

レター

物質の局所的マイクロ波選択吸収による非補償的変換

Uncompensated Transformations by Localized Selective Absorptions of Microwave in Inhomogeneous Media

中谷 伸^{1*}、佐藤 元泰¹、平井 隆司¹、永田 和宏²
Shin Nakatani, Motoyasu Sato, Takashi Hirai, Kazuhiro Nagata

1. 中部大学大学院工学研究科、 2. 東京工業大学名誉教授
1. 〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200, 2. 〒224-0006 神奈川県横浜市都筑区荏田東
3-1-13-401

1. Graduate School of Engineering Studies, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai City, Aichi, 487-8501, Japan
2. Prof. Emeritus, Tokyo Institute of Technology, 3-1-13-401, Eda-higashi, Tsuzuki-ku Yokohama-shi, Kanagawa, 224-0006, Japan

Corresponding author*, e-mail address: ts19801-2697@sti.chubu.ac.jp

キーワード: マイクロ波、感応性、散逸系熱力学、エントロピー、マイクロ波効果

Keywords: Microwave, Sensitivity, Dissipative thermodynamics, Entropy, Microwave effect

1. 緒言

熱機関は、熱から巨視的に仕事を取り出すことで産業革命から近代工業社会の基盤となっている。この熱から仕事への変換においては、準静的過程が必要条件になる。また、物質の相や化学組成を微細構造において変化させる時には、熱にのみ依存し、機械的な運動エネルギーなど仕事の作用は、重視されてこなかった。

熱は高温から低温へ、その温度差と比熱、面積で流れるエネルギー量が決定してしまうが、マイクロ波は光の 1/10 程度の速度で、任意の試料へ、単色性高周波を直接入力できる。Kappe らは、当初、この熱伝導と電磁界放射の違いを認めず、温度計測の誤差であるとしてきた[1]。

本論文では、マイクロ波のエネルギーが、プリゴジンの唱える非補償的変換に相当する損失を除いて、直接にギブズの自由エネルギーに供給される過程を理論的に解析する。

非補償的変換は、物質内に微視的な熱平衡部分が発生し、その周囲との間に非平衡が生じ、熱ではないエ

ントロピー $\Delta_i S$ を生成、エネルギーを損失する過程である [2]-[4]。

等圧下の熱浴中にある閉鎖系のエネルギー保存則の式は、

$$\Delta G + S\Delta T + T\Delta_i S = X \quad (1)$$

である。ここで、 ΔG は不可逆変化に必要な系のギブズ自由エネルギー変化、 S 、 T は系のエントロピーと熱力学的温度、 X は外部から供給されたエネルギーである。式(1)は、「系の境界から供給されたエネルギー X が、自由エネルギーの変動 ΔG を有効成分として、物質の温度上昇分に伴う熱 $S\Delta T$ 及び非補償的変換 $\Delta_i S$ が損失になる」ことを示している。また、 $\Delta_i S$ と X についてはエネルギーの経路によって変わるため時間微分が可能である。

最も単純な状態変化は、融点・沸点における潜熱過程である。 $\Delta T = 0$ であるから、系内に入った有効な外部からのエネルギーは全て ΔG に変わる。この相変化のエネルギーは、定圧比熱や密度の変化になる。

2. マイクロ波による潜熱過程

マイクロ波を吸収する固体の物質 a が、マイクロ波のみからエネルギーの供給を受け $X = W_\mu$ 、

$$W_\mu = \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 \exp(i\omega t) \cdot N_a \quad (2)$$

マイクロ波吸収のない固体の物質 b に相変化するモデルを考える。

ここで、 $\varepsilon_0, \varepsilon'', E, i, \omega, t$ はそれぞれ、真空誘電率、複素比誘電率の虚部、電場、複素数、角周波数、及び時間である[5],[6]。

