

第5章 マイクロ波による物質の加熱機構：理論研究による説明¹

5.1 マイクロ波の特異性

マイクロ波がもつ特異性の第1は、エネルギーが直接物質に到達することで生じる高い加熱効率、第2の特異性は加熱される物質に限られる選択性である。マイクロ波で加熱できる物質は磁性体、誘電体、(磁性を持たない) 金属粉体であり、その加熱はマイクロ波の磁場または電場により引き起こされる。我々の理論研究は、これら3つの物質の加熱がそれぞれ、マイクロ波の磁場に対する電子スピンの応答、マイクロ波の電場に対する分子電気双極子の回転応答、そしてマイクロ波の磁場が浸透して誘起する渦電流とそのジュール損失により生じることを明らかにした。

マイクロ波はレーザー光と同じ電磁波であるが、2.5GHzに対応する光子エネルギーは約 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ である。原子の電子励起や化学反応は約 10eV 以上のエネルギー領域で発生し、また室温の熱エネルギーは約 0.05eV である。これより、マイクロ波が物質に何らかの変化を起こすためには非常に多重周期にわたるエネルギー吸収、つまり吸収効率が 100%としても $10^5 \sim 10^6$ 個の光子エネルギーの蓄積が必要である。しかし、強いレーザー光でも多光子過程は非常に効率が悪い。すなわち、マイクロ波による加熱では新しいエネルギー吸収と蓄積の過程が存在する。

ところで、マイクロ波による物質の加熱は広い周波数領域で連続的に起きる非共鳴過程であり、また電磁波から物質へ正味のエネルギー移動を伴う非線形過程である。微視的には、エネルギー移動が一方向に向け不可逆的に進むためには、エネルギーの逆戻りを防ぐ留め金として散逸機構が必須である。

マイクロ波が示す第3の特異性は、マイクロ波の照射により促進される有機高分子の化学反応や酸化物の還元現象など「マイクロ波効果」と呼ぶべきものの存在である。これは効率的な加熱とあわせて、マイクロ波応用に新たな道を開くものである。この章の前半では、マイクロ波により生じる磁性体、誘電体および金属粉体の加熱機構に関する理論研究について述べる。我々の化学反応促進の理論研究はまだ緒に就いた段階であるが、量子化学によるアプローチの現状を第5.5節で述べる。遠赤外線による水加熱について、量子力学に基づく分子動力学法研究は第5.6節で記す。電子スピンから結晶へのエネルギーの流れは研究途上であるが、その方法は第5.7節で簡単に示す。この章に関連する有機高分子の合成実験(公募研究)は章を改め第6章で述べる。

5.2 磁性体のマイクロ波による加熱機構

磁性をもつ物質がマイクロ波の磁気成分により選択的に加熱される実験結果は、磁性の起源である電子スピンの原因であることを示唆している。物質の磁気応答としては ESR (電子スピン共鳴) や FMR (強磁性共鳴) など磁性共鳴が直ちに想起されるが、マイクロ波による加熱が 2.45GHz に限らず広い周波数領域で生じることから、これは非共鳴過程である。

詳細は後にして、はじめに成果概要を述べたい。我々の研究は、強(フェリ)磁性体であり製鉄原料である磁鉄鉱 Fe_3O_4 の効率的加熱の機構が、電子スピンのマイクロ波磁気成分に対する

¹ 計画研究 A03 班 田中基彦(代表者、中部大学)、河野裕彦(東北大学)、丸山耕司(大阪市大)、善甫康成(法政大学)、Maxim Ignatenko(中部大学、Ohio State U.)

非共鳴応答にあることを解明した。研究手法としては、電子スピンを古典的に記述するハイゼンベルクモデルを用い、磁鉄鉱にマイクロ波磁気揺動を加えたとき起きるスピン応答をエネルギー原理およびスピン動力学により調べた。この理論解析の結果、① マイクロ波照射による加熱率は温度とともに上昇して、キュリー温度 (858 K) で最大となる。磁性は熱雑音のためキュリー温度以上で消失するが、スピン応答自体はそこで最大となる、② マイクロ波周波数に対して、2GHz付近で加熱率が極大となる。マイクロ波による加熱は共鳴過程ではなく、マイクロ波の光子エネルギーを多くの周期にわたって蓄積する非共鳴過程である。さらに、③ 強い磁性をもたないヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) はマイクロ波磁気成分で加熱できない。我々が示した、電子スピンのマイクロ波磁場に対する非共鳴応答の理論は、蓄積された実験事実を非常によく説明しており、強磁性体である磁鉄鉱のマイクロ波による加熱機構礎を明らかにしたといえる。

ところで、磁性の原因は、磁鉄鉱のように電子が原子内に局在した系と、電子が物質内を遍歴する金属（たとえば鉄）では異なる。理論では、前者は古典電子スピンに対するハイゼンベルクモデルがよい近似手法で、ここで述べる金属酸化物の磁鉄鉱はこの例である。後者では物質内の広い領域における電子の振舞いが鍵となり量子力学によるバンド構造の扱いが必要である。しかし、電磁波の磁気成分に対する物質の動的応答の数値手法は世界的にもまだ確立されていない。

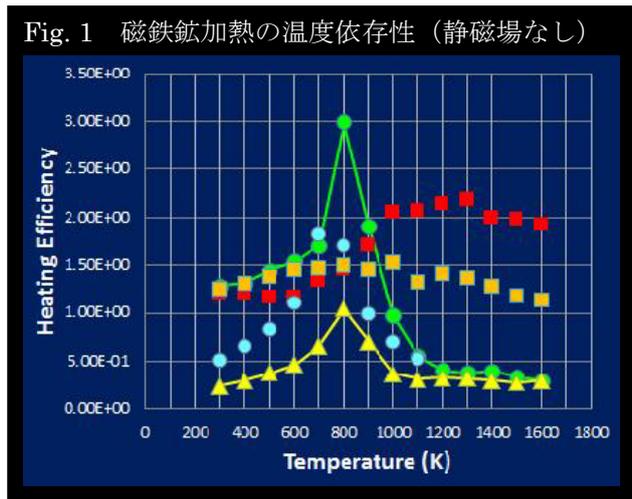
【磁鉄鉱の加熱機構】 マイクロ波の磁気成分により磁鉄鉱 Fe_3O_4 が加熱される物理機構について述べる [1]。磁鉄鉱は強磁性体の一種であり、化学式として $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ のように分解でき、2 価および 3 価の鉄イオンが酸素と副格子を構成している。1 辺を約 8.4 オングストロームとする立方体の単位格子中には、2 価鉄が 8 個、3 価鉄が 16 個、酸素が 32 個含まれ、鉄は(i)立方体の頂点にあたる 8 面体(B)サイトと、(ii) B サイトの半数を占める酸素を両端とする正 4 面体(A)サイトに配置されている。磁鉄鉱は、A サイトに存在する鉄の磁化と B サイトにある鉄の磁化が部分的に打ち消しあい、磁性の一部が発現するフェリ磁性体である。

外部磁場が印加されたとき磁鉄鉱がもつ内部エネルギーは、ハイゼンベルクモデルでは Eq.(1)のように、第 1 項の交換相互作用エネルギーと第 2 項のゼーマンエネルギーの和として表される。

$$H_e = - \sum_{i,j} J_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + g \mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{H} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{s}_i は鉄原子の電子スピンを表す 3 次元ベクトルで、磁鉄鉱を構成する 2 価鉄では絶対値は $|\mathbf{s}_i| = 5/2$ 、3 価鉄では $|\mathbf{s}_i| = 2$ 、 $\mu_B = e\hbar/2mc$ はボーア磁子 ($9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$)、 $g \approx 2$ である。交換相互作用係数 J_{ij} は 5meV ($1\text{eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$) 程度であり、距離とともに急速に減衰するので、第 1 項の和は最近接サイトの鉄イオンどうしについてとればよい。このため、鉄原子あたりの交換相互作用エネルギーは 60meV 程度である。室温 300 K での熱エネルギーが $kT \approx 23\text{meV}$ であるので、交換相互作用エネルギーはキュリー温度 858K において熱エネルギーと等しくなる。つまり、磁化消失は熱雑音を原因とする電子スピンの向きの乱れが原因である。交換相互作用エネルギーのゼーマンエネルギーに対する比は $J_{AB}S/g\mu_B H$ であり、磁場揺動が 10 ガウス (10^{-3} T) とすると、この比は 10^5 程度と極めて大きい。このため、小さな磁気揺動が「梃子の原理」により大きな交換相互作用エネルギーの形で結晶中に蓄積されることが可能となる。

周波数を ω 、磁気揺動の大きさを H_0 とするマイクロ波 $H(t) = H_0 \sin \omega t$ が印加された場合、磁鉄鉱の内部エネルギーは時間とともに周期的に変動する。このエネルギーの変動幅が、マイクロ波から磁鉄鉱に周期あたりで渡される磁気エネルギーに比例すると考えてよい。数値計算では、与えた温度のもとで、擬時間軸に沿ってマイクロ波磁場を周期的に変動させ、スピンベクトルの熱統計力学的な変動をモンテカルロ法で数値的に追跡する。そこでは、内部エネルギーが減少するランダムなスピン変化は常に採択し、エネルギーが増加する変化も確率 $\exp(-\Delta H_e / kT)$ で認めるメトロポリス規準を採用する。この結果で興味深いことは、内部エネルギーの変動幅が、ゼーマンエネルギー項の変動幅に比べて桁違いに大きいことである。つまり、マイクロ波が起こす小さな磁場変動のもとでスピンが変化するが、梘子の原理が働いて大きな交換相互作用エネルギーとして、マイクロ波の磁気エネルギーが電子スピン群に蓄えられる。



