

第4章

脱離反応の活性化エネルギーの算出法

昇温脱離分析において、脱離反応の活性化エネルギーを求める命題が与えられることがあります。活性化エネルギーから吸着の強さを計り、材料開発に役立てる意図があるからです。

脱離反応の反応次数が不明なとき、あるいは見かけの反応次数が実数のときなど、反応次数を無視して解析の出来る Ozawa の方法 [1] が便利です。この方法は、Doyle が TG データの解析で提案した p 関数表の近似式をベースに導出されています [3]。元論文については、参考文献に記載しておきました。

4.1 Ozawa の方法の紹介

4.1.1 データ解析手順

シミュレーションによって作り出した定速昇温の 1 次の脱離曲線を例にとり、説明を進めます。シミュレーションは、活性化エネルギー $E = 2.0[\text{eV}]$ 、脱離成分の初期分子数 $\sigma_0 = 1 \times 10^{15}[\text{molecs.}]$ 、頻度因子 $\nu_0 = 1 \times 10^{13}[\text{sec}^{-1}]$ で行いました。脱離速度 $q(t)$ は、次の経験的な近似式で与えます [参照：3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。

$$q(t) = \nu_0 \sigma(t) \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.1)$$

ここで、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。昇温速度 β を 3 つ変化させ、それぞれ $\beta_1 = 1/6$ 、 $\beta_2 = 0.5$ 、 $\beta_3 = 1.0[\text{K/sec}]$ としました。その結果を図 4.1 に示します。脱離速度を温度の関数としてプロットしました。

まず、図 4.1 の脱離曲線を積分して積分曲線を求めます。積分曲線の最大値を 1.0 に規格化して、プロットすると、縦軸が反応率 α のグラフ (図 4.2) を得ます。任意の反応率 α_A において、 β_1 、 β_2 、 β_3 を切る温度を、 T_{1A} 、 T_{2A} 、 T_{3A} として求めます。縦軸を $\log(\beta)$ 、横軸を $1/T$ でプロットすると直線が得られます。この直線は $-0.4567(E/k)$ の傾きを持っており、その傾きから活性化エネルギー E を求めることができます。3.4 節 (10 ページ) で議論したように、一定の反応率になる換算時間は昇温速度によらず等しくなることから、各昇温速度での換算時間に共通の E を求めることができます。3 つの反応率 $\alpha_A = 0.25$ 、 $\alpha_B = 0.50$ 、 $\alpha_C = 0.75$ についてプロットしたのが、図 4.3 のグラフです。どの反応率についても同じように解けますから、たくさんの反応率について解いた方が精度が上がります。

このプロットから求めた、傾きと活性化エネルギーを表 4.1 にまとめました。シミュレーションデータは、 $E = 2.0\text{eV}$ であったことから、非常に精度の良い活性化エネルギーの求め方であることがわかります。

また積分曲線を求めるのが困難なとき、ピークトップ温度を使うことができます。ピーク温度を与える反応率は、昇温速度や初期濃度に依存せず一定です。例えば 1 次反応では $\alpha_P = 0.61$ 、2 次反応では $\alpha_P = 0.47$ です。図 4.1 に対して、ピークトップによる解析した結果を図 4.4 に示しました。

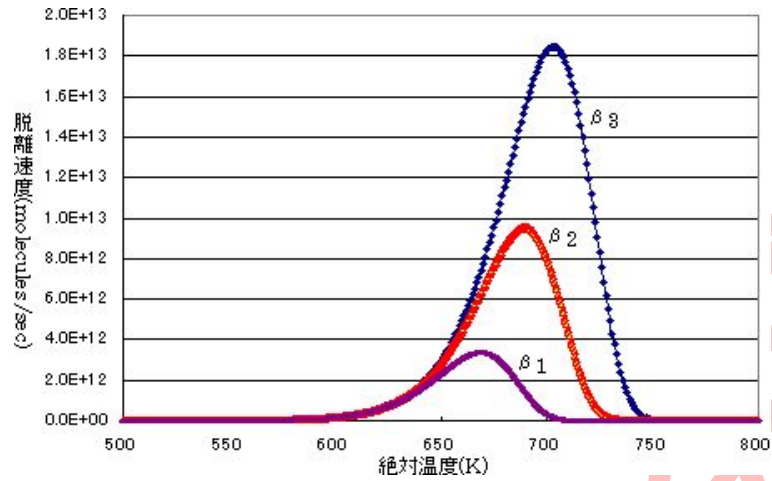


図 4.1: 表面からの 1 次脱離反応のシミュレーション脱離曲線 ; $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

