

ナノカーボンシミュレーションの研究から

The Research on Nano-Carbon Simulation

(財)高度情報科学技術研究機構 計算科学技術部
手島 正吾、中村 壽

地球温暖化に伴う気候変動、環境問題の解決に向けて、太陽光発電、燃料電池など新エネルギー体系の構築が急がれているが、その成功は、新しい物質、機能材料の開発に掛かっていると言っても過言ではない。最近、わが国を初め先進各国では、スーパーコンピュータを活用した大規模なシミュレーションを通して新材料の物性予測を行いつつ、実験と相補的に新材料開発研究が積極的に進められている。我々はそうした研究の一環として、これまでにナノテクノロジーの基幹物質であるナノ炭素類に関して大規模シミュレーションを展開してきた。ここでは、最近の研究から、既存のナノ炭素類がもつ曲面とは異なる負のガウス曲面をもつ、未だ合成されていない、マッカイ結晶の物性、機能、そして応用について、計算科学から得られた結果を紹介する。

1. まえがき

最近、地球温暖化に伴う気候変動、環境問題は世界的な社会問題となっており、その解決に向けて、太陽光発電、燃料電池など温暖化ガスを排出しない新エネルギー体系の構築が急がれている。その成功は安価で機能性が高い新物質・機能材料の開発に掛かっていると言っても過言ではない。このため、世界各国で新奇な物質、高機能材料の研究開発への取り組みが活発化している。特に、米欧等では、ナノテクノロジーとともに高性能スーパーコンピュータを利用した大規模シミュレーションを活用して、新エネルギー技術開発が急速に進んでいる。わが国でも、地球シミュレータを活用し世界各国に先駆けて大規模シミュレーションを先端科学技術研究に応用する経験を活かし、ナノ物質に関する先行的研究が展開されている。

我々はこれまで、地球シミュレータ (ES1) を活用し、ナノテクノロジーの基幹物質であるナノ炭素類を対象として、フラーレン、カーボンナノチューブ、マッカイ結晶、ナノダ

イヤモンド、などの熱伝導、機械的強度、電子状態、電磁応答等の物性について、実験では得難いナノスケール空間における基本特性の把握、予測に努めてきた [1,2,3]。さらに、既存物質の基本特性把握に留まらず、新奇ナノ構造体の存在推定、生成過程、生成制御、新機能創成、新機能システム特性などの研究を展開してきた。また、理論構築、物理現象のモデル化などに加え、スーパーコンピュータの性能を引き出すための高度な並列処理アルゴリズムを備えたシミュレーションコード開発にも取り組んできた。

近年、スーパーコンピュータは急速な勢いで技術革新を遂げ、我が国では、ペタフロップス級の演算性能を有する数十万規模のプロセッサからなる次世代スーパーコンピュータの実現が迫っている。スーパーコンピュータと大規模シミュレーションコードとを融合させてうまく利用できれば計算スケールの拡大、計算精度の向上が格段に図られ、信頼性が高く、応用に耐えうる結果を獲得することが期待できる。その意味でも、次世代スーパ

ーコンピュータに向けたシミュレーションコードの技術開発を精力的に進めているところである。

一方、我々は現在、環境、新エネルギー分野の燃料電池、太陽電池の新材料開発を目指し、新地球シミュレータ (ES2) を活用した大規模応用シミュレーションに積極的に取り組んでいる。最近、これまで取り組んできた新奇物質マッカイ結晶の物性特性の解析から、新エネルギー材料としての有効活用の可能性を見出したところである。

本稿では、特に新奇ナノ構造体であるマッカイ結晶の物性研究について焦点を絞り、大規模シミュレーションにより得られた機械特性、電子特性などの研究結果、応用の可能性について述べていきたい。

