

2P095 金属ポルフィリンの振電バンドと磁気円二色性スペクトル

(北里大院理¹、北里大理²) ○三池 勝¹、田中貴典²、松沢英世²、石川春樹²

Magnetic Circular Dichroism of Vibronic band of Metalloporphyrins

(Kitasato Univ)

○Masaru Miike, Takanori Tanaka, Hideyo Matsuzawa, Haruki Ishikawa

【序】金属ポルフィリンはクロロフィルやヘムなどのモデル分子であり、可視部から近紫外部にかけてポルフィリンの(π, π^*)遷移に基づく吸収を示す。B帯(近紫外部)は非常に強い吸収を示すのに対し、Q帯(可視部)は禁制遷移の性格をもち、明瞭な振動構造を伴って現れるのが特徴である。Q帯の強度や振電構造の現われ方は、ポルフィリンや中心金属の種類を変えることで変化する。本研究は金属ポルフィリンのQ帯領域の振電バンドに観られる磁気円二色性(MCD)に注目し、ポルフィリンや中心金属の違いがもたらすQ帯とB帯の相互作用の変化を角運動量の観点から明らかにすることを目的とする。Fig.1はポルフィリン TPP (5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) と OEP (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin) がつくる金属ポルフィリン(MTPP, MOEP)の構造を示す(M = (H⁺)₄, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))。

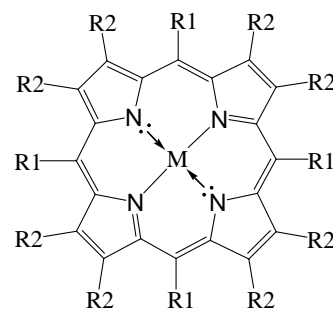


Fig.1 MTPP と MOEP の構造: MTPP (R1= Ph, R2= H); MOEP (R1= H, R2= Et.).

【実験】金属ポルフィリンは Metal Free ポルフィリン H₂TPP, H₂OEP を対応する金属酢酸塩と溶媒中で還流することで合成し精製した。吸収スペクトルは日立 U-3200 形

分光光度計を用いて測定し、吸収 2 次微分(SD, second derivative)は吸収スペクトルを $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ の幅で微分することで求めた。MCD は日本分光 J-720 形円二色分散計を用い 1.5 T の磁場をかけて測定した。

【結果と考察】ZnTPP, ZnOEP の MCD を吸収スペクトルとともに Fig.2 青色で示した。MCD は吸収極大位置を中心にして分散形のシグナルを示す+A 項(磁場による Zeeman 分裂に起因)が主成分になって観測されるが、吸収極大位置で極値を示す±B 項(磁場による励起状態間の混ざり合いに起因)の重ねあわせで観測される。形状関数として Gaussian と Lorentzian を仮定し、実測の吸収, SD, MCD の simulation を行った。Gaussian を形状関数とした場合、吸収プロフィールは $\varepsilon(\bar{\nu}, \bar{\nu}_0) = \varepsilon(\max) \exp\left[-(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 / (\bar{\Gamma}/2\sqrt{\ln 2})^2\right]$ で与えられる($\bar{\Gamma}$ は線幅(FWHM), $\bar{\nu}_0$ は吸収位置)。SD は $\bar{\nu}_0$ で極小を与え、ゼロ点通過点の幅 $\Delta\bar{\nu}$ から $\bar{\Gamma}$ を見積もることができ、 $\Delta\bar{\nu} = \bar{\Gamma}/2\sqrt{\ln 2}$

である。MCD +A 項は $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \pm \sqrt{2} \left(\bar{\Gamma} / 4\sqrt{\ln 2} \right)$ に極値を示し、その大きさは左右円偏光に対するモル吸光係数の差: $\Delta \epsilon^A / M^{-1} \text{cm}^{-1} = \pm \left[881.1303 \left(\bar{\nu}_0 / \bar{\Gamma}^2 \right) A_{ja} \right] B_Z / (ea_0)^2$ で与えられる。MCD+B 項は位置 $\bar{\nu}_0$ に $\Delta \epsilon^B / M^{-1} \text{cm}^{-1} = - \left[616.9212 \left(\bar{\nu}_0 / \bar{\Gamma} \right) B_{ja} \right] B_Z / (ea_0)^2$ を与える。ここで $A_{ja} / \mu_B (ea_0)^2$, $B_{ja} / \mu_B (ea_0)^2 (\text{cm}^{-1})$ は Faraday parameters, B_Z / T は磁場強度である。Lorentzian を形状関数とした場合、 $\epsilon(\bar{\nu}, \bar{\nu}_0) = \epsilon(\text{max}) \bar{\Gamma}^2 / \left[\bar{\Gamma}^2 + 4(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2 \right]$, $\Delta \bar{\nu} = \bar{\Gamma} / \sqrt{3}$, MCD +A 項は $\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\Gamma} / 2\sqrt{3}$ で極値 $\Delta \epsilon^A / M^{-1} \text{cm}^{-1} = \pm \left[543.0802 \left(\bar{\nu}_0 / \bar{\Gamma}^2 \right) A_{ja} \right] B_Z / (ea_0)^2$, MCD +B 項は位置 $\bar{\nu}_0$ で $\Delta \epsilon^B / M^{-1} \text{cm}^{-1} = - \left[418.0633 \left(\bar{\nu}_0 / \bar{\Gamma} \right) B_{ja} \right] B_Z / (ea_0)^2$ で与えられる。

