

 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)**

V10.1.5

2020年7月16日 株式会社クロスアビリティ

# 本書について

- 本書はWinmostar V10の使用例を示すチュートリアルです。
- 初めてWinmostar V10をお使いになる方は[ビギナーズガイド](#)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

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：

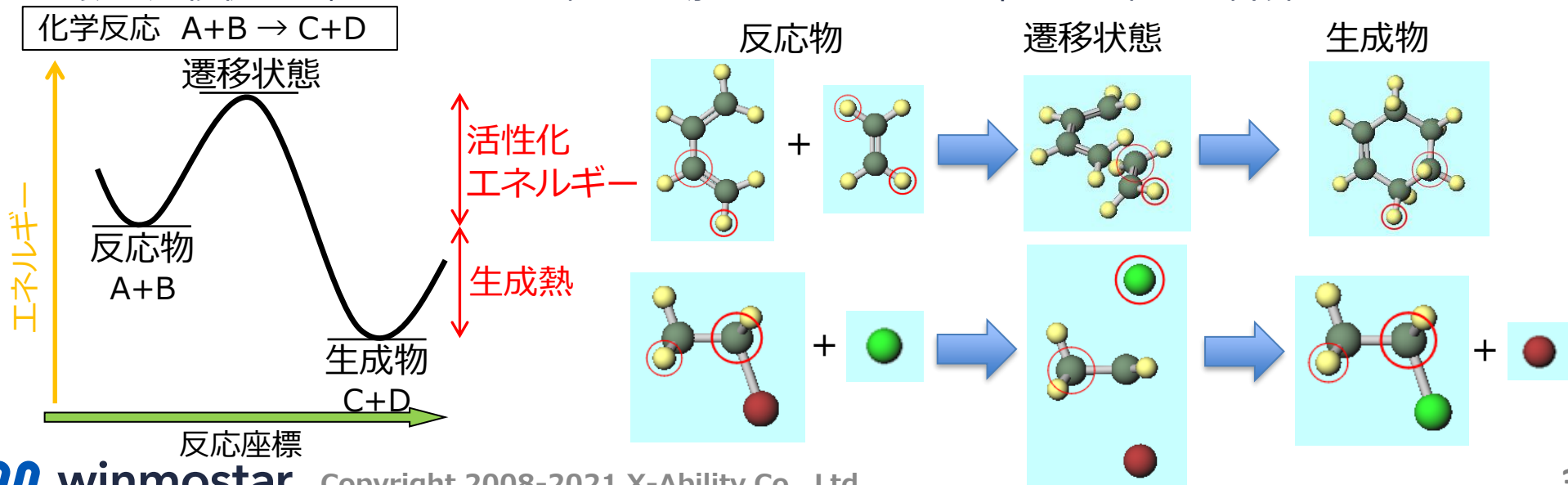
ブタジエンとエチレンの真空中でのDiels-Alder反応 ( $C_4H_6 + C_2H_4 \rightarrow C_6H_{10}$ )

2. 遷移状態の初期構造を他の方法で計算した場合：

ブromoエタンとCl<sup>-</sup>イオンのDMSO溶液中のS<sub>N</sub>2反応 ( $CH_3CH_2Br + Cl^- \rightarrow CH_3CH_2Cl + Br^-$ )

注意点：

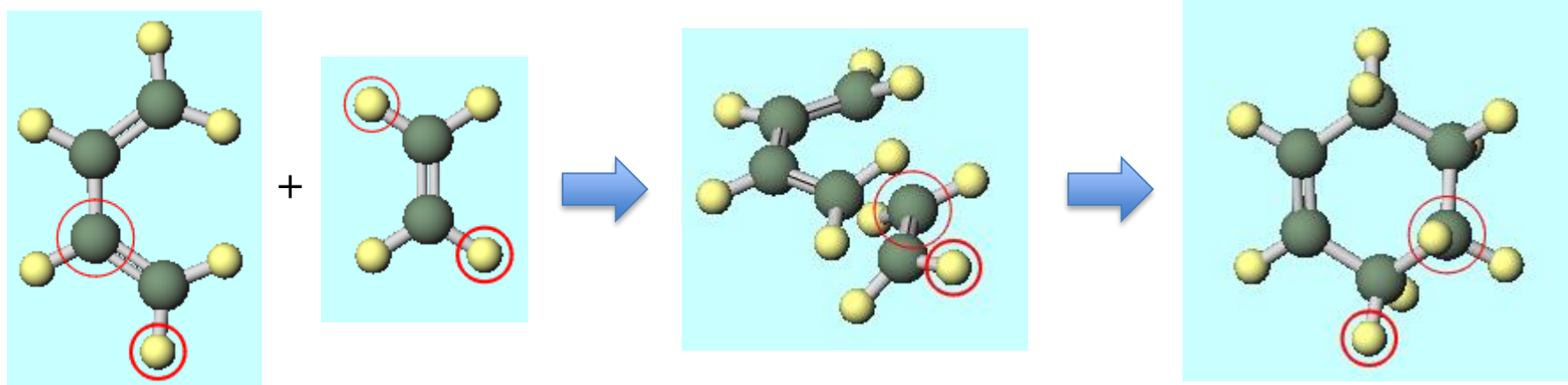
- S<sub>N</sub>2反応の遷移状態計算の初期構造は、MOPACの遷移状態計算結果を使います。あらかじめMOPAC(遷移状態・IRC)チュートリアルの内容を実行してください。
- 複数の遷移状態を経由する反応を調べる場合は、それぞれの素反応を個別に計算してください。



# 1. ブタジエンとエチレンのDiels-Alder反応

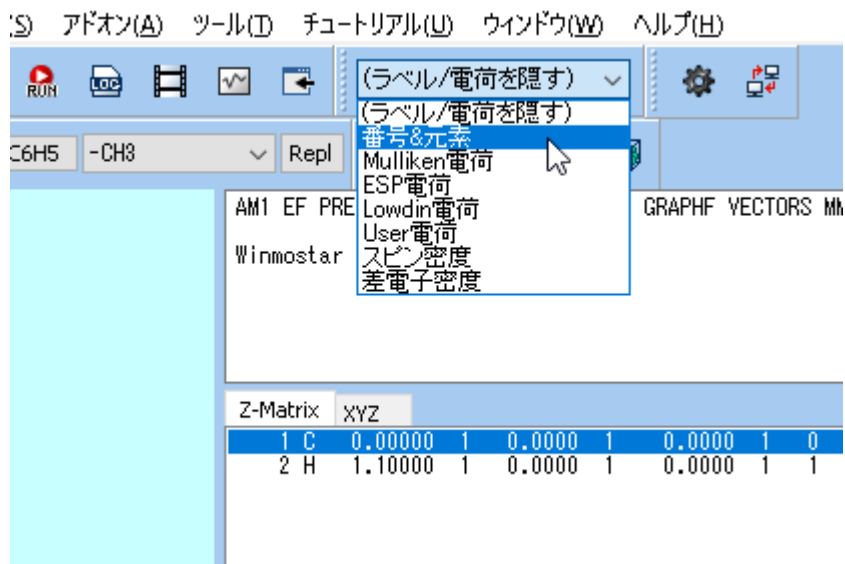
# I. 計算手順

反応物( $C_4H_6$ 、 $C_2H_4$ )、生成物( $C_6H_{10}$ )、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る。それらのエネルギーの差し引きから、この反応の生成熱及び活性化エネルギーを計算する。



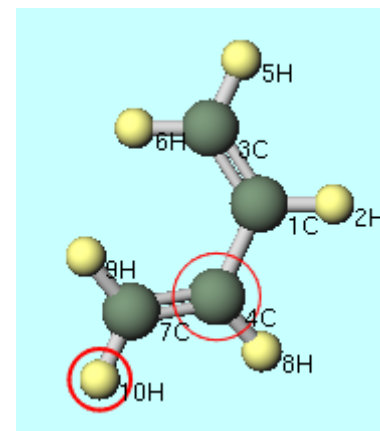
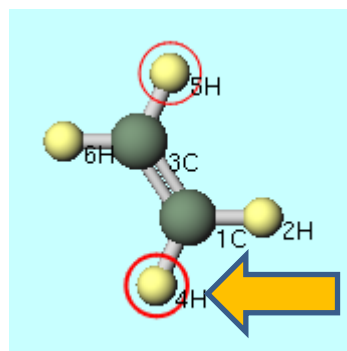
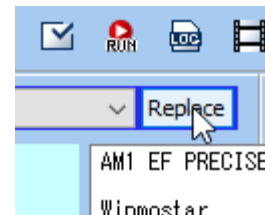
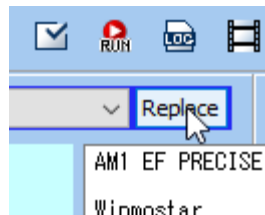
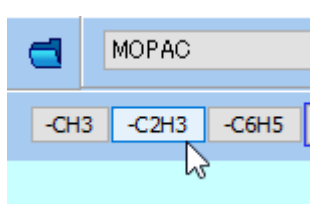
## II. 構造最適化計算(ブタジエン)

Winmostarを起動し、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する。



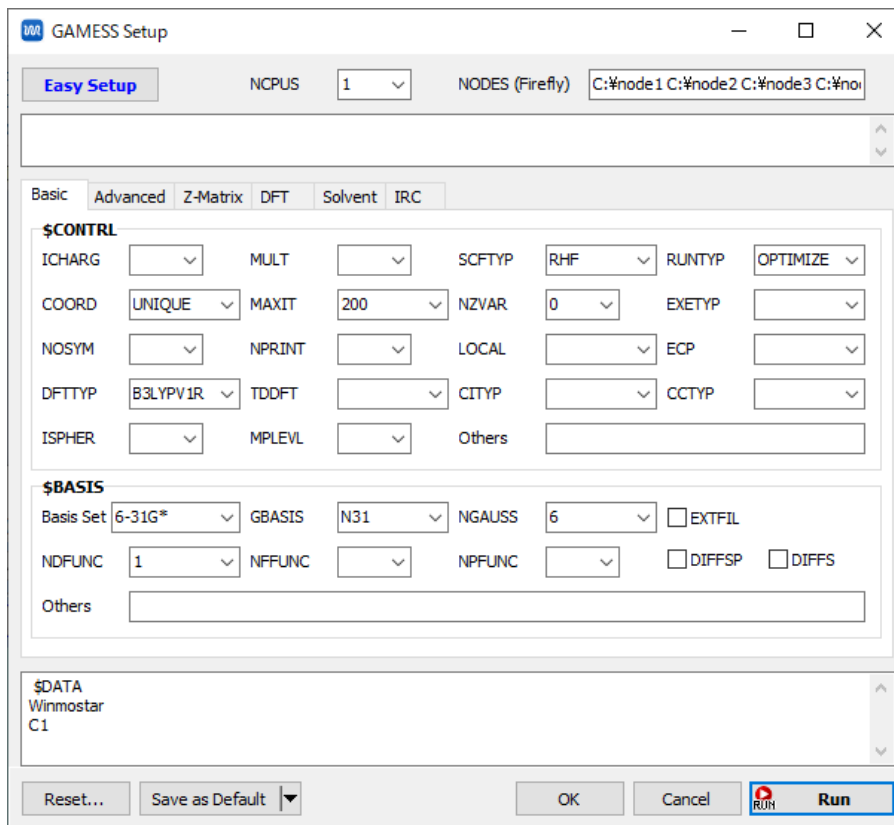
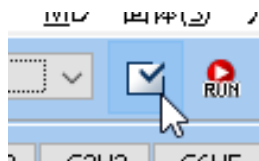
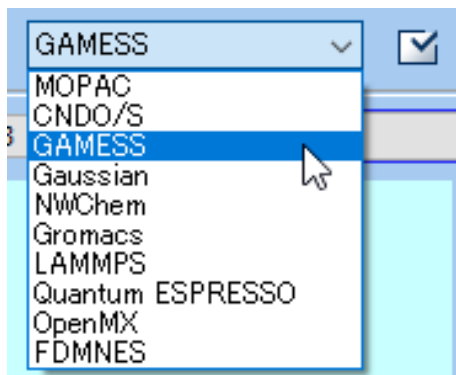
## II. 構造最適化計算(ブタジエン)

1. メインウィンドウ上部の**-C2H3**ボタンをクリックし、その3つ右にある**Replace**ボタンを1回クリックし、エチレンを作成する。
2. **4H**原子(黄色)をクリックして太い赤丸で選択された状態で、再度**Replace**ボタンを1回クリックし、cis-ブタジエンを作成する。