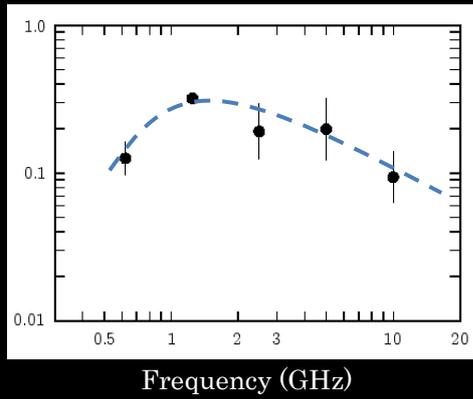
【加熱の温度依存性】理論的に求めた磁鉄鉱の加熱率を Fig.1 に示す。(静磁場なしで) マイクロ波磁場を磁鉄鉱の c 軸 (磁化軸) の向きに印加した場合 (緑色)、加熱率は温度とともに上昇し、キュリー温度付近で極大となり、その高温側でゆっくり減少する。キュリー温度で磁化が消滅することと対照的である。磁化軸と垂直方向に印加した場合 (黄色)、加熱プロファイルは同様だが、加熱率は数分の 1 に低下する。このような温度依存性を持つ原因は、温度とともに上がるスピンの運動自由度という正の要因と、スピンの乱雑さという負の要因が相殺するためと解釈される。ここで得られた結果は、キュリー温度をはるかに超えた 1300°C まで磁鉄鉱が加熱されるという複数の実験をみごとに説明する。

磁鉄鉱によるマイクロ波エネルギーの吸収量は、同じくハイゼンベルクモデルのもと、スピン動力学方程式を解き、磁化率の虚数部分を求めることで、加熱の時定数を含めて定量化することができる (ただし、前述のモンテカルロ計算に比べて誤差が大きく計算時間も非常に長い)。電子スピンに対する方程式は

$$\hbar \frac{ds_i}{dt} = 2 \sum_{i,j} J_{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{s}_i \times \mathbf{s}_j - g \mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \times \mathbf{H}(t) + [\text{Relax}] \quad (2)$$

であり、記号類は Eq.(1) と共通である。[Relax] は散逸項であり、散逸の存在はマイクロ波エネルギーが物質に向けて不可逆的に転移するために必須である。この方法で求めた磁鉄鉱の加熱率 (磁化率の虚数部分) の温度依存性は、モンテカルロ法で得られた加熱率と符合しキュリー温度で極大となる。また、加熱の定量的な議論ができる [1]。もし、散逸なしで Eq.(2) を解いてみると、エネルギー吸収を与える磁化率の虚数部分はゼロとなる。つまり、散逸がなければこの内部エネルギー変動は可逆的となるため、マイクロ波から磁鉄鉱への正味のエネルギー移動は生じない。現実には、マグノン (スピン波) やフォノンとの相互作用による散逸過程があると考えられる。

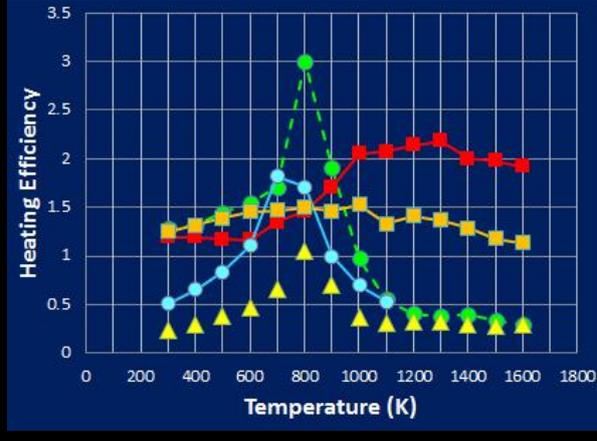
Fig. 2 磁鉄鉱加熱の周波数依存性



【加熱の周波数依存性】 マイクロ波による磁鉄鉱加熱のマイクロ波周波数への依存性を Fig.2 に示す。ここで縦軸は磁化率の虚数部であり、加熱はマイクロ波帯の約 2GHz で極大となり、高周波数側でゆっくり減少する。これは実験 ([1]の Ref.18、第6章の実験) とよく一致している。

以上で示した加熱特性の温度および周波数への依存性から、磁鉄鉱によるマイクロ波磁気エネルギーの吸収は、電子スピンのマイクロ波磁気成分に対する非共鳴応答で生じ、エネルギーはスピン間の交換相互作用エネルギーの形で蓄積される、と結論される。

Fig. 3 磁鉄鉱加熱の温度依存性 (静磁場あり)



【静磁場への依存性】 外部から静磁場がマイクロ波と同時に加えられた時の加熱の様子を Fig.3 に示す。図では静磁場が磁鉄鉱の c 軸 (磁化軸) に平行のとき (赤色)、c 軸に反平行のとき (橙色)、a 軸方向 (水色) の場合を示す。静磁場が磁化軸に沿って印加された場合は、キュリー温度から高温側の温度域において加熱率が大きく増加する。これは、応答できる電子スピンの分布が c 軸方向で多いためである。一方、静磁場が磁化軸に垂直のときは、スピン運動を拘束し加熱は抑制

される。このように外部から静磁場を印加することで、電子スピンの新たな秩序が生じ、これがキュリー温度より高温域まで加熱が続く理由である。

【まとめ】この理論研究により、磁鉄鉱の電子スピンのマイクロ波に対して非共鳴的に応答して、①キュリー温度で加熱率が最大かつ高温側で加熱が継続する、② 周波数 2GHz 付近で加熱率が極大化される、③ 静磁場を加えることで加熱域が高温側で増加することを示した。散逸機構については、電子スピンと原子の応答を組み合わせる必要がある。

5.3 誘電体のマイクロ波加熱

水やアルコールなどの誘電性液体および固体誘電体は、マイクロ波の電場成分により加熱される。これは、磁性体と同様、マイクロ波を空間的に電場と磁場に分離するキャビティを用いた実験で示されている。この節では、生命の揺りかごとして興味深い「水・食塩水」のマイクロ波加熱について述べる。液体である水においては分子回転という描像がイメージされるが、加熱の様子は単純ではない。さきに結論を記すと、「水 (液体)」は加熱され、「氷 (固体)」は加熱されない[2]。食塩を添加すると一般に加熱率は上がるが、液体と固体では加熱機構は全く異なる[3]。他方、周波数が高く分子回転が追従しないテラヘルツ波による加熱は分極を伴うため、量子力学に基づく

分子動力学法（第 5.6 節）を用いる必要がある。

研究手法は、①ニュートン力学による古典分子動力学法（この 5.3 節）、②密度汎関数法(DFT)に基づく量子力学的分子動力学法（5.6 節）、の 2 つである。前者の研究成果は、(i) 純粋な水（液体）は、永久電気双極子をもつ水分子がマイクロ波の AC 電場により微小な回転運動を起こし加熱される、(ii) 純粋な「氷」（固体）はマイクロ波で加熱できない。これは分子どうしが強く水素結合して 6 員環が連鎖した氷結晶となっているためである。しかし、(iii) (1 mol%程度の)微量でも食塩を含む水は、純粋な水に比べて数倍よく加熱される。これは Na^+ , Cl^- などのイオンが AC 電場により加速され、水分子の 6 員環が織り成す籠構造をすり抜けて振動するためである、(iv) 食塩を含む「氷」（固体）はマイクロ波で加熱・解凍できる。これは氷の結晶構造がイオン電荷の影響によりその周辺で局所的に脆弱となり、水分子がマイクロ波に応答するためである（イオンのサイズ効果ではない）。すなわち、水（氷）の加熱機構はその状態や食塩の有無ですべて異なる。

