

# 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

手島正悟<sup>(1)</sup>、古田照美<sup>(2)</sup>、牧野浩二<sup>(1)</sup>、中村賢<sup>(1)</sup>、南一生<sup>(1)</sup>、宮本良之<sup>(3)</sup>、  
藤澤義和<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)本田技術研究所

(3)NEC

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
  - [ 1 ] 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・1 ] カーボンナノチューブを利用した水素吸着シミュレーション
    - [ 1・2 ] マックイ型炭素構造材シミュレーション
    - [ 1・3 ] ナノ炭素超伝導シミュレーション
  - [ 2 ] デバイス応用シミュレーション
    - [ 2・1 ] ナノカーボンの構造変化シミュレーション
  - [ 3 ] 高品質ナノチューブ生成プロセスシミュレーション
    - [ 3・1 ] カーボンナノチューブ生過程シミュレーション
- ( 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

次年度以降

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

CNTの熱伝導・熱安定、内包・バンドルCNTの機械特性、ナノ炭素超伝導物質特性

マックイ結晶創成

マックイ結晶継続

CNT付着遷移金属の水素吸着

CNT付着遷移金属の水素吸着継続

スーパージャングルジウム、フラーレンからCNT、フラーレン複合体、ナノチューブ構造変換

炭素系超伝導物質特性

炭素系超伝導物質特性継続

CNT生成過程

CNT生成過程継続

デバイス  
応用

ピーポット安定性、CNT汚染酸素摘出法、CNT選択的抽出法、チューブ内キャリア緩和・温度依存、CNT金属接合の電子特性、CNTカイラリティ同定、ナノカーボン構造変化

CNTの伝導特性

CNTによるフィルタ機能

CNTの伝導特性継続

ナノカーボン構造変化

ナノカーボン構造変化継続

## **(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**

**・デバイス応用シミュレーション**

**・高品質ナノチューブ  
生成プロセスシミュレーション**

# [1] 素材特性把握及び新奇構造/機能発現 シミュレーション

# [1-1] CNTを利用した水素吸着シミュレーション

--- 表面 電子軌道を利用した水素吸着 ---

目的：化石燃料に変わるクリーンな燃料「水素」の貯蔵方法の開発

- ・ CNTに付いた**1個の遷移金属**(Ti原子)は水素を吸着しやすい  
4水素分子を吸着(NIST、RISTなど)

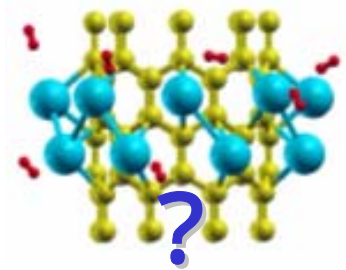
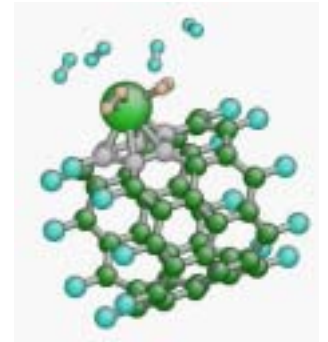


