

3.2.2 古典および密度汎関数・分子動力学法の基礎

(水・食塩水・氷のマイクロ波・遠赤外線加熱)

はじめに

物質や材料の物理・化学的な性質を原子のレベルで、研究室に居ながらにして理論的に予測することは、非常に魅力的なことである。そこでは、計算機を用いて、ニュートン力学のもとで粒子の運動を追跡、また量子力学で電子の空間分布を解析して、物質の物性を考察することができる。実験が困難な場合は、計算機シミュレーションは物性値を得るほぼ唯一の方法である。また、実験の設計や実験データの検証を行うことができる。

非極性の希薄な気体や液体であれば、気体や溶媒中の孤立した1分子を取り上げ、それについて調べることができる(図1)。これには量子力学法に立脚したGaussian法¹⁾などが用いられ、分子の基底状態や励起状態での化学的性質の予測が行われる。Gaussian法は、シュレディンガー方程式を(高い精度で)近似的に解く配置間相互作用法や、後述のコーン・シャム方程式を解く密度汎関数法など、様々な理論手法をパッケージ化している。

分子間の相互作用が無視できない場合は、物質

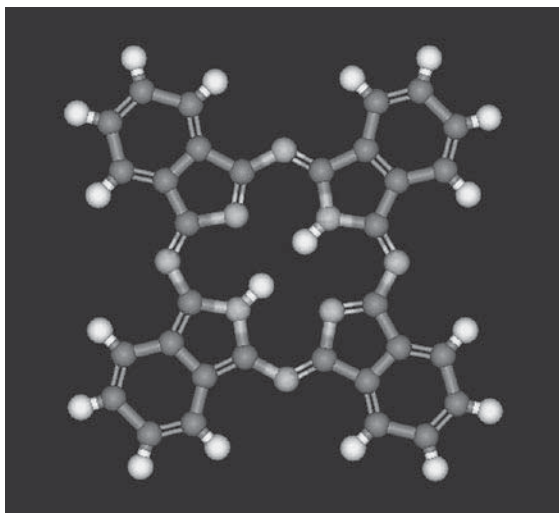


図1 有機材料として、顔料や太陽電池素子などで利用されているフタロシアニン分子

を連続体としてモデル化する必要があるため、扱うべき分子の数、つまり原子数(と電子数)が飛躍的に増える。その身近な例は「水」であり、高い粘性や電導性をもち、4℃で密度が最大となる、など通常の液体と異なる不思議な性質をもつ。これらはH₂O分子の間で生じる水素結合が原因である。このため、水に関連する物性値を理論的に求めるときは、多数のH₂O分子が、位置と向きにおいて適切に配位した水溶媒を生成して用いることが必要である²⁾(ランダム配位からの緩和では適切な平衡状態には達しない)。

(1) 分子動力学法とモンテカルロ法

極めて多くの原子、時には電子も扱うため、解析理論の利用は限られ、物質を適宜モデル化したうえで計算機シミュレーション法の適用が普通である。そこでは物理の基礎方程式を、演算能力が高いクラスター(並列)計算機などを用いて解く。ところが、原子レベルでの基本現象は1 ps(ピコ秒)や1 fs(フェムト秒)の時間刻みの過程の積み重ねの上に成り立つ。ここから、以下2つの方法論が分岐する：(i)原子の軌道や電子の空間での存在確率の時間発展を、直接かつ正確に追跡する、(ii)エネルギー最小化原理に従い、熱平衡状態で系の物性値を求める。

前者の手法が分子動力学法²⁾であり、準平衡状態のほか、外から加えた電磁場に対する物質の非線形応答を求めることができる。この動的現象への対応力がこの手法の魅力的な点である(内部で発生する電磁場も計算に含める)。しかし、初期状態から始めて、すべての粒子の軌道を膨大な時間ステップ数(数万~数百万)にわたり追跡するため、追跡できる物理時間は、計算機の能力にもよるが、通常は数10ns(ナノ秒)程度である。

後者の手法では、熱平衡のもとで力学系はエネルギーが低い状態へ向かうというエネルギー最小化原理に基づき、各ステップで逐次取り上げた原子、分子の座標や双極子スピンの向きを、熱運動を模してランダムに変化させる。この際に系のエネルギーを計算し、いわゆるメトロポリス規準に従いつつ、系のエネルギーが大局的に減少するように、系を自然に平衡状態へと向かわせる。(単純にエネルギーが一様に減少する変化だけを選択

すると、正しい熱平衡状態に到達しない)。これは、統計力学でモンテカルロ法と呼ばれており、磁鉄鉱のマイクロ波磁場による加熱研究³⁾で使われている(本節3.3.1項)。また、熱平衡状態のもとで統計力学的な物理量を求める手段として、古典系、量子系のいずれでも広く使われている。

(2) 分子動力学の方法

物質をN個の粒子で近似的に表現し、これを閉じた領域または開いた真空中に置き、初期の位置と速度を適切に与える。上では水について述べたが、この初期条件の作成は非常に大切である。空間に関する境界条件として、(i)閉じた領域の壁で粒子を反射させる、(ii)領域サイズは不変とするが3次元方向に粒子を循環させる周期系、(iii)壁をピストンで移動させ圧力を一定に保つ、などの条件を選択できる(圧力、温度一定などの動的な境界条件は、ラーマン法、能勢法として知られているが、正しい利用にはかなり習熟を要する)。

① 古典的分子動力学法

量子力学効果を見捨てる巨視的な日常現象では、N個の粒子のうちi番目粒子の、時刻*t*における座標 x_i と速度 v_i を、ニュートン運動方程式(1)に従って、有限時間ステップ Δt だけ、次の時刻 $t + \Delta t$ へ進める²⁾、

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i, \quad \frac{dx_i}{dt} = v_i \quad (1)$$

ここで、 m_i は粒子の質量、 F_i はi番粒子にはたらく力であり、電磁力や近接した粒子間ではたらくファンデルワールス力などで構成される、

$$F_i = \sum_j q_i q_j \hat{r}_{ij} / r_{ij}^2 - \nabla \frac{1}{48} \epsilon_{ij} \left\{ (\sigma_{ij} / r_{ij})^{12} - (\sigma_{ij} / r_{ij})^6 \right\} \quad (2)$$

式(2)の右辺第1項は静電気力、第2項はファンデルワールス力であり、 q_i はi番粒子の電荷、 $r_{ij} = |r_i - r_j|$ はi番とj番粒子のあいだの距離、 $\hat{r} = r/r$ は単位ベクトル、 ∇ は空間微分である。解離したイオンでは電荷は素電荷 e の整数倍である。ファンデルワールス力は距離 $2^{1/6}\sigma_{ij}$ において力の平衡点をもつため、高分子や結晶系では原子間結合を表現するために利用される。ただし、結合エネルギー ϵ_{ij} や平衡距離 σ_{ij} の値は古典力学の範囲内

で決められず、水分子だけでも様々のモデルがある。また、高分子では、分子内での原子位置や結合ごとに推奨されるデータが異なる。水素、炭素、酸素、窒素などタンパク質を構成する原子については、これらの定数値や分子内で分極した結果の部分電荷の値を定めた詳細なタンパク質データベースが複数存在する。

