

# SPMシミュレータの概略

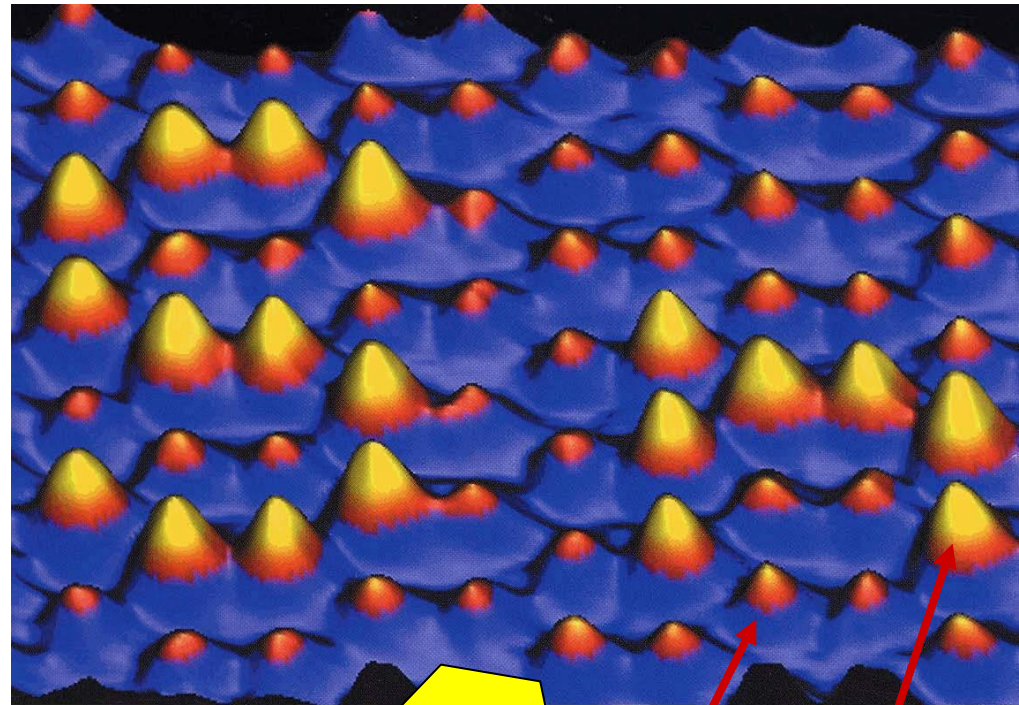
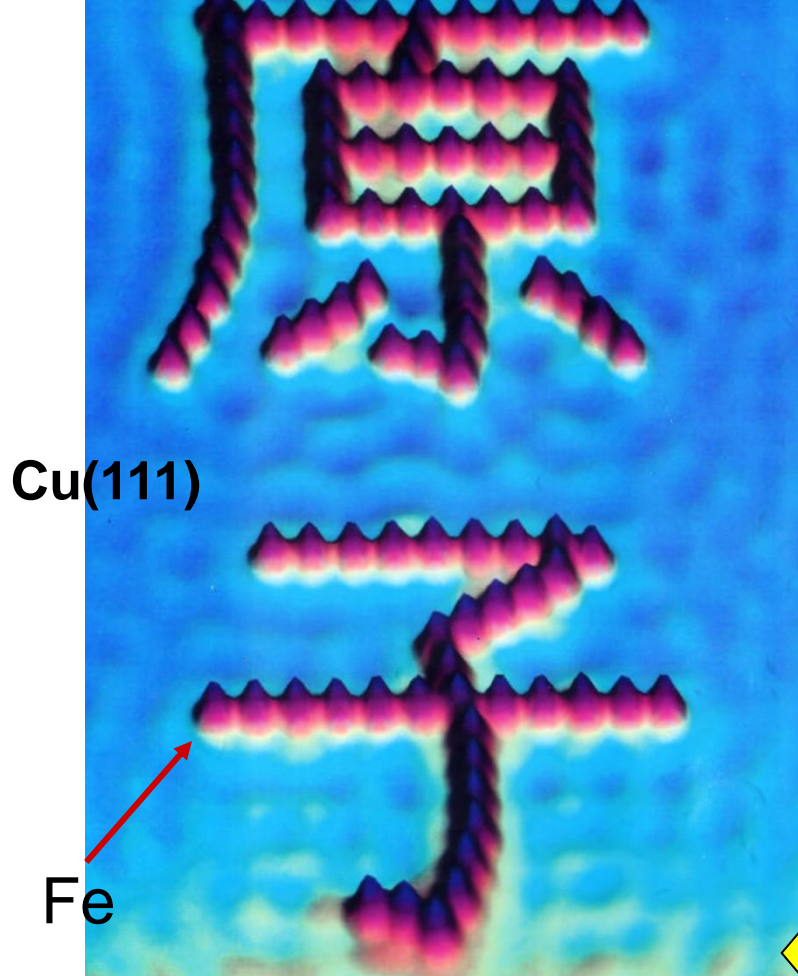
東北大学WPI-AIMR 塚田捷

- ★ ソルバー全体構成
- ★ AFMシミュレータ概要
- ★ 非接触およびタッピングAFMシミュレーション
- ★ 液中・大気中・粘弾性系・接触系・水皮膜系AFM
- ★ STMシミュレーション
- ★ KPFMシミュレーション

# SPM 探針による原子マニピュレーション

個々の原子を探針で引きずる

表面原子を入れ替える



AFM

STM

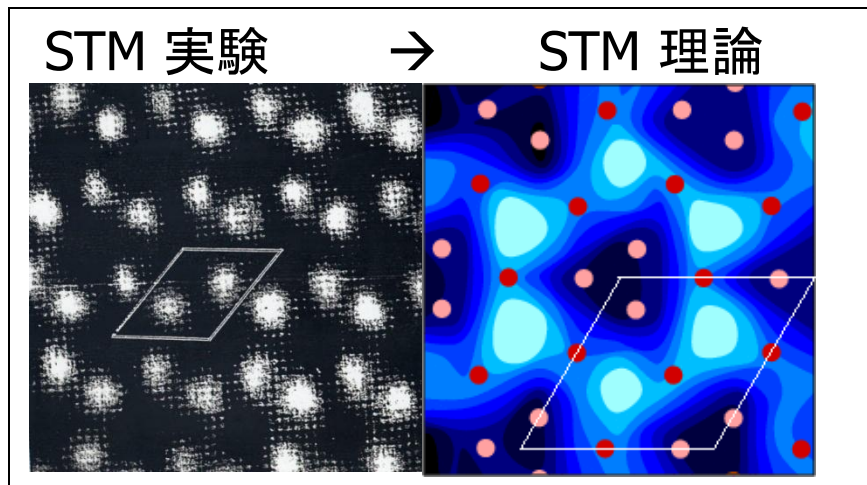
Letters with Fe atoms on Cu(111), D.Eigler  
1993

Y.Sugimoto, M.Abe, S.Hirayama,  
N.Oyabu, O.Custance and  
S.Morita, Nature Mterials 4 (2005)  
156

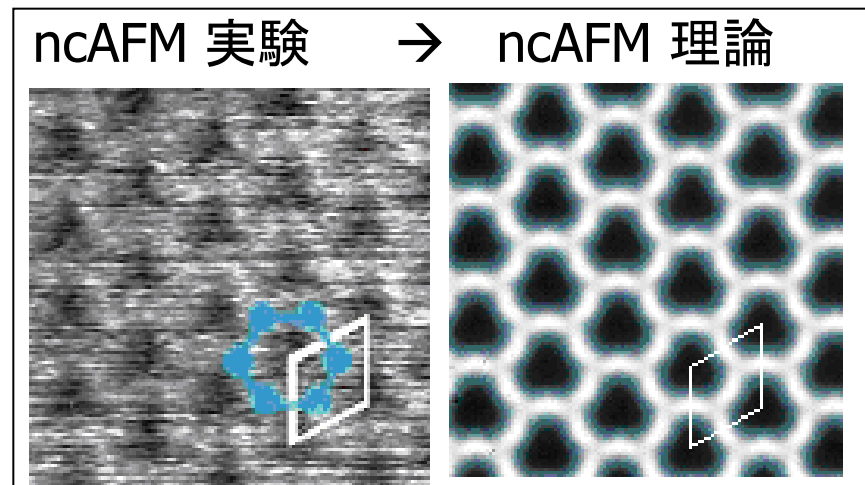
# SPMは試料表面の何をどう見るのか？ $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Ag}$ 表面

—理論計算によるシミュレーション結果から—

STM と ncAFMでは観察される像が著しく異なる!



S. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. B. 1991



N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. 2002

STM像の明るいスポットは原子ではない

量子効果の重要性

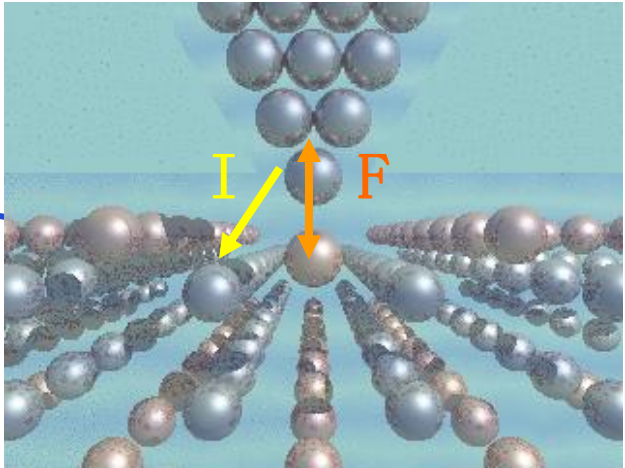
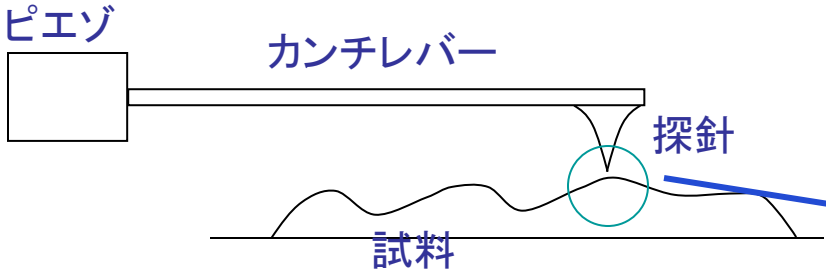
ncAFM像の著しい温度依存性

理論計算で始めて再現

理論シミュレーションの大きな役割が実証!

# 走査プローブ顕微鏡の理論

STM/STS, ncAFM,  
Tapping AFM, KPFM, ....



## What and how ?

SPMはどのように試料を見るのか？

原子スケールの情報がマクロスケールのメカニズムで得られるのはなぜ？

局所的な力と変位  
揺らぎと温度効果  
量子効果 (粒子か波か)

探針の原子レベル構造の効果？

ソフトマター系・粘弾性系・接触系の計測

液中計測で  
何が見える？

SPMの理論と  
理論シミュレーション





# SPMの理論シミュレータ開発

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業

(要素技術プログラム) 汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ

平成16~H19年度 代表:塚田捷(早稲田大学)

(プロトタイプ実証実用化事業) 走査プローブ顕微鏡シミュレータ

平成21~H23年度 代表:柿沼良輔(AA&S)

計測対象  
対応計測法

STM — AFM — KPFM

無機材料—基板上の原子分子—たんぱく質分子

真空中 — 大気中 — 液中

通常計測法 — 多重加振法 — 高速計測法

# 現状におけるSPMシミュレータソルバー一覧

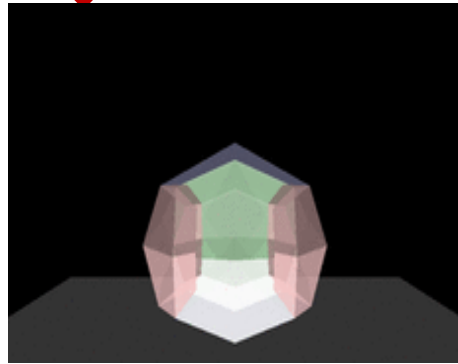
ソルバー	機能	特徴
Analyzer	実験データの画像処理プロセッサ	シミュレーションの前処理 探針形状予測と探針形状効果補正
SetModel	試料と探針の原子モデル作成	シミュレーションの前処理 原子構造モデルを作成
GeoAFM	幾何学法による交互予測AFMシミュレーション	像解像度は原子尺度ではなく、メゾからマクロスケール
FemAFM	連続弾性体AFMシミュレータ	像解像度はメゾからマクロスケール 試料および探針の弾性変形を考慮
LiqAFM	液中カンチレバー振動解析 粘弾性凝着系AFMシミュレータ	液中のカンチレバー振動解析 ソフトマターおよび粘弾性凝着系のタッピングモードシミュレーション
CG	構造最適化AFMシミュレータ	古典力学法による原子モデルの最適化計算 液中CG-RISM計算
MD	分子動力学AFMシミュレータ	古典力学法による原子モデルの分子動力学計算
DFTB	量子力学的SPM像シミュレータ	量子力学計算による探針力とトンネル電流の計算 STM/STS, AFM, KPFMに対応

# SPMシミュレーター一覧

探針・試料・測定AFM像  
予測シミュレータ (メゾ尺度以上)

**GeoAFM** 高速相互予測  
シミュレータ  
幾何学的手法による  
瞬間的画像予測

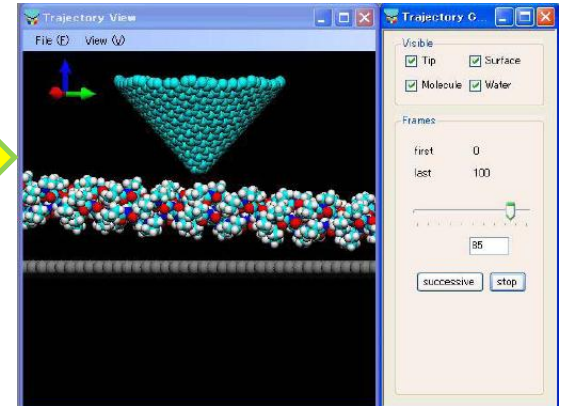
**FemAFM** 連続弾性体AFM  
シミュレータ  
有限要素法力学計算  
でGeoAFMを補完



原子・分子・ナノ材料  
AFM像シミュレータ (原子尺度)

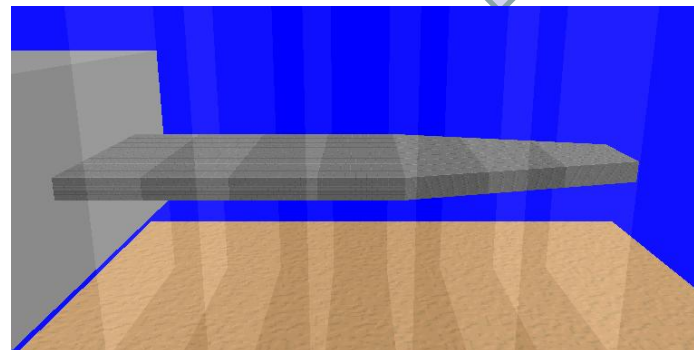
**CG** 構造最適化AFM像  
シミュレータ  
(古典力場法、MM法)

**MD** 分子動力学AFM像  
シミュレータ  
(古典分子動力学法)



**LiqAFM** 液中ソフトマテリアル  
AFMシミュレータ (メゾ尺度以上)

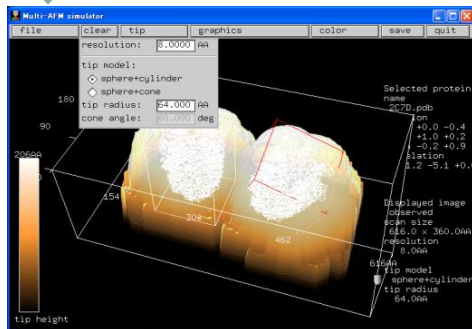
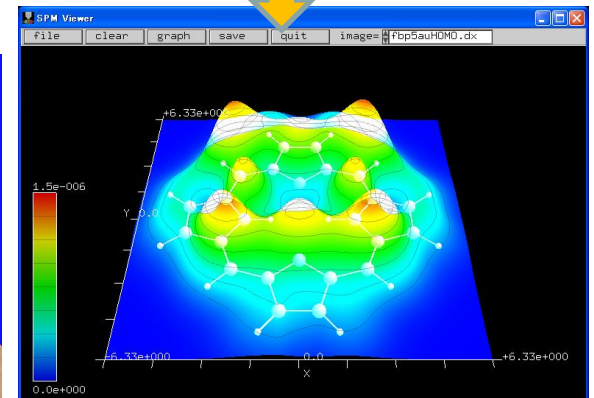
液中カンチレバー振動解析、  
粘弾性試料AFM計測解析、  
高速モードAFM解析  
多重加振系解析  
カンチレバー弾性変形と  
流体抗力のメッシュによる  
数値計算



