ナノ炭素物質の生成に関する大規模シミュレーション Large-Scale Simulation on Production of Nanocarbon Structures

(財)高度情報科学技術研究機構

計算科学技術部*1

豊橋科学技術大学 名誉教授、(株)ナノ炭素研究所*2

牧野 浩二*1、手島 正吾*1、南 一生*1、中村 壽*1、大澤 映二*2

ナノテクノロジーの発展に伴い、シミュレーションの役割は、フラーレンやカーボンナノチューブなどのナノ炭素物質の機能や物性を解明することだけでなく、形のそろったナノ炭素物質の製造や軽くて硬い新素材の創製などのために、その生成の過程を解明することも望まれるようになってきた。また、大規模計算機の発展により、膨大な計算を必要とする生成過程の解明のための大規模シミュレーションが可能になってきた。そこで、カーボンの網目構造が組み変わる変換(GSW変換)に着目し、その変換が連続して生じたときに変形できる全ての構造をシミュレーションし、その中から目的とする構造へ変形するまでの経路を探索する手法を開発した。さらに、その手法を大規模並列化、高速最適化することで、高速で広範な生成過程の探索を実現した。地球シミュレータを用いてこの大規模探索シミュレーションを行うことで、新奇材料として有望なマッカイ構造へ至る生成経路を世界に先駆けて解明できた。そこで本稿では、研究開発した大規模探索シミュレーション手法とマッカイ構造へ至る生成経路探索の結果を紹介する。

1. はじめに

フラーレンやカーボンナノチューブなどに 代表される新奇な機能をもつナノ炭素物質 は、新素材、電子デバイス、医療など広範な 分野への応用が期待されている。現在、それ らのナノ炭素物質の機能・物性を予測するた めには大規模シミュレーションが必須となっ でいる。今後、さらなるナノテクノロジーの 発展にはトップダウン的な物質の生成からボ トムアップへの技術のシフトが重要となる。 これに伴い、高品質な物質(太さやカイラリ ティーのそろったカーボンナノチューブな ど)の生成や目的に合う新奇な物質(ナノマ シンやそれを構成する材料、軽量高硬度な部 材など)の創製が重要な鍵となる。そのため には大規模シミュレーションによるナノ炭素 物質の生成過程の解明が必要となる。そこで本稿では、大規模シミュレーションによる生成過程の解明に着目した研究を紹介する。

ナノ炭素物質を対象としたシミュレーションには分子動力学が広く用いられている。しかしながら、生成過程においては、中間生成物がエネルギー準位の高い不安定な構造となるため、基底状態を扱う分子動力学だけで生成過程を解析することは難しい。

ナノ炭素物質の生成過程では、原子間の結合が組み変わり、変形する現象、Generalized Stone-Wales (GSW)変換[1]、が連続的に生じ、エネルギーが高い原子構造を経由して安定な原子構造へ到達すると考えられている。本研究では、原子間の結合のみに着目して、GSW変換を繰り返して新物質の創製に

繋がる生成経路を探索する[2]。この方法はGSW変換を通じて起こりうる全ての原子構造の生成をシミュレーションし、可能な経路をもれなく考慮するため、大規模で高速な計算を必要とする。そこで、地球シミュレータでこの探索シミュレーション手法を大規模高速最適化し、次世代スーパーコンピュータへの拡張も可能な大規模探索シミュレーション手法を開発した[3]。

これまでに、この探索シミュレーションを用いて、 C_{60} の 2 量体からカーボンナノチューブへの変形や、カイラリティーの異なるカーボンナノチューブへの変換などさまざまな変形経路の探索を行ってきた[2]。さらに、まだ実現されていないが新物質として期待されているマッカイ構造[4]を対象として探索を行い、世界に先駆けて得られた初期材料の候補となる物質とマッカイ構造に至る生成過程を解明した。以下、研究開発した大規模探索シミュレーション手法とそれにより得られた生成過程について紹介する。

2. GSW変換による生成経路探索

本研究では、ナノ炭素物質の生成過程で生じるGSW変換に着目し、それが連続的に生じてナノ炭素物質が生成されるという特性に基づき、生成経路を探索する手法を用いる。そこでまずGSW変換について述べ、次に生成経路の探索法について示す。

2.1 GSW変換

Stone-Wales (SW) 変換[5]とは、図1に示すようなナノ炭素物質中の原子間結合が回転し、結合がつなぎ替わる変換である。SW 変換はm'=m=6、n'=n=5に限るが、その制限をはずして一般化したものがGSW変換[1]である。

