

高温高圧のダイヤモンド核生成

○村山大輔,¹ 大村訓史,² Alexis Amouretti,¹ 竹歳加偉,¹ 尾崎典雅^{1,3}

(¹Graduate School of Eng., Osaka Univ., ²Prem. Inst. for Advanced Studies, Ehime Univ., ³Inst. Laser Eng., Osaka Univ.)

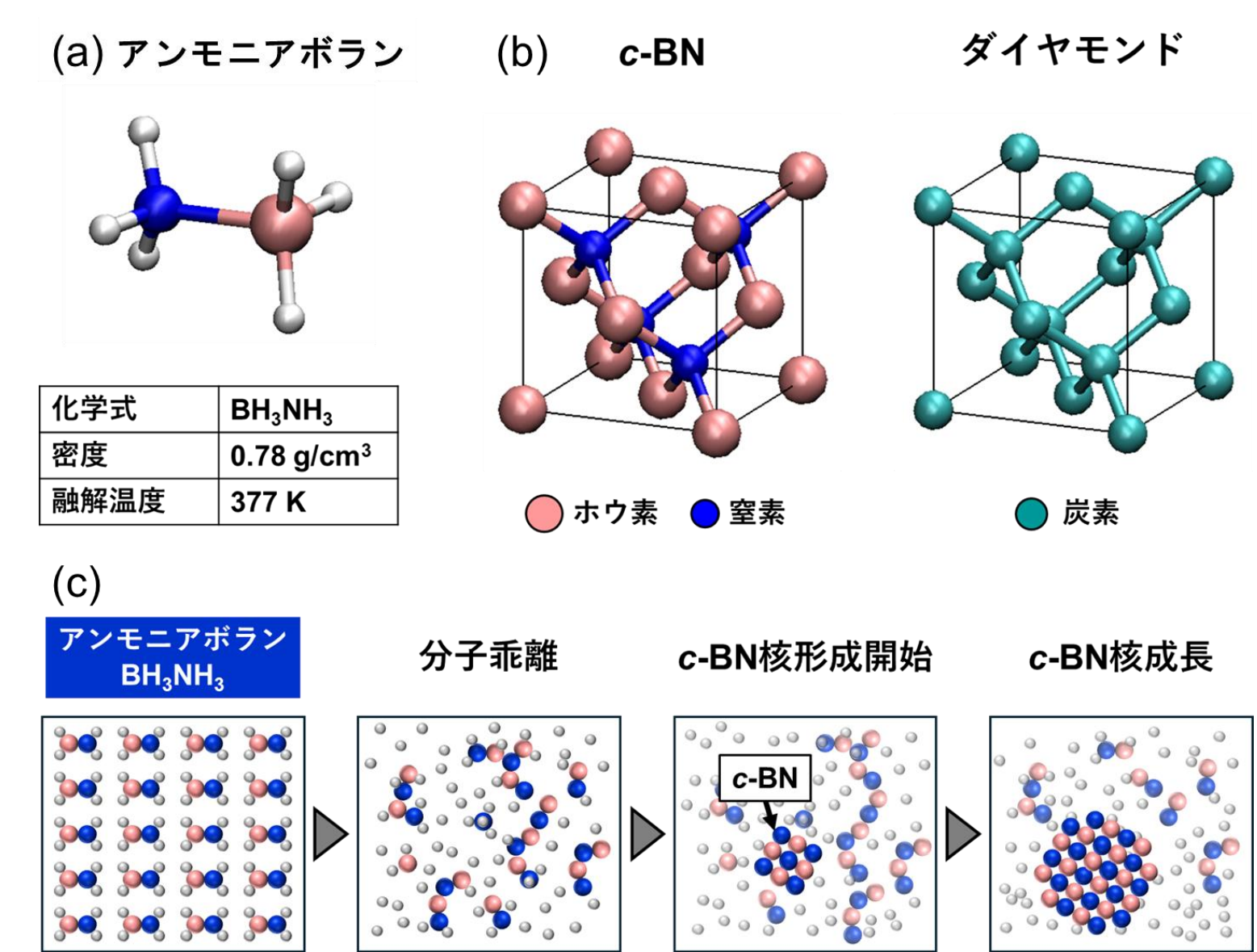
E-mail: murayamad@ef.eie.eng.osaka-u.ac.jp



アンモニアボラン(BH_3NH_3)は、水素含有率19.6 wt%を有し、常温常圧で安定な固体として存在する水素化物[1]であり、高温高圧実験における優れた水素供給源として広く利用されている[2]。特に、高密度水素を生成可能な物質として注目され、極限環境下の物質科学研究において重要な役割を担っている。しかし、その脱水素反応は単純な水素放出ではなく、ホウ素-窒素骨格の再構成を伴いながら進行し、最終的に立方晶窒化ホウ素(c-BN)を形成する。このとき、c-BNの形成は単なる副生成物ではなく、水素放出反応の進行を規定する重要な構造変化である。特に、c-BNの核生成は新たな結晶相の形成を伴うため、その核生成速度は、反応が実験時間スケールで進行し得るか否かという生成量を決定づける本質的な物理量である。本研究では、機械学習ポテンシャル (MLP) を用いた大規模分子動力学 (MD) シミュレーションにより、高温高圧下におけるアンモニアボラン分解後のc-BNの核生成速度を定量的に評価し、その反応機構の理解をする。

本研究結果

- 第一原理分子動力学法により、アンモニアボランが温度4000 Kで約185 GPa以上でc-BNと水素への分離が判明。
- アンモニアボランのみを学習した機械学習ポテンシャルを構築し、大規模分子動力学計算を実施。

