

# 研究課題テーマ

## カーボンナノチューブの特性に関する 大規模シミュレーション

### 報告者

○手島正吾<sup>(1)</sup>、中村賢<sup>(1)</sup>、宮本良之<sup>(2)</sup>、古田照実<sup>(3)</sup>、中村壽<sup>(1)</sup>

(1)財団法人 高度情報科学技術研究機構

(2)NEC

(3)本田技術研究所

カーボンナノチューブシミュレーション研究会

# 目次

- (1) 目的、研究テーマ
- (2) シミュレーション成果
  - 素材特性把握及び新奇構造・機能発現シミュレーション
    - [1] マツカイ型炭素構造シミュレーション
    - [2] ナノダイヤモンド特性シミュレーション
  - デバイス応用シミュレーション
    - [3] ナノ炭素量子伝導シミュレーション
    - [4] ナノ炭素構造変化、光特性探求シミュレーション
- (3) まとめ
- (4) 成果の公開

# 目的と研究テーマ

- (目的) ナノ構造物質、特にナノ炭素類においてノーブルな現象、特性を発見し、新しい機能、性質をもつ材料、デバイスの開発につなげる。
- (背景) 原子の数を1, 2, 3個...と増やして、外挿した結果から、多原子系の性質は予想できない。多原子系は少数粒子系とは異なる性質が発現する→**現実的な空間、時間スケール条件下での大規模高速シミュレーションが必要である**

## 着手済み研究テーマ

## 本年度研究テーマ

## 今後の展開

### モデル開発 ・高性能化

タイトバインディング

高速化GSW法

高性能タイトバインディング

時間依存DFT

第一原理モデル高性能化

### 物質創成 応用

(基礎特性) 1. CNTの熱伝導・熱安定、内包・バンドルCNTの機械特性、2. ナノ炭素超伝導物質特性、3. CNT成長過程、4. CNTの伝導特性、マッカイ結晶創製、機械特性

マッカイ結晶電子特性

マッカイ結晶特性

(応用特性) 5. スーパージャングルジム、6. フラーレンからCNT、7. フラーレン複合体8. ナノチューブ構造変換、9. CNT付着遷移金属の水素吸着、10. 低次元磁性特性

ナノダイヤモンド特性

ナノダイヤモンド集合体特性

CNTの伝導特性

複合CNTの伝導特性

### デバイス 応用

11. ピーポット安定性、12. CNT汚染酸素抽出法、13. CNT選択的抽出法、14. チューブ内キャリア緩和・温度依存、15. CNT金属接合の電子特性、16. CNTカイラリティ同定、17. ナノ炭素構造変化

