

## 特別企画



### 故柴田先生をしのぶ会特集に寄せて

### Preface of Memorial issue for Dr. Shibata

渉外活動ワーキンググループ部会長 (部会長 2011-)

奈良教育大学名誉教授 松村 竹子

〒619-0237 京都府相楽郡精華町光合 1-7 けいはんなプラザラボ棟 2 F

e-mail:mll.minerva@gmail.com



大阪大学名誉教授 柳田 祥三

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

柴田長吉郎先生は 2015 年 12 月 4 日に 92 才でご逝去された。ご訃報を受けて、先生を追悼する会を学会の方々と開きたいと思い、滝沢博胤理事長にご相談して、渉外活動ワーキンググループで行っている、電磁波エネルギー応用セミナーで「柴田長吉郎先生をしのぶ会」を企画しました。年度末で大学の方も企業の方もお忙しい時期であったが、「継承」ということを念頭に、若い学生さんにも分かるように、柴田先生が開かれたマイクロ波科学の地平を広げようと企画した。場所は、交通の便を考えて当時品川駅近くにあった京都大学東京オフィスとしました。

柴田先生をご存知の方々、直接ご存じない方々、留学生を含む学生さん達、35 名の方々が柴田先生のお好きであった東北地方のこけし、柴田先生のお写真、花束とともに、和田雄二先生の司会の下、若き日の学究生活を先生のお近くでされた、二川佳央先生、若き学生時代、研究会に出席されて柴田先生の発表をノートに書き留めて勉強された堀越智先生、そして柴田先生のマイクロ波化学反応の論文をマイクロ波熱触媒と捉え、DFT 計算による化学反応の解明について熱っぽく語られた柳田先生、これらの講演を通して、しのぶ会は学問における継承をその成果として終えることが出来ました。柴田長吉郎先生ご逝去 1 周年の時期に、その特集号をお届けすることの意味について、「学問の継承」という言葉で表したいと思います。時は流れ、人々の思いもさすらう時にも、学問の継承は、希望を次の世代につなぐ大事な事業とだと考えます。最初に、柳田先生が真心こめて語られた講演のスライドの抜粋をお届けし、柴田先生と共同でマイクロ波化学の事業化に尽力されたマイクロ電子の山中亨社長、しのぶ会の司会をされた和田雄二先生に頂いた柴田長吉郎先生の追悼を記念する文章を web 機関紙の読者とともに共有したいと思います。

# 柴田先生のマイクロ波パルス照射 効果と化学反応シュミレーション

Shibata's MW Pulse Radiation effect and DFT-based Molecular Modeling

- MW化学史: 柴田先生との出会い
- 分子軌道計算(DFT): ペンゼン分子のスペクトル検証
- DFTと化学物性・反応: 固定観念の打破

大阪大学名誉教授  
柳田 祥三

柴田長吉郎先生追悼シンポジウム  
平成28年3月8日(火曜日)14:20~17:00  
会場 京都大学東京オフィス(東京インターシティー(A棟27階))

## 日本のマイクロ波化学史 History of Microwave-assisted Chemistry in Japan

1948年 電波応用原論 熊谷三郎(阪大)

T. Matsuo, S. Seki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 1827 (1966)  
Differential Thermal Analysis under Irradiation of Radio  
Frequency

1975年発表: Desulfurization of Coke  
三好、堤、園田(阪大)

1992年発表: Non-thermal Effect  
柴田、鹿島

1994年発表: Synthesis of Ruthenium(II) Complexes  
松村、他

2004年 出版化学を変えるマイクロ波熱触媒  
柳田・松村

柴田長吉郎先生  
マイクロ波応用技術研究会  
日本電磁波応用研究会  
招待講演者

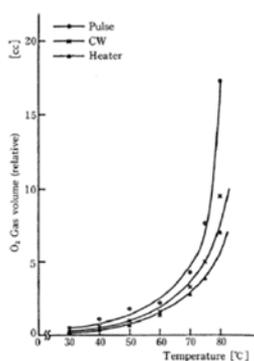
大同工業大学紀要  
第28巻(1992年)



### Abstract

In this paper it is revealed that the effect of Microwave Power on chemical reactions is not only its rapid inner-heating but also *some non-thermal effect* having equal mean powers, the pulsed microwave power can increase chemical reactions more than the CW power on the same temperature. The action of the microwave power seems *to decrease the activation energy of the Arrhenius' reaction speed* on a constant temperature condition, which is just alike to that of catalyzers.

