NTChem基本操作実習

2015/9/25　第4回NTChemワークショップ
（公開ソフト講習会　第8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基本情報

- 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基本情報

- 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(2015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6.1）を公開

NTChem基本情報

- 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

NTChemジョブ準備方法

- 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(XMOl xyz形式)を用意

h2o.xyz

```
3                       ...原子数
H2O test                ...コメント
O     .000000   .000000   .114079
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

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

ntprepで準備可能な計算 (ver 6.1現在)

・一点計算
- エネルギー一計算
SCF, SOSCF (HF/DFT)
MP2
Coupled Cluster
- エネルギー一微分計算
SCF, SOSCF (HF/DFT)
MP2
- TDDFT, SO-TDDFT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(NEB法)

・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/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep
    - 分子研RCCS ccpg: /local/apl/pg/ntchem2013.6.1/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/ntchem2013.6.1/bin
    - Focus: /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

```
[000003@ff02 ~]$ mkdir h2o_sp
[uleo0007@ff02 ~]$ cd h2o_sp
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ cp /home1/gleo/share/ntchem/training/ntprep/h2o.xyz .
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ cat h2o.xyz
3                                                    ⇐ 原子数
                                                     ⇐ コメント行
O     .0000000000      .0000000000      .0000000000   ⇐ 原子名 Cartesian座標 [Å単位]
H  -1.0234779098       .0000000000     1.0740306376
H   1.0234779098       .0000000000     1.0740306376
```

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

```
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ /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:
```

(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/ntchem2013.6.1/scripts”を追加してパスを通すと良い(Focus環境の場合)

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

```
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ /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:
h2o.xyz⏎  ⇐  “h2o.xyz”をタイプ後[Enter]キーで確定
```

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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. NEB計算
5. 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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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=Def2-SVP

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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

n: n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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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(Focusの場合)

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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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_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/ntchem2013.6.1/bin/impi/mpi
Number of nodes: 2
Job time limit: 0:10:00
Input geometry (Angstrom)
3

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

NTChem演習(1): ntprepの使い方

(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)

```
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ ls
h2o.xyz  h2o_wb97xd_sp.bash  h2o_wb97xd_sp.inp  h2o_wb97xd_sp_guess.inp
```

NTChem演習(1): ジョブ投入

(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

```
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ sbatch h2o_wb97xd_sp.bash
Submitted batch job 48074
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ squeue
             JOBID PARTITION     NAME     USER ST       TIME  NODES NODELIST(REASON)
             48074     d024h h2o_wb97 uleo0007  R       0:07      2 d[005-006]
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ scancel 48074
[uleo0007@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

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

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
  - 収束した密度行列ファイル: h2o_wb97xd_sp.conv.Dens
  - 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

```
[uleo0007@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.Dens   h2o_wb97xd_sp.conv.MO
h2o_wb97xd_sp_48084.e  h2o_wb97xd_sp_guess.inp
```

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
```

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

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504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
------------------------------------------------------------------------
MPI has been terminated
========================================================================
Program          Pop start

 o SOrbit   =  F
 o PrintMO  =  T
```

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518行目

```
Program         DFTD3 finish. Total CPU time :       0.01 seconds
-------------------------------------------------------------------------------
MPI has been terminated
===============================================================================
Program          Pop start

 o SOrbit   =  F
 o PrintMO  =  T
 o Mulliken =  T
 o Lowdin   =  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
                                1           2           3           4           5           6           7           8           9          10
Orbital energies          -19.3087     -0.9741     -0.4557     -0.4484     -0.3722     -0.0067      0.0261      0.5263      0.5268      0.9741
      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
```

NTChem演習(1):出力ファイルの見方

Mulliken電荷: 出力ファイルの639行目

```
 +++++ Mulliken atomic overlap 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
 ------------------------------------------------------------------------------
 ==============================================================================
```