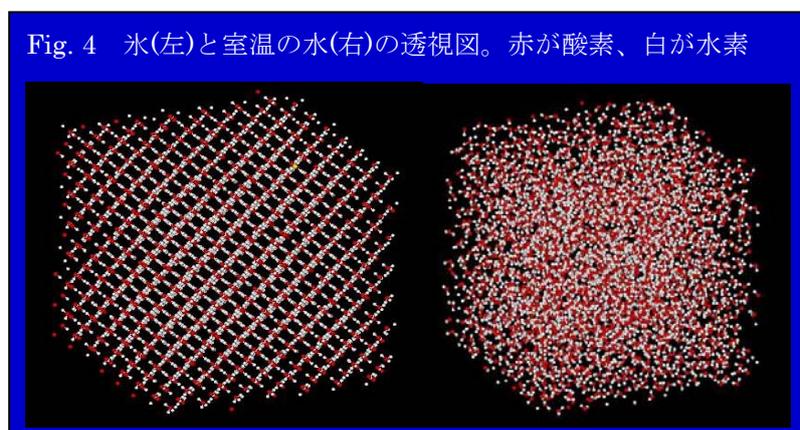
(a) 「純粋な水」のマイクロ波による加熱

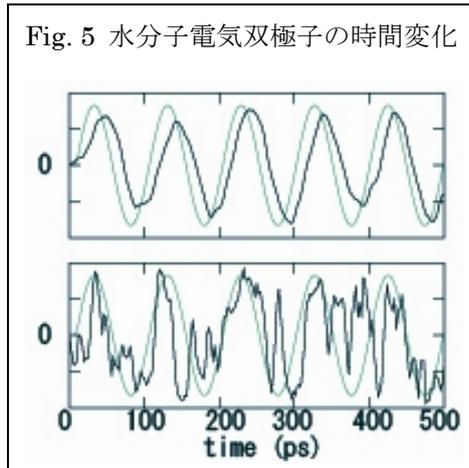
液体の水の場合、マイクロ波電場に応答するのは永久電気双極子をもつ水分子である。水分子は AC 電場にほぼ同期して微小角だけ交互に回転する（大きく回転はしない）。この研究で用いた古典分子動力学法では、N 個の水分子を構成する総数 3N 個の酸素と水素原子についてニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = - \nabla \left\{ \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}, \quad \frac{d\mathbf{x}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (3)$$

を解く[2]。ここで、 \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i は i 番目の原子の座標と速度、 m_i , q_i はその原子の質量と電荷、 t は時間、そして ∇ は空間微分である。 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ は i 番目の原子と j 番目の原子の間の距離で、 $\sigma = \sigma_i + \sigma_j$, $\epsilon_{LJ} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ は 2 つの水分子が近接した時に働く斥力を中心とする Lennard-Jones 力の特徴づけるパラメータである。水のモデルは目的に応じて種類が多岐にわたるが、静電的性質をよく表す SPC/E モデルにおいては、 $q = 0.424e$, $\sigma = 3.17\text{\AA}$, $\epsilon_{ij} = 0.65\text{ kJ/mol}$ の値が使われる。なお、GHz 帯のマイクロ波は 40-100 THz 近辺で起きる水分子内の原子振動とは結合しないと考えてよく、H-O-H の分子形を固定した剛体コマモデルを用いる。剛体分子を扱う技術として、回転剛体に対するオイラー方程式の数値的な特異性を除くため 4 元数(quaternion)表示による解法、および分子内の原子間距離と結合角を固定する Shake-and-Rattle 法を用いる。これにより分子内振動が除去され、時間ステップを 1fs 程度にとることができる（水分子内での原子の固有振動は 50-100THz で生じている。第 5.6 節参照）。

シミュレーションは空間 3 次元で、各辺の長さが約 48 オングストロームの立方体の箱で行い、約 4000 個の水分子を





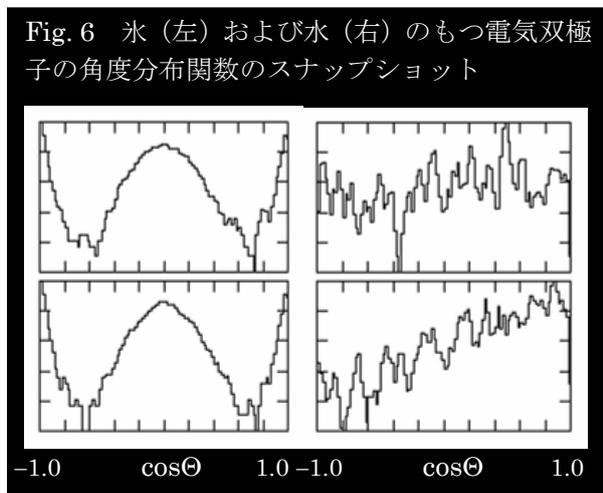
置く。ところで、水（氷）の物性を扱うときは、水素結合により水分子が空間的に正しく連鎖した6員環構造を再現することが大切である。初めにすべての分子が正しく配位した固体の氷を作成し（Fig.4(左)）、これを室温に升温させて解凍したものを初期条件とする。また、境界条件の影響を排除するため3次元で周期的境界条件を用いる。

Fig.4(右)は室温における水の透視図で、一見すると水分子の配置は乱雑に見えるが、6員環が連鎖した籠構造がかなり高い割合（約70%）で存在していることが分子科学的に知られている。Fig.5は、マイクロ波電場（緑線）を印加したとき、水分子の永久電気双極子（黒線）が同じ正弦波として時間変化する様子を示す（上段は平均値、下段はある分子の値）。注目すべきことは、電気双極子の位相がマイクロ波電場に対しても一定間隔の位相遅れである。これは加熱を特徴づける $\tan \delta$ が正で有限であることを意味し、マイクロ波から物質へエネルギー転移が起きるのは散逸があるためである。ここでの散逸の原因は水分子間の摩擦である [2]。水の加熱の時間変化は、食塩水の場合とあわせて以下の Fig.7 に示す。

(b) 「（純粋な）氷」はマイクロ波で加熱できない

凍った水である「氷」はマイクロ波で加熱（解凍）できるだろうか？ その答えは、意外ながら No である。（純粋な氷ではない冷凍食品に関しては次の項で述べる）。

分子動力学で調べると、マイクロ波を印加する前と後で、氷を構成する分子群の3次元透視図において、 H_2O 分子が結晶化して作る6員環の籠構造は完全に形が保たれ、分子の移動がまったく見られない。水分子のもつ永久双極子の配向角度分布（縦軸は対数）を示した Fig.6（左）でも、マイクロ波をかける前と後（上段と下段）で氷の構造には変化がない。他方、液体である水の Fig.6（右）では、電場の位相に合わせて分布が周期的に変動し、電場を \mathbf{E} 、電気双極子を \mathbf{d} 、温度を T とするとその分布は近似的には $\exp(-\mathbf{E} \cdot \mathbf{d} / kT)$ という熱統計分布に従っている。ここで、 $E = 1 \text{ kV/cm}$ に対して、双極子のもつ最大の電気エネルギーと 0°C の熱エネルギーとの比は



$E \cdot d / kT_{273} \sim 2 \times 10^{-4}$ ($d \approx 2 \times 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}$) の関係にあり、電気エネルギーは熱揺らぎのエネルギーに比べてさえ十分に小さい。これに対して、氷結晶を形成する分子間の水素結合のエネルギーは、結合あたり約 2 eV であり、双極子がマイクロ波から得るエネルギーより桁違いに大きい。つまり、氷がマイクロ波で変化しない（解凍できない）原因は、マイクロ波電場の印加により生じる内部エネルギー変化が分子間の結合エネルギーに比べて極めて小さいからである。

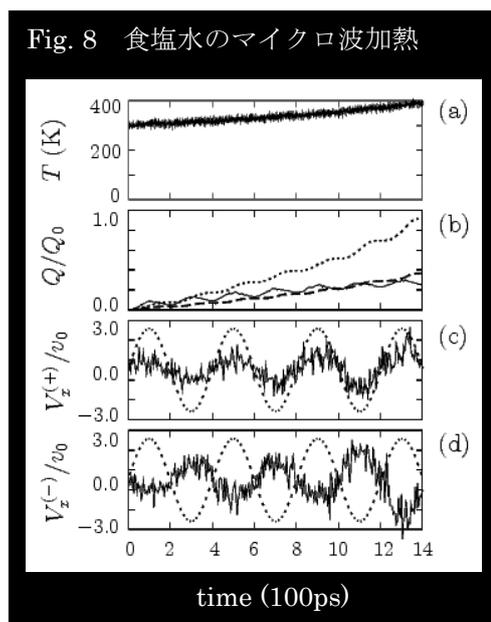
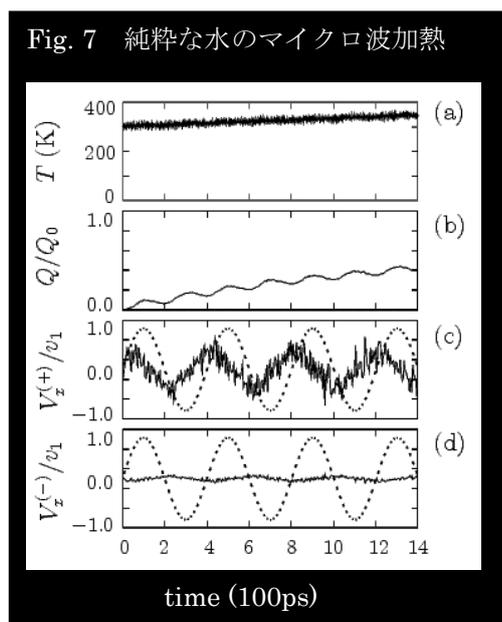
(c) 食塩添加は水の加熱を促進

