

レター

マイクロ波による不可逆的なエネルギーの流れとエントロピー生成

Irreversible Energy Flow and Entropy Production by Microwaves

中谷 伸^{1*}、佐藤 元泰¹、平井 隆司²、永田 和宏³
Shin Nakatani, Motoyasu Sato, Takashi Hirai, Kazuhiro Nagata

1. 中部大学大学院工学研究科 2. 中部大学ミュオン理工学センター 3. 東京工業大学名誉教授
1,2. 〒487-8501 愛知県春日井市松本町 1200
3. 〒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. Center for Science and Technology, Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai City, Aichi, 487-8501, Japan
3. Prof. Emeritus, Tokyo Institute of Technology, 3-1-13-401, Eda-higashi, Tsuzuki, Yokohama, 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、不可逆過程、熱力学、エントロピー生成、誘電体

Keywords: Microwave, Irreversible process, Thermodynamics, Entropy production, Dielectric

1. 緒言

マイクロ波は電子レンジに代表されるようにエネルギー源として利用されている。マイクロ波の減衰距離は照射対象によって異なるが、ある程度、試料(誘電体)の内側まで進行して熱に変わる事が知られている。つまり系内部からの発熱であり、炎など、外部からの熱伝導とは、全く別の過程による加熱である。

炎や電熱を熱源として物を加熱する場合、対象物が固体であれば、この外部熱源からの熱伝導、熱伝達、輻射によって昇温する。液体であれば、さらに内部の対流によって熱が対象物内に拡散することで系全体を昇温させる。輻射について、赤外線など系表面で光子から分子の熱振動に落ちる場合、表面から内部に向かう温度勾配による熱伝導が支配的になる。

加熱された物質からは物理学の基礎であるシュテファンボルツマンの法則によって、絶対温度を T として、 T^4 に比例した黒体輻射としての電磁波エネルギーが放射される。しかし、黒体輻射は、広い連続的な周波数スペクトラムを持つ輻射であり、マイクロ波ではない。加熱された物質から、加熱に使用したマイクロ波 (2.45

GHz の電磁波) を取り出すことは出来ない。

この意味において、マイクロ波から物質へのエネルギー流れは不可逆的である。

本論は、マイクロ波を導入することによって、エントロピー生成と不可逆性の発生の機構を、基本的な運動方程式と、物質の散逸性という仮説をおくだけで、示し得ることを論ずる。

2. 熱力学とマイクロ波

2.1. 質点から単結晶多粒子系へのマイクロ波の適用

マイクロ波 (2.45 GHz の単色性高周波[1][2]) に対する剛体球質点の運動方程式は、

$$\frac{1}{2\pi} I \frac{d\vec{\Omega}}{dt} = \vec{P} \times \vec{E} \quad (1)$$

で表すことができる。ここで、 I 、 $\vec{\Omega}$ 、 t 、 \vec{P} 、 \vec{E} はそれぞれ、慣性モーメント、多極子回転角速度、時間、多極子モーメント、及び、電界ベクトルである。 $\vec{P} \times \vec{E}$ は電界によって与えられた剛体球の運動量である。

$\vec{\Omega}$ が等速・同位相である相互作用のない n 個の粒子

からなる閉鎖系を考える。その運動は、式 (1) の重ね合わせとして、

$$\frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^n I_j \frac{d\vec{\Omega}_j}{dt} = \sum_{j=1}^n \vec{P}_j \times \vec{E} \quad (2)$$

で記述される。ここで j は粒子数を加算する添え字である。

左辺は粒子がマイクロ波電場に追従して起こす運動、右辺は場が粒子に与えたエネルギーで、損失項を含まないので可逆的である。

次に、実際の系をモデル化した「多粒子から成る単結晶の閉鎖系」に議論を拡張していく。

まず、4点の基本的仮定を設ける。

- 仮定1. 系は有限な温度であり、各粒子は相互作用を持って熱運動 (温度 $T > 0 K$ のボルツマン分布) を行っている。
- 仮定2. 各粒子の分極は結晶または高分子中の原子や分子の配列、多極子モーメントの絶対値はボルツマン分布に依存し、 $(f_{(\Omega_j)} \vec{P}_j)$ で表される。
- 仮定3. マイクロ波の波長 λ は $mm \sim cm$ のオーダー、分子や結晶の格子間距離などの特性長 L は $\mu m \sim nm$ のオーダーで、マイクロ波波長に比べて十分に小さい。
- 仮定4. マイクロ波の周波数は単色 (monochromatic) である。

