

解説論文

水のマイクロ/ラジオ波加熱の理解を深める

“*Thermo-upconversion mechanism*”の提案

Thermo-upconversion mechanism for novel understanding of Microwave and radio frequency heating of water

柳田祥三

大阪大学名誉教授 柳田祥三
〒565-0871 吹田市山田丘 2-1, FRC

1. Emeritus Professor, Osaka University, FRC, 2-1, Yamada-oka, Suita, Osaka
565-0871, Japan

e-mail: yanagida@mls.eng.osaka-u.ac.jp

キーワード: 密度汎関数理論、コンピュータ分子モデリング、誘電損失、赤外・遠赤外線吸収スペクトル

Keywords: density functional theory, computer molecular modeling, dielectric loss, IR/FIR spectroscopy

Abstract

For theoretical understanding of the microwave and radio frequency heating of water and for comparison to dielectric loss under microwave and radio-frequency irradiation, computational molecular modeling of water hydrogen-bonding aggregates, $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$ is carried out on the basis of density-functional theory (DFT) using the B3LYP exchange-correlation functional and the 6-31G(d) basis set with Spartan 16 (Wavefunction, Inc. Irvine, CA) (DFT-based molecular modeling, DFT/MM). The DFT/MM-based IR/FIR spectrum of the water aggregates verifies that all aggregates absorb and dissipate of wide ranges of electromagnetic wave energy, i.e., giving not only infrared (IR, $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) but also far infrared (FIR, $500\text{-}0\text{ cm}^{-1}$) spectra. Absorption peaks in IR can recognize bond vibration, and absorption peaks in FIR recognize intermolecular vibration of aggregated molecules. On the basis of intermolecular vibration of absorption and dissipation spectra at FIR ($0\text{-}500\text{ cm}^{-1}$), which correspond to radio frequency of KHz and MHz, GHz(MW), THz(IR) region, and bond-stretching vibration spectra at IR ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), we propose here that the radio and MW frequency heating may be explained as due to thermo-upconversion mechanism, i.e., final thermal dissipation at IR absorption at O-H stretching ($3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) caused by up-conversion of radio frequency energy absorbed by $(\text{H}_2\text{O})_{3-6}$.

1. 緒言

本研究論文は、第 11 回日本電磁波エネルギー応用学会シンポジウムで発表した研究「水分子が関わる電磁波エネルギー吸収事象：電波・マイクロ波吸収の Thermo-upconversion 機構による赤外線吸収・熱放散の検証」¹⁾について詳しく記述するものである。

水分子(H₂O)_n (n=2~6)会合体の混合物質として捉え、それぞれの会合体の表面に分布する電子(density)を、密度汎関数理論(density functional theory, DFT)によるコンピュータ分子モデリング(DFT/MM)によってそのエネルギー構造を解析、それぞれの水会合体の赤外 (IR 波数(1/λ) 4000~500 cm⁻¹)・遠赤外(FIR)領域(波数(1/λ) 500~0 cm⁻¹)の計算スペクトルにおけるピーク吸収波数値における分子振動モードを帰属・確認した。

一方、Chaplin らによって報告されている水の MW, 無線周波数(ラジオ波 RF)(波数(1/λ) 100cm⁻¹から 0.1 cm⁻¹)の誘電体スペクトル(dielectric spectroscopy)に示された誘電損失(dielectric loss)結果²⁾との相関を解析した。水のマイクロ波(MW)エネルギー吸収は、MW 領域のエネルギー吸収・反射によって IR 領域に増幅、とりわけ OH 伸縮振動(波数(1/λ)3000 cm⁻¹, 波長(λ)3.3μm)近辺の強いエネルギー吸収が、熱(IR)エネルギーとして発散するとの解釈である。

2. 誘電損失(dielectric loss)機構

誘電体の電磁波吸収による熱出力(P)式、 $P = 1/2\sigma|E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2$ が示すように、ラジオ波~MW 領域の電磁波エネルギー(振動数(f))は、伝導性(σ)、物質の誘電損失(ε_r''), 磁気損失(μ_r''), 誘電体にかかる電界(E)に比例して、熱(P)に変換される。導電性と磁性を有しない純水の場合は誘電損失(dielectric loss) ε_r''がその変換効率に大きく影響をすることを示す。