この変換が生じることは第一原理計算によるシミュレーションにより検証されている [6][7][8]。また、実験においても走査トンネル顕微鏡により直接観察され、その探針か

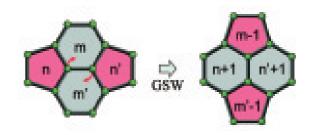


図1 GSW変換

らのキャリア注入によりStone-Wales欠陥が 可逆的に生成・消滅することが確認されてい る[9]。

2.2 生成経路探索

図2にはフローチャートとそれぞれの処理にかかる時間を模式的に示す。また、この探索を行ったときの概念を図3に示す。この図をもとに、連続的なGSW変換によりどのように生成経路の探索を行なうかを述べる。

- 1. 対象構造の設定: GSW変換の対象と する構造を設定する。
- 2. GSW変換: 1回だけGSW変換して変 形させることを全ての原子間結合につ いて行い、多数の構造を得る。(図3 の多数の矢印)
- 3. 形状判定: 5 員環と6 員環以外の数と 5 員環同士の隣接数があらかじめ設定 しておいた数と比較し、超えていれば 除外する。(図3の×印)
- 4. エネルギー計算: ヒュッケル法により 軌道エネルギーを求め、エネルギーが 高く実現性の低いものを除外する。 (図3の×印)
- i この処理は、実現が困難であろうと予測される構造を取り除くことで探索範囲を狭める働きがある。
- ii ヒュッケル近似によるエネルギー計算を行う場合、永年行列を作りその固有値を利用するが、これはネットワークとしてみたときにもグラフの同値判定として有効な方法である。

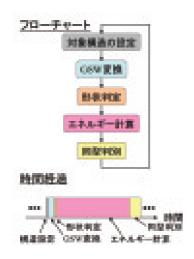


図2 探索のフローチャート

5. 同型判別:そのエネルギーを基に、これまで得られた構造と比較して同型と判別されれば除外し(図3の×印)、新しい構造であればその後の探索対象とする。

この探索の特徴として、同型が現れにくい 周期的な構造や構成する原子の個数(原子数) が多い構造などの場合は、1回のGSW変換 で生じる原子構造が多くなる(図3では横方 向が広がる)。さらに、目的とする構造 に至 るまでに多くの変換が必要となる(図3では 縦方向が広がる)。したがって、周期的な構 造や原子数の多い構造を扱う場合、探索の回 数が膨大化し、探索が困難になり易い。そこ で、高速計算処理と多くの原子数を扱うこと が可能な大規模探索シミュレーション手法が 必須となる。次節にて、開発した大規模探索 シミュレーション手法について述べる。

3. 大規模並列シミュレーション

前節にて示した探索シミュレーションは大量の計算を必要とするため、大規模高速並列計算機を利用した大規模探索シミュレーション手法を開発した。まず、探索シミュレーションの大規模並列化の方法について示す。次に、開発した大規模探索シミュレーション手法の性能特性を示す。

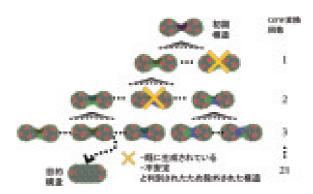


図3 探索方法の概念

3.1 大規模並列化

並列化は時間がかかる処理を数多くのプロセッサそれぞれに任せられれば都合がよい。この探索シミュレーションでの処理にかかる時間は図3の下段に示すようにエネルギー計算に多くの時間がかかるで。探索シミュレーションで行われる5つの処理のうちエネルギー計算、GSW変換と形状判定の3つは各プロセッサで独立に行うことができる。一方、残りの構造設定と同型判別は情報を管理する処理であるため、一つのプロセッサが行うことが望ましい。そこで、使用できるプロセッサのうち1つだけをマスタとして、その他全てをスレーブとしたマスタ・スレーブ型で並列化を行った。このときのフローチャートを図2に従って表すと図4となる。

また、探索を高速で行うためには、並列化 効率を高く保ちながら大規模並列処理を図る 必要がある。しかし、スレーブが対象構造を 処理してマスタに再度アクセスしたときにマ スタが他の全てのスレーブからの処理を終え ていなければ、このスレーブはアクセス待ち

iii ある特定の構造(例えば6員環のみで構成など)や最も安定な構造などの構造

iv 例えば480原子からなる構造を対象として それぞれの処理を1回だけ実行するのにか かる平均的な時間として、エネルギー計算 は他の全ての手順を合計した時間に比べて 約100倍以上かかる。