それぞれのモル数を N_a, N_b 、始状態として $N_a = N, N_b = 0$ 、終状態として $N_a = 0, N_b = N$ 、とする。

系は温度 T_0 の熱浴と熱平衡状態にある、等温・等圧変化 $\Delta T = 0, dp = 0$ の閉鎖系 $N = N_a + N_b$ とする。また、熱浴はマイクロ波のエネルギーを無損失で通過させるものとする。よって、系の熱エネルギーの増減は無く、 $dQ = C_p dT = 0$ であり、 $dQ = T d_e S = 0$ である。 $(d_e S$ は外界との物質及びエネルギー交換によるエントロピー変化 [2]-[4]) 故に、融点・沸点時の潜熱過程において、式(1)は、

$$\Delta G = X - T \Delta_i S \quad (3)$$

と記述できる。

不可逆過程に必須のエネルギー損失がゼロであるなら、相変化は可逆的ではなくである。完全な可逆過程であるなら、物質は吸収したマイクロ波と等しいマイクロ波を相互的に放出しなければならない。これではマイクロ波が物質を素通りすることと等価である。よって、マイクロ波過程では、必ず不可逆過程に関わるエネルギー損失 $T d_i S$ の発生を伴う。これは、熱力学第2法則のマイクロ波過程に対する表現なのである。このエネルギー損失は、物質 a から物質 b への相変化に伴う物質の変化、すなわち化学反応の親和力 A と反応速度 $d\xi / dt$ の積より、

$$T \frac{d_i S}{dt} = A \frac{d\xi}{dt} = \mu_a \frac{-dN_a}{dt} + \mu_b \frac{dN_b}{dt} \quad (4)$$

が、担っている。ここで μ はそれぞれの化学ポテンシャルである。系の相変化に基づくギブズの自由エネルギー変化 ΔG は状態量であり、

$$\Delta G = \Delta N_b G_b - \Delta N_a G_a \quad (5)$$

で定義できる。

このモデルの初期状態を(a)、中間状態を(b)、

終状態を(c)として、Fig.1 に示す。

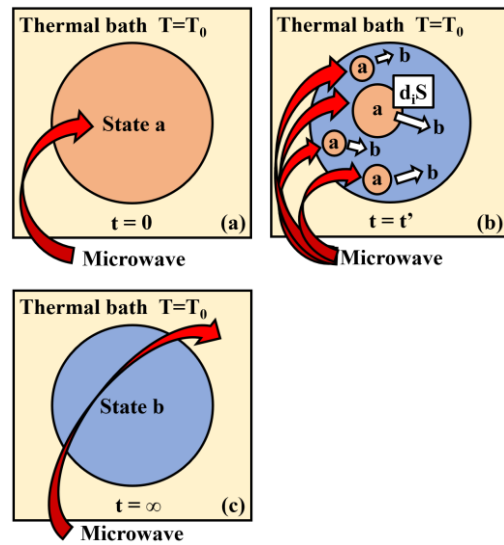


Fig.1: Two-component Phase change model with microwaves. Material A with Heterogeneous structure in meso scale provides incompartated transformaiions as shown in (b). Wavelength is much longer than materials.

3. 温度変化を伴うマイクロ波過程

本節では、 $\Delta T \neq 0$ とする。エネルギー保存則の式(1)に、式(2),(4),(5)を代入することで、

$$\left(G_b \frac{dN_b}{dt} - G_a \frac{dN_a}{dt} \right) + N \cdot S \frac{dT}{dt} + A \frac{d\xi}{dt} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' E^2 \exp(i\omega t) \cdot N_a \quad (6)$$

を得る。

式(6)において、右辺のマイクロ波エネルギーが、小さいときには、左辺の第1項、第3項は発生しない。この様にマイクロ波を印加することで、直ちに ΔG に作用するのではなく、いくつかの条件が必要である。その条件を、分子運動論で考察する。