2. マッカイ結晶とは

最初に、マッカイ結晶と他のナノ炭素類との相違点及びその3次元原子構造について説明する。ナノ炭素類の代表とされるグラフェン、ナノチューブ、フラーレン等は炭素原子が sp_2 共有結合した曲面から構成されている。これらの曲面は、ガウス曲率がゼロ、すなわち炭素原子の6員環のみからなるグラフェンやナノチューブ、正のガウス曲率、すなわち6員環の平面構造に5員環が入り閉曲面構造をもつフラーレンとに分類される。しかしながら、負のガウス曲率、つまり開曲面構造を

もつ炭素構造体は未だに発見されていない。

1991年、マッカイは負のガウス曲面上に炭素原子を置いたシュバルツのP型の極小曲面を発見させ、これを周期的に繋いだ炭素結晶(マッカイ結晶)の存在を予言した[4]。マッカイ結晶の特徴は、負のガウス曲面を形成するために6員環の他に7、8員環が含まれることである。このため、この結晶の物理、化学特性が注目され、理論研究が展開されてきた。

マッカイ結晶の単位構造は曲面が作る3次元構造であるために複雑である。シュバルツ極小曲面としてP (Primitive) 型、D (Diamond) 型、G (Gyroid) 型の三種類が知られている[5]。図1は構造安定化シミュレーションにより得られた、単位構造に炭素原子をそれぞれ48個、96個、96個を含むP48、D96、G96型マッカイ結晶について紙面に垂直に 2×2 周期構造を示している。

P型のマッカイ結晶の周期性については既に牧野、手島等によって紹介されているように、マッカイ結晶(図2a)とその単位構造(図2b)は、切頂8面体の表面に6員環をもつ炭素原子を引きつめた構造体(図2c,d)に置き換えて考えることができる[6]。

シミュレーションでは図2c,dの多面体を初期構造に用いて、エネルギー安定化計算により原子を移動させることにより負のガウス曲面をもつ図2a,bに相当する図1を得ることが

