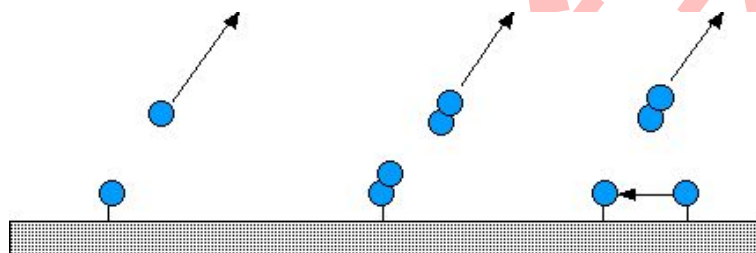


## 第3章

# 表面反応における脱離速度の算出

この章では、定速昇温の昇温脱離分析における表面脱離信号のモデル式を検討します。



試料表面からの脱離は、脱離反応で、化学反応速度論によって説明されます。1次反応の時、ある温度  $T$  における脱離速度 (molec./sec) は次のモデル式になります。

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \sigma_0 \exp\left\{\frac{-\nu_0 kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\} \quad (3.1)$$

1次反応以外の時、ある温度  $T$  における脱離速度 (molec./sec) は次のモデル式になります。

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[ \frac{(n-1)\nu_0 kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.2)$$

ここで  $\psi(T)$  は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(\frac{kT}{E}\right)^{j-1} \quad (3.3)$$

で与えられます。

表面での反応を理解するには、[岩波講座 物理の世界 表面の化学 化学反応の物理、村田好正 (岩波書店)] がお勧めです。

### 3.1 表面反応のモデル式

試料表面から脱離する物質の脱離速度  $q(t)$  は、

$$q(t) = \nu \sigma^n(t) \quad (3.4)$$

と表されます。ここで  $\nu$  は反応速度定数、 $\sigma(t)$  は脱離物質の数 ( $\nu$  の単位の取り方で濃度でなくても良い)、 $n$  は反応次数です。濃度の異なる2種の物質 a、b が表面に存在しており、それらが会合脱離するときは、

$$q(t) = \nu_{ab} \sigma_a^n(t) \sigma_b^m(t) \quad (3.5)$$

となります。

以降は簡単のため式 (3.4) の反応速度式をもとに説明します。反応速度定数  $\nu$  はアレニウスの式より、

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.6)$$

で与えられます。ここで  $E$  は活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\nu_0$  は頻度因子です。[ $\nu$  は時間に依存しないことに留意しましょう。]

式 (3.6) を式 (3.4) に代入して次式を得ます。

$$q(t) = \nu_0 \sigma^n(t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

式 (3.7) の右辺にはその時間での濃度  $\sigma(t)$  が含まれており、そして  $\sigma(t)$  はその時間までの  $q(t)$  に依存します。すなわち式 (3.7) を直接利用するには、繰り返し計算により順次求めることが必要です。任意の温度での脱離速度を求めるには多大な計算が必要になります。

$$\begin{aligned} \sigma(t_i) &\rightarrow q(t_i) \\ \sigma(t_i) - q(t_i) &\rightarrow \sigma(t_{i+1}) \end{aligned}$$

そこで温度を与えれば、そのときの脱離速度を計算できる式を求めてみます。脱離速度は、試料表面の物質濃度の減少分に一致するとすれば、次のようになります。

$$q(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(t + \Delta t)}{\Delta t} = -\frac{\Delta\sigma(t)}{\Delta t} \quad (3.8)$$

$\lim_{\Delta t \rightarrow 0}$  とすれば、微分表現ができ、

$$q(t) = -\frac{d\sigma(t)}{dt} \quad (3.9)$$

と得ます。この式 (3.9) を、式 (3.7) に代入し、変数分離すると次式となります。

$$\frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = -\nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.10)$$

この式は温度が一定のとき成立します。詳しくは 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ) で述べますが、仮に次式が成立するとして話を進めます。

$$\frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = -\nu_0 \exp\left\{\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} dt \quad (3.11)$$

