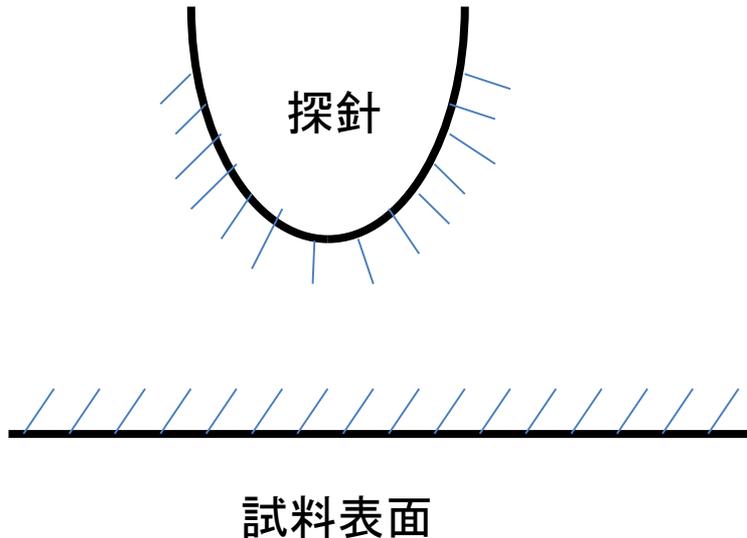


DLVO理論による液中AFMシミュレータ

塚田捷 WPI-AIMR 東北大学 2017.7.8



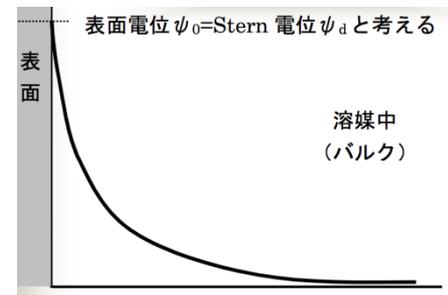
1. 電気2重層による斥力

2. Van der Waals引力



この二つにより、探針に働く力を決める。

DLVO理論: 1次元の平板問題の場合



ψ : 溶液中のポテンシャル(電位)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon} \sum_i n_{i\infty} z_i \exp\left(-\frac{ez_i\psi}{kT}\right) \cong -\frac{e}{\epsilon} \sum_i n_{i\infty} z_i \left(1 - \frac{ez_i\psi}{kT}\right)$$

ポアソン方程式:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2\psi$$

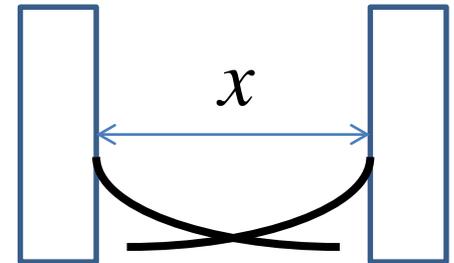
$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i\infty}}{\epsilon kT}} \quad \text{遮蔽長の逆数}$$

ポテンシャルの形

$$\psi(x) = \psi_s \exp(-\kappa x)$$

電極表面電荷密度: ガウスの定理により

$$\sigma = \epsilon |\mathbf{E}| = \epsilon \left| \frac{d\psi}{dx} \right|_{x=0} = \epsilon \left| \kappa \psi_s \exp(-\kappa x) \right|_{x=0} = \epsilon \kappa \psi_s$$



対極による電気2重層電位と電極電荷による反撥力ポテンシャル(単位面積当たり):

$$V = \sigma \psi_s \exp(-\kappa x) = \epsilon \kappa \psi_s^2 \exp(-\kappa x) \quad V_T(x) = C \psi_s^2 \exp(-\kappa x)$$

Van der Waals引力: $V_A(x) = -\frac{aA}{12x}$

全相互作用ポテンシャル: $V = V_T + V_A$

コロイド系への応用

$$V_T(x) = C\psi_s^2 \exp(-\kappa x)$$

$$V_A(x) = -\frac{aA}{12x}$$

電解質密度
増加



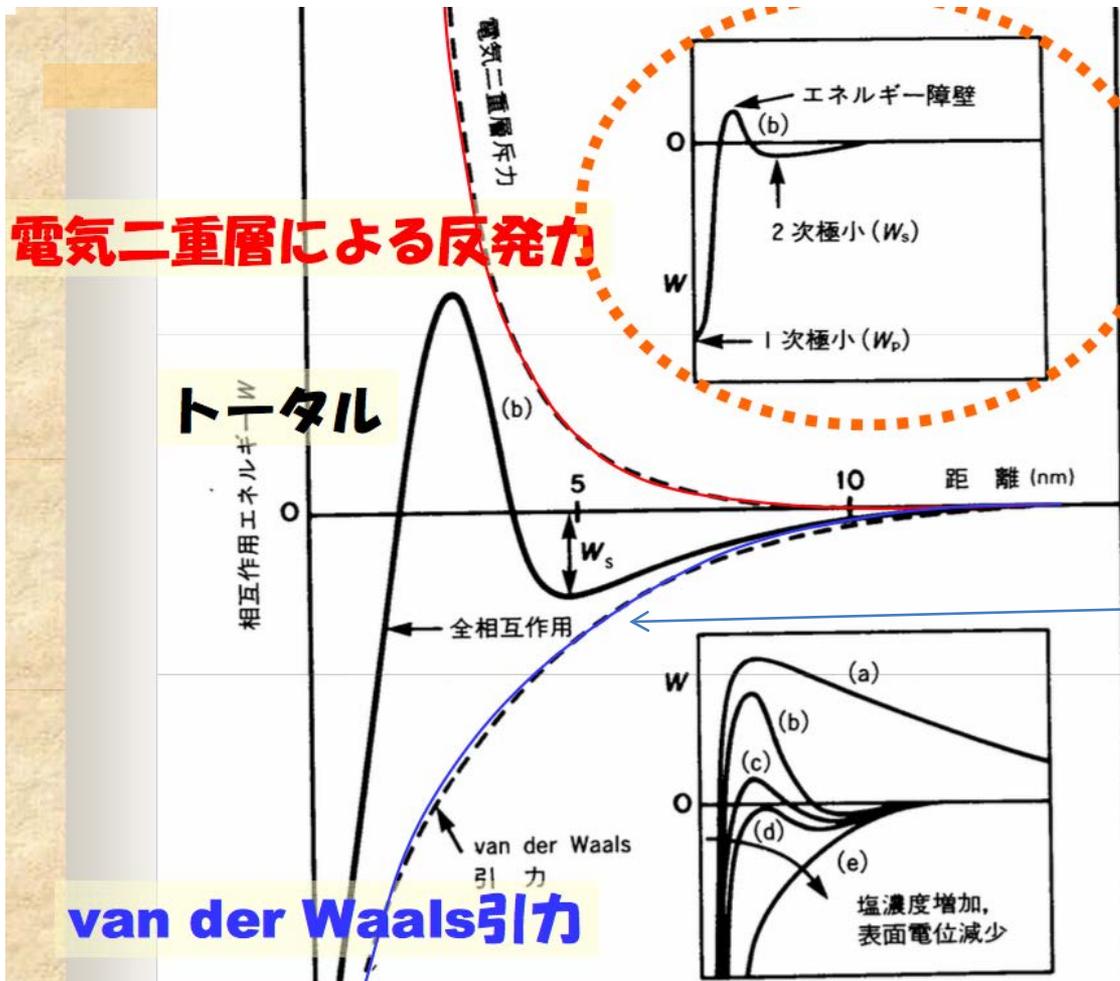
遮蔽長逆数κ
の増加



斥力の減少



コロイド粒子
の凝集



$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{i\infty}}{\epsilon kT}}$$

探針と表面との相互作用: van der Waals 引力項

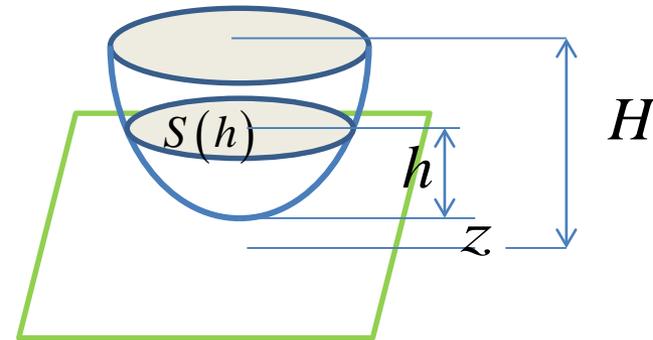
原子間相互作用 $v_{vdW} = -\frac{C_{vdW}}{r^6}$

原子間距離 = r

探針・表面間相互作用:

$$V_{TS}^{vdW}(z) = \int_T \int_S v_{vdW}(r) \rho_T dr_T \rho_S dr_S$$

$$= -\frac{A_H}{6\pi} \int_0^H \frac{S(h)}{(z+h)^3} dh$$



相互作用力: $F_{TS}^{vdW}(z) = -\frac{dV_{TS}^{vdW}}{dz}$

Pyramidal or conical

$$F_{TS}^{vdW}(z) = -\frac{A_H \chi}{6\pi} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z+H} - \frac{H}{(z+H)^2} - \frac{H^2}{(z+H)^3} \right)$$

$$\chi = 4 \tan^2(\alpha/2) \quad \chi = \pi \tan^2(\alpha/2)$$

parabolic

$$F_{TS}^{vdW}(z) = -\frac{A_H R}{6} \left(\frac{1}{z^2} - \frac{1}{(z+H)^2} - \frac{2H}{(z+H)^3} \right)$$

spherical $H = 2R$

$$F_{TS}^{vdW}(z) = -\frac{A_H R}{6} \left(\frac{1}{z^2} + \frac{1}{(z+H)^2} - \frac{2}{H} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z+H} \right) \right)$$

斥力の計算： 1次元の平板問題から任意形状表面へ

ψ : 溶液中のポテンシャル

$$\Delta\psi = \kappa^2\psi \quad \kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{i\infty}}{\epsilon kT}}$$

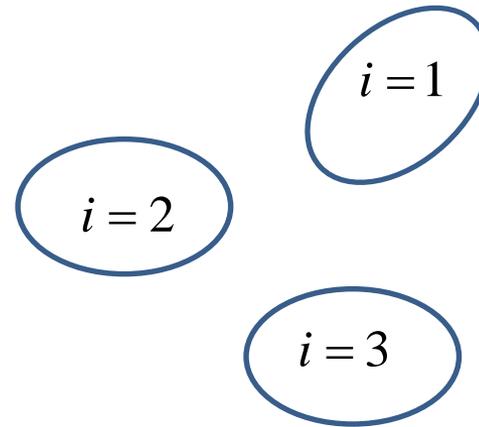
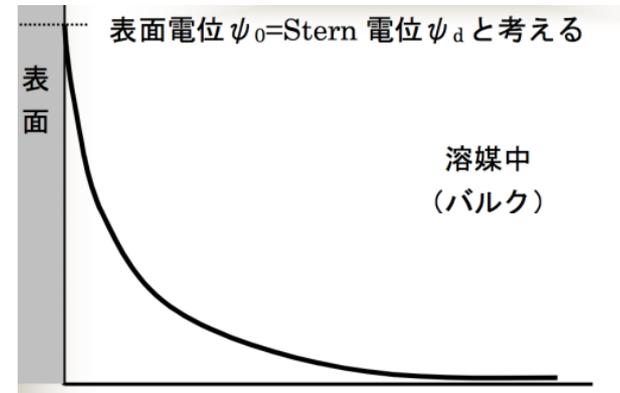
表面電荷密度: σ 法線微分 $\epsilon \frac{\partial\psi}{\partial n_i} = \sigma_i$

この条件のもとで ψ を解いたとして
この配置でのエネルギーは

$$V(\{R_i\}) = \sum_i \oint \sigma_i \tilde{\psi}_i dS_i$$

$\tilde{\psi}_i$ i を除く物体による電位分布

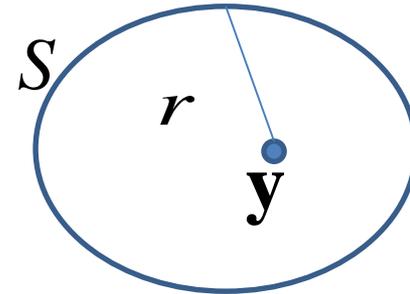
これを物体 i の配置について微分すれば、 i に働く力が求められる。



ヘルムホルツ方程式の解に対するグリーンの定理

グリーンの定理とは、任意の調和関数に対して

$$\varphi(\mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{1}{r} \right) \right) dS$$

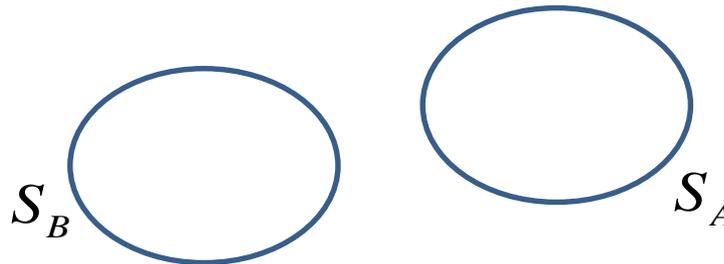


ヘルムホルツ方程式の解への拡張 $\Delta \varphi = \kappa^2 \varphi$

$$\varphi(\mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial n} - \varphi \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\epsilon r} \sigma_S(\mathbf{x}) - V_S(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS$$

ヘルムホルツ方程式の解は境界での電位と電荷によって決まる。

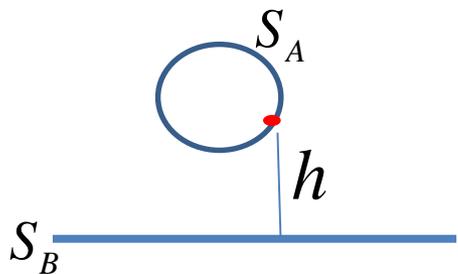
一般に二つの物体間の力のポテンシャルを調べる。



探針Aが平板表面Bから受ける力のポテンシャル

$$\iint_{S_A} \varphi_{S_A} \varepsilon \frac{\partial \varphi_{S_A}}{\partial n_{S_A}} dS_A = \iint_{S_A} \varphi_{S_A} \sigma_{S_A} dS_A \Rightarrow \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon \kappa V_{S_B}}{4\varepsilon \kappa} \right) \iint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A$$

$$\varphi_{S_A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \iint_{S_B} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\varepsilon r} \sigma_{S_B}(\mathbf{y}) - V_{S_B}(\mathbf{y}) \frac{\partial}{\partial n_{S_B}} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS_B \quad r = |\mathbf{x} - \mathbf{y}|$$



S_B を無限大の平面、 S_A は球、回転放物面、ピラミッド形、などとする。（引力部のモデルと対応させる。）

平板表面Bが探針Aから受ける力のポテンシャル

$$\iint_{S_B} \varphi_{S_B} \varepsilon \frac{\partial \varphi_{S_B}}{\partial n_{S_B}} dS_B = \iint_{S_B} \varphi_{S_B} \sigma_{S_B} dS_B \Rightarrow \sigma_{S_B} \iint_{S_A} \left\{ \frac{\sigma_{S_A}}{2\varepsilon \kappa} + \frac{V_{S_A}}{4} \left(\mathbf{n}_{S_A} \cdot \frac{\mathbf{h}}{h} \right) \right\} e^{-\kappa h} dS_A$$

$$\varphi_{S_B}(\mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi} \iint_{S_A} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) - V_{S_A}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial n_{S_A}} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS_A \quad r = |\mathbf{x} - \mathbf{y}|$$

要素計算の例:

$$\int_{S_B} \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{x}-\mathbf{y}|)}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} dS_B = \int_0^\infty \frac{\exp(-\kappa\sqrt{h^2+r^2})}{\sqrt{h^2+r^2}} 2\pi r dr = \frac{2\pi}{\kappa} e^{-\kappa h}$$

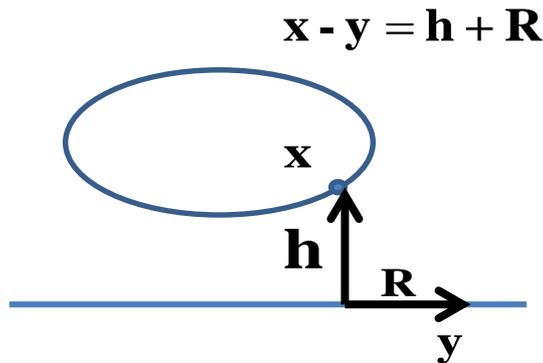
$$r = |\mathbf{x}-\mathbf{y}|$$

$$\int_{S_B} \int_{S_A} \sigma_{S_B}(\mathbf{y}) V_{S_A}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial n_{S_A}} \frac{e^{-\kappa|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} dS_A dS_B \quad \frac{\partial}{\partial n_{S_A}} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) = -\frac{1+\kappa r}{r^3} \mathbf{n}_{S_A} \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y}) e^{-\kappa r}$$

$$\iint_{S_B} \frac{1+\kappa r}{r^3} e^{-\kappa r} \mathbf{n}_S \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{y}) dS_B$$

$$= \iint_{S_B} \frac{1+\kappa\sqrt{h^2+R^2}}{\sqrt{h^2+R^2}^3} e^{-\kappa\sqrt{h^2+R^2}} (\mathbf{n}_S \cdot \mathbf{h} + \mathbf{n}_S \cdot R \cos \theta) R d\theta dR$$

$$= \int_0^\infty \frac{1+\kappa\sqrt{h^2+R^2}}{\sqrt{h^2+R^2}^3} e^{-\kappa\sqrt{h^2+R^2}} \mathbf{n}_S \cdot \mathbf{h} 2\pi R dR = \pi \left(\mathbf{n}_{S_A} \cdot \frac{\mathbf{h}}{h} \right) e^{-\kappa h}$$



$$\int_0^\infty \frac{h(1+\kappa r)}{r^3} e^{-\kappa r} dX = e^{-\kappa h} \quad \text{を用いた。}$$

$$\iint_{S_B} \sigma_{S_B} \varphi_{S_B} dS_B = \sigma_{S_B} \iint_{S_A} \left\{ \frac{\sigma_{S_A}}{2\kappa} + \frac{V_{S_A}}{4} \left(\mathbf{n}_{S_A} \cdot \frac{\mathbf{h}}{h} \right) \right\} e^{-\kappa h} dS_A$$

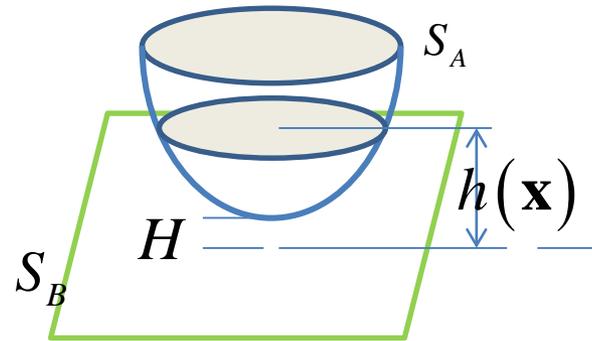
探針Aが平板表面Bから受ける力のポテンシャル

$$V_{tip} = \iint_{S_A} \varphi_{S_A} \sigma_{S_A} dS_A = \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \iint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A$$

$$\varphi_{S_A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \iint_{S_B} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\varepsilon r} \sigma_{S_B}(\mathbf{y}) - V_{S_B}(\mathbf{y}) \frac{\partial}{\partial n_{S_B}} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS_B$$

σ_{S_B}, V_{S_B} は定数扱いとする場合。

Rを探針の曲率半径とすると



$$\begin{aligned} & \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} \iint_{S_A} e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A = \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \int_0^\infty e^{-\kappa X^2/R} 2\pi X dX \\ & = \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \end{aligned}$$

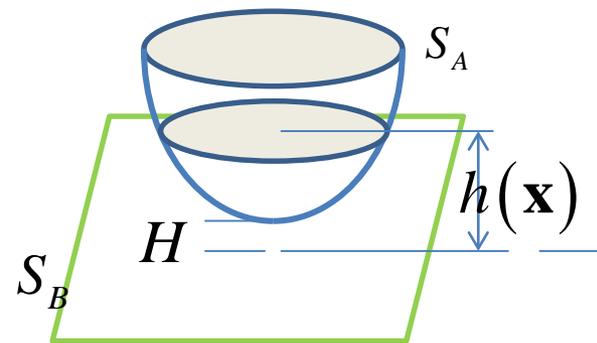
σ_{S_B}, V_{S_B} に緩やかな一依存性がある場合への拡張

$$V_{tip} = \iint_{S_A} \varphi_{S_A} \sigma_{S_A} dS_A = \left(\frac{2\tilde{\sigma}_{S_B}(\mathbf{y}) + \varepsilon\kappa\tilde{V}_{S_B}(\mathbf{y})}{4\varepsilon\kappa} \right) \iint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A$$

$$\varphi_{S_A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \iint_{S_B} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\varepsilon r} \tilde{\sigma}_{S_B}(\mathbf{y}) - \tilde{V}_{S_B}(\mathbf{y}) \frac{\partial}{\partial n_{S_B}} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS_B$$