② 密度汎関数分子動力学法

液体や固体などで、原子や分子内における電子の空間分布を求めるためには、量子力学の利用が必要となる⁴⁾。しかし、シュレディンガー方程式からパウリの原理を満たす、反対称化された厳密な電子波動関数が求められるのは例外的である。通常の原子の多体系では、(多くの場合適切である)複数の近似を行うことが不可欠である。それらは、重い原子と軽い電子の運動自由度を分離する(ボルン・オッペンハイマー近似)、多数の電子を1電子の集合として表現する、基底状態(とその近傍)に限定してエネルギー変分原理を用いる、など。このとき、波動関数にかえて、電子の空間分布を座標と時間の関数である密度汎関数で表現する。こうして導かれた方程式が、コーン・シャム方程式である、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (3)$$

これはシュレディンガー方程式とよく似ているが、添え字*i*は量子数ではなく電子番号であり、また電子密度は「密度汎関数」 ψ_i により

$$n_e(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (4)$$

で表される。さきへのべた1電子近似の結果、電子が感じる実効的なポテンシャルは、

$$V_{eff}(r) = V_{atom}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (5)$$

で与えられ、右辺第1項は原子核の寄与、第2項は電子間の静電斥力、第3項は交換相関相互作用に対応する成分である。 $V_{xc}(r)$ については様々な関数形が提唱されており、1次の密度勾配補正を取り入れたGGA法とPBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)汎関数の組み合わせ、また混合関数形であるB3LYPが比較的良好な結果を与えることが知られている。

式(3)~(5)は非線形ながら、密度汎関数に関する

る閉じた方程式系を構成し、繰り返し解法で解くことができる。なお近似にもかかわらず、基底状態に関して、コーン・シャム方程式はシュレディンガー方程式と等価であることが証明されている。

シミュレーションに際して、まず初期原子座標を与えるが、ここでいきなり分子動力学のランを行うのは誤りである。まず、初期状態に内在する非平衡性を除くことが必須である(序論のGaussianの利用でも同様)。このため、系のエネルギーが最小となるように原子を微小に変位させる「構造最適化」を行い、原子にはたらく力がほぼゼロとなる平衡状態へ導く。

なお、式(3)~(5)を高い精度で解くため、密度汎関数を与えた基底関数で展開して、その展開係数を求める問題に置き換えている。高密度の固体を含めて一般的に使えるが、微細な空間グリッドを用いるため計算が遅い平面波基底系(PHASE5、VASPなど)、液体や固体酸化物のように比較的原子間に距離がありバンドギャップが大きい場合に適用でき、計算が高速な原子基底系(SIESTA6など)がある。

(3) 水・食塩水・氷のマイクロ波加熱

マイクロ波はギガヘルツ帯の電磁波であり、その光子エネルギーは 10^{-5} eV程度で、室温の熱エネルギーである0.025eVに比べても小さい。このため、1光子的描像による加熱ではなく、超多重周期にわたる吸収の積み重ねが必要である。マイクロ波による水の加熱には水分子の微小回転が対応し、古典分子動力学法を用いて理論的に研究することができる。

水、食塩水、そして氷は同じ H_2O 分子でできていながら、マイクロ波への応答と加熱の良否、その加熱機構はすべて異なる(表1)。

表1 様々な状態にある水の、マイクロ波への応答

状態	加熱の程度	加熱の機構
水	○	分子回転
食塩水	◎	回転+イオン加速
氷	×	固い水素結合
食塩氷	△	結晶に格子欠陥
蒸気	×	散逸が弱い

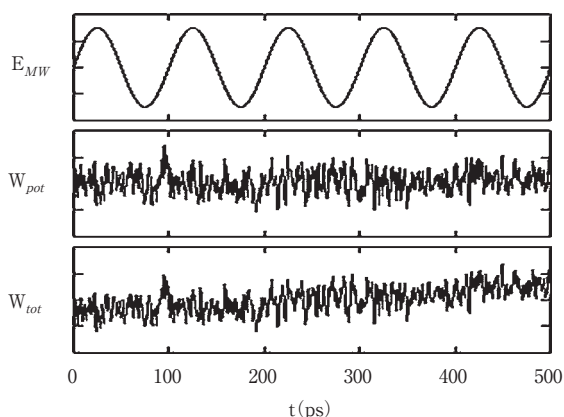


図2 マイクロ波による水の加熱：マイクロ波電場(上段)、分子間のポテンシャル(中段)、および水分子の運動エネルギー(下段)の時間変化

① 純粋な水(液体)

マイクロ波の周期は2.45GHzのとき約400psである。水分子は電気双極子モーメントを持っており、その分子回転の緩和時間は10ps程度である。このため時間的に変動するマイクロ波の電場に容易に追従して回転する。ただし、液体の水でも、水分子どうしは水素結合のネットワークを維持し互いに束縛しあっており、マイクロ波に対する水分子の回転角は微小である。つまり、ブランコが大きく揺れる回転のイメージは誤りである。

加熱が生じる機構は、回転に伴って水分子どうしがこすれあい分子散逸が発生する(いわゆる有限の $\tan \delta$)からである(図2)。この散逸は、温度 T (K)が室温から上昇するに逆比例して $1/T$ 的に小さくなるため、水のマイクロ波加熱率は減少し、蒸気では散逸が急減するので、加熱は非常に弱くなる²⁾。

一方、水分子内の原子振動は、次節の遠赤外加熱で述べるように50~100THz帯で発生しており、マイクロ波とは結合しないので、古典的な分子動力学では考慮しなくてよい。

② 食塩水

食塩を分子数で1%(重量では3%)添加した水溶液は、同じ温度の純粋な水に比べて、マイクロ波で3倍程度よく加熱される(図3)。これは電気双極子をもつ水分子の回転緩和による加熱に加えて、食塩水中のナトリウムと塩素イオンが、マイクロ波のAC電場で加速され水素結合のネット

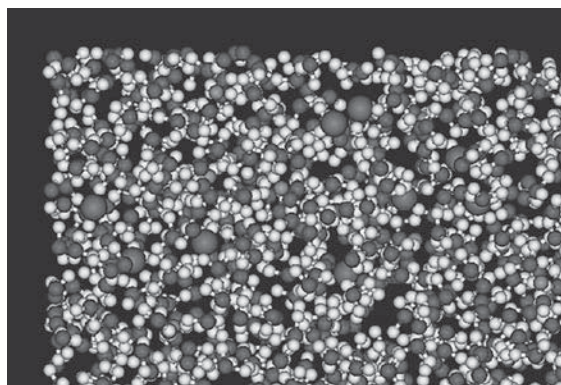


図3 食塩水では、水分子(白球)のあいだに塩イオン(灰色)が入り込んでいる
水素結合で生じている水分子のネットワークが塩イオンにより静電的に乱され、マイクロ波により効率的に加熱される(巻頭カラー頁参照)

ワークをすり抜けて振動、これが水分子をたたいてエネルギーを与えるからである^{2,7)}。ただし、導波管を用いた加熱実験では、理論予測通りであるが(von Hippelのデータブック⁸⁾)、マイクロ波オープンを用いてこの実験を行うと、純水に比べて加熱率が変わらないか減少する傾向がある。これは、自由空間ではマイクロ波と食塩水の結合が悪いためである。

③ 氷(固体)