ここで  $T$  は、初期温度  $T_0$  から定速昇温速度  $\beta$  で昇温するとして与えました。

式 (3.11) を積分して解を求めますが、 $n = 1$  のときと、 $n \neq 1$  で左辺の積分形が違うため、それぞれについて解きます。

### 3.2 1次脱離反応の場合

$n = 1$  のとき、式 (3.11) 分は、3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) に示したように積分でき、温度の関数として表せます。

$$\begin{aligned} \int \frac{d\sigma(t)}{\sigma(t)} &= -\nu_0 \int \exp\left\{\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} dt \\ \ln \sigma(t) &= -\nu_0 \left\{ \frac{kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + c \right\} \\ &= -\frac{\nu_0 kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + c' \end{aligned} \quad (3.12)$$

両辺の指数を取ると、

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) + c' \right\} \\ &= \exp(c') \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\}\end{aligned}\quad (3.13)$$

となります。\$t = 0\$ での初期値、\$\sigma(t) = \sigma\_0\$、\$T = T\_0\$ から \$\exp(c')\$ を求めると、

$$\exp(c') = \sigma_0 \exp \left\{ \frac{\nu_0 k T_0^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) \right\}\quad (3.14)$$

が得られます。式 (3.14) を式 (3.13) に代入すると、

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \exp \left\{ \frac{\nu_0 k T_0^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) \right\} \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \\ &= \sigma_0 \exp \left[ \frac{\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left( \frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right]\end{aligned}\quad (3.15)$$

となり、これを式 (3.7) を元に脱離速度を示すと、

$$q(t) = \nu_0 \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \sigma_0 \exp \left[ \frac{\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left( \frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right]\quad (3.16)$$

を得ます。さらに実験開始温度まで脱離が始まっていないと仮定すると、\$T\_0 = 0\text{K}\$ から実験したのと等価となりますから、

$$q(t) = \nu_0 \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\}\quad (3.17)$$

として \$n = 1\$ の表面脱離のモデル式が得られます。

\$q(t)\$ はある時刻 \$t\$ における脱離速度を示していますが、その時刻 \$t\$ における温度 \$T\$ の関数として表します。もちろん \$T = T\_0 + \beta t\$ としたことで、\$t\$ と \$T\$ の間に線形性があるためできることです。こうすると、実際の実験データを考察するときに便利です。

$$q(T) = \nu_0 \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\}\quad (3.18)$$

ただし、\$q(T)\$ は温度 \$T\$ における単位時間当たりの吸着物質の減少量 (molec./sec) であることを、忘れてはなりません。

### 3.3 1次以外の脱離反応の場合

\$n \neq 1\$ のとき、式 (3.11) の右辺の積分は \$n = 1\$ と同じになります。一方、左辺の積分は、

$$\int \frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = \int \sigma^{-n}(t) d\sigma(t) = \frac{\sigma^{-n+1}(t)}{(-n+1)} = \frac{1}{(1-n)\sigma^{(n-1)}(t)}\quad (3.19)$$

です。従って、式 (3.11) の積分は、

$$\frac{1}{(1-n)\sigma^{(n-1)}(t)} = -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) + c\quad (3.20)$$

となります。両辺に \$-1\$ を乗じて、逆数を取ります。さらに \$(n-1)\$ で除します。

$$\begin{aligned}(n-1)\sigma^{(n-1)}(t) &= \left\{ \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) - c \right\}^{-1} \\ \sigma^{(n-1)}(t) &= \left\{ \frac{\nu_0 k T^2 (n-1)}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) + c' \right\}^{-1}\end{aligned}\quad (3.21)$$

ここで  $c' = -c(n-1)$  としました。  $t = 0$  の初期条件、  $\sigma(t) = \sigma_0$ 、  $T = T_0$  で  $c'$  を求めます。

$$c' = \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} - (n-1) \frac{\nu_0 k T_0^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) \quad (3.22)$$

です。これを式 (3.21) に代入してまとめます。

$$\sigma^{(n-1)}(t) = \left\{ \frac{\nu_0 k T^2 (n-1)}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) - \frac{\nu_0 k T_0^2 (n-1)}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right\}^{-1} \quad (3.23)$$