CNTに**多数個の遷移金属粒子**が付いた場合の水素吸着特性が明らかになっていない

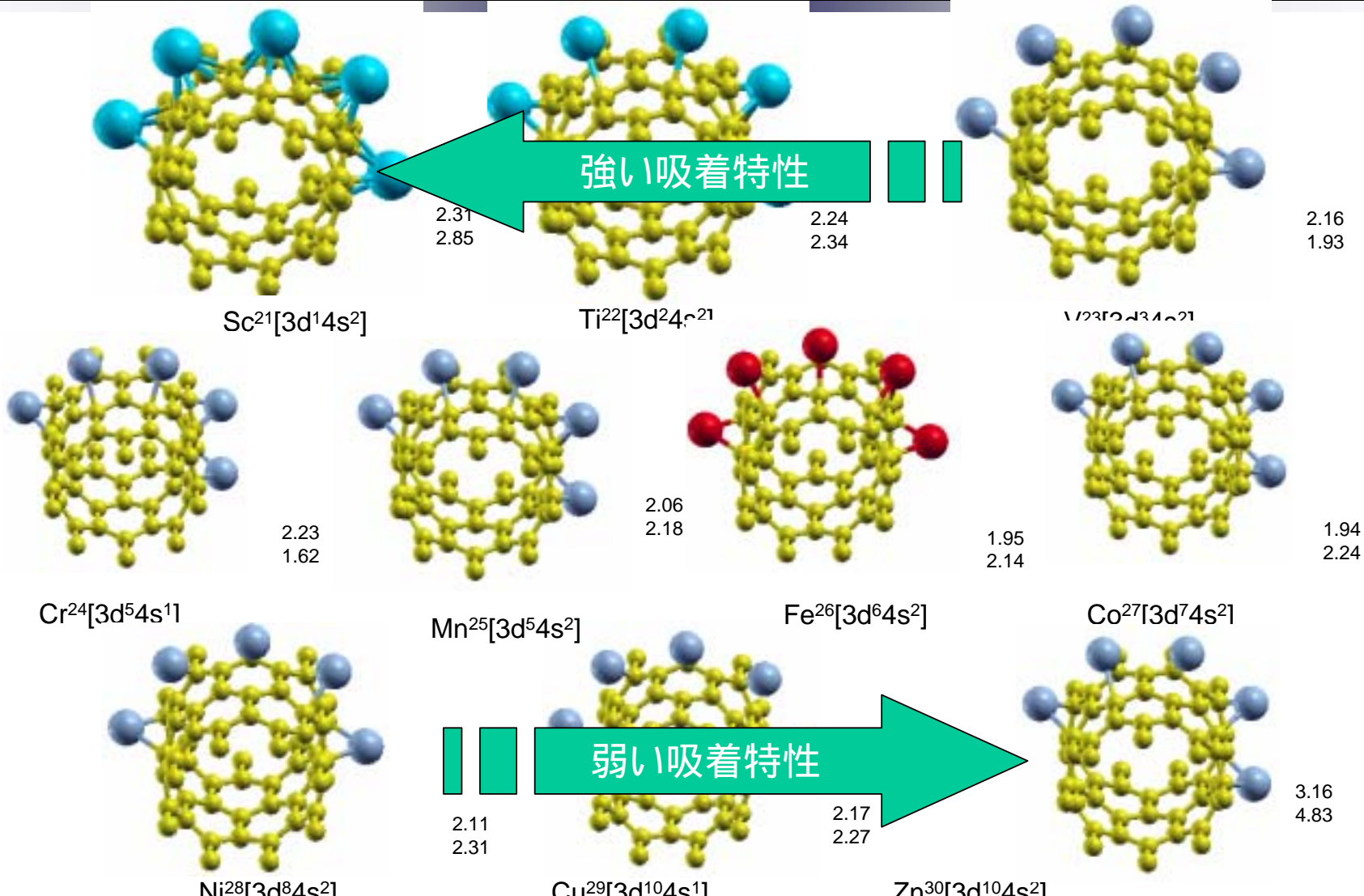


本研究で、

- (1) CNTと**多数個の遷移金属粒子**との結合特性
- (2) **多数個の遷移金属粒子**と水素との吸着特性を明らかにする



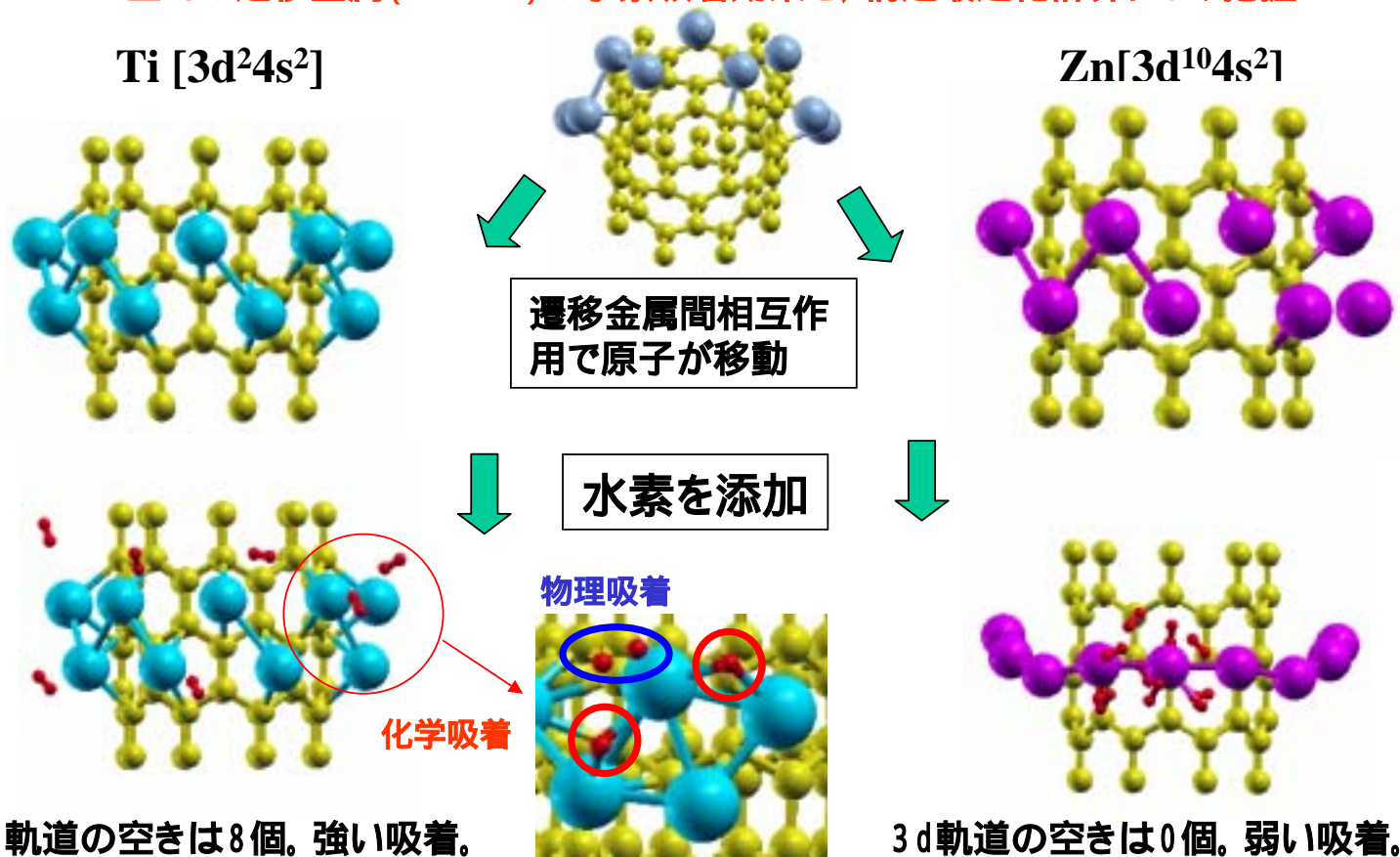
# 全遷移金属 (Sc ~ Zn) のCNT吸着特性 [(1)の課題]