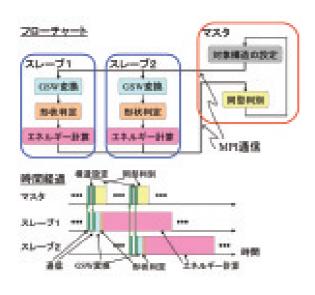


図4 探索のフローチャート

の状態となる場合が生じることが起きるため 並列の効率は下がる。このアクセス待ちを生 じさせない条件は以下として表せる。

$n \times Tm < T_S$

それぞれの変数は以下とする。

- Tm:マスタが一つのスレーブから送られたデータを処理するのにかかる平均的な時間
- *Ts*:スレーブが一つの対象構造の処理にかかる平均的な時間
- n:スレーブ数

この条件を満たしながら、nを大きくできれば大規模並列化できる。そこで、以下では TmとTsについて述べ、原子数が多くなるほど大規模並列が実現できることを示す。これにより次世代スーパーコンピュータへの応用の可能性を紹介する。

マスタの処理時間 Tm

この時間の大部分は同型判別にかかる。そこで我々は二分木判別法を拡張し、ベクトル型計算機で高速に判別する手法を開発した。図5は例として整数部3桁、小数部3桁で構成される値の分類を示している。

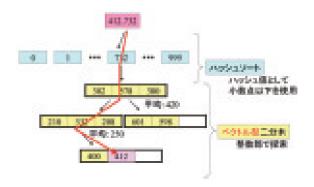


図5 ハッシュソート付ベクトル型 二分木探索

まず、ハッシュソートを行い二分木の木を選ぶように変更した(図5の青色の部分)。これにより判別が高速化できることが期待される。ハッシュ値にはランダム性の高い値を用いると、それに続く二分木に均等に値を割り振れるため、この図のように小数部を使用することは有効な手段といえる。

次に、ベクトル型計算機はベクトル長の数だけ一度に比較し、同値判定できる。そこで、ベクトル長分だけ一度に比較する二分木を開発した(図5の黄色の部分)。地球シミュレータでは最大ベクトル長に対応して256個の値を一度に判別できることとなる。これらを組み合わせることで、Tmを短縮でき、ベクトル化率も向上するはずである。なお、マスタの処理時間Tmは判別基準の数だけ増加するので、原子数の1次のオーダで増える。

スレーブの処理時間 Ts

この時間は主にエネルギー計算が占める。 地球シミュレータではハウスホルダー法と無 平方根QR法を用いた固有値ライブラリを使 用して計算した。このため、Tsは原子数の2 次のオーダで増える。

以上より、原子数を多くしたときに増加する処理時間はTsの方がTmよりもより長い。よって、原子数が多い対象を扱う場合には、

スレーブ数nを増加させることができる。そのため、より多くのスレーブ数の使用が期待できる次世代スーパーコンピュータを使えば、原子数が多い問題を扱うことができるようになる。なお、地球シミュレータを利用したシミュレーションでは、4096CPUs (=512ノード)、8.96Tflops、ピーク性能27.4%を得ている。

3.2 性能評価

まず、同型判別を高速化する手法として提案するハッシュソート付ベクトル型二分木の性能測定を行う。次に、この判別法を含めた全体性能について実行時間の観点から性能測定を行う。なお、本節で用いる初期構造は図6に示すような C_{60} を3方向に重合させた周期的な構造を仮定して行った。

ハッシュソート付ベクトル型二分木法の高速 性の評価

測定は地球シミュレータ8CPUs (=1ノード) 用いて行った。ハッシュ値の長さを1と100にした場合と、二分木のベクトルの長さを1と256とした場合の4つの組み合わせで行った。なお、ハッシュ値の長さと二分木のベクトルの長さを共に1とした場合は通常の二分木探索となる。探索の終了は生成される構造の数が70万に達したときとした。

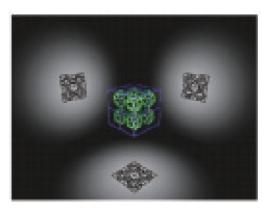


図 6 C₆₀を 3 方向に重合させた初期構造 (8 個のプリミティブセルを表示)