**DFTB** 量子論的  
AFM/STM/KPFM像  
シミュレータ (原子尺度)

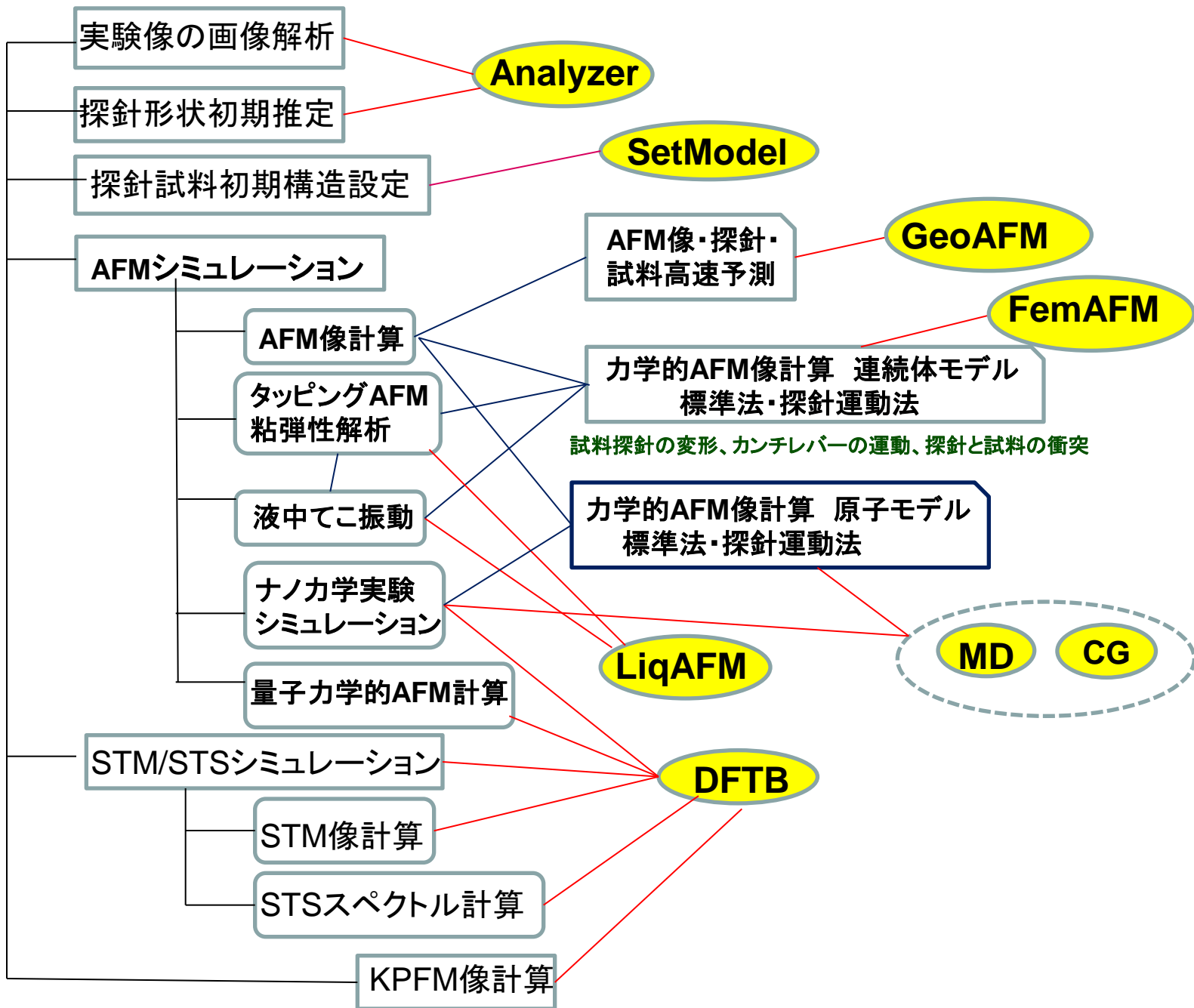
量子力学的手法による  
高精度な画像予測

DFTB法、PR-DFTB法



シミュレータ体系図

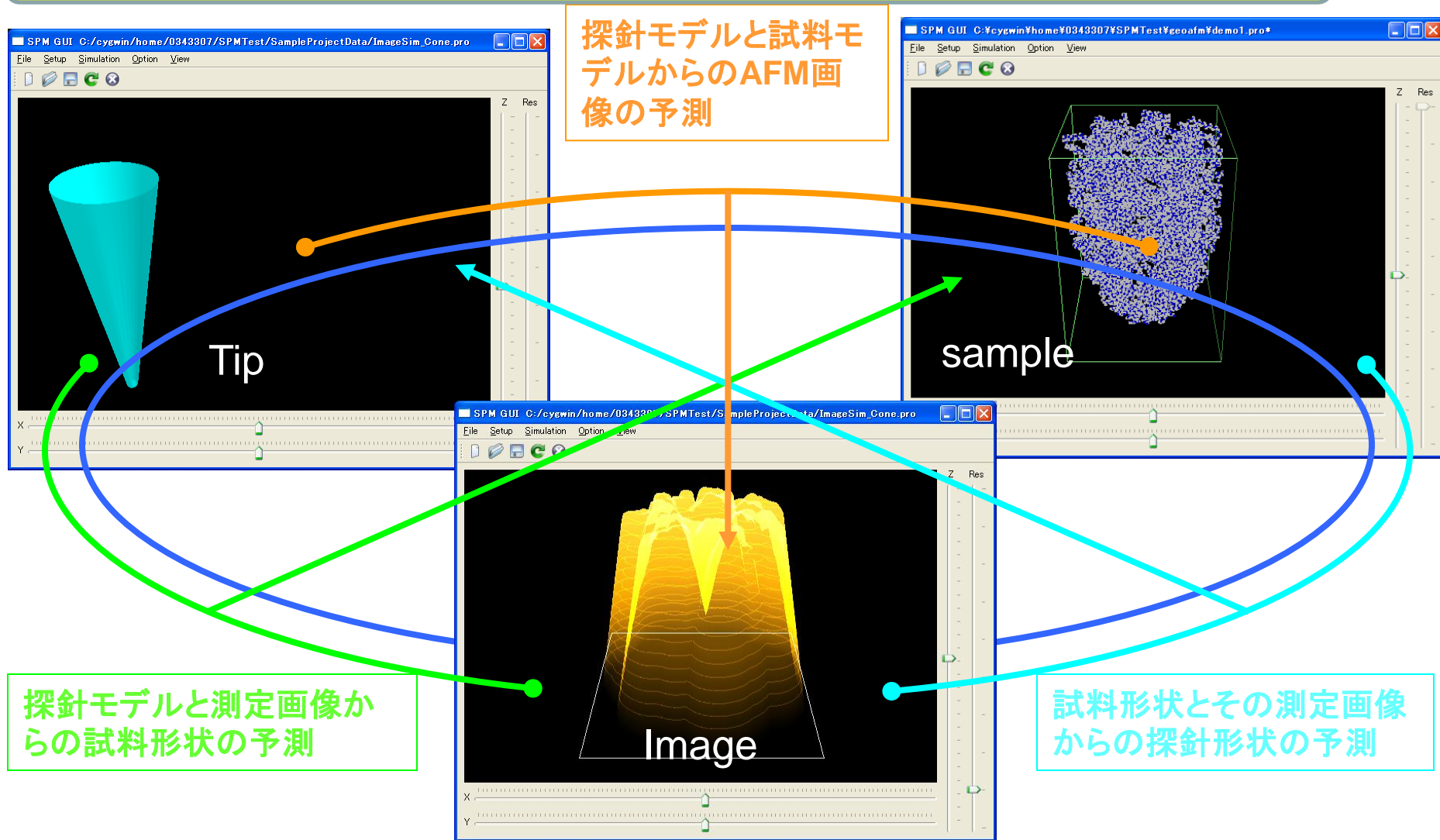
機能と相関





# GeoAFM 探針・試料・測定像の高速相互予測シミュレータ

原子解像度より粗いメゾスケールでのAFM像を、幾何学的計算処理で瞬時に予測



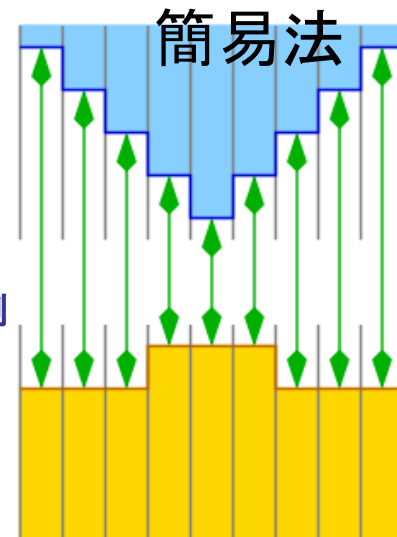
探針や試料が大きく変形する場合は有限要素弾性体力学法を併用、高精度の予測を実現

# GeoAFM 探針・試料・測定像の高速相互予測シミュレータ

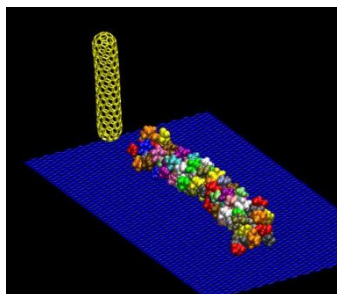
## 標準型および簡易高速型AFMシミュレーションの比較

通常の方法  
PC上で2週間

幾何学法による高速計算法  
PC上で1秒



MD  
分子動力学AFM像  
シミュレータ

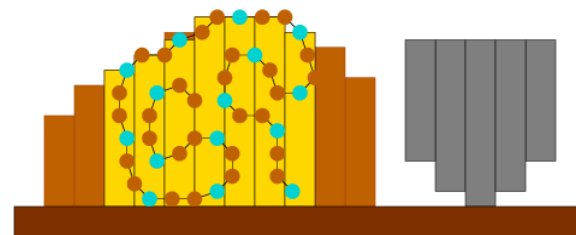


実験で観察されるAFM  
像を良好に再現する。

探針はPROとGLYの  
高さの違いを認識できる



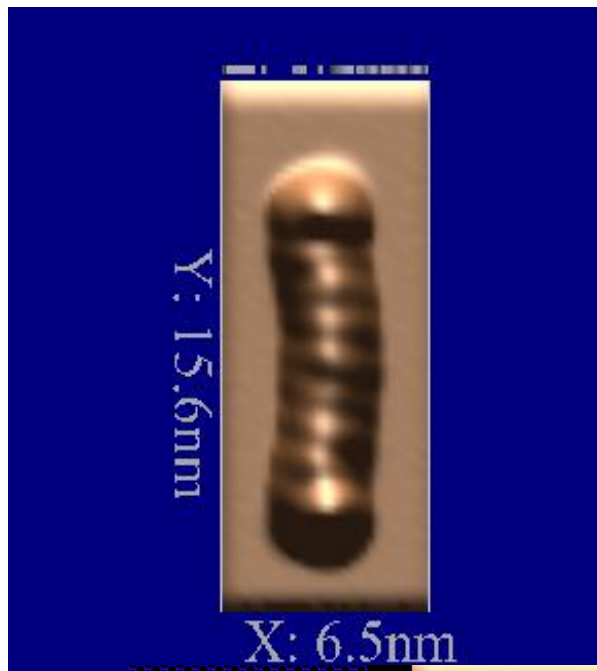
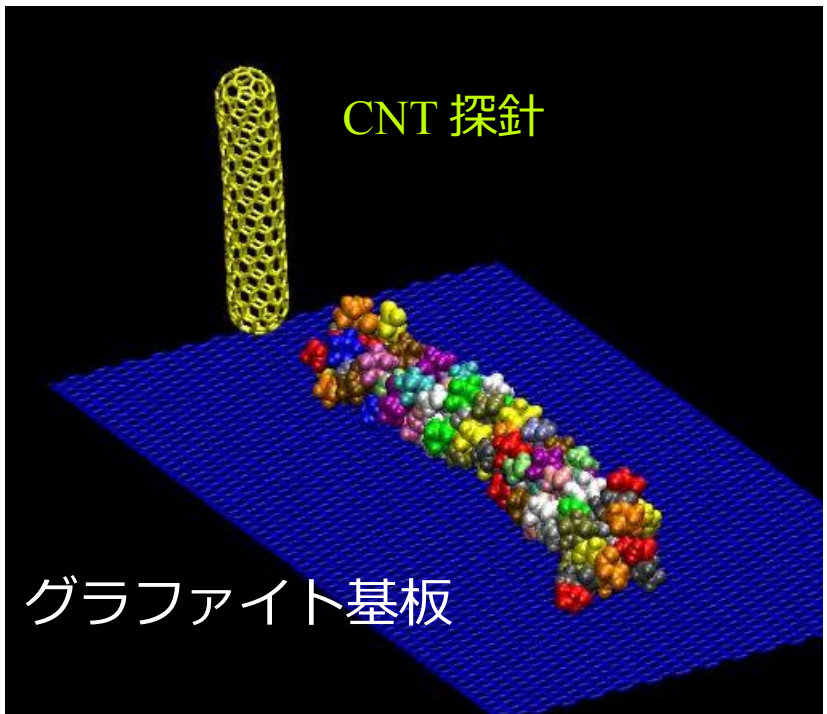
GeoAFM 高速相互予測  
シミュレータ



探針・試料の原子をメッシュに  
分ける。メッシュごとに最高点  
原子を決め、高さの差を測る。  
幾何学的な計算で計算量が少  
ない。

# コラーゲンの AFM 像シミュレーション カー一定モード

**MD**  
分子動力学AFM像  
シミュレータ

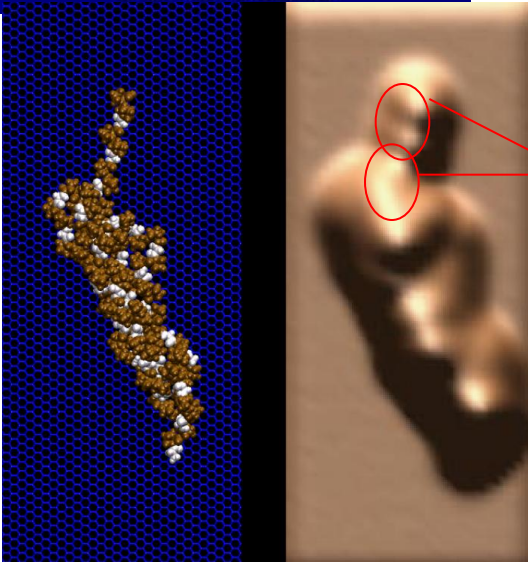


通常のWSで2  
週間程度の計  
算時間

CHARMM ポテンシャル Constant force mode:  
Fz = -25 pN

実験で観察されるAFM像を  
良好に再現する。

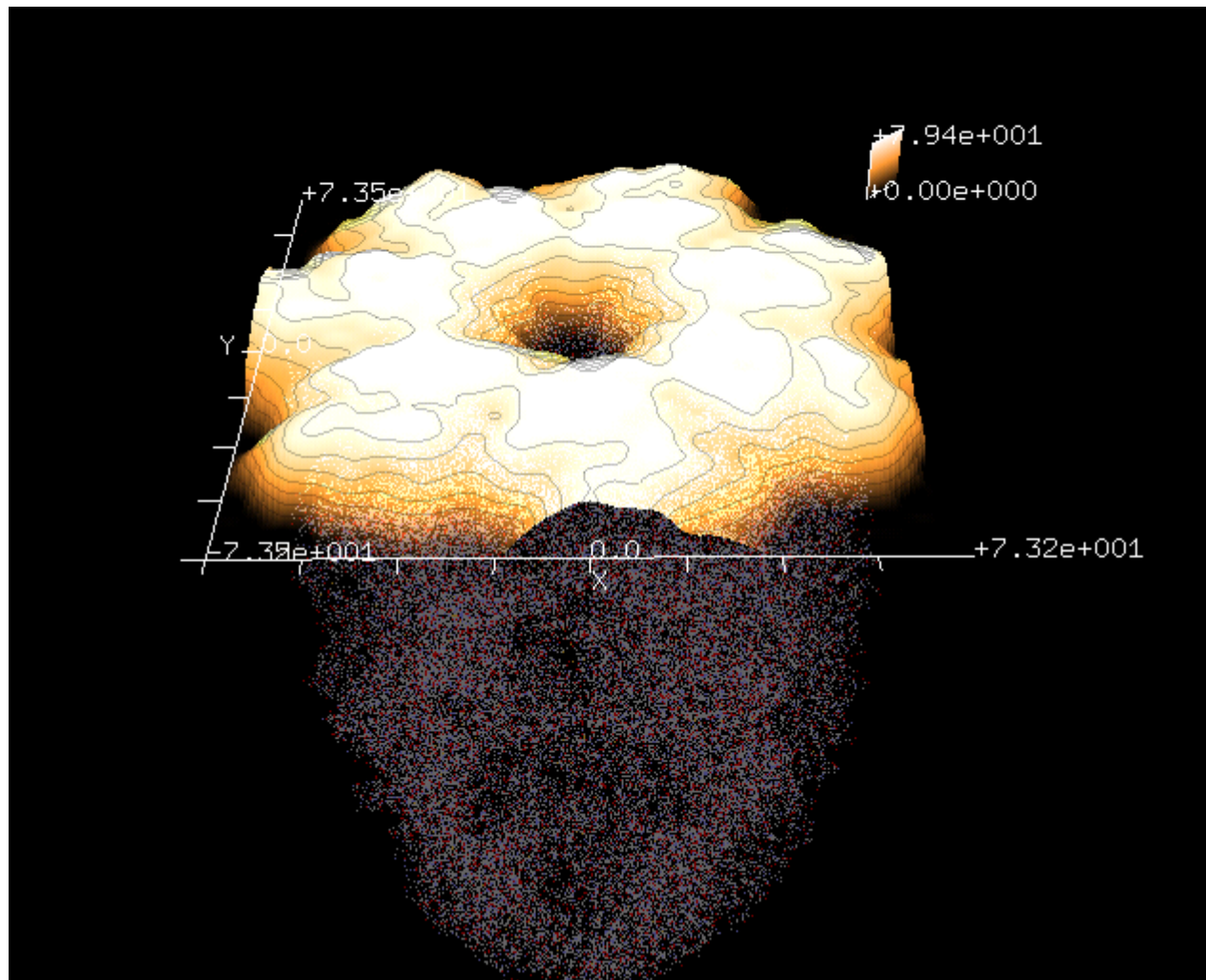
探針はPRO と GLYの  
高さの違いを認識できる



M.Tsukada, K.Tagami, Q.Gao, and N.Watanabe,  
Current nanoscience 3 (2007) 084005

# タンパク分子AFM像の高速シミュレーション

GeoAFM 探針・試料・測定像の高速相互予測シミュレータ



1秒弱の計算時間でAFM像を計算し画像化する。

幾何学条件によって計算する高速シミュレーション法

原子位置はPDBから

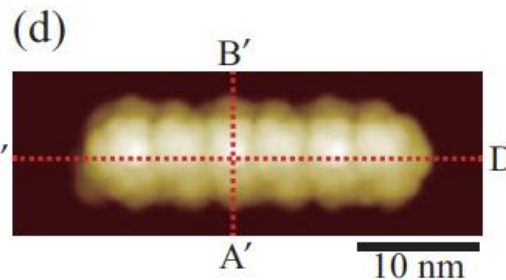
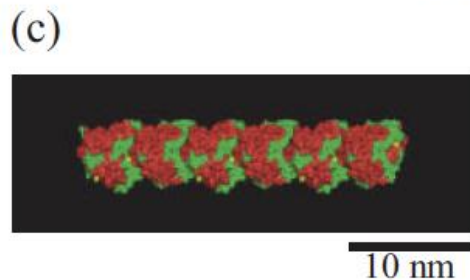
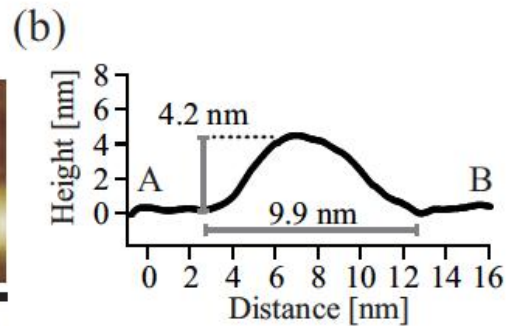
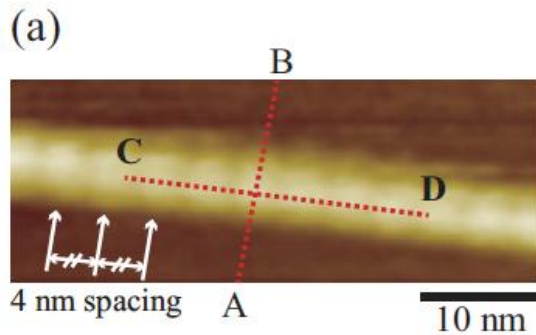
G r o E L



# チューブリン (tubulin) 分子のFM-AFM像

H.Asakawa et al, Biophysical J., 2011, 101 (5): 1270-6

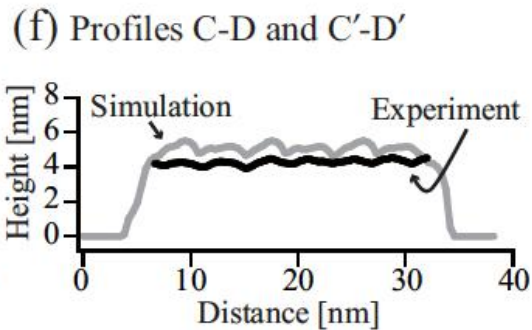
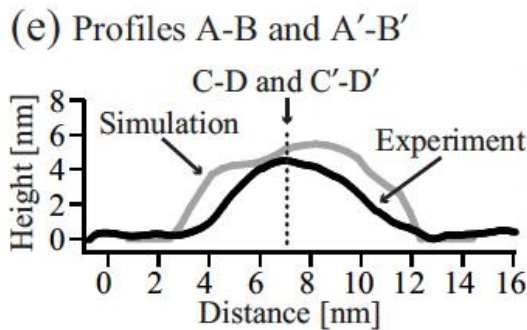
AFM 実験像



