

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

○中村 賢⁽¹⁾, 荒木拓海⁽¹⁾, 手島正吾⁽¹⁾, 宮本良之⁽²⁾,
中村 壽⁽¹⁾, カーボンナノチューブシミュレーション研究会

(1)一般財団法人 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

目次

(1) 目的と研究テーマ

(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, 励起状態を扱うための大規模第一原理計算法の開発
(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] CNTを利用したCs吸着シミュレーション (CNTへの吸着特性)

[3] ナノ試験管としてのCNTの性能評価 (パルスレーザによるCNTへのダメージ)

– デバイス応用シミュレーション

[4] Heイオン顕微鏡における撮像原理の解明
(Heイオン顕微鏡で見える像の予測)

(3) 本年度の成果

(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, 新らしい機能, 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	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="border: 1px solid green; padding: 2px;">タイトバインディング</div> <div style="border: 1px solid green; padding: 2px;">高速化GSW法</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid green; padding: 2px;">時間依存DFT</div> <div style="border: 1px solid green; padding: 2px;">第一原理モデル高性能化</div> </div>	<div style="border: 1px solid green; padding: 2px; text-align: center;">有限温度LCAO法</div>	
物質創成 応用	<div style="border: 1px solid red; padding: 5px;"> <p>(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</p> <p>(応用特性) 6. スーパージャングルジム, 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</p> </div>		<div style="border: 1px solid red; padding: 2px; text-align: center;">有限温度LCAO法</div>
デバイス 応用	<div style="border: 1px solid purple; padding: 5px;"> <p>14. ピーポット安定性, 15. CNT汚染酸素抽出法, 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</p> </div>	<div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; text-align: center; margin-bottom: 5px;">元素吸着法</div> <div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; text-align: center; margin-bottom: 5px;">CNT試験管</div> <div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; text-align: center;">Heイオン顕微鏡</div>	<div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; text-align: center; margin-bottom: 5px;">元素吸着法</div> <div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; text-align: center; margin-bottom: 5px;">CNT光励起反応特性</div> <div style="border: 1px solid purple; padding: 2px; text-align: center;">ナノ炭素類伝導特性</div>

有限温度，励起状態を扱うための
大規模第一原理計算法の開発
(応用：室温超伝導，次世代太陽電池)

本研究で開発する手法の特徴

従来: 第一原理密度汎関数手法

長所: 扱いやすく, 計算量(粒子数の3乗で増加)が抑えられている

短所: 絶対零度基底状態における計算手法のため,
室温超伝導, 光励起を扱う太陽電池への適応は限界あり

本研究: 有限温度変分自由エネルギーによる分子軌道法

長所: 有限温度の励起状態の現象(室温超伝導等)を扱うことが可能

短所: 計算量が膨大(粒子数の4乗で増加)

克服すべき課題:

- (1) 短いベクトル長(分子軌道数)に対するコード最適化
- (2) $O(N^4)$ の計算量を克服するための大規模並列手法
- (3) 「HF近似+電子相関」の理論構築

本手法により, これまで近似でしか予想できなかった強相関電子系の物性が高精度で扱える!

有限温度Hartree-Fock法の最適化

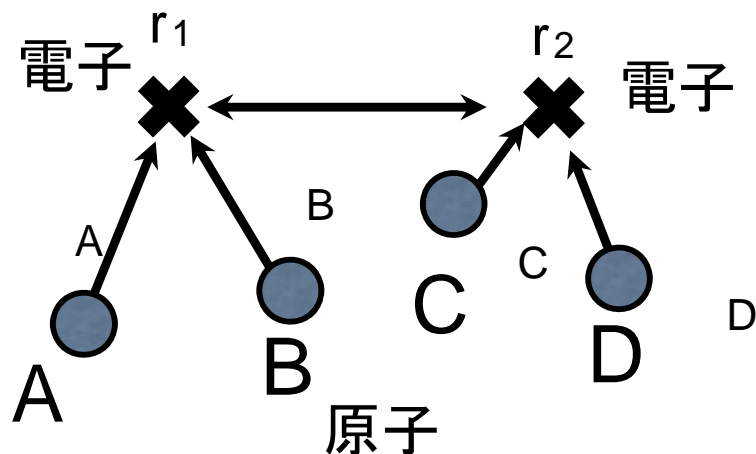
演算の主要部分(2電子反発積分)の最適化

計算時間全体の9割以上を占める！

◆ 2電子反発積分項

空間6重積分

$$U_{ABCD} = \int dr_1 \int dr_2 \frac{\psi_A(r_1)\psi_B(r_1)\psi_C(r_2)\psi_D(r_2)}{|r_1 - r_2|}$$



