

## NTChem ジョブ入力ファイルの準備方法

NTChem の入力ファイル (.inp ファイル) およびジョブ実行スクリプトファイル (bash ファイル(京)、csh ファイル(RCCS)) の準備は、ユーティリティプログラム `ntprep` を実行し、コマンドラインに表示されるジョブの計算条件についての質問に対して対話的に答えていくことでジョブの計算条件を設定します。ユーティリティプログラム `ntprep` は以下のディレクトリにインストールされています。

京 : /opt/aics/ntchem/scripts

自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センター(RCCS)

ccpg: /local/apl/pg/ntchem/scripts    ccuv: /local/apl/uv/ntchem/scripts

Focus: /home1/share/NTChem/ntchem2013.4.0/scripts

### 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します。

#### (2) .bash\_profile への ntprep のパスの追加

ユーザーのホームディレクトリにある `.bash_profile` を編集し、環境変数 `$PATH` に `ntprep` のパスを追加します。

\*京コンピュータの場合

```
# User specific environment and startup programs
```

```
$ PATH=$PATH: /opt/aics/ntchem/scripts
```

```
$ export PATH
```

#### (3) ユーザー指定基底関数データファイルの準備

`ntprep` で NTChem 入力ファイルを作成する際には、プログラム組込の基底関数データベースにあるデータを指定して、入力ファイル内の基底関数データを設定することが可能です。また、ユーザーが準備した基底関数データファイルを `ntprep` に読み込ませることにより、入力ファイル内の基底関数データとしてユーザーが準備した基底関数データを設定することも可能です。ユーザー指定の基底関数データファイルを用いて入力ファイルを生成する場合には、`ntprep` を実行する前に作業ディレクトリ上に基底関数データファイル準備します。ユーザー指定基底関数データファイルは、後述の基底関数入力カードと同じデータ書式で準備し、拡張子 `.basis` のファイル名で保存します。

#### (4) ユーティリティプログラム ntprep の実行

`cd` コマンドを用いて分子座標ファイルを準備した作業ディレクトリに移動し、コマンドプロンプトから `ntprep` を打ち込み Enter キーを押下して `ntprep` を起動します。

```
$ cd ~/my_ntchem_wrkdir
```

\$ ntprep

(5) 分子座標ファイルの指定

“Enter geometry file name:”と表示されたら、コマンドプロンプトから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打ち込み、Enter キーを押下します。

例: 構造ファイルが `h2o.xyz` の場合

`h2o.xyz` [Enter]

(6) NTChem 入力ファイル名の指定

“Enter input file name”と表示されたら、出力したい NTChem 入力ファイル名を打ち込み、Enter キーを押下します。

例: NTChem 入力ファイル名を `h2o_dft_opt.inp` としたい場合

`h2o_dft_opt` [Enter]

入力ファイル名の打ち込みを省略し、そのまま Enter キーを押下した場合には、(3)で指定した分子座標ファイル名の末尾の拡張子を取り除いた名前をデフォルトの入力ファイル名として指定します。例として、(3)で指定した構造ファイル名が `h2o.xyz` の場合、デフォルトの入力ファイル名は `h2o.inp` となります。

(7) 実行タスク種別の指定

“Select the type of task”と表示されたら、実行タスク種別を数字で選択します。デフォルトのエネルギー1点計算を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の実行タスクを選択する場合は、対応する実行タスクの番号を入力して Enter キーを押下します。

例: 実行タスクとして構造最適化を選択する場合

3 [Enter]

(8) 電子状態理論レベルの指定

“Select the quantum chemistry method”と表示されたら、計算に用いる電子状態理論レベルを入力します。デフォルトの DFT 計算を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外のタスクを選択する場合は、対応する理論レベルの番号を入力して Enter キーを押下します。

例: 電子状態理論レベルとして HF 法を選択する場合

1 [Enter]

(9) 基底関数の指定

“Select how to assign the basis set”と表示されたら、基底関数の指定方法を選択します。

デフォルトの計算対象の分子に含まれる元素ごとに基底関数を指定する場合には、そのまま Enter キーを押下します。計算対象の分子に含まれる全ての元素に対して、ユーザー指定の基底関数データファイルからの入力を指定する場合には 2 を入力して Enter キーを押下します。

元素ごとに基底関数を指定するを選択した場合には、次に、“Select the basis set for”と表

示されたら、計算対象の分子に含まれる元素ごとに基底関数を入力します。デフォルトの Def2-SVP 基底を用いる場合には、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の基底関数を用いる場合は、対応する基底関数の番号を入力して Enter キーを押下します。ユーザー指定の基底関数データファイルから基底関数の入力を行う場合には、”0”を入力して Enter キーを押下します。次に”Select basis set card”と表示され、ユーザー指定の基底関数データファイル名を聞かれますので、ファイル名を入力して Enter キーを押下します。

例: ユーザー指定の基底関数データファイルが”mybasis.basis”の場合

mybasis.basis [Enter]

計算対象の分子に含まれる全ての元素に対して、ユーザー指定の基底関数データファイルからの入力を指定する場合も同様にしてデータファイル名を指定します。

#### (10) 相対論的ハミルトニアン の 指定

“Select the scalar relativistic Hamiltonian”と表示されたら、計算に用いるスカラー部の相対論的ハミルトニアンを入力します。デフォルトの非相対論的ハミルトニアンを用いる場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外のスカラー部の相対論的ハミルトニアンを用いる場合は、対応する相対論的ハミルトニアンの番号を入力して Enter キーを押下します。

例: スカラー部の相対論的ハミルトニアンとして DK ハミルトニアンを選択する場合  
2 [Enter]

スカラー部の相対論的ハミルトニアンを用いる場合には、引き続きスピン-軌道相互作用部の相対論的ハミルトニアンを入力します。“Select the spin-orbit relativistic Hamiltonian”と表示されたら、計算に用いるスピン-軌道相互作用部の相対論的ハミルトニアンを入力します。デフォルトのスピン-軌道相互作用部の相対論的ハミルトニアンを用いずスカラー部の相対論的ハミルトニアンのみを用いる場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外のスピン-軌道相互作用部の相対論的ハミルトニアンを用いる場合は、対応する相対論的ハミルトニアンの番号を入力して Enter キーを押下します。

