

マイクロ波による水・氷加熱の数値シミュレーション

田中基彦、佐藤元泰 : 核融合科学研究所、連携研究推進センター

日常および実験的によく知られた、マイクロ波による水・氷・食塩水の加熱メカニズムを、計算機を用いて分子動力学法により研究した。純粋な水の場合、加熱はマイクロ波に応答して起きる水分子（電気双極子）の回転励起と周囲媒質との摩擦の協調により生じる。結晶した氷は強い水素結合のため電気双極子が回転できず、マイクロ波で加熱されない。食塩水は希薄な場合でも、塩イオンの存在により水素結合が部分的に緩み、かつ塩イオンによるマイクロ波エネルギーの吸収が加わるため、純粋な水よりも数倍速く加熱される [1]。

【数値モデル】

液体の水および氷は、 \sim の字型の剛体分子 H-O-H（水素—酸素—水素）の多数の集合で表すことができる (Fig.1)。実際は、3次元の箱のなかに所定の密度の結晶状態の水を作り [2]、設定温度のもとで運動方程式を解いて構造を緩和させ、初期状態を得る。

印加するマイクロ波は時間的に変動する空間的に一様な電場として表せる： $E_x = E_0 \sin \omega t$, $B = 0$

(モデルのサイズは、一辺が約 4nm とマイクロ波の波長に比べて微小であるため空間依存性は必要なく、分子の運動速度が遅いためマイクロ波の磁気成分は無視できる)。

この分子動力学では、各原子について、マイクロ波による AC 電気力、電荷間の静電気力（クーロン力）、分子間のコア斥力のもとで、以下の運動方程式

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = q_i E_x + \nabla \left\{ \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$

を解いて、各原子の運動を時間的に追跡する。水分子の形を維持するため Shake & Rattle アルゴリズムを利用する。計算領域は3次元方向とも周期的である。数値計算はPCクラスター計算機 (Pentium 4 x 4 台) により実行する [1]。

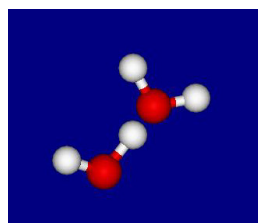


Fig.1 2つの水分子。水素は正電荷、酸素は負電荷を持ち、異なる分子の水素—酸素の間では「水素結合」が生じている。

【結果】 文献 [1]

1. 液体の水 (300K) の加熱

Fig.2は印加したマイクロ波電場 (10GHz)、それに呼応して生じる水の内部エネルギー、運動エネルギーの時間変化を表す。後者は温度 kT と回転運動のエネルギーの和であり、ほぼ一定の割合で加熱が生じていることがわかる。電気双極子はマイクロ波と同じ正弦波的な時間変化をするが、その位相は電場に対して約 12ps 遅れている。実際、位相遅れが存在することが加熱の必要条件であることが解析的に示せ、この位相遅れは水分子どうしが擦れあう摩擦により生じている。

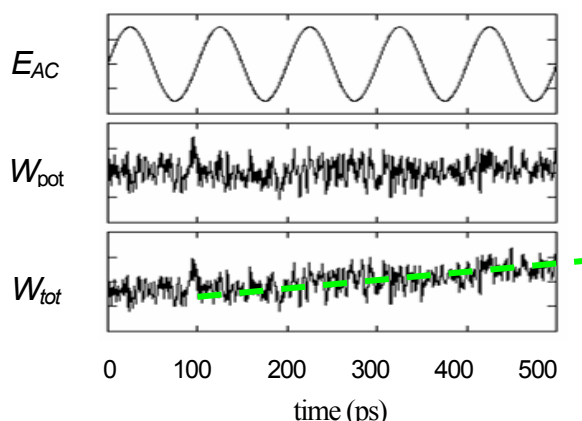


Fig.2 印加マイクロ波と、水のもつ内部エネルギーおよび運動エネルギーの時間変化。

2. 結晶した氷 (230K) の加熱

低温の場合、上と同じ設定でマイクロ波を印加しても各原子はほとんど動かず、電気双極子の回転も起きない。これは異なる分子に属する水素—酸素原子のあいだで、電気力による