3d原子の個数の違いにより、結合状態が大きく異なる

# 水素吸着に最適な遷移金属は？ [(2)の課題]

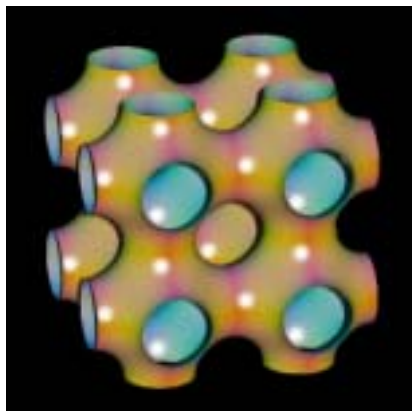
全ての遷移金属 (Sc ~ Zn) の水素吸着効果を、構造最適化計算により把握



3d電子が少ないと水素の化学吸着が発生し、3d電子数が多い(閉殻に近い)とゆるい水素分子吸着となる

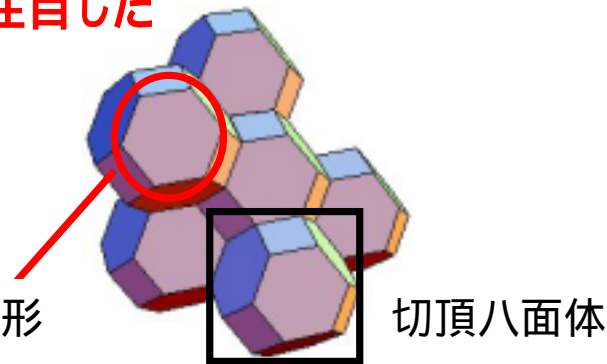
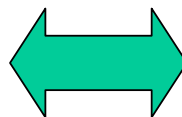
今後「放出過程」に着手。  
吸収・放出特性の両面から検討し、水素貯蔵に最適な遷移金属を明らかにする