分子動力学において、氷はマイクロ波にはまったく応答せず、加熱されない²⁾。その原因は、氷は堅固な結晶を形成しているためである。水素結合のエネルギーは結合あたり1eV程度で、一方マイクロ波の光子エネルギーは 10^{-5} eV程度であるため、水分子は全く動けず、エネルギーの転移も生じない。

④ 食塩を微量(分子数で約1%)に含む氷は、分子動力学シミュレーションで、マイクロ波に弱く応答し、氷点を超えて融解する⁷⁾。これは、冷凍食品のマイクロ波解凍に相当する。この原因は、静電引力で生じている水素結合による水分子のネットワークを、電気を帯びた塩イオンが局所的に破壊して「格子欠陥」状態にするためである。このような塩イオンの近傍では、マイクロ波に応じて水分子がわずかに回転でき、ここからエネルギーの転移が進行する。これは図3の食塩水の場合に似ているが、氷中では塩イオンは動けず、加

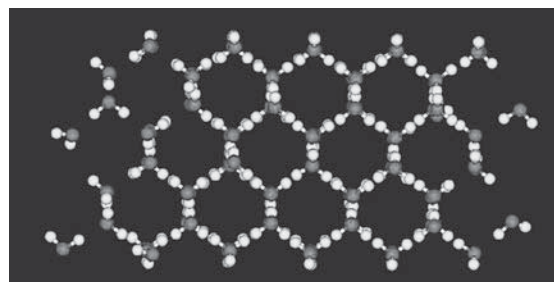


図4 3次元空間における結晶化した氷
液体の水を得るには、与えた温度で解凍して構造最適化した後に、密度汎関数分子動力学で使用する(巻頭カラー頁参照)

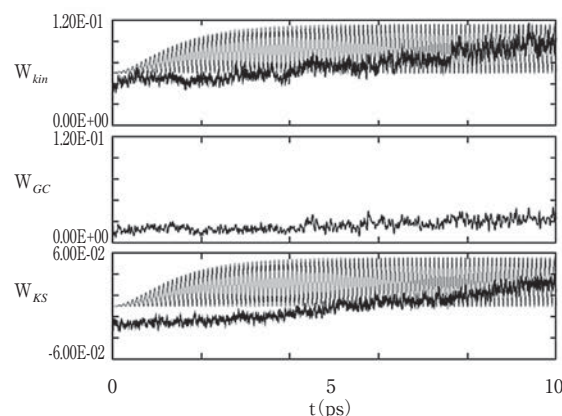


図5 (上段から)原子1個あたりの運動エネルギー、分子の並進エネルギー、および電子エネルギーの時間発展で、単位はeV.遠赤外線電場の振幅は灰色で表示

熱に寄与しない。

(4) 遠赤外線による水の加熱

遠赤外線の振動数はテラヘルツ帯にあり、マイクロ波に比べて振動数が3桁大きい。これには、50THzと100THzで起きる水分子内の原子振動が応答し、大気的光吸収スペクトルで吸収帯が発生する原因である。一方、分子回転は非常に遅いため遠赤外線と直接には結合しない。原子振動により分子内で電子の分布も時間的に変化するため、量子力学的な密度汎関数分子動力学法であるSIESTAコード⁶⁾を用いて計算機シミュレーションを行う(図4)。この分子動力学法による研究の結論は⁴⁾、

① 液体の水では、遠赤外線電場が分子分極を

誘起し、エネルギーは初めに分子内の原子振動に蓄えられる。これが約10psの時間スケールで分子の並進エネルギー、つまり熱に緩和する。

② 低温の水(固体)では、分子内振動が微弱であるため、エネルギー転移は液体の水に比べ小さいが加熱が起きる(マイクロ波で氷が加熱できないことと対照的である)。このとき、遠赤外線は分子間の振動運動を励起し、それが衝突緩和して、並進エネルギーとして蓄積される。

〈田中 基彦〉

[参考文献]

- 1) Gaussian : <http://www.gaussian.com/>
- 2) M. Tanaka and M. Sato, J. Chem.Phys., 126, 034509(2007)
- 3) M. Tanaka, H. Kono, and K. Maruyama, Phys. Rev. B, 79, 104420(2009)
- 4) M. Tanaka, H. Kono, K. Maruyama, and Y. Zempo, Proceedings of Second GCMEA Conference, pp. 146-158(2012)
- 5) PHASE : <http://www.ciss.iss-tokyo.ac.jp/>
- 6) SIESTA : <http://www.icmab.es/siesta/>
- 7) M. Tanaka and M. Sato, JMPEE, 42, 62(2008)
- 8) A. R. von Hippel, "Dielectrics and Waves" (Artech House Microwave Library, 1995)

3.2.3 化学反応における電磁場励起効果の計算化学

はじめに

マイクロ波は100 μm ～1 mの波長を持つ電磁波であり、衛星放送通信など様々な用途に使われている。光子としてのエネルギーは、その波長が赤外線などよりも長いと直接分子の振動や電子状態を変えるほど大きくないが、分子の回転運動を励起したり、誘電損失により物質を加熱することができる。マイクロ波のこのような特性を利用したものが電子レンジである。近年ではさらに化学反応にも応用されており¹⁾、マイクロ波照射による反応促進を報告した論文の数は1994年に約50報であったのに対し、2004年には約450報に達し、その後も飛躍的な勢いで増加を続けている。これらの論文では収率の増大・反応時間の短縮・触媒量の削減などをマイクロ波効果と呼び、その要因として次に挙げる熱的效果と非熱的效果の2つが考えられている。

熱的效果：誘電損失による溶媒の昇温効果

電気双極子モーメントを持つ極性溶媒分子がマイクロ波の交流電場に追従して回転しようとする際に、分子摩擦のために電場の変化に完全には追従できずに発熱する。

非熱的效果：電磁場と溶質分子の電気双極子相互作用などによる非統計的な振動エネルギー分布(特定の振動モードの励起)からの反応

分子間反応の場合には、電磁場との相互作用によって分子が整列することで反応性衝突の頻度が高まったり、活性化エントロピーが増加する。その他、熱的效果で説明できないものを総称して非熱的效果と呼ぶ。

化学反応におけるマイクロ波効果が熱的か非熱的かという詳細な解析は困難で、長い間論争的になってきた。その理由として、実験でマイクロ波の熱的效果と非熱的效果を分離するのは一般に難しく、また全領域での局所的な温度測定も困難であることから、化学反応の実験温度が精密に制

御されていない可能性が挙げられる。理論においても、マイクロ波と分子の相互作用は弱いために長時間の積算した効果を評価する必要があり、計算コストの問題から実時間で追跡するシミュレーションは難しい。

しかし、最近になって、マイクロ波による熱的效果と非熱的效果を分離して検証する実験が報告された^{2,3)}。この実験では、Pyrex(ガラス)とSiC(炭化ケイ素)の2種類の反応槽を使用している。Pyrexはマイクロ波を透過させる。これに対して、SiCは強くマイクロ波を吸収するので、容器内の物質をマイクロ波から効果的に遮蔽する。しかし、SiCは半導体であるため容器自体にマイクロ波によって電流が誘起され、加熱した容器が溶媒を温める。反応温度は容器の外側から赤外線プローブ、内側から光ファイバープローブで同時検出され、一定に制御されている。これらの反応槽を用いて21種類の分子間・分子内反応の収率を比較したところ、いずれの反応においても2種類の反応槽による収率はほぼ同じと報告された。この結果は、これらの化学反応の促進がマイクロ波の熱的效果によるものであることを示唆している。

