

バッファーガス冷却を用いたフタロシアニン類の高分解分光

(岡山大基礎研^A, 電通大レーザー^B, 理研^C, 富山大理^D, 神戸大分子フォト^E)

○中野雄^A, 平本綾美^A, 岩國加奈^B, 久間晋^C, 榎本勝成^D, 馬場正昭^E, 宮本祐樹^A

High resolution spectroscopy of Phthalocyanines using buffer gas cooling

(Okayama Univ^A, Univ. of Electro-Communications^B, RIKEN^C, Toyama Univ^D, MPRC^E)

Yu Nakano^A, Ayami Hiramoto^A, Kana Iwakuni^B, Susumu Kuma^C,

Katsunari Enomoto^D, Masaaki Baba^E, Yuki Miyamoto^A

Buffer gas cooling is a versatile method applicable to a wide range of molecules. Our research focuses on high-resolution spectroscopy of relatively large molecules using buffer gas cooling. This field has received limited attention until now. As an initial step, we successfully conducted electronic absorption spectroscopy of buffer gas-cooled free-base phthalocyanine (FBPc) and observed rotational structures [1]. Through a comparison of simulations and observed spectra, we concluded that FBPc was cooled to below 10K. In this presentation, we share our high-resolution spectroscopy of magnesium phthalocyanine (MgPc), zinc phthalocyanine (ZnPc), and aluminum chloride phthalocyanine (AlClPc). These molecules are metal phthalocyanines as they have a metal atom bonded to the center. The spectra of these molecules exhibit significantly different rotational structures, likely attributed to variations in molecular symmetry. We will delve into the spectral characteristics of these molecules in our discussion.

バッファーガス冷却は対象に低温のヘリウムなどの不活性ガスを衝突させることにより冷却する手法である。その単純な冷却原理から多様な原子・分子を冷却することが可能であり、また室温から極低温（～4 K）まで予備冷却なしで冷却できることから、汎用性が高く比較的簡便な冷却手法として注目されている。近年では分子のレーザー冷却などの予備冷却として広く用いられており、その重要性を増している。一方で、高分解能分子分光のための冷却手法としても再評価が進んでおり、これまで主に用いられてきた超音速ジェット法と相補的な手法として期待されている。

我々はこれまであまり注目されてこなかった比較的大型の分子の高分解能分光をバッファーガス冷却により行ってきた。最近、バッファーガス冷却されたフリーベースフタロシアニン分子 (FBPc) の電子遷移高分解能吸収分光を行い、スペクトルの測定に成功した。フタロシアニンの回転定数が小さい（～100 MHz）にもかかわらず、スペクトルには回転運動に由来する構造を確認することができた。シミュレーションとスペクトル構造を比較することによって、基底状態および励起状態の回転定数を見積り、このような大型分子の構造に関する情報が高分解能分光からも得られることを示した。また回転・並進ともに 10K 以下にまで冷却されていることがわかった。

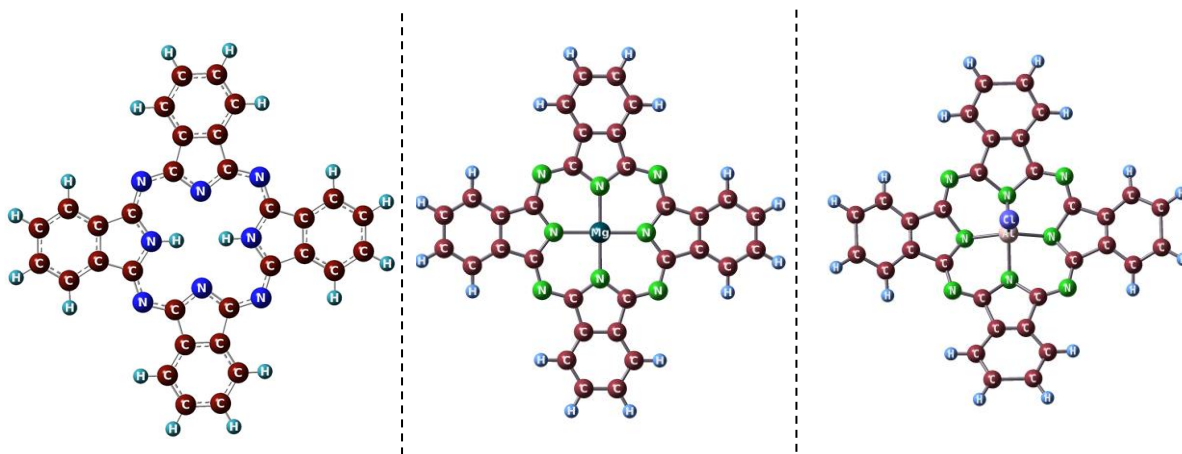
本講演ではフタロシアニンの中心部に金属原子が結合した金属フタロシアニンの電子遷移の高分解能分光の報告をする。具体的にはマグネシウムフタロシアニン (MgPc)、亜鉛フタロシアニン (ZnPc)、さらにフタロシアニクロロアルミニウム (AlClPc) の分光を行った。図 1 に示すように、これらの分子は FBPc と異なる対称性を持つ。FBPc は c 軸周りの 180 度回転で対称であるが、金属フタロシアニンは 90 度回転で対称である。さらに MgPc と ZnPc は同じ対称性をもつが、AlClPc は平面分子ではない可能性が高い。これらの分子がバッファーガス