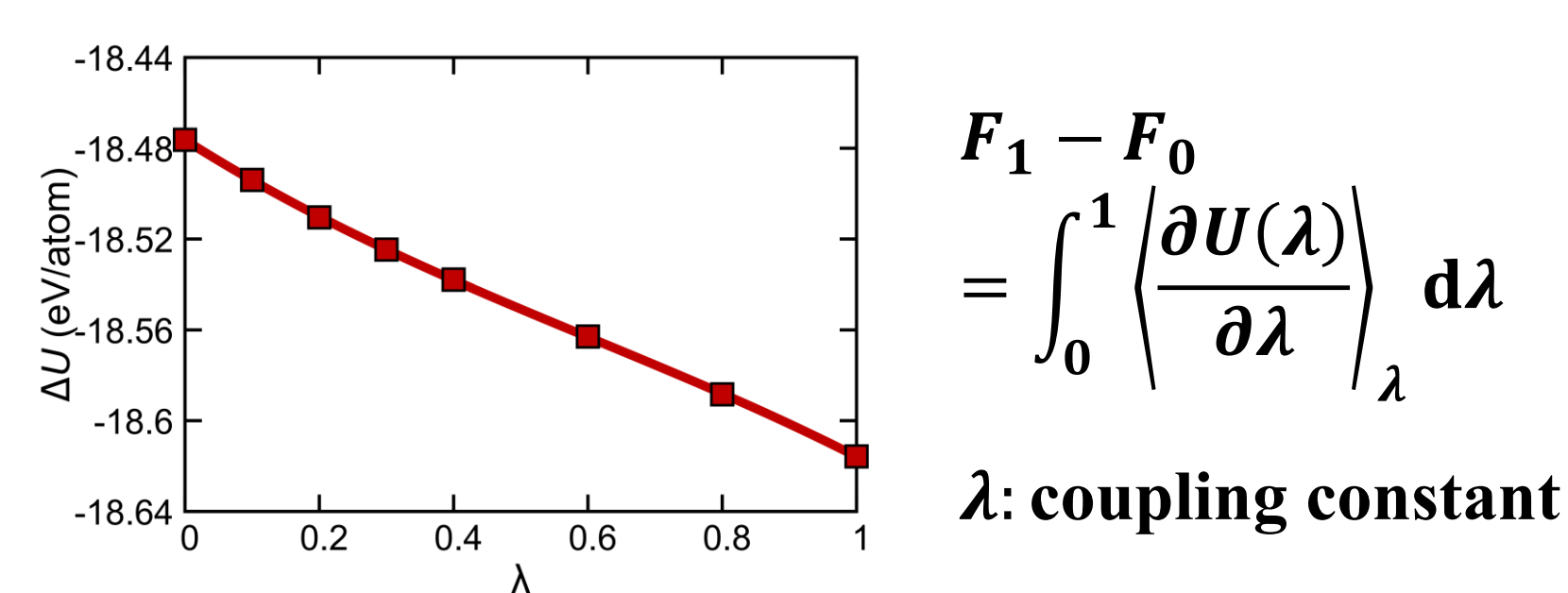


計算手法

第一原理分子動力学(AIMD)計算

Code	QXMD[3]
XC functional	GGA-PBE
System	36 BH_3NH_3 (288 atoms)
Ensemble	NVT
Temperature	3000–8000 K
Density	1.800–3.00 g/cm^3
Time step	0.24 fs
Number of steps	20,000–50,000

熱力学積分(TDI)



