

第6章

昇温脱離信号のシミュレーション

昇温脱離実験における「表面からの脱離信号」と「拡散律速の脱離信号」について、そのモデル式を検討しました。ここではそれらのモデル式を用いて、シミュレーションした TDS のモデル信号を掲載します。

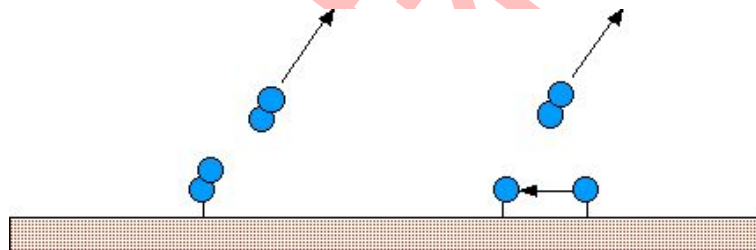
「表面からの脱離信号」でモデル式は、1 次反応の時、

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \sigma_0 \exp\left\{\frac{-\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\}, \quad (6.1)$$

2 次反応の時、

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[\frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (6.2)$$

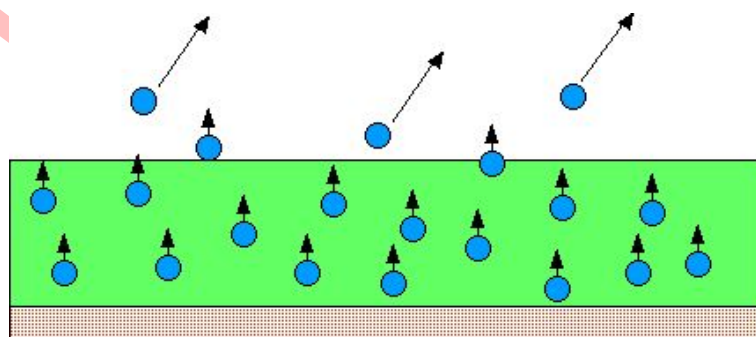
です。このモデル式は 1 次反応以外に適用できます。



また「拡散律速の脱離信号」のモデル式は、

$$q(T) = \frac{2C_0 D_0}{d} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{(2m+1)\pi T}{d}\right\}^2 \left\{\frac{kD_0}{\beta E}\right\} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \psi(T)\right] \quad (6.3)$$

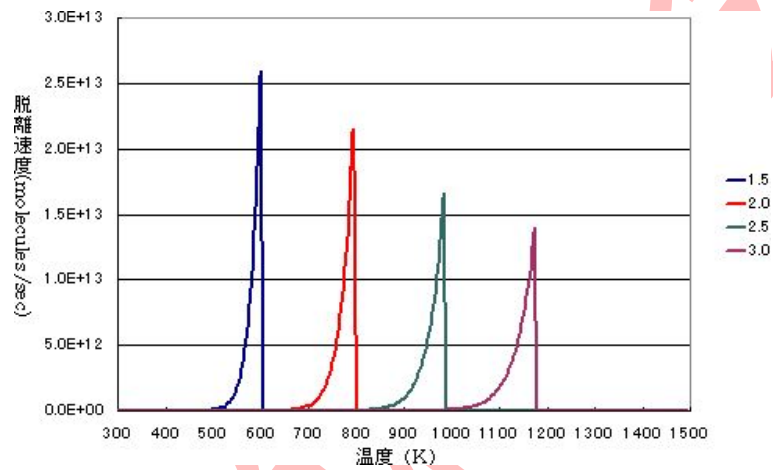
を用いました。すなわち初期状態で、脱離成分が膜中に均一に分布しているモデルです。今回のシミュレーションは $\psi(T) = 1$ で行いました。



