低エネルギーイオン照射による極低温吸着メタンからの C_nH_x ($n \geq 2$) 分子生成[†]

成田あゆみ^{1,2}・馬場祐治²・関口哲弘²・下山 巖²

本田充紀²・平尾法恵²・矢板 毅^{1,2}

¹茨城大学大学院理工学研究科 ☎ 310-8512 茨城県水戸市文京 2-1-1

²日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 ☎ 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

(2008 年 3 月 6 日受付 ; 2008 年 6 月 6 日掲載決定)

Formation of C_nH_x ($n \geq 2$) Molecules from Adsorbed Methane by Low-energy Ion Irradiation

Ayumi NARITA^{1,2}, Yuji BABA², Tetsuhiro SEKIGUCHI², Iwao SHIMOYAMA²,
Mitsunori HONDA², Norie HIRAO² and Tsuyoshi YAITA^{1,2}

¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, 2-1-1 Bunkyo, Mito, Ibaraki 310-8512

²Japan Atomic Energy Agency, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

(Received March 6, 2008 ; Accepted June 6, 2008)

We have investigated the formation of molecular ions and neutral molecules from adsorbed CH_4 , CD_4 and N_2 following 1 keV He^+ ion irradiation. The thickness of the adsorbed layer was precisely controlled. For mono-layered methane, only monomer ions (CH_x^+) were desorbed, while a large number of heavy ions ($C_nH_x^+$) up to $n = 20$ as well as heavy neutral molecules (C_nH_x) were desorbed from multi-layered film. Among the desorbed ions and neutral molecules, molecules with C-C covalent bonds such as acetylene and ethylene were found, which indicates that chemical bonds are newly formed by ion irradiation. Based on the results for thickness dependences of the mass spectra and calculation of He^+ energy loss process from TRIM-Code, it was elucidated that the monomer ions are desorbed from the top surface layer through single electron excitation. On the other hand, the cluster ions are formed mainly in the inside of the layers along the nuclear track due to phonon excitation, which is produced by nuclear collision between incident He^+ ions and adsorbed molecules.

KEYWORDS : molecular formation, methane molecules, low-energy ion irradiation, thickness dependence, cryogenic condition

1. は じ め に

固体表面に放射線を照射すると、化学結合が解裂し分解・脱離が起こる。例えば、固体表面や表面吸着分子に X 線などの光子や電子線を照射すると、表面層が電子励起され、分解生成物の一部が脱離する。このような分解反応が起こるのは、放射線の持つ大きなエネルギーによ

って分子内の内殻電子や価電子が励起・イオン化され、その結果反発ポテンシャルが生じることによる。しかしながら、放射線のエネルギーにより引き起こされるのは必ずしも分解反応だけではない。例えば CO , CO_2 , H_2O , NH_3 などの軽分子を低温で凝縮させ、高エネルギーのイオンビームや核分裂生成物 (fission fragment, FF) を照射すると、質量数のより大きな Van-der-Waals クラスタイオンが脱離することが報告されている¹⁻⁸⁾。また H_2O , CH_3OH , NH_3 , CO , CO_2 などの分子を、ある一定の割合で混合した凝縮系に紫外線を照射することに

[†] 第 27 回表面科学講演大会 (2007 年 11 月 1 日~11 月 3 日) にて発表

E-mail : narita.ayumi@jaea.go.jp

より、アミノ酸などの生体関連分子が生成することも報告されており^{9,10)}、これらの反応が自然界における有機分子存在の起源であるとも言われている。このような反応は宇宙空間では日常的に起こっていると考えられ、例えば木星の衛星であるエウロパやカリストの表面はCO₂の水で覆われており、その表面に宇宙線が衝突し、放射線誘起反応によりアミノ酸などの有機分子が生成する可能性が指摘されている¹¹⁾。これらの報告は、放射線照射によって起こるのが分解反応だけではないことを示唆している。メタンは有機分子生成に関して最も基本的な出発分子であるが、凝縮温度が極めて低いため、表面吸着系や凝縮系における放射線誘起反応に関する研究例はほとんどない。

