

## 第2章

# 昇温脱離分析における脱離速度と分圧の関係

まず、真空タイプの昇温脱離分析装置が成立する条件について説明します。真空タイプの昇温脱離分析装置が成立するためには、脱離した成分が一定の比率で質量分析装置に導かれる必要があります。たとえば脱離した成分が十分に排気されない状況では、真空系内に脱離成分が残留してしまい、真に脱離した以上の量が質量分析装置に導かれてしまいます。そうすると、本来あるべき脱離曲線(横軸に時間または温度をとって、縦軸に脱離成分の量をプロットしたグラフ)からかけ離れたものになってしまいます。

脱離成分が一定の比率で質量分析装置に導かれるためには、脱離速度と真空系内の分圧が比例関係になければなりません。式で表すと次のようになります。

$$\text{脱離速度} = \text{真空系内の脱離成分の分圧} = \text{質量分析装置の強度} \quad (2.1)$$

この関係が成立すれば、分圧に比例する質量分析装置のイオン電流値を測定することで、脱離速度を求めることができます。そのためには「脱離による圧力変化が排気速度に比べて十分に小さい」という条件が必要です。

### 2.1 脱離速度と分圧の比例関係

$\Delta t$  時間に真空チャンバ内で増減する分子の数は、一種類の分子に注目すると、

$$Vm^3 \text{のチャンバに圧力変化を起こす増減分子の数} = \text{脱離分子の数} - \text{排気される分子の数} \quad (2.2)$$

です。理想気体の状態方程式  $N = PV/RT$  から各項は以下ようになります。

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \Delta N = (P_1 - P_0)V/RT = \Delta PV/RT \\ \text{右辺 1 項} &= Aq(t)\Delta t \\ \text{右辺 2 項} &= PS\Delta t/RT \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで  $P_0$  はある時刻のチャンバ分圧、 $P_1$  は  $\Delta t$  後のチャンバ分圧、 $A$  は試料面積、 $q(t)$  は脱離速度(単位面積、単位時間あたりに脱離する分子の数)、 $S$  は排気速度(単位時間あたりの排気容量)です。

式(2.3)を式(2.2)に代入すると、

$$\Delta PV/RT = Aq(t)\Delta t - PS\Delta t/RT \quad (2.4)$$

となります。両辺を  $\Delta t$  で割ると、

$$\frac{V}{RT} \left( \frac{\Delta P}{\Delta t} \right) = Aq(t) - \frac{PS}{RT} \quad (2.5)$$

となります。両辺に  $(RT/PV)$  を掛け、右辺第2項を移項します。

$$\frac{1}{P} \left( \frac{\Delta P}{\Delta t} \right) + \frac{S}{V} = \frac{ART}{PV} q(t) \quad (2.6)$$

排気速度が、圧力変化に比べて十分に大きいときは、

$$\frac{1}{P} \left( \frac{\Delta P}{\Delta t} \right) \ll \frac{S}{V} \quad (2.7)$$

なので、式(2.6)の左辺第1項を無視して、

$$\frac{S}{V} = \frac{ART}{PV} q(t) \quad (2.8)$$

となります。両辺に  $PV$  を掛け、 $S$  で除すると、

$$P = \frac{ART}{S} q(t) \quad (2.9)$$

が誘導されます。 $K = 1/RT$  と置くと、

$$P = \frac{A}{SK} q(t) \quad (2.10)$$

となります。ここで  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$ ) における  $K$  の値は、

$$\begin{aligned} K &= (RT)^{-1} = \{8.31441(\text{J/molK}) \cdot 298(\text{K})\}^{-1} \\ &= \{2482.769(\text{J/mol})\}^{-1} \\ &= \{2482.769(\text{Pam}^3)/6.022 \times 10^{23}(\text{molecs.})\}^{-1} \\ &= \{4.12283 \times 10^{-21}(\text{Pam}^3/\text{molecs.})\}^{-1} \\ &= 2.4255 \times 10^{20}(\text{molecs./Pam}^3) \end{aligned} \quad (2.11)$$

です。