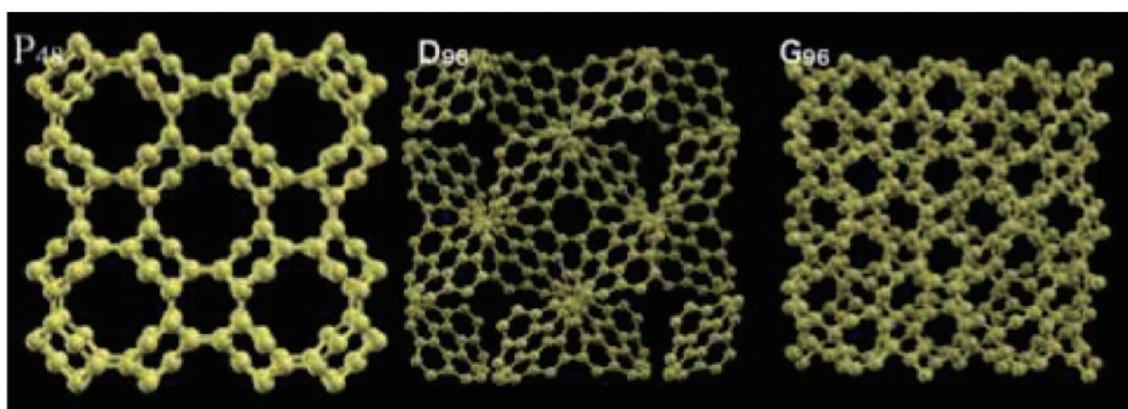


図1 P48型、D96型、G96型 マッカイ結晶

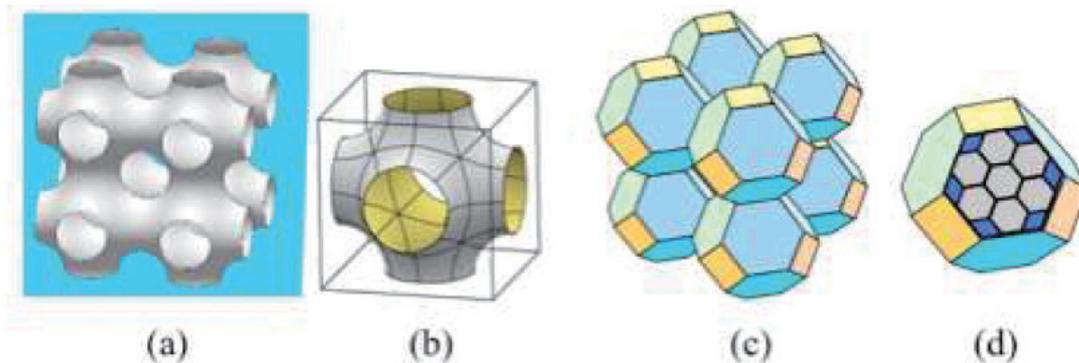


図2 P型マッカイ結晶の曲面構造 (a)マッカイ結晶 (b)マッカイ結晶の単位構造 (c) 多面体に置き換えたマッカイ結晶の概念図 (d) 多面体に置き換えたマッカイ結晶の単位構造の概念図

できる。G型、D型の初期構造は6員環をもつ炭素原子を引きつめた大きな平面を複雑に振りながらつなげた構造をしている。比較的结构が分かりやすいP型マッカイ結晶について、大規模なシミュレーションにより得られた機械特性、電子特性を以下に紹介する。

3. 機械特性シミュレーション

カーボンナノチューブやグラフェンが弱いファンデルワールス力により凝集し形成されたチューブバンドルやグラファイトなどは横滑り（せん断力）に弱い構造となる特性があるが、これに対し、マッカイ結晶は三次元方向に曲面がつながり、マッカイ結晶の sp_2 共有結合はダイヤモンドの sp_3 共有結合よりも

強く、さらに中空構造となることから、固く、軽い材料特性をもつと期待される。そこで、密度汎関数理論（density functional theory, DFT）計算もしくはタイトバインディング（Tight-binding, TB）計算により炭素間の共有結合相互作用（ σ 軌道、 π 軌道）を考慮して、マッカイ結晶を変形させることにより体積弾性率、引っ張り限界を調べた。P型マッカイ結晶のジクザグ型、アームチェア型の7種類について、格子定数を変化させて生じた歪みエネルギーから体積弾性率を計算した結果を図3に示す。

シミュレーションでは、原子数が数千から成るマッカイ結晶までを調べるため、計算量が比較的少ないTB計算を採用した。アーム

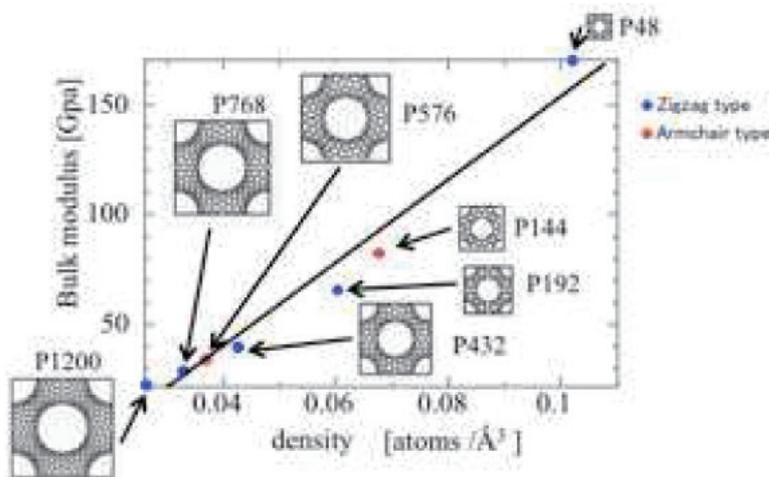


図3 マッカイ結晶の単位体積当りの原子数と体積弾性率の関係

チェア型とジグザグ型を比べると、アームチェア型は8員環周辺の結合部で炭素結合の方向が引っ張り方向と直交し、ジグザグ型は並行となる。そのため、アームチェア型はジグザグ型よりも機械的に弱いと予想されたが、シミュレーションの結果、両者の強度はほぼ同様である。その理由として、炭素の sp_2 結合が単なる質点を結んだ単なるバネ構造とはみなし難く、軌道が広がって結合する複雑な構造特性を示すためと考えられる。また、引っ張り強度では、約30%の歪みまで耐えたことから、マッカイ結晶は歪に対して非常に強い性質であることが分かった。また、DFT計算から、P48、P144、P192の体積弾性率は、ダイヤモンドと比べそれぞれ50%、26%、25%の硬さで、比重はそれぞれ0.57倍、0.37倍、0.31倍と軽量であった。