# [1-2] マッカイ型炭素構造材シミュレーション



マッカイ構造

トポロジカルに注目した  
モデル化

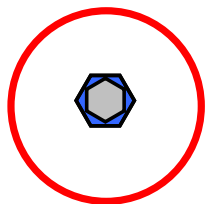


六角形

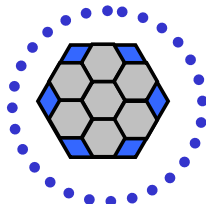
切頂八面体

空間充填表現

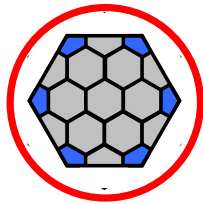
埋め方



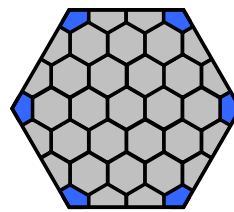
C48



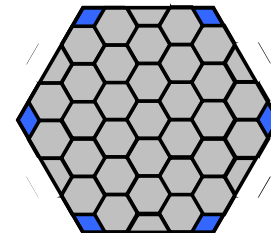
C144



C192



C424



C672

小さな  
マッカイ構造

マッカイ構造は、トポロジー的には接頭八面体の六角形を  
6員環と8員環で埋めた構造に分類できる

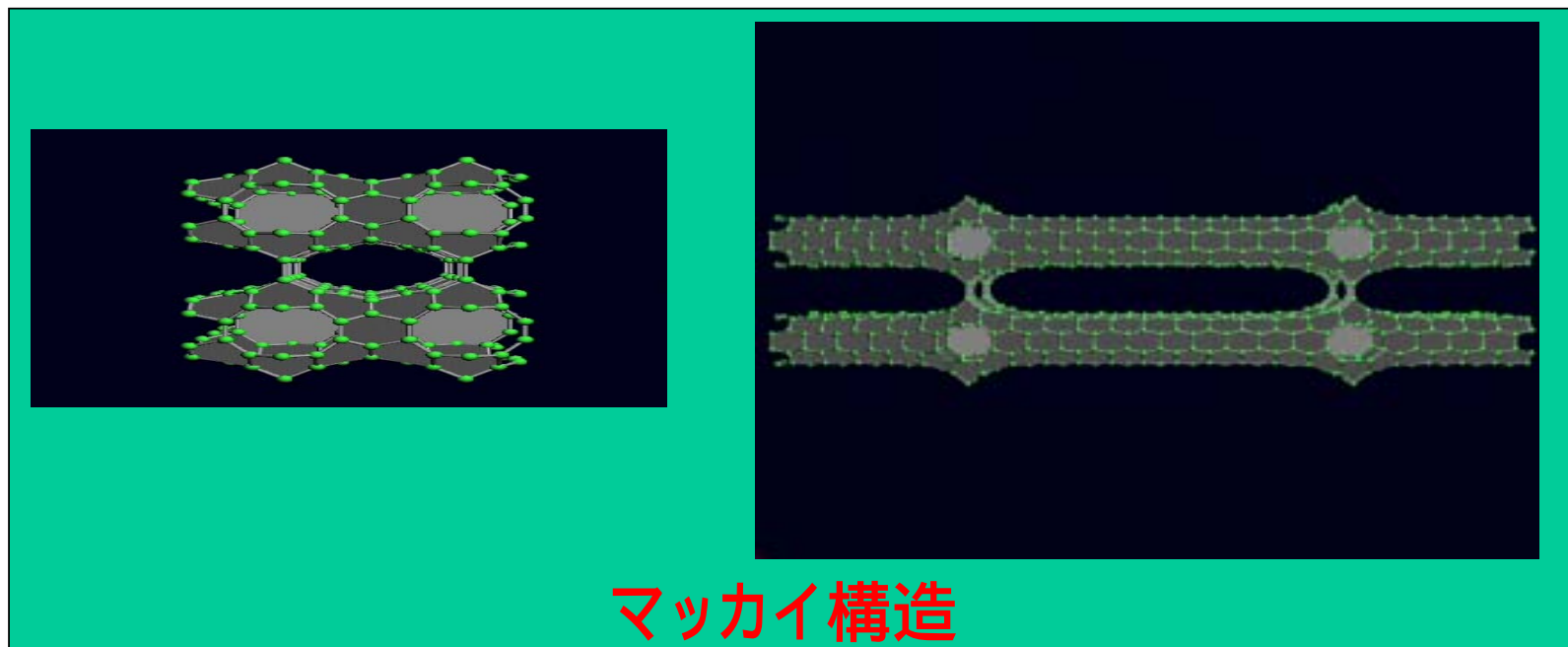
大きな  
マッカイ構造

昨年度: C144型マッカイ構造(六角形がC144をもつ)を、(8,8)CNTから生成  
本年度: C144型と大きさの異なるC48型、C192型マッカイ構造を生成

