

 winmostar チュートリアル

GAMESS

酸化還元電位計算

V11.6.5

2024年2月19日 株式会社クロスアビリティ

本書について

- 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[ユーザマニュアル](#)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。
 - [Winmostar基礎講習会](#)：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[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。
- 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

- Ag/AgClを参照電極とした、アセトニトリル溶媒中のC₆H₆(ベンゼン) /C₆H₆⁺の25℃における酸化還元電位計算を、GAMESSを用いてSMD法による溶媒効果を含めたB3LYP/6-311G*レベルで実行します。SMD法は真空中の最適化構造で使うため、まず真空中での構造最適化を行い、その構造でSMD法による溶媒効果を含めた振動計算を行い自由エネルギーを計算します。酸化還元電位はネルンストの式を基にして算出します。

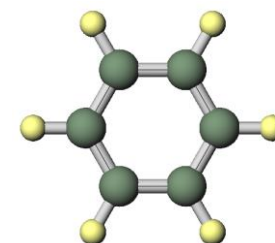
$$E_{0/1} = - \left(\frac{G(\text{reduced}) - G(\text{oxidized})}{n_e F} \right) - E_{\text{ABS}}(\text{REF})$$

$G(\text{reduced})$: C₆H₆のGibbs自由エネルギー

$G(\text{oxidized})$: C₆H₆⁺のGibbs自由エネルギー

$E_{\text{ABS}}(\text{REF})$: 参照電極(Ag/AgCl)電位 (実験値を利用)

n_e : 移動した電子の総数、 F : ファラデー定数



注意点 :

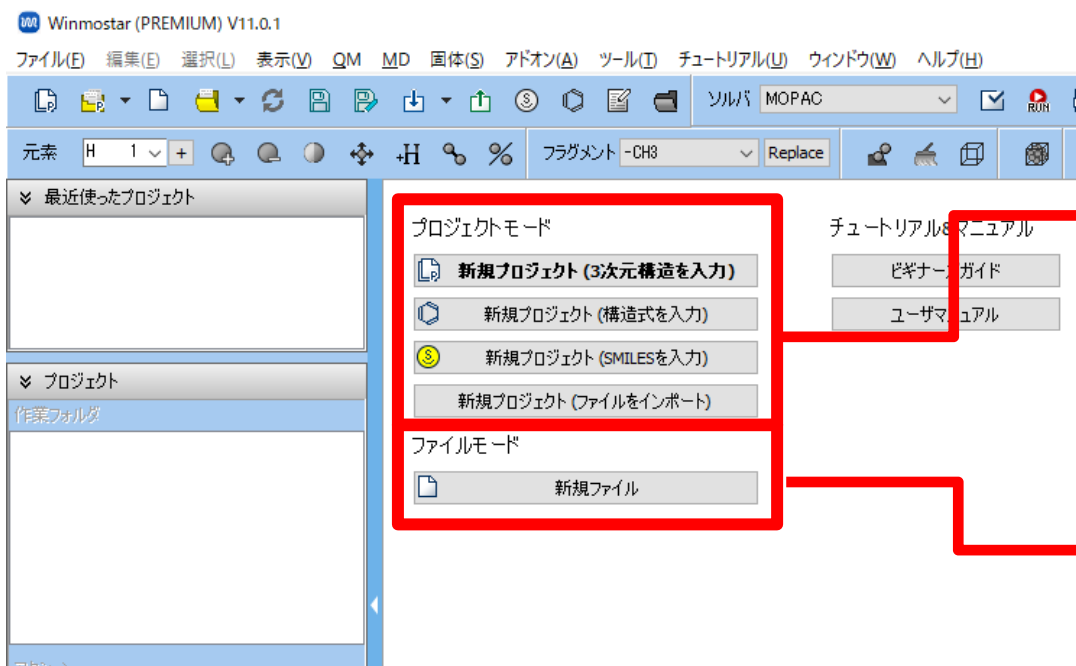
- 算出される酸化還元電位の値は、汎関数、基底関数、溶媒モデルの影響を受けます。
- 文献によって算出式と項の符号が異なる場合があります。
- 比較対象とする実験値の酸化還元電位について、測定方法や不確かさに注意する必要があります。