これらの結果、マッカイ結晶はサイズが大きくなると、炭素原子1個が占める空間が大きくなり密度が疎になることから体積弾性率は弱くなるといえる。また、マッカイ結晶はサイズが大きくなると図4に示す様に、接続部ではない(111)方向には6員環のみからなる大きな曲面が現れ、構造最適化計算によると、曲面になるより平面的なグラフェン面が安定となる。この様な大きなグラフェン面の出現もマッカイ結晶の体積弾性率を弱くす

る要因と考えられる。

以上のことから、P48の様にサイズが小さいマッカイ結晶ほど硬く、粘りがあり、かつダイヤモンドと比較して軽いなど、優れた機械特性を示すことがシミュレーションにより明らかとなった。

5. 電子特性シミュレーション

カーボンナノチューブは螺旋度の違いにより金属または半導体的な電子状態を示すことは良く知られている。マッカイ結晶にもアームチェア型、ジグザグ型構造があるが、さらに8員環があることから、マッカイ結晶の電子状態がどのような特性を示すかは興味深い。そこで、DFT計算により得られたジグザグ型P48マッカイ結晶の最適化構造とそのバンド構造を図4に示す。

まず、構造的には、単位構造をつないでいる部分に8員環構造が現れている。8員環構造は単位構造が閉じて球形のフラレンになることを妨げる役割をすることが分かる。また図5aから、各原子の電荷密度は殆ど同じ値を示し、電子状態密度は最高被占有軌道(電子が占有している最高エネルギー軌道)に鋭いピークがあることが分かる(以後、図5中の原子の色分けは「2s, 2p軌道を占める全電子数(以下、全電子数と呼ぶ)」の値の違い

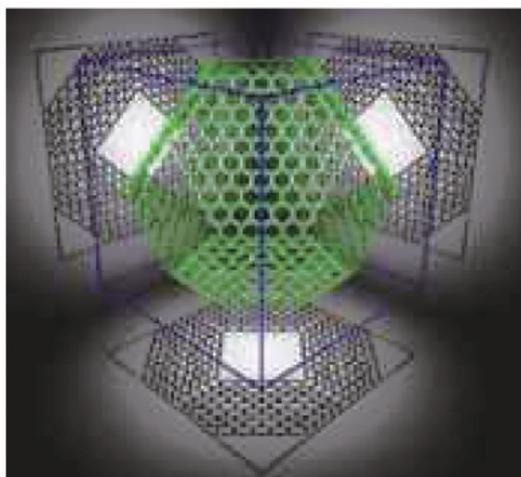


図4 大きなサイズのマッカイ結晶の最適化構造

を示す)。そのエネルギーバンドギャップは0.05eVであり、室温では殆ど金属的な性質を示す。これは、 sp_2 曲面の曲率が大きいために、近接原子間距離が減少し、軌道混成の効果が増したためと考えられる。単位構造のサイズを大きくすると、曲面の形状が明確にあらわれる。アームチェア型P192、ジグザグ型P144のマックイ結晶の最適化構造と各々の電子状態密度を図5b、5cに示す。全電子数

は、(111) 方向の6員環の原子（黄色）が最も低く、最近接原子（赤色）、次近接原子（水色）とほんの僅かだが順に多くなる。(111) 方向に全電子数の少ない6員環が現れ、結合部に全電子数の多い8員環が現れるのが特徴である。バンドギャップは、P192、P144の様にサイズが増大し曲率が減じたことにより、0.94、0.64eVと広がり、P48のバンドギャップと比べ大きな値を示したと考えられる。