AFM シミュレーション像  
GeoAFM

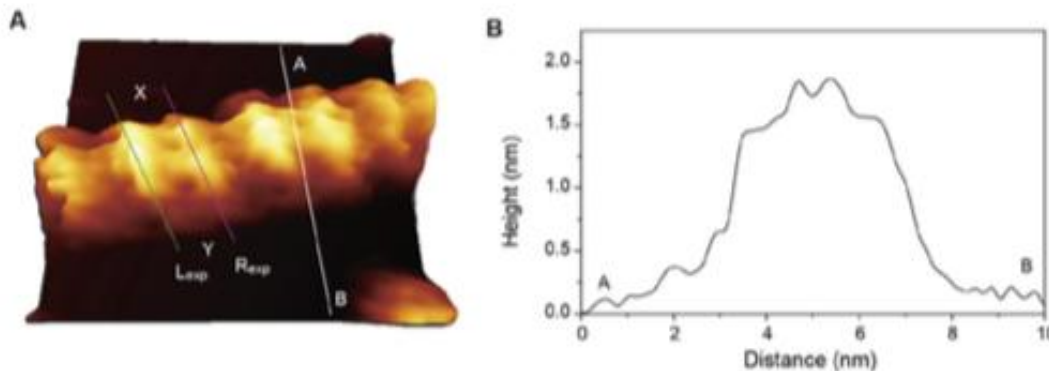


実験とシミュレーションの断面図



# 非接触AFMによるDNAの計測とGeoAFMによるシミュレーション

実験



S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu, K. Kobayashi, M. Tsukada, K. Matsushige, H. Yamada,

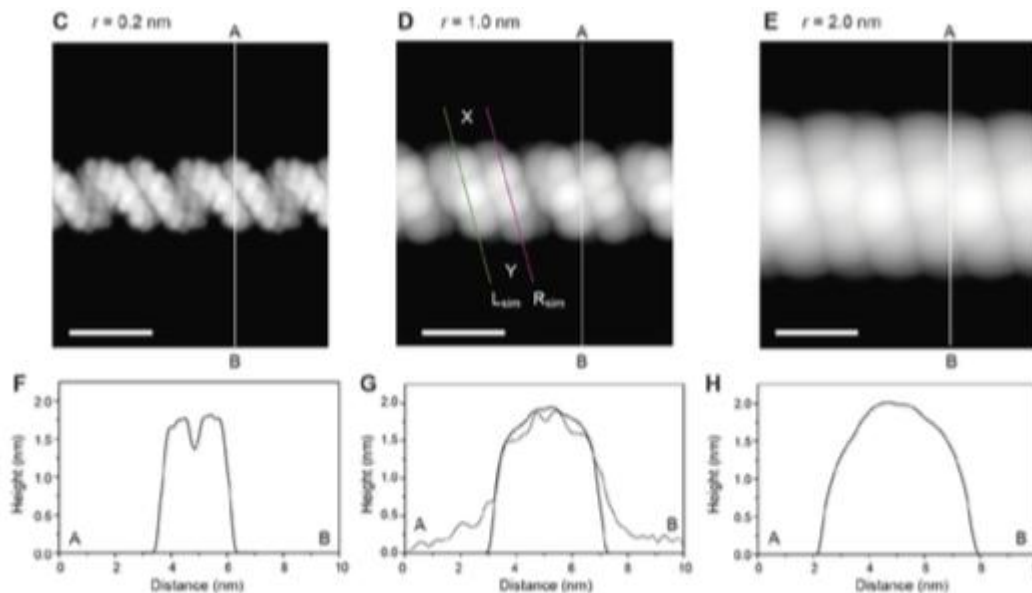
$r=0.2\text{nm}$

$r=1.0\text{nm}$

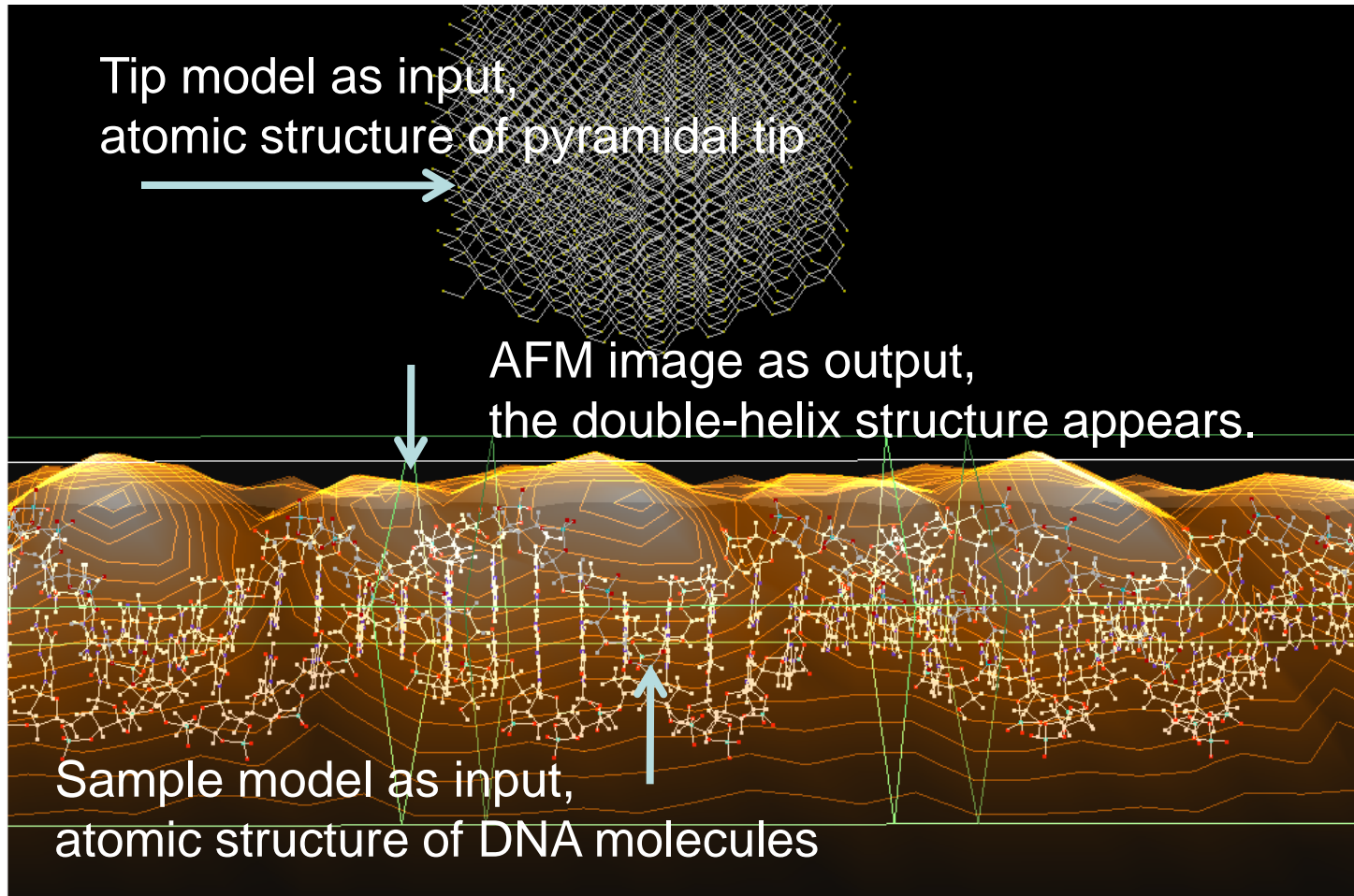
$r=2.0\text{nm}$

*ACS Nano*, 2013, 7 (2), pp 1817–1822

GeoAFMによるシミュレーション



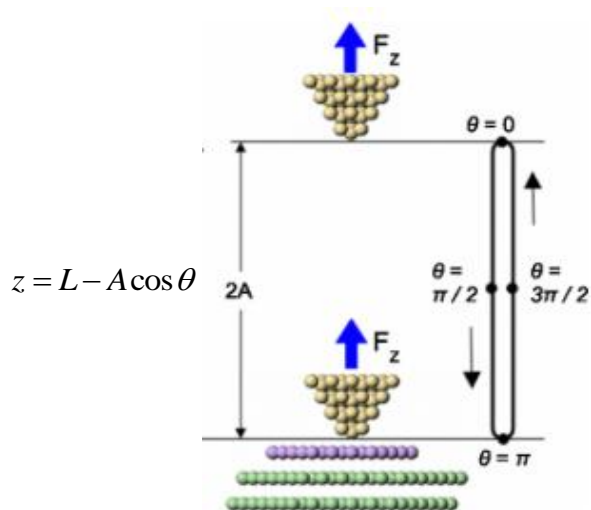
第1の機能:画像の予測



測定に先立ちAFM画像を予想できる。

# AFMシミュレータのソルバーと機能

ソルバー	特徴	単振子 標準理論	単振子 数値計算	弾性体カンチ レバー数値計算
GeoAFM	幾何学的接触	—	—	—
FemAFM	弾性変形を含む力	○	○	○
CG	原子論的力 緩和法	○	○	—
MD	原子論的力分子動力学	○	○	—
LiqAFM	(液中)弾性体変形運動	—	—	○
DFTB	量子力学的力計算	○	○	—



## 表面近傍の探針

LiqAFM(粘弾性接触系タッピングシミュレータ)

CG

MD

FemAFM

DFTB

## それ以外の探針領域

弾性体カンチ  
レバー数値計算

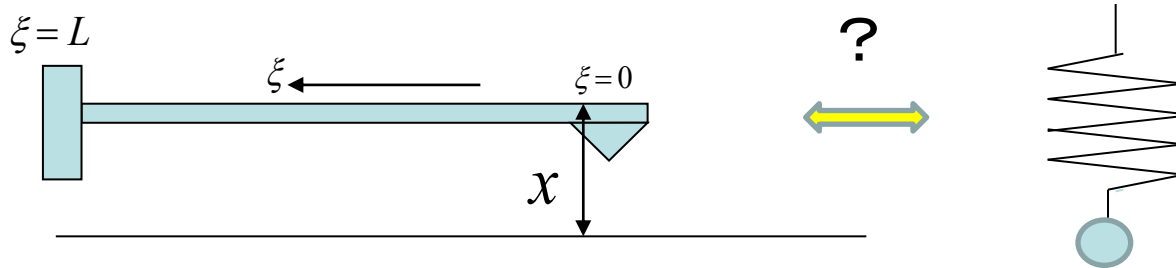
単振子  
標準理論

単振子  
数値計算

タッピングAFMのシミュレーションでは、すべての組み合わせが可能である。



# 弾性体カンチレバーモデルと単振子モデルの関係



**[1] 弾性体力学と流体力学を連立して解く: 連続体モデル(ソルバー LiqAFM )**

$$EI \frac{\partial^4 x(\xi, t)}{\partial \xi^4} + \gamma \frac{\partial x(\xi, t)}{\partial t} + \rho \frac{\partial^2 x(\xi, t)}{\partial t^2} = \tilde{F}_{driv}(\xi, t) + \tilde{F}_{TS}(\xi, t) + \tilde{F}_{liq}(\xi, t)$$

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla P + \frac{1}{\text{Re}} \Delta \mathbf{v}$$

**[2] 簡単な扱い (単振子モデルへの射影):**  $x(\xi, t) = \sum_n x_n(t) \phi_n(\xi)$

$$\begin{aligned} \ddot{x}_n(t) + \gamma \dot{x}_n(t) + \omega_n^2 x_n(t) &= F_{driv}(t) + F_{liq}(t) + F_{TS}(t) \\ &= \frac{\int_0^L \tilde{F}_{driv}(\xi, t) \phi_n(\xi) d\xi}{\rho S_n} + \frac{\int_0^L \tilde{F}_{liq}(\xi, t) \phi_n(\xi) d\xi}{\rho S_n} + \frac{\int_0^L \tilde{F}_{TS}(\xi, t) \phi_n(\xi) d\xi}{\rho S_n} \end{aligned}$$

$$EI \frac{d^4 \phi_n(\xi)}{d\xi^4} + \rho \omega_n^2 \phi_n(\xi) = 0 \quad \phi_n(\xi)|_{\xi=L} = \frac{d\phi_n(\xi)}{d\xi} \Big|_{\xi=L} = \frac{d^2 \phi_n(\xi)}{d\xi^2} \Big|_{\xi=0} = \frac{d^3 \phi_n(\xi)}{d\xi^3} \Big|_{\xi=0} \quad \int_0^L \phi_n(\xi) \phi_m(\xi) d\xi = S_n \delta_{nm}$$

# AFMにおける単振子モデル標準理論

- ☺ 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。

## 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

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

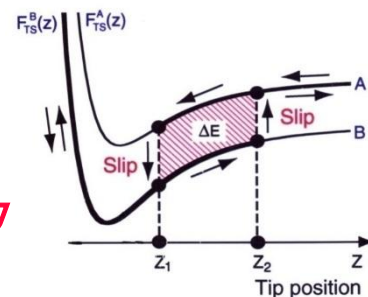
探針・試料間相互作用力

共鳴のピーク幅

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

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

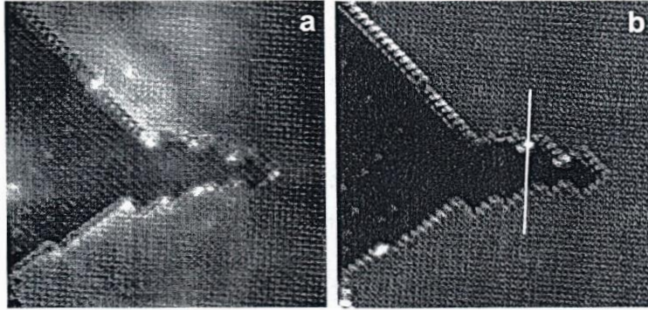
共鳴振動数からのずれ  
共鳴のピーク幅(散逸)  
位相のずれ

AFM像

# エネルギー散逸像

散逸像

周波数シフト像



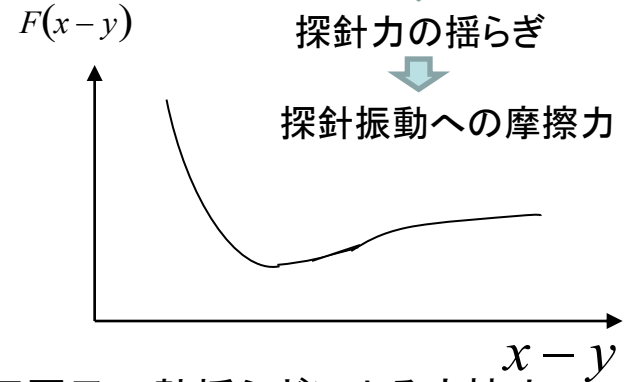
NaCl island on Cu(111)

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

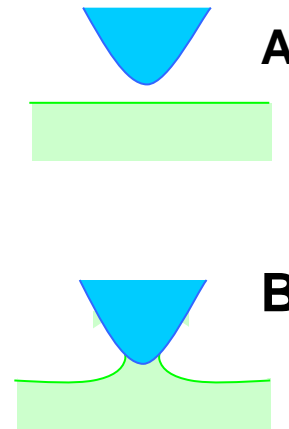
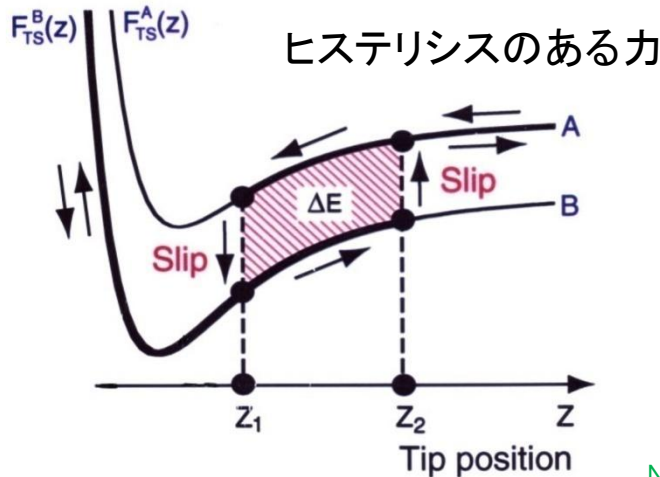


表面原子の熱揺らぎによる摩擦力

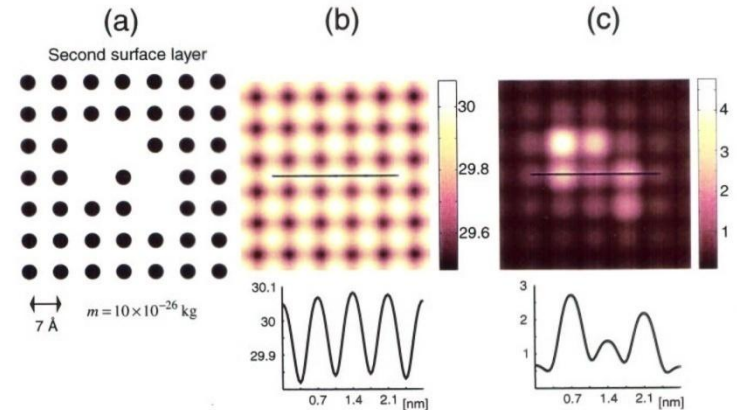
$$F(t) = \bar{x} - \bar{y} + \frac{\partial F}{\partial x} \delta x + \frac{\partial F}{\partial y} \delta y$$

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

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



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

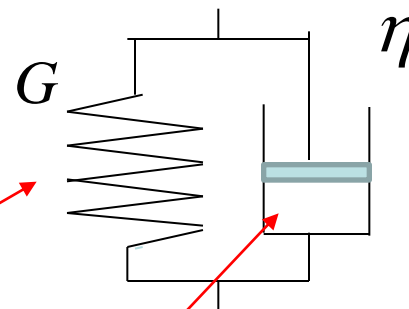
$$A = \frac{l}{2\sqrt{\left(\frac{f}{f_0} - 1 + r\right)^2 + h^2}}$$

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

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

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

フォークトモデル



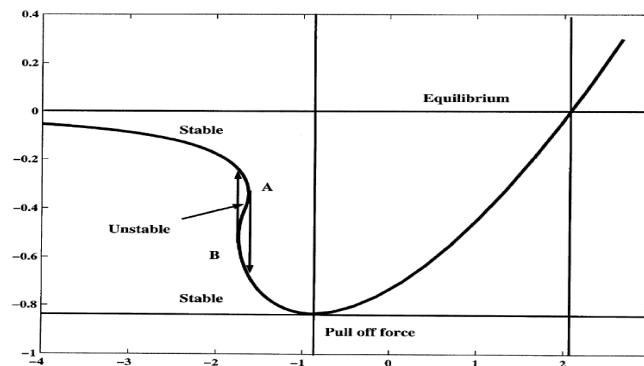
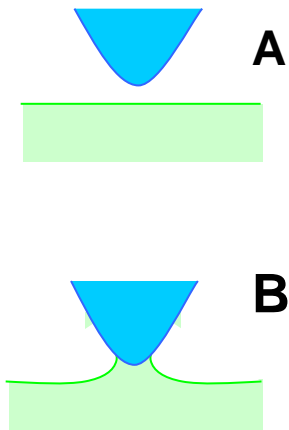
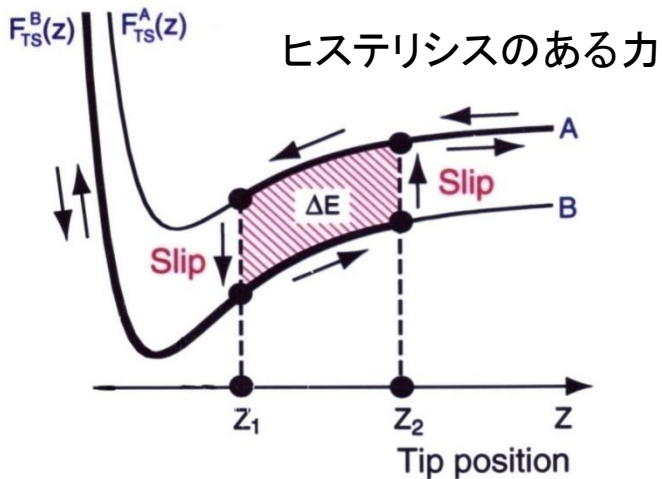
変位に比例する力

