

共同利用(産業利用トライアルユース: 先端研究施設共用促進事業『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔) 成果報告書 平成20年度戦略分野利用推進採択課題 i08sb

ナノ構造設計に基づく機能性無機材料の開発
Nano-Structure for Advanced Inorganic Materials

石田 雅也
Masaya Ishida

住友化学株式会社筑波研究所
Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Company
[http:// www.sumitomo-chem.co.jp/](http://www.sumitomo-chem.co.jp/)

TSUBAME システムの利用を通して、グラフェンシートのナノ構造から、さらに大きなサイズの仮想的なモデル構造の構築を行った。得られた構造について、密度汎関数法に基づく計算により、安定な最適構造を求めるとともに、その構造におけるラマンスペクトルを計算した。求められたスペクトルは、炭素材料に見られるような特徴的な形状を示し、仮想的な湾曲構造の可能性が示唆された。TSUBAME システムを有効活用した、これら一連の検討を通して、目的とする材料の最適構造設計に向けた基礎的手法を開発し、材料構造の安定性やスペクトルの解析を実施した。

By means of utilizing TSUBAME system, we have developed a fundamental procedure of computational materials design and it has been applied to a practical example of design of distorted graphen sheet. We have obtained stable structures by structural optimization based on density functional method from initial models of distorted graphen sheet which are built-up by combination of some small parts of graphen models. The optimized structures show typical feature of Raman spectrum which is exhibited in usual carbon materials.

Keywords: エレクトロニクス材料／密度汎関数法／グラファイト／グラフェン

背景と目的

今日の我々の日常生活に欠かせないエレクトロニクス機器を支えているのが、表示材料やエネルギー材料などの高性能なエレクトロニクス材料である。より高性能・高性能な材料開発に向けて、多元系の複雑な材料組成や材料の複合化など、開発の難易度は高まる一方、いかにそれらをスピーディに開発するかが、材料開発の現場には強く求められている。このように複雑で難易度の高い材料開発を、計算機シミュレーションの活用により効率的に進めることが、本課題の目的である。

我々はすでに、新規利用拡大課題における TSUBAME システムの利用を通して、機能性無機材料開発のための効率的な計算機シミュレーションの見通しを得た。本課題では、そこで得られた基礎データを活用して、より大規模なモデルによる計算材料設計を目指した。昨年度はエネルギー材料において主要な役割を果たす無機材料の解析について、グラファイトを構成する単一層グラフェンシートのナノ構造の解析を中心

に実施した。今年度はさらに、それらの組合せによるいくつかの構造検討において、構造的な乱れを有する単一層グラフェンシートのモデル構造を構築し、そのような構造がエネルギー的に安定であることを確認した。さらに、その構造において炭素原子を異種元素置換した時のラマンスペクトル変化を調べ、元素置換効果がスペクトル変化に反映されることを示した。これら一連の検討を通して、目的とする材料構造設計のための基本的手法を確立できた。

概要

今年度は、昨年度実施のセルサイズを固定した分子動力学 (MD) 計算に続き、セルサイズ可変の MD 計算のケーススタディを試みた。セルサイズ可変の MD 計算では、結晶形状変化の影響を確認できたが、構造変化が大きくなると電子状態計算が発散することなどもわかり、計算に関するいくつかの知見も得ることができた。

昨年度実施のスペクトルシミュレーションも引き続き検討し、基礎データを蓄積した。量子化学計算プログラム Gaussian を用いてグラフェン部分構造の安定構造とスペクトル計算を実施し、非 6 員環を含む非平面グラフェンの構造と物性のデータを蓄積した。別途、平面および非平面部分構造を組み合わせ、構造的乱れを有するより大きな湾曲したグラフェンシートモデルを構築し、その安定構造とスペクトル計算を行った。

結果および考察

① MD 計算による炭素材料の構造変化

昨年度に引き続き、バルク結晶の構造変化について、

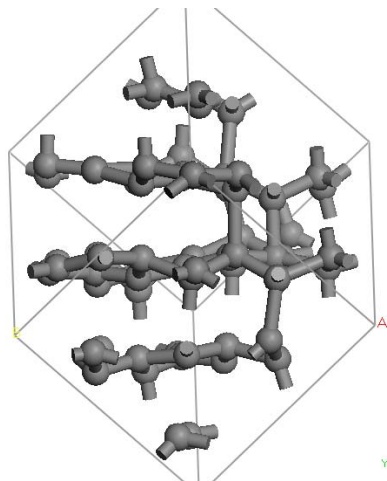


図1. 3000K での MD 計算によるダイヤモンド構造の変化のスナップショット。sp³ 構造が崩れて C-C 結合が切断され、層状構造が現れている。

MD 計算による検討を実施した。LCAO 型第一原理密度汎関数法プログラムを用いて、ダイヤモンド構造の高温 MD 計算で、温度を 1000K、3000K、5000K と変えて特徴的な sp³ 結合の構造変化を調べた。初期構造には、FCC ダイヤモンド構造 (a=4.1 Å) のスーパーセル 2x2x2 (64 原子) を用いて、格子定数も可変とした。温度 1000K では、ダイヤモンドの sp³ 構造は維持されているが、温度 3000K では、3.9ps あたりから sp³ 構造が崩れ始め、(111) 方向の C-C 結合の切断とセルの伸長が起こるようになり、層状構造が現れ始める (図 1)。層状構造における層間距離は ~3 Å 程度あり、層内には歪んだ六角形状の炭素骨格が形成されている。しかし、この後、セル形状変化がさらに大きくなり、電子状態計算が発散したため、計算は打ち切った。

