MEP for TS HF/STO-3G

```
$CONTRL SCFTYP=RHF RUNTYPE=RSURFACE COORD=ZMTMPC MAXIT=200  
NZVAR=87 $END
```

```
$SYSTEM TIMLIM=600000 MEMORY=10000000 $END
```

```
$STATPT NSTEP=200 OPTTOL=0.0001 IFREEZ(1)=37 $END
```

```
$BASIS NGAUSS=3 GBASIS=STO $END
```

```
$SCF DIRSCF=.TRUE. DAMP=.TRUE. $END
```

```
$GUESS GUESS=HUCKEL $END
```

```
$SURF NDISP1=8 DISP1=0.15 VECT1(37)=1 ORIG1=1.6 $END
```

IFREEZ(1)=n : 固定する構造定数(上の例では37番目: 距離)

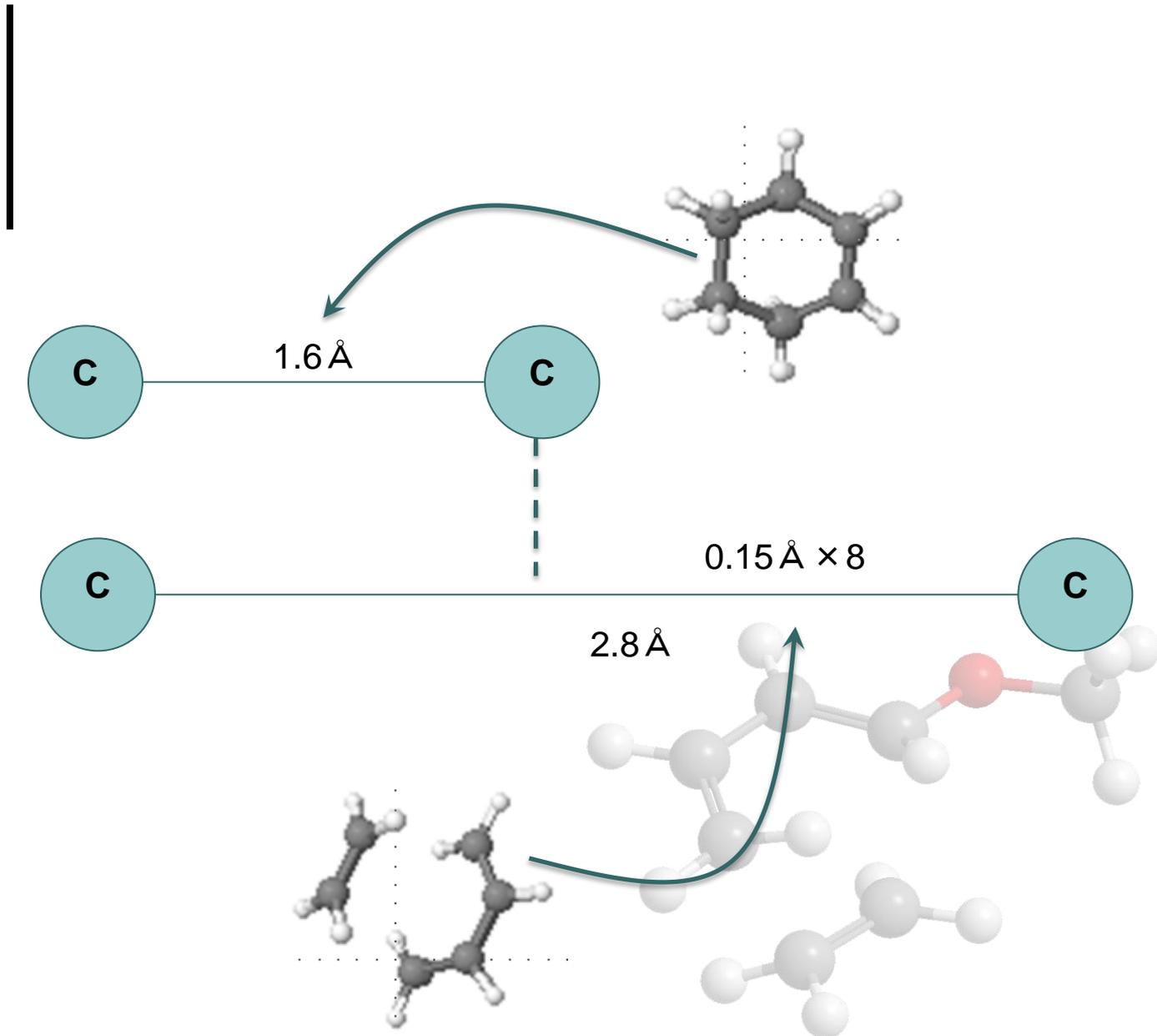
NDISP1=n : 計算する点数(上の例では8点)

