

## 第1章 序論

エネルギー物質の起爆は反応の初期過程がいまだ解明が不完全な現象である。落槌感度試験によれば、50 mg の RDX は 2 J の打撃エネルギーによって爆発するが、2 J のエネルギーが試料全体に一様に分配されると仮定すると、RDX の比熱は 0.3 cal/g K であるため試料の温度は 31 K 程度しか上昇せず、RDX の発火点には達しない<sup>1</sup>。このように打撃エネルギーが温度上昇に用いられるという仮定の下では実際的にはほぼ全てのエネルギー物質について反応を開始する温度には至らないため、必然的に他のエネルギー移動過程を考えなければならない。

Henson ら<sup>2</sup>, Czerski ら<sup>3</sup>は打撃により高性能爆薬 HMX が、分子構造を  $\beta$  相の chair 型からより感度の高い  $\delta$  相の boat 型へ転移してから起爆していることを実験により確かめた。この現象が起爆時の一般的な経路であるのか、HMX 特有の現象であるのか等の結論は未知である。

Kuklja ら<sup>48</sup>は“excitonic mechanism”のモデルを計算により主張している。結晶中の特に刃状転位の格子欠陥により電子構造は劇的に変化し、光学的ギャップを減少させる。打撃により高圧力状態になっている部分においてはバンドギャップがゼロに近づくため、HOMO-LUMO 間の遷移が容易となり、N-NO<sub>2</sub> (RDX の場合)等の分子内結合を切断するに至り、連鎖反応が開始し得る状態になる。

## 目的

高エネルギー物質の起爆機構に関して、高圧力による構造変化、電子状態変化に着目して検討を行う。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて著名な高エネルギー物質である RDX, HMX に高圧力を印加し、フーリエ変換赤外吸収分光法(FTIR)及び粉末 X 線回折測定により高圧力下における構造変化を調べる。高圧下における高エネルギー物質の結晶構造は、主に計算機化学の発展に資するところが大きく、分子動力学計算等において重要なデータとなる。また、RDX, HMX, PETN, NTO に同様に高圧力を印加し、紫外-可視域(UV-VIS)吸収分光法を用いてバンドギャップの圧力依存について検討を行う。

## 第2章 実験方法

DAC を用いることによって、数百 GPa の静的高圧力を発生することが可能である<sup>9</sup>。

RDX, HMX 粉末を乳鉢で擦り微粉末とした後、圧力媒体のパラフィンオイルと混合し、DAC に封入して加圧した。粉末 X 線回折実験を行った。イメージングプレートの像を強度データとして取り込み、Rietveld 解析により結晶構造を求めた。

FT-IR 測定に用いたものと同じ DAC に圧力媒体なしで試料のみを封入し、タングステンランプを光源としてガスケット穴の透過光を分光器通過後、CCD 検出器で測定した(340~450 nm)。

## 第3章 高圧下における RDX の構造変化

RDX の室温で安定な相は  $\alpha$  相であり、その結晶構造は知られている。<sup>10</sup> 空間群は変化しないと予測されているが、確実なものではなく、また詳細な結晶構造は知られていない。RDX の分子構造は、chair 型の C-N-C-N-C-N の 6 員環に、NO<sub>2</sub> が N 原子に 1 つずつ結合する形を取っている。NO<sub>2</sub> の結合角は 6 員環面に対して軸結合(Axial)、赤道結合(Equatorial)の 2 種類があるが、 $\alpha$  相では 2 つが Axial, 1 つが Equatorial という AAE の組み合わせになっている。他の異性体についても検討を行った。

測定した X 線回折パターンをから、約 4 GPa において不連続な変化が見られ、相転移が確認された。各パターンについて Accelrys 社の Materials Studio Reflex を用いて格子定数、原子座標の最適化を行った。 $\gamma$  相の晶系及び空間

群は $\alpha$ 相と同様の斜方晶  $Pbca$  として最適化された。 $\gamma$ 相では分子が  $ab$  面内で回転することにより  $b$  軸が増加し、 $bc$  面内で分子が重なることで  $c$  軸が減少することがわかった。

#### 第4章 高圧下における HMX の構造変化

HMX には常圧・常温で4つの相  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  が存在することが知られている。打撃起爆感度は  $\beta < \alpha < \gamma < \delta$  とされており、また結晶としての安定性はこれと逆に  $\beta > \alpha > \gamma > \delta$  とされている。Yoo ら<sup>11</sup>によるダイヤモンドアンビルセルを用いた静的な高圧力下における粉末 X 線回折実験では、 $\beta$ -HMX は 12 GPa で  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  のいずれとも異なる  $\varepsilon$  相に転移し、さらに 27 GPa で  $\phi$  相に転移すると予測されており、 $\delta$  相は現れない。ただし、 $\varepsilon$  相、 $\phi$  相ともに格子定数は解析されているものの結晶構造は未解明であり、これを明らかにすることは HMX の起爆を研究する上で重要な情報になるとともに、物理化学的に興味深い。