simulation 結果 (MCD) を Fig.2 赤色で示す。Gaussian を形状関数とした場合、実測をよく再現した。Table には解析結果を示した。MCD (A 項) の大きさを、吸収強度を基準に表した A/D (D : 遷移モーメントの 2 乗) は、 Q_{00} 帯では ZnOEP の方が ZnTPP に比べ約 2 倍大きい。また Q_{01} 帯では同程度となる。

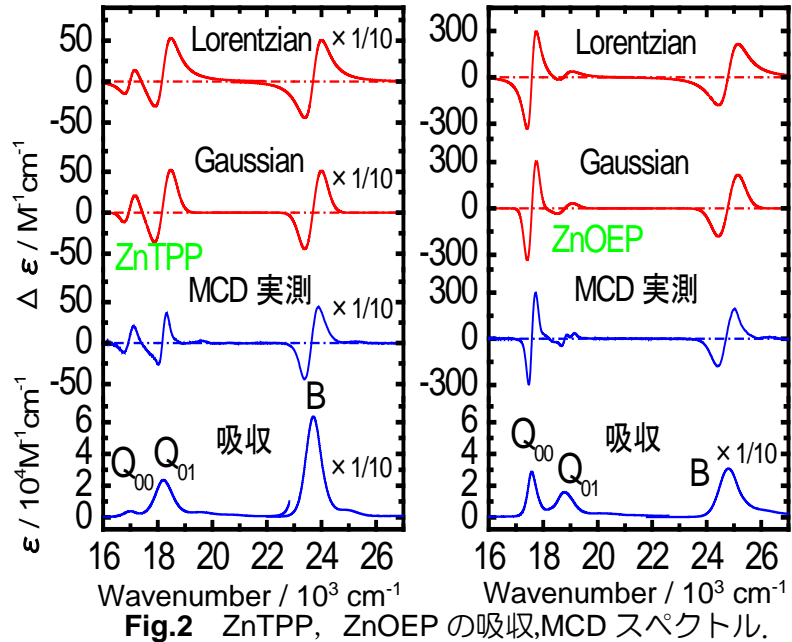


Table ZnTPP, ZnOEP の Faraday Parameters.

Gaussian	ZnTPP			ZnOEP		
	Q_{00}	Q_{01}	B	Q_{00}	Q_{01}	B
$\bar{\nu}_{\text{max}} / 10^3 \text{cm}^{-1}$	17.00	18.21	23.70	17.58	18.79	24.80
$\epsilon_{\text{max}} / 10^4 M^{-1} \text{cm}^{-1}$	0.361	2.357	63.47	2.874	1.556	30.78
$\bar{\Gamma} / 10^3 \text{cm}^{-1}$	0.474	0.697	0.720	0.388	0.658	0.843
$D / (ea_0)^2$	0.152	1.366	29.18	0.960	0.824	15.83
$A / \mu_B (ea_0)^2$	0.161	0.881	7.873	2.072	0.585	4.296
$B / \mu_B (ea_0)^2 / 10^3 \text{cm}^{-1}$	-0.247	-0.556	-1.843	0.554	0.052	-1.090
$A/D / \mu_B$	1.054	0.645	0.270	2.157	0.709	0.271

ZnTPP, ZnOEP の Q_{01} 帯はポルフィリンの呼吸振動 ($\sim 1200 \text{cm}^{-1}$) である。蛍光スペクトルから Stokes シフト (格子緩和エネルギー) を見積もり、これを呼吸振動数で割ったホアン・リー因子 S は、ZnTPP ($S = 0.1938$) の方が ZnOEP ($S = 0.08911$) に比べ約 2 倍大きく、 Q_{01} 帯の A/D が ZnTPP と ZnOEP とで同程度になることが説明できる。今後、他の金属ポルフィリンについても同様の解析を行い、 Q 帯領域 MCD のキャラクターの変化を明らかにし、その原因を理論的に解明していく予定である。