本研究では、極低温で吸着・凝縮したメタンに低エネルギーのHe⁺イオンビームを照射することにより、Van-der-WaalsクラスターだけでなくC-C共有結合を持つ新たな分子が形成することを見出したので、その反応メカニズムについて報告する。

2. 実 験

2.1 実験方法

実験はすべて真空度10⁻⁸ Pa以下の超高真空チェンバー内で行った。基板にはCu(110)単結晶の清浄表面を用いた。基板はヘリウム循環型冷凍機により9 Kに冷却した。吸着ガスは高純度のCH₄を用いた。また比較のため、メタンの重水素置換体であるCD₄およびN₂も用いた。吸着層の厚みを正確に制御するため、ストップバルブを介して超高真空チェンバーに接続した真空ガスライン内に吸着分子を一定の圧力で保持し、ストップバルブを一定時間開閉することによって分子を吸着させた。

イオン源はコールドカソード型イオン銃を用いた。加速エネルギーは1 keV、照射角度は試料表面に対して45度である。脱離する正イオンと中性分子は、四重極質量分析計(ULVAC社製MSQ-1000)で検出した。正イオンは、質量分析計のフィラメントを消し、表面垂直方向に脱離するイオンを検出した。中性分子は、残留ガス分析用のフィラメントを点灯させ、脱離する正イオンを検出しないように四重極質量分析計の先端部を試料表面から外した。この位置関係のまま、イオンビームを照射したときに得られた中性分子の質量スペクトルから、イオンビームを照射しない場合の残留ガスの質量スペクトルをバックグラウンドとして差し引くことにより、基板から脱離した中性分子のみの質量スペクトルを得た。

2.2 吸着層の厚みの決定

吸着分子層の正確な厚みは、X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)を用いて決定した。

まず、吸着ガスライン内の圧力をピラニゲージで測定し正確に1.5×10⁻¹ Torrに調整した後、ストップバルブを一定時間開けることにより試料表面から2 cmの距離にあるノズルからガスを吸着させた。吸着時間は20秒、30秒、40秒、120秒に設定した。吸着層の厚みはX線管(Al Kα: 1486.6 eV)を用いたXPS測定により以下の手順で算出した。吸着層の厚みをd(nm)としたときの基板のCuからのCu3pおよび吸着分子CH₄のC1sの光電子強度[I(Cu3p), I(C1s)]はそれぞれ次式で表される。

$$I(C1s) = K \cdot \sigma(C1s) \cdot \lambda_{CH_4}(C1s) \cdot n_{CH_4}(C) \cdot \{1 - \exp(-d/\lambda_{CH_4}(C1s))\} \quad (1)$$

$$I(Cu3p) = K \cdot \sigma(Cu3p) \cdot \lambda_{Cu}(Cu3p) \cdot n_{Cu}(Cu) \cdot \exp(-d/\lambda_{CH_4}(Cu3p)) \quad (2)$$

ここでKは装置関数、σは光イオン化断面積(Barn)、λはそれぞれの物質中における電子の平均自由行程(Å)、nはそれぞれの物質中における原子密度である。以上の(1)、(2)式から、CuとCH₄のピーク強度比[I(C1s)/I(Cu3p)]は、次式のとおになる。

$$\begin{aligned} I(C1s)/I(Cu3p) &= \frac{\sigma(C1s) \cdot \lambda_{CH_4}(C1s) \cdot n_{CH_4}(C) \cdot \{1 - \exp(-d/\lambda_{CH_4}(C1s))\}}{\sigma(Cu3p) \cdot \lambda_{Cu}(Cu3p) \cdot n_{Cu}(Cu) \cdot \exp\{-d/\lambda_{CH_4}(Cu3p)\}} \end{aligned} \quad (3)$$

