

NTChem基本操作実習

2014/9/3 第2回NTChemワークショップ
(公開ソフト講習会 第6回「NTChem」)
(独)理化学研究所 計算科学研究機構
量子系分子科学研究チーム
河東田 道夫



本日の実習(前半)の概要

- ntprepを用いたNTChem入力データ準備実習
- NTChemジョブ実行実習
- NTChem実行結果出力データの解説
- 静電ポテンシャル、分子軌道の可視化実習
- 入力ファイル・ジョブスクリプトの基本構造の解説
- NTChemのプログラム構成の解説

- NTChem概要
 - 一から設計・開発を行った新しい国産分子科学計算ソフトウェア
 - 既存ソフトウェアの持つ多くの機能をカバーしつつ、他のプログラムで利用することのできない多くの量子化学計算法を含む
 - 数千原子分子系に対する第一原理電子状態計算や数百原子分子系の化学反応過程追跡計算を実現するための分子科学理論が実装
 - 京コンピュータなどのマルチコア超並列クラスタ計算システムの性能を引き出すことが可能な並列アルゴリズムが実装

- NTChem利用方法
 - NTChemが導入されている計算機センターのユーザとして利用
 - 開発代表者に使用許可を得て、利用者の計算機環境にNTChemコンパイル済み実行ファイルを導入して利用
- NTChem公開先(2014年9月現在)
 - スーパーコンピュータ「京」
 - 自然科学研究機構 分子科学研究所 計算科学研究センター (RCCS)
 - 公益財団法人 計算科学振興財団 (FOCUS) スパコンシステム
 - 最新版(バージョン4.0)を公開

- 開発者連絡先
 - 開発代表者: 中嶋 隆人(nakajima@riken.jp)
- NTChem web page [“NTChem”で検索]
 - http://labs.aics.riken.jp/nakajimat_top/ntchem_j.html
 - マニュアル・チュートリアルをダウンロード可能
 - 本講習会ではWeb接続不可のため、演習用端末にマニュアル・チュートリアルを用意
- NTChemユーザーメーリングリスト
 - ntchem@googlegroups.com
 - メーリングリストへの登録は開発代表者への連絡が必要

- 大きく分けて2通りの方法がある

1. 補助プログラム ntprep を利用

インタラクティブなインプット作成補助プログラム
初心者でも利用可能
可能な計算・条件は限られる

2. インプットファイル・スクリプトファイルを直接記述

内部処理を理解することで高度な使い方が可能
NTChemのプログラム構造の理解が必要
ntprepの出力を修正する方法を推奨

本講習会では基本的な使い方と、応用に必要な基礎知識を演習 & 解説

NTChemジョブ実行作業の流れ



1. 分子座標ファイル (XMOI xyz形式)を用意

h2o.xyz

3			
H2O test	...原子数		
O .000000 .000000 .114079	...コメント		
H .000000 .780362 -.456316			
H .000000 -.780362 -.456316			

(単位はÅ)

2. ntprepを実行

対話形式で計算条件設定
(ジョブ名\${job}を指定)

>> ntprep <↵

3. ジョブ投入

生成されたスクリプトファイル(\${job}.bash)を
ジョブキューイングシステムに投入

4. 計算完了

計算結果はジョブキューイングシステムの標準出力にアウトプット
収束した分子軌道が\${job}.conv.MOとしてジョブ投入元ディレクトリにコピー

7

ntprepが行うこと



インプットファイル生成

基本インプット
初期MO生成用インプット
その他インプット



スクリプトファイル生成

ジョブ投入スクリプト
補助スクリプト

ntprepで出来ることに限れば、これらのファイルの存在を意識する必要はない
応用的な使い方のためには、何故複数のインプット・スクリプトが出来るかを
理解して、必要な部分を編集する必要がある

NTChemの詳細構造を知れば、さらに高度な使い方も可能

8

・一点計算

- エネルギー計算

SCF, SOSCF (HF/DFT)

MP2

Coupled Cluster

- エネルギー微分計算

SCF, SOSCF (HF/DFT)

MP2

- TD-DFTによる励起スペクトル計算

- Mulliken電荷解析, Merz-Kollman静電ポテンシャル解析

・構造最適化

- 安定構造・遷移状態(TS)構造

・ab-initio MD

ntprepとNTChemのインストールディレクトリ

- 入力データ作成補助プログラム ntprep
 - インストールディレクトリ
 - 京: /opt/aics/ntchem/scripts/ntprep
 - Focus: /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep
 - 分子研RCCS ccpg: /local/apl/pg/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep
- NTChem実行モジュール
 - インストールディレクトリ
 - 京: /volume41/data/aicsapp/ntchem/ntchem2013.4.0/bin
 - Focus: /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/bin
 - 分子研RCCS ccpg: /local/apl/pg/ntchem/bin
 - インストールディレクトリ以下のサブディレクトリに実行モジュールが存在
 - シリアル版: serial
 - フラットMPI版: mpi
 - ハイブリッドMPI/OpenMP版: mpiomp

NTCHEM演習(1): NTPREPを使ってジョブを準備し実行してみる

NTChem演習(1): 概要

- ntprepを使って水分子のDFT一点計算の入力ファイルを作成し、ジョブを流してみる
 - 計算条件
 - 分子座標の指定: xmol xyz形式ファイルh2o.xyz
 - 実行タスク種別の指定: 1点計算(エネルギー計算)
 - 電子状態理論レベルの指定: DFT
 - 基底関数の選択: Def2-SVP
 - 電荷、スピン多重度の指定: 全電荷0、1重項
 - 分子軌道の型を選択: 制限型(RKS)
 - 交換・相関汎関数の指定: wB97XD汎関数
 - Fock行列Coulomb項計算方法の指定: 解析的積分計算
 - SCF計算の初期軌道の指定: NDDO法を利用
 - Mulliken電子密度解析実行の指定: 実行する
 - 静電ポテンシャル解析実行の指定: 実行する
 - 並列計算の条件指定: フラットMPI計算、2ノード使用
 - ジョブ実行時間の制限: 10分

(1) 分子座標ファイルの準備

- 計算する分子座標ファイルをxmol xyz形式のファイルとして、作業ディレクトリ上に準備

```
[ulez0003@ff02 ~]$ mkdir h2o_sp
[ulez0003@ff02 ~]$ cd h2o_sp
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ cp /home1/glez/share/training/ntprep/h2o.xyz .
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ cat h2o.xyz
3
O .0000000000 .0000000000 .0000000000
H -1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
H 1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
```

≡ 原子数
 ≡ コメント行
 ≡ 原子名 Cartesian座標 [Å単位]

(2) コマンドプロンプトからntprepを起動

[CTRL]キー+Cでntprep実行を強制終了することが可能

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep
ntprep version 4.1
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2014,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility

Enter the name of geometry file:
```

(Tips) 実行の毎に絶対パスを打ち込むのが煩わしい場合は ~/.bash_profile に "\$PATH=\$PATH:/home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts" を追加してパスを通すと良い(Focus環境の場合)

(3) 分子座標ファイルの指定

計算を実行する対象のxmol xyz形式の分子座標ファイル名を入力

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep
ntprep version 4.1
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2014,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility

Enter the name of geometry file:
h2o.xyz↵ ⇐ “h2o.xyz”をタイプ後[Enter]キーで確定
```

(4) 入力ファイルの名前の指定

出力したいNTChem入力ファイル名を入力: デフォルト値=xyzファイルの名前

```
Enter the name of input file (default=h2o):
h2o_wb97xd_sp↵ ⇐ “h2o_wb97xd_sp”をタイプ後[Enter]キーで確定

(注) デフォルト条件を指定する場合はそのまま[Enter]キーのみ押下してもOK
```

(5) 実行タスク種別の指定

1. エネルギー計算(1点計算): デフォルト
2. エネルギー勾配計算
3. 構造最適化計算
4. ab initio 分子動力学計算

Select the type of task (default=energy):

1)energy (default), 2)gradient, 3)optimize, 4)neb, 5)aimd,

1↵ ⇐ エネルギー計算を指定: "1"をタイプ後[Enter]キーで確定

(注)デフォルト条件を指定する場合はそのまま[Enter]キーのみ押下してもOK

(6) 電子状態理論レベルの指定

1. Hatree-Fock法
2. 密度汎関数(DFT)法: デフォルト
3. Møller-Plesset 2次摂動(MP2)法
4. Coupled-cluster (CC)法

Select the quantum chemistry method (default=DFT):

1)HF, 2)DFT (default), 3)MP2, 4)CC,

2↵ ⇐ DFT法を指定: "2"をタイプ後[Enter]キーで確定

(7-1) 基底関数の指定

1. 元素毎に基底関数を指定: デフォルト
2. あらかじめ準備した入力ファイルから指定 (Gaussian形式)

Select how to assign the basis set (default=element):

1)element (default), 2)card,

1↵ ⇐ 元素毎に基底関数を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(7-2) 水素の基底関数の指定

指定したい基底関数の種類の番号を選択: デフォルト=Def2-SVP

Select the basis set for H (default=Def2-SVP):

1)card, 2)3-21++G, 3)3-21G, 4)6-31++G, 5)6-31++Gs, 6)6-31++Gss, 7)6-31+Gs,
8)6-311++Gss, 9)6-311G, 10)6-311Gs, 11)6-311Gss, 12)6-31G, 13)6-31Gs,
14)6-31Gss, 15)Ahlrichs_pVDZ, 16)Ahlrichs_VDZ, 17)Ahlrichs_VTZ, 18)ANO-RCC,
19)aug-cc-pV5Z-DK, 20)aug-cc-pV5Z, 21)aug-cc-pVDZ-DK, 22)aug-cc-pVDZ,
23)aug-cc-pVQZ-DK, 24)aug-cc-pVQZ, 25)aug-cc-pVTZ-DK, 26)aug-cc-pVTZ,
27)cc-pV5Z-DK, 28)cc-pV5Z, 29)cc-pV6Z, 30)cc-pV8Z, 31)cc-pVDZ-DK, 32)cc-pVDZ,
33)cc-pVQZ-DK, 34)cc-pVQZ, 35)cc-pVTZ-DK, 36)cc-pVTZ, 37)Def2-SV_P,
38)Def2-SVP (default), 39)Def2-SVPD, 40)Def2-TZVP, 41)Def2-TZVPD,
42)Def2-TZVPP, 43)Def2-TZVPPD, 44)DZVP, 45)DZVP2, 46)LANL2DZ, 47)MINI,
48)Sadlej_pVTZ, 49)Sapporo-DZP-2012+diffuse, 50)Sapporo-DZP-2012,
51)Sapporo-QZP-2012+diffuse, 52)Sapporo-QZP-2012, 53)Sapporo-TZP-2012+diffuse,
54)Sapporo-TZP-2012, 55)STO-3G, 56)STO-6G, 57)SV, 58)SVP, 59)TZ_Dunning,
60)TZVP_DFT_Orbital, 61)UGBS,