例: スピン-軌道相互作用部の相対論的ハミルトニアンとしてスカラー部に DK3 ハミルトニアンを、スピン-軌道相互作用部に DK1 ハミルトニアンを選択する場合

2[Enter]

2[Enter]

#### (11) 分子の全電荷の指定

“Define the total charge”と表示されたら、計算に用いる分子の全電荷数を入力します。デフォルトの中性電荷(0)を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の全電荷数を選択する場合は、全電荷数を入力して Enter キーを押下します。

例: 全電荷数を-1 のアニオンとする場合

-1 [Enter]

#### (12) スピン多重度の指定

“Define the spin multiplicity”と表示されたら、計算に用いる分子のスピン多重度を入力します。デフォルトのスピン多重度（電子数が偶数の場合 1, 奇数の場合 2）を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外のスピン多重度を選択する場合は、スピン多重度の数値を入力して Enter キーを押下します。

例: スピン多重度で 3 重項を指定する場合

3 [Enter]

#### (13) SCF タイプの選択

“Select the type of SCF”と表示されたら、計算に用いる SCF タイプを選択します。デフォルトの SCF タイプ(スピン多重度が 1 の場合は Restricted, 1 以外の場合は Unrestricted) を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の SCF タイプを選択する場合は、選択する SCF タイプに対応する数字を入力して Enter キーを押下します。

例: スピン多重度が 3 の場合、SCF タイプに Restricted-Open を指定する場合

2 [Enter]

#### (14) DFT 交換相関汎関数の指定 ((7)で DFT を選択した場合)

“Select the DFT exchange-correlation functional”と表示されたら、計算に用いる DFT 交換相関汎関数を選択します。デフォルトの wB97XD を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の交換相関汎関数を選択する場合は、選択する交換相関汎関数に対応する数字を入力して Enter キーを押下します。

例: DFT 交換相関汎関数に B3LYP を選択する場合

3 [Enter]

#### (15) SCF 計算の際の Fock 行列の 2 電子 Coulomb 項の計算法の選択

“Select the method for evaluation of Coulomb contribution in SCF”と表示されたら、SCF 計算の際の Fock 行列の 2 電子 Coulomb 項の計算法を選択します。デフォルトの解析的 2 電子積分法を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の RI 法を選択する場合は、2 を入力して Enter キーを押下します。

#### (16) SCF の初期軌道の選択

“Select the SCF initial guess”と表示されたら、計算に用いる初期軌道を入力します。デフォルトの NDDO 法を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の初期軌道を選択する場合は、対応する初期軌道の番号を入力して Enter キーを押下します。

例: 初期軌道として NTChem を用いて行った計算で得られた軌道をファイルから読み込ませる場合

3 [Enter]

初期軌道をファイルから読み込ませる場合には、作成した入力ファイルが存在するディ

レクトリに分子軌道を保存する.MO ファイルを必ず準備して下さい.

- (17)TD-DFT (TD-HF) 法による励起状態計算の選択 ((6)でエネルギー1 点計算および(7)で HF あるいは DFT 計算を選択した場合のみ選択可能)

“Calculate the excitation energy by TD-DFT(TD-HF)”と表示されたら, TD-DFT (TD-HF) 法による励起状態計算を実行するかを選択を入力します. デフォルトの励起状態計算を実行しない場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の励起状態計算を実行する場合は, 2 を入力して Enter キーを押下します. 次に”Select the TD approximation”と表示されたら, TD-DFT (TD-HF) 法を用いる際の近似法の選択を入力します. デフォルトの RPA 法を選択する場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の TDA 法を選択する場合は, 2 を入力して Enter キーを押下します. 次に” Define the number of excited states”と表示されたら, 計算する励起状態の状態数を入力します, デフォルトの状態数 1 を選択する場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の状態数を選択する場合は, 計算する状態数を入力して Enter キーを押下します. SCF タイプに RHF を選択して場合は” Select target state”と表示されたら,対象とする励起状態を選択します. デフォルトの 1 重項を選択する場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の 3 重項を選択する場合は, 2 を入力して Enter キーを押下します.

- (18)Mulliken 電荷計算の選択

“Calculate the Mulliken populations”と表示されたら, Mulliken 電荷計算を実行するかを選択を入力します. デフォルトの Mulliken 電荷計算を実行する場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の Mulliken 電荷計算を実行しない場合は, 2 を入力して Enter キーを押下します.

- (19)静電ポテンシャル計算の選択

“Calculate the electrostatic potential”と表示されたら, 静電ポテンシャル計算を実行するかを選択を入力します. デフォルトの静電ポテンシャル計算を実行しない場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の静電ポテンシャル計算を実行する場合は, 2 を入力して Enter キーを押下します.

- (20)並列計算実行の選択および並列計算に使用するノード数の設定

“Perform the parallel calculations”と表示されたら, 並列計算を実行するかを選択を入力します. デフォルトの並列計算を実行する場合は, そのまま Enter キーを押下します. デフォルト以外の並列計算を実行しない場合は, 2 を入力して Enter キーを押下します. 並列計算の実行を選択した場合は, 次に”Define number of nodes used for parallel calculations”と表示されたら, 並列計算に使用するノード数を入力して Enter キーを押下します.

