M winmostar チュートリアル GAMESS 化学反応解析 (生成熱・活性化エネルギー)

V11.6.5

2024年2月1日 株式会社クロスアビリティ



- 本書はWinmostar V11の使用例を示すチュートリアルです。
- 初めてWinmostar V11をお使いになる方はビギナーズマニュアルを参照してください。
- 各機能の詳細を調べたい方は<u>ユーザマニュアル</u>を参照してください。
- 本書の内容の実習を希望される方は、講習会を受講ください。
 - Winmostar導入講習会:基礎編チュートリアルの操作方法のみ紹介します。
 - <u>Winmostar基礎講習会</u>:理論的な背景、結果の解釈の解説、基礎編チュートリアルの操作方法、基礎編以外のチュートリアルの一部の操作方法を紹介します。
 - 個別講習会:ご希望に応じて講習内容を自由にカスタマイズして頂けます。
- 本書の内容通りに操作が進まない場合は、まず<u>よくある質問</u>を参照してください。
- よくある質問で解決しない場合は、情報の蓄積・管理のため、お問合せフォームに、不具合の 再現方法とその時に生成されたファイルを添付しご連絡ください。
- 本書の著作権は株式会社クロスアビリティが有します。株式会社クロスアビリティの許諾な く、いかなる形態での内容のコピー、複製を禁じます。

概要

次の2つの化学反応の生成熱及び活性化エネルギーをB3LYP/6-31G*レベルで計算します。

1. 遷移状態構造をある程度予測できる場合:

ブタジエンとエチレンの真空中でのDiels-Alder反応 ($C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{10}$)

2. 遷移状態の初期構造を他の方法で計算した場合:

ブロモエタンとCl-イオンのDMSO溶液中のS_N2反応 (CH₃CH₂Br + Cl⁻ → CH₃CH₂Cl + Br⁻) 注意点:

- S_N2反応の遷移状態計算の初期構造は、MOPACの遷移状態計算結果を使います。あらかじめ MOPAC(遷移状態・IRC)チュートリアルの内容を実行してください。
- ・
 <u>複数の遷移状態を経由</u>する反応を調べる場合は、それぞれの素反応を個別に計算してください。





• GAMESSの場合

GAMESSインストールマニュアル

<u>https://winmostar.com/jp/manual_jp/installation/GAMESS_install_manual_jp_win.p</u> <u>df</u>に従い、GAMESSをインストールしてください。

Winmostar V11の動作モード

V11にはプロジェクトモードとファイルモードの2つの動作モードが用意されています。 本書ではプロジェクトモードでの操作方法を解説します。 ファイルモードの操作方法は<u>V10のチュートリアル</u>を参照してください。

Winmostar (PREMIUM) V11.0.1

ファイル(E) 編集(E) 選択(L) 表示(V) QM MD 固体(S) アドオン(A) ツール(T) チュートリアル(U) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)



継続ジョブを作成するときに、ファイルモードまたはV10以前では都度継続元ジョブの最終構造を 表示する必要がありますが、プロジェクトモードでは自動で最終構造が引き継がれます。

1. ブタジエンとエチレンのDiels-Alder反応



反応物(C₄H₆、C₂H₄)、生成物(C₆H₁₀)、さらに遷移状態の構造最適化計算を行い、それぞれの エネルギーを求めます。それらのエネルギーの足し引きから、この反応の生成熱及び活性化エ ネルギーを計算します。



I. 計算手順

基本的な操作方法はGAMESS基礎編チュートリアルを参照してください。

- 1. Winmostarを起動し、新規プロジェクト(3次元構造を入力)をクリックします(すでに起動 している場合は先にファイル | 閉じるをクリックします)。
- 2. プロジェクト名に「Diels_Alder」と入力し保存をクリックします。



メインウィンドウ右上の**ラベル/電荷**メニューから**番号&元素**を選択し、分子表示エリアで各原子の名前を表示します。





- 1. メインウィンドウ上部の**フラグメントを選択**から-C2H3を選択し、Replaceボタンを1回 クリックします。
- 2. 4H原子(黄色)をクリックして太い赤丸でマークされた状態で、再度Replaceボタンを1回 クリックし、cis-ブタジエンを作成します。



- 1. ソルバを選択メニューでGAMESSを選択して、ワークフロー設定ボタンをクリックします。
- 2. GAMESS Workflow Setupウィンドウで、OKボタンをクリックします。
- デフォルトの設定ではB3LYP/6-31G*レベルの構造最適化が行われます。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。
 STO-3Gに変更する場合、ブタジエンだけではなく、このDiels-Alder反応の他の分子も全て STO-3Gで実行する必要があります。



🚾 GA	MES	S Workflow Setup	>				_		×
Preset	Opt	imize		`	/	;	# of Jobs: +	1	-
						Enable	parameter scan	Config	g
-1st job	5								
Task		Optimize	\sim	Method	B3LYP(same as Gause	✓ Basis set	6-31G*	~	
Charge	e	0 ~		Multiplicity	1 ~	Solvent	[None]	~]
							Details	4	
								<u> </u>	_
Rese	et	Import	▼	Export			ок		