38↵ ⇐ Def2-SVPを指定: “38”をタイプ後[Enter]キーで確定

(7-3) 酸素の基底関数の指定

指定したい基底関数の種類の番号を選択: デフォルト=Def2SVP

Select the basis set for O (default=Def2-SVP):

1)card, 2)3-21++G, 3)3-21G, 4)6-31++G, 5)6-31++Gs, 6)6-31++Gss, 7)6-31+Gs,
8)6-311++Gss, 9)6-311+Gs, 10)6-311G, 11)6-311Gs, 12)6-311Gss, 13)6-31G,
14)6-31Gs, 15)6-31Gss, 16)Ahlrichs_pVDZ, 17)Ahlrichs_TZV, 18)Ahlrichs_VDZ,
19)Ahlrichs_VTZ, 20)ANO-RCC, 21)aug-cc-pCVDZ-DK, 22)aug-cc-pCVDZ,
23)aug-cc-pCVQZ-DK, 24)aug-cc-pCVQZ, 25)aug-cc-pCVTZ-DK, 26)aug-cc-pCVTZ,
27)aug-cc-pV5Z-DK, 28)aug-cc-pV5Z, 29)aug-cc-pVDZ-DK, 30)aug-cc-pVDZ,
31)aug-cc-pVQZ-DK, 32)aug-cc-pVQZ, 33)aug-cc-pVTZ-DK, 34)aug-cc-pVTZ,
35)cc-pCVDZ, 36)cc-pCVQZ, 37)cc-pCVTZ, 38)cc-pV5Z-DK, 39)cc-pV5Z, 40)cc-pV6Z,
41)cc-pVDZ-DK, 42)cc-pVDZ, 43)cc-pVQZ-DK, 44)cc-pVQZ, 45)cc-pVTZ-DK,
46)cc-pVTZ, 47)Def2-SV_P, 48)Def2-SVP (default), 49)Def2-SVPD, 50)Def2-TZVP,
51)Def2-TZVPD, 52)Def2-TZVPP, 53)Def2-TZVPPD, 54)DZVP, 55)DZVP2, 56)LANL2DZ,
57)MINI, 58)Sadlej_pVTZ, 59)Sapporo-DZP-2012+diffuse, 60)Sapporo-DZP-2012,
61)Sapporo-QZP-2012+diffuse, 62)Sapporo-QZP-2012, 63)Sapporo-TZP-2012+diffuse,
64)Sapporo-TZP-2012, 65)STO-3G, 66)STO-6G, 67)SV, 68)SVP, 69)TZ_Dunning,
70)TZVP_DFT_Orbital, 71)UGBS, 72)WTBS,
48 ↵ ⇐ Def2-SVPを指定: “48”をタイプ後[Enter]キーで確定

(8) 相対論的ハミルトニアン(スカラー部分)の指定

1. 非相対論的ハミルトニアン: デフォルト
2. 3次Douglas-Kroll(DK3)ハミルトニアン
3. ZORAハミルトニアン
4. IORAハミルトニアン

Select the scalar relativistic Hamiltonian (default=none):

1)none (default), 2)DK3, 3)ZORA, 4)IORA,

1 ↵ ⇐ 非相対論的ハミルトニアンを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(9) 分子の全電荷を指定

0: 電荷0

1: 電荷+1

-1: 電荷-1

Define the total charge (default=0):

0↵ ⇐ 中性電荷(電荷0)を指定: “0”をタイプ後[Enter]キーで確定

(10) 分子のスピン多重度を指定

1: 1重項

2: 2重項

3: 3重項

Define the spin multiplicity (default=1):

1↵ ⇐ 1重項を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(11) 分子軌道の型を指定

1. 閉殻系制限型 (RHF, RKS) : 1重項の場合はデフォルト
2. 非制限型 (UHF, UKS) : 1重項以外の場合はデフォルト
3. 開殻系制限型 (ROHF, ROKS)
4. 拘束付非制限型 (CUHF, CUKS)

Select the type of SCF (default=Restricted):

1)Restricted (default), 2)Unrestricted, 3)Restricted-Open,
4)Constrained-Unrestricted,

1↵ ⇐ 閉殻系制限型を指定: "1"をタイプ後[Enter]キーで確定

(12) 交換・相関汎関数を指定 (DFT計算のみ)

1. WB97XD汎関数: デフォルト
2. B97D汎関数
3. B3LYP汎関数
4. PBE0汎関数
5. B2PLYP汎関数
6. B2PLYP-D3汎関数
7. 上記以外の汎関数

Select the DFT exchange-correlation functional (default=WB97XD):

1)WB97XD (default), 2)B97D, 3)B3LYP, 4)PBE0, 5)B2PLYP, 6)B2PLYP-D3, 7)more,

1↵ ⇐ WB97XD汎関数を指定: "1"をタイプ後[Enter]キーで確定

(13) SCF計算の際のFock行列の2電子Coulomb項の計算法の選択を指定

1. 解析的計算
2. Resolution of the identity近似計算

Select the method for evaluation of Coulomb contribution in SCF (default=Analy):

1)Analy (default), 2)RI,

1↵ ⇐ 解析的計算を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(14) SCF計算の初期軌道を指定

1. NDDO法
2. Huckel法
3. 分子軌道(MO)をファイルから読み込み
4. 密度行列をファイルから読み込み

Select the SCF initial guess (default=NDDO):

1)NDDO (default), 2)Huckel, 3)ReadMO, 4)ReadDens,

1↵ ⇐ NDDO法を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(15) 励起状態計算実行を指定(MP2法以外)

1. 実行する
2. 実行しない: デフォルト

Calculate the excitation energy by TD-DFT (default=No):

1)Yes, 2)No (default),

2↵ ⇐ 励起状態計算を実行しないを指定: “2”をタイプ後[Enter]キーで確定

(16) Mulliken電子密度解析実行を指定

1. 実行する: デフォルト
 2. 実行しない
- 注) 分子軌道を出力する場合もYesを選択

Calculate the Mulliken population (default=Yes):

1)Yes (default), 2)No,

1↵ ⇐ Mulliken電子密度解析を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(17) 静電ポテンシャル解析実行を指定

1. 実行する
2. 実行しない: デフォルト

Calculate the electrostatic potential (default=No):

1)Yes, 2)No (default),

1↵ ⇐ 静電ポテンシャル解析を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(18-1) 並列計算実行を指定

1. 実行する: デフォルト
2. 実行しない

Perform the parallel calculation (default=Yes):

1)Yes (default), 2)No,

1↵ ⇐ 並列計算を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(18-2) 並列計算のタイプを指定

(18-1でYesを選択した場合のみ)

1. フラットMPI並列計算: Focus、RCCSでデフォルト
2. MPI/OpenMPハイブリッド並列計算: 京でデフォルト

Select parallel type (default=mpi):

1)mpi (default), 2)mpiomp,

1↵ ⇐ フラットMPI並列計算を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(18-3) 並列計算で用いるノード数を指定

(18-1でYesを選択した場合のみ)

デフォルト: 2ノード使用

Define the number of nodes used for parallel calculation (default=2):

2↵ ⇐ 2ノード使用するを指定: “2”をタイプ後[Enter]キーで確定

(19) ジョブ制限時間をhh:mm:ss形式で指定

Focusでのデフォルト制限時間: 24時間

Define the job time limit in hh:mm:ss (default=24:00:00):
0:10:00 ↵ ← ジョブ制限時間を10分に指定: “0:10:00”をタイプ後[Enter]キーで確定

(20) ntprep実行サマリーの表示

以下の表示が出ていれば、ntpripの実行に成功

```
< Summary of NTChem input file & script file generation >
Geometry file: h2o.xyz
NTChem input file: h2o_wb97xd_sp.inp
NTChem job script file: h2o_wb97xd_sp.bash
Type of task: energy
Initial guess: nddo
Quantum chemistry theory: RDFT
Total charge: 0
Spin multiplicity: 1
Scalar relativistic Hamiltonian:
Spin-orbit relativistic Hamiltonian:
Exchange-correlation functional: WB97XD
Exchange-correlation functional type: hybrid
Machine type: focus_d
Parallel type: mpi
MPI command: mpirun -hostfile ${NODEFILE} -np ${nprocs}
MPI command pernode:
Binary directory: /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/bin/impi/mpi
Number of nodes: 2
Job time limit: 1:30:00
Input geometry (Angstrom)
3

O .0000000000 .0000000000 .0000000000
H -1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
H 1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
```

(21) ntprep実行により生成されたファイルの確認 lsコマンドを実行し、以下の3つファイルが存在するか確認

- h2o_wb97xd_sp.bash: ジョブ投入用スクリプト
- h2o_wb97xd_sp.inp: 入力データファイル
- h2o_wb97xd_sp_guess.inp: 入力データファイル(初期MO計算用)

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ ls
h2o.xyz h2o_wb97xd_sp.bash h2o_wb97xd_sp.inp h2o_wb97xd_sp_guess.inp
```

(22) Focus Dシステムへのジョブ投入

- ntprepを使ってできたジョブスクリプトファイル”h2o_wb97xd_sp.bash”をジョブ投入コマンドでキューに投入して実行
 - sbatch h2o_wb97xd_sp.bash
- ジョブ実行状況の確認
 - squeue
- ジョブのキャンセル
 - scancel ジョブID

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ sbatch h2o_wb97xd_sp.bash
Submitted batch job 48074
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ squeue
      JOBID PARTITION  NAME  USER ST  TIME  NODES NODELIST(REASON)
      48074  d024h h2o_wb97  ulez0003  R   0:07   2 d[005-006]
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ scancel 48074
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ squeue
      JOBID PARTITION  NAME  USER ST  TIME  NODES NODELIST(REASON)
```

