

# ナノカーボンシミュレーションの研究から The Latest Research on Nano-Carbon Simulation

(財) 高度情報科学技術研究機構 (RIST)  
計算科学技術部 理事兼計算科学技術部長\*  
手島 正吾、中村 賢、中村 壽\*

ナノテクノロジーの発展に伴い、最近では物質を原子・分子レベルまで掘り下げ量子状態を操作・制御して新しい材料を作り上げられるまでになってきた。特にナノスケールのカーボンナノチューブは機械特性、熱特性、電子伝導特性に優れており、ナノテクノロジーにより、その特性が様々な用途に生かされている。我々は大規模シミュレーションによって、優れた特性をもつ新奇ナノ物質をカーボンナノチューブから創出するための材料設計研究に取り組んでいる。ここでは最近の研究から、「CNTコンポジット製造過程シミュレーション」と「水素吸着シミュレーション」について計算科学から得られた結果を紹介する。

## 1. はじめに

ナノテクノロジーによる物質・分子レベルまで掘り下げて量子状態を操作・制御・利用する技術は大学・企業の研究室だけにとどまらず、日常生活品にも普及してきている。このような、革新的な先端技術が新たな社会基盤を形作るが、特にインフラ基盤への技術投入が最も影響力が大きく、また重要な役割を担っている。

インフラ基盤の発展を支える要因の一つは新材料の出現にあると考えられる。これまで、新材料開発ではその多くを実験等による経験的手法に頼ってきた。しかし、近年のナノテクノロジーを基盤にした材料研究では、構成元素の多種化及び基本分子や結晶構造の複雑巨大化に伴い従来の実験経験的研究手法の限界も明確になってきている。また、高性能スーパーコンピュータを利用したナノレベルからの計算材料科学による新奇材料研究の試みも行われている。

このような背景の中、我々は、元素の多種

化及び構造の巨大化に対応可能な地球シミュレータ、東京大学情報基盤センターを活用し、計算科学から材料開発法の有用性を検証すると共に、新奇材料の創出を目的としてきた。ここでは、最近のナノテクノロジー、特にカーボンナノチューブ (CNT) の応用を RISTの研究活動の成果を基に紹介する。

## 2. CNTの最近の動向とRISTの研究活動

CNTは機械特性、熱特性、電子伝導特性に優れており、エネルギー、医療、エレクトロニクス、光学、化学、材料、複合材料などの分野で、燃料電池、がん治療、蛍光、化粧品、電子回路、超硬材料などの用途に使われており、現在も新しい用途が後を絶たない。

はじめに、我々が取り組んできた、CNTコンポジット製造過程シミュレーション、水素吸着シミュレーション、それぞれの背景と目的を簡単に紹介し、3章で個々の結果について述べることにする。

CNTは炭素原子の $sp^2$ 共有結合により非常

に超硬度で引っ張りに強い線材として期待されている。そのため、その複合材料は、機械、建築、航空・宇宙さらには防災などの構造部材として幅広いニーズがある。我々は、これまでに地球シミュレータを利用して単層CNTさらに二層CNT、CNTの中にフラーレンが入ったピーポッドについて基礎機械特性であるヤング率、座屈加重をシミュレーションにより明らかにしてきた(図1)<sup>1-6)</sup>。さらに、これらのCNTを束ねてロープにするための加工技術シミュレーションにも取り掛かった<sup>6)</sup>。最初は、CNT間に働くファンデルワールスの力によりCNTが束状になることを期待したが、温度による熱振動でたやすく壊れてしまうことが明らかとなった。最近、数本のCNTを捻り、CNT間に直接的に原子結合(sp<sup>3</sup>共有結合)を誘発させ、超硬度複合材料としてCNTが束状になることが期待できるようになったので3.1章でこれを紹介する。