以上の仮定から、マイクロ波は結晶中のすべての粒子に、等位相、等振幅の最小のエントロピーから成る交番電場を与え、仕事として作用する。

仮定1および2から、位相空間 (実空間軸および速度空間軸から成る空間) において、仮定3、4で規定されたマイクロ波は均一であるにもかかわらず、物質の荷電粒子の応答、即ち、受け取る運動量は、粒子ごとに異なることを示している。つまり、マイクロ波下で物質の荷電粒子への運動量の伝達は、エントロピーの増大を伴うことを論理的に示している。故に、マイクロ波による揺動は、再び、マイクロ波には戻れないのである。このロジックによって、電磁気学に基づく運動方程式という決定論と、多粒子系における熱力学第2法則は、対立概念ではなく、連続したエネルギーの変換過程として理解することが出来る。これは、マイクロ波を新しいツールとして、永らく近代物理学の謎

とされてきた「多粒子系の時間の矢」という問題を、計測可能な実験の場に引き出す可能性を示している。

単結晶中におけるエネルギーの不可逆性は、式(2)に、物質の持つ散逸性を分布関数 $f_{(\Omega_j)}$ と云う表式で与えてから積算するという、統計力学の基本仮定を適用して、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^n f_{(\Omega_j)} I_j \vec{r}_j \cdot \frac{d\vec{\Omega}_j}{dt} - T \Delta S \\ = \sum_{j=1}^n f_{(\Omega_j)} \vec{r}_j \cdot (\vec{P}_j \times \vec{E}) - T d_i S \quad (3) \end{aligned}$$

と記述する。 \vec{r}_j は各粒子 j の空間的な位置を示す。

式(3)より、左辺第一項がある温度を持った多粒子から成る単結晶がマイクロ波に起因して行う運動である。

左辺第二項は、粒子の運動とマイクロ波電場の相互作用から、エネルギーの変換によって系内部に生成されるエントロピーである。

左辺の第一項、第二項を合わせて系の ΔG である。

右辺第一項は、ある温度を持つ単結晶がマイクロ波を吸収し変換した運動エネルギーであり、右辺第二項の $d_i S$ は、多粒子系から生まれた熱流または反応に伴うエントロピー生成である。

2.2. 多結晶系の設定とマイクロ波による発熱過程

マイクロ波はシングルモード、2.45 GHz の単色性高周波として、電界の方位は一定とする。一つ一つの単結晶は、巨視的に感応性を持ち、マイクロ波の減衰距離に比べて小さく、一様な電界を受ける等圧下の閉鎖系の誘電体とする。

また、多結晶系は断熱系とする。初期状態において熱力学的平衡状態 $T_0 = T_1$, $\Delta T = 0$ にあるものとする。

そして、系は多結晶構造の一成分物質であり、系の大きさ (L) はマイクロ波の波長 (λ) に比べて十分に小さい ($L \ll \lambda$) とする。

系を構成する単結晶はメゾスケールオーダーであり、結晶ごとに多極子モーメントの方位が巨視的に異なるとする。概要図を Fig.1a に、結晶方位とシングルモードのマイクロ波に感応性をもつ単結晶について Fig.1b に示す。

n 個の粒子からなる単結晶が N 個集合して、系 (多結晶) を形成しているとき、それぞれの単結晶に式(3)

を適用して、系内の発熱過程を表すと、

$$\sum_{k=1}^N \left\{ \frac{1}{2\pi} \sum_{j=1}^n f(\Omega_{j,k}) I_{j,k} \vec{r}_{j,k} \cdot \frac{d\vec{\Omega}_{j,k}}{dt} - T_k \Delta S_k \right\}$$

$$= \sum_{k=1}^N \left\{ \sum_{j=1}^n f(\Omega_{j,k}) \vec{r}_{j,k} \cdot (\vec{P}_{j,k} \times \vec{E}) - T_k d_i S_k \right\} \quad (4)$$