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696行目

```
+++++ Lowdin gross atomic charge +++++
                1
   1   O        -0.3621
   2   H         0.1810
   3   H         0.1810

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

 o SOrbit    =  F
 o Dipole    =  T
 o Quadrupole =  F
 o TranDip   =  F
 o ThrOsc    =   1.000000000000000E-003
 o Center of mass =    0.000000    0.000000    0.227112
+++++ Dipole moment (Debye) +++++
        1  1.950403203693322E-010
        2  8.697191708391388E-011
        3   2.33888990336181

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

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

NTChem演習(1):静電ポテンシャルの可視化

- 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：Forcus 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

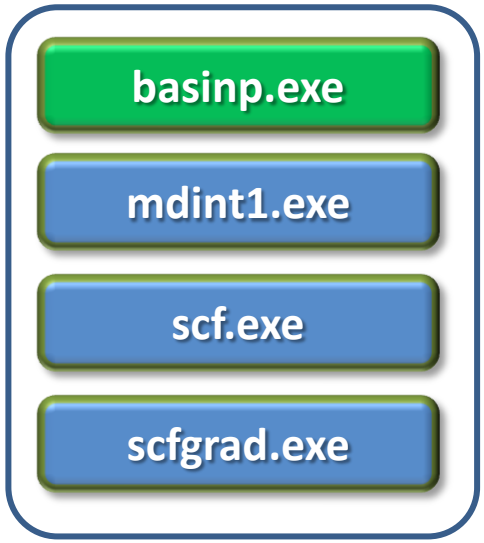
- -mオプションを指定しない場合は、Focus Dシステム用の入力ファイルを作成
- Focus Aシステム
  - /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep –m focus_a
- Focus Bシステム
  - /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep –m focus_b
- Focus Cシステム
  - /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep –m focus_c
- Focus Eシステム
  - /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep –m focus_e
- Focus Gシステム(デバッグ用)
  - /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/scripts/ntprep –m focus_g

- （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/ntchem2013.6.1/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

単一の実行ファイルではない



インプットから中間ファイル生成

1電子積分生成

2電子積分生成+SCF計算

SCFエネルギー微分計算

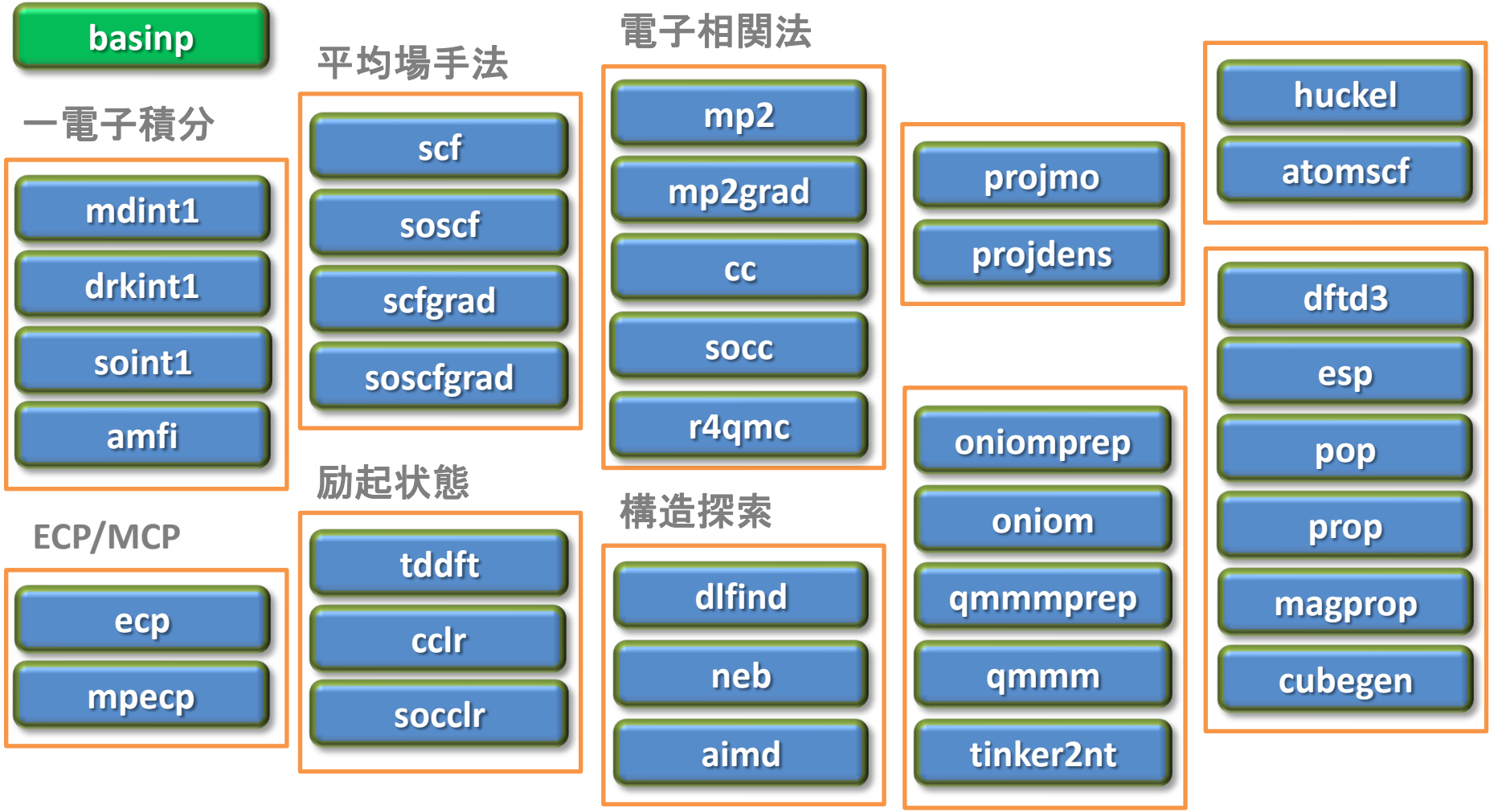
並列化の方式によって三種類の実行ファイル群を用意

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　　*詳細はマニュアル参照
（例：scf.exe, scf_mpi.exe, scf_mpiomp.exe）

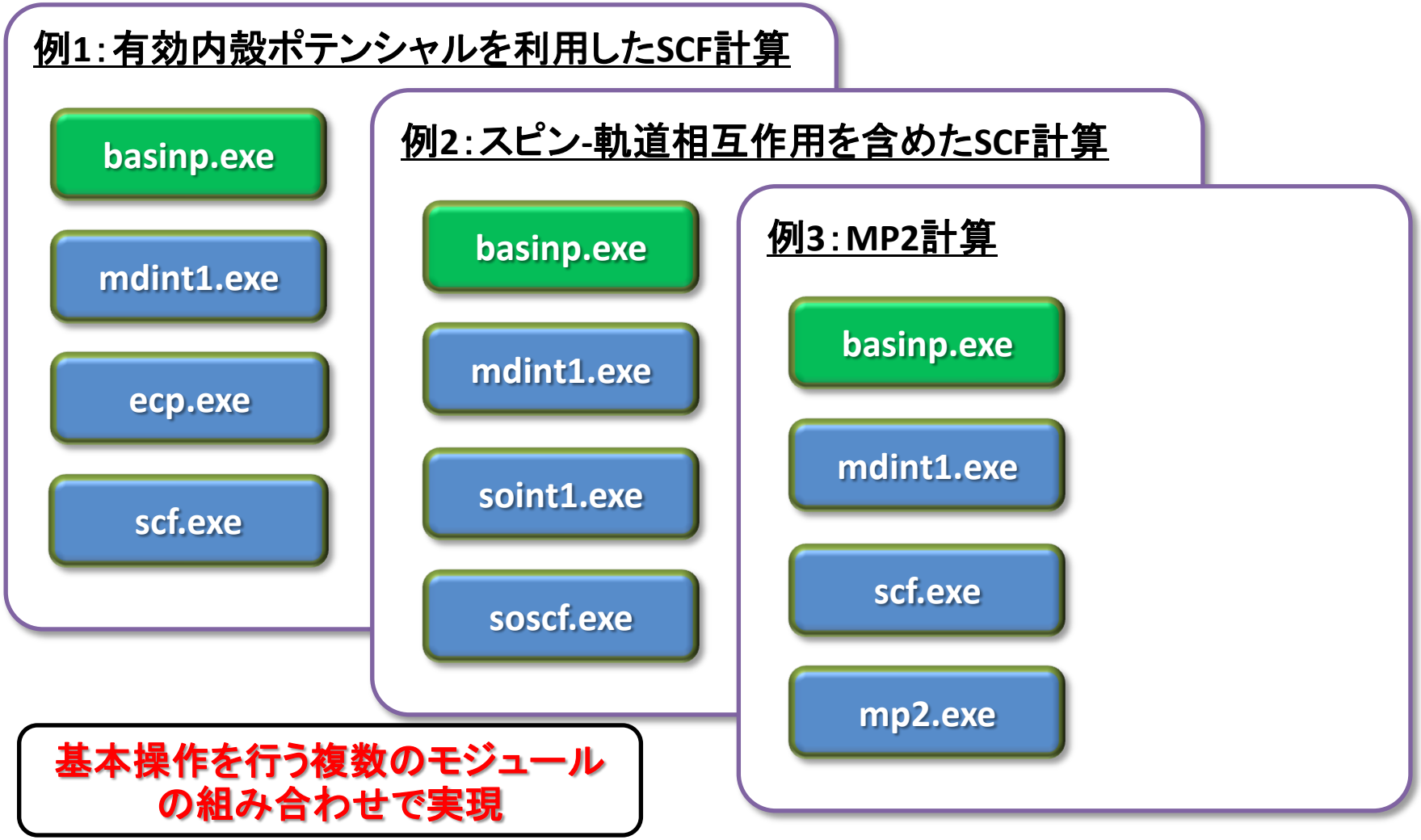
NTChemのプログラム構成(2)

- NTChemに含まれる実行モジュール



NTChemのプログラム構成(3)

- 基本的な量子化学計算機能



NTChemのプログラム構成(4)

- 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

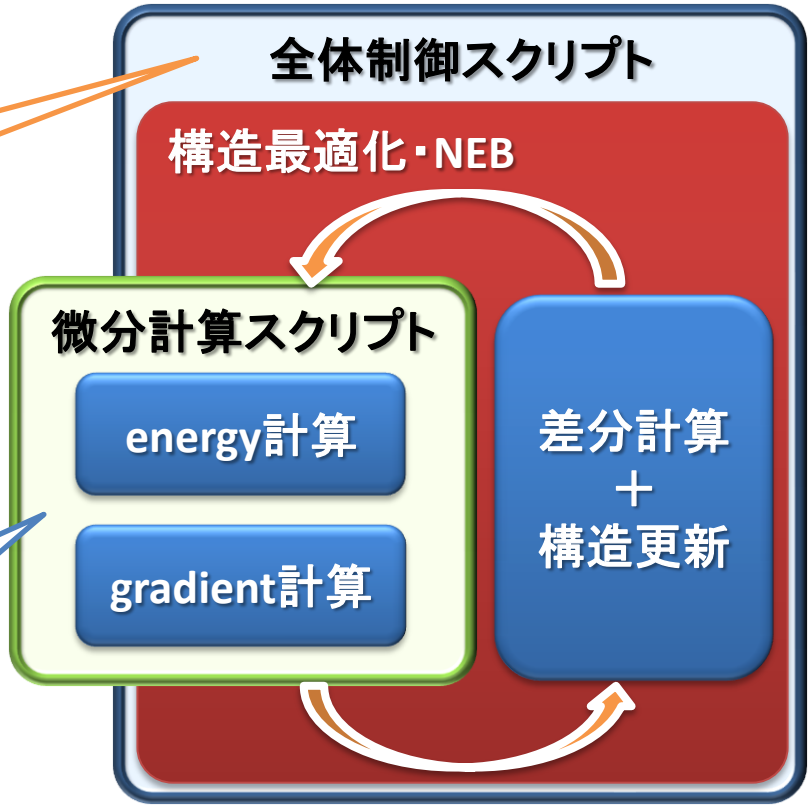
後処理部分
分子軌道のコピーなど

NTChemのプログラム構成(5)

- 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: dlfind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



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

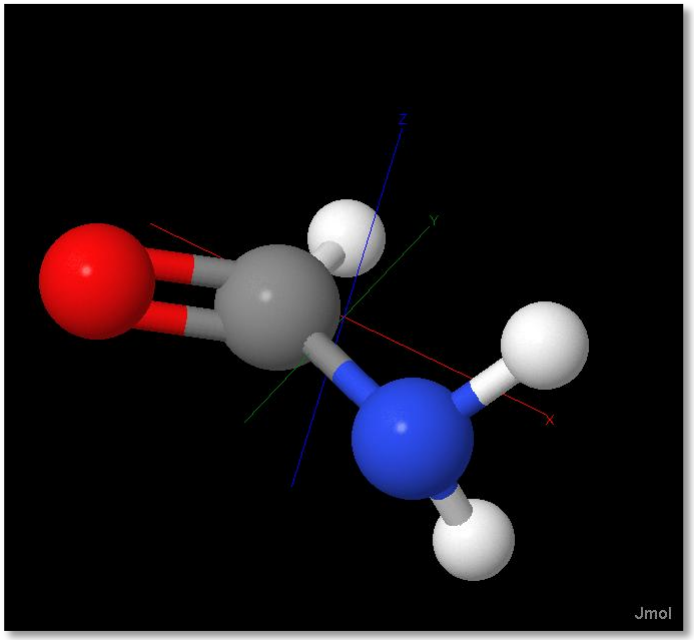
```
Geom
O    .0000000000      .0000000000      .0000000000
H  -1.0234779098      .0000000000     1.0740306376
H   1.0234779098      .0000000000     1.0740306376
End
```