ナノ炭素構造変化

ナノ炭素構造変化

CNT光特性

CNT光特性

## (2) シミュレーション成果

### — 素材特性把握及び新奇構造・機能発現シミュレーション

[1] マッカーイ型炭素構造シミュレーション

[2] ナノダイヤモンド特性シミュレーション

### — デバイス応用シミュレーション

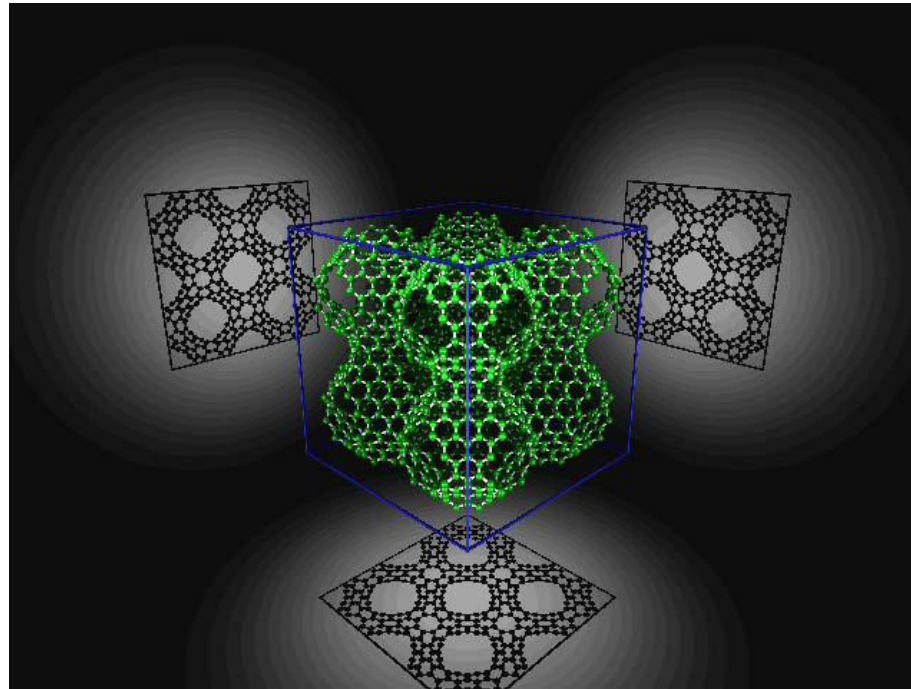
[3] ナノ炭素量子伝導シミュレーション

[4] ナノ炭素構造変化、光特性探求シミュレーション

# マッカイ型炭素結晶シミュレーション

## 背景:

- 炭素のみからなる負のガウス曲面をもつ3次元結晶体マッカイ結晶の機能、物性に期待がもたれている
- しかしながら、その生成過程は解明されていない



**目的:** マッカイ結晶の特性、生成過程などを総合的に解析する  
**昨年度まで:** マッカイ結晶の機械特性、生成過程の探求と解析  
**今年度:** マッカイ結晶の**電子特性の探求と解析**

# 電荷分布と電子状態密度

## 手法:

サイズの異なるマッカイ結晶の電子状態計算

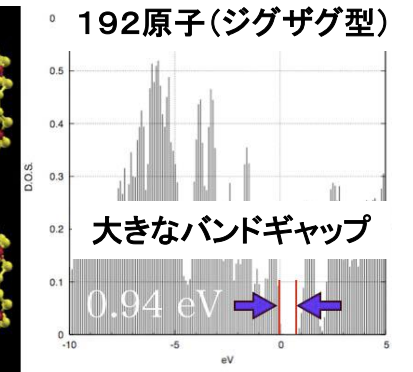
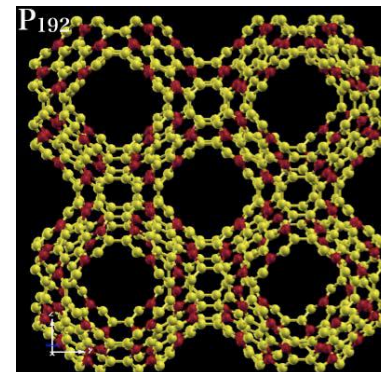
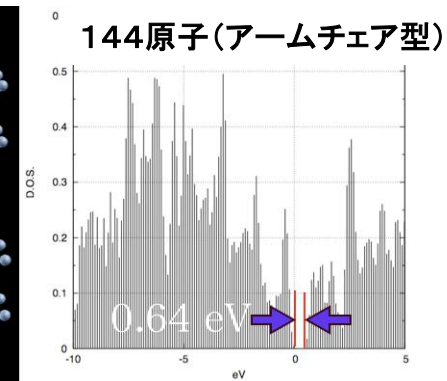
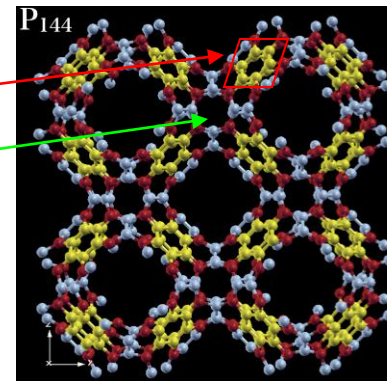
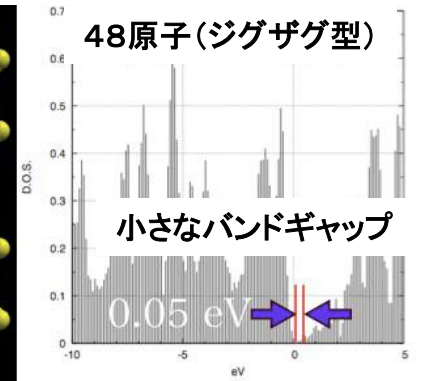
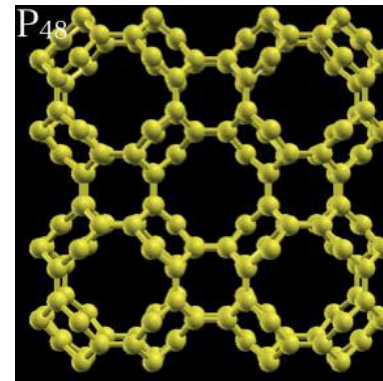
## 結果:

サイズを大きくすると...

- バンドギャップが大きくなる傾向にある
- (111)方向に**グラフェン層**が広がる
- **グラフェン層(6員環からなる)**から**結合部(8員環からなる)**にむかって電荷が増す

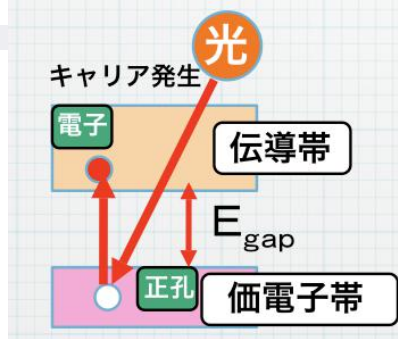
## 応用:

多接合型太陽電池素材  
(異なるバンドギャップ層から広範囲の波長を吸収する特性を応用する)

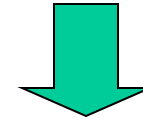


● → ● → ● の順に電荷が増す

# 応用



サイズの異なるマツカイ結晶を層状に合成すれば、幅広いバンドギャップをもつ結晶となる

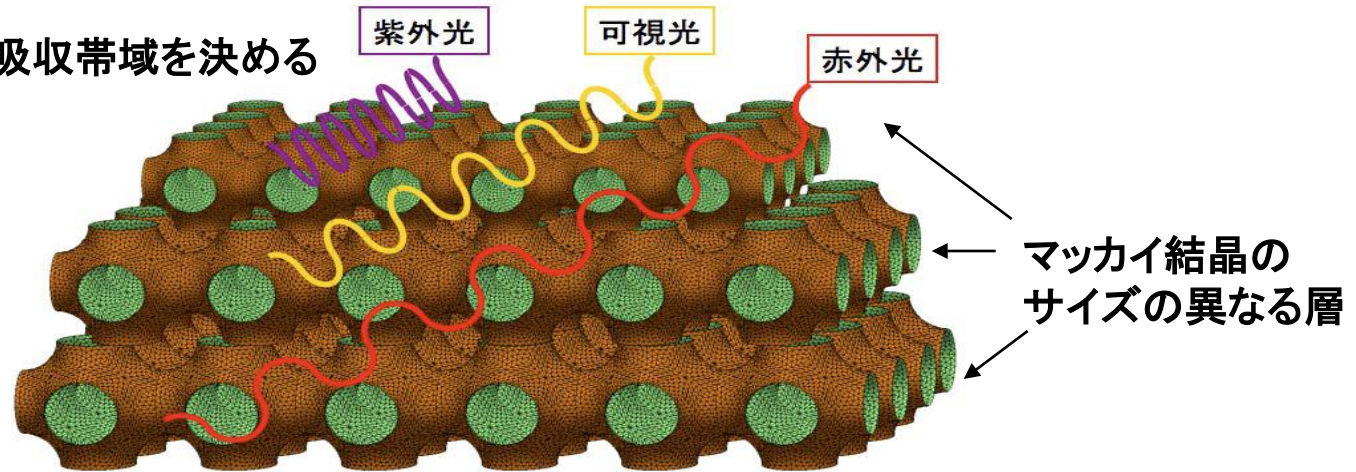


ホウ素ドーピング: p型半導体  
窒素ドーピング: n型半導体

pn型接合半導体太陽電池の原理:  
「光→電子」の光電エネルギー変換

**広い光吸収帯域をもつ多接合型太陽電池が期待できる**

バンドギャップ → 光吸収帯域を決める



高効率化を狙う

- バンドギャップが1.4eV程度のマツカイ結晶 → 可視光を吸収
- バンドギャップの広いマツカイ結晶 → 紫外光を吸収
- バンドギャップの狭いマツカイ結晶 → 赤外光を吸収