「水素結合」が生じているため、このため氷はマイクロ波で加熱されない。

水分子が受ける擾乱を Fig. 3 の鳥瞰図に示す。小さい単位が個々の水分子であるが、結晶した氷では、マイクロ波の有無によらず結晶は不動のまま秩序状態が保たれる（上段）。ところが、液体の水では、マイクロ波の存在下で分子が並進、回転運動を起こし、極めて乱雑な状態に至る。

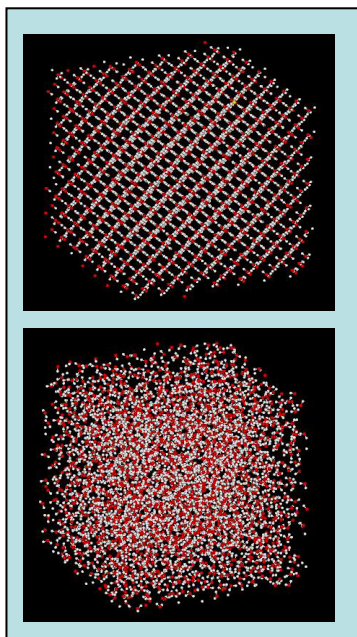


Fig.3 マイクロ波を印加した状態における結晶氷（上段）、液体の水（下段）。氷では、秩序状態が保たれている。

3. 食塩水 (1mol%) の加熱

食塩の負イオンである塩素イオンは直径が約 0.4nm ある。液体の水でも、水分子は6個が水素結合してネットワークの単位胞を形成しているが、この直径は約 0.5nm で、塩素イオンとほぼ同じ大きさである。このため塩素イオンが存在するところで単位胞が壊れており、マイクロ波をかけたとき塩イオンは大きく振動を起こす。この振動エネルギーが水分子に渡り水を追加的に加熱する。このため、食塩水は純水よりも数倍大きく加熱されることになる。

分子動力学で得られた氷、水 (300K)、温水 (400K)、食塩水の加熱率を表1に示す。印加したマイクロ波は同じである。氷の加熱率は数値的な測定限界以下である。温度が高い場合水の加熱率は下がるが、これは分子間距離が開き摩擦が減少するためである（加熱率は摩擦に比例する）。食塩水の濃度は 1mol% であるが、塩イオンの数が少ないにもかか

状態	初期温度	分子動力学	実験
氷	230K	2.6 (-8)	< 0.001?
水	300K	7.6 (-4)	13 [3]
水	400K	2.6 (-4)	2.4 [3]
食塩水	300K	1.7 (-3)	18 [4]—42 [3]

Table 1. 分子動力学で得られたマイクロ波による氷、水、食塩水の加熱率と実験による ϵ''/ϵ_0 の値。

わらず、加熱率は純水の約 1.7 倍である。これは、塩イオンのチャンネルを通して吸収されるマイクロ波のエネルギーが電気双極子を通して直接水分子へ行くエネルギーに加わるためである。量的には、1mol% の NaCl 水溶液でも、前者は後者の約 2 倍である。

【結論】

1. 水はマイクロ波による電気双極子の回転励起と摩擦の協調により加熱される。
2. 氷はかたい水素結合が維持されるため、加熱されない。
3. 希薄な食塩水でも、純水より数倍速く加熱される。

【謝辞】

この研究に関する討論で、大嶺巖先生、松本正和先生に感謝いたします。また、文部科学省特定領域研究 No.16032217 (2003-2005)、No.18070005 (2006-2010) による支援を受けました。

【参考文献】

- [1] M.Tanaka and M.Sato, Los Alamos Archive, cond-mat / 070766 (2006); submitted.
- [2] Courtesy of M.Matsumoto.
- [3] A.R. von Hippel, ed., Dielectric Materials and Applications, p.361 (MIT Press, Cambridge, Mass., 1954).
- [4] H.Fukushima, Y.Yamanaka, M.Matsui, J.Japan Soc.Proc.Eng. 53, 743 (1987).