

微波加快化学反应中非热效应研究的新进展*

黄卡玛 杨晓庆

四川大学电子信息学院, 成都 610064

摘要 微波已经被广泛应用于加快化学反应. 然而, 微波加快化学反应所产生的特殊效应, 特别是非热效应仍是人们争论的焦点. 文中介绍了近年来微波加快化学反应中产生的非热效应、机理分析及实验方法等方面的研究进展.

关键词 微波 化学反应 非热效应 特殊效应

由于微波独特的选择性加热方式和化学反应速率对温度的敏感性, 人们自然联想到将微波应用于加快化学反应以提高反应速率. 近年来大量的实验已证实微波可以极大地提高一些化学反应的反应速率, 使一些通常条件下不易发生的反应迅速进行^[1,2], 微波现已被广泛应用于从无机反应到有机反应, 从医药化工到食品化工, 从简单分子反应到复杂生命过程的各个化学领域^[3]. 近年来, 当人们用微波加快化学反应时, 发现了许多有别于传统加热的特殊效应, 例如: 1990年 Bose 将反应物放在装有冰水混合物的烧杯中以确保恒温, 在这样的条件下, 他们获得了与相同温度下传统加热方法不一样的结果^[4]; Bogdal 等在 1998 年研究不同的有机合成实验中观察到微波加热与传统加热有不同的反应速率^[5]; Agrawal 等 2004 年报道了材料烧结过程中发现在腔体中电场最大处和磁场最大处产生了不同的结果^[6]; 2004 年 Barnhardt 等发现很多在低温条件下不能进行的化学反应, 在同样温度条件的微波辐射下可以进行^[7]. 这些与传统加热不同的效应引起了人们的关注. 2004 年在武汉召开的第五届全国微波化学会议^[8], 2004 年在日本高松举行的微波化学会议^[9]、2005 年在美国奥兰多举行的第三届世界微波化学大会上微波对化学反应的特殊效应都有专门报道^[10]. 2004 年在奥地利的格拉茨还专门举行了针对微波加热化学反应特殊效应的圆桌会议^[11].

在这些特殊效应中, 有一些特殊效应可以用微波的快速加热和选择性加热来解释, 如过热现象. 很多实验表明在微波加热下各种溶剂的沸点都有不同程度的提高^[12,13]. 这是因为微波加热方式造成的. 传统加热中, 外部靠近热源的容器壁最先热起来, 而那里是最容易形成气化核, 当其饱和蒸气压等于液体上方气体压强时, 溶剂就沸腾了, 而微波加热因为是一种选择性的内加热, 在内部温度较高的地方缺乏汽化核, 致使液体内部因缺乏汽化核而加热到传统沸点时仍不能沸腾. 再如热点现象, 也是因为微波加热方式造成的. 一般说来, 热点形成可能由于下面 3 个原因: (1) 具有不同介电损耗的材料非均匀分布; (2) 非均匀分布的微波场; (3) 反应物内存在不同的热传导速率. 美国宾州大学的 Agrawal 小组已经成功的观测到了在铁氧体去结晶过程中的热点, 其热梯度为 2000—4000°C/mm, 该热点持续了 31 s^[6]. 还有热失控现象, 在微波加热过程中随着温度上升有些物质的介电损耗也随温度增加, 这便形成了一个正反馈, 导致温度迅速上升将反应物烧毁. 在微波加热食品、橡胶和陶瓷中已经报道有热失控现象发生^[14,15]. 反之, 有些特殊效应不能用温度的变化解释, 例如前面所提到的微波低温反应等^[7]. 而这些难以用温度变化和特殊温度分布来解释的现象就是人们所说的“非热效应”.

2005-05-20 收稿, 2005-09-22 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金资助项目(批准号: 60125102)

E-mail: kmhuang@scu.edu.cn

很多文献中把特殊效应与非热效应等同起来,其实非热效应和特殊效应有本质差别.特殊效应是微波所特有的效应,两者区别在于特殊效应并不排除与温度的相关性.非热效应应该属于特殊效应的一种,它是无法用温度变化来解释的特殊现象.而可以用温度变化解释的特殊效应是热效应.