例: 並列計算に 128 ノードを用いる場合

128 [Enter]

- (21)ジョブ実行制限時間の入力

“Define the job time limit in hh:mm:ss”と表示されたら、ジョブ実行制限時間を入力します。デフォルトの 1 時間を選択する場合は、そのまま Enter キーを押下します。デフォルト以外の制限時間を選択する場合は、制限時間を hh:mm:ss 形式で入力して Enter キーを押下します。

例: ジョブ実行制限時間を 18 時間 30 分と入力する場合

18:30:00 [Enter]

## NTChem ジョブの実行方法

### 京コンピュータでの実行方法

京コンピュータでの NTChem ジョブはジョブ実行スクリプトファイルをバッチジョブとして投入することで実行します。ntprep の実行が終了すると、入力ファイル（拡張子 inp）とバッチジョブ実行ジョブスクリプトファイル（拡張子.bash）が生成されます。バッチジョブの投入は、pjsub コマンドを用いて生成されたバッチジョブ実行ジョブスクリプトファイルを投入します。

例: ntprep で生成された NTChem ジョブ実行スクリプトファイル名が h2o\_dft\_opt.bash の場合のジョブの投入

```
$ pjsub h2o_dft_opt.bash
```

NTChem バッチジョブの計算結果はバッチジョブの標準出力ファイルに出力されます。

### 自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターでの実行方法

自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターのコンピュータでの NTChem ジョブはジョブ実行スクリプトファイルをバッチジョブとして投入することで実行します。ntprep の実行が終了すると、入力ファイル（拡張子 inp）とバッチジョブ実行ジョブスクリプトファイル（拡張子.csh）が生成されます。バッチジョブの投入は、jsub コマンドを用いて生成されたバッチジョブ実行ジョブスクリプトファイルを投入します。

例: ntprep で生成された NTChem ジョブ実行スクリプトファイル名が h2o\_dft\_opt.csh の場合の ccpg へのジョブの投入

```
$ jsub -q PF h2o_dft_opt.csh
```

NTChem バッチジョブの計算結果は出力ファイル（拡張子.out）に出力されます。

## 分子動力学 (ab initio Molecular Dynamics) 法

gradient 計算が実装されている任意の計算方法と組み合わせることができます。様々な初期条件決定法, RATTLE 法による拘束分子動力学法, Nosé-Hoover 法を用いたカノニカルアンサンブル, Tully の最少遷移数アルゴリズムによる非断熱ダイナミクスなどが実装されています。

### 初期条件

分子動力学計算の初期条件 (原子座標, 速度) の指定はインプットで直接行うか, 乱数によるサンプリングで行います。また, 過去に計算した分子動力学計算の結果からリスタートすることも可能です。

インプットで指定する場合, 原子座標は **Geom** カードから読み込まれ, 速度は **Velo** カードで指定します。Velo カードの書式は以下のようになっています。

```
Velo
Vx1  Vy1  Vz1
...
VxN  VyN  VzN
End
```

ここで  $V_x$ ,  $V_y$ ,  $V_z$  は速度の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  成分です。速度の単位は原子単位ですが, **&AIMD** で `VelUnit = 'AngFs'` とすることで **Angstrom/Femto second** で指定することができます。

初期条件を決めるためのサンプリング手法がいくつか実装されています。

### 振動運動

各基準振動モードに振動エネルギーを持つように分子構造と速度を決めます。このサンプリングを行うためにはあらかじめ平衡構造で振動解析を行い, **NormMod** ファイルを用意しておく必要があります。また, インプットの **Geom** カードで指定する座標は振動解析を行った平衡構造でなければなりません。振動運動のサンプリングの方法には「**Classical**」と「**Quantum**」が実装されています。サンプリングの方法は**&AIMD** の `VibSample` で指定します。Classical では各振動モードに調和近似の下での零点振動エネルギーを与えます。座標と速度の分布は古典的になります。Quantum では量子的 (振動基底状態) になります。非調和性のため, 全角運動量は 0 にならないことがあります。

### 回転運動

分子の慣性主軸周りに回転するように速度を決めます。分子構造は変化しません (慣性主軸系へと座標変換するため座標自体はかわります)。回転運動のサンプリングを行うためには**&AIMD** で `RotSample = .TRUE.` とします。与えるエネルギーは 1 自由度あたり平均  $1/2kT$  ( $k$ :



ボルツマン定数,  $T$ : 温度 (&AIMD の *Kelvin* で指定)) でボルツマン分布になるよう乱数で決めます.

## 2 分子衝突

2 分子の衝突のシミュレーションをするためのサンプリング手法です. 全系を 2 つの分子, Molecule1 と Molecule2 に分け, それぞれの相対位置, 相対速度, 配向を決定します. インプットの Geom カードでは以下のように Molecule1, Molecule2, ...を並べて指定します.

*Geom*

*!-- Molecule 1*

*Symbol1 X1 Y1 Z1*

...

*SymbolN XN YN ZN*

*!-- Molecule 2*

*Symbol(N+1) X(N+1) Y(N+1) Z(N+1)*

...

*Symbol(N+M) X(N+M) Y(N+M) Z(N+M)*

*End*

ここで *Symbol*,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  はそれぞれ元素記号, 座標の  $x$ ,  $y$ ,  $z$  成分です. Molecule1 と Molecule2 の原子数を&AIMD で  $NAtom1=N$ ,  $NAtom2=M$  のように指定します.

2 分子衝突の初期条件のサンプリングを行うためには&AIMD で *CollSample = .TRUE.* とします. Molecule1 は座標原点に配置し, Molecule2 の位置は図のように分子間の距離と衝突係数から決定します. 分子間の距離は&AIMD の *Distance* で指定します. デフォルトはそれぞれの分子半径の和の 2 倍です. 衝突係数はランダムに決定されますが, &AIMD の *ImpParam* で指定することも可能です. 相対速度はその運動エネルギーは平均  $2kT$  でボルツマン分布になるように決定します. 温度  $T$  は&AIMD の *Kelvin* で指定します. 運動エネルギーは全系の重心が移動しないように Molecule1, Molecule2 の  $Z$  成分のみに与えられます. それぞれの分子の配向をサンプリングするためには&AIMD で *OriSample = .TRUE.* とします. ランダムに分子を慣性主軸周りに回転します.

Molecule1 と Molecule2 に対してそれぞれ振動運動と回転運動をサンプリングすることができます. 単分子に対するサンプリングと同様に&AIMD で *VibSample* と *RotSample* を指定します. 振動運動のサンプリングにはあらかじめ, それぞれの分子に対して平衡構造で振動解析を行い, NormMod ファイルを用意する必要があります. また, Geom カードで指定する座標も振動解析を行った構造でなくてはなりません. Molecule1, Molecule2 の NormMod ファイルの Prefix Name を&AIMD で *Name1 = 'Name1'*, *Name2 = 'Name2'* のように指定します.