(3)式より、種々の吸着層の厚み(d)に対して、ピーク強度比[I(C1s)/I(Cu3p)]をとったプロットを作成し、XPSスペクトルから得られた実際のピーク強度比と(1)~(3)式から算出した強度比のプロットを比較し、吸着層の厚みdを正確に決定した。

3. 結果と考察

3.1 Van-der-Waals クラスターイオンの脱離

Fig. 1は、Cu(110)表面に多層吸着したN₂、CH₄分子に1 keVのHe⁺イオンを照射した時に脱離する正イオンの質量スペクトルである。吸着分子がN₂の場合(a)、質量数が500近くまでのクラスターイオンが確認された。また偶数個の窒素原子で構成されるクラスターイオン(N_{2n})⁺は、両隣の奇数個の原子で構成されるクラスターイオン(N_{2n±1})⁺よりもピーク強度が大きいことがわかる。この結果は、N_{2n}⁺クラスターイオンがより安定であることを示している。実際に、気相における窒素分子のクラスターイオンは、N₄⁺を中心として周りにN₂分子が付加したクラスターイオンが熱力学的に安定であり¹²⁾、Fig. 1(a)に観測されるN_{2n}⁺はVan-der-Waals結合により構成されていると考えられる。一方でCH₄の場合(b)、質量数250近くまでのクラスターイオン(C_nH_n⁺, n<20)が確認された。これらのクラスター

Fig. 1. Mass spectra of desorbed positive ions from (a) frozen N_2 , and (b) frozen CH_4 irradiated by 1 keV He^+ ions.

イオンも N_2 の場合と同様に Van-der-Waals クラスターであると考えられる。ただし、メタン分子 1 個の中には C 原子は 1 個なので、Fig. 1 (a) で見られた規則性は Fig. 1 (b) では認められない。したがってこの結果だけでは、Fig. 1 (b) に見られる脱離した正イオンが Van-der-Waals クラスターイオンのみであると断定することはできない。

3.2 種々の厚みの CH_4 吸着層からの正イオン脱離

Fig. 2 に種々の厚みで吸着したメタンから脱離する正イオンについて、高分解能で測定した質量数 80 までの質量スペクトルを示す。単層吸着の場合 (a)、モノマーイオン (CH_x^+) のみの脱離が認められた。これに対して吸着分子層を徐々に厚くしていくにつれて (b) (c)、分子量のより大きな $C_nH_x^+$ ($n \geq 2$) イオンの脱離が認められた。また、Fig. 2 (b) (c) を注意深く見ると、脱離イオンの分布に特徴があることがわかる。すなわち、最も脱離強度が大きいのは $C_2H_2^+$ であり、続いて $C_2H_4^+$ 、 $C_3H_2^+$ などの脱離強度が大きい。気相メタンのクラスターイオンの安定性に関しては様々な報告があるが、例えば Van-der-Waals クラスターとしては CH_5^+ (CH_4)_n 構造が安定であることが報告されている¹³⁾。この気相の Van-der-Waals クラスターイオンの安定性に従うと、 $n=2$ の場合には $C_2H_9^+$ が安定であると考えられるが、Fig. 2 (b) (c) において $C_2H_9^+$ のピークは確認されなかった。

Fig. 2. Mass spectra of positive ions from adsorbed CH_4 molecules irradiated by 1 keV He^+ ions. The number of layers is shown in each figure.

