

論文の内容の要旨

論文題目 **Vibrational Dynamics in Molecular Solids**
(分子固体中での振動ダイナミクス)

氏 名 叶 樹 集(いえ しゅーじ)

近年、二次爆薬などの結晶固体における衝撃誘起化学反応過程が注目されているが、いまだ衝撃誘起の化学反応の開始過程は解明されていない。衝撃誘起された瞬間的な高圧力状態下での化学反応の開始過程に関しては Dlott や Williams によって二つの異なる理論が提案されている。ひとつの理論は衝撃波によって結晶中の分子振動がまず励起され、この振動励起エネルギーによって化学反応が開始されるという理論である。一方、衝撃波により、電子励起されこれにより化学反応が引き起こされるという考え方もある。この二つの機構のどちらが正しいのかはいまだ明らかにされていない。両方のプロセスが同時に進行しているものと予想されるが詳細は不明である。本研究においては、二次爆薬などについての衝撃誘起振動励起過程を実験的・理論的に明らかにすることが目的である。また、衝撃圧縮過程に対する分子結晶の応答過程をモニターするために時間分解ラマン分光法を用いた観測を行った。衝撃波圧力は VISAR(Velocity Interferometer System for Any Reflector)により測定した粒子速度を用いて評価した。

第 1 章は序論であり、近年の衝撃起爆過程に関する研究の概要を特に分子論の観点から述べた。

第 2 章は RDX, β -HMX, Tetryl, 硝酸アンモニウム (AN) などの高エネルギー物質について、フォノンとビブロン間のエネルギー移動過程についての詳細を 3-300K の温度範囲でラマンスペクトルの観測を行って検討した。AN は離子結晶であるが、時として爆轟することがあり、たびたび大規模な事故が引き起こされえている。したがってこのような物質の衝撃起爆過程の解明は安全工学上とくに重要である。低温ラマンスペクトルにおいて、いくつかのニトロ基の N-N 変形振動モードに帰属される振動モードが Davydov 分裂を起こしていることが RDX および β -HMX で確かめられた。またフォノンバンドの線幅は結晶の質と不純物に極めて敏感であることが確かめられた。不純物や格子欠陥によるスペクトル形状に及ぼすこれらの不均一幅の影響をデコンボリューションにより取り除いた。不均一幅は観測したほとんどのスペクトル線で温度によらず一定であった。均一幅の温度依存はフォノンとビブロン緩和過程によって説明される。均一幅の温度依存の解析から、RDX, β -HMX, Tetryl については緩和過程の主要な部分は 3-フォノン+位相緩和によって決められることが明らかになった。AN については 710cm^{-1} のモードは 4-フォノン過程によるみ緩和する。これは AN 結晶の最大のフォノンモードが 246cm^{-1} であることによる。他のモードは 3 フォノンモードと位相緩和過程により緩和する。RDX については $200\text{-}900\text{cm}^{-1}$ 、 β -HMX については $200\text{-}1450\text{cm}^{-1}$ 、Tetryl については $200\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 、AN については $700\text{-}1460\text{cm}^{-1}$ の

範囲で低温ラマンスペクトルを測定し、均一幅からフォノンとビブロン寿命を求めた。ビブロンについて寿命は 2.5-11ps の範囲内であり、またフォノンについては 1.6-53ps の範囲内であった。フォノンの寿命はモードの波数の増加とともに短くなることを見出された。

第 3 章では 2 章で測定したフォノンおよびビブロンに関する寿命のデータに基づいて、フォノンとビブロン間のエネルギー移動速度を理論的に評価した。Dlott により提案された理論によれば、ドアウエイ状態（フォノンとビブロンエネルギーの中間領域のエネルギーを持つ量子状態）のエネルギー移動速度はドアウエイ状態の状態密度 j と温度 $T=0K$ における寿命 ($\tau_1(0)$) の積に比例する。ドアウエイ状態における寿命の平均値は RDX について 5.3、 β -HMX について 5.1、Tetryl について 4.3、AN について 5.5ps である。この結果および文献から、この大きさの分子について寿命は大きな違いはなくほぼ一定であると結論できる。この仮定の下ではドアウエイ状態における総括エネルギー移動速度は状態密度 j に比例する。PETN, β -HMX, RDX, Tetryl, TNT, FOX-7, m-DNB, ANTA, PN, NQ, NTO および DMN について、基準振動モードを密度汎関数法 (B3LYP/6-31G(d)) により計算した。また TATB についても基準振動数を経験的な分子内ポテンシャルを用いて評価した。計算した基準振動数に基づいて、200-700 cm^{-1} の範囲（ドアウエイ状態）の状態密度 j を求めた。これらの分子について状態密度と落錐感度との間には極めてよい直線関係があることを見出された。このことは、爆薬の衝撃感度が分子のエネルギー移動速度と創刊することを示している。