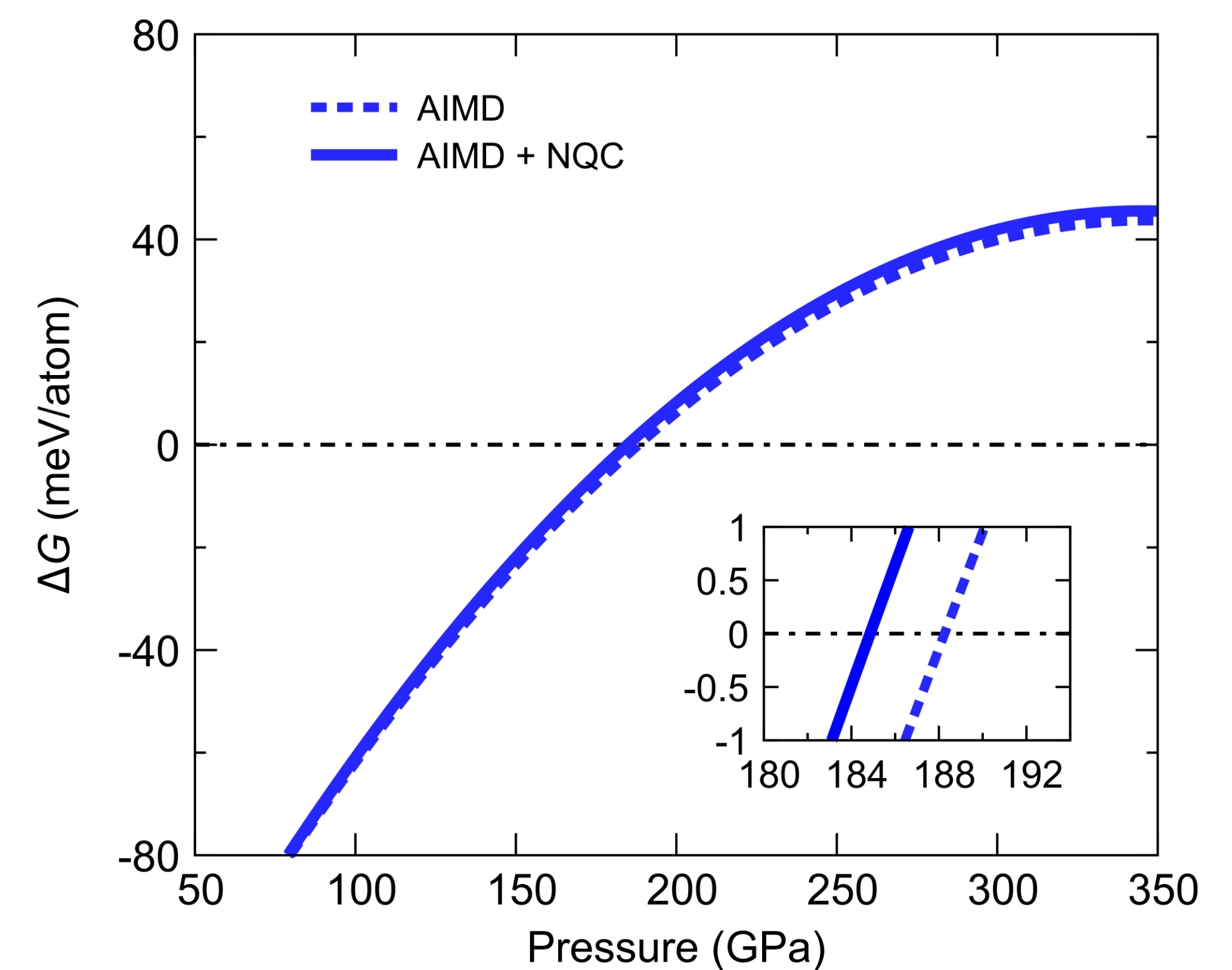
混合自由エネルギー-ΔG

$$\Delta G(x, p, T) = G_{\text{Mix}}(x, p, T) - xG_{\text{BN}}(p, T) - (1-x)G_{\text{H}}(p, T)$$

$$x = \frac{N_{\text{B}} + N_{\text{N}}}{N_{\text{H}} + N_{\text{B}} + N_{\text{N}}} = 0.25$$