$\tilde{\sigma}_{S_B}(\mathbf{y}), \tilde{V}_{S_B}(\mathbf{y})$ κ^{-1} 程度の広がり
平均された値

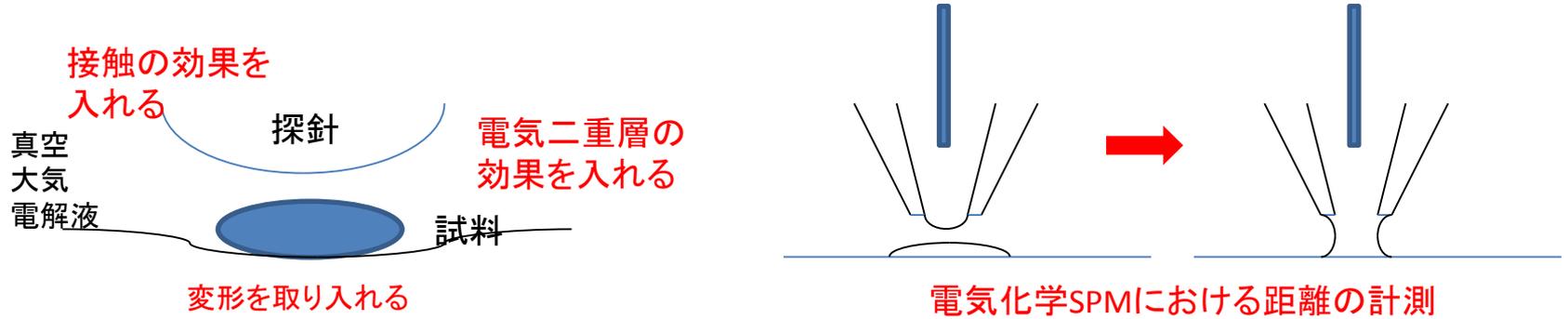
$$V_{tip} = \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{2\tilde{\sigma}_{S_B} + \varepsilon\kappa\tilde{V}_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H}$$



$\tilde{\sigma}_{S_B}(\mathbf{y}), \tilde{V}_{S_B}(\mathbf{y})$ とすれば、表面のDLVO像
も見られる。

(幾何学的高さHの像の他に)

国プロ提案課題: ソフト・バイオマテリアルAFMシミュレータ



目的: バイオ系・高分子系・電気化学系のAFM計測に対応するシミュレータ開発

計測対象: 高分子系、粘弾性系、生体ナノ構造(細胞、たんぱく質等)、電気化学系、接触系

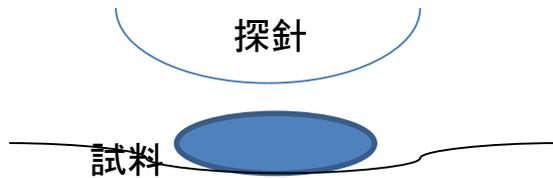
基礎となる現有シミュレータ: GeoAFM, FemAFM, LiqAFM(接触問題) + 新たな付加機能

特徴: 液中特に電界液中における探針試料間力をDLVO力などで扱い、試料の変形を含めたAFMシミュレーションを効率よく・迅速に行う。試料の表面電荷・電気二重層の効果を含め、バイオ系や電気化学系に対応する。必要に応じGeoAFMで簡単な試行像を得て、変形まで含めた詳細計算に移る。メニスカス形成距離を接触問題で扱い、電気化学SPM用のシミュレーションを行う。散逸量を計算して、バイオ系や粘弾性系・接触系のAFM法を提案し、そのシミュレータを開発する。

開発方針: 各分野の実験家(中嶋先生、末永先生、他、分担者候補でもある)のご意見を聞きつつ、どのようなシミュレーションを行うかの課題設定を行う。具体的なシミュレーション理論の研究と新たなソフト開発の検討を行う。国プロとして魅力的なストーリーを作る。

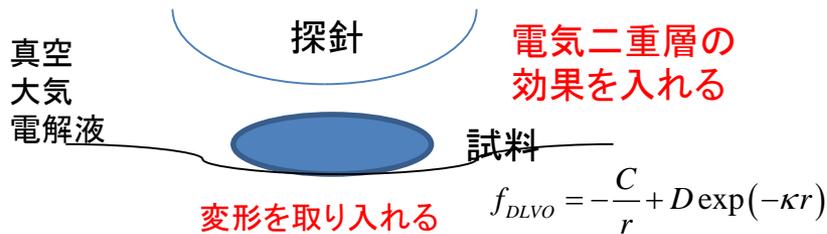
何をどうシミュレートするか

GeoAFM



GeoAFMでは力を計算しないので
真空中、大気中、(電解)液中の
いずれにも対応している。
ほぼできている。

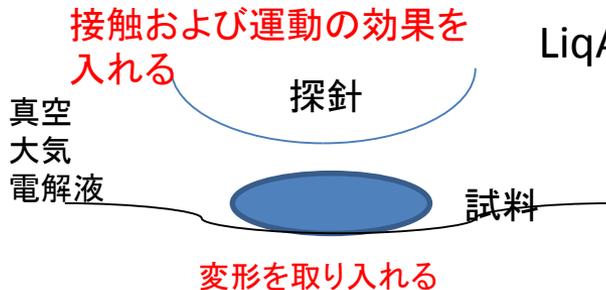
FemAFM



FemAFMでは、原子レベルではないが
試料変形を取り入れることができる。
また適当な力のモデルを採用して、真空中、
大気中、(電解)液中の環境下の計測を
シミュレーションできる。

多少の新規開発部が必要

LiqAFM+FemAFM?



接触問題を含め探針の動力学をとく。
試料の粘弾性変形を含める。

理論モデルと計算法の開発が必要

XXXX会社訪問纏めから(2017年10月20日)

XXXX会社では、 μm オーダーのKPFM観察、誘電率、分極など、様々な試料・探針の電気特性に興味を持っている。例えば、金属基板に試料を乗せ、探針でSPM観察する際、探針に3から4個の水分子が付着した場合の影響について、興味を持っている。

μm オーダーでKPFM等の電気的特性を調べるシミュレータがあれば良い。古典電磁気学の範囲で十分。また、SPMユーザーは、実験結果から、物性値を求めることを望んでいる。物性値をシミュレータに代入してSPM推定画像を得るのと、丁度逆のことを要求している。このような逆問題に対応できれば、ユーザーのニーズに適合する。

LiqAFMの粘弾性を考慮したtappingモードのシミュレーションには興味を持てる。大気中でカンチレバーを動かす、試料表面に薄い水の被膜が有るような系のシミュレーションは興味深い。

DLVO理論のように、電気二重層による斥力を考慮したシミュレーションには期待が持てる。メゾスコピック系のシミュレーションとして力を入れるべきである。

どのソルバにおいても、単に、シミュレーションをするのではなく、物理的な量が分かりやすく計算・導出されるようにした方が望ましい。物理量が絶対的な値で表示されるように工夫してほしい。

塚田メモ

- 1 溶液中のソフトマター計測は重要。
計測データが解釈できるようになると良い。
- 2 探針のより大きな領域までの形状などが、計測データに効くこともある。
- 3 試料の物理量の絶対値を評価できるようになるようにすることが、重要。
- 4 たんぱく質などの動的な振る舞いまで
シミュレーションできるようになると良い。
- 5 様々な材質の微粒子の計測データについて、探針効果を明確に
デコンボリユートできるようになるとよい。

感想

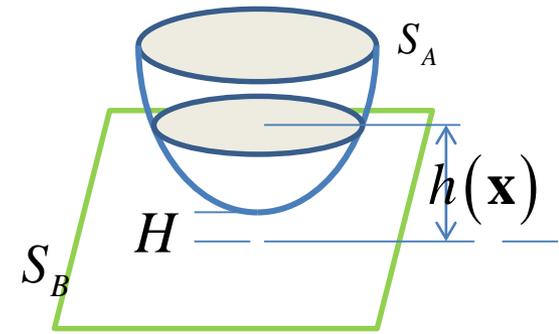
- (1) 実験者、装置メーカーなどが、本当に欲しいと思っている
シミュレータ機能を把握して、それに対応することが必要。
- (2) 何がどこまでシミュレーションで分かることが
意義があるのかを知る必要がある。

短期課題

- (1) 溶液中の帯電試料のAFM計測シミュレーション
- (2) 大気中帯電試料のKPFM巨視的シミュレーション
- (3) 粘弾性系タッピングモードの具体化

DLVO力 簡易拡張版

試料の電位を外部から与える場合



Rを探針の曲率半径とすると [前回の説明]

$$\left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} \iint_{S_A} e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A = \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \int_0^{\infty} e^{-\kappa X^2/R} 2\pi X dX$$

$$= \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \quad \Rightarrow \quad F = \frac{\pi R (2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}) \sigma_{S_A}}{4\epsilon\kappa} e^{-\kappa H}$$

吾妻さんの使った式

$$F = \frac{2\sigma^2}{\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa D} \quad (\text{式1 平行平板})$$

$$F = \frac{2\pi R \sigma^2}{\kappa\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa D} \quad (\text{式2 球体間})$$

とすればよいか??

付加電荷 = $\Delta\sigma$

$$F = \frac{2\pi R (\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B} / 2)}{\kappa\epsilon\epsilon_0} \sigma_{S_A} e^{-\kappa D}$$

$$= \frac{2\pi R (\Delta\sigma + \epsilon\kappa V_{S_B})}{\kappa\epsilon\epsilon_0} \sigma_{S_A} e^{-\kappa D}$$

巨視系KPFMのための境界要素法

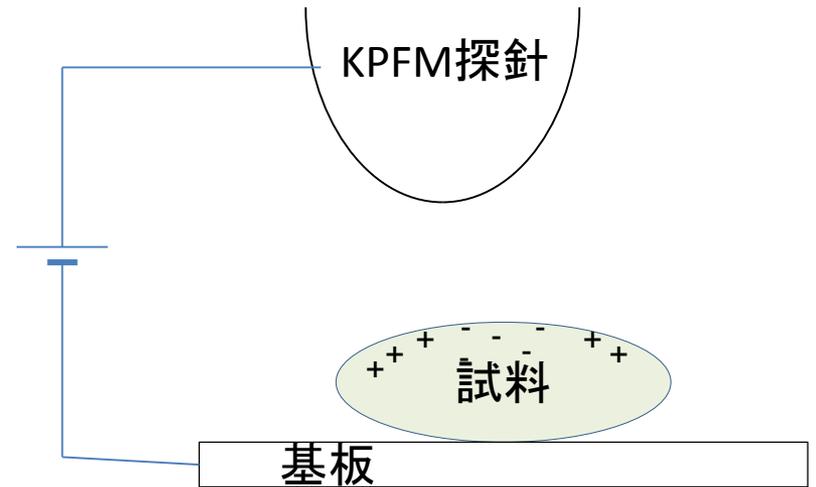
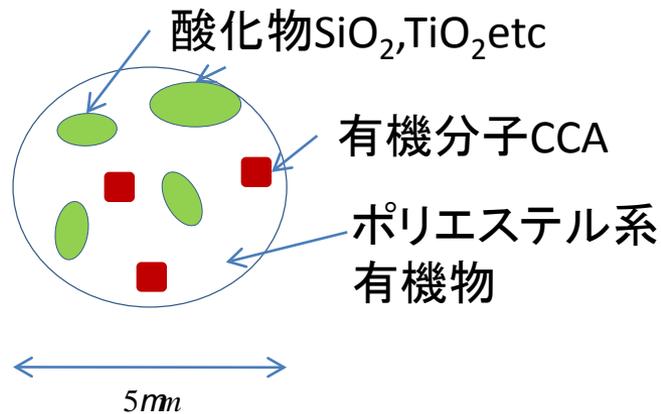
東北大学WPI-AIMR 塚田 捷

2017.10.12

絶縁体上の電荷分布を求めるシミュレーションについて

大手コピー機メーカーへのヒアリング調査での要望

トナー粒子



KPFM像から、電荷量・電荷分布を求めたいが？

このようなマクロ系のKPFM計測からどのような情報をひきだせるか？

マクロ系におけるKPFMの応用領域

[1] 半導体デバイス・分子デバイス

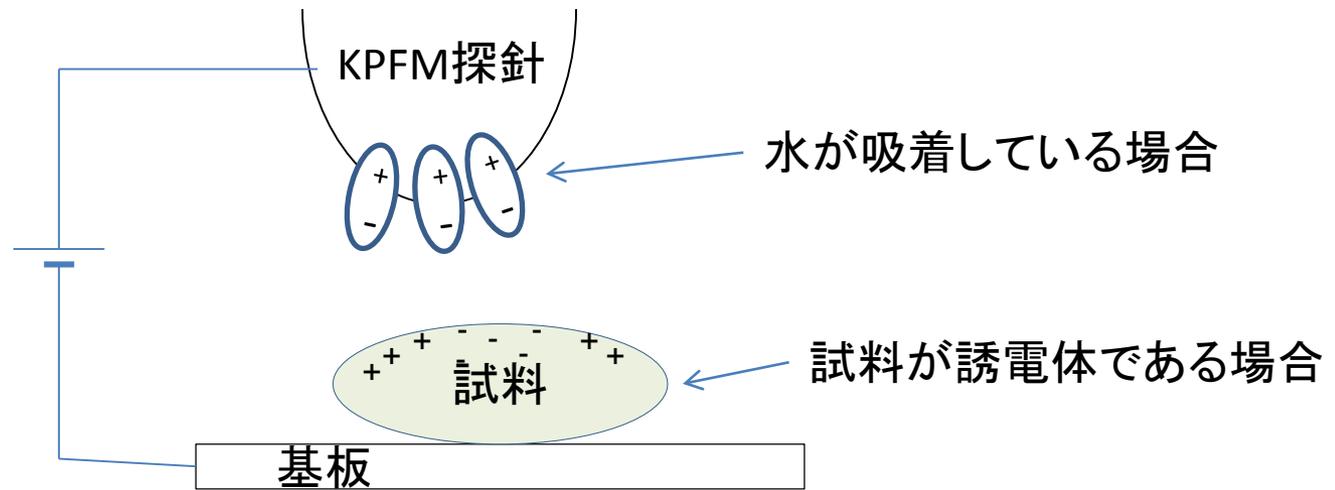
[2] たんぱく質分子・DNA・細胞

非常にたくさんの応用領域がある。

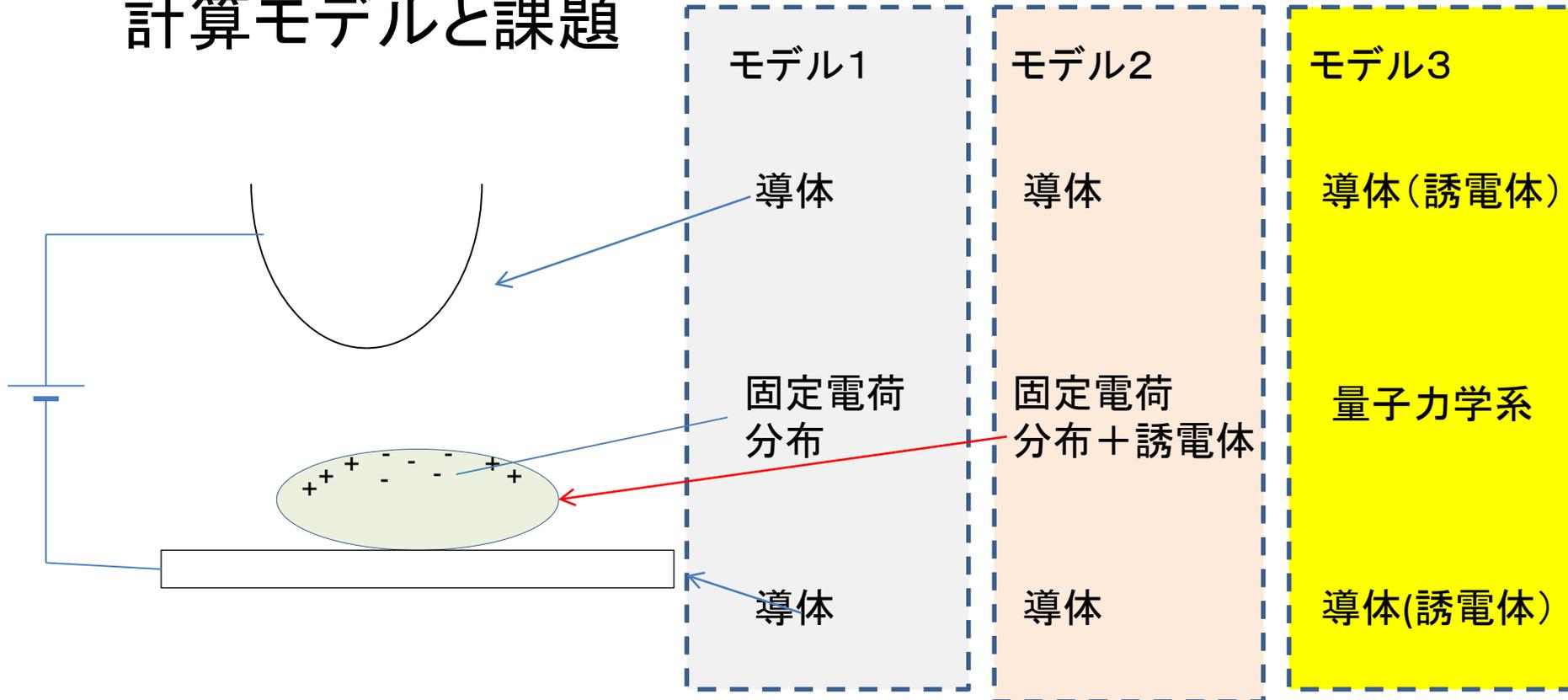
作動条件下での電位分布

絶縁体上の電荷分布を求めるシミュレーションについて

更なる機能拡張



計算モデルと課題

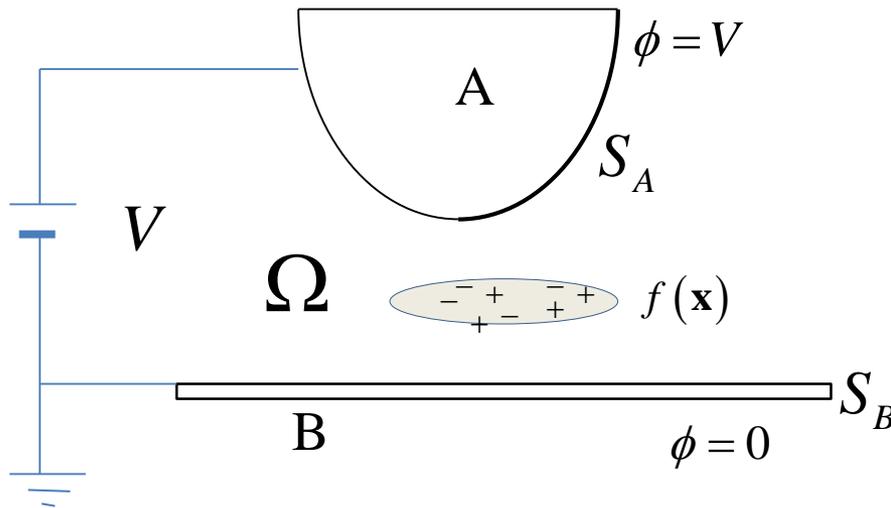


探針に働く静電気力を、バイアス電圧 V 探針のスキャン位置、高さの関数として求めること

マクロKPFM理論と
マイクロKPFM理論の合体

巨視的KPFMシミュレーションへの境界要素法の応用

モデル1の場合



1) 2つの導体A(探針),B(基板)の外側領域 Ω で、与えられた電荷分布 $f(\mathbf{x})$ とバイアス V について、ポテンシャル $\phi(\mathbf{x})$ を計算すること