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

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

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





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

探針の力

接触半径

有効ヤング率

$$F = \frac{4E^*}{3R} a^3 - \sqrt{16\pi\gamma E^* a^3}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$$

凝着エネルギー

$$U_s = -2\gamma\pi a^2 (=U_{12} - U_1 - U_2)$$

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)

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

$$\delta \rightarrow a \rightarrow F$$

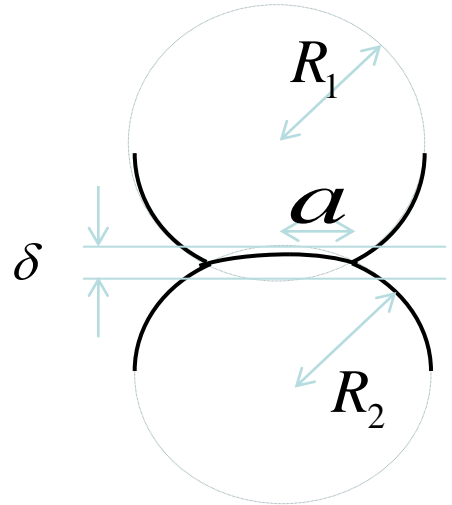
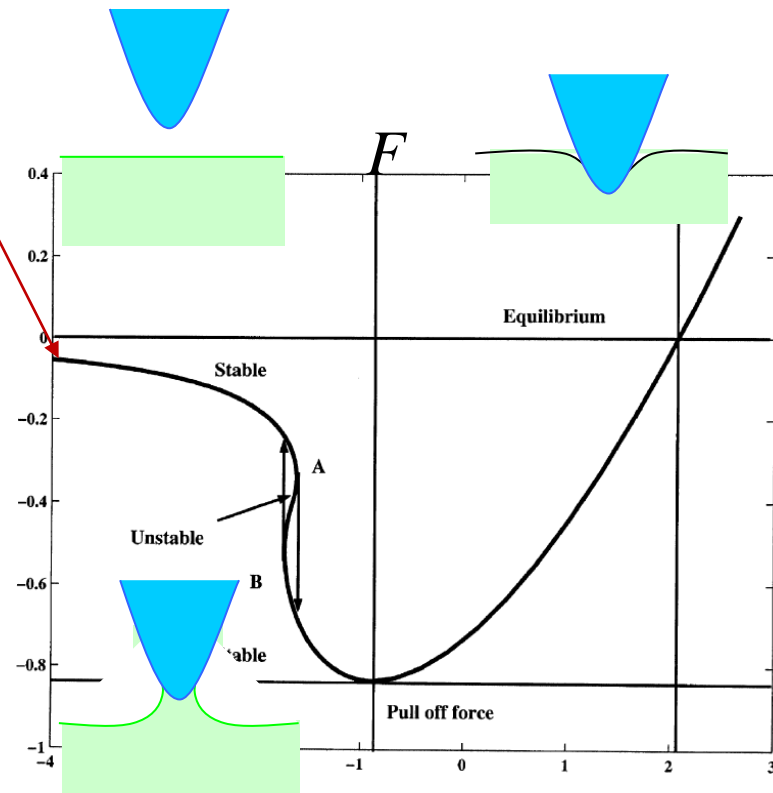
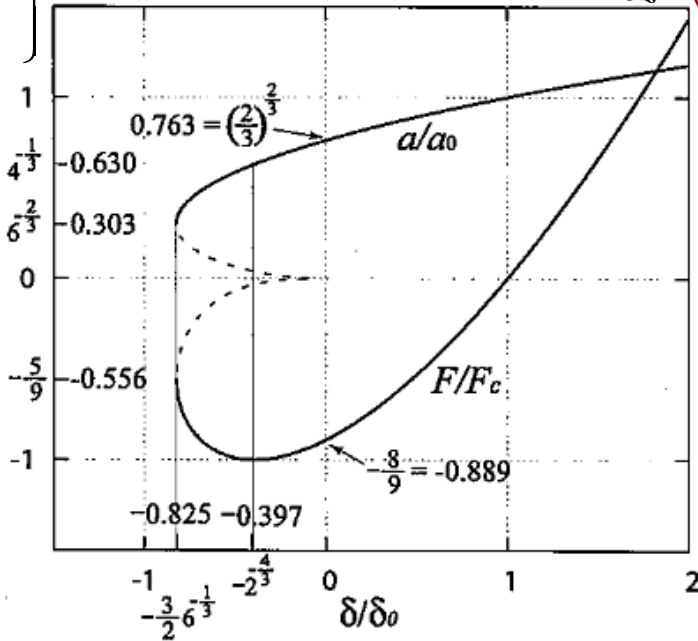
$$F_c = 3\pi\gamma R$$

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

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

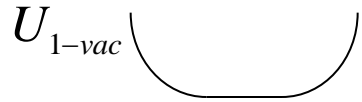
van der Waals force

$$f_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2}$$



# 凝着力と表面張力

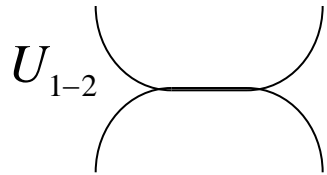
## 表面エネルギー



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



## 表面エネルギー



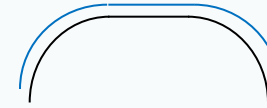
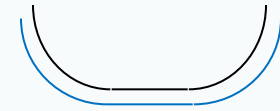
$$U_{tach} = U_{1-2}$$

## 凝着エネルギー

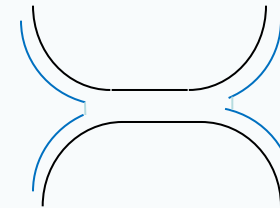
$$U_{adhesion} = U_{ditach} - U_{tach}$$

A: 接触部分の面積

## 水の皮膜がある場合



面積



$$U_{adhesion} = 2A \times u_{water\_surf\_tension}$$

# 接触系のシミュレーション

## $V_{DT}$ 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

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

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

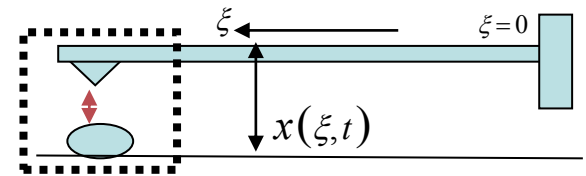
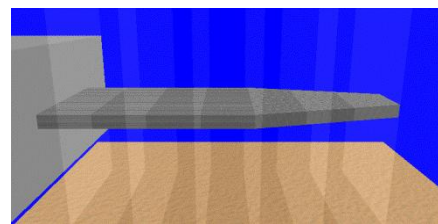
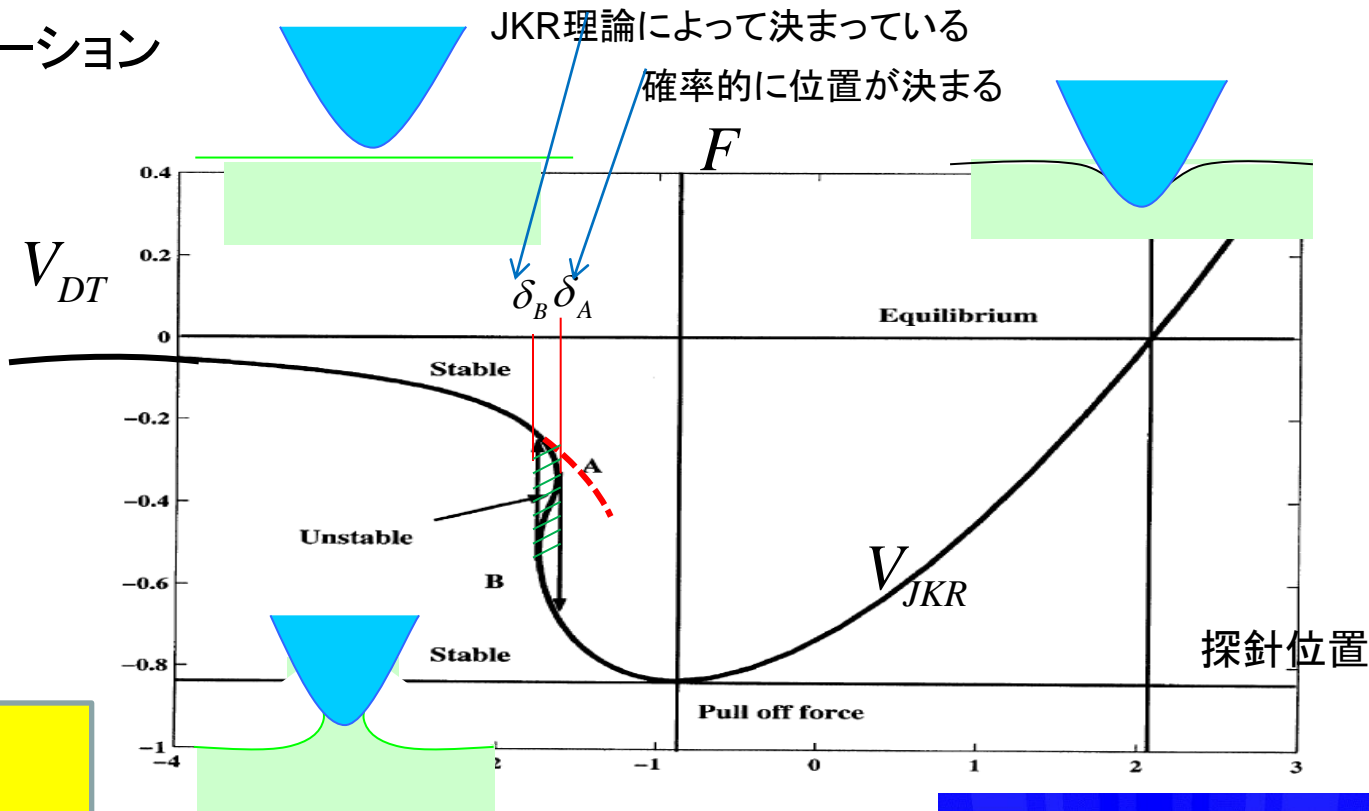
$$r = -\frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A\cos\theta + L) \cos\theta d\theta$$

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

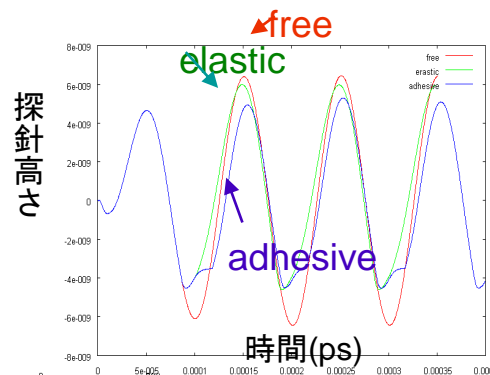
$$\times \Theta(L_0 - A\cos\theta - L) \cos\theta d\theta$$

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

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



単振子モデル    弾性体モデル



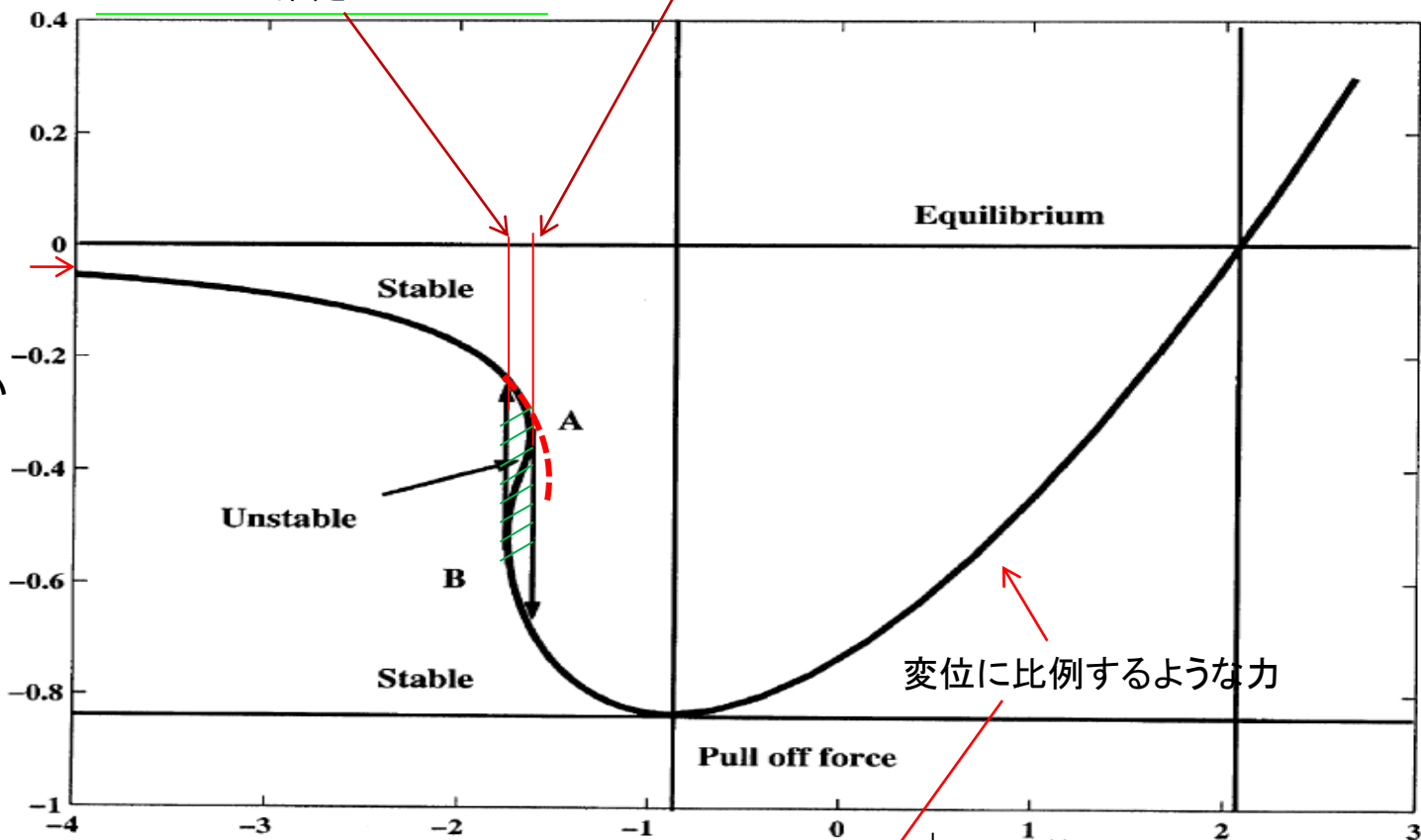
# 接触系におけるヒステリシス部分と粘弾性部分の扱い方

この位置は  
JKR理論により  
確定

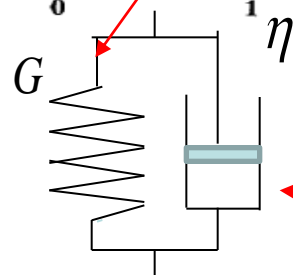
この位置は、  
確率的に決まるとする

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

西一中嶋 による高分子表面の計測

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

## 理論シミュレーションの方法

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

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

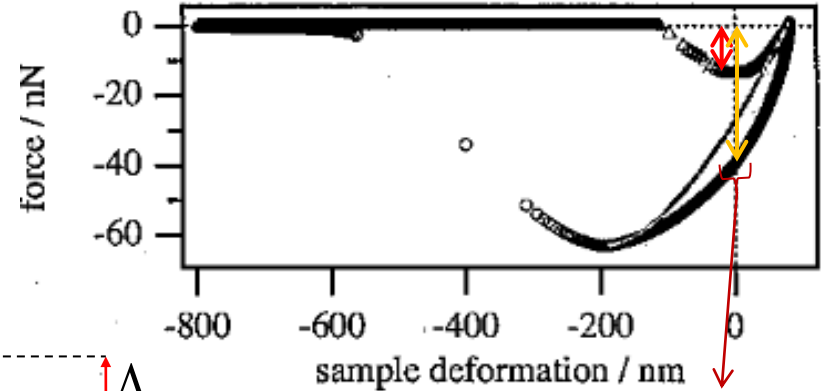
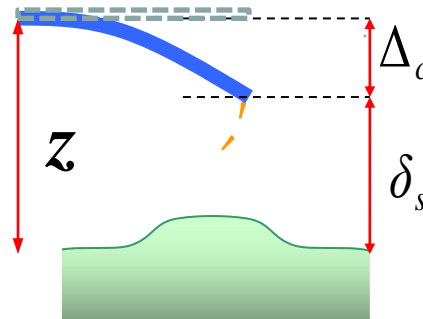
Si\_Cantilever:  $400\mu\text{m} \times 40\mu\text{m} \times 0.4\mu\text{m}$

$R = 20\text{nm}$   $\nu = 0.01\text{kHz}$  amplitude:  $200\text{nm}$

Sample(tip) Young Modulus:

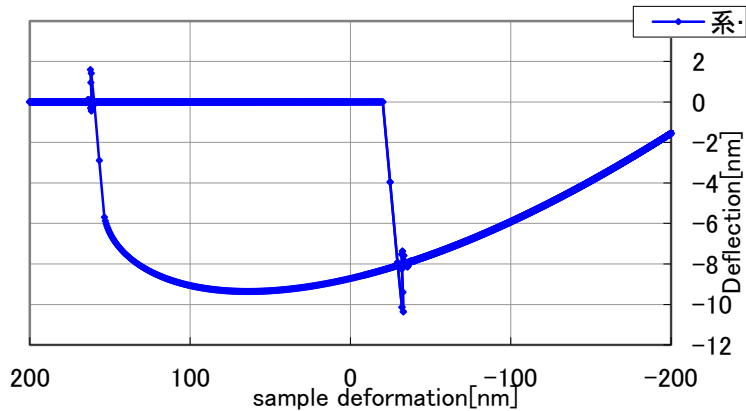
$60.0\text{MPa}$  ( $130\text{GPa}$ )

adhesive\_energy ( $\gamma$ ) =  $10\text{J/m}^2$

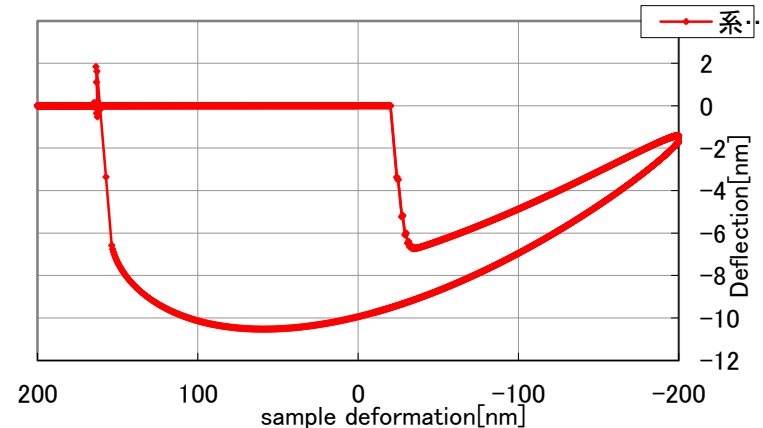


Visco-elastic effect?