$\Delta G >$ 不混和(c-BN + H) $\Delta G <$ 混和

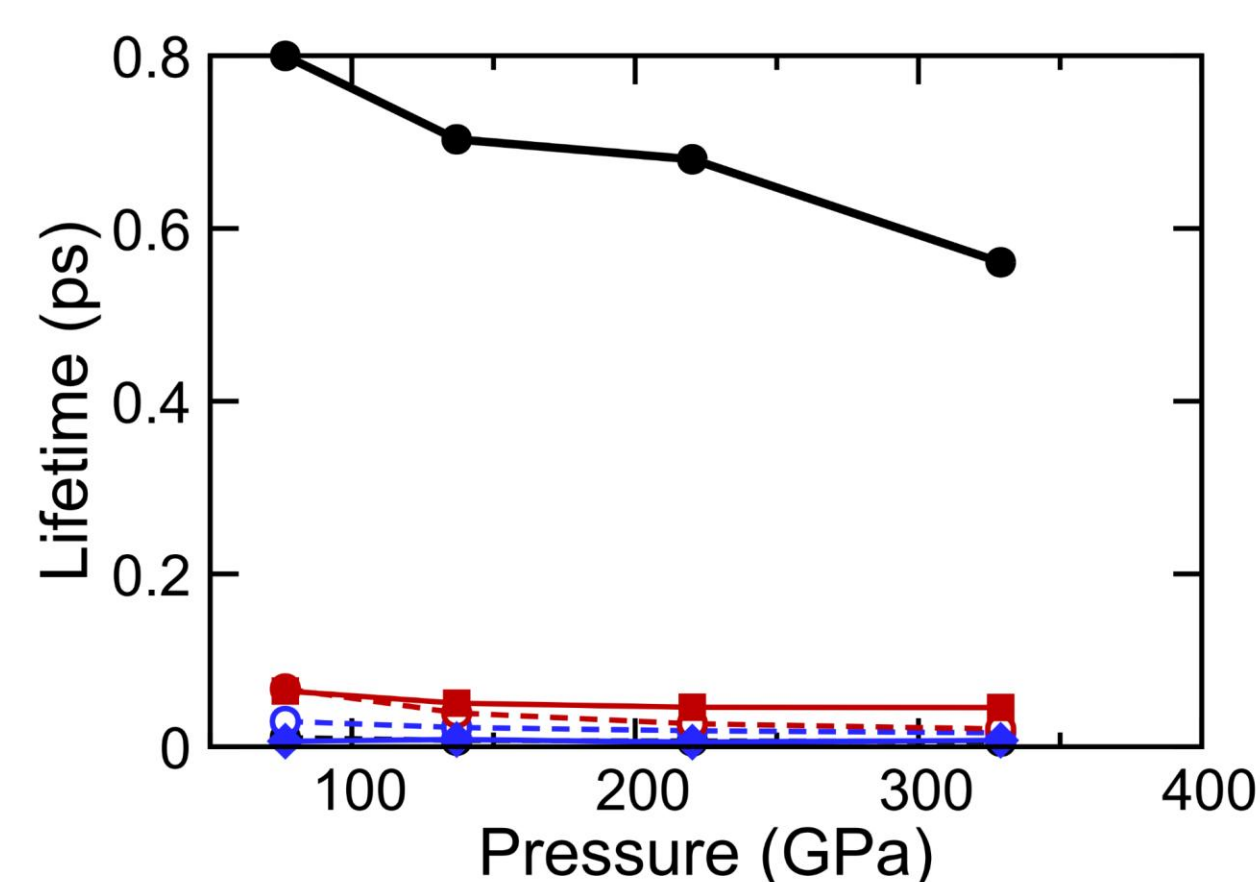
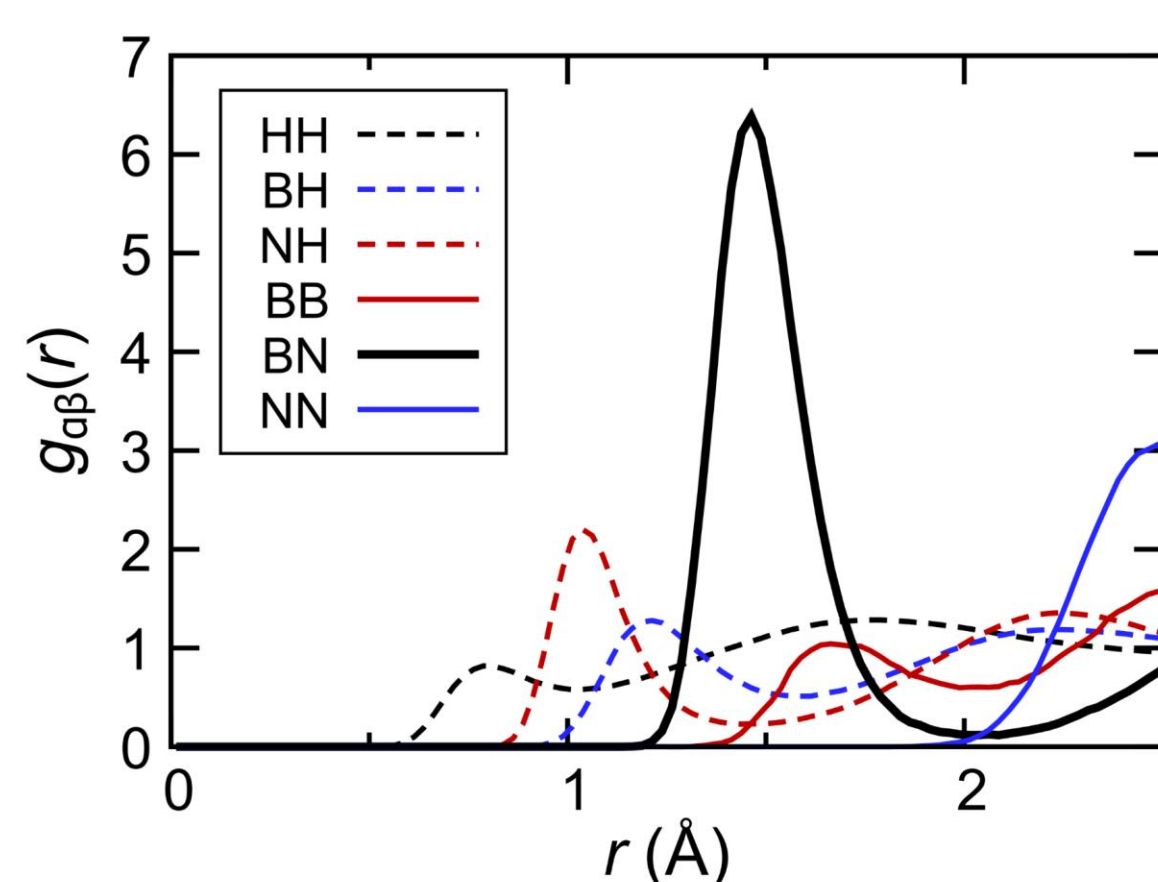
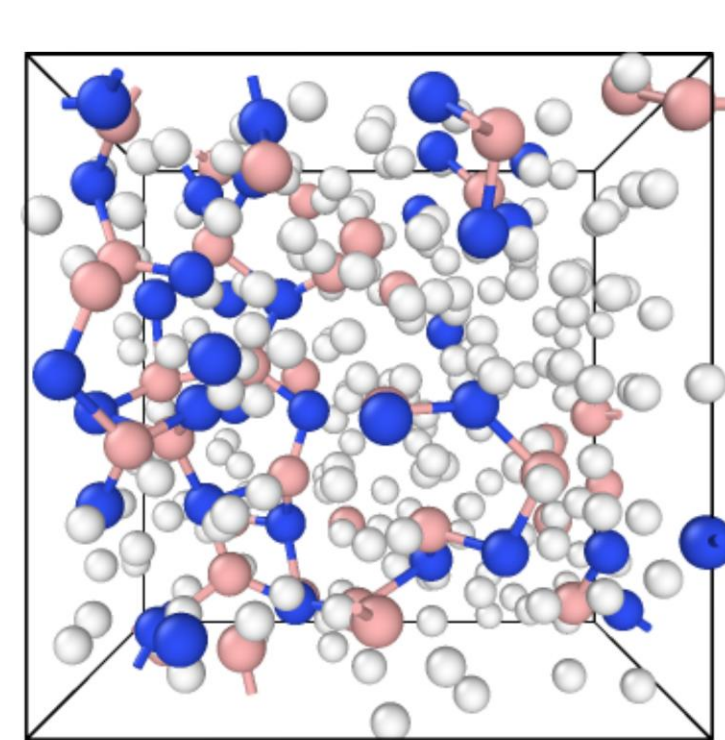
アンモニアボランのc-BNと水素の相分離



