

審査の結果の要旨

氏名 後藤直之

本論文は「高エネルギー物質の静的圧力応答」と題し、高エネルギー物質の静的な高圧下における挙動を解明することを目的とし、6章よりなっている。

第1章は序論であり、高エネルギー物質の起爆初期過程の仮説として重要な三視点を述べ、その高圧下における挙動に対する関心の高さ、及び既往の研究例を示している。また、高エネルギー物質のみならず、有機分子結晶の高圧下における構造を解明することの意義を述べ、本研究の目的を表明している。

第2章では実験・解析方法を述べている。高圧力発生装置であるダイヤモンドアンビルセルの説明と、本研究で用いられたフーリエ変換赤外吸収スペクトル測定法とその解析・考察方法、粉末X線回折測定法とその解析法、紫外-可視域吸収スペクトル測定法とその解析・考察方法について述べている。

第3章には、高エネルギー物質であるシクロ-1,3,5-トリメチレン-2,4,6-トリニトラミン(RDX)について赤外スペクトル・量子化学計算と粉末X線回折・リートベルト解析から超高压下(最高で50GPa)での分子構造、結晶構造を決定するに至る過程とその結果、さらにその解釈が述べられている。未解明であった4GPa以上の高压域におけるRDXの結晶構造、 γ 相を解明することに成功し、さらには最近になって予測されている超高压相、 δ 相の存在を裏付ける実験結果と解釈が示されている。 γ 相は α 相と同様の空間群に属すものの、分子の配列が異なり、分子構造を若干変形させるという構造を取っていることがわかった。

第4章ではRDXと類似の分子構造を持つ高エネルギー物質であるシクロ-1,3,5,7-テトラメチレン-2,4,6,8-テトラニトラミン(HMX)について赤外スペクトル・量子化学計算と粉末X線回折・リートベルト解析から超高压下での分子構造、結晶構造を決定するに至る過程とその結果、さらにその解釈を述べている。12GPa以上の ϵ 相と予測される圧力領域について結晶構造の解明に成功している。その結果、体積や格子定数の変化率が12GPaにおいて若干変化するものの、 ϵ 相と言われる圧力域においても結晶構造は空間群、分子構造とも常圧の β 相と変化せず、動的高圧下における場合とは異なり δ 相型の分子構造を取らないということが明らかとなった。構造を解明したことによる結論として、 ϵ 相の存在が疑わしく、相転移と呼ぶには相応しくない程度の結晶構造の変化しか起こらないとしている。

第5章ではRDXとHMXに加え、ペンタエリスリトールテトラナイトレート(PETN)と5-ニトロ-1,2,4-トリアゾール-3-オン(NTO)の4種の高エネルギー物質について常圧及び高圧下における紫外-可視域吸収スペクトルを測定し、各物質の高圧力によるバンドギャップの減少が考察されている。時間依存密度汎関数法による量子化学計算を用い、常圧下の吸収ピークと一致した波長に大きい振動子強度を持った電子遷移が見られ、孤立分子の電子遷移と分子結晶のバンドギャップに大きな相違がないとしている。高圧下の吸収スペクトルから、最も落槌起爆感度の低いNTOが最も大きなバンドギャップ減少を示すことをのべ、これによって爆薬の感度とバンドギャップ減少の間に相関がなく、高圧下におけるバンドギャップの大小関係は常圧下におけるバンド

ギャップの大小の傾向を引き継いでいることを示唆している。

第6章は結論であり、本研究全体のまとめとその意義、関連分野の今後の展望が述べられている。高エネルギー物質の起爆現象の研究分野において、著名な爆薬であるRDXとHMXの高圧下における結晶構造が解明されたことは、それ自体が計算機シミュレーションの分野等において貴重なデータであること、また数少ない有機分子結晶の高圧構造の研究例として興味深い結果であり、今後の関連分野の発展の先駆として重要な役割を果たすことが述べられている。また、高圧下における紫外 - 可視域吸収スペクトルが測定される等、新規性の高い結果が多く得られたことが示されている。

以上、本論文は高エネルギー物質の静的な高圧下における基礎的な知見を得、有機分子結晶の圧力に対する構造やスペクトルの応答を解明する等、新規で重要な結論を得ており、物理化学、固体化学、火薬学、化学システム工学の発展に寄与するところが著しい。

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。