是否存在非热效应?这个问题一直没有定论,并且微波加快化学反应中的非热效应起源于微波对经典的 Arrhenius 公式中指前因子和活化能影响的争论,而这两项也正好与化学反应系统中的熵和焓相联系,那么,问题本身就在于对微波不以热的方式对化学反应系统的熵和焓的影响上.其中 Stuerger 等反对存在非热效应^[16,17],而 Loupy 等则认为存在非热效应^[18].

实际上,弱电磁场与波的“非热效应”在生物电磁学中早有研究.由于生物体固有的个体差异导致很多实验不能重复,“非热效应”被观测的概率随生物系统复杂程度的增加而减小^[19],弱电磁波的“非热效应”至今仍然未被广泛接受.作者曾提出用电磁波对生物体新陈代谢(或生化反应)的影响来解释非热效应^[20].相对于生命如此复杂的非平衡系统,化学反应相对简单,弱电磁场与波的“非热效应”实验的重复性问题将有望得到解决.

与弱电磁场对生物体的“非热效应”研究不同,微波加快化学反应中的微波功率较高,系统往往伴随有显著的温度升高.要区别效应是由温升引起的还是别的什么因素引起的非常困难,这就要求在实验系统和方法上进行特殊的设计.

1 微波化学非热效应实验方法研究中的问题

目前,人们对于非热效应的研究仍然没有重大突破,究其原因主要有以下几个方面:

1.1 实验条件和设备没有规范化和标准化

在1997年召开的世界医学物理和生物医学工程会议上, Schonborn 就指出了电磁场的空间和时间分布、载波频率、调制频率等参数的控制和测量对于实验重复性的重要意义^[21].首先,从实验设备来说,采用非连续波的商用微波炉作为微波源,其频谱随机变化很大,而固态微波源则频谱稳定.图1所示为相隔15s商用微波炉和固态微波源的频谱变化.没有规范的电磁环境和实验设备在一定程度上造成了实验结果不可重复性.在采用微波源时应尽量从电磁场的空间和时间分布、载波频率、调制频率等参数方面做到完全一致.微波场中的温度测量是一件麻烦的事情.在电磁场中一般不采用热电偶,因为其在电磁场中会产生感应电流,同时在热电偶附近往往电场较高,造成测量的不准确,使用它必须做屏蔽处理.采用红外测温,只能测得反应物表面温度.在微波场中,最好是采用光纤温度计,其稳定性和精度相对较高,并且对微波场几乎没有扰动,但其传感器较大.对于非热效应实验研究而言,时至今日的测量技术和精度仍然很难测得局部温升和热点.这也是实验结果缺乏可信度的一个方面.同时,应该尽量考虑到其他和反应相关的因素,比如压强,湿度和搅拌等条件.