食塩水のマイクロ波による加熱は純粋な水の加熱と異なり、わずか 1 mol% の微量な食塩を含む場合でも、マイクロ波のもとで純粋な水に比べて約 3 倍の加熱率をもつ²。その原因は何であろうか？食塩は、水中では完全に解離して Na^+ と Cl^- イオンとして存在している。分子動力学で調べると、食塩水のマイクロ波加熱では、水分子のエネルギー吸収と、イオンによるエネルギー吸収が重畳している。Fig.7 には純粋な水の場合、Fig.8 には食塩を 1 mol% 加えた場合の加熱の様子を示す。上段は水の温度変化、2 段目は双極子（実線）または塩イオン（破線）が吸収するエネルギー量、3/4 段目は正電荷/負電荷をもつ原子（イオン）の空間振動を示し、破線は電場の位相である。微量の塩イオンが吸収するエネルギー量は水分子が吸収する量の約 2 倍であり、さらに塩素イオンの吸収するエネルギー量がナトリウムイオンの吸収量を上回っている。この結果から、食塩水のマイクロ波による加熱が、電場による塩イオンのジュール加熱であることがわかる[3]。

(d) 食塩を含む「氷」のマイクロ波による加熱（解凍）

最後に、凍った食塩を含む氷の加熱はどうだろうか？分子動力学研究の結果は解凍できることを示しており、日常での食品解凍の経験と一致する。まず、分子動力学での 3 次元透視図で眺めると、イオンの周辺では水分子間の距離が不規則に広がっており、6 員環の形が崩れている。これは電荷をもつイオンの存在により水素結合が緩んでいることを意味し、このため局所的に H_2O 分子がマイクロ波に応答し回転できる。イオンを無電荷の球体で置き換えて詳しく調べることで、この形状の崩れはイオンの有限半径効果ではなく、静電気力が原因であることがわかる[3]。

【まとめ】 水・氷・食塩水・食塩氷は水の 4 つのバリエーションであるが、マイクロ波による加熱の機構はすべて異なる。純粋な氷以外はマイクロ波で加熱でき、微量でも食塩の添加によりマイクロ波による加熱が制御できることが理論的に裏付けられた。



² 食塩水とマイクロ波の結合（内部への浸透性）は純粋な水に比べて良くないので、加熱実験は空洞共振器を用いるなど注意して行う必要がある。

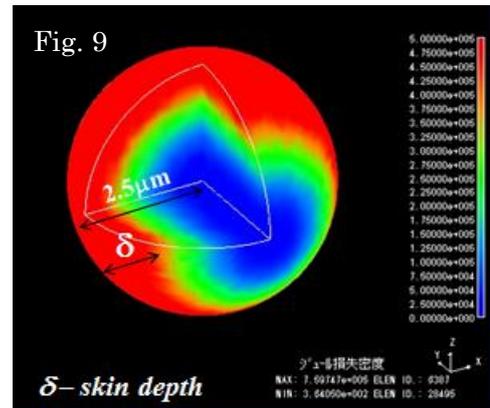
5.4 金属粉体のマイクロ波加熱

金属は「表皮効果」で表されるように、自由電子の応答のため入射電磁波が浸透できるのは表皮長の深さまでである。銅での表皮長は 2.45GHz のマイクロ波に対して約 2 μm である。このため、一般に金属はマイクロ波では加熱できない。ところが、数 10 μm サイズの粉末にした金属粒子を成形した圧粉体は、磁性体ほど高温にならないがマイクロ波で加熱できる。マイクロ波による加熱率は、 σ を電気伝導度、 ϵ'' , μ'' を誘電率、透磁率の虚数部として以下の式で表される。

$$Q = \frac{1}{2}\sigma|\mathbf{E}|^2 + \frac{1}{2}\omega\epsilon''|\mathbf{E}|^2 + \frac{1}{2}\omega\mu''|\mathbf{B}|^2 \quad (4)$$

しかし、Eq.(4)の電場 $|\mathbf{E}|$ と磁場 $|\mathbf{B}|$ は金属粉体内部での局所的電磁場であり、金属粉体を取り巻く周囲空間での電磁場とは全く異なる。このため、上記の式は物理的には正しいが、未知の電磁場を含むため実用性に欠ける。実際、電磁波の電場は境界条件のため金属微粒子内部ではほぼゼロである。電場と磁場成分を空間的に分離するシングルモードキャビティ実験を解析した理論研究は、金属粉体の加熱が磁気成分が大きい領域（電場がゼロに近い）で起きることを明確に示す。すなわち、この加熱機構は、金属粒子の内部に浸透した磁気成分（磁場の接線成分は粒子内外で連続なので非ゼロも可能）が電磁誘導で電場を誘起し、それが生成する渦電流が電気抵抗のもとで散逸することにある。つまり、物理的には内部で発生した電場によるジュール加熱であるが、その電場を粒子内に誘起するものはその金属粒子を取り巻くマイクロ波磁場である。

【最適加熱半径、実効媒質】 マイクロ波とミクロンサイズの 1 個の金属粒子の系に厳密な Mie 理論を適用した我々の研究では、右の Fig.9 に示すように、金属粉体はその半径が表皮長の約 2.5 倍のときに加熱率が極大となる[4,5]。一方、現実の加熱実験で用いる金属圧粉体試料は 1cm オーダーのサイズであり、これを 3 次元で理論数値的に扱うためには抽象化が必要となる。誘電率と透磁率が与えられた微粒子で構成される物質は、実効媒質 (effective medium) として扱うことができる。この方法はステルス技術の開発でも利用されており、有限要素法を用いることでマイクロ波の吸収を数値的に解析することができる[5]。マイクロ波は銅の微粒子からなる圧粉体のなかを約 10cm の距離にわたって浸透する。金属微粒子は表面が酸化物の表皮膜で覆われていることが普通だが、この表皮膜はわずか 100nm の厚みであっても加熱率を桁違いに増加させる。その概要を以下に示す。



The Study of the Microwave Heating of Metal Parts and Metal Powders

Maxim Ignatenko and Motohiko Tanaka

College of Engineering, Chubu University, Kasugai 487-8501, Japan

The aim of this study is to understand the fundamental principles of the interaction of microwaves with metal powders and metal parts, which eventually leads to the development of efficient and ecologically clear methods of material processing. Microwaves have good prospects for the manufacturing of advanced materials. Frequently, the mechanical properties

of the microwave-processed products are better than those obtained by conventional way. In addition, microwaves produce volumetric heating and do not rely on burning of gas or oil, and thus their use significantly reduces the CO₂ output and energy consumption.

The most fascinating and incomprehensible property of microwaves is the possibility to heat metal powders and parts. This is a very surprising and unexpected experimental result published by Roy *et al.* [6]. Due to high electrical conductivity, metals reflect most of incident microwave power, and preliminary the microwave heating of metals is hard or even impossible. For example, the magnitude of the reflection coefficient of copper irradiated at 2.45 GHz is $|\Gamma| \approx 0.999914$, i.e. copper reflects about 99.98% of incident power. In our study, we considered and explained the reasons of good coupling of metal powders and parts with microwaves. Our research is divided into three parts.

(a) Microwave heating of metal parts

Since metals reflect most of incident power, good thermal insulation and strong electromagnetic field are necessary for heating. Nevertheless, our calculations showed that these conditions are not enough since oxide layer on the sample surface promotes radiation loss owing to large emissivity, and thus prevents the microwave heating of metals. The only way to process metal parts is to reduce emissivity significantly by clearing the surface of samples. Preliminary analysis demonstrated that Cu and Fe are reduced from oxides in hydrogen atmosphere easily, i.e. oxide layer disappears, and this explains the necessary preheating in reducing atmosphere. In addition, result demonstrated that microwaves can process many important for applications metals like copper alloys and steels [7].

(b) The difference between optical properties of metals and metal powders

The study showed that electrical conductivity of metal parts is much less, than that of bulk metals and this is the key difference. The simplest explanation of this result assumes oxide layers covering the particles in powders and thus electrically insulating metal cores from each other. Based on this idea, we developed the model for the effective parameters of metal powders by combining Mie theory with Bruggeman's effective medium approximation [5,8]. For example, the expression for the effective magnetic permeability μ_{eff} is given by

$$p \frac{\mu_p - \mu_{eff}}{\mu_p + 2\mu_{eff}} + (1-p) \frac{\mu_g - \mu_{eff}}{\mu_g + 2\mu_{eff}} = 0 \quad (5)$$

where p is the volume fraction of particles, μ_g is the permeability of gas in pores and $\mu_p = \mu_2 F_{m2}$ with

$$F_{m1} = 2 \frac{1 - (\mu_1/\mu_2) F_0}{2 + (\mu_1/\mu_2) F_0}, \quad F_{m2} = 2 \frac{1 - (r_1^3/r_2^3) F_{m1}}{2 + (r_1^3/r_2^3) F_{m1}}, \quad F_0 = 2 \frac{-y \cos y + \sin y}{y \cos y - \sin y + y^2 \sin y} \quad (6)$$

where $y = r_1 \omega \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1}$, $\omega = 2\pi f$, with f being the frequency of electromagnetic wave. The nomenclature is explained in Fig.10. For highly electrically conductive nonmagnetic materials, one has $y = (1+i)r_1/\delta$, where $\delta = 1/\sqrt{0.5\omega\sigma\mu_0}$ is the skin depth, σ is the electrical conductivity of core, and $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m is the permeability of free space.