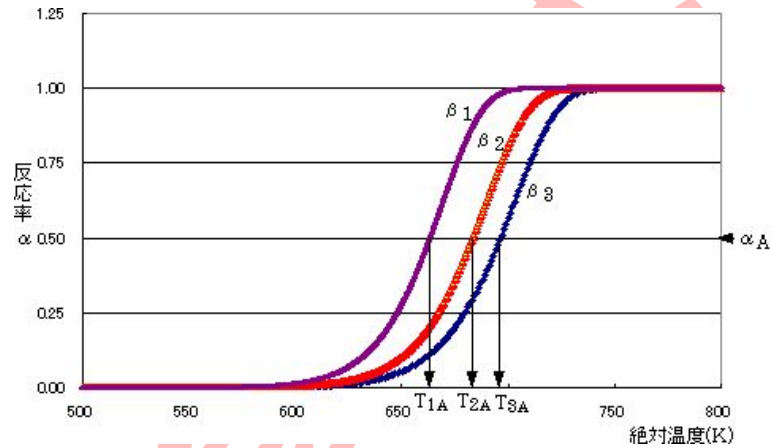


図 4.2: 脱離反応率のグラフ ; $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

4.1.2 式の誘導

表面からの脱離反応の式がスタートになります。反応物質の初期量を σ_0 、ある時間経過したときの反応物質の残量を $\sigma(t)$ としたとき、反応率を、

$$\alpha(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0} \quad (4.2)$$

と定義します。反応率 $\alpha(t)$ は、脱離反応開始前が 0.0、脱離反応終了後が 1.0 となる反応の進行度を示す値です。

式 (4.1) を反応率 $\alpha(t)$ を用いて書き直すと、

$$q(t) = \sigma_0 \frac{d\alpha(t)}{dt} = \nu_0 \sigma_0^n \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \quad (4.3)$$

となります。

定速昇温のときは $T = T_0 + \beta t$ なので、 $dT/dt = \beta$ となりますから、式 (4.3) は次のように書き直せます。

$$\beta \frac{d\alpha(t)}{dT} = \nu_0 \sigma_0^{n-1} \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \quad (4.4)$$

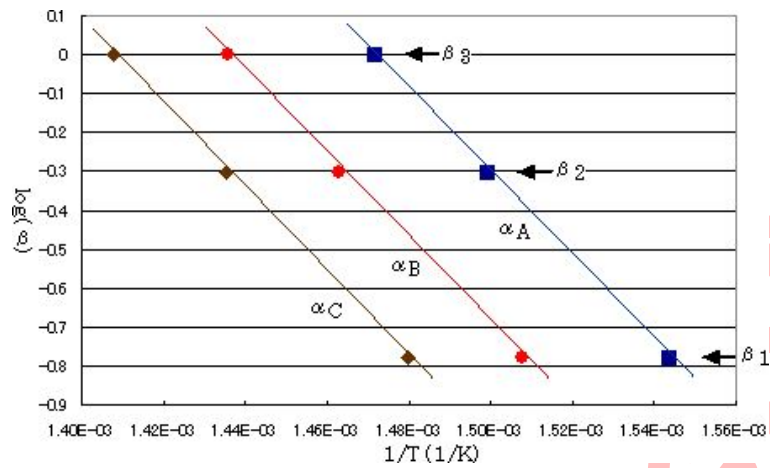
図 4.3: Ozawa プロット : $\alpha_A = 0.25, \alpha_B = 0.50, \alpha_C = 0.75$

表 4.1: Ozawa プロットから求めた活性化エネルギー

反応率	傾き	活性化エネルギー [eV]
0.25	-1.082×10^4	2.042
0.50	-1.086×10^4	2.050
0.75	-1.084×10^4	2.047

この式を、変数分離して積分し、それを $g(\alpha)$ と定義します。

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \int_{T_0}^T \frac{\nu_0 \sigma_0^{n-1}}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \quad (4.5)$$

$\nu_0 \sigma_0^{n-1} = K$ と置き、積分して、次式を得ます。

$$g(\alpha) = \frac{KE}{k\beta} p(E/kT) \quad (4.6)$$

Doyle は、 $E/kT > 20$ のとき、 $p(E/kT)$ を次式で近似できるとしています。

$$\log\{p(E/kT)\} \simeq -2.315 - 0.4567 \frac{E}{kT} \quad (4.7)$$

式 (4.5) は、任意に選択した反応率において、 $g(\alpha)$ が同じ値をとることも示しています。すなわち、式 (4.6) に、 β_1 、 β_2 、 β_3 と、反応率 α_A のときの温度 T_{1A} 、 T_{2A} 、 T_{3A} を代入しても等式が成り立ちます。すなわち、

$$\frac{KE}{k\beta_1} p(E/kT_{1A}) = \frac{KE}{k\beta_2} p(E/kT_{2A}) = \frac{KE}{k\beta_3} p(E/kT_{3A}) \quad (4.8)$$

です。共通項を整理して、常用対数をとると、

$$-\log(\beta_1) + \log\{p(E/kT_{1A})\} = -\log(\beta_2) + \log\{p(E/kT_{2A})\} = -\log(\beta_3) + \log\{p(E/kT_{3A})\} \quad (4.9)$$

となります。さらに式 (4.7) を代入し、定数項を整理すると次式となります。

$$\log(\beta_1) + 0.4567 \frac{E}{kT_{1A}} \simeq \log(\beta_2) + 0.4567 \frac{E}{kT_{2A}} \simeq \log(\beta_3) + 0.4567 \frac{E}{kT_{3A}} \quad (4.10)$$