計算量: 全原子軌道数の4乗で増加

角運動量の6重の和

波数1重積分

$$\sum S^{L_1, L_2, L} \int dk J_{k, L} W_{AB}^{L_1} W_{CD}^{L_2}$$

- (1) 原子組み(A, B, C, D)に対し**並列計算**
- (2) 対称性を考慮して1/8の組のみを計算

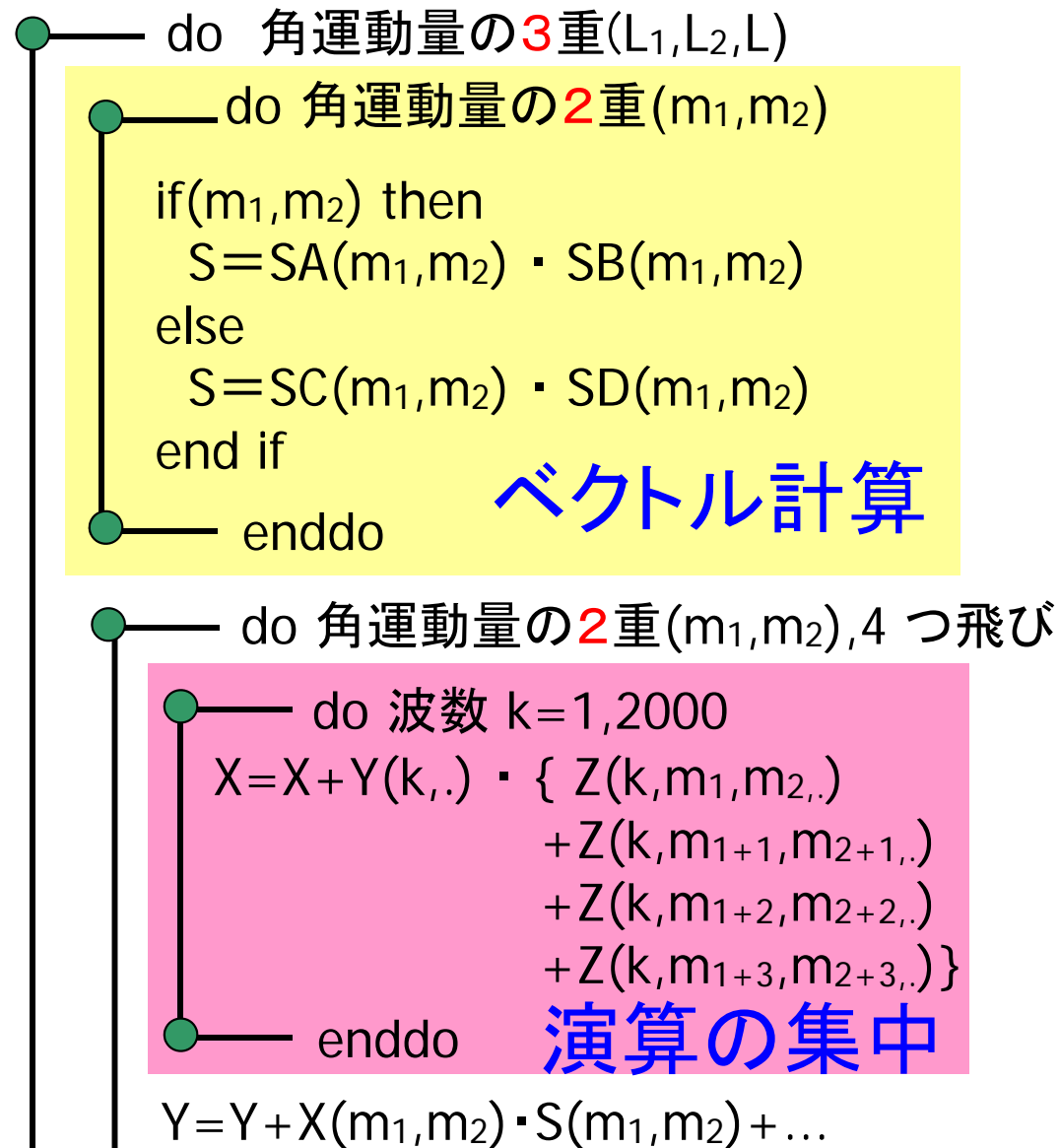
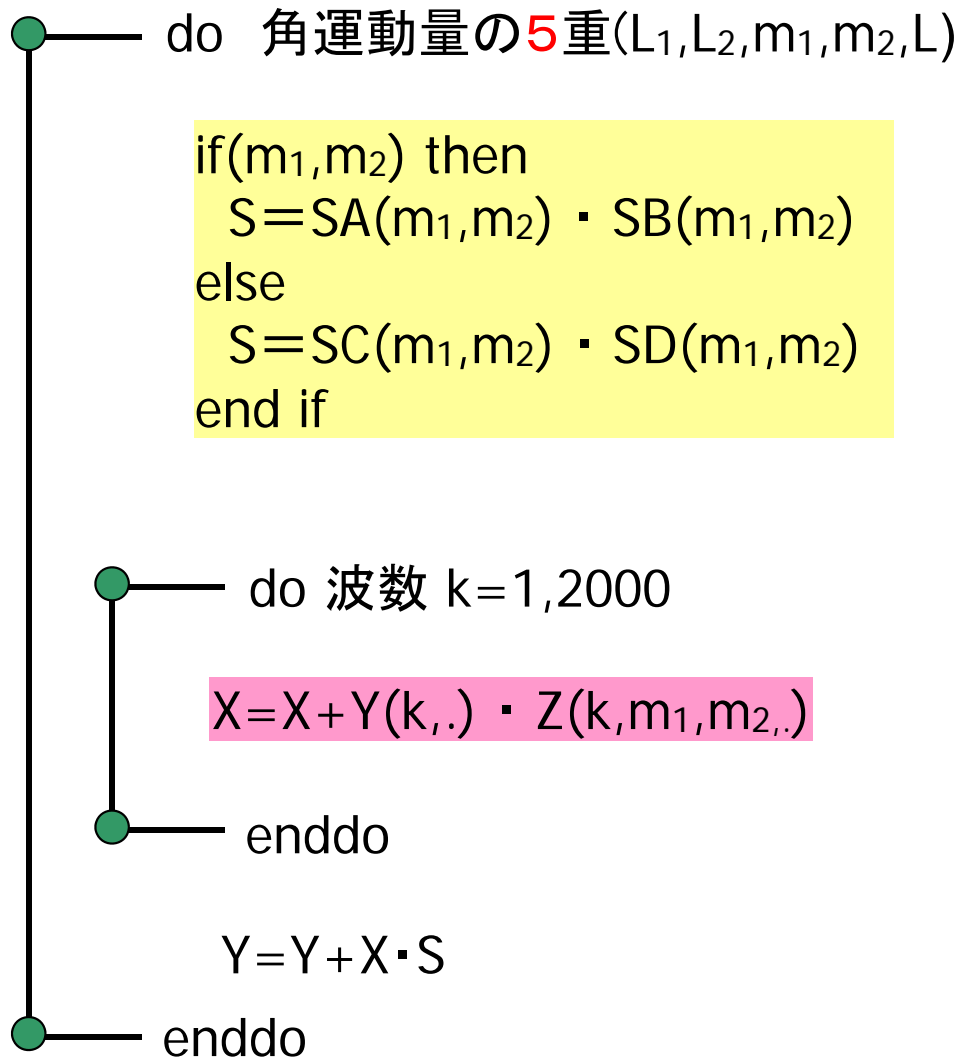
アルゴリズム構築