両辺を  $1/(n-1)$  乗します。

$$\sigma(t) = \left[ \frac{(n-1)\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T^2 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) - T_0^2 \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) \right\} + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-1}{n-1}\right)} \quad (3.24)$$

式 (3.24) と式 (3.7) を元に脱離速度を示すと、

$$q(t) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \times \left[ \frac{(n-1)\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T^2 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) - T_0^2 \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) \right\} + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.25)$$

を得ます。さらに実験開始温度まで脱離が始まっていないとすると、  $T_0 = 0\text{K}$  から実験したのと等価ですから、

$$q(t) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \left[ \frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.26)$$

が導かれます。

1 次反応と同様に、ある温度  $T$  における脱離速度として表します。

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \left[ \frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.27)$$

$q(T)$  は単位時間当たりの吸着物質の減少量 (molecs./sec) であることを、もう一度確認しておきます。

### 3.4 補足 (反応速度式と脱離速度・アレニウスの式の積分)

ここでは、昇温脱離実験における反応速度式を考察し、次いで昇温脱離実験を考察するときに必ず出会うアレニウスの式の積分を誘導します。

対象となる脱離物質は、反応速度論で記述できる、次のいずれかの状態にあるものです。

1. 試料表面に化学結合していた物質 (原子団) が、熱エネルギーによって解離し、放出されるもの。たとえば試料表面に水素結合している水分子の脱離があります。
2. 試料表面に存在していた物質 (原子団) が、熱エネルギーによって表面を拡散し、別の物質 (原子団) と出会い会合・解離して、放出されるもの。たとえば水素で末端処理された試料表面からの水素分子の脱離があります。

#### 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式

試料表面  $S$  に結合している物質 (原子種)  $A$  の脱離を前述した 2 つのモデルについて考えると、



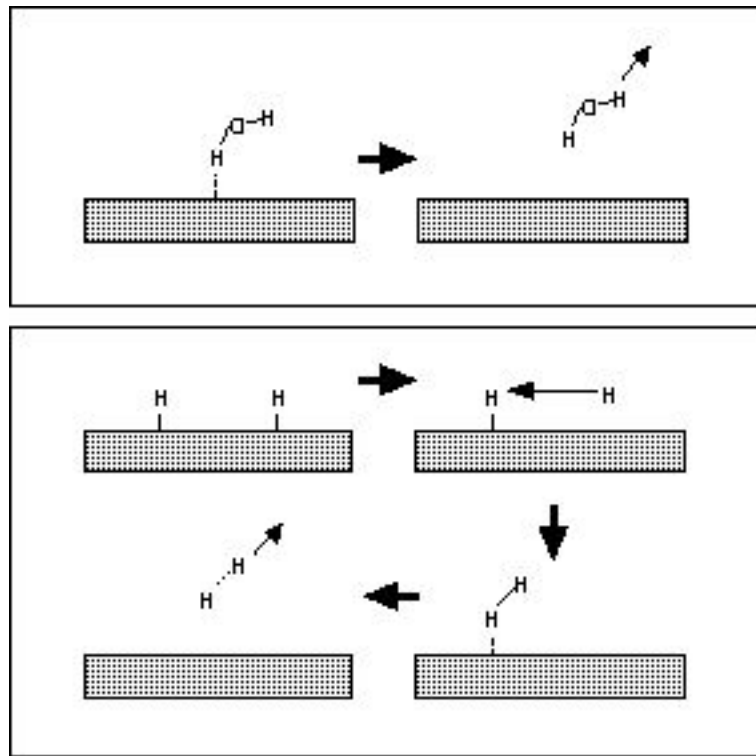


図 3.1: 試料表面からの脱離モデル

となります。A と A<sub>2</sub> の生成速度は、[S - A] を物質の試料表面濃度とすれば、

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= \nu[S - A] \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= \nu[S - A][S - A] = \nu[S - A]^2\end{aligned}\quad (3.29)$$

