GeO₂ 上の GeO₂(g) 分圧の質量分析的測定 と Ge₃O₃(g) の分子構造に関する一考察†

Mass Spectrometric Measurements of GeO₂(g) over GeO₂ and
Some Discussion on Molecular Structure of Ge₃O₃(g)

笹本 忠**・小林 迪夫***・佐多 敏之*
Tadashi Sasamoto, Michio Kobayashi, and Toshiyuki Sata

(昭和56年3月11日受理)

The vapor species of GeO, GeO₂, Ge₂O₃, and Ge₃O₃ over germanium dioxide were observed by means of the Knudsen effusion mass spectrometric method. Among them the dioxide vapor, GeO₂(g), was first detected and its partial pressure over the temperature range of 1180 to 1370°C was measured and expressed by the equation;

$$\log \{p(\text{GeO}_2, g)/\text{atm}\} = 6.05 - (1.88 \times 10^4/T)$$

The 3-membered Ge-ring structure of Ge₃O₃(g) was proposed to be more possible than the alternate 6-membered structure judging from the fact that the fragment ions of Ge₃⁺ and Ge₃O⁺ were detected and that the approximate molecular orbital calculation revealed the intrinsic stability of Ge₃⁺ ion.

1. 緒 言

4 族元素 (M) の二酸化物の分解蒸発に関し、次の
2つの反応形式が知られている。

ここで c は凝縮相であることを表わす。反応形式 (1) に関しては M=Si, Ge, Sn が、反応形式 (2) に関しては M=C, Si がすでに報告されている。¹⁻⁴⁾ (1) 式に

†本論文の一部は "10th Materials Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, held at the National Bureau of Standards, Maryland, U. S. A., Sep. 18-22, 1978" において発表された。

*東京工業大学・工業材料研究所 (横浜市緑区長津田4259)
Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuta, Midori, Yokohama 227, Japan)

**現在、東京工業高等専門学校 (八王子市棚田町1220-2)
Now in Tokyo National Technical College (1220-2 Kunugida, Hachioji, Tokyo 193, Japan)

***現在、長岡技術科学大学・材料開発工学科 (新潟県長岡市上富岡町字長峰1603-1)
Now in Department of Materials Science and Technology, The Technological University of Nagaoka (1603-1 Nagaoka, Niigata 949-54, Japan)

よる $(\text{MO})_n(\text{g})$ の生成量は酸素分圧に依存するが、(2) 式による $\text{MO}_2(\text{g})$ の生成量は酸素分圧に無関係なので、酸素分圧により蒸気組成が異なる。一般に低酸素分圧側では(1)式に基づく一酸化物蒸気が主であり、酸素分圧が増すにしたがって(2)式に基づく二酸化物蒸気が重要となる。

本研究の主な目的は、 $\text{GeO}_2(\ell)$ 上の主蒸気種である $\text{GeO}(\text{g})$ 以外の蒸気種、すなわち三量体蒸気 $\text{Ge}_3\text{O}_3(\text{g})$ と、まだ報告がなされていない二酸化物蒸気 $\text{GeO}_2(\text{g})$ について質量分析的研究を行ない、前者についてはその蒸気分子構造に関し分子軌道論的な検討を行ない、後者についてはその検出と蒸気圧の決定を行なうことにある。

2. 実験方法

99.9%純度の六方晶酸化ゲルマニウム (hex. GeO_2) 粉末を試料として用いた。蒸気の検出は日本電子製二重収束型質量分析計 (JMS-01BK) で行なった。装置の仕様は渡辺ら^{5,6)} によりすでに詳細に報告されているので省略し、ここではクローセンセル部のみを Fig. 1 に示した。セルの材質は Pt-10% Rh 合金で、セルのオリフィス径を 0.3mm ϕ とした。約 200mg の試料をセル内に量りとった後、セル上部を Pt-10% Rh 箔 (厚さ 0.3mm) でふたをした。このふたの縁は、蒸気漏れを防ぐためにスポットウェルダを用いて融着した。セル温度は W $\cdot$ 5% Re/W $\cdot$ 26% Re 熱電対で測定した。この熱電対の温度較正は上記の Pt-Rh セルの代わりにカーボン製セルを用いて、そのときの熱電対

Fig. 1. Knudsen cell.