$\eta = 0.00$



$\eta = 0.02$

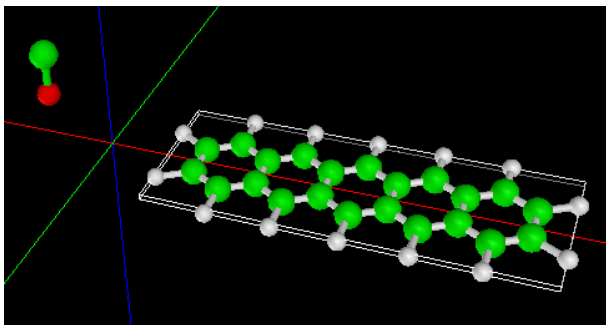


# 種々のソルバーによるAFMシミュレーションの実例

# 古典力学 AFM シミュレータの実例

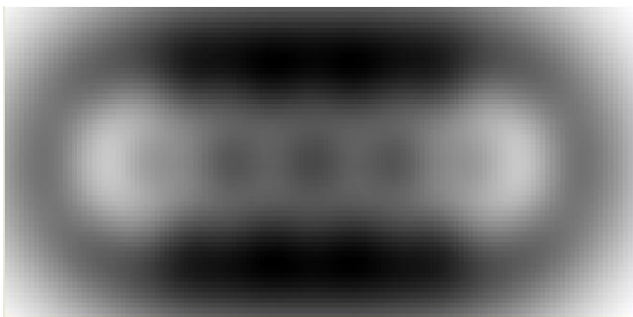
**CG** 構造最適化AFM像  
シミュレータ

## CO 探針によるペンタン線のAFM像

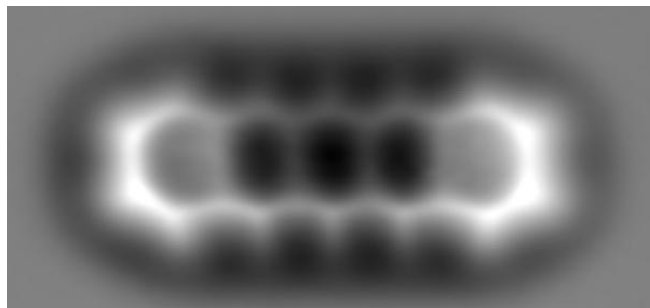


- fixed sample structure
- constant height
- calculation time  
20 min with PC

**simulation**



**experiment**

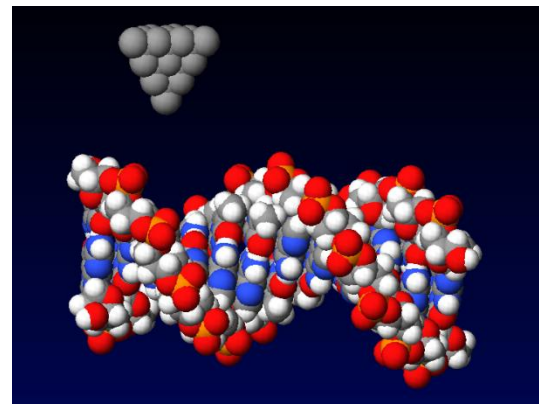


L.Gross, F.Mohn,  
N.Moll, P.Liljeroth,  
G.Meyer,  
SCIENCE, 325  
(2009)1110

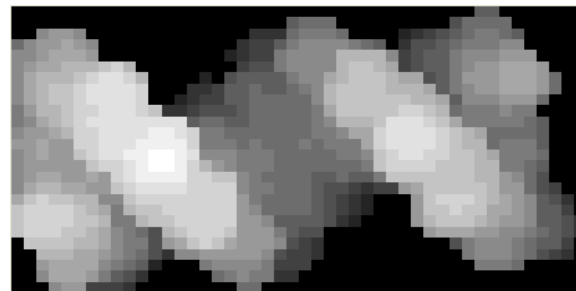
$$\Delta f = rf_0 = -\frac{f_0}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

## C 探針によるDNAのAFM像

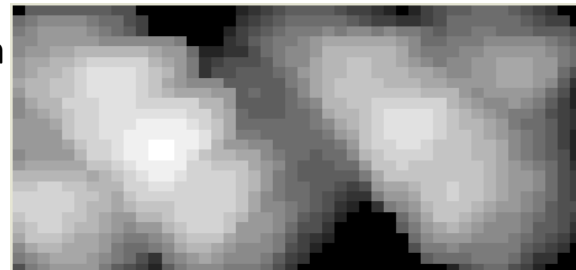
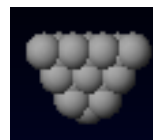
- DNA structure fixed
- constant frequency
- calculation time  
3 hours with PC



**simulation**  
Tip C 1 atom

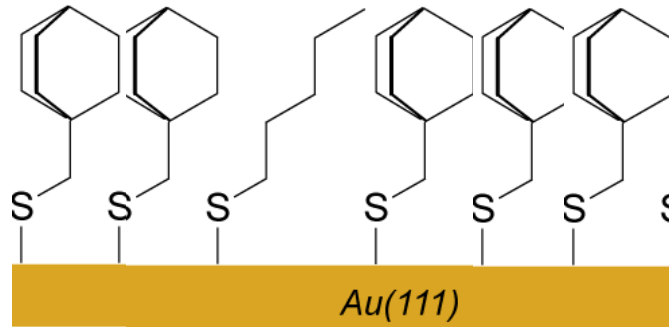


**simulation**  
Tip C 29 atom

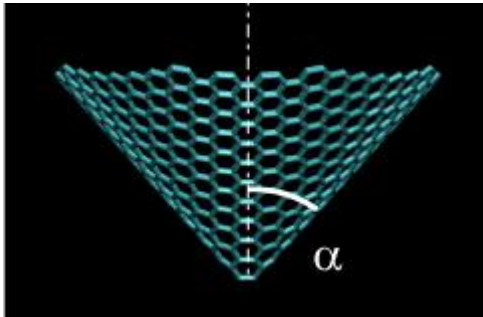


# BCO/C5 SAM膜のnc-AFM像シミュレーション

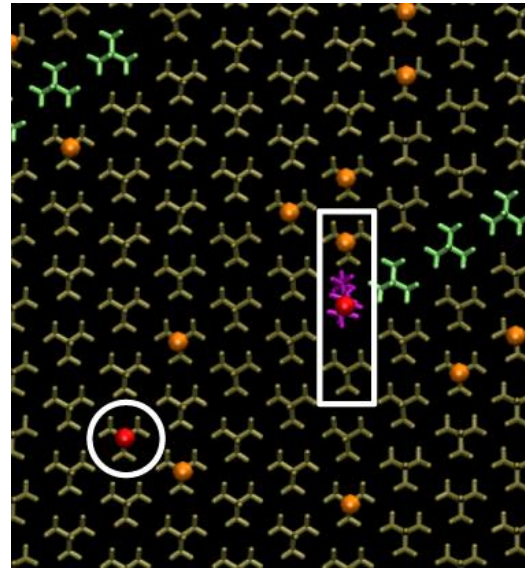
K.Tagami and Mtsukada  
e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 4 (2006) 299-306



**C5 molecules** are embedded into **BCO SAM**



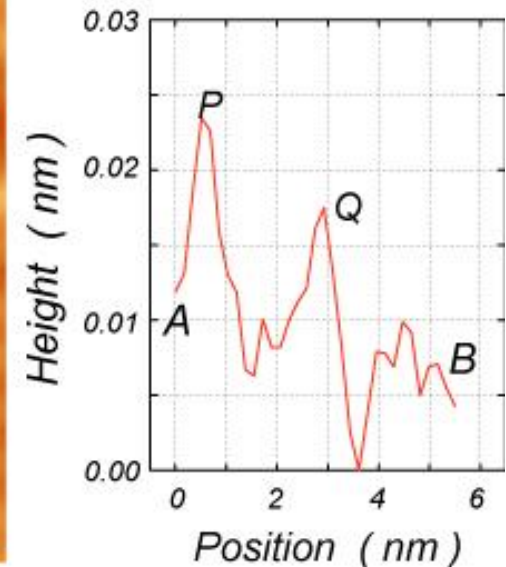
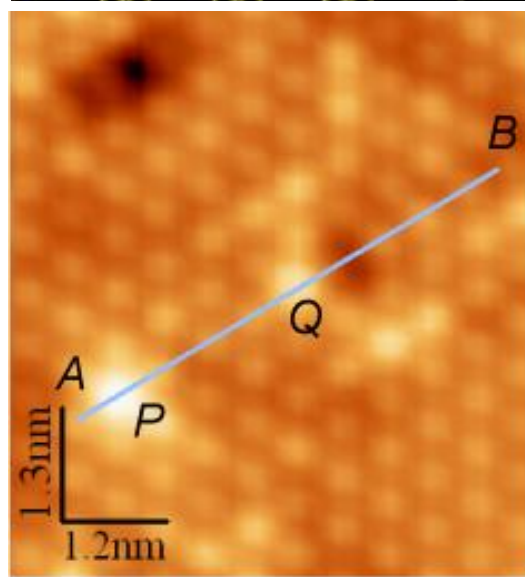
**Carbon nano-cone tip**



**MD snap shot**

Domain structures  
Fluctuating height

**ncAFM image simulation**



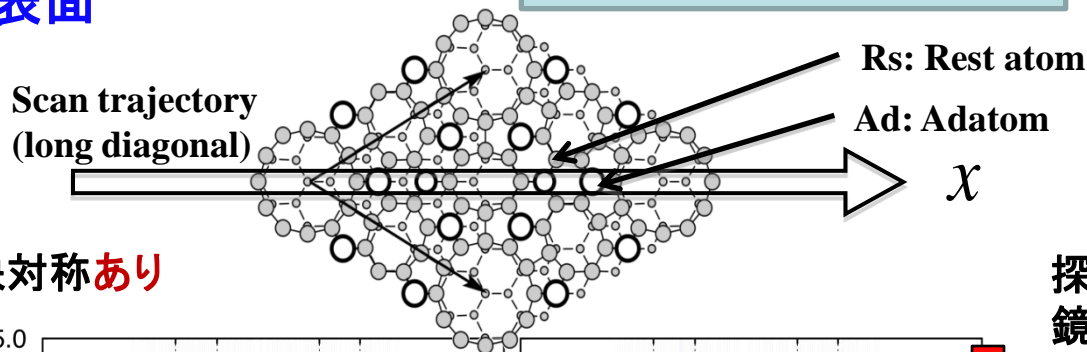
The higher C5 molecule at Q is observed lower than the BCO molecule at P !

ncAFMにおける

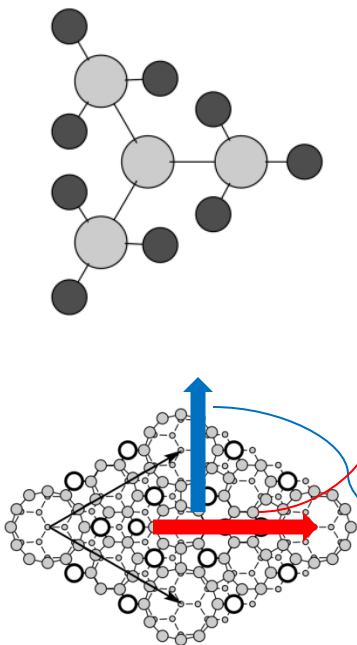
# 3次元力分布と探針効果

## Si(111)-(5x5)-DAS 表面

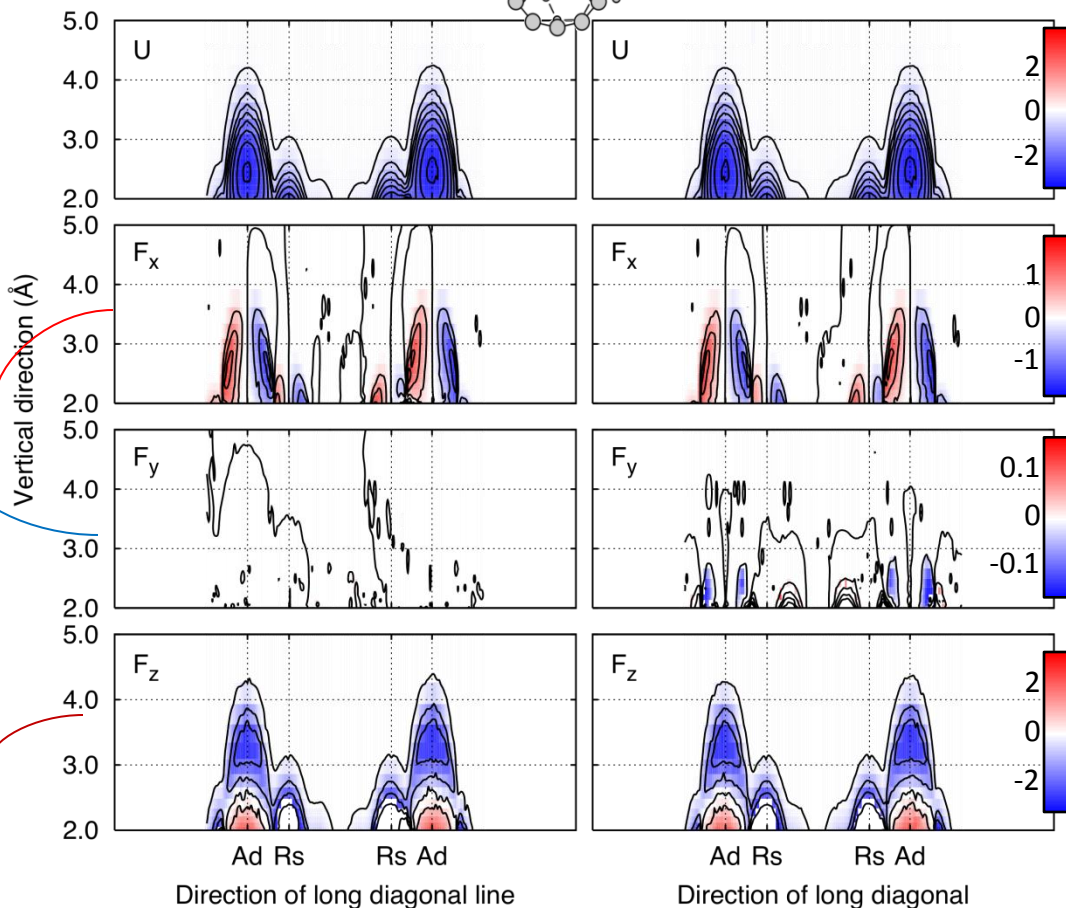
DFTB 量子論的  
AFM/STM/KPFM像  
シミュレータ



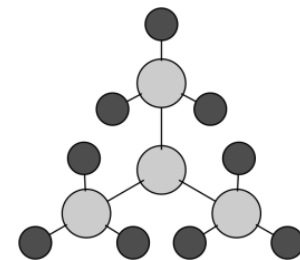
探針: X 軸に関する鏡映対称あり



面に垂直



探針: X 軸に関する  
鏡映対称なし



**Ad: atom**  
**Rs: Rest atom**

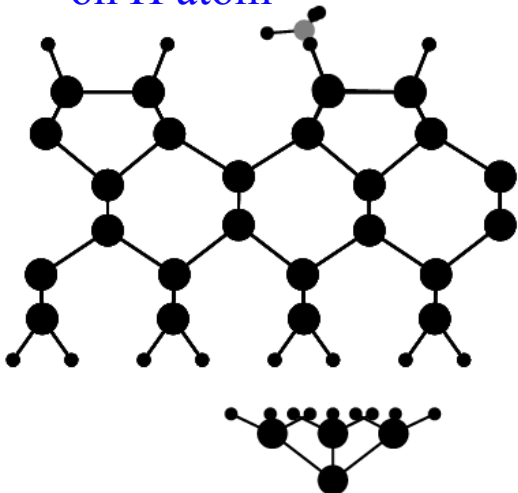


# Si(100)/H上のメチル基の非接触AFM像

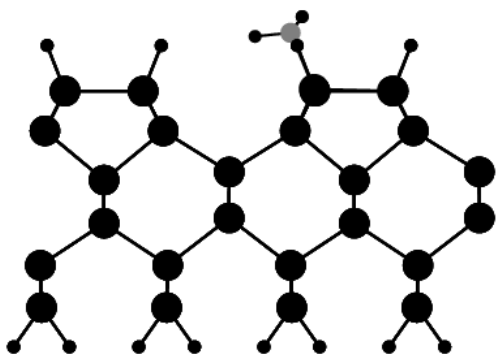
A. Masago et al, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 025506 (2009)



on H atom



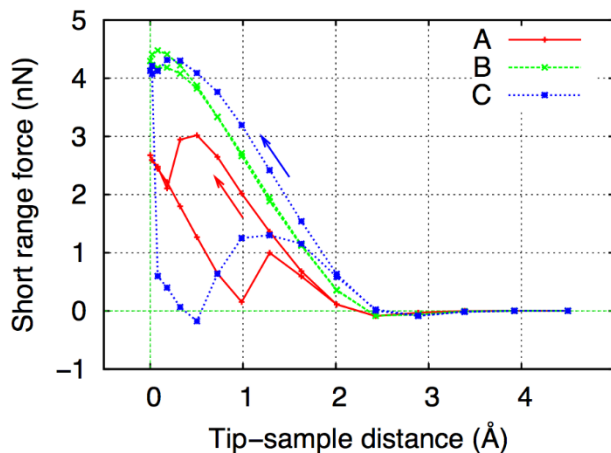
on methyl



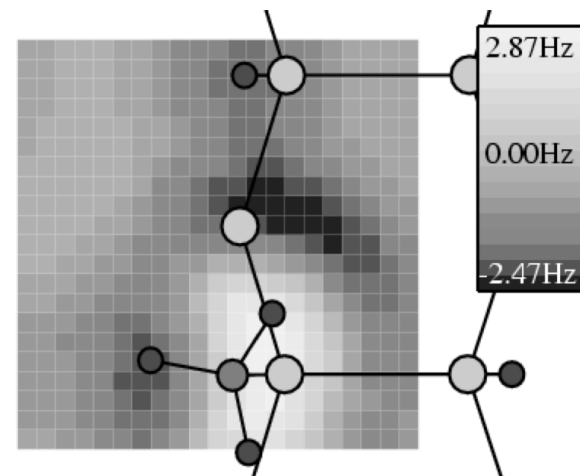
$$\Delta f = -\frac{f_0}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

Frequency shift image  
Constant height

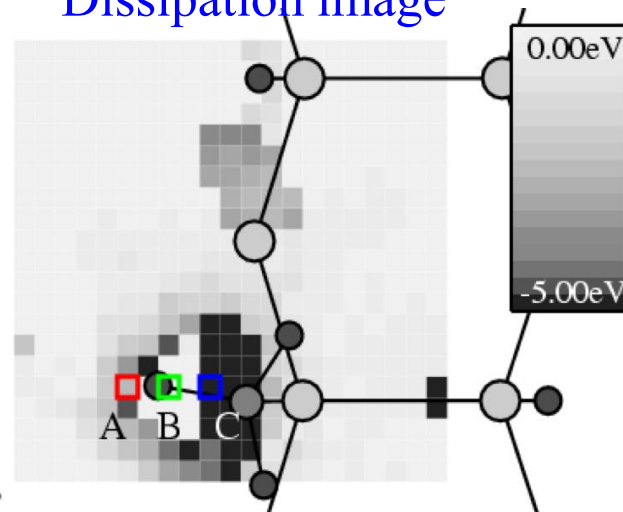
$$h = \frac{1}{\pi\omega_0} \int_0^{2\pi} \gamma(A \cos \theta + L) \sin^2 \theta d\theta + \frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \sin \theta d\theta$$