また、仮に $C_2H_x^+$ が Van-der-Waals クラスターイオンであるとする、Fig. 2 (c) のモノマーイオン (CH_2^+ : 質量数 14 および CH_4^+ : 質量数 16) のピーク強度比は約 3:1 であるので、ダイマーイオン ($C_2H_x^+$) が、これらのモノマーイオンの組み合わせによる Van-der-Waals クラスターであるとするならば、この強度比はこの二つの分子イオンの組み合わせ、すなわち二項定理により質量数 28, 30, 32 の強度比が 9:6:1 になると推測できる。しかしながら Fig. 2 (c) に示したスペクトルでは、この強度比には当てはまらない。以上の考察から、 $C_2H_2^+$ 、 $C_2H_4^+$ は C-C 間に共有結合を持つ分子イオンであると結論付けられる。 $C_2H_2^+$ の組成を持つ安定な分子イオンはアセチレンイオンのみであるので、Fig. 2 (b) (c) に観測された $C_2H_2^+$ は Van-der-Waals クラスターイオンではなく、アセチレン分子イオンと考えられる。同様に、次いで強度が大きい $C_2H_4^+$ は、エチレンイオンと考えられる。また、炭素を 3 個を含む安定な Van-der-Waals クラスターイオンの分子構造は $C_3H_{13}^+$ に近いの

で, Fig. 2 (b) (c) に観測される $C_3H_4^+$ はやはり C-C 間に共有結合を持つ分子であり, プロピン分子イオンと推測される。これらの結果は, イオンビーム照射により吸着 CH_4 から Van-der-Waals クラスタールイオンだけでなく C-C 間の二重結合や三重結合をもった分子が生成されることを示唆している。

次に, 真空チェンバー内に残る H 原子の影響を排除するため, 吸着分子を CD_4 (重水素メタン) に変えて同様の実験を行った。正イオンの脱離に関する結果を CH_4 の結果とともに Fig. 3 に示す。Fig. 3 (b) のスペクトルを見ると, CH_4 の場合と同様の結果が得られた。すなわち最も強度が大きいのは $C_2D_2^+$, $C_2D_4^+$ であり, アセチレンイオン, エチレンイオンの生成が認められた。

Fig. 3. Mass spectra of positive ions from (a) frozen CH_4 and (b) frozen CD_4 irradiated by 1 keV He^+ ions.

Fig. 4. Mass spectra of neutrals from frozen CD_4 irradiated by 1 keV He^+ ions. For measurements, the desorbed neutrals are ionized by 70 eV electrons.

3.3 中性分子の脱離

多層吸着した CD_4 から脱離する中性分子の質量スペクトルを Fig. 4 に示す。この場合も正イオンと同様な質量スペクトルが得られた。すなわち, 最も強度が大きいのは正イオンの脱離と同様に C_2D_2 であった。これは前述した正イオン脱離の場合と同様に, イオン照射によって Van-der-Waals クラスタールだけでなく C-C 結合を持つ分子が生成したことを示している。

イオン照射による中性および正イオンのクラスター脱離の機構は, Franzreb らによって報告されている¹⁴⁾。彼らの報告によると, Ar^+ イオンを固体表面に照射すると, 表面は瞬間的に温度が急上昇してガス化される。その直後, ガス化した原子や分子が断熱膨張によって急冷され中性クラスターが生成される。その一部が気相中で Ar^+ イオンと電荷交換することにより, 中性クラスターがイオン化する。つまり, 中性クラスター生成後の電荷交換によりクラスターイオンが生成するので, 中性クラスターとクラスターイオンの生成機構に本質的な差異はなく, 質量分布は類似すると考えられる。本実験で用いた He^+ イオンは Ar^+ イオンよりイオン化ポテンシャルが大きいため, 電荷交換反応は Ar^+ の場合に比べて起こりやすいと考えられる。したがって, 中性クラスターとイオンの質量スペクトルが一致することは, 上記のメカニズムで説明することができる。

3.4 脱離強度の吸着層依存性

次に脱離のメカニズムを考察するため, 吸着層の厚みを変化させたときの脱離イオンの質量スペクトル変化を調べた。Fig. 5 は, 吸着メタンから脱離する正イオンのうち $C_nH_x^+$ ($1 \leq n \leq 4$) の脱離強度を吸着分子層数に対してプロットしたものである。まず吸着分子層が薄い段階 (数レイヤー以下) では, モノマーイオン (CH_x^+) の脱離強度が最も大きい。また, モノマーイオンの強度は吸着層の数が増えてもほぼ一定である。これは, モノマーイ

Fig. 5. Intensities of the desorbed ions ($C_nH_x^+$; $n=1-4$) from adsorbed CH_4 molecules irradiated by 1 keV He^+ ions as a function of the thickness of the layer.