マイクロ波の電界は、物質中の分子運動(主として電子)にマイクロ波周波数の揺動を与える。

この揺動が、乱雑化する過程で、物質中にエントロピーを生成する。同時に、実空間軸と速度空間軸からなる位相空間において、揺動が減衰する過程を考える。その乱雑性の程度は温度が高いほど大きくなる。温度が高くなれば、活性化エネルギーを越える粒子数が増え、反応速度が上がる。また、一定以上の音波エネルギーが位相空間に蓄積されるならば、この運動エネル

ギーによって、化学変化や相変化が、直接に誘起される。

(このエネルギーは eV 程度の値であり、発生する相変化や化学変化の機構は複雑であり、単純に熱力学だけで、議論することは難しい。)

さて、マイクロ波の仕事率は

$$P_{\mu} = \frac{1}{2\omega} \varepsilon_0 E^2 \exp(i\omega t) \quad (7)$$

である。

系内に入ったマイクロ波は、最初に述べた様に、マイクロ波周波数の電子の振動 (Sound mode) を引き起こすと仮定する。この振動は音波(音響フォノン)として物質内を伝播し、その振幅は時間と共に積み重ねられる。

$$P'_{sound} = \int_0^{\tau_{sound}} E_{\mu}^2 dt = \left[\frac{-\varepsilon''}{2\omega} \varepsilon_0 E^2 \exp(i\omega t) \right]_0^{\tau_{sound}} \quad (8)$$

この累積過程は、同時に熱への緩和を受けるので、

$$p_{sound}(t) = p'_{sound} \left(1 - \exp \frac{-t}{\tau_{thermal}} \right) \quad (9)$$

ここで τ_{sound} 、 $\tau_{thermal}$ は、それぞれ音波振幅の増大特性時間、熱への緩和特性時間とする。

式(9)から、音波の増大と熱緩和は競合しており、

$$\tau_{sound} > \tau_{thermal} \quad \text{ならば、熱緩和が優位} \quad (10)$$

$$\tau_{sound} < \tau_{thermal} \quad \text{ならば、音波増大が優位} \quad (11)$$

である。

マイクロ波の振動はエントロピー最少の単振動であるから、音波振動も $d_i S$ を除いて、そのまま自由エネルギー ΔG に転換することが出来れば、効率は最大になる。

式(10)の条件では、物質 a の中で一旦熱に落ちるため $d_e S$ を形成し、その後絶対反応速度論に従って相変化や化学変化が進む。

もし、式(11)が満たされ、さらに、

$$P_{\mu} \cdot \tau_{sound} \geq \Delta N_b G_b - \Delta N_a G_a \quad (12)$$

の条件が満たされれば、エントロピーの低いマイクロ波のエネルギーがそのまま自由エネルギーに作用する。

これが、マイクロ波効果とよばれるマイクロ波固有の化学反応速度や見掛けの活性化エネルギーが低下したように見える反応の物理化学機構である。

4. マイクロ波エネルギーの分配比

先に述べたように、マイクロ波が物質から再放射さ

れないという不可逆性に必要となるエントロピー $d_i S_{isothermal}$ は、潜熱過程・変温 (顕熱) 過程に関わらず、マイクロ波の物質への積分経路が変わらないかぎり一定と考えられる。また、系内のマイクロ波エネルギーの剰余は、熱になり通常の熱源として作用する。

実際の有限時間で起きる反応では、マイクロ波投入エネルギー X は、

$$X = \int P_{\mu} dt \quad (13)$$

であるから、反応時間が短いほど効率はあがるが、同時に、物流束、熱流束の生成に伴うエネルギー損失が増えることがある。さらに反応時間が短いと、熱伝達或いは物質拡散がほとんど起こらない状態が出来る。マイクロ波は、これらの拡散を必要としないため、エネルギー供給に依存する ΔG の発生が起きる。

マイクロ波過程における正味の化学変化の効率は、

$$\eta_0 = \frac{\Delta G}{X} \quad (14)$$

である。等温過程では、

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{T d_i S}{X} \right) \quad (15)$$