### ランダムサンプリング

指定した温度になるようにランダムに速度を与えます。サンプリングされた速度分布はマクスウェル分布に従います。温度は&AIMD の *Kelvin* で指定します。カノニカルアンサンブルを用いる場合は早く熱平衡へと緩和します。

過去の MD 計算からリスタートするためには AIMD ファイルが必要です。AIMD ファイルは各ステップで出力され、そのステップでのトラジェクトリの情報が含まれています。AIMD ファイルを読み込み、リスタートするためには&AIMD で *Restart = .TRUE.*とします。

### **確率モデル**

確率モデルとして「ミクロカノニカルアンサンブル」と Nosé–Hoover chain 熱浴を用いた「カノニカルアンサンブル」が実装されています。確率モデルの選択は&AIMD の *Ensemble* で行います。カノニカルアンサンブルで用いる温度は&AIMD の *Kelvin* で指定します。

### **自由度の拘束**

RATTLE アルゴリズムを用いて MD 中で原子間距離を拘束することができます。早い振動自由度(H-X 伸縮振動など)を拘束することによって長いタイムステップを用いることができます。RATTLE を使うためには&AIMD で *RATTLE = .TRUE.*とします。距離を拘束する原子ペアは RATTLE カードで以下のように指定します。指定された原子ペア間の距離が初期座標の値に固定されます。

*RATTLE*

*Num1 Num2*

...

*NumN NumM*

*End*

ここで *Num* は原子の番号 (*Geom* 中の原子を上から数えたときの通し番号) です。

初期速度に拘束する距離を変える方向の成分が含まれると、最初の時間発展の際にその成分が失われるため、最初のステップで全エネルギーが保存しません。

### **非断熱ダイナミクス (NYI)**

非断熱カップリング項が計算可能な手法と組み合わせることで状態間の遷移を扱うことができます。状態間の遷移には Tully の最少遷移数アルゴリズムを用いています。非断熱ダイナミクスをするためには&AIMD で *SurfHopt = .TRUE.*とします。Gradient を計算する状態の番号は *StateNum* で指定します。

## 分子力学 (Molecular Mechanics) 法

分子力学プログラム Tinker を用いてエネルギーとグラジエントを計算します。&Tinker2NT の *Param* でパラメータファイルを指定し、TinXYZ カードでパラメータを指定します。TinXYZ カードは Tinker の XYZ ファイルと同じ書式で指定します。

*TinXYZ*

*I Symbol XI YI ZI ParamI BondI-1 BondI-2 BondI-3*

...

*N Symbol XN YN ZN ParamN BondN-1 BondN-2 BondN-3*

*End*

ここで *Symbol*, *X*, *Y*, *Z* はそれぞれ元素記号, 座標の *x*, *y*, *z* 成分です。 *Param* は MM パラメータ番号, *Bond* は結合している原子の番号です。座標は *Geom* カードで指定するため, TinXYZ カードの座標は無視されます。

Key ファイルなどのファイルは Prefix Name と同じ名前をつけることで読み込むことができます。

## QM/MM 法

Quantum Mechanics (QM) 領域と Molecular Mechanics (MM) 領域の間の静電相互作用は 1 電子積分で評価するため、QM 計算の際に MM 領域の原子を点電荷として扱う必要があります。また、van der Waals 相互作用は Molecular Mechanics (MM) パラメータを使って評価するため、QM 領域の MM パラメータを指定する必要があります。

QM/MM 計算では以下の 3 つのインプットを用意します。

Name.inp	メインインプット
Name.QM.inp	QM 計算用インプット
Name.MM.inp	MM 計算用インプット

### メインインプット

QM/MM 計算を制御するインプットです。Geom カードでは全系の構造を指定します。&QMMM の *NameQM*, *NameMM* で QM 計算, MM 計算で用いる Prefix Name を指定します。QM 領域と MM 領域間の van der Waals 相互作用を計算するために TinXYZ カードで全系のパラメータを指定し、&QMMM の *Param* で van der Waals パラメータが含まれているファイルを指定します。TinXYZ カードは Tinker の XYZ ファイルと同じ書式で指定します。

### *TinXYZ*

```
1  Symbol1  X1  Y1  Z1  Param1  Bond1-1  Bond1-2  Bond1-3
...
N  SymbolN  XN  YN  ZN  ParamN  BondN-1  BondN-2  BondN-3
N+1  Symbol(N+1)  X(N+1)  Y(N+1)  Z(N+1)  Param(N+1)  Bond(N+1)-1
Bond(N+1)-2  Bond(N+1)-3
...
N+M  Symbol(N+M)  X(N+M)  Y(N+M)  Z(N+M)  Param(N+M)  Bond(N+M)-1
Bond(N+M)-2  Bond(N+M)-3
End
```

ここで *Symbol*, *X*, *Y*, *Z* はそれぞれ元素記号, 座標の *x*, *y*, *z* 成分です。*Param* は MM パラメータ番号, *Bond* は結合している原子の番号です。座標は Geom カードで指定するため、TinXYZ カードの座標は無視されます。

### QM 計算用インプット

QM 計算の手法を指定します。座標の指定は Geom カードの代わりに Geom\_ONIOM カードを用います。座標はメインインプットと同じ構造を指定し、座標の後に *T* をつけることで

QM 原子を指定します. MM 原子は点電荷として取り扱うため, 元素記号を *Ch* で置き換え, 電荷を座標の後に指定し, &MDInt1 で *CalChg = .TRUE.* とします. キャップ原子は使用できません. 電子数や基底関数は QM 原子の分のみ指定します.

```
Geom_ONIOM
!-- QM
Symbol1  X1  Y1  Z1  T
...
SymbolN  XN  YN  ZN  T
!-- MM
Ch  X(N+1)  Y(N+1)  Z(N+1)  Charge(N+1)
...
Ch  X(N+M)  Y(N+M)  Z(N+M)  Charge(N+M)
End
```

ここで, X, Y, Z は原子座標, CX, CY, CZ は点電荷の座標, Charge は点電荷の電荷です.

