

マイクロ波・テラヘルツ波による加熱の物理機構 シンポジウムの趣旨説明

Introductory Talk to the Symposium “Physical Mechanism of the Heating of Electromagnetic Waves at GHz-THz”

中部大学 (Chubu U.) 田中基彦 (M.Tanaka)

【序論】 マイクロ波は、物質を構成する原子・分子に電磁エネルギーを直接届ける効率的な加熱のほか、化学反応の促進、還元効果などを持っている。その応用では、焼結による高機能材料の生成、高炉が不要で低不純物の鉄を得る製鉄法、産業廃棄物の処理とレアメタル回収などがある。表皮効果のため金属はマイクロ波加熱できないと考えられていたが、これを打ち破ったのは磁鉄鉱 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末マイクロ波の磁気成分でごく短時間に加熱されることを示す実験であった[1]。その一方で、加熱の物理、とくに磁性体の加熱機構は未知のままであった。

【加熱機構の理論研究】 誘電体である「水」「食塩水と氷」のマイクロ波加熱は、永久双極子の(微小)回転励起とその水分子への緩和の協調で起きることは、分子動力学による研究で分子レベルにおいて実証された[2]。ここで注意すべき点は、マイクロ波エネルギーの「受容」とその物質全体への「緩和」(散逸)という2つの過程の存在である。このシンポジウムのテーマもこの点である。なお、磁性体の加熱では FMR(強磁性共鳴)が想起されるが、さきの磁鉄鉱の加熱実験は静磁場を印加せず、加熱は広い周波数で生じることから、非共鳴の加熱過程であることがわかる。

【磁気加熱の機構】 マイクロ波の「磁気」成分による磁鉄鉱の加熱は、強磁性の原因である 3d 電子がマイクロ波磁気揺動へ非共鳴的に応答して生じることがハイゼンベルクモデルにより定量的に説明された[3](磁鉄鉱で電子は鉄原子に局在している)。ここで興味深い点は、強磁性が消失するキュリー温度を超えて加熱が継続すること(Fig.1)、2GHz を中心とする広い周波数域で加熱が起

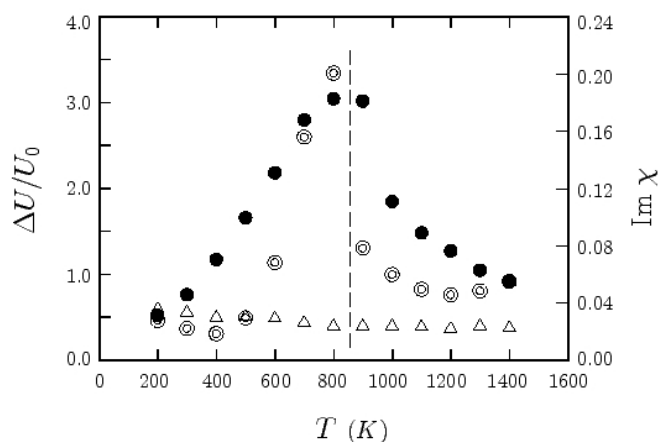


Fig.1 マイクロ波による磁鉄鉱加熱の理論 (●印)。破線はキュリー温度、△印はヘマタイト(弱磁性)の加熱率。

きる (Fig.2) ことを理論で説明できたことにある。

現在未解決の課題は、マイクロ波照射による定常的加熱に欠かせない、電子スピンの受容した磁気エネルギーの格子原子への「緩和過程」の解明である。磁性体内ではスピン波が存在するが、音波 (acoustic phonon) との直接結合は無い。従って、マイクロ波帯域での散逸機構については、このシンポジウムにおいて日米の最新の実験研究を含め、広く議論する必要がある。

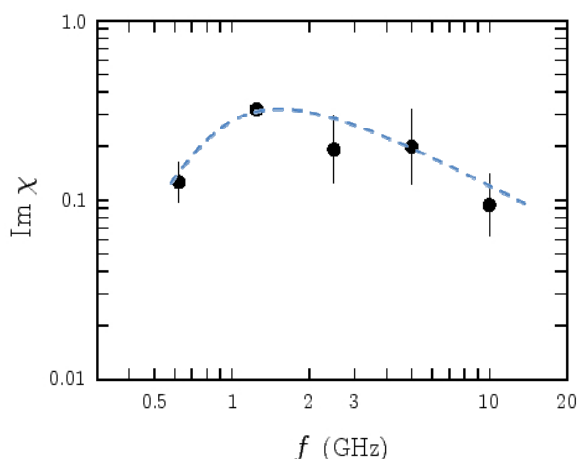


Fig.2 磁鉄鉱のマイクロ波磁気加熱の周波数依存性。Im χ は磁気感受率の虚数部分。

【化学反応の促進効果】 マイクロ波の照射下で有機分子合成の収率は向上する。還流では 3days で 90%を超える収率が、マイクロ波のもとでは 135C, 200min で実現する[4]。この機構を探るため、安息香酸やヒドロキシカルボン酸から派生する分子の分子内 Diels-Alder 反応へのマイクロ波効果を、B3LYP/6-31G*や MP2/6-31G*など分子軌道計算により遷移状態を探索した (東北大 河野裕彦)。その結果、活性化エネルギーが 10 kcal/mol 以上の場合には、マイクロ波を照射しないと反応が進まないという結論が得られた。

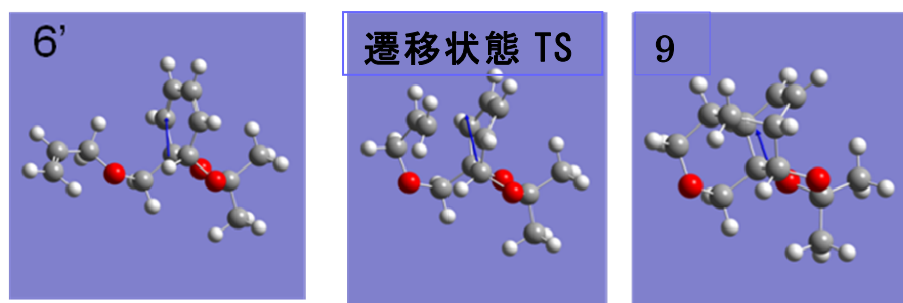


Fig.3 B3LYP/6-31G* による遷移状態の分子軌道法による計算を左に示す。より高精度の MP2/6-31G* の計算では、活性化エネルギーは 13 kcal/mol

33.51 kcal/mol
2.00 Debye

55.47 kcal/mol
1.56 Debye

0 kcal/mol
2.13 Debye

- [1] R.Roy, D.Agrawal, J.Cheng, and S. Gedevanishvili, *Nature*, **399**, 668 (1999).
- [2] M.Tanaka and M.Sato, Microwave heating of water, ice and saline solution: Molecular dynamics study, *J.Chem.Phys.*, **126**, 034509 1-9 (2007).
- [3] M.Tanaka, H.Kono, and K.Maruyama, Selective heating mechanism of magnetic metal oxides by a microwave magnetic field, *Phys.Rev. B.*, **79**, 104420 (2009).
- [4] M.Mihovilovic, H.Leisch and K.Mereiter, *Tetrahed. Lett.*, **45**, 7087 (2004).