成果: 積分から和へ移行し,
高精度な計算を可能にした

2電子積分項のベクトル化

最適化前

最適化後



ベクトル計算

演算の集中

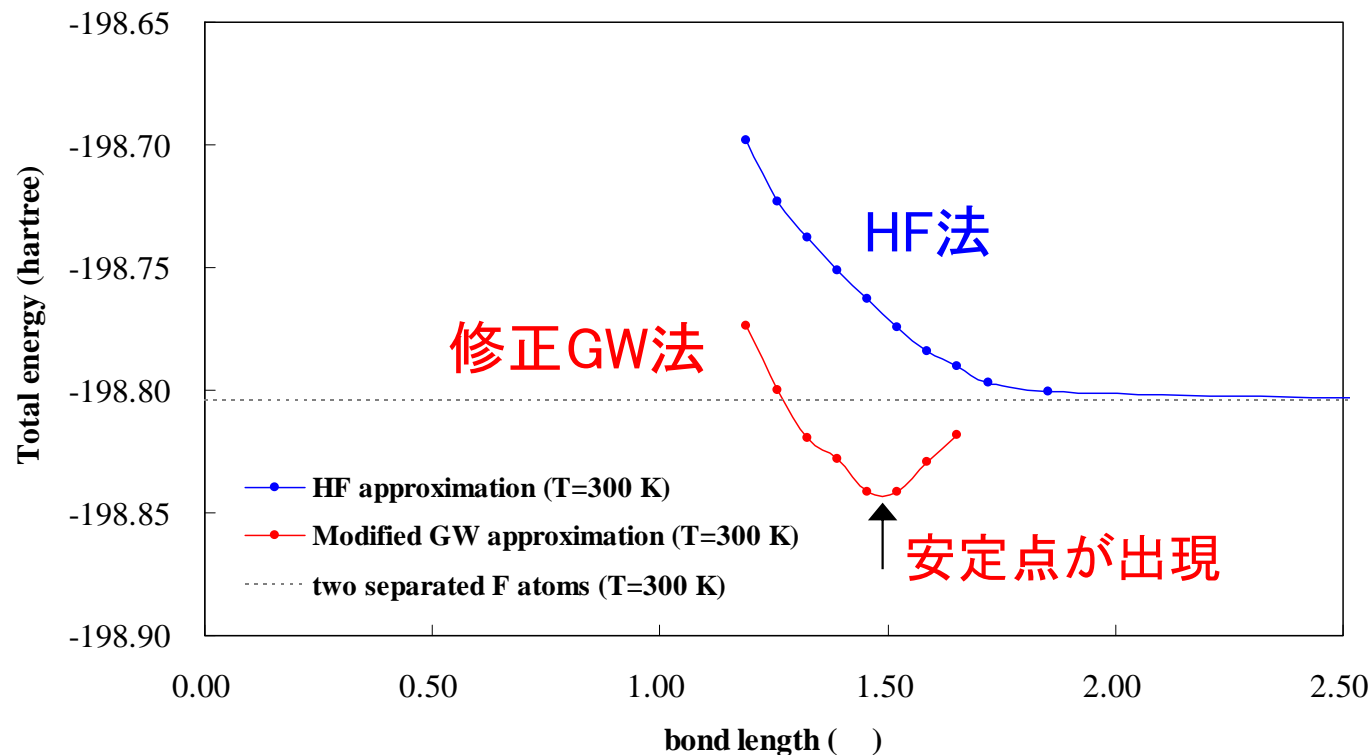
演算性能: 4Gflops→10GFlops、計算時間: 1/3へ減少

ベクトル演算の効果！

有限温度Post Hartree-Fock法の開発

手法:「GW近似」に更に「電子-正孔間引力」を考慮した修正GW近似を定式化し, HF(Hartree-Fock)法を超える有限温度Post HF法を開発

◆ フッ素分子の結合解離ポテンシャル



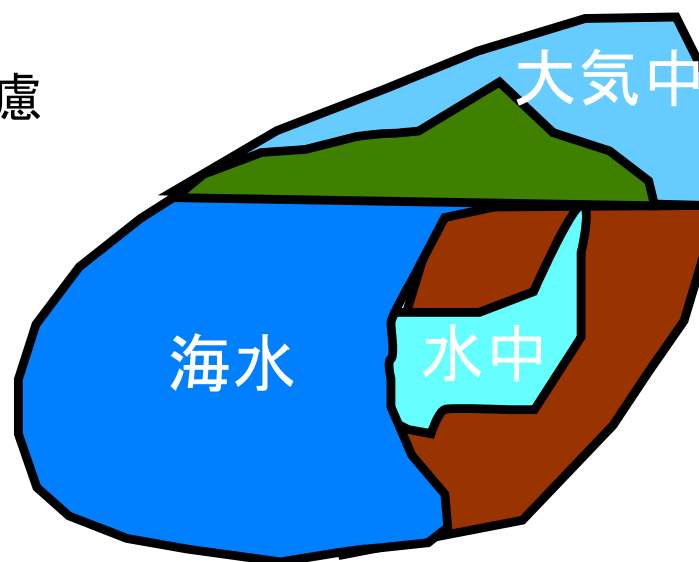
修正GW法により、HF近似では再現できなかったフッ素分子の結合解離ポテンシャルの計算に成功 → 結晶系の応用に取り組む(大規模化)

CNTを利用したCs吸着シミュレーション

(本年度の目的)

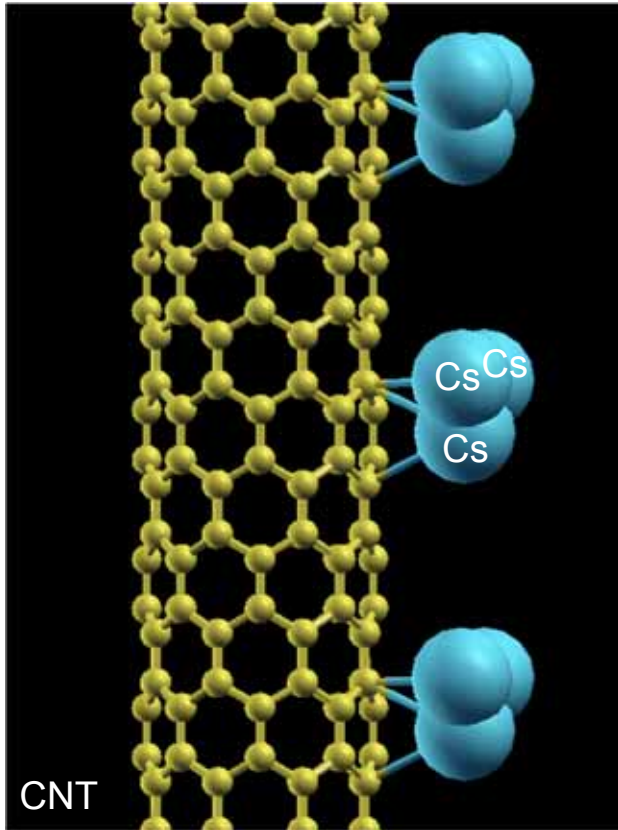
- (1) 多種CNT, グラフェン、フラーレンで吸着力を評価
- (2) 水, 海水, 大気中などの様々な環境下を想定して吸着力を評価