第 4 章においてはさらに精密な理論によりフォノンとビブロンエネルギー移動速度を評価するために必要な結晶中のポテンシャルを開発した。第 3 章で用いた方法では、ビブロンエネルギー移動速度に対するフォノンモードの影響が考慮されていない。Fried らの理論ではフォノンからビブロンへのエネルギー移動速度をビブロン状態密度とフォノン-ビブロンのカップリング項に基づいて評価できる。彼らは中性子散乱実験から得られる状態密度を用いて、0-600 cm^{-1} におけるフォノンからビブロンへのアップコンバージョン速度を TATB, RDX, および HMX について評価した。一般に状態密度のデータは高エネルギー物質については得られていないので、本研究においては PETN I, PETN II, δ -HMX, α -HMX, RDX, β -HMX, ANTA, DMN, NM などの分子について結晶中のフォノンとビブロン状態密度を計算により評価した。この計算を行うために、これらの分子結晶に適用できるフレキシブルポテンシャルを新たに開発した。分子内ポテンシャルとしては結合伸縮、結合角変角、面外変角、ねじれ振動、非結合間ポテンシャルを考慮し、分子間ポテンシャルとしては 6-exp バッキンガムポテンシャルにクーロン相互作用を加えたポテンシャルを PETN, HMX, RDX, DMN, NM に対しては用い、ANTA については 6-12 L-J ポテンシャル、クーロンポテンシャルに水素結合ポテンシャルを考慮した。構成したポテンシャルの精度は内部エネルギー、格子定数などの結晶物性の計算値を実験値と比較することにより確認した。これらの物性値はここで開発したフレキシブルポテンシャルを用いて精度よく再現されることがわかった。

第 5 章においては 4 章で開発したポテンシャルを用いて、PETN I, PETN II, δ -HMX, α -HMX, RDX, β -HMX, ANTA, DMN, NM についてエネルギー移動速度を計算した。これらの分子の状態密度をプログラムパッケージ GULP (General Utility Lattice Program) を用いて評価した。

単位分子体積あたりの非調和カップリング項の大きさは NM, DMN, ANTA, β -HMX, RDX, α -HMX, δ -HMX, PETN(I), PETN(II)について -28.61, -22.85, -30.26, -25.35, 26.12, -23.70, -21.72, -20.91, -23.24 $\text{kJmol}^{-1}\text{\AA}^{-6}$ であった。DMN および NM について二フォノン-ビブロン状態密度は極めて疎であることが見出されたが、このことはこれらの分子のエネルギー移動速度が遅いことを示している。高エネルギー物質のエネルギー移動速度と衝撃感度の実験値を比較した結果、極めて良好な直線関係が見出された。PETN, HMX, RDX などの高感度なエネルギー物質のエネルギー移動速度は低感度な ANTA, DMN, NM などの低感度な物質に比して数倍早い。PETN(I), PETN(II), β -HMX, DMN, NM についてはエネルギー移動速度の圧力依存性も 0-3.0GPa の範囲で計算した。エネルギー移動速度は圧力の増加とともに増加することが見出された。PETN(I), PETN(II), β -HMX, DMN, NM の 2.0GPa におけるエネルギー移動速度は常圧に比して 1.98, 1.98, 1.98, 1.77, および 1.71 に増加する。

3章および5章の結果は、衝撃起爆過程においてエネルギー移動過程が本質的な役割を果たしていることを示している。

第6章においては、0-3.0GPa の範囲で PETN(I), PETN(II), β -HMX, DMN, NM についてビブロン周波数の圧力依存性を理論的に評価した。モード Grüneisen 係数 γ はラマンシフトの圧力依存性から評価することができる。フォノンモードについての γ の値は、常圧から 3.0 GPa で DMN については 2.33 から 3.02 へ、NM については 1.1 から 2.7 へ、 β -HMX については 1.27 から 2.94、PETN(I)については 1.88 から 4.09 へ、PETN(II)については 1.5 から 3.2 へと変化する。これらのモード Grüneisen 係数の値をもちいて、衝撃波励起によるフォノンとビブロン間の非平衡緩和過程を調べた。DMN, NM, β -HMX, PETN(II), PETN(I)について、衝撃圧力が 3.0GPa のとき衝撃波励起後の温度は 430, 418, 387, 412, 427 K であった（初期温度 300K）。衝撃波は背後ではフォノンモードの分布がビブロン分布よりはるかに多い。

第7章においては動的な高圧力下での高エネルギー物質の挙動を調べた。レーザーを用いて高エネルギー物質中に衝撃波を発生させ、時間分解ラマンスペクトルの測定により衝撃波により引き起こされる構造変化や化学変化を調べた。Nd:YAG レーザの基本波（1064nm、500mJ/pulse、FWHM=10ns）を用いて衝撃波を発生させ、532nm 光を光源としてラマンスペクトルを測定した。プローブレーザーと衝撃波発生レーザーの遅延時間は遅延時間発生器により制御した。マルチレンズアレイにより衝撃波発生レーザーの空間分布をトップハットにして、アルミニウム薄板上に集光し、アブレーションを起こさせる。このレーザーアブレーションの反作用によりアルミニウム薄膜は高速に運動しアルミニウム薄膜に密着した高エネルギー物質中に高圧の衝撃波を生成する。この衝撃波のパラメータ（粒子速度など）は VISAR により測定し、保存則から衝撃波背後の圧力を評価した。これらのシステムを検証するために、硫黄の結晶中に衝撃波を印加し、構造相転移の様子をラマンスペクトル変化から観測した。ラマンスペクトル強度は衝撃波通過後に時間とともに減衰する。減衰したスペクトルの回復はきわめて遅く、3時間後においてもスペクトル強度は極めて弱かった。また 1.3GPa の衝撃波を印加したとき、218 および 475 cm^{-1} のピークは 5 cm^{-1} ほどシフトすることが確認されたが、このスペクトルシフトは文献値とよく一致した。今回開発したナノショック発生装置により、1-2GPa 程度の高圧パルスが発生でき、また時間分解

ラマンスペクトルの測定が可能となった。