- 1. 作業フォルダ名を「budadiene」に変更します。
- 2. 計算機のコア数に応じて# of MPI Procsを設定します。リモートマシンで実行する際は、プロファイル等の設定も行います。
- 3. 実行ボタンをク<u>リックします。</u>

	🚾 ジョブの設定			_		×
	●このマシンでジョブを実行					
	○リモートマシンでジョブを実行					
	プロファイル pb:	s_example	Config			
	ソルバ gar	mess 🗸				
	テンプレートスクリプト (De	efault)	New	Edit		
	オプション - 1 n	nodes=1:ppn=%WM_NUM_P	ROC%			~
		Test Connection	Control			
	接続情報					
	□ファイルの保存後ジョブを実行した	ない				
	並列数					
	# of MPI Procs $1 \sim$	# of Threads / MPI Proc	1 ~			
	作業つ _ま ルガタ but	tadienel				
				_/		
			脈 実 (T	_	
ostar	Copyright 2008	-2024 X-Abili	ty Co., L	.td.		

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリ アのLog(Extracted)をクリックします。
- 2. Extracted Logウィンドウの最後のNSERCHの行のE=の後の数値をExcel等にコピーしま す。この値(-155.98651 Hartree)が安定構造でのブタジエンのエネルギーです。
- 3. Extracted Logウィンドウを閉じます。

\$ プロジェクト	_	
業フォルダ (project)	Options V	
名前	状態	
⊙ butadiene1_6₩S_OPT	END	NSERCH: 15 E= -155.9865123817 GRAD. MAX= 0.0004731 R.M.S.=
		NSERCH: 16 E= -155.9865133141 GRAD. MAX= 0.0002712 R.M.S.=
		FINAL R-B3LYPVIR ENERGY IS -155.9865136514 AFTER 8 ITERATIONS NSERCH: 17 E= -155.9865136514 GRAD. MAX= 0.0001316 R.M.S.=
		FINAL R-B3LYPVIR ENERGY IS -155.9865137283 AFTER 8 ITERATIONS NSERCH: 18 E= -155.9865137283 GRAD. MAX= 0.0000941 R.M.S.=
		***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****
	>	EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Thu Apr 21 15:33:12 2022
ウション (butadiene 1_GMS_OPT)		<
Coordinate (Initial)		Export
Coordinate (Final), Charge & [Dipole	L
🔤 Log		
Log (Extracted)		
Animation		
_		

III.構造最適化計算(エチレン)

- 1. 編集 | 構造をリセットをクリックすると、初めのC-Hの状態に戻ります。
- 2. メインウィンドウ上部の**フラグメントを選択**から-C2H3を選択し、Replaceボタンを1回 クリックして、エチレンを作成します。



III.構造最適化計算(エチレン)

- **1. 〇**(**ワークフロー設定**) ボタンをクリックします。
- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- 3. GAMESS Workflow Setupウィンドウで、OKボタンをクリックします。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「ethylene」に変更して、実行ボタンをク リックします。

💹 ジョブの設定

• 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

		●このマシンでジョブを実行	
GAMESS Workflow Setup	– 🗆 X	○リモートマシンでジョブを実行	
Preset Optimize ~	# of Jobs: + 1 -	プロファイル pbs_example v Config	
	Enable parameter scan Config	ソルバ gamess ~	
1et ich		テンプレートスクリプト (Default) Vew E	dit
Task Optimize v Method P2LVD(come or Court v)	Paris set 6 210%	オプション Inodes=1:ppn=%WM_NUM_PROC%	~
Change Development of the state		Test Connection 👫 Control	
Charge U V Multiplicity 1 V	Solvent [None]		
		接続情報	
	Details		
		□ファイルの保存後ジョブを実行しない	
Reset Import	ОК	並列数	
		# of MPI Procs 1 v # of Threads / MPI Proc 1 v	
		作業7オルダ名 ethylene	
			\leq
winmostar Convright 2	008-2024 X-Ability Co	Ltd.	

п х

III.構造最適化計算(エチレン)

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリアのLog(Extracted)をクリックします。
- 2. Extracted Logウィンドウの最後のNSERCHの行のE=の後の数値をExcel等にコピーしま す。この値(-78.58746 Hartree)が安定構造でのエチレンのエネルギーです。
- 3. Extracted Logウィンドウを閉じます。

≽	プロジェクト				
作詞	業フォルダ (Diels_Alder)	Options ▼			
	名前	状態			
	butadiene1_GMS_OPT	END	NSERCH: 0 E= -78.5870120987 GRAD. MAX= 0.0124467 R.M.S.= FINAL R-B3LVPV1R ENERGY IS -78.5874254653 AFTER 10 ITERATIONS	0.0061245	
0	ethylene2_6MS_0PT	END	NSERCH: 1 E= -78.5874254653 GRAD. MAX= 0.0023467 R.M.S.= FINAL R-B3LYPV1R ENERGY IS -78.5874614846 AFTER 8 ITERATIONS	0.0011155	
			NSERCH: 2 E= -78.5874614846 GRAD. MAX= 0.0005779 R.M.S.= FINAL R-B3LYPV1R ENERGY IS -78.5874675865 AFTER 8 ITERATIONS	0.0003426	
			NSERCH: 3 E=78.5874675865 GRAD. MAX= 0.0000325 R.M.S.=	0.0000194	
			***** EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED *****		
<		>	EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Thu Apr 21 16:12:07 2022		~
アク	ション (ethylene2_GMS_OPT)		<	2	>
8	Coordinate (Initial)		Export	Close	
	Coordinate (Final), Charge & D	Dipole			
	Log				
Lo	og (Extracted)				