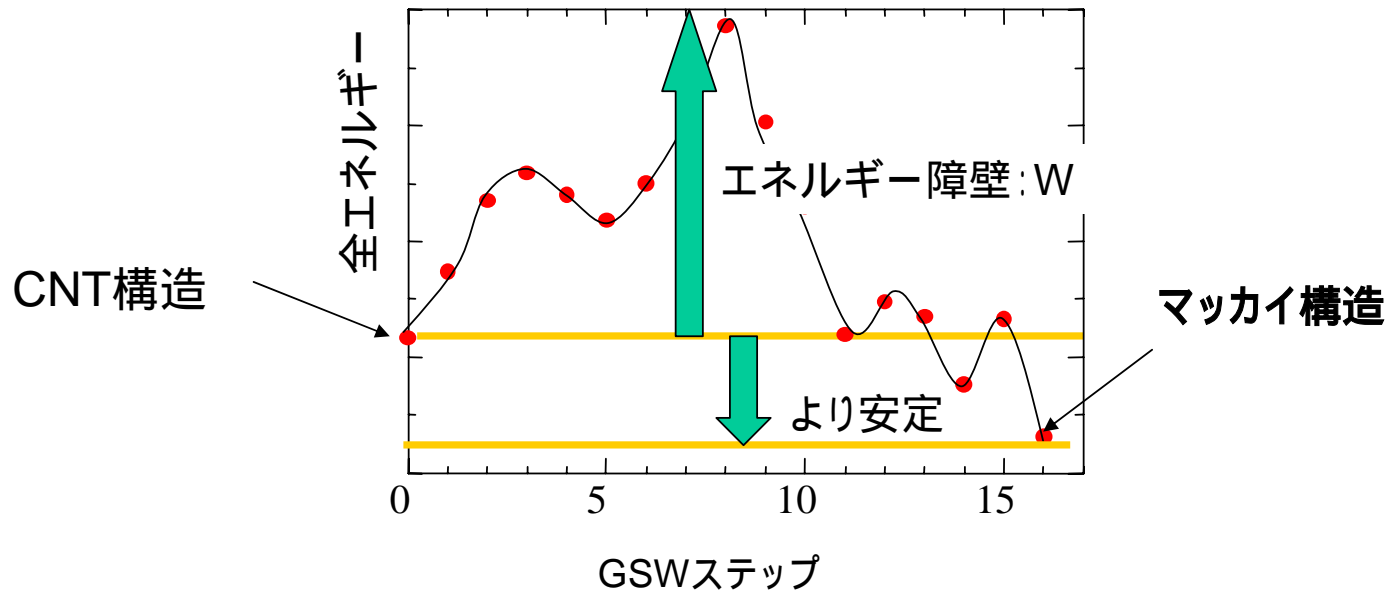
# C48型、C192型マッカイ構造創成シミュレーション結果



GSW変換



# C48型マッカイ構造のGSW変換過程における構造エネルギー

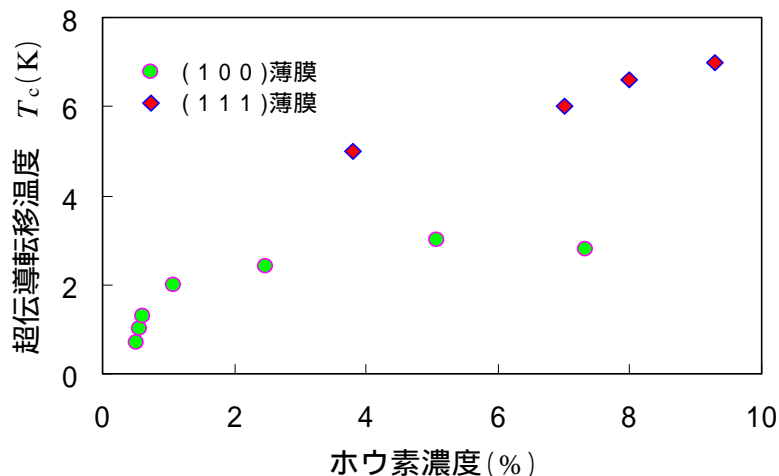


本年度は、エネルギー計算はHuckel法より精度の良いTight-binding法 (CRTMDコード) を採用

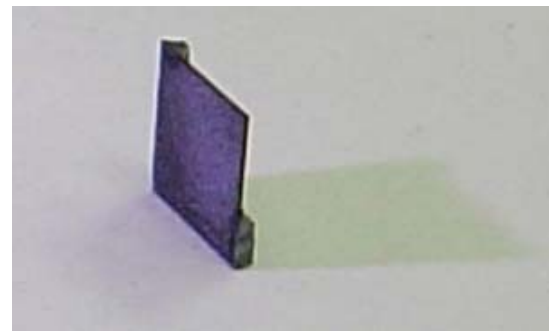
**実験への指針** エネルギー障壁 $W$ を越えるエネルギー励起を得れば、CNT構造からより構造が安定なマッカイ構造体の創製が可能

# [1-3] ナノ炭素超伝導シミュレーション

## ホウ素ドーピング・ダイヤモンドの実験結果



厚さ約 $100\ \mu\text{m}$ ，広さ約 $10\times 10\ \text{mm}^2$   
のホウ素ドーピング・ダイヤモンド



引用元: <http://www.jaea.go.jp/02/press2007/p07051801/hosoku.html>

等しいホウ素濃度でも，(100)薄膜では  
超伝導特性は著しく抑制されている

### 考えられる理由

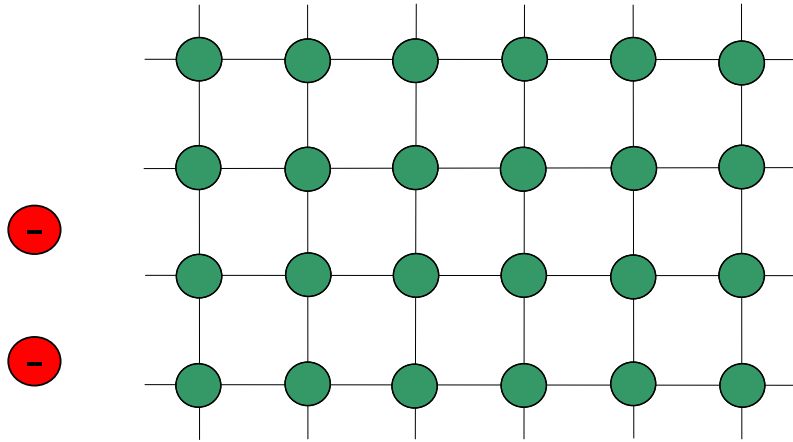
- ホウ素以外に水素が混入
- 格子の歪みの違い

### 本研究の目的

ホウ素が理想的にドーピングされた場合の  
 $T_c$ をシミュレーションし，ホウ素ドーピング  
・ダイヤモンドの超伝導性を研究する

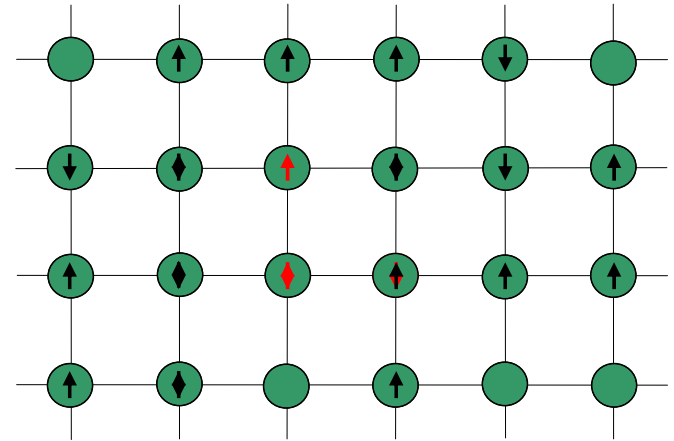
### (1) BCS theory (低温超伝導)