誘電損失(dielectric loss)によるマイクロ波加熱を論じた Chaplin らの水の dielectric spectroscopy を Fig. 1 に示す。

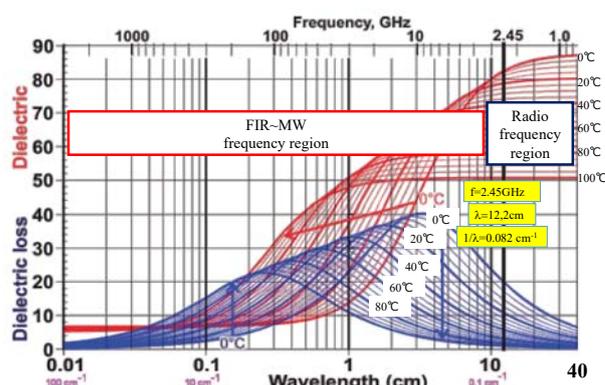


Figure 1. Dielectric permittivity and dielectric loss of water between 0°C and 100°C, (from H. Chaplin "Water Structure and Science")

0°Cから100°C波長0.01~40cm(波数温度での Dielectric loss, ならびに誘電率(dielectric)変化を dielectric spectroscopy instrumentによって求め、外部電界が水の electric dipole と charge に相互作用してエネルギーが貯められた結果としている。しかし、MW(f=2.45GHz, λ=0.082 cm⁻¹)では、0°Cの水では dielectric loss が大きく、100°Cの水では dielectric loss が小さい。このことは温度の上昇とともに加熱が停止することになる。

なおまた、今から約50年前、松尾・関らはシクロヘキサノールがRFエネルギーで昇温することを解析し、誘電損失、すなわち、分子ダイポールの配向が電界で歪められるが、瞬時にダイポールが元の配向に戻る時にそのエネルギーを放出し、熱(赤外線)を発生すると解釈した³⁾。すなわち、分子の結晶化の過程での発熱と同じ、分子集合体のエントロピー変化に伴う発熱と説明された。しかし、MW加熱の昇温速度と温度域の広さが理解しがたい。

筆者らは、密度汎関数理論に基づくコンピュータ分子モデリング(DFT/MM) (Spartan, B3LYP, 6-31G*)を水素結合で会合した水分子系に適用、DFT/MMで容易に求めることができるIR/FIR spectraを解析し、水のマイクロ波加熱とはMW~FIR~IRエネルギーの吸収・反射・伝搬で、IR領域のO-H伸縮振動へ増幅される結果であることを検証できた。フェムト秒レーザ光2段励起で観測される短波長発光は、photon-upconversionと呼ばれている。MWエネルギーのIR波領域へのエネルギー変換は、thermo-upconversionとして AMPERE NewsletterのMetaxasらの編集者に認めていただいたと

考えている¹⁾。

3. Thermo-upconversion mechanism

3-1. 水(H₂O)_nのコンピュータ分子モデリング

水分子(H₂O)_nは、水素結合に基づき強く会合している。DFT/MMは、その会合体の安定なエネルギー構造を決定する。注目すべきはDFT/MMによって、RF波、MW波、FIR、IR領域の会合系の吸収スペクトルが容易に求められることである。なおまた、吸収波数をクリックすると、水素結合した(H₂O)_n分子のO-H伸縮振動、O-H変角振動、水会合体(H₂O)_n全体の動きが観察でき、その振動モードを知ることができる。

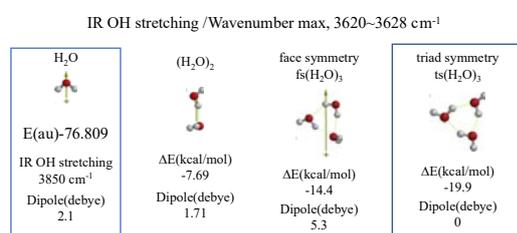


Figure 2. H₂O aggregates at high-temperature liquid state, ~100°C. (H₂O)_n(n=2~3), IR OH stretching, 3620~3628 cm⁻¹;