現状: 化合物系太陽電池は希少金属(Ga, In, Teなど)を含む ⇒ 海外の希少資源戦略に束縛を受ける可能性が大きい  
本提案: 身近に存在する炭素を利用する ⇒ わが国の資源戦略の強化

## (2) シミュレーション成果

### — 素材特性把握及び新奇構造・機能発現シミュレーション

[1] マッカー型炭素構造シミュレーション

[2] ナノダイヤモンド特性シミュレーション

### — デバイス応用シミュレーション

[3] ナノ炭素量子伝導シミュレーション

[4] ナノ炭素構造変化、光特性探求シミュレーション



# ナノダイヤ特性シミュレーション

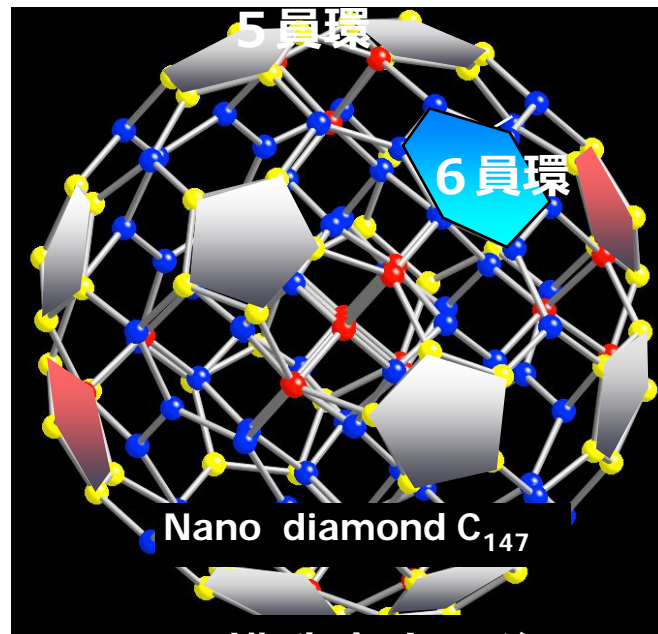
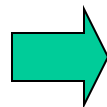
目的: 合成可能となりつつあるナノダイヤのド特性を微視的に把握し、その応用を提案

●  $sp^3$  ●  $sp^2$  ● 5員環



構造安定化前

147個の炭素原子からなる  
ダイヤモンドクラスター



構造安定化後

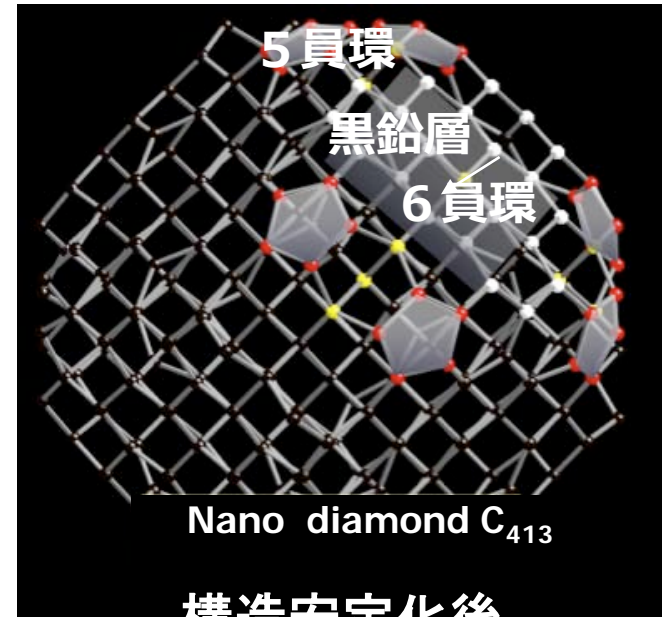
ダイヤモンド構造とグラファイト  
構造が混ざったナノダイヤ

結果: 表面がまるみを帯び、バルクと表面の両方の性質が備わった。  
(100)方向→ダイヤモンド構造( $sp^3$ 結合)が残る。5員環が現れ閉曲面を作る。  
(111)方向→6員環( $sp^2$ 結合)が現れ、もろい黒鉛層が現れる

さらに大きなナノダイヤモンド...



構造安定化前



構造安定化後

**結果:** 黒鉛層が巨大化する **予想:** グラファイト的性質が強くなる

異なる共有結合 ( $sp^2, sp^3$ ) が混成するクラスター  
→ 電荷移動が起こり帯電体になる可能性がある

**応用:**

- 表面への高分子吸着性(水質浄化材)、
- (CNTが針状に対し) 球状で化学的に安定。外部電場によるゾル、ゲル変化が可能ならば、多数ナノダイヤモンドによるミセル化が可能(DDS応用)