- 振幅の小さな格子振動 (調和近似)
- 弱い電子・格子相互作用



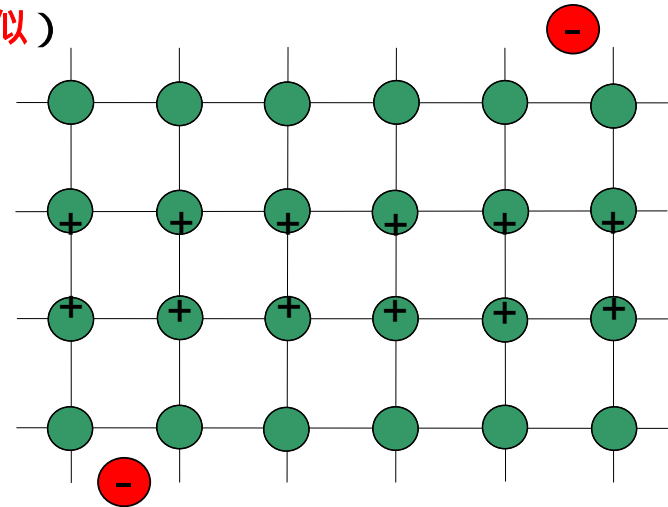
### (2) Antiferromagnetic spin density fluctuation theory (高温超伝導)

- スピンゆらぎ



### (3) 新しい超伝導機構(高温超伝導)

- 振幅の大きな格子振動 (調和近似 + 非調和近似)
- 強い電子・格子相互作用  
電荷ゆらぎが発達 (電子系 + 格子系)
- スピンゆらぎ
- クーロンポテンシャルが遮蔽されずに長距離まで働く



# 計算手法

PVCRTMDコード

炭素原子の位置

炭素原子の熱平衡位置

電子のとび移り  
積分の揺らぎ

電荷揺らぎ

電子間有効相互作用 + エリアシュベルグ方程式

転移温度

前年度までの実績

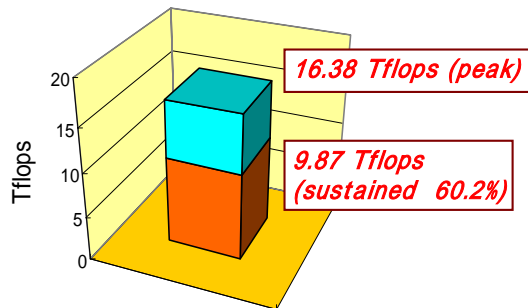
- 電子相関を静的平均場近似から動的平均場近似へと精度を向上させた
- 炭素原子の数を増やし(512原子 → 4096原子), 低ホール濃度領域での超伝導転移温度とホール濃度との関係を得た

今年度の成果

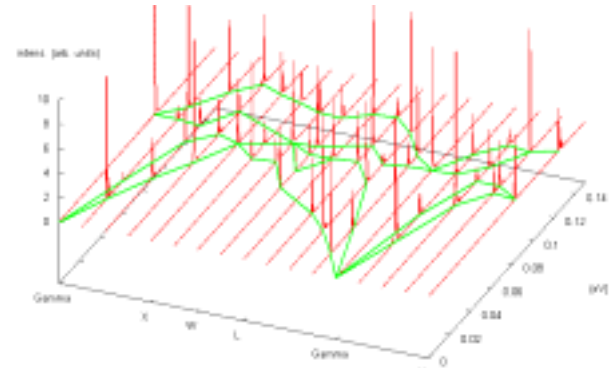
原子核の動きを考慮した電子間の直接クーロン相互作用を加え精度を向上させた  
炭素の原子数を増やし(8192原子)精度を向上

# ホールドーブされたダイヤモンドの計算結果

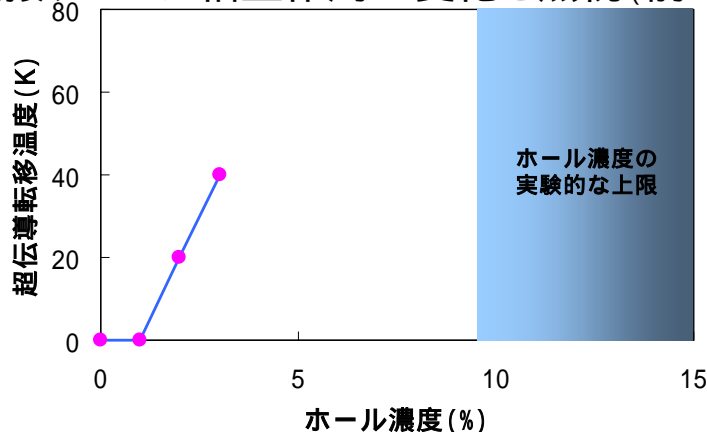
Performance of PVCRTMD code  
on 256 nodes (2048 PEs)  
of the Earth Simulator



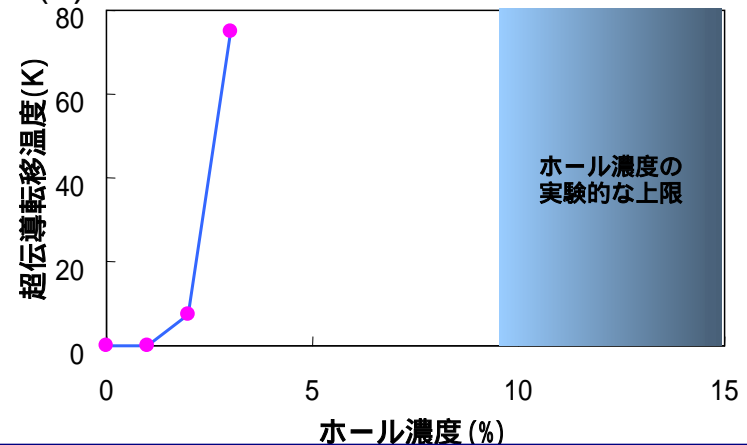
フォノンのスペクトル状態密度(3%ドーブ)



