

# 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>、中村壽<sup>(1)</sup>

(1) 財団法人 高度情報科学技術研究機構

(2) 独立行政法人 産業技術総合研究所

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

- モデル開発、高性能化

[1]. 有限温度LCAO手法コード開発 (結合解離ポテンシャル評価)

- 素材特性把握及び新奇構造・機能発現シミュレーション

[2]. マッカーイ結晶の太陽電池応用 (バンドギャップ圧力依存性)

[3]. CNTを利用した放射能元素回収 (CNTへの吸着特性)

[4]. CNTをナノサイズの試験管として利用した光励起ダイナミクス(アセチレン分子ダイマーの反応)

- デバイス応用シミュレーション

[5]. 次世代電子回路のためのグラフェン電子伝導 (電極付け方の影響と流れの特徴)

(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 → 環境、エネルギー分野への応用
- (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GSM法 時間依存DFT 第一原理モデル高性能化	有限温度LCAO法	
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、5 マッカイ結晶創製、機械特性  (応用特性) 6 スーパージャングルジウム、7. フラーレンからCNT、8 フラーレン複合体、9 ナノチューブ構造変換、10 CNT付着遷移金属の水素吸着、11. 低次元磁性特性、12 元素回収、13 CNT内光励起反応特性	マッカイ結晶電子特性 (バンドギャップ)	マッカイ結晶特性
デバイス 応用	14 ピーポット安定性、15 CNT汚染酸素摘出法、16 CNT選択的抽出法、17. チューブ内キャリア緩和・温度依存、18 CNT金属接合の電子特性、19 CNTカイラリティ同定、20 ナノ炭素構造変化、21. CNT伝導特性、グラフェン伝導特性	元素回収法  CNT光励起反応特性  グラフェンの伝導特性	元素回収法  CNT光励起反応特性  ナノ炭素類伝導特性

# [1]. 有限温度LCA手法に基づく コードの開発

# 有限温度LCAO手法の構築

LCAO法：基底関数  $\omega_{\xi_a}$  (原子軌道を模した関数) の線形結合で分子軌道を表現

## ■ 従来のLCAO法

- 基底状態に限定され、密度汎関数法やHartree-Fock法で最適化。  
→ 巨大分子や励起状態を計算するには限界がある

## ■ 本研究のLCAO法

→ 有限温度へ拡張 + 変分原理

基底関数で張られた空間への射影演算を  $P$  とすると

LCAO法は任意の演算子  $Q$  を  $\tilde{Q} = PQP$  で置き換えることに対応

真のHelmholtzの自由エネルギー  $F_{\text{eq}} = -k_B T \ln \text{Tr} [\exp \{-\beta(H - \mu N)\}] + \mu N_e$

試行Helmholtzの自由エネルギー  $\tilde{F} = \text{Tr} \left\{ \tilde{\rho} \left( \tilde{H} - \tilde{H}_{\text{app}} \right) \right\} + \tilde{\Omega}_{\text{app}} + \tilde{\mu} N_e$

$$\tilde{\rho} = P \exp \left\{ \beta \left( \tilde{\Omega}_{\text{app}} - \tilde{H}_{\text{app}} + \tilde{\mu} \tilde{N} \right) \right\}$$

$$\tilde{H} = PHP, \quad \tilde{H}_{\text{app}} = PH_{\text{app}}P, \quad \tilde{N} = PNP, \quad N_e = \text{Tr} (\tilde{\rho} \tilde{N})$$

$$\tilde{\Omega}_{\text{app}} = -k_B T \ln \text{Tr} \left[ P \exp \left\{ -\beta \left( \tilde{H}_{\text{app}} - \tilde{\mu} \tilde{N} \right) \right\} \right]$$

試行関数にSlater型基底関数を採用  
とは変分パラメータ

$$\omega_{n,l,m}(\zeta, r) = R_n(\zeta, r) S_l^m(\theta, \varphi)$$
$$R_n(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)! a_0^3}} \left( \frac{r}{a_0} \right)^{n-1} e^{-\zeta r/a_0}$$

- ⇒ 試行自由エネルギーを最小にする変分関数を決める
- ⇒ 有限温度での系の励起状態の性質が理解できる

# 全自由エネルギーによるコードの信頼性確認

- 開発したプログラムは任意の多電子原子・分子に対して適用可能  
今回は豊富なデータをもつフッ素原子・分子に対し全エネルギー値を比較)

## ■ フッ素原子

参考論文 E. Clementi and C. Roetti,  
Atomic Data and Nuclear Data Tables 14, 177-478 (1974)

### Single zeta function

基底	軌道指数		基底	軌道指数	
	論文(T=0K)	本研究(T=300K)		論文(T=0K)	本研究(T=300K)
1s	8.65007	8.650070	2p	2.54997	2.549970
2s	2.56387	2.563870			

全エネルギー (論文)	-98.942113 hartree
全自由エネルギー (本研究)	-98.9421133 hartree

### Double zeta function

基底	軌道指数		基底	軌道指数	
	論文(T=0K)	本研究(T=300K)		論文(T=0K)	本研究(T=300K)
1s	10.42450	10.416850	2p	4.18389	4.165029
1s	7.66585	7.658942	2p	1.85062	1.844167
2s	3.13578	3.135286			
2s	1.94456	1.944096			

全エネルギー (論文)	-99.401309 hartree
全自由エネルギー (本研究)	-99.4019946 hartree

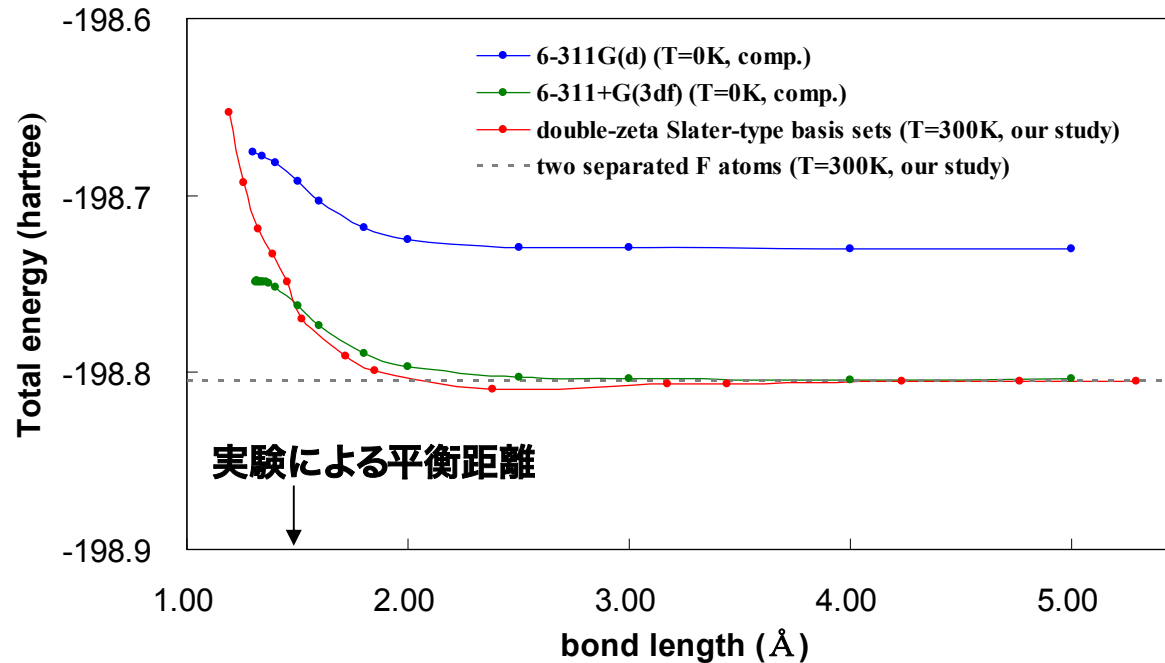
**全自由エネルギー値の比較結果：**  
本研究で得られた値はこれまでの値より低い 実験により近い)  
→ 変分による最小値を広い関数空間で探索を行ったため