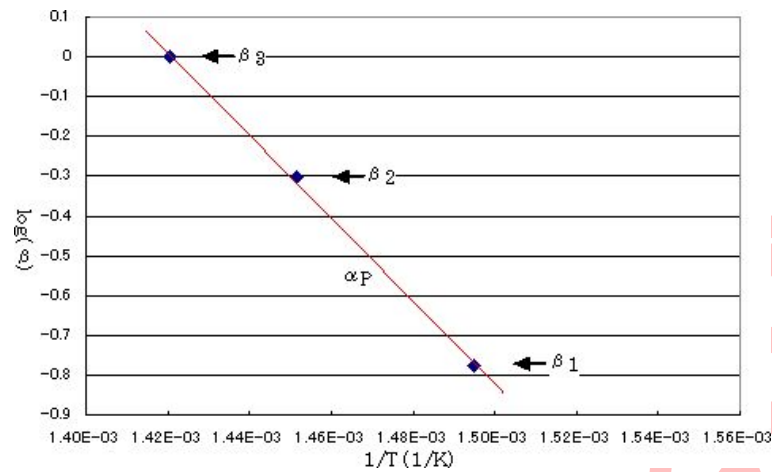


図 4.4: Ozawa プロット : ピークトップ温度を用いた場合

この式は、横軸に $1/T$ を取って、縦軸に $\log(\beta)$ をプロットしたときに、ほぼ直線上に乗ることを示しています。このプロットしたグラフの傾き M から活性化エネルギーを求めることができます。

$$E = -\frac{kM}{0.4567} \quad (4.11)$$

k はボルツマン定数ですが、求めたい活性化エネルギーの単位に変換して用います。活性化エネルギーを eV で求めたいときには、 $k = 8.62 \times 10^{-5} [\text{eV/K}]$ を使います。

4.2 赤平の方法の紹介

Ozawa の方法と同様に、定速昇温で 3 つ以上の昇温速度実験をし、解析できる方法を紹介します。

ある反応率 α_A での、昇温速度 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ の反応率曲線の温度を、 T_{1A}, T_{2A}, T_{3A} とします。横軸に $1/T(1/T_{1A}, 1/T_{2A}, 1/T_{3A})$ を、縦軸に $\ln(\beta/T^2)(\ln(\beta_1/T_{1A}^2), \ln(\beta_2/T_{2A}^2), \ln(\beta_3/T_{3A}^2))$ をとり、グラフを作成します。このグラフの傾きが、 $-E/k$ となり、活性化エネルギー E を求めることができます。

$$\ln \frac{\beta_1}{T_{1A}^2} + \frac{E}{kT_{1A}} \simeq \ln \frac{\beta_2}{T_{2A}^2} + \frac{E}{kT_{2A}} \simeq \ln \frac{\beta_3}{T_{3A}^2} + \frac{E}{kT_{3A}} \quad (4.12)$$

4.2.1 データ解析手順

シミュレーションによって作り出した定速昇温の 1 次の脱離曲線を例にとり、説明を進めます。シミュレーションは、活性化エネルギー $E = 2.0 [\text{eV}]$ 、脱離成分の初期分子数 $\sigma_0 = 1 \times 10^{15} [\text{molecs.}]$ 、頻度因子 $\nu_0 = 1 \times 10^{13} [\text{sec}^{-1}]$ で行いました。脱離速度 $q(t)$ は、次の経験的な近似式で与えます [参照 : 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。

$$q(t) = \nu_0 \sigma(t) \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.13)$$

ここで、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。昇温速度 β を 3 つ変化させ、それぞれ $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0 [\text{K/sec}]$ としました。その結果を図 4.5 に示します。脱離速度を温度の関数としてプロットしました。

Ozawa の方法と同様に、図 4.5 の脱離曲線を積分して積分曲線を求めます。各積分曲線の最大値を 1.0 に規格化して、プロットし直し、縦軸が反応率 α のグラフ (図 4.6) を得ます。図 4.6 は $\alpha = 0.5$ の例です。任意の反応率 α_A にお

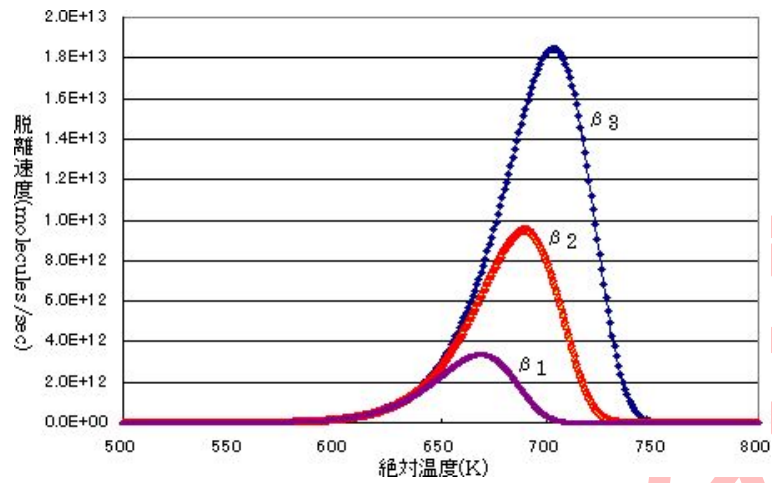


図 4.5: 表面からの 1 次脱離反応のシミュレーション脱離曲線 : $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