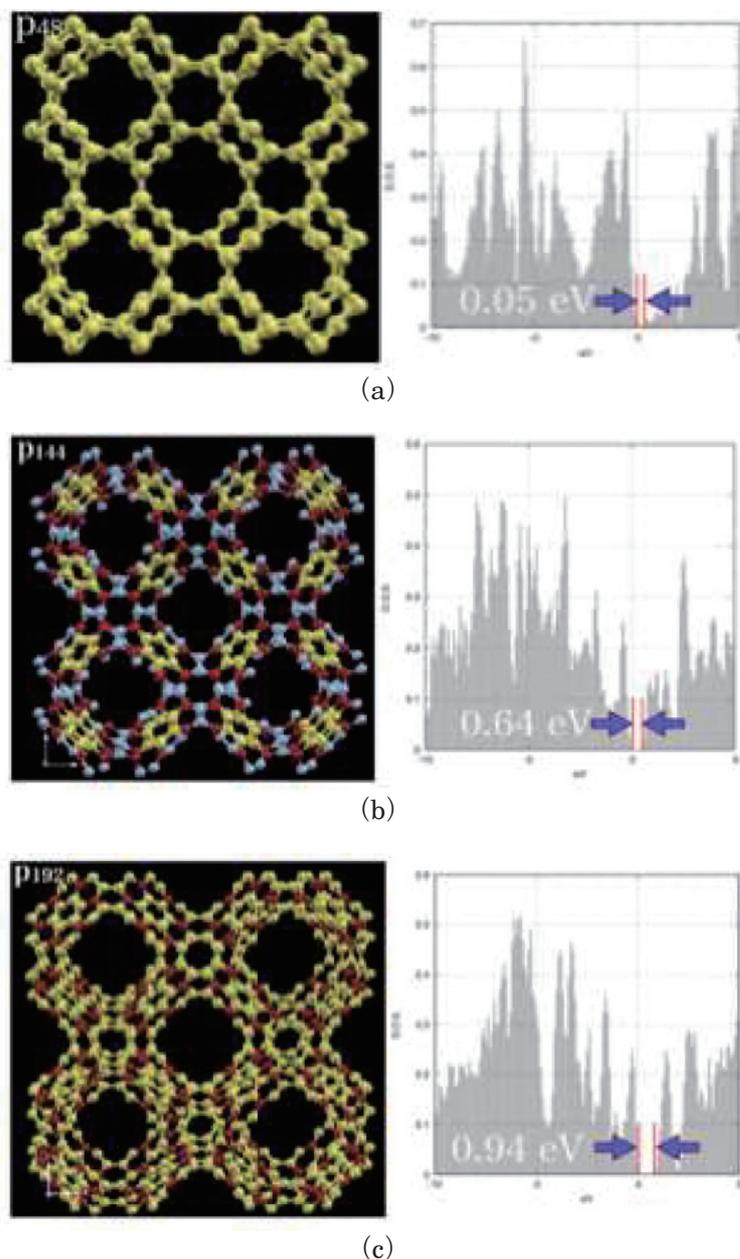


図5 マックイ結晶の電子分布と電子状態密度
 (a)ジグザグP48型、(b)ジグザグP144型、(c)P192型

数千原子からなるサイズの大きなマッカイ結晶では、(111) 方向に多くの6員環が挿入され、TB計算の結果、(111) 面は平面になり黒鉛層が形成されることは既に述べた。現在、DFT計算によるエネルギーギャップ計算に取り組んでいるが、グラフェンのエネルギーギャップの性質が強くなると考えられる。一方、サイズが小さくなると8員環の全体に占める比が大きくなり、負のガウス曲面の性質が顕著に表れると考えられる。従って、小さなサイズであるP48では、量子曲面がより物性に影響を与えると考えられる。今後、P48を中心に、8員環の影響から生まれる歪んだ sp_2 曲線と磁性との相関性にも取り組む予定である。