DISP1=n : 変化させる構造定数の大きさ(距離(Å) or 角度(°) or 二面角(°))

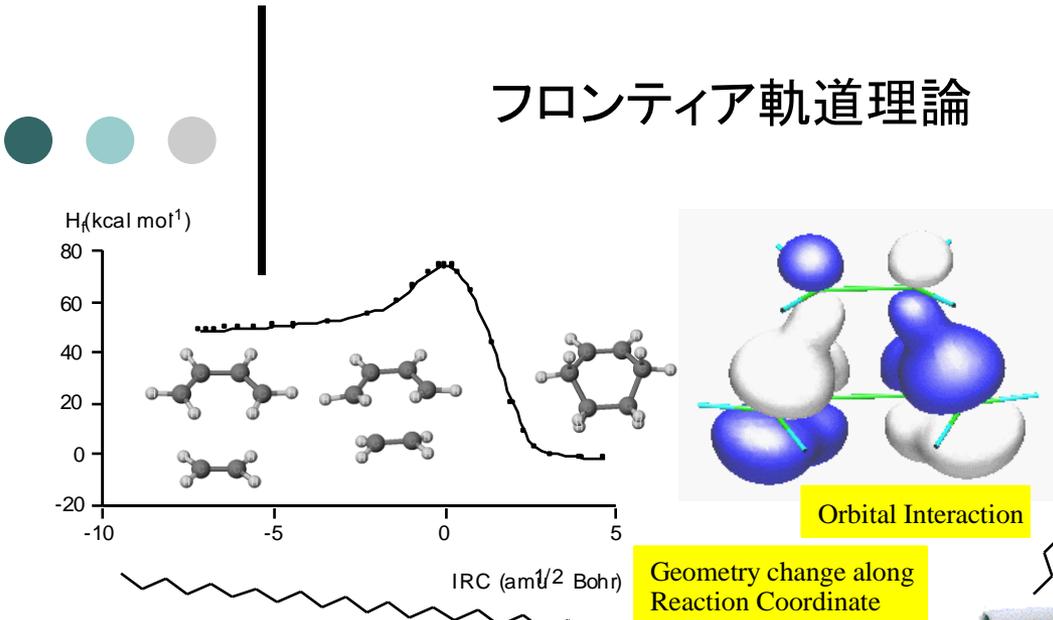
ORIG1=0: 初期値(上の例では、1.6Åからスタート)

VECT1(n)=1 : 固定する構造定数(IFREEZEで指定したもの)