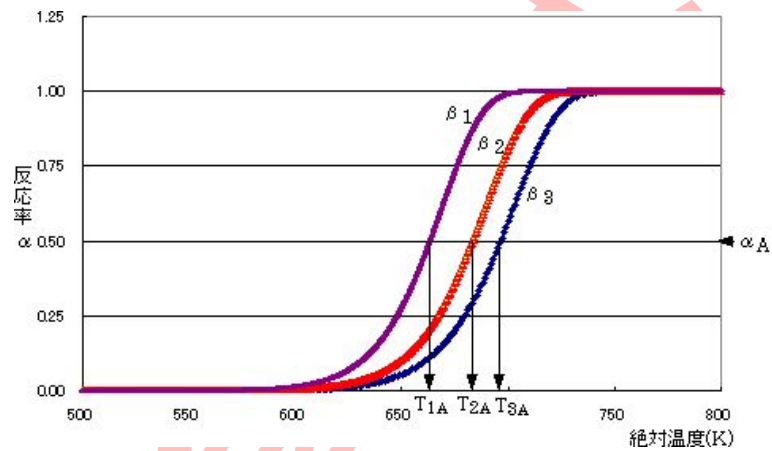


図 4.6: 脱離の反応率曲線 : $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

いて、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ の反応率曲線を切る温度を、 T_{1A}, T_{2A}, T_{3A} として求めます。

ここで求めた T_{1A}, T_{2A}, T_{3A} と、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ から、縦軸を $\ln(\beta/T^2)$ 、横軸を $1/T$ としてグラフをプロットします。式 (4.12) の関係が成り立つので、これらのプロットは直線を結びます。その傾きは $-E/k$ となりますから、傾きから活性化エネルギー E を求めることができます。

Ozawa の方法と同じく、如何なる反応率を選んでも直線を得ることができるため、複数の反応率に対して解析を行い精度を上げることができます。反応率 $\alpha_A = 0.25, \alpha_B = 0.50, \alpha_C = 0.75$ にたいしてプロットした結果を図 4.7 に示します。

この方法によって解析した結果、活性化エネルギー $E = 2.03$ [eV] が求まりました。Ozawa の方法と同程度の値が得られています。もちろん 1 次以外の反応次数のデータに対しても有効です。

4.2.2 式の誘導

試料表面からの n 次脱離反応では、

$$q(t) = \nu_0 \sigma(t)^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.14)$$

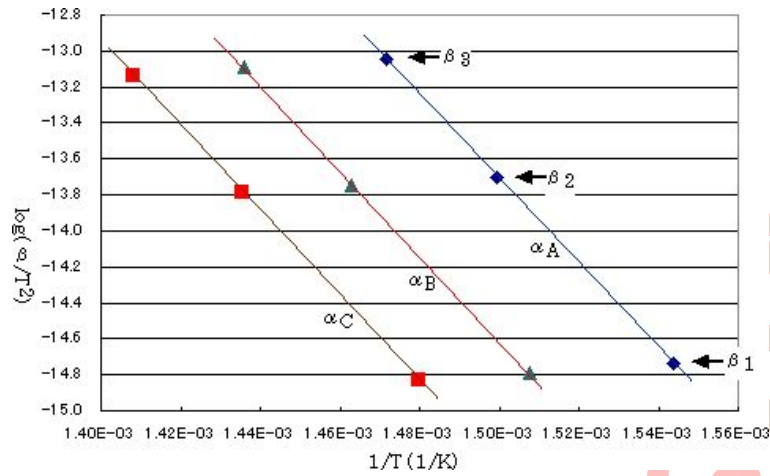


図 4.7: $\ln(\beta/T^2) \sim (1/T)$ プロット: $\alpha_A = 0.25, \alpha_B = 0.50, \alpha_C = 0.75$

が成立します [参照: 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。ここで、 $q(t)$ は脱離速度、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 n は反応次数、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。

反応物質の初期量を σ_0 、ある時間経過したときの反応物質の残量を $\sigma(t)$ としたとき、反応率を、

$$\alpha(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0} \quad (4.15)$$

と定義します。反応率 $\alpha(t)$ は、脱離反応開始前が 0.0、脱離反応終了後が 1.0 となる反応の進行度を示す値です。

式 (4.15) を用いて式 (4.14) を書き直すと、

$$q(t) = \nu_0 [\sigma_0 \{1 - \alpha(t)\}]^n \exp\left\{-\frac{E}{kT(t)}\right\} = \nu_0 \sigma_0^n \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left\{-\frac{E}{kT(t)}\right\} \quad (4.16)$$