## II. 構造最適化計算(ブタジエン)

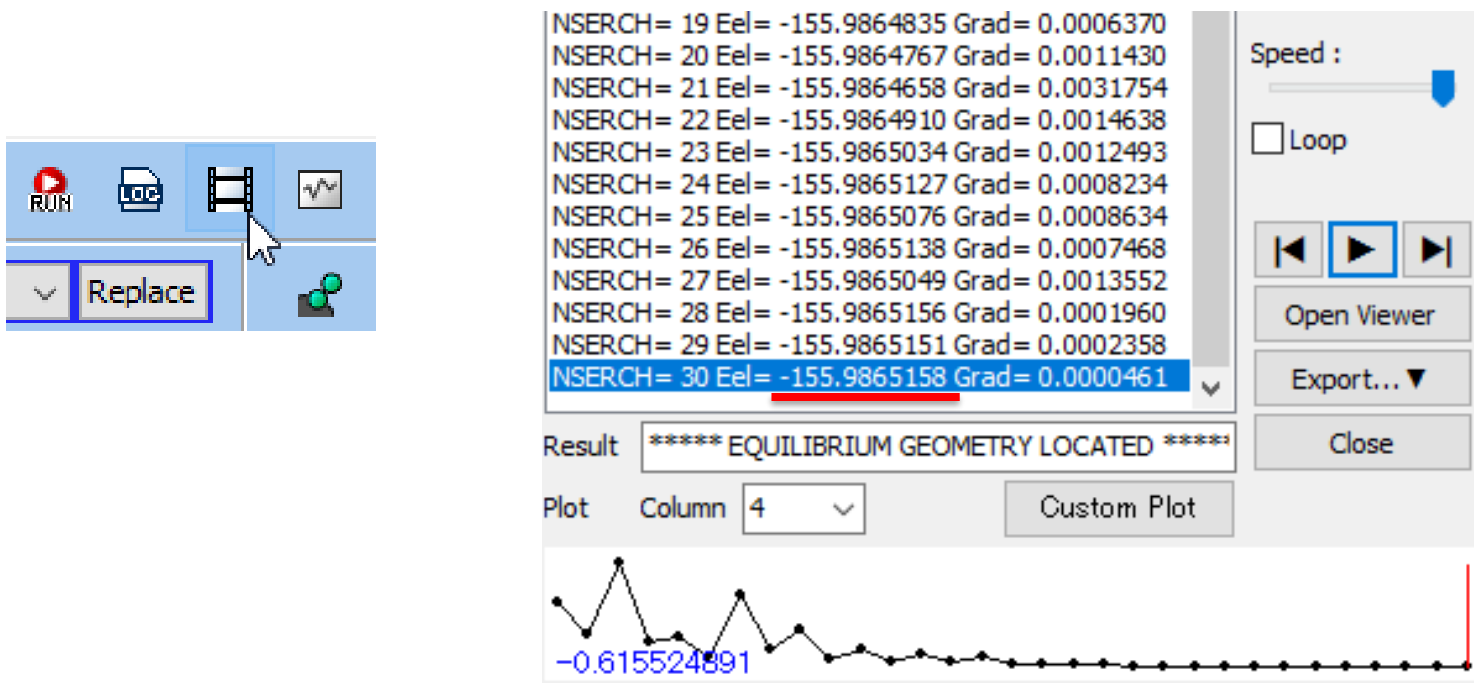
1. ソルバを選択メニューで**GAMESS**を選択して、**キーワード設定**ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Run**ボタンをクリックする。
3. 続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「butadiene」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。





## II. 構造最適化計算(ブタジエン)

1. メインウィンドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (butadiene.out) を開く。
2. 開いた**Animation**ウィンドウで、右下の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレームの構造のエネルギー(-155.9865 Hartree)を確認する。この値をメモに取り、その後**Animation**ウィンドウを閉じる。



NSERCH= 19 Eel= -155.9864835 Grad= 0.0006370  
NSERCH= 20 Eel= -155.9864767 Grad= 0.0011430  
NSERCH= 21 Eel= -155.9864658 Grad= 0.0031754  
NSERCH= 22 Eel= -155.9864910 Grad= 0.0014638  
NSERCH= 23 Eel= -155.9865034 Grad= 0.0012493  
NSERCH= 24 Eel= -155.9865127 Grad= 0.0008234  
NSERCH= 25 Eel= -155.9865076 Grad= 0.0008634  
NSERCH= 26 Eel= -155.9865138 Grad= 0.0007468  
NSERCH= 27 Eel= -155.9865049 Grad= 0.0013552  
NSERCH= 28 Eel= -155.9865156 Grad= 0.0001960  
NSERCH= 29 Eel= -155.9865151 Grad= 0.0002358  
NSERCH= 30 Eel= -155.9865158 Grad= 0.0000461

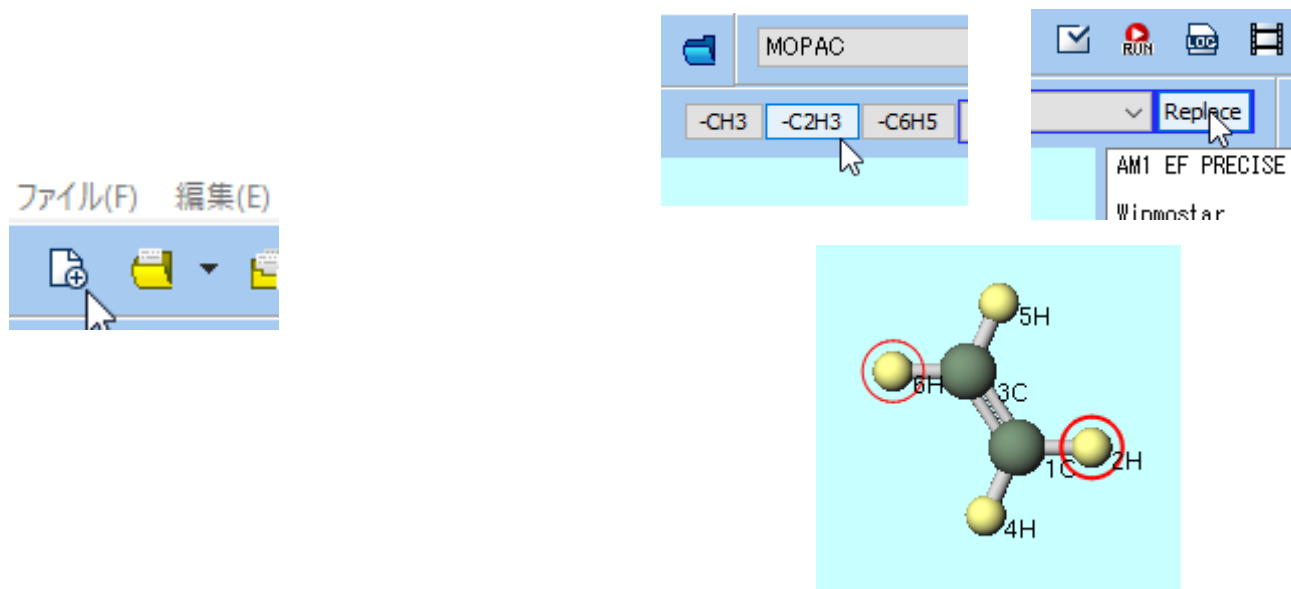
Result \*\*\*\*\* EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED \*\*\*\*\*

Plot Column 4 Custom Plot

-0.615524891

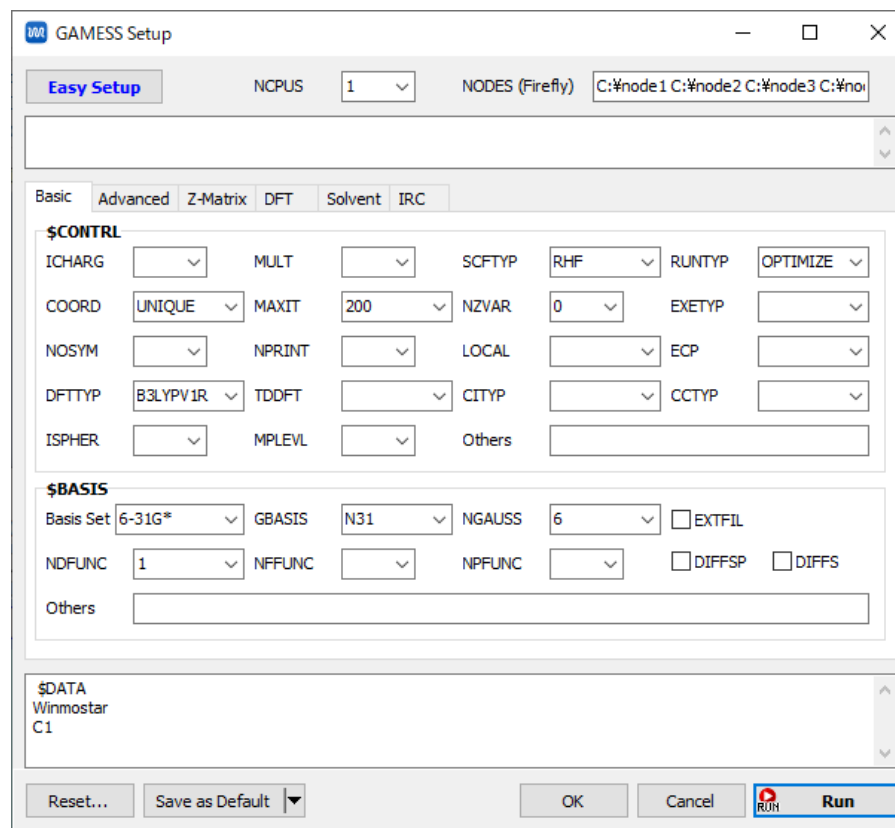
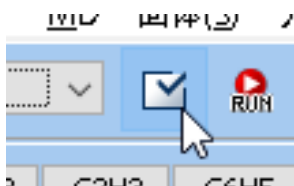
# III. 構造最適化計算(エチレン)

1. **新規**ボタンをクリックすると「変更を保存しますか？」と警告ウィンドウが出るので、**いいえ**をクリックして、初期化する。
2. メインウィンドウ上部の**-C2H3**ボタンをクリックし、その右にある**Replace**ボタンを1回クリックし、エチレンを作成する。



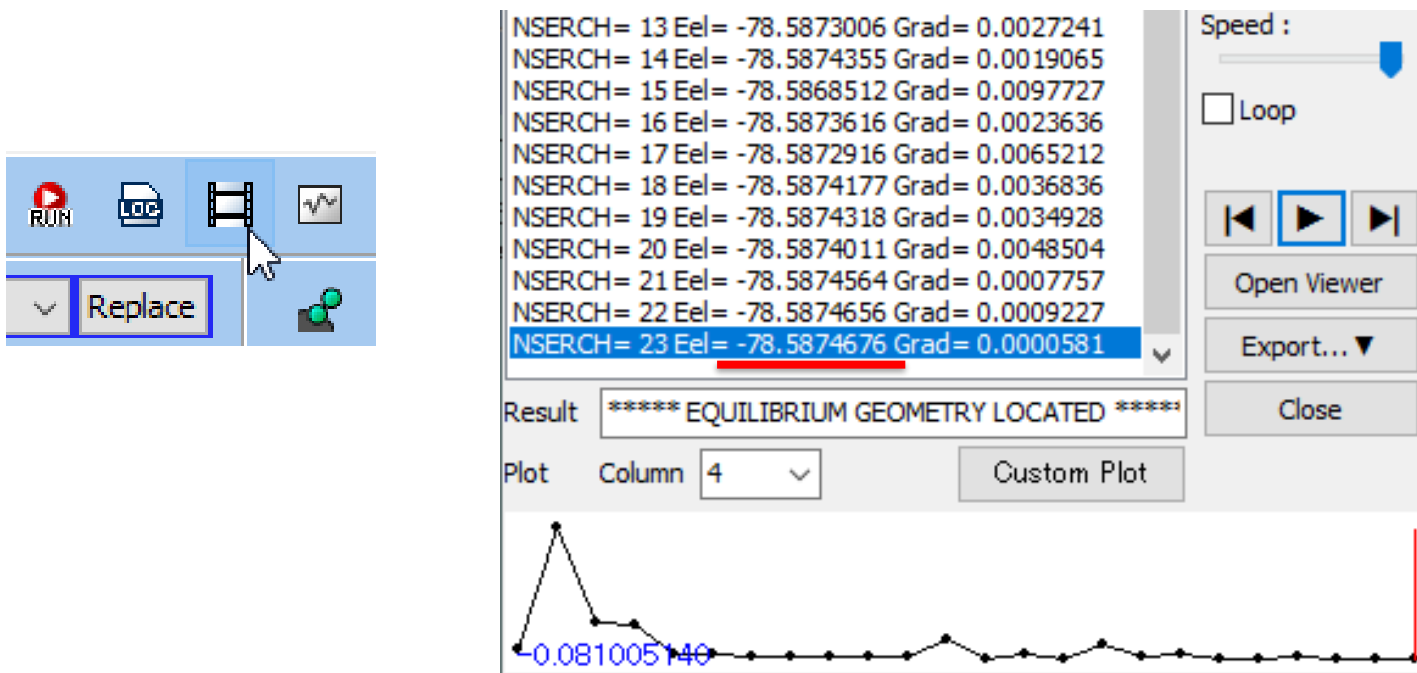
# III. 構造最適化計算(エチレン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Run**ボタンをクリックする。
3. 続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ethylene」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



# III. 構造最適化計算(エチレン)

1. メインウインドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (ethylene.out) を開く。
2. 開いた**Animation**ウインドウで、右下の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレームの構造のエネルギー(-78.5875 Hartree)を確認する。この値をメモに取り、その後**Animation**ウインドウを閉じる。



NSERCH= 13 Eel= -78.5873006 Grad= 0.0027241  
NSERCH= 14 Eel= -78.5874355 Grad= 0.0019065  
NSERCH= 15 Eel= -78.5868512 Grad= 0.0097727  
NSERCH= 16 Eel= -78.5873616 Grad= 0.0023636  
NSERCH= 17 Eel= -78.5872916 Grad= 0.0065212  
NSERCH= 18 Eel= -78.5874177 Grad= 0.0036836  
NSERCH= 19 Eel= -78.5874318 Grad= 0.0034928  
NSERCH= 20 Eel= -78.5874011 Grad= 0.0048504  
NSERCH= 21 Eel= -78.5874564 Grad= 0.0007757  
NSERCH= 22 Eel= -78.5874656 Grad= 0.0009227  
NSERCH= 23 Eel= -78.5874676 Grad= 0.0000581

