シリカガラス中の格子間 Cl₂ および CICIO 分子の 発光およびラマン分光法による検出

Luminescence and Raman detection of interstitial Cl₂ and ClClO molecules in silica glasses Latvia 大¹、首都大²、東工大³ Linards Skuja¹、⁰梶原 浩一²、 Krisjanis Smits¹、Andrejs Silins¹、細野 秀雄³ Univ. Latvia¹, TMU², TITech³ Linards Skuja¹, ⁰Koichi Kajihara², Krisjanis Smits¹, Andrejs Silins¹, Hideo Hosono³ E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 塩素は気相法によって合成されたシリカガラスの主要な不純物であり、一般的な原料である SiCl₄ や、SOCl₂ などの SiOH 除去用の塩素系脱水剤から取り込まれる。シリカガラス中の塩素の 大部分は SiCl 基として存在するが、一部は Cl₂ や HCl などの格子間分子にも変化する。しかし、こ れらの高感度検出は一般に難しい。本発表では、格子間 Cl₂ の近赤外発光 ($\lambda \simeq 800$ nm、 $hv \simeq 1.5$ eV) とこれを利用した高感度検出法の開発、および格子間 ClClO 分子の発見 [1] について報告する。

実験 SiCl₄の酸素プラズマ酸化によって合成されたシリ カガラス (S0: Cl₂ ~5.4×10¹⁶ cm⁻³, O₂ ~2.8×10¹⁷ cm⁻³, S1: $Cl_2 \sim 6.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $O_2 \sim 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)と、同様に 作製され、室温で F₂ レーザー (λ=157 nm、~116 J cm⁻²) 照射されたシリカガラス (S2: Cl₂~7.9×10¹⁷ cm⁻³, O₂ ~4.3×10¹⁷ cm⁻³)を試料として用い、発光測定を行った。 結果と考察 Fig. 1 に S1 の Cl₂ の発光スペクトル (3.31 eV レーザー励起)の温度依存性を示す。~110K 以下でピーク間隔~60 meVの振電構造が明瞭に観察さ れた。発光強度に経時変化はみられず、Cl-Cl 結合の 光解離はガラス網目の cage effect によって抑制されて いることが示唆される。Fig. 1 で用いた試料は Cl2 濃 度~10¹⁷ cm⁻³、厚さ5 mm であるが、光路長の長い光 ファイバー状の試料では~8×10¹⁵ cm⁻³の Cl₂ が測定で きた [2]。検出下限濃度は、測定条件を最適化すればさ らに数桁低減できると期待される。

Fig. 2 に S0 と S2 のラマンスペクトルと両者の 差分を示す。Cl₂ および O₂ の伸縮振動がそれぞれ ~546.2 cm⁻¹、~1549.6 cm⁻¹に観察された。953.5 cm⁻¹ のピークは CICIO に帰属される。この分子は、F₂ レー ザー照射によって O₂ が光解離し、生じた酸素原子 O⁰ が Cl₂ に付加して形成されたと考えられる。一方、CICIO の異性体である CIOCI(Cl₂O) 分子に特徴的な 640 cm⁻¹ のピークは観察されなかった。



Fig. 1: Photoluminescence spectra of sample S1 measured under excitation at 3.31 eV between 13 and 160K. Inset shows the temperature dependence of intensity, integrated over the 1.2-1.8 eV region. Numbering of subbands indicates the ground state vibrational level quantum numbers *v* of Cl₂.



Fig. 2: Raman spectra of samples S0 and S1 (bottom), and their magnified difference spectrum (top). Peaks marked by asterisks may be subtraction-induced artifacts.

[1] L. Skuja, K. Kajihara, K. Smits, A. Silins, and H. Hosono, J. Phys. Chem. C 121, 5261 (2017).

^[2] L. Skuja, K. Kajihara, K. Smits, K. Alps, A. Silins, and J. Teteris, Proc. Est. Acad. Sci 66, 455 (2017).