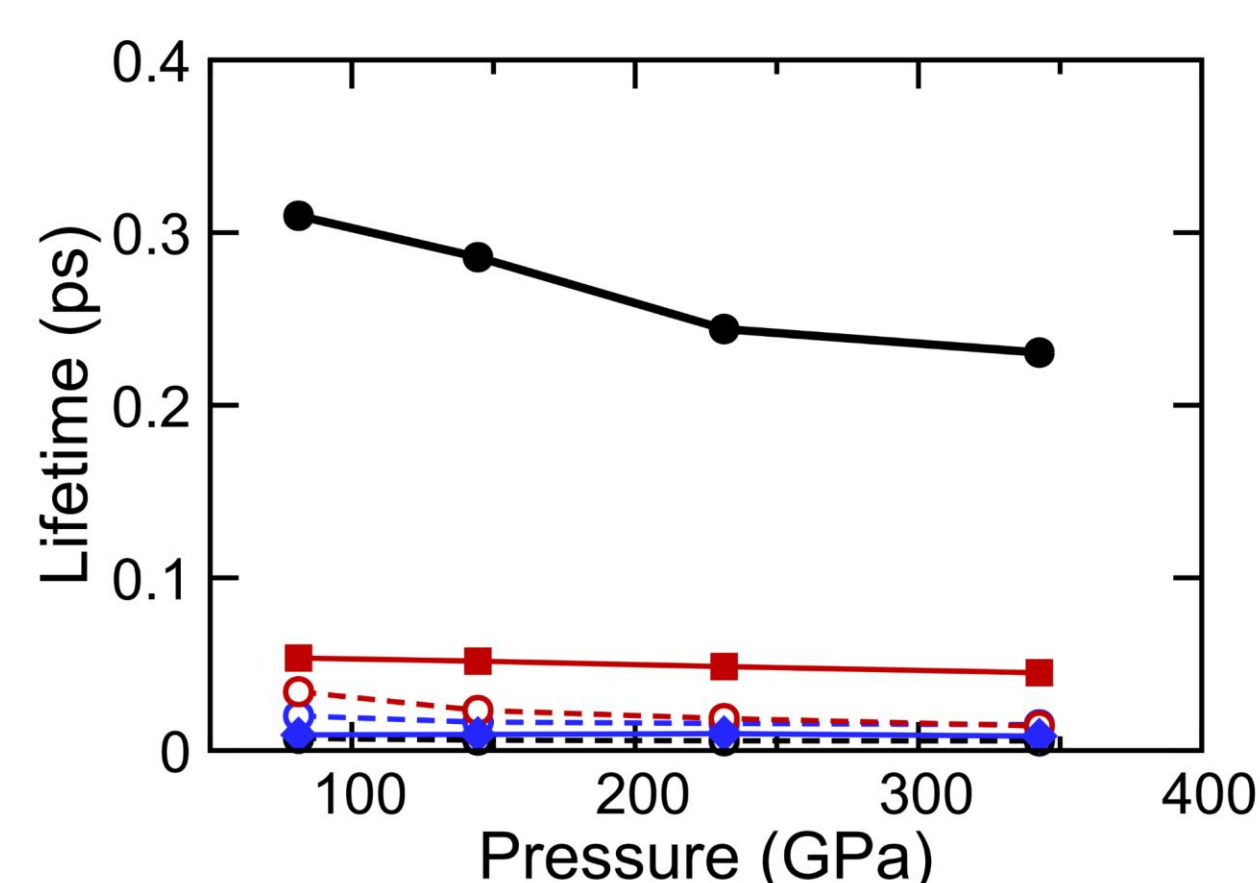
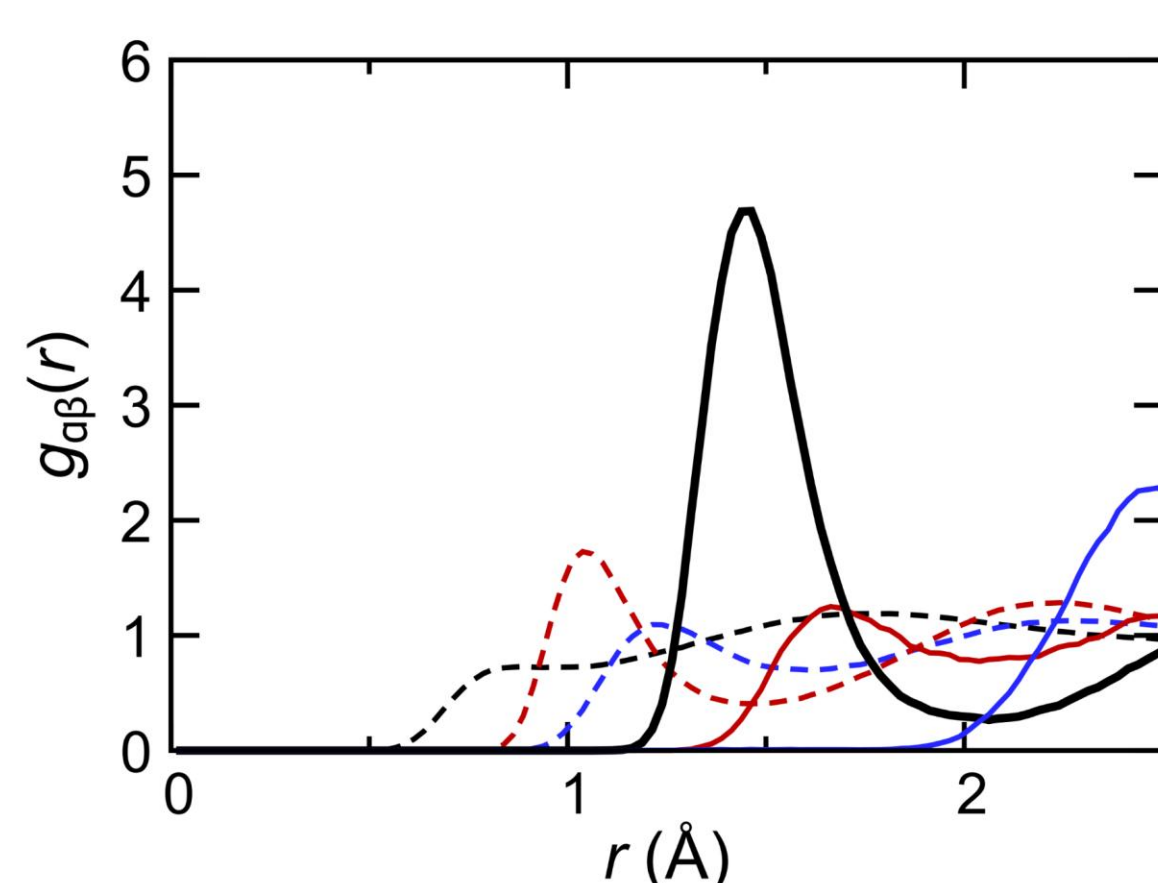
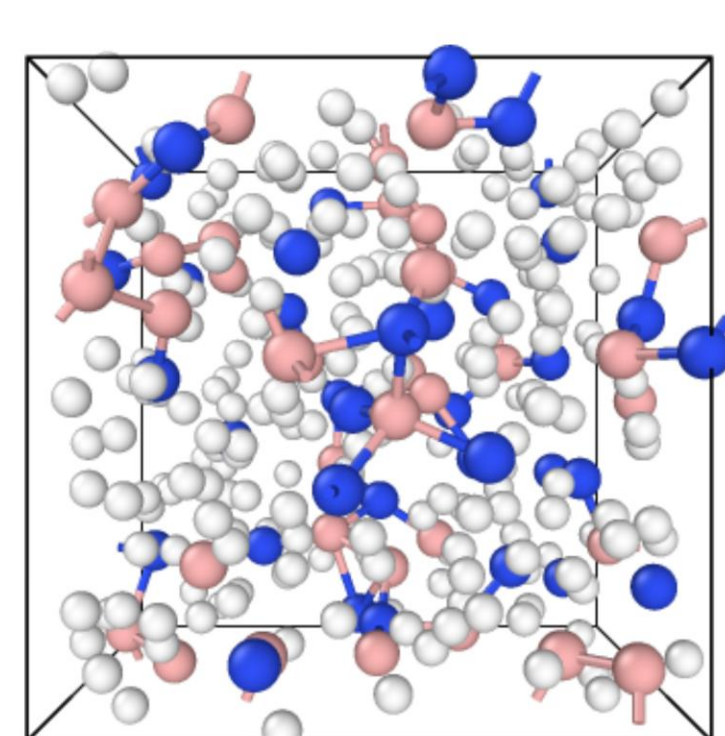
温度4000 Kで、約185 GPa以上でc-BNと水素に相分離