6. 応用

マッカイ結晶はサイズにより異なるエネルギーバンドギャップを示すことから、多接合太陽電池材料への応用が期待される。現状では、単接合の薄膜シリコン、GaAsなどでは理論的な最高変換効率は約25%であり、これ以上の効率アップは期待薄である[7]。そこで、変換効率を上げる方法の一つとして、異なるエネルギーバンドギャップを持つ結晶を積層し、吸収波長帯を広げ、紫外光、可視光、

赤外光と漏れなく吸収する多接合が考えられる。

エネルギーバンドギャップを持つ結晶にキャリアを発生させるためには、電子、正孔の導入が必要である。炭素はシリコンと同じIV族のため、炭素からなるマッカイ結晶にIII族のホウ素、V族のリンなどをドーピングしたそれぞれp型、n型半導体からなるpn接合を作ることにより、キャリアをもつマッカイ結晶の太陽電池が可能と考えられる。さらに、pn接合マッカイ結晶のサイズを制御する技術が可能となれば、結晶生成段階で異なるエネルギーギャップ約1~3eVに対応するサイズのマッカイ結晶を層状に形成することにより、紫外光400nm~赤外光1000nmに相当する光を漏れなく吸収する炭素だけからなる多接合系太陽電池が可能となる。シリコンや希少金属を多用する現状の太陽電池に代わり、炭素材料のみで製造できれば、資源戦略の観点で、わが国の産業にとって非常に有利になると考えられる。他にも、マッカイ構造の中空構造を活かした、水素吸蔵体、また排水や海水などからの元素回収などの新機能も考えられており、応用の範囲は広く、実現の期待は大きい。