IV.構造最適化計算(シクロヘキセン)

- 1. 編集 | 構造をリセットをクリックします。
- 2. メインウィンドウ上部の**フラグメントを選択**から-CYCLOHEXYL(EQ)を選択し、 Replaceボタンを1回クリックします。
- 3.13H, 15H原子(黄色)を続けてクリックして、原子を削除ボタンを2回クリックします。
- 4. 簡易構造最適化ボタンをクリックして、シクロヘキセンを作成します。



IV.構造最適化計算(シクロヘキセン)

- 1. **(ワークフロー設定)** ボタンをクリックします。
- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- **3. GAMESS Workflow Setup**ウィンドウで、**OK**ボタンをクリックします。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「cyclohexene」に変更して、実行ボタン をクリックします。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

🐜 おっての設守

		● このマシンでジョブを実行	
GAMESS Workflow Setup	- 🗆 X	○リモートマシンでジョブを実行	
Preset Optimize ~	# of Jobs: + 1 -	プロファイル pbs_example ~	Config
	Enable parameter scan Config	970% gamess 🗸	
1st job		テンプレートスクリプト (Default) 〜	New Edit
Task Optimize \checkmark Method B3LYP(same as Gause \checkmark	Basis set 6-31G* ∨	オプション -I nodes=1:ppn=%WM_NUM_PR	× >C%
Charge 0 V Multiplicity 1 V	Solvent [None] ~	Test Connection	Control
	Details	接続情報	
Reset Import	ок	□ ファイルの保存後ジョブを実行しない	
		並列數	
		# of MPI Procs 1	~
		作業フォルダ名 cydohexene	▶ 実行
winmostar Copyright 2	008-2024 X-Ability Co	., Ltd.	

IV.構造最適化計算(シクロヘキセン)

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリアのLog(Extracted)をクリックします。
- 2. Extracted Logウィンドウの最後のNSERCHの行のE=の後の数値をExcel等にコピーします。この値(-234.64826 Hartree)が安定構造でのエチレンのエネルギーです。
- 3. Extracted Logウィンドウを閉じます。

★ プロジェクト			
作業フォルダ (Diels_Alder)	Options ▼		
名前 礼	状態		
butadiene1_GMS_OPT E	END	NSERCH: 17 E= -234.6482643680 GRAD. MAX= 0.0001959 R.M.S.=	0.0000674
ethylene2_GMS_OPT E	END	FINAL R-B3LYPV1R ENERGY IS -234.6482648038 AFTER 8 ITERATIONS NSERCH: 18 E= -234.6482648038 GRAD. MAX= 0.0001802 R.M.S.=	0.0000503
⊙ cyclohexene3_6MS E	END	FINAL R-B31YPV1R ENERGY IS -234.6482650020 AFTER 8 ITERATIONS NSERCH: 19 E= -234.6482650020 GRAD. MAX= 0.0001365 R.M.S.= FINAL R-B31YPV1R ENERGY IS -234.6482650797 AFTER 8 ITERATIONS	0.0000355
		NSERCH: 20 E= -234.6482650797 GRAD. MAX= 0.0000707 R.M.S.=	0.0000221
<	>	EXECUTION OF GAMESS TERMINATED NORMALLY Thu Apr 21 16:40:10 2022	
アクション (cyclohexene3_GMS_OPT)		<	>
Coordinate (Initial)		Export	Close
🖯 Coordinate (Final), Charge & Dip	pole		
Log			
Log (Extracted)			
Animation			

- 1. 編集 | 構造をリセットをクリックします。
- 2. メインウィンドウ上部の**フラグメントを選択**から**-C6H5**を選択し、**Replace**ボタンを1回 クリックし、ベンゼンを作成します。
- 3. 分子の近く(水色)をクリックしたままマウスを動かして、右下の図の向きになるように 分子を回転させます。
- **4.7C,5C,4C**の順にクリックします。



- 1. Ctrlを押しながら1C, 2H, 4C, 8H原子をクリックして青丸のグループ選択状態にします。
- 2. 分子の近くをクリックしたままマウスを動かして、中央の図の向きになるように再度分子 を回転させます。
- 3. グループ編集をクリックし、グループを並進移動(マウス操作)を選択します。



- 1. Diels-Alder反応での2分子間のn軌道の重なりを考慮に入れながら、ブタジエンとエチレンの炭素骨格を配置します。画面をドラッグして左下の図のように、Lengthが2.0Å、Angleが100°程度になるようにC₂H₂部分を移動させます。遷移状態の初期構造作成が目的のため、 値を厳密に合わせる必要はありません。
- 2. 分子の近くを一度クリックしてグループ選択の青丸を解除した後、分子の近くをクリックしたままマウスを動かして、中央下図の向きになるように再度分子を回転させます。
- **3. Ctrl**を押しながら**1C**, **3C**, **4C**, **5C**原子をクリックして青丸でグループ選択した状態で、**選 択原子に水素を付加**を1回クリックします。これで遷移状態計算の初期構造が完成します。 GAMESSでは原子座標のみ使い、結合の情報は使わないため、 C₄H₆とC₂H₄の間に結合が 残っていても問題はありません。



Winmostar Copyright 2008-2024 X-Ability Co., Ltd.