で与えられます。式中の  $\nu$  が反応速度定数と呼ばれるものです。これらの式は、反応次数が 1 次、2 次であることを示しています。一般的な表記では、脱離 (反応) 速度  $q(t)$  は表面濃度  $\sigma(t)$  を用いて、式 (3.4) や式 (3.5) のように反応次数を用いて表すことができますが、実際の反応系では、整数の次数を持たないことが多く見られます。反応次数は、あくまでも反応速度の反応物質濃度依存性を表しているに過ぎず、実験的な量であることを再確認しておきます。

反応速度定数  $\nu$  は、絶対温度  $T$  との間に、

$$\nu = a \exp(-b/T) \quad (3.30)$$

の関係を持つことが知られていました。その後、van't Hoff と Arrhenius によって、

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.31)$$

と表わされました。 $\nu_0$  は頻度因子、 $E$  は活性化エネルギーと呼ばれています。 $k$  はボルツマン定数 ( $8.62 \times 10^{-5}$  [eV/K]) です。Arrhenius は数多くの実験データによって式 (3.31) を検証しました。そのため、この経験式はアレニウスの式と呼ばれています。

アレニウスの式は反応速度定数が温度の関数であることを示しており、反応速度が反応物質の濃度だけでなく反応温度に強く依存することを示しています。また、熱力学的な検討からアレニウスの式は熱平衡状態において成立することにご留意願います。したがって、脱離速度は、式 (3.9) と式 (3.7) を組み合わせ、以下の微分方程式を解くことにより

得られます

$$-\frac{d\sigma(t)}{dt} = \nu_0 \sigma^n(t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.32)$$

これを変数分離して積分すると、

$$G(\sigma) = \int_0^\sigma \frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = - \int_0^t \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.33)$$

と表されます。この式は一定温度で成り立つ速度式から導出されていますが、左の二辺には温度が含まれておりません。したがって、或る一定温度において初期濃度  $\sigma_0$  が或る一定の  $\sigma$  に変化する時 (時間  $t$ ) に得られる  $G(\sigma)$  の値は、別の温度であっても、同じ  $\sigma$  に達すると  $G(\sigma)$  の値は同じになります。非定温の場合も同様と見なせます。すなわち、或る時間  $t_1$  から  $t_2$  の間に温度が  $T_1$  から  $T_2$  に変わった場合においても、その温度差  $\Delta T$  が極めて小さいときには、その温度を  $T_1$  で代表させることができます。したがって、温度変化が緩やかな非定温反応においても式 (3.33) が成立すると見なすことが可能となり、 $\sigma$  に変化する時刻  $t$  での  $G(\sigma)$  は定温での値に一致することになります

ここで  $\nu_0$  が温度にも時間にも依存しないことを仮定すると、式 (3.33) は、

$$G(\sigma) = -\nu_0 \Theta \quad (3.34)$$

と近似できます。ここで、 $\Theta$  は次式で定義され、時間の次元を持つことから、換算時間と呼ばれています。

$$\Theta = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.35)$$

式 (3.34) の左辺は温度に依存しません。すなわち、定温で反応が進行する場合でも温度が変化する非定温の場合でも、頻度因子  $\nu_0$  が温度にも時間にも依存しないとすると初期濃度  $\sigma_0$  が或る一定の  $\sigma$  に変化するまでの換算時間は等しくなると言えます。

これを反応率で考えてみましょう。反応率  $\alpha$  は次式で定義します。

$$\alpha = 1 - \frac{\sigma_0}{\sigma} \quad (3.36)$$

ここで  $\sigma$  は、式 (3.34) の逆関数を用いて以下のように記述できます。

$$\sigma = G^{-1}(\Theta) \quad (3.37)$$

したがって

$$\alpha = \Phi(\sigma) = \Phi\{G^{-1}(\Theta)\} = \Psi(\Theta) \quad (3.38)$$

になり反応率が  $\Theta$  もしくは  $\sigma$  だけで記述できる関数として近似できます。この関係式は、定温で反応が進行する場合であれ、温度が変化する非定温の場合であれ、反応率が等しければ換算時間も等しくなることを意味しています。ここでは反応率を用いて議論しましたが、反応率でなくとも測定可能な物理量の変化率や脱離率で議論しても式 (3.38) が成り立つ限り同様の事が言えます。すなわち、反応率が式 (3.38) で記述できる反応においては、式 (3.33) が非定温においても成り立ち、次式が成立することになります。(反応速度式は定温で成立しますが速度式から得られる微分方程式 (本質的には速度式と等価) は非定温においても成立するよう見えます。)

$$\int \frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = -\nu_0 \int \exp\left\{-\frac{E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} dt \quad (3.39)$$