6.1 活性化エネルギーの違いによる信号変化

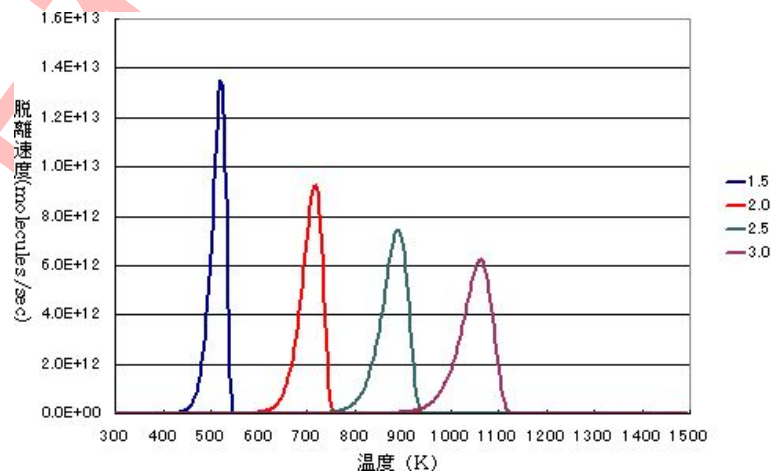
6.1.1 0次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	1.5	2.0	2.5	3.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E26	1E26	1E26	1E26
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



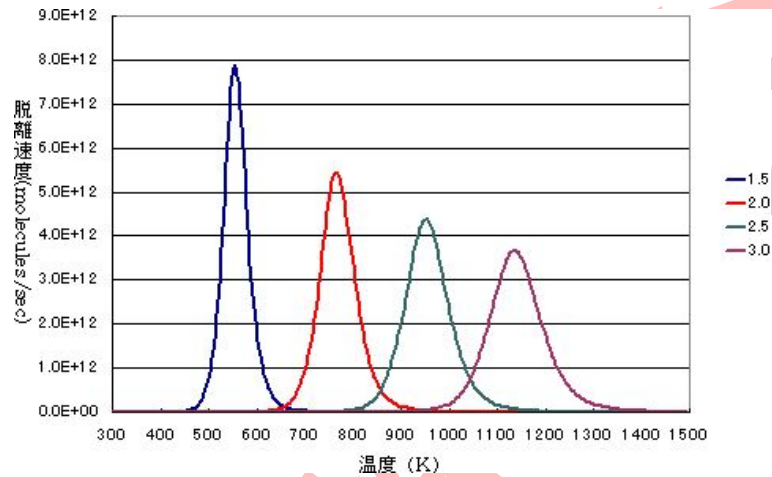
6.1.2 1次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	1.5	2.0	2.5	3.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E13	1E13	1E13	1E13
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



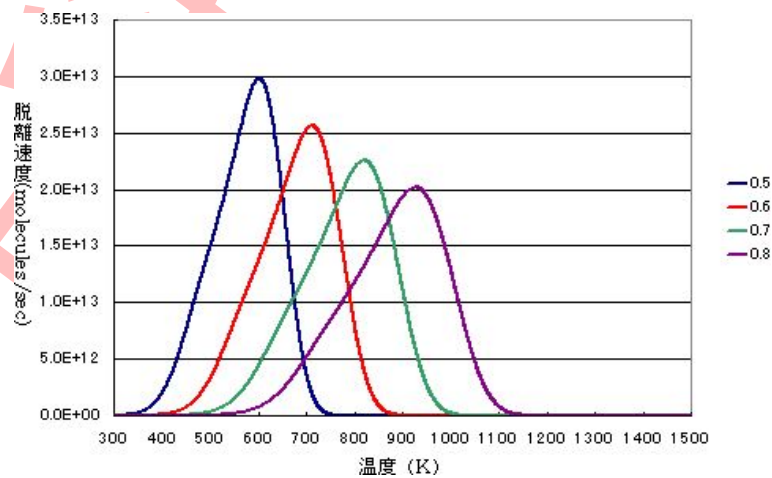
6.1.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	1.5	2.0	2.5	3.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molec.s}$)	$1\text{E-}3$	$1\text{E-}3$	$1\text{E-}3$	$1\text{E-}3$
初期分子の数 (molec./cm^2)	$1\text{E}15$	$1\text{E}15$	$1\text{E}15$	$1\text{E}15$
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.1.4 拡散律速の場合

