

# マイクロ波による物質加熱と変性機構の理論・分子動力学法による説明

(中部大学・全学共通教育) 田中基彦、(東北大学院・化学) 河野裕彦、(理研・デジタルマテリアル) 丸山耕司、(中部大学) M. Ignatenko、(法政大学・情報) 善甫康成  
 Theoretical Studies of the Mechanism of Microwave Heating of Metal, Dielectric and Magnetic Materials, (Chubu Univ) Motohiko Tanaka, (Tohoku Univ) Hirohiko Kono, (RIKEN) Koji Maruyama, (Chubu Univ) M. Ignatenko, (Hosei Univ) Yasunari Zempo

**Abstract :** The mechanism of heating by microwaves (GHz range) is studied by theory and molecular dynamics simulation. It is found that (i) dielectric liquid - water, is heated by non-resonant excitation of tiny rotational motion of molecules under the E(electric)-field, (ii) non-magnetic metal powder is heated by induction current under the H(magnetic) field, (iii) magnetite - ferromagnetic material, is heated by energy absorption via electron spins under the H-field. Attempts to explain the promotion of chemical reaction by microwaves will be briefly described.

**Keywords :** Microwaves; E and H fields; Water (dielectric); Magnetite (ferromagnetic); Molecular Dynamics

マイクロ波は、物質中の原子・分子に直接電磁エネルギーを届けることで効率的な加熱をするほか、化学反応の促進・還元効果などを持っている。産業応用では、焼結による高機能材料の生成、小型炉で低不純物の銑鉄を生産する製銑法、産業廃棄物の処理とレアメタル回収などが研究されている。20 世紀中は、金属は表皮効果による反射のためマイクロ波では加熱できないと考えられていた。この常識を覆したのは、磁鉄鉱  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  の粉末をマイクロ波磁気成分でごく短時間に加熱できることを示した実験である[1]。その一方で、加熱の物理、とくに分子がマイクロ波電場に応答して微小回転する様子、磁性体の加熱機構は未知であった。

まず、誘電液体である「水」と「食塩水」は、マイクロ波電場による永久双極子の非共鳴的な微小回転励起とそのエネルギーが水分子へ緩和して起きることは、分子動力学による研究で分子レベルにおいて実証された[2]。マイクロ波エネルギーの「受容」とそのエネルギーの物質全体への「緩和」(散逸)という2つの過程の協調が鍵である。ところで、純粋な結晶水は、強力な水素結合のため、マイクロ波では加熱できない。

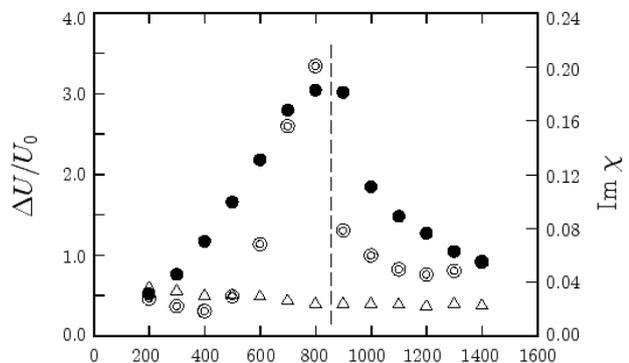


Fig. 1 マイクロ波による磁鉄鉱加熱の理論 (●印)。横軸は絶対温度で、破線はキュリー温度、△印はヘマタイト (弱磁性) の加熱率。

次に、マイクロ波「磁気」成分による磁鉄鉱の加熱は、強磁性発現の原因である 3d 電子が、マイクロ波磁気揺動に非共鳴的に応答して生じることがハイゼンベルクモデルにより定量的に説明された[3] (磁鉄鉱で電子は鉄原子に局在している)。ここで興味深い点は、強磁性が消失するキュリー温度を超えて加熱が継続すること (Fig.1)、2GHz を中心とする広い周波数域で加熱が起きることを理論で説明できたことにある。なお、磁性体の加熱では FMR (強磁性共鳴) が想起されるが、さきの磁鉄鉱の加熱実験では静磁場を印加せず、加熱は広い周波数で生じることから、非共鳴の加熱過程であることがわかる。他方、現在未解決の課題は、マイクロ波照射による定常的加熱に欠かせない、電子スピンの受容した磁気エネルギーの格子原子への「緩和過程」の解明である。磁性体内ではスピン波が存在するが、音波(acoustic phonon) との直接結合は無い。従って、マイクロ波帯域での散逸機構について、電子スピンと格子原子を組み合わせた分子動力学モデルにより研究を進めている。

最後に、化学反応の促進効果であるが、マイクロ波の照射下で有機分子合成の収率は向上する実験結果が得られている。還流では 3days で 90%を超える収率が、マイクロ波のもとでは 135C, 200min で実現する[4]。この機構を探るため、安息香酸やヒドロキシカルボン酸から派生する分子の分子内 Diels-Alder 反応へのマイクロ波効果を、B3LYP/6-31G\*や MP2/6-31G\*など分子軌道計算により遷移状態を探索した(河野裕彦)。その結果、活性化エネルギーが 10 kcal/mol 以上の場合には、マイクロ波を照射しないと反応が進まないという結論が得られた (Fig.2)。ただし、非熱的効果の存在は現在までのところ確認されていない。

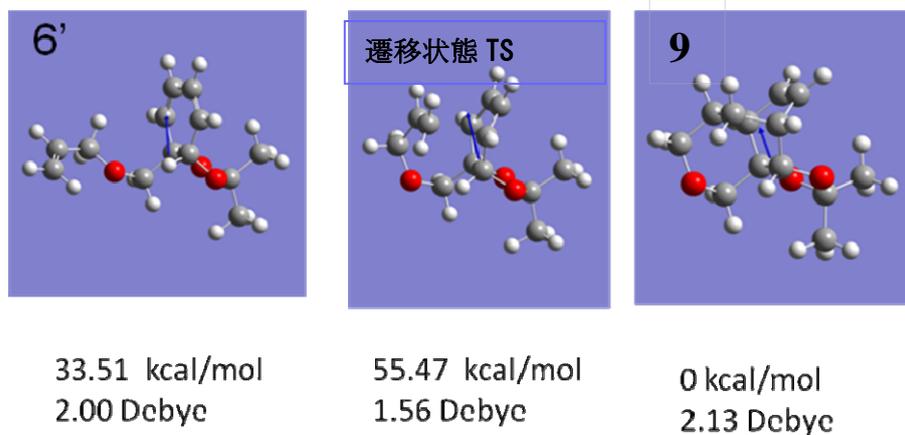


Fig. 2 B3LYP/6-31G\*による遷移状態の分子軌道法による計算を左に示す。  
より高精度の MP2/6-31G\* の計算では、活性化エネルギーは 13 kcal/mol

#### 参考文献

- [1] R.Roy, D.Agrawal, J.Cheng, and S. Gedevanishvili, *Nature*, **399**, 668 (1999).
- [2] M.Tanaka and M.Sato, Microwave heating of water, ice and saline solution: Molecular dynamics study, *J.Chem.Phys.*, **126**, 034509 1-9 (2007).
- [3] M.Tanaka, H.Kono, and K.Maruyama, Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field, *Phys.Rev. B.*, **79**, 104420 (2009).
- [4] M.Mihovilovic, H.Leisch and K.Mereiter, *Tetrahed. Lett.*, **45**, 7087 (2004).