```
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          1.0000000
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カード: 基底関数 (Gauss型基底関数)

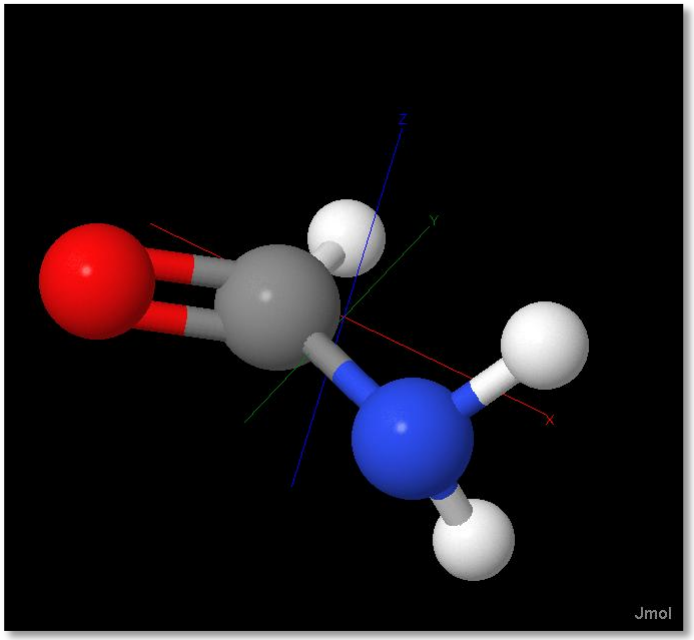
```
Basis
C    0
S   3   1.00
          71.6168370          1.5432897000E-01
          13.0450960          5.3532814000E-01
           3.5305122          4.4463454000E-01
S   3  1.00
           2.9412494         -9.9967230000E-02
           0.6834831          3.9951283000E-01
           0.2222899          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
```