(a) 直接クーロン相互作用の変化を無視(前年度)



(b) 直接クーロン相互作用の変化を考慮



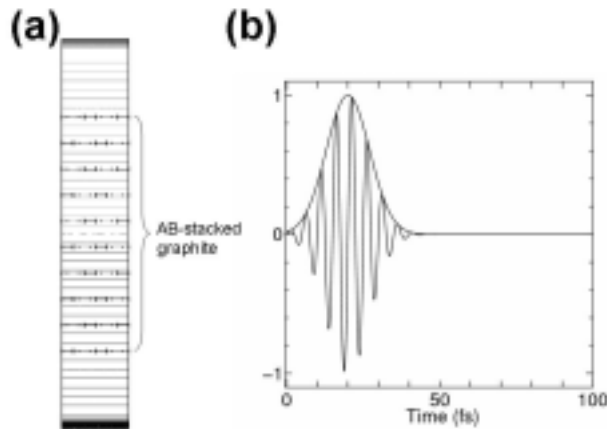
本年度は原子核の動きを考慮した電子間の直接クーロン相互作用を導入 実験結果よりも高い超伝導転移温度( $T_c$ )が得られた (実験で生じる不純物散乱、格子ひずみを取り除いた高品質のダイヤモンド超伝導体では高い $T_c$ が期待できる)

## [2]デバイス応用シミュレーション

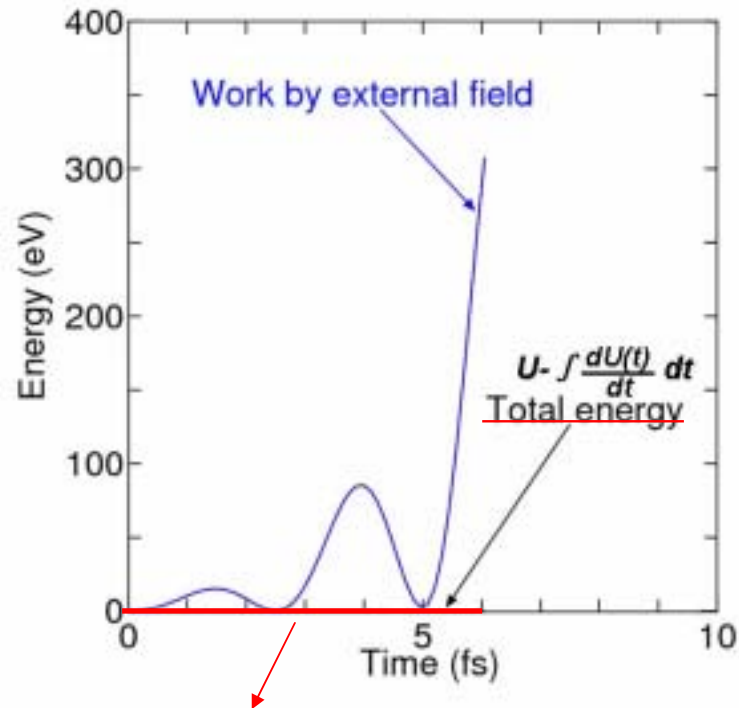
# [2-1] ナノカーボンの構造変化シミュレーション

高強度のパルス光にて物質構造変化を誘起できる事が実験で報告されている。

実験のシミュレーションを可能とするようプログラムを改良



(a)のグラファイトの層に  
(b)のパルス波を与えた



エネルギーの保存を確認

プログラムの数値安定性を確認出来た

今後改良したプログラムを用い  
本格的シミュレーションを開始

# [3]高品質ナノチューブ生成プロセス シミュレーション

# [3-1] CNT生成過程シミュレーション

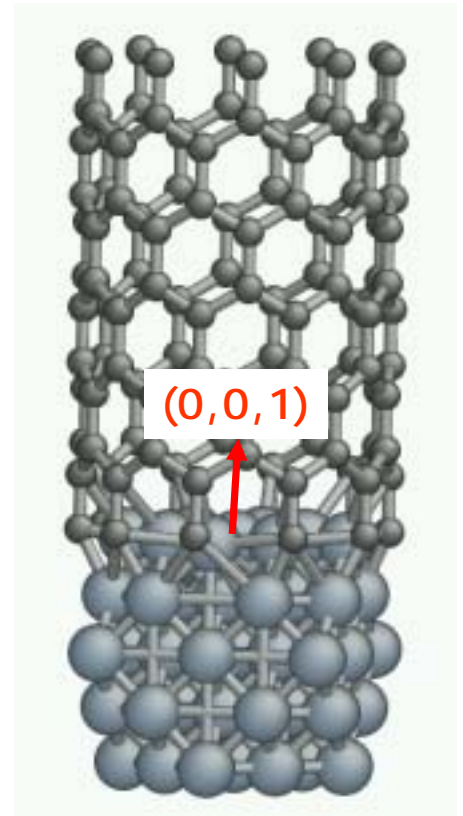
スーパーグロース法などによる純度の良い長尺CNTの作成法の発展は目覚ましい。しかし、その成長メカニズムが未解決。



