

平成 21年 5月 21日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18070004

研究課題名(和文) マイクロ波選択加熱を使った非平衡動的過程の In-Situ 計測実験研究

研究課題名(英文) Studies on In-situ investigation under the Microwave Selective Heating

研究代表者

佐藤 元泰 (Sato Motoyasu)

核融合科学研究所・連携研究推進センター・教授

研究者番号：60115855

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：(1) マイクロ波反応場 (2) 非平衡物性 (3) 非平衡熱力学 (4) ナノ構造 (5) アレニウスの式 (6) マイクロ波化学 (7) 金属酸化物電磁波還元

## 1. 研究計画の概要

マイクロ波の波長は数ミリから数センチであり、ミクロンからナノメートル程度の物質の微構造に較べて桁ほど大きい。また、エネルギーの高いフォトンやフォノンで物質を加熱するレーザーや従来からの高温ガスは、高温から低温に熱エネルギーを伝達するという熱力学第1法則で説明できる。マイクロ波は、フォトンとしてのエネルギーが、室温に相当するフォノンエネルギーと比較しても1～3桁ほど低い。このように低いエネルギーによる物質の加熱は、熱力学的な不可逆過程を伴う筈であるが、量子と古典の中間に位置するマイクロ波に関して、その物理的な機構はまだ分かっていない。本研究では、マイクロ波を、数十から数百ピコ秒で交番する電界または磁界が物質中の電子と相互作用する反応場という視点で捉え、物質中の電子やイオン、結晶格子の振動に至るエネルギーの緩和過程を実験的に究明し、その物理機構を明らかにする。

## 2. 研究の進捗状況

1) NMRで、マイクロ波印加中に分子の構造変化をみるツールが加わった。(A01班 横浜国大・内藤)。分子のどの部分がどのように遷移しているかを識別できる可能性が出てきた。

2) 0.915 GHz, 2.45 GHz, 28GHz, 300GHzというほぼ、一桁ずつ違う周波数での違いを実験的に見ることが可能となった。(1)

300GHzは、2.45GHzより2.45または赤外に近い。電子の移動度、緩和時間と周波数の関係を追求できるようになった。(A05班 福井大 光道)

3) 酸化鉄のマイクロ波が磁場加熱でナノ構造が見いだされているが、ナノスケールでの酸素の分布、結晶の原子間距離が測定できた。酸素過剰の $Fe_3O_4$ (マグネタイト結晶)相とFeOがナノサイズで分布している。状態図と対応させると、酸素過剰のマグネタイトは本質的に非平衡相である。(2)  
(A03,05班 東北大 吉川、ルーズキン)

平衡状態にあるマグネタイトが熱還元するときは、 $Fe_3O_4 + \text{マイクロ波} \rightarrow 3FeO + O + \text{フォノン(熱)}$ である。しかし、我々の実験では、その酸素が全部外部に放出されるのではなく、一部が過剰な酸素としてマグネタイト相に残り、非平衡状態にあることを示しており、この非平衡状態は室温まで安定であった。

これは、低いエネルギーのフォトンが高いフォノンに変換する過程で、熱力学第2法則「低温から高温に熱を移動させるには、系にストレスを残す」を、ナノレベルで実証した世界で最初の実験結果である。

また、超高真空環境の中で、酸化チタン、酸化鉄または酸化銅をマイクロ波の電界または

磁界を選択して印加する実験をおこなった。放出される酸素の分圧をアレニウスプロットで表したところ、通常の赤外線による熱感源で放出される酸素に比べ、1~3桁高い酸素の放出があることが判明した。マイクロ波によるエネルギー注入と緩和過程が非平衡である間接的な証明である。放出に大きな幅があるのは、過剰酸素の受容度に依存していると仮定するならば、ナノ構造が本質的に非平衡という不安定ないし準安定状態であるため、変化しやすいと推定している。

### 3. 現在までの達成度

平成20年9月の中間審査時点に比べ、マイクロ波反応場という物理学領域に格段の進展が見られている。

<理由>

単純な高周波の交換電(磁)場であるので、非平衡系で構造が遷移するルールが見えてきている。マイクロ波という数十 $\mu\text{eV}$ ~数 $\text{meV}$ という低いエネルギーのフォトンによって、1000つまり百 $\text{meV}$ 以上のフォノンを励起するというプロセスにおいて、系に歪みを残しているという実験事実の発見は、これまでの理論的予測に過ぎなかった現象を証明し、マイクロ波というツールを使って、統計熱力学的において、熱力学第2法則を究明するという可能性をもたらしている。マイクロ波の微視的な加熱機構は、周波数、電磁界強度、結晶の構造などに依存しているが、これをマクロな統計熱力学として取り扱う。固体物性学をプラズマ物理などの手法で解明する新しい研究領域に道が開けてきている。

### 4. 今後の研究の推進方策

プラズマなどの集団的構造現象へ、非平衡熱力学を通じての拡張の可能性を見いだす研究に発展させる。具体的には、

- 1) 新たな公募研究によって、NMR による In-Situ に物質の構造変化を分子構造として捉える実験を進める。
- 2) 同じく、3桁の周波数レンジで、加熱過程の周波数依存性が測定できるようになり、学術上の一般性を高かめるようにつとめながら研究を推進する。
- 3) Spring 8 を使って、結晶構造の変化を In-Situ に捉える。マイクロ波が印加されている、即ち、エネルギー注入の過程で、結晶構造に歪みなどの非平衡が生じることを実験的に確かめ、熱力学第2法則の成立を実証する。

理論的な視点から考察を進める。

- 4) マイクロ波加熱の機構は、対象となる物質の構造と状態、電界・磁界との相互作用には多様性がある。
- 5) しかし、エネルギー論から見ると、低いエネルギーで大きな構造変化を生むという非平衡・開放系の熱力学の典型的な形態である。

田中らA03班のシミュレーションは、この流れを確率論的に取り扱っており、更に緊密な連携の元で研究を進める。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1) N. Yoshikawa, Z. Cao, D. Louzuguin, G. Xie, S. Taniguchi; Micro/nanostructure observation of microwave-heated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , J. Mater. Res. Vol24, No5, May 2009, Pp 1741-47

2) S. Takayama, A. Mastsubara, S. Sano, M. Saito, G. Link, M. Thum: Microwave Frequency Effect of Magnetite, Plasma and Fusion Reserch, Vol 3, (2008)

[学会発表](計15件)

[産業財産権]  
出願状況(計1件)

名称: 豎型マイクロ波溶鉱炉  
発明者: 佐藤元泰、永田和宏  
権利者: 自然科学研究機構、東京工業大学  
種類: 特許出願  
番号:  
出願年月日: 21年1月31日  
国内外の別: 国内・外国