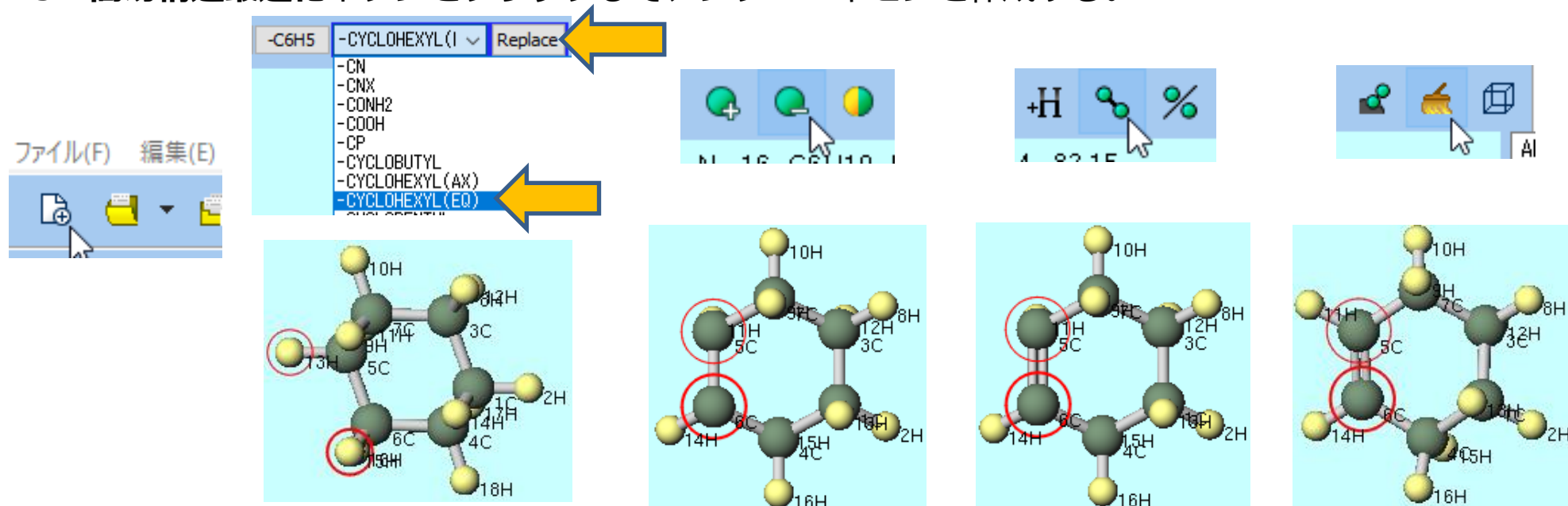
Result \*\*\*\*\* EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED \*\*\*\*\*

Plot Column 4 Custom Plot

-0.081005140

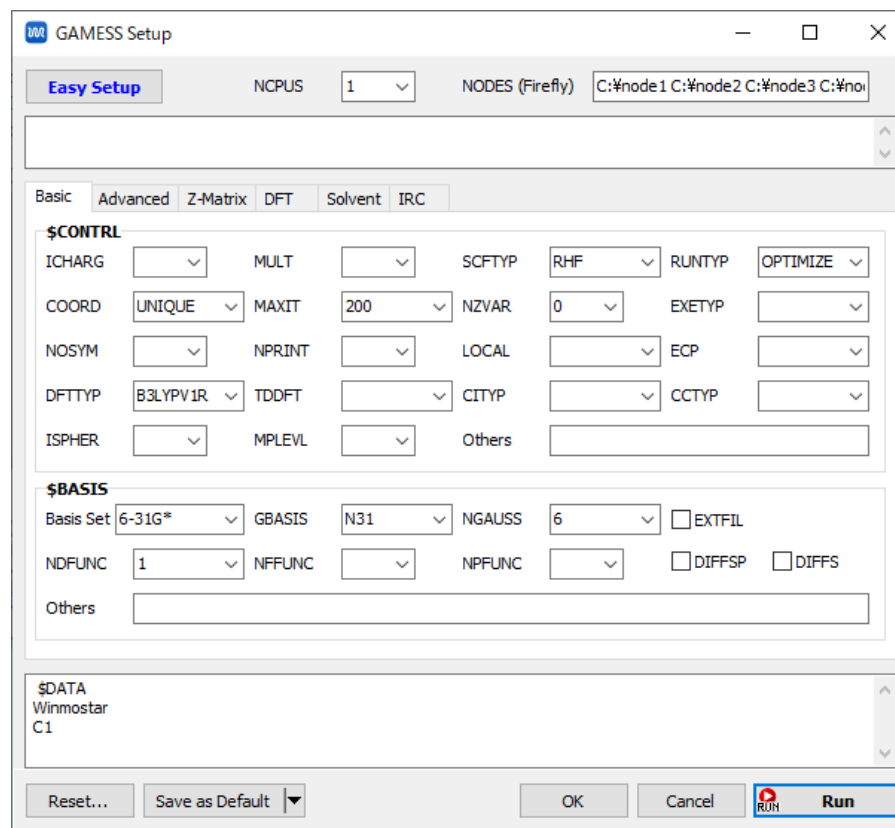
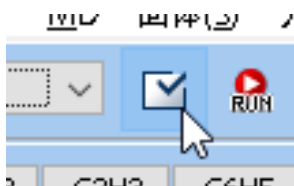
# IV. 構造最適化計算(シクロヘキセン)

1. **新規**ボタンをクリックすると「変更を保存しますか？」と警告ウィンドウが出るので、**いいえ**をクリックして、初期化する。
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、その右にある**Replace**ボタンを1回クリックし、シクロヘキセンを作成する。
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回クリックする。
4. **5C, 6C**原子(緑色)を続けてクリックして、**結合を付加/変更**ボタンを2回クリックする。クリック1回で1.5重結合になり、クリック2回で2重結合になる。
5. **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する。




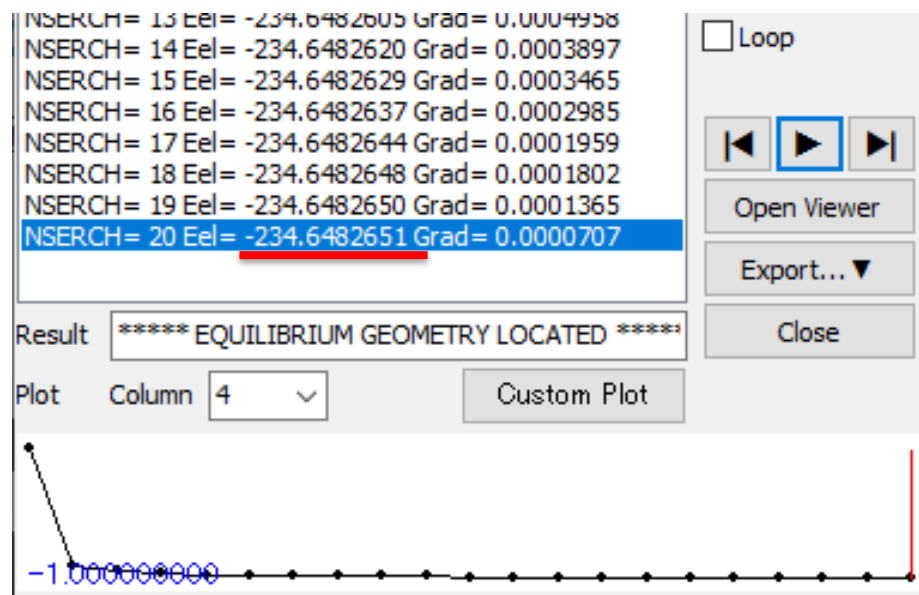
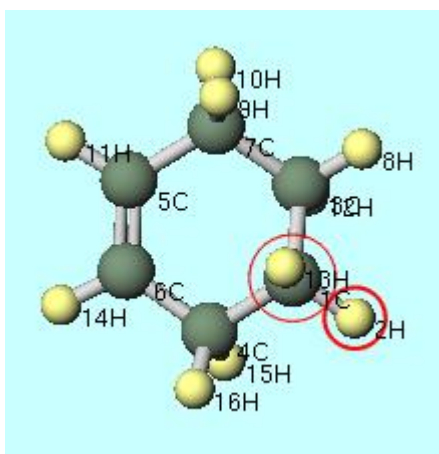
# IV. 構造最適化計算(シクロヘキセン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Run**ボタンをクリックする。
3. 続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「cyclohexene」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



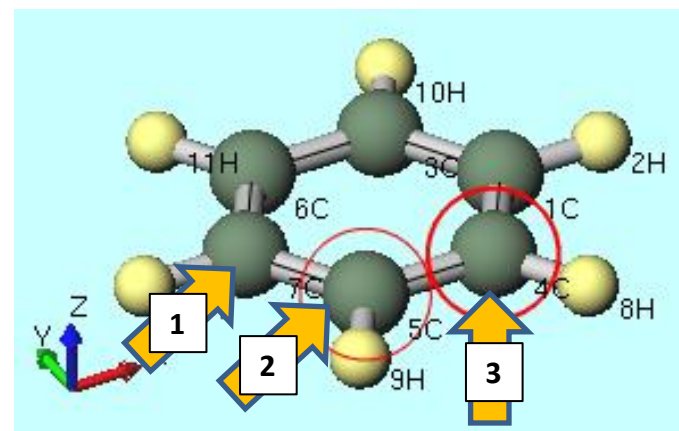
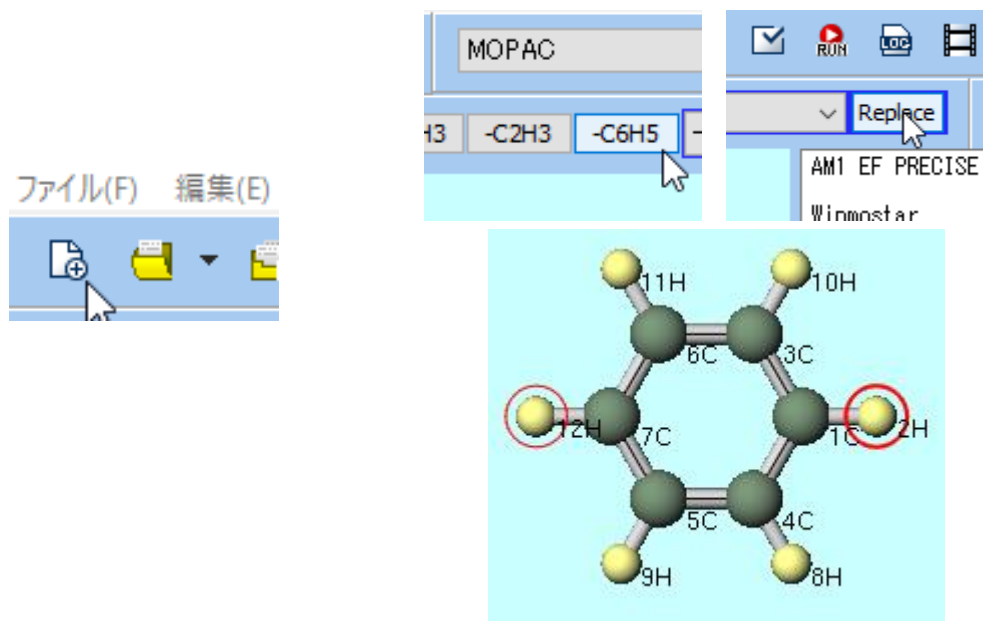
## IV. 構造最適化計算(シクロヘキセン)

1. メインウィンドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (cyclohexene.out) を開く。
2. 開いた**Animation**ウィンドウで、右中央付近の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレームの構造のエネルギー(-234.6482 Hartree)を確認する。この値をメモに取り、その後**Animation**ウィンドウを閉じる。



# V. 遷移状態(TS)構造最適化計算

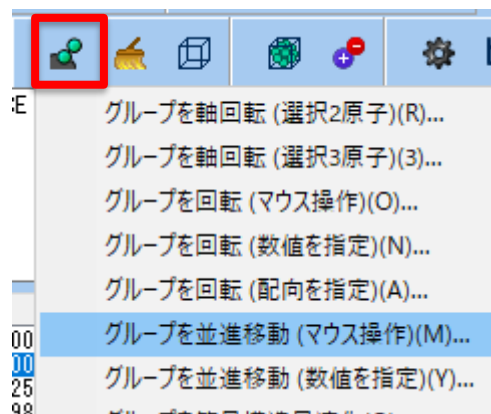
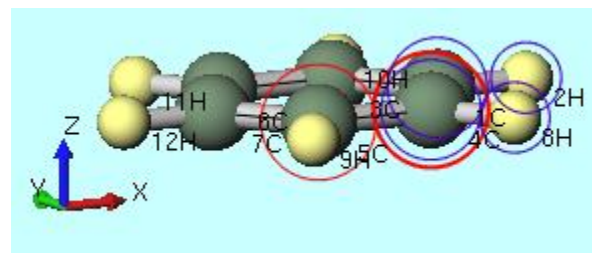
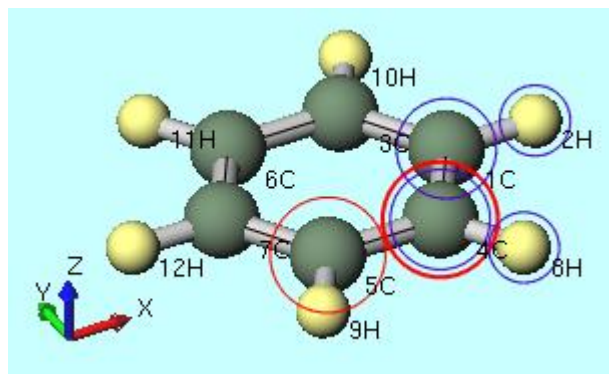
1. **新規**ボタンをクリックすると「変更を保存しますか？」と警告ウィンドウが出るので、**いいえ**をクリックして、初期化する。
2. メインウィンドウ上部の**-C6H5**ボタンをクリックし、その右にある**Replace**ボタンを1回クリックし、ベンゼンを作成する。
3. 分子の近くをクリックしたままマウスを動かして、右下の図の向きになるように分子を回転させる。
4. **7C, 5C, 4C**の順にクリックする。





