

NTChem演習 第二部

- 構造最適化 -

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
田代 基慶

- 基本的な構造最適化については「DI-find」という外部で開発されたライブラリを利用
- 一部の機能についてはNTChem独自の実装も(NEB)
- HF,DFT,MP2で利用でき、スピン軌道相互作用を含む場合も可能

DL-Findを用いた構造最適化機能

オープンソースの構造最適化ライブラリ(ライセンス: LGPL)

- ダウンロード: <https://ccpforge.cse.rl.ac.uk/gf/project/dl-find/>
- 特徴: 構造最適化のための手法が充実
- NTChemのチュートリアルにも使い方の解説あり
(チュートリアルはNTChem公式ホームページからダウンロード可能)

代表的な機能

構造最適化に使用可能な座標系(入力はCartesian座標、構造最適化に用いる内部座標系にDL-FIND内で変換)

- Cartesian座標(自由度の拘束も可: 点・直線・平面など)
- 内部座標(自由度の拘束も可)
 - Delocalized internal coordinates (DLCs, nonredundant internal coordinates)
 - Hybrid delocalized coordinates (HDLCs)
 - Total connection (DLC-TC/HDLC-TC)

局所安定構造探索

- L-BFGS (low memory quasi-Newton) for large systems (おすすめ)
- Steepest descent
- Conjugate gradient
- Newton-Raphson/quasi-Newton (BFGS)
- Damped dynamics

遷移状態構造探索

- Nudged elastic band (NEB) 法 → (弊チームで独自に開発したコードの方が性能が良く、そちらの利用がおすすめ)
- Dimer method
- Partitioned rational functional optimization (P-RFO)