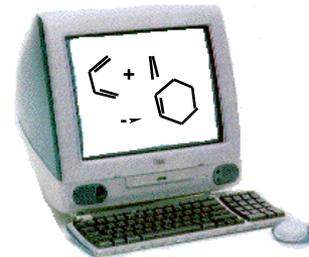
フロンティア軌道理論



Geometry change along Reaction Coordinate

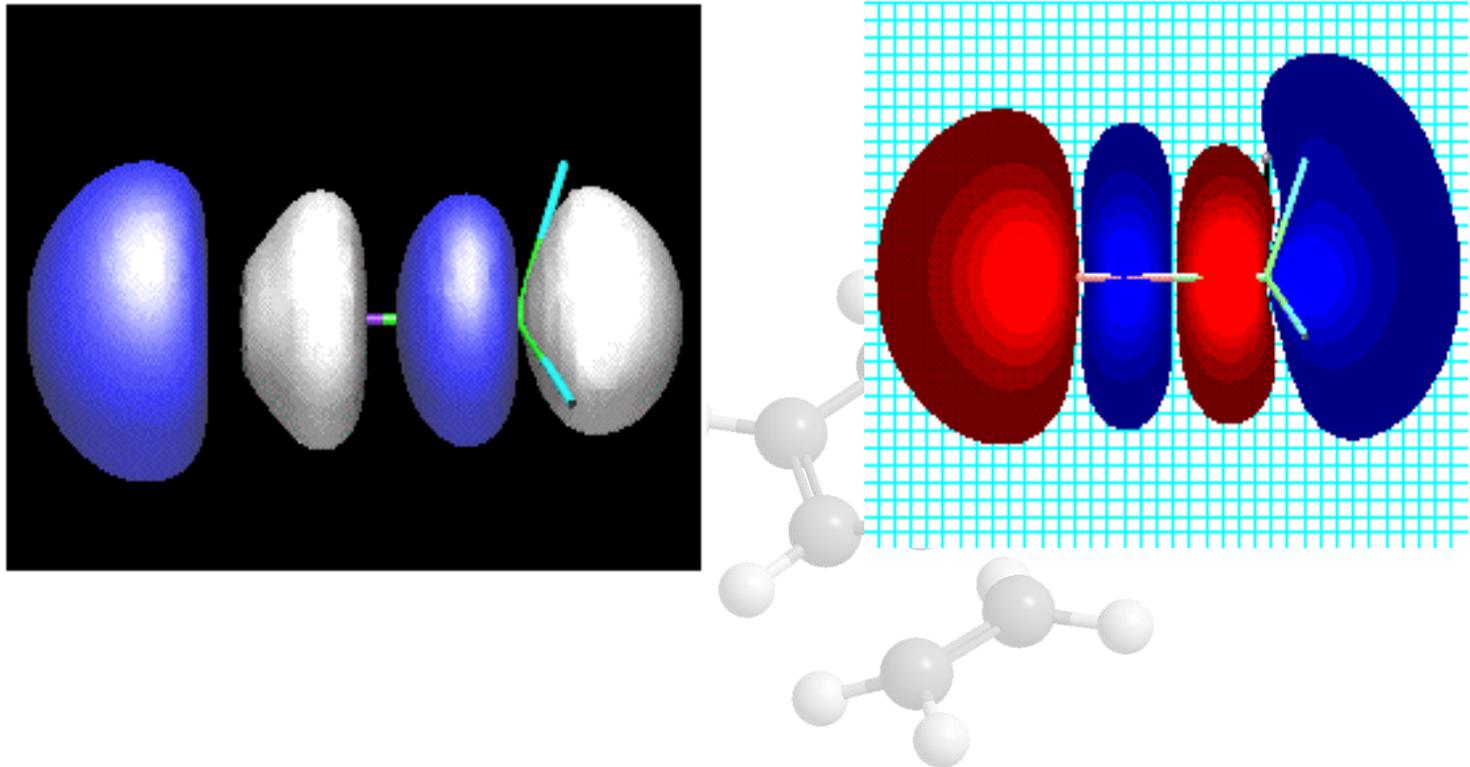
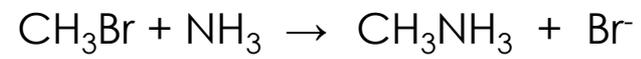
- ・実験結果の解析
- 測定値の再現
- 反応機構の詳細の決定