となります。一方、式 (4.14) の左辺 $q(t)$ は、 Δt 時間での $\sigma(t)$ の減少量ですから、

$$\begin{aligned} q(t) &= \frac{\sigma(t) - \sigma(t + \Delta t)}{\Delta t} = \frac{\sigma_0 \{1 - \alpha(t)\} - \sigma_0 \{1 - \alpha(t + \Delta t)\}}{\Delta t} \\ &= \sigma_0 \frac{\alpha(t + \Delta t) - \alpha(t)}{\Delta t} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sigma_0 \frac{d\alpha(t)}{dt} \end{aligned} \quad (4.17)$$

となります。式 (4.16) と式 (4.17) から、

$$\begin{aligned} \sigma_0 \frac{d\alpha(t)}{dt} &= \nu_0 \sigma_0^n \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left\{-\frac{E}{kT(t)}\right\} \\ \frac{d\alpha(t)}{dt} &= \nu_0 \sigma_0^{n-1} \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left\{-\frac{E}{kT(t)}\right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

とまとめることができます。

$\nu_0 \sigma_0^{n-1}$ は定数ですから、これを K と置いて式 (4.18) を簡単にします。

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left\{-\frac{E}{kT(t)}\right\} \quad (4.19)$$

昇温脱離実験を定速昇温で行う場合、温度は $T = T_0 + \beta t$ と表わせます。 $dT/dt = \beta$ となりますから、左辺に dT/dT を掛けて、

$$\frac{dT}{dT} \frac{d\alpha(t)}{dt} = K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} \frac{d\alpha(t)}{dT} &= K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \\ \beta \frac{d\alpha(t)}{dT} &= K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\end{aligned}\quad (4.20)$$

さらに変数分離をして、

$$\frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \frac{K}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (4.21)$$

が導かれます。

この式を積分して解を求めることとなります。昇温脱離実験がある反応率のところまで進んだとすると、左辺の積分範囲は $\alpha(t) = 0 \sim \alpha_t$ 、右辺の積分範囲は $T = T_0 \sim T_t$ です。

$$\int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \frac{K}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (4.22)$$

同じ試料を測定した場合、反応次数は変わりありませんから、 α_t を固定すれば、左辺は昇温速度に関係なく一定値になることを示しています。これを $g(\alpha)$ と定義します。すなわち、

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \frac{K}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (4.23)$$

です。右辺を積分すると [参照：3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ)]、

$$\begin{aligned}g(\alpha) &= \frac{K}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \\ &= \left[\frac{KkT^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \psi(T) \right]_{T_0}^{T_t} \\ &= \frac{KkT_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_t}\right) \psi(T_t) - \frac{KkT_0^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) \psi(T_0)\end{aligned}\quad (4.24)$$

が得られます。ここで $\psi(T)$ は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E}\right)^{j-1} \quad (4.25)$$

です。

昇温脱離実験を開始する温度まで、脱離反応が起こっていないとすると、実験開始温度を 0K と置き換えても構いません ($T_0 \rightarrow 0$)。最終的に、

$$g(\alpha) = \frac{KkT_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_t}\right) \psi(T_t) \quad (4.26)$$

が導かれます。関数 $g(\alpha)$ は、反応率さえ同じであれば昇温速度に関係なく一定値ですから、複数の昇温速度に対して等式が成立します。昇温速度を β_1 、 β_2 、 β_3 ととったときの、反応率 α_A に達する温度を T_{1A} 、 T_{2A} 、 T_{3A} とすると、

$$\begin{aligned}\frac{KkT_{1A}^2}{\beta_1 E} \exp\left(\frac{-E}{kT_{1A}}\right) \psi(T_{1A}) &= \frac{KkT_{2A}^2}{\beta_2 E} \exp\left(\frac{-E}{kT_{2A}}\right) \psi(T_{2A}) \\ &= \frac{KkT_{3A}^2}{\beta_3 E} \exp\left(\frac{-E}{kT_{3A}}\right) \psi(T_{3A})\end{aligned}\quad (4.27)$$

が成り立ちます。

ここで $\psi(T_t)$ について検討してみます。昇温速度を $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$ とすると $T_{1A} < T_{2A} < T_{3A}$ となります。この温度を、

$$\begin{aligned}T_{1A} &= T_{1A} \\ T_{2A} &= T_{1A} + \Delta T_{12} \\ T_{3A} &= T_{1A} + \Delta T_{13}\end{aligned}\quad (4.28)$$

と書き換えます。また $\psi(T_i)$ の級数表現は、3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) に記載したように、

$$\psi(T) = 1 - 2! \left(\frac{kT}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT}{E} \right)^2 - \dots \quad (4.29)$$

ですから、式 (4.28) を代入すると以下のようになります。

$$\begin{aligned} \psi(T_{1A}) &= 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \\ \psi(T_{2A}) &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{12}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A} + \Delta T_{12})^2 - \dots \\ &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{12}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A}^2 + T_{1A} \Delta T_{12} + \Delta T_{12}^2) - \dots \\ \psi(T_{3A}) &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{13}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A} + \Delta T_{13})^2 - \dots \\ &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{13}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A}^2 + T_{1A} \Delta T_{13} + \Delta T_{13}^2) - \dots \end{aligned} \quad (4.30)$$