⇒ 変分計算手法の有効性が示せた

# 結合解離ポテンシャルによるコードの信頼性

## ■ フッ素分子

### Hartree-Fock近似でのフッ素分子の結合解離ポテンシャル面



比較値 : Gordon *et al.*, Theor. Chim. Acta 71, 1 (1987)

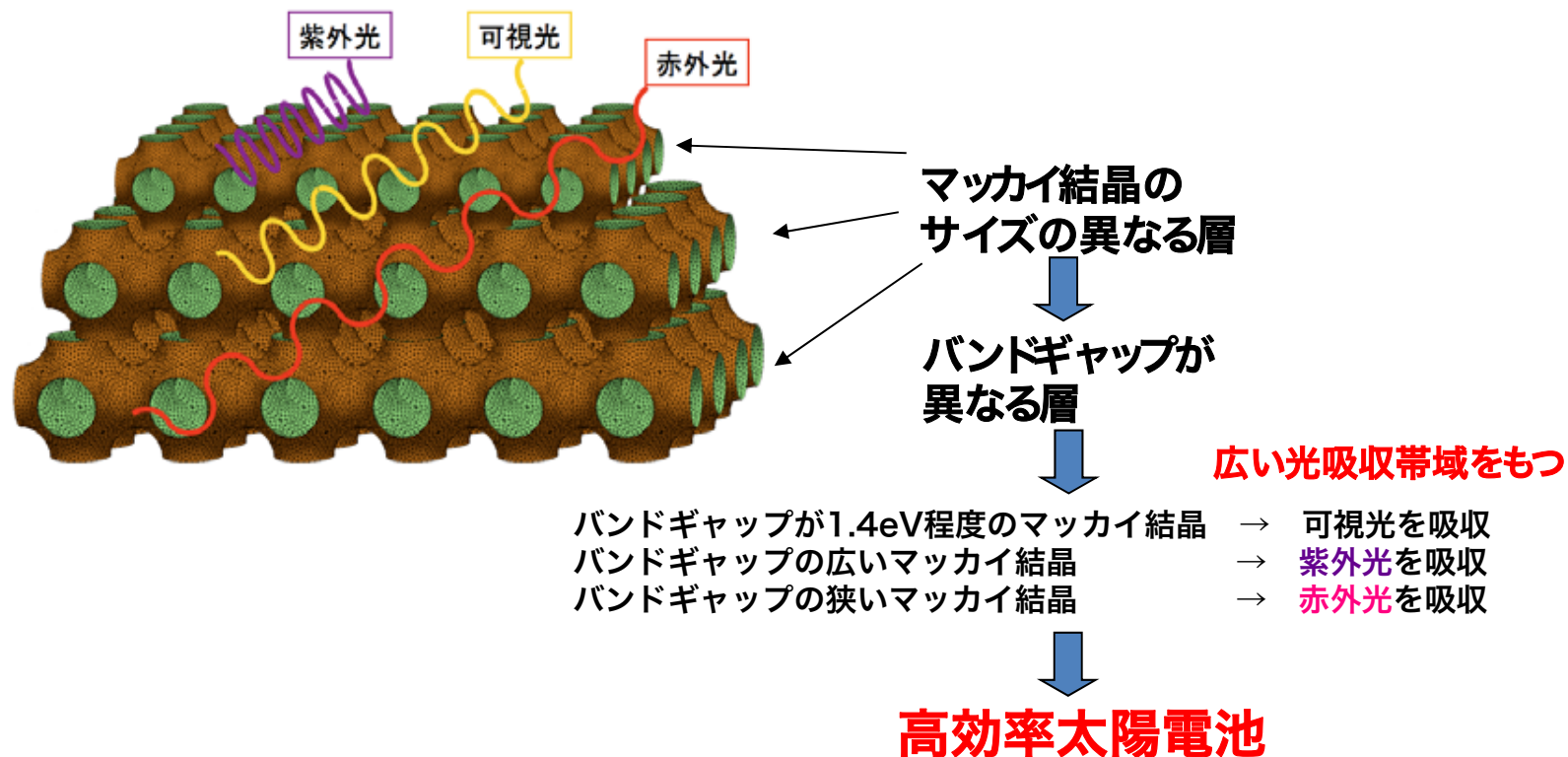
平衡距離よりも離れた場合のフッ素分子のエネルギー計算では、汎用コードで使われるGauss型よりも本研究のSlater型の基底関数の方が有利

## ■ 今後の展開

現在、Hartree-Fock近似による平均場近似だが、電荷揺らぎを考慮した電子相関を取り入れる)プログラムを開発する  
→応用 強相関室温超伝導、GW近似を狙う

# [2]. マッカイ結晶の太陽電池応用 ---圧力依存性について---

マッカイ結晶からなる多接合型高効率太陽電池を提案



異なるバンドギャップの発生起源：

→異なるサイズにする (昨年度)

→圧力をかけ、格子を歪ませる？ (本年度)