の示す温度と較正済の標準光高温計 (Leeds & Northrup Co., Cat. No. 8632-C) で測定されたカーボンセルの温度との比較により行なった。

中性蒸気のイオン化のための電子衝撃電圧は、イオンの出現電圧の測定時以外 25 V 一定とした。 GeO と GeO_2 蒸気のイオン化断面積は、加算則にしたがうと仮定し、Mann⁷⁾ の単原子にたいするイオン化断面積値を用いて求めた。 Ge_3O_3 三量体蒸気にたいしては文献値²⁾ を引用した。すなわち、 $\sigma(\text{GeO})=6.98$, $\sigma(\text{GeO}_2)=8.25$, $\sigma(\text{Ge}_3\text{O}_3)/\sigma(\text{GeO})=1.6$ および $\sigma(\text{Ge}_3\text{O}_3)/\sigma(\text{GeO})=2.1$ とした。また、二次電子増倍管の感度係数はイオンの種類によらず一定と仮定した。

3. 結果と考察

3.1. 蒸気種の同定

上記の装置を用い、ビーム・シャッターの開閉により識別・検出された $\text{GeO}_2(\ell)$ 上のイオン種は、低マス側から記すと、 Ge^+ , GeO^+ , GeO_2^+ , Ge_2O^+ , Ge_2O_2^+ , Ge_3^+ , Ge_3O^+ , Ge_3O_3^+ であった。Fig. 2 に、43 eV の衝撃電圧を用いて得られたマスペクトルの 1 例を示した。これらのイオンのうち、 GeO_2^+ , Ge_2O^+ , Ge_2O_2^+ , Ge_3O_3^+ は Drowart ら²⁾ や Shchukarev ら³⁾ によりすでに報告されているが、 Ge_3^+ と Ge_3O^+ は本研究において初めて観測されたものである。Shchukarev らは Ge_3O_3^+ のイオン強度の約 0.5% の Ge_3O_2^+ と GeO_2^+ イオンの存在を報告しているが、本研究では Ge_3O_2^+ は Fig. 2 にも示すように全く検出されなかった。

つぎに出現電圧 (AP) を直線外挿法 (Linear Extrapolation Method) に基づき測定した。Fig. 3 にイ

Fig. 2. Mass spectrum obtained by electron impact of 43 eV in the system of liquid GeO_2 at 1380°C. Ge^+ and GeO^+ ions were not shown in this figure.

GeO₂ 上の GeO₂(g) 分圧の質量分析的測定と Ge₃O₃(g) の分子構造に関する一考察

Fig. 3. Ionization efficiency curve for Ge-bearing vapors.

オン化効率曲線の1例を示した。H₂O⁺のAP値(12.6 eV)をエネルギー基準にして得られたAPは、Ge⁺=16.4, GeO⁺=13.6, GeO₂⁺=13.4, Ge₂O₂⁺=15.8, Ge₃O₃⁺=12.4eVであった。Ge₂O⁺, Ge₃⁺, Ge₃O⁺についてはイオン強度が不十分で、はっきりしたAPは得られなかった。Ge⁺とGeO⁺のAPは、双方ともDrowartら²⁾の報告値よりも数eV高かったが、相対的な関係はよく一致していた。以上のAP測定から、まずGe⁺がGeOから生じたフラグメントイオンであることが分かる。すなわち、Ge(g)のイオン化電圧は8.13 eV³⁾であること、およびFig. 3におけるAPの大小関係とイオン化効率曲線の相似とから明らかである。つまりAP(Ge⁺)とAP(GeO⁺)との差2.8 eVはGeO→Ge+Oの解離エネルギーにおおよそ相当する。