3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) で説明しましたが、900K 以下の温度では第 1 項だけで十分な近似が得られています。すなわち $\psi(T_{1A}) = \psi(T_{2A}) = \psi(T_{3A}) = 1$ です。一方、900K を越えるような温度では $T_{1A} \gg \Delta T_{13} > \Delta T_{12}$ であり、また $k/E \leq 10^{-4}$ なので、 ΔT_{12} 、 ΔT_{13} を含む項を無視することができます。そして次の近似を得ます。

$$\begin{aligned} \psi(T_{1A}) &= 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \\ \psi(T_{2A}) &\simeq 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \\ \psi(T_{3A}) &\simeq 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\psi(T_{1A}) \simeq \psi(T_{2A}) \simeq \psi(T_{3A}) \quad (4.32)$$

したがって式 (4.27) は、

$$\begin{aligned} \frac{KkT_{1A}^2}{\beta_1 E} \exp\left(\frac{-E}{kT_{1A}}\right) \psi(T_{1A}) &\simeq \frac{KkT_{2A}^2}{\beta_2 E} \exp\left(\frac{-E}{kT_{2A}}\right) \psi(T_{1A}) \\ &\simeq \frac{KkT_{3A}^2}{\beta_3 E} \exp\left(\frac{-E}{kT_{3A}}\right) \psi(T_{1A}) \end{aligned} \quad (4.33)$$

とできます。さらに共通項を整理し、

$$\frac{T_{1A}^2}{\beta_1} \exp\left(\frac{-E}{kT_{1A}}\right) \simeq \frac{T_{2A}^2}{\beta_2} \exp\left(\frac{-E}{kT_{2A}}\right) \simeq \frac{T_{3A}^2}{\beta_3} \exp\left(\frac{-E}{kT_{3A}}\right) \quad (4.34)$$

逆数の対数をとると、

$$\ln \frac{\beta_1}{T_{1A}^2} + \frac{E}{kT_{1A}} \simeq \ln \frac{\beta_2}{T_{2A}^2} + \frac{E}{kT_{2A}} \simeq \ln \frac{\beta_3}{T_{3A}^2} + \frac{E}{kT_{3A}} \quad (4.35)$$

となり、式 (4.12) が導かれます。

4.3 1回の昇温脱離実験で求める方法 (ESCO 法)

ここまでは、異なった昇温速度による 3 回以上の実験から活性化エネルギーを求める方法を説明しました。しかし以下のような理由から、1 回の昇温脱離実験から活性化エネルギーを求める要望が出てきました。

1. 昨今の材料開発のスピードに対応するため3回も測定している時間の余裕がない。
2. 貴重な試料で、3回分の試料を準備する金銭的余裕がない。
3. 極微量の脱離成分をターゲットにすることが多く、まったく同じ試料を調整することが難しい。

これに応える方法として、Freeman と Carrol の方法 [7]、Anderson と Freeman の方法 [8]、Coats と Redfern の方法 [9, 10] が提案されています。ここではコンピュータで処理し易く、反応次数と活性化エネルギーを判断しやすい、別の方法を説明します。

反応率曲線において、3つの反応率を達成する温度を求めます。反応率を α_A 、 α_B 、 α_C とし、温度を T_A 、 T_B 、 T_C とします。このとき次式が成り立ちます。

$$\begin{aligned}
 E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_B} \\
 E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} \right\}}{1/T_B - 1/T_C} \\
 E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_C}
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

ここで $g(\alpha)$ は次式で与えられます。

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} \tag{4.37}$$

です。様々な反応次数 n に対して、式 (4.36) の3つの式から活性化エネルギー E を求めます。正しい反応次数を与えたときのみ、同じ値の活性化エネルギーが算出されます。グラフの横軸に反応次数 n を、縦軸に計算した活性化エネルギー E をプロットし、線で結びます。正しい反応次数のところで、各線が交差します。この交差した点の横軸の読みが反応次数で、縦軸の読みが活性化エネルギーです。

4.3.1 データ解析手順

シミュレーションによって作り出した定速昇温の1次の脱離曲線を例にとり、説明を進めます。シミュレーションは、活性化エネルギー $E = 2.0$ [eV]、脱離成分の初期分子数 $\sigma_0 = 1 \times 10^{15}$ [molecs.]、頻度因子 $\nu_0 = 1 \times 10^{13}$ [sec⁻¹]、昇温速度 $\beta = 0.5$ [K/sec] で行いました。脱離速度 $q(t)$ は、次の経験的な近似式で与えます [参照：3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。