数値Hessian計算に基づく振動解析

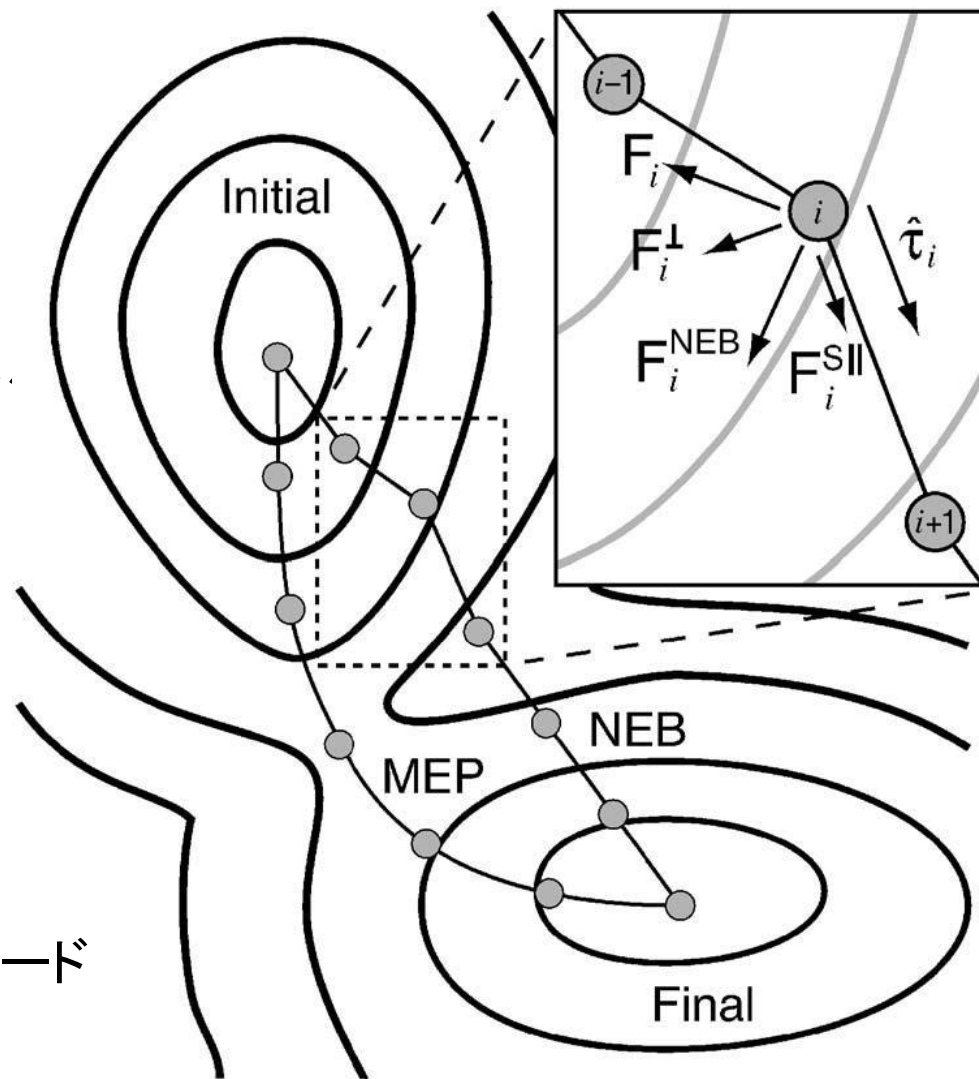
化学反応経路探索法

反応経路探索:
Nudged Elastic Band (NEB)法

始点と終点の間にimageを配置し、
それらを仮想的なバネでつなぎ
最適化

始点と終点を結び、
尤もらしい経路を選択する手法

NTChemでは各イメージ毎に計算するノード
を分割することも可能(neb_mpi.exe):
並列計算向きな手法



(Henkelman's homepageより転載)

NTChem演習第二部(1): 概要

- ntprepを使ってシクロヘキサンの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cyclohexen.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: 6-31G(d)
 - 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: B3LYP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

```
[uleo0003@ff02 ~]$ mkdir geom_opt  
[uleo0003@ff02 ~]$ cd geom_opt  
[uleo0003@ff02 geom_opt]$ cp  
/home1/gleo/share/ntchem/training/geom_opt/cyclohexene.xyz .
```

(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

```
[uleo0003@ff02
geom_opt]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep
ntprep version 6.0
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2015,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility
```

```
Enter the name of geometry file:
```


(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

```
[uleo0003@ff02
h2o_opt]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep
ntprep version 6.0
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2015,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility

Enter the name of geometry file:
cyclohexene.xyz ↵ ⇐ “cyclohexene.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=cyclohexene):

cyclohexene_opt ↵ ⇐ “cyclohexene_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,

3↵ ⇐ 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) 炭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

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)Ahlricks_pVDZ, 17)Ahlricks_TZV, 18)Ahlricks_VDZ, 19)Ahlricks_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-pVDZ-DK, 29)aug-cc-pVDZ, 30)aug-cc-pVQZ-DK, 31)aug-cc-pVQZ, 32)aug-cc-pVTZ-DK, 33)aug-cc-pVTZ, 34)cc-pCVDZ, 35)cc-pCVQZ, 36)cc-pCVTZ, 37)cc-pV5Z-DK, 38)cc-pV5Z, 39)cc-pV6Z, 40)cc-pVDZ-DK, 41)cc-pVDZ, 42)cc-pVQZ-DK, 43)cc-pVQZ, 44)cc-pVTZ-DK, 45)cc-pVTZ, 46)Def2-SV_P, 47)Def2-SVP (default), 48)Def2-SVPD, 49)Def2-TZVP, 50)Def2-TZVPD, 51)Def2-TZVPP, 52)Def2-TZVPPD, 53)DZVP, 54)DZVP2, 55)LANL2DZ, 56)MINI, 57)Sadlej_pVTZ, 58)Sapporo-DZP-2012+diffuse, 59)Sapporo-DZP-2012, 60)Sapporo-QZP-2012+diffuse, 61)Sapporo-QZP-2012, 62)Sapporo-TZP-2012+diffuse, 63)Sapporo-TZP-2012, 64)STO-3G, 65)STO-6G, 66)SV, 67)SVP, 68)TZ_Dunning, 69)TZVP_DFT_Orbital, 70)UGBS, 71)WTBS,
14↵ ⇐ 6-31Gsを指定: “14”をタイプ後[Enter]キーで確定

(8-3) 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=Def-2SVP

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)AhIrichs_pVDZ, 16)AhIrichs_VDZ, 17)AhIrichs_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,

13↵ ⇐ 6-31Gsを指定: “13”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. 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)more, ,
3↵ ⇐ B3LYP汎関数を指定: “3”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: cyclohexene.xyz
NTChem input file: cyclohexene_opt.inp
NTChem job script file: cyclohexene_opt.bash
Type of task: optimize
Initial guess: nndo
Quantum chemistry theory: RDFT
Total charge: 0
Spin multiplicity: 1
Scalar relativistic Hamiltonian:
Spin-orbit relativistic Hamiltonian:
Exchange-correlation functional: B3LYP
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/ntchem2013.6.1/bin/impi/mpi
Number of nodes: 2
Job time limit: 0:06:00
Input geometry (Angstrom)
    16

C      0.000000000000    -0.004000000000    -0.007000000000
C      1.337000000000    -0.004000000000     0.007000000000
C      2.171000000000     1.255000000000    -0.002000000000
.. 以下省略
```