2) 導体A(探針)の受ける力

$$\mathbf{F} = \frac{1}{8\pi} \iint_{S_A} \left(\frac{\partial \phi}{\partial n} \right)^2 \mathbf{n} dS$$

を計算すること

ポテンシャル $\phi(\mathbf{x})$ の条件

$$\Delta \phi = -f \quad \text{for} \quad \mathbf{x} \in \Omega$$

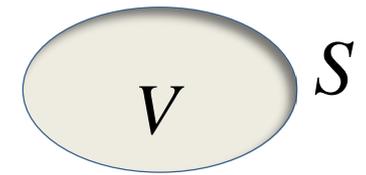
$$\phi = V \quad \text{for} \quad \mathbf{x} \rightarrow S_A$$

$$\phi = 0 \quad \text{for} \quad \mathbf{x} \rightarrow S_B$$

境界値問題の基本式

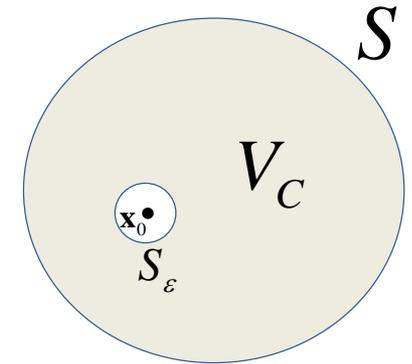
グリーンの定理
$$\iiint_V (\varphi_1 \Delta \varphi_2 - \varphi_2 \Delta \varphi_1) dv = \iint_S \left(\varphi_1 \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} - \varphi_2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} \right) dS$$

$$\varphi_1(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \quad \Delta \varphi_2(\mathbf{x}) = -f(\mathbf{x}) = -\text{電荷密度}$$



とすると

$$\begin{aligned} \iiint_{V_C} \frac{-f(\mathbf{x})}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} d\mathbf{x} &= -\iint_{S_\varepsilon} \left(\frac{1}{4\pi r} \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{x})}{\partial r} + \frac{\varphi_2(\mathbf{x})}{4\pi r^2} \right) dS_\varepsilon \quad r = |\mathbf{x}-\mathbf{x}_0| \\ &+ \iint_S \left(\frac{1}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{x})}{\partial n} - \frac{\varphi_2(\mathbf{x})}{4\pi} \frac{\partial}{\partial n} \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) dS \end{aligned}$$



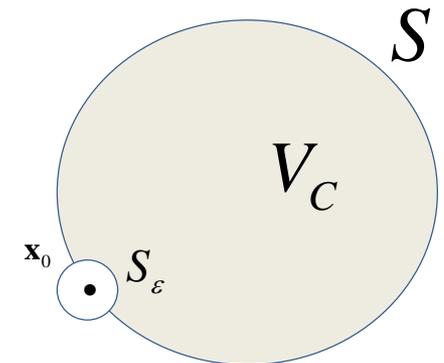
$\mathbf{x}_0 \in V$ の場合

$$= \left\{ \begin{array}{l} -\varphi_2(\mathbf{x}_0) \\ -\frac{\omega(\mathbf{x}_0)}{4\pi} \varphi_2(\mathbf{x}_0) \end{array} \right\} + \iint_S \left(\frac{1}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{x})}{\partial n} - \frac{\varphi_2(\mathbf{x})}{4\pi} \frac{\partial}{\partial n} \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0|} \right) dS$$

$\mathbf{x}_0 \in S$ の場合

$\omega(\mathbf{x}_0)$ は、 \mathbf{x}_0 からみた曲面Sの頂角(立体角)
特異点以外は 2π

φ_2 が調和関数 ($f = 0$) ならば、内部の値は
境界での値あるいは勾配の値で完全に決まる。



無限系グリーン関数 $U(\mathbf{x}-\mathbf{y})$ を用いた境界要素法アルゴリズム導出

$$U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi r} \quad r = |\mathbf{x}-\mathbf{y}| \quad \rightarrow \quad \begin{cases} \Delta U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = -\delta(\mathbf{x}-\mathbf{y}) \\ \frac{\partial U(\mathbf{x}-\mathbf{y})}{\partial n_y} = \sum_i \frac{(x_i - y_i) n_i}{4\pi r^3} \end{cases}$$

求めるべきポテンシャル $\phi(\mathbf{x})$ の境界条件
 任意の界面上の点 $\mathbf{y} \in S = S_A \cup S_B$ について

$$\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}} \phi(\mathbf{x}) = u(\mathbf{y}) \quad \lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}} \frac{\partial \phi(\mathbf{x})}{\partial n} = q(\mathbf{y})$$

$u(\mathbf{y}), q(\mathbf{y})$ は 表面で与えられる量

ただし $q(\mathbf{y})$ または $u(\mathbf{y})$ のいずれかが既知. 我々の問題では $u(\mathbf{y})$ が既知, 一方、 $q(\mathbf{y})$ は未知 (解かれるべき量)

$$\phi(\mathbf{x}) = \iiint_{\Omega} U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \iint_S U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) q(\mathbf{y}) d\mathbf{y} - \iint_S \frac{\partial U(\mathbf{x}-\mathbf{y})}{\partial n_y} u(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

境界S上のメッシュで数値的に解く

この式で \mathbf{x} を境界上の点 \mathbf{Y} に近づけると $\lim_{\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{Y} \in S} \phi(\mathbf{x}) = u(\mathbf{Y})$

$$\frac{\omega(\mathbf{Y})}{4\pi} u(\mathbf{Y}) = \iiint_{\Omega} U(\mathbf{Y}-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \iint_S U(\mathbf{Y}-\mathbf{y}) q(\mathbf{y}) d\mathbf{y} - \iint_S \frac{\partial U(\mathbf{Y}-\mathbf{y})}{\partial n_y} u(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$



境界の特異点 でなければ $\omega = 2\pi$

探針の受ける力

当面の問題では
 として $q(\mathbf{y})$
 を求める

$$u(\mathbf{Y}) = \begin{cases} V & \mathbf{Y} \in S_A \\ 0 & \mathbf{Y} \in S_B \end{cases}$$



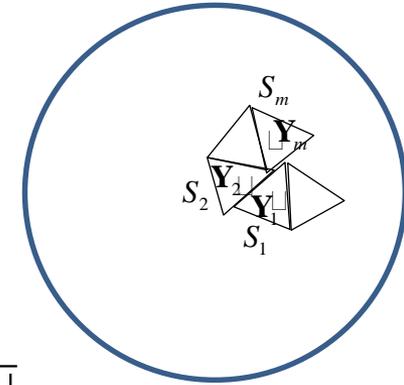
$$\mathbf{F} = \frac{1}{8\pi} \iint_{S_A} q^2(\mathbf{y}) n d\mathbf{y}$$

境界上のメッシュにおける有限要素法計算 真空を囲む二つの導体間の問題

$$\frac{\omega(\mathbf{Y})}{4\pi} u(\mathbf{Y}) = \iiint_{\Omega} U(\mathbf{Y}-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \iint_S U(\mathbf{Y}-\mathbf{y}) q(\mathbf{y}) d\mathbf{y} - \iint_S \frac{\partial U(\mathbf{Y}-\mathbf{y})}{\partial n_y} u(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

$$\frac{\omega(\mathbf{Y}_m)}{4\pi} u(\mathbf{Y}_m) = \iiint_{\Omega} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \sum_n \iint_{S_n} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) q(\mathbf{y}) d\mathbf{y} - \sum_n \iint_{S_n} \frac{\partial U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y})}{\partial n_y} u(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

ただし $U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \frac{1}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}$



$$\begin{pmatrix} U_{1,1} & U_{1,2} & \cdot & \cdot & U_{1,N} \\ U_{2,1} & U_{2,2} & \cdot & \cdot & U_{2,N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ U_{N,1} & \cdot & \cdot & \cdot & U_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \cdot & \cdot & W_{1,N} \\ W_{2,1} & W_{2,2} & \cdot & \cdot & W_{2,N} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ W_{N,1} & \cdot & \cdot & \cdot & W_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ u_N \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ p_N \end{pmatrix}$$

$$U_{m,n} = \iint_{S_n} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) d\mathbf{y} \quad W_{m,n} = \iint_{S_n} \frac{\partial U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y})}{\partial n_y} d\mathbf{y} + \frac{\omega(\mathbf{Y}_m)}{4\pi} \delta_{m,n}$$

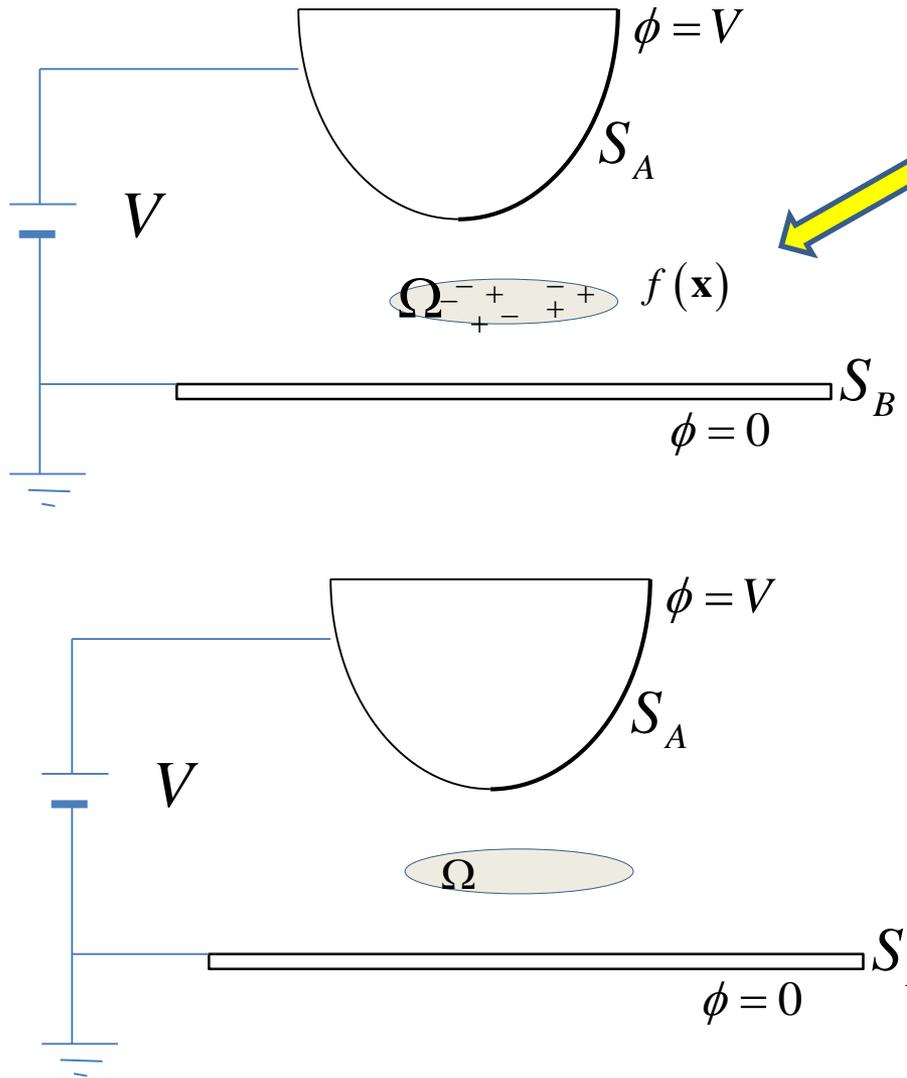
$$q_m = q(\mathbf{Y}_m) \leftarrow \text{未知}$$

$$u_m = u(\mathbf{Y}_m) \leftarrow \text{既知}$$

$$p_m = \iiint_{\Omega} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

メッシュ内の積分は代表点の値にメッシュの面積をかける近似で求める

真空中に誘電体や外部電荷のある拡張問題



この部分が誘電体と固定電荷分布からなる場合

まず、一様な誘電体だけであり固定電荷が無い場合を考える。

$$\Omega \text{ の内部で } \Delta\phi_\Omega = 0$$

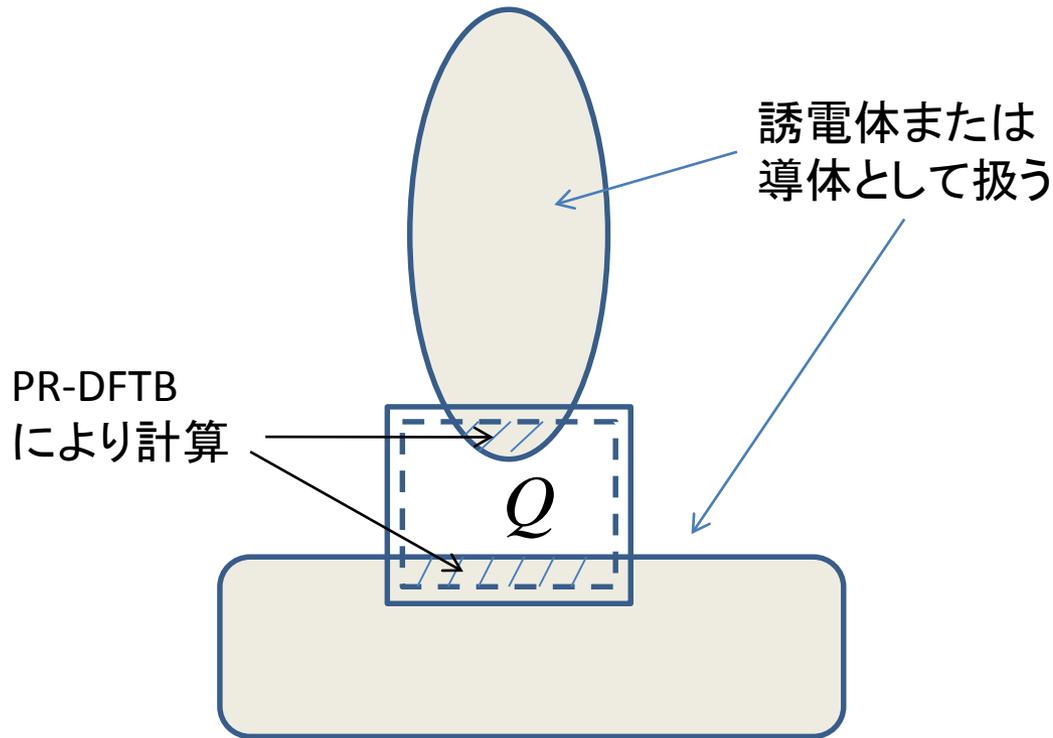
$$\Omega \text{ の表面で } \frac{\partial\phi_\Omega}{\partial n} - \frac{\partial\phi}{\partial n} = \left(\frac{1}{\epsilon} - 1\right) \sigma_s$$

↑
未知の表面電荷

未知の量として Ω 表面での ϕ_Ω および $\frac{\partial\phi_\Omega}{\partial n}, \frac{\partial\phi}{\partial n}$ を導入して
前頁の方程式に加えて解けばよい。

固定電荷 $f(\mathbf{x})$ がある場合には、非斉次項 $p_m = \iiint_\Omega U(\mathbf{Y}_m - \mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y}$ を付加して解く

マイクロKPFMとマクロKPFMとの合体



無限自由空間での部分系 Q
の電子状態計算 (PR-DFTB)

与えられた電荷移動について
探針・試料間の電位差決定

上記の境界条件 (電位差) と
 Q 内の電荷分布を用いて
電極のあるマクロ空間の
ポテンシャル ϕ を計算

外部ポテンシャル ϕ の場での
部分系 Q の電子状態計算
(PR-DFTBでサイトエネルギーに
 $\phi(\mathbf{R}_i)$ を加える。)

AFMにおける単振子モデル標準理論 -方法 1-

- 😊 探針(カンチレバー)の動力学を、数値的に直接求めずに、探針高さに依存する相互作用力から探針振動の状況を求めることができる。
 - 😊 カンチレバーの運動は、単振子の運動に射影して解析できる。
 - 😊 この標準法は非接触AFMとタッピングAFMの両方に適用できる。
- 探針運動を直接、数値計算する方法もある。-方法 2-

共鳴曲線

振幅 \rightarrow $A = \frac{l}{2\sqrt{(\frac{f}{f_0} - 1 + r)^2 + h^2}}$

振動数

位相のずれ $\Phi = -\tan^{-1} \frac{h}{\frac{f}{f_0} - 1 + r}$

共鳴振動数からのずれ

$$\Delta f = r f_0 = -\frac{f_0}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

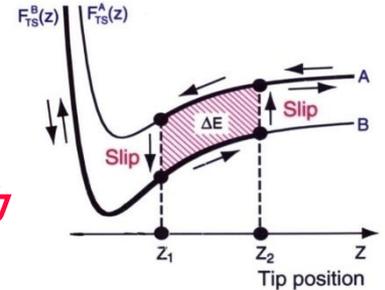
共鳴のピーク幅

$$h = \frac{1}{\pi\omega_0} \int_0^{2\pi} \gamma(A \cos \theta + L) \sin^2 \theta d\theta + \frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \sin \theta d\theta$$

探針・試料間相互作用力

摩擦係数・流体的抵抗

ヒステリシスのある力



マイクロモデルによる計算

走査点ごとに計算して2次元表示

探針・試料間相互作用力
ヒステリシスのある力
摩擦係数

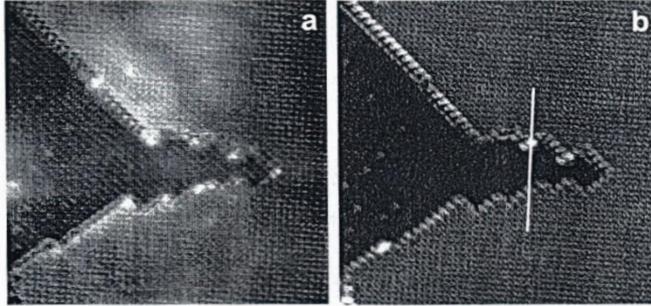
共鳴振動数からのずれ
共鳴のピーク幅(散逸)
位相のずれ

AFM像

エネルギー散逸像

散逸像

周波数シフト像



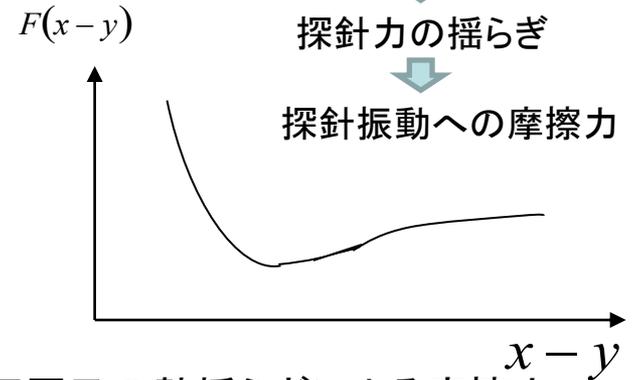
NaCl island on Cu(111)

R.Bennewitz, et al, Phys. Rev. B 62 (2000) 2074

探針・試料原子の揺らぎ

探針力の揺らぎ

探針振動への摩擦力

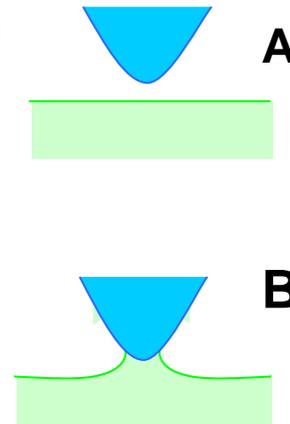
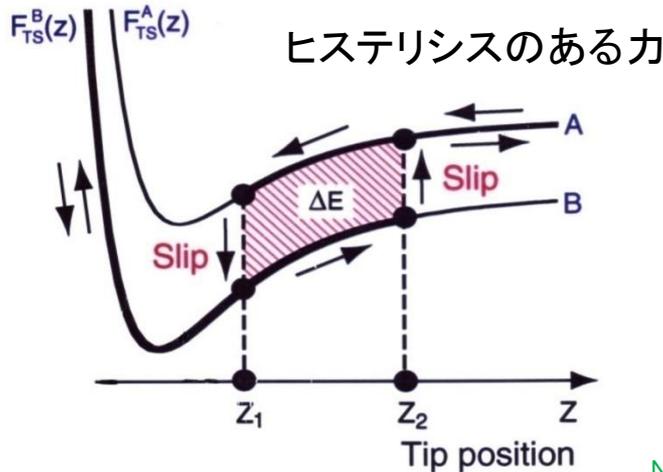


