

 winmostar チュートリアル

Gaussian

酸化還元電位計算

V11.4.9

2023年10月18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、Gaussian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。

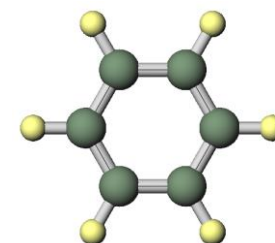
$$E_{0/1} = - \left(\frac{G(\text{reduced}) - G(\text{oxidized})}{n_e F} \right) - E_{\text{ABS}}(\text{REF})$$

$G(\text{reduced})$: 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 :

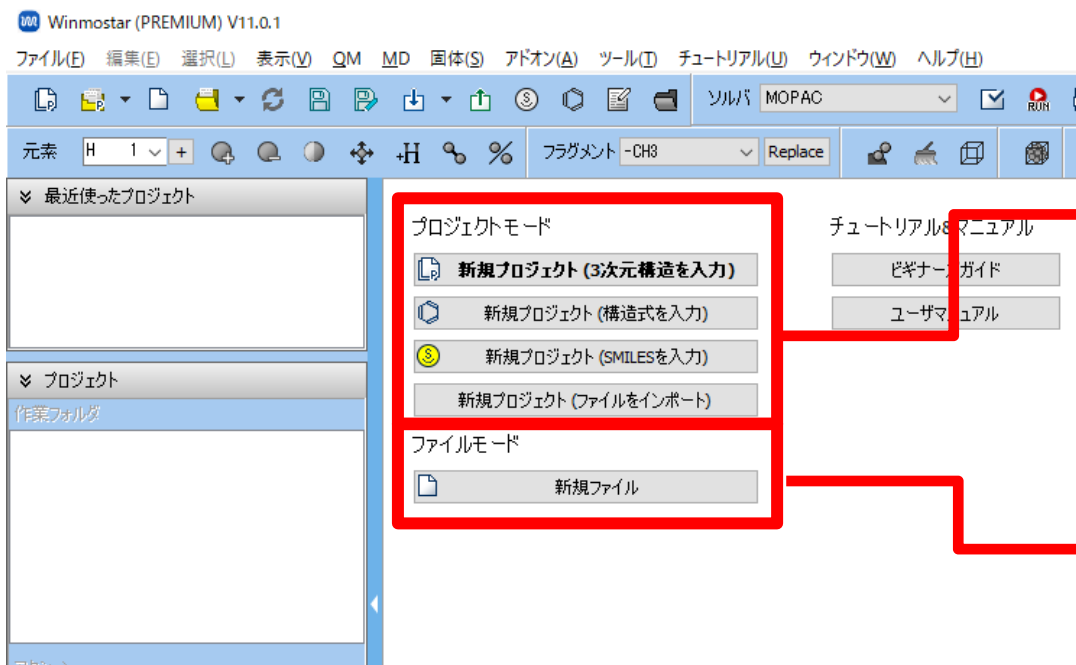
- 算出される酸化還元電位の値は、汎関数、基底関数、溶媒モデルの影響を受けます。
- 文献によって算出式と項の符号が異なる場合があります。
- 比較対象とする実験値の酸化還元電位について、測定方法や不確かさに注意する必要があります。

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Gaussian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。