(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

- cyclohexene_opt.bash: ジョブ投入用スクリプト
 - cyclohexene_opt_grad.bash: ジョブ実行補助スクリプト
 - cyclohexene_opt.inp: 入力データファイル
 - cyclohexene_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

```
[uleo0003@ff02 geom_opt]$ ls  
cyclohexene.xyz cyclohexene_opt.bash cyclohexene_opt.inp cyclohexene_opt_grad.bash  
cyclohexene_opt_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”cyclohexene_opt.bash”をジョブ投入コマンドでキューに投入して実行
 - sbatch cyclohexene_opt.bash
- (注) cyclohexene_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

```
[uleo0003@ff02 geom_opt]$ sbatch cyclohexene_opt.bash
Submitted batch job 292071
[uiud0010@ff01 geom_opt]$ squeue
      JOBID PARTITION   NAME   USER ST      TIME  NODES NODELIST(REASON)
      292071   g006m cyclohex uiud0010 PD      0:00     2 (InvalidQOS)
[ulez0003@ff02 geom_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: cyclohexene_opt_{\$ジョブID}.o
 - 標準エラー出力: cyclohexene_opt_{\$ジョブID}.e
 - 最適化構造のxmol xyzファイル: cyclohexene_opt.xyz
 - 最適化構造のGeomファイル: cyclohexene_opt.Geom
 - 収束したMOファイル: cyclohexene_opt.conv.MO
 - 収束した密度ファイル: cyclohexene_opt.conv.Dens

```
[uleo0003@ff02 h2o_opt]$ ls  
cyclohexene_opt.Geom cyclohexene_opt.conv.Dens cyclohexene_opt.inp cyclohexene_opt_292071.e  
cyclohexene_opt_grad.bash cyclohexene_opt.bash cyclohexene_opt.conv.MO cyclohexene.xyz cyclohexene_opt.xyz  
cyclohexene_opt_292071.o cyclohexene_opt_guess.inp
```

- 出力ファイル“cyclohexene_opt_\${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3090行目付近

```
+++++ Total energy gradient +++++
 1  0.00006597  0.00010934 -0.00009637
 2 -0.00001520  0.00009339  0.00009770
 3 -0.00004148 -0.00002144 -0.00000808
 4  0.00007142  0.00000983  0.00001528
 5  0.00002936  0.00001538  0.00003914
 6  0.00001738 -0.00001284 -0.00003852
 7 -0.00003681 -0.00001703  0.00002019
 8 -0.00008365 -0.00006152 -0.00006977
 9  0.00002693 -0.00004450  0.00003921
10 -0.00005850 -0.00000636  0.00000778
11 -0.00001514 -0.00004367 -0.00001638
12  0.00007427  0.00000227 -0.00002571
13 -0.00000085  0.00003998  0.00001933
14 -0.00001525 -0.00003404  0.00002280
15  0.00000801 -0.00006604 -0.00000429
16 -0.00002645  0.00003722 -0.00000230

Program      SCFGrad finish. Total CPU time :      2.60 seconds
-----
MPI has been terminated
Energy calculation finished, energy: -2.346439762E+02
Wolfe conditions fulfilled, increasing trust radius
Testing convergence in cycle  6
  Energy  3.0295E-07 Target: 1.0000E-06 converged?  yes
  Max step 2.1624E-04 Target: 1.8000E-03 converged?  yes component  10
  RMS step 9.3127E-05 Target: 1.2000E-03 converged?  yes
  Max grad 1.0934E-04 Target: 4.5000E-04 converged?  yes component   2
  RMS grad 4.5832E-05 Target: 3.0000E-04 converged?  yes
Converged!
converged

DL-FIND Report:
=====
Optimisation algorithm: L-BFGS
Number of steps in L-BFGS memory .....      48
```