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[V10のGAMESSチュートリアル](#)を参照してください。



プロジェクトモード **V11新機能**

ユーザは個々のファイルを意識することなくジョブを管理できます。
基本的にこのモードを推奨します。

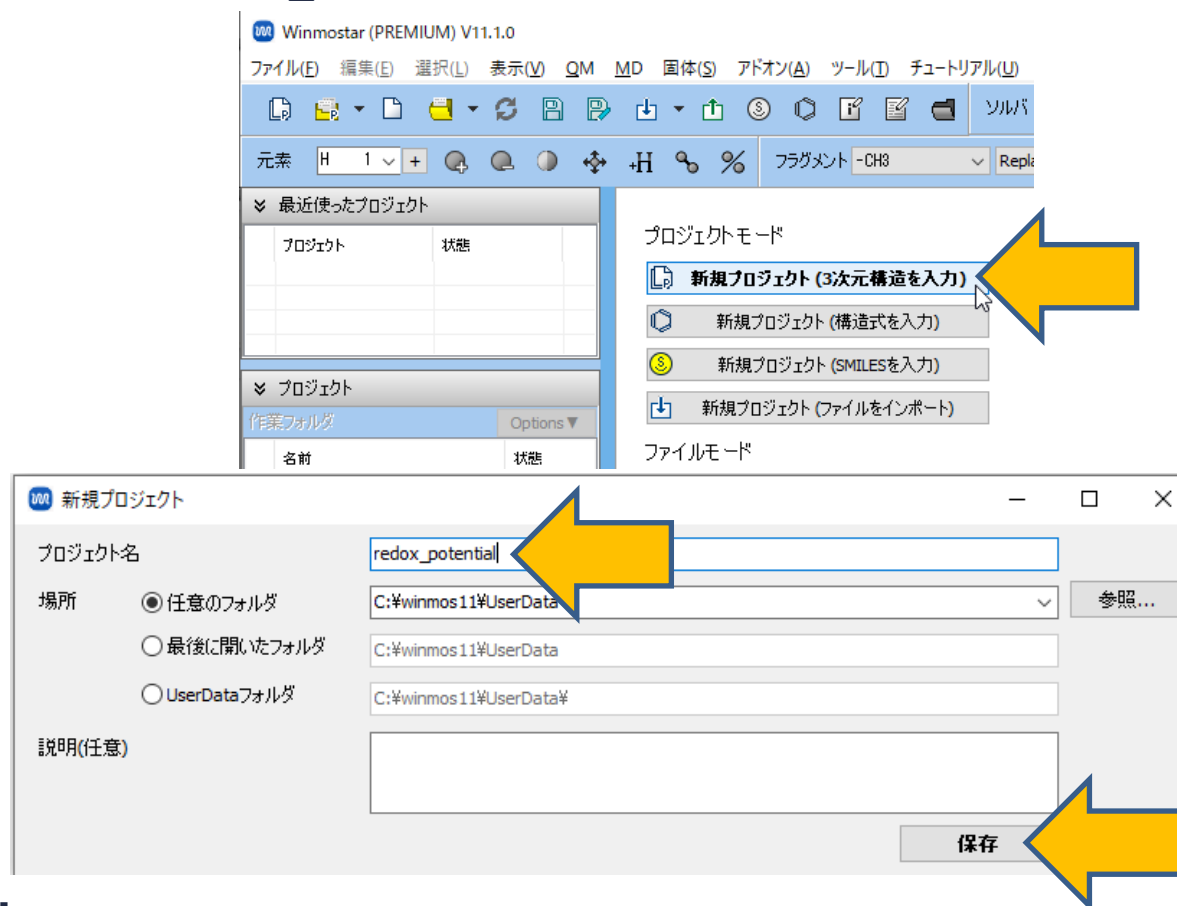
ファイルモード

ユーザは個々のファイルを明示的に作成、管理します。操作方法はV10以前と一緒です。

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。

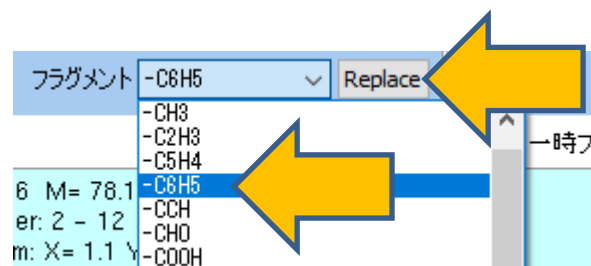
I. 系のモデリング

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**ファイル | 新規プロジェクト**をクリックします。）