15H

16H

14H

- 1. **(ワークフロー設定)** ボタンをクリックします。
- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- 3. GAMESS Workflow Setupウィンドウで、PresetをIR + Optimize(TS)+IRに変更 します。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「ts」に変更して、実行ボタンをクリック します。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

M GAMESS Workflow Setup	– 🗆 ×	1000 ジョブの設定 ー ロ ×
Preset IR + Optimize(TS)+IR V	# of Jobs: + 2 -	●このマシンでジョブを実行
Optimize Energy TD	Enable parameter scan Config	○リモートマシンでジョブを実行
1st job Optimize(TS)		プロファイル pbs_example v Config
Task Optimize(TDDFT) Optimize+IR 33LYP(same as Gause >>	Basis set 6-31G* ~	DDK gamess ~
Optimize +IR + Raman Charge Optimize + TDDFT	Solvent [None] ~	テンプレートスクリプト (Default) Vew Edit
Optimize+IR + IDDF1 Optimize+IR + Raman + TV IR + Ontimize(TS)+IR		オプション Inodes=1:ppn=%WM_NUM_PROC% ~
IR + Optimize(TS)+IR + IR RESP Charge	Details	Test Connection 🚰 Control
Add preset		
2nd jol Edit preset list Reset preset		接流情報
Task Optimize(TS) + IR Method B3LYP(same as Gaus:	Basis set 6-31G*	
Charge 0 V Multiplicity 1 V	Solvent [None]	□ファイルの保存後ジョブを実行しない
Same conditions as previous job Continue from previous job ~		並列數
	Details	# of MPI Procs 1
Reset Import 🔻 Export	ок	
• •		

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、作業フォルダ で「ts5_GMS_OPTTS-IR」をクリックして、アクションエリアのIR/Ramanをクリック します。
- 2. IR Spectrumウィンドウの左上欄の振動数のリストで1つだけ負の値(表示上は負の値で、 正確には虚の値)があれば、遷移状態構造が得られたことを意味します。
- 3. 1番目のピークをクリックした後、Animationボタンをクリックします。ブタジエンとエ チレンの炭素間の振動が表示されれば、求めたい遷移状態が得られたことを意味します。



- 1. アクションエリアのLog(Extracted)をクリックします。
- **2. Extracted Log**ウィンドウの最後のNSERCHの行のE=の後の数値をExcel等にコピーしま す。この値(-234.54391 Hartree)が遷移状態構造のエネルギーです。
- 3. Extracted Logウィンドウを閉じます。

Ŷ	70219F	
作其	業フォルダ (Diels_Alder)	Options 🔻
	名前	状態
	butadiene1_GMS_OPT	END
	ethylene2_GMS_OPT	END
	cyclohexene3_GMS_OPT	END
	ts4_GMS_FR	END
0	• ±s5_GMS_OPTTS-IR	END
<		>
アク	ション (ts5_GMS_OPTTS-IR)	
e	Coordinate (Initial)	
	Coordinate (Final) Charge 0.5	Nasla
	Coordinate (Final), Charge & L	Jipole
	Log	
Lo	g (Extracted)	
Ħ	Animation	
4	MO & Charges	

IR/Raman

VI.反応エネルギー計算

(生成熱) = (生成物エネルギー) - (反応物エネルギー) (活性化エネルギー) = (遷移状態エネルギー) - (反応物エネルギー) で計算します。この反応は46.6kcal/molの発熱反応であり、遷移状態を超えるための活性化 エネルギーは18.9 kcal/molとなります。

	エネルギー	遷移状態
反応物	-155.98651 + (-78.58746) = -234.57397 Hartree	$\frac{\text{Hartree}}{1}$
遷移状態	-234.54391 Hartree	
生成物	-234.64826 Hartree	
生成熱	-234.64826 – (-234.57397) = -0.07429 Hartree = -46.6 kcal/mol	Hartree 生成熟 Hartree -46.6 kcal/mol
活性化エネルギー	-234.54391 – (-234.57397) = 0.03006 Hartree = 18.9 kcal/mol	生成物 -234.64826 Hartree
		····································

2. ブロモエタンとCI-イオンのS_N2反応



反応物(CH₃CH₂Br、Cl⁻)、生成物(CH₃CH₂Cl、Br⁻)、さらに遷移状態の構造最適化計算を、 PCM法を用いて非プロトン性極性溶媒であるDMSO溶液中でそれぞれ行います。得られたエ ネルギーの足し引きから、この反応の生成熱及び活性化エネルギーを計算します。 注意点:

• 遷移状態計算の初期構造はMOPAC計算結果を利用するため、あらかじめMOPAC(遷移状態・IRC)チュートリアルを実行しておく必要があります。



I. 計算手順

- 1. Winmostarを起動し、新規プロジェクト(3次元構造を入力)をクリックします(すでに起動している場合は先にファイル | 閉じるをクリックします)。
- 2. プロジェクト名に「SN2」と入力し保存をクリックします。