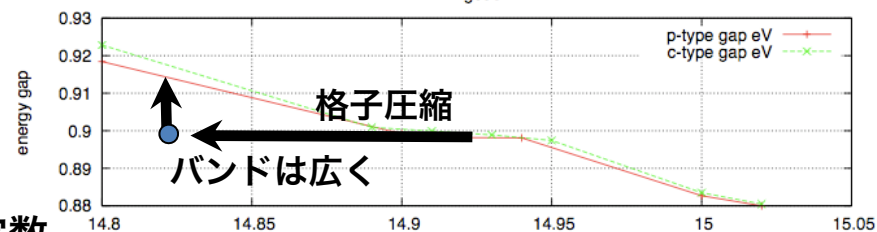
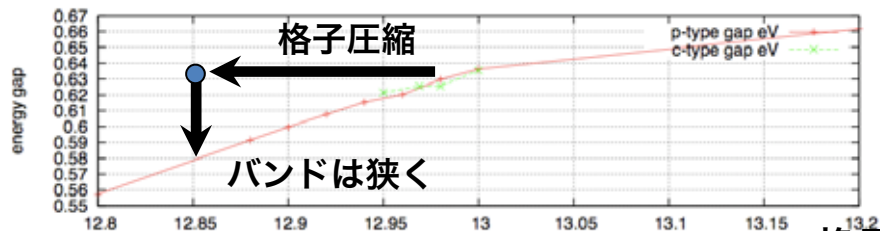
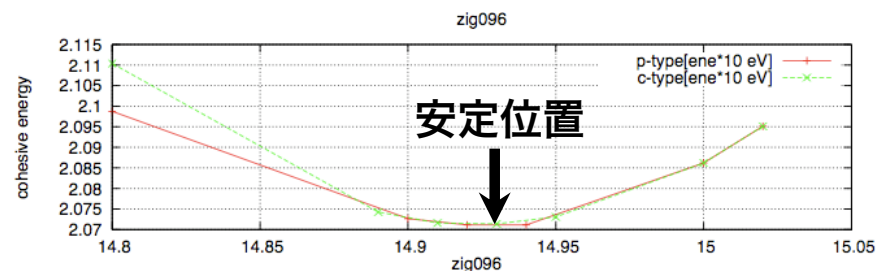
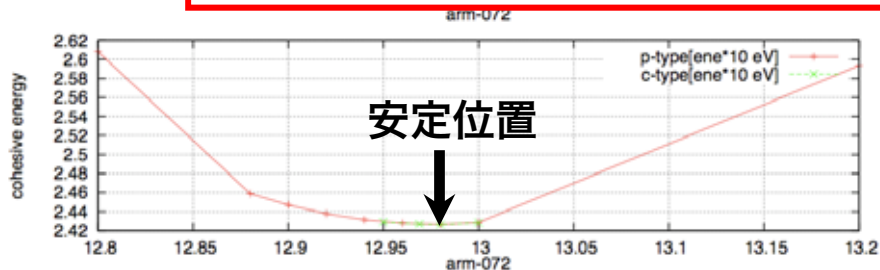
# マッカイ結晶のバンドギャップ