2. **プロジェクト名**に「redox_potential」と入力し**保存**をクリックします。



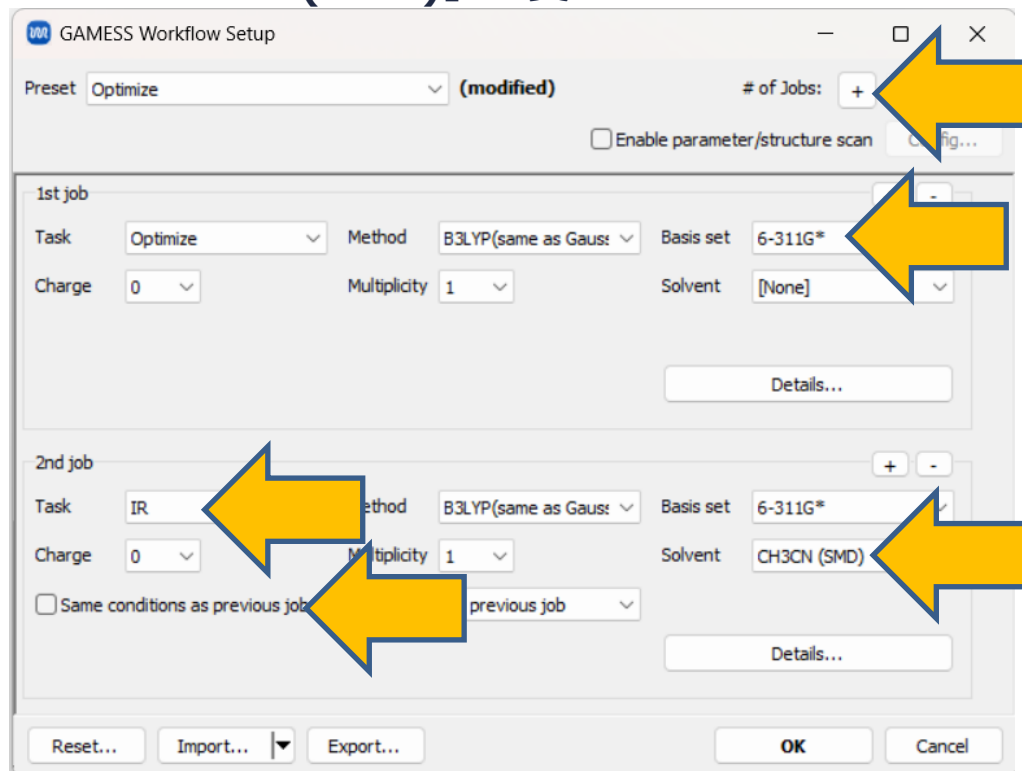
I. 系のモデリング

1. フラグメントを選択から-C6H5を選択し、その右にある**Replace**ボタンを1回クリックします。



II. 計算の設定（構造最適化+自由エネルギー計算:0価）

1. ソルバを選択で**GAMESS**を選択し、☒ **ワークフロー設定**ボタンをクリックします。
2. 1st jobのBasis setを「**6-311G***」に変更し、# of jobsの右隣の**+**ボタンをクリックして、2nd jobを追加します。
3. 2nd jobのTaskを「**IR**」に変更して、**Same conditions as previous jobs**のチェックを外して、**Solvent**を「**CH3CN(SMD)**」に変更します。