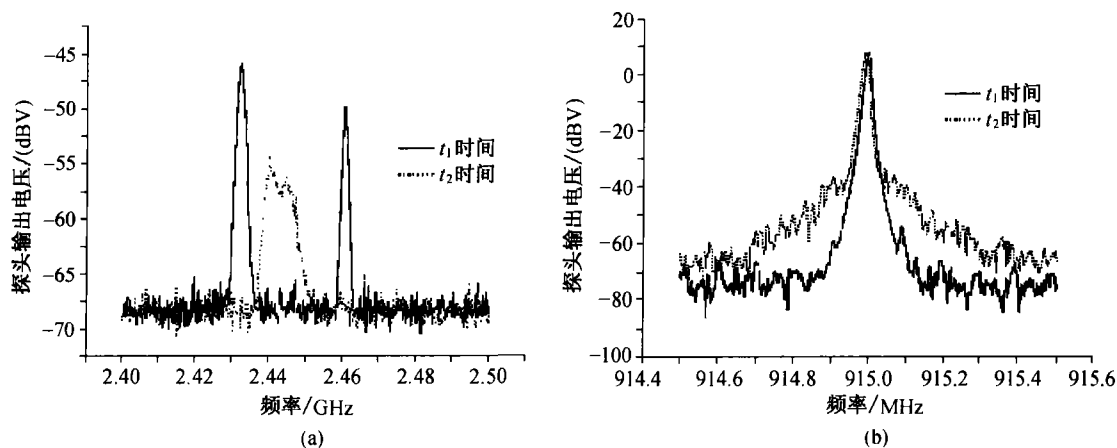


图1 微波功率源频谱

(a) 商用微波炉; (b) 固态源

1.2 实验设计的合理性和逻辑性问题

实验方法的合理性和逻辑性是成功的关键,目前,非热效应实验研究方法主要有效应差异比较法和特征法。

效应差异法是指从传统加热与微波加热所产生的结果的差异性出发来证明非热效应,目前以此为基础的实验方法主要包括下面几种:

实验方法(1): 相同初末温度比较法

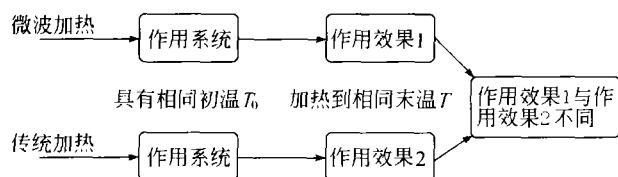


图2 非热效应验证实验方法(1)

这是最常见的被人们用来证明非热效应的方法。对于作用对象,通过微波加热和传统加热两种方法从相同的初始温度加热到相同的末温,得到不同的效果,由此推断存在非热效应。Bogdal等在1998年研究不同的有机合成实验中观察到微波加热与传统加热有不同的反应速率^[5]。Gedye等许多科学家在多种化学合成中发现了在加热到相同温度条件下微波加热与传统加热有显著的不同^[22-25]。这些实验都是基于以上思路来证明非热效应的。

实际上,即使是做到了反应物被加热到完全相同的温度,那么非热效应也不能得到验证。首先,最终的相同温度不能反映它们在反应的过程中的温度变化,往往在加热到相同温度时,它们可能经历了不同的时间和温度状态。可以从理论上证明:对同一个反应不同的温升曲线可以导致不同的反应结果。当然,也有一些实验做到了不但初始温度和末温相同,而且升温速率也基本一致。Martin等对ZnO陶瓷采用微波烧结及常规烧结,发现在升降温速度及最终温度相同条件下,当温度大于600℃时,微波烧结收缩率比常规烧结收缩率大,并且烧结体致密度增大^[26]。但是,这种升温速率上的基本一致是难以保证整个实验结果的一致性,因为微波加热和传统加热的方式不同,很难使得一个很短的时间内温度曲线的重合,只能说,从整个加热过程来看,其温升曲线是基本重合的,并且很多局部温升

和微观热点是难以测量的。我们在硫酸钙结晶过程中,通过特殊控温方法,使得微波加热与传统水浴加热从相同初始温度以相同温升速率加热硫酸钙生成反应到相同末温,发现微波与传统加热条件下硫酸钙晶体物相组成略有不同,微波加热下生成了少量需更高温度才能产生的半水硫酸钙晶体,同时,两种加热方式下晶体形貌有明显差异^[27]。因为微波加热反应过程中,观测到有爆裂现象发生,由此推断,这种特殊的结晶产物,很可能是因为局部的微观热点造成的,而这种微观热点无法用常规温度计测量得到。所以很可能这种结构和形貌上的差异还是由于温度变化造成的,因而只能称为特殊效应,而不是非热效应。

实验方法(2): 恒温比较法

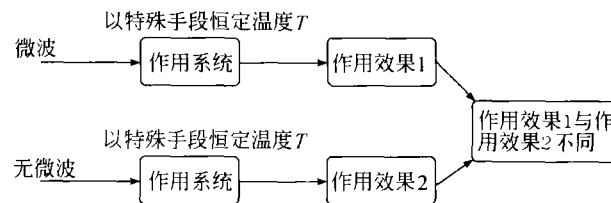


图3 非热效应验证实验方法(2)