本研究では、マイクロ波が化学反応に及ぼす非熱的な効果の有無を検証するために2つの理論的なアプローチを採用した。上述のように、実際の実験で使用されている光強度のマイクロ波を考慮した長時間の計算は困難である。そこで、まずは遷移状態理論を適用し、熱的效果(温度因子)だけで実験を説明できるかどうかを確認した。分子間反応には様々な因子が関与し解析が複雑であるため、分子内反応に着目した。特に、Newman-Kwart(NK)転位反応^{2,3)}と分子内Diels-Alder(DA)反応⁴⁾に適用した結果を報告する。次に、計算負荷が軽い半経験的手法である密度汎関数強束縛法⁵⁾(パラメータは密度汎関数法に基づいて決められているので第一原理分子動力学計算法に準ずる)を使って、多数の振動自由度を持つフラレン誘導体C₆₀(OH)₂₄にマイクロ波を照射した際の振動励起過程を解析し、非統計的な振動エネルギー分布が得られるかどうか調べた。マイクロ波の光強度と分子が得る運動エネルギー(運動論的溫度)の係数に線形応答を仮定し、光強度

10¹¹ W/cm²程度の強い電場との電気双極子相互作用を含めたナノ秒スケールの古典トラジェクトリ計算を実行した。

(1) 遷移状態理論に基づく熱的效果の評価

Newman-Kwart(NK)転位反応は図1のように酸素Oと硫黄Sが入れ替わる分子内反応である。一般にNK転位反応の活性化エネルギーは非常に高いため、温度200-300℃の条件下で実験が行われる。文献2, 3)によると、PyrexとSiCの反応槽中で行われたこの反応の収率に違いは見られず、マイクロ波の効果は熱的であることが示唆されている。そこで、遷移状態理論から反応速度定数を求め、マイクロ波による熱的效果の大きさを見積もった。量子化学計算プログラムGaussian09を用いた電子状態計算(計算法は密度汎関数法B3LYP、基底関数系はcc-pVTZ)から反応物・遷移状態・生成物の構造とエネルギーを求めた。これらを使って求めた反応物の分配関数 Z_r と遷移状態における分配関数 Z^\ddagger 、活性化エネルギー ΔE^\ddagger から式(1)を用いて反応速度定数 k を見積もった。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Z^\ddagger}{Z_r} \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{k_B T}\right) \quad (1)$$

k_B はBoltzmann定数、 h はPlanck定数、 T は絶対温度である。図1のNK転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数を表1に示した。両者の値は半定量的に一致している。極性溶媒*N*-メチルピロリドン(NMP)がもたらす溶媒

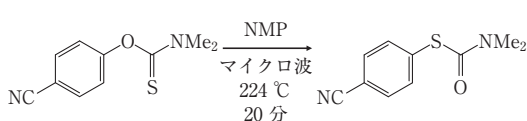


図1 シアノ基CNを持つNK転位反応の化学反応式

表1 図1のNK転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
マイクロ波 (SiC/Pyrex)	224℃	20分	82%	$1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
	温度			速度定数 k (理論)
	224℃			$3.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

効果を考慮すると、活性化エネルギーの減少によって、遷移状態理論が与える反応速度定数は実験値により近い値となる。

しかし、報告されている図1のNK転位反応の収率は反応開始から20分後のみである。もし20分以前に反応が平衡に達していたならば、実際の速度定数は表1の実験値よりも大きい可能性がある。そこで、異なる時刻における収率が測定されている図2のNK転位反応についても遷移状態理論から反応速度定数を評価した(表2)。PyrexとSiCの反応槽中における収率はいずれの時刻においても同じであり、速度定数の実験値は時間経過に対してほぼ一定である。この場合も、遷移状態理論は実験とほぼ等しい反応速度定数を与えた。これらの結果はNK転位反応が熱的效果だけで説明できることを理論的な立場からも裏付けている。

分子内で共役ジエンとアルケンが結合する環状付加反応である分子内Diels-Alder(DA)反応についても理論的に検討した。文献4)によると、図3の分子内DA反応をトルエン還流による加熱(110℃)で進行させた場合とほぼ同じ収率を得るのに、マイクロ波照射下(135℃)では反応時間が約1/22に短縮される。しかし、これらの実験は異なる温度で行われているため、マイクロ波による反応促進が熱的效果と非熱的效果のどちらによるものかは明確ではない。図3の分子内DA反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度

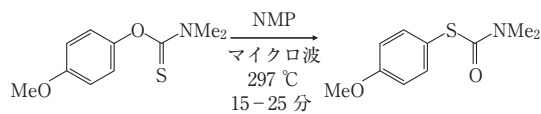


図2 メトキシ基MeOを持つNK転位反応の化学反応式

表2 図2のNK転位反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
マイクロ波 (SiC/Pyrex)	297℃	15分	52%	$8.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
		25分	73%	$8.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
	温度			速度定数 k (理論)
	297℃			$1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

定数を表3に示した。温度が110℃から135℃に上昇すると、実験の反応速度定数は23倍になるのに対し、遷移状態理論の反応速度定数は9倍になった。しかし、上述のように長時間の反応は飽和している可能性がある。特にトルエン還流の場合(3日間)に影響が大きく、反応速度定数の相対値は23倍より小さくなる。よって、遷移状態理論は速度定数の温度依存性(トルエン環流とマイクロ波照射による違い)を定性的に再現し、この反応の促進はマイクロ波の熱的効果(溶媒の昇温

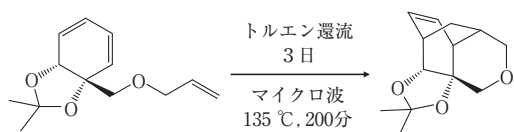


図3 分子内DA反応(競合反応が無い場合)の化学反応式

表3 図3の分子内DA反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
トルエン還流	110℃	3日	93%	$1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
マイクロ波	135℃	200分	94%	$2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

温度	速度定数 k (理論)
110℃	$1.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
135℃	$1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

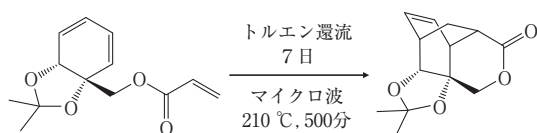


図4 分子内DA反応(競合反応がある場合)の化学反応式

表4 図4の分子内DA反応の実験結果と遷移状態理論から求めた反応速度定数

反応条件	温度	時間	収率	速度定数 k (実験)
トルエン還流	110℃	7日	重合	—
マイクロ波	210℃	500分	32%	$1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

温度	速度定数 k (理論)
110℃	$1.2 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
210℃	$1.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