The obtained expressions uncovered the physics of the microwave heating of non-magnetic metal powders. First, the shells drastically by many orders in magnitude reduce the magnitude of the effective permittivity, compared to that of bulk metals, and thus they allow deep penetration of microwaves inside of samples (Fig.11). Second, the induced eddy currents

cause the magnetization of metal powders, and for this reason, the effective μ_p differs from unity even in the case of non-magnetic metal powders (Fig.12). These currents produce Joule heat, and therefore metal powders are mainly heated by means of the magnetic field component.

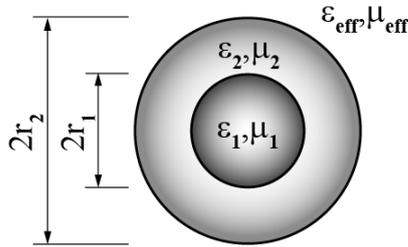


Fig. 10. Sketch of a coated particle.

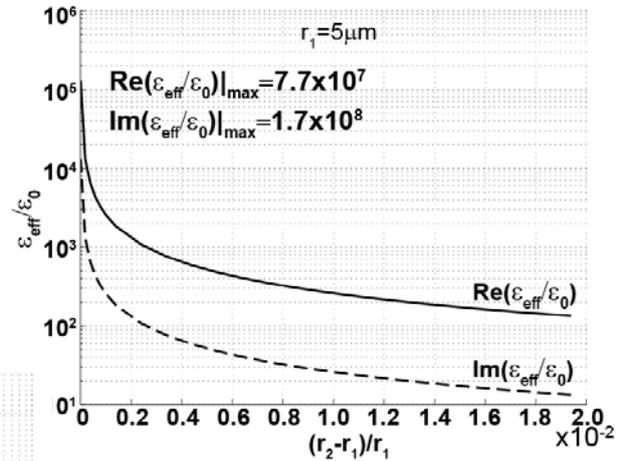


Fig. 11 Effect of the shell thickness on effective permittivity ϵ_{eff} of copper powders for $\epsilon_2/\epsilon_0 = 3+0.3i$, $r_1=5\mu m$, $p=0.9$, and $f=2.45GHz$. The result shows that even a thin shell drastically reduces ϵ_{eff} .

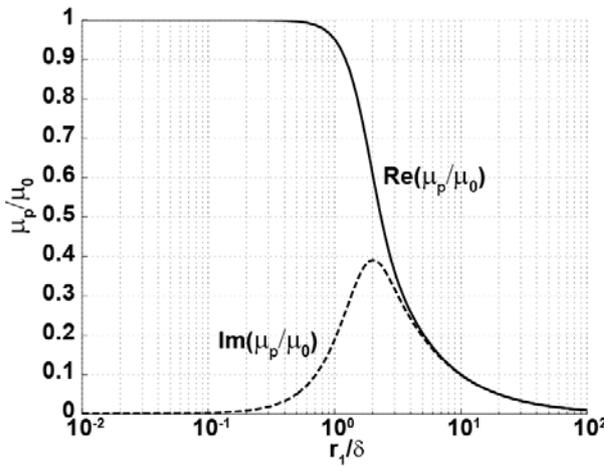


Fig. 12. The induced “permeability of grain” μ_p in the case of nonmagnetic homogeneous particle as a function of r_1/δ ratio. In spite of nonmagnetic material, the grains themselves show magnetic behavior

(c) Microwave heating of copper powders in single-mode cavity

The experiments demonstrate good heating of copper powders both in electric field (E-field) and in magnetic field (H-field) maxima, which contradicts to expectations. In order to understand the results, we numerically simulated the particular experiment of Ma *et al* [9]. The optical and thermal properties of samples were estimated by means of the developed expression for effective parameters. Results demonstrated very good agreements between simulation and experimental data.

The analysis revealed two effects related to the experimental procedure. First, the simulation demonstrated systematic overheating of samples in cavity compared to the free space conditions, if the heating occurred in the E-field maximum. Second, compacted metal powder samples supported internal standing waves. These waves resulted in the rise of the temperature of samples in the H-field maximum. First, the rise of temperature was attributed to shape and size of samples, and did not clearly reflect the coupling of microwaves with powders. Among all results, the numerical analysis demonstrated very strong dependence of the temperature attained in the magnetic field maximum on the powder size and density

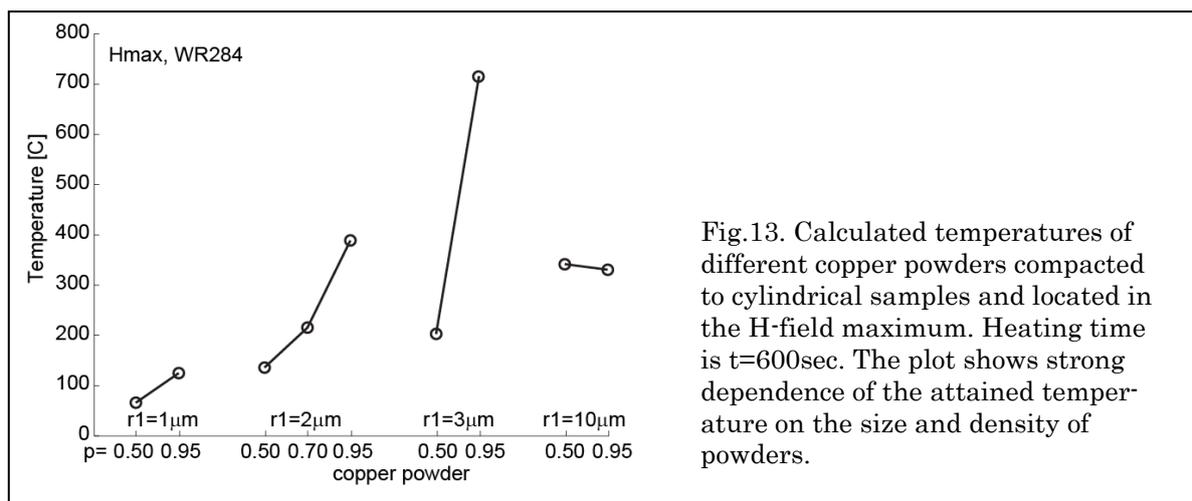


Fig.13. Calculated temperatures of different copper powders compacted to cylindrical samples and located in the H-field maximum. Heating time is $t=600\text{sec}$. The plot shows strong dependence of the attained temperature on the size and density of powders.

as shown in Fig.13. This points to the possibility of very flexible adjustment of powder parameters to experimental or industrial needs.

Finally, this study greatly improved our understanding of the interaction of microwaves with metals and metals powders. It revealed the necessary conditions for the successful processing of metal parts, and explained good microwave heating of metal powders.

5.5 化学反応に及ぼすマイクロ波効果の理論的考察³

【序】 マイクロ波は波長 ($100\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{m}$) の電磁波であり、衛星放送通信など様々な用途に使われている。光子としてのエネルギーは、その波長が赤外線などよりも長いいため直接分子の振動や電子状態を変えるほど大きくないが、分子の回転運動を励起したり、誘電損失により物質を加熱することができる。マイクロ波のこのような特性を利用したものが電子レンジであるが、近年ではさらに化学反応にも応用されており[11,12]、マイクロ波照射による反応促進を報告した論文の数は1994年に約50報であったのに対し、2004年には約450報と急増している。これらの論文では収率の増大や反応時間の短縮をマイクロ波効果と呼び、その要因として次に挙げる熱的効果と非熱的効果の2つが考えられている。

熱的効果：誘電損失による溶媒の昇温効果

電気双極子モーメントを持つ極性溶媒分子がマイクロ波の交流電場に追従して回転しようとする際に、分子摩擦のために電場の変化に完全には追従できずに発熱する。

非熱的効果：電磁場と溶質分子の電気双極子相互作用など

分子間反応の場合には、電磁場との相互作用によって分子が整列することで反応性衝突の頻度が高まったり、活性化エントロピーが増加する。その他、熱的効果で説明できないものを総称して非熱的効果と呼ぶ。

化学反応におけるマイクロ波効果が熱的か非熱的かという詳細な解析は困難で、長い間論争の的になってきた。その理由として、実験でマイクロ波の熱的効果と非熱的効果を分離するのは一般に難しく、また全領域での局所的な温度測定も困難であることから、化学反応の実験温度が

³ 東北大学大学院理学研究科化学専攻 河野裕彦、菅野学

精密に制御されていない可能性が挙げられる。理論においても、マイクロ波と分子の相互作用は弱いために長時間の積算した効果を評価する必要があり、計算コストの問題から実時間で追跡するシミュレーションは難しい。

しかし、最近になって、マイクロ波による熱的効果と非熱的効果を分離して検証する実験が報告された[13,14]。この実験では、Pyrex（ガラス）と SiC（炭化ケイ素）の2種類の反応槽を使用する。Pyrexはマイクロ波を透過するのに対し、SiCは強くマイクロ波を吸収する特徴があるため、容器内の物質はマイクロ波から効果的に遮蔽される。一方、SiCは半導体であるため、マイクロ波は容器自体に電流を誘起して加熱し、その結果として容器内の溶媒が温められる。また、反応温度は容器の外側から赤外線プローブ、内側から光ファイバプローブで同時検出され、一定に制御されている。これらの反応槽を用いて21種類の分子間・分子内反応の収率を比較したところ、いずれの反応においても2種類の反応槽による収率はほぼ同じと報告された。この結果は、これらの化学反応の促進がマイクロ波の熱的効果によるものであることを示唆している。

