

学会賞受賞記念



マイクロ波加熱と熱アップ コンバージョン機構

Microwave Heating and Thermo-Upconversion Mechanism

大阪大学名誉教授 柳田 祥三

(Osaka University, Shozo Yanagida)

〒567-0017 茨木市美穂が丘 8-1, 産業科学研究所

インキュベーション棟 I-104

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

1. はじめに

量子力学及び量子電磁気学の基礎づけに貢献をした理論物理学者 Dirac は、90 年前に「多くの物理化学の理論が、量子化学計算によって検証できる」と予見している。量子化学計算、即ち、密度汎関数理論に基づく分子モデリング(DFT/MM) は、分子間に広がる表面電子密度の立体構造と電子エネルギー構造を知ることにより、UV/Vis/IR/FIR 領域の電磁波エネルギー吸収スペクトルを検証・予見する (文献1)。

マイクロ波 (MW) による熱出力式

$$P = 1/2\sigma |E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon_r'' |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu_r'' |H|^2$$

は、MW領域の電磁波エネルギー (振動数(f)) 吸収が、電気伝導率(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)に変換されることを示す。水溶液の場合は、誘電損失(ϵ_r'')がその変換効率に大きく影響をすることを示す。また、不対電子を持つNi²⁺、あるいはFe³⁺を含む酸化ニッケル (II) や酸化鉄(III)の場合は、磁気損失(μ_r'') が熱変換に関わることになる。

2. マイクロ波 (MW) 加熱

MW照射による加熱の特徴を表現する言葉に、非熱効果 (non thermal effect)、熱触媒効果 (MW thermo-catalysis)、プラズマ加熱 (Plasma heating)がある。非熱効果としてメタンのMW照射下の塩素化反応を (文献2)、また、プラズマ加熱は、蛍光灯の電子レンジ内の発光等のオーロラ現象の電子レンジ内観測を挙

げることができる。小生は MW加熱・電子注入による発光と生成ラジカルアニオンによるフィルター効果と DFT/MMに基づき予見した。また、無機物質がMW加熱で高温に熱せられるのは、電気伝導率(σ)に基づく誘導加熱と説明されている。しかし、例えば、酸化ニッケル (II) と酸化鉄(III)では、加熱の度合いが大きく異なる。また、柴田の唱えたパルスMW加熱、筆者らが唱えてきたマイクロ波熱触媒(MW thermo-catalysis)による高効率高選択の化学反応は、物質の誘電損失(ϵ_r'')に基づく加熱として説明されてきた。

3. 誘電損失機構 (dielectric loss mechanism)

1953 年当時阪大教授であった熊谷は、電磁波による加熱をとりあげた著書「電波応用原論」で、誘電体損失と複素誘電率の項目で、次のように述べている。

「電氣的に測定困難な超高周波の領域における材料の電氣的特性は、電波と光学的常数を求め、計算によって決定することができる。これらの光学的常数とともに変化することは、光学における選択吸収、分散の現象において明らかである。然らば、この異常現象が電波の領域においても存在するかどうかは、後記のごとく、その物質の構造と関連を持つ重要な問題であるが、超高周波の領域における実験結果は、比較的少ない。」と述べ、熱発生が、電波の吸収によって誘電率損失が引き金で起こる分子摩擦との解釈の根拠として、水 19°Cにおける誘電損失図 1a を掲載している。

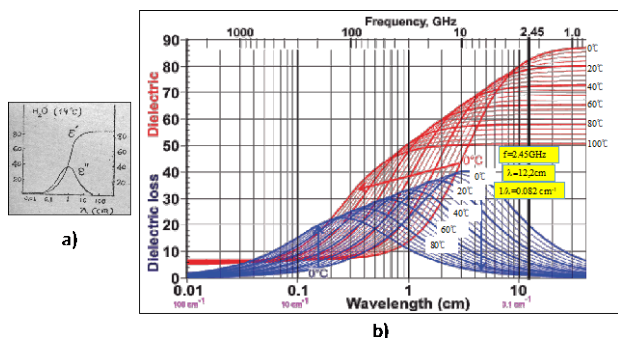


図1. a) 熊谷著「電波応用原論」に掲載されたラジオ波の波長に対する誘電損失と誘電率の変化図。b) H. Chaplinの「Water structure and Science」に掲載された水の0~100℃間の誘電損失と誘電率の変化図。

それは Chaplin の報告図図 1 b と比較できる。

松尾・関は、シクロヘキサノールのラジオ波エネルギー(200Kc~20Mc, 電圧 10~100V)によるシクロヘキサノールの加熱は、誘電損失に基づく報告している(1966年)。小生らは、その著書「化学を変えるマイクロ波熱触媒」(化学同人 2004)に、誘電損失による加熱とは、分子会合状態における乱れ状態から秩序ある会合状態への回帰に際しての発熱とした。すなわち、水が凍る時に発熱するように、エントロピー変化に伴う発熱と理解した。