GeO₂⁺は分子イオン(いわゆる親イオン)と推定される。その根拠は、もしもGeO₂⁺がフラグメントイオンであるとするならば、そのAP値は分子イオンとして最も可能性のあるGe₂O₂⁺のAP値よりも大きいはずですが、前述の実測値は逆に2.4eVも小さいからである。Ge₃O₃⁺も、四量体イオンが殆んど検出されなかったことから分子イオンと考えられる。その他のイオン種、Ge₂O₂⁺, Ge₂O⁺, Ge₃⁺, Ge₃O⁺については、本研究で得られたデータだけでは分子イオンかフラグメントイオンか判定できないが、Drowartら²⁾のGeO₂⁺(c)上の(GeO)_n(g)に関する研究およびSiO₂, SnO₂, PbO等の4族酸化物の蒸発挙動に関する報告^{4,9)}からイオン化過程を次のように推定した。

すなわち、Ge₂O⁺およびGe₃O₃⁺が分子イオンであり、Ge₂O⁺, Ge₃O⁺, Ge₃⁺等は対応する分子イオンから酸素原子が何個かとれてできたフラグメントイオンと推定した。フラグメント過程においてGe原子がとれずに酸素原子のみがとれることは、アルカリハライド蒸気のフラグメンテーションにおいてハロゲン原子のみが脱離するのと類似している。

3.2. GeO₂(g)の蒸気圧測定

まずはじめに液体ゲルマニアGeO₂(ℓ)上の各種蒸気

Table I. Ion Intensities Observed at 1523 and 1563 K

Run	T/K	Ionization voltage: 25 eV			
		$I(^{74}\text{Ge}^+ + ^{90}\text{GeO}^+)$	$I(^{106}\text{GeO}_2^+)$	$I(^{160}\text{Ge}_2\text{O}_2^+ + ^{176}\text{Ge}_2\text{O}_2^+)$	$I(^{266}\text{Ge}_3\text{O}_3^+)^{a)}$
1	1523	2.75×10^{-10}	4.40×10^{-13}	2.33×10^{-12}	6.72×10^{-13}
2	1563	1.50×10^{-10}	2.86×10^{-13}	8.36×10^{-13}	4.20×10^{-13}

a) Fragment ions Ge₃⁺ and Ge₃O⁺ were little detected by electron impact of 25 eV.

Table II. Relative Vapor Pressures of Ge-bearing Species to $p(\text{GeO})$ Equal to Unity

Run	T/K	$p(\text{GeO})$	$p(\text{GeO}_2)$	$p(\text{Ge}_2\text{O}_2)$	$p(\text{Ge}_3\text{O}_3)$
1	1523	1.00	1.35×10^{-3}	8.59×10^{-3}	2.17×10^{-3}
2	1563	1.00	1.61×10^{-3}	5.65×10^{-3}	2.49×10^{-3}

種の相対蒸気圧の測定を行なった。Table Iに、1523および1563 Kにおいて25 eVの電子衝撃電圧を用いて測定された各種イオン種のイオン強度を示した。このイオン強度値と前述のイオン化断面積値を用い、次式より、

$$\frac{p(x)}{p(\text{GeO})} = \frac{\sigma(\text{GeO})}{\sigma(x)} \cdot \frac{r(^{90}\text{GeO})}{r(^{1x})} \cdot \frac{I(^{1x})^+}{I(^{90}\text{GeO}^+ + ^{74}\text{Ge}^+)} \quad (5)$$

GeO(g) の蒸気圧、 $p(\text{GeO})$ 、にたいするGeを含む各種蒸気種の蒸気圧 $p(x)$ との比を求めた。Table IIにその結果を示した。 $p(\text{GeO}_2)$ 、 $p(\text{Ge}_2\text{O}_3)$ 、 $p(\text{Ge}_3\text{O}_5)$ は $p(\text{GeO})$ の1/1000程度であった。なお、(5)式において、 r は同位体存在比であり、また $I(^{90}\text{GeO}^+ + ^{74}\text{Ge}^+)$ は $I(\text{GeO})$ に対応するイオン強度を意味し、 GeO^+ のほかは GeO(g) からのフラグメントイオンである Ge^+ を加算してある。