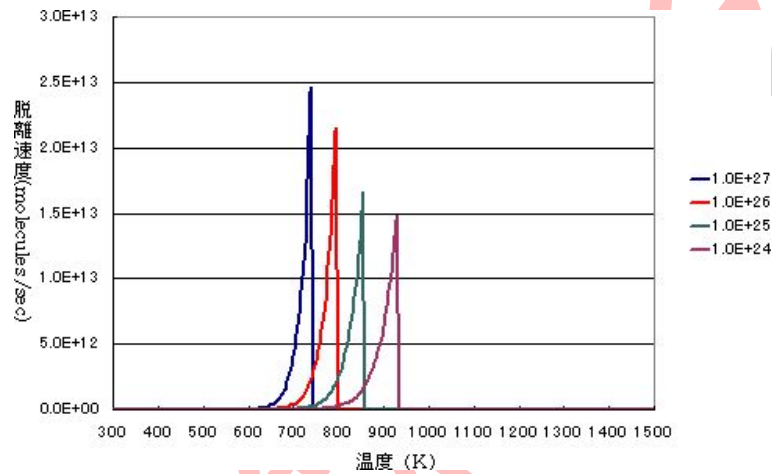
	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	0.5	0.6	0.7	0.8
振動項 (cm^2/sec)	$1\text{E-}1$	$1\text{E-}1$	$1\text{E-}1$	$1\text{E-}1$
初期分子の数 (molec./cm^2)	$1\text{E}16$	$1\text{E}16$	$1\text{E}16$	$1\text{E}16$
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.2 頻度因子 (振動項) の違いによる信号変化

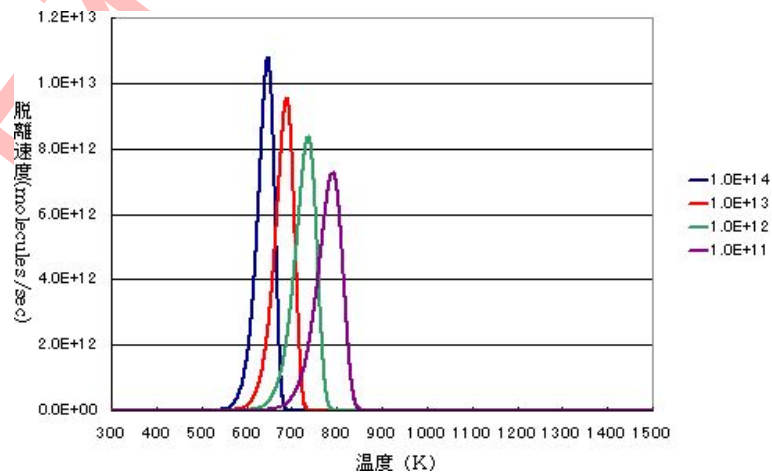
6.2.1 0次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (molec./sec)	1E27	1E26	1E25	1E24
初期分子の数 (molec./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



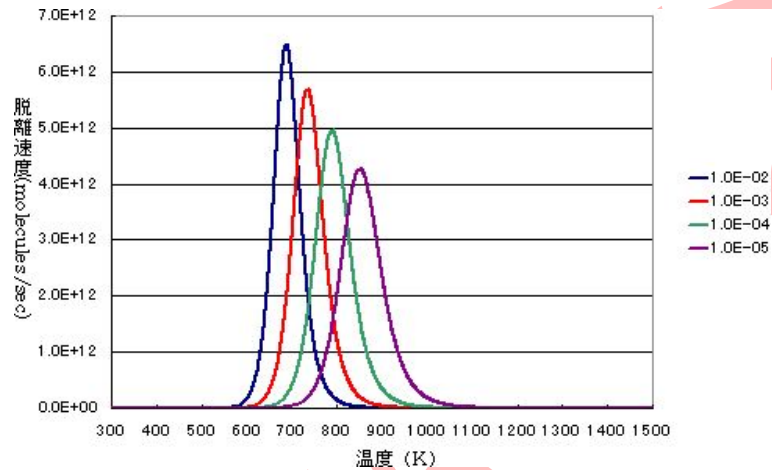
6.2.2 1次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E14	1E13	1E12	1E11
初期分子の数 (molec./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