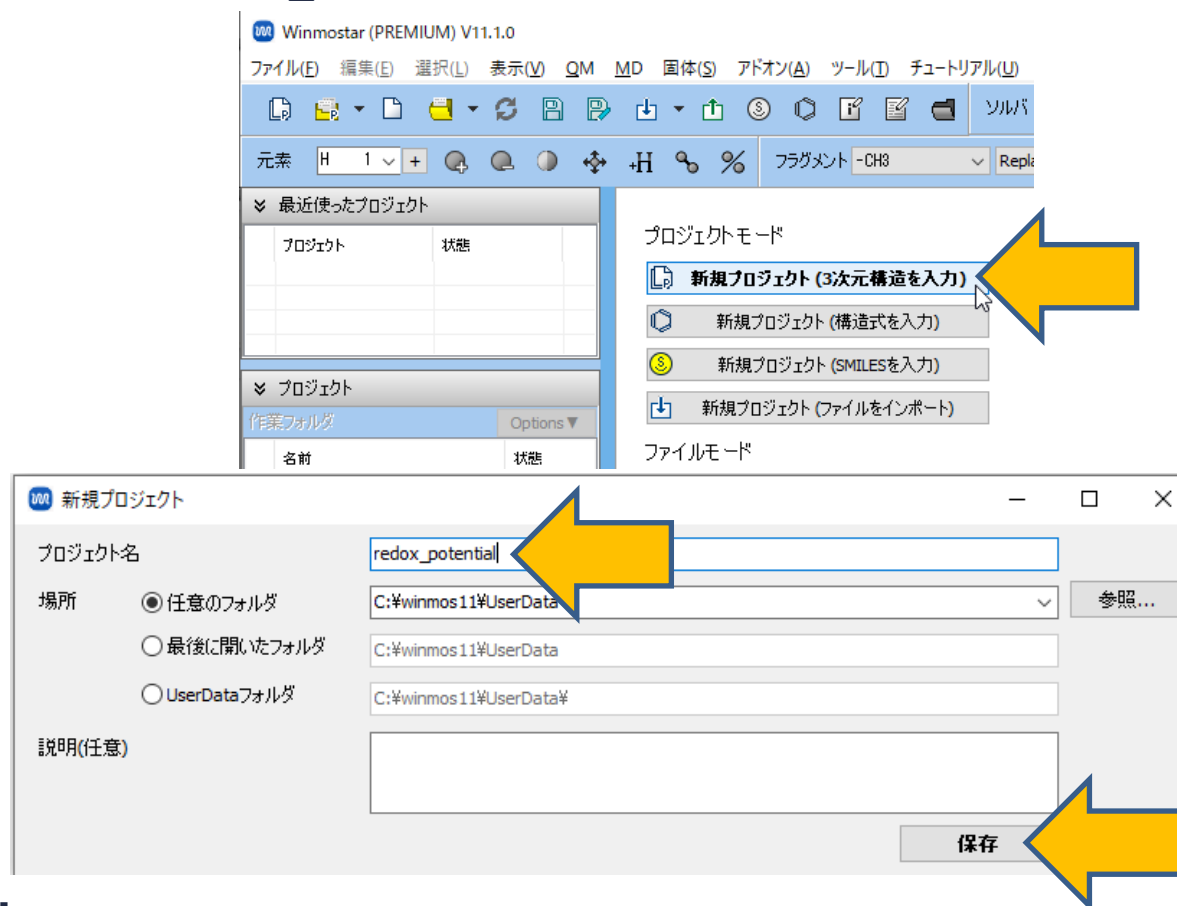
ファイルモード

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。

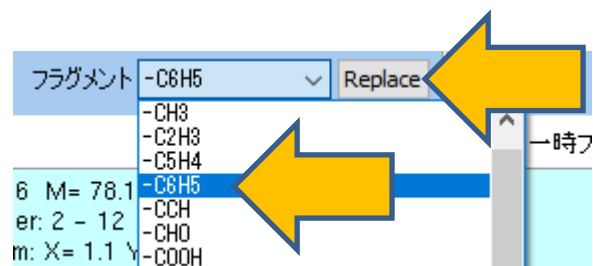
I. 系のモデリング

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。



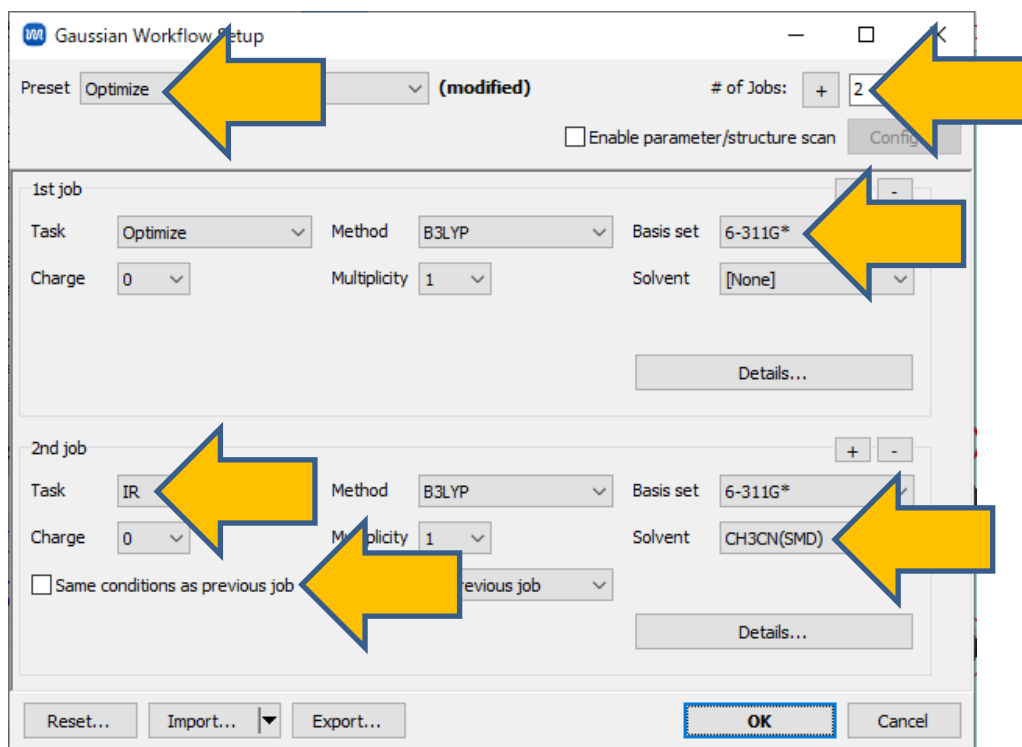
I. 系のモデリング

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Gaussianを選択し、☒ ワークフロー設定ボタンをクリックします。