次に $\text{GeO}_2(\text{c})$ 上の GeO(g) 分圧を重量減少測定法により求めた。セルおよび加熱炉は質量分析用のものをそのまま利用し、試料を含むセルの一定時間加熱後の重量減少から蒸発速度を求め、さらに蒸気種はすべて GeO(g) であるとの仮定のもとに蒸気圧に換算した。ここで測定上留意すべき点は、4族bの酸化物、例えば SiO_2 、 GeO_2 の蒸発係数は 10^{-2} オーダーとかなり小さく、¹⁰⁻¹²⁾このような場合にはクヌーセンセル内の平衡を成立させるためには試料表面積にたいしてオリフィスの面積を十分に小さくしなければならないことである。Whitman¹³⁾やMotzfeldt¹⁴⁾によれば、あるクヌーセンセルを用いて測定された見掛け蒸気圧(p_k)は真の平衡蒸気圧(p_{eq})と次の関係にある。

$$p_{eq} = p_k \left[1 + \frac{K_c A}{A_s} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W'} + 2 \right) \right] \quad (6)$$

ここで、 K_c と A はそれぞれオリフィスのクラウジング係数および断面積、 A_s は試料表面積(≒セル底面積)、 α は試料の蒸発係数、 W' はセル自身のクラウジング係数である。本実験で用いた標準的なセルの寸法は、オリフィスが直径0.3mmφ×長さ0.3mmであり、セル本体が内径10mmφ×内高12.5mmであるので、これに対応して $K_c=0.51^{15)}$ 、 $W'=0.46$ 、 $A/A_s=9.0 \times 10^{-4}$ である。これらの値を、 $\alpha_{\text{GeO}_2}=0.064^{12)}$ とともに(6)式に代入すれば、

$$p_{eq} = 1.0073 p_k \quad (7)$$

を得、計算上は十分に平衡条件を満足している。さらに実験的にこのことを確認するために、オリフィス径を0.21、0.30および0.39mmφと変えて1453 Kでの $p(\text{GeO, g})$ の測定を行なった。その結果、オリフィス径0.12mmφの場合には、 1.34×10^{-4} 、 1.11×10^{-4} atm、0.30mmφにたいして 1.20×10^{-4} atm、そして0.39mmφにたいして 1.25×10^{-4} 、 1.05×10^{-4} atmとほぼ一定な値が得られ、 α が小さいがために生ずるとされる大きな変動は認められなかった。そこで以下の測定においては測定感度を考慮して、オリフィス径として0.3mmφを採用した。

Fig. 4に、オリフィス径0.3mmφのセルを用いて得られた六方晶(hex.)、ガラス状(gl.)および液体 GeO_2 上の $p(\text{GeO})$ の測定結果を示した。ここで興味あることはhex. GeO_2 上での $p(\text{GeO})$ とgl. GeO_2 上でのそれとが融点附近ではほぼ一致することである。図中にはクヌーセン重量減少測定法によって測定された

Fig. 4. Temperature dependence of vapor pressures of GeO(g) and $\text{GeO}_2(\text{g})$ over solid and liquid GeO_2 .

Davydov ら¹⁶⁾ による *hex.* および *tetra.* GeO₂(s) 上の $p(\text{GeO})$ ならびに島崎ら¹⁷⁾ による *hex.* GeO 上の $p(\text{GeO})$ も示してある。なお、Davydov らおよび島崎らの結果には蒸気種の仮定に問題があり、この点に関し Drowart ら²⁾ により再計算された $p(\text{GeO})$ を Fig. 4 には示してある。

さて、二酸化ゲルマニウム蒸気の蒸気圧 $p(\text{GeO}_2)$ はその対応するイオン強度 $I(^{106}\text{GeO}_2^+)$ と次の関係にある。

$$p(\text{GeO}_2) = k \cdot I(^{106}\text{GeO}_2^+) \cdot T \quad (8)$$

ここで k は定数である。Fig. 5 に質量分析計によって測定された $I(^{106}\text{GeO}_2^+)$ の温度依存性を示した。これを表式化すると、