効果)によるところが大きいと考えられる。

図4に示したのは文献4)に報告されている競合反応がある場合の分子内DA反応である。この分子をトルエン還流によって加熱すると重合反応が起こり、分子内DA反応を進行させることができない。それに対し、マイクロ波を照射すると32%の収率で目的の生成物が得られる。しかし、この実験においても、トルエン還流(110℃)とマイクロ波照射下(210℃)で反応温度が異なっている。遷移状態理論から求めた図4の分子内DA反応の反応速度定数を表4に示した。温度が110℃から210℃になると、反応速度定数は4桁も増加した。低温では分子内DA反応の反応速度定数が小さく重合反応の方が速く進むのに対し、マイクロ波照射に伴う温度上昇によって反応速度定数が大きくなり分子内DA反応が進行したと考えられる。この競合反応が存在する場合の分子内DA反応においても、マイクロ波による反応促進は定性的には熱的効果で説明できる。

(2) 電場と分子の相互作用を含めた動力学シミュレーション

フラーレン誘導体 $C_{60}(OH)_{24}$ は60個の炭素Cで構成されるサッカーボール状の骨格に24個のヒドロキシ基OHが結合した分子である。多くの構造異性体が存在し得る中で、図5のように全てのOHが C_{60} 骨格の円周上に位置する構造が最も安定と考えられている。 $C_{60}(OH)_{24}$ は低強度($\sim 10^2 \text{ W/cm}^2$)の近赤外連続波レーザー光を照射しても容易に熱せられ、衝突や崩壊の後にカーボンナノチューブや多層フラーレンへと成長する⁶⁾。 C_{60}



図5 フラーレン誘導体 $C_{60}(OH)_{24}$ の構造
(白球：水素H、灰球：炭素C、黒球：酸素O)

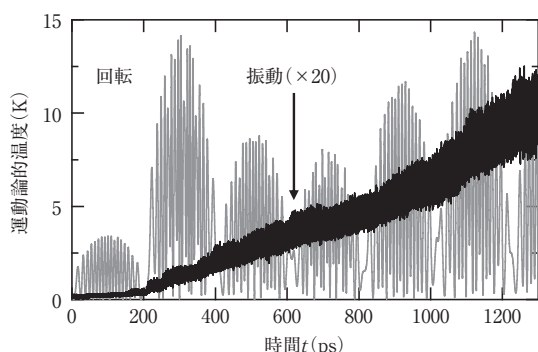


図6 $C_{60}(OH)_{24}$ の回転エネルギー(灰線)と振動エネルギー(黒線)の時間変化

や他の官能基を持つ誘導体では同様の反応は観測されず、 $C_{60}(OH)_{24}$ は高い反応性を有していると言える。図5の構造を持つ $C_{60}(OH)_{24}$ に振動数2.45 GHz、光強度 5.3×10^{11} W/cm²のマイクロ波(電場の偏光方向は紙面に平行)を照射した際の挙動を古典トラジェクトリ計算によって調べた。各時刻におけるポテンシャルエネルギー(各原子に働く力)は密度汎関数強束縛法⁵⁾を用いて評価した。

マイクロ波照射開始時刻 $t=0$ から $t=1300$ ps までの $C_{60}(OH)_{24}$ の回転エネルギーと振動エネルギーの時間変化を図6に示した。 $C_{60}(OH)_{24}$ が持つ電気双極子モーメントと分極率の異方性に起因して、照射開始直後から分子回転が誘起される。回転エネルギーは約10 psの周期で増減を繰り返すが、その振幅はおおよそマイクロ波の振動(周期408 ps)に対応して変化している。この時間領域において振動エネルギーは回転エネルギーと比べて極端に小さく、後者がほぼ全ての運動エネルギーを占める。分子全体の運動に対する寄与は小さいが、振動エネルギーは時間経過と共に緩やかに増加する。

$C_{60}(OH)_{24}$ が持つ318個の振動モードの中で、マイクロ波が励起する振動モードを特定するために、式(2)で定義される時間分解振動スペクトルを計算した。

$$S(\omega, t) \equiv \frac{1}{108} \sum_{j=1}^{108} \|X_j(\omega, t)\|^2 \quad (2)$$

$X_j(\omega, t)$ は式(3)のように原子 j の位置ベクトル $\mathbf{x}_j(t)$ に窓関数 $w(t)$ をかけてFourier変換したもの

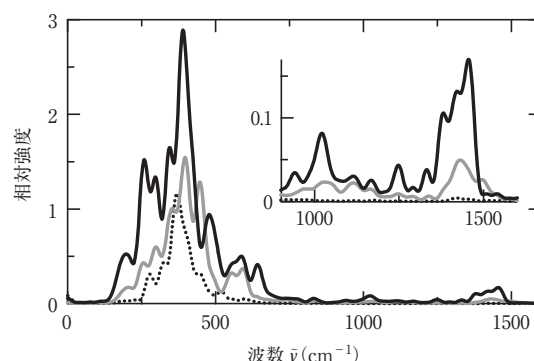


図7 $C_{60}(OH)_{24}$ の時間分解振動スペクトル $S(\omega, t)$ (点線: $t=300$ ps、灰線: $t=800$ ps、実線: $t=1300$ ps)

である。

$$X_j(\omega, t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w(t') \mathbf{x}_j(t+t') e^{-i\omega t'} dt' \quad (3)$$

$w(t)$ は t を中心とした $[-0.5$ ps, 0.5 ps] の範囲で0と1の間を滑らかに変化し、それ以外の時間領域では0となる関数である。 $t=300, 800, 1300$ psにおける時間分解振動スペクトル $S(\omega, t)$ を図7にプロットした(分子回転に相当する低振動数のピークは除去した)。 $\tilde{\nu} \sim 400$ cm⁻¹に現れる強いピーク群は、OHとそれが結合するCで定義される平面に対するOH面外変角振動に対応する。 $C_{60}(OH)_{24}$ がこの振動数領域に強い赤外吸収を示すことから、マイクロ波は他の振動モードと比べてOH面外変角振動(溶媒が存在する場合はより低振動数の分子間振動)を励起し易いと考えられる。 $t=800$ psを過ぎると $\tilde{\nu} \sim 1000, 1400$ cm⁻¹にもピークが現れ始める(図7中の拡大図)。前者はCO伸縮と C_{60} 骨格の環伸縮、後者はOH面内変角と環伸縮がカップルした振動に対応する。これはマイクロ波によってOH面外変角振動に注入されたエネルギーが、分子内振動エネルギー再分配によってOHから C_{60} 骨格へと流れ込んでいると解釈できる。時間経過につれて $\tilde{\nu} \sim 400$ cm⁻¹のピークに対する $\tilde{\nu} \sim 1000, 1400$ cm⁻¹のピークの相対強度は増大する。 $t=2300$ psでは最大ピークが $\tilde{\nu} \sim 300$ cm⁻¹にシフトする。一方、 $t=1300$ psでマイクロ波が消失したと仮定して計算を行うと、 $t=2300$ psにおいてもスペクトルの概形は $t=1300$

のものと変わらず、最大ピークは $\tilde{\nu} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ に位置する。このピーク位置の違いは、分子内振動エネルギー再分配過程が存在するにも関わらず、マイクロ波による特定の振動モードの選択的励起が2 ns程度の長い時間でも起こることを意味している。更に時間が経つとやがて振動エネルギーは318個の振動モードに統計的に(均等に)再分配されると予想される。再分配前のエネルギーが特定の振動モードに集まっている間に反応が起これば、その非統計性から大きな非熱的效果がもたらされると考えられる。