2. Presetを「Optimize」を選択し、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Same conditions as previous jobのチェックを外し、Taskを「IR」に、Solventを「CH3CN(SMD)」に変更します。



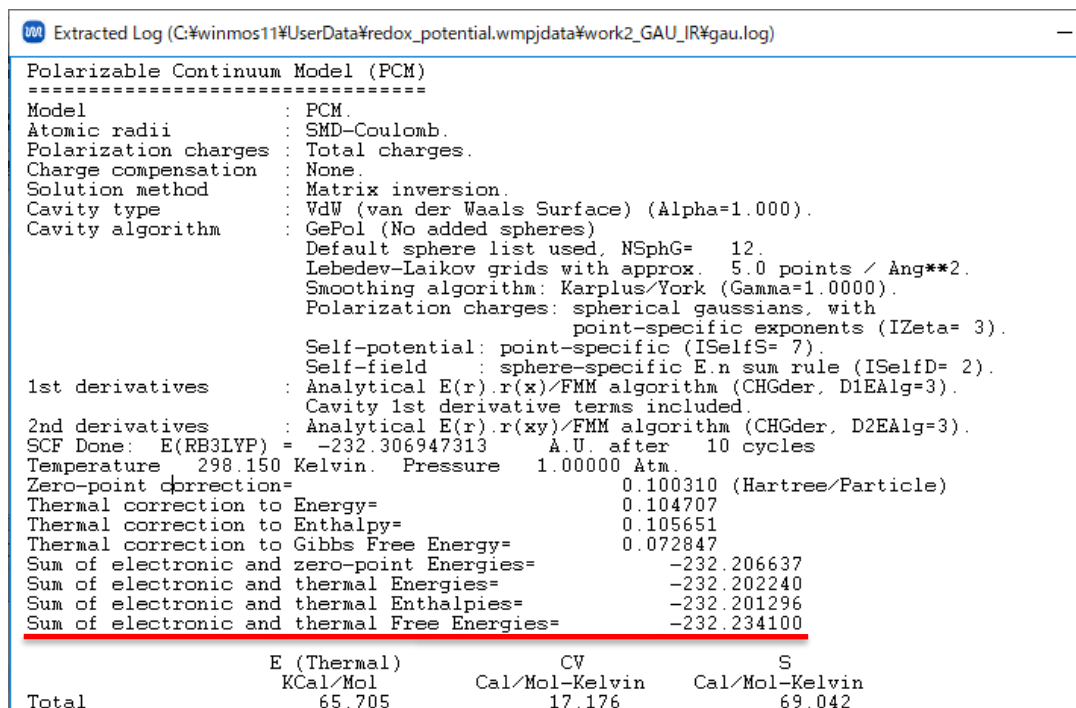
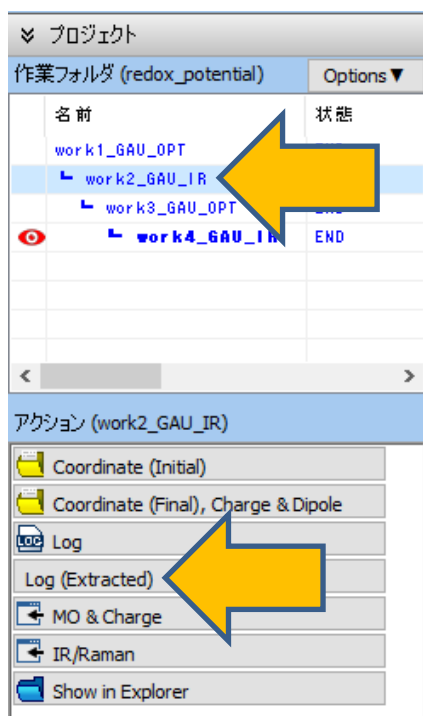
III.計算の設定（構造最適化+自由エネルギー計算:1価）

