

圧縮粉体中のコヒーレントな運動の励起と伝搬

佐藤元泰[†] 福島潤[‡] 三谷友彦^{†‡} 篠原真毅^{†‡} 檜村京一郎^{†‡}

[†]核融合科学研究所 〒1 509-5292 岐阜県土岐市下石 322 - 6

[‡]名古屋大学 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

^{†‡}京都大学 生存圏研究所 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

^{†, ‡‡} E-mail: {Satomoto, Fukushima}@LHD.nifs.ac.jp, [‡] {mitani, shinohara, kashimura}@rish.kyoto-u.ac.jp

あらまし 物質のエネルギー状態が熱エネルギーと仕事から成り立っていることは、古典熱力学の教えるとおりである。マイクロ波は、周波数が赤外線などに比べて3~4桁低く、しかも単色である。このためマイクロ波電磁界は物質にコヒーレントな集団運動を励起し、その振動は粒子や分子間の衝突によって、直ちに熱に変わると信じられてきた。近年、所謂「マイクロ波効果」は、このコヒーレントな運動の振幅が共鳴を伴って増大し、熱に変わる前に物質構造に変化を与えるプロセスであるという考え方が台頭してきている。分子原子、結晶という系に於いて、マイクロ波は熱力学的な仕事として作用し、系のエネルギー状態を変化させるミクロな熱サイクルという仮説をたてて、その実証実験を進めている。

キーワード マイクロ波、波動励起、伝搬、減衰、コヒーレント

Excitation and Transmission of Coherent Motions in Compacted Powder Materials

Motoyasu SATO[†] Jun FUKUSHIMA[‡] Tomohiko MITANI^{†‡}

Naoki SHINOHARA^{†‡} and Keiichiro KASHIMURA^{†‡}

[†] National Institute for Fusion Science, 322-6, Oroshi, Toki, Gifu, 509-5292 Japan

[‡] Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

^{†‡} Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan

^{†, ‡‡} E-mail: {Satomoto, Fukushima}@LHD.nifs.ac.jp, [‡] {mitani, shinohara, kashimura}@rish.kyoto-u.ac.jp

Abstract In classical theory, states of materials are described by thermal energy and work. Microwave frequency is three - four digit smaller than light and more over shows monochromatic frequency spectrum. Therefore, it was believed that microwave excited collective motions on the charged particles in the material providing the energy quickly to materials. In recent years, the coherency was noticed as an origin of microwave effects. On the diversified discussions and studies in conjunction with the associated basic thermodynamics, we will introduce how coherent electromagnetic wave acts on the particles and coupling to order parameters of the matter.

Keyword Microwave, Coherent, Excitation, Transmission, Damping

1. まえがき

アメリカセラミックス協会の連合講演会 MS&T09 において、「高音域のマイクロ波励起超音波」という作業仮説が登場した。この超音波励起という仮説は、コヒーレントフォノンの励起と緩和という仮説に発展しこれまでに得られた多くの研究成果を物理・化学的に説明する道が見えてきた。

マイクロ波加熱は、単色性で物質の微構造に較べて格段に波長が長い電磁波を使う。この単純で明確な与

件を基にすれば、マイクロ波電磁界が物質にコヒーレントな力を及ぼし、コレクティブな集団運動を引き起こすことは容易に想像される。この運動は、位相と方向が揃い、周波数が熱運動に比べて数桁低い。熱力学的には、「仕事」である。仕事作用した段階は、物質のエントロピー状態は低い。そして、様々なエントロピー状態、すなわち熱力学的に非平衡状態が生じてくる。ここで、マイクロ波加熱特有の状態、すなわち、「マイクロ波効果」と呼ばれる現象が発生すると考えら

れる。そして最終的に熱というエントロピー最大状態（乱雑系）に散逸する。マイクロ波プロセスの研究は、温度、正しくは熱力学的な温度では記述できない。

2. 仕事：コヒーレントな電磁波と物質の相互作用

2.1 波動論に基づくアプローチ

マイクロ波の電磁界と物質の相互作用を波動論から考察するマクロな古典モデルを取り上げる。結晶系においては、殻内電子はイオンに拘束され、電磁界との相互作用は小さい。従って、最外殻電子（価電子）とイオン格子からなる系に注目し、固体プラズマ中の波動論として取り扱う方法である。例えば、高温の金属酸化物では、不対電子が縮退したフェルミ面の近傍にあり、この遍歴電子系を電子気体とイオン格子からなるプラズマになる。