ここで  $T$  は初期温度  $T_0$  から定速昇温速度  $\beta$  で昇温するとして与えました。 $\sigma(t)$  は、式 (3.39) 左辺を積分して求めますが、 $n = 1$  と  $n \neq 1$  で左辺の積分形が違うため、それぞれについて前述したように解くことができます。一方、式 (3.39) の右辺にある換算時間は、解析的には解けない不完全ガンマ積分となり、以下のように取り扱います。

## 3.4.2 アレニウスの式の積分 (換算時間)

昇温脱離実験で試料表面からの脱離反応を考察するときや、試料内部からの拡散現象による脱離を解析する場合にも、アレニウスの式の積分に出会うことがあります。表面からの脱離反応については前述したとおりです。一方、拡散現象では、拡散種は以下に示すフィックの第1法則と第2法則に従い振舞います。ここでは簡単化のため空間座標は1次元として  $x$  で表しています。

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.41)$$

$C(x, t)$  は時間  $t$  の位置  $x$  における拡散物質の濃度分布、 $J(x, t)$  は時間  $t$  に位置  $x$  を通過する拡散物質の量、 $D$  は拡散係数です。したがって、脱離速度は、 $q(t) = -J(0, t)$  で得られます。固体内部の拡散は、拡散物質が今ある安定位置から次ぎの安定位置へと移動する現象です。移動の際には、格子間をくぐり抜けるなど或るポテンシャル障壁を越える必要があります。そのため、固体内部での拡散係数はアレニウスの式で記述されることが数多くあります。

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.42)$$

$D_0$  は振動項、 $E$  は拡散の活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度です。ここで、脱離反応の場合と同様に換算時間  $\Theta$  を定義します。

$$\Theta = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.43)$$

この換算時間を用いると、フィックの第2法則は

$$\frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial \Theta} = D_0 \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \quad (3.44)$$

となります。ここでも両辺は直接的には温度の関数ではなくなります。したがって、定温で成り立つフィックの法則が、非定温においても適用できるようになります。このように、拡散による脱離の解析においても、換算時間という解析的には解けないアレニウスの式の積分を取り扱うこととなります。

式(3.44)は次のように誘導できます。式(3.41)に、式(3.42)を代入します。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_0 \exp\left\{-\frac{E}{kT}\right\} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.45)$$

換算時間の定義式(3.43)から、

$$\frac{d\Theta}{dt} = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.46)$$

ですから、これを式(3.45)に代入し整理します。このとき  $d\Theta/dt$  を偏微分で置き換えます。また  $C(x, t)$  を、 $\Theta$  が  $t$  の関数であることから、 $C(x, \Theta)$  と表記して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial t} &= D_0 \frac{\partial \Theta}{\partial t} \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \Theta} &= D_0 \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial \Theta} &= D_0 \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (3.47)$$

となります。(後章の式(5.15)以降を、換算時間を使って誘導すると  $C(x, \Theta)$  で表記できることが明らかになります。)

ここで換算時間という概念の重要な活用法について一言触れておきます。以上議論してきたように、脱離 (反応) でも拡散においても、或る反応率までの反応が進む時間は定温で異なる温度であっても換算時間が必ず等しくなります。したがって、或る工程の反応温度を変えるような場合、反応の活性化エネルギーが既知であれば、たとえ温度が変わっても換算時間が等しくなるように反応時間を制御すれば同等の反応率までの反応を進行させることができます。同様に、非定温の等速昇温の脱離測定で得られた脱離測定から、例えば脱離を完了させるには、或る一定温度でどの程度の時間の熱処理が必要かを換算時間から予測することも可能になります。このことは、反応の活性化エネルギーを評価することの重要性を実用的な見地からも再認識させます