表面原子の熱揺らぎによる摩擦力

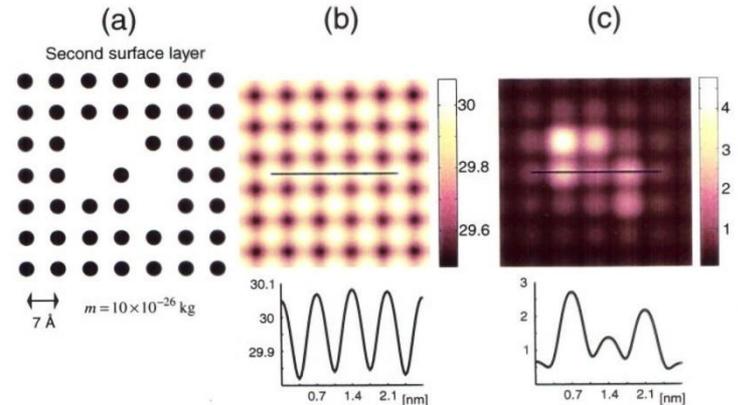
$$F(t) = \bar{x} - \bar{y} + \frac{\partial F}{\partial x} \delta x + \frac{\partial F}{\partial y} \delta y$$

$$\langle \delta F(0) \delta F(t) \rangle = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 \langle \delta x(0) \delta x(t) \rangle + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 \langle \delta y(0) \delta y(t) \rangle$$

$$\gamma = \frac{1}{Mk_B T} \int_0^\infty \langle \delta F(0) \delta F(t) \rangle dt$$



N.Sasaki and M.Tsukada
Jpn.J.Appl.Phys. 39 (2000) L1334



M.Gauthier and M.Tsukada
Phys.Rev.Lett.85(2000)5348

粘弾性系と接触（凝着・濡れ）系のモデリング

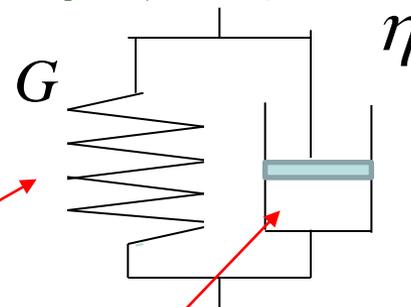
$$A = \frac{l}{2\sqrt{\left(\frac{f}{f_0} - 1 + r\right)^2 + h^2}}$$

$$r = -\frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

$$-\frac{G}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} (L_0 - A \cos \theta - L) \Theta(L_0 - A \cos \theta - L) \cos \theta d\theta$$

$$\Phi = -\tan^{-1} \frac{h}{\frac{f}{f_0} - 1 + r}$$

フォークトモデル



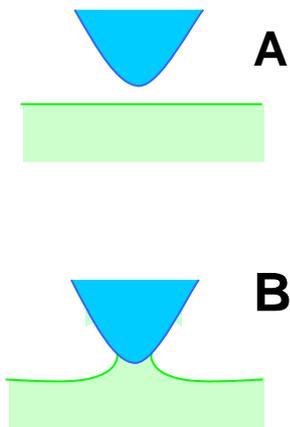
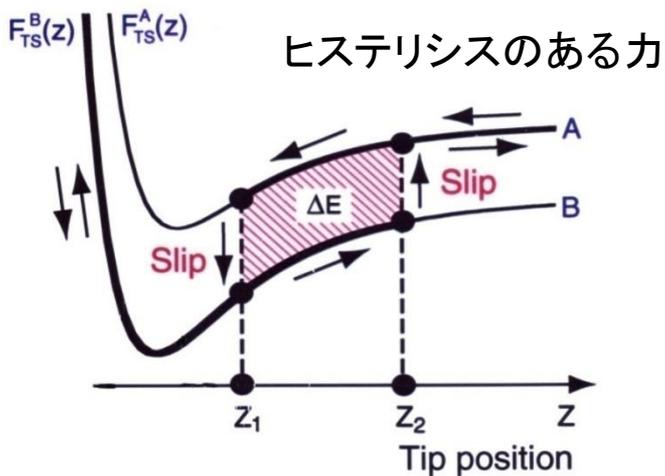
変位に比例する力

変位速度に比例する力

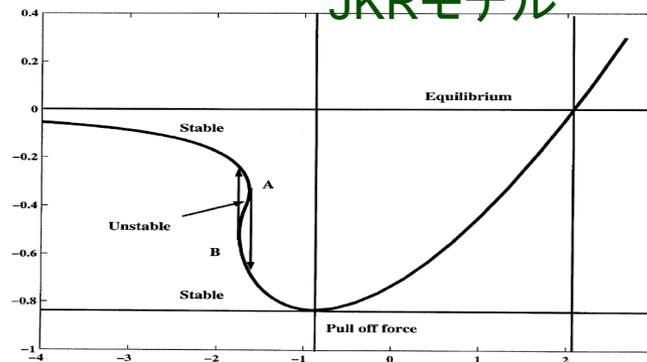
接触系のヒステリシスによる散逸

$$h = \frac{1}{\pi\omega_0} \int_0^{2\pi} \eta \Theta(A \cos \theta + L - L_0) \sin^2 \theta d\theta$$

$$+\frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \sin \theta d\theta$$

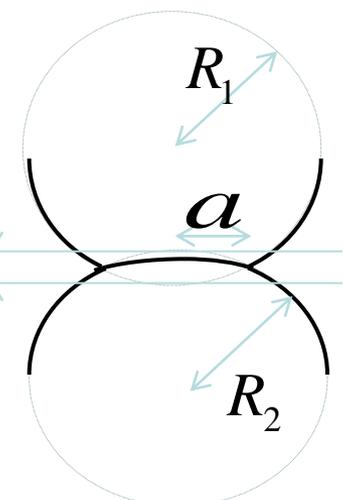


JKRモデル



接触問題のJKR理論と
接触問題を含む系の
タッピングモードAFM

接触問題のJKR理論 -ヒステリシスのある系-



探針の力 $F = \frac{4E^*}{3R} a^3 - \sqrt{16\pi\gamma E^* a^3}$
 接触半径 a
 有効ヤング率 $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$
 凝着エネルギー $U_s = -2\pi\gamma a^2 (=U_{12} - U_1 - U_2)$
 実効曲率半径 $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

探針高さ(始めの試料面に対する)

$$\delta = \frac{a^2}{R} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{4\pi\gamma R^2}{E^* a^3}} \right\}$$

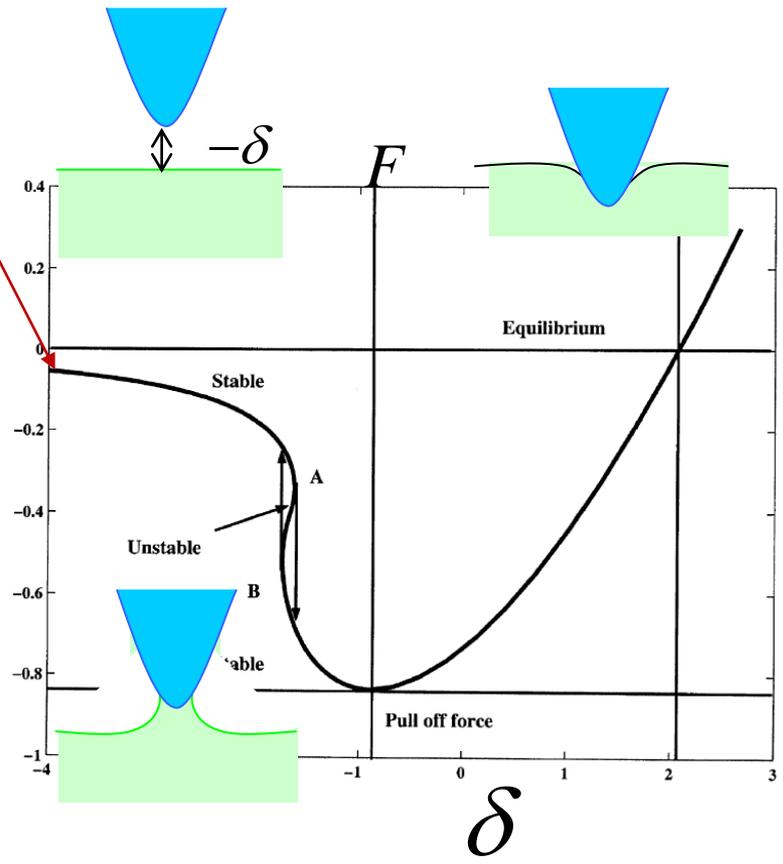
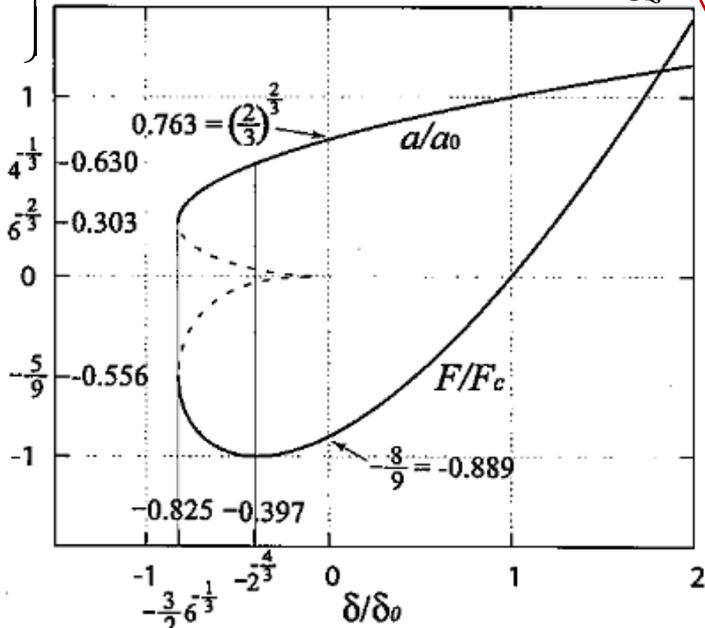
$\delta \rightarrow a \rightarrow F$

$$F_c = 3\pi\gamma R$$

$$\delta_0 = \frac{a_0^2}{3R}$$

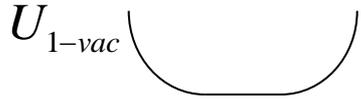
$$a_0 = \left(\frac{9\pi\gamma R^2}{E^*} \right)^{1/3}$$

van der Waals force
 $f_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2}$



凝着力と表面張力

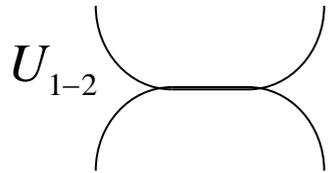
表面エネルギー



$$U_{ditach} = U_{1-vac} + U_{2-vac}$$



表面エネルギー



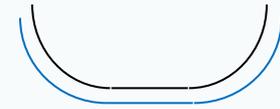
$$U_{tach} = U_{1-2}$$

凝着エネルギー

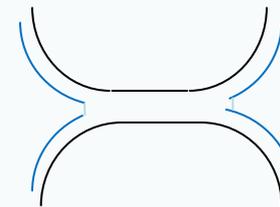
$$U_{adhesion} = U_{ditach} - U_{tach}$$

A: 接触部分の面積

水の皮膜がある場合



面積



$$U_{adhesion} = 2A \times u_{water_surf_tension}$$

接触系の探針運動の解法

方法1 モデルによる理論

方法2 運動方程式の数値積分

V_{DT} のモデル例

- Free(力なし)
- VanderWaals力
- バネ(単振子モデル)
- 化学力(量子力学的)

粘弾性接触系タッピング
AFMの標準方程式: 方法1

$$A = \frac{l}{2\sqrt{(\frac{f}{f_0} - 1 + r)^2 + h^2}}$$

$$\Phi = -\tan^{-1} \frac{h}{\frac{f}{f_0} - 1 + r}$$

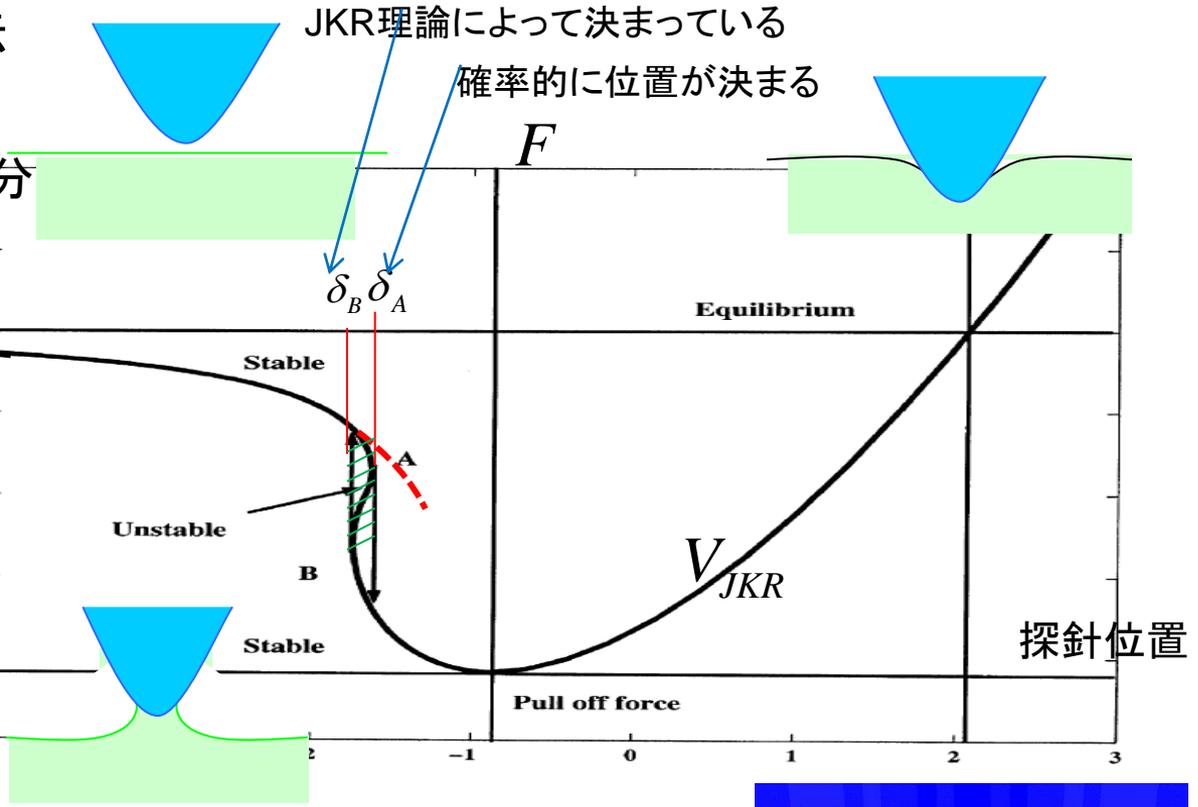
$$r = -\frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A\cos\theta + L) \cos\theta d\theta$$

$$-\frac{G}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} (L_0 - A\cos\theta - L)$$

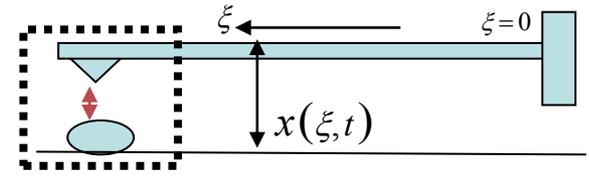
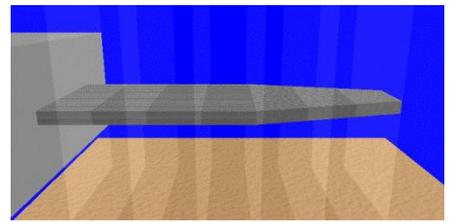
$$\times \Theta(L_0 - A\cos\theta - L) \cos\theta d\theta$$

$$h = \frac{1}{\pi\omega_0} \int_0^{2\pi} \eta\Theta(A\cos\theta + L - L_0) \sin^2\theta d\theta$$

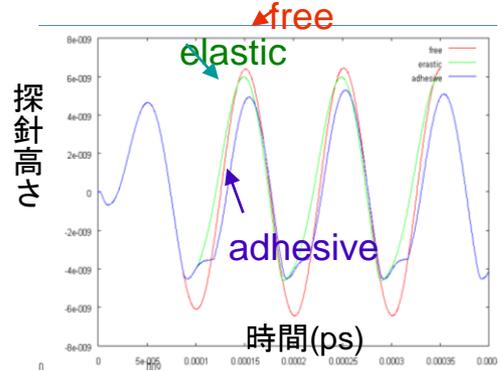
$$+ \frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A\cos\theta + L) \sin\theta d\theta$$



方法2



単振子モデル 弾性体モデル



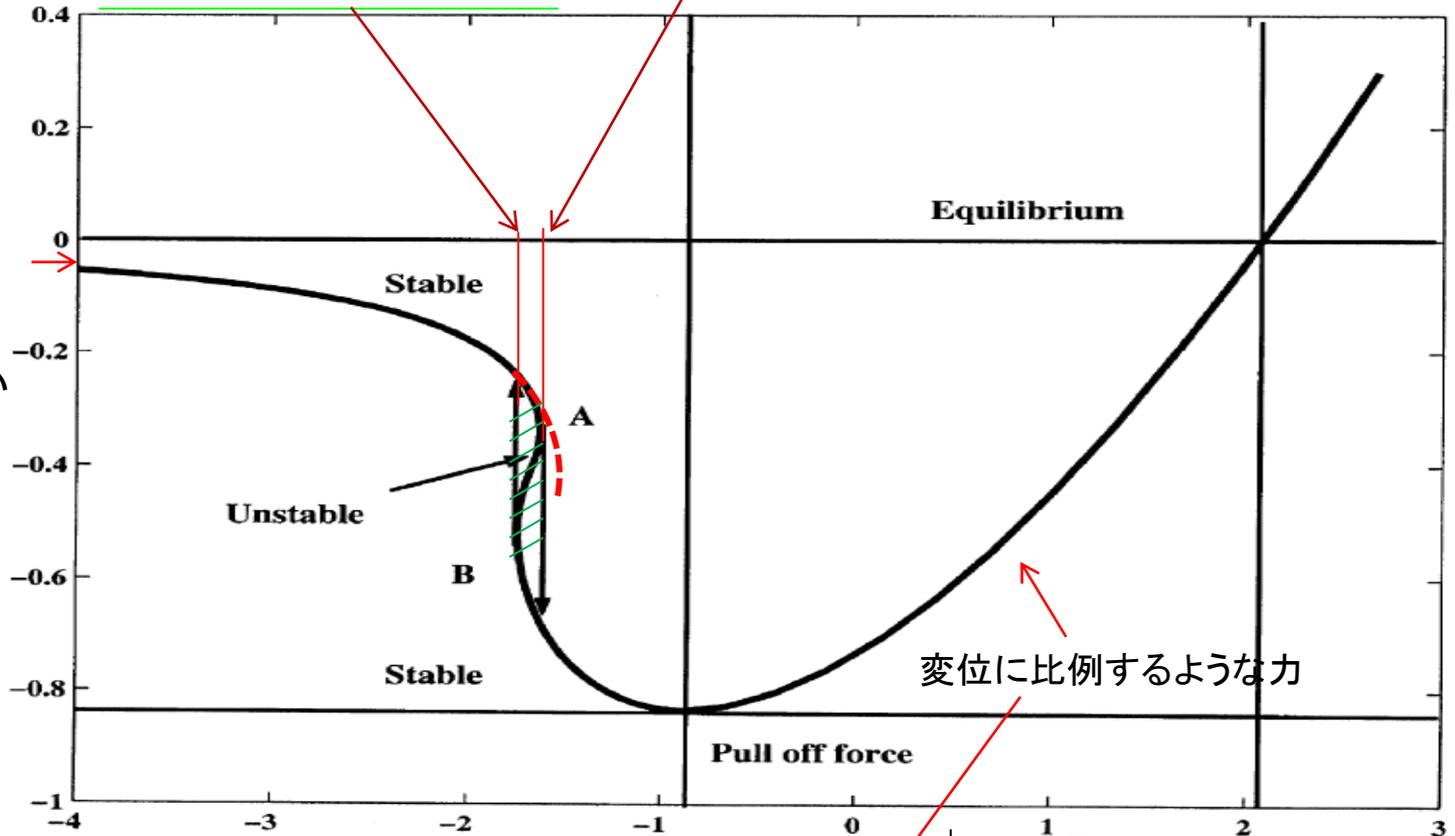
接触系におけるヒステリシス部分と粘弾性部分の扱い方

この位置は
JKR理論により
確定

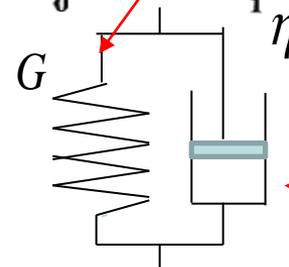
この位置は、
確率的に決まるとする

例えば
van der
Waals force
 $f_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2}$