**今後:** ナノダイヤモンド集合体の特性

## (2) シミュレーション成果

### — 素材特性把握及び新奇構造・機能発現シミュレーション

[1] マッカー型炭素構造材シミュレーション

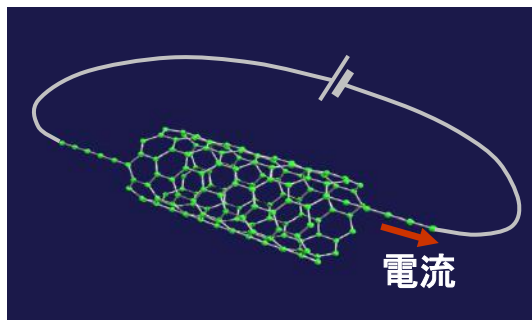
[2] ナノダイヤモンド特性シミュレーション

### — デバイス応用シミュレーション

[3] ナノ炭素量子伝導シミュレーション

[4] ナノ炭素構造変化、光特性探求シミュレーション

# ナノ炭素量子伝導シミュレーション



## 伝導モデル

$$J_{j_1 \rightarrow j_2} = \frac{e}{\pi} \sum_{\xi_1 \xi_2} t_{j_2 \xi_2, j_1 \xi_1}(\{R\}) \int \{f(\omega - \mu_R) - f(\omega - \mu_L)\} \times \sum_{\sigma} \text{Re} [G_{CC}^r(\omega) \{-i\Gamma_L(\omega)\} G_{CC}^a(\omega)]_{(j_1, \xi_1, \sigma)(j_2, \xi_2, \sigma)} d\omega,$$

原子間を流れる電流量の式

$$-i\Gamma_L(\omega) = \Sigma_L^r(\omega) - \Sigma_L^a(\omega),$$

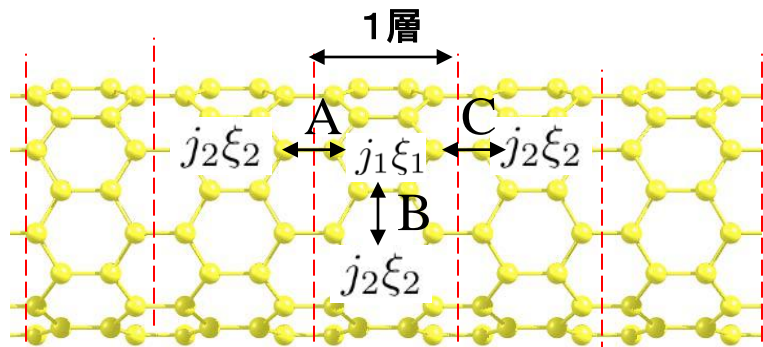
$$G_{CC}(z) = \frac{I_{CC}}{zI_{CC} - H_{CC} - \Sigma_L(z) - \Sigma_R(z)}, \text{ グリーン関数}$$

$$\Sigma_L(z) = H_{CL} \frac{1}{z - H_{LL}} H_{LC}, \text{ 左電極の自己エネルギー}$$

$$\Sigma_R(z) = H_{CR} \frac{1}{z - H_{RR}} H_{RC}, \text{ 右電極の自己エネルギー}$$

非平衡グリーン関数法による微視的な電流の計算

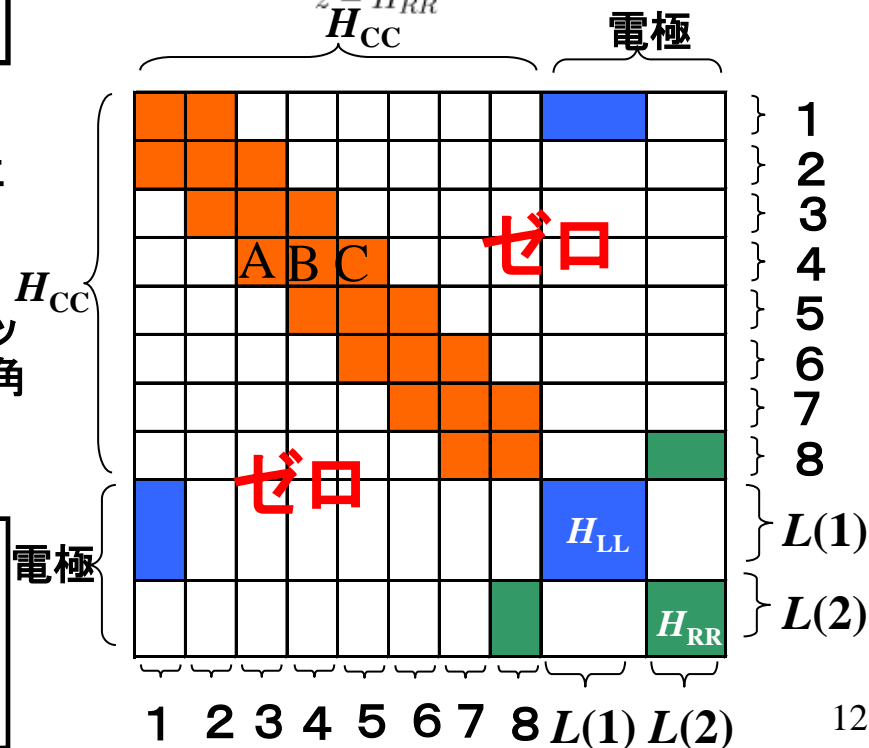
**通常:** サイズ  $N \times N$  ( $N=4 \times$  **全粒子数**) の行列の  
逆行列計算の計算が必要  
→ 計算量は  $N$  の 2~3 乗