次に、CNTを水素貯蔵技術に応用した例を紹介する。エネルギーと環境というキーワードが21世紀の科学技術発展を支えてまた抑止するが、水素と酸素から水をつくる過程で発生する電気を利用するエネルギーシステムの開発にナノテクノロジーが威力を発揮することができる。水素を燃料に使う場合、排泄するのは水だけである。地球温暖化の原因となる二酸化炭素をまったく排出しない。水素を活用することにより、限りある化石燃料からの脱却が図れ、新しい社会へと変わることができる。そのため、水素エネルギー社会へのインフラ整備が考えられている。水素製造方法だが、水や炭化水素(CH<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>など)の形で地球上に多く存在するが、水素の分離工程でやはり燃料が必要となり化石燃料が使われるのが現状であるが、最近、光触媒効果で水を水素と酸素に分解する画期的な手法が上げられており、研究が進められている。水素の貯蔵技術ではCNTは一役買っている。多量の水素を貯めるためにもっとも単

純な方法としてタンクできるだけ詰める、濃度を上げるために液体水素にする方法があるが、しかし、超高压に耐えるタンクの構造と安全性の確保、液体にするためにはマイナス253度の超低温にしなければならず、液化のための多量なエネルギーが必要になり、効率が悪くなるなどの課題がある。そこで、CNTを利用した水素貯蔵合金の技術が有力な候補として注目されている。水素貯蔵合金は自身の体積の数千倍の水素ガスを取り込むことができるため、カーボンに付着させて、また温度、圧力などの制御のより取り出すことができる。コストの面で困難な部分が残されているので、安価な合金開発が必要であるが、3.2章ではこれらのメカニズムとより効率的な材料開発へのアプローチについて紹介する。

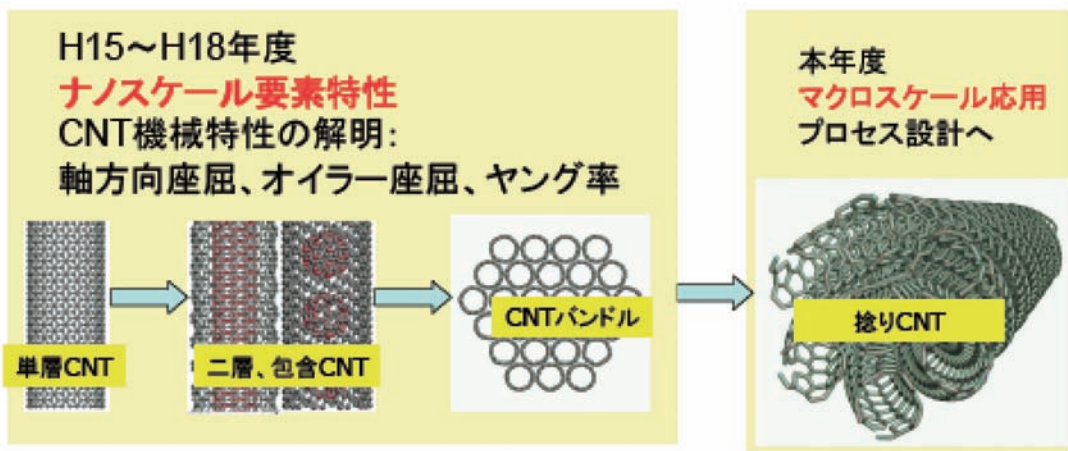
### 3. シミュレーション紹介

#### 3.1 CNT複合材料設計シミュレーション

CNTは炭素のsp<sup>2</sup>共有結合がダイヤモンド構造のsp<sup>3</sup>共有結合より強いため、非常に超硬度で引っ張りに強い線材として期待されている。

そのため、我々はナノスケール要素特性として、単層CNT、二層CNT、ピーポッドの機械特性として座屈、ヤング率、オイラー座屈などのシミュレーションを実施し、その特性を把握してきた<sup>1-6)</sup>。シミュレーションには強結合(タイトバインディング)分子動力学コードを用いたが、このコードは計算量が原子個数に比例するオーダーN法であり、数千原子を扱う必要のある機械特性の計算(結果がシステム全体の形状、大きさに依存するため、原子数の制限は間違った結論を導く)にはこの手法は必須である。その精度の面では第一原理密度汎関数法には劣るが、機械特性の様なバネ特性の評価には格子の歪エネルギーが主で、電子密度に敏感に影響されないと考えられるので、精度的には十分である。