CVD法による鉄微粒子から成長するCNTの過程をシミュレーションし、その成長メカニズムを把握する。

CNTの成長には、CNTと鉄クラスターとの格子構造が良い整合性をもつ場合に限り、炭素は鉄クラスターからCNTへ供給されると考えられる。

整合性に焦点をあて、最初に鉄微粒子[鉄クラスター(FCC構造)55原子]とCNT[(8,0)CNT]との界面構造の連続性を調べた  
構造は壊れず、整合性が非常に良い



今後、CNT成長時の界面における鉄、炭素挙動を解明する。

# まとめ

## 物質創製応用

80(Max512)PN

### CNT付着遷移金属の水素吸着特性

#### 水素貯蔵

各遷移金属の水素吸着特性を明らかにした水素の吸収・放出特性のバランスから最適な遷移金属を選ぶ

### マッカイ結晶の創成

#### 新奇物質の生成法

CNTからマッカイ構造への創成経路及び生成時の結合エネルギーの閾値を詳細化した。実験家への指針とした

### ナノ炭素超伝導物質の特性

#### 常温超伝導物質構造の探索

BCS理論よりも高い超伝導温度が得られる可能性を示した。(但し、フォノン系。実験において不純物、格子歪が無い条件) シミュレーションモデルの高精度化

### CNT生成過程

#### 高純度長尺CNT製造法

C生成初期条件におけるCNT/Fe微粒子の界面構造を把握。崩れないで安定かつ整合性が良い CNT成長時の界面構造の動的変化の把握

## デバイス応用

36(Max36)PN

### CNT金属結合の電子特性

#### CNT回路電子特性

高強度パルスによる物質構造変化のシミュレーションコードの開発を完了  
実験をシミュレーションで検証  
CNT伝導特性コード開発 開発完了

使用(最大)ノード数PE

応用、 本年度成果、 次年度

# 成果の公開

## a.原著論文(査読あり)

- (1) "Ultrafast reconstruction of graphite by irradiating with highly charged ions"  
Y. Miyamoto, Applied Physics Letters, Vol. 91, p113120 (2007).
- (2) "A New Large Scale Simulation for Evaluating Superconductivity"  
S. Nakamura, S. Tejima, M. Tachiki, H. Nakamura, D. Tomanek, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience (投稿中)
- (3) "Large Scale Simulations for Carbon Nanotubes"  
S. Tejima, K. Minami, M. Iizuka, N. Park, H. Nakamura, S. Berber, and D. Tomanek, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience (投稿中)

## b.原著論文(査読なし、雑誌等寄稿)

- (1)大規模シミュレーションによる炭素系超伝導体の研究/中村賢、手島正吾、飯塚幹夫、中村壽、RISTNEWS、No.44、2007

## c.学会等発表(ポスターセッションの場合はその旨記載)

- (1) "Deformation of sp<sup>2</sup> Graphitic Nanostructure by Irradiation with Highly Charged Ion ",  
Y. Miyamoto as contributed talk at APS March Meeting (2007).
- (2) "大規模シミュレーションによる炭素系超伝導体の研究", 中村賢, 立木昌, 中村壽,  
日本物理学会 2007年春季大会、鹿児島大学, 2007年3月21日(水)
- (3) "A New Method for Calculating the Dielectric Response Function - Application to hole-doped diamond superconductors -", S. Nakamura, International Symposium on Frontiers in Computation Science of Nanoscale Transport (Poster Session), Tokyo University of Science, Tokyo, 7th(Thu) June, 2007
- (4) "New Large Scale Simulation for Evaluating Superconductivity", S. Nakamura, S. Tejima, D. Tomanek, and H. Nakamura, SC2007, HPCNano07 workshop, Reno-Sparks Convention Center, Reno, NV, 16th(Fr) November, 2007
- (5) Electron-Ion Dynamics throughout Collision of Highly-Charged Ar on Stacked Graphite and Subsequent Structural Change, Y. Miyamoto, Third Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes (CCTN07), Rio de Janeiro, Brazil, June 22, 2007
- (6) Large Scale Density functional simulation of Hydrogen adsorption on Carbon, S. Tejima, Third Symposium on Computational Challenges and Tools for Nanotubes (CCTN07), Rio de Janeiro, Brazil, June 22, 2007

## d.講演

- (1)第4回Cray HPC Conference 2007、“大規模ナノシミュレーションへの挑戦”/南 一生、2007年1月25日、東京
- (2)地球シミュレータ産業利用シンポジウム/手島正吾, 2007年12月6日、東京

# 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 筑波大学
- 金田 康正 東京大学 情報基盤センター
- 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
- 塚田 捷 早稲田大学
- 平野 恒夫 お茶の水女子大学
- 丸山 茂夫 東京大学大学院
- 渡辺 一之 東京理科大学
- 宮本 良之 NECラボラトリーズ
- 大淵 真理 富士通研究所
- 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