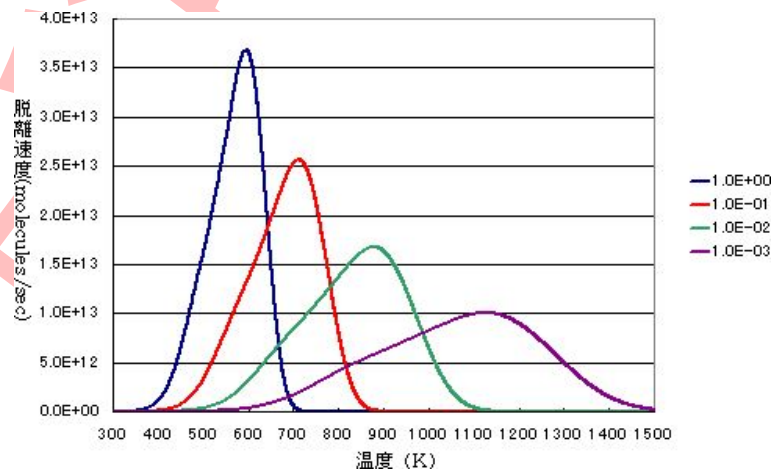
6.2.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecs}.\text{sec}$)	1E-2	1E-3	1E-4	1E-5
初期分子の数 ($\text{molecs}./\text{cm}^2$)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.2.4 拡散律速の場合

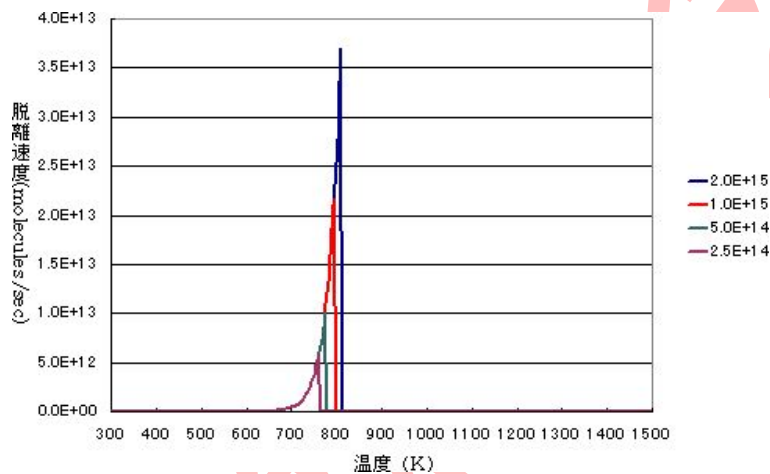
	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	0.6	0.6	0.6	0.6
振動項 (cm^2/sec)	1E0	1E-1	1E-2	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecs}./\text{cm}^2$)	1E16	1E16	1E16	1E16
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5 </tr		