他のモデルや
計算結果でもよい



変位に比例するような力



別に付け加える

変位速度
に比例する
力

ソフトマテリアルの粘弾性的性質-方法2 計算例-

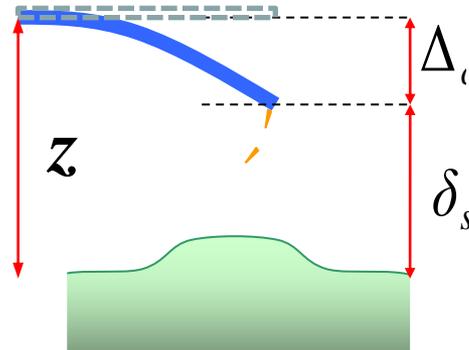
理論シミュレーションの方法

$$\rho S(z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} h(z) = - \frac{\partial^2}{\partial z^2} EI(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} h(z)$$

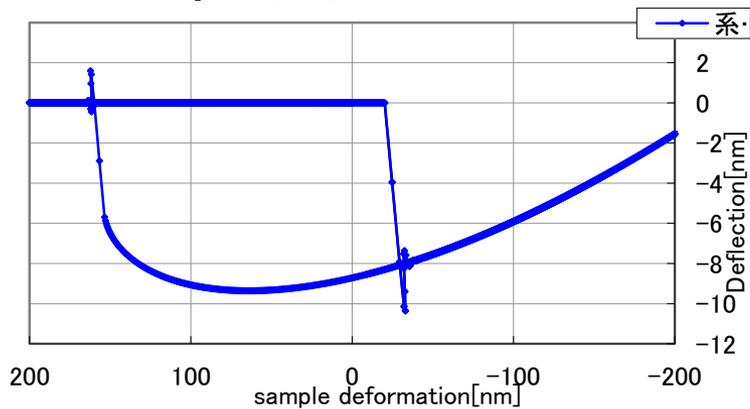
$$- \eta(z) \frac{\partial}{\partial t} h(z) + F^{\text{liq}}(z) - \frac{\partial}{\partial z} V_{TS}$$

Si_Cantilever: $400\mu\text{m} \times 40\mu\text{m} \times 0.4\mu\text{m}$
 $R = 20\text{nm}$ $\nu = 0.01\text{kHz}$ amplitude: 200nm
 Sample(tip) YoungModulus:

60.0MPa (130GPa)
 adhesive_energy (γ) = 10J/m^2

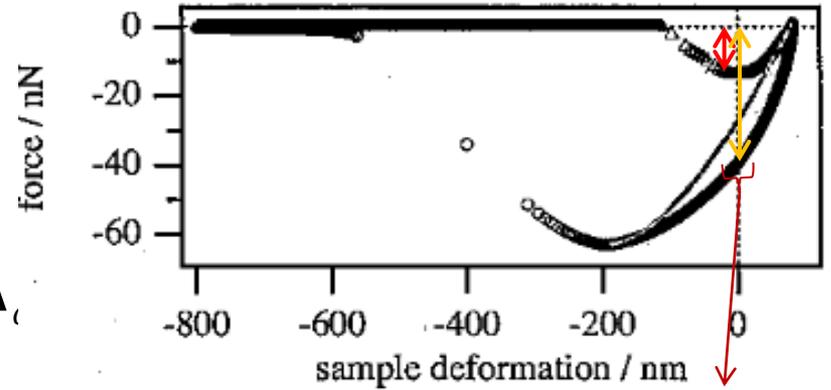


$\eta = 0.00$



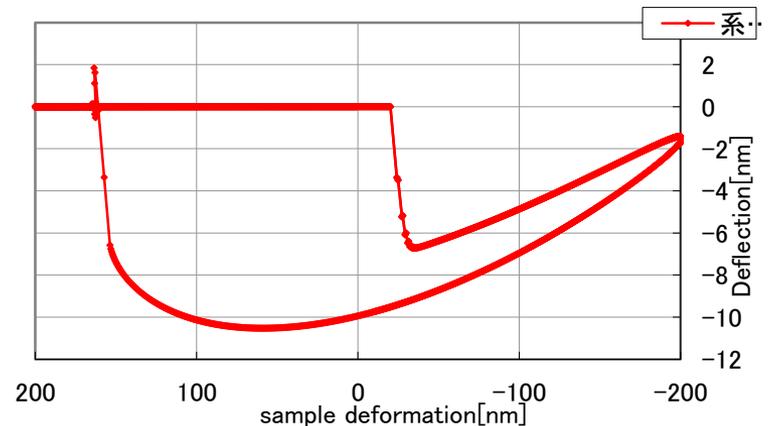
西一中嶋 による高分子表面の計測

D.Wang et al, Macromolecules,
 (2010) 43, 3169



Visco-elastic effect?

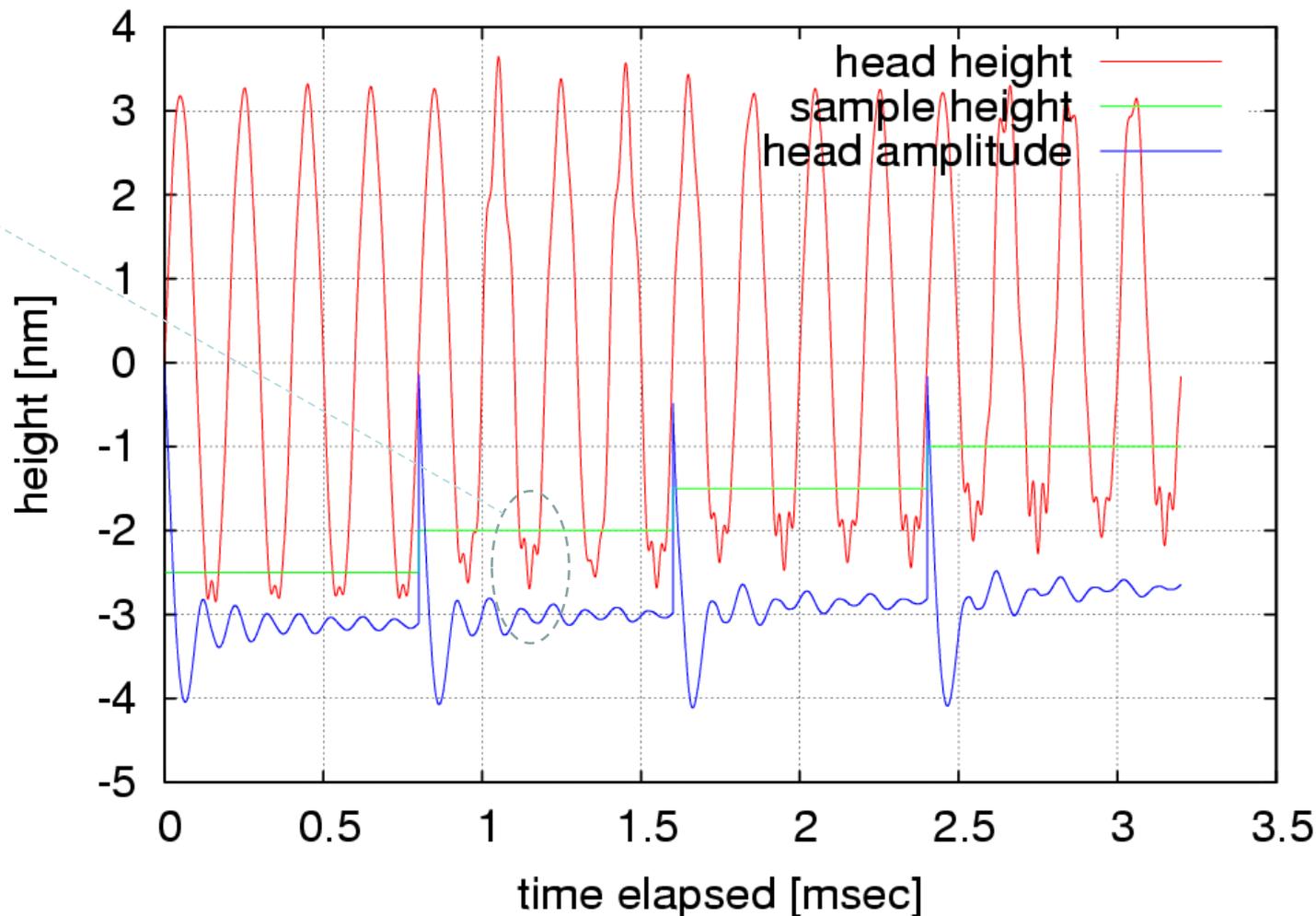
$\eta = 0.02$



方法2の応用例 -ステップ列上の高速スキャンと多重モード-



高調波モード
励起の効果も
取り入れられる



高速SPMシミュレーション法の提案

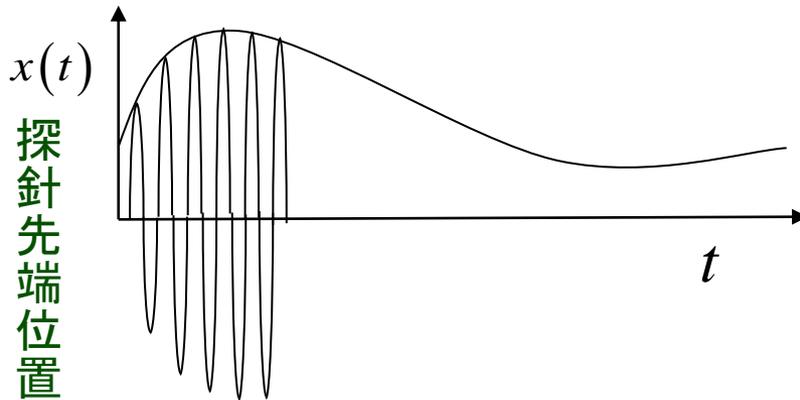
LiqAFM 液中ソフトマテリアル
AFMシミュレータ



液中粘弾性試料高速AFMシミュレータ

シミュレーションの方法として、まず走査や粘弾性のパラメータを設定した後、カンチレバーの振動とスキャン動作を同時に実行させる。振動周期とスキャン速度が同程度になってもよいことにする。これは高速AFMのシミュレーションに相当するとともに、通常のdynamic AFMにおいても、シミュレータデータの計算を迅速化するための方法となる。

図のように探針高さの包絡線として、高速AFMイメージをシミュレーションする。また、励振振動との位相差からイメージをシミュレーションすることも可能である。これらによって、高速AFM像のシミュレーションを実行する。



通常のdynamic AFMシミュレーションにおいても、高さ、スキャン位置における力の計算結果をコンピュータ内に残しておけば、(1)、(2)式によって、そのスキャン位置での周波数シフトやエネルギー散逸、位相のずれを(後処理で)計算できる:

振幅

$$A = \frac{l}{2\sqrt{\left(\frac{f}{f_0} - 1 + r\right)^2 + h^2}}$$

位相のずれ

$$\Phi = -\tan^{-1} \frac{h}{\frac{f}{f_0} - 1 + r}$$

周波数シフト

$$\Delta f(x) = rf_0 = -\frac{1}{4\pi^2 \omega_0 A(t)} \int_0^{2\pi} F_{TS}(A(t) \cos \theta + L, x(t)) \cos \theta d\theta$$

散逸量

$$h(x) = \frac{1}{\pi \omega_0} \int_0^{2\pi} \gamma(A(t) \cos \theta + L, x(t)) \sin^2 \theta d\theta + \frac{1}{2\pi^2 \omega_0 A(t)} \int_0^{2\pi} F_{TS}(A(t) \cos \theta + L, x(t)) \sin \theta d\theta$$

周波数シフト、位相シフトのずれ関数

理論と実測のずれ関数

$$f = \sqrt{\left(\frac{\Delta\nu - \Delta\nu_{\text{obs}}}{\omega_0 / (2\pi)}\right)^2 + \left(\frac{\Phi - \Phi_{\text{obs}}}{\pi}\right)^2}$$

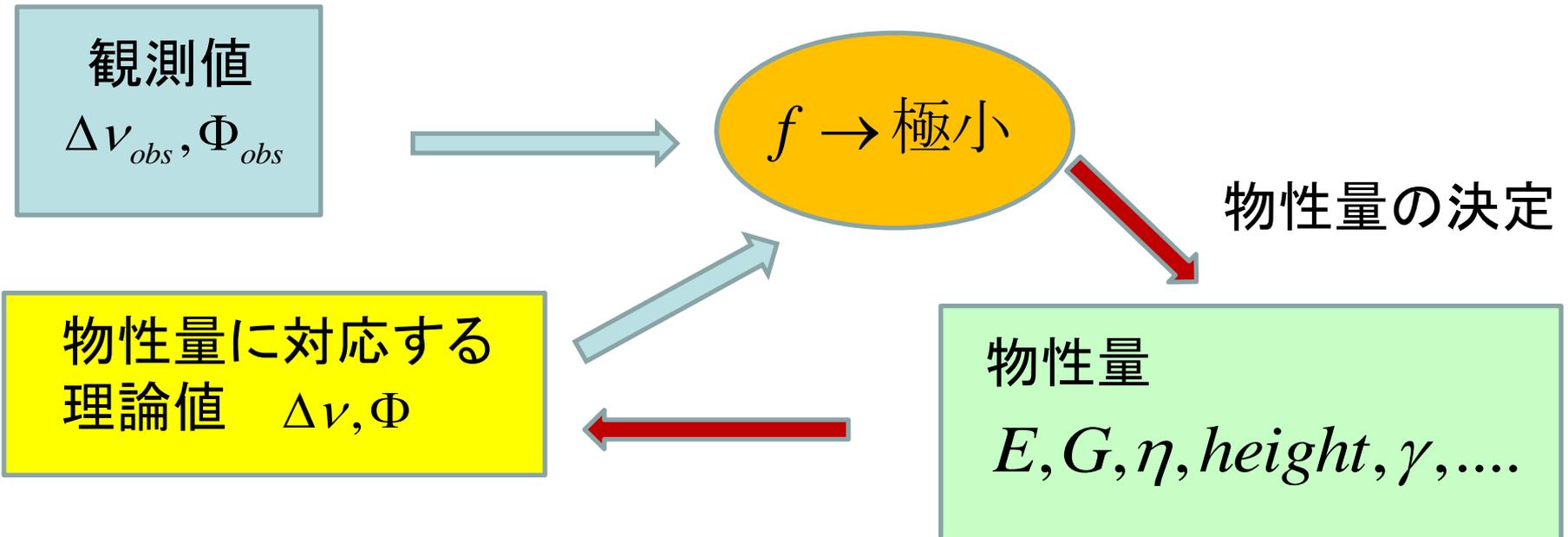
$\Delta\nu$: シミュレーション計算で得た周波数シフト

$\Delta\nu_{\text{obs}}$: 観測値として得られた周波数シフト

ω_0 : カンチレバーの共鳴振動周波数

Φ : シミュレーション計算で得た位相シフト

Φ_{obs} : 観測値として得られた位相シフト



LiqAFM tapping逆問題

2016.12.07 吾妻広夫

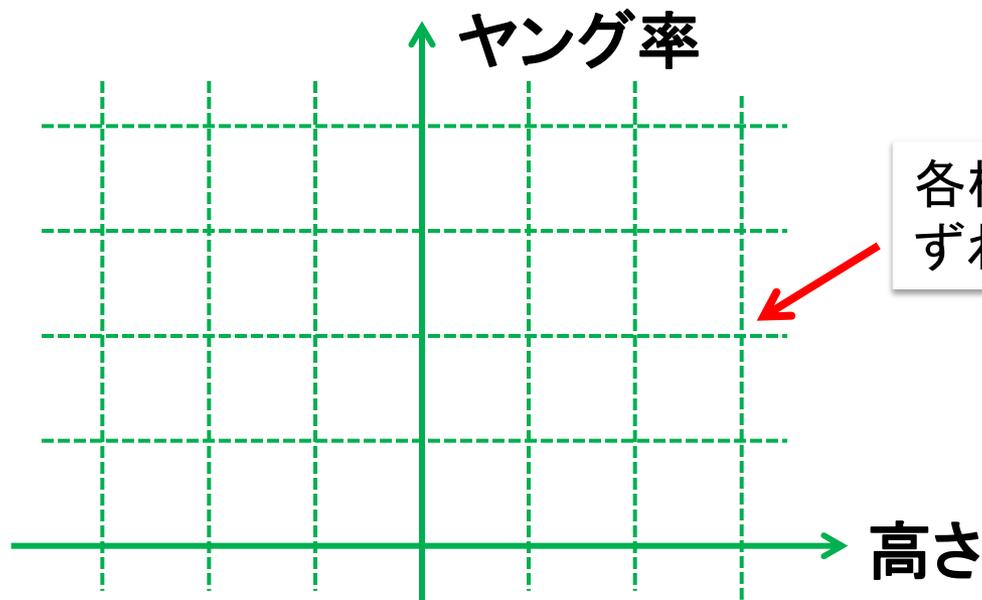
二つのモードを開発

global_mode (大域モード)

試料のパラメータ値

- ヤング率
- ポアソン比
- 表面張力
- 粘性率
- 高さ

各パラメータに最小値と最大値を指定し、一定の間隔で等分割し、パラメータ空間上に格子を構成する。
各格子点上で、周波数シフト、位相シフトのずれ関数を計算し、ずれの値が最も小さいパラメータの組を選び出す。



local_mode (局所モード)

試料のパラメータ値

- ヤング率
- ポアソン比
- 表面張力
- 粘性率
- 高さ

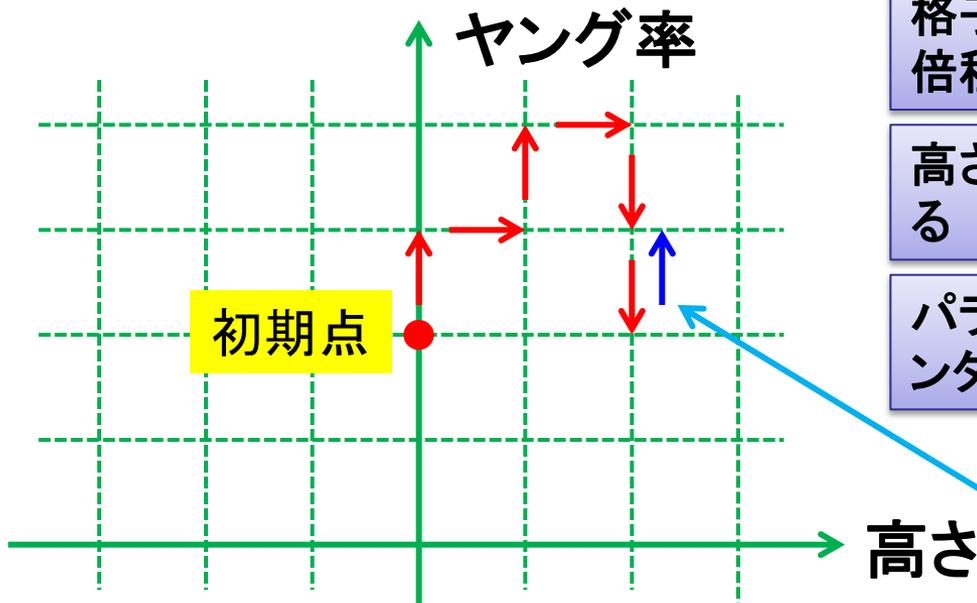
パラメータの組の初期値を設定して、ランダムにパラメータ空間上の隣接する格子点を選び出して、ジャンプする。周波数シフト、位相シフトのずれ関数の値が小さくなったら、そこから先にさらにランダムにジャンプする。ずれ関数の値が大きくなったら、元の点にもどる。ずれ関数が一定の値に収束したら終了する。