オンが吸着分子層の最表層から脱離していることにより説明できる。これに対し、 $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンは、吸着層の増加に伴い強度が増加し、50 層以上ではほぼ一定の値になり飽和する。以上の結果は、 $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンが吸着層内部において生成することを示唆する。

3.5 脱離メカニズム

イオン照射による分子イオンの生成機構を考察するため、 He^+ イオンを照射したときの飛程やエネルギー損失過程に関するモンテカルロ計算を行い Fig. 5 の結果と比較した。Fig. 6 に TRIM-code¹⁵⁾を用い、1 keV の He^+ イオンを固体メタンに 45 度の角度から照射したときの飛程とエネルギー損失過程に関する計算結果を示す。Fig. 6 (a) より、固体メタン内での He^+ イオンの平均飛程は 20 nm である。50 層のメタン分子の厚みは 20 nm に相当するので、この値は、脱離イオンの強度が 50 層で飽和するという Fig. 5 の結果と一致する。つまり、50 層以下の厚みでは、 He^+ イオンは層を貫通し、基板にまで到達するため、厚みに比例して $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンの脱離強度は増加する。これは $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンが吸着層内部で生成されることを示唆している。一方、吸着層が 50 層より厚い場合には、 He^+ イオンは吸着分子層内ですべてのエネルギーを失って止まるため、 $C_nH_x^+$

($n \geq 2$) イオンの脱離強度は一定となる。

次に、 He^+ イオンのどのようなエネルギー損失過程により、モノマーイオンおよび $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンが脱離するかについて考察する。イオンビームが固体内部で運動エネルギーを失う過程には、大きく分けて、イオンが固体内の電子を励起または電離する電子励起 (S_e) と、イオンが固体中の原子核に衝突しフォノンを励起する核的衝突 (S_n) に分けられる。Fig. 6 (b) は、固体メタン内での He^+ イオンのエネルギー損失過程を、 S_e および S_n に分けて、これらの割合を計算したものである。最表面層においては、 He^+ イオンのエネルギーのほとんどは電子励起で失われる。したがって、モノマーイオンが最表面層から脱離するという Fig. 5 の結果を考慮すると、モノマーイオンは He^+ イオン照射による電子励起過程により脱離すると考えられる。これは通常の光励起や電子線励起と同様に、1 電子励起による電子遷移脱離と考えられる^{16~18)}。すなわち、1 電子励起により二つのメタン分子間に反発ポテンシャルが生成し、これにより一方のメタン分子がイオンまたは中性粒子として脱離する。これに対して、 $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンの強度が飽和する 20 nm 付近では S_e の割合は減少し、相対的に S_n の寄与が大きくなっている。このことは、 $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンの脱離に関して S_n が重要であり、 He^+ イオンが原子核衝突によりエネルギーを失うことにより生ずるフォノン励起により $C_nH_x^+ (n \geq 2)$ イオンが生成することを示している。これは言い換えると、イオンビームのトラックに沿って生成する局所的、瞬間的な温度上昇に伴うガス化過程とも言える¹⁾。クラスターは前述の通り、ガス化した分子が断熱膨張によって急冷されることにより生成すると考えられる¹⁴⁾。