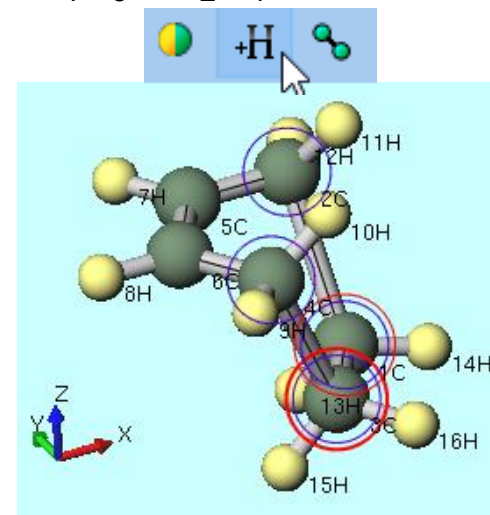
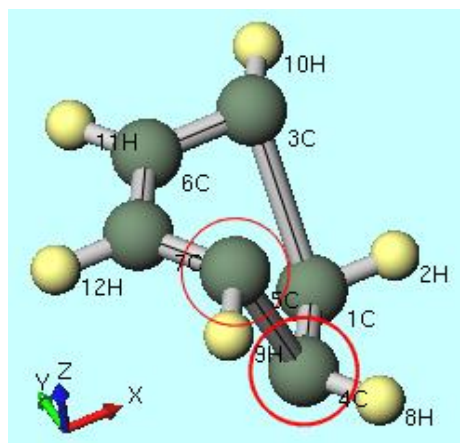
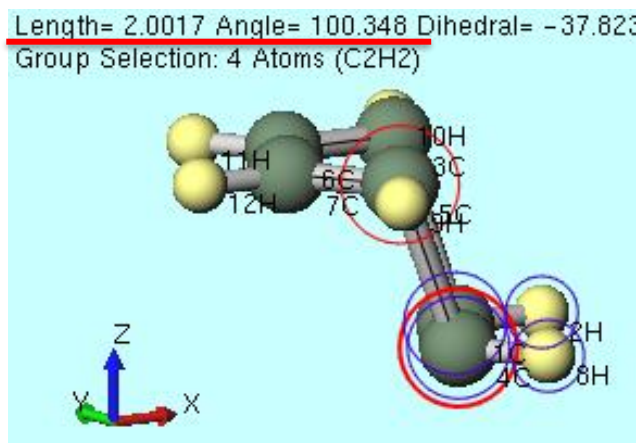
# V. 遷移状態(TS)構造最適化計算

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する。
2. 分子の近くをクリックしたままマウスを動かして、右の図の向きになるように再度分子を回転させる。
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)**を選択する。



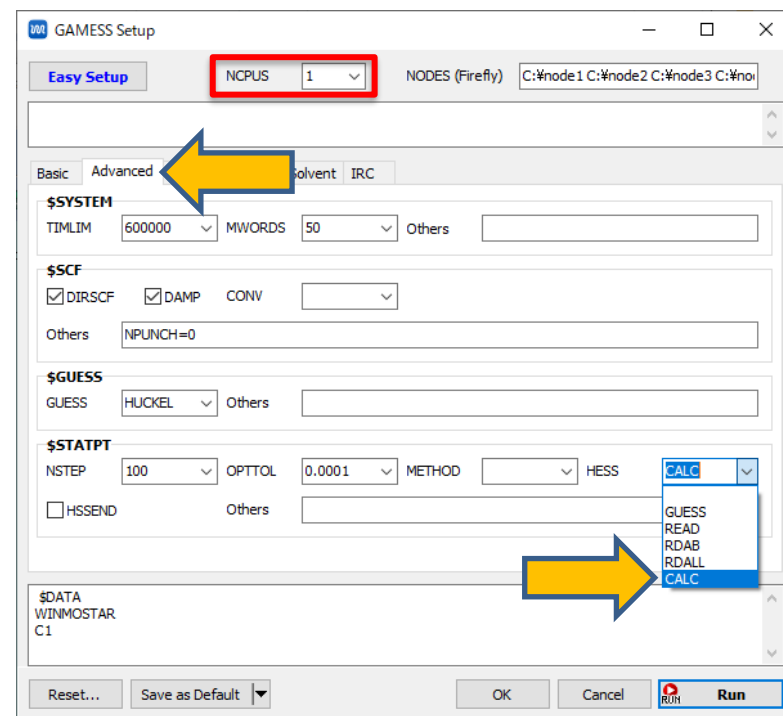
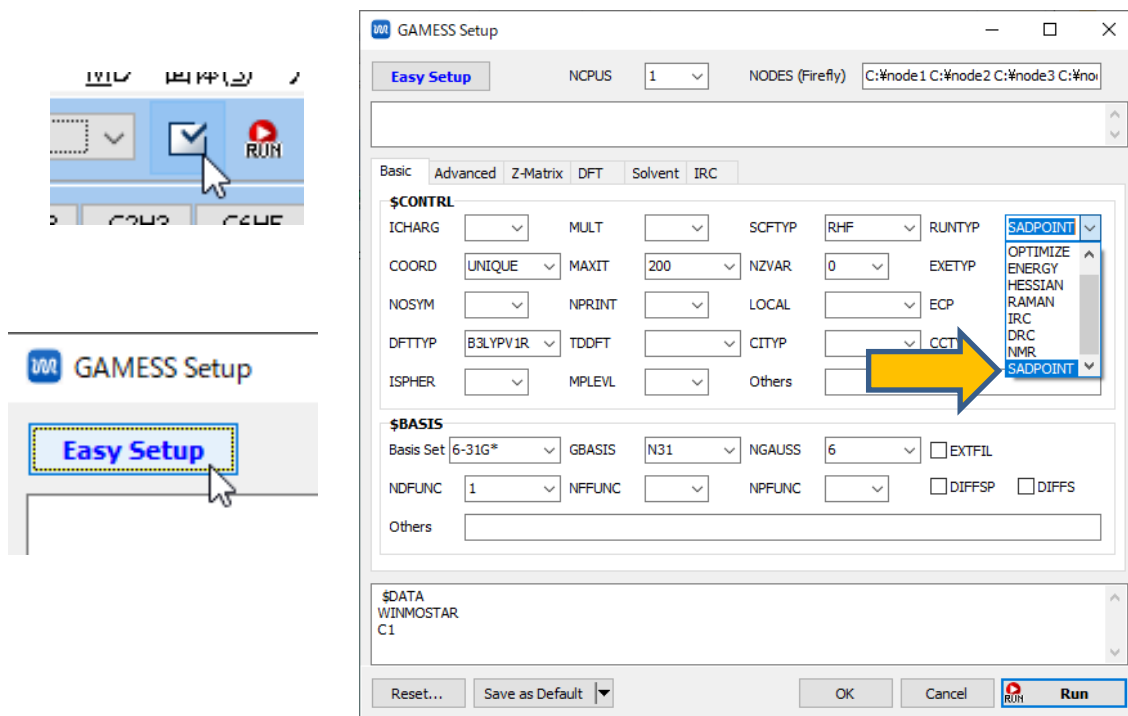
# V. 遷移状態(TS)構造最適化計算

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する。画面をドラッグして左下の図のように、Lengthが2.0 Å、Angleが100°程度になるように $C_2H_2$ 部分を移動させる。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ない。
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する。
3. 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る。
4. **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回クリックする。これで遷移状態計算の初期構造が完成する。(GAMESSでは原子座標のみ使い、結合の情報は使わないため、 $C_4H_6$ と $C_2H_4$ の間に結合が残っていても問題はない)。




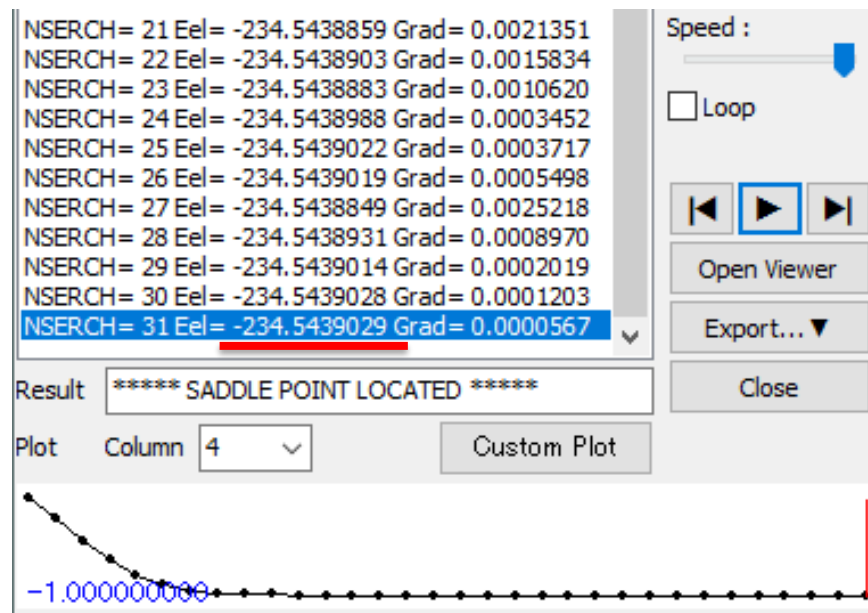
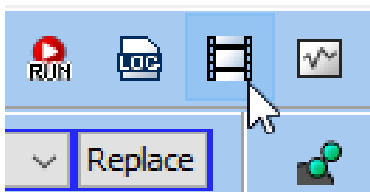
# V. 遷移状態(TS)構造最適化計算

1. キーワード設定ボタンをクリックし、**GAMESS Setup**ウィンドウを開く。
2. **RUNTYPE**では**SADPOINT**を選択する。
3. **Advanced**タブを選択し、**\$STATPT**の**HESS**では**CALC**を選択する。
4. 1CPUコアで1時間程度かかるため、計算機のコア数に応じて**NCPUS**を設定する。
5. **Run**ボタンをクリックし、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ts\_da」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



# V. 遷移状態(TS)構造最適化計算

1. メインウィンドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (cyclohexene.out) を開く。
2. 開いた**Animation**ウィンドウで、右下の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレームの構造のエネルギー(-234.5439 Hartree)を確認する。この値をメモに取り、その後**Animation**ウィンドウを閉じる。



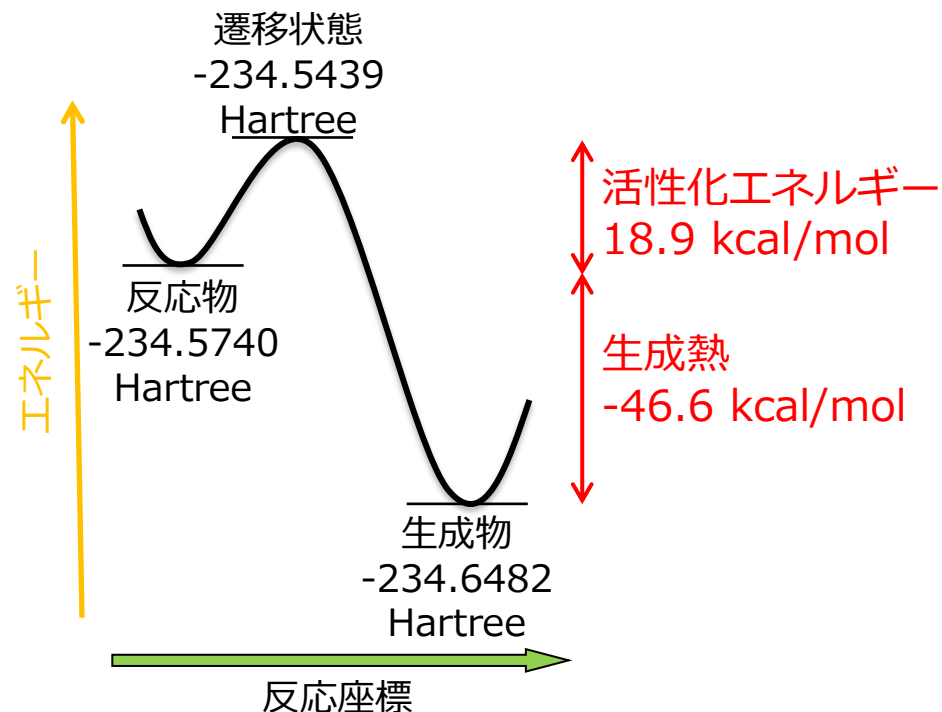
# VI. 反応エネルギー計算

(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)

で計算する。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となる。

	エネルギー
反応物	$-155.9865 + (-78.5875)$ $= -234.5740$ Hartree
遷移状態	-234.5439 Hartree
生成物	-234.6482 Hartree
生成熱	$-234.6482 - (-234.5740)$ $= -0.0742$ Hartree $= -46.6$ kcal/mol
活性化エネルギー	$-234.5439 - (-234.5740)$ $= 0.0301$ Hartree $= 18.9$ kcal/mol