通过特殊手段使得作用系统恒温,那么在相同温度下,微波加热与传统加热效果不同就认为存在非热效应。1990年Bose将反应物放在装有冰水混合物的烧杯中以确保恒温,在这样的条件下,他们获得了与相同温度下传统加热方法不一样的结果^[4]。三磷酸腺苷水解反应在同样的条件下,微波加热水解的速率较传统速率快12—15倍^[28]。Clark采用微波与常规混合烧结方法对稳定氧化锆进行研究,发现微波场存在时,在相同温度下,收缩率增加^[29]。但是这些恒温手段仍然存在问题,因为温度计只能测量到宏观温度,对于局部温升难以测量。问题的根本还在于对于温度的控制方法上。

实验方法(3): 微波加热特有效应法

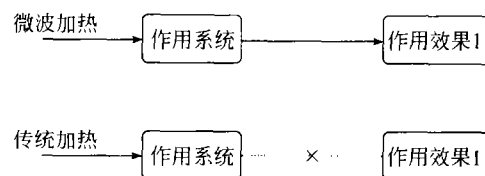


图4 非热效应验证实验方法(3)

微波加热所取得的效果在传统加热方法下不能获得,那么就认为存在非热效应. Maoz 等在 1998 年通过一个自组装的双极性的双分子层固定于惰性硅树脂的热沉积过程中在酰亚胺表面发现了传统加热无法获得的变化^[30]. 1999 年 Haswell 等在微波辐射下的固相分离过程中观测到传统加热中不能观测到的现象^[31]. 目前争议颇多的微波低温反应^[7],就是在微波加热的过程中用干冰冷却,使得在如此低的温度下不能进行的反应在微波辐射下仍能进行. 深入思考,这些实验也不能证明非热效应的存在性. 例如:微波加热下包括水在内的许多化学溶剂的沸点都有一定提高^[12,13],通常沸点下不能进行的反应在微波辐射下也可以进行. 此外,微波加热可以获得传统加热无法得到的巨大热梯度^[32-34]. 如上所述,系统宏观温度很低并不能保证局部热点的高温. 这种温度上的不同所造成的差异,当然是不能把它归结于非热效应.

实验方法(4):传统加热特有效应法

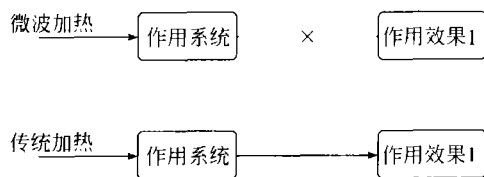


图5 非热效应验证实验方法(4)

这实际上和方法(3)基本是一致的,是指用传统加热方法可以获得的结果用微波无法获得. 这就是所谓的逆微波特殊效应. 关于逆微波特殊效应的实验最近也有报道^[7],这种结果是否是加热方式造成的温度上的不同,仍然不能肯定,有待进一步研究.

实验方法(5):特征法

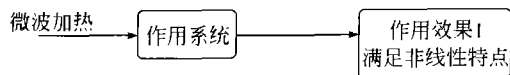


图6 非热效应验证实验方法(5)

微波加热化学反应过程中产生的一些非热效应具有的非线性特征,比如频率和功率窗效应等,由此认为这样的效应是非热效应. Thuillier 和 Jullien 在实验中发现 DGEBA 和 DDS 混合物的硬化反应速