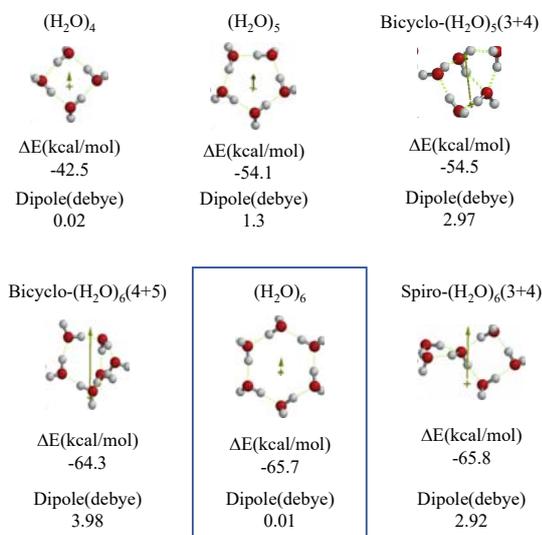


Figure 3. H₂O aggregates at ambient liquid state (H₂O)_n(n=4~6), IR OH stretching, 3317~3325 cm⁻¹

DFT/MMによって求めた(H₂O)_n構造に対するIR spectraを解析、波数(1/λ)3000 cm⁻¹近辺にあるO-H伸縮振動位置から、H₂O会合Ball and spokeモデル構造を三つに分類した。高温状態(~100°C)の水会合体(H₂O)_n(n=1,2,3)はFig. 2に、室温状態の水会合体(H₂O)_n(n=4~6)はFig. 3にまとめた。各3次元構造は、

その生成熱、ΔE(kcal/mol)全てが発熱的であり、いずれも安定に存在する水素結合による会合構造と判断した。なお、dielectric lossと関わるdipoleも求めたが、後述するIR/FIR吸収スペクトルとの相関は認められない。

さらに、低温状態(4°C~氷結温度)の会合体[(H₂O)₆]_m(n=1~2)はFig. 4に示した。図中のpiled-[fs-(H₂O)₃]₂構造は、そのコンパクトな構造から判断して、密度のもっとも高い4°Cの水構造に相当するのではないかと思われる。また、piled-[(H₂O)₃]₆は、氷の結晶構造の2量体ユニットに相当する⁴⁾。分子中心に空洞を持つことで、比重が1より小さいことを検証している。

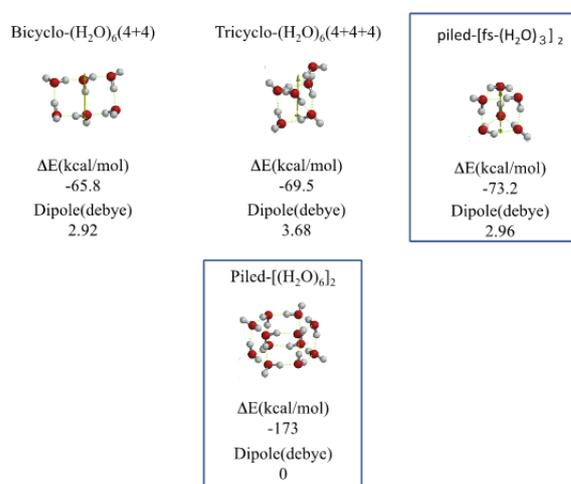


Figure 4. H₂O aggregates at low-temperature state (H₂O)₆ and [(H₂O)₆]₂ IR OH stretching, 3157~2997 cm⁻¹

3-2. 水会合構造の計算IR/FIR吸収スペクトル解析

会合水分子(H₂O)_n構造をBall and spokeモデル構造に加えて、space filling (CPK)モデル構造とその分子のelectrostatic potential mapを表記し、3量体ts-(H₂O)₃(Fig. 5)、環状6量体(H₂O)₆(Fig. 6)、もっとも密度が高いpiled-[fs-(H₂O)₃]₂(Fig. 7)、そして、氷結晶ユニットpiled-[(H₂O)₆]₂(Fig. 8)を選び、それらのIR(4000~500 cm⁻¹)/FIR(500~0 cm⁻¹)とMW~RF領域の拡大スペクトルを、ピーク波数位置とそのintensityと共に示した。