参考：京へのジョブ投入



- ntprepを使ってできたジョブスクリプトファイル”h2o_wb97xd_sp.bash”をジョブ投入コマンドでキューに投入し実行
 - pjsub h2o_wb97xd_sp.bash
- ジョブ実行状況の確認
 - pjstat
- ジョブのキャンセル
 - pjdel ジョブID

39

参考：分子研RCCS ccpgへのジョブ投入



- ntprepを使ってできたジョブスクリプトファイル”h2o_wb97xd_sp.csh”をジョブ投入コマンドでキューに投入し実行
 - jsub -q PF h2o_wb97xd_sp.csh
- ジョブ実行状況の確認
 - jobinfo -l -q PF
- ジョブのキャンセル
 - jdel -h ccpg ジョブID

(注) ccpgの環境では標準出力ファイルは”h2o_wb97xd_sp.out”に出力

40

NTChem演習(1):出力ファイルの確認



- ジョブ終了後以下のファイルがディレクトリにあることを確認
 - 標準出力ファイル: h2o_wb97xd_sp_{\$ジョブID}.o
 - 標準エラー出力: h2o_wb97xd_sp_{\$ジョブID}.e
 - 収束したMOファイル: h2o_wb97xd_sp.conv.MO
 - 全電子密度のcubeファイル: h2o_wb97xd_sp.TotDens.cube
 - α 電子密度のcubeファイル: h2o_wb97xd_sp.ADens.cube
 - 静電ポテンシャルのcubeファイル: h2o_wb97xd_sp.ESP.cube

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ ls
h2o.xyz          h2o_wb97xd_sp.ESP.cube  h2o_wb97xd_sp.bash  h2o_wb97xd_sp.inp  h2o_wb97xd_sp_48084.o
h2o_wb97xd_sp.ADens.cube h2o_wb97xd_sp.TotDens.cube h2o_wb97xd_sp.conv.MO h2o_wb97xd_sp_48084.e
h2o_wb97xd_sp.guess.inp
```

41

NTChem演習(1):出力ファイルの確認



- 出力ファイルの構造
 - 各モジュール処理が実行された順番で出力

BasInp: 中間ファイル準備
MDint1: 1電子積分計算
SCF: SCF計算

NDDO法による
初期MO準備計算

BasInp: 中間ファイル準備
MDint1: 1電子積分計算
SCF: SCF計算
DFTD3: 分散力補正DFT計算

DFTエネルギー計算

Pop: Mulliken電子密度解析
Prop: 電子プロパティ計算
ESP: 静電ポテンシャル解析
CubeGen: cubeファイル生成

プロパティ計算

```
Program      BasInp finish. Total CPU time :    0.02 seconds
-----
MPI has been terminated
----- Cartesian coordinate [Angstrom] -----
O   0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000
H  -1.023477909800  0.000000000000  1.074030637600
H   1.023477909800  0.000000000000  1.074030637600
MPI has been initialized successfully
The job is running on 40 processes
Number of local I/O groups: 1
Number of local ScaLAPACK groups: 1
=====
Program      MDint1 start  ←MDint1モジュール実行開始
-----
o EField = F
o CalChg = F
o Proj = F
o CLight = 137.035989500000
o Finite = F
o Center of mass = 0.000000 0.000000 0.227112
o Nuclear-repulsion energy = 5.96549810344868
-----
Program      MDint1 finish. Total CPU time :    0.01 seconds
-----
MPI has been terminated  ↑MDint1モジュール実行終了
```

42

NTChem演習(1):出力ファイルの確認



- 出力ファイル”h2o_wb97xd_sp_\${ジョブID}.o”を読み以下の項目の結果を確認
 - 全エネルギー: “SCF + Disper energy”を検索
 - 軌道エネルギー、MO: “Orbital energies”を検索
 - Mulliken電荷: “Mulliken gross atomic charge”を検索
 - 双極子モーメント: “Dipole moment”を検索

43

NTChem演習(1):出力ファイルの見方



全エネルギー:出力ファイルの503行目

```
Edisp /kcal,au: -0.0910 -0.00014500

E6 /kcal: -0.0910
o SCF energy      = -76.142938192370 ⇐ SCFエネルギー [au]
o Dispersion energy = -0.000144999680 ⇐ 分散力エネルギー [au]
o SCF + Disper energy = -76.143083192050 ⇐ 全エネルギー [au]
normal termination of dftd3

Program      DFTD3 finish. Total CPU time :    0.01 seconds
-----
=====
Program      Pop start

o SOrbit = F
o PrintMO = T
```

44

NTChem演習(1):出力ファイルの見方



軌道エネルギー: 出力ファイルの514行目

```
Program      DFTD3 finish. Total CPU time :    0.01 seconds
-----
Program      Pop start

o SOrbit = F
o PrintMO = T
o Mulliken = T
+++++ Orbital energies (Alpha) +++++
Occupied orbital energies (Alpha)  =<  α占有軌道エネルギー
-19.308700 -0.974101 -0.455700 -0.448376 -0.372206
Virtual orbital energies (Alpha)   =<  α仮想軌道エネルギー
-0.006742  0.026092  0.526268  0.526822  0.974139  0.981028  1.101859  1.167305  1.455484  1.461330
 1.560893  1.599113  1.620983  1.929537  2.756142  2.760674  2.760900  3.048612  3.172216

+++++ MO coefficients (Alpha) +++++ =<分子軌道係数
Orbital energies  1      2      3      4      5      6      7      8      9      10
 1  1O  1S  -0.9895 -0.3001  0.0000 -0.0801  0.0000  0.0705 -0.0000  0.0325  0.0000 -0.2560
 2  1O  2S   0.0366 -0.6113  0.0000 -0.1665  0.0000  0.1393 -0.0000  0.1941  0.0000 -1.3044
 3  1O  3S  -0.0163 -0.4294  0.0000 -0.2105  0.0000  0.3485  0.0000 -0.5496 -0.0000  1.3413
```

45

NTChem演習(1):出力ファイルの見方



Mulliken電荷: 出力ファイルの603行目

```
23 3H 3P  0.0000  0.0000  0.0004  0.0000
24 3H 3P  0.0000  0.0000  0.0000  0.0007

+++++ Mulliken atomic population +++++
      1      2      3
 1  O   8.0267  0.1908  0.1908
 2  H   0.1908  0.6164 -0.0113
 3  H   0.1908 -0.0113  0.6164

+++++ Mulliken gross atomic charge +++++
      1
 1  O   -0.4083
 2  H    0.2041
 3  H    0.2041

+++++ Mulliken bond-order +++++
      1      2      3
 1  O   0.0000  0.9551  0.9551
 2  H   0.9551  0.0000  0.0004
 3  H   0.9551  0.0004  0.0000

Program      Pop finish. Total CPU time :    0.00 seconds
-----
-----
```

46

NTChem演習(1):出力ファイルの見方



双極子モーメント:出力ファイルの711行目

```
+++++ Mulliken bond-order +++++
      1   2   3
1  O   0.0000  0.9551  0.9551
2  H   0.9551  0.0000  0.0004
3  H   0.9551  0.0004  0.0000

Program      Prop finish. Total CPU time :    0.00 seconds
-----
=====
Program      Prop start

o SOrbit = F
o Dipole = T
o TranDip = F
o ThrOsc = 1.0000000000000000E-003
o Center of mass = 0.000000 0.000000 0.227112
+++++ Dipole moment (Debye) +++++
  1  3.236983653054550E-008
  2  5.949635729009881E-009
  3  2.33888996161653