III. 計算の設定（構造最適化+自由エネルギー計算:1価）

1. # of jobsの右隣の+ボタンをクリックして、3rd jobを追加し、3rd jobのTaskを「Optimize」に変更します。 Same conditions as previous jobsのチェックを外して、Chargeを「1」、Multiplicityを「2」、Solventを「[None]」に変更します
2. # of jobsの右隣の+ボタンをクリックして、4th jobを追加し、4th jobのTaskを「IR」に変更します。 Same conditions as previous jobsのチェックを外して、Solventを「CH3CN(SMD)」に変更します。DetailsボタンをクリックしてGAMESS Keyword SetupウィンドウのAdvancedタブの\$FORCEの中のOthersに「METHOD=SEMINUM」と入力し（開殻系では解析的2次微分に対応していないため）、右下のOKボタンをクリックします。
3. GAMESS Workflow SetupウィンドウのOKボタンをクリックして、ジョブの設定ウィンドウで使用計算機に応じて# of Threads/MPI Procを設定して、実行ボタンをクリックします。

3rd job

Task: Optimize

Method: B3LYP(same as Gauss)

Basis set: 6-311G*

Charge: 1

Multiplicity: 2

Solvent: [None]

☐ Same conditions as previous jobs

Continue from: previous job

Details...

4th job

Task: IR

Method: B3LYP(same as Gauss)

Basis set: 6-311G*

Charge: 1

Multiplicity: 2

Solvent: CH3CN (SMD)

☐ Same conditions as previous jobs

Continue from: previous job

Details... (modified)