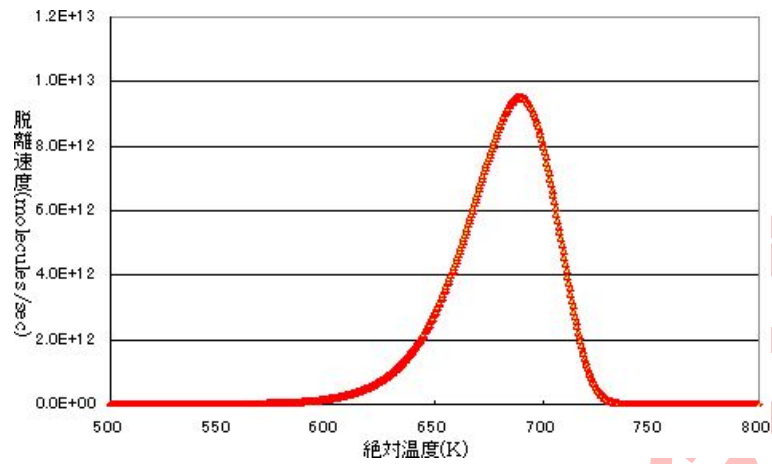
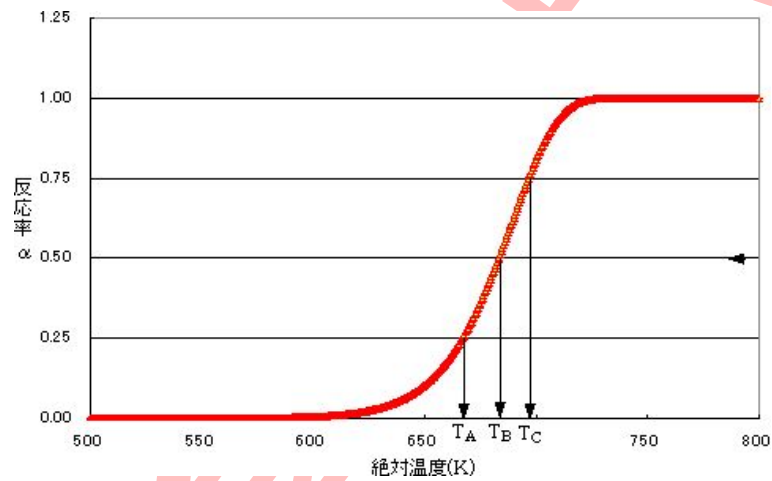
$$q(t) = \nu_0 \sigma(t) \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \tag{4.38}$$

ここで、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。図 4.8 の脱離曲線を積分して積分曲線を求めます。

各積分曲線の最大値を 1.0 に規格化して、プロットし直し、縦軸が反応率 α のグラフ (図 4.9) を得ます。3つの反応率を達成する温度 (T_A 、 T_B 、 T_C) を図 4.9 から読み取ります。 $\alpha_A = 0.25$ 、 $\alpha_A = 0.50$ 、 $\alpha_A = 0.75$ を選んだ場合、 $T_A = 667.0$ 、 $T_B = 683.3$ 、 $T_C = 696.6$ です

可能性のある範囲の反応次数 n にたいして、式 (4.36) の計算をします。縦軸に計算された活性化エネルギー E 、横軸に反応次数 n をとって作成したグラフを、図 4.10 に示します。ここでは反応次数 $n = 0.1 \sim 2.5$ の範囲を、0.1 刻みで計算した結果です。この交点から、活性化エネルギー $E = 2.0$ 、反応次数 $n = 1.0$ を読み取ることができます。

この結果を式 (4.50) に代入することにより、頻度因子が求まります。このシミュレーションデータでは $\nu_0 = 1 \times 10^{13}$ [sec⁻¹] と計算されました。

図 4.8: 表面からの 1 次脱離反応のシミュレーション脱離曲線、 $\beta = 0.5[\text{K}/\text{sec}]$ 図 4.9: 脱離の反応率曲線、 $\beta = 0.5[\text{K}/\text{sec}]$

4.3.2 式の誘導

4.2 赤平の方法の紹介 (20 ページ) において、次式が成立することを示しました。

$$g(\alpha_t) = \frac{K k T_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_t}\right) \psi(T_t) \quad (4.39)$$

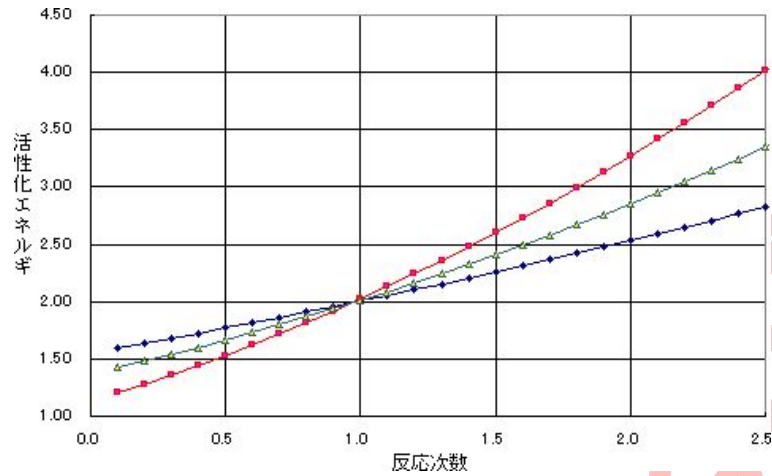
両辺を $g(\alpha_t)$ で割ると、

$$1 = \frac{1}{g(\alpha_t)} \frac{K k T_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_t}\right) \psi(T_t) \quad (4.40)$$

