

高温分子 GaF の赤外分光

(城西大院理) ○堀合公威、野口 剛範、上原博通

【序】高温分子 GaF は、マイクロ波分光の詳細な報告¹⁾があるが、赤外分光は、我々²⁾によって測定された中程度(0.1cm^{-1})の分解能の測定が行われその解析結果が報告されただけであり、高分解能赤外分光の測定については報告例がない。

今回、高分解能フーリエ変換赤外分光器(Bruker IFS125HR)を用いて、高温分子 GaF、 $\Delta v=1$ の振動回転スペクトルの測定を種々の実験条件で測定を行なった。高温分子 GaF からの発光スペクトルは、炭酸ガスの ν_2 の P 枝側の吸収帯と重なっていたが、GaF の R 枝側の $657\text{cm}^{-1}\sim 620\text{cm}^{-1}$ の領域に S/N の良い発光スペクトルが観測された。しかし、P 枝側のスペクトルについては MCT 検出器の測定限界のため良好なスペクトルは得られなかった。現在 P 枝側のスペクトルについて He 冷却シリコンボロメータ検出器での測定を行っている。

得られたスペクトルは、ピーク位置を読み解析を行った。

【実験】

今回の測定で使用した高温試料セルは、セル中にアルミナボートを入れたアルミナ管を用いた。

GaF の合成は、 AlF_3 と金属 Ga を混合しアルミナボートに乗せて、アルミナ製高温試料セルに挿入し、真空排気後セル内の温度を 900°C に上げてセル内で合成した。

このときセル中にはバッファーガスとして Ar ガスを 10hPa 入れた。

測定に用いた分光器は、Bruker IFS125HR 分光器で、検出器は窒素冷却 MCT 検出器を用いた。

GaF の発光は、 650°C 位から見られた。

当初 GaF のスペクトルは、 GaF_3 と金属 Ga の反応で高温分子 GaF

を生成させ、そのスペクトルを観測することを試みたが、この反応からでは観測することはできなかった。その理由として、 GaF_3 が比較的蒸気圧が高く、セルの温度上昇とともに蒸発し、高温

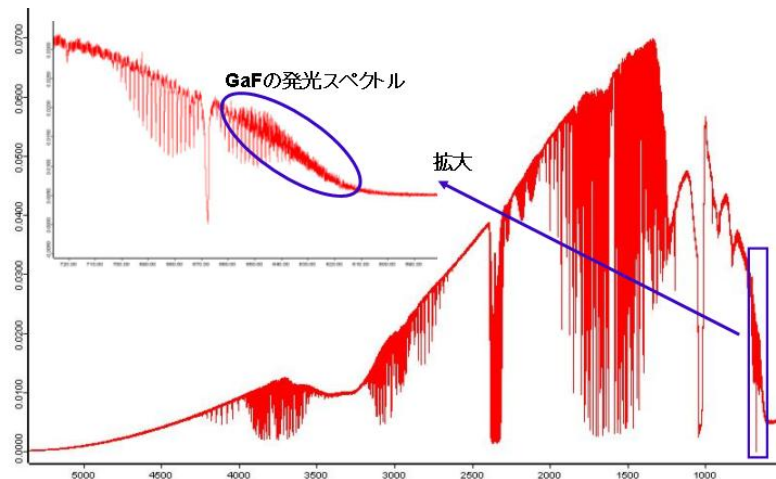
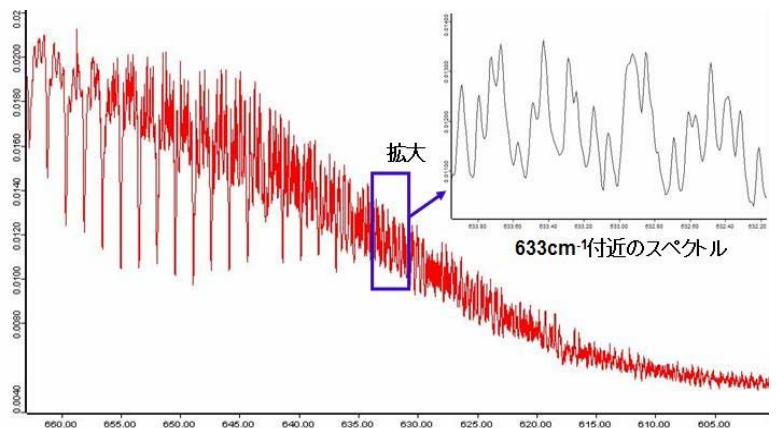