Basic Advanced P2 Solvent IRC Comment Preview

\$SYSTEM

TIMLIM MWORDS 100 MEMDDI

Others

\$SCF

☒ DIRSCF ☐ DAMP CONV Others

\$GUESS

GUESS Others

\$STATPT

NSTEP 100 OPTTOL METHOD H

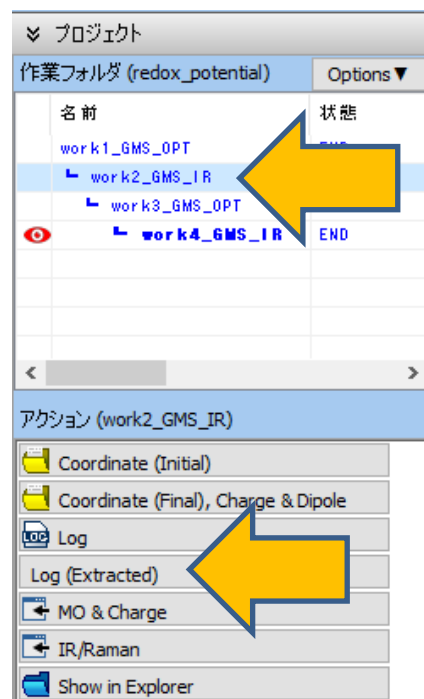
☒ HSEND Others

\$FORCE

TEMP Others METHOD=SEMINUM

IV. 結果解析 (酸化還元電位の計算)

1. **work1~work4**の作業フォルダの状態が**END**に変化した後、**作業フォルダ**の**work2_GMS_IR**をクリックし、**アクション**の**Log(Extracted)**をクリック (プロフェッショナル版エコノミーの場合は**Log**をクリック) します。「FINAL R-B3LYPV1R ENERGY IS」で始まる行のエネルギー値 (0Kのエンタルピー、単位はHartree) と、G列のTOTALの値 (25℃ (=298.15K) のGibbsの自由エネルギーの補正值、単位はkJ/mol) を抜き出します。



```
Extracted Log (C:\winmos11\UserData\redox_potential.wmp\data\work2_GMS_IR\gms.out)

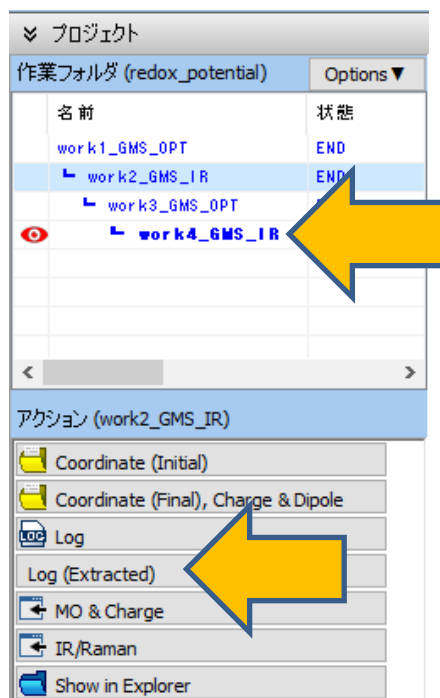
*                GAMESS VERSION = 30 SEP 2022 (R2)                *
EXECUTION OF GAMESS BEGUN 16:15:43 16-AUG-2023
  GBASIS=N311      IGAUSS=      6      POLAR=POPN311
  NDFUNC=      1    NFFUNC=      0    DIFFSP=      F
  NPFUNC=      0    DIFFS=      F    BASNAM=
NUMBER OF CARTESIAN GAUSSIAN BASIS FUNCTIONS = 132
NUMBER OF ELECTRONS = 42
CHARGE OF MOLECULE = 0
SPIN MULTIPLICITY = 1
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (ALPHA) = 21
NUMBER OF OCCUPIED ORBITALS (BETA) = 21
TOTAL NUMBER OF ATOMS = 12
SCFTYP=RHF      |      RUNTYP=HESSIAN      EXETYP=RUN
MPLEVL=      0    CITYP =NONE      CCTYP =NONE      VBTP =NONE
DFTTYP=B3LYPV1R      TDDFT =NONE
FINAL R-B3LYPV1R ENERGY IS -232.3092423904 AFTER 13 ITERATIONS

THE HARMONIC ZERO POINT ENERGY IS (SCALED BY 1.000)
  0.100128 HARTREE/MOLECULE      21975.609396 CM**-1/MOLECULE
  62.831483 KCAL/MOL      262.886926 KJ/MOL

      E          H          G          CV          CP          S
      KJ/MOL      KJ/MOL      KJ/MOL      J/MOL-K      J/MOL-K      J/MOL-K
ELEC.      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
TRANS.      3.718      6.197     -42.427     12.472     20.786     163.088
ROT.        3.718      3.718     -28.280     12.472     12.472     107.322
VIB.        267.028     267.028     261.475     47.201     47.201     18.627
TOTAL       274.465     276.944     190.768     72.144     80.459     289.037
VIB. THERMAL CORRECTION E(T)-E(0) = H(T)-H(0) = 4141.380 J/MOL
```

IV. 結果解析 (酸化還元電位の計算)

1. 作業フォルダのwork4_GMS_IRをクリックし、アクションのLog(Extracted)をクリック (プロフェッショナル版エコノミーの場合はLogをクリック) します。1番目の「FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS」で始まる行のエネルギー値 (OKのエンタルピー、単位はHartree) 値と、G列のTOTALの値 (25℃ (=298.15K) のGibbs自由エネルギーの補正值、単位はkJ/mol) を抜き出します。\$FORCEにMETHOD=SEMINUMを付けているため、少しずつ構造を変化させて数値的に2次微分計算をしています。そのためエネルギーの行が数多く表示されますが、元の構造のエネルギーは1番目の値です。