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



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'/
```

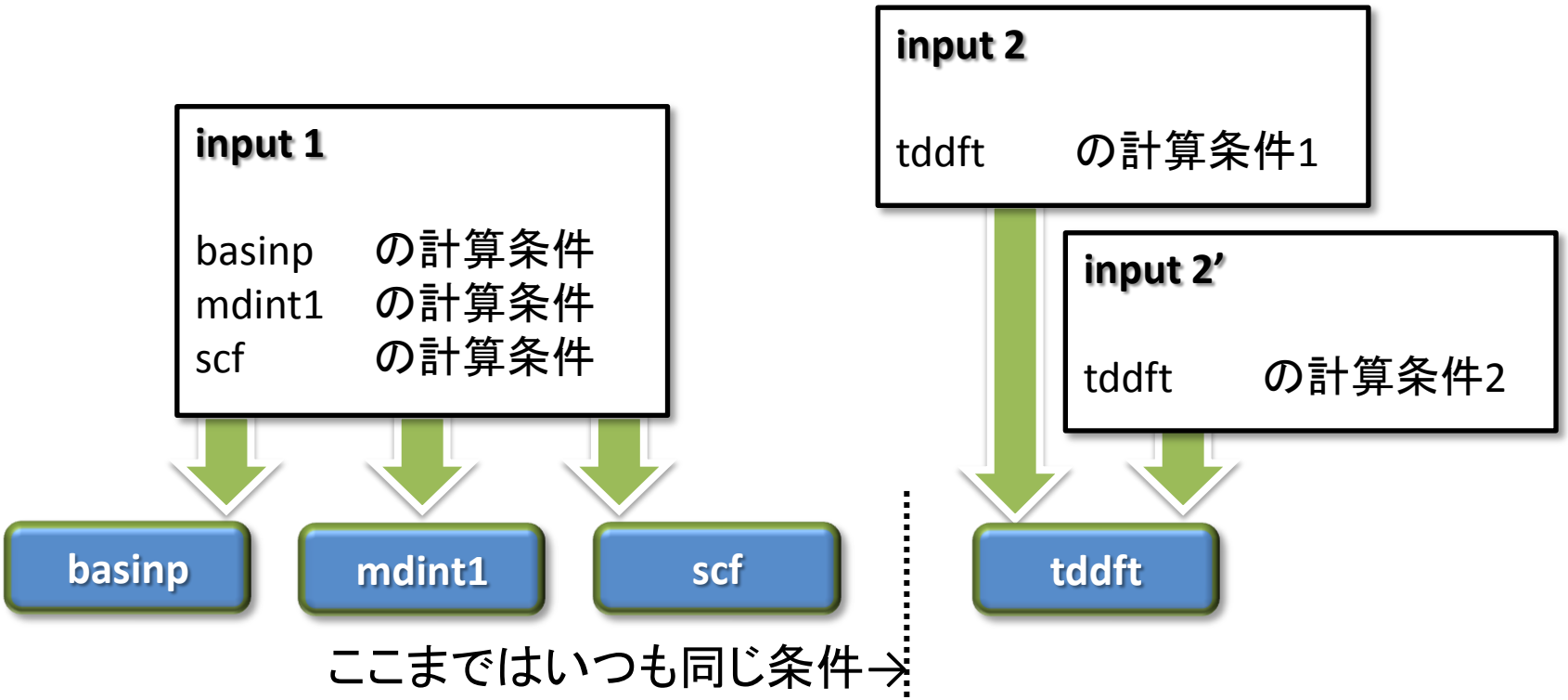
各実行モジュールに対応したネームリスト(Fortran90標準)で条件を指定
(モジュールによりカード指定)

各実行モジュール で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

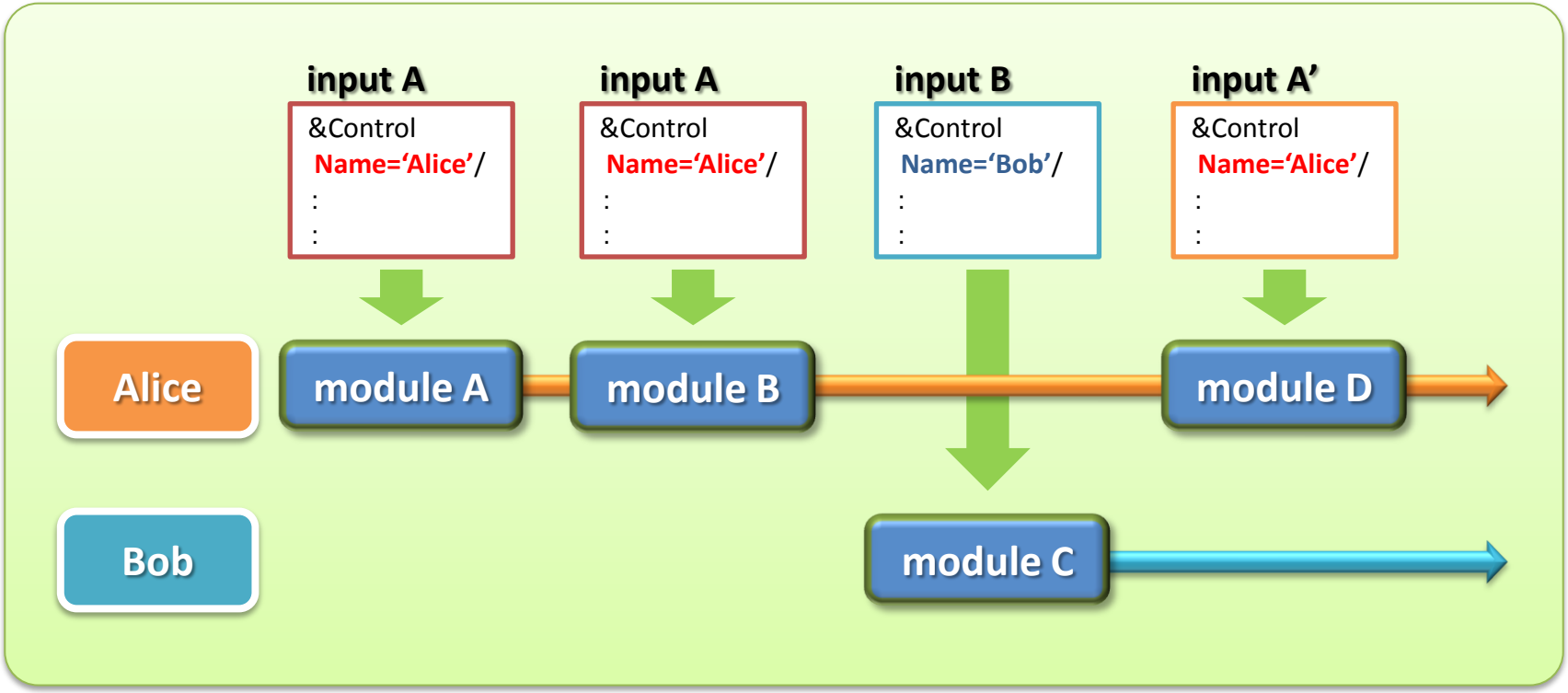
例：条件を変えて何度もTDDFT計算をしたい



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

