

ナフタレンと四塩化炭素の光化学反応における 分光学的および理論的研究

¹北大院総化, ²北大院理, ³神戸高専応化, ⁴北大WPI-ICReDD

○中澤 伸太¹, 齊田 謙一郎², 渡辺 昭敬³, 武次 徹也^{2,4}

【序】 ナフタレンのエタノール溶液に四塩化炭素 (CCl₄) を添加し 266 nm の励起光を照射し続けると、発光スペクトルのピークが長波長側へシフトするが、その詳細な機構は明らかとなっていない[1]。本研究では、発光スペクトルのピークシフトに対する溶媒依存性について調査した。また、量子化学計算による反応経路探索を行い、反応機構および長波長シフトした発光ピークを与える化学種を理論的に解明することを目的とした。

【実験】 アセトニトリル, メタノール, エタノール, シクロヘキサン, *n*-ヘキサンの各溶媒を用いてナフタレン・CCl₄ 混合試料を調製した。ナフタレン濃度は 1.0×10^{-5} mol/L とし, ナフタレン : CCl₄ のモル比は 1 : 1000 とした。1 cm 角の石英セルに測定試料 0.7 mL を入れ, 266 nm の励起光を用いて発光スペクトル測定を行った。

【計算】 TDDFT 計算を用いてナフタレン分子の光励起状態の帰属および Franck-Condon (FC) 構造からの励起状態緩和経路を求めた。また, CCl₄ 分子との会合体形成および反応経路について人工力誘起反応 (AFIR) 法を用いた探索計算を行った。計算レベルは (TD-) ω B97XD/6-31+G(d,p) を採用した。溶媒効果については, 真空状態および連続誘電体モデル (PCM) で溶媒を考慮した計算を行った。計算プログラムには Gaussian 16 (Rev. B.01) および GRRM17 を利用した。

【結果・考察】 発光スペクトル測定実験では, 極性溶媒でピークの長波長シフトが見られた一方, 無極性溶媒ではシフトは見られなかった (Fig. 1)。励起光照射開始直後の発光ピークはナフタレン由来のものであり溶媒の種類によらず同様の形状だったことから, 本系の光化学反応には溶媒の極性が重要であると示唆された。

ナフタレン単分子の励起状態緩和経路を TDDFT 計算で求め, 各溶媒で比較したところ, 溶媒の種類によらず FC 構造では S₁ 状態が ¹B_{3u} 状態, S₂ 状態が ¹B_{2u} 状態であり, 選択則と振動子強度の大きさから S₂(¹B_{2u}) 状態に光励起されると帰属した。溶媒の極性が大きいほど ¹B_{2u} 状態は安定化され, FC 構造に近い位置に ¹B_{3u} 状態とのポテンシャル交差点が見られることがわかった。発表ではナフタレンと CCl₄ の会合体形成などについても議論する。

【参考文献】

[1] 梶本健太郎, 小口達夫, 渡辺昭敬, 第 32 回化学反応討論会, 1P24 (2016).

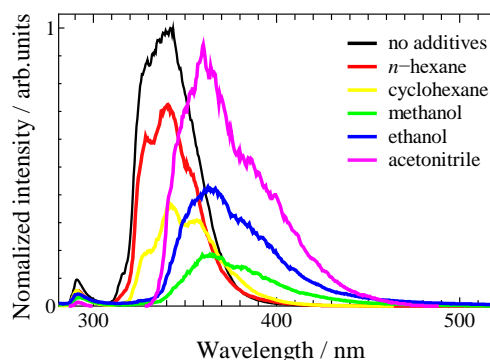


Fig. 1. Emission spectra of naphthalene with CCl₄ in each solvent (1.0×10^{-5} mol/L).