

高圧下における高エネルギー物質中のエネルギー移動過程

(東大院工) ○後藤 直之, 戸野倉 賢一, 越 光男

(産総研) 山脇 浩, 若林 邦彦, 本田 一匡, 吉田 正典

【序】

爆薬・推進薬等の高エネルギー物質に打撃を与えると、加わった力学的エネルギーが全て熱に変換され温度上昇に使われたと考へても発火点に達していないのに起爆する。例えば、代表的な高エネルギー物質である RDX (hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) は 50 mg の試料に 2 J の力学的エネルギーを加えると、エネルギーが全て温度上昇に使われたとしても 30 K 程度しか上昇せず、発火点には達しないにもかかわらず爆発する。そこで、打撃が加わった瞬間に熱平衡から逸脱したエネルギーの迅速な移動と集中、それにより分子内の化学結合が切断され、連鎖反応が開始するという過程が要請される。打撃エネルギーは初期の早い段階でフォノン (格子振動) を励起し、フォノン間ではすぐに準平衡状態になる。その後フォノンからビブロン (分子内振動) へエネルギーが移動し、化学結合が切断され起爆に至ると考えられている。

本研究では、高圧力によって誘起される高エネルギー物質の分子構造、結晶構造の変化がエネルギー移動過程に与える影響について考察することを目的とする。

【方法】

物質に高圧力を与える方法には大きく分けて、レーザーショック等の動的圧力を加える方法とダイヤモンドアンビルセル (Diamond Anvil Cell, DAC) 等の静的圧力を加える方法がある。本研究では、DAC を用いて高エネルギー物質に数十 GPa 程度の高圧力を加え、赤外吸収スペクトルを測定することにより分子構造、結晶構造の変化を考察する。

DAC は図 1 に示すように、金属ガスケットに小孔を開け、そこに圧力媒体及び試料を封入し、2 つのダイヤモンドで上下から挟み、力を加えることで高圧力を発生する装置である。圧力媒体は、発生する圧力を可能な限り静水圧に近付けるために封入するもので、FT-IR 測定では主にハロゲン化アルカリなどの赤外吸収を持たない物質を使用する。今回はヨウ化セシウムを用いた。ダイヤモンドの先端径(及びこれに対応する小孔の径)とガスケットの材質によって発生可能な圧力は決まる。今回はダイヤモンドの先端径 300 μm 、小孔 100 μm 、ガスケットはインコーネルを用いた。この方法だと 10 GPa 程度までの加圧が可能であり、実際に約 10 GPa の圧力を発生することに成功した。

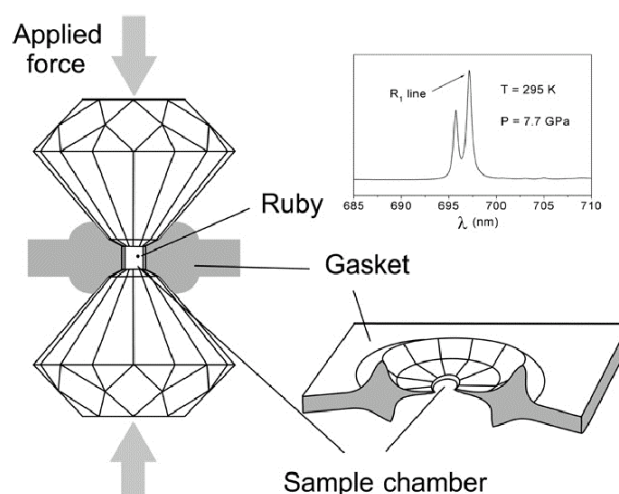


図 1 Diamond Anvil Cell 装置図¹。右上はルビーの蛍光スペクトル

試料部には圧力媒体、試料と共に圧力マーカーとしてルビーの微粉末(径 1 μm 以下)を予め封入

しておく。ルビーは圧力の増加に伴って R_1 線と呼ばれる、大気圧下で約 696.2 nm の蛍光がレッドシフトする性質があり、この蛍光スペクトルを測定することによって圧力を測定する。圧力と R_1 線のシフトとの関係式は圧力 P (GPa) と加圧後の蛍光 λ (nm)、大気圧下の蛍光 λ_0 (nm) の間の経験式、Mao の式