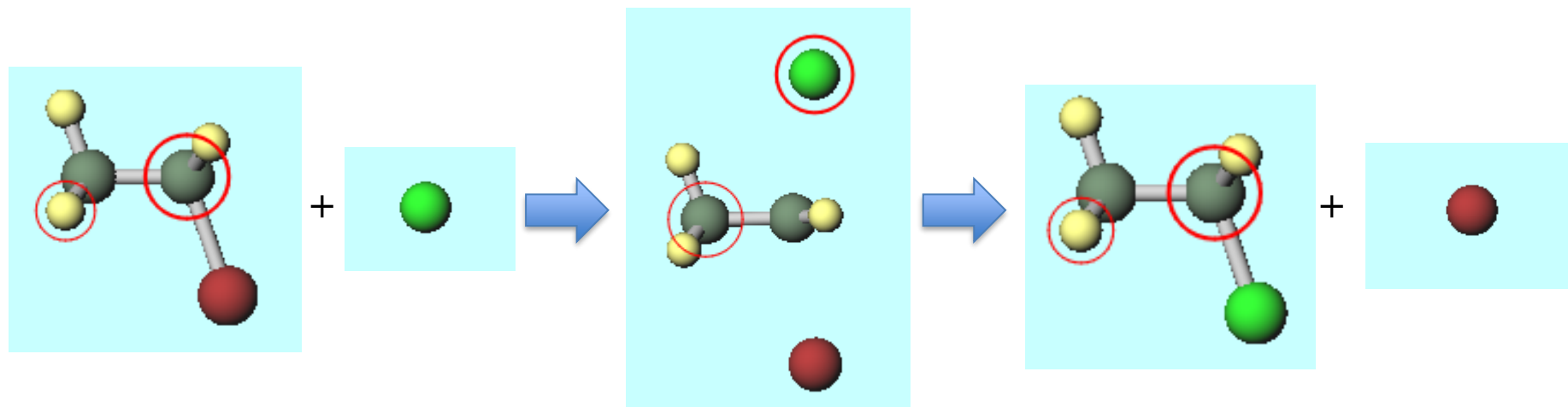
## 2. ブロモエタンとCl<sup>-</sup>イオンのS<sub>N</sub>2反応

# I. 計算手順

反応物( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{Cl}^-$ )、生成物( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Br}^-$ )、さらに遷移状態の構造最適化計算を真空中でそれぞれ行う。それらの構造でPCM法を用いて非プロトン性極性溶媒であるDMSO溶液中でのエネルギーを計算する。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する。

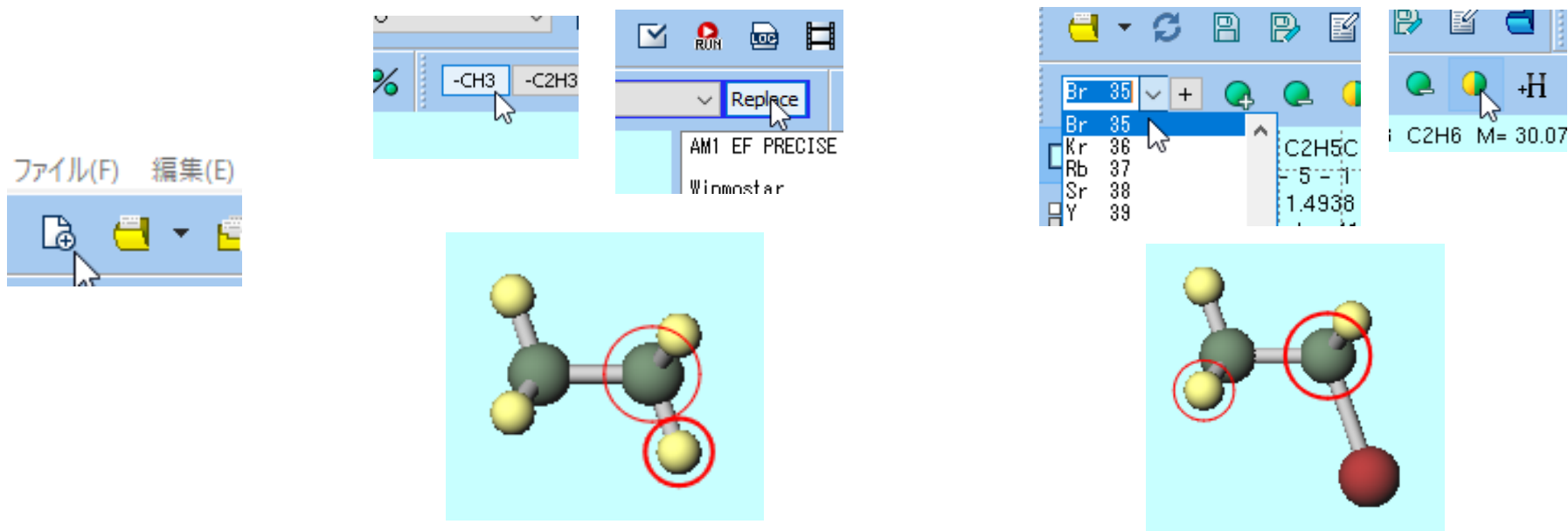
注意点：

- 本来は構造最適化計算も溶液で行う方が良いが、GAMESSではPCM法を用いた遷移状態構造最適化計算でエラーが出るため、本チュートリアルではエネルギー計算のみDMSO溶液で行う。
- 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る。



## II. 構造最適化計算(ブロモエタン)

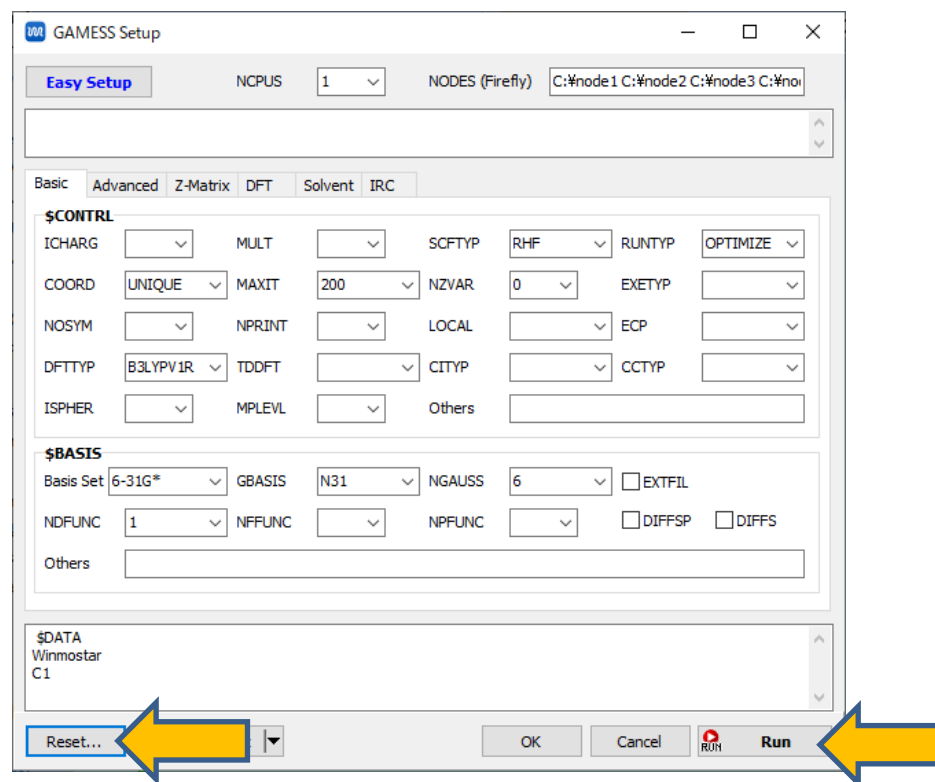
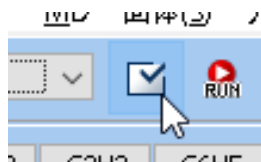
1. **新規**ボタンをクリックする。「変更を保存しますか？」と警告ウィンドウが出る場合は、**いいえ**をクリックして、初期化する。
2. メインウィンドウ上部の**-CH3**ボタンをクリックし、その3つ右にある**Replace**ボタンを2回クリックし、エタンを作成する。
3. **H**原子(黄色)が太い赤丸で選択された状態で、メインウィンドウ上部の**編集操作向けの元素を選択**メニューから **Br 35**を選択する。次に、**元素を変更**ボタンをクリックし、ブロモエタンを作成する。






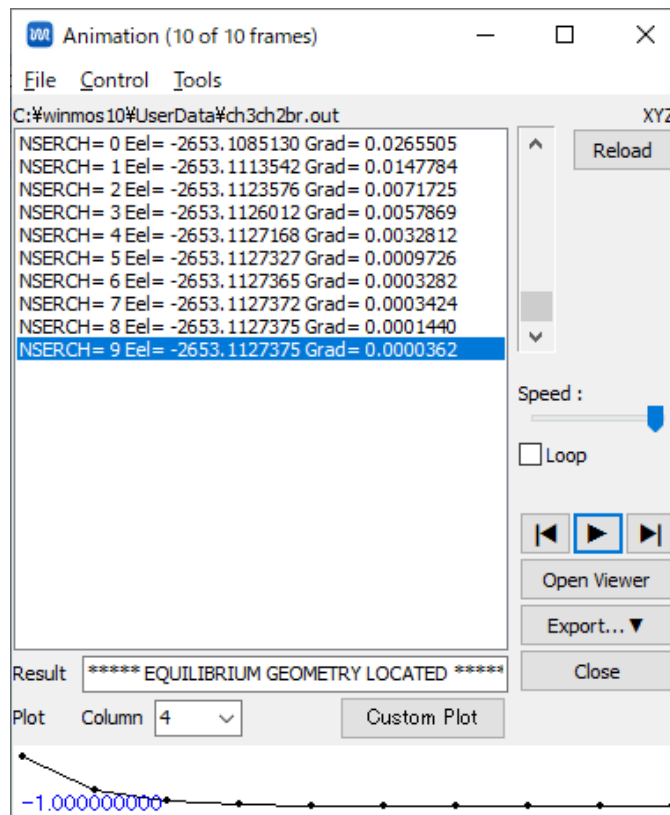
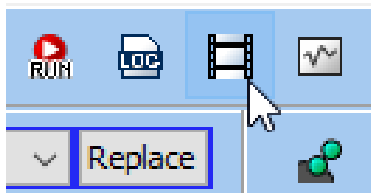
## II. 構造最適化計算(プロモエタン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Reset**ボタンをクリックすると、「変更を破棄してリセットしますか？」と警告ウィンドウが出るので、**はい**をクリックして、初期化する。
3. **Run**ボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ch3ch2br」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



## II. 構造最適化計算(ブロモエタン)

メインウィンドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (ch3ch2br.out) を開く。開いた**Animation**ウィンドウで、右下の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレーム(NSERCH=9)の構造が選択・表示された状態で、**Animation**ウィンドウを閉じる。

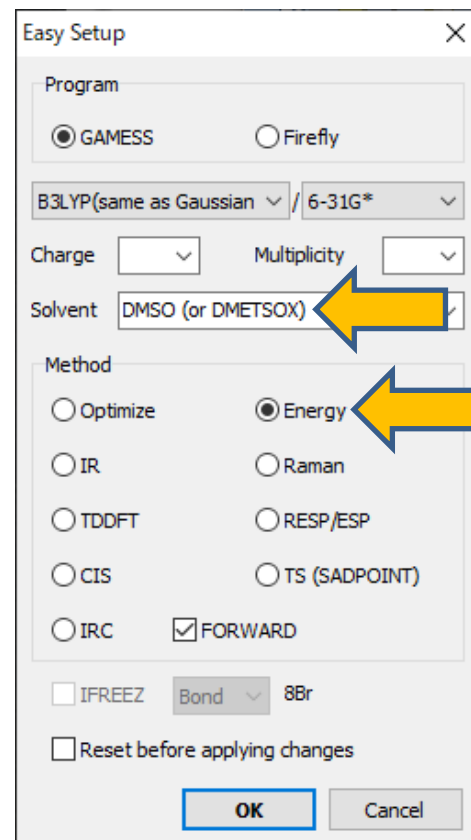
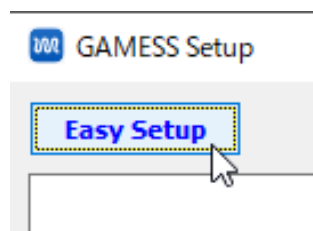
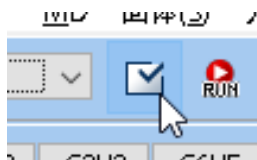
A screenshot of the 'Animation (10 of 10 frames)' window. The window title is 'Animation (10 of 10 frames)'. It has a menu bar with 'File', 'Control', and 'Tools'. The main area displays the file path 'C:\#winmos10\UserData#ch3ch2br.out' and a list of optimization results for frames 0 through 9. The results are as follows:

Frame	NSERCH	Eel	Grad
0	0	-2653.1085130	0.0265505
1	1	-2653.1113542	0.0147784
2	2	-2653.1123576	0.0071725
3	3	-2653.1126012	0.0057869
4	4	-2653.1127168	0.0032812
5	5	-2653.1127327	0.0009726
6	6	-2653.1127365	0.0003282
7	7	-2653.1127372	0.0003424
8	8	-2653.1127375	0.0001440
9	9	-2653.1127375	0.0000362

The final frame (NSERCH=9) is highlighted in blue. Below the list, there is a 'Speed' slider, a 'Loop' checkbox, and navigation buttons (back, play, forward). At the bottom, there is a 'Result' field containing '\*\*\*\*\* EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED \*\*\*\*\*' and a 'Plot' section with a dropdown menu set to 'Column 4' and a 'Custom Plot' button. A small plot shows a curve starting at -1.00000000 and leveling off.