静電ポテンシャルマップ(Electrostatic potential map)は表面電子に電位4~5eV存在し、RF~MWエネルギーに感応することを示す。

高温状態の水構造を代表する環状3量体ts-(H₂O)₃のMW領域の吸収ピーク数、ならびにO-H伸縮振動領域

(3623, 3624 cm^{-1})の振動強度は、20~40°C状態の水構造を代表する環状6量体 (H_2O)₆ (Fig. 6) と比較してピーク数が少なく、強度も低い。Fig. 1 に示した水の dielectric spectrometry でも、高温 80~100°C状態の水物質に対する顕著な dielectric loss は高波数領域にシフトして観測され、その極大位置での intensity は低下している。

環状6量体 (H_2O)₆ (Fig. 6) の FIR 領域の吸収・反射に関して、波数 26 cm^{-1} からの吸収 (会合 H_2O 全体の振動) 反射に始まる 79~489 cm^{-1} 領域に、連続吸収・反射スペクトルが検証された。また、3256 cm^{-1} の O-H 伸縮振動の強度も 3081 と桁違いに大きく、Fig. 1 の dielectric loss の位置と強度の傾向と一致する。IR/FIR 領域の数多くの吸収極大値の存在は、そのエネルギー差が微小であるために、電磁波エネルギーとして IR 領域に、高効率に伝搬・増幅されると理解できる。