#### MM 計算用インプット

MM 計算の手法を指定します. 座標の指定は Geom カードの代わりに Geom\_ONIOM カードを用います. 座標はメインインプットと同じ構造を指定します. 全系の座標を指定し, 座標の後に *T* をつけることで MM 原子を指定します. TinXYZ カードで指定する MM パラメータは MM 原子分のみ指定しますが, 結合を指定する番号は全系のものを用います.

```
Geom_ONIOM
!-- QM
Symbol1  X1  Y1  Z1
...
SymbolN  XN  YN  ZN
!-- MM
Symbol(N+1)  X(N+1)  Y(N+1)  Z(N+1)  T
...
Symbol(N+M)  X(N+M)  Y(N+M)  Z(N+M)  T
End

TinXYZ
!-- QM
```

*! 1 Symbol1 X1 Y1 Z1 Param1 Bond1-1 Bond1-2 Bond1-3*  
...  
*! N SymbolN XN YN ZN ParamN BondN-1 BondN-2 BondN-3*  
*!-- MM*  
*N+1 Symbol(N+1) X(N+1) Y(N+1) Z(N+1) Param(N+1) Bond(N+1)-1*  
*Bond(N+1)-2 Bond(N+1)-3*  
...  
*N+M Symbol(N+M) X(N+M) Y(N+M) Z(N+M) Param(N+M) Bond(N+M)-1*  
*Bond(N+M)-2 Bond(N+M)-3*  
*End*

## ONIOM 法

NTChem では 2-layer ONIOM 法が実装されています。計算レベルは Molecular Mechanics 法を含む任意の手法を用いることができます。ONIOM 法ではインプットを以下の 4 つに分けて作成します。

Name.inp	メインインプット
NameLR.inp	Low-Real 系計算用インプット
NameLM.inp	Low-Model 系計算用インプット
NameHM.inp	High-Model 系計算用レベルインプット

### メインインプット

ONIOM 計算を制御するインプットです。Geom カードで全系の座標を指定します。&ONIOM では 3 つのレベルの計算で用いる Prefix Name を指定します。

<i>NameLR</i> = ' <i>NameLR</i> '	Low-Real 系計算の Prefix Name
<i>NameLM</i> = ' <i>NameLM</i> '	Low-Model 系計算の Prefix Name
<i>NameHM</i> = ' <i>NameHM</i> '	High-Real 系計算の Prefix Name

### Low-Real 系計算用インプット

Low-Real 系の計算手法を指定します。通常の計算の場合と同様にインプットを用意します。ONIOM 法特有の指定はありません。Geom カードではメインインプットと同じ構造を指定します。

### Low-Model 系計算用インプット

Low-Model 系の計算手法を指定します。座標の指定は Geom カードの代わりに Geom\_ONIOM カードを用います。座標はメインインプットと同じ構造を指定します。全系の座標を指定し、座標の後に T をつけることで Model 系の原子を指定します。電子数基底関数は、Model 系の分のみ指定します。Geom カードの T の後に原子の通し番号を書くことでキャップ原子を指定することができます。指定された番号の原子が水素に置換されます。また、番号の後にスケールリングファクターを指定することでキャップ原子との結合長を調整することができます。キャップ原子を指定する場合は水素の基底関数が必要になります。

### *Geom\_ONIOM*

*Symbol1*    *X1*    *Y1*    *Z1*

...

*SymbolN*    *XN*    *YN*    *ZN*

!--- Model part

Symbol(N+1) X(N+1) Y(N+1) Z(N+1) T Cap(N+1) Scale(N+1)

...

Symbol(N+M) X(N+M) Y(N+M) Z(N+M) T Cap(N+M) Scale(N+M)

End

Molecular Mechanics を用いる場合は TinXYZ カードでパラメータを指定します。パラメータは Model 系の分子の分のみ指定しますが、結合を指定する番号は全系のものを用います。キャップ原子を指定した場合はその原子のパラメータも指定します。通し番号は全系のものを用い、パラメータは水素のものを指定します。以下は C<sub>5</sub>H<sub>8</sub> の 2 重結合部を Model 系とし、2 つの炭素原子を水素原子に置き換えてエチレンとした場合の座標とパラメータの指定です。

Geom\_ONIOM

C -0.909200 -1.126700 -0.207500 T 2 0.7

C -1.300300 0.245100 -0.107400

H -1.320900 -2.040000 -0.149000 T

C -0.280000 1.163900 -0.112100

H -2.149300 0.379500 0.806900

H -1.874700 0.435900 -1.021500

H -0.214800 1.664100 0.924700

H -0.164900 1.942400 -0.794100

C 1.068700 0.180400 -0.018000

H 1.688800 0.488300 -0.918500

C 0.519000 -1.207700 -0.170000 T 9 0.7

H 1.662100 0.432500 0.911300

H 1.157900 -2.003100 -0.076500 T

End

TinXYZ

1 C -0.909200 -1.126700 -0.207500 2 2 3 11

! 2 C -1.300300 0.245100 -0.107400 1 1 4 5 6

3 H -1.320900 -2.040000 -0.149000 5 1

! 4 C -0.280000 1.163900 -0.112100 1 2 7 8 9

! 5 H -2.149300 0.379500 0.806900 5 2

! 6 H -1.874700 0.435900 -1.021500 5 2



! 7	H	-0.214800	1.664100	0.924700	5	4			
! 8	H	-0.164900	1.942400	-0.794100	5	4			
! 9	C	1.068700	0.180400	-0.018000	1	4	10	11	12
! 10	H	1.688800	0.488300	-0.918500	5	9			
11	C	0.519000	-1.207700	-0.170000	2	1	9	13	
! 12	H	1.662100	0.432500	0.911300	5	9			
13	H	1.157900	-2.003100	-0.076500	5	11			
! Cap atom									
2	H	-1.300300	0.245100	-0.107400	5	1			
9	H	1.068700	0.180400	-0.018000	5	11			