## ---圧力依存性---

歪みエネルギー

バンド幅

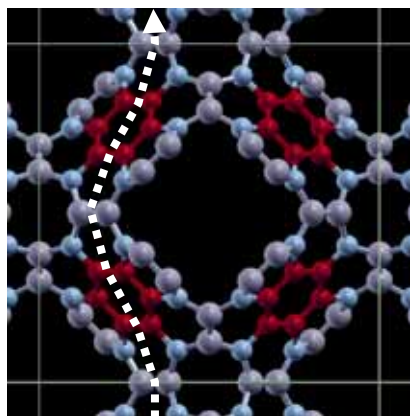
一般論：格子を圧縮→互いの原子軌道が重なる→金属的→バンド幅が狭くなる



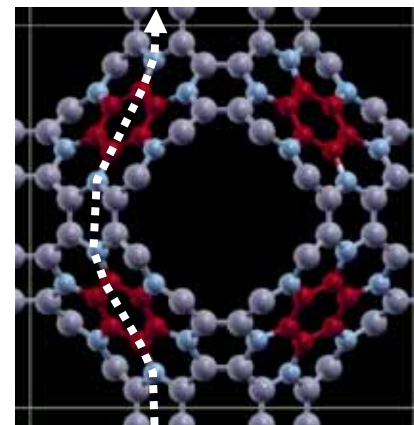
アームチェア型 7 2

格子定数

ジグザグ型 9 6

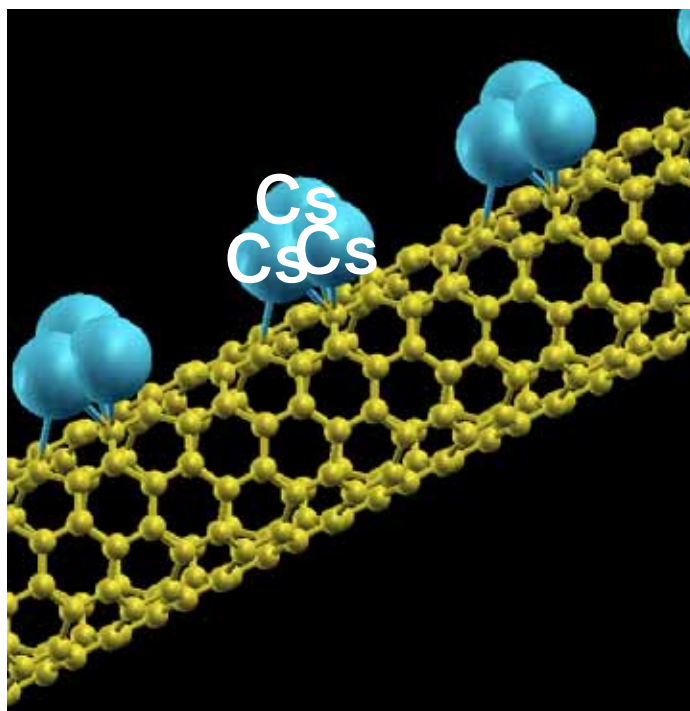


面白い現象：  
特定のマッカイ結晶で格子  
圧縮でバンド幅が広がる



応用：バンドギャップ制御が可能であり、太陽電池として吸収帯域が広がる。

### [3]. CNTを利用した放射能元素回収法シミュレーション ---結合エネルギーと電荷移動の視点から---

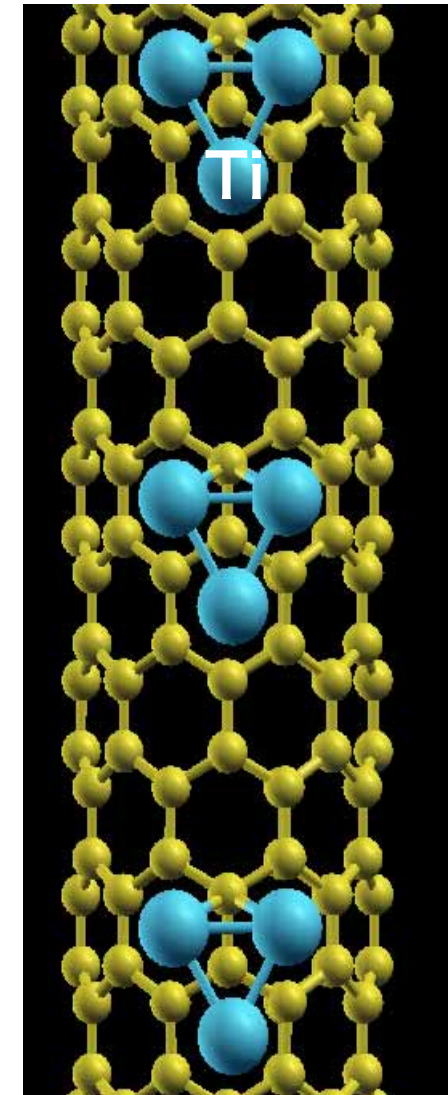
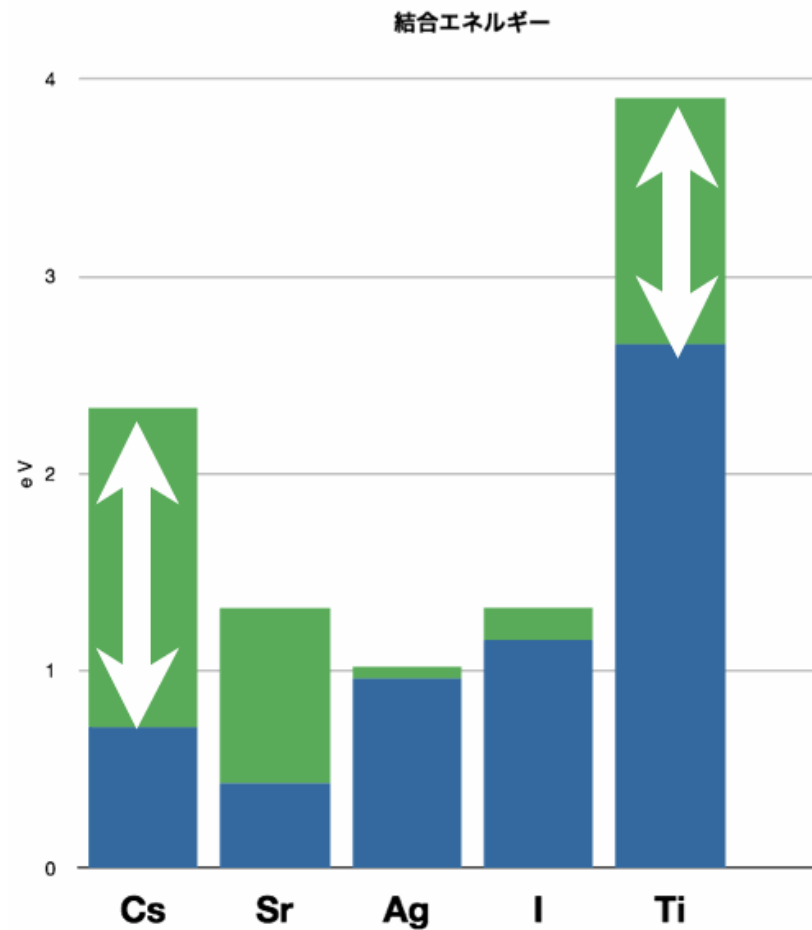
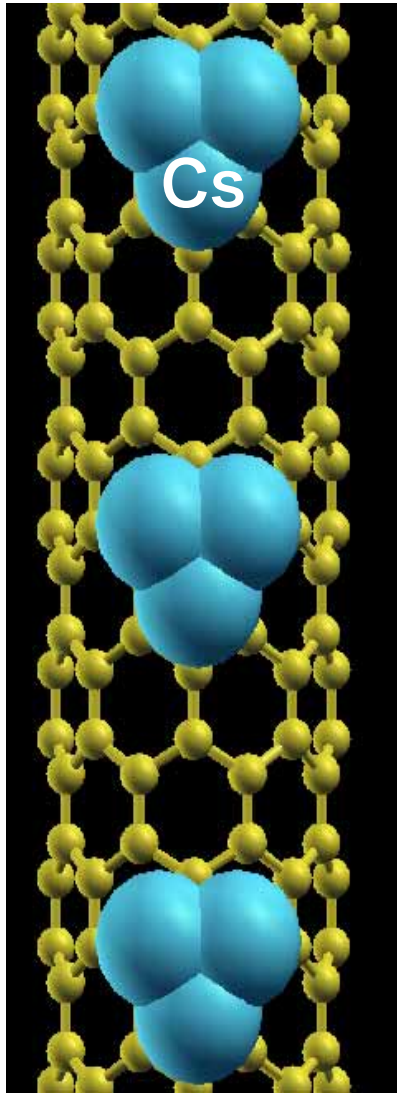