DFTB 量子論的  
AFM/STM/KPFM像  
シミュレータ

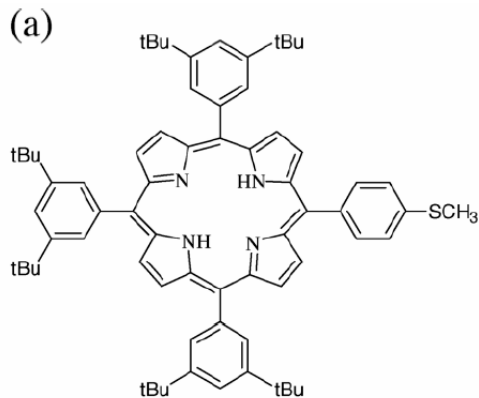


Dissipation image



# MSTBPP分子のAFM像

CG 構造最適化AFM像  
シミュレータ

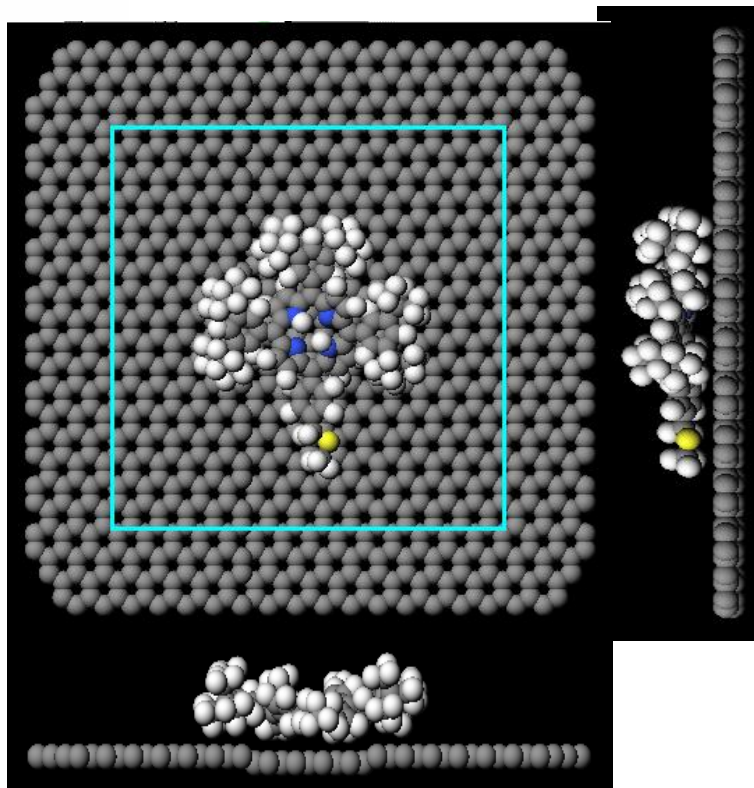


M.Harada and M.Tsukada  
Phys. Rev. B77, (2008) 205435

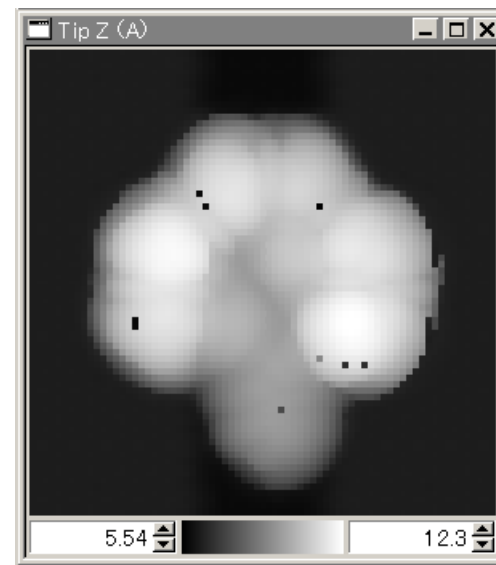
Hydrogen atom tip  
 $F_z = -0.0005\text{nN}$   
 $36 \text{ \AA} \times 36 \text{ \AA}$  (pixsize=0.5 \AA)

Depth = 0.5 \AA

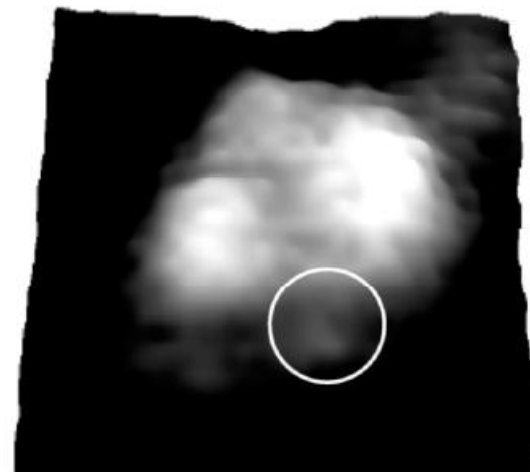
methylthiophenyl-  
tris-t-butylphenyl-  
porphyrin  
(MSTBPP)分子の  
NC-AFM実験像  
by 田中氏らgroup



シミュレーション像

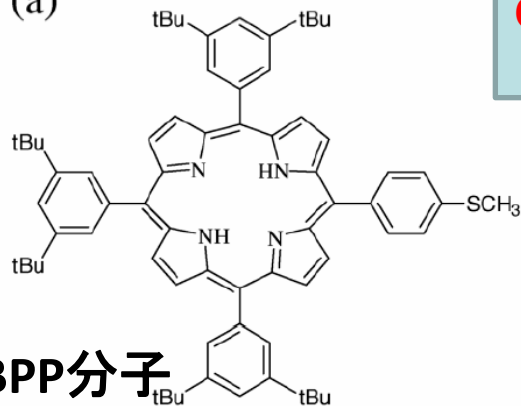


実験像



# 分子の滑りや変形を許すと

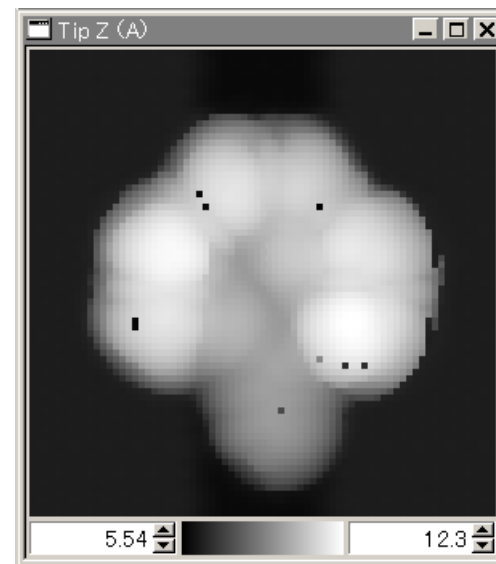
(a)



**CG** 構造最適化AFM像シミュレータ

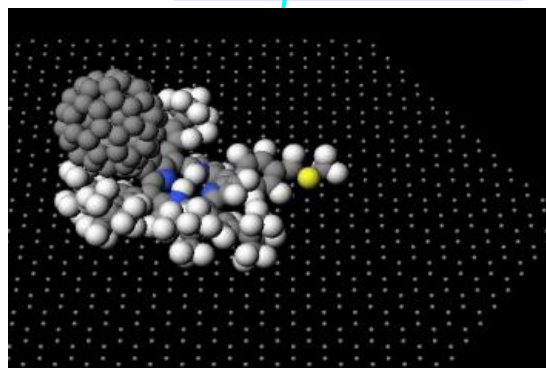
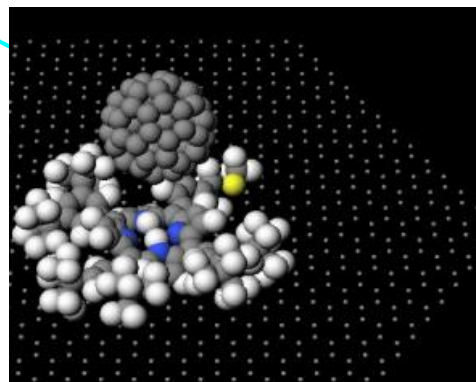
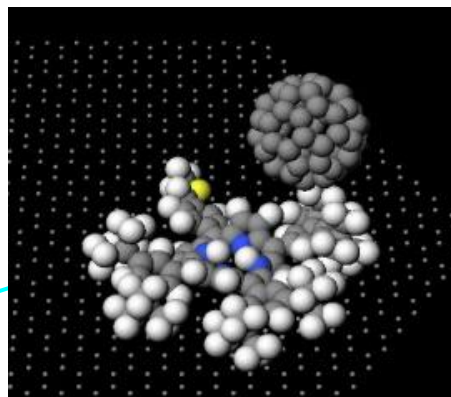
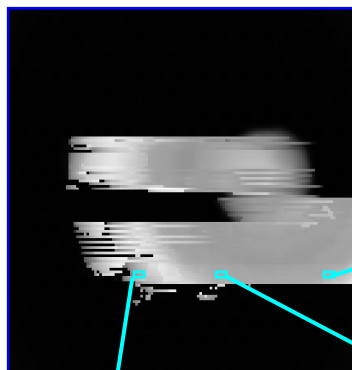
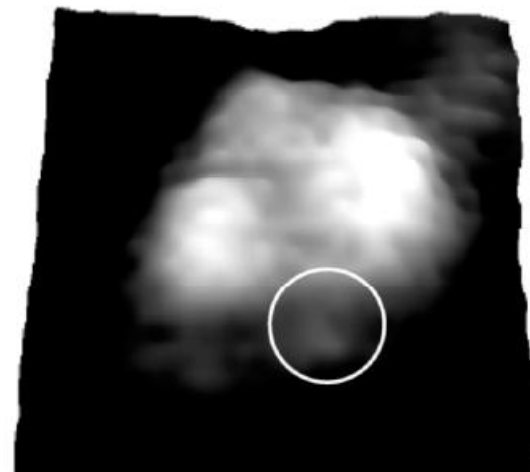
M.Harada and M.Tsukada  
Phys. Rev. B77, (2008) 205435

## シミュレーション結果



## 実験像

observed by S.Tanaka



# Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面のNC-AFM像の温度依存性

N.Sasaki, S.Watanabe and  
M.Tsukada, PRL  
88(2002)046106

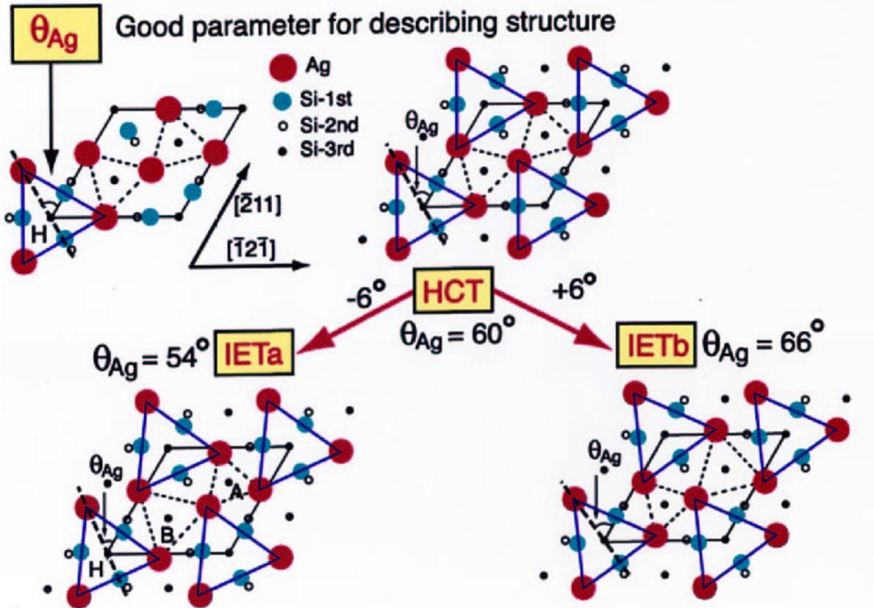
CG 構造最適化AFM像  
シミュレータ

理論シミュレーション

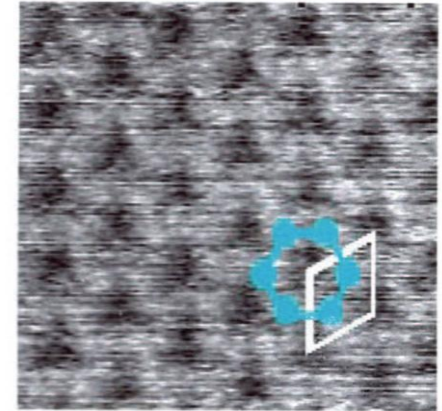
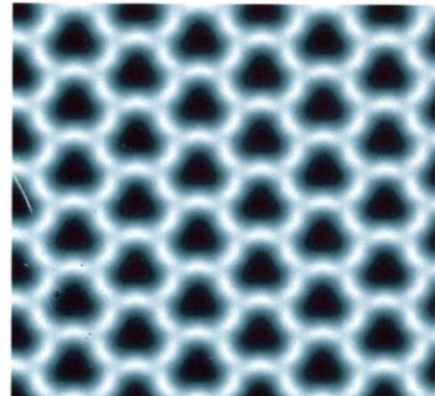
実験

Prof. Morita

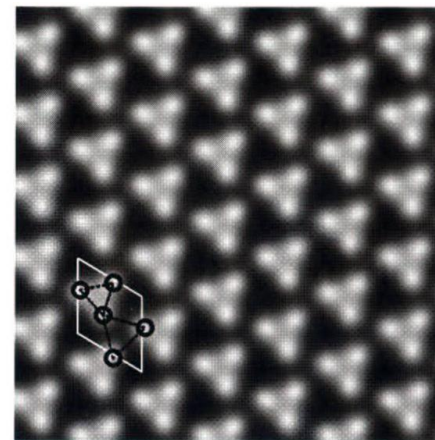
$T=300K$



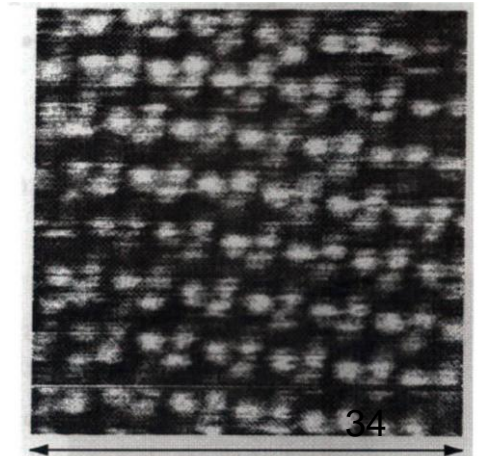
$d=4.50 \text{ \AA}$



$T=6.2K$



$40 \text{ \AA}$



$46 \text{ \AA}$

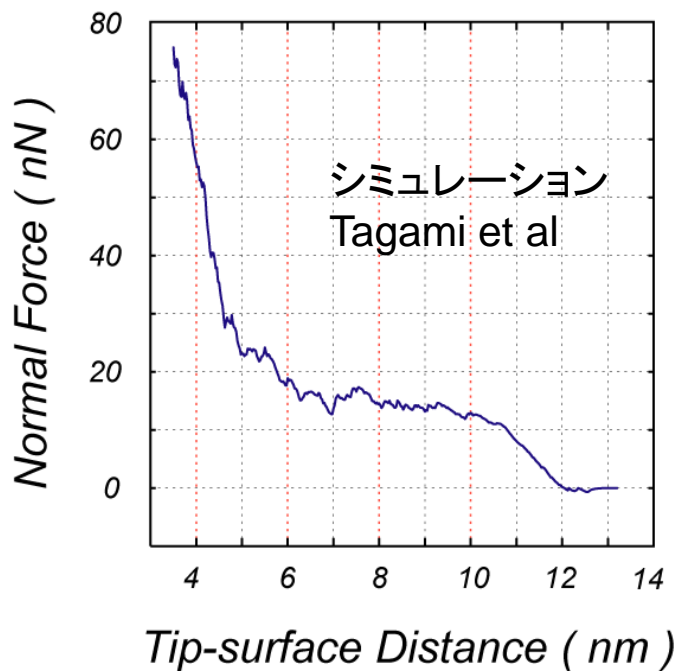
温度依存性は表面構造の  
熱揺らぎを反映

理論シミュレーションで  
解明

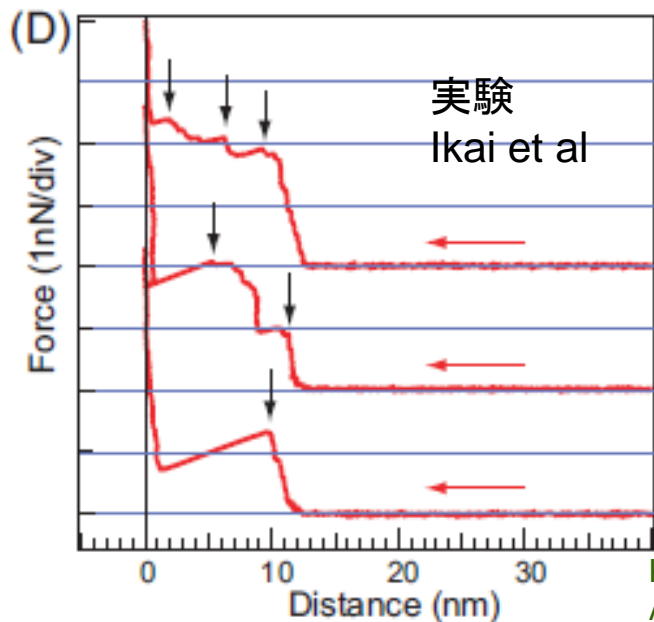
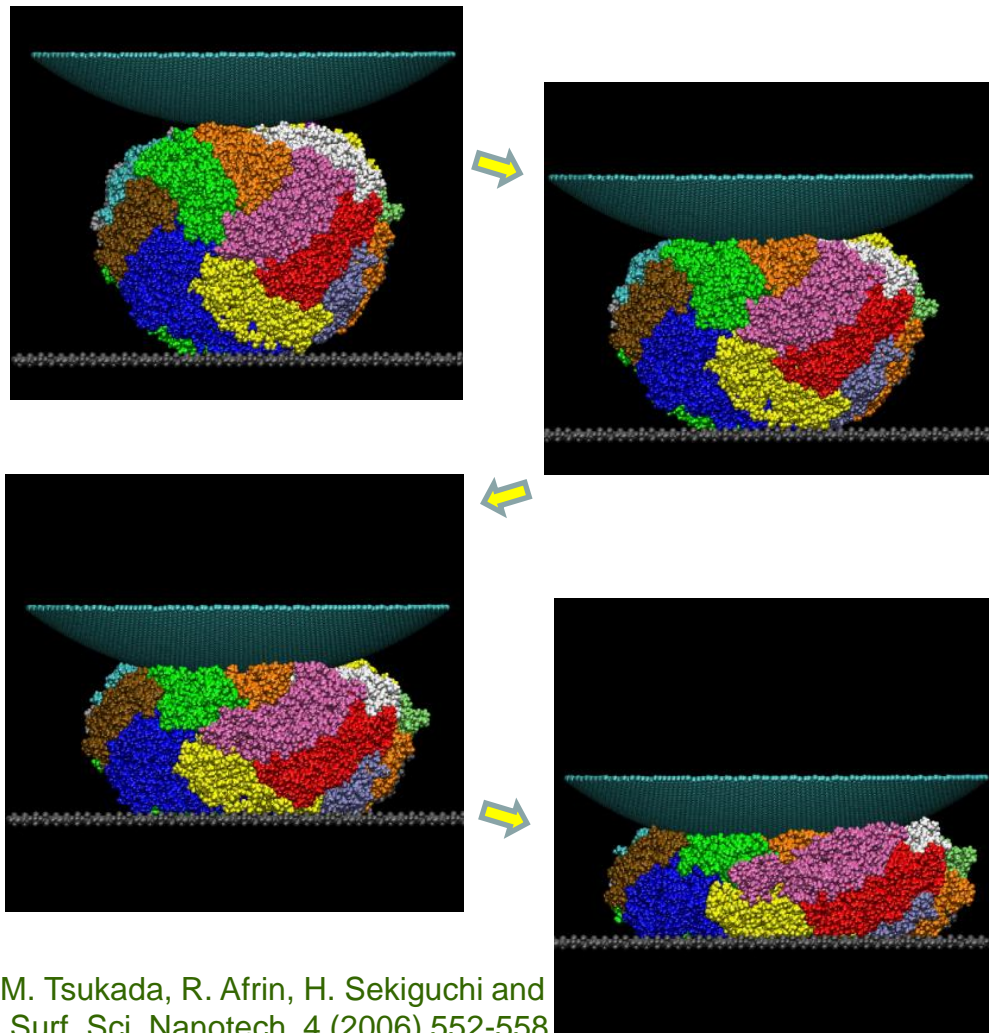