- ・実験結果の予測
- 合成前の物性値予測
- 反応機構や活性化エネルギーの予測

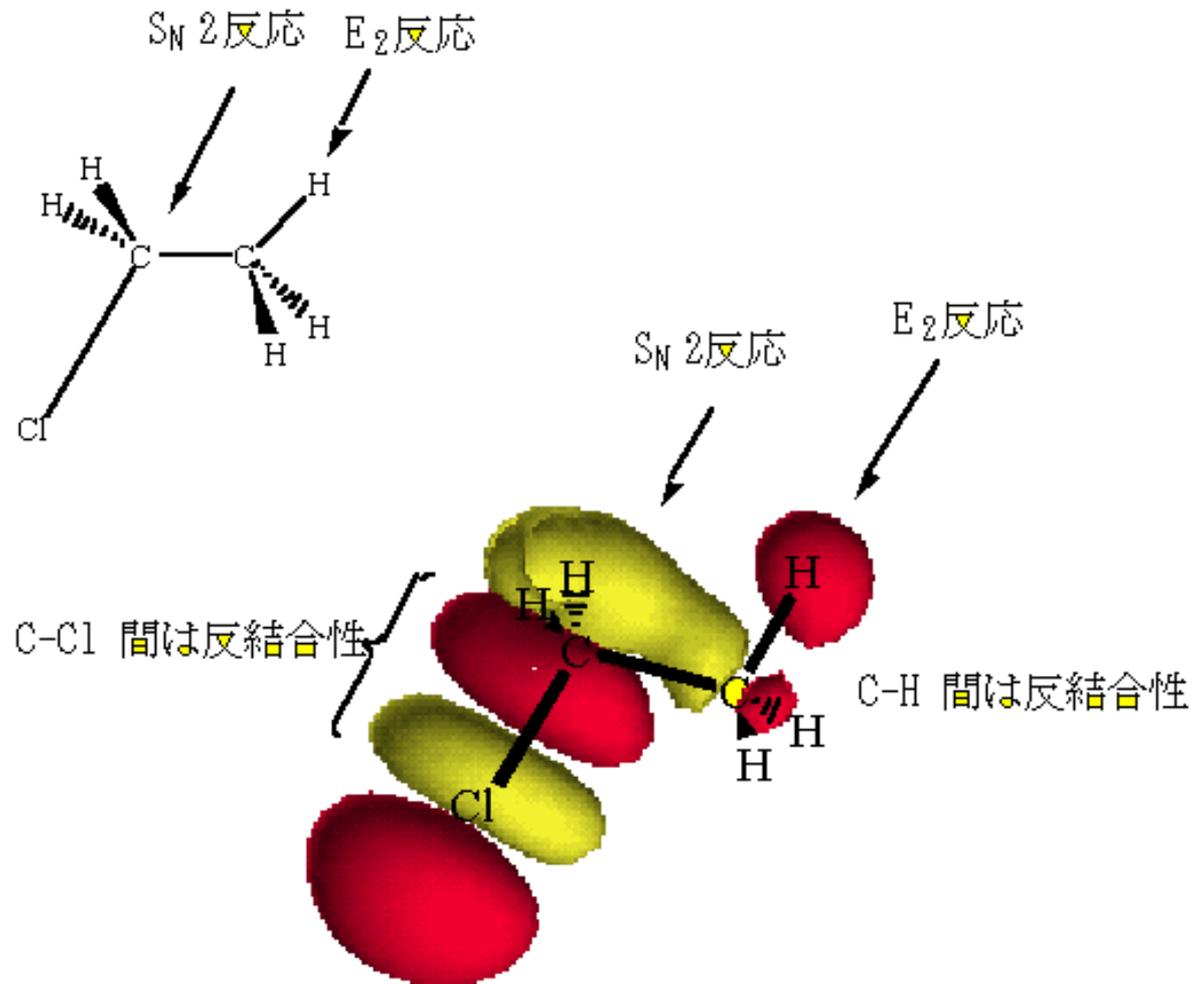


フロンティア軌道理論
(福井謙一)