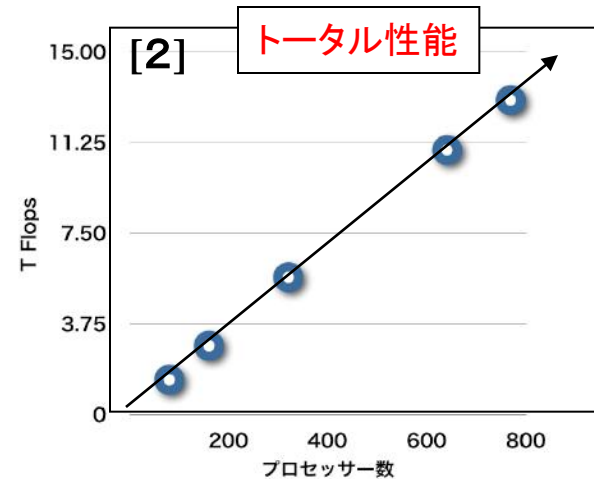
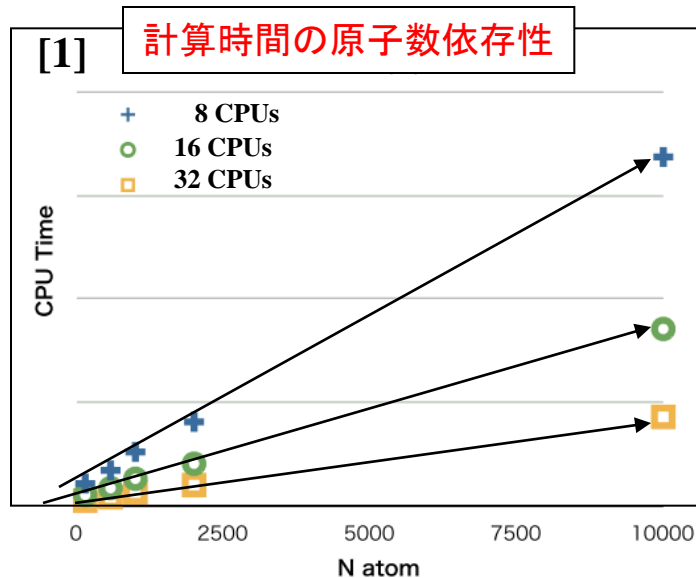
CNT軸に  
沿って粒  
子系を並  
べとブロック  
3重対角

隣接層へのホッピング項  $t$  のみ有限値をとる

**本研究:** 埋め込みポテンシャル法を適用  
→ サイズが  $M \times M$  ( $M=4 \times$  **1層内の原子数**) の  
多数の逆行列計算、行列・行列積の計算  
→ 計算量はオーダー( $N$ )。大規模計算可能



# オーダー(N)の実証と性能評価



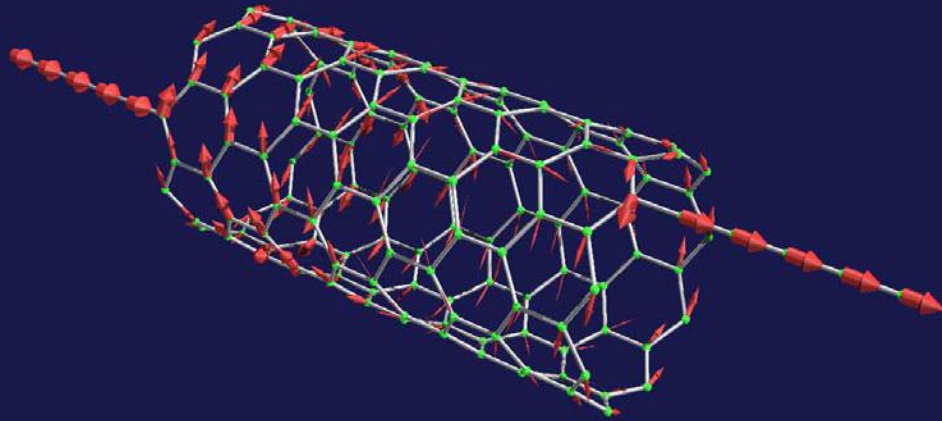
通常: 粒子数(N)の増加とともに、演算量、計算時間はNの2~3乗で増加 → 大規模粒子系が使えない  
本コード[1]: 計算時間はオーダー(N) → **大規模粒子系が扱える**

トータル性能 [ 2 ] :

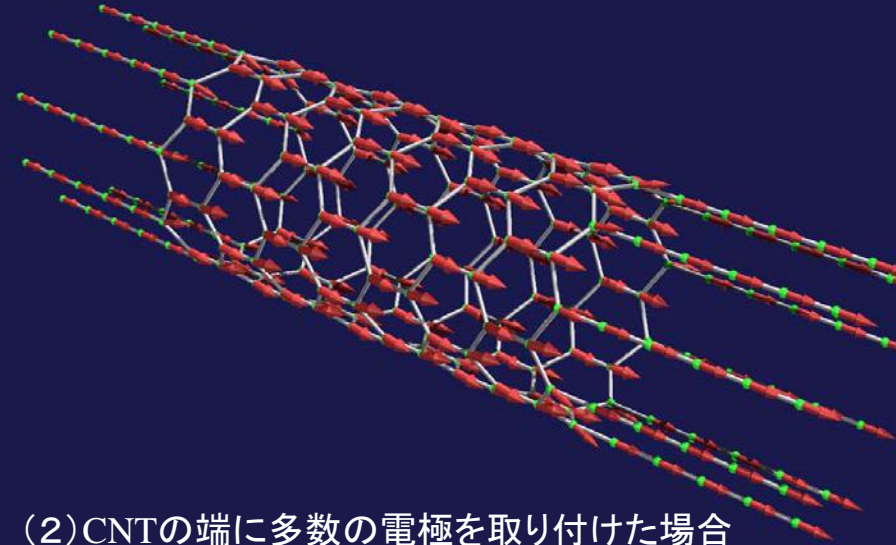
13TFlops (768プロセッサ): 実効率17% 単体性能: 17GFlops/CPU

行列行列積: 49 GFlops(全計算時間の35%) 逆行列 : 2.9GFlops(全計算時間の45%)