となる。ここで k はある単結晶を意味する。

式(4)を図化したものが Fig.2 である。系の中で揺動するのはマイクロ波の振幅に対して結晶方位が垂直方向に交わる単結晶 (Fig.1b 内の橙色の単結晶) のみである。揺動した単結晶が局所的に発熱 (Fig.2 内の赤色の単結晶) し、周囲の単結晶 (Fig.2 内の青色の単結晶) へ熱伝導 $T_2 \rightarrow T_1$ を介して系全体が昇温する。

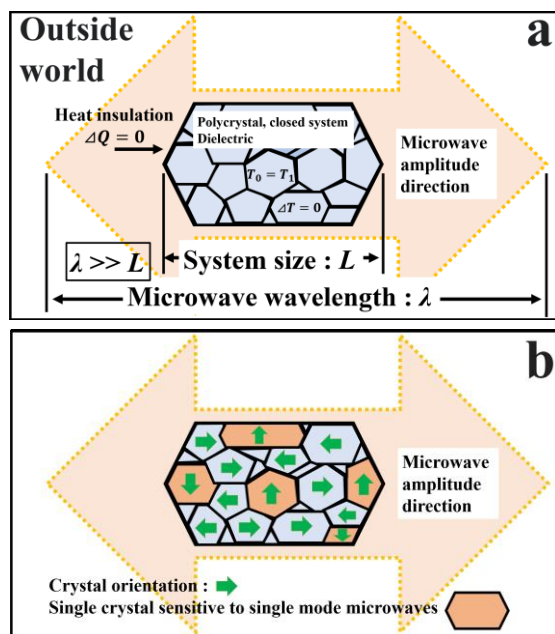


Fig.1: Schematic model in a closed system. (a) and Presence or absence of sensitivity of a single crystal. (b)

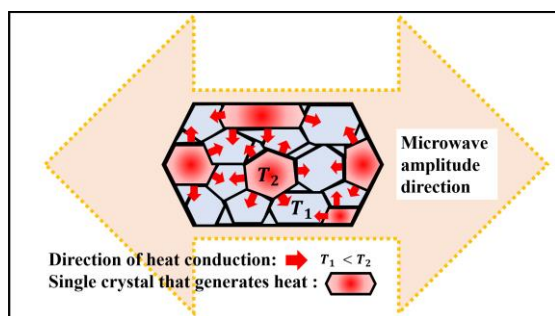


Fig.2: Heat diffuses by conduction from microwave absorbing cores to surroundings in a multi crystals system.

2.3. 導電体について

電子レンジの内壁は金属 (導電体) である。金属のような自由電子を持つ導電物質は、電磁波を自由電子が受け、その運動が電磁波を再放射する。これは金属表面における電磁波の反射である。

電子レンジ内壁においては、マイクロ波は多重反射となり様々な角度から試料に入る。つまり、金属壁の様な自由電子を有する物質の表面からは、マイクロ波が再放射される。ただし、電気抵抗のため、再放射のたびにマイクロ波はエネルギーを損失し、最終的には熱に落ちる。

マイクロ波を用いた際の導電体の取り扱い、再放射可能であるから可逆的であると論じるか、抵抗損失の存在から不可逆的であると論じるか、程度によるため別途、個別の議論として、マイクロ波物性化学と云うジャンルが形成され、多様な研究が行われている。

3. 結論 ~マイクロ波によるエントロピー生成~

マイクロ波は単色性高周波であることからエントロピー最小の仕事であると言える[1]~[3]。系内のマイクロ波に感応のある場所 (Fig.2 内の赤色の単結晶) がエントロピー最小の仕事を受け取り、発熱する過程は不可逆であり、マイクロ波には戻れない[3][4]。

系の視点から見れば、外部から一様にやってきたマイクロ波によって、平衡状態にある系内にエネルギースポットが生成されることになる。これがマイクロ波によるエントロピー生成である。