Program      Prop finish. Total CPU time :    0.00 seconds
-----
```

47

NTChem演習(1):電子密度の可視化



- 電子密度のデータはGaussian cube形式のファイルに出力
- h2o_wb97xd_sp.TotDens.cubeをsftp(WinSCP)で取得
- Winmostorを立ち上げ、“h2o_wb97xd_sp.TotDens.cube”を読み込み、電子密度を可視化
 - [ファイル]→[開く]→[ファイルの種類]でCube(*.cube)を選択
→“h2o_wb97xd_sp.TotDens.cube”を選択
- Gaussian cube形式のファイルの処理方法を知っていれば、より高度な可視化処理も可能
 - 差電子密度の可視化

48

- 静電ポテンシャルのデータはGaussian cube形式のファイル“h2o_wb97xd_sp.ESP.cube”に出力
- “h2o_wb97xd_sp.ESP.cube”をsftp(WinSCP)で取得
- Winmostorを立ち上げ、“h2o_wb97xd_sp.ESP.cube”を読み込み、静電ポテンシャルを可視化
 - [ファイル]→[開く]→[ファイルの種類]でCube(*.cube)を選択
→“h2o_wb97xd_sp.ESP.cube”を選択

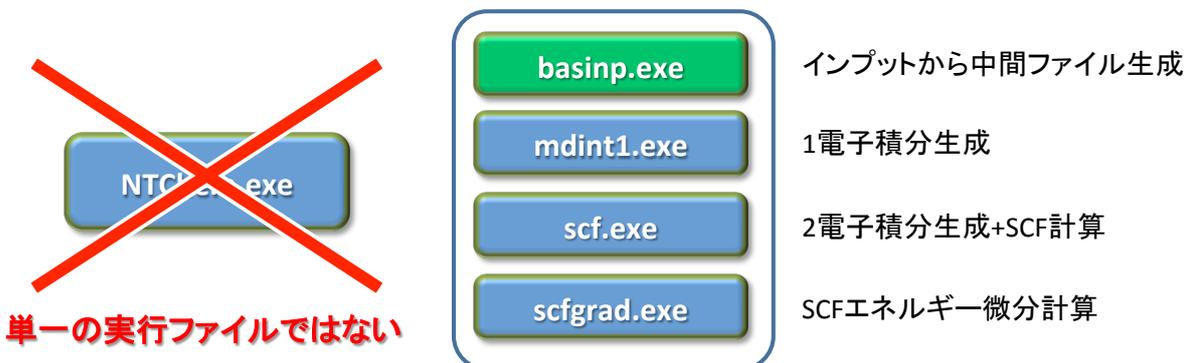
参考: Focus A, B, C, Eシステム用のジョブ準備

Focusシステムの環境でFocus A, B, C, Eシステム用の入力ファイルを作る場合には、ntprepを起動する際に実行環境指定オプション-mを追加しシステム名を指定

- -mオプションを指定しない場合は、Focus Dシステム用の入力ファイルを作成
- Focus Aシステム
 - /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep -m focus_a
- Focus Bシステム
 - /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep -m focus_b
- Focus Cシステム
 - /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep -m focus_c
- Focus Eシステム
 - /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep -m focus_e
- (裏技) Focusスパコン上で京の入力ファイルを作成することも可能
 - /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep -m k

NTChemのプログラム構成(1)

- NTChem = 様々な機能をもつ実行モジュールの集合



並列化の方式によって三種類の実行ファイル群を用意

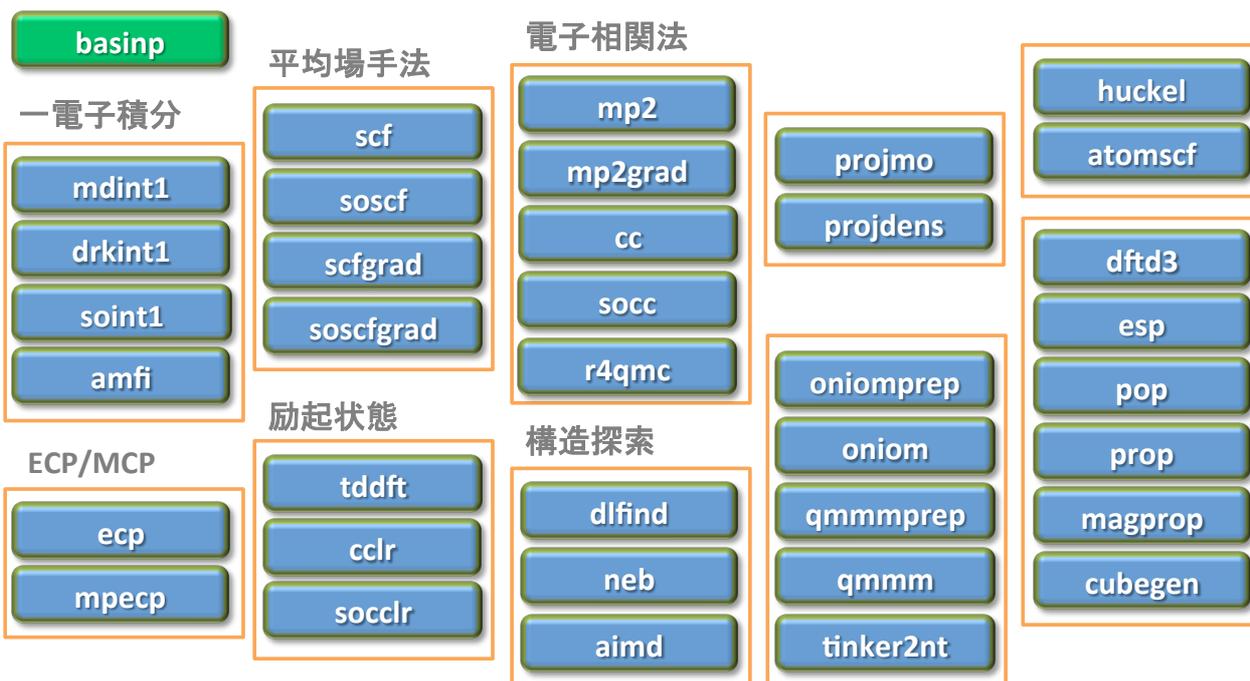
- Serial : 非並列版
- MPI : MPIによるノード間並列版
- MPIOMP : MPIによるノード間+OpenMPによるノード内並列版

ディレクトリ・実行ファイル名が異なる点に注意
(例: scf.exe, scf_mpi.exe, scf_mpiomp.exe)

*詳細はマニュアル参照

NTChemのプログラム構成(2)

- NTChemに含まれる実行モジュール



基本的な量子化学計算機能

例1: 有効内殻ポテンシャルを利用したSCF計算



例2: スピン-軌道相互作用を含めたSCF計算



例3: MP2計算



基本操作を行う複数のモジュールの組み合わせで実現

スクリプトで実行モジュールを制御

– bashスクリプトが基本(京にはCShellがないため)

test.bash

```
#!/bin/bash

export OMP_NUM_THREADS=1

export bindir=~/ntchem2013/bin/LINUX64
export wrkdir=/scr/ntchem
export curdir=`pwd`

cd $wrkdir
rm -rf SymmLog test.*
export input=$curdir/test.inp
cp $input ./INPUT

$bindir/basinp.exe
$bindir/mdint1.exe
$bindir/scf.exe

cp -p ./test.MO $curdir/test.conv.MO

rm -rf SymmLog test.*
```

環境設定・ファイル準備部分

(*この例は京やFocusの場合とは異なります)

モジュール実行部分

インプット指定+モジュール実行

***モジュール実行はスクリプトで制御
インプットに記述しても
スクリプトで指定しなければ
処理は行われない**

後処理部分

分子軌道のコピーなど

インプットの基本構造(1)

例: h2o_b3lyp_grad.inp

計算機環境の情報・計算全体の条件

```
&Control Name='h2o_b3lyp_grad', NCorePerIO=8/

&dftnum GridType='adaptive'/

&dft XCTYPE='B3LYP', HFFac=0.2d0/

&mdint1 /

&int2 IntType='libint', SPTYPE='', PScreen=F, ThrPre=1.d-10/

&int2d Int2DType='libint', DenScreen=T, DTol=1.0D-12/

&scf
DiffDen=T, SCFType='RHF', NOccA=0, NOccB=0, MaxIter=200,
FinDiag=T, MaxDIIS=6, Guess='hcore', VShift=0.10,
DFT=T, IPrint=0, Direct=T, ThrDen=1.d-7,
/
&scfgrad Grad=T/

&BasInp GTOType='spherical', Units='au', NormP=T, NormF=T/
```

各実行モジュールの計算条件

分子構造

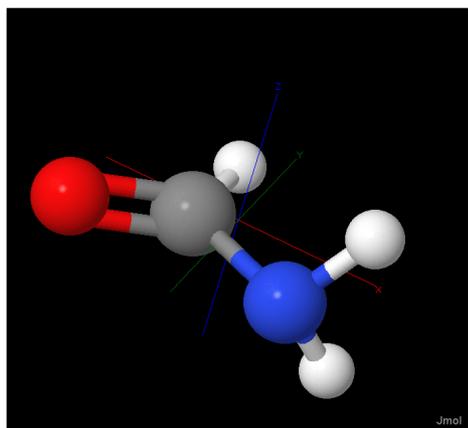
```
Geom
O .0000000000 .0000000000 .0000000000
H -1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
H 1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
End
```

```
Basis
H 0
S 3 1.00
18.7311370 0.03349460
2.8253937 0.23472695
0.6401217 0.81375733
S 1 1.00
0.1612778 1.00000000
P 1 1.00
1.1000000 1.0000000
****
(中略)
****
End
```

基底関数

インプットの基本構造(2)

- インプットの構成: 系の情報 + 計算条件



Geomカード: 分子構造

```
Geom
C -0.1862138 0.3631535 0.0000119
H -0.1884314 1.4890835 0.0000591
O -1.2274000 -0.2569080 -0.0000241
N 1.1128387 -0.2821704 0.0000208
H 1.6328052 0.0963783 -0.8082528
H 1.6328094 0.0964741 0.8082481
End
```

```
Basis
C 0
S 3 1.00
71.6168370 1.5432897000E-01
13.0450960 5.3532814000E-01
3.5305122 4.4463454000E-01
S 3 1.00
2.9412494 -9.9967230000E-02
0.6834831 3.9951283000E-01
0.2222899 7.0011547000E-01
P 3 1.00
2.9412494 1.5591627000E-01
0.6834831 6.0768372000E-01
0.2222899 3.9195739000E-01
****
H 0
S 3 1.00
3.4252509 1.5432897000E-01
0.6239137 5.3532814000E-01
0.1688554 4.4463454000E-01
****
O 0
:
(中略)
:
****
End
```

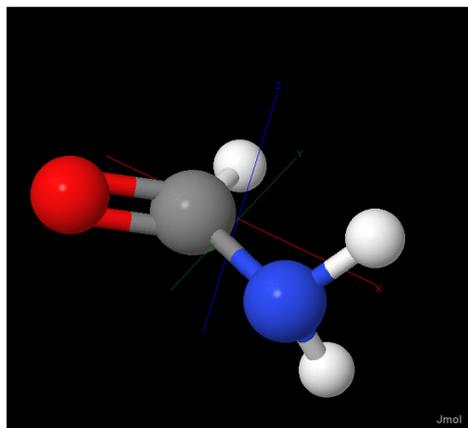
Basisカード: 基底関数 (Gauss型基底関数)

カード:
キーワードと
Endで囲われた領域

実行モジュール basinp で中間ファイル化
⇒ \${Name}.Geom, \${Name}.Basis

インプットの基本構造(3)

- インプットの構成: 系の情報 + **計算条件**



各実行モジュールに対応した
ネームリスト(Fortran90標準)で
条件を指定
(モジュールによりカード指定)

ネームリスト(Fortran標準)
&キーワードと
/で囲われた領域