本研究では、まず、マイクロ波による溶媒の昇温効果を理論的な立場から検証した。双極子モーメントを持つ極性溶媒分子のモデルである水分子の古典分子動力学シミュレーションを行い、マイクロ波による昇温効果を見積もった。次に、マイクロ波が化学反応に及ぼす非熱的な効果の有無を検証した。電磁場まで含めた長時間の計算は困難であるため、遷移状態理論を適用し、熱的効果（温度因子）だけで実験を説明できるかどうかを確認した。分子間反応には様々な因子が関与し解析が複雑であるため、本研究では分子内反応、特に Newman-Kwart (NK) 転位反応[13,14]と分子内 Diels-Alder (DA) 反応[15]に着目した。

【水の分子動力学シミュレーション】 水分子のモデルとして剛体点電荷 SPC/E モデルを採用し、分子間ポテンシャルには Coulomb ポテンシャルと Lennard-Jones(6,12)ポテンシャル

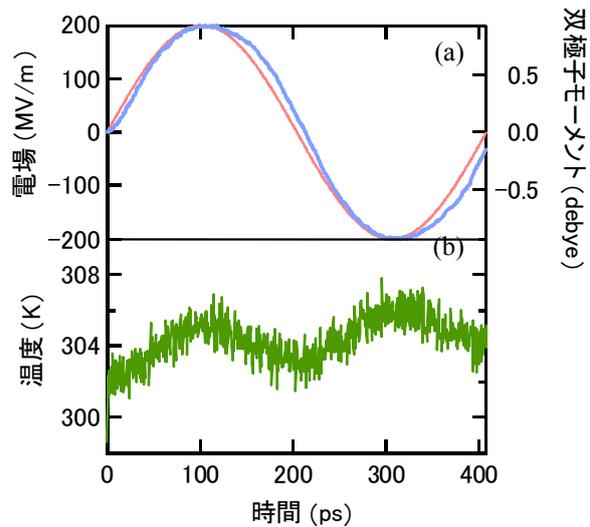


Fig.14 : (a)2.45 GHz の振動電場（赤線）下における水分子 1 個あたりの双極子モーメント（青線）と温度変化。(b)温度の時間変化。100 回積算のアンサンブル平均

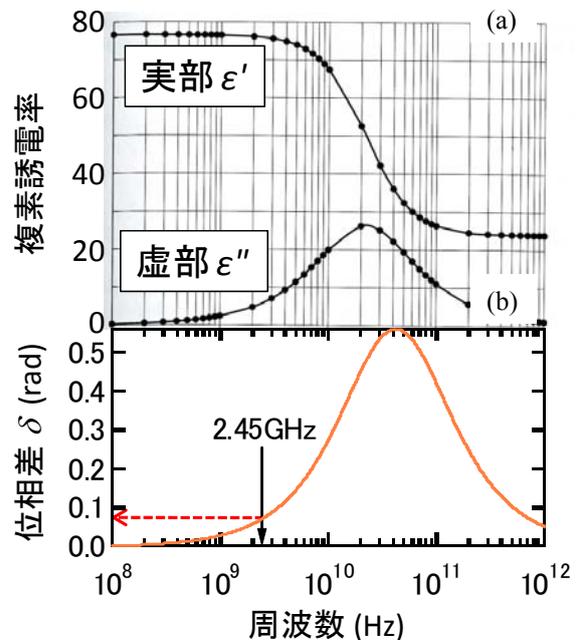


Fig.15 : 誘電損失の実験値から見積もった(a)複素誘電率と(b)位相差 δ 。(a)のグラフは文献 11 から抜粋

を用いた。シミュレーションの周期境界条件として、1辺2 nmの立方体中に水分子267個（室温における水の密度）を用意した。エネルギー一定の条件下で系が平衡状態に達するまで時間発展させた後、マイクロ波と水分子の電気双極子相互作用を含めた計算を実行した[16]。

Fig.14aは電子レンジと同じ2.45 GHzのマイクロ波照射下における水分子1個あたりの双極子モーメントを表している。双極子モーメントは電場の位相を追いかけながら振動するが、双極子モーメントの位相は電場の位相に対して0.1 rad程度遅れている。Fig.14bは水分子の運動エネルギーから見積もった温度の時間変化である。電場の絶対値が増加すると共に温度も上昇し、電場の絶対値が減少すると温度も下降する。このときの上昇値は下降値よりも大きく、平均として水の温度は時間と共に上昇していく。この平均的な温度上昇値は、マイクロ波の光強度 $5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ に対して $5 \times 10^9 \text{ K/s}$ と見積もられる。これらの結果は田中-佐藤の報告[2]とほぼ一致している。

マイクロ波の電場に対する誘起双極子モーメントの位相差 δ は複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' から $\arctan(\epsilon''/\epsilon')$ と表すことができる。複素誘電率の実部 ϵ' と虚部 ϵ'' は Debye モデル[11]に誘電損失の実験から求められるパラメータを用いて計算できる (Fig.15a; 文献 11 から抜粋)。このようにして見積もった周波数 2.45 GHz における位相差 δ は約 0.1 rad であり

(Fig.15b)、分子動力学シミュレーションによる計算値と半定量的に一致している。単位時間あたりにマイクロ波が溶媒に与えるエネルギーはマイクロ波の光強度と $\sin 2\delta$ に比例する[2]。そこで、光強度と温度上昇の関係に線形応答を仮定すると、電子レンジが放出するマイクロ波の光強度 0.1 W/cm^2 に対する温度上昇値は 0.1 K/s と推定され、実際の電子レンジでの水の加熱速度とオーダーが概ね一致している。 $5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ という高強度においても、光強度と温度上昇の間に線形応答が成り立っていたことが裏付けられた。これらのことから、本研究の古典分子動力学シミュレーションはマイクロ波による溶媒の加熱の様子を再現していると言える。

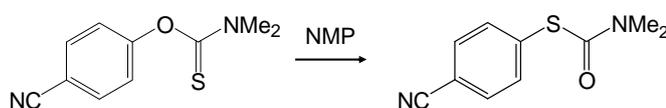


Fig.16 : シアノ基 CN を持つ NK 転位反応の化学反応式

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
マイクロ波 (SiC or Pyrex)	224 °C	20 分	82 %	$1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

表 1 : Fig.16 の NK 転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

温度	速度定数 k (理論)
224 °C	$3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

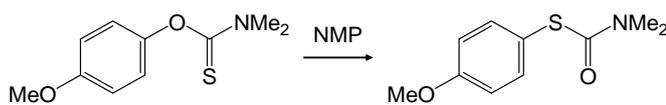


Fig.17 : メトキシ基 MeO を持つ NK 転位反応の化学反応式

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
マイクロ波 (SiC or Pyrex)	297 °C	15 分	52 %	$8.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
		25 分	73 %	$8.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

表 2 : Fig.17 の NK 転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

温度	速度定数 k (理論)
297 °C	$1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

【マイクロ波による熱的効果の評価】Newman-Kwart (NK) 転位反応は Fig.16 の様に酸素 O と硫黄 S が入れ替わる分子内反応である。文献 13,14 によると、Pyrex と SiC の反応槽中で行われたこの反応の収率に違いは見られず、マイクロ波の効果は熱的であることが示唆されている。そこで、遷移状態理論から反応速度定数を求め、マイクロ波による熱的効果の大きさを見積もった。Gaussian09 を用いた電子状態計算（計算法は密度汎関数法 B3LYP、基底関数系は cc-pVTZ）から反応物・遷移状態・生成物の構造を求めた。反応物の分配関数 Z_r と遷移状態における分配関数 Z^\ddagger 、活性化エネルギー ΔE^\ddagger から(7)式を用いて反応速度定数 k を見積もった。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_r} \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (7)$$

k_B は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 T は絶対温度である。Fig.16 の NK 転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表 1 に示した。両者の値は半定量的に一致している。

しかし、報告されている Fig.16 の NK 転位反応の収率は反応開始から 20 分後のみである。もし 20 分以前に反応が平衡に達していたならば、実際の速度定数は表 1 の実験値よりも大きい可能性がある。そこで、異なる時刻における収率が測定されている Fig.17 の NK 転位反応に関しても遷移状態理論から反応速度定数を評価した (表 2)。この場合も、遷移状態理論は実験とほぼ等しい反応速度定数を与えた。これらの結果は NK 転位反応が熱的効果だけで説明できることを理論的な立場からも裏付けている。

分子内 Diels-Alder (DA) 反応は分子内で共役ジエンとアルケンが結合する環状付加反応である。文献 15 によると、Fig.18 の分子内 DA 反応をトルエン還流による加熱 (110°C) で進行させた場合とほぼ同じ収率を得るのに、マイクロ波照射下 (135°C) では反応時間が約 1/22 に短縮される。しかし、こ

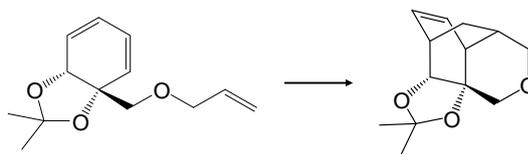


Fig.18：分子内 DA 反応（競合反応が無い場合）の化学反応式

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
トルエン還流	110 °C	3 日	93 %	$1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
マイクロ波	135 °C	200 分	94 %	$2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