率并不直接的依赖于反应温度,而与作用微波脉冲宽度有关^[3]. Beldjoudi 等发现了重复频率为 23.8、200 Hz 的微波脉冲对交联具有最佳的作用效果^[33]. MIT 的 Senise 等在合成乳化不饱和多聚体树脂时,发现存在功率窗这一事实. 从获得的化学反应动力学参数中,可以清楚地观测到反应级数的变化,暗示了微波能适当地作用于反应^[2]. 其实,这些非线性特性并不是非热效应的充分必要条件,因为在微波加热过程中,如果功率很高,也有可能产生非线性特性. 对于典型的化学反应系统来说,在微波辐射下,化学反应系统吸收电磁能量转化成热能,温升改变了化学反应速率,系统中物质成分的变化和温度升高都会导致等效复介电系数变化而引起电磁传播特性的变化,反过来又影响电磁波的吸收和反射. 这意味着反应系统的宏观等效介电系数不仅是时变的与温度有关的函数,而且通过温度还与入射的微波功率有关,此时介电系数的变化具有典型的非线性和非平衡特征,而微波加热中需要引入等效介电系数,这种非线性特征将会被引入 Maxwell 方程中. 此时,这种非平衡系统对微波的响应就有可能产生非热特性,所以这些非热效应的特征可能并不是微波本身带来的,而是加热过程带来的.

所以从目前的实验研究结果来看,还不能就是否存在微波的“非热效应”下定论. 从实验方面来说,需要更为严密的实验手段和方法,特别是微波辐射下温度空间分布的精细测量.

2 非热效应的相关机理和争论

2.1 微波光子能量对化学键的影响

(1) 反对非热效应的观点

微波作为非电离辐射,光量子的能量相对化学键键能来说是非常低的. 以 2.450 GHz 微波来说,其光子能量大约是 10^{-5} eV,而共价键大约是 5 eV,离子键大约是 7.6 eV,就连氢键键能也在 0.04—0.44 eV 之间. 对于微波来说,除了加热就不可能直接破坏任何化学键^[16,17].

(2) 同意非热效应的观点

微波光子能量固然很低,但它作用的对象并不是一个已经完好的化学键,而是一个旧的化学键断裂,新的化学键生成的过程. 因为在化学键形成

的过程中,有些化学键可以被大大削弱,它们有可能在微波作用下断裂.

从量子力学的观点出发,考察由化学键联结的两个基团 M_1 和 M_2 . 将 M_2 看作一在 M_1 引力势阱中运动的谐振子,势阱中的谐振子的运动可用如下方程描述:

$$\ddot{x} + \beta(t) \dot{x} = -\frac{dU(x)}{dx} + F(t)\Gamma(t), \quad (1)$$

x 表示了 M_1 和 M_2 的质心的距离, $U(x)$ 为谐振子的位能, $\beta(t)$ 为依赖于时间和场强的阻尼系数, $F(t)$ 表示微波作用在 M_2 上引入的周期力, $\Gamma(t)$ 表示由噪声引起的随机力,而微波辐射带来的熵变为^[3]

$$\Delta S = \frac{E_0^2}{8\pi} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right), \quad (2)$$

式中 E_0 表示电场幅值, ϵ 表示了反应物的宏观等效介电系数.

通过数值计算发现:当场强作用力与随机力之比为 10^{-7} 时, M_2 从 M_1 引力势阱中逃逸的时间与微波场强有明显的关系. 这预示着微波光量子对反应中的化学键可能产生影响.

2.2 弱微波对化学反应平衡的影响

(1) 反对非热效应的观点

根据 Wien 氏第二效应, 化学反应的平衡常数 K_{Eq} 可用下式描述:

$$\int_0^E d \ln K_{Eq} = \frac{1}{RT} \int_0^E \Delta P_p dE, \quad (3)$$

这里, ΔP_p 为摩尔极化强度的变量, R 是 Clap-eyron 常数, T 是温度, E 为电场强度.

进一步, 根据 Onsager 理论,

$$P_p = N_A \frac{\epsilon^2 (n^2 + 2)^2}{n^4 + 2\epsilon^2} \frac{|E|}{9kT} u^2, \quad (4)$$

这里, N_A 是 Avogadro 常数, n 是折射系数, u 为偶极矩, k 是 Boltzmann 常数.