II. 構造最適化計算(ブロモエタン)

- 1. メインウィンドウ上部の**フラグメントを選択**から-CH3を選択し、Replaceボタンを2回 クリックし、エタンを作成します。
- 2. H原子(黄色)が太い赤丸でマークされた状態で、メインウィンドウ上部の編集操作向けの 元素を選択メニューから Br 35を選択します。
- 3. 元素を変更ボタンをクリックし、ブロモエタンを作成します。



II. 構造最適化計算(ブロモエタン)

1. M (**ワークフロー設定**) ボタンをクリックします。

- **2. GAMESS Workflow Setup**ウィンドウで、**Solvent**を**DMSO(PCM)**に変更して、**OK**ボ タンをクリックします。
- 3. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「bromoethane」に変更して、実行ボタンをクリックします。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。
 STO-3Gに変更する場合、ブロモエタンだけではなく、このS_N2反応の他の分子も全て
 STO-3Gで実行する必要があります。

-					
🚾 game	SS Workflow Setup		- 🗆 X	●このマシンでジョブを実行	
Preset Op	timize	✓ (modified)	# of Jobs: + 1 -	○リモートマシンでジョブを実行	Ŧ
		Enable paramete	er/structure scan Config	プロファイル	pbs_example \checkmark Config
1st job				אווע	gamess V
Taal	a riter and Mathed		+ -	テンプレートスクリプト	(Default) V New Edit
Task	Optimize V Method	B3LYP(same as Gaus: ∨ Basis set	6-31G ⁻	オプション	+ nodes=1:ppn=%WM_NUM_PROC%
Charge	0 V Multiplicity	1 V Solvent	DMSO (PCM)		Test Connection
			C6H5Cl (CMD)		
			CH3NO2 (PCM) CH3NO2 (SMD)	接続情報	
			C6H12 (PCM)		
Reset	Import 🖉 Export		C6H12 (SMD) ANILINE (PCM)	 □ファイルの保存後ジョブを実う	行しない
Kesetin			ANILINE (SMD) ACETONE (PCM)	+ TILE	
			ACETONE (SMD) THF (PCM)	129180	
			THF (SMD) DMSQ (PCM)	# of MPI Procs 1 V	# of Threads / MPI Proc 1
			DMSO (SMD)	 作業フォルダ名	bromoethane
nn ,	winmostar	Convright 2009 20	024 V_Ability Co. 1+d		
υιν	wiiiiiostai	Copyright 2008-20	J24 X-ADIIIty CO., Ltu.		

II. 構造最適化計算(ブロモエタン)

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリアのLogをクリックします。
- 2. 表示されたログのほぼ最後に書かれている「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」の行の値をExcel等にコピーします。

≥ プロジェクト						
作業フォルダ (SN2)	Options ▼					
名前	状態	🧊 gms.out - 义モ帳			_	
⊙ bromoethane1_6₩S	END	ファイル(<u>F</u>) 編集(<u>E</u>) 書式(<u>O</u>) 表示(<u>V</u>) ヘルプ(<u>H</u>)				
		RESULTS OF PCM CALCULATION		 		
		FREE ENERGY IN SOLVENT = <psi 2="" h(0)+v="" psi=""> INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <psi h(0)="" psi=""> DELTA INTERNAL ENERGY = <d-psi h(0)="" d-psi=""> ELECTROSTATIC INTERACTION</d-psi ></psi ></psi >	= = =	-2653.11658 -2653.11192 0.00000	317056 221002 200000	A.U A.U A.U
< アクション (bromoethane1_GMS_O	> PT)	PIEROTTI CAVITATION ENERGY DISPERSION FREE ENERGY REPULSION FREE ENERGY TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP)	- - -	0.00400 0.00000 0.00000 0.00000 0.00465)00000)00000)00000)00000)00000	A.U A.U A.U A.U
Coordinate (Initial)	& Dipole	TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT	-	-2653.11658	30054	A.U A.U
Log (Extracte						
Animation						

IV.構造最適化計算(クロロエタン)

1. ブロモエタンのBr原子をクリックして太い赤丸でマークされた状態にします。

- 2. メインウィンドウ上部の編集操作向けの元素を選択メニューからCl 17を選択します。
- 3. 元素を変更ボタンをクリックし、クロロエタンを作成します。



III.構造最適化計算(クロロエタン)

1. **(ワークフロー設定)** ボタンをクリックします。

- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- **3. GAMESS Workflow Setup**ウィンドウで、**Solvent**に**DMSO(PCM)**が選択されている 状態で、**OK**ボタンをクリックします。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「chloroethane」に変更して、実行ボタン をクリックします。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

									●このマシンでジョブを実行
🚾 gami	ESS Workflow Setu	qu			_		×		 ○リモートマシンでジョブを実
Preset O	ptimize		(modified)		# of Jobs: +	1	-		プロファイル
				nable paramet	er/structure scan	Con	fig		אווע
					-				テンプレートスクリプ
1st job						+)[-	1		オプション
Task	Optimize	 Method 	B3LYP(same as Gause	 Basis set 	6-31G*	`	·		
Charge	0 ~	Multiplicity	1 ~	Solvent	DMSO (PCM)	```			
									接続情報
					Dotaila				
					Details				 □ファイルの保存後ジョブを
									並列業ケ
Reset.	Import	Export			ок				# of MPI Procs 1
						$\mathbf{\nabla}$			
								l	作業フォルダ名
								I	

