

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 叶 樹集

本論文は「Vibrational Dynamics in Molecular Solids (分子固体中での振動ダイナミクス)」と題し、分子結晶性の高エネルギー物質中でのフォノンとビブロン間のエネルギー移動速度を実験および理論の両面から解明すること、およびこれらのエネルギー移動速度と高エネルギー物質の起爆感度との間の関係を明らかにすることを目的として行った研究をまとめたもので、6章からなっている。

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述べている。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二つの異なる理論が提案されている。ひとつ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、衝撃により結晶中の分子が非結合状態へ電子励起され、これにより化学反応が引き起こされるという理論もある。前者の理論に注目し、分子結晶である高エネルギー物質についてエネルギー移動過程を実験的・理論的に研究して、衝撃起爆感度との関係を明らかにすることが本研究の目的であるとしている。

第2章ではシクロトリメチレントリニトラミン (RDX), β テトラメチレンテトラニトロアミン (β HMX)、テトラニトロメチルアニリン (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、3.3-300K の温度範囲でラマンスペクトルの観測を行いスペクトル線幅の温度依存性を検討している。この線幅の温度依存性から、フォノンおよびビブロンの寿命を決定し、ビブロンの寿命はフォノンの寿命より短く、またフォノンの寿命は波数の増加とともに短くなることを見出だしている。

第3章では、測定した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ている。ドアウェイ状態 (フォノンとビブロン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ェイ状態の状態密度と絶対零度における寿命の逆数の積に比例する。2章の結果から、ドアウェイ状態における分子結晶中のビブロンの寿命には大きな違いはなくほぼ一定であると結論できるが、この仮定の下では総括エネルギー移動速度は状態密度に比例する。13種類の高エネルギー物質について、基準振動モードを密度汎関数法により計算しドアウェイ状態の状態密度を求めて、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相関関係があることを見出し、このことから爆薬の衝撃感度が分子のエネルギー移動速度と相関すると推論している。

第4章では、フォノンとビブロンの状態密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ている。第3章での取り扱いでは、たとえば α HMX と β HMX のように同じ分子の異性体からなる結晶の起爆感度が大きく異なることは説明できない。異なる相の結晶のエネルギー移動速度を論ずるためには、結晶場 (フォノン) とビブロンの相互作用を取り入れた理論によりエネルギー移動速度を求めなければならない。これを行うためには結晶中の分子のポテンシャルを構築する必要がある。分子内ポテ

ンシヤルとしては結合伸縮、結合角変角、面外変角、ねじれ振動、非結合間ポテンシヤルを考慮し、分子間ポテンシヤルとしてはバッキンガムまたは L-J ポテンシヤルにクーロン相互作用を加え、水素結合を考慮したポテンシヤルからなるフレキシブルポテンシヤルを採用し、各種のポテンシヤルパラメータを格子定数や内部エネルギーなどの実験値に一致するように決定している。

第 5 章においては 4 章で開発したポテンシヤルを用いて、11 種のエネルギー物質についてエネルギー移動速度を計算している。計算に必要な状態密度は 4 章で構築したフレキシブルポテンシヤルを用い、非調和項はポテンシヤルの微分値から直接求めている。計算した高エネルギー物質のエネルギー移動速度と落槌感度の実験値を比較し、極めて良好な直線関係を見出している。

第 6 章においては、エネルギー物質に衝撃波が印加されたときのフォノンとビブロン
の励起過程を調べている。モードグリューナイゼン係数をスペクトルシフトの圧力依存から計算し、これを用いて衝撃波励起によるフォノンとビブロン
の非平衡緩和過程を調べ、衝撃波背後ではフォノンモードの分布がビブロン
の分布よりはるかに多いこと、低衝撃感度の物質ではフォノン励起が遅いこと、などを見出している。

以上要するに、本論文は高エネルギー物質についてフォノンとビブロン
の寿命を測定し、そのエネルギー移動速度を理論的に予測した点、エネルギー移動速度と起爆感度との間に強い相関があることを見出した点、さらに高エネルギー物質化学の分子論的方法論を提示した点において、結晶化学、高エネルギー物質化学および化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。