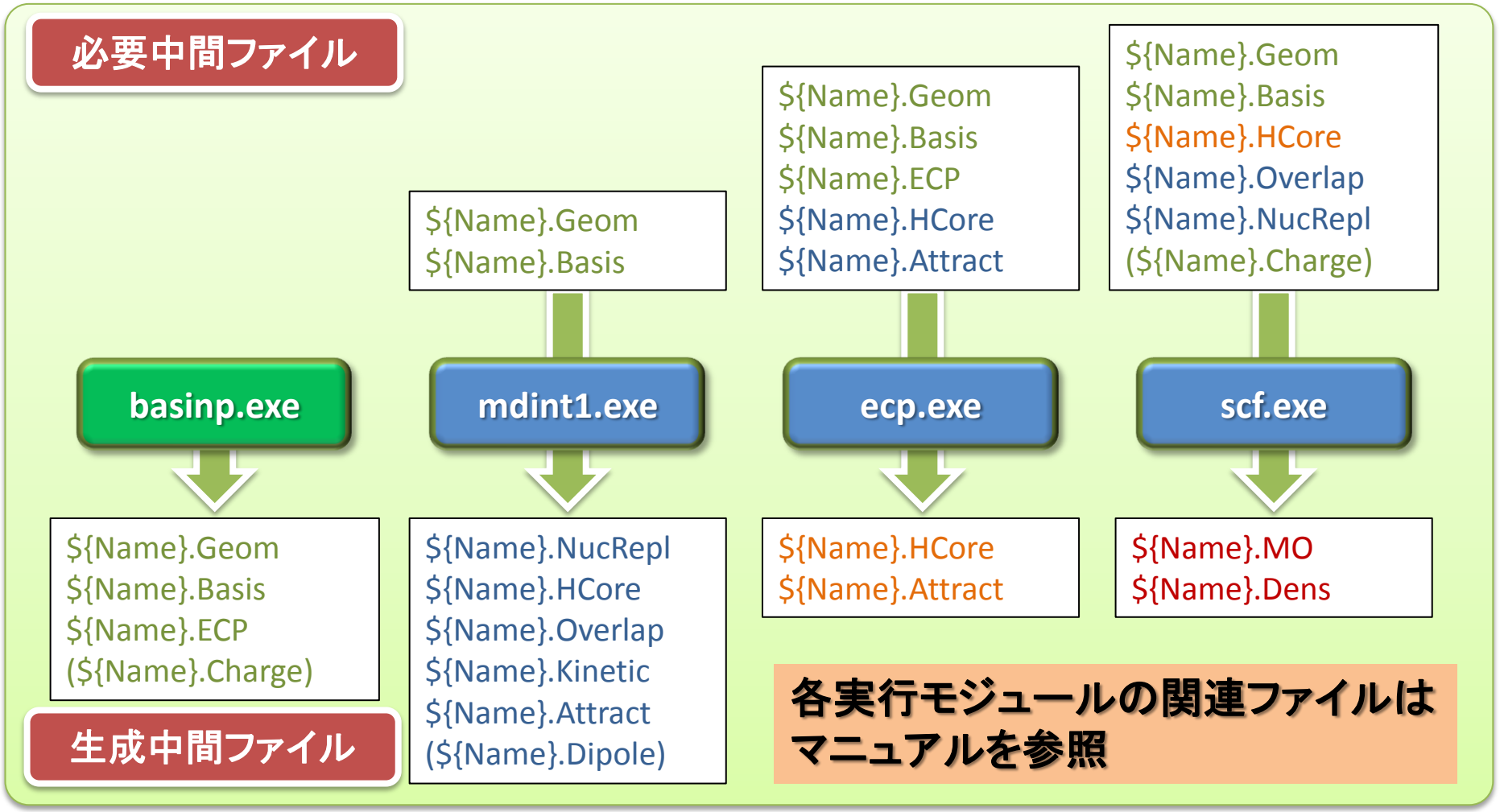
入出力・実行モジュール間連携(1)

- 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



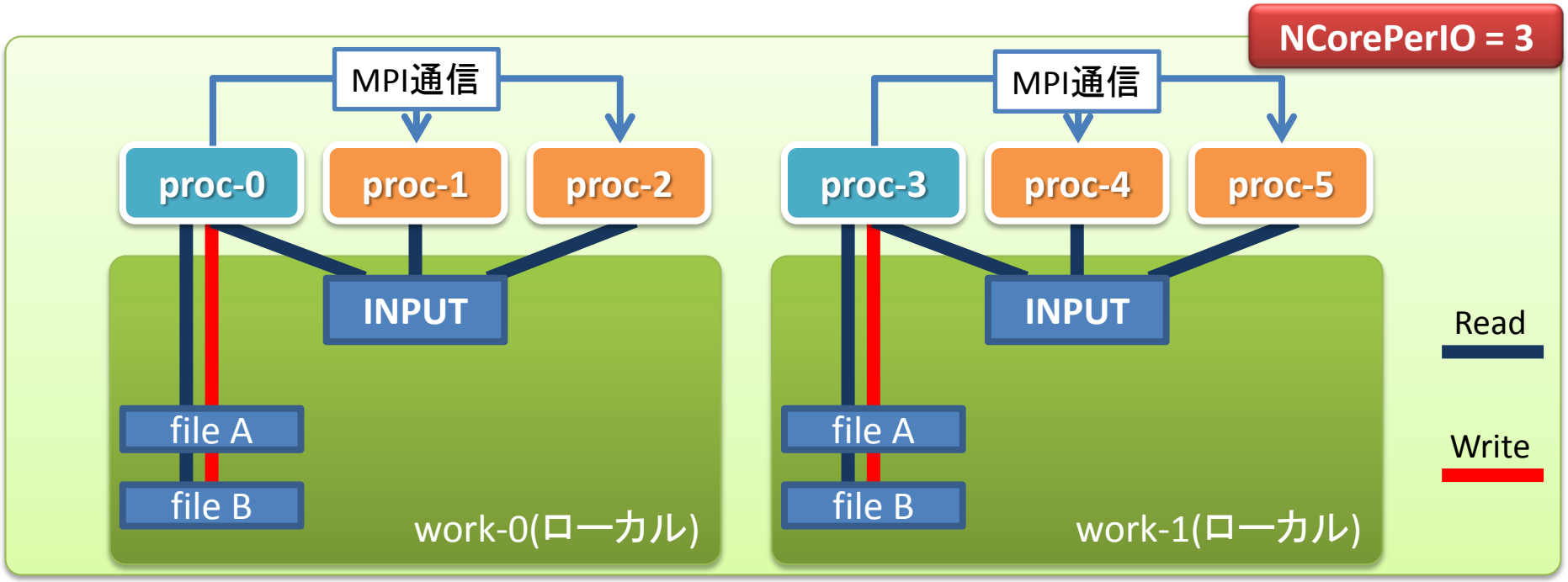
入出力・実行モジュール間連携(2)

- 各実行モジュール毎に必要・生成中間ファイル



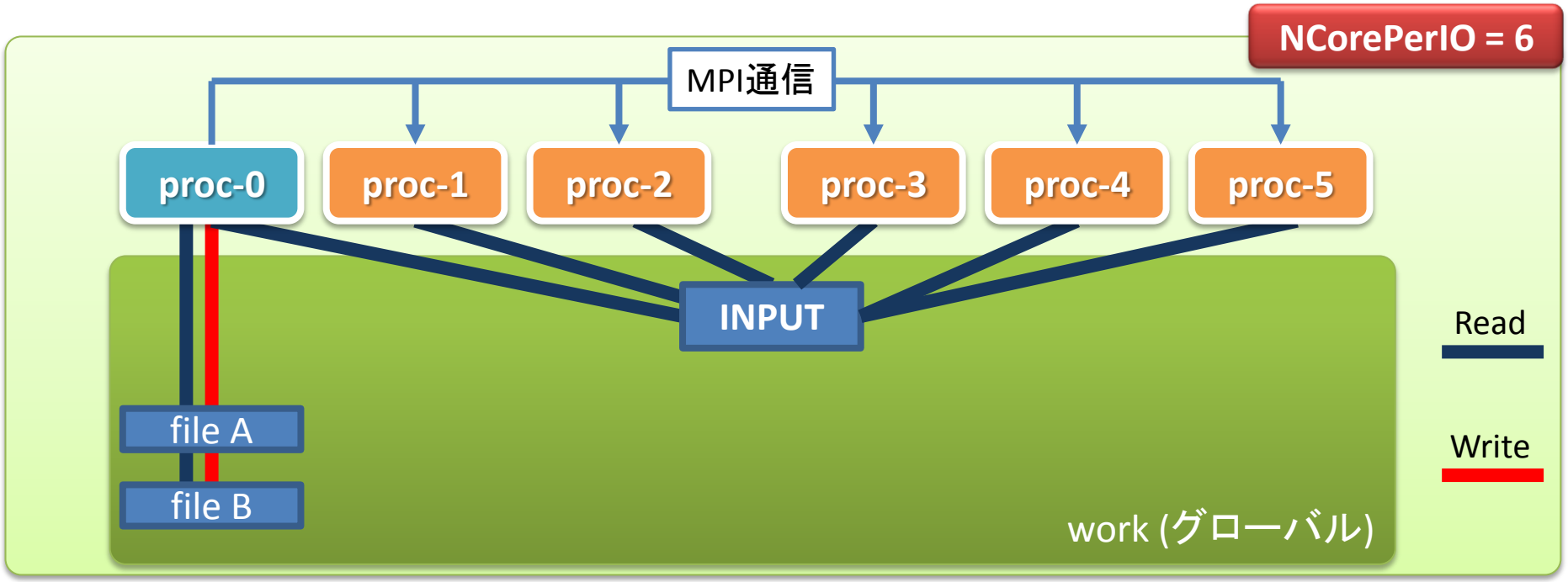
入出力・実行モジュール間連携(3)

- 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



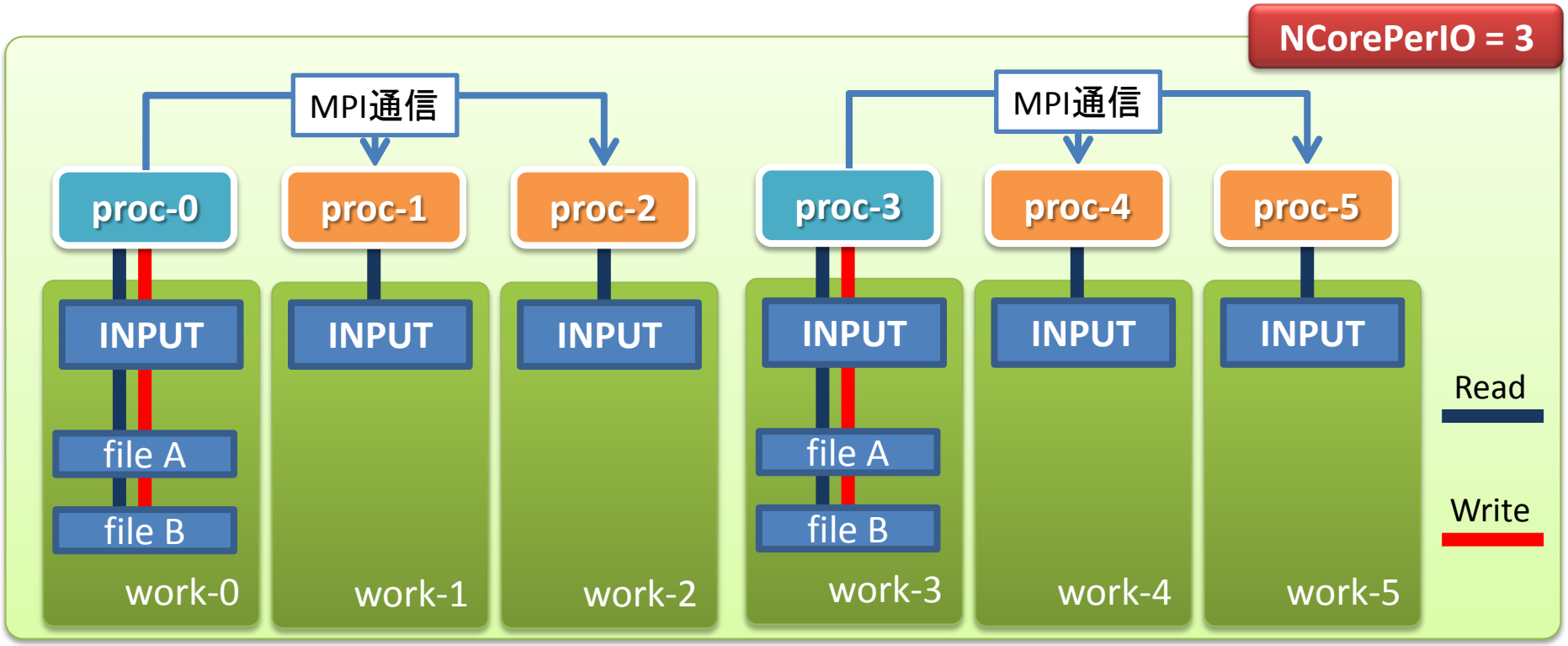
入出力・実行モジュール間連携(3)

- 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



入出力・実行モジュール間連携(4)

- 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



NTCHEM演習(2):分子軌道の可視化

NTChem演習(2): 分子軌道の可視化

- 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してみる
  1. Formcheckファイルの作成
  2. AvogadroでFormckeckファイルを読み込む

NTChem演習(2):分子軌道の可視化

(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