アンモニアボランのc-BNと水素の相分離

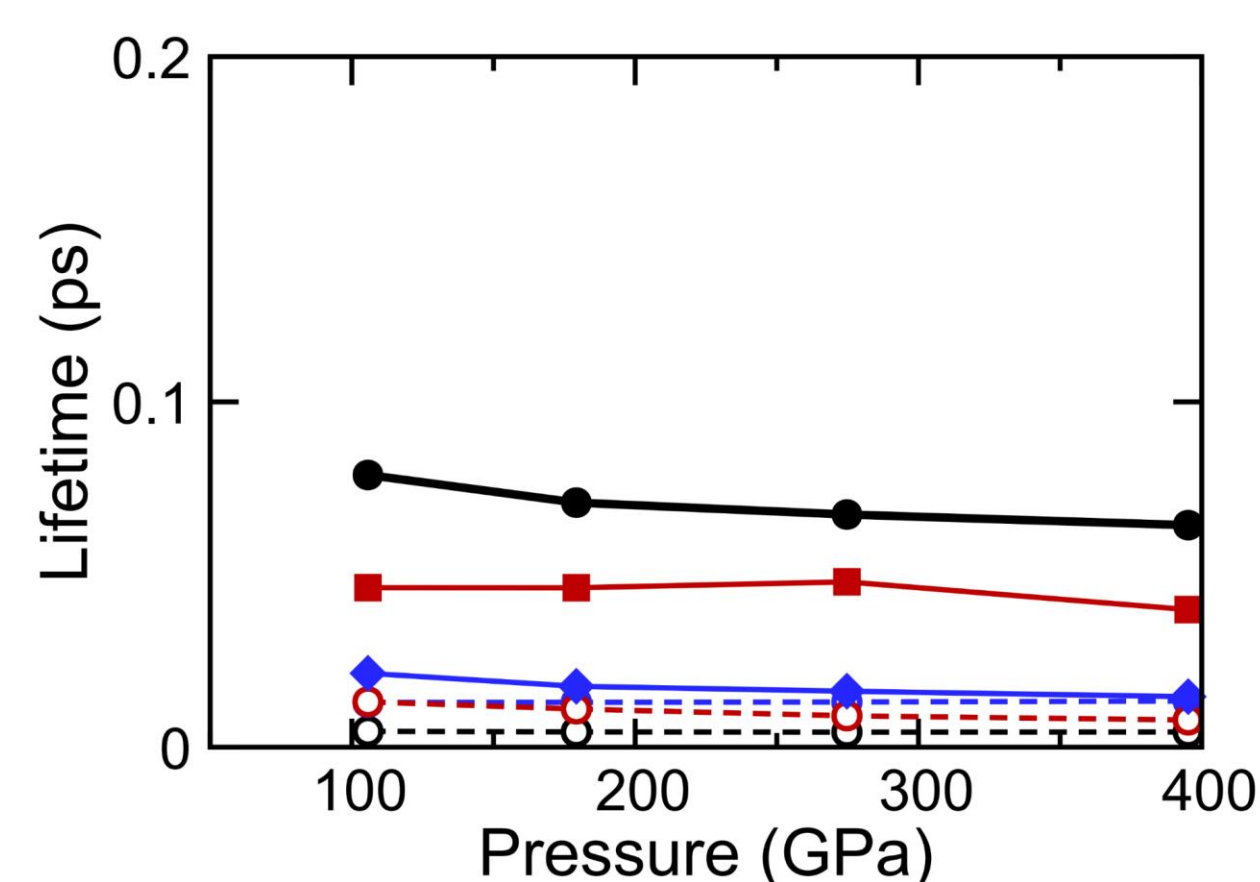
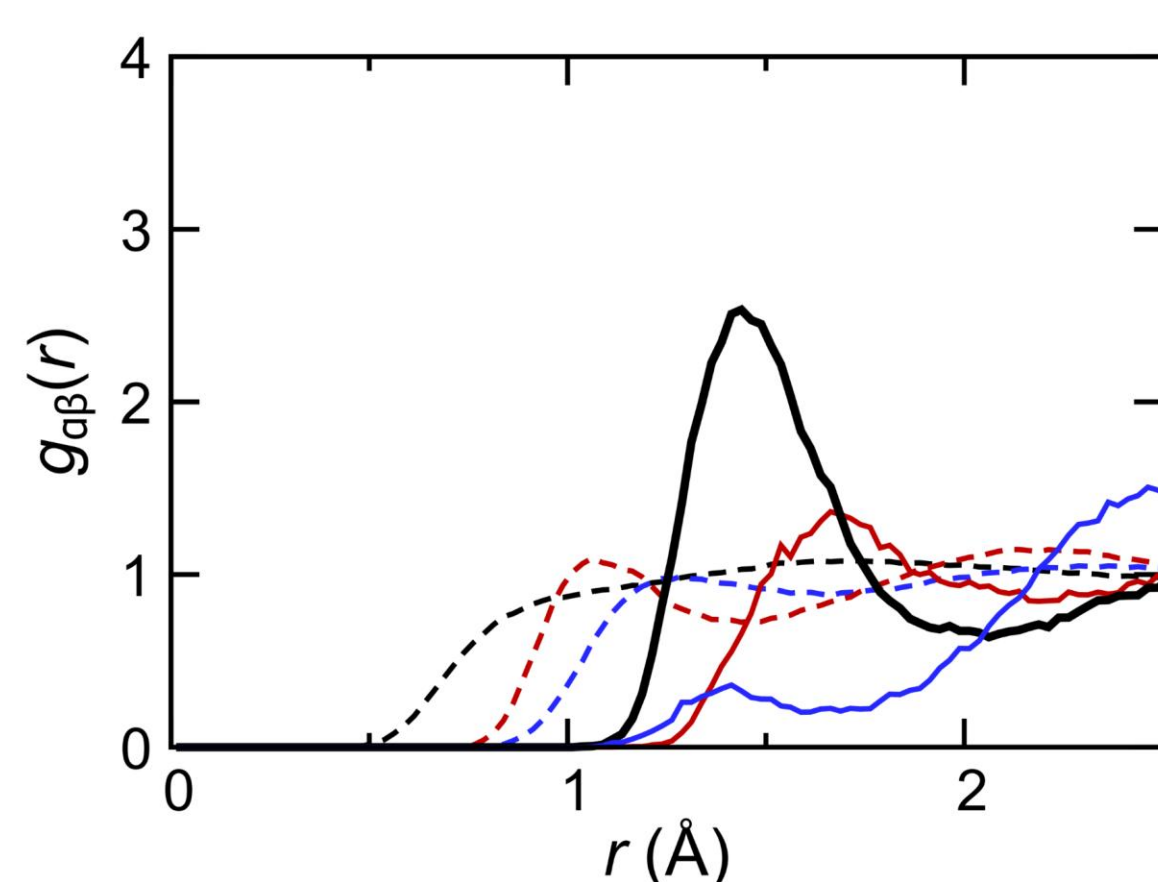
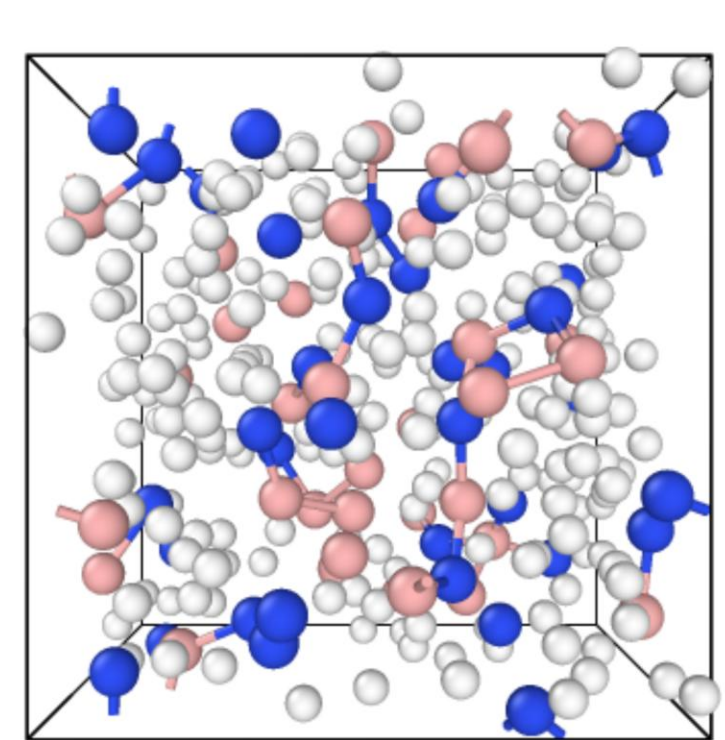
1.80 g/cm^3 3000K (76.5 GPa)