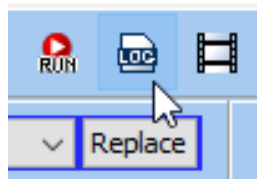
# III. エネルギー計算(プロモエタン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. GAMESS Setupウィンドウで、Easy Setupボタンをクリックする。
3. SolventではDMSO(or DMETSOX)を、MethodではEnergyを選択し、OKボタンで閉じる。
4. Runボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ch3ch2br\_pcm」とする）、保存ボタンを押して計算を実行する。



# III.エネルギー計算(ブロモエタン)

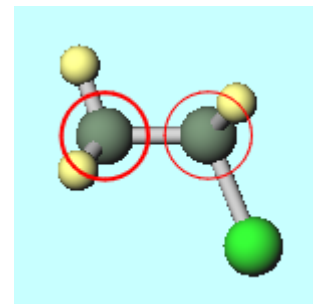
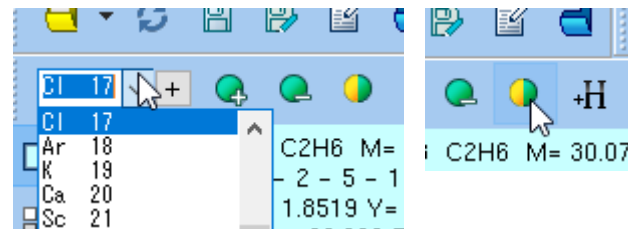
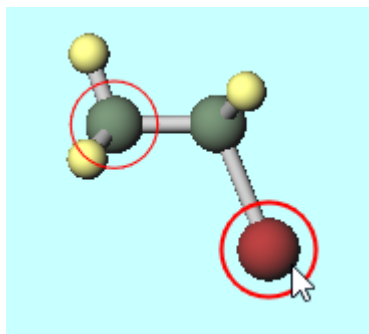
1. ログを表示ボタンを押し、デフォルトで選択されるファイル (ch3ch2br\_pcm.out) を開く。
2. 開いたテキストエディタで「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」を検索し、1つ目の行のエネルギー値(-2653.1165 a.u.(=Hartree))を確認する。1つ目も2つ目もエネルギー値は同じで、単位だけが異なる。この値をメモに取り、その後テキストエディタを閉じる。



```
----- RESULTS OF PCM CALCULATION -----  
FREE ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0)+V/2 |PSI> = -2653.1165233092 A.U.  
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0) |PSI> = -2653.1120826670 A.U.  
DELTA INTERNAL ENERGY = <D-PSI| H(0) |D-PSI> = 0.0000000000 A.U.  
ELECTROSTATIC INTERACTION = -0.0044406422 A.U.  
PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
DISPERSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
REPULSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) = -0.0044406422 A.U.  
TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT = -2653.1165233092 A.U.
```

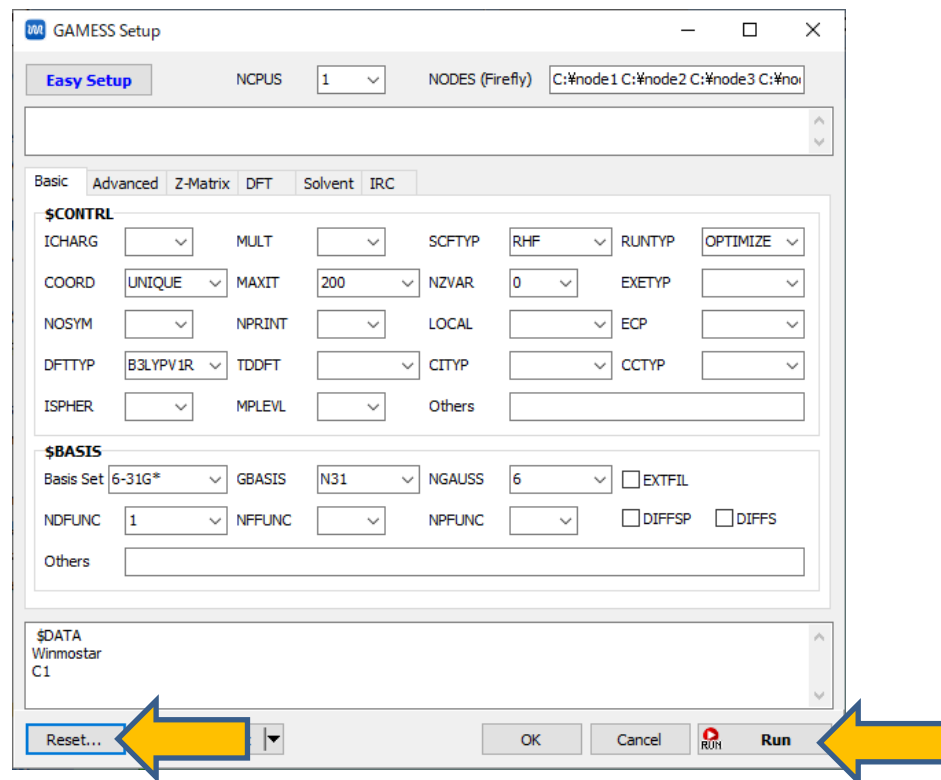
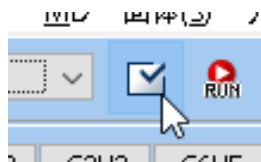
## IV. 構造最適化計算(クロロエタン)

1. ブロモエタンのBr原子をクリックして太い赤丸で選択された状態にする。
2. メインウイ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を選択する。次に、元素を変更ボタンをクリックし、クロロエタンを作成する。




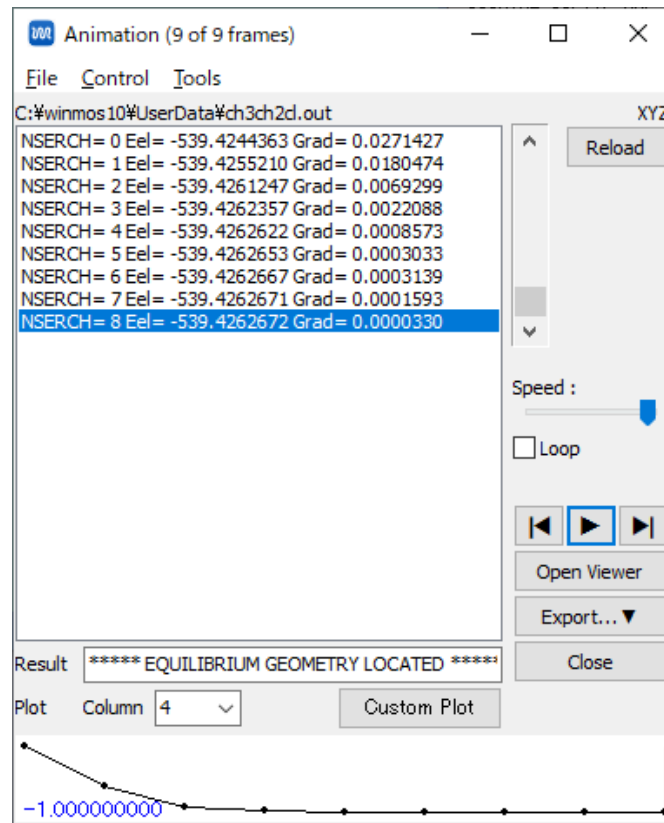
# IV. 構造最適化計算(クロロエタン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Reset**ボタンをクリックすると、「変更を破棄してリセットしますか？」と警告ウィンドウが出るので、**はい**をクリックして、初期化する。
3. **Run**ボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ch3ch2cl」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



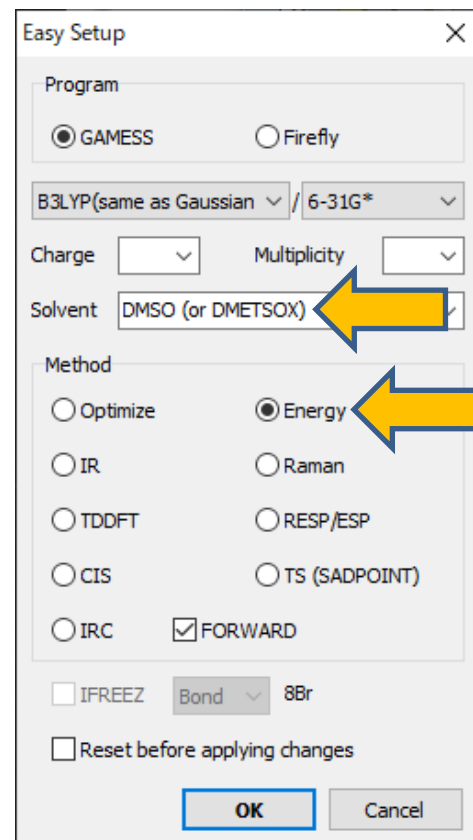
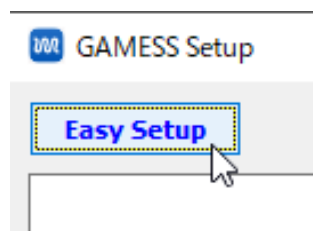
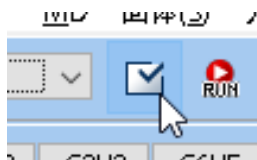
## IV. 構造最適化計算(クロロエタン)

メインウィンドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (ch3ch2cl.out) を開く。開いた**Animation**ウィンドウで、右下の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレーム(NSERCH=8)の構造が選択・表示された状態で、**Animation**ウィンドウを閉じる。



# V. エネルギー計算(クロロエタン)

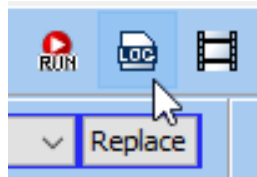
1. キーワード設定ボタンを押す。
2. GAMESS Setupウィンドウで、Easy Setupボタンをクリックする。
3. SolventではDMSO(or DMETSOX)を、MethodではEnergyを選択し、OKボタンで閉じる。
4. Runボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ch3ch2cl\_pcm」とする）、保存ボタンを押して計算を実行する。





## V. エネルギー計算(クロロエタン)

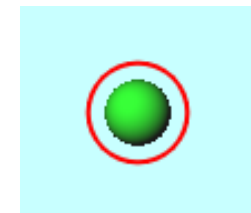
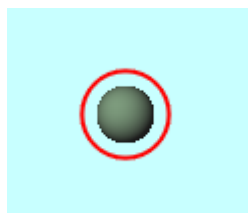
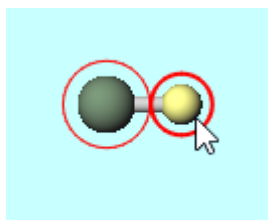
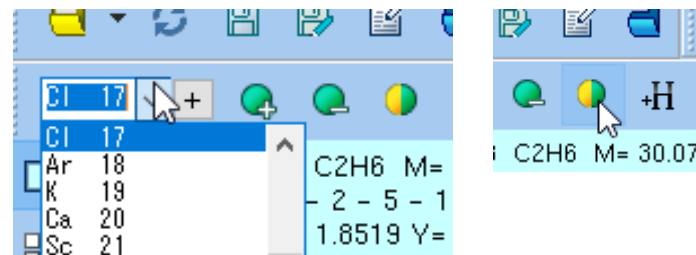
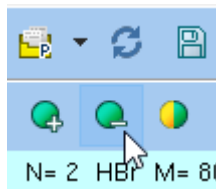
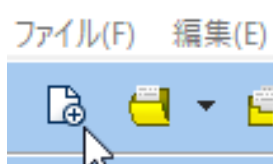
1. ログを表示ボタンを押し、デフォルトで選択されるファイル (ch3ch2cl\_pcm.out) を開く。
2. 開いたテキストエディタで「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」を検索し、1つ目の行のエネルギー値(-539.4300 a.u.)を確認する。この値をメモに取り、その後テキストエディタを閉じる。



```
-----  
----- RESULTS OF PCM CALCULATION -----  
-----  
FREE ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0)+V/2 |PSI>           = -539.4299564819 A.U.  
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0) |PSI>           = -539.4256442502 A.U.  
DELTA INTERNAL ENERGY = <D-PSI| H(0) |D-PSI>           = 0.0000000000 A.U.  
ELECTROSTATIC INTERACTION =                             = -0.0043122318 A.U.  
PIEROTTI CAVITATION ENERGY =                           = 0.0000000000 A.U.  
DISPERSION FREE ENERGY =                               = 0.0000000000 A.U.  
REPULSION FREE ENERGY =                               = 0.0000000000 A.U.  
TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) =      = -0.0043122318 A.U.  
TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT =                         = -539.4299564819 A.U.
```

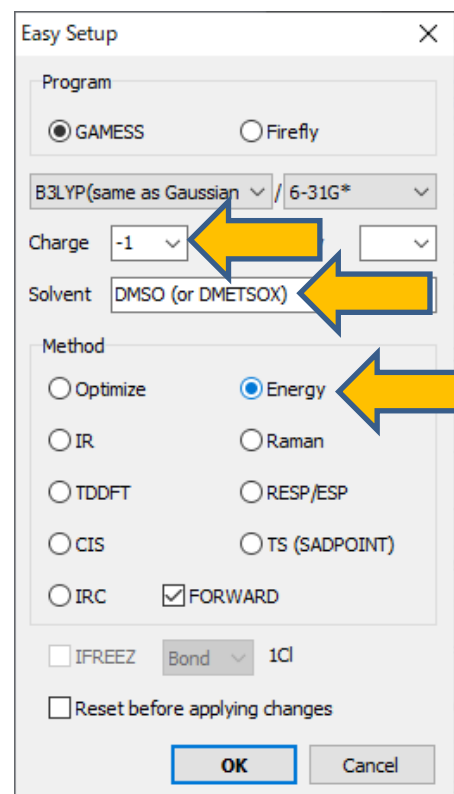
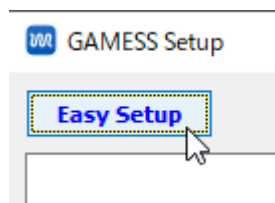
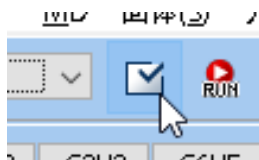
# VI.エネルギー計算(Clイオン)

1. **新規**ボタンをクリックすると「変更を保存しますか？」と警告ウィンドウが出るので、**いいえ**をクリックして、初期化する。
2. 右側の**H**原子(黄色)をクリックして太い赤丸で選択された状態にして、**原子を削除**ボタンをクリックし、**C**原子のみにする。
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**を選択する。次に、**元素を変更**ボタンをクリックし、**Cl**原子にする。