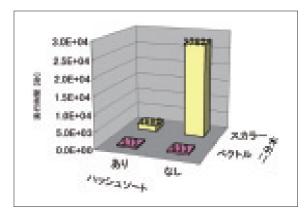


図7 実行時間

図7に実行時間を示す。ハッシュソート付にした場合と、ベクトル型二分木にした場合のどちらにおいても効果があり、実行時間を短くできた。しかしながら、どちらか一方の場合はスレーブがマスタにアクセスしたときにアクセス待ちが生じ、並列の効果が小さくなっていることが確認されている。また、ベクトル型二分木を用いた場合だけベクトル化率が向上する。

以上よりハッシュソート付ベクトル型二分木を用いると同型判別の処理を高速化させる ことができるだけでなく、ベクトル化率の向上も実現できた。

実行時間を基にした全体性能の評価

開発した探索シミュレーションの性能を実行時間にて評価する。この時間は生成される構造が250万に達するまでの時間とした。性能の測定は構成する原子数を変化させた 4種類の対象構造を用いてそれぞれ使用するスレーブ数と対象構造を変えて行った。対象構造の原子数を変えるために前項の同型判別の性能測定で用いた 3 方向に重合させた C_{60} を応用し、 C_{60} を 2 つつないだ形として120原子を初期構造とした。同様に、4 つと 8 つつないだ240原子、480原子の構造を初期構造とした。ハッシュ値の長さは10000とし、二分木のベクトル長は256とした。

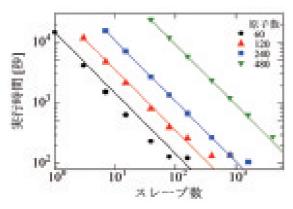


図8 スレーブ数と対象とする構造の原子 数を変化させたときの実行時間

性能測定の結果を図8に示す。図中の実線は1/nの直線で、切片はそれぞれの対象構造の原子数において最も少ないスレーブ数で実行したときの時間を通るように決めた。

まず、原子数ごとのスレーブ数の変化に着目する。スレーブ数の増加に比して実行時間が実線に沿って理想的に減少していることが分かる。このことから、高い並列性を持つ探索シミュレーションであることが確認できた。また、対象とする構造の原子数に対してスレーブ数を多くする(例えば、原子数60でスレーブ数約160や原子数120でスレーブ数約800などにする)と実行時間が減少しなくなる。このときはスレーブにアクセス待ちが生じていることが確認されており、3.1節の予測どおりアクセス待ちが生じると並列の効果が下がることも確認できた。

次に、対象とする原子数の変化に着目する。同じ実行時間でもスレーブ数を多くすると、より多くの原子数からなる構造の探索が行えることがわかる。

これらの結果から、次世代スーパーコン

ピュータを用いることで、より原子数が多く 複雑な構造を対象として探索できることが期 待できる。

4. マッカイ構造を対象とした探索シミュ レーション

この探索シミュレーションを用いた具体的な成果を紹介する。目的構造をマッカイ構造として探索を行った。まず、マッカイ構造の特徴、それを構成する原子数を紹介し、初期構造の推定を行う。次に、推定した初期構造を用いて探索シミュレーションを行った結果を示す。

4.1 マッカイ構造の特徴

マッカイ構造とは1991年にMackayら[4] が予言したP型のschwarz平面(図9左上) 上に炭素原子を並べて6員環と8員環だけで 構成できる構造であり、図9の右下の構造が 予言された。このマッカイ構造は、ピーナッ ツ型フラーレン[10]として注目されている構 造と同様に、炭素からなる構造としては極め てまれな負極率を持つ構造であるため化学的 な研究対象として注目されている。また、こ れはsp²結合のみで構成されていることか ら、超軽量で高硬度な材料となることが予測 され[11][12][13][14]、新奇材料としても期 待されている。Parkら[12]は硬さがダイヤ モンドの25%、重さが20%、バンドキャップ が0.5eVと半導体的な性質があることを示し ており、硬く、軽く、電気を流すことができ ることから電子デバイスとしての応用が期待 できることを示している。しかしながら、そ の生成過程だけでなく初期構造すらまだはっ きりとは分かっていない。

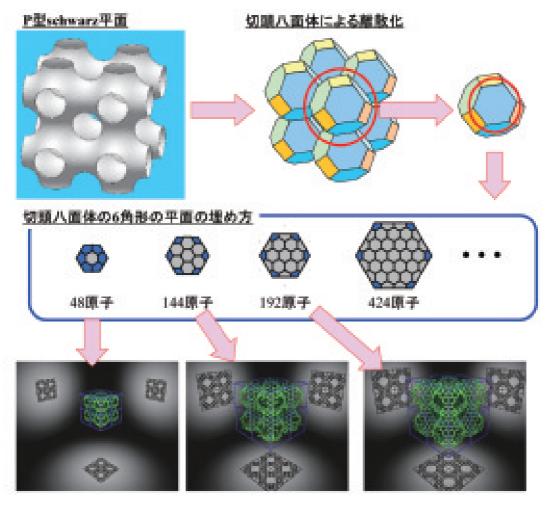


図9 マッカイ構造(8個のプリミティブセルを表示)