**目的：**  
大気中、地層に含まれる  
放射性元素の高効率回収材

**材料の条件：**  
\*高効率の新素材  
\*安価、豊富である  
\*安全な素材

→ CNTによる回収可能性を調査

[孤立3原子→クラスター3原子]、[3原子クラスター→CNTへ吸着]  
におけるチタン、セシウム元素の結合エネルギー計算

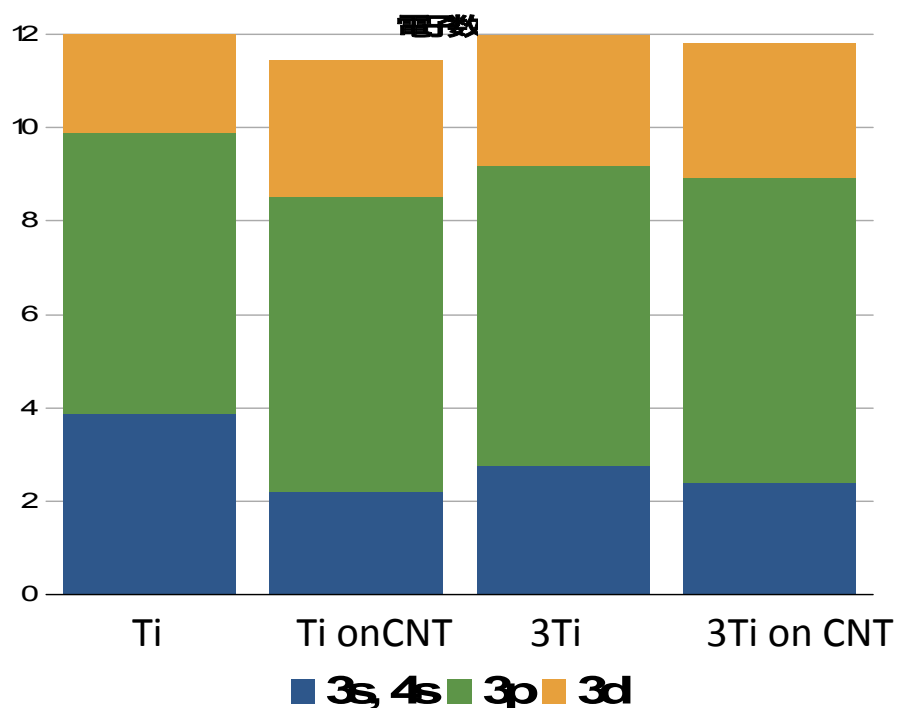


結果：CNTはCs,Srを吸着しやすい

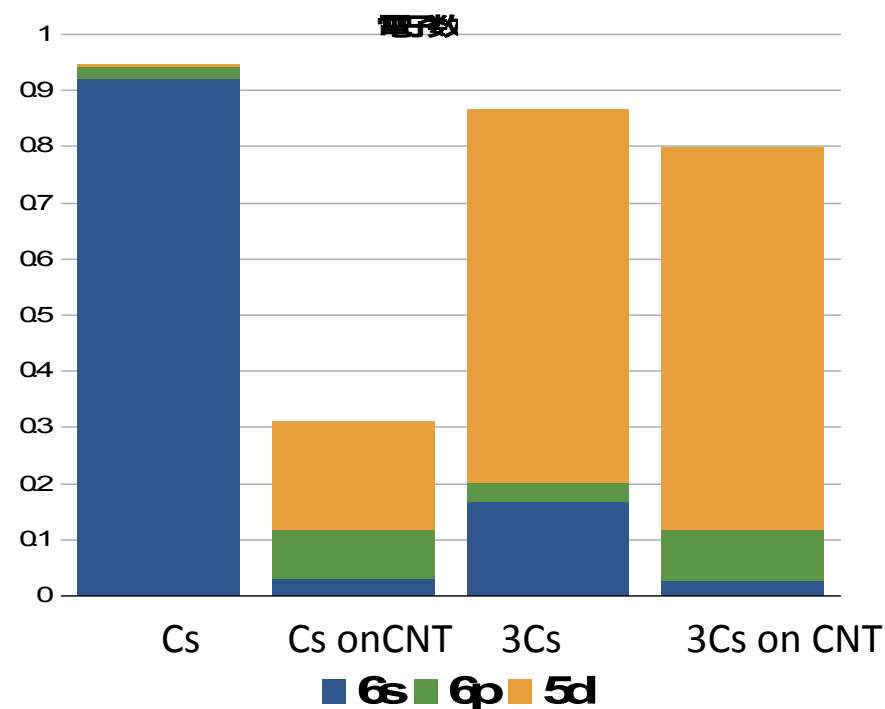
CNTはTiを吸着しやすい  
(#19年度の成果)

# 結合による1原子当たりの軌道電子数の変化

## Ti ( $3s^2, 3p^6, 3d^2, 4s^2$ )



## Cs ( $6s^1$ )



吸着の理由：

Cs原子はS軌道から空の5d軌道に電子を移動させ、CNTとの吸着に利用している

今後：

実際に除染として使える実用素材の形を提案

**[4]. QNTをナノサイズの試験管として  
利用した光励起ダイナミクス**

# CNTをナノサイズの試験管として利用した光励起ダイナミクス(狙い: ナノスペースを用いた光化学反応の高効率化)

2010年成果は論文掲載 (Physical Review Letter誌)

CNTに内包されたHCl分子のパルスレーザー照射による分解反応

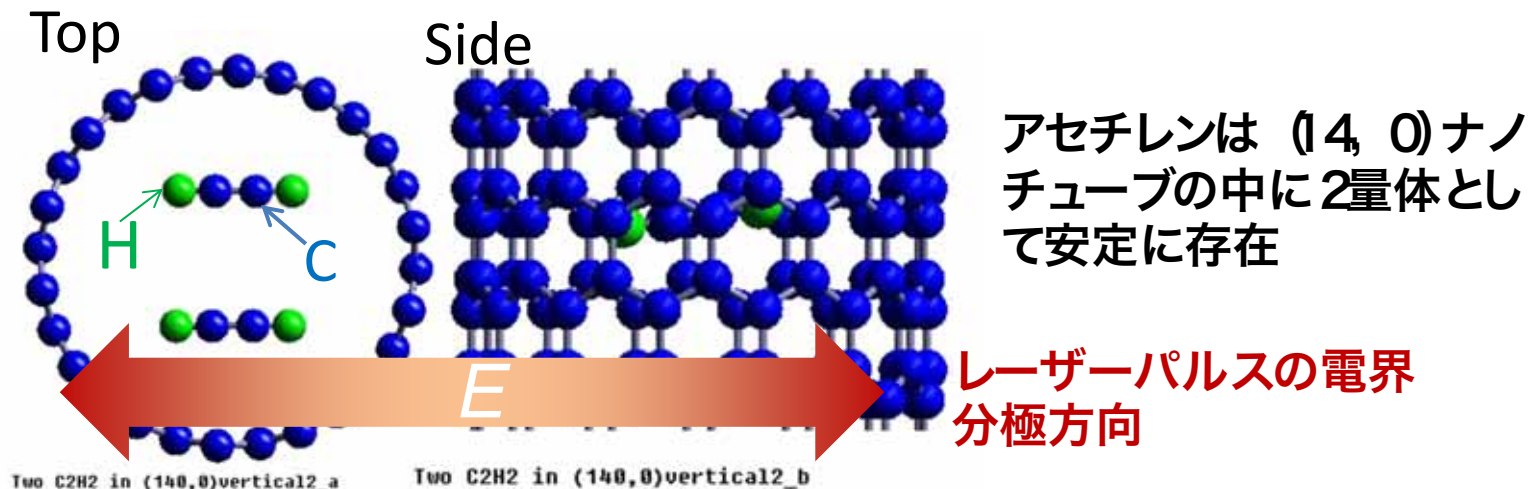
2011年度研究を拡張

1. 水素を含む他の分子での反応(極性のない場合)
2. 複数個の分子がCNT内で安定な場合の影響
3. CNTの有無による光電場の変調の影響

選んだ研究対象:

アセチレン分子  $C_2H_2$ :