② 湾曲したグラフェンシートの構造とラマンスペクトル

①の MD 計算による構造変化を観察すると、各層のシート構造は高温で激しく振動しており、時折原子がクラスター状になったり、六角形構造が大きく歪んだりする様子が見られる。実際の炭素材料においては、理想的な平面構造だけでなく非 6 員環の生成によってシート構造の乱れが生じている可能性が考えられる。そこで、6 員環から構成される平面構造と、非 6 員環から構成される湾曲した構造の両方を含む単層グラフェンシートの仮想的なモデル構造を構築し、その安定構造が得られるかどうか、さらにそのような構造がどのようなラマ

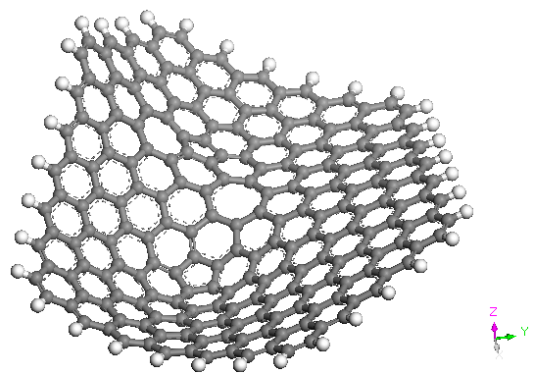


図2. 非 6 員環を含む湾曲した単層グラフェンシートの安定構造。5 員環と 7 員環をそれぞれ 2 つずつ含み、系全体の原子数は 216 個。

ンスペクトルを与えるかを調べるため、振動解析計算を試みた。

初期構造モデルの作成は、自社保有のアクセルリス社 MS モデリングを用いて次のように行った。炭素 6 員環を繋げて平面構造を作り、ある部分で 6 員環に 5 員環もしくは 7 員環を繋げて、さらにその周囲を 6 員環で閉じる。モデル構築の途中で、分子力場計算による構造最適化を適宜行うことで湾曲したモデルの初期構造を構築した [1]。なお、モデル末端は、水素で終端した。得られた初期構造を用いて、Gaussian の密度汎関数法による構造最適化計算を実施した (LSDA/3-21g)。安定構造を図 2 に示す。C-C 結合距離は、6 員環、5 員環、7 員環部分で、それぞれおよそ ~1.42 Å、~1.38 Å、~1.48 Å となっていて、構造の違いを反映している。

さらに、不純物が導入された場合を想定し、この安定構造において、6 員環部分の 1 つの炭素原子を窒素原子で置換した系についても、同様に構造最適化計算を行った。構造最適化によって、C-N 結合距離が ~ 1.39 Å 程度となり、6 員環 C-C 結合よりもやや短めとなるが、全体の構造は置換前とほとんど変わらなかった。

次に、このような仮想的なモデル構造のラマンスペクトルを求めるための振動解析計算を試みた。結果を図 3 に示す。湾曲したモデル構造においても、およそ

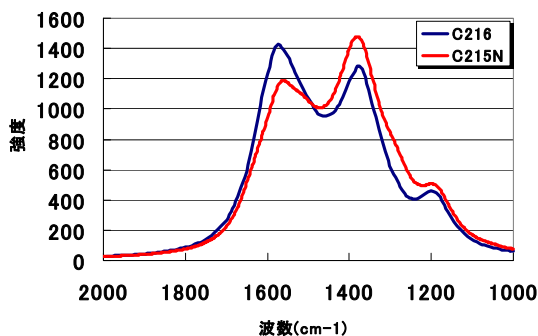


図 3. 非 6 員環を含む湾曲した単層グラフェンシートのラマンスペクトルの計算結果。青:炭素原子のみの系、赤:6 員環の炭素原子 1 個を窒素原子で置換した系。

1350cm^{-1} と 1600cm^{-1} 付近に 2 つのピークが見られる。仮想的な構造ではあるが、実際の炭素材料で観測されているスペクトルとも類似していることから、このような湾曲した構造が材料中に含まれていてもスペクトル的には矛盾しないと考えられる。また、窒素原子置換した場合、これら 2 つのピーク強度の大小が逆転しており、元素置換効果がスペクトル形状に反映される結果を得た。一般的に IR やラマンのスペクトルを求めるための振動解析計算は、エネルギーの 2 次微分を計算するため、非常に多くの計算時間を要する。そのため、200 原子を超える系の振動解析計算を手元の計算機で実施することは現実的ではないが、今回、TSUBAME システムの利用により、そのような計算が実施可能であることを確認できたことは有益であった。今後さらに、様々な元素置換や欠損について調べることで、材料設計に有用な知見を蓄積できるものと期待される。

まとめ、今後の課題

本課題の実施を通して、グラフェンシートのナノ構造

から、さらに大きなサイズの仮想的なモデル構造の構築を行った。得られた構造について、密度汎関数法に基づく計算により、安定な最適構造を求めるとともに、その構造におけるラマンスペクトルを計算した。求められたスペクトルは、炭素材料に見られるような特徴的な形状を示し、仮想的な湾曲構造の可能性が示唆された。TSUBAME システムを有効活用した、これら一連の検討を通して、目的とする材料の最適構造設計に向けた基礎的手法を開発し、材料構造の安定性やスペクトルの解析を実施した。

[1] M A. Smith, H C. Foley, R F. Lobo Carbon 42(2004) 2041.