まず、一様無限大の場合、マックスウェルの方程式とオイラーの運動方程式を連立して解くと、電磁界が物質に及ぼす力とその反作用による電磁場の変化を含んだ物質中の電子・イオンの運動を求めることができる。この波動場は、誘電率・透磁率を含むテンソル式を使って、分散式として解析的に求めることができる。

電磁波によって物質内部に励起される波動は、物質の寸法で決まる、境界条件を満たす必要がある。真空中のマイクロ波は、波長が長いので波数 $K_0 \sim 0$ と考えられ、物質中の波数の大きい波動とは、直接に結合できない。しかし、実際の物質には粒界や格子欠陥などの不連続性があるから、電磁波は散乱されて、この不連続程度の大きさの波数、 $K \gg K_0$ の波数成分が現れてくる。不連続面を境界とする物質内部で、音響あるいは光学モードの分散式関係が満たされるならば、格子振動であるコヒーレントなフォノンの波数とフーリエ波数変調を受けた電磁波が結合し、フォノン振動を共鳴的に励起する。ここまでの、電磁波から物質中の振動の励起の過程である。

次に、散逸の過程がくる。フォノン振動に於いて、結晶格子間のポテンシャルを格子点の中性点からの変位でテーラー展開すると、調和振動項と非調和振動項に分解される。この過程は、波数、すなわち実空間に於ける波動の散逸である。この展開は、中性点の周りでの実軸上の展開であり、周波数は保存されているが、この展開によって、位相の多様化は表現できる。

2.2 仕事：マイクロ波が励起するコヒーレント振動

上に述べた様に、物質中のフォノン振動は、境界条件で決まる波数によって、セグメントに分けられている。つまり、セグメントの間には、振幅の大小、位相のずれが発生して、実空間に於いて均一ではないと言

う点である。

コヒーレントフォノンはステファンボルツマン型の分布関数を持つ熱平衡スペクトルとは明らかに異なっている。コヒーレントなフォノンが熱的フォノンとの衝突によって、直接に熱に散逸するという従来の考え方では、マイクロ波プロセス固有の非熱平衡の存在を説明出来ない。熱力学的温度という概念は、熱平衡ボルツマン分布を前提としている。ボルツマン分布が何らかの摂動を受けたとき、速度空間における非平衡状態が生じる。

熱運動エネルギーの総量は、粒子の熱運動速度とその速度分布関数の積分量である。平衡においては、速度分布関数 f は、ボルツマン分布関数 f_0 であり、熱力学的温度 T は $\int v f_0(v) dv = nK_B T$ で表される。

系に摂動が加えられたとき、分布関数 f はテーラー展開できて、

$$f(v) = f_0 + f'_1 dv + v/2 f''_2 dv \dots$$

で表される。右辺第2項以上が、非平衡の作用を示している。この高次の項の存在を実証することが、マイクロ波における非平衡の存在を証明するために必要である。

コヒーレントな振動が熱という乱雑系に緩和する時間と、コヒーレント振動が熱振動に比べて無視できない大きさまで成長するならば、即ち右辺第2項の大きさが熱に対応する第1項に比べて無視できなくなったとき、マイクロ波による仕事の作用、非熱平衡が現れてくる。固体の微構造に対して、仕事の作用を考えられる

2.3 マイクロ波に励起活性化エネルギーの測定実験

超高真空環境で、マイクロ波の磁界成分及び電界成分を選択的に、3d殻に不対電子を持つ金属酸化物である酸化銅(CuO)の粉末(圧粉体)を試料として、還元速度を発生する酸素ガスの分圧として計測した。真空系は、ターボ分子ポンプによって、連続的に排気されているので、還元反応の速度は、酸素分圧 P_{O_2} と排気速度 S の積によって求められる。試料の温度の逆数を横軸、反応速度を縦軸として、両対数表示したアレニウスプロットを作成する。このプロットの勾配から、活性化エネルギーを算出する。還元分解による酸素の発生速度が酸素分圧に比例する関係

$$dn_{O_2}/dt = P_{O_2} \cdot f / RT_0 = k_0 \exp(-\Delta E/RT)$$

f は排ガス速度、 T_0 は室温、逆反応を無視し、反応の活性化エネルギー ΔE を、マイクロ波による還元酸素分圧 P_{O_2} の温度 T に関する依存性

$$\ln P_{O_2} \propto -\Delta E/RT$$

という関係を使って実験結果を解析した。

マイクロ波を生存圏METLABプロジェクトが提供

する最大出力 200W の GaN 増幅器で供給する。超高安定度のドライバーを使用して、周波数スペクトラムは、中心周波数 2450MHz、半値幅 0.01kHz 以下、周波数ドリフト波 1Hz 以下の高い安定度を実現している。(このような安定したマイクロ波は、マグネトロンでは得られない。) この高安定化マイクロ波源を TE₁₀₃ シングルモードキャビティに供給し、その磁界最大の節にサンプルを置いて、試料に高周波磁界を照射する。温度と酸素分圧を測定し、アレニウスプロットをとり、活性化エネルギーを算出した。