最適化構造のxmol xyzファイル

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

```
16
C -0.0002223 -0.0036869 -0.0066750
C 1.3369120 -0.0037190 0.0066626
C 2.1710598 1.2546266 -0.0017425
C -0.8346833 1.2545946 0.0017482
H -0.5361693 -0.9522611 -0.0210889
H 1.8731436 -0.9522047 0.0210898
H 3.0091777 1.1390223 -0.7031498
H 2.6351610 1.3921601 0.9881299
H -1.2990799 1.3921346 -0.9880839
H -1.6730197 1.1390174 0.7031212
C 1.3406009 2.4949584 -0.3700136
C -0.0042089 2.4949740 0.3699672
H 1.1540141 2.4959451 -1.4530853
H 1.9052107 3.4083067 -0.1459822
H -0.5689892 3.4081831 0.1459909
H 0.1820927 2.4959487 1.4531113
```

- ntprepを使ってブタジエン+エチレン→シクロヘキサンのNEB計算の入力ファイルを作成・編集、ジョブを実行

注: ntprepで生成されるのは我々が開発したNEB用のインプットで、dl-findによるneb計算は手での編集が必要

– 計算条件

- 分子座標の指定: xmol xyz形式ファイルcyclohexen.xyz
- 実行タスク種別の指定: NEB反応経路探索
- 電子状態理論レベルの指定: DFT
- 基底関数の選択: 6-31G(d)
- 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: B3LYP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

- ntprepを使って ブタジエン+エチレン → シクロヘキサンのNEB計算の入力ファイルを作成・編集、ジョブを実行
 - ntprep入力以外に必要な操作
 - 分子座標の指定: Geom形式ファイルcyclohexen.Geom_First, cyclohexen.Geom_Last
 - 先に構造最適化ジョブを始点・終点について行いそれぞれのGeomファイルを取得・名前変更
 - Bash script, inp, guess.inp ファイルの編集
 - 現状そのままでは上手く動かないので手作業で編集が必要
 - リスタート用Geomファイルの用意
 - 計算に時間が掛かるので、今回は既に途中まで計算した結果からリスタート

(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

```
[uleo0003@ff02 ~]$ mkdir neb  
[uleo0003@ff02 ~]$ cd neb  
[uleo0003@ff02 neb]$ cp /home1/gleo/share/ntchem/training/neb/cyclohexene.xyz .
```

(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

```
[uleo0003@ff02
geom_opt]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep
ntprep version 6.0
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2015,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility

Enter the name of geometry file:
```


(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

```
[uleo0003@ff02 neb]$ /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep
ntprep version 6.0
NTChem input file configuration utility
Copyright 2013-2015,
Computational Molecular Science Research Team,
RIKEN Advanced Institute for Computational Science
Press CTRL-C to exit this utility
```

Enter the name of geometry file:

cyclohexene.xyz ↵ ⇐ “cyclohexene.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=cyclohexene):

cyclohexene_neb ↵ ⇐ “cyclohexene_neb”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

(5-1) 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↵ ⇐ NEBを指定: “4”をタイプ後[Enter]キーで確定

(5-2) NEB計算リスタート指定

1. リスタート
2. 最初から(default)

Restart NEB calculations? (default=No):

1)Yes, 2)No (default),

2↵ ⇐ 最初から:“2”をタイプ後[Enter]キーで確定

(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

(注) NEB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

(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) 炭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