```
&mdint1
IPrint=0, ThrInt=1.d-13,QRelHam=", CalDip=T/

&int2
IntType='libint', SPTYPE='PH', ThrInt=1.d-13, PScreen=T, ThrPre=1.d-10,/

&dftnum GridType='prune', NRad=99, NAng=590, /

&dft DFTFun=T, XType='Becke', CType='P86'/

&scf
DFT=T, SCRFTYPE='ASEP', MaxDIIS=6, NIterASEP=15,/

&scfgrad /

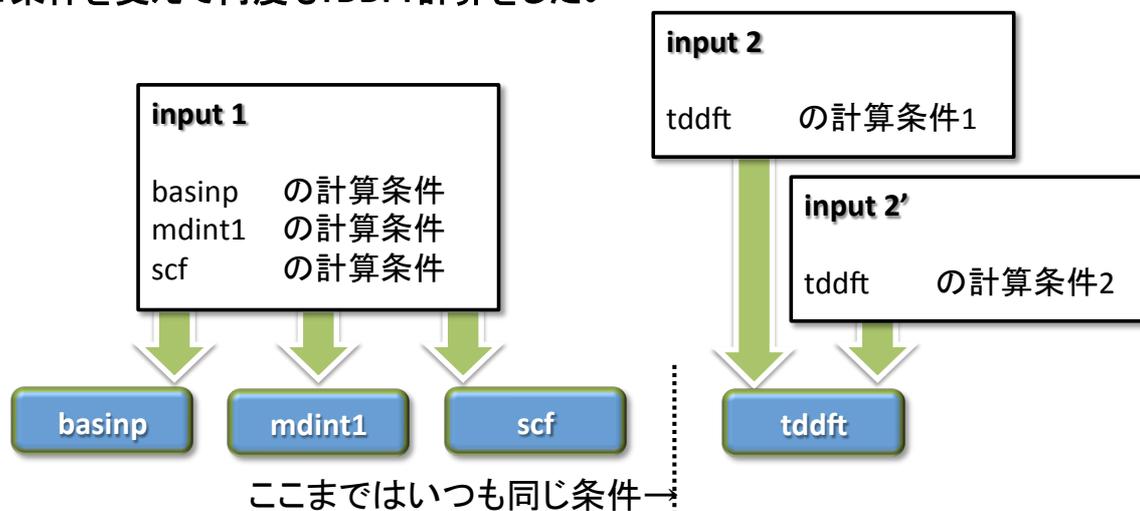
&basinp Units='Ang',GTOTYPE='Cartesian'/
```

各実行モジュール に対応箇所の条件読み込み

インプットの基本構造(4)

- 実行モジュール毎に異なるインプットを利用可能

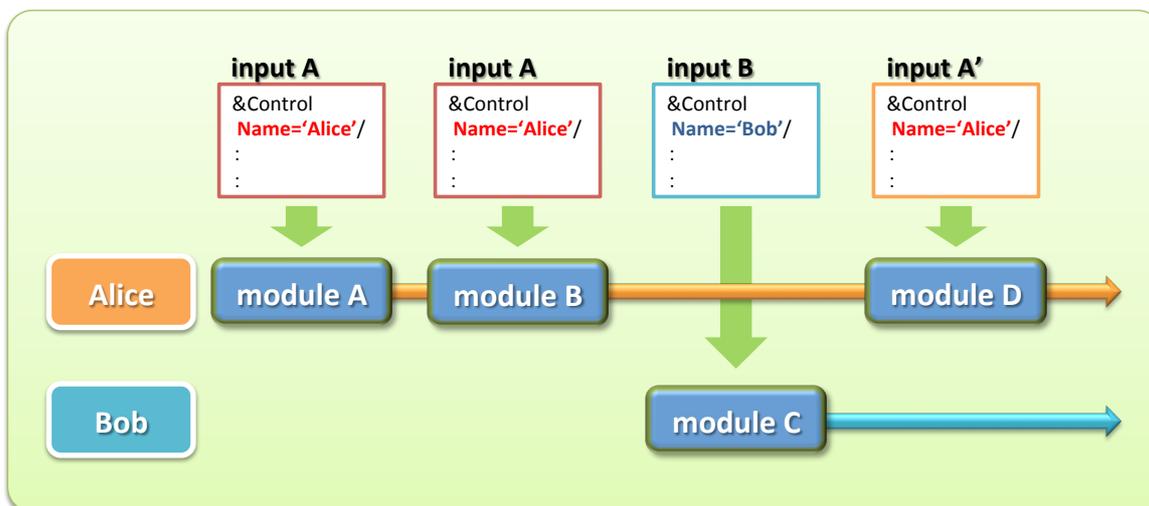
例: 条件を変えて何度もTDDFT計算をしたい



やりたいこと全てを1つのインプットファイルに収める必要はない

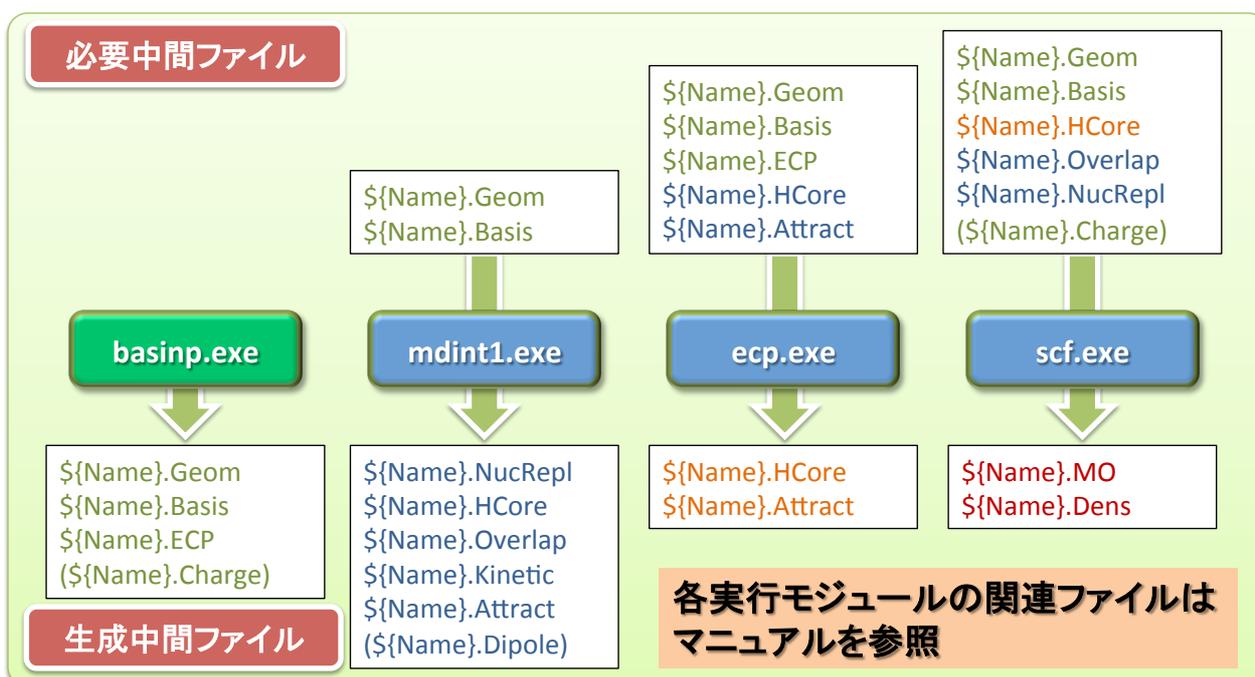
入出力・実行モジュール間連携(1)

- 実行モジュール同士は中間ファイルを通じて連携
- ネームリスト &Control のName要素が重要
 - 同じNameを利用する実行モジュールが連携



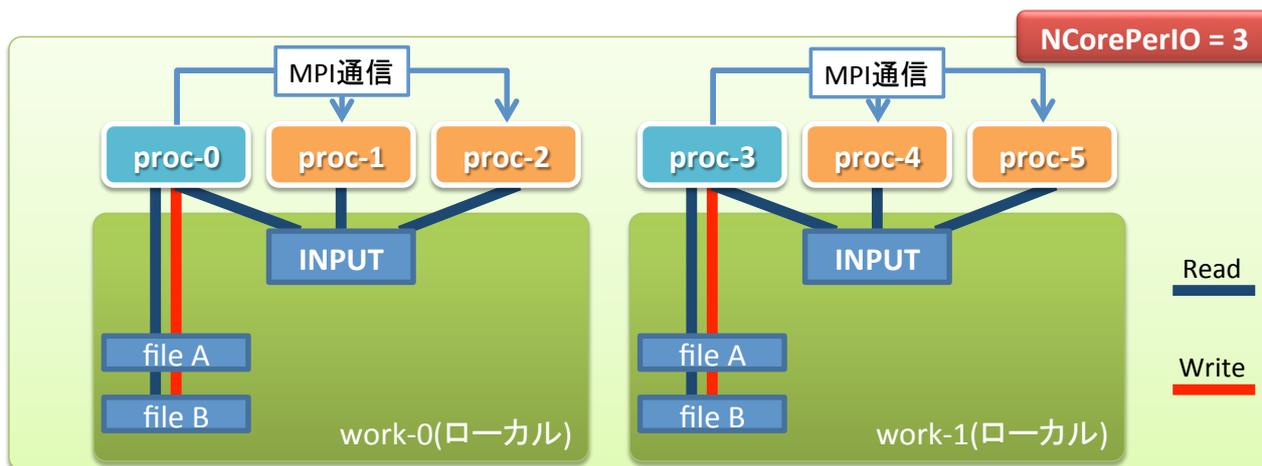
入出力・実行モジュール間連携(2)

- 各実行モジュール毎に必要・生成中間ファイル



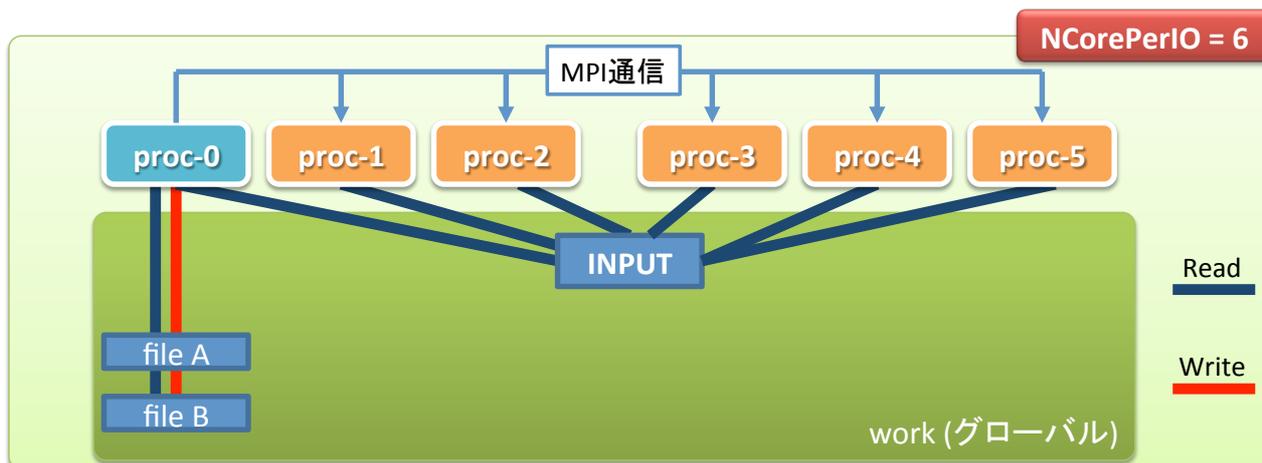
入出力・実行モジュール間連携(3)

- **インプット・中間ファイルの読み書き**
 - 各実行モジュールは**固定名ファイル(INPUT)**を読み取る
 - 適宜スクリプトでインプットをコピー・リネーム
 - 中間ファイルの読み書きは代表プロセスのみ行う
 - ネームリストControlの**NCorePerIO**でIO単位を設定

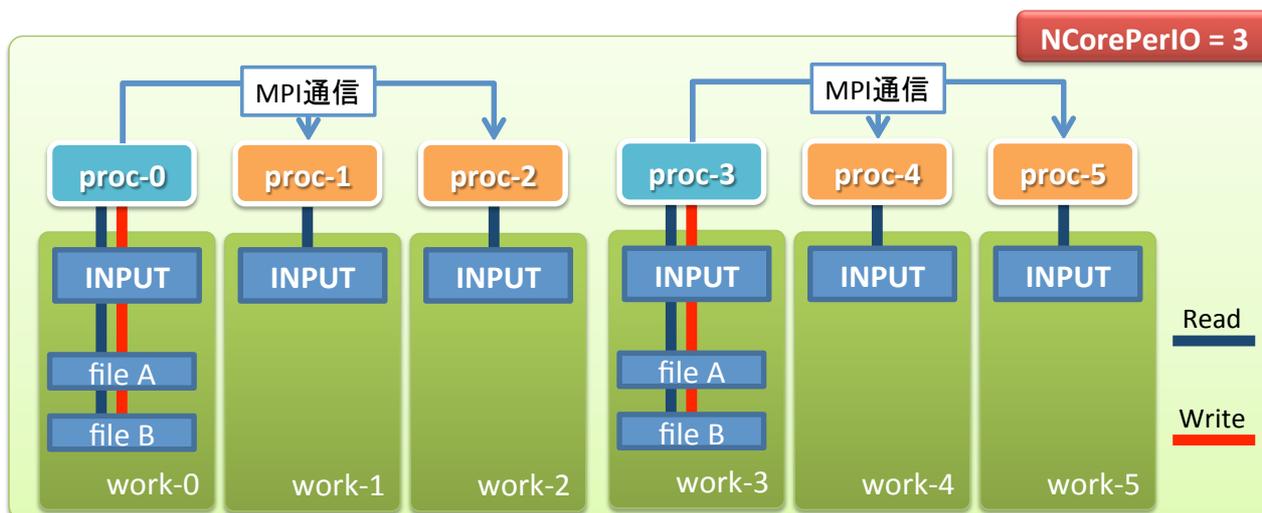


入出力・実行モジュール間連携(3)

- **インプット・中間ファイルの読み書き**
 - 各実行モジュールは**固定名ファイル(INPUT)**を読み取る
 - 適宜スクリプトでインプットをコピー・リネーム
 - 中間ファイルの読み書きは代表プロセスのみ行う
 - ネームリストControlの**NCorePerIO**でIO単位を設定



- 京でランクディレクトリを使った場合
 - 京の機能: プロセス毎に異なるワークディレクトリを利用
 - インプットファイルは各プロセスに転送
 - 中間ファイルは代表プロセスに転送



63

NTCHEM演習(2): 分子軌道の可視化

64

- NTChem演習(1)で生成された入力ファイルを修正してジョブを実行し、実行結果として得られる分子軌道の可視化を試みる
 1. Formcheckファイルの作成
 2. AvogadroでFormckeckファイルを読み込む

(1) ジョブスクリプトの編集

viやemacsなどのテキストエディタで開く