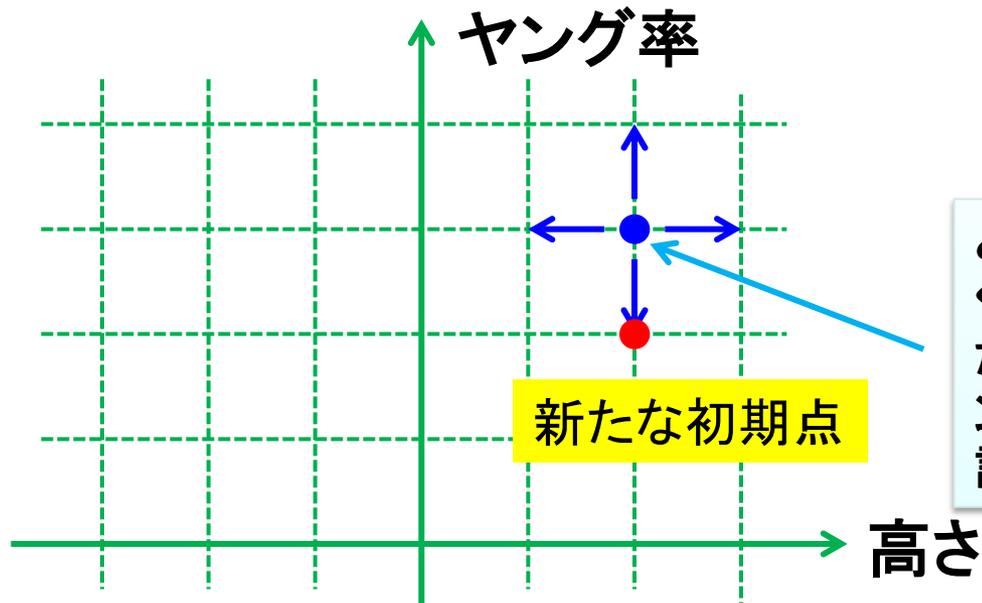
格子間隔は、パラメータ初期値の0.001倍程度とする

高さパラメータの格子間隔は0.1[Å]とする

パラメータ格子点上を1ステップごとにランダムウォークのように進む

ずれ関数が大きくなるステップの場合は、元の格子点に戻る





どの方向に進んでも、ずれ関数が大きくなってしまふlocal minimumに達した場合、ランダムに隣接する点にジャンプして、そこを新たな初期点として、計算を続行する

具体的なシミュレーション計算例

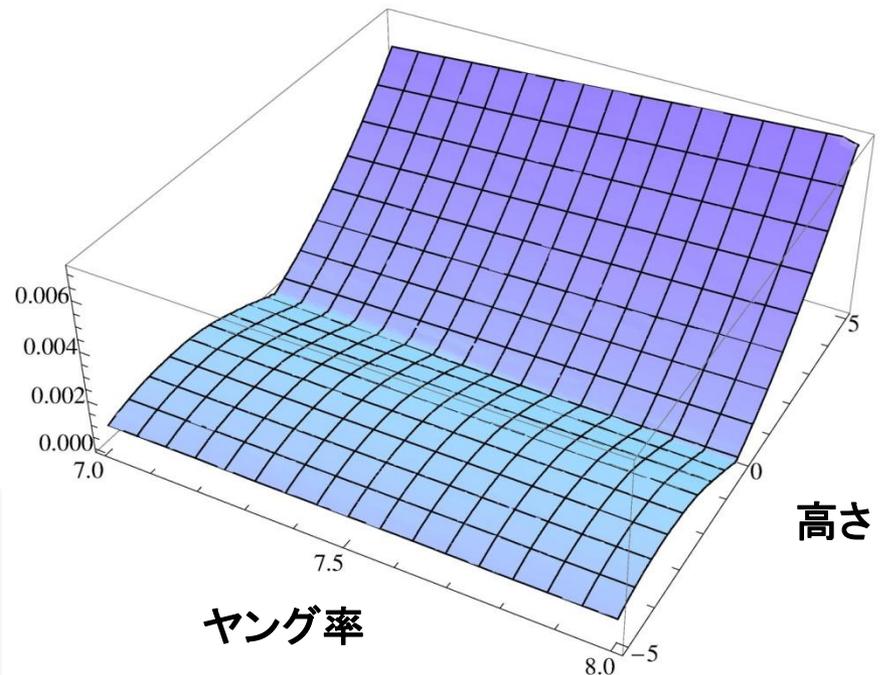
- 周波数シフト観測値: 30.9799[Hz]
- カンチレバー振動周波数: 20[kHz]
- 位相シフト観測値: -0.00166969[radian]
- 観測値を再現するヤング率: 76.5[Gpa]
- 観測値を再現するポアソン比: 0.22
- 観測値を再現する表面張力: 0.4[N/m]
- 観測値を再現する粘性率: 10.0[Pasec]
- 観測値を再現する高さ: 0.0[nm]

(1-a)ヤング率と高さの2種類の
パラメータによるglobal_mode

ヤング率: 70.0~80.0[Gpa]を30等分割
高さ: -0.5~0.5[nm]を99分割

ずれ関数を最小にするパラメータの組は、
ヤング率: 78.6667[Gpa]
高さ: -0.00505051[nm]

計算量の負担を減らすため、真空中での場合とした
液中環境の計算だと十数時間程度かかる

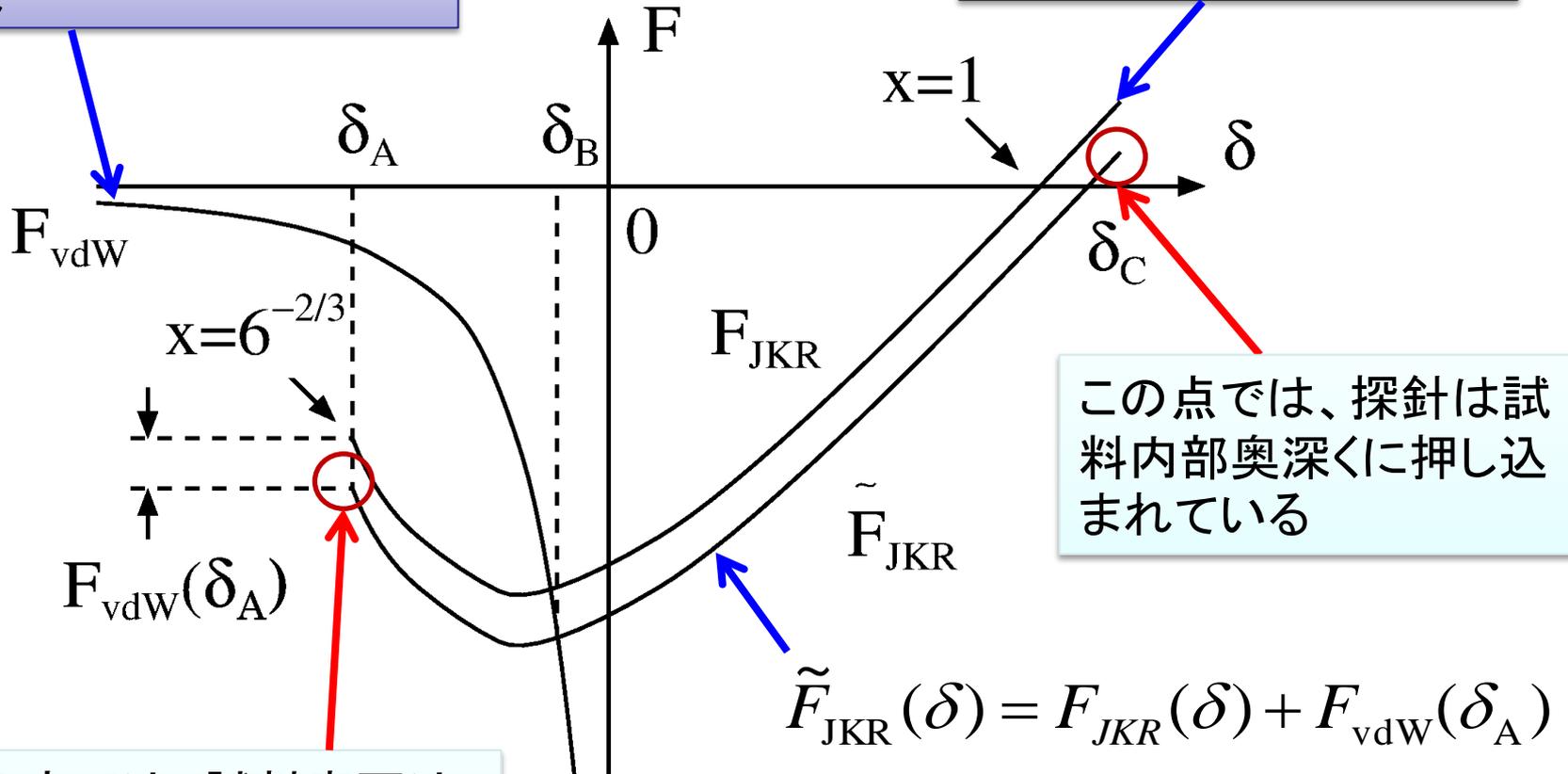


ヤング率と高さのパラメータ平面上に、
ずれ関数をプロットしたグラフ

ファンデルワールスカとJKRモデル間の遷移(1)

ファンデルワールスカの
曲線

JKRモデルから得られる
フォースカーブ



この点では、探針は試料内部奥深くに押し込まれている

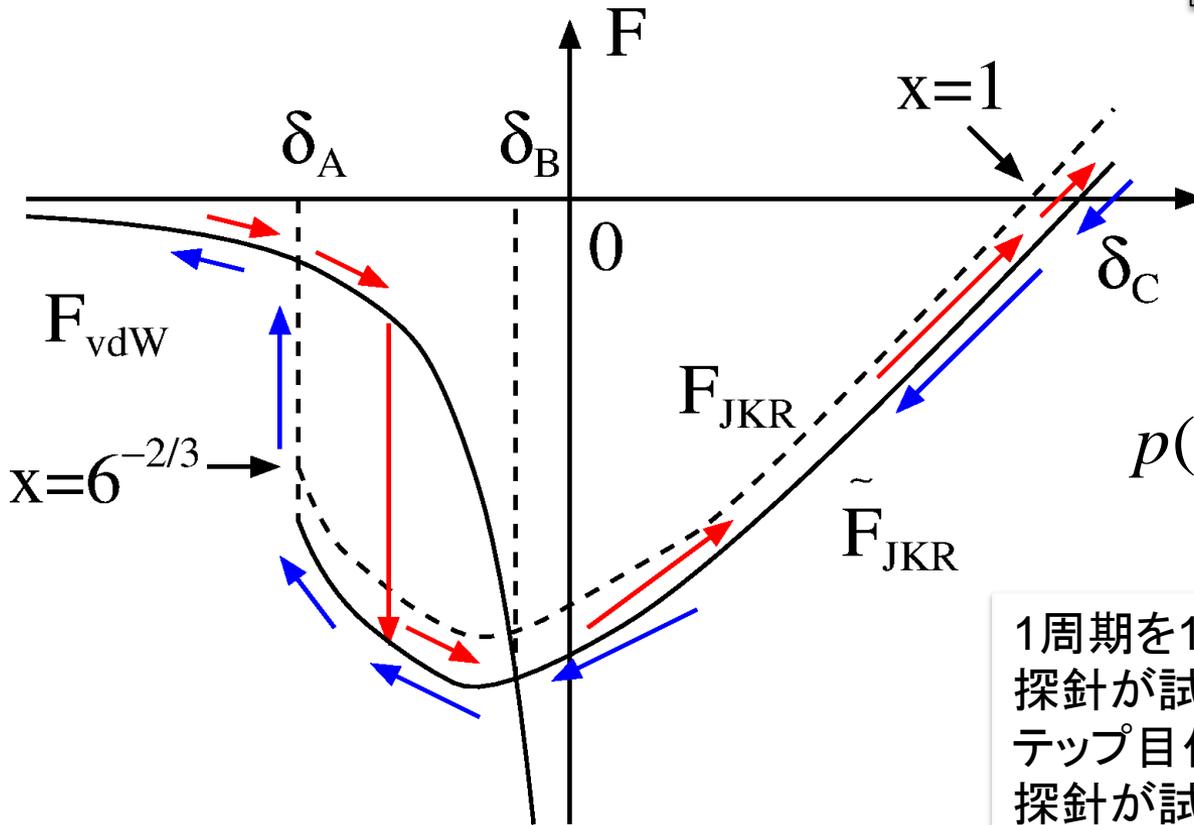
この点では、試料表面は盛り上がっている

δ_A と δ_B の間で遷移は起こる

ファンデルワールスカとJKRモデル間の遷移(2)

フォースカーブにヒステリシスが生じる

状態遷移は確率的に起こると仮定



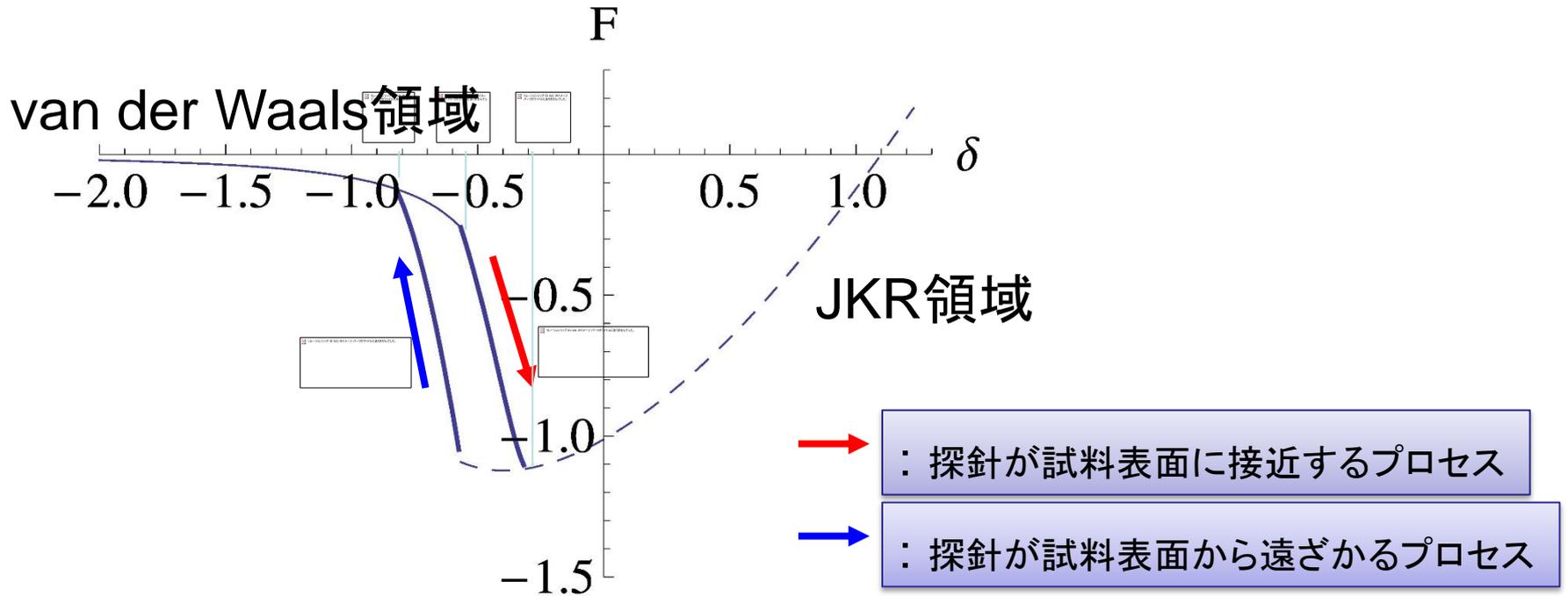
しきい値確率:

$$p(\delta) = \exp\left(-\frac{\delta_B - \delta}{\delta_B - \delta_A}\right)$$

1周期を1024ステップに分割
探針が試料に接触するのは740ステップ目付近
探針が試料から離れるのは802ステップ目付近

→ : 探針が試料表面に接近するプロセス

→ : 探針が試料表面から遠ざかるプロセス



: 試料表面が最も盛り上がって探針に接触する位置

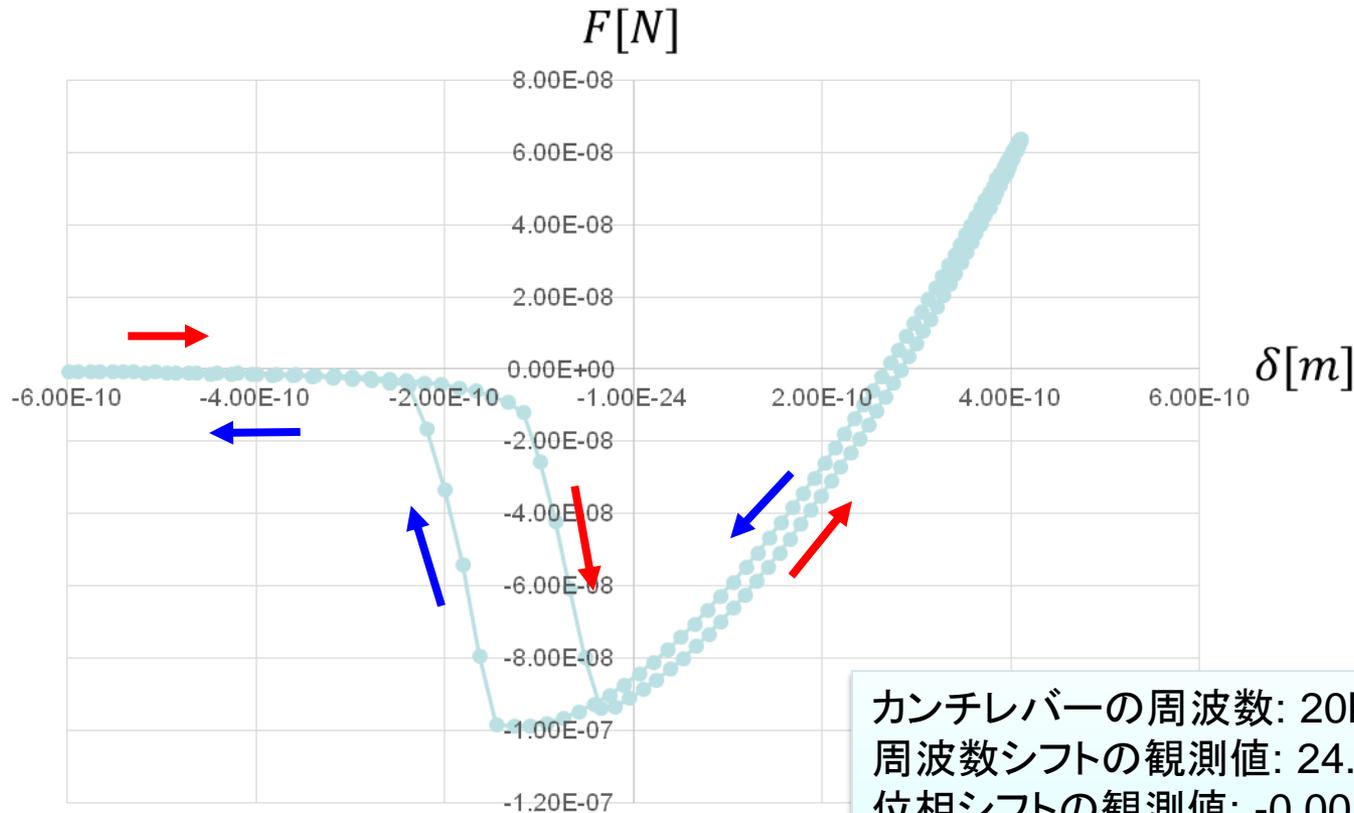
: van der Waals力とJKR力が交差する点

: と の中点

: と の間での、van der Waals力からJKR力への遷移

: と の間での、van der Waals力からJKR力への遷移

実際の数値計算でのフォースカーブ



カンチレバーの周波数: 20kHz
周波数シフトの観測値: 24.888Hz
位相シフトの観測値: -0.00123181(radian)