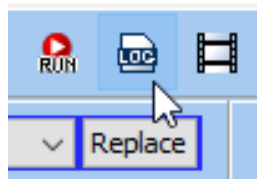
# VI.エネルギー計算(CIイオン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Easy Setup**ボタンをクリックする。
3. **Easy Setup**ウィンドウで**Charge**では**-1**を、**Solvent**では**DMSO(or DMETSOX)**を、**Method**では**Energy**を選択し、**OK**ボタンで閉じる。
4. **Run**ボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「cl\_pcm」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



## VI.エネルギー計算(CIイオン)

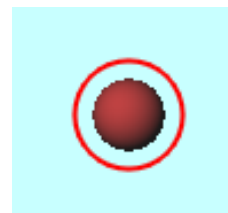
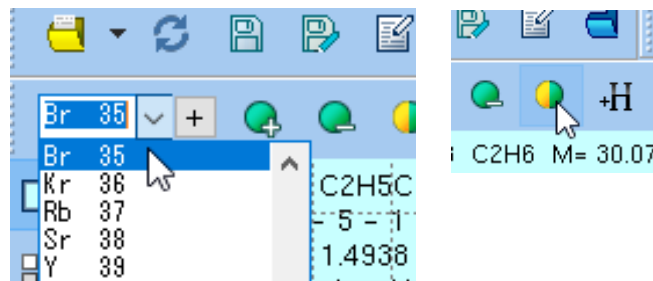
1. ログを表示ボタンを押し、デフォルトで選択されるファイル (cl\_pcm.out) を開く。
2. 開いたテキストエディタで「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」を検索し、1つ目の行のエネルギー値(-460.3684 a.u.)を確認する。この値をメモに取り、その後テキストエディタを閉じる。



```
----- RESULTS OF PCM CALCULATION -----  
FREE ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0)+V/2 |PSI> = -460.3684287935 A.U.  
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0) |PSI> = -460.2522261659 A.U.  
DELTA INTERNAL ENERGY = <D-PSI| H(0) |D-PSI> = 0.0000000000 A.U.  
ELECTROSTATIC INTERACTION = -0.1162026276 A.U.  
PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
DISPERSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
REPULSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) = -0.1162026276 A.U.  
TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT = -460.3684287935 A.U.
```

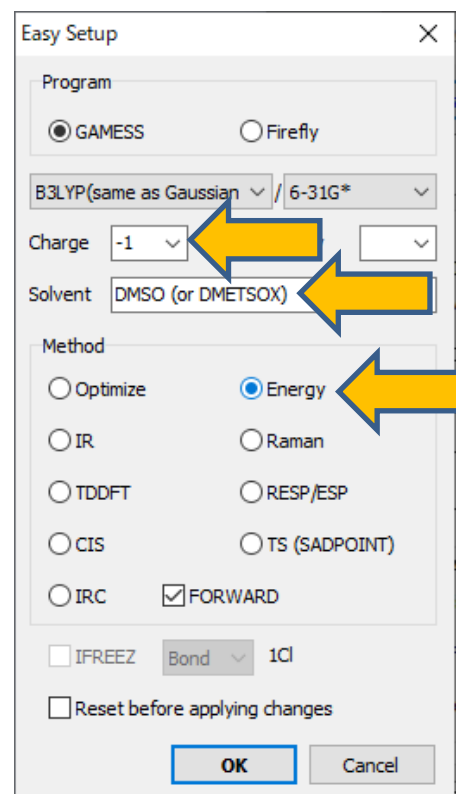
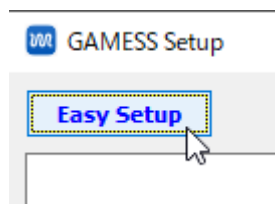
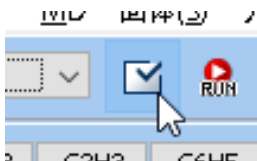
## VII.エネルギー計算(Brイオン)

1. Cl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を選択する。次に、元素を変更ボタンをクリックし、Br原子にする。



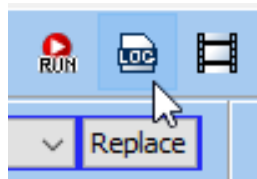
# VII.エネルギー計算(Brイオン)

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**Easy Setup**ボタンをクリックする。
3. **Easy Setup**ウィンドウで**Charge**では**-1**を、**Solvent**では**DMSO(or DMETSOX)**を、**Method**では**Energy**を選択し、**OK**ボタンで閉じる。
4. **Run**ボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「br\_pcm」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。



## VII.エネルギー計算(Brイオン)

1. ログを表示ボタンを押し、デフォルトで選択されるファイル (br\_pcm.out) を開く。
2. 開いたテキストエディタで「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」を検索し、1つ目の行のエネルギー値(-2574.0653 a.u.)を確認する。この値をメモに取り、その後テキストエディタを閉じる。

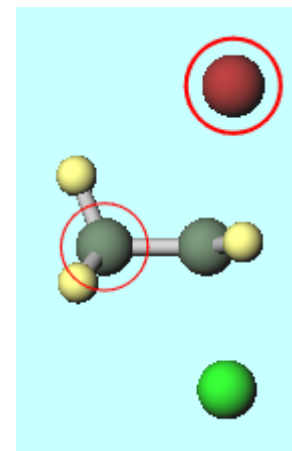
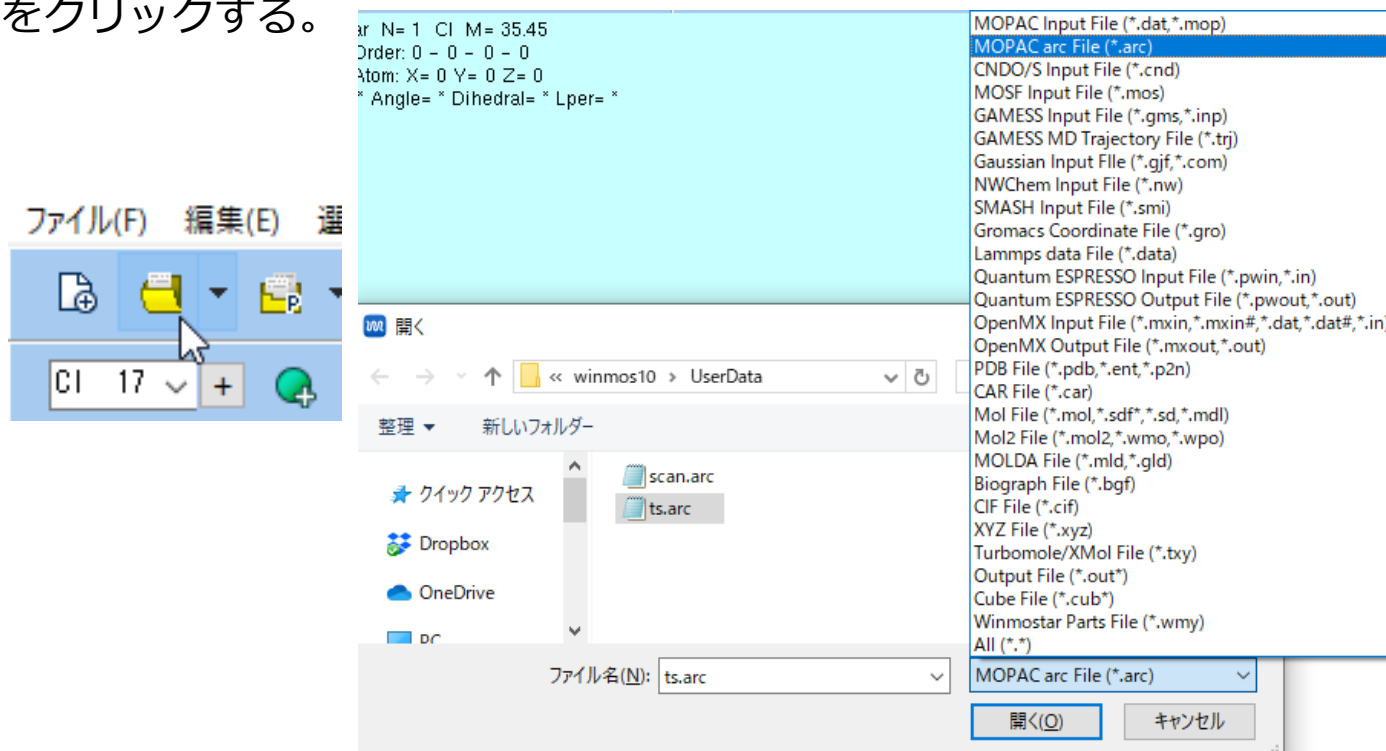


```
----- RESULTS OF PCM CALCULATION -----  
FREE ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0)+V/2 |PSI> = -2574.0653162073 A.U.  
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0) |PSI> = -2573.9586076369 A.U.  
DELTA INTERNAL ENERGY = <D-PSI| H(0) |D-PSI> = 0.0000000000 A.U.  
ELECTROSTATIC INTERACTION = -0.1067085704 A.U.  
PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
DISPERSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
REPULSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) = -0.1067085704 A.U.  
TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT = -2574.0653162073 A.U.
```

# VIII.遷移状態(TS)構造最適化計算

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

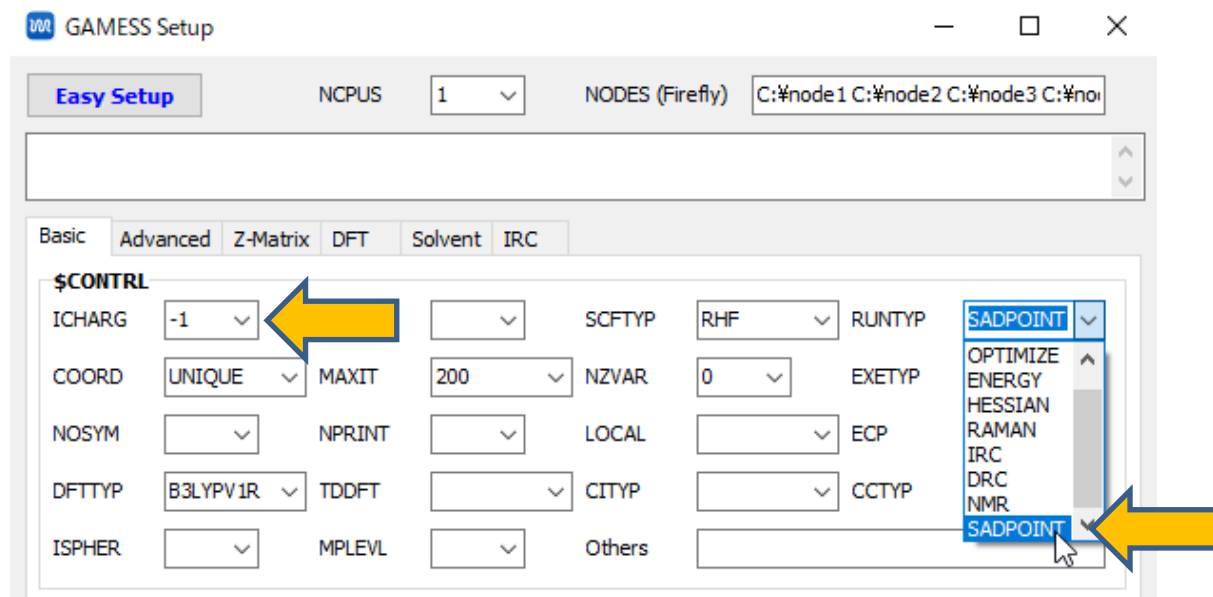
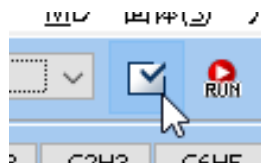
1. 開くボタンをクリックすると、「変更を保存しますか？」と警告ウィンドウが出るので、いいえをクリックする。
2. ファイルの種類からMOPAC arc File (\*.arc)を選択した後、ファイル名に「ts.arc」(MOPAC(遷移状態・IRC)チュートリアルの遷移状態計算結果ファイル)を入力して、開くをクリックする。





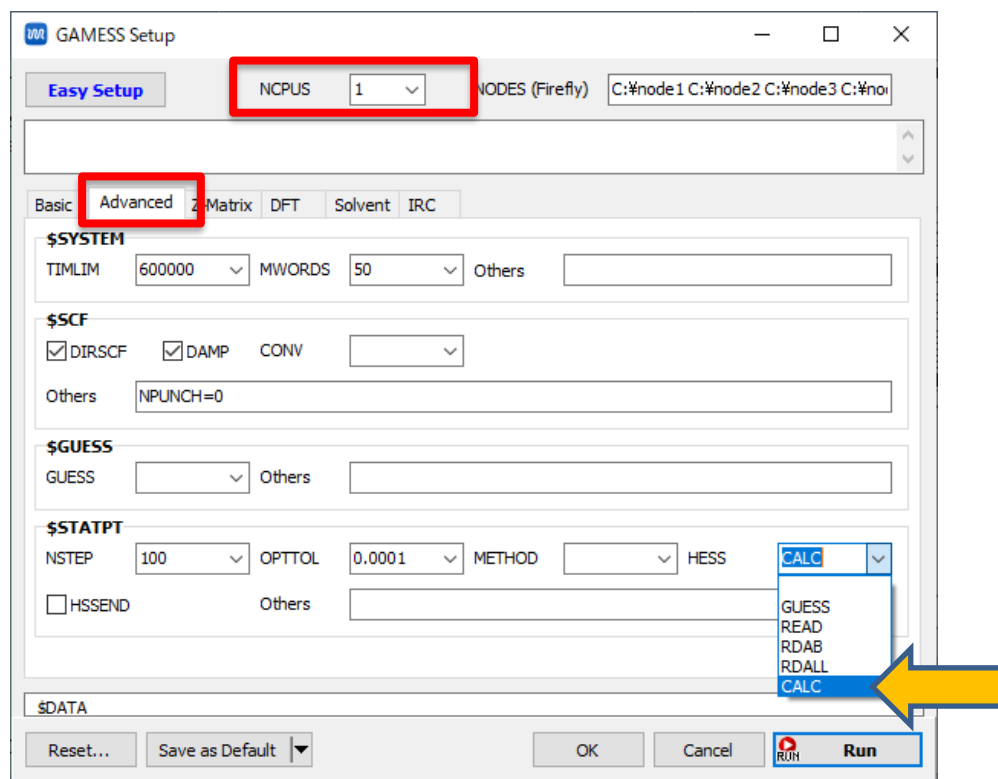
# VIII. 遷移状態(TS)構造最適化計算

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. 開いた**GAMESS Setup**ウィンドウで、**ICHARG**では-1を選択し、**RUNTYP**では**SADPOINT**を選択する。