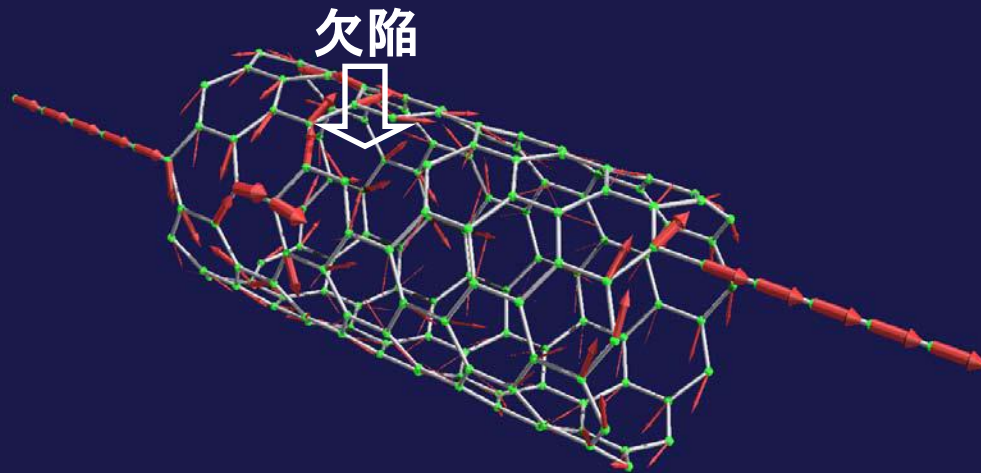
# 計算結果：CNTの微視的電流密度



(1) 電極の取り付け位置が真っ直ぐでない場合  
→ 径方向に流れる



(2) CNTの端に多数の電極を取り付けた場合  
→ 軸方向に流れる



(3) CNTに欠陥がある場合  
→ 欠陥部の裏側を流れる

**成果:** 強結合近似を用いて、電気伝導を開発し、1次元ワイヤー電極につながったCNTの微視的電流密度を得た

**今後:**

- バルク電極への拡張
- 磁場の考慮
- 分子動力学計算
- 複合CNT(多層CNT,など)への応用

## (2) シミュレーション成果

### — 素材特性把握及び新奇構造・機能発現シミュレーション

[1] マツカイ型炭素構造シミュレーション

[2] ナノダイヤモンド特性シミュレーション

### — デバイス応用シミュレーション

[3] ナノ炭素量子伝導シミュレーション

[4] ナノ炭素構造変化、光特性探求シミュレーション

# ナノ炭素構造変化、光特性探求シミュレーション

**手法:** 時間依存密度汎関数理論を用いた、  
時間変調電場印加後のダイナミクス計算プログラム

**目的:** 開発とナノカーボンの構造変化、光特性の探求

## 狙い:

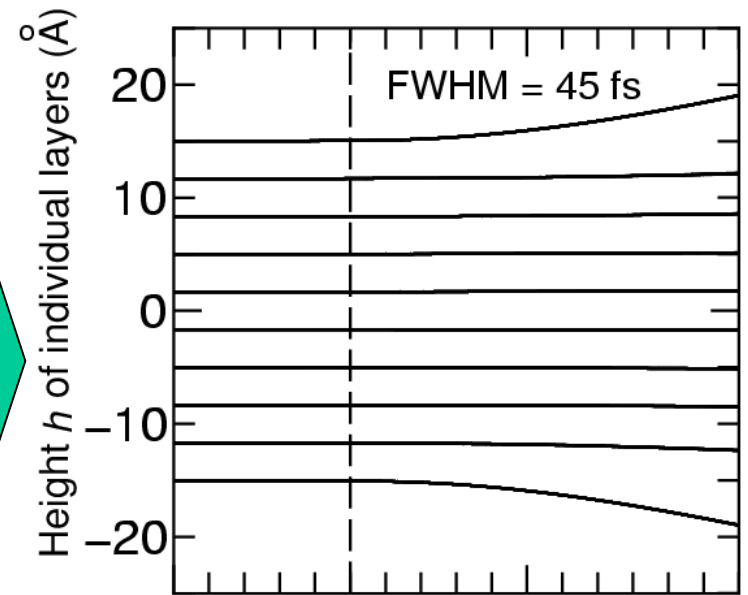
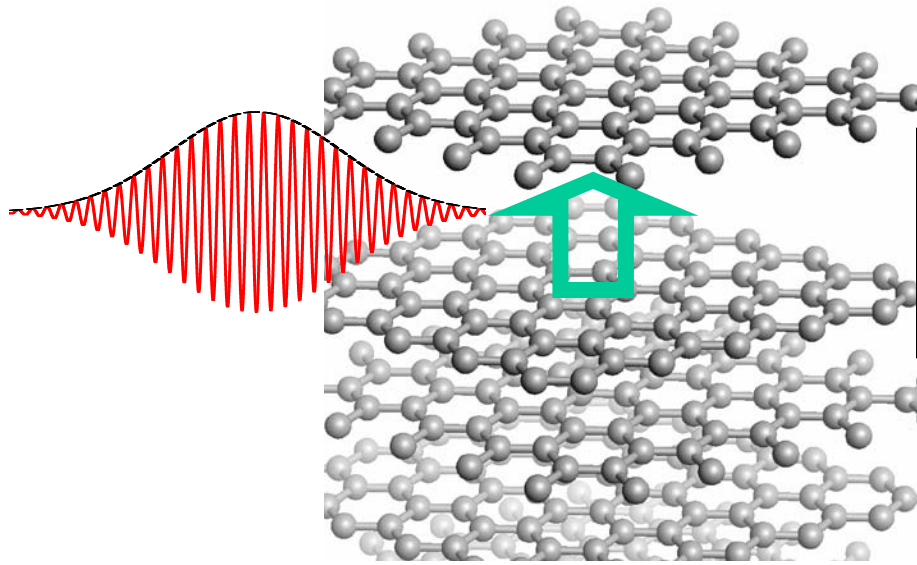
フェムト秒レーザーによる加工技術で、高融点材料であるカーボン材料のナノ加工に効果が期待される。しかし、機構が複雑なので理論による解析・デザインが必要。

## 成果:

1. 単一グラフェン剥離方法を提案。昨年より少ないエネルギーのパルスレーザー照射で、**高効率剥離が可能**。単層グラフェンデバイス製造へ
2. ナノチューブ内部の光浸透を利用し、ナノチューブに閉じ込めた分子に効率よく光を照射→**光化学反応を誘起できることを実証**
3. 昨年度発見した、ナノチューブ内部の光浸透現象の計算が、APLに掲載、Nature Publishing Group Asia支局のWebサイトにて紹介される。