CH₃Brの最低空軌道と反応性

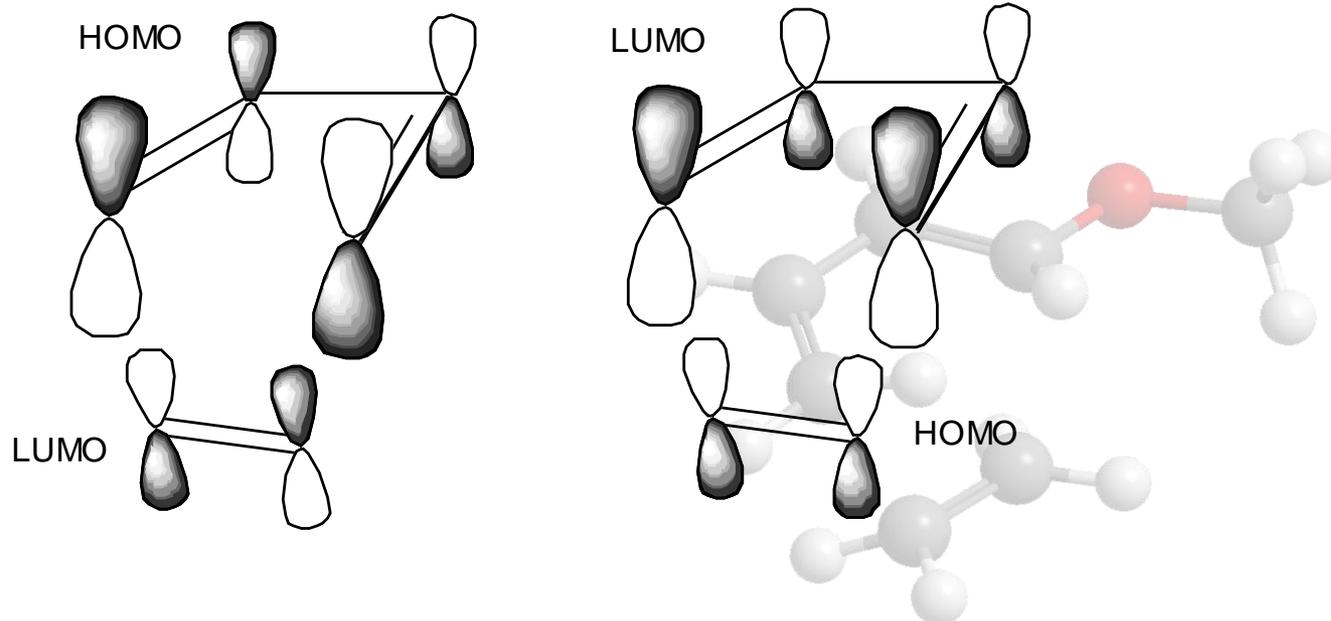
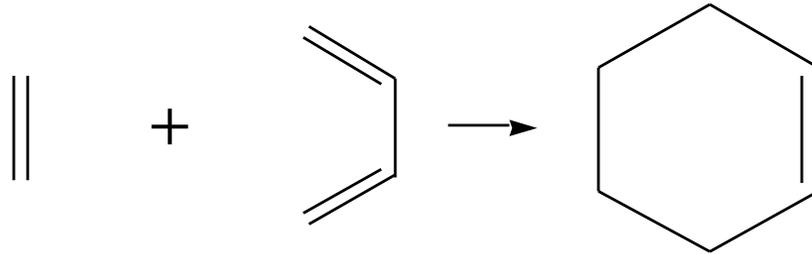