### 3.4.3 アレニウスの式の積分 (近似解)

定速昇温実験の温度  $T$  は、 $T = T_0 + \beta t$  と時間の関数で表されます。ここで  $T_0$  は実験開始温度、 $\beta$  は昇温速度、 $t$  は実験経過時間です。前小節で述べたように、温度一定で成立するアレニウスの式が次の経験的近似式で表されていると、

$$\nu = \nu_0 \exp \left\{ -\frac{E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \quad (3.48)$$

解くべき積分は、

$$\nu = \int \nu_0 \exp \left\{ -\frac{E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} dt \quad (3.49)$$

です。この積分は  $Z = E/k(t_0 + \beta t)$  と置換して解きます。この置換だと  $t$  は、

$$t = \frac{E}{k\beta t} - \frac{T_0}{\beta} \quad (3.50)$$

となりますから、

$$\frac{dt}{dZ} = -\frac{E}{k\beta Z^2} \quad (3.51)$$

が得られます。

従って、式 (3.49) は次のように変形できます。

$$\begin{aligned} \int \nu_0 \exp \left( \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right) dt &= \nu_0 \int \exp(-Z) \left( \frac{dZ}{dZ} \right) dt \\ &= \nu_0 \int \exp(-Z) \left( \frac{dt}{dZ} \right) dZ \\ &= \nu_0 \int \exp(-Z) \left( -\frac{E}{k\beta Z^2} \right) dZ \\ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \int \frac{\exp(-Z)}{Z^2} dZ \end{aligned} \quad (3.52)$$

式 (3.52) に、積分公式

$$\int x^b e^{ax} dx = \frac{x^b e^{ax}}{a} - \frac{b}{a} \int x^{b-1} e^{ax} dx \quad (3.53)$$

を適用して誘導を進めます。式 (3.53) の右辺第 2 項の積分部分に、この公式を繰り返し適用します。

$$\begin{aligned} -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \int \frac{\exp(-Z)}{Z^2} dZ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ -\frac{\exp(-Z)}{Z^2} - \frac{-2}{-1} \int \frac{\exp(-Z)}{Z^3} dZ \right\} \\ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ -\frac{\exp(-Z)}{Z^2} - 2 \int \frac{\exp(-Z)}{Z^3} dZ \right\} \\ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \left[ -\frac{\exp(-Z)}{Z^2} - 2 \left\{ -\frac{\exp(-Z)}{Z^3} - 3 \int \frac{\exp(-Z)}{Z^4} dZ \right\} \right] \\ &= \dots \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
&= \dots \\
&= \dots \\
&= \frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ \frac{\exp(-Z)}{Z^2} - 2! \frac{\exp(-Z)}{Z^3} + 3! \frac{\exp(-Z)}{Z^4} - \dots \right\} \\
&= \frac{\nu_0 E \exp(-Z)}{k\beta} \left\{ 1 - \frac{2!}{Z} + \frac{3!}{Z^2} - \dots \right\} \tag{3.54}
\end{aligned}$$

$Z$  の置換を元に戻してまとめ、さらに  $T_0 + \beta t \rightarrow T$  と温度で表すと、

$$\begin{aligned}
&\int \nu_0 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} dt \\
&= \frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ \frac{k(T_0 + \beta t)}{E} \right\}^2 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \left[ 1 + 2! \left\{ \frac{k(T_0 + \beta t)}{-E} \right\} + 3! \left\{ \frac{k(T_0 + \beta t)}{-E} \right\}^2 + \dots \right] \\
&= \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \sum_{j=1}^{\infty} j! \left\{ -\frac{k(T_0 + \beta t)}{E} \right\}^{j-1} \\
&= \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \sum_{j=1}^{\infty} j! \left( -\frac{kT}{E} \right)^{j-1} \tag{3.55}
\end{aligned}$$

が導かれます。

これを

$$\int \nu_0 \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) dt = \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \tag{3.56}$$

と表記することにします。 $\psi(T)$  は、Doyle が示した  $p$  関数の級数部分に相当します [4, 5]。  $T = T_0 + \beta t$  の定速昇温においては、このように時間積分を温度の関数として表せます。

また場合によって、

$$\nu = \nu_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right) \tag{3.57}$$