表 3：Fig.18 の分子内 DA 反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

温度	速度定数 k (理論)
110 °C	$1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
135 °C	$1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

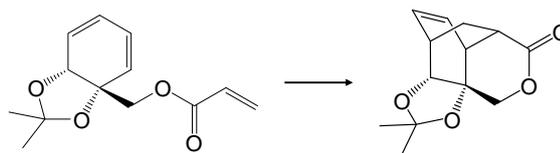


Fig.19：分子内 DA 反応（競合反応がある場合）の化学反応式

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
トルエン還流	110 °C	7 日	重合	—
マイクロ波	210 °C	500 分	32 %	$1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

表 4：Fig.19 の分子内 DA 反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

温度	速度定数 k (理論)
110 °C	$1.2 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
210 °C	$1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

これらの実験は異なる温度で行われているため、マイクロ波による反応促進が熱的効果と非熱的効果のどちらによるものかは明確ではない。Fig.18の分子内 DA 反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表3に示した。温度が110°Cから135°Cに上昇すると、実験の反応速度定数は23倍になるのに対し、遷移状態理論の反応速度定数は9倍になった。しかし、上述のように長時間の反応は飽和している可能性がある。特にトルエン還流の場合(3日間)に影響が大きく、反応速度定数の相対値は23倍より小さくなる。よって、遷移状態理論は速度定数の温度依存性を再現し、この反応の促進はマイクロ波の熱的効果(溶媒の昇温効果)によるところが大きいと考えられる。

Fig.19に示したのは文献15に報告されている競合反応がある場合の分子内 DA 反応である。この分子をトルエン還流によって加熱すると重合反応が起こり、分子内 DA 反応を進行させることができない。それに対し、マイクロ波を照射すると32%の収率で目的の生成物が得られる。しかし、この実験においても、トルエン還流(110°C)とマイクロ波照射下(210°C)で反応温度が異なっている。遷移状態理論から求めたFig.19の分子内 DA 反応の反応速度定数を表4に示した。温度が110°Cから210°Cになると、反応速度定数は4桁も増加した。低温では分子内 DA 反応の反応速度定数が小さく重合反応の方が速く進むのに対し、マイクロ波照射に伴う温度上昇によって反応速度定数が大きくなり分子内 DA 反応が進行したと考えられる。競合反応が存在する場合の分子内 DA 反応においても、定性的には、マイクロ波による反応促進を熱的効果のみで説明できることが明らかになった[16]。

【分子内反応における非熱的効果】 上述のNK転位反応や分子内 DA 反応ではマイクロ波による反応促進を熱的効果のみで説明できた。しかし、他の例ではマイクロ波の非熱的効果が存在する可能性を否定できない。では、溶質分子がどの構造にあるときに非熱的効果が最も大きく現れるだろうか? 分子内自由度からなる反応座標を x 、分子の双極子モーメントを $\mu(x)$ 、マイクロ波の電場を $E(t)$ とすると、分子とマイクロ波の電気双極子相互作用は $-\mu(x)E(t)$ と表される。分子が感じる有効ポテンシャルはこの相互作用の分だけ変形する。マイクロ波の振動数は小さいために電気双極子相互作用によってポテンシャルが変形する時間は長く、それによって遷移状態付近に達した分子はポテンシャル障壁を乗り越え易くなり得る。このことから、マイクロ波の非熱的効果があるとすれば遷移状態に対するものと考えられるが、電気双極子相互作用の大きさは $\mu(x)E(t) \sim 10^{-6}$ kcal/mol と非常に小さい。したがって、分子内反応においては、溶質分子のポテンシャルの変形によって非熱的効果が引き起こされる可能性は小さく、その効果があるとすれば溶質と溶媒分子との複雑な相互作用が絡んだものと考えられる。

【まとめ】 本研究で対象とした分子内反応においては、マイクロ波による反応促進は熱的効果によるものと考えられる。文献13,14のようにマイクロ波の透過を制御して熱的効果と非熱的効果を分離した実験を行い、更に遷移状態理論を適用した上で説明できない反応促進があるとすれば、それはマイクロ波の非熱的効果によるものと言えるだろう。今後、このような実験と理論の組み合わせによって化学反応に及ぼすマイクロ波効果のより詳細な解明が期待できる。

5.6 遠赤外電磁波による水の加熱：量子力学による研究

遠赤外線のパラヘルツ電磁波は、マイクロ波より3桁ほど周波数が高い。この周波数帯では、約20ピコ秒の時定数をもつ水分子の回転運動は追従しないが、分子内の電子が分極して電磁波に応答すると予想される。水分子を構成する2つの水素原子は酸素原子に対して、H-Oの振動運動(対称・反対称モード)、およびH-O-Hの偏角振動をしている。これらの固有振動数は110, 113THzおよび50THzであり、一般的にはテラヘルツ電磁波とは共鳴しないが、吸収したエネルギーを蓄える媒体として機能する。

この節では、量子力学に基礎を置く密度汎関数法(DFT法)を用いた分子動力学シミュレーションについて述べる[17]。この方法では、電子の自由度を原子運動から分離(断熱近似)して、各時刻における原子(イオン)位置に対する電子の空間内での存在確率をKohn-Sham(コーン・シャム)方程式Eqs.(8)(9)で求める。このため、分子内での電子の移動による分極効果、そして近似的に分子の解離効果を扱うことができる。ここでは、原子近傍に局在する原子基底を利用して方程式を解くSIESTAコード[18]を基本とするが、電場を扱うプログラム部分においてAC電場を付加する修正を行った上で用いている。

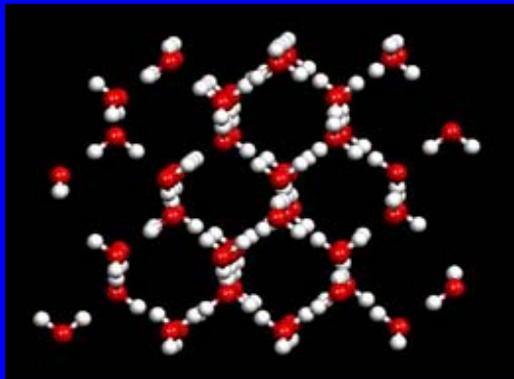
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{KS}(r,t) \right] \varphi_i(r,t) = \varepsilon_i \varphi_i(r,t) \quad (8)$$

$$v_{KS}(r,t) = v_{ext}(r,t) + \int d^3r' \frac{e^2 n(r',t)}{|r-r'|} + v_{xc}(r,t) \quad (9)$$

Eqs.(8)(9)は系に含まれる N 個の電子の密度汎関数 $\varphi(r,t)$ に対する方程式であり、添え字 $i(=1, \dots, N)$ はこれらの電子を番号づけるものである(量子数ではない)。空間点における電子の密度は $n(r,t) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(r,t)|^2$ で与えられ、Eq.(9)の右辺は左から順に、外部場(マイクロ波電場)、電子間のクーロン電場、交換相関相互作用ポテンシャルである。原子が基底状態にある状態で、Eqs.(8)(9)はSchroedinger(シュレディンガー)方程式と等価である。ところで、このSIESTAコードは周期的境界条件の方向には一様電場を印加できない仕様となっている。これを回避するため、Fig.20のように系の両端に分子が存在しない真空領域を設けることで、 $E(t) = E_0 \sin \omega t$ 型の空間的に一様なAC電場を入れることが可能となる。

Fig.21は、テラヘルツ波である周波数5THzの空間的に一様なAC電場を、室温の水に印加

Fig.20 6員環を構成する氷結晶の水分子



したときの、SIESTAコードで計算した系の時間発展である。上から順に、運動エネルギー、その並進運動成分、電子エネルギーを示す。計算の時間ステップは1フェムト秒(fs)であるが、ここではピコ秒(ps)の領域を表示している。緑色は参照のために示す電場振幅の2乗値である。運動エネルギーは、水素・酸素原子の振動、並進、回転エネルギーの和である。テラヘルツ波電場の印加後は、時間とともに分子の運動エネルギーおよび電子エネルギーが増加していく。これらは、それぞれ分子内原子の振動

エネルギーおよび電子分極エネルギーと解釈される。実際、この時間スケール(ps)では分子の並進エネルギーの増加は顕著ではなく、分子に吸収されるエネルギーはまず原子の振動エネルギーとして分子内に蓄えられる。その上で、10ps オーダーの緩和時間で分子の回転および並進エネルギーに変換されていく。この点が分子の回転運動に直接エネルギーが入るマイクロ波加熱と異なる。

詳細に分子内で起きている原子振動を調べると、H-O 伸縮振動が約 94THz、H-O-H 偏角振動が 48THz で検出される。Fig.22 上段の H-O 伸縮振動の図では、細かいスパイク群が個々の H-O 振動であり、その包絡線に見られるゆるやかな振動は 2 つの近接した固有振動のビートにより生じている。中段の H-O-H 偏角振動については約 10%の誤差はあるが、分子内で 2 つの水素が酸素をはさむ偏角振動をほぼ正しく再現している。下段の隣接する酸素分子間の距離は、分子の応答時間がピコ秒領域であるため、この短い時間では予想の通りきわだった振動は見えていない。