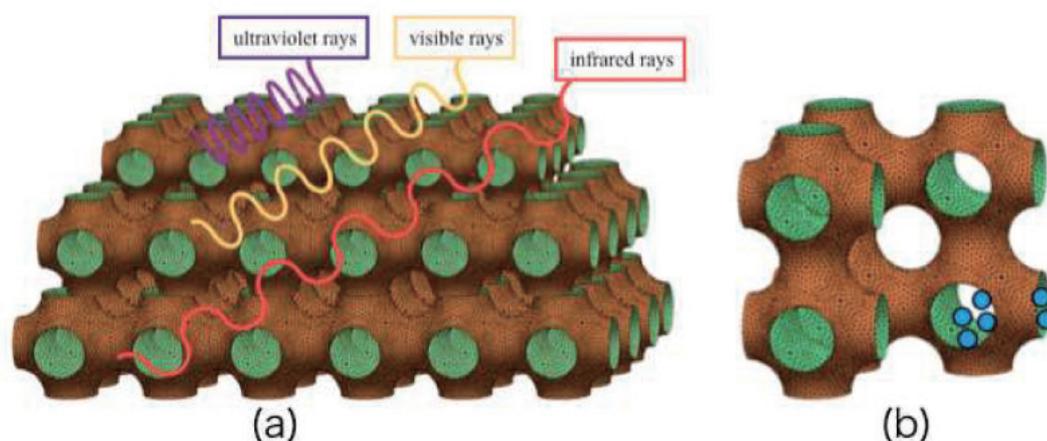


図6 マッカイ結晶の応用

(a) 太陽電池に利用するタンデム型マッカイ結晶の光吸収の概念図

(b) 水素吸蔵体としてのマッカイ結晶の概念図

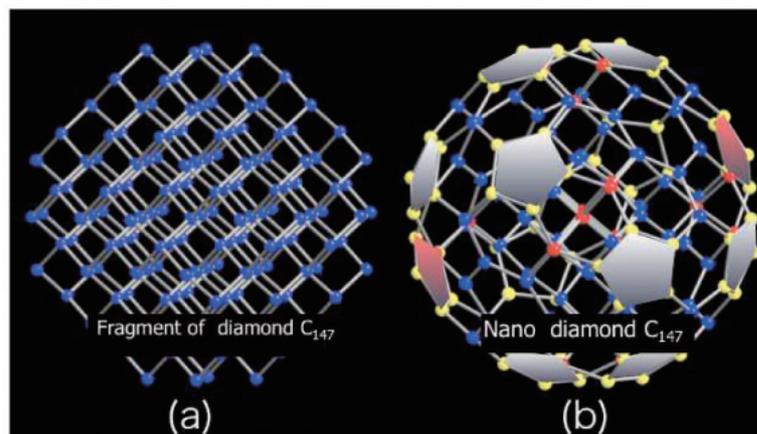


図7 炭素147原子からなる(a)切頂八面体をしたダイヤモンドクラスター (b)(a)の構造最適から得られるナノダイヤモンド

7. ナノダイヤについて

マッカイ結晶の曲面の概念と類似性をもつ分子クラスターとして、新奇構造体「ナノダイヤモンド」を簡単に紹介したい。マッカイ結晶は2章で述べたように「内部が中空な切頂八面体が、8員環により周期的につながった結晶」と規定されるが、対照的にナノダイヤモンドは「内部をダイヤモンド構造で満たした切頂八面体が、5員環により閉じた炭素クラスター」を構造最適化して得られる構造であることがシミュレーションにより分かってきた。その直径が約4.8nmをもつものは特に「1桁ダイヤモンド」と呼ばれている。

図7aでは、ダイヤモンド構造で内部が満たされた切頂8面体である。この構造をシミュレーションでエネルギー緩和させると、図7bの様に(111)方向は黒鉛化し、(100)方向の内部はダイヤモンド結合(図の赤い原子)が残り表面は5員環ができる。(111)方向の黒鉛化はマッカイ結晶と同様であり、マッカイ結晶と共通する点が多い。1桁ダイヤモンドは既に、製造が成功しており、電荷制御によるこれら集合体の分散、凝縮などの現象が報告されており、非常に興味深い[8,9]。ミセル化したナノダイヤや、特定分子の高い修飾作用などから、ドラッグデリバリー(DDS)へ応用する試みも進められており期待されてい

る。しかし、これらの現象を説明するメカニズムは未だ明らかにされていない。大規模シミュレーションを活用し、リアルサイズのナノダイヤモンド、約7000原子の第一原理計算により電荷偏極効果などからメカニズムを解明し、マッカイ結晶の比較研究として今後取り組んでいきたい。

8. まとめ

新奇ナノ構造体であるマッカイ結晶の生成過程、機械/電子特性を、地球シミュレータを利用した大規模シミュレーションにより行う研究の一端として紹介した。マッカイ結晶は、フラーレン、ナノチューブなどナノ炭素構造体に劣らず、新たな機能材料となりうる可能性を秘めている。ナノ炭素類の研究分野において日本は世界を先導しており、世界的な気候変動への対応として、新エネルギー開発、環境技術など、また資源小国のわが国の元素戦略において、ナノ炭素を利用した新機能応用はますます重要性を帯びている。そのため、マッカイ結晶もそうした候補材料のひとつとして、その生成過程、物性、さらには合成法などの研究開発に取り組み、世界に先駆けて実現に寄与したい。

謝辞

多大なご支援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の各位、信州大学・遠藤守信教授、ナノ炭素研究所・大澤映二豊橋技術大学名誉教授に深く感謝いたします。

参考文献

- [1] <http://www.jamstec.go.jp/esc/projects/fy2008>
- [2] 手島正吾、中村壽、計算工学、**9**、22-25 (2004)
- [3] 手島正吾、南一生、飯塚幹夫、中村壽、応用物理、**74**、1045-1051 (2005)
- [4] A. L. Mackay and H. Terrones, *Nature* **352**, 762 (1991)
- [5] F Valencia¹, A H Romero, E Hern and M Terrones and H Terrones *New Journal of Physics* **5** 123.1-123.16 (2003)
- [6] 牧野浩二、手島正吾、南一生、中村壽、大澤映二、RISTニュース No.46 (2008)
- [7] 濱川圭弘、“フォトニクスシリーズ3 太陽電池”(コロナ社、2008)
- [8] 大澤映二、表面科学 **30**、257 (2009)
- [9] 大澤映二、表面科学 **30**、258-266 (2009)