```
[ulez0003@ff02 ~]$ cd ~/h2o_sp  
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ vi h2o_wb97xd_sp.bash
```

(2) ジョブスクリプトの書き換え

– 89行目に以下の赤字の2行を追加

```
$bindir/prop.exe
if [ $? -ne 0 ]; then
    exit 1
fi
$mpirun $bindir/esp_mpi.exe
if [ $? -ne 0 ]; then
    exit 1
fi
$mpirun $bindir/cubegen_mpi.exe
if [ $? -ne 0 ]; then
    exit 1
fi
$bindir/nt2fchk.exe < INPUT          ⇐ fchkファイル作成ユーティリティnt2fchk.exeの実行
cp ./h2o_wb97xd_sp.fchk $curdir     ⇐ fchkファイル”fh2o_wb97xd_sp.fchk”のジョブ投入元ディレクトリへのコピー

cp -p ./h2o_wb97xd_sp.TotDens.cube $curdir/h2o_wb97xd_sp.TotDens.cube
cp -p ./h2o_wb97xd_sp.ADens.cube $curdir/h2o_wb97xd_sp.ADens.cube
cp -p ./h2o_wb97xd_sp.ESP.cube $curdir/h2o_wb97xd_sp.ESP.cube
cp -p ./h2o_wb97xd_sp.MO $curdir/h2o_wb97xd_sp.conv.MO
```

67

(3) Focus Dシステムへのジョブ投入

- ジョブスクリプトファイル”h2o_wb97xd.bash”をジョブ投入コマンドでキューに投入して実行
 - sbatch h2o_wb97xd.bash
- ジョブ実行状況の確認
 - squeue
- ジョブのキャンセル
 - scancel ジョブID

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ sbatch h2o_wb97xd_sp.bash
Submitted batch job 48074
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ squeue
      JOBID PARTITION  NAME  USER ST  TIME  NODES NODELIST(REASON)
      48075  d024h h2o_wb97 ulez0003 R   0:07    2 d[005-006]
```

68

- 分子軌道のデータはGaussian fchk形式のファイルに出力
- ジョブ終了後以下のファイルがディレクトリにあることを確認
 - fchkファイル: h2o_wb97xd_sp.fchk
- h2o_wb97xd_sp.fchkをsftpで取得
- Windowsメニューからavogadroを立ち上げてcubeファイル読み込む
 - [ファイル]→[開く]→[h2o_wb97xd_sp.fchkを選択]
- 分子軌道(HOMO)の表示
 - [エクステンション]→[Create Surfaces]→[Surface Type: Molecular Orbital] →[MO 5 (HOMO)] →[Calculate] →[閉じる]
- cubelに対応した可視化ソフトの場合は、fchkからcubeを作成してから可視化することも可能

NTCHEM演習(3): DFT構造最適化

- ntprepを使って水分子のDFT構造最適化計算の入力ファイルを作成し、ジョブを実行する
 - 計算条件
 - 分子座標の指定: xmol xyz形式ファイルh2o.xyz
 - 実行タスク種別の指定: 安定構造最適化
 - 電子状態理論レベルの指定: DFT
 - 基底関数の選択: Def2-SVP
 - 電荷、スピン多重度の指定: 全電荷0、1重項
 - 分子軌道の型を選択: 制限型(RKS)
 - 交換・相関汎関数の指定: wB97XD汎関数
 - Fock行列Coulomb項計算方法の指定: 解析的積分計算
 - SCF計算の初期軌道の指定: NDDO法を利用
 - Mulliken電子密度解析: 実行する
 - 静電ポテンシャル解析実行の指定: 実行しない
 - 並列計算の条件指定: フラットMPI計算、2ノード使用
 - ジョブ実行時間の制限: 30分

(1) 分子座標ファイルの準備

- 計算する分子座標ファイルをxmol xyz形式のファイルとして、作業ディレクトリ上に準備

```
[ulez0003@ff02 ~]$ mkdir h2o_opt  
[ulez0003@ff02 ~]$ cd h2o_opt  
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ cp /home1/glez/share/training/ntprep/h2o.xyz .
```

NTChem演習(3): 入力ファイル作成



(2) コマンドプロンプトからntprepを起動

[CTRL]キー+Cでntprep実行を強制終了することが可能

```
[ulez0003@ff02 h2o_sp]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep
ntprep version 4.1
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2014,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility

Enter the name of geometry file:
```

73

NTChem演習(3): 入力ファイル作成



(3) 分子座標ファイルの指定

計算を実行する対象のxmol xyz形式の分子座標ファイル名を入力

```
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts/ntprep
ntprep version 4.1
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2014,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility

Enter the name of geometry file:
h2o.xyz↵ ⇐ “h2o.xyz”をタイプ後[Enter]キーで確定
```

74

(4) 入力ファイルの名前の指定

出力したいNTChem入力ファイル名を入力: デフォルト値=xyzファイルの名前

Enter the name of input file (default=h2o):

h2o_wb97xd_opt ↵ ⇐ “h2o_wb97xd_opt”をタイプ後[Enter]キーで確定

(注) デフォルト条件を指定する場合はそのまま[Enter]キーのみ押下してもOK

(5) 実行タスク種別の指定

1. エネルギー計算(1点計算): デフォルト
2. エネルギー勾配計算
3. 構造最適化計算
4. ab initio 分子動力学計算

Select the type of task (default=energy):

1)energy (default), 2)gradient, 3)optimize, 4)neb, 5)aimd,

4 ↵ ⇐ 構造最適化計算を指定: “3”をタイプ後[Enter]キーで確定

(6) 最適化構造を求める対象の指定

1. 安定構造: デフォルト
2. 遷移状態

Select the target of geometry optimization (default=minimum):

1)minimum (default), 2)TS,

1↵ ⇐ 安定構造を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(7) 電子状態理論レベルの指定

1. Hatree-Fock法
2. 密度汎関数(DFT)法: デフォルト
3. Møller-Plesset 2次摂動(MP2)法

(注)構造最適化の場合はCoupled-cluster (CC)法は選択不可能

Select the quantum chemistry method (default=DFT):