変調をかけていない CW (振幅と周波数が一定な波を CW (Continuous Wave) において、活性化エネルギーは、第 1 図中①に示す様に 117kJ/mol であった。この超高安定度 CW 励振電力に振幅変調 (AM) を乗せる。搬送波の周波数を ω 、変調波の周波数を ω_m 、変調深さを η として、

この振幅変調は、3 画関数の積和の公式で、

$$A(1 + \eta \sin \omega_m t) \sin \omega t = A \sin \omega t + \frac{1}{2} A \eta \{ \cos(\omega t + \omega_m t) + \cos(\omega t - \omega_m t) \}$$

の形に表される。つまり、中心周波数の上下に変調波の周波数分だけ離れたサイドバンドという擾乱を含んでいる。通信における情報は、CW に対する擾乱であり、熱力学におけるエントロピーの増大に対応する。

実験では、供給するマイクロ波電力の RMS が等しくなるように、中心周波数の出力を CW と同一にして、20kHz、深さ 5% の振幅変調を与えた。その他は、同一条件である。熱エネルギーから供給される活性化エネルギーが第 1 図の②のように、222kJ/mol に増加した。5% の振幅変調という擾乱によって、コヒーレントなエネルギーが約 50% 減少した。同じ温度における還元反応速度で比較すると、一桁低下している。この実験結果は、マイクロ波効果と云われる作用が、マイクロ波の持つ単色同位相という基本的な性質に、強く依存していることを示している。マイクロ波電磁界はベクトル量であり、このベクトル性を保存した運動は、この固体プラズマ系における熱力学的な仕事としての作用を持っている。これに対し熱はスカラー量である。

2.4 熱浴とコヒーレント振動 (仕事) との関係

この集団運動がどのようにして、エンタルピーを付与したのか、つまり、どのようにして (見かけ上の) 活性化エネルギーの低下として現れたのか、という問題を解くための実験が行われている。熱バランスの計測から、マイクロ波エネルギーの大部分は熱に緩和していることが認められる。系は熱平衡に誓い状態であり、仕事のエネルギーは、全供給エネルギーの 1% のオーダーである。この小さな仕事によって、活性化エ

ネルギーの 50~70% をまかなうことが可能であるか、未だ結論は出ていない。一つの作業仮説は、熱エネルギーはバックグラウンド、即ち、熱浴と見なすことが出来る。第 2 図は、マイクロ波によって供給された仕事が、この熱浴からエネルギーを汲み出してきて、電子を介して反応の生成エンタルピーを供給するというエネルギー経路のイメージである。

2.5 紫外線の発光と金属酸化物の還元促進

直近の実験で、マイクロ波印加によって還元反応が促進されるときには、試料から、紫外域の発光 (放射) が起きている兆候が認められた。

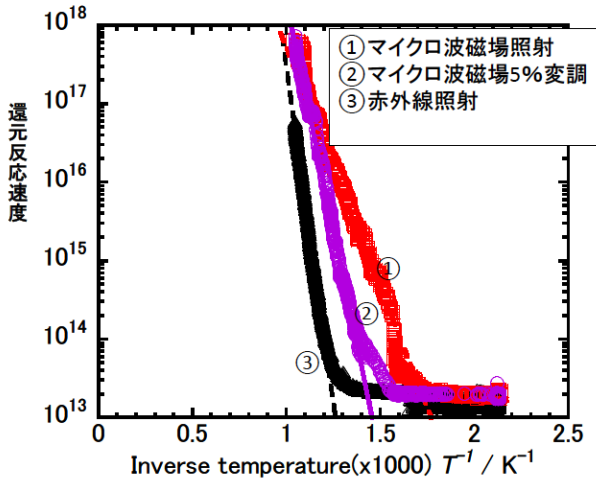
この実験では、酸化チタン (マグネリア相 TiO_{2-x}) を試料として、先に示した酸化銅の還元と同様な方法で加熱実験を行った。ただし、1200°C 以上まで昇温させる必要があるため、半導体発振機ではパワーが足りない。生存圏で開発した手法、「位相ロックを掛けて周波数を安定化させ」。マグネトロンでも、この手法によって、第 2 図に示す $Q \sim 10^8$ の Q 値で 1500W の安定した加熱パワーを供給した。