Fig.1. Bruker IFS125HR分光器で測定したGaFの発光スペクトル

Fig.2. GaFの発光スペクトルおよび 633cm^{-1} 付近の拡大

セル内の低温部でも高濃度の蒸気として存在し高温部からの発光を吸収したためである。

金属 Ga と AlF_3 の反応では、GaF よりも AlF_3 の蒸気圧が低く、セルの温度の上昇とともに GaF を安定して生成することができた。しかし、セルの温度の上昇とともに圧力の上昇が見られ、特に金属 Ga が AlF_3 に対して少ない場合顕著であった。

その理由として、GaF と GaF_3 が同時に生成するが、GaF に対して比較的低温で生成する GaF_3 が多く生成したことから、その GaF_3 の蒸気圧が高いためであった。金属 Ga を多くすることで、 GaF_3 の生成を少なく抑えることができることがわかった。

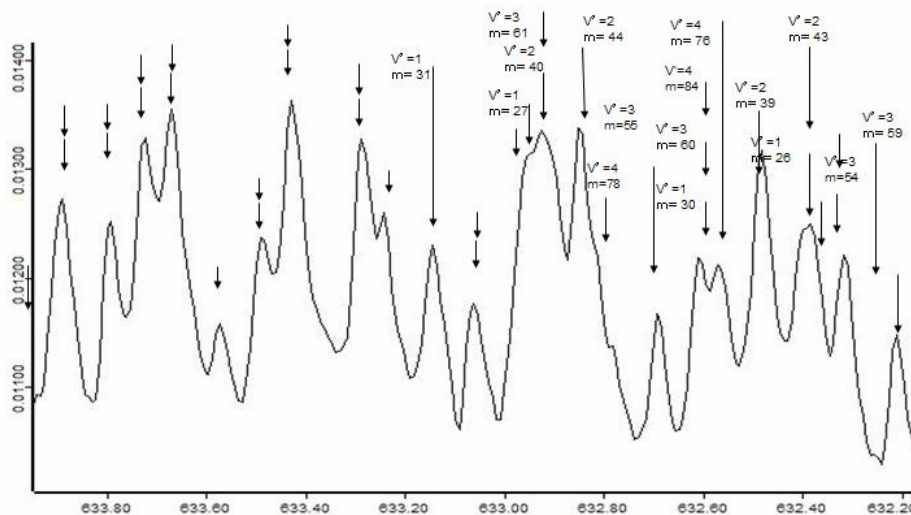


Fig.3. 633cm^{-1} 付近の GaF の発光スペクトルおよびその帰属

今回測定した全領域のスペクトルを Fig.1 に示した。図からわかる様に MCT 検出器の検出限界が 630cm^{-1} であり、それ以下の波数領域では良好なスペクトルは得られなかった。従って現在まで帰属できた P 枝のスペクトルはわずかであった。また、R 枝側も分光器とセルの間に存在する炭酸ガスの ν_2 バンドの P 枝側の吸収が在る領域では (Fig.2)、発光スペクトルは観測できなかった。

【結果】

Fig.3 に 633cm^{-1} 付近のスペクトルの図とその帰属を示した。Ga の同位体は、 ^{69}Ga と ^{71}Ga があり、その存在比は約 6:4 の割合である。これらのスペクトルの帰属には、参考文献²⁾の Dunham 係数を用いて計算し帰属を行った。現在までに帰属できたスペクトル $\Delta v = 1-0 \sim \Delta v = 5-4$ バンドまでの、755 本であり、更に残りのスペクトルについて帰属作業を行っている。

それらのスペクトルの解析結果については、当日報告する。

GaF スペクトルの帰属本数

$v' - v''$	^{69}GaF			^{71}GaF		
	N	Pmax	Rmax	N	Pmax	Rmax
1 - 0	100	16	100	97	10	100
2 - 1	96	8	96	80	---	90
3 - 2	88	---	96	74	---	74
4 - 3	70	---	90	50	---	50
5 - 4	60	---	80	40	---	40

参考文献

- 1) J.Hoefl, K.P.R.Nair, *Chem.Phys.letters.* **251** (1993)371-374.
- 2) H.Uehara, K.horiai, *Chem.Phys.letters.* **178** (1991)553-557.