# CNT複合材料設計シミュレーション



**目的:バンドル状態の解離を防止する方法の開発**  
**解離防止 → CNT間に原子結合を発生させる。**  
**手段 → CNTバンドルを捻る。**

図1 ナノからマクロへのCNT複合材料設計シミュレーション

さらに、マクロスケール応用のためのプロセス設計に取り掛かった。CNTを束ね、そして、その機械特性を把握するのが目的である。CNT間に働くファンデルワールス引力による自然の力を利用したCNTバンドルシミュレーションを行ったが温度による熱振動でたやすく壊れてしまい有効なCNT束を作ることができなかった。

そのため、解離防止のための原子結合を積極的にCNT間に誘発させる方法として、数本のCNTを捻りCNT間に直接的に原子結合(sp<sup>3</sup>共有結合)が発生するかどうかの可能性を調べた。バンドル状態を保持し、解離が難しい条件を探すために、CNTの巻き数、温度などをパラメータにして、シミュレーションを行った。シミュレーションでは最初に、両端を固定して温度をかけ、しばらくして両端を開放してバンドルに十分な原子結合が誘発されたかを調べた。

その結果、解離しにくい状態が現れた。

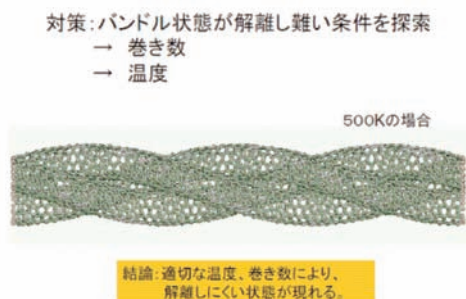


図2 3本のCNTを捻って両端を固定した状態

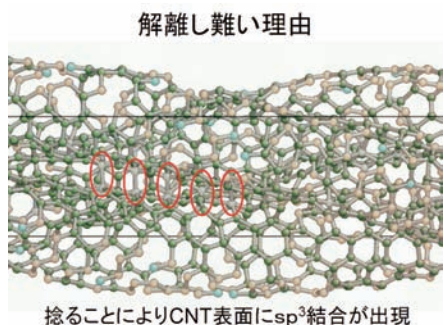


図3 CNTを捻ることにより現れたCNT表面上のダイヤモンド結合

解離しにくいCNT束の構造では、CNT間に $sp^3$ ダイヤモンド構造が連続的に出現しており、これが解離を妨げる効果となっている。しかし、この結合も長時間安定に存在せず、付いたり切れたりしており、安定な原子結合には至らない。CNT間に誘発させるためには、さらなるパラメータ探索が必要である。

通常は添加物の媒介によりCNT間に原子結合を発生させるが、ここでのシミュレーションの特徴は炭素だけからなるCNTロープの加工技術を目指していることである。強い引っ張り力を加えた場合、添加物による原子サイトから破壊がすすむであろう。カーボンの特異な原子配置構造をとることが可能なため、新しいロープ構造も期待できる。いずれ1本の長いCNTが炭素だけで束を保持することができれば、史上最強のロープとなるであろう<sup>6)</sup>。

### 3. 2 水素貯蔵シミュレーション

水素貯蔵材料について、そのメカニズム解明とより効率的な材料のアプローチをここで

は紹介する。既に、Tiを付着させた単層炭素ナノチューブが極めて優れた水素貯蔵能を持つことがNIST（米国国立標準技術研究所）より報告されているが<sup>7)</sup>、このメカニズム・水素挙動等が実用に結びつくほどには詳細に明らかにされてはいない。貴金属であるチタニウムは稀少金属であり実用への直結は難しいが、遷移金属の最初の方に位置し、遷移金属のもつ水素吸着の基本原則を理解するうえで非常に重要である。ここでは、CNTに付着するチタニウム、スカンジウムにどのように水素原子が吸着するかを、エネルギー安定化計算により評価した。この現象の解析と詳細な現象理解に重点を置き、シミュレーションを実施した。計算モデルとして単層CNT(8,0)を用い、この表面に1個の金属原子を配置した場合について、最大水素吸着量、吸着エネルギー、各種結合距離の評価を行った。