まとめ

NK転位反応や分子内DA反応などのゆっくりとした分子内反応においては、反応の前に既に振動エネルギーの再分配過程が完了しており、マイクロ波による反応促進は熱的效果によるものと考えられる。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ のナノ秒古典トラジェクトリ計算からもこの考察を支持する結果が得られた。今後は、文献2, 3)のようにマイクロ波の透過を制御して熱的效果と非熱的效果を分離した実験を行い、更に計算機の進歩に応じて遷移状態理論に加えマイクロ波との相互作用や溶媒を含めた反応の動力学シミュレーション法を活用することが大きな課題となってくるはずである。今後、このような実験と理論の組み合わせによって化学反応に及ぼすマイクロ波効果のより詳細な解明が期待できる。

〈菅野 学／池田 旭伸／河野 裕彦〉

[参考文献]

- 1) André Loupy: *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley, 2006
- 2) David Obermayer, Bernhard Gutmann, and C. Oliver Kappe: *Angewandte Chemie International Edition*, 48-44,(2009), pp. 8321-8324
- 3) Bernhard Gutmann, David Obermeyer, Benedikt Reichart, Bojana Prekodravac, Muhammad Irfan, Jennifer M. Kremsner, and C. Oliver Kappe: *Chemistry - A European Journal*, 16-40,(2010), pp. 12182-12194
- 4) Marko D. Mihovilovic, Hannes G. Leisch, and

- Kurt Mereiter: *Tetrahedron Letters*, 45-38, (2004), pp. 7087-7090
- 5) D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner: *Physical Review B*, 51-19,(1995), pp. 12947-12957
 - 6) Vijay Krishna, Nathanael Stevens, Ben Koopman, and Brij Moudgil: *Nature Nanotechnology*, 5-5,(2010), pp. 330-334

3.3 固体における損失機構

3.3.1 強磁性体・金属粉体のマイクロ波加熱

はじめに

マイクロ波はギガヘルツ帯の電磁波であり、電場と磁場成分をもつ。しかし、光子としてのエネルギーは 10^{-5} eV程度で、室温での熱エネルギーと比べても3桁小さく、1光子による電子励起は生じえない。このため、加熱や物質変性を起こさせるためには、多重周期にわたるエネルギーの吸収が必要となる。また、分子内の原子振動の周波数はより高いテラヘルツ帯で起きるため(本節3.2.2項)、マイクロ波に共振するものは分子の回転運動、原子内電子の磁気スピン、そして渦電流励起を介したジュール加熱などである。

a) マイクロ波電場と磁場の選択性

物質ごとにマイクロ波の電場成分または磁場成分だけに共振する選択性をもつことが、マイクロ波加熱の特徴である(表1)。水を含めて誘電性の液体や固体は、マイクロ波の電場成分に共振して効率よく加熱される。これは微小な分子回転、食塩水では塩イオンの加速が主要な原因である(本節3.2.2項)。一方、鉄や磁鉄鉱などの強磁性体は主としてマイクロ波の磁場成分で強く加熱される(物質によっては電場・磁場双方により加熱が起きる)。磁場による磁性体の加熱の程度や機構は物質により様々であり、磁鉄鉱 Fe_3O_4 では加熱により $1500^{\circ}C$ に達する場合もあるが、鉄の場合は加熱による最高到達温度は、キュリー温度を超えないとの報告がされている。

磁性をもたない金属微粒子で構成された粉体は、以下で述べるようにマイクロ波の磁場成分で加熱される。これは微粒子内部に浸透した磁場が渦電流を誘起し、ジュール損失を起こすためである。

表1 マイクロ波の磁気成分による金属加熱

物質	加熱効率	加熱機構
磁性金属	◎	金属磁性
磁性酸化物	◎	電子スピン
金属粉体	○か△	磁気加熱

マイクロ波磁場による磁性体の加熱の原因は、磁性が由来する機構に依存し、強磁性金属(Fe、Niなど)では金属内の遍歴自由電子、金属酸化物では原子に局在した3d、4f起動にある不対電子のスピンである。前者は大局的な電子相関に基づいて生じる磁性であるため、キュリー温度以上では完全に消滅し、加熱も止まる。後者の磁性金属酸化物では、キュリー温度以上で磁気モーメントは熱揺らぎで消失するが、(結晶が相変化しないかぎり)微視的には電子スピンはどの温度でも存在し、これがマイクロ波磁場に非線形応答して加熱が起きる。加熱率はキュリー温度で最大となり、この温度を超えて加熱が進行する。

なお、強磁性共鳴として、ESR(電子スピン共鳴)やFMR(強磁性共鳴)がよく知られている。これらもマイクロ波加熱と関係しているかも知れない。

b) 電磁場エネルギー損失による加熱

金属の連続体は、表皮効果により電磁波が浸透しないため、加熱はほとんど生じない。しかし、これを砕いて粉体とすることでマイクロ波が粒子間を介して浸透、広い表面積について加熱が生じる。マイクロ波による単位体積あたりの加熱率は、 σ を電気伝導度、 ϵ'' 、 μ'' を誘電率、透磁率の虚数部として

$$Q = \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 + \frac{1}{2} \omega \mu_0 \mu'' |\mu H|^2 \quad (1)$$

で表される。右辺第1項はジュール損失、第2、3項はそれぞれ誘電損失および磁気損失である。この式はもしin situ(その場)での電磁場を知り得れば、理論的に正しい式である。

理論解析は、「金属粉体の加熱は、マイクロ波の磁場が粒子内部に浸透し、それが渦電流を生み出し、ジュール損失を通して起きる」と教えている。注意すべきは、式(1)に現れる電磁場EおよびHは「物質粒子内部での電磁場」である。実際、金属表面において表皮効果で電場は強く減衰して、真空中の電磁場とは全く異なるものとなる。

(1) 非磁性金属粉体のマイクロ波加熱

磁性酸化物の加熱は次項で述べ、ここでは非磁性金属粉体のマイクロ波による加熱を述べる。

①金属微粒子の加熱

金属は電磁波をほぼ完全に反射する。例えば、2.45GHzにおいてバルク状態の銅は入射エネルギーの99.98%を反射する。ところが、ミクロンサイズの細かい粉末にした金属粒子は、電気電導率が金属に比べて桁違いに小さいため、マイクロ波とよい結合を示し強い加熱が可能となる¹⁾。

現実には、金属の表面は酸化膜の表皮膜で覆われており、それが大きな放射損失を起こし、加熱を妨げる。銅や鉄が還元性雰囲気(水素ガスなど)で前処理された後にマイクロ波で加熱できるのは、表面酸化膜が除去されるためである²⁾。

マイクロ波と1個の微小金属粒子の系に厳密なMie理論を適用した研究から、金属粉体の半径が表皮長 δ の約2倍のときに加熱率が極大となることわかる(図1)。このような圧粉体でのマイクロ波の浸透距離は、約10cmと見積もられる³⁾。

②金属粉体加熱の理論と知見

実際の加熱実験や加工で用いる金属圧粉体は、多数の粒子が密に充填された1cmオーダーのサイズをもち、この3次元物体を理論数値的に扱うためには、抽象化が必要となる。この解析法は電磁波に対するステルス技術の開発でも利用され、有限要素法を用いることでマイクロ波の伝搬と吸収を数値的に解析できる。