# 探針によるアポフェリチンの圧縮

MD 分子動力学AFM像  
シミュレータ



たんぱく質分子のナノ力学実験を再現



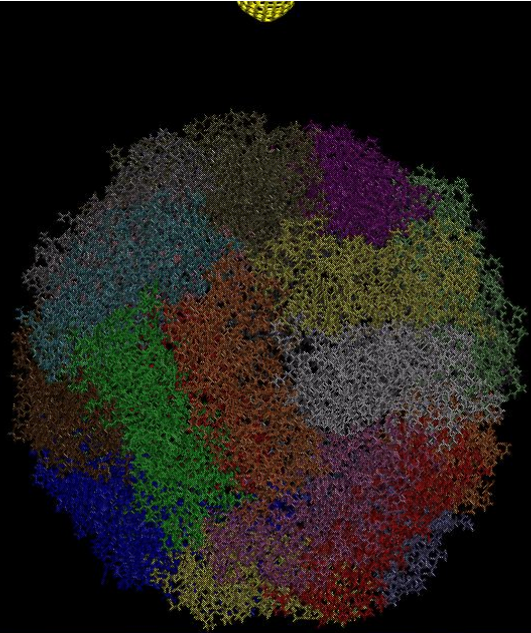
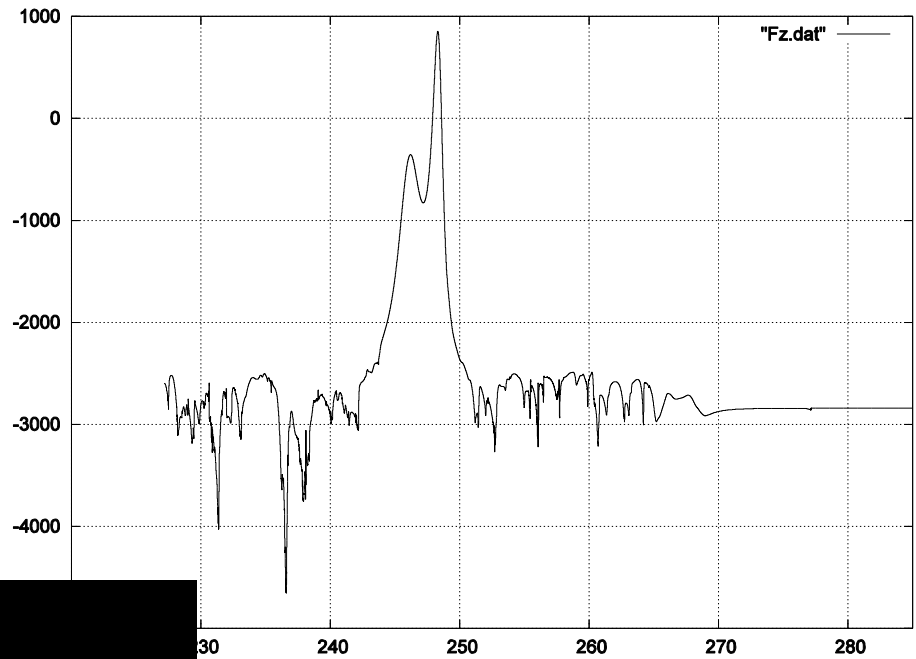
K. Tagami, M. Tsukada, R. Afrin, H. Sekiguchi and  
A. Ikai, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 4 (2006) 552-558.



# 細いカーボンナノチューブによる フェリチンの穿孔

**MD** 分子動力学AFM像  
シミュレータ

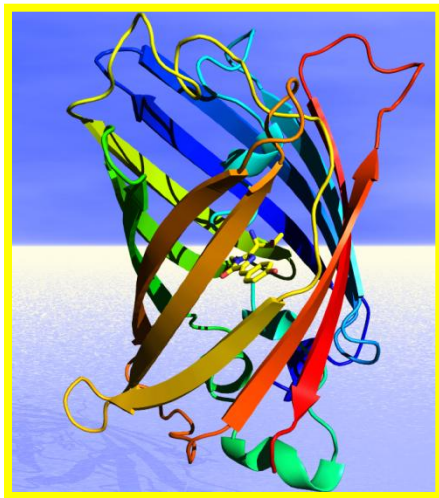
球殻状のタンパク質分子  
フェリチンを、カーボンナノチューブ探針  
で押すナノ力学実験のシミュレーション



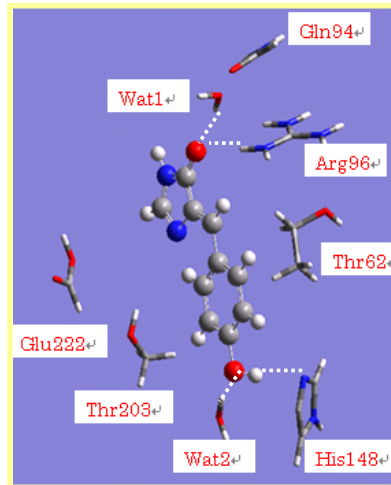
仮想粒子を 0.125A/ps で押す。  
( Steered Molecular  
Dynamics,  
T=0K )  
MD with Langevin method  
で force を計算。

# GFP (Green Fluorescent Protein)の圧縮

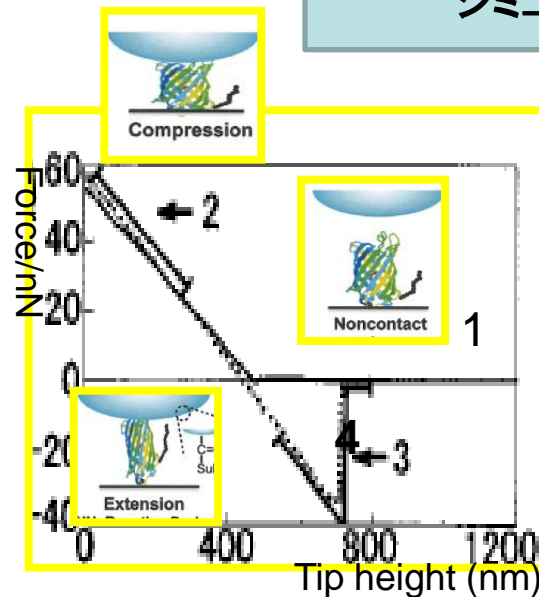
**MD** 分子動力学AFM像シミュレータ



X線による構造

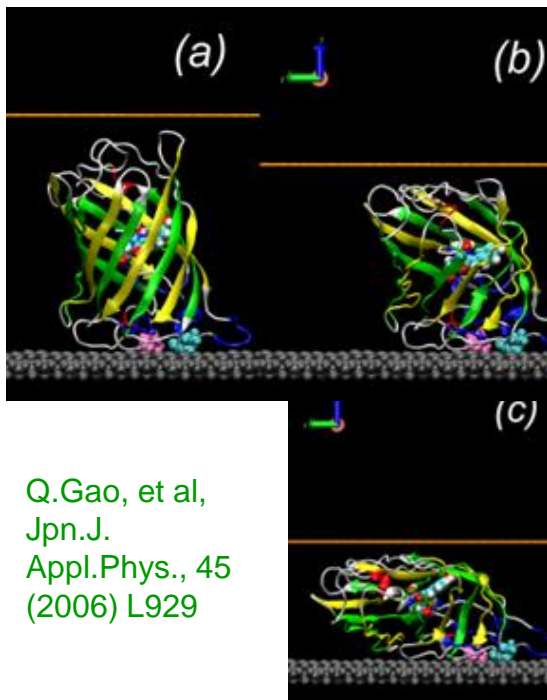


発色団



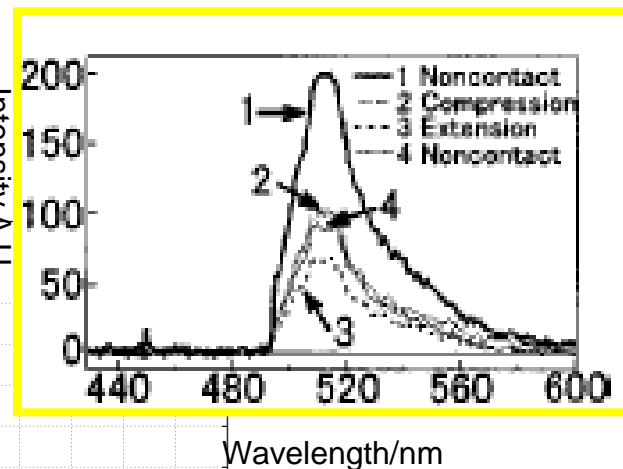
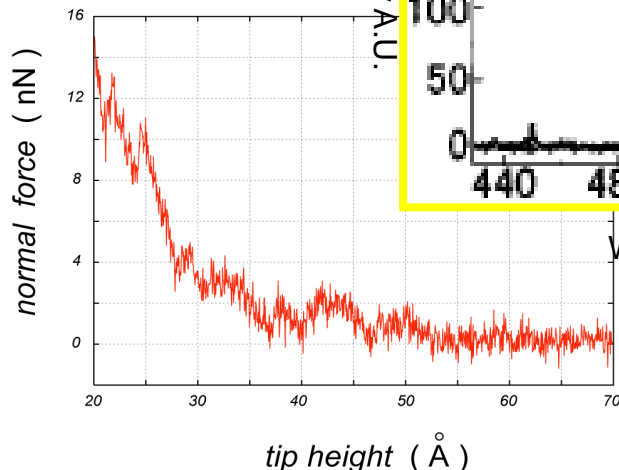
蛍光強度の  
著しい減少

T. Kodama, H.Ohtani  
and A.Ikai, Appl. Phys.  
Lett. 86 043901(2005)



平坦な探針による圧縮

力-高さ曲線



Q.Gao, et al,  
Jpn.J.  
Appl.Phys., 45  
(2006) L929

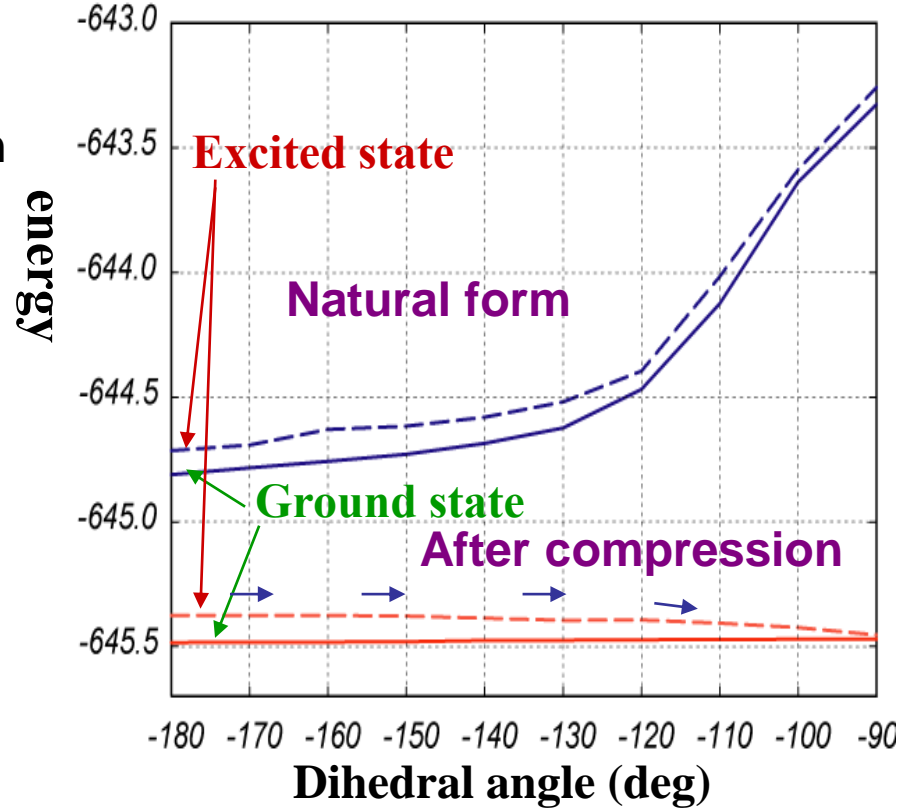
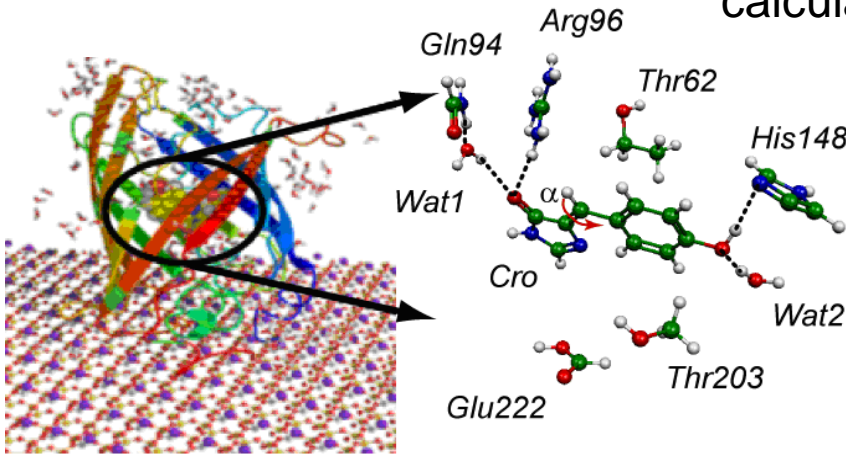
# 発光強度減少のメカニズム

**MD** 分子動力学AFM像シミュレータ

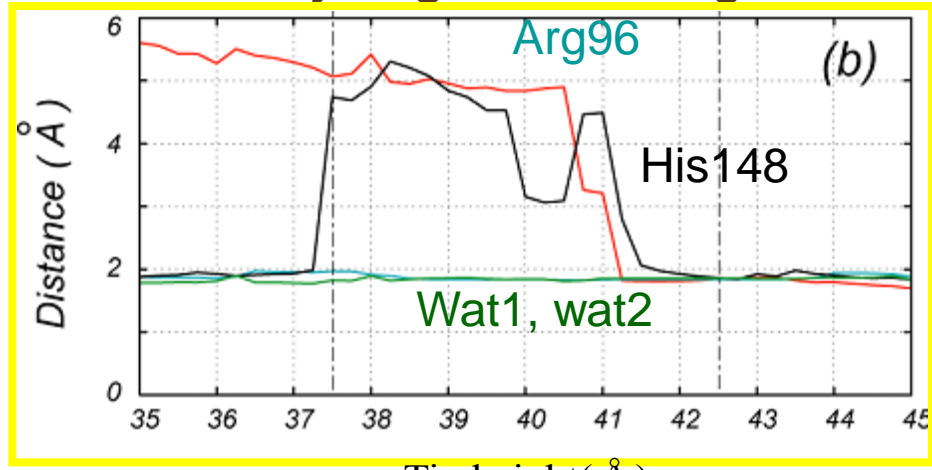
-ナノ科学実験のシミュレーション-

T. Kodama, H.Ohtani and A.Ikai, Appl. Phys. Lett. 86 043901(2005)

CM/MM  
ONIOM  
calculation



Hydrogen bond length



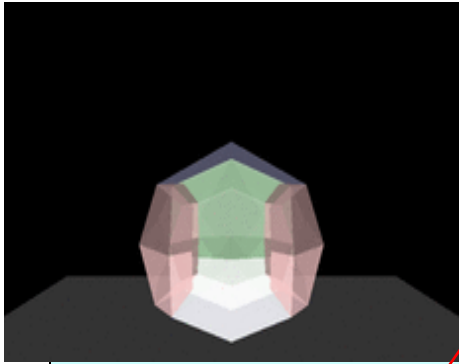
圧縮による回転障壁の消失

無輻射遷移の増強

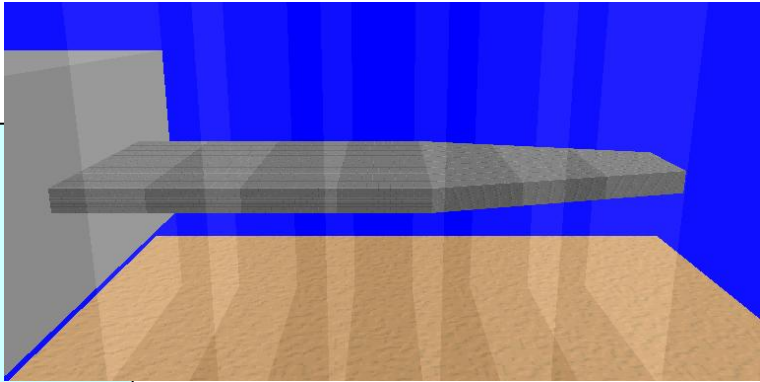
発光強度の減少



# 液中非接触およびタッピングAFM実験の理論シミュレーション



**LiqAFM 液中ソフト  
マテリアルAFMシミュレータ**



非線形振動  
モード分解  
多モード励振

液中の弾性体振動  
流体力学効果

カンチレバー・試料間力

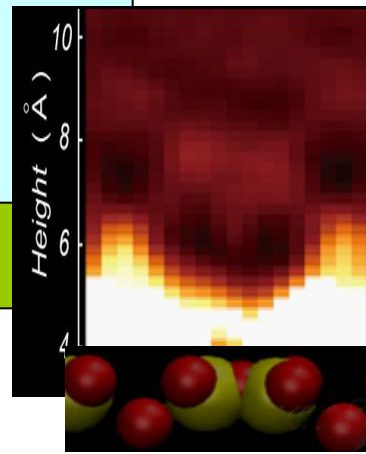
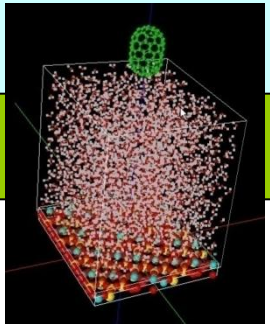
**CG, MD 原子・分子・ナノ  
材料AFM像シミュレータ**

接触問題、  
濡れ水皮膜問題

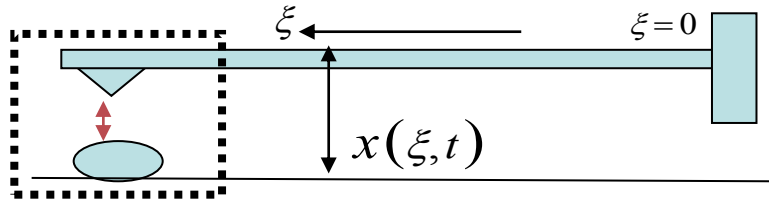
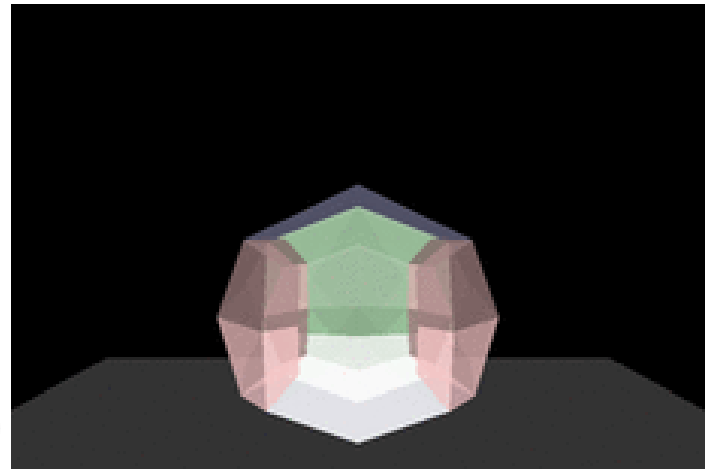
液体に媒介される力  
狭い領域に  
閉じ込められた液体