6.3 吸着・溶存分子の数の違いによる信号変化

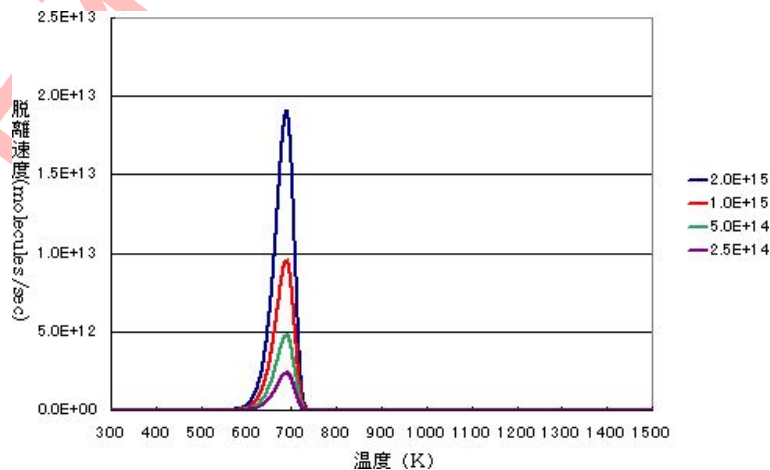
6.3.1 0次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E26	1E26	1E26	1E26
初期分子の数 (molecs./cm ²)	2E15	1E15	5E14	2.5E14
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



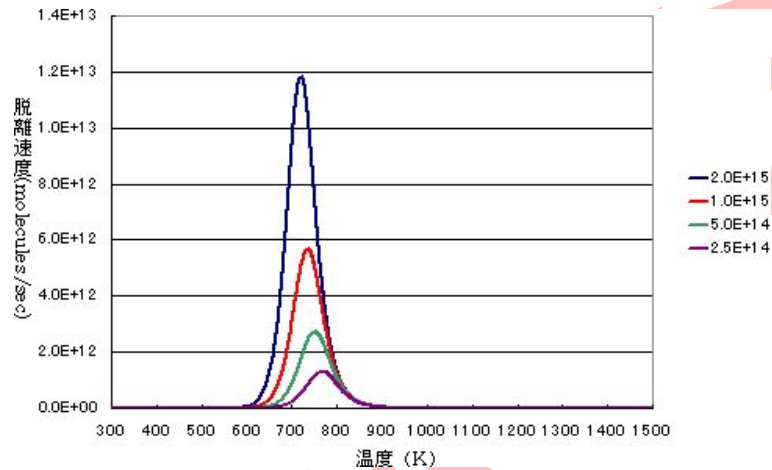
6.3.2 1次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E13	1E13	1E13	1E13
初期分子の数 (molecs./cm ²)	2E15	1E15	5E14	2.5E14
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5 </tr		



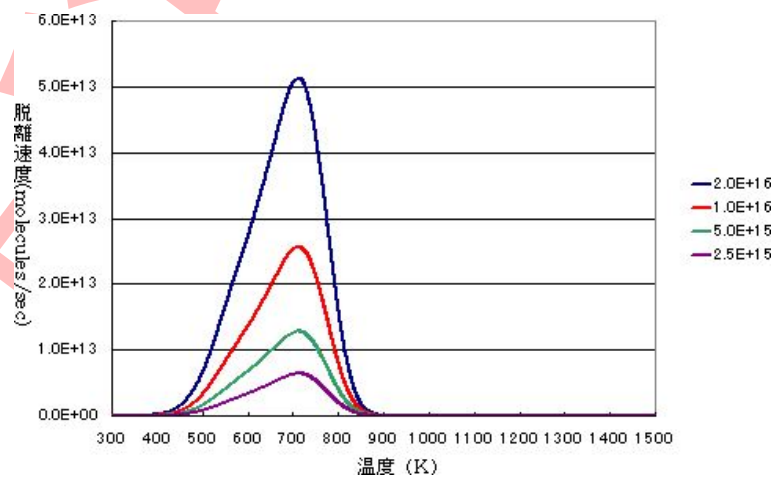
6.3.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecules}\cdot\text{sec}$)	1E-3	1E-3	1E-3	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	2E15	1E15	5E14	2.5E14
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.3.4 拡散律速の場合