1)HF, 2)DFT (default), 3)MP2,

2↵ ⇐ DFT法を指定: “2”をタイプ後[Enter]キーで確定

(8-1) 基底関数の指定

1. 元素毎に基底関数を指定: デフォルト
2. あらかじめ準備した入力ファイルから指定 (Gaussian形式)

Select how to assign the basis set (default=element):

1)element (default), 2)card,

1↵ ⇐ 元素毎に基底関数を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(8-2) 水素の基底関数の指定

指定したい基底関数の種類の番号を選択: デフォルト=Def2-SVP

Select the basis set for H (default=Def2-SVP):

1)card, 2)3-21++G, 3)3-21G, 4)6-31++G, 5)6-31++Gs, 6)6-31++Gss, 7)6-31+Gs,
8)6-311++Gss, 9)6-311G, 10)6-311Gs, 11)6-311Gss, 12)6-31G, 13)6-31Gs,
14)6-31Gss, 15)Ahlichs_pVDZ, 16)Ahlichs_VDZ, 17)Ahlichs_VTZ, 18)ANO-RCC,
19)aug-cc-pV5Z-DK, 20)aug-cc-pV5Z, 21)aug-cc-pVDZ-DK, 22)aug-cc-pVDZ,
23)aug-cc-pVQZ-DK, 24)aug-cc-pVQZ, 25)aug-cc-pVTZ-DK, 26)aug-cc-pVTZ,
27)cc-pV5Z-DK, 28)cc-pV5Z, 29)cc-pV6Z, 30)cc-pV8Z, 31)cc-pVDZ-DK, 32)cc-pVDZ,
33)cc-pVQZ-DK, 34)cc-pVQZ, 35)cc-pVTZ-DK, 36)cc-pVTZ, 37)Def2-SV_P,
38)Def2-SVP (default), 39)Def2-SVPD, 40)Def2-TZVP, 41)Def2-TZVPD,
42)Def2-TZVPP, 43)Def2-TZVPPD, 44)DZVP, 45)DZVP2, 46)LANL2DZ, 47)MINI,
48)Sadlej_pVTZ, 49)Sapporo-DZP-2012+diffuse, 50)Sapporo-DZP-2012,
51)Sapporo-QZP-2012+diffuse, 52)Sapporo-QZP-2012, 53)Sapporo-TZP-2012+diffuse,
54)Sapporo-TZP-2012, 55)STO-3G, 56)STO-6G, 57)SV, 58)SVP, 59)TZ_Dunning,
60)TZVP_DFT_Orbital, 61)UGBS,

38↵ ⇐ Def2-SVPを指定: “38”をタイプ後[Enter]キーで確定

(8-3) 酸素の基底関数の指定

指定したい基底関数の種類の番号を選択: デフォルト=Def-2SVP

Select the basis set for O (default=Def2-SVP):

1)card, 2)3-21++G, 3)3-21G, 4)6-31++G, 5)6-31++Gs, 6)6-31++Gss, 7)6-31+Gs,
 8)6-311++Gss, 9)6-311+Gs, 10)6-311G, 11)6-311Gs, 12)6-311Gss, 13)6-31G,
 14)6-31Gs, 15)6-31Gss, 16)Ahlrichs_pVDZ, 17)Ahlrichs_TZV, 18)Ahlrichs_VDZ,
 19)Ahlrichs_VTZ, 20)ANO-RCC, 21)aug-cc-pCVDZ-DK, 22)aug-cc-pCVDZ,
 23)aug-cc-pCVQZ-DK, 24)aug-cc-pCVQZ, 25)aug-cc-pCVTZ-DK, 26)aug-cc-pCVTZ,
 27)aug-cc-pV5Z-DK, 28)aug-cc-pV5Z, 29)aug-cc-pVDZ-DK, 30)aug-cc-pVDZ,
 31)aug-cc-pVQZ-DK, 32)aug-cc-pVQZ, 33)aug-cc-pVTZ-DK, 34)aug-cc-pVTZ,
 35)cc-pCVDZ, 36)cc-pCVQZ, 37)cc-pCVTZ, 38)cc-pV5Z-DK, 39)cc-pV5Z, 40)cc-pV6Z,
 41)cc-pVDZ-DK, 42)cc-pVDZ, 43)cc-pVQZ-DK, 44)cc-pVQZ, 45)cc-pVTZ-DK,
 46)cc-pVTZ, 47)Def2-SV_P, 48)Def2-SVP (default), 49)Def2-SVPD, 50)Def2-TZVP,
 51)Def2-TZVPD, 52)Def2-TZVPP, 53)Def2-TZVPPD, 54)DZVP, 55)DZVP2, 56)LANL2DZ,
 57)MINI, 58)Sadlej_pVTZ, 59)Sapporo-DZP-2012+diffuse, 60)Sapporo-DZP-2012,
 61)Sapporo-QZP-2012+diffuse, 62)Sapporo-QZP-2012, 63)Sapporo-TZP-2012+diffuse,
 64)Sapporo-TZP-2012, 65)STO-3G, 66)STO-6G, 67)SV, 68)SVP, 69)TZ_Dunning,
 70)TZVP_DFT_Orbital, 71)UGBS, 72)WTBS,
 48 ↵ ⇐ Def2-SVPを指定: "48"をタイプ後[Enter]キーで確定

(9) 相対論的ハミルトニアン(スカラー部分)の指定

1. 非相対論的ハミルトニアン: デフォルト
2. 3次Douglas-Kroll(DK3)ハミルトニアン
3. ZORAハミルトニアン
4. IORAハミルトニアン

Select the scalar relativistic Hamiltonian (default=none):

1)none (default), 2)DK3, 3)ZORA, 4)IORA,
 1 ↵ ⇐ 非相対論的ハミルトニアンを指定: "1"をタイプ後[Enter]キーで確定

(10) 分子の全電荷を指定

0: 電荷0

1: 電荷+1

-1: 電荷-1

Define the total charge (default=0):

0↵ ⇐ 中性電荷(電荷0)を指定: “0”をタイプ後[Enter]キーで確定

(11) 分子のスピン多重度を指定

1: 1重項

2: 2重項

3: 3重項

Define the spin multiplicity (default=1):

1↵ ⇐ 1重項を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(12) 分子軌道の型を指定

1. 閉殻系制限型 (RHF, RKS) : 1重項の場合はデフォルト
2. 非制限型 (UHF, UKS) : 1重項以外の場合はデフォルト
3. 開殻系制限型 (ROHF, ROKS)
4. 拘束付非制限型 (CUHF, CUKS)

Select the type of SCF (default=Restricted):

1)Restricted (default), 2)Unrestricted, 3)Restricted-Open,
4)Constrained-Unrestricted,

1↵ ⇐ 閉殻系制限型を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(13) 交換・相関汎関数を指定 (DFT計算のみ)

1. wB97XD汎関数: デフォルト
2. B97D汎関数
3. B3LYP汎関数
4. PBE0汎関数
5. B2PLYP汎関数
6. B2PLYP-D3汎関数
7. 上記以外の汎関数

Select the DFT exchange-correlation functional (default=WB97XD):

1)WB97XD (default), 2)B97D, 3)B3LYP, 4)PBE0, 5)B2PLYP, 6)B2PLYP-D3, 7)more,

1↵ ⇐ wB97XD汎関数を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(14) SCF計算の際のFock行列の2電子Coulomb項の計算法の選択を指定

1. 解析的計算
2. Resolution of the identity近似計算

Select the method for evaluation of Coulomb contribution in SCF (default=Analy):

1)Analy (default), 2)RI,

1↵ ⇐ 解析的計算を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(15) SCF計算の初期軌道を指定

1. NDDO法
2. Huckel法
3. 分子軌道(MO)をファイルから読み込み
4. 密度行列をファイルから読み込み

Select the SCF initial guess (default=NDDO):

1)NDDO (default), 2)Huckel, 3)ReadMO, 4)ReadDens,

1↵ ⇐ NDDO法を指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(16) Mulliken電子密度解析実行を指定

1. 実行する: デフォルト
2. 実行しない

注) 分子軌道を出力する場合もYesを選択

Calculate the Mulliken population (default=Yes):

1)Yes (default), 2)No,

1↵ ⇐ Mulliken電子密度解析を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(17) 静電ポテンシャル解析実行を指定

1. 実行する
2. 実行しない: デフォルト

Calculate the electrostatic potential (default=No):

1)Yes, 2)No (default),

2↵ ⇐ 静電ポテンシャル解析を実行しないを指定: “2”をタイプ後[Enter]キーで確定

(18-1) 並列計算実行を指定

1. 実行する: デフォルト
2. 実行しない

Perform the parallel calculation (default=Yes):

1)Yes (default), 2)No,

1↵ ⇐ 並列計算を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(18-2) 並列計算のタイプを指定

(18-1でYesを選択した場合のみ)

1. フラットMPI並列計算: Focus、RCCSでデフォルト
2. MPI/OpenMPハイブリッド並列計算: 京でデフォルト

Select parallel type (default=mpi):

1)mpi (default), 2)mpiomp,

1↵ ⇐ フラットMPI並列計算を実行するを指定: “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

(18-3) 並列計算で用いるノード数を指定

(18-1でYesを選択した場合のみ)

デフォルト: 2ノード使用

Define the number of nodes used for parallel calculation (default=2):

2↵ ⇐ 2ノード使用するを指定: “2”をタイプ後[Enter]キーで確定

(19) ジョブ制限時間をhh:mm:ss形式で指定

Focusでのデフォルト制限時間: 24時間

Define the job time limit in hh:mm:ss (default=24:00:00):