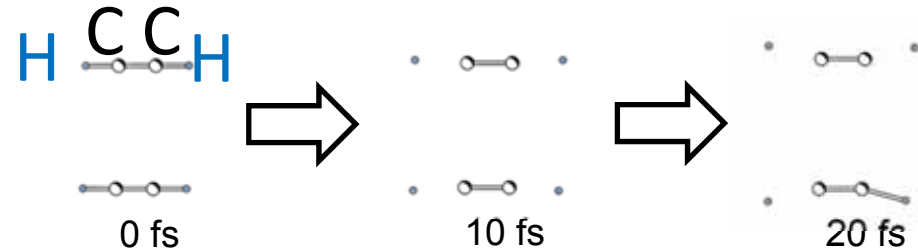
燃料、CVD原料ガス、化学反応(ポリマー化など)の前駆体となる重要な分子



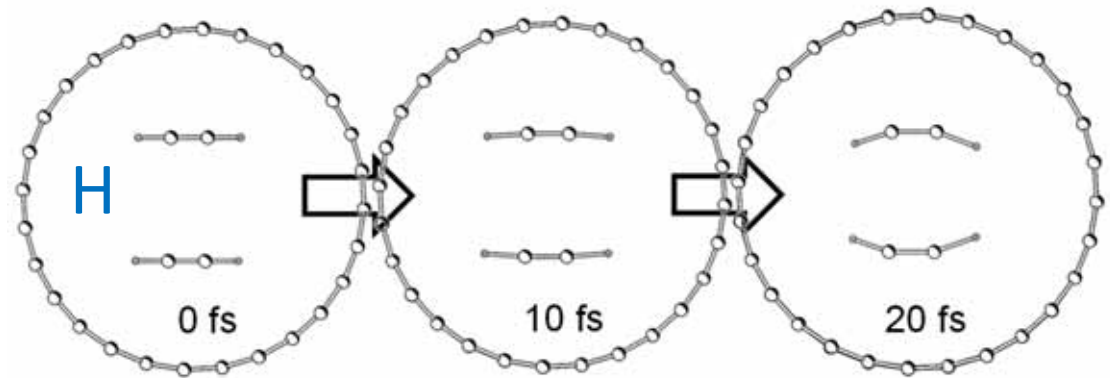


# ナノチューブの中と外でのアセチレン分子ダイマーのパルス印加後のダイナミクスの比較

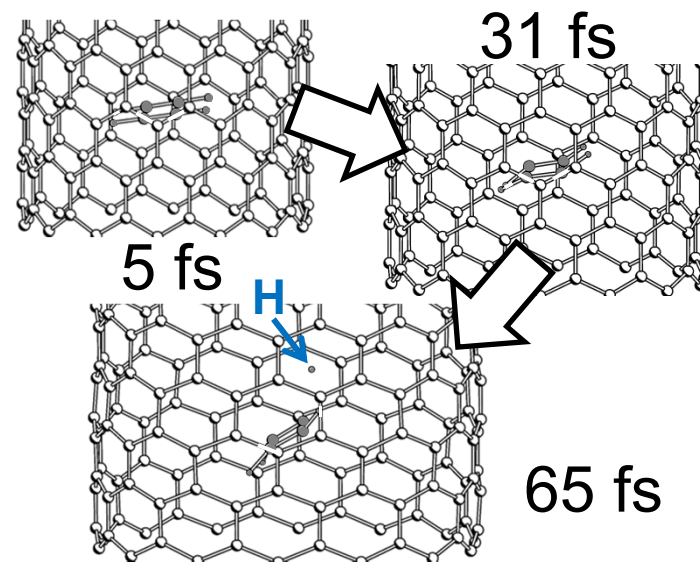
1. アセチレンダイマーが孤立している場合(ダイナミクスに分子間干渉がある。)



2. アセチレンダイマーがCNTに内包された場合(CNTによる光電場変調のせいで、水素原子の運動方向が孤立ダイマーの場合の反対方向に)



3. アセチレンダイマーがCNTに内包された場合の長時間シミュレーションの結果。アセチレンは灰色にハッチ)CNTの大きな伸縮運動に伴って、2個のアセチレン分子の協調的な回転運動が始まっている。協調的運動は重合などの反応に有利。