Fig. 5. Temperature dependence of I^+T (proportional to partial pressure) for Ge^+ , GeO^+ , and $^{106}\text{GeO}_2^+$.

$$\log [I(^{106}\text{GeO}_2^+) T] = \log k' - (1.88 \times 10^4 / T) \quad (9)$$

となる。ここで、 k' は定数を示す。(8) 式と (9) 式よ

り $p(\text{GeO}_2)$ に関する次式が得られる。

$$\log [p(\text{GeO}_2)] = \log k k' - (1.88 \times 10^4 / T) \quad (10)$$

(10) 式の定数項 $\log k k'$ の値を次のようにして求めた。まず (5) 式において $x = \text{GeO}_2$ として $p(\text{GeO}, 1453 \text{ K}) = 1.20 \times 10^{-4} \text{ atm}$, $\gamma(^{106}\text{GeO}_2) = 0.365$, $\sigma(\text{GeO})/\sigma(\text{GeO}_2) = 0.846$ および実測値 $I(^{106}\text{GeO}_2^+)/I(^{90}\text{GeO}^+ + ^{74}\text{Ge}^+) = 1.27 \times 10^{-3}$ を代入して $p(\text{GeO}_2, 1453 \text{ K}) = 1.29 \times 10^{-7} \text{ atm}$ を得、次に、この値と $T = 1453 \text{ K}$ とを (10) 式に代入して、 $\log k k' = 6.05$ を得た。したがって (10) 式は、

$$\log [p(\text{GeO}_2)/\text{atm}] = 6.05 - (1.88 \times 10^4 / T) \quad (11)$$

となる。これを Fig. 4 に実線で示した。

Fig. 6. Calculated vapor pressures of $\text{GeO}(\text{g})$ and $\text{GeO}_2(\text{g})$ over $\text{GeO}_2(\text{c})$, and $\text{SiO}(\text{g})$ and $\text{SiO}_2(\text{g})$ over $\text{SiO}_2(\text{s})$ under oxidized atmosphere ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$).

なお、(11)式で表わされた $p(\text{GeO}_2)$ は、次のようなフラグメンテーションの可能性を無視していることと、

$\text{GeO}_2(\text{g})$ のイオン化断面積の不確かさに今後検討すべき問題点を持つために暫定的な値である。

Fig. 6は大気圧 ($P_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$) 下での $\text{GeO}(\text{g})$ と $\text{GeO}_2(\text{g})$ の推定平衡蒸気圧を示したものである。この推定には、Fig. 4の $p(\text{GeO})$ と $p(\text{GeO}_2)$ を用いて求めた反応式 (1) と (2) の平衡定数を使用した。この図から、大気圧下において、シリカ上の分解蒸気種に関し真空中とは逆転し $p(\text{SiO}_2, \text{g}) > p(\text{SiO}, \text{g})$ であるのに反し、ゲルマニア上では依然として $p(\text{GeO}, \text{g}) > p(\text{GeO}_2, \text{g})$ であることが分かる。

ここで4族酸化物のコングルエント蒸発における一酸化物蒸気と二酸化蒸気のそれとの比、 $\text{MO}_2(\text{g})/\text{MO}(\text{g})$ を求めると、 $\text{CO}_2(\text{g})/\text{CO}(\text{g}) \gg 1$ 、 $\text{SiO}_2(\text{g})/\text{SiO}(\text{g}) \simeq 10^{-2}$ (Ref. 1)、 $\text{GeO}_2(\text{g})/\text{GeO}(\text{g}) \simeq 10^{-3}$ 、 $\text{SnO}_2(\text{g})/\text{SnO}(\text{g}) < 10^{-4}$ (Ref. 4) という順に、すなわち M の原子番号の増加とともに減少するという規則性が見出され、興味深い。