🦉 ジョブの設定				-	×
)このマシンでジョブを実行					
)リモートマシンでジョブを実行					
プロファイル	pbs_example	\sim	Config		
איוע	gamess	\sim			
テンプレートスクリプト	(Default)	\sim	New	Edit	
オプション	-l nodes=1:ppn=%WM_1	NUM_PRO	DC%		\sim
	Test Connection	Ľ.	Control		
接続情報					
]ファイルの保存後ジョブを実行	テしない				
並列擞					
# of MPI Procs 1 V	# of Threads / MPI 7	oc 1	~		
■業フォルダ名	chloroethane				
			■ 実行	\prec	

IV.構造最適化計算(クロロエタン)

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリアのLogをクリックします。
- 2. 表示されたログのほぼ最後に書かれている「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」の行の値をExcel等にコピーします。

♥ プロジェクト						
作業フォルダ (SN2)	Options ▼					
名前	状態	////////////////////////////////////		_		
bromoethane1_GMS_OPT	END	ファイル(<u>F</u>) 編集(<u>E</u>) 書式(<u>O</u>) 表示(<u>V</u>) ヘルプ(<u>H</u>)				
⊙ chloroethane2_6⊯	END	RESULTS OF PCM CALCULATION				
<	>	FREE ENERGY IN SOLVENT = <psi 2="" h(0)+v="" psi=""> INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <psi h(0)="" psi=""> DELTA INTERNAL ENERGY = <d-psi h(0)="" d-psi=""> ELECTROSTATIC INTERACTION</d-psi ></psi ></psi >	= = =	-539.4300428 -539.4254895 0.0000000 -0.0045533	3904 A. 5346 A. 2000 A. 3558 A	U. U. U.
アクション (chloroethane2_GMS_OF	भ्र)	PIEROTTI CAVITATION ENERGY DISPERSION FREE ENERGY REPULSION FREE ENERGY	= = =	0.0000000)000 A.)000 A.)000 A.	U. U. U.
Coordinat (Final), Charge &	Dipole	TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT	-	-0.0045533 -539.4300428	3008 A. 3904 A.	U. U.
Log (Extracte						
HO & Charges						

VI.エネルギー計算(Clイオン)

1. 編集 | 構造をリセットをクリックします。

- 2. 右側のH原子(黄色)をクリックして太い赤丸でマークされた状態にして、**原子を削除**ボタンをクリックし、**C**原子のみにします。
- 3. メインウィンドウ上部の編集操作向けの元素を選択メニューから Cl 17を選択します。
- 4. 元素を変更ボタンをクリックし、CI原子にします。



VI.エネルギー計算(Clイオン)

- 1. **(ワークフロー設定)** ボタンをクリックします。
- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- **3. GAMESS Workflow Setup**ウィンドウで、**Solvent**に**DMSO(PCM)**が選択されている 状態で、**Chargeを-1**に変更して、**OK**ボタンをクリックします。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「cl」に変更して、実行ボタンをクリック します。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

		🥘 ショノの設定	- U X
M GAMESS Workflow Setup	– 🗆 X	 このマシンでジョブを実行 	
Preset Optimize V (modified)	# of Jobs: + 1 -	○リモートマシンでジョブを実行	
	able parameter/structure scan Config	プロファイル pbs_example ~ Config	
		ソルバ gamess ~	
1st job	+	テンプレートスクリプト (Default) 〜 New.	Edit
Task Optimize \checkmark Method B3LYP(same as Gause \checkmark	Basis set 6-31G* ~	オプション Inodes=1:ppn=%WM_NUM_PROC%	~
Charge -1 V Multiplicity 1 V	Solvent DMSO (PCM) \checkmark	Test Connection	rol
2			
0	Details	接続情報	
-2 -3			
		□ファイルの保存後ジョブを実行しない	
Reset Tumport V Export	ок	並列数	
		# of MPI Procs 1 v # of Threads / MPI Proc 1 v	
			美行
winmostar Copyright 200	08-2024 X-Ability Co., L	.td.	

VI.エネルギー計算(Clイオン)

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリアのLogをクリックします。
- 2. 表示されたログのほぼ最後に書かれている「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」の行の値をExcel等にコピーします。

<u>v</u>
-

VII.エネルギー計算(Brイオン)

- 1. CI原子が表示されている状態で、メインウィンドウ上部の編集操作向けの元素を選択メ ニューからBr 35を選択します。
- 2. 元素を変更ボタンをクリックし、Br原子にします。





VII.エネルギー計算(Brイオン)

1. **(ワークフロー設定)** ボタンをクリックします。

- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- **3. GAMESS Workflow Setup**ウィンドウで、**Solvent**に**DMSO(PCM)**が、**Charge**に-1 が選択されている状態で、**OK**ボタンをクリックします。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「br」に変更して、実行ボタンをクリック します。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