第 3 図 (a) は赤外線加熱 (b) は、約 2MHz の周波数分散 ($Q = 10^8$) のマイクロ波印加中の発光である。赤外加熱の (a) は右下がり、即ち、短波長側に単調に減衰するプランク放射の発光強度に比べ、マイクロ波 (b) では、短波長側に盛り上がりを見せている。(c) は、マイクロ波出力を上げて、1360°C まで温度を高めた時のスペクトラムである。酸素放出量、即ち、還元速度が増加し、この速度増加に対応して、盛り上がり短波長である真空紫外域に向かって上昇している。

還元に必要なエネルギーは 1~2 eV 必要であり、このエネルギーに相当する光は紫外域にある。実験は紫外光は、プランク放射に重畳して現れている。これは、速度空間に於いて、熱的な集団運動に由来するプランク放射である熱に、荷電粒子の等位相の集団運動である仕事が重畳して発生するための必要条件を満たしている。その結果、マイクロ波による速度空間型の熱的非平衡のプロセスを生み出しているという仮説を生み出す。この紫外線増加へのエネルギーパスとして二説が考えられる。一つは、何らかの (未知の) 機構で試料の原子分子中の電子が化学反応が起こるレベルにまで励起され、反応の後で、その準位から落ちるときに発光したと云うもの、二つ目は、先に電子系の集団的な運動 (熱力学的な仕事) が蓄積し、速度分布関数の高速度域に歪みを造る。この紫外線の一部が還元を促進し、残りが光として放散するという説である。現時点では、未だ結論は得られていない。量子光学上の説明が必要である。

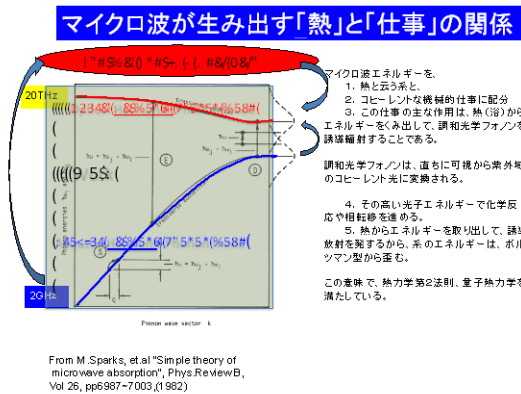
まだ、この測定結果は、S/N 比が低く、確度の高い

データにはなっていないことをお断りしておく。含めて、今後の発展が期待される。



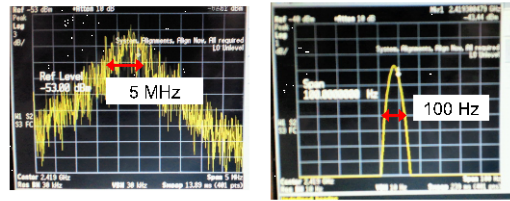
	Heating rate (°C/sec)	Activation Energy (KJ / mol)
電気炉加熱	0.121 (200°C-680°C)	328
変調あり磁場加熱	0.307 (200°C-680°C)	222
変調なし磁場加熱	0.082 (200°C-600°C)	117

第1図 マイクロ波磁界照射と赤外線照射による還元反応における活性化エネルギー



第2図 熱浴と仕事の相関のイメージ図

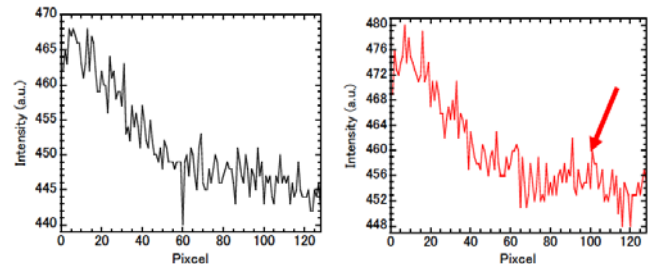
マグネトロン(Q値、Phase-locked時のQ値)



• $Q \sim 10^9 / 10^6 = 10^3$ • $Q \sim 10^9 / 10^2 = 10^7$

第3図マグネトロンのスペクトラム制御
 (左) 通常DC 高压印加 (右) Phase lock 付

分光スペクトルの比較



• 電気炉加熱中・1250°C • 磁場加熱中・1250°C

第4図コヒーレントマイクロ波磁界加熱における紫外分光スペクトラム。横軸：波長(ピクセル0 : 400nm, ピクセル130 : 200nm)
 電気炉加熱(左)に比べ、矢印で示す様な重畳した連続スペクトラムが現れる。