3.3. Ge_3O_3 の分子構造

三量体蒸気 (Ge_3O_3) の分子構造については Ogden らの研究^{18,19)} がすでにある。彼らは matrix isolation 法で凍結した高温蒸気について IR とラマン分光を行ない、得られたスペクトルが Ge と O との交互6員環平面構造に基づく分子振動に帰属できることから、 $\text{Ge}_3\text{O}_3(\text{g})$ を6員環構造と決定した。しかし、この構造以外にも Ge-3員環構造の可能性が本研究のマスマススペクトルから考えられたので、この点に関し分子軌道法による検討を試みた。

前述のように本研究において Ge_3^+ と Ge_3O^+ イオンがはじめて観測された。これらのイオンは Ge_3O_3 からのフラグメントイオンと考えられたが、その際に酸素原子のみがフラグメンテーションによって追出されることが注目される。 Ge_3^+ フラグメントイオンの生成機構を考えた場合に、交互6員環構造の Ge_3O_3 分子から酸素原子がとれながら再配列して Ge_3^+ になったのか、あるいは Ge-3員環骨格構造の Ge_3O_3 分子から酸素原子が脱離して直接的に Ge_3^+ になったのか、現段階で

は断定できないが、 Ge_3^+ のイオン度強が Ge_3O_3^+ のその約 1/5 とかなり大きいことから (Fig. 2 参照) とにかく Ge_3^+ イオンはかなり安定であると考えられる。

この Ge_3^+ の安定性は Fig. 7 の共鳴 I-b によってうまく説明できる。I-a に示すシクロプロペノンのよく知られた共鳴の類推から Ge_3O_3 の共鳴式として I-b を考えることができる。構造式中に記入された数字は結合エネルギー (kJ/mol) を示している。 $=\text{Ge}=\text{O}$ の結合エネルギーは $\text{GeO}(\text{g})$ の解離エネルギー²⁾ と等しいと置いたものであり、 $=\text{Ge}-\text{O}$ の結合エネルギー、 $E(\text{Ge}-\text{O})$ は $\text{C}-\text{O}$ および $\text{C}=\text{O}$ の結合エネルギー²⁰⁾ を用いて下式より推定した。

$$E(\text{Ge}-\text{O}) = E(\text{Ge}=\text{O}) \times \frac{E(\text{C}-\text{C})}{E(\text{C}=\text{O})} \quad (13)$$

同様に $\text{Ge}=\text{Ge}$ の結合エネルギーを $\text{C}-\text{C}$ 、²⁰⁾ $\text{C}=\text{C}$ 、²⁰⁾ $\text{Ge}-\text{Ge}$ ²¹⁾ の結合エネルギーを用いて次式より推定した。

$$E(\text{Ge}=\text{Ge}) = E(\text{Ge}-\text{Ge}) \times \frac{E(\text{C}=\text{C})}{E(\text{C}-\text{C})} \quad (14)$$

I-b における 3 の3員環は 2π 電子系を形成し、Hückel 則に従う芳香族性によって安定化している。構造 3 からの3つの酸素原子の離脱はフラグメントイオンを与えるであろう。構造 2 から2つの酸素原子が離脱して Ge_3O^+ となることは、 $\text{Ge}-\text{O}$ の結合エネルギー

Fig. 7.

ギーが Ge=O のその約半分であることを考えれば起こりそうである。結局、1, 2, 3 からそれぞれ Ge₃O₃⁺, Ge₃O⁺, Ge₃⁺ が生成すると考えられる。ただここで共鳴の概念は全体として意味があるものであり、個々の共鳴をとり出してそこからのフラグメントを議論してよいものか問題が残る。しかしながら、Ge₃O₃ の安定性が Ge-3 員環の安定性に由来するならば、このことを反映したフラグメンテーション機構を考える上での 1 つの手段として上述のような共鳴構造を利用することは許されよう。