- 水中 → 水を考慮
- 海水中 → 水, Na, Kイオンを考慮
- 大気中 → Cs化合物を考慮



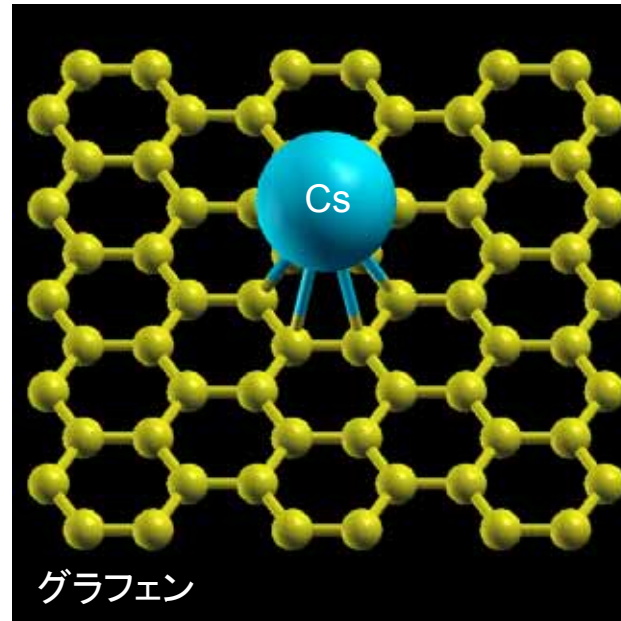
ナノ炭素類

(目的) 効率的にCsを吸着しやすいナノ炭素構造体を探索する

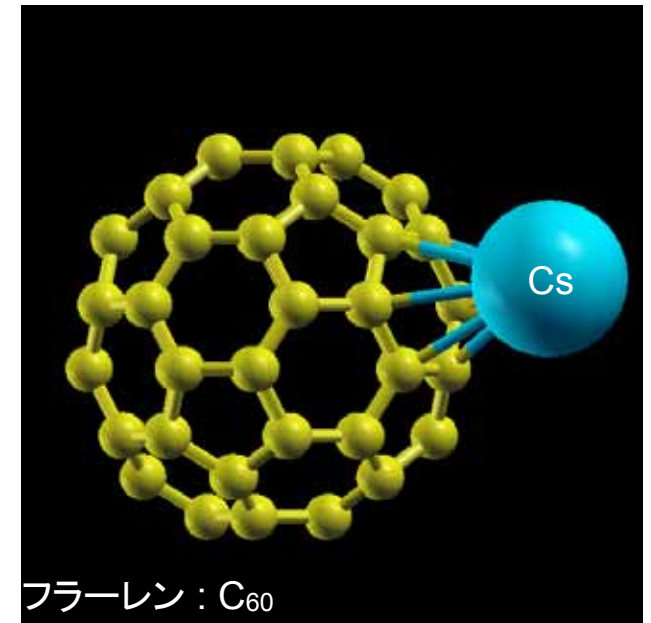


CNTによるCs三原子クラスターの吸着

ナノ炭素類(CNT、グラフェン、フラーレン)に共通な活性 π 電子軌道を利用したCs吸着能力を各々の構造体で比較した



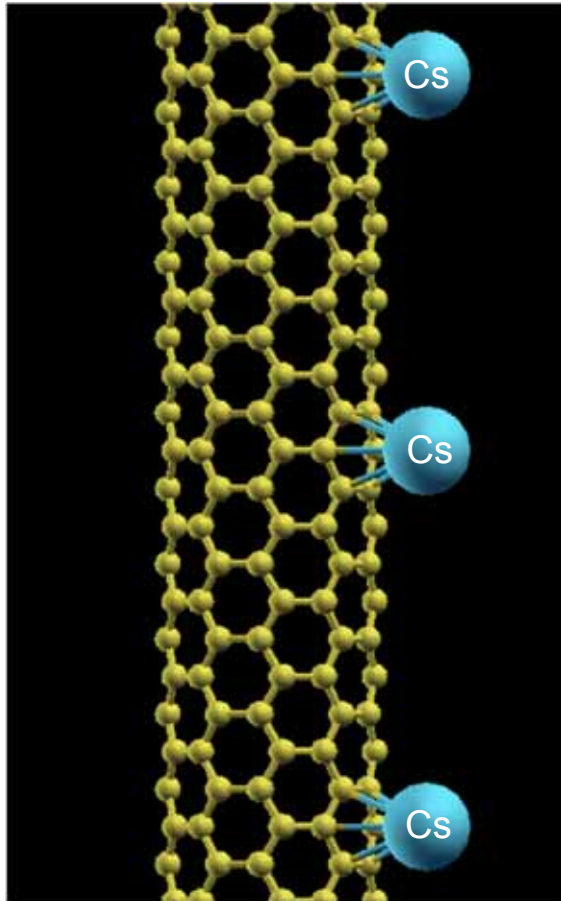
グラフェンによるCs原子吸着



フラーレンによるCs原子吸着

Cs吸着に適したCNT構造

(目的) 網目構造, チューブの径, 2層チューブなどのCNTの特徴がCs吸着に与える影響を明らかにする



水分子の吸着への影響

(目的) 複数の水分子(H₂O)が「Cs-CNT吸着」へ及ぼす影響を明らかにする

・水中でのCsイオン

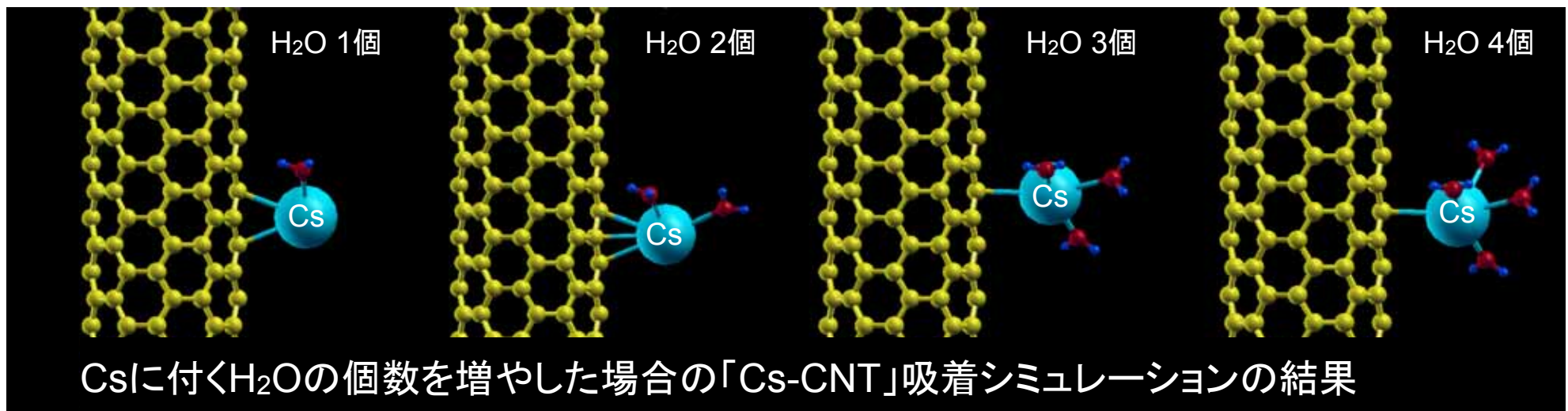
Csイオンは水中で水分子1~6個と結合する(分子動力学による計算:温度300K,時間2psまで)