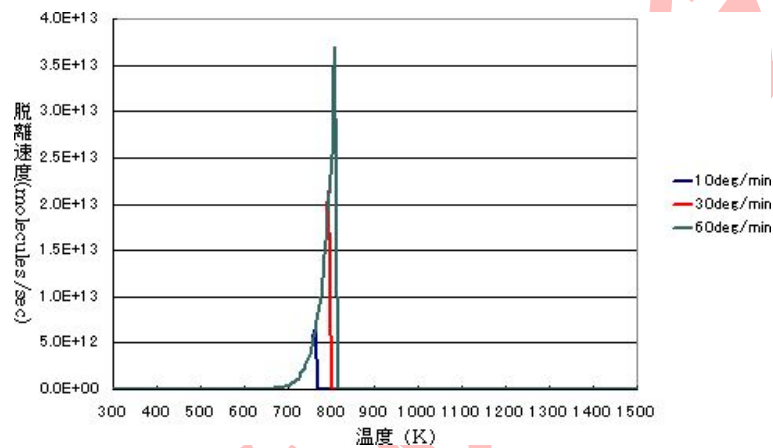
	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	0.6	0.6	0.6	0.6
振動項 (cm^2/sec)	1E-1	1E-1	1E-1	1E-1
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	2E16	1E16	5E15	2.5E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.4 昇温速度の違いによる信号変化

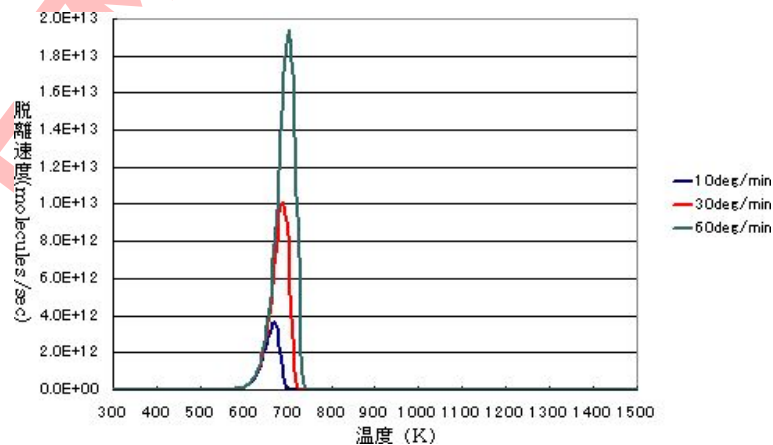
6.4.1 0次脱離反応の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E26	1E26	1E26
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



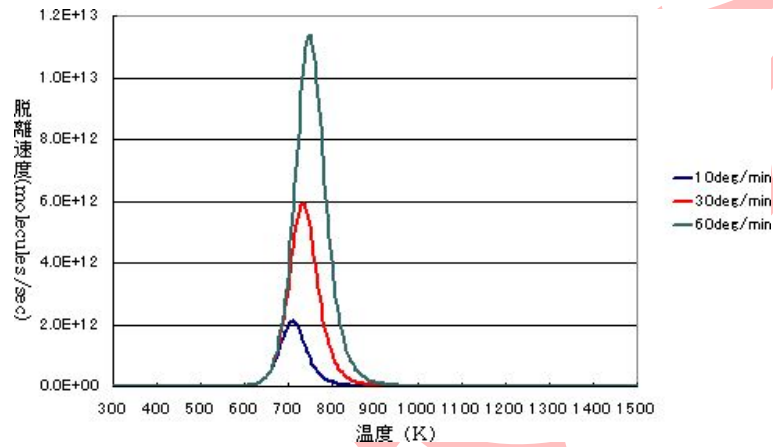
6.4.2 1次脱離反応の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E13	1E13	1E13
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



6.4.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecules}\cdot\text{sec}$)	1E-3	1E-3	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



6.4.4 拡散律速の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	0.6	0.6	0.6
振動項 (cm^2/sec)	1E-1	1E-1	1E-1
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	1E16	1E16	1E16
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0