3. 熱アップコンバージョン機構(thermo-upconversion mechanism)

Chaplinの報告(図1b)を見る限り、MW(f=2.45GHz, $1/\lambda=0.082\text{ cm}^{-1}$)領域では、水のdielectric lossは0℃では大きく、100℃では極端に小さい。このことは温度の上昇とともに加熱が徐々に低下することになり、MW加熱の現象を説明できない。様々な水会合体のDFT/MM解析を行い、赤外線・遠赤外線(MW・ラジオ波領域)スペクトルを求めた。比較的高温時の構造として環状三員環構造、密度の高い積層環状3員環構造、密度の低い環状6員環構造、低密度である水の積層環状6員環構造に対して求めた赤外線(IR)領域の吸収極大値と、遠赤外線(FIR)領域の吸収極大値をその強度とともに表1にまとめた(文献3)。

量子化学計算DFT/MMによって、水会合体がFIR領域と熱発生IR領域に至る電磁波エネルギーをよく吸収することが検証できた。また、IR吸収極大に対しては水分子のOH伸縮・変角振動、FIR吸収極大に対しては水分子のO原子間の動的な振動を可視化し、分子の

表1. 純水中の水の水素結合会合体のDFT/MMによる計算IR/FIRスペクトル

水素結合による水会合構造	分子モデリング構造	生成熱 ($\Delta E/\text{kcal/mol}$)	Dipole (debye)	赤外線(IR)領域 (3500~500 cm^{-1}) (intensity)	遠赤外線(FIR)領域 (0~500 cm^{-1}) (intensity)
H ₂ O			2.1	3850(19.3)	-
環状三員環 (H ₂ O) ₃ 高温安定構造		-19.9	0	3623(434), 3624(433)	209(14.2), 210(13.6), 407(248), 418(249), 593(268)
積層環状3員環 (H ₂ O) ₃ 低温安定構造 高密度構造		-73.2	2.96	2929(1019), 3250(93)	79(2.9), 189(4.0), 224(19), 228(21), 260(7.31)
環状六員環構造 (H ₂ O) ₆ 低密度構造		-65.7	0.01	3255(3076), 3256(3081)	26(0.75), 103(6.6), 230(22), 248(41), 249(35)
積層環状6員環構造 (H ₂ O) ₆ 水の構造 低密度構造		-173	0	2997(4088)	53(0), 56(2.6), 83(3.6), 104(8.9), 287(125)

動きを確認できる。ラジオ波(KHz~MHz波)とMW波(0.3~300GHz波, 波長0.1~100cm)さらに僅かに高いエネルギーであるFIR(THz)波領域でのエネルギー吸収・発熱, 即ち, 各電磁波エネルギーのIR領域へアップコンバージョンが検証・確認できた。

さらに、酸化ニッケル(II)はMWエネルギーによって急速に高温(25g 1kw MW, 6min, 1300℃)にまで加熱できるが、一方、酸化鉄(III)は磁性を持つにも関わらずMWエネルギーによって加熱できない(25g 1kw MW, 30min, 88℃)。その違いはDFT/MMで検証できる(表2)。酸化ニッケル(II)においては、MW照射でthermo-upconversionが効率よく行われ、IR領域での発熱で高温加熱されることが検証された(表2)。

表2. 酸化ニッケル(II)と酸化鉄(III)のDFT/MMによる計算IR/FIRスペクトル

金属酸化物	分子モデリング構造	生成熱 (E/a.u)	Dipole (debye)	赤外線(IR)領域 (3500~500 cm^{-1}) (intensity)	遠赤外線(FIR)領域 (0~500 cm^{-1}) (intensity)
酸化ニッケル(II)ル [(NiO) ₂] Unpaired electron 8		-8333.64946	0.02	600(0.26), 567(62.4), 562(58.27), 562(53.43)	181(0.21), 183(0.79), 187(2.96), 192(3.02), 193(2.51), 364(0.57), 447(0.32)
酸化鉄(III) Fe ₂ O ₃ Unpaired electron 10		-2752.8048	0	5493(0.09)	102(6.95), 117(2.78), 387(81.76)

今回の学会賞受賞は、Diracの予見の正しさを、電磁波エネルギー応用に関係する諸兄に理解いただいたことになる。JEMEA学会賞を設置・選考いただいた関係各位に深謝を申し上げる。

参考文献

- 1) 柳田祥三, 量子の世界(website), No.5, 1 (2017); 柳田祥三, 化学, 73 (10), 50 (2018).
- 2) 柳田祥三, 機能材料, 37 (5), 33 (2017).
- 3) 柳田祥三, JEMEA論文誌 2018年9月掲載