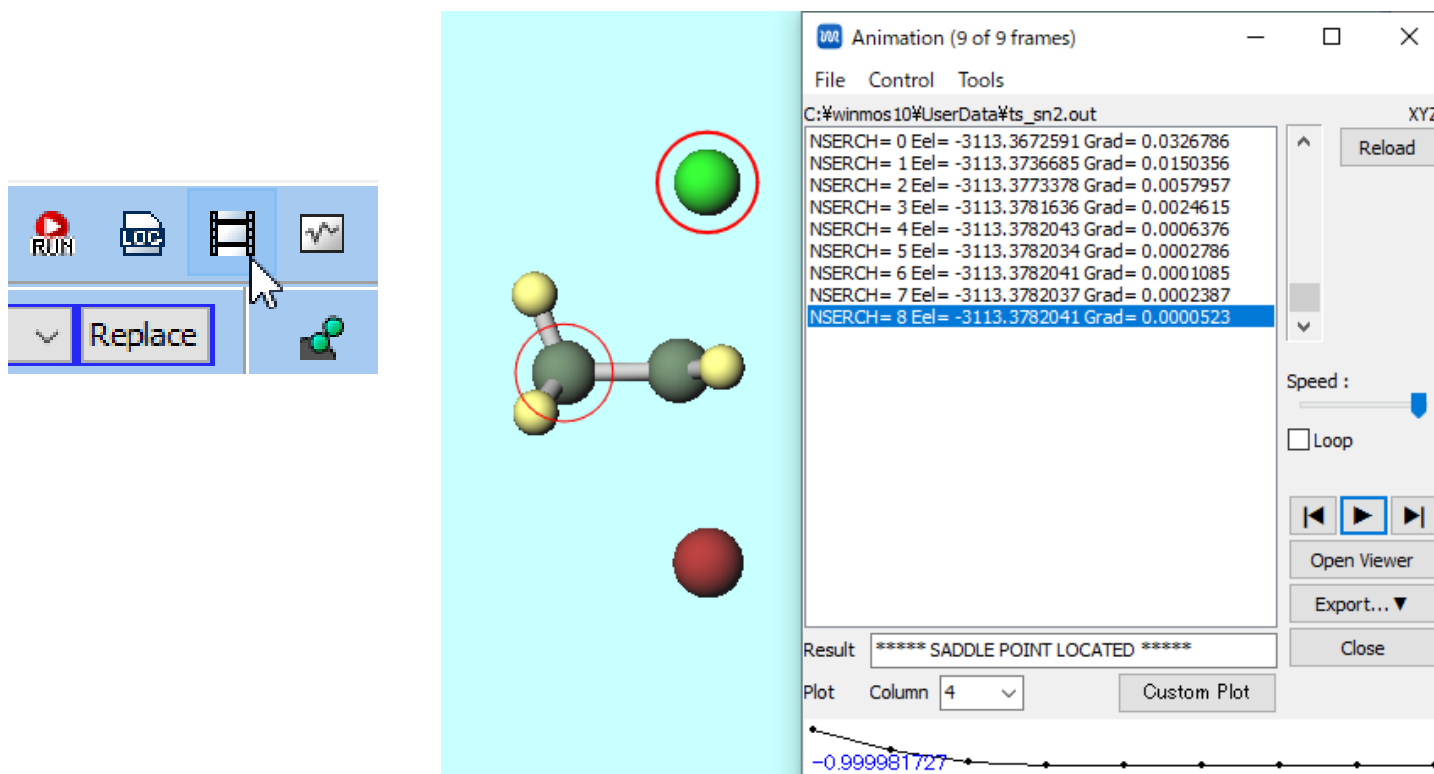
# VIII.遷移状態(TS)構造最適化計算

1. **Advanced**タブを選択して、**\$STATPT**欄の**HESS**では**CALC**(遷移状態構造最適化の初めてのサイクルで必要となるエネルギー2次微分を計算するオプション)を選択する。
2. **Run**ボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ts\_sn2」とする）、**保存**ボタンを押して計算を実行する。
3. この遷移状態計算は1CPUコアで20分程度かかるため、計算機のコア数に応じて**NCPUS**を設定する。



# VIII.遷移状態(TS)構造最適化計算

メインウィンドウ上部の**アニメーション**ボタンをクリックし、デフォルトで選択されるファイル (ts\_sn2.out) を開く。開いた**Animation**ウィンドウで、右下の  をクリックすると、構造最適化のアニメーションが再生される。最終フレーム(NSERCH=8)の構造が選択・表示された状態で、**Animation**ウィンドウを閉じる。

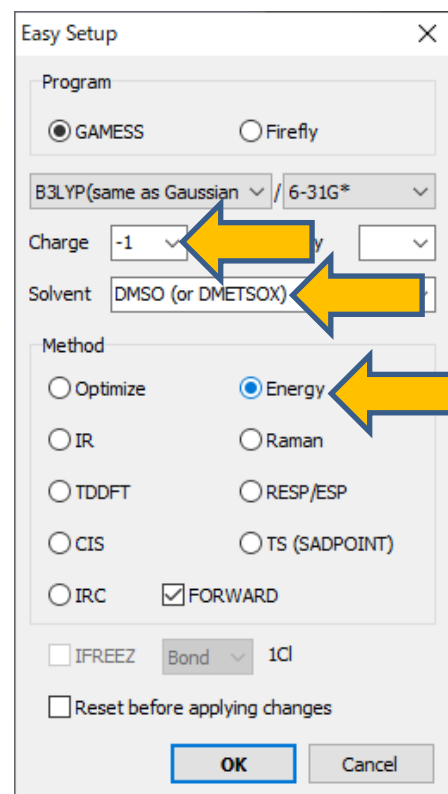
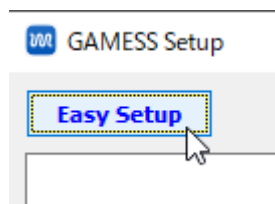
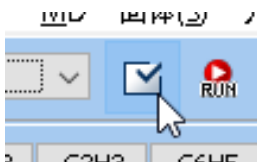


The image shows a software interface with two main windows. On the left is a smaller window with a toolbar containing icons for 'RUN', 'LOG', 'Animation' (a film strip icon), and a graph icon. Below the toolbar is a 'Replace' button. On the right is a larger window titled 'Animation (9 of 9 frames)'. This window displays a list of optimization steps (NSERCH=0 to 8) with their corresponding energy (Eel) and gradient (Grad) values. The final step, NSERCH=8, is highlighted in blue. Below the list, there is a 'Result' field containing the text '\*\*\*\*\* SADDLE POINT LOCATED \*\*\*\*\*'. At the bottom of the window, there is a 'Plot' section with a dropdown menu set to 'Column 4' and a 'Custom Plot' button. A small graph is visible at the bottom of the plot area, showing a value of -0.999981727. The main window in the background shows a 3D ball-and-stick model of a molecule with a green sphere highlighted by a red circle, and another red sphere below it.

NSERCH	Eel	Grad
0	-3113.3672591	0.0326786
1	-3113.3736685	0.0150356
2	-3113.3773378	0.0057957
3	-3113.3781636	0.0024615
4	-3113.3782043	0.0006376
5	-3113.3782034	0.0002786
6	-3113.3782041	0.0001085
7	-3113.3782037	0.0002387
8	-3113.3782041	0.0000523

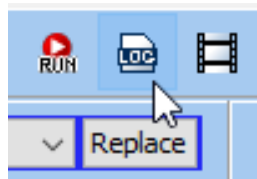
# IX. 遷移状態(TS)エネルギー計算

1. キーワード設定ボタンを押す。
2. GAMESS Setupウィンドウで、Easy Setupボタンをクリックする。
3. Easy SetupウィンドウでChargeでは-1を、SolventではDMSO(or DMETSOX)を、MethodではEnergyを選択し、OKボタンで閉じる。
4. Runボタンをクリックして、続いて開く保存ダイアログでファイル名を入力し（仮にファイル名は「ts\_sn2\_pcm」とする）、保存ボタンを押して計算を実行する。



# IX. 遷移状態(TS)エネルギー計算

1. ログを表示ボタンを押し、デフォルトで選択されるファイル (ts\_sn2\_pcm.out) を開く。
2. 開いたテキストエディタで「TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT」を検索し、1つ目の行のエネルギー値(-3113.4617 a.u.)を確認する。この値をメモに取り、その後テキストエディタを閉じる。



```
----- RESULTS OF PCM CALCULATION -----  
FREE ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0)+V/2 |PSI> = -3113.4617118928 A.U.  
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = <PSI| H(0) |PSI> = -3113.3768233889 A.U.  
DELTA INTERNAL ENERGY = <D-PSI| H(0) |D-PSI> = 0.0000000000 A.U.  
ELECTROSTATIC INTERACTION = -0.0848885039 A.U.  
PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
DISPERSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
REPULSION FREE ENERGY = 0.0000000000 A.U.  
TOTAL INTERACTION (DELTA + ES + CAV + DISP + REP) = -0.0848885039 A.U.  
TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT = -3113.4617118928 A.U.
```

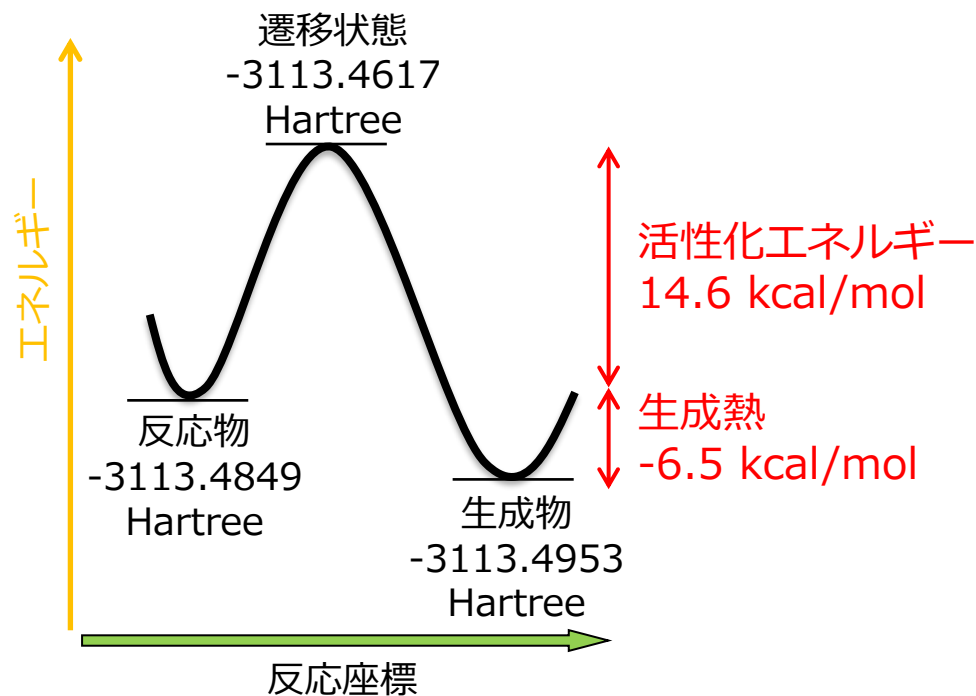
# X. 反応エネルギー計算

(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)

で計算する。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14.6 kcal/molとなる。

	エネルギー
反応物	$-2653.1165 + (-460.3684)$ $= -3113.4849$ Hartree
遷移状態	$-3113.4617$ Hartree
生成物	$-539.4300 + (-2574.0653)$ $= -3113.4953$ Hartree
生成熱	$-3113.4953 - (-3113.4849)$ $= -0.0104$ Hartree $= -6.5$ kcal/mol
活性化エネルギー	$-3113.4617 - (-3113.4849)$ $= 0.0232$ Hartree $= 14.6$ kcal/mol



# 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る。真空中のエネルギーは、**Easy Setup**ウィンドウで**Solvent**の欄を**空白**(指定なし)にして計算した値である。

生成熱はDMSO溶液中と真空中で約6 kcal/mol異なるが、傾向は同じである。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る。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<sup>-</sup>とBr<sup>-</sup>は溶液中で大幅に安定化しているが、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<sup>-</sup>とBr<sup>-</sup>に比べると小さい。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多い。

	溶液中	真空中
反応物	-2653.1165 + (-460.3684) = -3113.4849 Hartree	-2653.1127 + (-460.2522) = -3113.3649 Hartree
遷移状態	-3113.4617 Hartree	-3113.3782 Hartree
生成物	-539.4300 + (-2574.0653) = -3113.4953 Hartree	-539.4263 + (-2573.9586) = -3113.3849 Hartree
生成熱	-3113.4953 - (-3113.4849) = -0.0104 Hartree = <b>-6.5 kcal/mol</b>	-3113.3849 - (-3113.3649) = -0.0200 Hartree = <b>-12.6 kcal/mol</b>
活性化エネルギー	-3113.4617 - (-3113.4849) = 0.0232 Hartree = <b>14.6 kcal/mol</b>	-3113.3782 - (-3113.3649) = -0.0133 Hartree = <b>-8.3 kcal/mol</b>

# 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