表面が酸化膜で覆われ電気電導度が小さい金属粉末は、誘電率と透磁率が与えられた微粒子

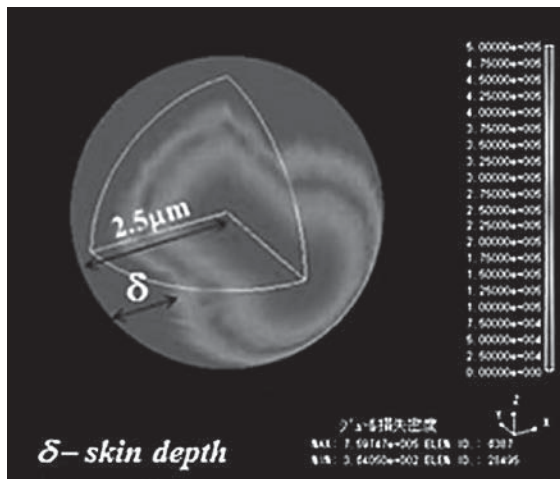


図1 微小な金属粒子のマイクロ波による加熱は、表面から表皮長 δ の範囲で生じる

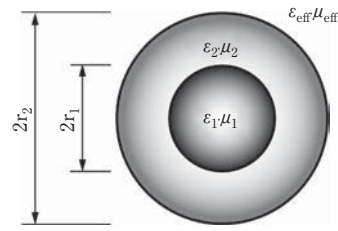


図2 理論解析で用いた、コアと表面酸化膜の2層からなる金属微粒子

で構成される「実効媒質」(effective medium)として扱うことができる^{4,5)}。図2に示す表面酸化膜を伴う金属粉体について、前述のMie理論とBruggemanの実効媒質近似を組み合わせ、巨視的な実効透磁率 μ_{eff} は、

$$P \frac{\mu_p - \mu_{eff}}{\mu_p + 2\mu_{eff}} + (1 - p) \frac{\mu_g - \mu_{eff}}{\mu_g + 2\mu_{eff}} = 0 \quad (2)$$

により与えられる。添え字 p と g はそれぞれ粉体と空隙を埋める気体を表し、定数 p は粉体の占有体積の割合、 $\mu_p = \mu_p F_{m2}$ である。ここで、

$$F_{m2} = 2 \frac{1 - (r_1^3/r_2^3)F_{m1}}{2 + (r_1^3/r_2^3)F_{m1}}, \quad F_{m1} = 2 \frac{1 - (\mu_1/\mu_2)F_0}{2 + (\mu_1/\mu_2)F_0},$$

$$F_0 = 2 \frac{-y \cos y + \sin y}{y \cos y - \sin y + y^2 \sin y}$$

により順次 F 関数が評価できる。 $y = r_1 \omega \sqrt{\epsilon_1 \mu_1}$ 、 $\omega = 2\pi f$ 、 f はマイクロ波振動数であり、非磁性の金属粒子では、 $y = (1+i)r_1/\delta$ と近似ができ、表皮長 $\delta = 1/\sqrt{0.5\omega\sigma\mu_0}$ 、 σ はコアの電気電導率、 $\mu_0 = 4 \times 10^{-7} \text{H/m}$ は真空の透磁率である。実効誘電率も同様の式で求められる。

非磁性の金属粉体に関する理論による知見は⁵⁾、

- 1) 表被膜はわずかな厚みであっても実効誘電率の実部と虚部をともに大きく減少させ、マイクロ波を深く浸透させる(図3)、
- 2) 粉体内部に誘起される渦電流が粉体を磁化し、非磁性でありながら実効透磁率が1より小さくなる。その変化はコア半径が表皮長 δ より大きいとき顕著で、その虚部つまり加熱率は $r_1/\delta \approx 2$ で最大となる(図4)。
- 3) 金属粉体の加熱は、マイクロ波磁気成分により粉体内に誘起される渦電流が、ジュール損失

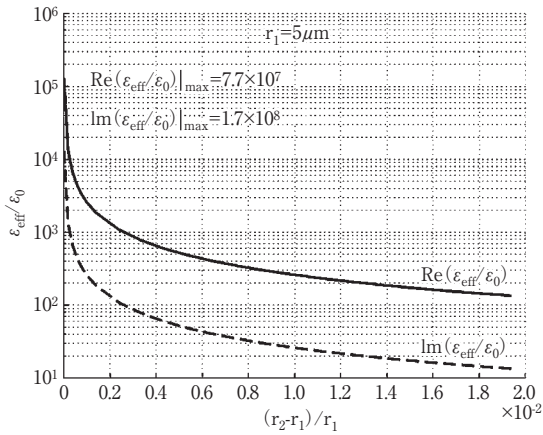


図3 表面酸化膜は、非常に薄い場合でも、金属粉体の実効誘電率を桁違いに減少させる

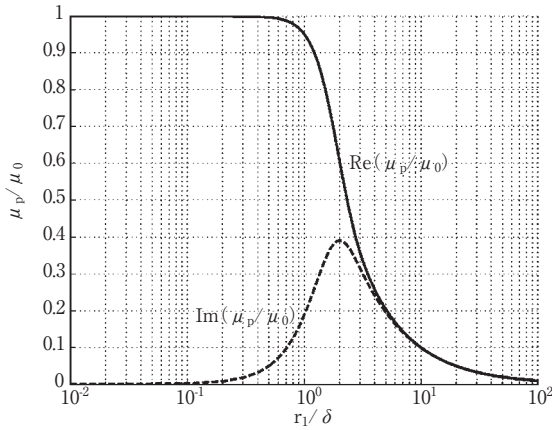


図4 マイクロ波による金属粉体の加熱は磁場成分で生じ、コア半径が表皮長の約2倍のとき実効透磁率の虚部、つまり加熱率が最大になる

により熱に変わることが原因である。

③シングルモードキャビティでの加熱⁶⁾

キャビティを使った実験では、銅粉末はマイクロ波電場の極大点、および磁場極大点の両方においてよく加熱される。これは前項(b)の磁気加熱と一見矛盾するが、これは試料がキャビティという「閉鎖空間」に置かれたことが原因である。

- 1) 電場加熱では、同じ試料に対して、キャビティでの加熱が自由空間での加熱を常に上回る、
- 2) 磁気加熱では、金属粉体内部に定在波が励起され、これが強い加熱を引き起こす。加熱は、粉体の粒径(r_1)と充填度(p)に強く依存する(図