```
[uleo0007@ff02 ~]$ cd ~/h2o_sp
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ vi h2o_wb97xd_sp.bash
```

NTChem演習(2):分子軌道の可視化

(2) ジョブスクリプトの書き変え

– 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                ⇐ 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
cp -p ./h2o_wb97xd_sp.MO $curdir/h2o_wb97xd_sp.conv.Dens
```

NTChem演習(2):分子軌道の可視化

(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

```
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ sbatch h2o_wb97xd_sp.bash
Submitted batch job 48074
[uleo0007@ff02 h2o_sp]$ squeue
             JOBID PARTITION     NAME     USER ST       TIME  NODES NODELIST(REASON)
             48075     d024h h2o_wb97 uleo0007  R       0:07      2 d[005-006]
```

NTChem演習(2):分子軌道の可視化

- 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]

- cube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):TDDFT励起状態計算

NTChem演習(3):概要

- ntprepを使って一酸化炭素分子のTDDFT励起状態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co.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: 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
    - TDDFT計算の計算方法:RPA
    - 求める励起状態の解の数:3
    - 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:MPI/OpenMPハイブリッド並列計算、2ノード使用
    - ジョブ実行時間の制限:10分

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

```
[uleo0007@ff02 ~]$ mkdir co_tddft
[uleo0007@ff02 ~]$ cd co_tddft
[uleo0007@ff02 co_tddft$ cp /home1/gleo/share/ntchem/training/ntprep/co.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

```
[uleo0007@ff02 co_tddft]$ /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:
```

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

```
[uleo0007@ff02 co_tddft]$ /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:
co.xyz⏎  ⇐  “co.xyz”をタイプ後[Enter]キーで確定
```

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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=co):
co_tddft⏎ ⇐ “co_tddft”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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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. NEB計算
5. 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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

Select the basis set for C (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-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,
47⏎ ⇐ Def2-SVPを指定：“47”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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=Def2-SVP

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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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,
3⏎ ⇐ B3LYP汎関数を指定：“3”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(15) TDDFT励起状態計算実行を指定

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),
1⏎ ⇐ 励起状態計算を実行するを指定："1"をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(16) TDDFTの近似方法を指定(MP2法以外)

1. RPA (random phase approximation) : デフォルト
2. CIS (configuration interaction single = Tamm-Dancoff approximation

（注）TDDFT/TDA法およびHF/CISを選択する場合は”2”を選択

Select the TD approximation (default=RPA):
1)RPA (default), 2)CIS,
1⏎ ⇐ RPAを指定 : “1”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(17) 求める励起状態解の数を指定

1. 励起状態数1 (デフォルト)

Define the number of excited states (default=1):
3⏎ ⇐ 3つの励起状態解を求める:“3”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(18) 求める対象の励起状態の電子配置を指定

1. 1重項：デフォルト
2. 3重項

Select target state (default=singlet):
1)singlet (default), 2)triplet,
1⏎ ⇐ 1重項-1重項励起状態を指定："1"をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(18) 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）基底状態の電荷密度解析を実施、結果を出力
　　励起状態の電荷密度解析は実施しないので注意

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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(19) 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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(20-1) 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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(20-2) 並列計算のタイプを指定

（20-1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,
2⏎ ⇐ MPI/OpenMPハイブリッド並列計算を実行するを指定：“1”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(20-3) 並列計算で用いるノード数を指定

（20-1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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(21) 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

NTChem演習(3): 入力ファイル作成

(22) 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: co.xyz
NTChem input file: co_tddft.inp
NTChem job script file: co_tddft.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: B3LYP
Exchange-correlation functional type: hybrid
Machine type: focus_d
Parallel type: mpiomp
MPI command: mpirun -hostfile ${NODEFILE} -np ${nprocs}
MPI command pernode:
Binary directory: /home1/share/NTChem/ntchem2013.6.1/bin/impi/mpiomp
Number of nodes: 2
Job time limit: 0:10:00
Input geometry (Angstrom)
2

C       .000000    .000000    .000000
O       .000000    .000000   1.128000
```

NTChem演習(3) : 入力ファイル確認

(22) 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

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

```
[uleo0007@ff02 co_tddft]$ ls
co.xyz  co_tddft.bash  co_tddft.inp  co_tddft_guess.inp
```

NTChem演習(3):ジョブ実行

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

```
[uleo0007@ff02 co_tdft]$ sbatch co_tddft.bash
Submitted batch job 306727
[uleo0007@ff02 co_tddft]$ squeue
             JOBID PARTITION     NAME     USER ST       TIME  NODES NODELIST(REASON)
             306727 d024h  co_tddft uleo0007 PD       0:00      2 (Priority)
[uleo0007@ff02 co_tddft]$ squeue
             JOBID PARTITION     NAME     USER ST       TIME  NODES NODELIST(REASON)
```

NTChem演習(3):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: co_tddft_${ジョブID}.o
  - 標準エラー出力: co_tddft_${ジョブID}.e
  - 収束したMOファイル : co_tddft.conv.MO
  - 収束した密度行列ファイル : co_tddft.conv.Dens

```
[uleo0007@ff01 co_tddft]$ ls
co.xyz  co_tddft.bash  co_tddft.conv.Dens  co_tddft.conv.MO  co_tddft.inp  co_tddft_306739.e  co_tddft_306739.o
co_tddft_guess.inp
```

NTChem演習(3):出力ファイルの確認

- 出力ファイル”co_tddft_${ジョブID}.o”を読み以下の項目の結果を確認
  - 励起エネルギー: “Excitation Energies”を検索
  - 遷移モーメント: “Transition moments”を検索