図4はエネルギー緩和シミュレーションによる水素分子の動きを示したアニメーションである。初期配置の水素を5個、6個としシミュレーションしたがどちらも最終的に4水

#### エネルギー安定状態計算による水素分子吸着過程

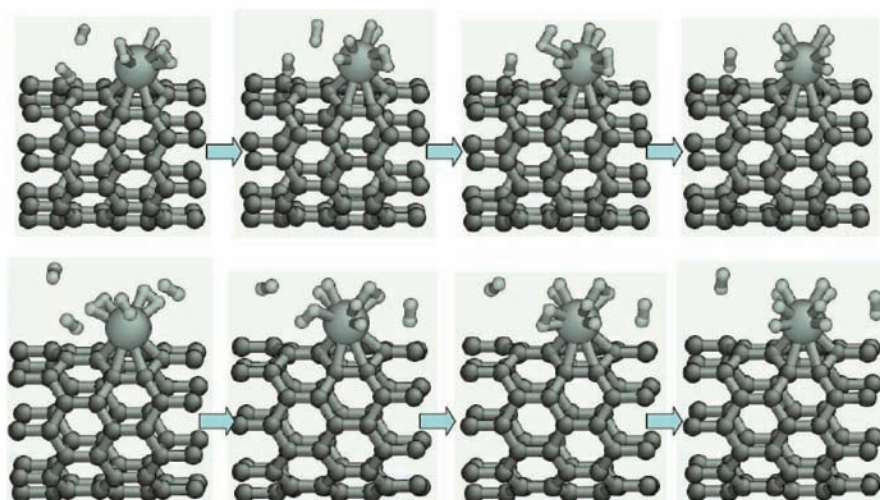


図4 CNT上に配置されたチタンのエネルギー緩和シミュレーションによる水素分子の動きの変化（上段は初期配置の水素分子が5個、下段は6個）

電子状態密度:電子移動による吸着メカニズムの把握

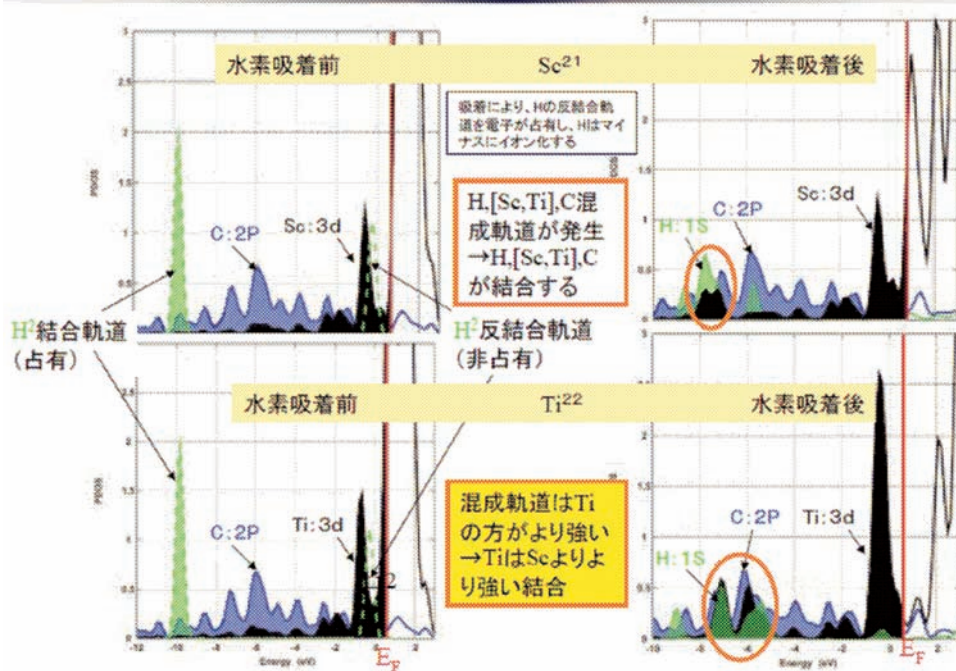


図5 CNT上のスカンジウムとチタンの水素吸着前と後の状態密度の変化

原子間距離解析:結合力の把握

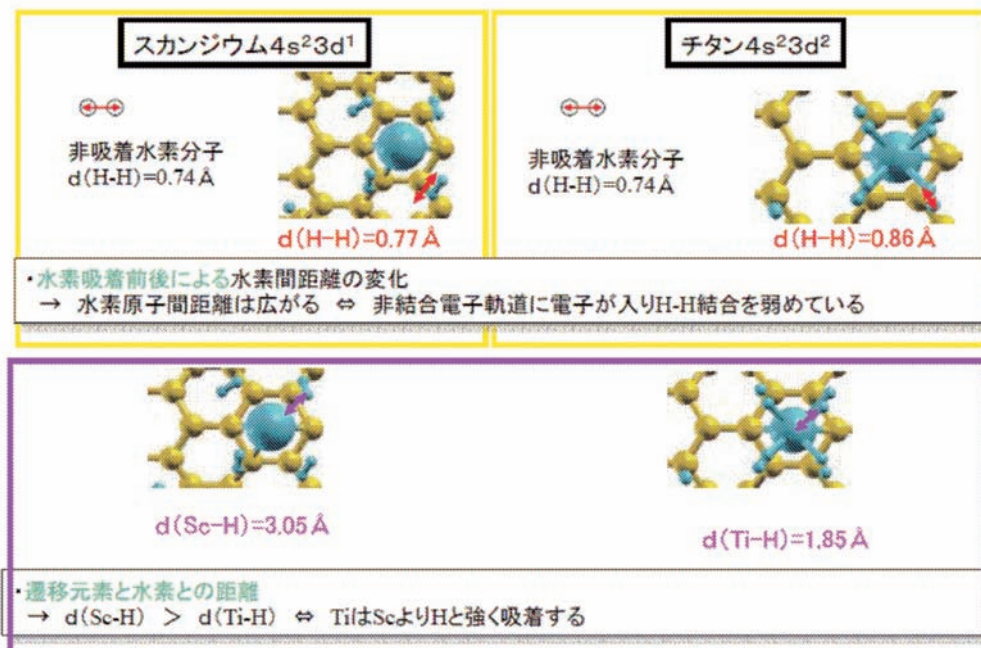


図6 原子間距離解析と結合力の関係

素分子がチタンに吸着した。スカンジウムも同様な結果を得た。また、チタンとスカンジウムの水素吸着前と後における、電子状態密度の変化を図5に示す。