Extracted Log (C:\winmos11\UserData\redox_potential.wmpjdata\work4_GMS_IR\gms.out)

```
DFTTYP=B3LYPV1R      TDDFT =NONE
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609627397 AFTER 15 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609178157 AFTER 6 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609438737 AFTER 12 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609651807 AFTER 6 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609462699 AFTER 6 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609598332 AFTER 5 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609613492 AFTER 4 ITERATIONS
(省略)
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609462669 AFTER 6 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609598313 AFTER 5 ITERATIONS
FINAL U-B3LYPV1R ENERGY IS -232.0609613855 AFTER 4 ITERATIONS

THE HARMONIC ZERO POINT ENERGY IS (SCALED BY 1.000)
0.096820 HARTREE/MOLECULE      21249.482512 CM**-1/MOLECULE
60.755380 KCAL/MOL              254.200511 KJ/MOL

      E          H          G          CV          CP          S
      KJ/MOL     KJ/MOL     KJ/MOL     J/MOL-K     J/MOL-K     J/MOL-K
ELEC.    0.000      0.000     -1.718      0.000      0.000      5.763
TRANS.   3.718      6.197    -42.427     12.472     20.786     163.088
ROT.     3.718      3.718    -28.351     12.472     12.472     107.561
VIB.    259.100    259.100    252.163     49.260     49.260     23.265
TOTAL    266.537    269.016    179.667     74.204     82.518     299.677
VIB. THERMAL CORRECTION E(T)-E(0) = H(T)-H(0) = 4899.389 J/MOL
```

IV.結果解析（酸化還元電位の計算）

- 本書の手順では酸化還元電位は以下の式から計算すると2.00 Vとなりました。なお、実験値として文献[1]では2.00 Vが報告されています。単位の変換には**ツール | 単位を変換**を利用しました。

$$E_{0/1} = - \left(\frac{G(\text{reduced}) - G(\text{oxidized})}{n_e F} \right) - E_{\text{ABS}}(\text{REF})$$

	意味	本書の場合
G(reduced)	0価の「0Kのエンタルピー + 25℃(298.15K)のGibbs自由エネルギー補正值」	-232.236582 [hartree] = -6.097370623E+005 [kJ/mol] = -6.097370623E+008 [J/mol]
G(oxidized)	1価の「0Kのエンタルピー + 25℃(298.15K)のGibbs自由エネルギー補正值」	-231.992531 [hartree] = -6.090963065E+005 [kJ/mol] = -6.090963065E+008 [J/mol]
n _e	移動した電子の総数	1
F	ファラデー定数	96485.33289 [C mol⁻¹]
E _{ABS} (REF)	Ag/AgCl参照電極（+0.199V（vs. SHE、25℃））	4.639 [V]（25℃） [1]
E _{0/1}	酸化還元電位	2.00 [V]

[1] 電気化学便覧第6版

補足 基底関数依存性と参照電極

- B3LYP/6-311G*の他にB3LYP/6-31G*レベルで同様の計算を行い算出した電位は次の通りで、通常よく使われる6-31G*基底関数では実験値から少しずれる結果となりました。

	酸化還元電位 [V]
実験値 [1]	2.00
計算値 [B3LYP/6-31G*]	1.85
計算値 [B3LYP/6-311G*]	2.00

- 本チュートリアルでは $C_6H_6/C_6H_6^+$ の実験値で使われた参照電極Ag/AgClを計算でも使用しましたが、他の参照電極での値を算出したい場合には、25℃では次の値[1]を使います。

参照電極	酸化還元電位 [V]
SHE	4.44
SCE	4.6844
Ag/AgCl	4.639

[1] 電気化学便覧第6版

最後に

- 各機能の詳細を調べたい方は[ユーザマニュアル](#)を参照してください。



[ユーザマニュアル](#)



[Winmostar 講習会](#)の風景

- 本書の内容の実習を希望される方は、[Winmostar導入講習会](#)、[Winmostar基礎講習会](#)、または[個別講習会](#)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