➡ 平均的にCsイオンは3, 4個のH₂Oと結合している

・水分子(H₂O)の影響

CsにH₂Oを付着させたCsクラスターとして
CNT(5,5)との吸着を計算

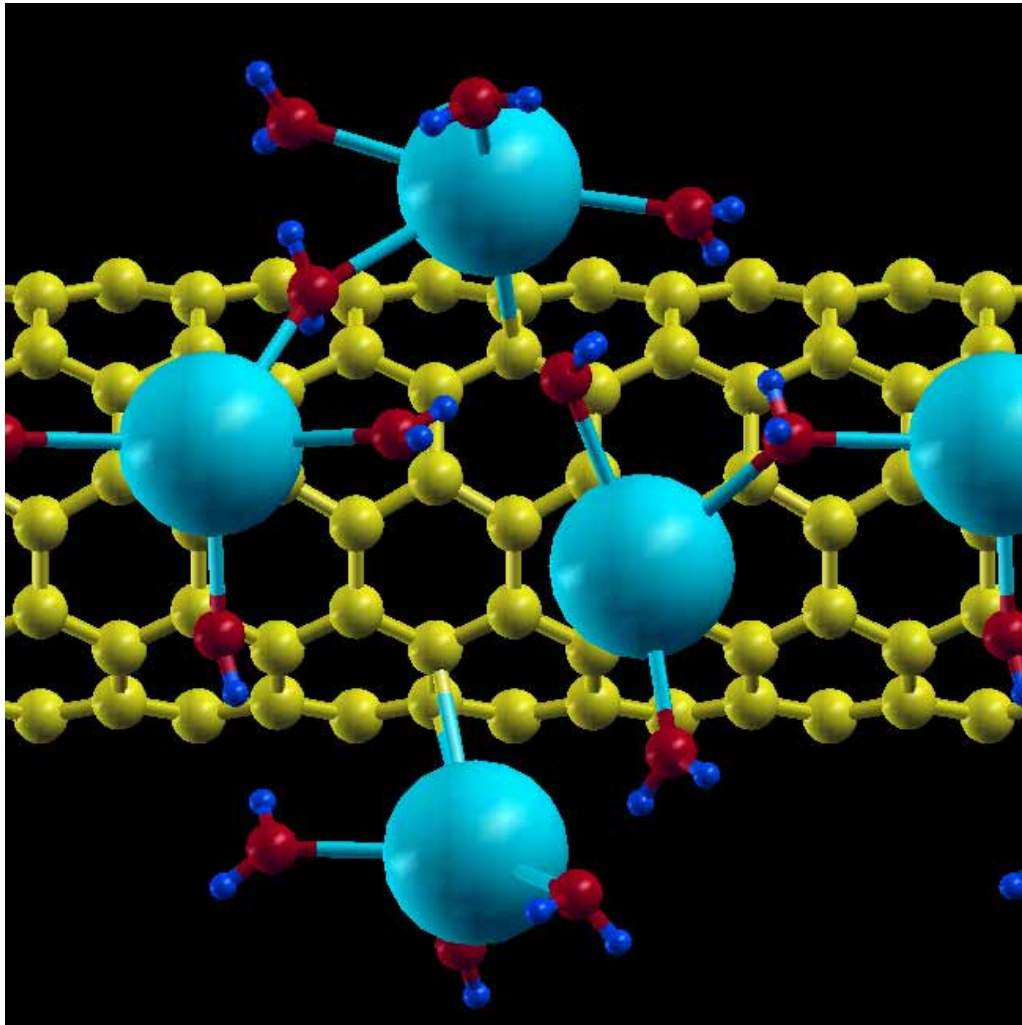
CsクラスターのH₂Oが増えるとCNTとの結合
エネルギーが低下



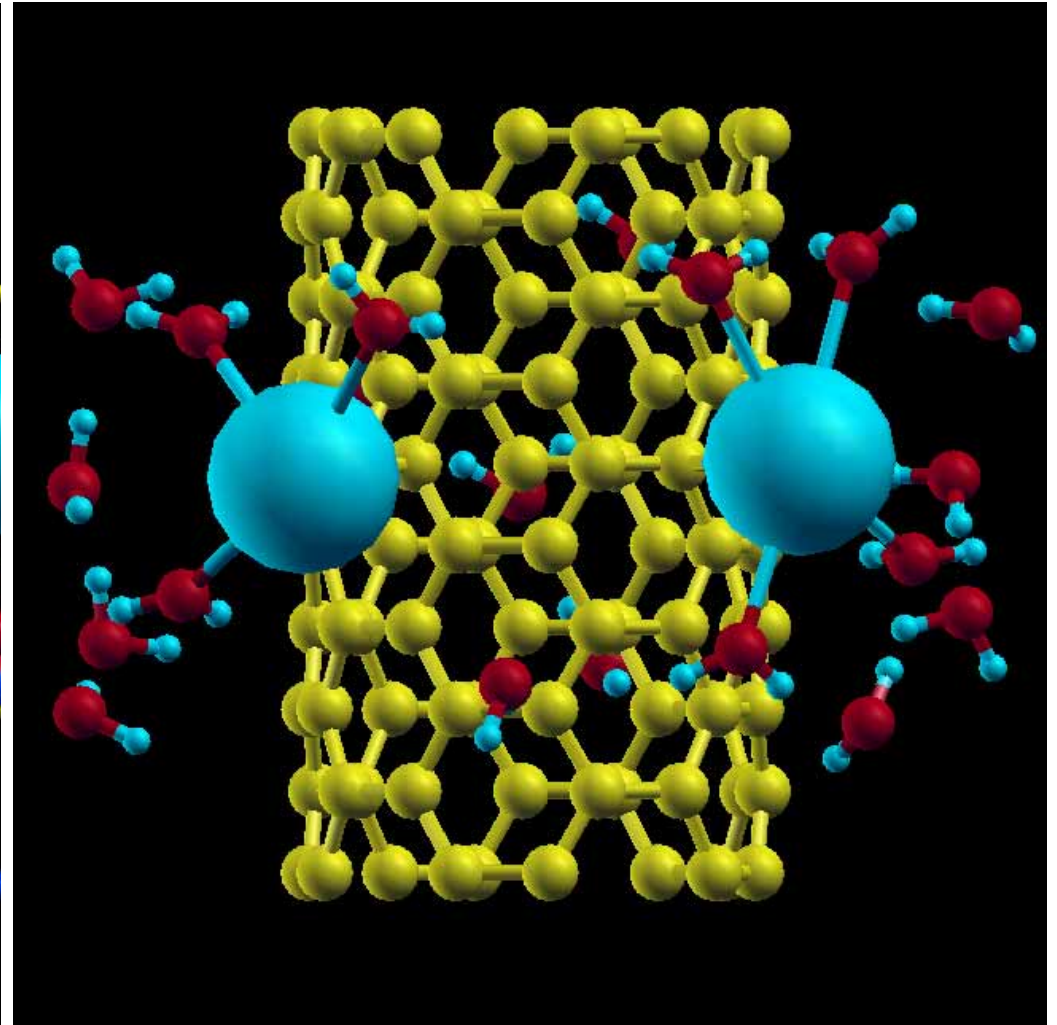
水中でのCs吸着

(目的) 複数の水分子(H_2O)とCsとがある場合でCs吸着を検討

(初期状態) H_2O を3個付けた複数のCsの場合



(初期状態) 2個のCsに複数の H_2O を付けた場合