0:30:00↵ ⇐ ジョブ制限時間を30分に指定: “0:30:00”をタイプ後[Enter]キーで確定

(20) ntprep実行サマリーの表示

以下の表示が出ていれば、ntprepの実行に成功

```
< Summary of NTChem input file & script file generation >
Geometry file: h2o.xyz
NTChem input file: h2o_wb97xd_opt.inp
NTChem job script file: h2o_wb97xd_opt.bash
Type of task: optimize
Initial guess: nddo
Quantum chemistry theory: RDFT
Total charge: 0
Spin multiplicity: 1
Scalar relativistic Hamiltonian:
Spin-orbit relativistic Hamiltonian:
Exchange-correlation functional: WB97XD
Exchange-correlation functional type: hybrid
Machine type: focus_d
Parallel type: mpi
MPI command: mpirun -hostfile ${NODEFILE} -np ${nprocs}
MPI command pernode:
Binary directory: /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/bin/impi/mpi
Number of nodes: 2
Job time limit: 1:00:00
Input geometry (Angstrom)
3

O .0000000000 .0000000000 .0000000000
H -1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
H 1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
```

(21) ntprep実行により生成されたファイルの確認

lsコマンドを実行し、以下の4つファイルが存在するか確認

- h2o_wb97xd_opt.bash: ジョブ投入用スクリプト
- h2o_wb97xd_opt_grad.bash: ジョブ実行補助スクリプト
- h2o_wb97xd_opt.inp: 入力データファイル
- h2o_wb97xd_opt_guess.inp: 入力データファイル(初期MO計算用)
- *.bashスクリプトが2つ生成されているのに注意

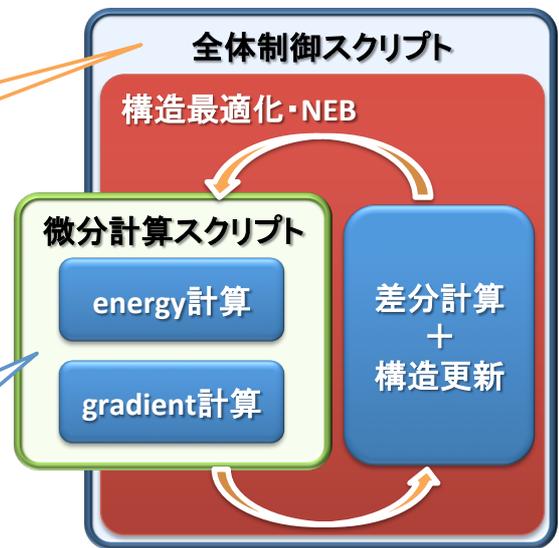
```
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ ls
h2o.xyz h2o_wb97xd_opt.bash h2o_wb97xd_opt.inp h2o_wb97xd_opt_grad.bash h2o_wb97xd_opt_guess.inp
```

• 構造最適化・NEB計算・AIMD計算の実装

- 内部でのエネルギー微分計算はモジュールからのシステムコールでエネルギー微分計算用のスクリプトを実行
- 構造最適化: dfindモジュール
- NEB: nebモジュール
- AIMD: aimdモジュール

タスク自体は
全体制御スクリプトで制御
⇒ h2o_wb97xd_opt.bash

エネルギー微分計算の
モジュール実行順序は
微分計算スクリプトの設定で制御
⇒ h2o_wb97xd_opt_grad.bash



NTChem演習(3): ジョブ実行

(22) Focus Dシステムへのジョブ投入

- ntprepを使ってできたジョブスクリプトファイル”h2o_wb97xd_opt.bash”をジョブ投入コマンドでキューに投入して実行
 - sbatch h2o_wb97xd_opt.bash
 - (注) h2o_wb97xd_opt_grad.bashを指定しないで下さい!
- ジョブ実行状況の確認
 - squeue
- ジョブのキャンセル
 - scancel ジョブID

```
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ sbatch h2o_wb97xd_opt.bash
Submitted batch job 48394
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ squeue
      JOBID PARTITION  NAME  USER ST  TIME  NODES NODELIST(REASON)
      48394  d024h h2o_wb97 ulez0003 PD   0:00    2 (Priority)
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ squeue
      JOBID PARTITION  NAME  USER ST  TIME  NODES NODELIST(REASON)
```

- ジョブ終了後以下のファイルがディレクトリにあることを確認
 - 標準出力ファイル: h2o_wb97xd_opt_{\$ジョブID}.o
 - 標準エラー出力: h2o_wb97xd_opt_{\$ジョブID}.e
 - 最適化構造のxmol xyzファイル: h2o_wb97xd_opt.xyz
 - 収束したMOファイル: h2o_wb97xd_sp.conv.MO

```
[ulez0003@ff02 h2o_opt]$ ls
h2o.xyz      h2o_wb97xd_opt.bash  h2o_wb97xd_opt.inp  h2o_wb97xd_opt_48394.e  h2o_wb97xd_opt_grad.bash
h2o_wb97xd_opt.Geom  h2o_wb97xd_opt.conv.MO  h2o_wb97xd_opt.xyz  h2o_wb97xd_opt_48394.o
h2o_wb97xd_opt_guess.inp
```

- 出力ファイル”h2o_wb97xd_sp_{\$ジョブID}.o”を読み以下の項目の結果を確認
 - 構造最適化計算の収束状況: “**Converged**”を検索
 - 全エネルギー: “**Converged**”を検索
 - 軌道エネルギー、MO: “**Orbital energies**”を検索
 - Mulliken電子密度: “**Mulliken gross atomic population**”を検索
 - 双極子モーメント: “**Dipole moment**”を検索

出力ファイルの見方：構造最適化計算結果



構造最適化計算の収束状況：出力ファイルの711行目

```
+++++ Total energy gradient +++++
 1  0.00000343  0.00000000  0.00000997
 2  0.00000348 -0.00000000 -0.00000363
 3 -0.00000690 -0.00000000 -0.00000634
normal termination of dftd3

Program      DFTD3 finish. Total CPU time :    0.01 seconds
-----
Energy calculation finished, energy: -7.633699926E+01  ← 収束した構造での全エネルギー [au]
Wolfe conditions fulfilled, increasing trust radius
Testing convergence in cycle 12
  Energy 8.8282E-08 Target: 1.0000E-06 converged? yes
  Max step 5.4612E-04 Target: 1.8000E-03 converged? yes component 3
  RMS step 3.0467E-04 Target: 1.2000E-03 converged? yes
  Max grad 9.9659E-06 Target: 4.5000E-04 converged? yes component 3
  RMS grad 4.9903E-06 Target: 3.0000E-04 converged? yes
Converged!  ← 構造最適化計算の収束を示す
converged

DL-FIND Report:
=====
Optimisation algorithm: L-BFGS
Number of steps in L-BFGS memory ..... 9
```

101

最適化構造のxmol xyzファイル



初期構造のxmol xyzファイル: h2o.xyz

```
3
O .0000000000 .0000000000 .0000000000
H -1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
H 1.0234779098 .0000000000 1.0740306376
```

最適化構造のxmol xyzファイル: h2o_wb97xd_opt.xyz

```
3
O 0.0000015 0.0000000 0.3190054
H -0.7549170 -0.0000000 0.9145284
H 0.7549155 0.0000000 0.9145275
```

102

(注) 時間に余裕のある人向けの追加課題ですので、
ワークショップの時間内では演習を行いません

NTCHEM演習(4): SO-DFT構造最適化

NTChem演習(4): SO-DFT構造最適化計算

- ntprepを使ってH₂S分子のSO-DFT構造最適化計算の入力ファイルを作成し、ジョブを実行する
 - 計算条件
 - 分子座標の指定: xmol xyz形式ファイルh2s.xyz
 - 実行タスク種別の指定:安定構造最適化
 - 電子状態理論レベルの指定: DFT
 - 基底関数の選択: Sapporo-DZP-2012
 - 電荷、スピン多重度の指定:全電荷0、1重項
 - 相対論的ハミルトニアン(スカラー部分)の選択: DK3ハミルトニアン
 - 相対論的ハミルトニアン(スピン-軌道相互作用部分)の選択: DK1ハミルトニアン
 - 交換・相関汎関数の指定: wB97XD汎関数
 - Fock行列Coulomb項計算方法の指定: 解析的積分計算
 - SCF計算の初期軌道の指定: NDDO法を利用
 - Mulliken電子密度解析: 実行する
 - 静電ポテンシャル解析実行の指定: 実行しない
 - 並列計算の条件指定: フラットMPI計算、2ノード使用
 - ジョブ実行時間の制限: 30分

分子座標xmol xyzファイルの置き場所

- /home1/glez/share/training/ntprep/h2s.xyz

(1) 相対論的ハミルトニアン(スカラー部分)の指定

1. 非相対論的ハミルトニアン: デフォルト
2. 3次Douglas-Kroll(DK3)ハミルトニアン
3. ZORAハミルトニアン
4. IORAハミルトニアン

Select the scalar relativistic Hamiltonian (default=none):

1)none (default), 2)DK3, 3)ZORA, 4)IORA,

2↵ ⇐ DK3ハミルトニアンを指定: "2"をタイプ後[Enter]キーで確定

(2) 相対論的ハミルトニアン(スピン-軌道相互作用部分)の指定

1. 非相対論的ハミルトニアン: デフォルト
2. 1次Douglas-Kroll(DK1)ハミルトニアン
3. ZORAハミルトニアン
4. IORAハミルトニアン

Select the spin-orbit relativistic Hamiltonian (default=none):

1)none (default), 2)DK1, 3)ZORA, 4)IORA,

2↵ ⇐ DK1ハミルトニアンを指定: “2”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(4):解答

- 標準出力ファイル中の全エネルギーが以下の結果と一致すれば正解

```

Program      DFTD3 finish. Total CPU time :    0.01 seconds
-----
Energy calculation finished, energy: -4.003058580E+02
Wolfe conditions fulfilled, increasing trust radius
Testing convergence in cycle 11
  Energy 2.3758E-08 Target: 1.0000E-06 converged? yes
  Max step 1.2066E-04 Target: 1.8000E-03 converged? yes component 3
  RMS step 5.3713E-05 Target: 1.2000E-03 converged? yes
  Max grad 1.6615E-06 Target: 4.5000E-04 converged? yes component 3
  RMS grad 8.7792E-07 Target: 3.0000E-04 converged? yes
Converged!
converged

DL-FIND Report:
    
```

- 最適化構造が以下の結果と一致すれば正解

```

S  0.0000000  0.0000000  0.0921958
H -0.9748192 -0.0000000  1.0279327
H  0.9748192  0.0000000  1.0279328
    
```