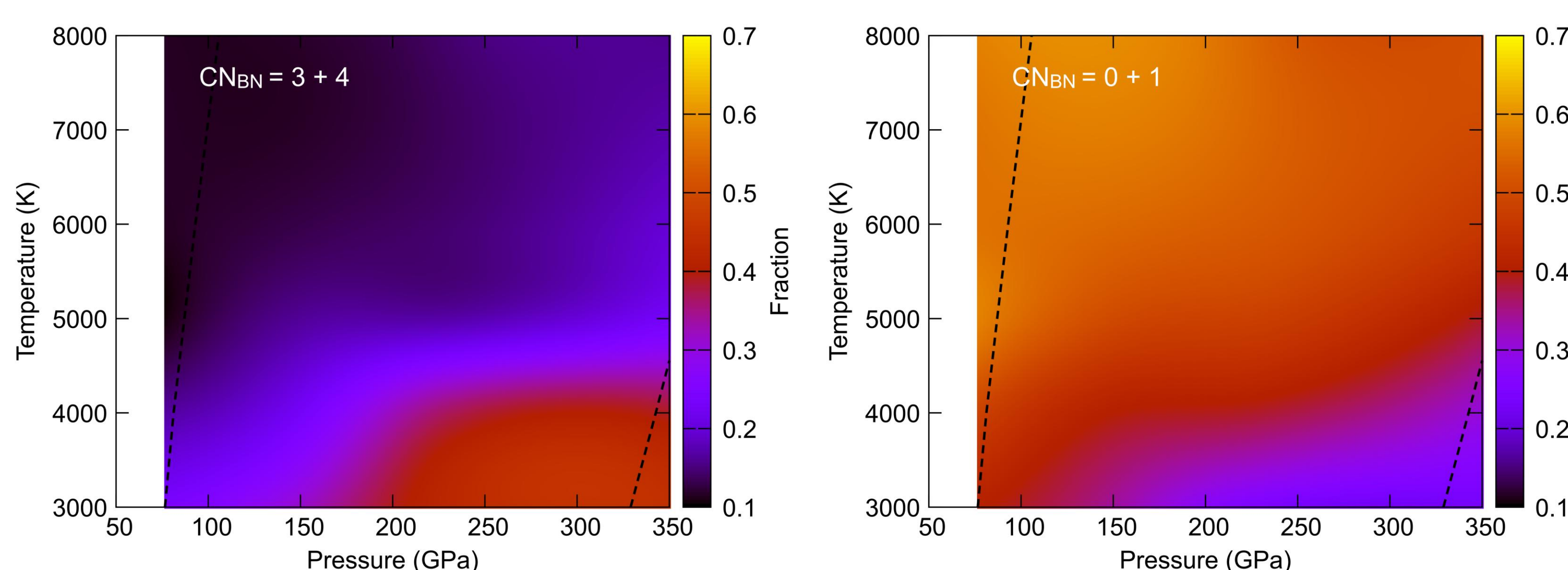
1.80 g/cm^3 4000K (81.2 GPa)