ですから、どのような反応率に対しても右辺は 1.0 を与えます。

3 つの反応率 α_A 、 α_B 、 α_C と、その反応率を達成する温度を各々 T_A 、 T_B 、 T_C とすると、以下の等式を得ます。

$$\begin{aligned} \frac{1}{g(\alpha_A)} \frac{K k T_A^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_A}\right) \psi(T_A) &= \frac{1}{g(\alpha_B)} \frac{K k T_B^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_B}\right) \psi(T_B) \\ &= \frac{1}{g(\alpha_C)} \frac{K k T_C^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_C}\right) \psi(T_C) \end{aligned} \quad (4.41)$$

図 4.10: $E \sim n$ プロット

これも 4.2 赤平の方法の紹介 (20 ページ) で示したことですが、我々が取扱う範囲の昇温脱離実験では、

$$\psi(T_A) \simeq \psi(T_B) \simeq \psi(T_C) \quad (4.42)$$

でした。このことを考慮して、式 (4.41) の共通項を整理すると、

$$\frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} \exp\left(-\frac{E}{kT_A}\right) \simeq \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} \exp\left(-\frac{E}{kT_B}\right) \simeq \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} \exp\left(-\frac{E}{kT_C}\right) \quad (4.43)$$

となります。この式の対数をとると次の式が導かれます。

$$\ln \frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} + \left(-\frac{E}{kT_A}\right) \simeq \ln \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} + \left(-\frac{E}{kT_B}\right) \simeq \ln \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} + \left(-\frac{E}{kT_C}\right) \quad (4.44)$$

これから 3 つの式を立てることができます。

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} + \left(-\frac{E}{kT_A}\right) &\simeq \ln \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} + \left(-\frac{E}{kT_B}\right) \\ \ln \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} + \left(-\frac{E}{kT_B}\right) &\simeq \ln \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} + \left(-\frac{E}{kT_C}\right) \\ \ln \frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} + \left(-\frac{E}{kT_A}\right) &\simeq \ln \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} + \left(-\frac{E}{kT_C}\right) \end{aligned} \quad (4.45)$$

これを E について解くと、

$$\begin{aligned} E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_B} \\ E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} \right\}}{1/T_B - 1/T_C} \\ E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_C} \end{aligned} \quad (4.46)$$

となり、式 (4.36) を導くことができます。

この関係式から活性化エネルギーを計算するためには、 $g(\alpha_i)$ を求めなければなりません。 $g(\alpha_i)$ は、

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} \quad (4.47)$$

でしたから、この積分を計算することになります。この関数は、 $n = 1$ と $n \neq 1$ の場合で解が変わります。 $Z = 1 - \alpha(t)$ と置くと、 $d\alpha(t)/dZ = -1$ なので、 $n = 1$ のとき、

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}} = \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{d\alpha(t)}{Z} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z} \frac{d\alpha(t)}{dZ} = - \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z} \\ &= [-\ln Z]_1^{Z_t} = [-\ln\{1 - \alpha(t)\}]_0^{\alpha_t} = -\ln(1 - \alpha_t) \end{aligned} \quad (4.48)$$

となり、 $n \neq 1$ のときは、

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{d\alpha(t)}{Z^n} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z^n} \frac{d\alpha(t)}{dZ} = - \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z^n} \\ &= \left[\frac{Z^{1-n}}{n-1} \right]_1^{Z_t} = \left[\frac{\{1 - \alpha(t)\}^{1-n}}{n-1} \right]_0^{\alpha_t} = \frac{\{1 - \alpha_t\}^{1-n}}{n-1} - \frac{1}{n-1} = \frac{\{1 - \alpha_t\}^{1-n} - 1}{n-1} \end{aligned} \quad (4.49)$$

となります。これで式 (4.46) を解く準備ができました。

$g(\alpha_t)$ を計算するとき、正しい反応次数 n を使用しないと、式 (4.46) で計算される活性化エネルギーがバラバラの値になります。この性質を利用すると、適当な範囲で n を変えて活性化エネルギーを計算し、その値を横軸 n でプロットすると正しい反応次数で各曲線が交差します。この交点から反応次数と活性化エネルギーを読み取ることができます。

式 (4.46)、式 (4.48) や式 (4.49) は、表計算ソフトで簡単に計算させることができます。表計算に計算式を登録しておけば、 α_A 、 α_C 、 α_C 、 T_A 、 T_B 、 T_C を入力するだけで瞬時に回答を得ることができます。

おまけ

電子科学株式会社が提供する昇温脱離分析装置は、脱離成分の定量 (σ_0 の決定) が可能です。これで、反応率で記述した反応速度式中の頻度因子 ν_0 を除く、全ての項を決定することができました。反応速度式を変形して、 ν_0 について解けば、

$$\nu_0 = \frac{q_t}{\sigma_0^n \{1 - \alpha_t\}^n \exp\left\{-\frac{E}{kT_t}\right\}} \quad (4.50)$$

となります。ここで q_t は、反応率 α_t に到達する温度 T_t における脱離速度 (脱離曲線の強度) です。