塩化エチルの反応性



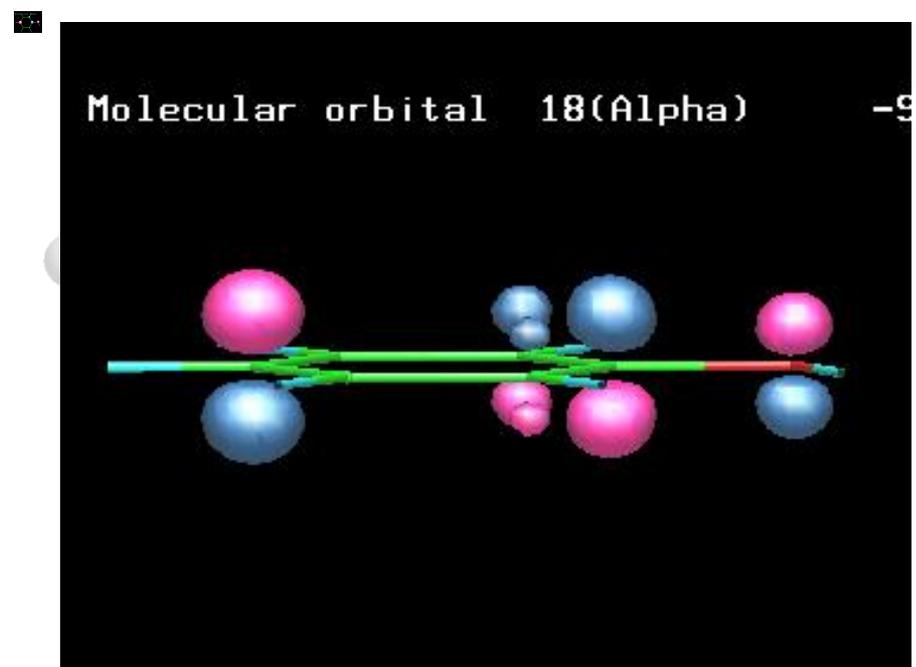
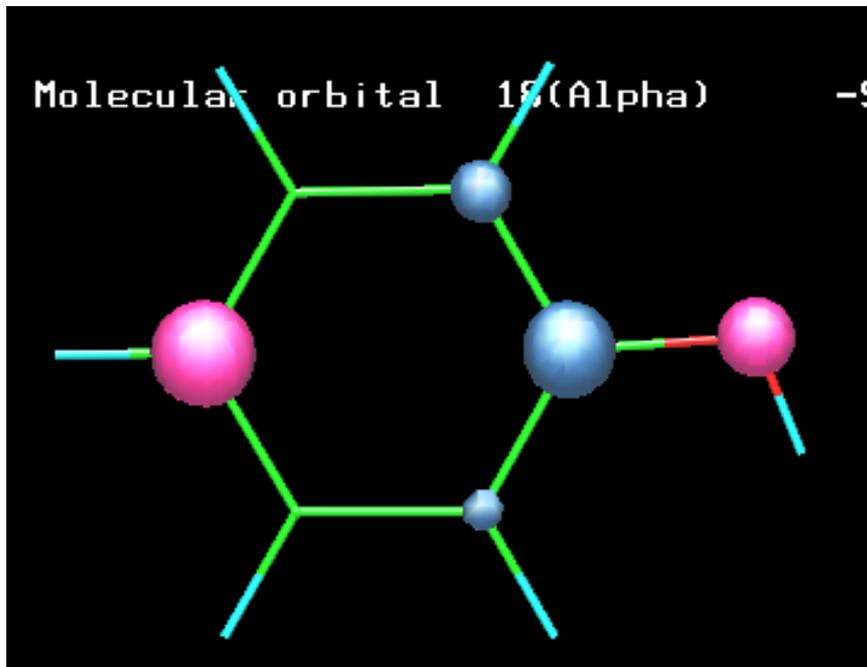
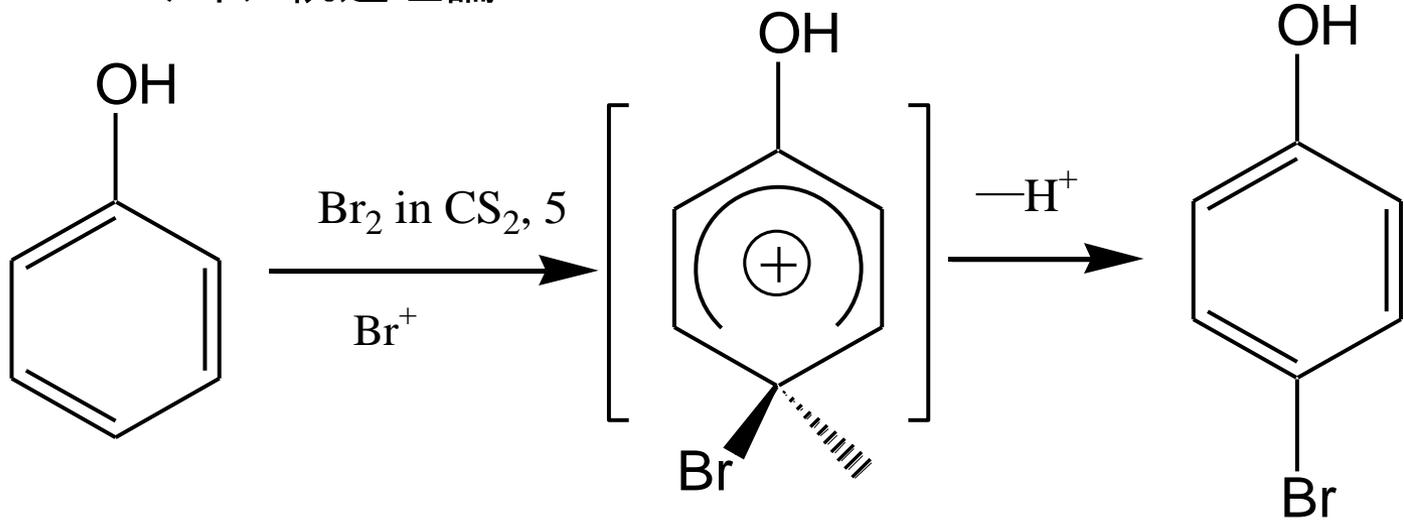
Diels-Alder反応

エチレンとブタジエンの軌道相互作用



Diels-Alder反応におけるエチレンとブタジエンの位相の関係

フロンティア軌道理論



○ 詳細な反応解析

- 原因の追及。仮説の検証。次の一手のための知見が得られる。
- 実験にとって重要な『実験からでは得られない知見』

○ 『できない』ことの証明

- 実験: 「この経路では不可能」⇒「条件を精査すれば可能では？」
- 計算: 「この経路では理論的に不可能」という解