End

#### High-Model 系計算用インプット

High-Model 系の計算手法を指定します。Low-Model 系と同様です。

## 構造最適化

構造最適化プログラムとして DL-Find が利用できます。平衡構造，遷移状態の最適化の他に Nudged Elastic Band 法，Dimer 法などが実装されています。

## 構造最適化

平衡構造，遷移状態の探索を行います。初期構造を Geom カードで指定し，&DLFind で最適化法を選択します。最適化された構造は Coord.xyz ファイルに書かれます。

## 拘束条件付き構造最適化

分子構造を拘束しながら構造最適化を行うことができます。拘束条件の指定は内部座標と Cartesian 座標で行うことができます。

内部座標の拘束は FixGeom カードで指定します。任意の結合長，結合角，二面体角を拘束することができます。内部座標を拘束する場合，座標は内部座標を用いなければなりません (CoordType = 'Internal')。結合長の拘束は 2 つ，結合角は 3 つ，二面体角は 4 つの原子の通し番号を指定します。FixGeom カードは以下の書式で指定します。

*FixGeom*

*!--- Fix bond length atom1 - atom2*

*atom1 atom2*

*!--- Fix bond angle atom3 - atom4 - atom5*

*atom3 atom4 atom5*

*!--- Fix dihedral angle atom6 - atom7 - atom8 - atom9*

*atom6 atom7 atom8 atom9*

*End*

Cartesian 座標の拘束は FixXYZ カードで指定します。指定した座標が固定されます。Cartesian 座標を拘束する場合，座標は Cartesian 座標を用いなければなりません (CoordType = 'XYZ')。FixXYZ カードでは原子の通し番号と "X"，"Y"，"Z" を組み合わせて拘束を指定します。

*FixXYZ*

*!--- Fix X coordinate of atom1*

*atom1 X*

*!--- Fix X and Y coordinate of atom2*

*atom2 XY*

*!--- Fix X, Y and Z coordinate of atom3*

atom3 XYZ

End

## 基準振動解析

解析的 Hessian は現在実装されていないため、解析的 gradient から数的に Hessian を計算し、振動解析を行います。

## Nudged Elastic Band (NEB) 法

NEB 法では始点の構造と終点の構造を指定する必要があります。そのため、NEB 法では 2 つのインプットを用意します。

Name.inp           メインインプットファイル

Name.2nd.inp       終点構造インプットファイル

### メインインプットファイル

Name.inp の Geom では始点構造を指定します。計算手法、基底関数などもすべてこのインプットで指定します。&DLFind で NEB = .TRUE. とし、終点構造インプットファイルの Prefix Name を OtherGeom = 'Name.2nd' のように指定します。

### 終点構造インプットファイル

終点構造を Geom カードで指定します。

NEB 経路は nebpath.xyz ファイルに書かれます。また、NEB 経路に沿ったエネルギーが nebinfo に書かれます。

初期 Image を XYZ ファイル形式で指定することができます。XYZ ファイル形式で Image の座標を羅列したファイルを用意し、そのファイル名を &DLFind の NEBPath で指定します。また、そのファイルから読み込むイメージの数を Ninitlmg で指定します。Ninitlmg は NImage - 1 以下でなくてはなりません。ファイルに書かれた最初の Image を始点、最後の Image を終点、他の Image をその間の経路とし、足りない Image は自動的に補完されます。初期 Image を読み込む場合終点構造をインプットで指定する必要はありません。また、インプットで指定した構造は無視されます。

## Dimer 法

Dimer 法を使うためには &DLFind で Dimer = .TRUE. とします。

## リスタート

中間ファイルを読み込んで構造最適化をリスタートすることができます。中間ファイルは `&DLFind` の `Dump` にサイクル数を指定すると指定されたサイクル数毎に中間ファイル (`dlf_*.chk`) が出力されます。中間ファイルを読み込んでリスタートするためには `&DLFind` で `Restart = .TRUE.` とします。



# Tin2QMMMマニュアル

version 2015/3/2

1

## Tin2QMMMの概要



### • Tin2QMMM.exeの機能

- QM/MM, ONIOM計算のNTChemインプット作成補助ツール
- 全系Tinkerインプット、全系XMol XYZファイル、MDパラメータをユーザで準備し、QM領域を指定してNTChemのインプットの一部を作成
- 対話形式で処理していくので、本マニュアル後半の例を参照
  
- スクリプトファイルに関してはQM/MM計算などのマニュアル参照

2

## 予備知識: QM/MM法

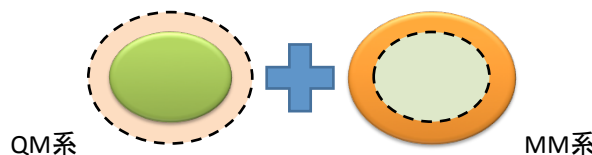


### • QM/MM法

- 全系 = QM系 + MM系

高精度

低精度



- MM環境下でのQM計算 + QM環境下でのMM計算
- QM部分とMM部分が相互に影響
- 現状のNTChemではQM/MM間結合は考慮しない

**注: QM/MM法ではlink atomは非対応**

3

## 予備知識: ONIOM法

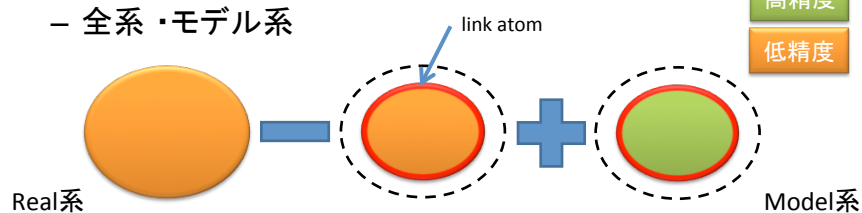


### • ONIOM法

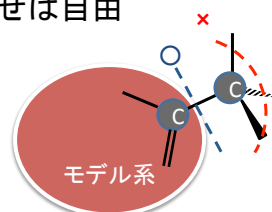
- 全系・モデル系

高精度

低精度



- 全系低精度 - モデル系低精度 + モデル系高精度
- 各計算は独立・計算レベルの組み合わせは自由
- NTChemでのlink atom
  - 水素で置換・結合長は元の何倍か指定