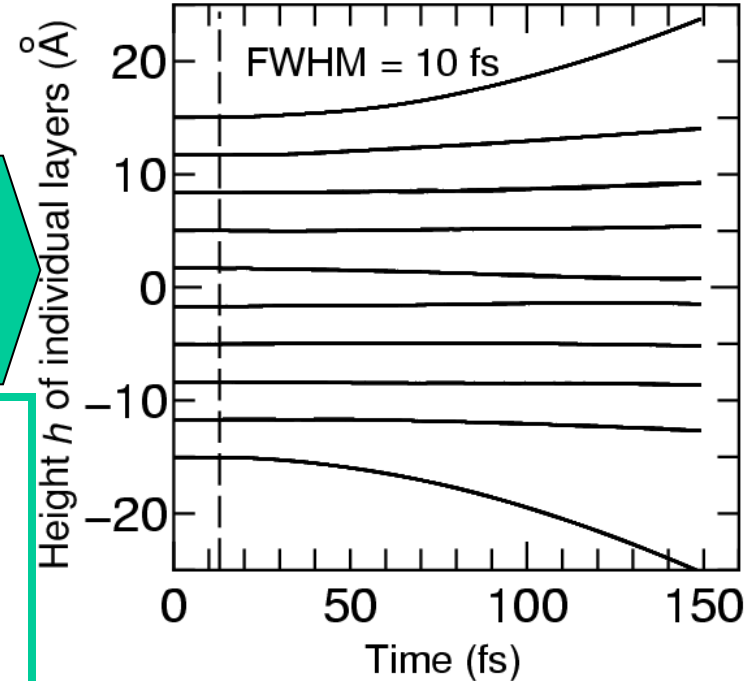
## 昨年度成果(短パルス光による1層グラフェン剥離)



## 本年度成果:剥離の高効率化。

強度は同じで、狭い幅のパルスの場合、グラファイトに与える低エネルギーを以前の4分の1に下げるが、剥離のスピードは逆に上がる。

→1層グラフェン大量生産へ



国際招待講演

Recent Progress in Graphene Research

国際講演(予定)

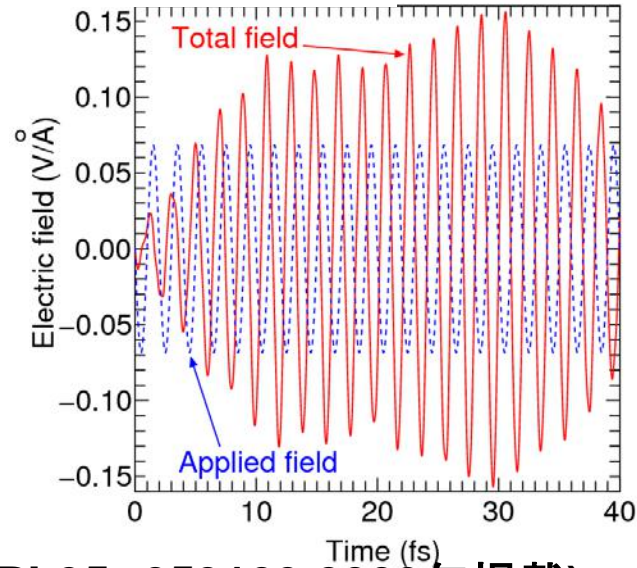
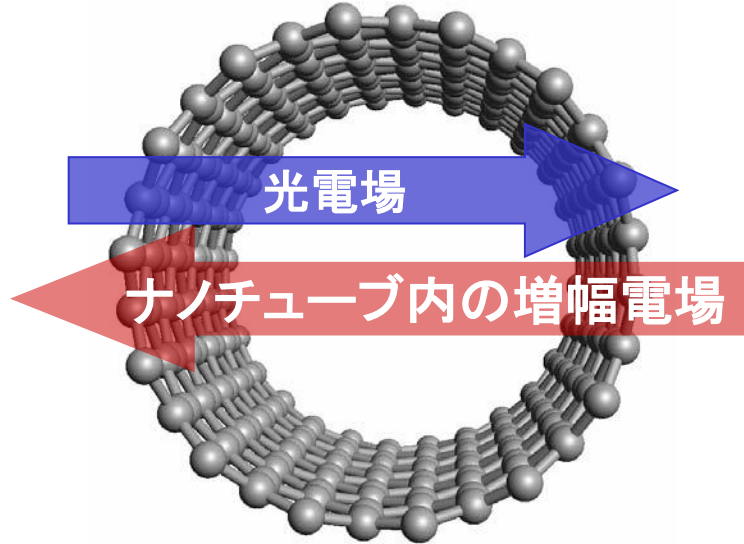
米国物理学会

論文投稿中(Phys. Rev. Lett)

# 昨年度成果

青線(外場による振動電場)

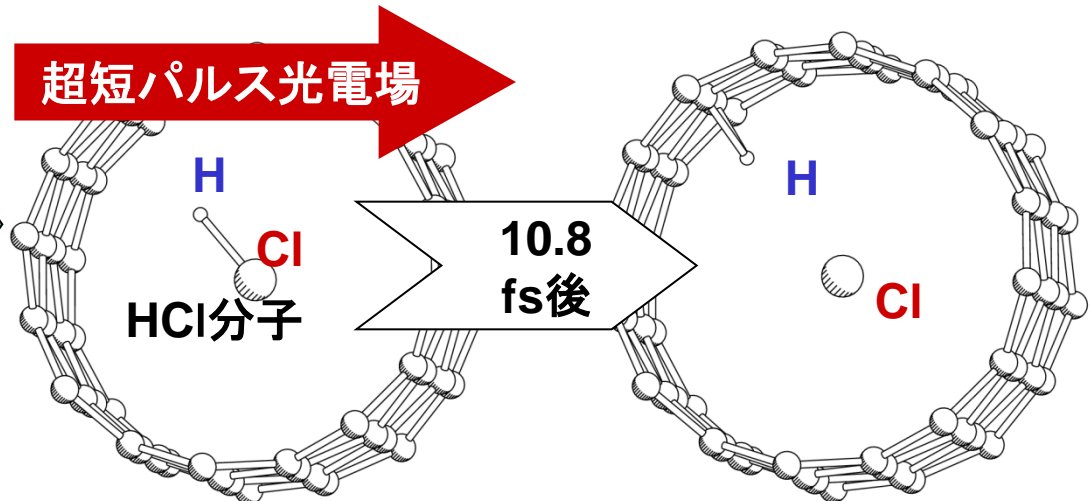
赤線(外場+ナノチューブの誘導電場)