測定された粉末 X 線回折パターンにおいて、相転移と認められる変化は現れなかった。従って、Rietveld 解析によって得られた結晶構造も常圧と同一の空間群  $P2_1/c$  ( $P2_1/m$ )、分子構造により最適化された。分子間距離の減少が見られた。各圧力において原子座標を求めた。12 GPa を境に  $c$  軸が増加傾向に転じることが分かった。また、 $b$  軸の減少傾向が若干急になっている。圧力上昇に伴い分子の配向が変化し、 $a$  軸の顕著な減少に対応していることが分かった。 $c$  軸方向の変化が乏しく、 $c$  軸の変化が緩やかであることが分かった。

FT-IR スペクトルは、強度が著しく減少するものの、分子構造の転移を示唆するスペクトル形の変化は見られなかった。ピークシフトは総じて大きくないが、 $1100\text{ cm}^{-1} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$  の主に 8 員環・ $\text{NO}_2$  に由来する振動にブルーシフトが認められた。これは分子間距離の減少による変化であると言える。

#### 第5章 高圧下における高エネルギー物質の電子状態変化

RDX, HMX, PETN, NTO の大気圧下及び高圧下における吸収スペクトルを測定した。大気圧で可視域近くに吸収ピークが存在するのは NTO のみである。圧力の上昇に従って RDX は若干吸収端が現れ、NTO は明らかに吸収端が長波長側にシフトしていることが分かった。PETN, HMX については、常圧~50 GPa の圧力範囲においては吸収スペクトルに変化は見られず、350 nm 以上の波長範囲において吸収を示さなかった。

これらの結果は高エネルギー物質の起爆感度とバンドギャップの圧力依存の間に相関がないことを示している。高圧力下における光学遷移の許容されるバンドギャップは、常圧下におけるバンドギャップの大小関係がそのまま現れていると考えられ、打撃による高エネルギー物質の反応性には寄与していないと考えられる。

実験結果の妥当性を評価するため、時間依存密度汎関数(TDDFT)計算を B3LYP/6-31G(d)レベルで各分子について行い、常圧におけるスペクトルと比較した。この結果は、常圧下における吸収スペクトルのピーク位置とほぼ完全に一致した。ただし、RDX, HMX, PETN では振動子強度の小さい遷移が長波長側に見られたが、そのギャップは NTO の最長波長の遷移よりも高エネルギーであり、excitonic モデルを支持する結果とはならなかった。

#### 第6章 結論

本研究では、高エネルギー物質の静的な高圧力下における振る舞いについて DAC を用いて高圧力を発生し、様々な光学的手法により研究を行った。

その結果 RDX の高圧相である  $\gamma$  相の結晶構造を初めて解明した。空間群は変化しないが、パッキングに変化が見られ、分子構造が若干変化するということが分かった。

HMX の高圧相、 $\varepsilon$  相と言われる圧力領域 12~27 GPa における結晶構造を初めて解明し、相転移が不明瞭なものであることが分かった。また動的な高圧力と異なり、静的な高圧力においては boat 型に転移しないことが分かった。

RDX, HMX, PETN, NTO の紫外-可視域吸収スペクトルの圧力変化を初めて測定し、バンドギャップの減少と起

爆感度に相関が見られないことが分かった。

#### 参考文献

- (1) K. L. McNesby, C. S. Coffey *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3097-3104
- (2) B. F. Henson, B. W. Asay, R. K. Sander, S. F. Son, J. M. Robinson, P. M. Dickson *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1213-1216
- (3) H. Czerski, M. W. Greenaway, W. G. Proud, J. E. Field *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 4131-4134
- (4) M. M. Kuklja, A. B. Kunz *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8427-8431
- (5) M. M. Kuklja, E. V. Stefanovich, A. B. Kunz *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3417-3423
- (6) M. M. Kuklja, A. B. Kunz *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 2215-2218
- (7) M. M. Kuklja, B. P. Aduiev, E. D. Aluker, V. I. Krasheninina, A. G. Krechetov, A. Y. Mitrofanov *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 4156-4166
- (8) M. M. Kuklja *Appl. Phys. A* **2003**, *76*, 359-366
- (9) V. Schettino, R. Bini *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1951-1965
- (10) P. J. Miller, S. Block, G. J. Piermarini *Combust. Flame* **1991**, *83*, 174-184
- (11) C. Yoo, H. Cynn *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10229-10235