→ : 探針が試料表面に接近するプロセス

→ : 探針が試料表面から遠ざかるプロセス

フォースカーブにヒステリシスが
生じ、位相シフトの値が、以前に
比べて大きくなった

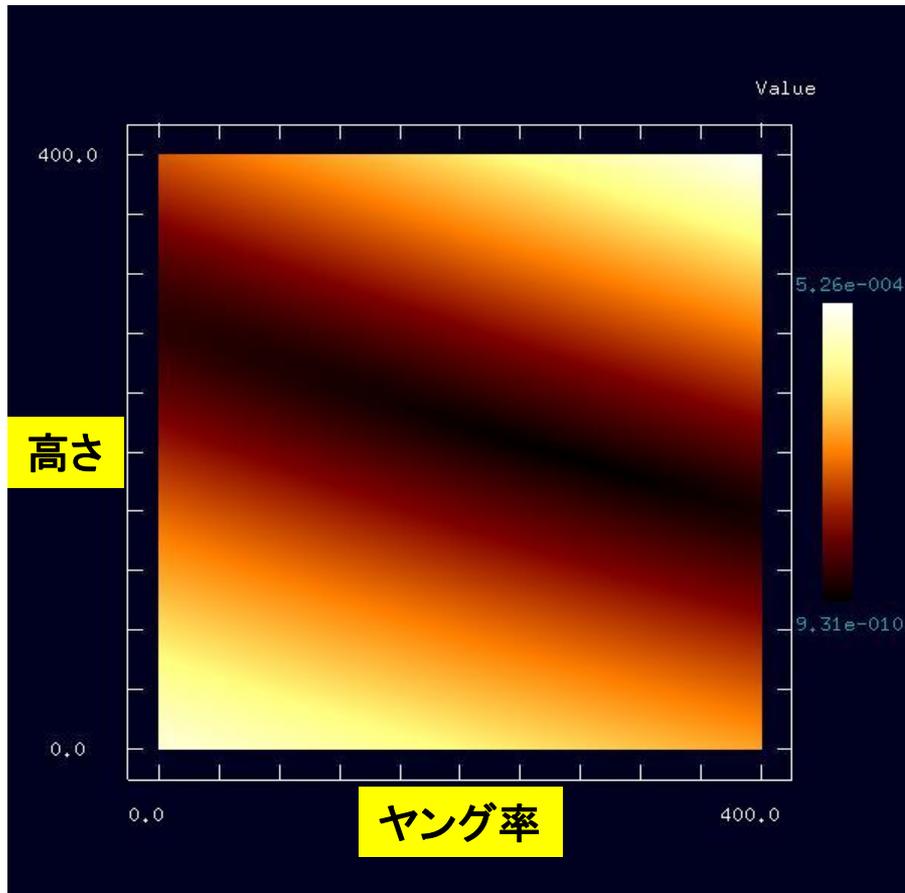
(1)ヤング率と高さの2種類のパラメータによるずれ関数値の分布

カンチレバーの振動の1周期を2048分割した場合

ずれ関数を最小にするパラメータの組は、
ヤング率:76.5[Gpa]
高さ:0.0[nm]

ヤング率と高さのパラメータ平面上に、
ずれ関数をプロットしたグラフ
ヤング率:70.0~80.0[GPa]
高さ:-0.05~0.05[nm]

不連続性が見られなくなった



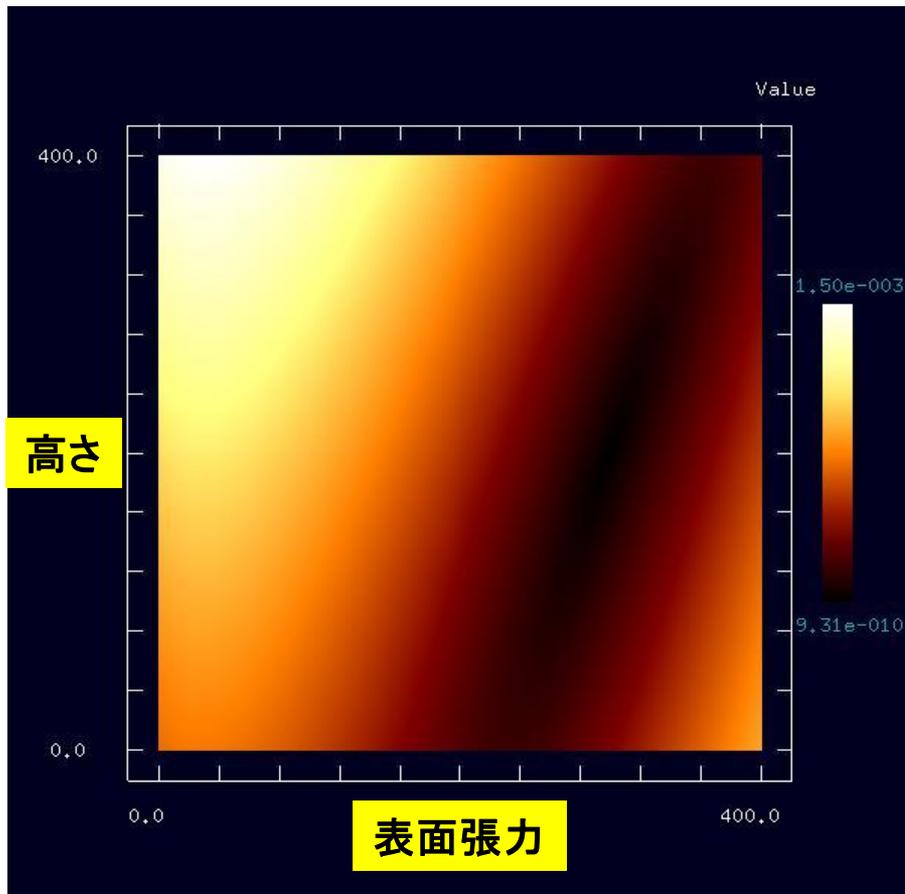
(2)表面張力と高さの2種類のパラメータによるずれ関数値の分布

カンチレバーの振動の1周期を2048分割した場合

ずれ関数を最小にするパラメータの組は、
表面張力:0.4[N/m]
高さ:0.0[nm]

表面張力と高さのパラメータ平面上に、
ずれ関数をプロットしたグラフ
表面張力:0.1~0.5[N/m]
高さ:-0.05~0.05[nm]

不連続性が見られなくなった



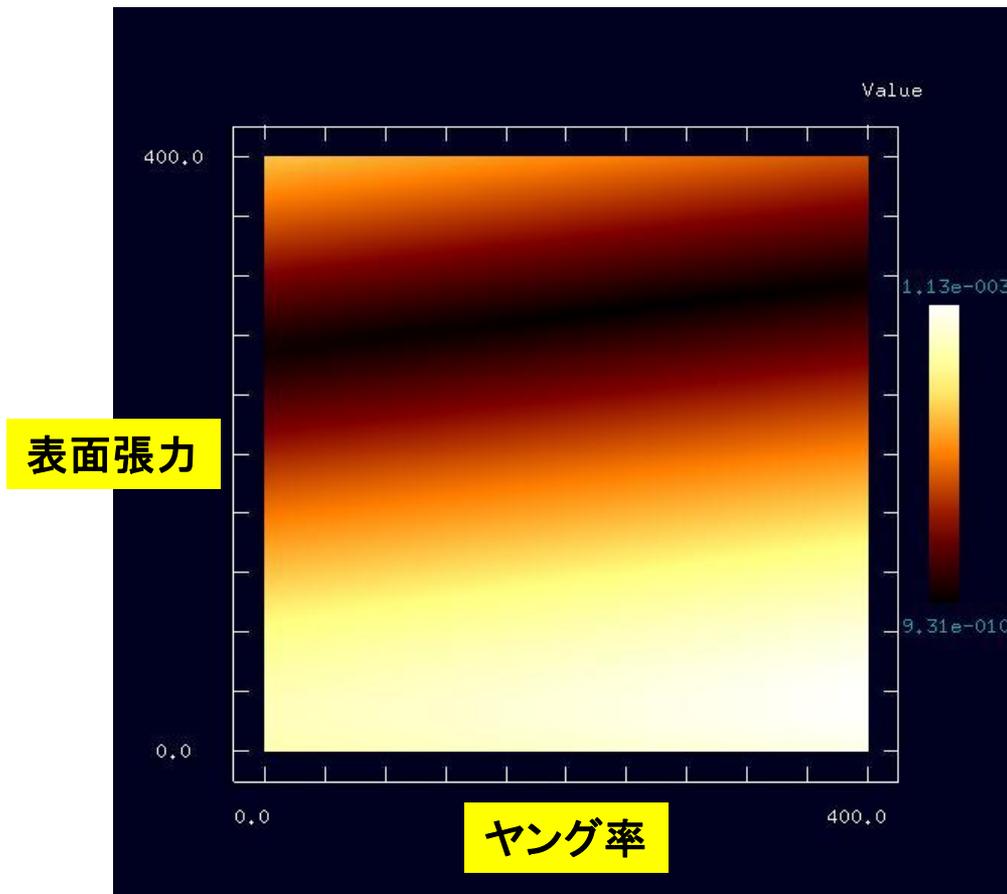
(3)表面張力とヤング率の2種類のパラメータによるずれ関数値の分布

カンチレバーの振動の1周期を2048分割した場合

ずれ関数を最小にするパラメータの組は、
表面張力:0.4[N/m]
ヤング率:76.5[Gpa]

表面張力とヤング率のパラメータ
平面上に、
ずれ関数をプロットしたグラフ
表面張力:0.1~0.5[N/m]
ヤング率:70.0~80.0[GPa]

不連続性が見られなくなった



逆問題を解くには、以下の二つのプロセスを組み合わせれば良いと思われる。

(1)global_mode

表面張力、ヤング率、高さの中から2種類のパラメータを選び、二つのパラメータに対して、ずれ関数の値の分布を求める。この分布図から、ずれ関数の値を最小にするパラメータの値を求める。

(2)local_mode

上の(1)のプロセスで求めたパラメータ値を初期値として、より正確な極小値を与えるパラメータ値を、局所的に探索する。

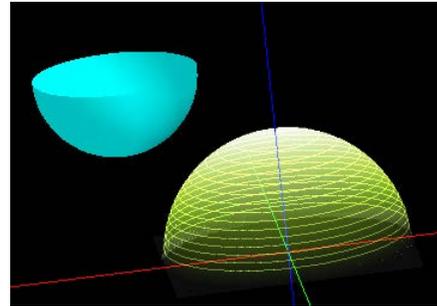
たとえば、初期値として、高さ1.1[nm]、表面張力0.65[N/m]とした場合、正解値である高さ0.0[nm]、表面張力0.4[N/m]に収束する。

ただし、この場合、パラメータ値の局所的な変異は初期値の $2.0e-3$ 倍とし、ずれ関数の変化が $5.0e-6$ 以下のとき収束したと見なすこととしている。

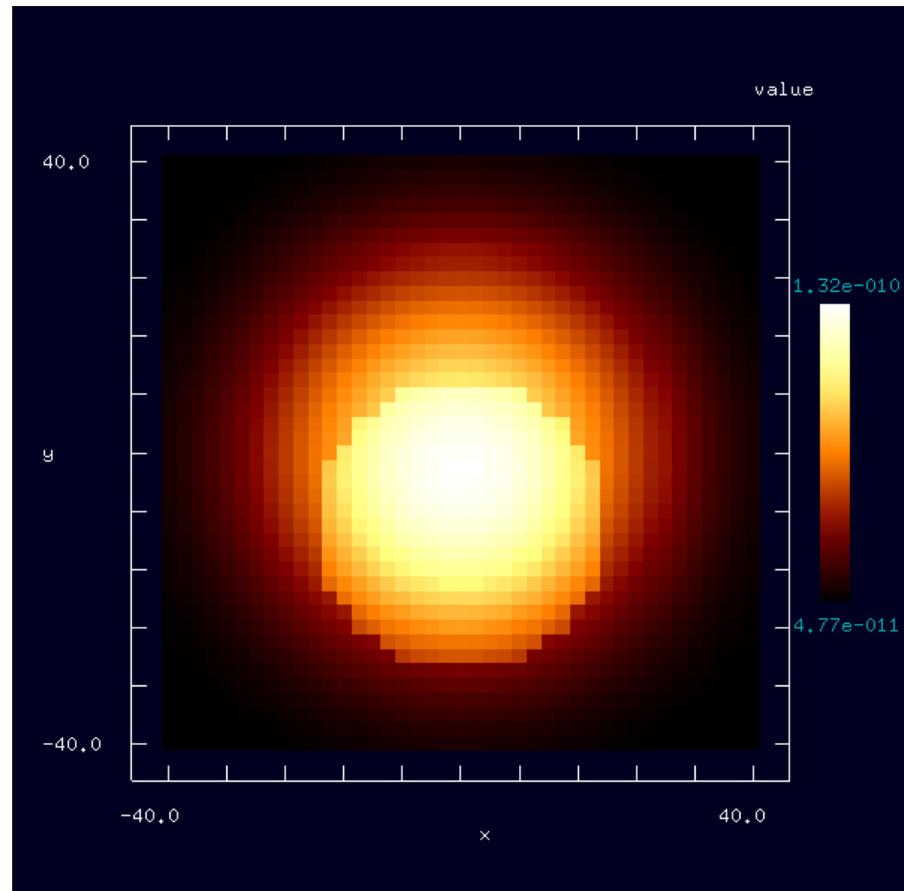
初期値の与え方によっては、収束しない場合が発生する。

球形の試料：直径60.0 [Å]
球形の探針：直径40.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：10.0[Å]

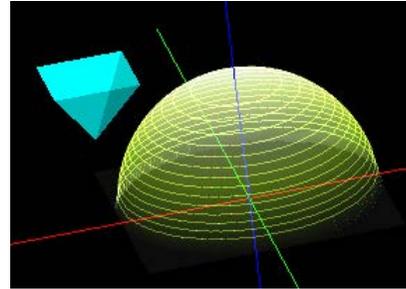
イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心からy軸方向に-10 [Å]の位置の表面上に、 $-0.5|e|$ の電荷を置く



DLVO理論によるAFM画像

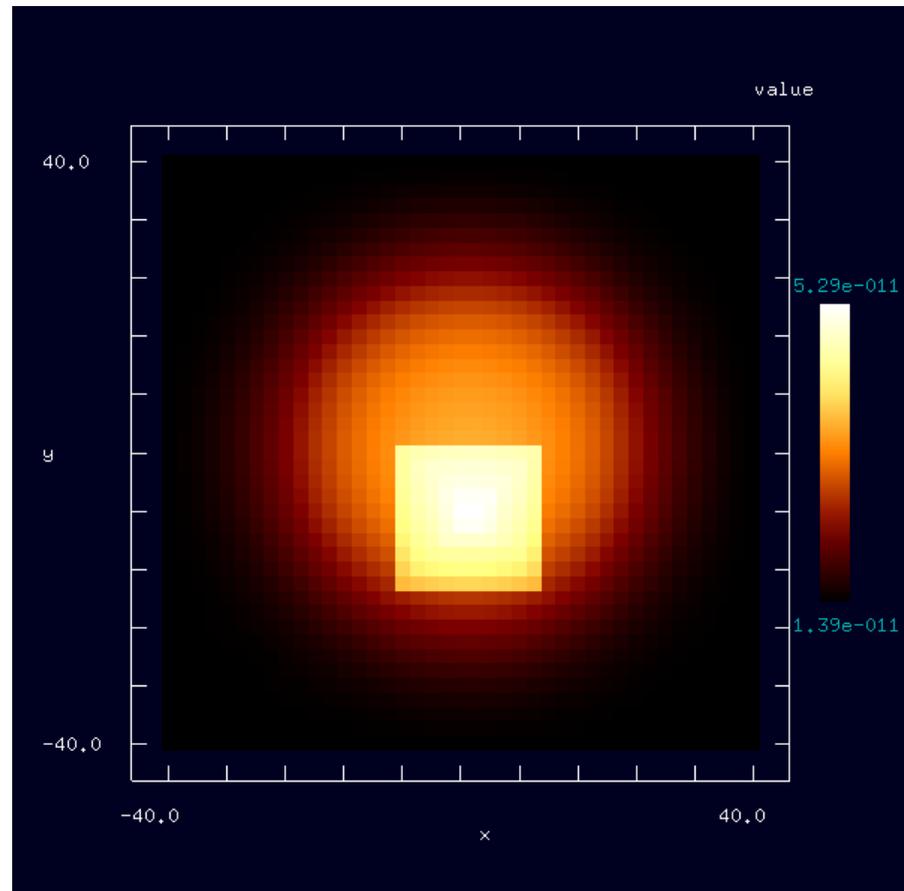


球形の試料：直径60.0 [Å]
ピラミッド形の探針：一辺20.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：10.0 [Å]

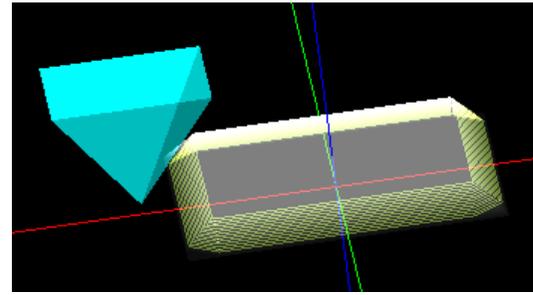


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心からy軸方向に-10 [Å]の位置の表面上に、 $-0.5|e|$ の電荷を置く

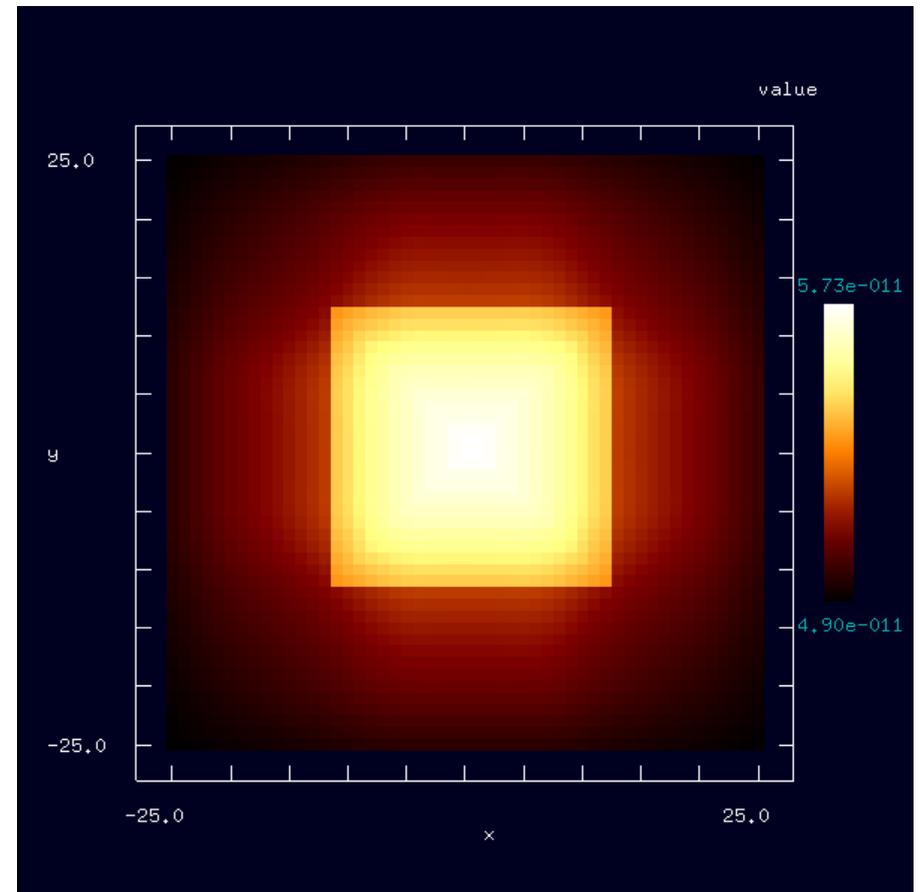


直方体の試料：縦・横40.0 [Å]、高さ4.0 [Å]
ピラミッド形の探針：一辺20.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：6.0 [Å]