在这样的条件下计算可知, 需要大约 10^7 V/m 的电场强度作用下才可以使化学反应的平衡常数有

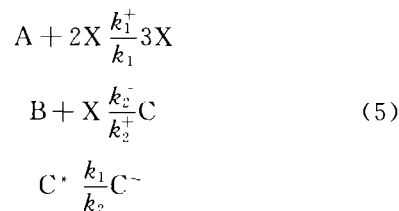
明显改变^[16,17].

所以, 在通常情况下我们是无法感觉到化学平衡的移动的.

(2) 同意非热效应的观点

根据 Wien 氏第二效应的估算是是不准确的. 对于微波作用对象的化学反应非平衡系统, 在微波加热化学反应中由于系统等效介电系数通过温度与微波场强相关, 其极化强度的变化 ΔP_p 已经不再和电场强度 E 是简单的线性关系了^[35]. 此外, 实验观察到在一定条件下微波炉中气-液界面的场强可以达到很高的值. 所以仅从场强大小就认定不可能产生化学平衡的移动是片面的.

考虑一个典型 Schlögl 形式的自催化的复杂化学反应, 在这样的复杂系统中很可能由于很弱的微波辐射而造成平衡的移动.



此处 X , A , B , C 分别表示不同种类的分子, C^* 和 C^- 分别表示了处于活化和非活化状态的 C 分子. 假设反应系统为开放系统, A , B , C 的浓度保持不变, 并且假设(5)式中第三步反应最快, 其动力学方程为

$$\frac{d[X]}{dt} = F([X]), \quad (6)$$

式中 $F([X]) = -k_1^- x^3 + k_1^+ [A]x^2 - k_2^- [B]x + k_2^+ [C^*]$,

此时, 考虑热噪声的影响, 那么方程(6)的 Fokker-Planck 方程为

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial (U(x)P(x,t))}{\partial x} + D \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}, \quad (7)$$

此处, $x = [X]$, $P(x, t)$ 为 t 时刻物质 x 浓度为 $[X]$ 的几率密度, 位能 $U(x)$ 有两个分别位于 $x = [X]_1$ 和 $x = [X]_3$ 的极小值(稳定态) U_1 和 U_3 , 以及在 $x = [X]_2$ 的极大值(非稳定态) U_2 . 噪声的作用可

以使得系统从 $[X]_1$ 变为 $[X]_3$, 这种转换可以用平均转化时间 $T_{1 \rightarrow 3}$ 来描述. 若外界因素(如微波辐射)改变了反应(5)的平衡, 那么 $[C^*]$ 就会变化, 从而导致 $T_{1 \rightarrow 3}$ 的变化. 假设反应速率 k_1 和 k_2 满足 Arrhenius 公式, 并将 C^- 分子看成为一个带电荷为 e 的谐振子, 其质量为 $m=200 \text{ u}$ 电荷为 $e=3\bar{e}$ (\bar{e} 为电子电荷量), 微波频率为 1 GHz , 微波功率密度为 1 mW/cm^2 , 温度为 $T=310 \text{ K}$, 根据文献计算^[36], 则可以得到系统从一种稳态到另一种稳态的转化时间比,

$$\frac{T_{1 \rightarrow 3}(I=0)}{T_{1 \rightarrow 3}(I=1 \text{ mW/cm}^2)} \sim 10^4, \quad (8)$$

这就意味没有微波作用时, 系统将长期处于稳态 $[X]$, 而 1 mW/cm^2 的弱微波辐射也可改变系统的状态, 这就表明了弱微波作用可以对化学反应系统的平衡产生影响.