1. # of jobsの右隣の+ボタンをクリックして、3rd jobを追加し、Same conditions as previous jobのチェックを外し、Taskを「Optimize」に、Chargeを「1」、Multiplicityを「2」に、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、Same conditions as previous jobのチェックを外し、Taskを「IR」に、Solventを「CH3CN(SMD)」に変更します。
3. ジョブの設定ウィンドウで、計算機のコア数に応じて# of Threads/MPI Procを設定して、実行ボタンをクリックします。

The screenshot displays the 'Job Settings' window in winmostar. It contains two job configurations, '3rd job' and '4th job'. Each job has a 'Task' dropdown, a 'Method' dropdown, a 'Basis set' dropdown, a 'Charge' dropdown, a 'Multiplicity' dropdown, and a 'Solvent' dropdown. The '3rd job' is configured with 'Optimize' task, 'B3LYP' method, '6-311G*' basis set, '1' charge, '2' multiplicity, and '[None]' solvent. The '4th job' is configured with 'IR' task, 'B3LYP' method, '6-311G*' basis set, '1' charge, '2' multiplicity, and 'CH3CN(SMD)' solvent. The 'Same conditions as previous job' checkbox is unchecked for both jobs. The 'Continue from' dropdown is set to 'previous job' for both jobs. The 'Details...' button is visible for each job. At the bottom of the window, there are buttons for 'Reset...', 'Import...', 'Export...', 'OK', and 'Cancel'. Yellow arrows point to the '+' buttons for adding jobs, the 'Same conditions as previous job' checkboxes, and the task, charge, multiplicity, and solvent dropdowns.

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_GAU_IR**をクリックし、**アクション**の**Log(Extracted)**をクリックし、「Sum of electronic and thermal Free Energies」の値（最安定構造の25℃のGibbs自由エネルギー、単位はHartree)を抜き出します。**work4_GAU_IR**についても同様にSum of electronic and thermal Free Energiesの値を抜き出します。



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1.90 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「Sum of electronic and thermal Free Energies」	-232.234100 [hartree] = -6.097305458E+005 [kJ/mol] = -6.097305458E+008 [J/mol]
G(oxidized)	1価の「Sum of electronic and thermal Free Energies」	-231.993647 [hartree] = -6.090992366E+005 [kJ/mol] = -6.090992366E+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	1.90 [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大きく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*]	1.69
計算値 [B3LYP/6-311G*]	1.90

- 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