(npg Asia 支局のHPにて紹介される。APL95、053109,2009年掲載)

# 本年度成果

この光浸透を利用して、ナノチューブに閉じ込めた分子の光分解の可能性を実証



# まとめ

★応用、○本年度成果、◇次年度

(利用最大ノード数)

## 物質創製応用

マッカイ結晶の特性

★環境負荷、資源戦略につながる新奇材料創製

○異なるサイズでは異なるバンドギャップを持つことを示した

◇多接合型高効率太陽電池への応用

ナノダイヤモンドの特性

★電荷変極を活かした分子修飾、DDS応用

○ダイヤモンド構造とグラフェン構造が混在することによる電荷移動を示した

◇ナノダイヤモンド集合体の特性

## デバイス応用

ナノ炭素の量子伝導特性

★ナノ材料の電流特性

○高並列化。電極の違いによるCNT表面電流経路を示した(96ノード)

◇高精度化。CNT自己電流、電磁場の影響を考慮

グラフェンの光分解特性

★レーザーによるナノ加工技術

○フェムト秒レーザー照射による、グラフェン層1枚の剥離に成功(20ノード)

◇実験をシミュレーションで検証

CNTの光反応特性

★内包分子の光反応促進効果

○分子をCNT内に閉じ込め、光浸透により内包分子の光反応促進を確認。CNTと内包分子の共鳴による光反応増幅機を発見。(20ノード)

(20ノード)

◇反応効率の高精度化。

# 成果の公開

2030年への挑戦

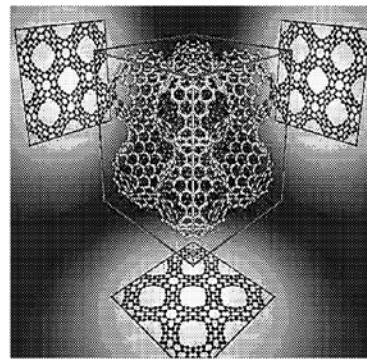
次世代産業技術

「室温で電気抵抗がゼロになる超電導物質や、エネルギー変換効率60%の太陽電池、強力なテラ（テは1兆）ヘルツ波発振素子など、現在の技術では作ることが難しい物質や素子の構造を見つけたい」。大気や海洋の變化の大規模なシミュレーションに使う超高速スーパーコンピュータ「地球シミュレータ」を扱う高度情報科学技術研究機構（RIST）の中村寿理事はこう話す。

中村理事のもとで物理学者と化学者が連携して複雑な計算に挑んでいる。炭素原子で構成する特殊な構造の「マッカーイ結晶」を使うと、現在市販される太陽電池のエネルギー変換効率を3倍以上に高められる計算結果も出した。

マッカーイ結晶は寸法によって太陽電池設計に必要な電子エネルギーの特性値「バンドギャップ」が変わる。それぞれ異なる波長帯の光を電気に変える。様々な寸法のマッカーイ結晶を積み重ねて太陽電池を作製すること

## 計算科学使い省エネ設計



高度情報科学技術研究機構は、「地球シミュレータ」で炭素原子からなる特殊な構造のマッカーイ結晶を求めた

スパコン能

現を目指す。しかし「まだ計算速度が遅すぎる」と中村理事は不満を語る。地球シミュレータは全体で毎秒130テラの計算をこなす能力があるが、それでも十分なシミュレーションができない。RISTではマッカーイ結晶と同様に炭素原子からなるシート「グラフエン」を積み重ね、間に遷移元素を挟むと室温超電導物質が作れると予想する。実際に合った計算をするには、結晶の格子振動（フォノン）と、遷移元素の3d軌道の電子の相互作用などを考慮しなければならない。地球シミュレータでも能力が

### a. 原著論文(査読あり)

Miyamoto, Appl. Phys. Lett. 95, 053109 (2009)  
手島、表面科学、Vol.30, No.12 pp. 673-679 (2009)  
Miyamoto, Phys. Rev. Lett, 論文投稿

### b. 原著論文(査読なし、雑誌等寄稿)

なし

### c. 発表

Y.Miyamoto, International Workshop on Recent Progress in Graphene, Seoul  
S.Nakamura, SC90, HPCNano09 Workshop, Oregon  
中村、日本物理学会、2009年秋の大会  
宮本、米国物理学会、2010年 (予定)

### d. 新聞、雑誌

npg Asia 支局のHP、APL95、053109,2009年掲載  
日経産業新聞 2009年 3月12日  
「新構造の炭素物質 合成のヒント 数学で予言」  
日経産業新聞 2009年 10月28日  
「2030年への挑戦 次世代産業技術」

- 遠藤 守信 信州大学
- 大澤 映二 豊橋技術科学大学名誉教授
- 押山 淳 東京大学
- 金田 康正 東京大学
- 齊藤 晋 東京工業大学大学院
- 齊藤 理一郎 東北大学
- 篠原 久典 名古屋大学大学院
- David Tomanek ミシガン州立大学
- 丸山 茂夫 東京大学大学院
- 渡辺 一之 東京理科大学
- 真庭 豊 首都大学東京
- 宮本 良之 NECラボラトリーズ
- 大野 隆央 独立行政法人 物質・材料研究機構
- 藤澤 義和 本田技術研究所
- 中村 壽 財団法人 高度情報科学技術研究機構