**今後の発展：**  
CNTが収縮に転じる時間におけるアセチレン分子同士の融合の有無の検証。別種分子を内包した場合のダイナミクス

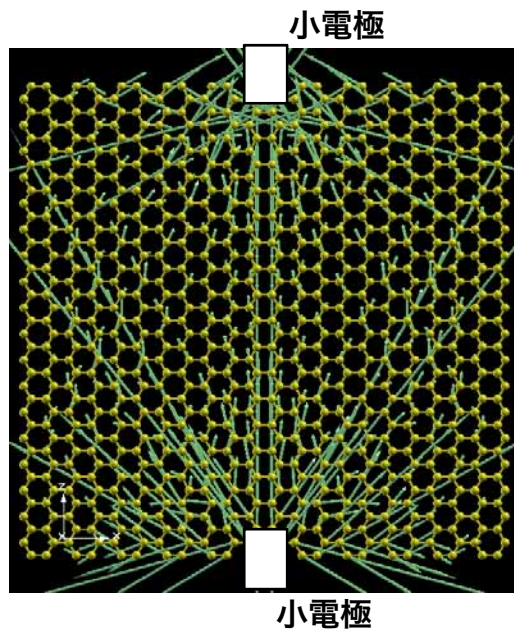
# [5]. グラフェン電子伝導シミュレーション

## --- 次世代電子回路に向けて---

昨年度：

項目：「**グラフェン**」の電子伝導。  
ただし、**端の影響を無視**できるように、**小電極**を設定とした

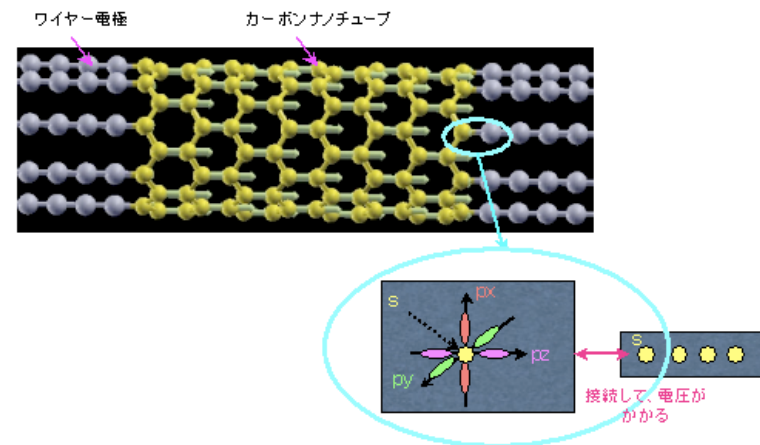
成果：電子は電極を直線的に流れ、さらに、回り込んでも流れた



昨年度：

項目：「**CNT**」の電子伝導。  
電極はCNTの**特定の原子軌道に接続**させた

成果： $\pi$ 軌道接続のみが高い伝導率をもつ



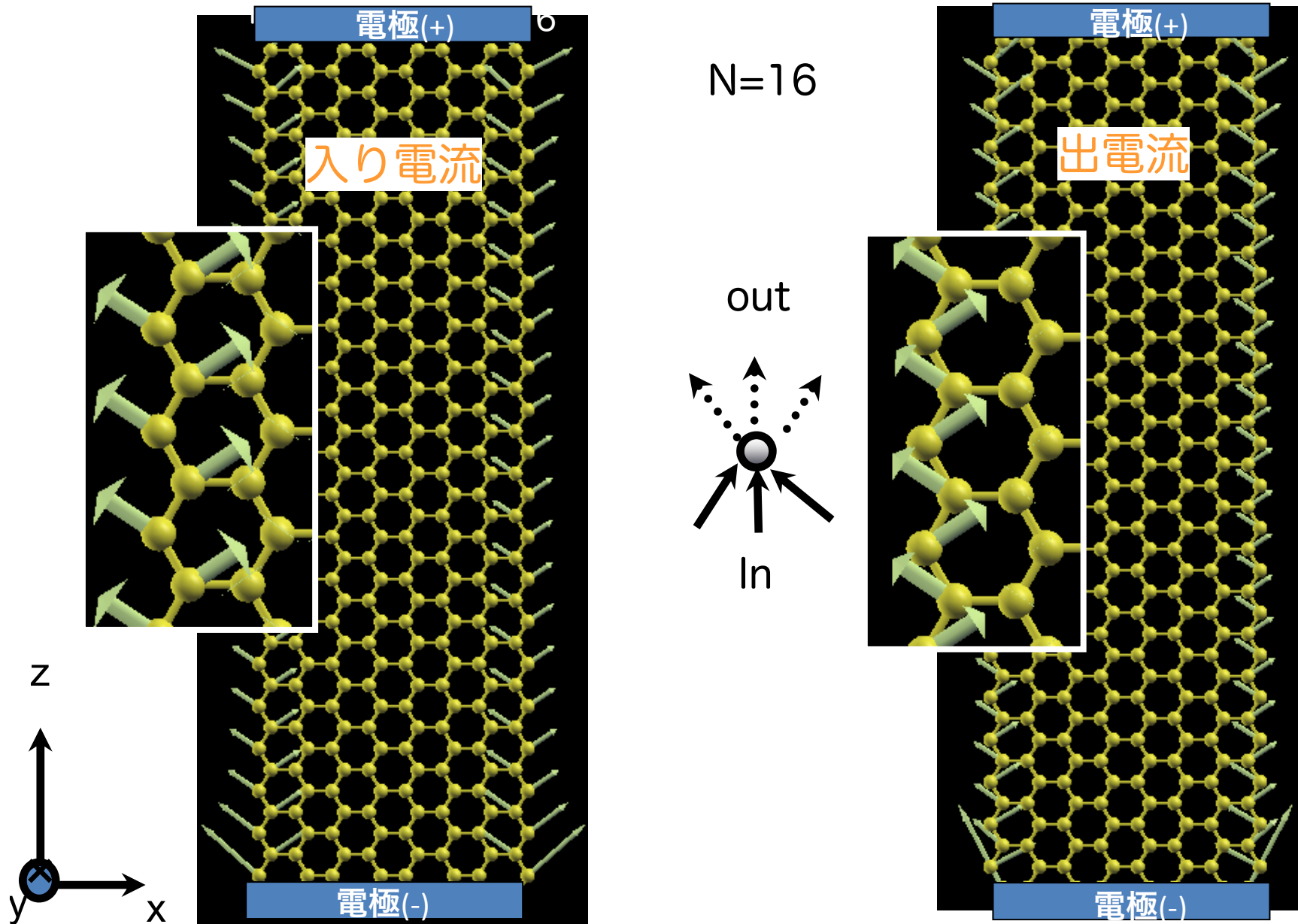
今年度：

項目：「**グラフェン**」の**全両端に電極**を配置し、特定の原子軌道に電極を接続させて、良好な伝導率となる条件を探る。



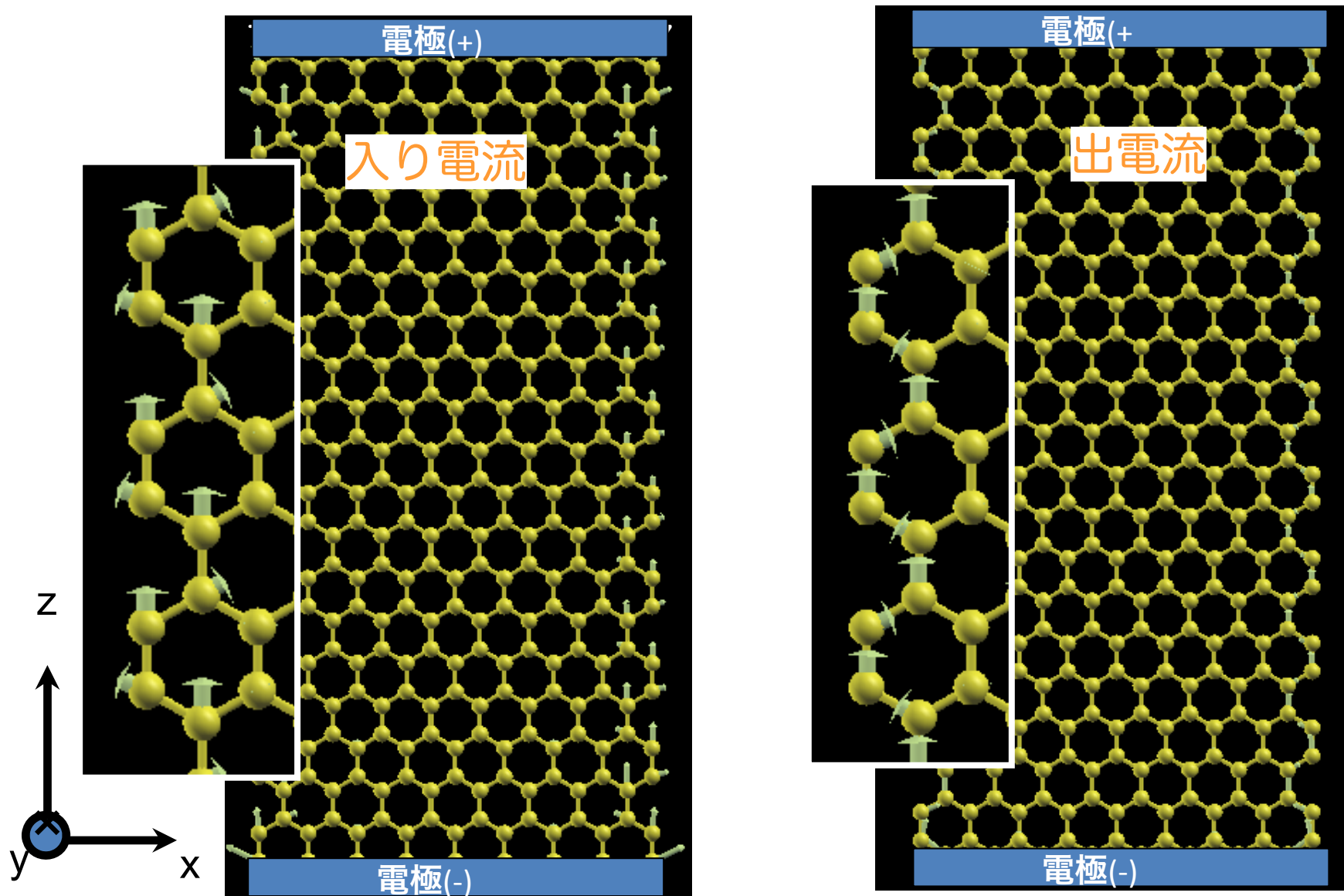
# ジグザグ端グラフェンの電子の流れ方

▲  $L_x = 15.7 \text{ \AA}$  ▲  $L_z = 49.5 \text{ \AA}$  ▲ 328 atoms



# アームチェア端グラフェンの電子の流れ方

▲  $L_x = 19.8 \text{ \AA}$  ▲  $L_z = 41.5 \text{ \AA}$  ▲ 340 原子

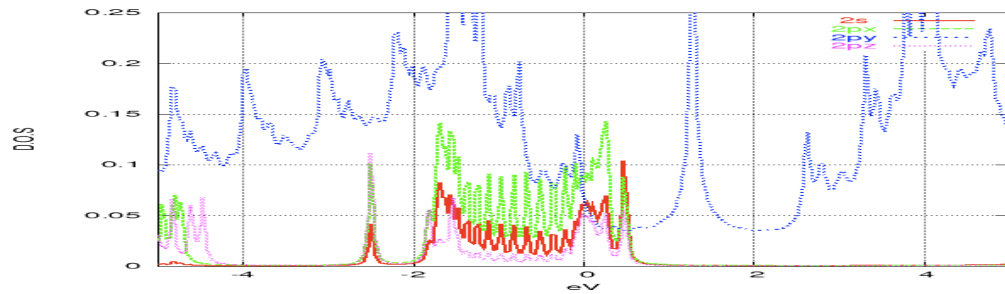
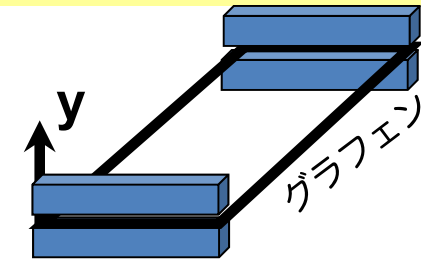


グラフェンの端に電流は集中する。グラフェン幅が狭くても電子伝導は良好。

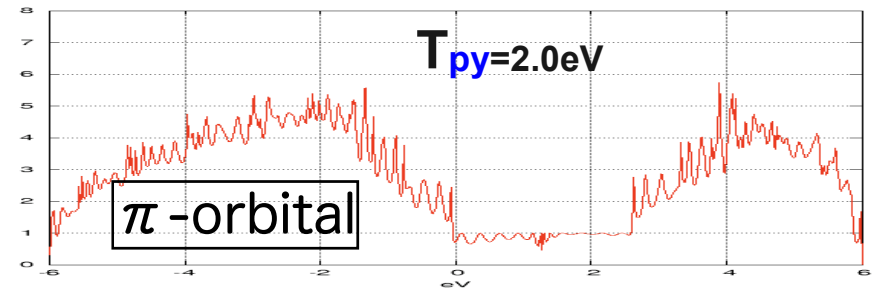
# グラフェン電子伝導

---電子状態密度と伝導率の関係---

ジグザグ端型

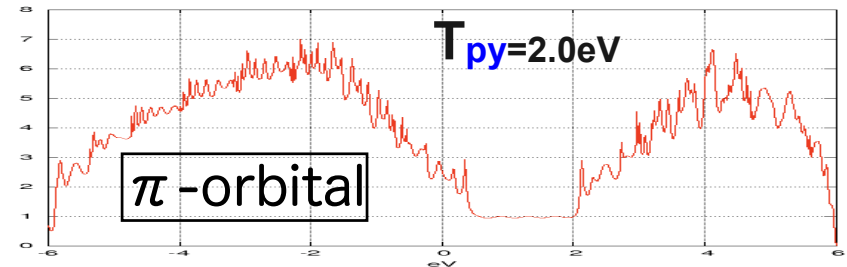
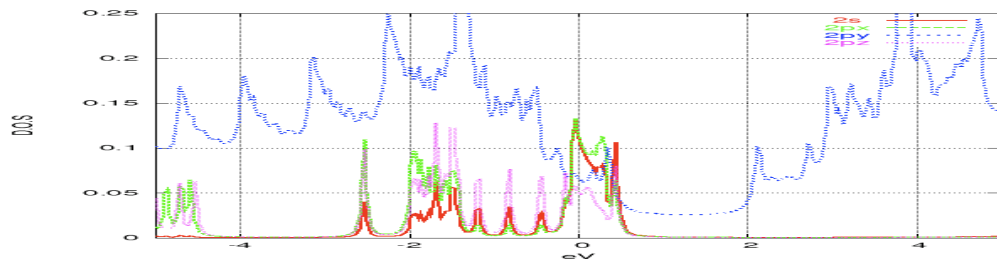


電子状態密度



伝導率

アームチェア端型



結論：グラフェンに垂直な原子軌道へ電極を接続した場合のみ電子伝導は良好  
→ グラフェン面を挟み込む様な電極配置が伝導には有効（次世代回路設計に利用化）

# まとめ

★応用、○本年度成果、◇次年度 (利用最大ノード数)

## モデル/高速化

### ★計算の高速化、高精度化

有限温度LCAG手法を基にしたコード開発

- フッ素分子によるコードの精度評価
