

第一原理計算による水の赤外吸収スペクトルのシミュレーション

Simulation of water infrared spectrum by ab initio calculation

東理大¹, 東工大², 石塚 徹¹, 宇部 卓司¹, 春本 高志¹, 浜田 典昭¹,
中村 吉男², 石黒 孝¹Tokyo University of Science¹, Tokyo Institute of Technology²

E-mail:j8213604@ed.tus.ac.jp

水は最も身近な物質の一つであり、生命活動にとって必須の物質である。しかし、水の物性は未だに明らかになっていないことが多い。この要因は水の構造が不確かなためである。これに対して我々は透過赤外(IR)吸収スペクトルの測定を行うことでそれを明らかにしようとした。そして行路長を短くすることで水の強い IR 吸収を抑え、透過 IR 吸収スペクトルの測定に成功した。その結果、今まで観測不可能であった変角振動領域のピークの観測に成功した。一方、近年のコンピュータの発達により第一原理計算による水素結合を考慮した水のスペクトルの予測が現実的な計算時間で可能となっている。しかし、その多くは擬ポテンシャル法によるもので内殻電子まで考慮した第一原理計算による計算モデルは水分子数個程度でしか存在しない。そこで本研究では、内殻電子まで考慮した第一原理計算で水の透過 IR 吸収スペクトルを再現することを目的とした。計算には Gaussian¹⁾および AMBER²⁾の 2 種類の計算プログラムを用いた。計算機には東理大のスーパーコンピュータ及び TSUBAME 2.0 を使用した。まず Gaussian により、単水分子の構造最適化計算を B3LYP/6-31G*レベルで行った。その後、AMBER に実装されている TIP3P 溶媒ボックスを用いて、最適化後の単水分子の周りに 32 個の水分子を配置した。そして、その構造を用いて Gaussian により RHF/6-31G*レベルで構造最適化計算を行った。さらにその最適化後の構造を用いて B3LYP/6-31G*レベルで構造最適化計算および振動解析を行った。

Fig. 1 に B3LYP/6-31G*で Gaussian により計算した最安定構造を示す。この構造では、各々の水分子が水素結合によりネットワークを形成し、歪んだ四面体構造を複数形成していることがわかる。この構造で算出した IR 吸収スペクトルと実測との比較を Fig. 2 に示す。Fig. 2 の線スペクトルを見ると、伸縮振動領域($3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$)および変角振動領域($1600 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$)の振動準位が密に分布している。各々の振動準位にガウス平均により幅を持たせたスペクトルが Fig. 2 の灰色の実線である。ピーク位置、強度とも実測を良く再現していることがわかる。一方、Fig. 2 より計算結果の伸縮振動のピークは実測に比べると低波数側にシフトしていることがわかる。これは、実測より水素結合の数が多く結合のばね定数が実際より低く見積もられたためであると考えられる。以上より本計算モデルでは、水素結合の考慮の改善が必要であることが明らかとなった。

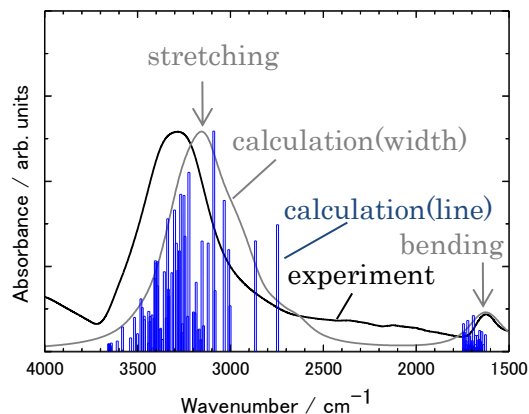
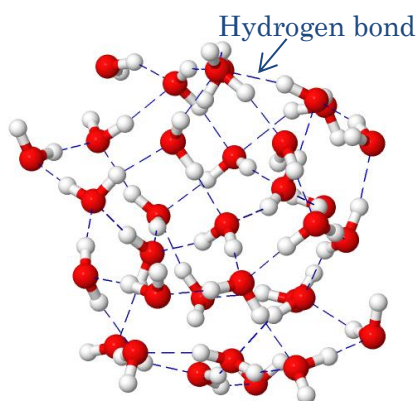


Fig. 1 Optimized Structure by B3LYP/6-31G* Fig. 2 Experimental Spectrum and Calculational Spectrum

[参考文献]1)M.J.Frisch,G.W.Trucks,H.B.Schlegel,etal.,GAUSSIAN03,GaussianInc.,Pittsburgh, PA(2003)

2)W.D.Cornell,P.Cieplak,C.I.Bayly,I.R.Gould,K.M.Merz,Jr,D.M.Ferguson,D.C.Spellmeyer,T.Fox,J.W.Caldwell,P.A.Kollman,J.Am.Chem.Soc.,117,5179-5197(1995)