出力ファイルの見方：TDDFT計算結果

TDDFT励起状態計算の励起エネルギー計算結果：出力ファイルの1164行目

```
... CPU time :     17.67 seconds for TDDFT_RPA_Disk_MPIOMP
... WALL time :     6.22 seconds for TDDFT_RPA_Disk_MPIOMP
Excitation Energies: in au and eV ←励起エネルギーの計算結果 (単位auとeV)
 1    0.313027    8.517891
 2    0.313027    8.517891
 3    0.361144    9.827242

Root   1:   8.517891 eV  Singlet ←第１励起状態の励起エネルギー (単位eV)
                X(i->a)    Y(a->i)
 4(Alpha)  8(Alpha)  -0.131597  -0.019708 ←第１励起状態の主要な配置のCI係数 (4a-8a軌道)
 7(Alpha)  8(Alpha)  -0.821852   0.070348 ←第1励起状態の主要な配置のCI係数 (7a-8a軌道)
 7(Alpha)  9(Alpha)  -0.551031   0.047166 ←第1励起状態の主要な配置のCI係数 (7a-9a軌道)

Root   2:   8.517891 eV  Singlet ←第2励起状態の励起エネルギー (単位eV)
                X(i->a)    Y(a->i)
 4(Alpha)  9(Alpha)   0.131597   0.019708 ←第2励起状態の主要な配置のCI係数 (4a-9a軌道)
 7(Alpha)  8(Alpha)  -0.551031   0.047166 ←第2励起状態の主要な配置のCI係数 (7a-8a軌道)
 7(Alpha)  9(Alpha)   0.821852  -0.070348 ←第2励起状態の主要な配置のCI係数 (7a-9a軌道)

Root   3:   9.827242 eV  Singlet ←第3励起状態の励起エネルギー (単位eV)
                X(i->a)    Y(a->i)
 5(Alpha)  8(Alpha)  -0.645633   0.017191←第3励起状態の主要な配置のCI係数 (5a-8a軌道)
 5(Alpha)  9(Alpha)   0.287913  -0.007666←第3励起状態の主要な配置のCI係数 (5a-9a軌道)
```

出力ファイルの見方：TDDFT計算結果

TDDFT励起状態計算の遷移モーメントと振動子強度の計算結果：出力ファイル1189の行目

```
Root   3:    9.827242 eV  Singlet
                  X(i->a)     Y(a->i)
  5(Alpha)   8(Alpha)   -0.645633    0.017191
  5(Alpha)   9(Alpha)    0.287913   -0.007666
  6(Alpha)   8(Alpha)    0.287914   -0.007666
  6(Alpha)   9(Alpha)    0.645633   -0.017191
 o NBlock, NPass =         1         3

 +++++ Transition moments +++++  ←遷移モーメント(と振動子強度)の計算結果

Root    1:    0.313027 a.u. (    8.517891 eV) ←第1励起状態の励起エネルギー
 Dipole Transition Moments (Length  ):          X   0.62721  Y  -0.03966  Z  -0.00000 ←第1励起状態の遷移モーメント
         Oscillator Strength(Length  ):          0.08242 ←第1励起状態の振動子強度

Root    2:    0.313027 a.u. (    8.517891 eV) ←第2励起状態の励起エネルギー
 Dipole Transition Moments (Length  ):          X  -0.03966  Y  -0.62721  Z   0.00000 ←第2励起状態の遷移モーメント
         Oscillator Strength(Length  ):          0.08242 ←第2励起状態の振動子強度

Root    3:    0.361144 a.u. (    9.827242 eV) ←第3励起状態の励起エネルギー
 Dipole Transition Moments (Length  ):          X  -0.00000  Y   0.00000  Z   0.00000 ←第3励起状態の遷移モーメント
         Oscillator Strength(Length  ):          0.00000 ←第3励起状態の振動子強度

 ...  CPU time  :       0.00 seconds for TDDFT_Print_MPI
 ...  WALL time :       0.00 seconds for TDDFT_Print_MPI
```

(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-TDDFT励起状態計算

NTChem演習(4):SO-TDDFT励起状態計算

- ntprepを使ってH2S分子のSO-TDDFT励起状態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:エネルギー計算（1点計算）
    - 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: 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
    - TDDFT計算の計算方法:CIS
    - 求める励起状態の解の数:3
    - 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:MPI/OpenMPハイブリッド並列計算、2ノード使用
    - ジョブ実行時間の制限:10分

NTChem演習(4):SO-TDDFT励起状態計算

分子座標xmol xyzファイルの置き場所

– /home1/gleo/share/ntchem/training/ntprep/h2s.xyz

NTChem演習(4):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

NTChem演習(4):ヒント

(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):ヒント

(3) 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):ヒント

(4) SO-TDDFTの近似方法を指定

1. RPA (random phase approximation):デフォルト
2. CIS (configuration interaction single = Tamm-Dancoff approximation

（注）SO-TDDFT計算を行う際にはCISを選択:”2”を選択
（SO-TDDFT/RPA法は実装されていないため）

Select the TD approximation (default=RPA):
1)RPA (default), 2)CIS,
2⏎ ⇐ CISを指定:“2”をタイプ後[Enter]キーで確定

NTChem演習(4):ヒント

(5) 入力ファイル*.inpの修正

入力ファイル*.inp内のnamelistを”&tddftから&sotddftに修正し、キーワード”NonCol=T”を追加

```
&tddft
 NStates=3, CIType='cis',
/
```

```
&sotddft
 NStates=3, CIType='cis',
 NonCol=T,
/
```

NTChem演習(4):ヒント

(6) ジョブスクリプト*.bashの修正

ジョブスクリプトで計算に用いる実行モジュールを”tddft_mpiomp.exe”から”sotddft_mpiomp.exe”に修正

```
$mpirun $bindir/tddft_mpiomp.exe
if [ $? -ne 0 ]; then
   exit 1
fi
```

```
$mpirun $bindir/sotddft_mpiomp.exe
if [ $? -ne 0 ]; then
   exit 1
fi
```

NTChem演習(4):解答

- 標準出力ファイル中の励起エネルギーが以下の結果と一致すれば正解(出力ファイルの2398行目)

```
Root   1:    5.457623 eV (   0.200563849731358 au)
          |X|       X(i->a)
 17 -   20   0.705290   0.687594   0.156998
 18 -   19   0.705290  -0.704361  -0.036181

Root   2:    5.457631 eV (   0.200564152516849 au)
          |X|       X(i->a)
 17 -   19   0.705199  -0.107578   0.696945
 18 -   20   0.705199   0.104771   0.697372

Root   3:    5.457678 eV (   0.200565866950760 au)
          |X|       X(i->a)
 17 -   19   0.705288   0.222033  -0.669427
 18 -   20   0.705288  -0.012687   0.705174

 +++++ Transition dipole moment +++++
Root    1:    0.200564 a.u. (    5.457623 eV)
 Dipole Transition Moments (Length  ):          X   0.00000  -0.00000  Y  -0.00000   0.00000  Z  -0.00519  -0.00118
      Oscillator Strength(Length  ):             0.00000

Root    2:    0.200564 a.u. (    5.457631 eV)
 Dipole Transition Moments (Length  ):          X   0.00000  -0.00000  Y   0.00004  -0.00041  Z  -0.00000  -0.00000
      Oscillator Strength(Length  ):             0.00000
```