この図から各元素軌道の電荷移動を理解することができる。まず、吸着前の孤立水素分子は当然、反結合軌道に電子を占有していない。しかし、CNT+遷移金属でのフェルミ面よりそのエネルギーレベルは下に位置する。そのため、水素吸着が生じると、この軌道に電子が流れ込み、水素サイトが過剰な電子密度を持つことになる。また、水素吸着によって、炭素の2p軌道、水素の1s軌道、遷移金属の3d軌道の混成軌道が-6~-8 eVあたりに発生し、この成分がCNT、遷移金属、水素分子の結合にかかわっていると理解される。また、図6に示した水素分子間の距離の測定、遷移金属と水素分子間の距離の測定の結果は、状態密度から予想した電荷の移動で説明することができる。

さらに図7に電子密度分布を示した。

最後にシミュレーション結果より推測される水素吸着機構の概念図を図8に示す。通常時、添加金属は単層CNTと結合電子を共有し

ているが、水素の吸着によりこの電子が水素側へ移動する (charge transfer)。この電子移動を一要因として水素分子の吸着が生じているものと考えられる。この水素吸着力はd電子が1つ多いTiの方がより大きい。このため、水素への電子移動量が添加金属の価電子数の影響を受けているものと推測される。今回の結果・傾向から、水素貯蔵性能向上の指針として、1) 価電子数のより多い金属を用いる 2) 金属原子周囲への吸着を示すことから吸着量を維持するには単原子を孤立して