- ◇ダイヤモンド超伝導のフォノン効果、G近似 (電子相関)

## デバイス応用

### ★電子回路への応用

グラフェン電子伝導

- 電極の接続による電子伝導特性への影響を把握 (π軌道の優位性)。電子の流れを微視的に把握。(96ノード)
- ◇グラフェン上の複雑経路での伝導特性

## 物質創製応用

### ★新奇材料創製

マッカイ結晶の高効率太陽電池応用

- バンドギャップの圧力依存性 (多接合型太陽電池応用) (10ノード)

### ★CNT特性応用

放射能元素回収

- セシウム、ストロンチウムクラスターのCNT吸着 (放射能除染)
- ◇吸着の高効率化

CNT (ナノサイズ試験管) 内分子の光励起ダイナミクス

- アセチレン分子分子ダイマーの反応 (炭素化学反応) (20ノード)
- ◇反応の高効率化

# 成果の公開

## 論文 査読あり)

1.宮本良之、時間依存密度汎関数理論で解き明かす、ナノカーボンと高強度超短パルスレーザー光との相互作用、応用物理 Vol.80 no.7 (2011)

## 論文 査読無し)

2.手島正吾、中村賢、中村壽、ナノ炭素類に対する電子伝導の研究、RIST NEWS  
3.手島正吾、マツカイ結晶を用いた超高効率太陽電池の研究、書籍企画 高効率太陽電池—高効率に向けた各種太陽電池の研究開発最前線—) エヌティーエス

## 学会発表等

4. S.Tejima, Electron transport of nano-carbon materials,  
IMAGINENANO, HPCNN2011 workshop, Apl. 14, 2011, Bilbao, Spain. (Invited talk)  
5. Y.Miyamoto, Massive computation for non-equilibrium phenomena in nanocarbons,  
IMAGINENANO, HPCNN2011 workshop, Apl. 14, 2011, Bilbao, Spain. (Invited talk)  
6.中村賢、有限温度LCAO法の開発、日本物理学会2011年秋季大会、富山大学

# カーボンナノチューブ・シミュレーション研究会 会員

- 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
- 斉藤 晋 東京工業大学大学院
- 斉藤 理一郎 東北大学
- 篠原 久典 名古屋大学大学院
- David Tonanek 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 産業技術総合研究所
- 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