一方、Fig. 7 の II に示すホモ芳香族性の場合について考えてみると、これはいす型 6 員環における Ge 原子上の *p*-電子軌道のホモ共役によってもたらされるものであるが、次の 2 つの理由から適当でない。第 1 に全エネルギーは、拡張された Hückel 法 (EH 法)²²⁾ と MINDO/3 法²³⁾ を用いて平面構造から非平面いす型構造へと配置を変化させて計算した結果では、安定化の方向に向っていない。すなわちいす型配置におけるホモ芳香族性は無視できるほど小さいと見積られる。第 2 に、構造 1 の全エネルギーは 6 員環構造のそれよりも約 760 kJ/mol も小さいことが EH 法で計算された。なお、以上の分子軌道法の計算は、Ge に関するパラメータがまだ報告されていないので、便法として Ge と価電子的に等価な炭素原子に関するパラメータを用いて行っている。

現在までのところ、=Ge=O 基に対応する分光学的スペクトルは Ge₃O₃ に関してまだ報告されていないが、上述のような事実と簡単な分子軌道論の計算から Fig. 7 の I-b に示すような Ge-3 員環構造をもつ Ge₃O₃ 三量体分子の存在は十分に可能であると決論できる。

4. 総 括

二重収束型高温質量分析計を用いて GeO₂ 融液上の二酸化物蒸気 (GeO₂) の蒸気圧を 1180~1370°C の温度域で測定し、暫定的に次式を得た。

$$\log [p(\text{GeO}_2, \text{g})/\text{atm}] = 6.05 - (1.88 \times 10^4/T)$$

また三量体蒸気 (Ge₃O₃) のフラグメントイオン中に Ge₃⁺ および Ge₃O⁺ イオンが見出されたことから、Ge₃O₃ の可能な分子構造の 1 つとして Ge-3 員環構造を予想し、分子軌道法に基づく分子の安定性に関する近似計算を行ない、この予想を支持する結果を得た。

文 献

- 1) R. F. Porter, W. A. Chupka, and M. G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **23**, 216 (1955).
- 2) J. Drowart, F. Degreve, G. Verhaegen, and R. Colin, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1072 (1965).
- 3) C. A. Shchukarev and G. A. Semenov, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **120**, 1059 (1958).
- 4) R. Colin, J. Drowart, and G. Verhaegen, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1364 (1965).
- 5) 渡辺・内藤・青山, 工化誌, **67**, 1778 (1964).
- 6) E. Watanabe and M. Naito, In "Recent Development in Mass Spectroscopy," K. Ogata and T. Hayakawa, eds., University of Tokyo Press, Tokyo, 1970, p. 249.
- 7) J. B. Mann, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1645 (1967).
- 8) Moore, *Nat. Bur. Stand.*, Circ. No. 467 (1949).
- 9) J. Drowart, R. Colin, and G. Exsteen, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1367 (1965).
- 10) S. Nagai, K. Niwa, M. Shinmei, and T. Yokokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 1628 (1973).
- 11) L. P. Firsova and An. N. Nesmeyanov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **34**, 1279 (1960).
- 12) V. L. Stolyarova, A. G. Ambrok, E. N. Nikolaev, and G. A. Semenov, *Fizika i Khimiya Stekla*, **3**, 635 (1977).
- 13) C. J. Whitman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 161 (1952).
- 14) K. Motzfeldt, *J. Phys. Chem.*, **59**, 139 (1955).
- 15) E. D. Cater, In "Physicochemical Measurements in Metals Research," Part 1, R. A. Rapp, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 40.
- 16) Davydov, *Zhur. Neorg. Khim.*, **2**, 1460 (1957).
- 17) E. Shimazaki, N. Matsumoto, and K. Niwa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 969 (1957).
- 18) J. S. Ogden and M. J. Ricks, *J. Chem. Phys.*, **52**, 352 (1970).
- 19) J. S. Ogden, *Spectrochimica Acta*, **33A**, 1059 (1977).
- 20) 日本化学会編, 化学便覧(基礎編 II), 丸善(1975), p. 975.
- 21) F. A. Cotton, and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1966.
- 22) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann and W. N. Lipscomb, *ibid.*, **36**, 2179 (1962); **36**, 3489 (1962); *ibid.*, **37**, 2872 (1962).
- 23) R. C. Bingham, M. J. S. Dear, and D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).

Keywords

Mass spectrometry
Vapor pressure of GeO₂ gas
Molecular structure of Ge₃O₃