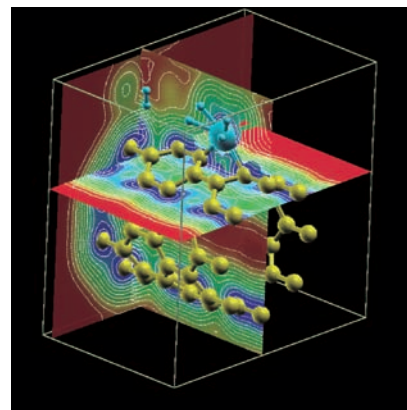


図7 CNTに付着したチタンの水素吸着の電子密度構造

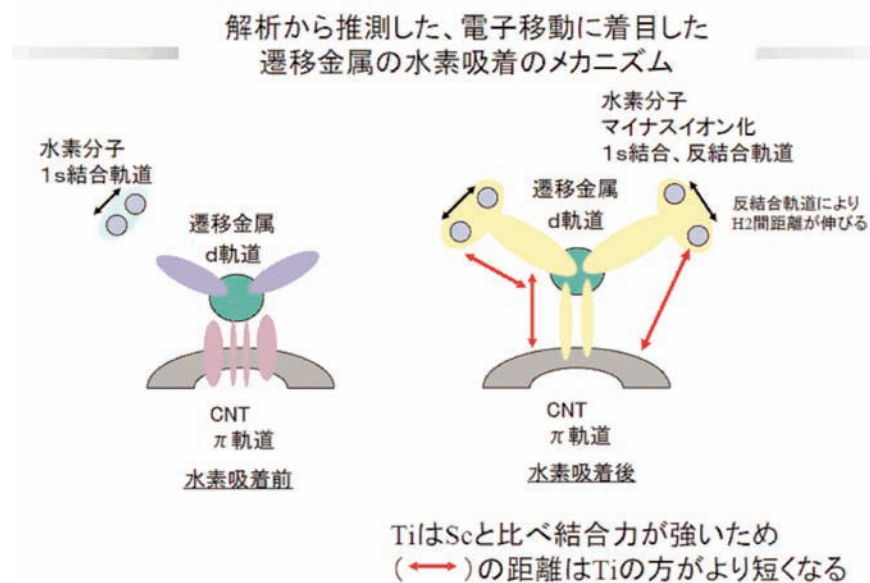


図8 電子移動に着目した遷移金属の水素吸着メカニズム

配置するなどが考えられる。

現在、他の遷移金属に対しても水素吸着特性を調査し、総合的にどのような遷移金属が適しているか評価を続けている。

#### 4. 量子シミュレーションコードについて

ここでは3.2章の水素吸着で用いたコードPWscfの高速化と最適化について述べる。水素吸着のシミュレーションでは、水素は広い自由空間を飛び回りながら他原子と断続的に相互作用し、吸着・脱離・拡散の各種反応現象を生じる。この様な原子・分子状態をモデル化するには、多数の原子、広大な空間、反応現象の追跡のための長時間計算が必要となる。また複雑な反応現象を扱うため第一原理計算手法も必要となる。ここでは第一原理分子動力学計算を用いたが、この計算手法を適用するにあたり以下に示す数々の要件があった。

- 1) 長時間に及ぶ水素の挙動を精度良く再現するために、数千から数万回の電子の自己無撞着計算が必要
- 2) 水素はガスとして真空空間を飛び回るため、固体と比べ最大数百倍の計算空間が必要
- 3) 遷移金属を含む系では精度の高い擬ポテンシャルと組み合わせた平面波基底関数が必要
- 4) 初期条件に拘わらず、解が収束する様なロバストな計算アルゴリズムが必要

こうした要件を満足する高性能な計算手法は世界的にまだ研究開発途上にある。そこで、この様な要件を満たす新規シミュレーション・モデルを開発することも念頭に置き、計算パッケージPWscf ([www.pwscf.org](http://www.pwscf.org))をモデルとして選定した。PWscfを用い、大規模シミュレーション研究を進めつつ、新規モデル設計・開発への足掛かりとした。(PWscf

は厳格な計算アルゴリズムと高精度擬ポテンシャルを用いており、ナノ材料開発などで世界中の多くの研究者に使われ、VASP、SIESTA、CPMD等と並び、比較的信頼性が高いとされている。)