次に、目標構造であるマッカイ構造の構成について述べる。P型のschwarz平面は接頭八面体に離散化でき(図9右上)、マッカイ構造の構成は接頭八面体の中の六角形の平面を6員環と8員環で埋める問題に帰着できる。この埋め方として図9中段が考えられ、ある決まった原子数でのみ構成できることが分かる。

最後に、初期構造について考える。マッカイ構造の初期構造ははっきりとは分かっていなかったが、その対極の構造を持つ球形のフラーレンが初期構造として有望とされてきた。例えば図6は図9に示すマッカイ構造に近い構造をしている。しかしながら図6は60個の原子で構成されており、マッカイ構造と

はならない。逆に、48、144や192などのマッカイ構造を構成するような原子数で構成される安定な球形フラーレンは現在まだ知られていない。そこで、我々はオイラーの多面体の定理より初期構造を検討した結果、(4,4)カーボンナノチューブ中の結合を開放し、他のカーボンナノチューブと接合させた構造が有力となることを推定した。例えば、48、144と192原子からなる構造の初期構造は図10左上、図11上段と図12上段となる。なお、これらの違いはカーボンナノチューブ同士をつなぐ架橋の間の距離である。以下ではこの初期構造を用いてマッカイ構造への生成経路の探索を行う。

4.2 探索シミュレーションによる生成経路の発見

前節で示した48、144と192原子からなる構造を対象にして、探索シミュレーションを行った。この探索により、それぞれ 4.5×10^2 、 2.7×10^6 と 1.7×10^7 通りの生成経路が得られ、

その中からマッカイ構造へ至る経路が突き止められた。それらの結果を図10、図11と図12にそれぞれ示す。これより、(4,4)カーボンナノチューブがマッカイ構造への初期物質として有力な候補になりうることが明らかとなった。

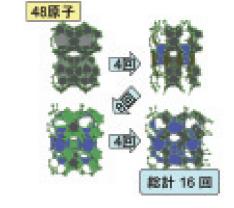


図10 カーボンナノチューブから48原子から なるマッカイ構造へのGSW変換 (8個のプリミティブセルを表示)

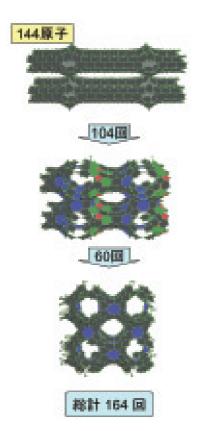


図11 カーボンナノチューブから144原子から なるマッカイ構造へのGSW変換 (8個のプリミティブセルを表示)

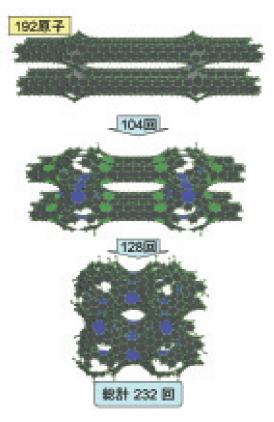


図12 カーボンナノチューブから192原子からなるマッカイ構造へのGSW変換(8個のプリミティブセルを表示)

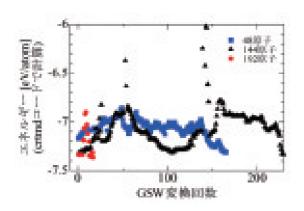


図13 マッカイ構造へ至る経路のエネルギー

最後に、これらの得られた生成経路の実現性について検討する。第一原理計算(CRTMD コードを使用)によって、それぞれの原子数からなる構造について各生成経路で生じる構造のポテンシャルエネルギーを求めた。その結果を図13に示す。GSW変換によりマッカイ構造にいたる過程で生じる構造のエネルギーの上昇は小さく、実現の可能性があることが分かった。さらに、初期構造よりもマッカイ構造の方がエネルギー的に安定となることが分かった。このことからカーボンナノチューブが初期構造の候補となりうることが第一原理計算からも明らかとなった。