2.3 微波对反应系统自组织行为的影响

(1) 反对非热效应的观点

在无外加电磁场时, 反应物分子碰撞的方向性将肯定维持一个统计学上的各向同性. 在有外加电磁场时, 越来越多的极性分子在取向作用下趋于和电场方向一致, 电场就会导致碰撞方向各向异性, 但与此同时, 热运动又会使它趋于各向同性. 根据 Langevin 函数计算, 在室温下, 大约需要 10^5 V/m 的强电场才会影响反应物分子之间的随机碰撞, 引起自组织行为^[16,17]. 所以通常情况下, 由于热运动, 微波辐射下反应物分子仍然保持着其碰撞的随机性, 电场太弱是不可能引起自组织行为的. 并且, 在微波加快化学反应中常常伴随着高温产生, 电场越强, 温度越高, 因而更难影响反应物分子的随机碰撞, 诱导自组织化.

(2) 同意非热效应的观点

反对者忽略了一个问题, Langevin 函数是以平衡态理论的 Maxwell-Boltzmann 分布为基础的, 对于非平衡态理论的相应计算是否可靠也是值得怀疑的. 一个远离平衡的开放物理化学体系是具有发生自组织过程的能力的. 这样的一种体系通过不断地与外界交换物质和能量, 就有可能从原有的混乱无序状态转变成为一种在时间上、空间上或功能上

的有序状态, 平时只能作为噪声或者干扰的弱电磁场就可能对系统产生重大影响. 目前非线性系统中被人们观察到的随机共振现象就是一个典型的例子^[37].

3 结论

(1) 与弱电磁场对生物体的“非热效应”研究不同, 微波加快化学反应中的微波功率较高, 系统往往伴随有显著的温度升高. 要区别效应是由温升引起的还是别的什么因素引起的非常困难.

(2) 微波加快化学反应中的“非热效应”缺乏理论依据, 微波与化学反应相互作用需要深入研究, 特别是电磁场与非平衡系统的相互作用研究.

(3) 实验方案仍然不成熟, 需要合理设计, 全方位的考虑, 目前实验中最迫切需要解决的当然是温度的测量和控制问题, 特别是微波辐射下温度空间分布的精细测量.

(4) 从目前的研究结果来看, 还不能就是否存在微波的“非热效应”下定论.

参 考 文 献

- 1 Senise J T, Jermolovicius L A. Microwave chemistry - a fertile field for scientific research and industrial applications. SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference Proceedings, Brazil, 2003; 1-4
- 2 Senise J T, Jermolovicius L A. Microwave chemistry at Instituto Mauá de Tecnologia (IMT). SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference Proceedings, USA, 2001; 185-187
- 3 金钦汉, 戴树栅, 黄卡玛. 微波化学. 北京: 科学出版社, 1999, 1-5
- 4 Bose A K. Highly accelerated reactions in a microwave oven. Synthesis of Heterocycle, 1991, 30(2): 741-749
- 5 Bednarz S, Bogdal D. The comparative study of the kinetics of Knoevenagel condensation under microwave and conventional conditions. The Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5), Switzerland, 2001; 267-268
- 6 Sato M, Roy R, Agrawal D, et al. Microscopic non-equilibrium heating a possible mechanism of microwave effects. International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields, Japan, 2004; 339-340
- 7 Barnhardt E K. Advancing microwave energy to new heights with simultaneous cooling. European Science Foundation Exploratory Workshop. Scientific Report on Microwave Chemistry and