量子力学は当初、行列力学と呼ばれたように行列・行積、行積・ベクトル積 (ハミルトニアン計算)、ベクトル・ベクトル積 (ノルム計算)などの演算が問題によっては全体の半分を占める。これらの計算に必要なライブラリはblasに収められている。この最適化されたライブラリがスパコン上で提供されるかが計算性能を左右する。地球シミュレータで行った量子計算で用いたライブラリblasは非常に優秀で、大規模シミュレーションではベクトル化が威力を発揮しピーク性能の9割以上を得ることができた。

また、固体物理を対象にしたコードでは周期境界条件を想定しているため、電子の振る舞いを記述する波動関数は波数空間(k空間)で書かれる。一方、電荷分布からポテンシャルを与える密度汎関数は、座標空間(r空間)でポテンシャルが記述される。このように、ハミルトニアンの中にk空間、r空間の基底が混成しているために、その相互の変換のためには高速フーリエ変換(FFT)が必須となるため、シリアルFFTライブラリの高性能化が求められる。また、大規模並列計算では、各プロセッサにx、y、z軸のいずれかの軸にそってデータを分散して持つために、常にz、y、z方向に連続にならぶ波動関数で計算が必要なFFTでは、データの転送が必要となる。そのために高速のネットワーク環境が必要である。通常の密度汎関数計算コードの並列計算ではFFT並列で数百プロセッサを越えると性能が低下する。このボトルネックを解消する手段は、非局所ポテンシャルの計算時に同時にFFT並列の通信を行う非同期通信(計算演算をしながら通信を行うの)方法があるが、これには計算と通信が独立に行

えるアルゴリズムであること、計算機が非同期用のハードを有しているという2つの条件が必要である。

このように、量子計算では最適化されたblas、FFTライブラリ、FFTの通信への対処が重要な要因となる。

## 5. まとめ

大規模シミュレーションによる新奇ナノ物質の探索、把握、利用を目指し、モデル最適化とそれを応用した材料計算研究を実施した。その結果、大規模シミュレーションではじめて情報が得られたとともに、CNT超硬度複合材料シミュレーションから複合CNTロープの可能性、水素関連材料シミュレーションから水素の吸着等に関する特性・機構などの画期的な結果が導かれ、大規模シミュレーションが新奇材料開発・設計に有力な手法となりうる可能性が示された。今後、更なる高機能手法の開発・整備（大型計算機、最適化ライブラリ）が行われることで、材料研究の強力かつより一層の加速へ結び付けたい。

## 謝 辞

本研究にあたり、共同研究等により多大なご助言およびご指導をいただきました、地球シミュレータセンター・佐藤哲也教授、東京大学情報基盤センター・金田康正教授、信州大学・遠藤守信教授、ナノ炭素研究所・大澤映二教授、本田技術研究所基礎技術研究センター・藤澤義和上席研究員、市川政夫主任研究員、古田照実研究員に深く深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 飯塚幹夫、手島正吾、南 一生、牧野浩二、中村 賢、中村 壽、地球シミュレータが拓き始めた新材料開発 自動車技術会シンポジウム、2月 (2006)、東京。
- 2) 飯塚幹夫、手島正吾、南 一生、宮内敦、中村 賢、牧野浩二、立木 昌、中村 壽、地球シミュレータを活用した新奇材料特性シミュレーション、応用数理 Vol.16, No.3, 198-210 Sep (2006).
- 3) S. Tejima, K. Minami, M. Iizuka and H. Nakamura, Large-scale simulation on Carbon Nanotubes, The Japan Society of Applied Physics, Vol.74, No.8, 1045-1051, (2005).
- 4) 手島正吾、中村壽、ナノ炭素構造体の大規模シミュレーション、計算工学、Vol.9, No.4, 22-25、(2004).
- 5) S.Tejima, Large-scale simulations for nanocarbons, Computational Challenges and Tools for Nanotubes, 26 JUN (2005), Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden.
- 6) Large Scale Simulations for Composite nano Carbon Materials S. Tejima, H. Nakamura, T. Fututa and D. Tomanek and M.Endo, SC2006, HPCNano workshop 2006, Nov, 15, (2006), Tampa.
- 7) Titanium-decorated carbon nanotubes: a potential high-capacity hydrogen storage medium T.Yildirim and S.Criraci, cond-mat/0504694 v1 26 Apr.