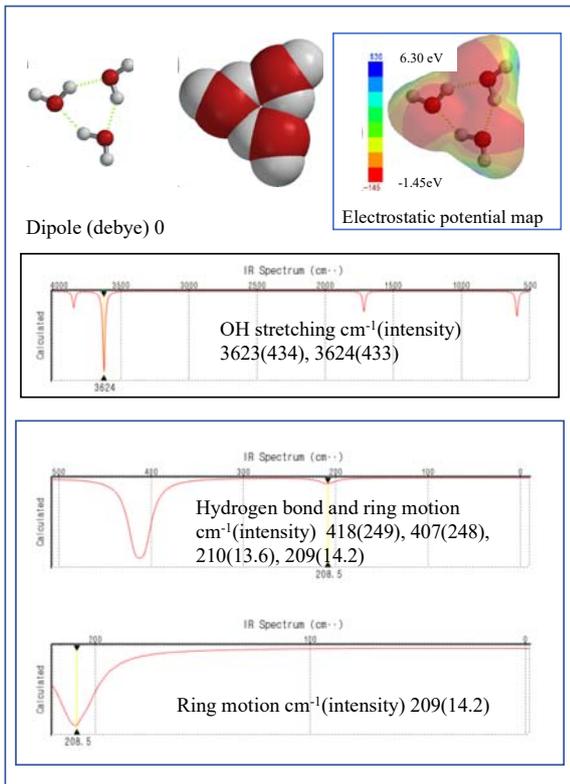


Figure 5. IR/FIR spectra of triad symmetry (H_2O)₃; ts-(H_2O)₃

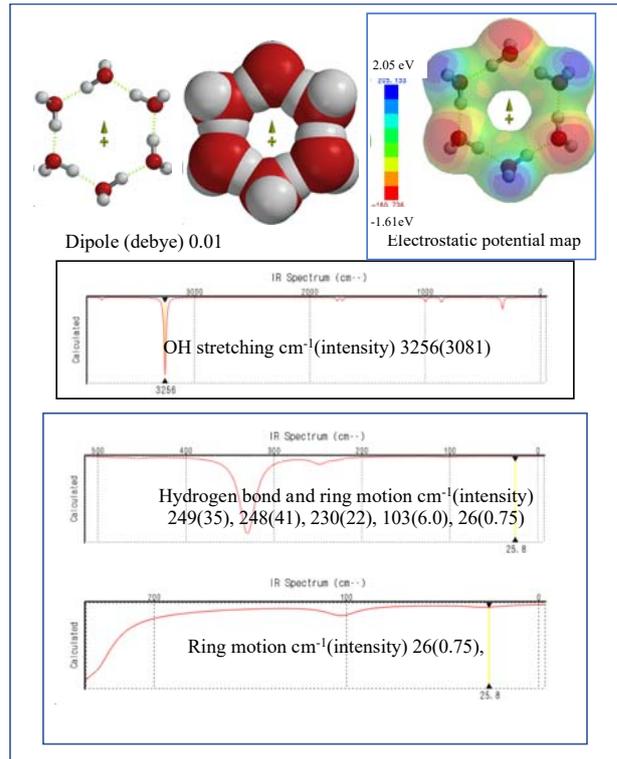


Figure 6. IR/FIR spectra of liquid (H_2O)₆

Fig. 7 と Fig. 8 に示したもっとも密度が高い4°C会合体と想定した piled-[fs-(H_2O)₃]₂ と氷の結晶モデル piled-[(H_2O)₆]₂ 構造に関して、次の事柄が検証できた。いずれの構造に対して RF~THz 領域(0-200 cm^{-1})でベースラインが立ち上がり、その領域での弱いエネルギー吸収と反射を検証する。事実、electrostatic potential map で示される電子密度の広がり、単量体(H_2O)₆ のそれと比べて大きく、RF/MW の吸収/放出に適した電子密度分布を検証している。特に piled-[fs-(H_2O)₃]₂ 構造では、FIR 領域に数多くの intensity の大きな波数の吸収・放出を示すピークを有することが示されている。

以上の事柄は、Fig. 1 における 0°Cでの MW 領域の dielectric loss 値の大きさと相関する。なおまた、氷構造の piled-[(H_2O)₆]₂ の計算 FIR スペクトルの低波数からの立ち上がりは、凍結した水の解凍には、900MHz 領域の MW エネルギーが適していることを検証している。

以上、水会合体(H_2O)_n は RF・MW エネルギーを吸収・伝搬することによって、IR 領域の熱エネルギーへの伝搬・放出によって、最終的に OH 伸縮振動への吸収・伝搬・放出プロセスで赤外線発熱、すなわち、thermo-upconversion プロセスが検証できた。この MW