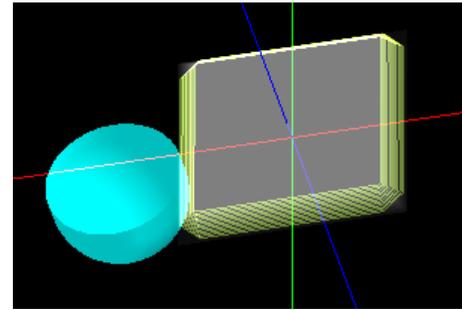


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心の位置の表面上に、 $-0.1|e|$ の電荷を置く

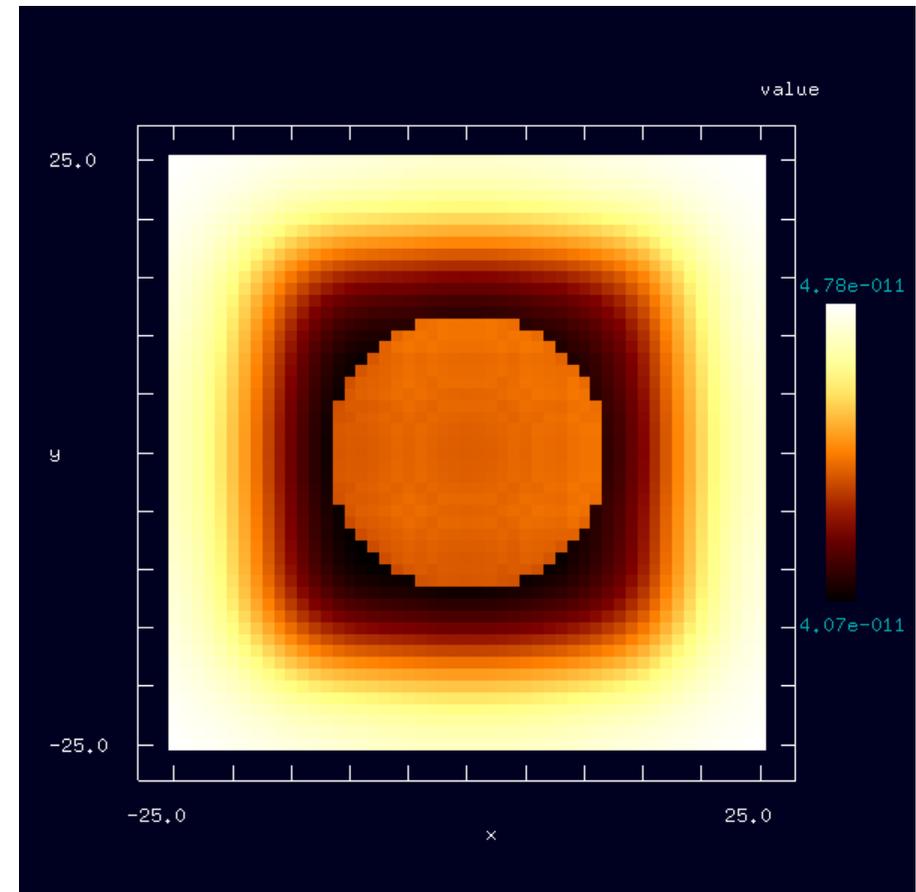


直方体の試料：縦・横40.0 [Å]、高さ4.0 [Å]
球形の探針：直径24.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：6.0 [Å]

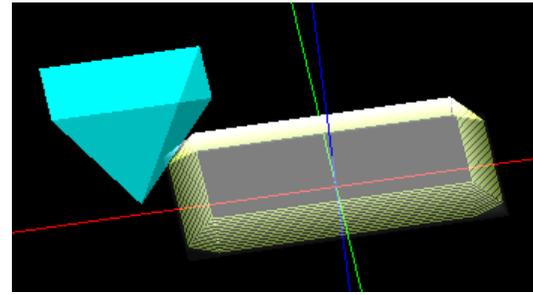


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心の位置の表面上に、 $-0.1|e|$ の電荷を置く

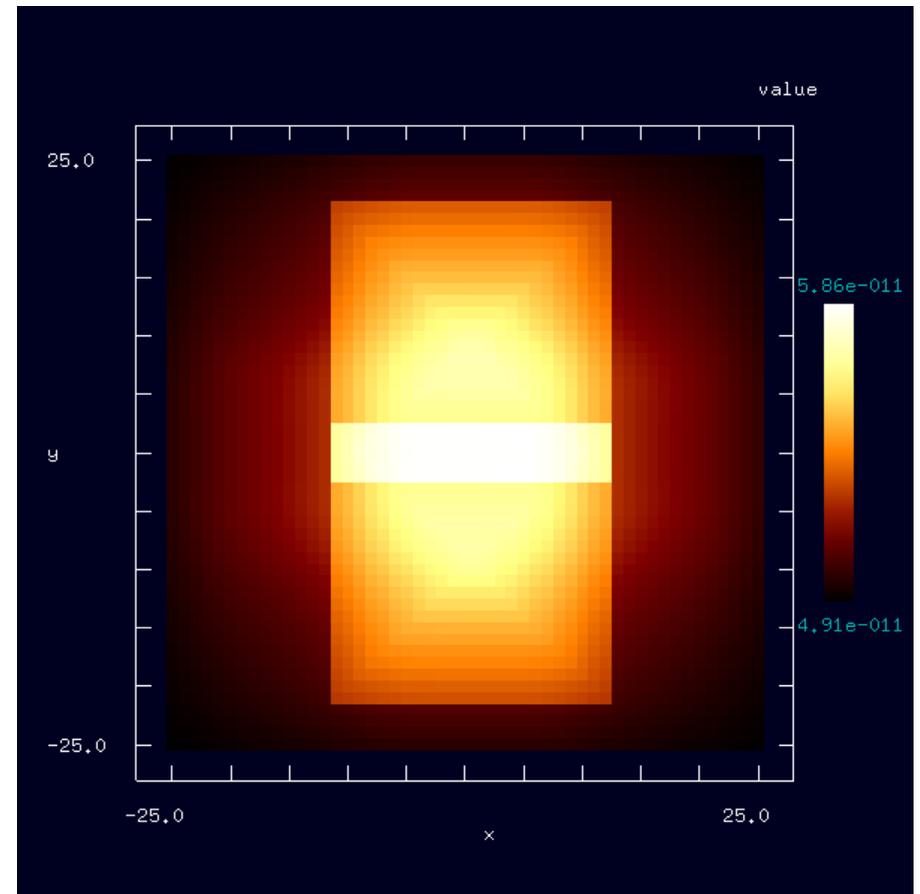


直方体の試料：縦・横40.0 [Å]、高さ4.0 [Å]
ピラミッド形の探針：一辺20.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：6.0 [Å]

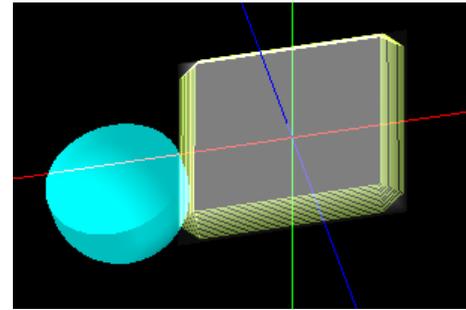


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心からy軸方向に+10 [Å]と-10 [Å]の二か所の位置の表面上に、 $-0.1|e|$ の電荷を置く

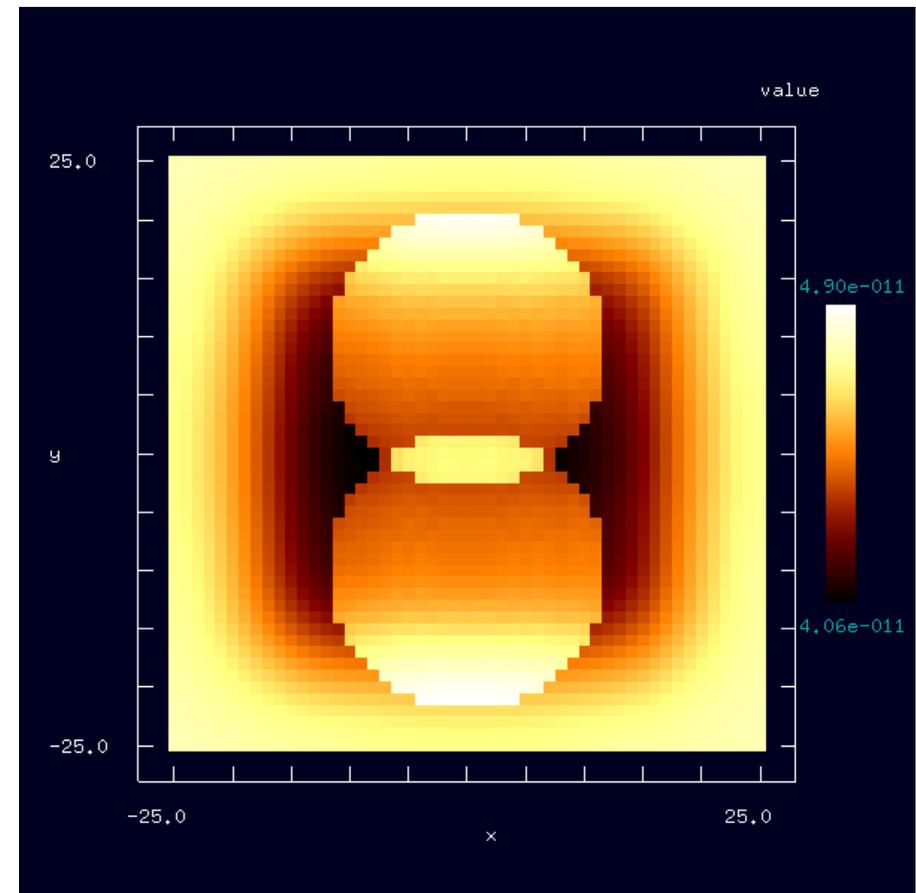


直方体の試料：縦・横40.0 [Å]、高さ4.0 [Å]
球形の探針：直径24.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：6.0 [Å]

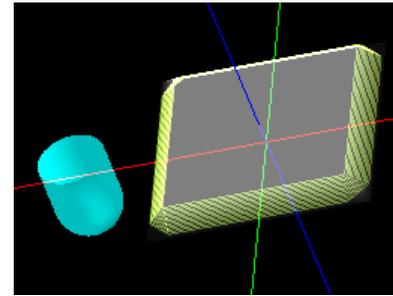


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心からy軸方向に+10 [Å]と-10 [Å]の二か所の位置の表面上に、-0.1|e|の電荷を置く

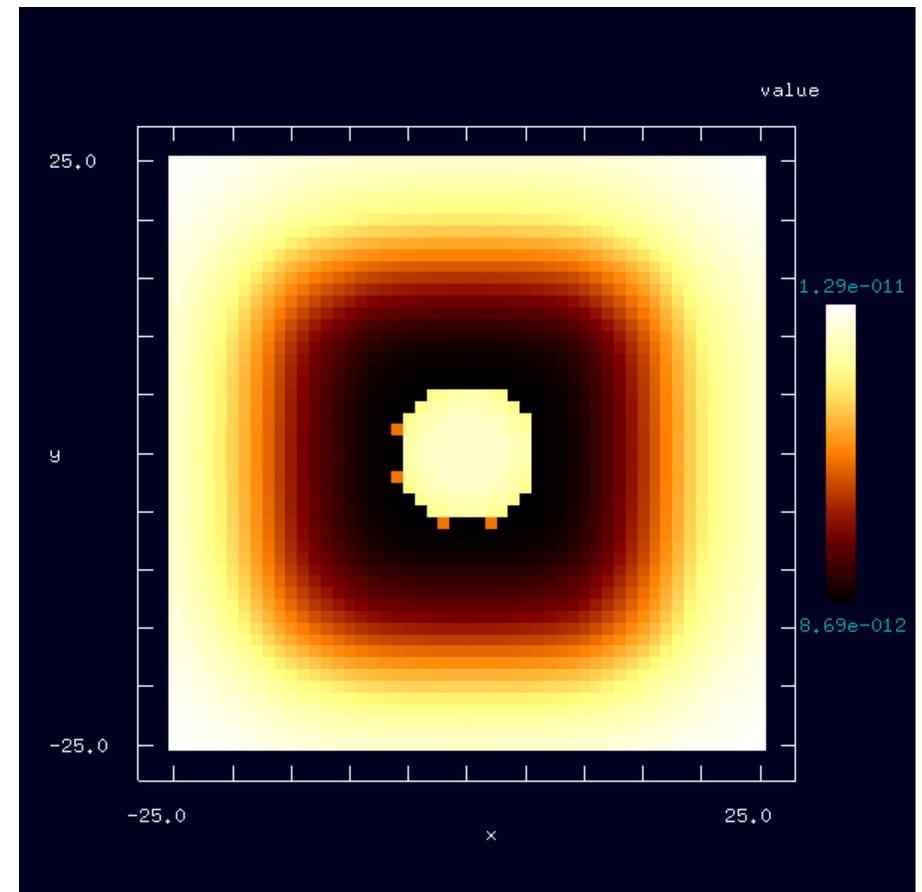


直方体の試料：縦・横40.0 [Å]、高さ4.0 [Å]
球形の探針：直径12.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：6.0 [Å]

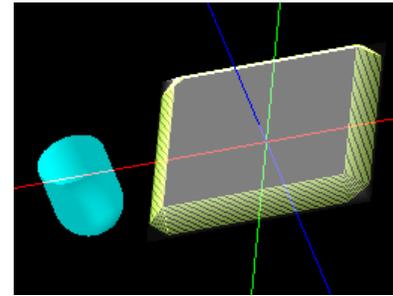


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心の位置の表面上に、 $-0.1|e|$ の電荷を置く

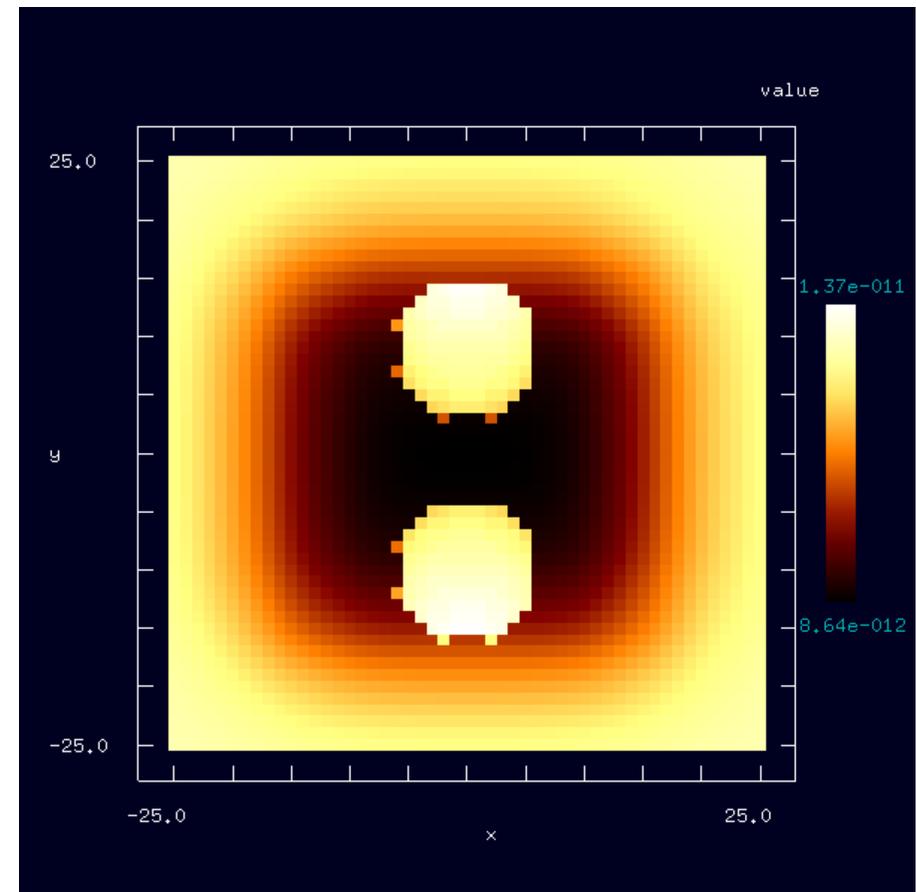


直方体の試料：縦・横40.0 [Å]、高さ4.0 [Å]
球形の探針：直径12.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：6.0 [Å]

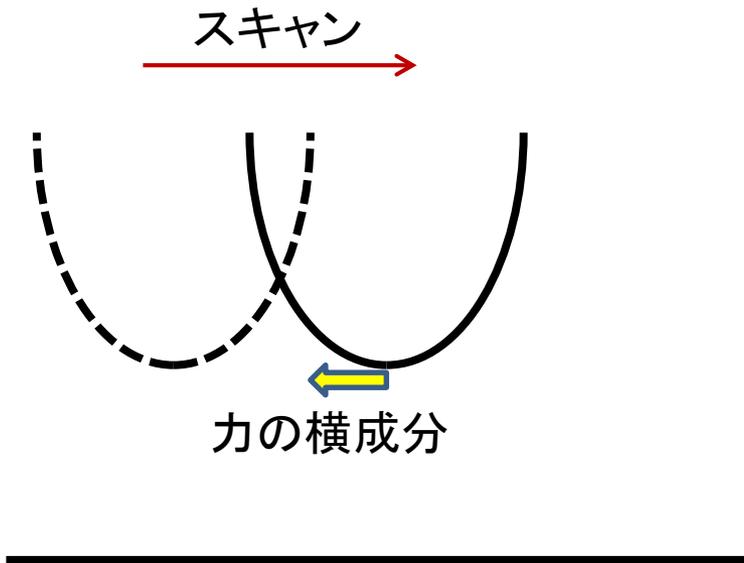


DLVO理論によるAFM画像

イオン溶液濃度：0.01[M]
イオン電荷： $z = \pm 1$
温度：300[K]
溶液の比誘電率：80.4
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位：-0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)：-0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位：-0.260[V]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料の中心からy軸方向に+10 [Å]と-10 [Å]の二か所の位置の表面上に、-0.1|e|の電荷を置く



摩擦力顕微鏡シミュレータ



探針を表面に沿ってスキャンしていくときに、
水平方向の力の変化を計測する。

しばしば、stick-slip過程が出現する。

連続的な力の変化

力の不連続な跳び

このようなシミュレータを作れないか？

青山学院大 松川教授
プロジェクトに関して

定荷重AFMシミュレータについても

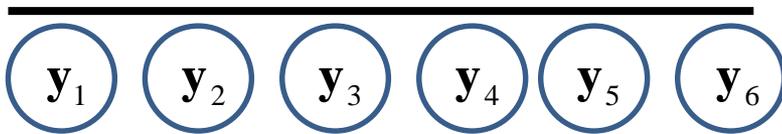
摩擦力の求め方

全エネルギー $E(\mathbf{x})$

$$E(\mathbf{x}) = \frac{k}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_S)^2 + \sum_i V(\mathbf{x} - \mathbf{y}_i)$$

これを最小にする $\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\min}$

CG法で解く



摩擦力(下記の横成分):

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}_S) = k(\mathbf{x}_{\min} - \mathbf{x}_S)$$

第一原理法によるプラズマプローブ用実用探針の解析と設計（仮題）2017.9.2

小型衛星による電離圏の研究において、DC ラングミュア探針を用いるプラズマ計測は重要な役割をはたす。しかし、この計測法において、探針材料の形状・材質と表面上の不純物皮膜層の影響などを考慮したプラズマ診断データの精密解析法は、未だ十分に研究されていない。これらはいずれもプローブ表面・界面近傍での原子レベルの構造と電子状態、その電場依存性に強く影響されるためである。本研究では、このようなプローブに関わる界面科学の構築を、探針表面の第一原理計算、SPM 法による探針表面計測、理論シミュレーションによる表面・界面状態の解明、局所仕事関数および界面内電位分布、これらを考慮した電流電圧特性の理論計算などにより実現する。このような要素研究を総合的に組み合わせて DC ラングミュアプローブによるプラズマ診断の精密計測法の原理を解明し、新規プラズマプローブ法の構築を目指す。

現状のプラズマプローブ法では、ステンレス製のプローブ探針をプラズマに挿入し、その電流電圧特性を計測してプラズマ診断を行うが、種々の不純物吸着などによる探針表面の原子スケールでの汚れや吸着膜が探針の局所仕事関数に予測不能な変化を及ぼし、電流特性に強く影響する。そこで本研究では、STM や AFM によって探針表面を原子スケールで観察し、SPM シミュレータによって表面の原子構造や局所表面電子状態などを解析する。そしてこれによって得られる表面モデルを基に、局所密度汎関数法などの第一原理計算法に基づいてプローブの表面・界面付近における電子状態を確定して、その局所仕事関数および界面内の電位分布を決定する。さらに、これらの知見を基に電圧電流特性を計算する理論を開発し、実用プローブの電流電圧特性を理論予測し、実験との比較検討を行う。これらを総合してプラズマプローブ診断の詳細な解析法を構築し、さらに優れた性能を持つ新規探針設計法や新規計測法の提案を行う。

分担課題：

プローブによる電流電圧特性（小山先生、またはご紹介いただく実験家）

プローブ表面の SPM 計測（小山先生、またはご紹介いただく実験家）

SPM 計測データの理論シミュレーション（AA&S）

表面界面の第一原理計算と局所仕事関数（大野先生）

計測法のメカニズムと電流電圧特性理論（塚田 または AA&S）