**注: モデル原子1つにつきlink atomは最大1個**

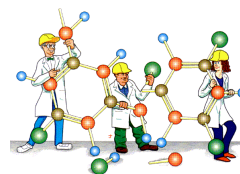
4

## 予備知識:NTChemでのハイブリッド法の実装



### • MM計算にはTinkerプログラムを利用

- フリーの古典動力学プログラム
- version 6.2を前提
- Tinker2NT.exeを通して実行
- Tinkerのインプット作成の知識が必要



### • 複数のインプットで計算を細かく制御

- 全体を統括するインプット
- “系×計算レベル”毎に別のインプット

5

## 予備知識:ファイルの種類と拡張子



### • Tinkerのインプットファイル

- Tinker内での標準拡張子 .xyz
- 本マニュアル内では拡張子 .tin とする

1362	...	原子数							
1	C	-0.618857	0.280455	0.694444	174	2	3	4	
2	HC	-1.025636	0.601040	1.653358	194	1			
3	O	-1.298259	0.066638	-0.305014	175	1			
4	N	0.696627	0.165599	0.657239	176	1	5	6	
5	H	1.166436	-0.119781	-0.198998	179	4			
6	H	1.218847	0.419401	1.501609	179	4			
7	OW	-3.834754	-3.944300	-7.301575	53	8		9	
8	HW	-3.701833	-3.096644	-7.772730	54	7			
9	HW	-4.161088	-4.571539	-7.967254	54	7			
:									
	(番号)	(名称)	(X座標)	(Y座標)	(Z座標)	(原子タイプ)	(結合原子)		
:									
1362	HW	7.520907	6.410806	5.514449	54	1360			

### • Tinkerのパラメータファイル

- Tinker内での標準拡張子 .prm

6

## 予備知識: ファイルの種類と拡張子



### • 分子座標ファイル

- XMol XYZ file format
- 本マニュアル内では拡張子 .xyz として扱う

```

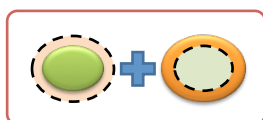
1362      ... 原子数
(コメント行)
C      -0.618857    0.280455    0.694444
H      -1.025636    0.601040    1.653358
O      -1.298259    0.066638   -0.305014
N      0.696627    0.165599    0.657239
H      1.166436   -0.119781   -0.198998
H      1.218847    0.419401    1.501609
O      -3.834754   -3.944380   -7.301575
H      -3.701833   -3.096644   -7.772730
H      -4.161088   -4.571539   -7.967254
O      -3.344361   -5.064728   -3.292616
:
:
(原子名) (X座標) (Y座標) (Z座標)
:
H      7.520907    6.410806    5.514449
  
```

7

## 予備知識: 各手法で必要なインプット



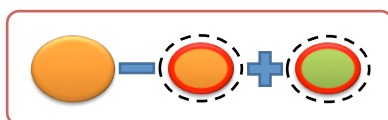
### • QM/MM法



\${Name}.inp : 全体インプット  
 \${Name}.QM.inp : QM計算インプット  
 \${Name}.MM.inp : MM計算インプット

計3個のインプットファイル

### • ONIOM(QM/MM)法




\${Name}.inp : 全体インプット  
 \${Name}.LR.inp : Low-Realインプット  
 \${Name}.LM.inp : Low-Modelインプット  
 \${Name}.HM.inp : High-Modelインプット

計4個のインプットファイル

8



## 予備知識: インプットの概要



NTPrepで作成  
 Tin2QMMMで作成

- 全体インプットと個別インプット**

### 全体インプット

ハイブリッド計算自体の条件を指定

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

&QMMM
NameQM='alice.QM',
NameMM='alice.MM',
/

Geom
(全体の分子構造指定)
:
:
End
```

### 個別インプット

各々の部分計算の条件を指定

```
&Control
Name='alice.QM',/

&SCF
(計算条件)
/

Basis
(基底関数指定)
:
End

Geom_ONIOM
(部分構造指定)
:
:
End
```

### 個別インプット

各々の部分計算の条件を指定

```
&Control
Name='alice.MM',/


&Tinker
(計算条件)
/

Geom_ONIOM
(部分構造指定)
:
:
End

TinXYZ
(分子の結合情報指定)
:
:
End
```

9

## 概要: インプット作成手順



- 全系のTinkerインプットファイルを作成**
  - この部分は本マニュアルの範囲外
  - Tinkerマニュアル参照のこと
- 系、計算レベル毎のインプットの作成**
  - 計算条件などはNTPrepで作成
  - 構造指定は全系TinkerインプットからTin2QMMMで作成**
  - 上記二つを結合して各インプットファイルを作成

**赤字部分がTin2QMMM.exeの担当範囲**

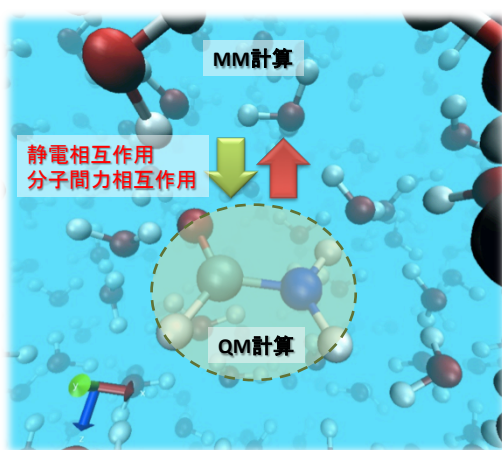
10

## 1. QM/MM法での使用例



### • 例:水溶液中のホルムアミド

– 水分子の影響をMMで扱って取り込む



11

## QM/MM法の例(1)



### • 利用するファイルの準備

- 全系Tinkerインプット : formamide+water.tin
- 全系XMolファイル : formamide+water.xmol.xyz
- MMパラメータ : oplsa.prm

- 作業用ディレクトリを作成・ファイルをコピー
- 作業用ディレクトリに移動

12

## QM/MM法の例(2)



### • ユーティリティプログラムを用いて部分構造準備

#### – Tin2QMMM.exeを実行

Tin2QMMM.exeを実行  
 QM/MMでは 2 を選択  
 パラメータファイルを指定  
 Tinkerインプットを指定  
 全系の原子数は1362原子  
 453分子(ホルムアミド+水452個)

(\*) ホルムアミドに対応する  
 1番~6番までをQM領域に指定

このQM指定を採用  
 出力のベースネームを指定

できたファイルを確認  
 水色部分が新しくできたファイル