冷却によって極低温まで冷やすことができるか、また対称性によってどのような変化がスペクトルに現れるか、という点が本研究の動機である。

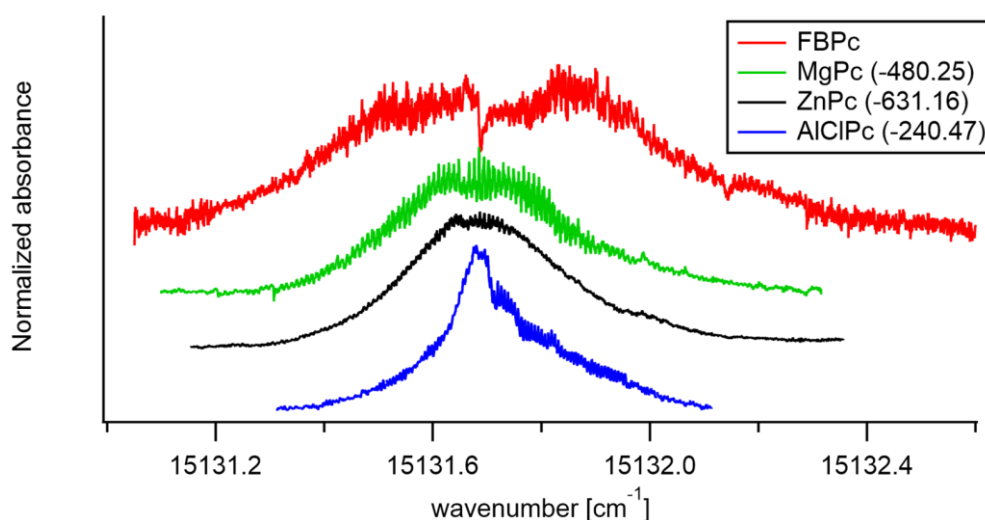
図2に測定されたFBPc, MgPc, ZnPc, AlClPcのスペクトルを示す。これまでに低分解能のスペクトルが報告されており[2]、今回測定されたスペクトルの中心波数と比較するとGHz程度の差が見られた。スペクトル幅がFBPcと同程度であることからこれらの分子も極低温まで冷えていることがわかる。すべての分子で回転構造と思われる振動パターンが観測され、さらにスペクトルの構造が分子によって大きく異なることがわかった。MgPc, ZnPcがよく似たスペクトルを示すことから、これらの違いに対称性が影響していると考えられる。とくに非平面と考えられるAlClPcのスペクトルは他のスペクトルと大きく異なっている。これらのスペクトルの解析は容易ではなく、まだ完全に理解できていないが、本講演ではスペクトルの詳細と解析の現状を報告する。

[1] Miyamoto, Y., Tobaru, R., Takahashi, Y. et al. *Commun Chem* **5**, 161 (2022).

[2] Fiona, P. et al. *JMS* **194**, 163 (1999).



〈図1〉 FBPc, MgPc, AlClPcの分子構造



〈図2〉 上からFBPc, MgPc, ZnPc, AlClPcの可視吸収スペクトルをFBPcの中央に揃えたもの