であり、変温過程を伴う場合では熱流束による損失が加わるため、式(15)へ、

$$d_i S = d_i S_{thermal} + d_i S_{isothermal} \quad (16)$$

を当てはめることになる。したがって、マイクロ波による物質変換過程の効率は、等温過程で最大となる。

しかし、一般的にマイクロ波を扱う系は変温過程を伴うため、3 節のような音波増大と熱緩和の競合となる。

この競合過程は確率過程であり、この確率自体が、熱やその他の擾乱によって、揺らいでいる。この計算は、熱力学のような巨視的な手法の範囲外にある。

この様な揺らぎを受ける系の統計熱力学は、揺らぎを受ける熱力学「Stochastic thermodynamics」と呼ばれる。

具体的には、ランジュバン方程式にマイクロ波を入れ、運動方程式を

$$m \dot{a} = -\gamma \vec{\Omega} + \vec{\lambda} + \vec{P} \times \vec{E} \quad (17)$$

の様を書く。右辺第 1 項は熱振動との摩擦損失、第 2 項はホワイトノイズ、第 3 項はマイクロ波電界による分極率である。

マイクロ波過程において、揺らぎの統計熱力学の活用に踏み込んだ議論は、天羽優子氏が、本学会の

前身の一つである「マイクロ波応用技術研究会 講演資料(2001)」を嚆矢としている。筆者らの調べた限り、その後の発展が無かったことが残念である。我々は、この揺らぎのある系の熱力学により、マイクロ波効果を定量的に評価する論理が見えてくると期待している。[7]

5. 結論

「マイクロ波効果」とは最小のエントロピーを起点に持つ物質変成であり、散逸過程までを含めた熱力学で説明の出来る当然の事象である。

しかしながら、散逸系熱力学の議論では、マイクロ波エネルギーの「音波増大」と「熱緩和」の競合を、解析的に解く方法が存在しない。

今後、Stochastic thermodynamics を発展させ、マイクロ波効果のエネルギー分配についての議論を行っていく。[8]

6. 謝辞

本研究の開始にあたり、伝熱・熱力学・固体物性についてご指導をいただきました、行本正雄教授、マイクロ波中の固体における感応性【ハイドレート（感応性あり）、氷（感応性なし）】について、ご指導いただきました田中基彦教授、ハイドレート生成のための装置を設計してくれた2021年3月中部大学卒業の島倉健斗君に感謝します。

この研究は、中部大学大学院工学研究科創造エネルギー理工学専攻、博士課程院生費の助成を受けたものです。

引用文献

1. C. Kappe, "My twenty years in Microwave Chemistry", Wiley on line Library, 15 June 2018
<https://doi.org/10.1002/tcr.201800045>
2. R. Clausius, "Mechanical theory of heat", 1067 London, John van Voost
3. De Donder, et al. Affinity. (1936), Menlow Park Ca. Stanford University Press.
4. I. Prigogine, D.Kondepudi, "Modern Thermodynamics" John Wiley & Sons (1998), Chapter 3, pp84-99

5. A.C. Metaxas, "Industrial Microwave Heating", Peter Peregrinus Ltd, London U.K.(1983), reprinted with minor corrections (1988), in Chapter 3 Theoretical aspects of volumetric heating, pp 89-97.
6. 吉川昇、材料マイクロ波プロセッシングの基礎、コロナ社、(2014) PP41
7. 天羽優子、「マイクロ波誘電領域の緩和で何が分かるか」マイクロ波応用技術研究会資料(2001)第6章、<http://www.cml-office.org/atom11archive/ftp/pub/tdr/sansouken2002-01/sansouken.pdf>
8. T. Hirai, S. Nakatani, K. Nagata, M. Sato. "Stochastic Thermodynamics under Microwave Irradiation". 13th JEMEA Annual Symposium (2021), on line, Oct 15, 2B04.

Manuscript received: Sep. 9, 2021

Revised: Oct. 14, 2021

Accepted: Oct. 23, 2021