```
>$ ${NTChem}/util/Tin2QMMM.exe
Select calculation type [ 1:ONIOM(QM/MM) 2:QM/MM ] >> 2
Enter tinker param file >> oplsa.prm
Enter tinker input file >> formamide+water.tin
NAtom = 1362
NFrag = 453
>> Press enter to continue (Press Y to show fragment information)
(Enterを押す)
Input QM atom list:
  Enter '-I J' to set sequential atoms from I to J
  Enter '0' to terminate input
-1 6 0
Accept this QM/MM division ? (Y: Accept / Q: Quit / other: Redo)
y
Enter output base name >> exam01

>$ ls
DLFindFixXYZ.txt exam01.QMMM.MM exam01.QMMM.QM exam01.QMMM.QM.xyz
formamide+water.tin formamide+water.xmol.xyz oplsa.prm
(赤字部分を入力)
```

(\*)番号指定は"1 2 3 4" などのように一つずつ指定可能。I~Jまでの範囲指定は"-I J"で指定。" 0"で終了

13

## QM/MM法の例(3)



### • 生成されるファイルの内容

赤字のベースネームは  
 ユーザ指定

#### – exam01.QMMM.MM

- MM領域の構造指定: Geom\_ONIOM + TinXYZ

#### – exam01.QMMM.QM

- QM領域の構造指定: Geom\_ONIOM

#### – exam01.QMMM.QM.xyz

- QM領域のみを切り出したXMolファイル、NTPrepで利用

#### – DLFindFixXYZ.txt

- micro iterationを利用した最適化をする際に必要な情報

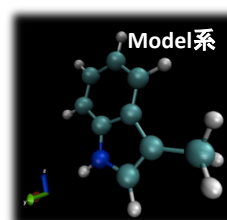
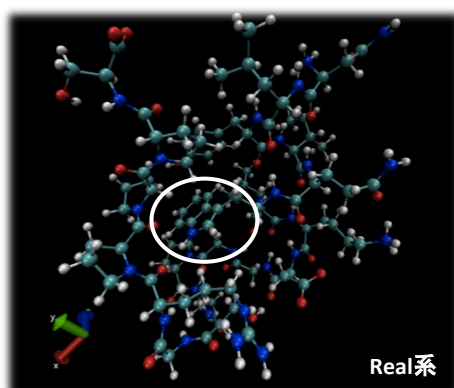
14

## 2. ONIOM(QM/MM)法での使用例



### • トリプトファンケージ(PDB記号:1L2Y)

– トリプトファン部をモデル系として外側の影響を考慮



15

## ONIOM(QM/MM)法の例(1)



### • 利用するファイルの準備

- 全系Tinker入力 : TrCage\_1L2Y.tin
- 全系XMolファイル : TrCage\_1L2Y.xmol.xyz
- MMパラメータ : oplsaa.prm

- 作業用ディレクトリを作成・ファイルをコピー
- 作業用ディレクトリに移動

16

## ONIOM(QM/MM)法の例(2)



### • ユーティリティプログラムを用いて部分構造準備

#### – Tin2QMMM.exeを実行

<p>Tin2QMMM.exeを実行 ONIOM(QM/MM)では 1 を選択 パラメータファイルを指定 Tinker-インプットを指定 原子数は304原子 1分子(全て結合している)</p> <p>99番~116番までをQM領域に指定 モデルとその他の間に結合がある</p> <p>モデル内の原子99番と モデル外の原子94番の間に結合あり このQM指定を採用 出力のベースネームを指定 link atomに関する注意</p> <p>できたファイルを確認 水色部分が新しくできたファイル</p>	<pre>&gt;&gt; \${NTChem}/util/Tin2QMMM.exe Select calculation type [ 1:ONIOM(QM/MM) 2:QM/MM ] &gt;&gt; 1 Enter tinker param file &gt;&gt; opl1saa.prm Enter tinker input file &gt;&gt; TrCage_1L2Y.tin NAtom = 304 NFrag = 1 &gt;&gt; Press enter to continue (Press Y to show fragment information) (Enterを押す) Input QM atom list:   Enter '-I J' to set sequential atoms from I to J   Enter '0' to terminate input -99 116 0 * Caution! Fragment          1 has partial QM attribute  Fragment          1 (Fragment1に属する原子の番号が列挙) QM-MM connect    99[CT ] -    94[CT ] Accept this QM/MM division ? (Y: Accept / Q: Quit / other: Redo) y Enter output base name &gt;&gt; exam02 NOTICE!: Please change hydrogen atom type manually  &gt;&gt; ls DLFindFixXYZ.txt TrCage_1L2Y.tin TrCage_1L2Y.xml.xyz exam02.ONIOM.G1 exam02.ONIOM.HM exam02.ONIOM.HM.Model1.xyz exam02.ONIOM.LM exam02.ONIOM.LR opl1saa.prm          (赤字部分を入力)</pre>
--	---

17

## ONIOM(QM/MM)法の演習(6)



### • 生成されるファイルの内容

赤字のベースネームは  
ユーザ指定

- exam02.ONIOM.G1
  - ONIOM計算全体用の構造指定: Geom
- exam02.ONIOM.HM
  - High-Model系用の構造指定: Geom\_ONIOM
- exam02.ONIOM.HM.Model1.xyz
  - モデル系の構造を含むXMol XYZファイル、NTPrepで利用
- exam02.ONIOM.LM
  - Low-Model系用の構造指定: Geom\_ONIOM + TinXYZ
  - 挿入時は"ChangeToH"となっている部分を変更
- exam02.ONIOM.LR
  - Low-Real系用の構造指定: Geom + TinXYZ
- DLFindFixXYZ.txt

18