🔤 GAMESS Workflow Setup - 🗆 🗙	● このマシンでジョブを実行
	○リモートマシンでジョブを実行
Preset Optimize v (modified) # of Jobs: + 1 -	プロファイル pbs_example V Config
Enable parameter/structure scan Config	97⊌ร์ gamess ~
1st job + -	テンプレートスクリプト (Default) V New Edit
Task Optimize V Method B3LYP(same as Gaus: V Basis set 6-31G* V	オプション
Charge -1 V Multiplicity 1 V Solvent DMSO (PCM) V	Test Connection
	接続情報
Details	
	□ ファイルの保存後ジョブを実行しない
Reset Import 🔽 Export OK	並列数
	# of MPI Procs 1 v # of Threads / MPI Proc 1 v
	作業7ヵルダ名 br
winmostar Copyright 2008-2024 X-Ability Co., L	_td.

VII.エネルギー計算(Brイオン)

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、アクションエリアのLogをクリックします。
- 2. 表示されたログのほぼ最後に書かれている「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」の行の値をExcel等にコピーします。

♥ プロジェクト				
作業フォルダ (SN2)	Options ▼			
名前	状態	III gms.out - 义モ帳		_
bromoethane1_GMS_OPT	END	ファイル(<u>F</u>) 編集(<u>E</u>) 書式(<u>O</u>) 表示(<u>V</u>) ヘルプ(<u>H</u>)		
chloroethane2_GMS_OPT	END			-
cl3_GMS_OPT	END	RESULIS OF FUM CALCULATION		
マクション (br4_GMS_OPT) Coordinate (Initial) Coordinate (Initial) Coordinate (Initial) Log (Extracted) Log (Extracted) Animation	> Dipole	FREE ENERGY IN SOLVENT = <psi 2="" h(0)+v="" psi=""> INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <psi h(0)="" psi=""> DELTA INTERNAL ENERGY = <d-psi h(0)="" d-psi=""> ELECTROSTATIC INTERACTION PIEROTTI CAVITATION ENERGY DISPERSION FREE ENERGY REPULSION FREE ENERGY TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT</d-psi ></psi ></psi >		2574.0653162 2573.9586076 0.0000000 -0.1067085 0.0000000 0.0000000 0.0000000 -0.1067085 2574.0653162

MOPAC(遷移状態・IRC)チュートリアルをすでに実行した前提での操作です。

- 1. ファイル | ファイルをインポートを選択します。
- 2. ファイル名に「ts.arc」(MOPAC(遷移状態・IRC)チュートリアルの遷移状態計算結果ファ イル)を入力して、**開く**をクリックします。
- 3. 「現在の内容を破棄して…」と表示されたら破棄して読み込みをクリックします。



- 1. **(ワークフロー設定)** ボタンをクリックします。
- 2. 「継続ジョブを実行しますか?…」と表示されたらいいえをクリックします。
- 3. GAMESS Workflow Setupウィンドウで、PresetをIR + Optimize(TS)+IRに変更 します。1st job枠のChargeを-1、SolventをDMSO(PCM)に変更して、OKボタンを クリックします。
- 4. ジョブを設定ウィンドウで、作業フォルダ名を「ts」に変更して、実行ボタンをクリック します。
- 計算精度を落として計算を早く終わらせたい場合は、Basis setをSTO-3Gに変更します。

GAMES	SS Workflow Setup				_		×		🚧 ジョブの設定		_	×
Preset IR	+ Optimize(TS)+IR		fied)		# of Jobs:	+ 2	•		●このマシンでジョブを実行			
			Ena	ble paramet	er/structure sc	an Cor	nfig		○リモートマシンでジョブを実行	Ť		
1st job								-	プロファイル	pbs_example \lor Config		
Tack		Method	P2I VD(came as Cause V	Racic cet	6-210*	(+)(-	-		אתע	gamess 🗸		
channe		Hediou	but r (same as daus: •	Columnt	0-310				テンプレートスクリプト	(Default) V New	Edit	
Charge	-1	plicity	1 ~	Solvent	C6H5CI (PCM)	1)	~		オプション	-l nodes=1:ppn=%WM_NUM_PROC%		~
					C6H5CI (SMD CH3NO2 (PC) M)				Test Connection		
	,				CH3NO2 (SM NEPTANE (PC	D) M)						
					C6H12 (PCM C6H12 (SMD)			接続情報			
2nd job					ANILINE (PC	M) D)						
Task	Optimize(TS)+IR ~	Method	B3LYP(same as Gaus: V	Basis set	ACETONE (P	CM) MD)	4		 □ファイルの保存後ジョブを実	「「「」」		
Charge	-1 ~	Multiplicity	1 ~	Solvent	THF (PCM) THF (SMD)		_					
🖂 Same c	onditions as previous job	Continue fro	om previous job \sim		DMSO (PCM) DMSO (SMD)				亚列致			
					Details				# of MPI Procs 1	# of Threads PI Proc 1 V		
									作業フォルダ名	ts late		
Reset	Import	xport			ок						行	
										RUM		
/inn	nostar	Cop	vriaht 200)8-20)24 X-	- A bi	lity	Co., Ltd.				