不可逆過程の誕生は熱力学におけるエントロピー生成という概念によって説明されてきた。しかし、その発生の機構は、いまだに物理学の最大の謎である。近代熱力学の泰斗、Prigogine は、この謎に生涯をかけて、非補償熱の概念など、多面的にこの謎の解明に取り組んでいた[4]。Eyring は反応速度論を提唱し、不可逆過程の統計力学的な方法論を確立した[5]。そこに活性化エネルギーと云う大きな仮説が設けられており、我々マイクロ波研究者も、この反応速度論に基づく理論と実験を行ってきた。しかし、この議論は、熱系から熱系間の状態量の差を最小作用の原理の制約下に置き、多様な途中経路を活性化エネルギーと云う余分なパスとしている。途中の経路は様々であるが、

マイクロ波という低エントロピーの場が物質系の熱運動とどのように関連し、どのようにして不可逆変化に対応するエントロピーを生成するかの議論は行われていない[6]。確かに、Eyringの基本的な論理は、1934年頃までに完成しており、一方マイクロ波が加熱に使われるようになったのは1945年以降であり、マイクロ波効果が議論の対象になったのは1980年代以降であった[7]。プリゴジンは、1980年頃まで、研究を続けていたが、その教科書は、直流場に於ける誘電性に言及しただけで、マイクロ波については、全く考慮を払っていなかった。同様に統計力学の泰斗 Kittel[8]も、量子化学・量子物性に興味が集中しており、マイクロ波という光子エネルギーの極端に低い現象は取り扱っていない。マイクロ波によって熱力学第2法則の謎、いわゆる時間の矢という問題は、歴史の綾によって今日まで残されてきた。

本論文は、マクロな世界の基本法則である古典力学と熱力学第2法則の切れ目ない繋がりを古典統計にしたがって解明する糸口を与えている。なお、ミクロな世界では、量子力学から熱力学第二法則を導出する理論について、新しい報告がある。[9]

4. 謝辞

本研究の開始にあたり、伝熱・熱力学・固体物性について指導を受けた行本正雄教授、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)】について指導を受けた田中基彦教授に感謝する。

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。

本研究の共著者らは、2009年、MS&T09において、ペンシルバニア大学の Rustum Roy 教授に本論文を捧げる。教授は、マイクロ波という古典的な波動論に留まらず、電磁気学と統計力学の狭間にこそ化学の未来があると予言し、これに目を向けるべきとして呈示されたシンポジウムで [10]、“Einstein’s Hidden Variables”なる命題の下に、生命から高温物性、放射線領域まで、様々な視点を論じた。教授は2010年、惜しくも他界されたが、その Legacy は今に引き継がれ、JEMEAにも脈々と流れている。この流れの中

で、マイクロ波の単色性に基づく低いエントロピーが、物質中の散逸性を持つ誘電ベクトルとの間に、高いエントロピーを生成する論理を、初等数学の範囲で示したのである。

引用文献

1. 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.
2. 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) PP.41.
3. I. Prigogine, D.Kondepudi, ”Modern Thermodynamics” John Wiley & Sons (1998) Chapter 3, pp78~98
4. I. Prigogine “The End of Certainty” The freepress, New York, (1997)
5. H. Eyring, “The activated Complex and The Absolute Rate of Chemical Reactions”, Chemical Rev. Vol.17, No1, (1935) p 65~77
6. K.J. Laidler, ”Chemical Kinetics, (third Edition)” Harper Collins Publications, (1987), Chapter 4.
7. H.D. Kimrey, M.A. Janney, and P.F. Becher, "Techniques for Ceramic Sintering Using Microwave Energy, "Conference Digest, 12th International Conf. on Infrared and Millimeter Waves, Orlando, FL, December 1987.
8. C. Kittel, Thermal Physics, F.H. Freeman & Co. (1980), ISBN-10,071671088
9. Eiki Iyoda, Kazuya Kaneko, and Takahiro Sagawa, ”Fluctuation Theorem for Many-Body Pure Quantum States”, Phys. Rev. Lett. 119, 100601, 2017.
10. Rishi Raj, Rustum Roy, and Dinesh Agrawal, “New Roles for Electric and Magnetic Fields in Processing, Microstructure Evolution, and Performance of Materials”, Materials Science & Technology 2009 Conference and Exhibition Pittsburgh, (2009), PA. USA. Pp563~667

Manuscript received: Sep. 9, 2021
Revised: Oct. 31, 2021
Accepted: Nov. 18, 2021