4. ま と め

極低温で吸着したメタン分子に 1 keV He^+ イオンを照射したときに脱離するイオン・中性分子を測定し、正イオンおよび中性分子の脱離機構を考察した。単層吸着したメタンからはモノマーイオンのみが脱離するのに対し、多層吸着層からは分子量の大きいイオン $C_nH_x^+ (n \leq 20)$ の脱離も観測された。脱離する正イオンおよび中性分子の中に Van-der-Waals クラスターだけでなく、アセチレンやエチレンなど C-C 間に共有結合を持つ分子も確認された。脱離強度の厚み依存性から、モノマーイオンは吸着分子層の最表層から 1 電子励起で脱離するのに対し $C_nH_x^+ (n \leq 20)$ イオンは、吸着分子層の内部から生成されることが明らかとなった。また、分子イオンの脱離メカニズムを考察するため、脱離強度の厚み依存性を固体メタン中での He^+ イオンのエネルギー損失過

Fig. 6. Monte Carlo simulations using TRIM-Code for solid methane irradiated by 1 keV He^+ ions. The angle of the ion beam is 45 degree from surface. (a) Number of ions as a function of the target depth. The average range is 20 nm. (b) Energy loss processes as a function of the target depth. Two energy loss processes, i.e., electronic excitation (S_e) and nuclear stopping (S_n) are shown.

程のモンテカルロ計算結果と比較した。その結果、 $C_nH_x^+$ ($n \leq 20$) イオンの生成過程では、照射イオンのエネルギー損失において、原子核衝突によるフォノン励起で生成することがわかった。

文 献

- 1) D. David, T.F. Magnera, R. Tian, D. Stulik and J. Michl : Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **14**, 341 (1986).
- 2) L.S. Farenzena, V.M. Collado, C.R. Ponciano, E.F. da Silveira and K. Wien : Int. J. Mass Spectrum. **243**, 85 (2005).
- 3) C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, V.M. Collado, E.F. da Silveira and K. Wien : Int. J. Mass Spectrum. **244**, 41 (2005).
- 4) L.S. Farenzena, R. Martinez, P. Iza, C.R. Ponciano, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, E.F. da Silveira and K. Wien : Int. J. Mass Spectrum. **251**, 1 (2006).
- 5) R. Martinez, C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, K. Wien and E.F. da Silveira : Int. J. Mass Spectrum. **253**, 112 (2006).
- 6) R. Martinez, C.R. Ponciano, L.S. Farenzena, P. Iza, M.G.P. Homem, A. Naves de Brito, E.F. da Silveira and K. Wien : Int. J. Mass Spectrum. **262**, 195 (2007).
- 7) V.M. Collado, L.S. Farenzena, C.R. Ponciano, E.F. da Silveira and K. Wien : Surf. Sci. **569**, 149 (2004).
- 8) Y. Baba, T. Sekiguchi and I. Shimoyama : Surf. Sci. **593**, 324 (2005).
- 9) M.P. Bernstein, J.P. Dworkin, S.A. Sandford, G.W. Cooper and L.J. Allamandola : Nature **416**, 401 (2002).
- 10) G.M. Muñoz Caro, U.J. Meierhenrich, W.A. Schutte, B. Barbier, A.A. Segovia, H. Rosenbauer, W.H.-P. Thiemann, A. Brack and J.M. Greenberg : Nature **416**, 403 (2002).
- 11) R.W. Carlson : Science **283**, 820 (1999).
- 12) K. Hiraoka and G. Nakajima : J. Chem. Phys. **88**, 7709 (1988).
- 13) K. Hiraoka and P. Kebarle : J. Am. Chem. Soc. **97**, 4179 (1975).
- 14) K. Franzreb and P. Williams : Phys. Rev. Lett. **91**, 015501 (2003).
- 15) J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark : "The Stopping and Range of Ions in Solids", (Pergamon Press, New York, 1985) <http://www.srim.org/>
- 16) R. Souda : Surf. Sci. Lett. **506**, L275 (2002).
- 17) R. Souda : Surf. Sci. **511**, 147 (2002).
- 18) H. Kawanowa, M. Kondo, K. Hanatani, Y. Gotoh and R. Souda : Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **203**, 178 (2003).