Fig.21 テラヘルツ波による水の加熱。上から原子の運動エネルギー、分子の並進エネルギー、電子(Kohn-Sham)エネルギー

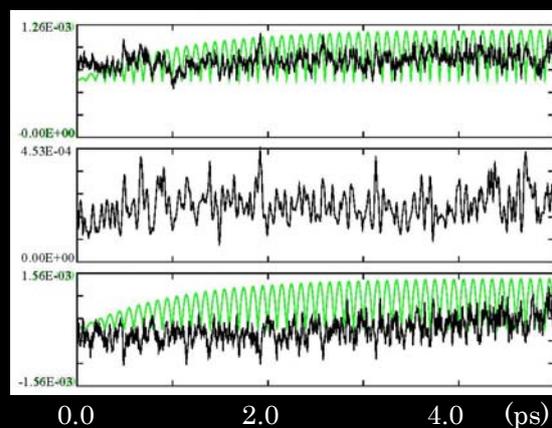
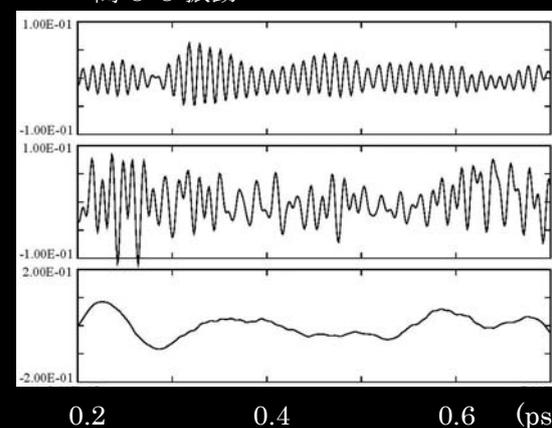


Fig.22 分子内 H-O, H-O-H 振動、および分子間 O-O 振動



5.7 マイクロ波から結晶へのエネルギーの流れ

第 5.2 節では、マイクロ波の磁気エネルギーが、鉄原子の 3d 軌道にある電子スピンの非共鳴的な応答により、交換相互作用エネルギーとして蓄えられることを、ハイゼンベルクモデルを用いて示した。しかし、電磁波のエネルギーが連続的に固体に吸収されるためには、電子スピが一時的に蓄えたエネルギーが最終的に結晶(固体)を構成する原子へ緩和していくことが必須である。

このエネルギーの流れ、およびその過程に関与する可能性があるマグノンやフォノンなどの結晶中の波動を解析するため、電子スピンと原子運動をあわせて解くことを試みる。原子の運動を記述するものはニュートンの運動方程式であり、 i 番目の原子(ここでは鉄または酸素イオン)の座標 \mathbf{r}_i と速度 \mathbf{v}_i について、

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^{(s)}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{F}_i^{(c)}(\mathbf{r}_i) + \mathbf{F}_i^{(sr)}(\mathbf{r}_i), \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (10)$$

である。ここで第 1 式右辺の原子に働く力の項は順に、電子スピンの揺らぐことにより原子が受ける力、原子(イオン)間の静電気力、そして結晶を安定させるために働いている短距離力であり、それらは

$$\mathbf{F}_i^{(s)}(\mathbf{r}_i) = -\frac{\partial H_e}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_j \frac{dJ_{ij}(r_{ij})}{dr} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \quad (11)$$

$$\mathbf{F}_i^{(c)}(\mathbf{r}_i) = \sum_j \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (12)$$

および Lennard-Jones (6,12)ポテンシャル力と与えられる。他方、電子スピン \mathbf{s}_i の時間発展を記述する方程式は、第 5.2 節の Eq.(2)である。その電子エネルギー

$$H_e = -\sum_{i,j} J_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + g\mu_B \sum_i \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{H} \quad (13)$$

の空間変化（微分）の符号を変えたものが原子に働く力であり、Eq.(11)の力を通して、電子スピンは原子運動と結合している。なお、この系を駆動し時間的に発展させるものは外部から印加される磁場 \mathbf{H} である。

以上の方程式 Eqs.(10)-(13)を、Fig.23 に示す磁鉄鉱の結晶に対して、3次元の周期的境界条件を適用して時間発展を追跡する。磁鉄鉱の単位胞は 24 個の鉄イオン、32 個の酸素イオンを含む。この現象を調べるためには大きな結晶の使用が望まれるが、初めは $3 \times 3 \times 3$ 個の単位胞の場合について、クラスター計算機 (Fig.24、日本 HP 社 DL385 - Opteron 2.8GHz 64CPU、Infiniband 高速通信機構搭載) を利用して並列数値計算を進めている [19]。

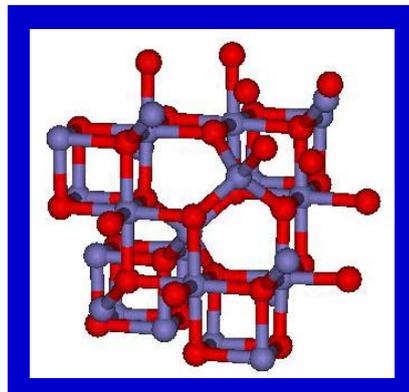
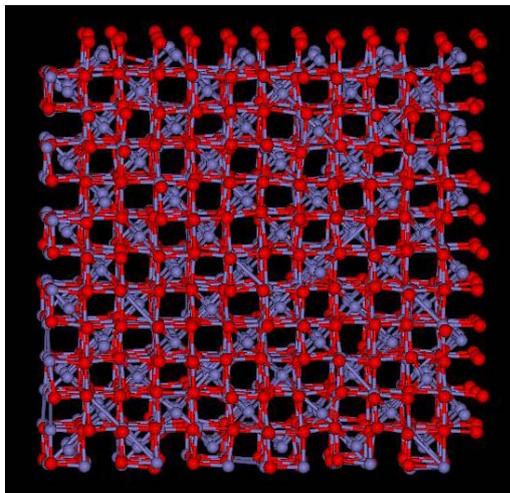


Fig.23 数値シミュレーションで用いる磁鉄鉱結晶 (左)、およびその一部を拡大した 24 個の鉄イオン (赤) と酸素 (灰) を含む単位胞 (右)



Fig.24 Opteron 2.8GHz 64CPU および Infiniband 高速通信機構で構成されるクラスター並列計算機

【参考文献】

- [1] 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).
- [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 and M.Sato, Mechanism of enhanced heating of salty water and ice under microwaves, *JMPEE* 42, 62-69 (2008).
- [4] M.Suzuki, M.Ignatenko, M.Yamashiro, M.Tanaka and M.Sato, Numerical study of microwave heating of micrometer size metal particles, *ISIJ (Iron and Steel Institute of Japan)*, 48, 681-684 (2008).
- [5] M.Ignatenko, M.Tanaka, and M.Sato, Absorption of microwave energy by spherical nonmagnetic metal particle, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 48, 067001 (2009).
- [6] R. Roy, D. Agrawal, J. Cheng, and S. Gedevarishvili, *Nature* 399, 668 (1999);
J. Cheng, R. Roy, and D. Agrawal, *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 1561 (2001);
R.M. Anklekar, D.K. Agrawal and R. Roy, *Powder Metallurgy* 44, 355 (2001).
- [7] M. Ignatenko and M. Tanaka, The study of the microwave heating of bulk metals without microwave susceptors, *Archiv cond-mat.* 1108.0436 (2011)
- [8] M. Ignatenko and M. Tanaka, Effective permittivity and permeability of coated metal powders at microwave frequency, *Physica B*, 405, 352 (2010).
- [9] J. Ma et al., *J. Appl. Phys.* 101, 074906 (2007).
- [10] M. Ignatenko and M. Tanaka, Numerical analysis of the microwave heating of compacted copper powders in single-mode cavity, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 50, 097302 (2011).
- [11] *Microwaves in Organic Synthesis*, edited by A. Loupy (Wiley, Germany, 2006), Vol. 1.
- [12] Y. Yoshimura, H. Shimizu, H. Hinou, and S.-I. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* 46, 4701 (2005).
- [13] D. Obermayer, B. Gutmann, and C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48, 8321 (2009).
- [14] B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, and C. O.Kappe, *Chem. Eur. J.* 16, 12182 (2010).
- [15] M. D. Mihovilovic, H. G. Leisch, and K. Mereiter, *Tetrahedron Lett.* 45, 7087 (2004).
- [16] M. Kanno, K. Nakamura, E. Kanai, K. Hoki, H. Kono, and M.Tanaka, Theoretical verification of nonthermal microwave effects on intramolecular reactions, *J. Physical Chemistry*, 116, 2177-2183 (2012).
- [17] M. Tanaka, H. Kono, K. Maruyama, and Y. Zempo, Theoretical studies of microwave heating of dielectric liquid and magnetic crystal: By classical and quantum mechanical molecular dynamics simulations, “*Microwave and RF Power Applications*”, pp.185-188 (ed. J.Tao, Cepadues Publ., France, 2011).
- [18] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *SIESTA*, at <http://www.uam.es/siesta>
- [19] 関連する研究情報 : <http://dphysique.isc.chubu.ac.jp/>