$$P = 1904 \left(\left(\lambda / \lambda_0 \right)^5 - 1 \right) / 5$$

を用いて計算した。

FT-IR 測定は圧力を加えた後 5 分程度静置してから行った。

【結果と考察】

RDX について行った高圧下における FT-IR 測定の結果を図 2 に示す。

925 cm^{-1} の NO_2 変角振動、環伸縮振動や 1592 cm^{-1} の NO_2 非対称伸縮振動、3074 cm^{-1} の CH_2 伸縮振動は大きくブルーシフトしていることが観測された。高圧力下においては通常、分子内振動モードは圧縮による結合距離の現象によりブルーシフトすると考えられる。水素結合等の分子間相互作用が働く場合はレッドシフトを起こす可能性がある。また、モードの特性による圧力の影響の大小についても議論の余地がある。750 cm^{-1} 付近の NO_2 変角振動、環伸縮振動や 1539 cm^{-1} の NO_2 非対称伸縮振動についてはピークシフトは観測されなかった。

また、3074 cm^{-1} の CH_2 伸縮振動の左側に 4.89 GPa 以上の圧力下で新たなモードが立ち上がっていることがわかる。これは、図 3 の相図からわかるように RDX に加圧すると、約 3.8 GPa において α 相から γ 相へ転移する² ことによって結晶構造、分子間相互作用が変化し、分子内振動が影響を受けるためであると考えられる。

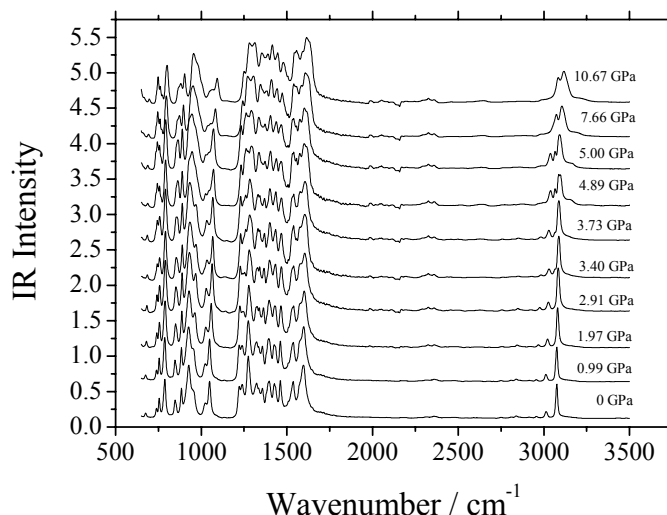


図 2 DAC による高圧下における RDX の FT-IR スペクトル

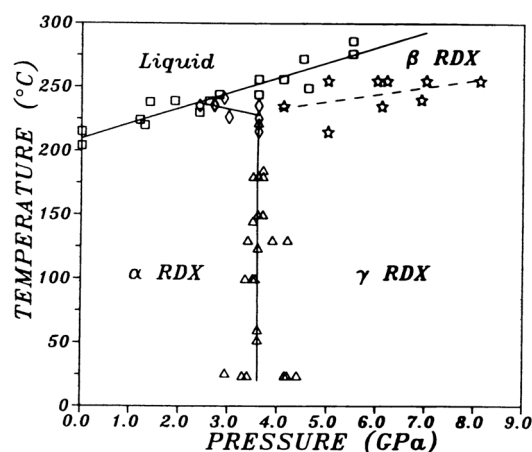


図 3 RDX の相図²

【参考文献】

1. V. Schettino, R. Bini *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 1951 (2003).
2. P. Miller, S. Block, G. Piermarini *Combustion and Flame* **83**, 174 (1991).