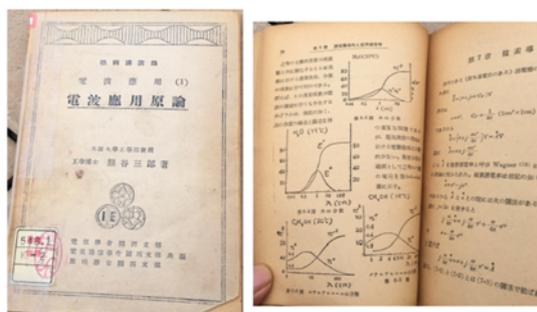
### 過酸化水素の熱分解酸素発生



柴田先生はこのグラフからパルス照射で活性化エネルギーが変化すると考えられた。

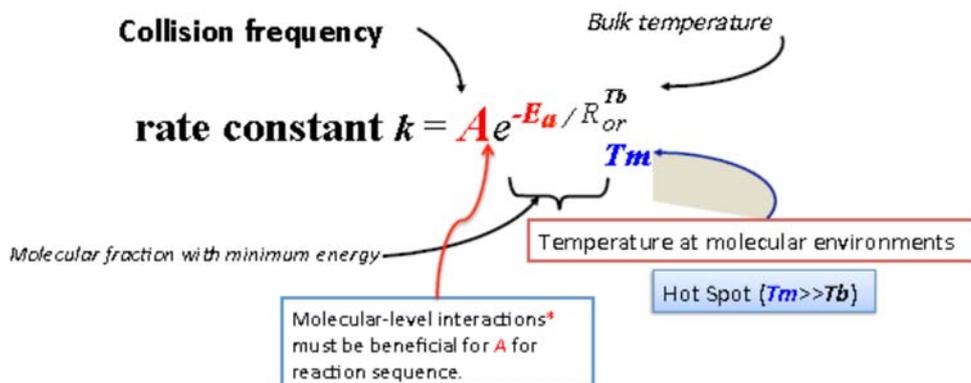
図1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解酸素発生量

### 柴田先生が引用されたMW 文献

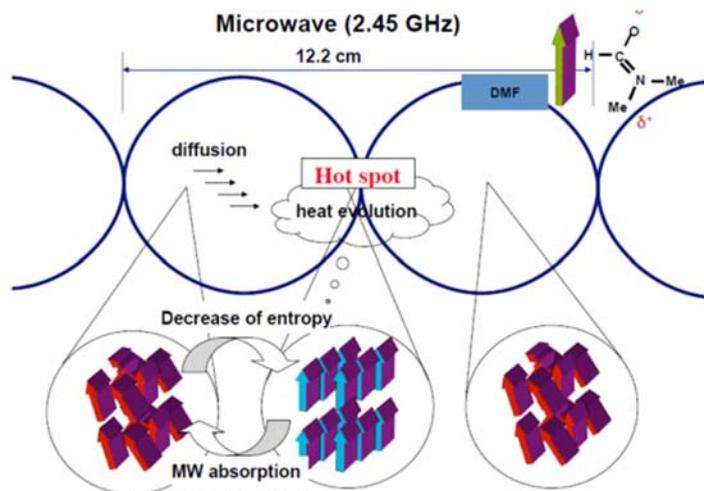


## マイクロ波熱触媒作用の提唱

マイクロ波駆動反応とは、マイクロ波エネルギー(MW)が分子会合状態に対して効率的に加熱されることに起因する。その結果反応速度( $k$ )が著しく加速される。分子会合状態の温度( $T_m$ )が見かけ上非常に高くなっているとの説明も可能である。しかし、溶液系の反応では反応基質が会合して存在する。その結果、MWによる加熱では、反応速度の衝突因子( $A$ )が有利に働くとの説明する。すなわち、MWは短時間加熱では動力学制御反応が進行すると解釈できる。



MW-accelerated reactions can be regarded as "MW-thermal Catalysis"



### DFT-based Molecular Modeling

(電子密度汎関数理論(DFT)による分子シミュレーション)

- 真空中に存在する分子集合系の分子軌道計算により化学構造・電子エネルギー構造を知る。
- 測定された物性(様々なスペクトルデータ)、から実際に実働する分子の動きや安定な分子構造を検証(肉付け)する。
- 分子軌道に基づく化学構造・電子エネルギー構造を知りことにより、電子移動がかかわる物性・反応の予想検証できる。



DFT-based Molecular Model  
とは実験であり、自然科学解析  
の固定観念を打ち破る!

The scientists and engineers who are dealing with chemical reactions should simulate and do modeling molecular association by computational *density functional theory (DFT)*.



## 柴田先生のご功績のまとめ

柴田先生の提唱されたマイクロ波のパルス照射による化学反応加速は、反応基質が van der Waals & Coulomb interactions によって会合している分子会合体に断熱的に活性化エネルギーを与えるマイクロ波熱触媒の発想につながりました。

先生の non thermal MW effect とは断熱的 (外部からの熱のやり取りがない) 熱効果と言い換えることができる。

専門をまったく異にする柴田先生とのご厚誼を通じて、小生は化学的な固定観念を払拭することができました。

上記スライドは下記セミナーでの柳田祥三先生の講演内容を抜粋

2016年3月8日(火) 京都大学 東京オフィス、「第4回電磁波エネルギー応用セミナー、マイクロ波科学発展を開いた先達の歩みを学ぶ - 柴田長吉郎先生を偲んで - 」

尚、DFT とマイクロ波化学についての講演は、「第5回電磁波エネルギー応用セミナー、-マイクロ波科学・基礎と応用-」2017年3月13日(月)1:30PM~京都大学 東京オフィスにおいて柳田祥三先生が行う予定です。