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)Ahlricks_pVDZ, 17)Ahlricks_TZV, 18)Ahlricks_VDZ, 19)Ahlricks_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-pVDZ-DK, 29)aug-cc-pVDZ, 30)aug-cc-pVQZ-DK, 31)aug-cc-pVQZ, 32)aug-cc-pVTZ-DK, 33)aug-cc-pVTZ, 34)cc-pCVDZ, 35)cc-pCVQZ, 36)cc-pCVTZ, 37)cc-pV5Z-DK, 38)cc-pV5Z, 39)cc-pV6Z, 40)cc-pVDZ-DK, 41)cc-pVDZ, 42)cc-pVQZ-DK, 43)cc-pVQZ, 44)cc-pVTZ-DK, 45)cc-pVTZ, 46)Def2-SV_P, 47)Def2-SVP (default), 48)Def2-SVPD, 49)Def2-TZVP, 50)Def2-TZVPD, 51)Def2-TZVPP, 52)Def2-TZVPPD, 53)DZVP, 54)DZVP2, 55)LANL2DZ, 56)MINI, 57)Sadlej_pVTZ, 58)Sapporo-DZP-2012+diffuse, 59)Sapporo-DZP-2012, 60)Sapporo-QZP-2012+diffuse, 61)Sapporo-QZP-2012, 62)Sapporo-TZP-2012+diffuse, 63)Sapporo-TZP-2012, 64)STO-3G, 65)STO-6G, 66)SV, 67)SVP, 68)TZ_Dunning, 69)TZVP_DFT_Orbital, 70)UGBS, 71)WTBS,
14↵ ⇐ 6-31Gsを指定: “14”をタイプ後[Enter]キーで確定

(7-3) 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=Def-2SVP

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)AhIrichs_pVDZ, 16)AhIrichs_VDZ, 17)AhIrichs_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,

13↵ ⇐ 6-31Gsを指定: “13”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. 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)more, ,
3↵ ⇐ **B3LYP汎関数を指定: “3”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) 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

(16) 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

(17-1) 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

(17-2) 並列計算のタイプを指定

(17-1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

(17-3) 並列計算で用いるノード数を指定

(17-1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

(18) 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

(19) 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: cyclohexene.xyz
NTChem input file: cyclohexene_neb.inp
NTChem job script file: cyclohexene_neb.bash
Type of task: neb
Initial guess: nddo
Quantum chemistry theory: RDFT
Total charge: 0
Spin multiplicity: 1
Scalar relativistic Hamiltonian:
Spin-orbit relativistic Hamiltonian:
Exchange-correlation functional: B3LYP
Exchange-correlation functional type: hybrid
Machine type: focus_g
Parallel type: mpi
MPI command: mpirun -hostfile ${NODEFILE} -np ${nprocs}
MPI command pernode:
Binary directory: /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/bin/impi/mpi
Number of nodes: 2
Job time limit: 0:05:00
Input geometry (Angstrom)
    16

C      -0.092000000000    -0.038000000000    -0.096000000000
C      1.350000000000    -0.047000000000    0.188000000000
C      2.140000000000    1.029000000000    0.311000000000
.. 以下省略
```

(20) 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

- cyclohexene_neb.bash: ジョブ投入用スクリプト
 - cyclohexene_neb_grad.bash: ジョブ実行補助スクリプト → 今回は利用しません
 - cyclohexene_neb.inp: 入力データファイル
 - cyclohexene_neb_guess.inp: 入力データファイル(初期MO計算用)
-
- 上記ファイルをエディタで編集します

cyclohexene_neb.bash: ジョブ投入用スクリプトの編集 (vi,emacs etc)

35,36行目

```
$mpirun_pernode cp -p $curdir/cyclohexene_neb.Geom_First .  
$mpirun_pernode cp -p $curdir/cyclohexene_neb.Geom_Last .
```



```
$mpirun_pernode cp -p $curdir/cyclohexene_neb.Geom* .  
#$mpirun_pernode cp -p $curdir/cyclohexene_neb.Geom_Last .
```

44,45行目(二箇所)

```
$bindir/neb.exe
```



```
$mpirun $bindir/neb_mpi.exe
```


cyclohexene_neb_guess.inp: 初期MO用スクリプトの編集

変更

```
&neb  
MaxIter=0, Restart=F,  
/
```



```
&neb  
MaxIter=0, Restart=T, nimage=9  
/  
  
&scfgrad  
Grad=T, CouplDType='analy', ExchDType='analy',  
/
```

cyclohexene_neb.inp: NEB計算スクリプトの編集

変更