以上の結果から、これまで未知であったマッカイ構造の初期構造と、その生成経路を明らかにした。

5. おわりに

大規模並列計算機で高い並列性を保ちながらGSW変換を繰り返して目的構造への生成経路を調べる大規模探索シミュレーション手法を開発した。この大規模探索シミュレーション手法はマスタ・スレーブ型で実現している。マスタはシステム全体の統一的な情報を処理する同型判別などを主に行い、スレーブは多くの時間がかかりかつ並列化の効果が高いエネルギー計算を行なう。それぞれの利点を活かした並列化が達成できた。

この探索シミュレーションを新奇ナノ炭素

物質として期待されるマッカイ構造を目的構造として行った。その結果、生成のための初期構造はこれまで未知であったが、(4,4)カーボンナノチューブが候補となることが分かり、それを初期構造とした生成経路を明らかにした。これによって実験家への示唆を与えることができた。また、本手法は、原子数が多い場合に並列性能のボトルネックとなるマスタの処理の負荷が相対的に低下するため、大規模問題に適していることを示した。

これらより、高性能の次世代スーパーコンピュータを用いれば、例えば原子数の多いナノホーン、ナノチューブやナノヤーン(撚糸)などの複合構造を対象とした創製経路の探索ができると期待される。さらに、次世代スーパーコンピュータを使うと膨大な探索がより短時間でできるため、目的構造として安定な物質を指定すればこれまで知られていなかった新しい構造のナノ炭素物質の発見も期待できる。これによって得られた知見を実験家に提示することでナノテクノロジーのさらなる進歩が見込まれる。

6 謝辞

本研究は地球シミュレータセンターの共同 利用における「カーボンナノチューブ研究会」 の成果に基づくものである。地球シミュレー タの利用に当たり数多くの助言や示唆を与え ていただきました諸氏に深く感謝の意を表す る。

参考文献

- [1] E. Osawa, Z. Slanina and K. Honda, "A renewed look at the Stone-Wales rearrangement," Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.Sect. C -Mol. Mat., vol. 10, pp. 1-8, 1998.
- [2] 飯塚ら、"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, pp. 2-14, 2006.

- [3] 牧野ら、"新奇ナノ炭素物質創製のための大規模並列探索シミュレーション、"次世代スーパーコンピューティングシンポジウム2008, pp. 53-54, 2008.
- [4] A. L. Mackay and H. Terrones, "Diamond from graphite," Nature, vol. 352, pp. 762, 1991.
- [5] A. J. Stone and D. J. Wales, "Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species," Chem. Phys. Lett., vol. 128, no. 5-6, pp. 501-503, 1986.
- [6] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos and R. P. Ryan, "Isomerizations of the fullerenes," Carbon, vol. 30, no. 8, pp. 1235-1250, 1992.
- [7] 丸山、山口、"フラーレン生成過程の分子動力学:第2報,完全なC60へのアニーリング(熱工学、内燃機関、動力など)、" 日本機械学會論文集B編vol. 63, no. 611, pp. 2405-2412, 1997.
- [8] Z. Slanina, X. Zhao, F. Uhlik, M. Ozawa and E. Osawa, "Computational Modelling of the Elemental Catalysis in the Stone Wales Fullerene Rearrangements," J. Organometal. Chem., vol. 599, pp. 57-61, 2000.
- [9] 吉田ら、"半導体原子欠陥とポテンシャ

- ルの揺らぎ一光STM によるナノスケールでの計測と評価一、"第27回表面科学講演大会(東京大学生産技術研究所(駒場)コンベンションホール), 2007.
- [10] J. Onoe, et al., "Structural and electrical properties of an electron-beam-irradiated C60 film," Appl. Phys. Lett. vol. 82, no. 4, pp.595-597, 2003.
- [11] F Valencia, A H Romero, E Hernandez, M Terrones and H Terrones, "New Jounal of Physics Theoretical characterization of several models of nanoporous carbon," Nano Lett., vol. 5, no. 123, pp. 1-16, 2003.
- [12] N. Park, et al., "Charging effects on the stability of diamond nanoclusters," APS Austin, USA, A6. 011, March, 2003.
- [13] F. Valencia, et al., "Theoretical characterization of serval models of nanoporous carbon," New J. Phys, vol. 5, pp. 123.1-123.16, 2003.
- [14] J. M. Romo-Herrera, et al., "Convalent 2D and 3D networks from 1D nanostructures: designing new materials," Nano Lett., vol. 7, no. 3, pp. 570-576, 2007.