- Specific Microwave Effects, Austria, 2005, 19
- 8 黄卡玛, 杨晓庆. 微波非热效应研究进展. 第5届全国微波化学会议. 武汉, 2004, 1
- 9 David E C. Microwave science its application in North America: A history and overview. International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields, Japan, 2004; 1—4
- 10 Antonio D L H. Thermal and non thermal microwave effects in organic Synthesis. 3rd International Microwaves in Chemistry Conference, Orlando, USA, 2005; 1863—1866
- 11 European Science Foundation Exploratory Workshop, Scientific Report on Microwave Chemistry and Specific Microwave Effect, Austria, 2004; 1—24
- 12 Bawin S M, Sheppard A, Adey W, Possible mechanisms of weak electromagnetic field coupling in brain tissue. Bioelectrochem and Bioenergy, 1978, 5: 67
- 13 Lawrence A F, Adey W R. Nonlinear wave mechanisms in interactions between excitable tissue and electromagnetic fields. Neurochemical Research, 1982, 4: 115
- 14 Roussy G, Mercier J. Temperature runaway of microwave heated materials; Study and control. Journal of Microwave Power, 1985, 20(1): 47—51
- 15 Zhang X L, Hayward D O, Mingos D M P. Microwave dielectric heating behavior of supported MoS₂ and Pt catalysts. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001, 40 (13): 2810—2817
- 16 Stuerger D A C, Gaillard P. Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy—part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1996, 31(2): 87—100
- 17 Stuerger D A C, P Gaillard. Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy—part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 1996, 31(2): 101—114
- 18 Loupy A. Microwaves in Organic Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH, (Germany), 2002, 1—20
- 19 黄卡玛, 赵翔, 李颖, 等. 试论非热电磁生物效应实验的重复性, 四川大学学报, 1997, 34(3): 315—318
- 20 黄卡玛, 李颖, 杨春, 等. 弱电磁波与生命系统相互作用的动力学基础—生物代谢动态过程中的电磁干扰, 中国医学物理学杂志, 1997, 4(14): 205—211
- 21 Schonborn F, Burkhard M, Kuster N. Experimental requirement for RF laboratory experiments. Medical Physics Conference, USA, 1997, 278
- 22 Mingos D M P, Baghurst D R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. Chemical Society Reviews, 1991, 20: 1—47
- 23 Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. Tetrahedron Letters, 1986, 27 (279): 290—295
- 24 Bose A K, Manhas M S, Ghosh M, et al. Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry: Simplified techniques. Journal of Organic Chemistry, 1991, 56: 6968—6970
- 25 Bose A K, Banik B K, Barakat K J, et al. Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry: Simplified synthetic letter. Journal of Organic Chemistry, 1993, 8: 575—576
- 26 Laura C S, Martin P H. Average microstructural properties in final stage sintering of alumina, Journal of the American Ceramic Society. 1996, 79 (12): 3013—3020
- 27 Sun W C, Guy P M, Jahngen J H, et al. Microwave induced hydrolysis of phospho anhydride bonds in nucleotide triphosphates. Journal of Organic Chemistry, 1988, 53: 4414—4416
- 28 Huang K M, Yang X Q. Experimental study on growth of calcium sulphate under irradiation of microwave. Ampere 10th Conference, Italy, 2005, 374—378
- 29 Clark D E, Sutton H W. Modeling of fluid/structure interaction. Annual Review of Materials Science, 1996, 26: 299—331
- 30 Mao R, Rivka M, Sagiv J. Planned nanostructures of colloidal gold via self-assembly on hierarchically assembled organic bilayer template patterns with *in-situ* generated terminal amino functionality. Nano letters 1998, 14: 5988
- 31 Haswell S J, Howarth N. Perturbation of a solid phase separation process by a non-thermal microwave effect. Analytica Chimica Acta, 1999, 387: 113—120
- 32 Breccia A, Gattavecchia E. New chemistry by microwaves: Hot spots formation, thermodynamics behaviour, electron spin realignments. International Conference on Microwave Chemistry, Prague, Czech Republic, 1998, 110
- 33 Gedye R N. The question of specific effects in microwave assisted organic reactions. International Conference on Microwave Chemistry, Prague, Czech Republic, 1998, 157
- 34 Gedye R N, Wei J B. Rate enhancement of organic reactions by microwaves at atmospheric pressure. Canadian Journal of Chemistry, 1998, 76 (5): 525—532
- 35 Huang K M, Lin Z, Yang X Q. Numerical simulation of microwave heating on chemical reaction in dilute solution. Progress In Electromagnetics Research, 2004, PIER49: 273—289
- 36 Vidybidy A K. Estimation of possible selectivity and sensitivity of a cooperative system to low-intensive microwave radiation. Physica A, 1995, 221: 30—40
- 37 胡岗. 随机力与非线性系统. 上海: 上海科技教育出版社, 1994, 1—22