```
&neb  
Restart=F,  
/
```



```
&neb  
Restart=T, nimage=9, Refine_Edge=T,  
/
```

追加

```
&nebparallel  
NCorePerImage=40,  
/
```

```
&dftd3  
Energy=F, Grad=F,  
/
```

(1) Geom形式での始点・終点座標ファイル

cyclohexene.Geom_First, cyclohexene.Geom_Lastファイルを作
業ディレクトリ上に準備

(2) Geom形式でのリスタート用座標ファイル

今回は時間短縮のため、途中からリスタート

nimage=9 に応じて、9つのGeomファイルが必要

cyclohexene.Geom.1, cyclohexene.Geom.2, ..,
cyclohexene.Geom.9

```
[uleo0003@ff02 neb]$ cp  
/home1/gleo/share/ntchem/training/neb/cyclohexene_neb.Geom* .
```

(22) 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”cyclohexene_neb.bash”をジョブ投入コマンドでキューに投入して実行
 - `sbatch cyclohexene_neb.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

- 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: cyclohexene_neb_\${ジョブID}.o
 - 標準エラー出力: cyclohexene_neb_\${ジョブID}.e
 - NEBパスのGeomファイル: cyclohexene_neb.Geom.1, .., .Geom.9
 - MOファイル: cyclohexene_neb.MO.1,..., .MO.9

出力ファイルの見方: NEB計算結果

NEB計算の収束状況: 出力ファイルの10520行目付近

```

o Path energy          = -4561.381632
o Path distance (linear) = 19.445178
NEB energy # 1
-----
Image  Path length      Energy      Gradient
  1    0.000000    -234.56995101  0.00003340
  2    2.588784    -234.57020799  0.00002383
  3    5.084053    -234.56977361  0.00008170
  4    7.612216    -234.56472244  0.00018394
  5   10.121488    -234.55242388  0.00007697
  6   12.629496    -234.48661733  0.00005972
  7   15.148468    -234.61833850  0.00006499
  8   17.630708    -234.64389366  0.00007397
  9   20.252428    -234.64397673  0.00000053
-----
Max grad 4.4926E-04 Target: 4.5000E-04 Converged? Yes
RMS grad 8.2583E-05 Target: 3.0000E-04 Converged? Yes
Max step 1.0408E-04 Target: 1.8000E-03 Converged? Yes
RMS step 1.9104E-05 Target: 1.2000E-03 Converged? Yes
-----
o Diff path ene = 0.004957
+++++ NEB converged !! +++++

Program      NEB finish. Total CPU time : 128.67 seconds
-----
MPI has been terminated

```

Geom2xyz.exe を使用するとGeom形式をxyz形式の座標ファイルに変換可能

```
$/home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/bin/serial/geom2xyz.exe cyclohexene_neb.Geom.1 cyclohexene_neb_1.xyz
```

得られたxyzファイルを1つのファイルにまとめると、NEBパスの確認が容易に

```
$ cat cyclohexene_neb_1.xyz > cyclohexene_neb.xyz  
$ cat cyclohexene_neb_2.xyz >> cyclohexene_neb.xyz  
..  
$ cat cyclohexene_neb_9.xyz >> cyclohexene_neb.xyz
```

- molden や vmd などで可視化
- 各スナップショットのコメント行(2行目)にエネルギーを入れると
moldenでNEBパスに添ってのエネルギープロファイルも見ることができる

- 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/gleo/share/ntchem/training/geom_opt_so/h2s.xyz

NTChem演習第二部(3):ヒント

(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演習第二部(3):解答

- 標準出力ファイル中の全エネルギーが以下の結果に近ければOK

```

Program      DFTD3 finish. Total CPU time :    0.01 seconds
-----
MPI has been terminated
Energy calculation finished, energy: -4.003058574E+02
Wolfe conditions fulfilled, increasing trust radius
Testing convergence in cycle  22
  Energy 8.9671E-07 Target: 1.0000E-06 converged?  yes
  Max step 1.1045E-03 Target: 1.8000E-03 converged?  yes component   3
  RMS step 5.0974E-04 Target: 1.2000E-03 converged?  yes
  Max grad 6.0679E-05 Target: 4.5000E-04 converged?  yes component   7
  RMS grad 3.3638E-05 Target: 3.0000E-04 converged?  yes
Converged!
converged

DL-FIND Report:
  
```

- 最適化構造が以下の結果に近ければOK

```

S -0.0449340 -0.0000000 0.7677439
H -0.9497443 0.0000000 1.7714311
H 0.9946783 0.0000000 1.6308249
  
```