- 1. 計算が終了して作業フォルダの状態がENDもしくはEND(-)に変化した後、作業フォルダ で「ts6 GMS OPTTS-IR」をクリックして、アクションエリアのIR/Ramanをクリック します。
- 2. IR Spectrumウィンドウの左上欄の振動数のリストで1つだけ負の値(表示上は負の値で、 正確には虚の値)があれば、遷移状態構造が得られたことを意味します。
- 3. 1番目のピークをクリックした後、Animationボタンをクリックします。Cl-とBr-と炭素 間の振動が表示されれば、求めたい遷移状態が得られたことを意味します。



1. 表示されたログのほぼ最後に書かれている「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」の行の値をExcel等にコピーします

♥ ブロジェクト	
乍業フォルダ (SN2) Opti	
名前 状態	/////////////////////////////////////
bromoethane1_GMS_OPT END	ファイル(F) 編集(E) 書式(O) 表示(V) ヘルプ(H)
chloroethane2_GMS_OPT END	
c13_GMS_OPT END	RESULTS OF PCM CALCULATION
br4_GMS_OPT END	
ts5_GMS_FR END	
O └ ts6_GMS_OPTTS-IR END	INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = $\langle PSI \rangle$ H(0) $\langle PSI \rangle$ = -3113.3764
c	DELTA INTERNAL ENERGY = <d-psi (d-psi="" h(0)=""> = 0.0000</d-psi>
アクション (ts6_GMS_OPTTS-IR)	ELECTROSTATIC INTERACTION = -0.0856 PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.0000
Coordinate (Initial)	DISPERSION FREE ENERGY = 0.0000
Coordinate (Final) Charge & Dinole	TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) = -0.0856
	TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT =3113.4621
Log (Extracted)	
Animation	
🗲 MO & Charges	
🕂 IR/Raman	

X. 反応エネルギー計算

(生成熱) = (生成物エネルギー) - (反応物エネルギー) (活性化エネルギー) = (遷移状態エネルギー) - (反応物エネルギー) で計算します。この反応は6.5 kcal/molの発熱反応であり、遷移状態を超えるための活性化 エネルギーは14.3 kcal/molとなります。

	エネルギー	
反応物	-2653.11658 + (-460.36842) = -3113.48500 Hartree	Hartree
遷移状態	-3113.46211 Hartree	サレント サイト サイト サイト サイト サイト サイト サイト サイト サイト サイ
生成物	-539.43004 + (-2574.06531) = -3113.49535 Hartree	H 14.3 kcal/mol
生成熱	-3113.49535 – (-3113.48500) = -0.01035 Hartree = -6.5 kcal/mol	反応物 -3113.48500 Hartree 生成物 生成熱 -6.5 kcal/mol
活性化エネルギー	-3113.46211- (-3113.48500) = 0.02286 Hartree =14.3 kcal/mol	-3113.49535 Hartree
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	反応座標

X. 反応エネルギー計算

参考のため、DMSO溶液中と真空中での生成熱と活性化エネルギーの比較をまとめます。真空 中のエネルギーは、GAMESS Workflow SetupウィンドウでSolventの欄を[None] にし て計算した値です。

生成熱はDMSO溶液中と真空中で約6 kcal/mol異なりますが、傾向は同じです。一方、活性 化エネルギーは符号が逆になり、真空中では反応物よりも遷移状態の方が安定となります。そ れぞれの分子のエネルギーを比較すると、原子の電荷が-1であるCl-とBr-は溶液中で大幅に安 定化していますが、遷移状態は系全体で電荷が-1であるため溶液中での安定化はCl-とBr-に比 べると小さくなっています。電荷の偏りが大きい分子の反応では、溶媒効果が重要となる場合 があります。

	溶液中	真空中
反応物	-2653.11658 + (-460.36842) = -3113.48500 Hartree	-2653.1127 + (-460.2522) = -3113.3649 Hartree
遷移状態	-3113.46211 Hartree	-3113.3782 Hartree
生成物	-539.43004 + (-2574.06531) = -3113.49535 Hartree	-539.4263 +(-2573.9586) = -3113.3849 Hartree
生成熱	-3113.49535 – (-3113.48500) = -0.01035 Hartree = -6.5 kcal/mol	-3113.3849 – (-3113.3649) = -0.0200 Hartree = -12.6 kcal/mol
活性化エネルギー	-3113.46211- (-3113.48500) = 0.02286 Hartree = 14.3 kcal/mol	-3113.3782 – (-3113.3649) = -0.0133 Hartree = <mark>-8.3 kcal/mol</mark>



• 各機能の詳細を調べたい方は<u>ユーザマニュアル</u>を参照してください。





<u>ユーザマニュアル</u>

<u>Winmostar 講習会</u>の風景

- 本書の内容の実習を希望される方は、<u>Winmostar導入講習会</u>、<u>Winmostar基礎講習会</u>、 または<u>個別講習会</u>の受講をご検討ください。(詳細はP.2)
- 本書の内容通りに操作が進まない場合は、まずよくある質問を参照してください。
- よくある質問で解決しない場合は、情報の蓄積・管理のため、お問合せフォームに、不具合の 再現方法とその時に生成されたファイルを添付しご連絡ください。

以上