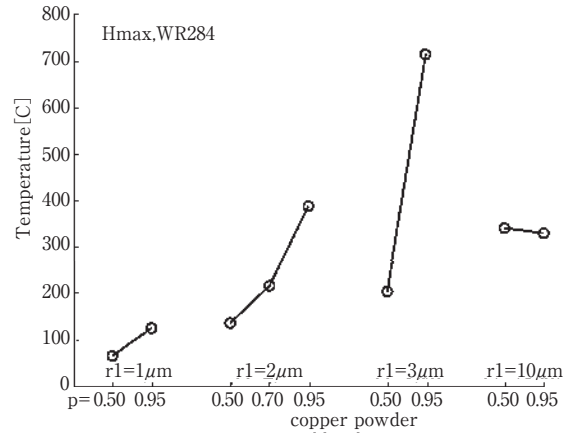


図5 シングルモードキャビティ内での非磁性金属粉体のマイクロ波による加熱は、粉体の粒径 r_1 や充填度 p に依存する

5)。さらに、粉体粒子の形状にも依存する。

以上を考慮することで、金属粉体のマイクロ波による加熱を最適化することができる。

(2) 磁性酸化物の加熱

強(フェリ)磁性体であり製鉄原料である磁鉄鉱 Fe_3O_4 の効率的な加熱の機構は、電子スピンのマイクロ波磁気成分に対する応答にある⁷⁾。

磁鉄鉱など強磁性の金属酸化物は、電子スピンを原因とする磁気モーメントが原子に局在しており、これがマイクロ波磁場に応答する(誘電体における双極子モーメントと類似している)。電子すなわちスピンは原子に局在しているので、古典理論であるハイゼンベルクモデルが適用でき、

$$H_s = - \sum_{ij} j_{ij}(r_i - r_j) s_i \cdot s_j + g\mu_B \sum_i s_i \cdot H \quad (3)$$

また、時間発展を記述する動力学形式では

$$+ \hbar \frac{ds_i}{dt} = 2 \sum_{ij} j_{ij}(r_i - r_j) s_i \times s_j - g\mu_B \sum_i s_i \times H(t) + [Relax] \quad (4)$$

である。ここで、 H はマイクロ波の磁場、 s_i は鉄原子の電子スピンを表す3次元ベクトルで、磁鉄鉱を構成する2価の鉄では絶対値は $|s_i| = 5/2$ 、3価の鉄では $|s_i| = 2$ 、定数 $g \approx 2$ 、 $\mu_B = e\hbar/2mc$ はボーア磁子($9.27 \times 10^{-24} J/T$)である。式(3)はエネルギー原理のもと、統計力学のモンテカルロ法

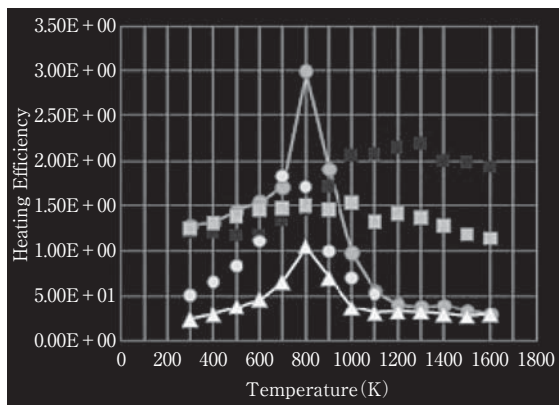


図6 磁鉄鉱のマイクロ波磁場成分による加熱の温度依存性
静磁場なしのケースは直線でむすばれたもの

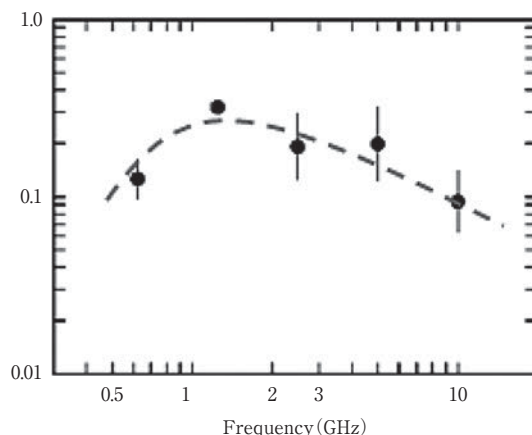


図7 磁鉄鉱のマイクロ波磁気成分による加熱の周波数依存性

で比較的楽に計算できる。一方、スピンのマイクロ波磁場に対する時間的応答を求めるときはスピンド力学の式(4)を使う。

スピン間の交換相互作用係数 J_{ij} は5 meV (1 eV = 1.60×10^{-19} J)程度であり、距離とともに急速に減衰するので、式(3)(4)右辺で第1項の和は最近接サイトの鉄原子の組についてとればよい。このため、鉄原子あたりの交換相互作用エネルギーは60 meV程度である。室温300Kで熱エネルギーが $k_B T \approx 23$ meVであるので、交換相互作用エネルギーはキュリー温度858Kにおいて熱エネルギーと等しく。熱雑音による電子スピンの乱れで磁化は消失する。

交換相互作用エネルギーのゼーマン磁気エネルギーに対する比は $J_{AB} S / g \mu_B H$ であり、もし磁場揺動が10 Gauss (10^{-3} T)であるとすると、この比は 10^5 程度と極めて大きい。つまり、小さな磁気揺動が「梹子の原理」により、大きな交換相互作用エネルギーの形で結晶中に蓄積される。

磁鉄鉱のマイクロ波加熱の理論解析の結果は⁷⁾

- 1) (静磁場が無いとき)マイクロ波磁場を磁鉄鉱のc軸(磁化軸)向きに印加した場合(-●-)は、加熱率は温度とともに上昇し、キュリー温度付近で極大となり、さらに高温でゆっくり減少する(図6)。磁化軸と垂直に印加した場合(-▲-)、加熱の温度依存性は同様だが、加熱率は数分の1に低下する。この温度依存性の原因は、温度とともにスピン運動の自由度が増す正

の要因と、熱運動によるスピン乱雑さという負の要因の競争と解釈される。上記の結果は、キュリー温度をはるかに超えて磁鉄鉱が加熱されるという複数の実験を見事に説明する。

- 2) 静磁場があり、磁鉄鉱のc軸に沿って印加したとき(■)、a軸方向(○)の場合を同じく図6に示す。静磁場が磁化軸沿いの場合、キュリー温度より高温の温度域において加熱率が大きく増加する。これは、応答する電子スピンの数がc軸方向で多いためである。このように外部から静磁場を印加することで、キュリー温度以上で電子スピンに新たな秩序が生まれ、このためマイクロ波による加熱が高温域まで続く。
- 3) 加熱率はマイクロ波帯の約2 GHzで極大となるが、これは実験⁷⁾のRef.18、永田・林の実験とよく一致する(図7)。
- 4) 強い磁性をもたないヘマタイト(α -Fe₂O₃)はマイクロ波の磁気成分で加熱できない。

以上のように、電子スピンのマイクロ波に対する非共鳴応答を基礎とした、強磁性金属酸化物の加熱理論は、実験事実を非常によく説明している。

〈田中 基彦/M. イグナテンコ〉

〔参考文献〕

- 1) R. Roy, D. Agrawal, J. Cheng, and S. Gedevarishvili, Nature 399, 668(1999)
- 2) M. Ignatenko and M. Tanaka, Archiv cond-

第1章 マイクロ波の基礎

mat. 1108.0436 (2011)

- 3) M. Suzuki, M. Ignatenko, M. Yamashiro, M. Tanaka and M. Sato, ISIJ, 48, 681-684 (2008)
- 4) M. Ignatenko, M. Tanaka, and M. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 067001 (2009)
- 5) M. Ignatenko and M. Tanaka, Physica B, 405, 352 (2010)
- 6) M. Ignatenko and M. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 50, 097302 (2011)
- 7) M. Tanaka, H. Kono, and K. Maruyama, Phys. Rev. B., 79, 104420 (2009)