

H₂Oを介したO₂-I⁻間の電荷移動励起についての理論的研究

¹九大院・総理工

○水上渉¹, 薮下彰啓¹, 原田明¹, 青木百合子¹

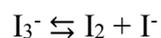
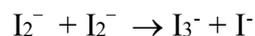
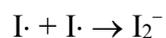
Theoretical study of electron transfer excitation between O₂ and I⁻ mediated by H₂O

○Wataru Mizukami¹, Akihiro Yabushita¹, Akira Harata¹, Yuriko Aoki¹

¹ Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 About 50 years ago Levanon and Navon observed a charge transfer excitation from an iodide anion to an oxygen molecule in aqueous solution by UV-vis spectroscopy. This study had been forgotten for a long time since then. Recently, however, Kim et al. suggested that this electron transfer excitation may play a vital role in a formation pathway of reactive iodine species, which affects the polar atmosphere. In this study, we have analyzed the electron transfer between O₂ and I⁻ using classical molecular dynamics and time-dependent density functional theory. The absorption coefficient obtained from the simulated UV-vis spectra has well reproduced the experimental value of Levanon and Navon. The computational analysis has shown that O₂ and I⁻ form a quasi-outer-sphere charge-transfer complex in aqueous solution because of hydrophobic interactions, and H₂O molecules mediated the electron transfer.

【序】 大気化学においてヨウ素ガスは重要な化学種であり、対流圏のオゾン破壊やエアロゾルの核生成といったプロセスを通じて大気環境・気候に影響をおよぼしている。その主な発生源は一般に海水中の藻類・微細藻類とされている。ところが、大気中で観測されているヨウ素ならびにヨウ化物の量は、生物学的放出だけでは説明することができていない。生物に由来しない無機的な発生経路解明が必要となっている。大気中におけるヨウ素ガス(I₂)の非生物的な発生経路の一つとして、近年 Kim らが近紫外・可視光と溶存酸素によってヨウ素ガスの発生が促進されることを見出し、下記のようなヨウ素ガス発生経路を提唱している[1]。



上記プロセスは水溶液中においてヨウ素イオンから酸素への電荷移動励起によって始まる。この反応は Levanon と Navon が 1969 年に見出したものである[2]。彼らは I⁻ と O₂ が水溶液中で錯体を形成し、わずかながら 300nm 以下の近紫外光を吸収することで I⁻ から O₂ への電荷移動がおこると報告した。その後 50 年近くにも渡り、長らくこの現象は忘れられたままとなっていた。後続研究が今日に至るまでないため、電荷移動錯体の分子構造が判明していないのは勿論のこと、そもそも O₂ と I⁻の間での本

当に電荷移動励起が起きているのかということすらわかっていない。そこで本研究では分子動力学計算 (MD) と量子化学計算を用いた解析により、O₂—I間の光励起移動反応の検証とメカニズム解明を試みた。

【計算方法】 Amber14 を使い、NVT アンサンブルで水 256 分子と I、O₂、K⁺ からなる系の 1 μs の MD をおこなった。平衡化は 15 ns かけておこなった。周期境界条件を使用、ボックスサイズは I、O₂、K⁺ の水溶液中における部分モル体積と水の密度の実験値から決定した。O₂ の分子力場には GAFF を、水のモデルとしては TIP3P を、I と K⁺ には Amber ff14SB を適用した。O₂ は無極性のため、各原子サイトの電荷はゼロとしている。励起状態計算には TD-DFT を使用し、Gaussian16 を用いて CAM-B3LYP/aug-cc-pVDZ レベルでおこなった。TD-DFT 計算で用いた構造は、MD のスナップショットから I とその第一水和圏の水分子及び O₂ を抽出し、RI-BLYP-D3/def2-SV(P) レベルで Turbomole を用いて構造最適化することで得ている。I の第一水和圏以外の水による溶媒和効果は PCM によって考慮した。

【結果・考察】 気相に対応する DFT 計算では近距離において O₂ と I の間に直接働く力は反発的であることが確認できている。気相においてはこの 2 つの化学種が錯体つくることがはない。PCM や COSMO など溶媒和を考慮した場合でも反発的なポテンシャルとなっている。この結果は水溶液中の古典 MD でも O₂ は I の第一水和圏より外側にしか存在しないことも一致している。O₂ と I は明確な構造を持った外圏型錯体を形成しないことも MD よりわかった。その一方で O₂ が I の第一水和圏と第二水和圏の間に入り込みトラップされやすいことも明らかとなった。このことから疎水性相互作用によって O₂—I 間に擬似的な外圏型電荷移動錯体が生じていると考えられる。TD-DFT 計算に対する Le Bahers らの電荷密度解析法を用いることで[3]、I から O₂ への水を介した長距離電荷移動励起が起きうることもわかった。Fig.1 に示す 345 nm 付近のピークがその電荷移動励起に当たる。シミュレートしたスペクトルから推定されたモル吸光係数は、実験値から推定されるモル吸光係数 290 M⁻¹cm⁻¹ と良好な一致を示した。当日はアンブレラサンプリングを用いて得られた自由エネルギープロファイルも含めて発表する予定である。

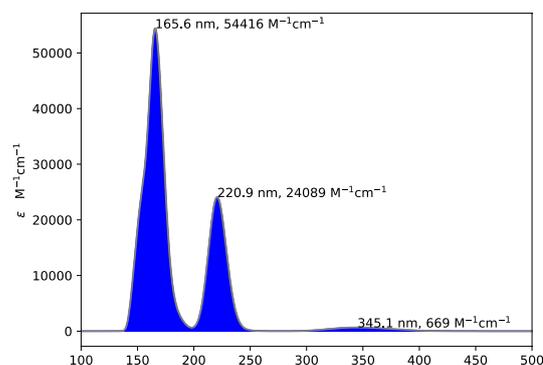


Fig. 1. Averaged TD-DFT simulated UV-vis spectra of O₂—I in water solution

【参考文献】

- [1] K. Kim *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **50**, 1280-1287 (2016)
- [2] H. Levanon and G. Navon, *J. Phys. Chem.* **73**, 1861-1868 (1969)
- [3] T. Le Bahers, C. Adamo, and I. Ciofini, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2498-2506 (2011)