を温度で積分することがあります。もちろん  $T = T_0 + \beta t$  の条件のもとです。  $T = T_0 + \beta t$  を変形すると  $t = (T - T_0)/\beta$  となりますから、その温度による微分は、

$$\frac{dt}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{T - T_0}{\beta} \right) = \frac{1}{\beta} \tag{3.58}$$

です。これを利用して、式 (3.49) を  $T = T_0 + \beta t$  と置換して積分します。

$$\begin{aligned}
\nu_0 \int \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} dt &= \nu_0 \int \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \left( \frac{dT}{dT} \right) dt \\
&= \nu_0 \int \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \left( \frac{dt}{dT} \right) dT \\
&= \nu_0 \int \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) \left( \frac{1}{\beta} \right) dT \\
&= \frac{\nu_0}{\beta} \int \exp \left( \frac{-E}{kT} \right) dT \tag{3.59}
\end{aligned}$$

となります。したがって温度で積分した場合は、昇温速度  $\beta$  で割ってやる必要があります。

### 級数 $\psi(T)$ の近似計算

アレニウスの式の積分に含まれる関数  $\psi(T)$  は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left( -\frac{kT}{E} \right)^{j-1} \tag{3.60}$$

のように級数ですから、実用上どこかで計算を打ち切らなければなりません。

図 3.2 に、 $\sum_{j=1}^1$ 、 $\sum_{j=1}^2$ 、 $\sum_{j=1}^3$ 、 $\sum_{j=1}^4$ 、 $\sum_{j=1}^5$  の場合の近似計算による積分値と、アレニウスの式の数値積分結果の比較を示しました。図 3.3 には、近似計算の積分値から数値積分値を引いたグラフを示しました。

これらの図からは  $T=900\text{K}$  以下で積分値に大きな差はありませんので、どの近似でも問題ないと言えます。一方、高温側では、 $T=1000\text{K}$  以上で  $j \geq 3$ 、 $T=1300\text{K}$  以上で  $j \geq 5$ 、それ以上の温度ではさらに  $j$  を増やす必要があります。

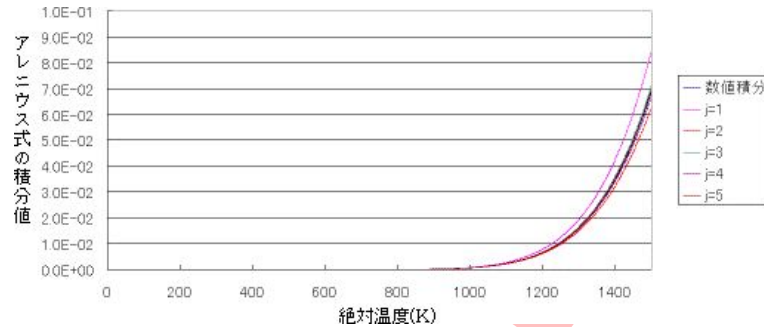


図 3.2: アレニウスの式の数値積分値と近似計算による積分値の比較

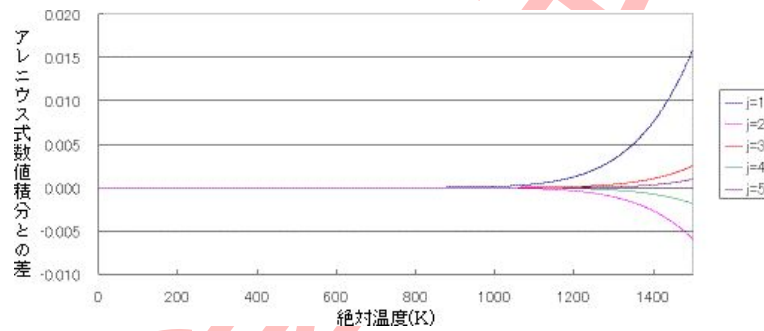


図 3.3: アレニウスの式の数値積分値と近似計算による積分値の差

以上のように、近似によって積分値を求めることはできますが、数値積分できる環境をお持ちなら、直接アレニウスに式を数値積分して下さい。現在の高速な CPU を用いれば、表計算ソフトでも瞬時に計算ができます。