の熱変換を“thermo-upconversion mechanism”とすることを提案する。

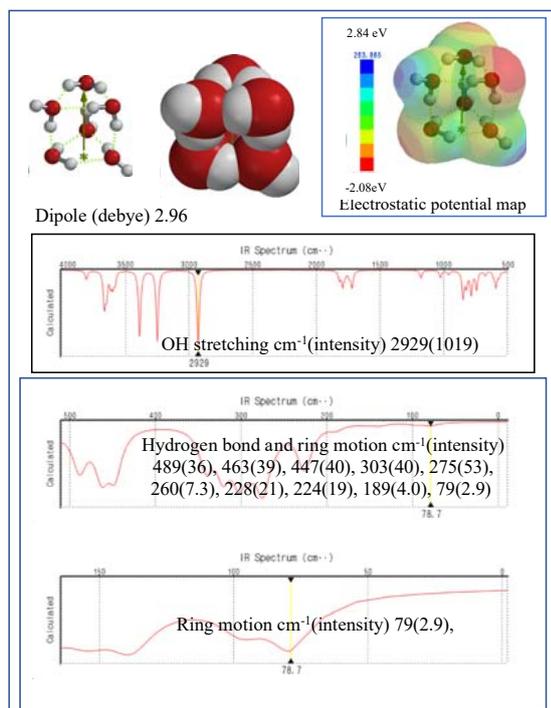


Figure 7. IR/FIR spectra of piled-[fs-(H₂O)₃]₂

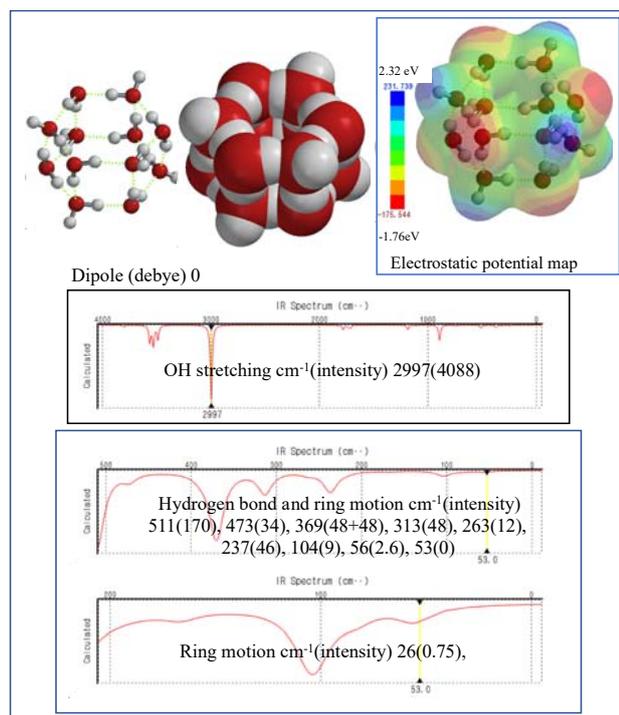


Figure 8. IR/FIR spectra of piled (H₂O)₆ dimer of piled-[(H₂O)₆]₂

4. 結論

Thermo-upconversion とは、分子サイズのアンテナによる共振と捉えることができる。2.45 GHz の MW の波

長は 12.2 cm である。その半波長 ($\lambda/2$) ダイポールアンテナでは 6.1 cm, 接地型 $\lambda/4$ モノポールアンテナは 3.05 cm となる。O-H 伸縮振動の波長(λ)は平均 3.3 μm であるので, MW エネルギーが, 水分子の O-H 伸縮振動を共振, 熱エネルギーとして効率よく放出させることになる。電磁波は基本周波数の他に, その整数倍の周波数の振動がいくつも生じるので平均波長 3.3 μm 近辺の O-H 伸縮振動 (周波数 90.7 THz) とマッチングして共振できよう。水 6 分子程度の会合体の Electrostatic potential map においても, MW とマッチングする誘電体・分子構造アンテナとして振る舞うことが理解できた。電子密度表示の水会合構造と RF・MW とのアンテナの相互作用が, 瞬時の水会合分子系での熱発生に繋がる。

パーソナルコンピュータにインストールされた計算ソフト“Spartan”による実験科学者自ら行える DFT/MM は, van der Waals & Coulomb interactions に基づく会合分子の表面電子密度のエネルギー構造を容易に求めることができる。すなわち, 物質の電磁波吸収スペクトル (UV/Vis, IR/FIR, Raman, NMR) を予見し, これまでの物理理論をわかりやすく検証・説明することが可能である。DFT/MM とは人工化学知能と呼べるものと確信している⁵⁾。筆者らの DFT/MM による会合分子の表面電子密度のエネルギー構造解析に関する研究論文は, key words, Shozo Yanagida, DFT, Spartan を用いた website 検索で, 無料で download できる。それらも合わせて, ご一読いただければ幸いである。

参考文献

1. Shozo Yanagida, Takeko Matsumura, AMPERE NEWS Letter, Issue 95, 2018.
2. M. Chaplin, Water structure and science, <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> (2018/7/12)
3. T. Matsuo, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39, 1827 (1966).
4. J. C. Palmer¹, F. Martelli, Y. Liu, R. Car, A. Z. Panagiotopoulos, P. G. Debenedetti¹, *Nature* 510, 385 (2014).
5. (a) A. Jain, Y. Shin, K. A. Persson, *Nature Review Materials* 1, 1 (2016). (b). S. Yanagida, S. Yanagisawa, M. Yanagida, H. Segawa, *J. Electrochem. Soc.* 164 (11) E3598-3605 (2017).

Manuscript received: June 9, 2018
Revised July 19, 2018
Accepted July 24, 2018