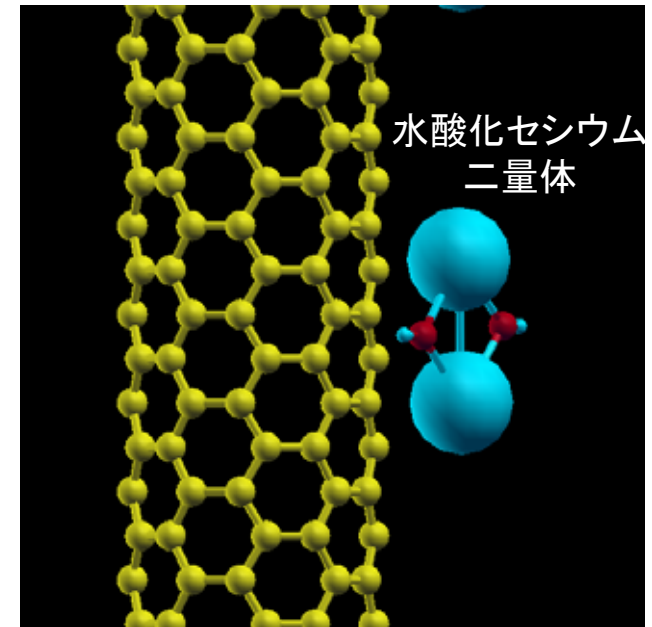


大気中のCs吸着

(目的) 大気中で生成された水酸化セシウム(CsOH)状態でのCNTへの吸着を検討する

セシウムが大気中の水蒸気と反応することで水酸化セシウム(2CsOH)が生成

水酸化セシウム反応式 : $2\text{Cs} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CsOH} + \text{H}_2$



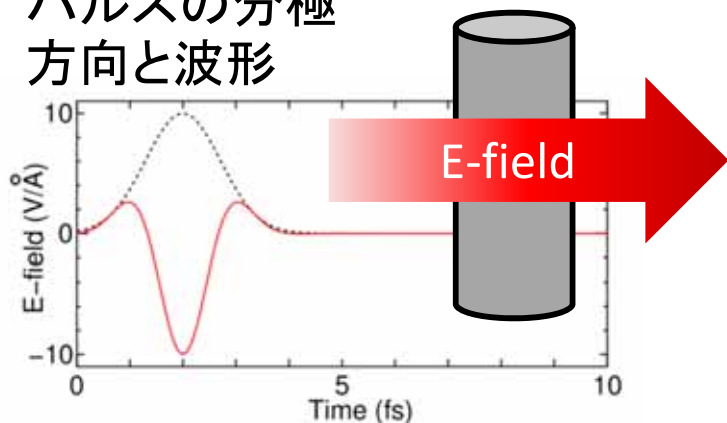
今後:

実際に除染材料として使える実用素材の形(CNTを撚糸したフィルター形状, CNT複合材料等)の提案

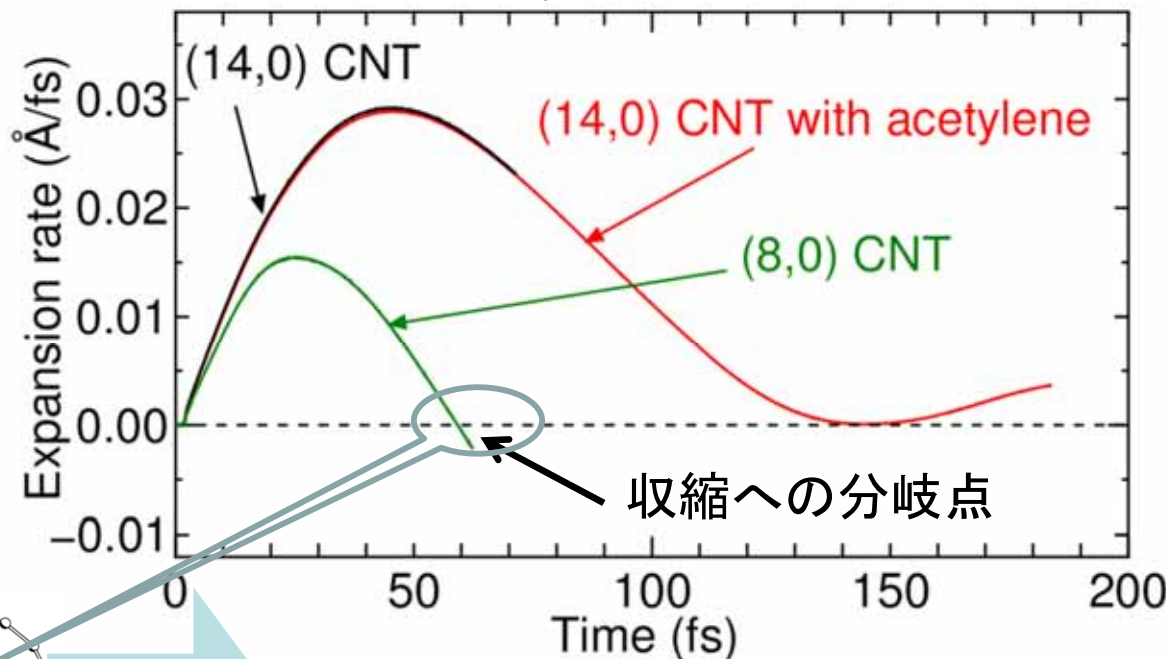
ナノ試験管としてのCNTの性能評価

CNTの光化学試験管としての応用を提案済み(PNAS論文掲載、プレスリリース)、
今回は、応用の限界を見極めるため、CNTのパルスレーザー耐性を調べ、直径
の細いチューブの方が耐性が高いという結果を得た。

今回吟味した
パルスの分極
方向と波形

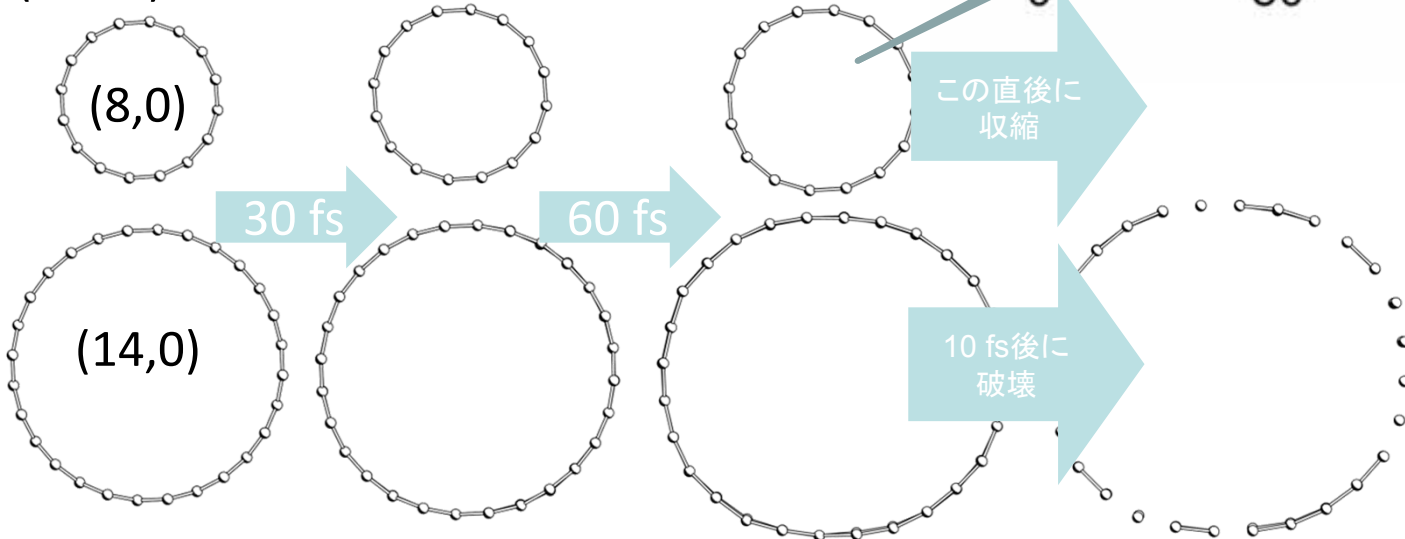


(8,0)CNTと(14, 0)CNTの直径増大率の
パルス印加後の時間変化



直径変化のMD結果

(14, 0)CNTの方が大きな変化を示す



知見:

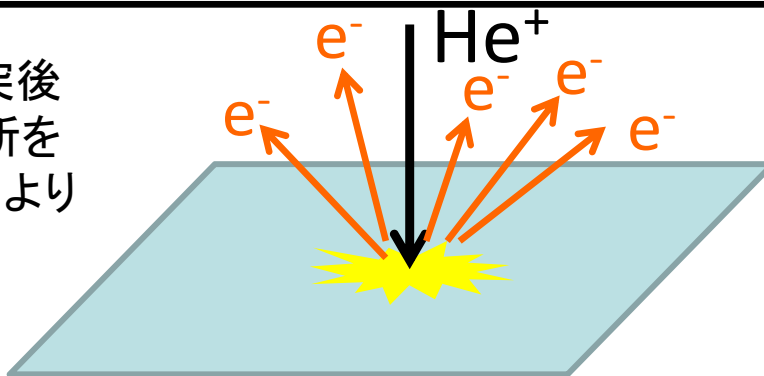
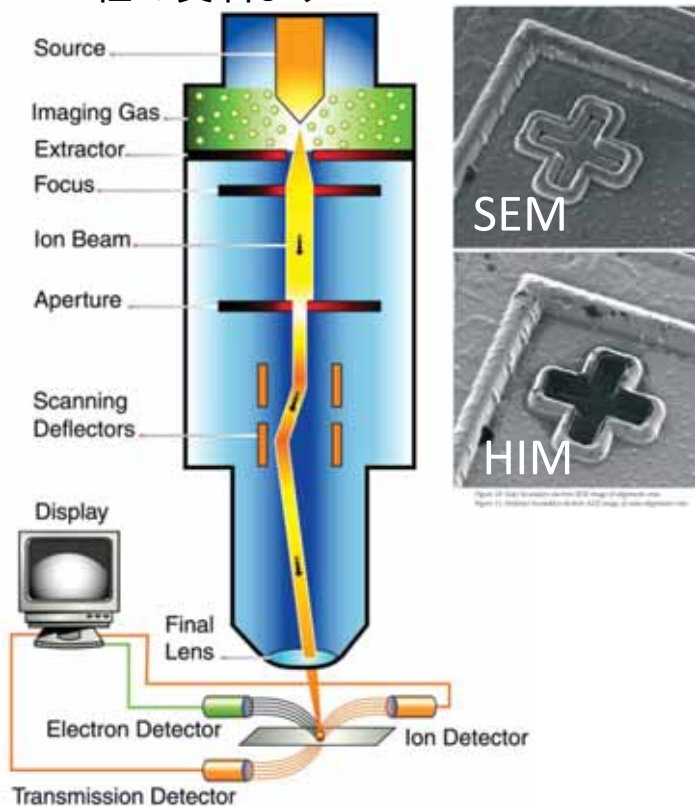
CNTの光化学試験管応用には、チューブの直径に合わせた印加パルス強度と内包物質の選定が必須

Heイオン顕微鏡における撮像原理の機構説明

Heイオン顕微鏡(HIM)による、ナノカーボン材料の観測像のシミュレーション。Heイオン顕微鏡はSEM同様サンプルの加工なしに作りこまれた構造そのものを観測できるが、SEMより鮮明な像が撮れるのが利点で、世界的に注目されている。ただし、像の見える物理機構は解明されていない。→第一原理シミュレーションで解明

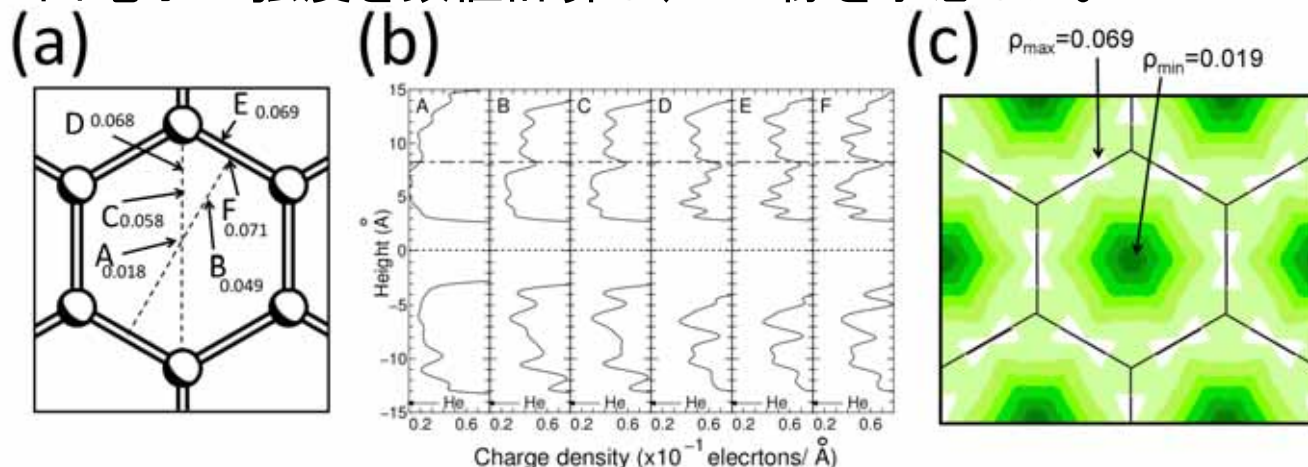
HIMとは： 高速 He^+ (約30 KeV)の衝突後の2次電子放出量を、イオン衝突箇所をスキャンしながらプロット(既存のSEMよりも鮮明なイメージング)

顕微鏡動作イメージと実際の像
ALIS社の資料より



Heイオン衝突後の電子の放出を時間依存第一原理計算で再現→材料の電子分布を反映したインパクトイオン化が物理機構

グラフェンシートへのHeイオン衝突位置を変えながら、放出電子の強度を数値計算し、HIM像を予想した。



知見：

HIMのポテンシャルはまだ高く、CNTやグラフェンの評価に適している：シングルイオンビームなら格子像も撮れる

本年度の成果

- 有限温度第一原理計算法の開発
 - ・ 計算律速となる2電子積分計算のアルゴリズムを見直し、高精度化を図るとともに高速化を行った
 - ・ 電子状態を精度良くシミュレーションするために、電荷揺らぎに基づく電子相関を考慮した修正GW法の開発を行い、その有効性を示した
- CNTを利用したCs吸着シミュレーション
- ナノ試験管としてのCNTの性能評価
 - ・ レーザーによる試験管たるCNTへのダメージの直径依存性を調べた結果、直径の細いチューブの方が耐性は高いという結果を得た
- ヘリウムイオン顕微鏡における撮像原理の解明
 - ・ ヘリウムイオン顕微鏡(HIM)像を予測する計算技術を開発した
 - ・ ヘリウムイオンのビーム径を小さくすることで高解像度の格子像が観察できる可能性があることが判明した

成果の公開

◆ 新聞、雑誌での掲載記事

2. 宮本 良之, 「日刊工業新聞」 2012年12月25日“産総研など, ヘリウムイオン顕微鏡で見える像を予測する計算技術を開発”
3. H. Zhang, Y. Miyamoto and A. Rubio, “*AB initio* simulation of helium-ion microscopy images: The case of suspended grapheme”, Physical Review Letters Vol.109 page.265505-1-265505-5 (20121228)

◆ 学会発表等

1. 中村賢, スレーター型軌道による有限温度LCAO法の開発, 日本物理学会2012年秋季大会、横浜国立大学

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 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 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