1.80 g/cm^3 8000K (105.7 GPa)



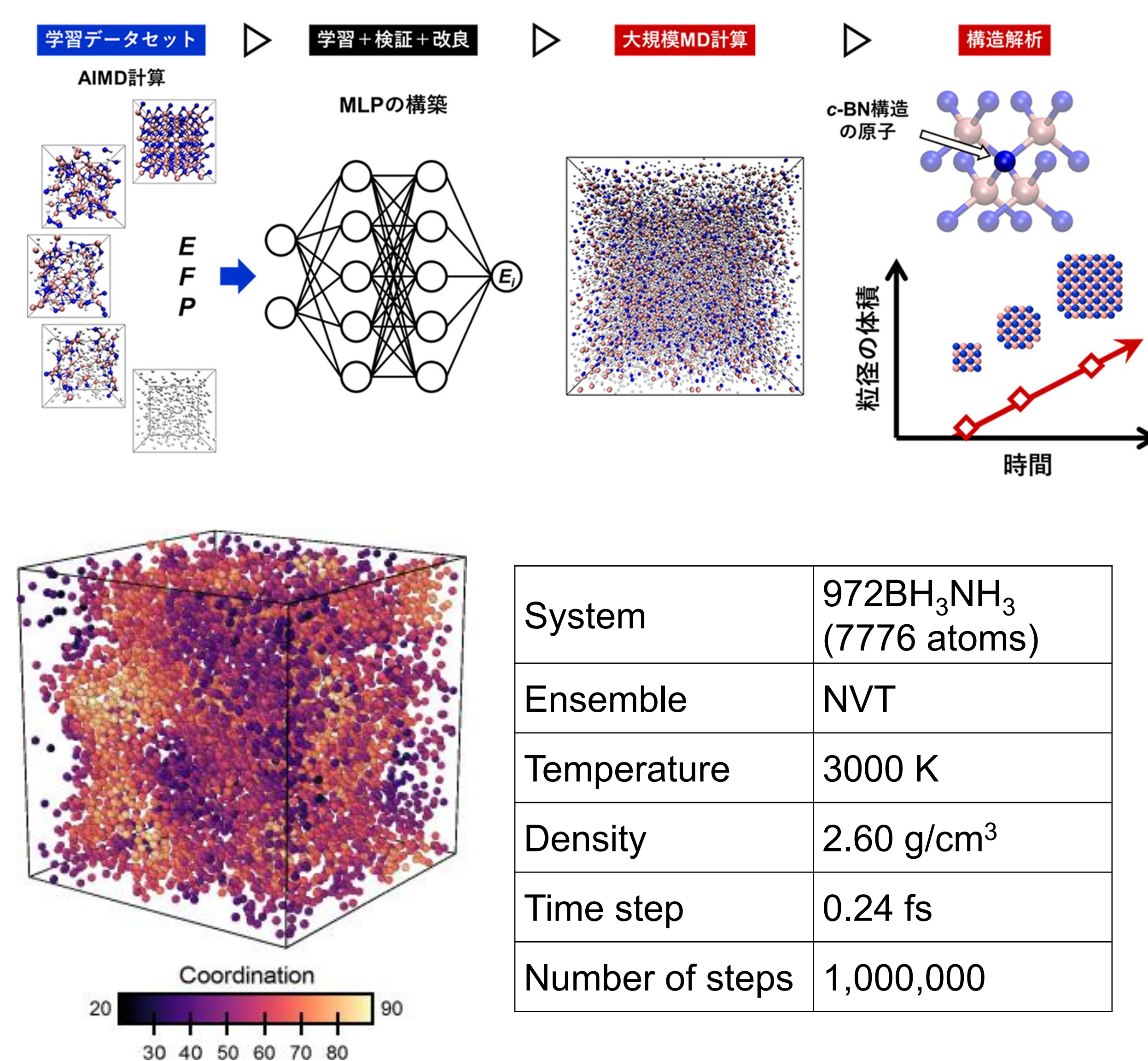
アンモニアボランは分子乖離後、ホウ素と窒素間の強い相関



圧力増加に伴い、BNが1次元的な構造から3次元的な構造に成長

今後の展望

c-BNの核生成速度を決定するために、機械学習ポテンシャルを用いた大規模分子動力学計算[4]を行う。



System	972 BH_3NH_3 (7776 atoms)
Ensemble	NVT
Temperature	3000 K
Density	2.60 g/cm^3
Time step	0.24 fs
Number of steps	1,000,000

4 Åをカットオフ距離とする水素原子のみの配位数の分布。水素原子の空間的な不均一性を確認。

Acknowledgements:

The simulations were performed using the computer facilities at the D3 Center, Osaka University. This work was supported by the MEXT Quantum Leap Flagship Program [grant number JPMXS0118067246]; the Japan Society for the Promotion of Science KAKENHI [Grant Nos. 23KJ1500, 20H00139, 23K20038, 23K22588, 23K25798, and 24K07630]; and JSPS Core-to-Core Program [Grant No. JPJSCCA20230003].

References:

- [1] S. G. Shore and R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6084–6085 (1955).
- [2] M. Somayazulu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
- [3] F. Shimojo *et al.*, *SoftwareX* **10**, 100307 (2019).
- [4] H. Wang *et al.*, *Comput. Phys. Commun.* **228** 178–184 (2018).