粘弾性動力学

**Soft-materials**



# 液中タッピングモードAFMのシミュレーション



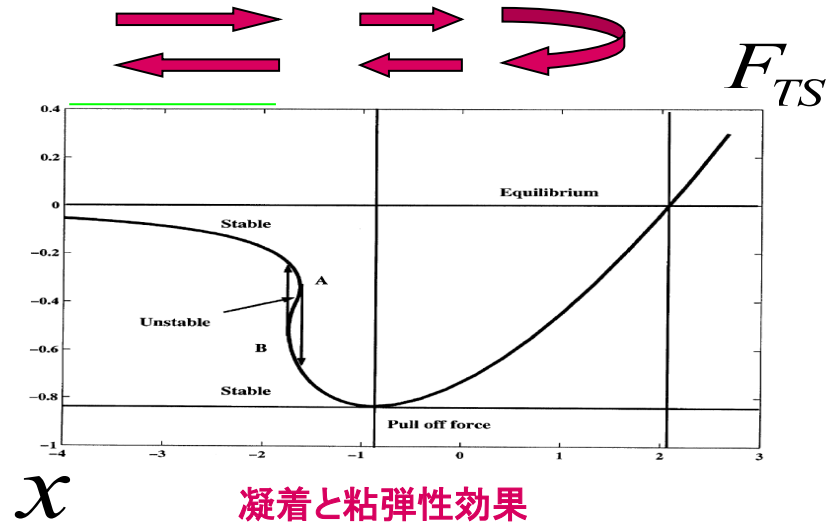
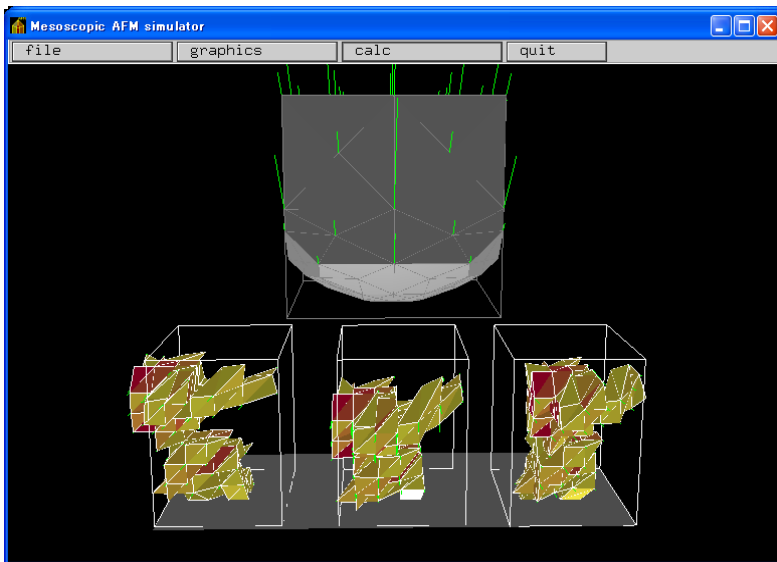
$$EI \frac{\partial^4 x(\xi, t)}{\partial \xi^4} + \gamma \frac{\partial x(\xi, t)}{\partial t} + \rho \frac{\partial^2 x(\xi, t)}{\partial t^2} = \tilde{F}_{liq}(\xi, t) + \tilde{F}_{TS}(\xi, t)$$

液中弾性体の全運動として計算

一つのノーマルモードに射影して計算

$$(1 + \kappa) \frac{d^2 x}{dt^2} + (\tilde{\gamma} + \gamma_{liq} + \gamma_{diss}) \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = F_{TS}(x)$$

## タンパク質分子の粗視化と粘弾性モデル化

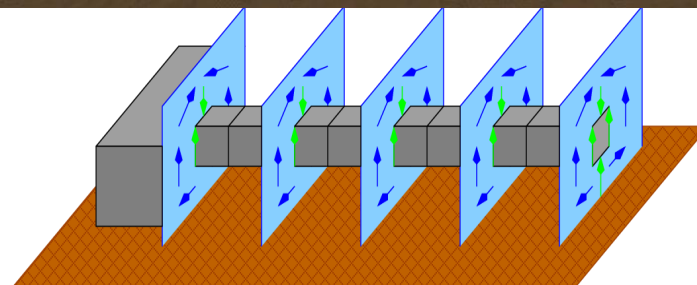
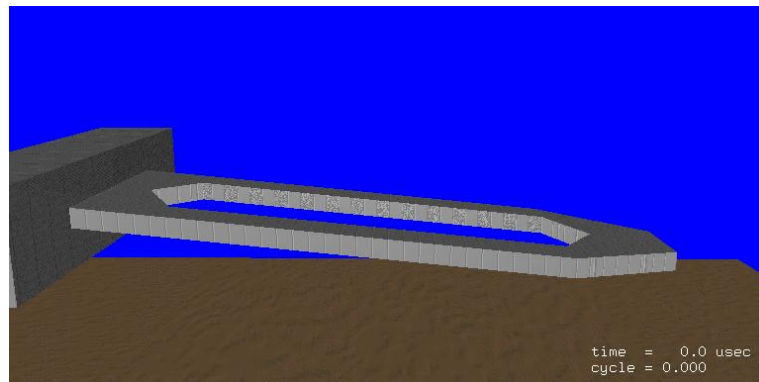


凝着と粘弾性効果



# 液中カンチレバー振動の解析理論

- 1) 共鳴曲線は？
- 2) 非線形効果は？
- 3) 基盤からの高さの影響？
- 4) 探針の受ける力の効果？



カンチレバー: 一方向に長い構造

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

$h$ ; カンチレバーの高さ

$E$ ; ヤング率 modulus  
 $I$ ; 断面の幾何学的能率  
液体からの力

液体: 各断面で2次元の非圧縮流体

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla P + \frac{1}{\text{Re}} \Delta \mathbf{v}$$

Navier-Stokes 方程式

Re; レイノルズ数

# 2次元断面上の流体力学

Flow function  
流れ関数

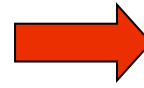
$\Psi$  

流体の速度成分

$$v_x = + \frac{\partial \psi}{\partial y} \quad v_y = - \frac{\partial \psi}{\partial x}$$

Vorticity  
渦度

$$\omega = \partial_x v_y - \partial_y v_x$$



$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\omega$$

Navier-Stokes 方程式から

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla P + \frac{1}{\text{Re}} \Delta \mathbf{v}$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \left[ \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \omega}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial \omega}{\partial x} \right] + \frac{1}{\text{Re}} \left[ \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right]$$

M. Tsukada, and N. Watanabe  
Japanese Journal of Applied  
Physics 48 (2009) 035001

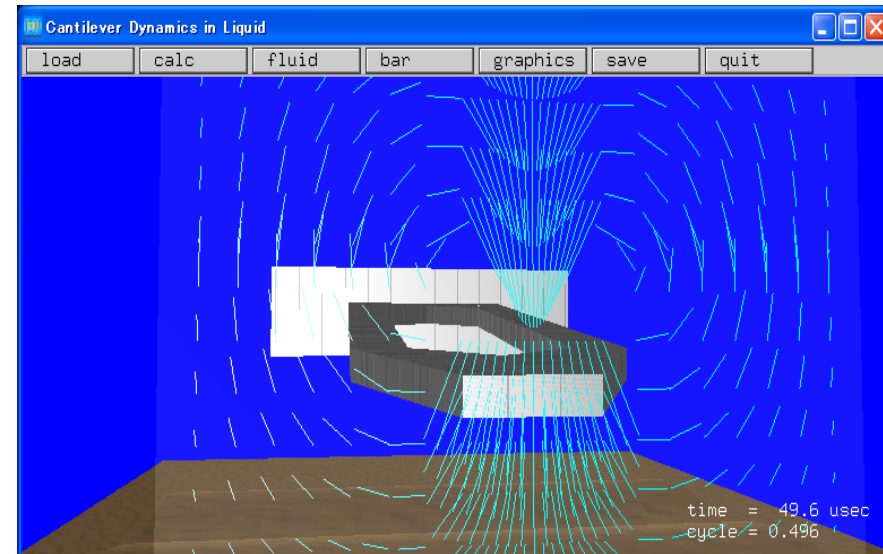
無視できる

$\omega$  についての閉じた方程式

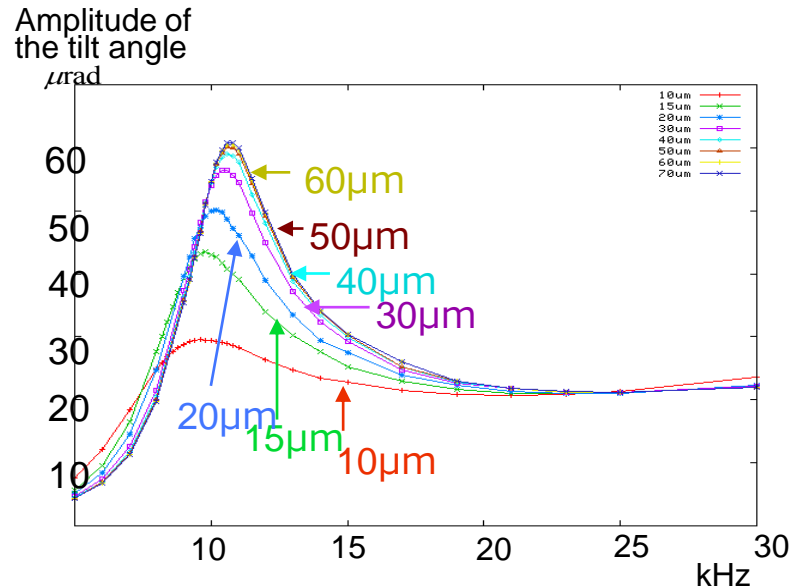
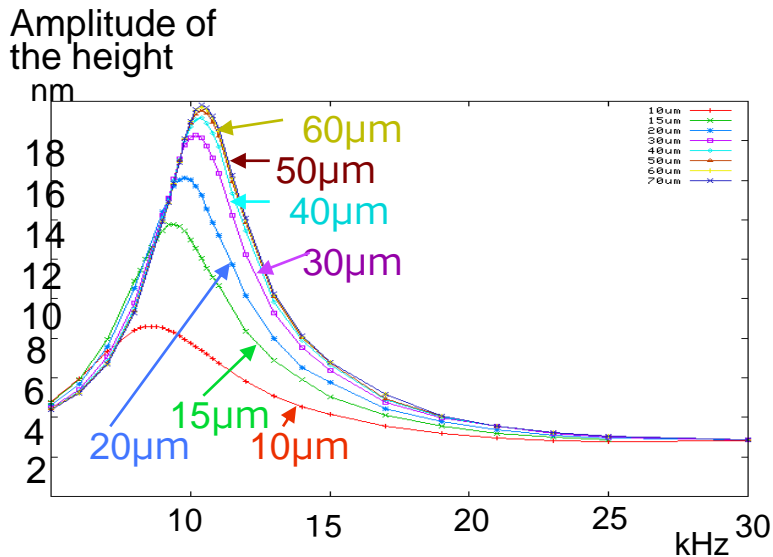
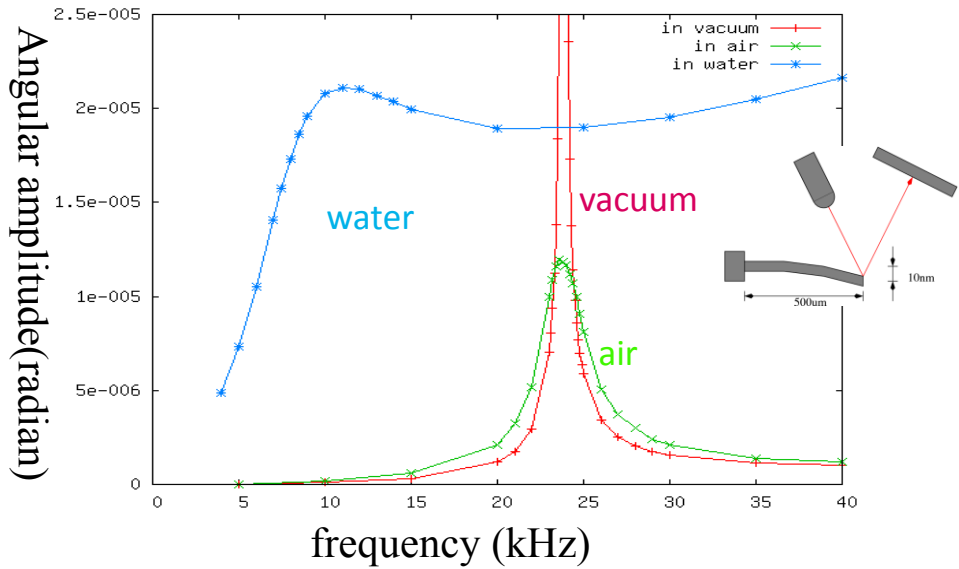
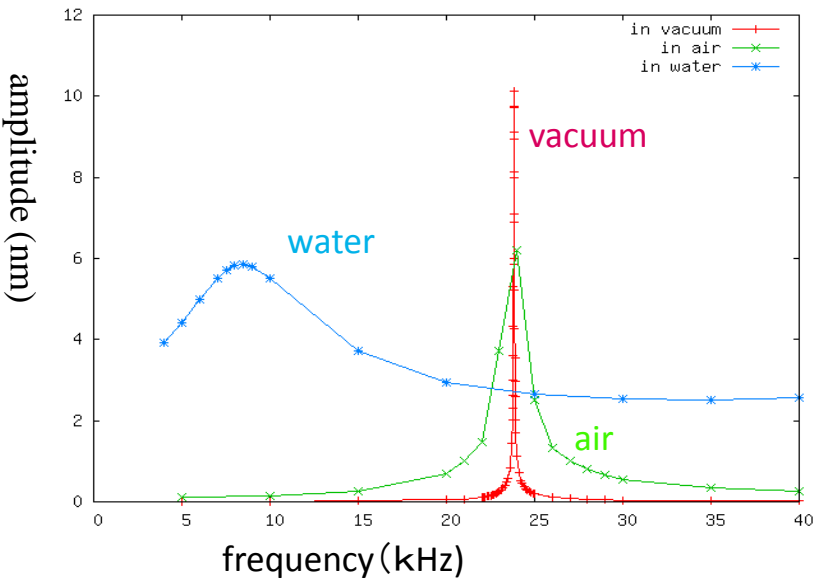
 有限要素法 (FEM) で計算

カンチレバーの受ける力

$$F_s = \oint \left( P + \frac{\omega}{\text{Re}} \right) dl$$



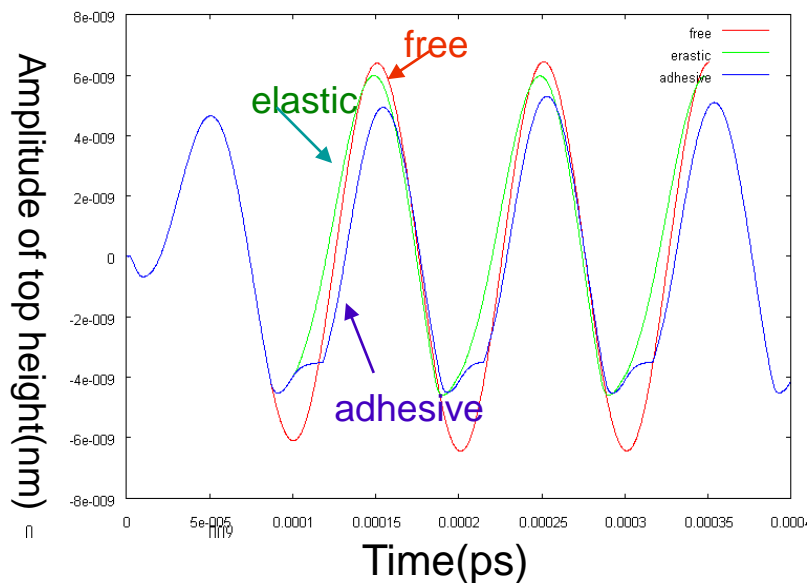
# 共鳴曲線の計算 —水中のSi板—



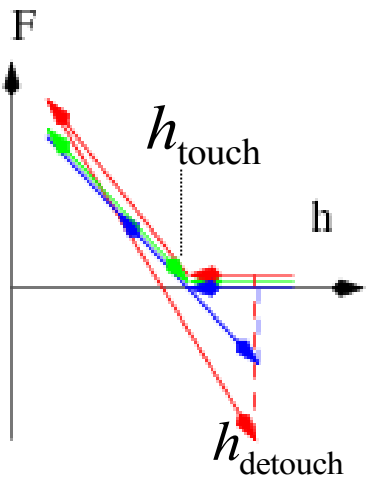
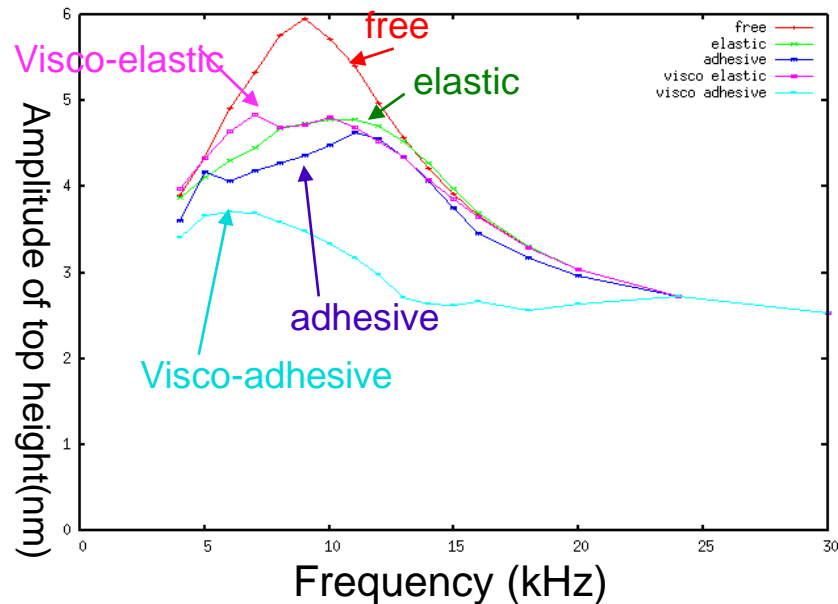
# 液中タッピング計測におけるカンチレバー全体振動の解析

LiqAFM 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

## カンチレバー先端高さ



## 先端高さの共鳴曲線



接触系  
粘弾性系  
のモデル

elastic	$f(h) = -k(h - h_{touch})$	$h < h_{touch}$
adhesive	$f(h) = -k(h - h_{touch})$	$\begin{cases} h < h_{touch} \\ h < h_{detach} \end{cases}$
Visco-elastic	$f(h) = -k(h - h_{touch}) - \eta v$	$h < h_{touch}$
Visco-adhesive	$f(h) = -k(h - h_{touch}) - \eta v$	$\begin{cases} h < h_{touch} & v < 0 \\ h < h_{detach} & v > 0 \end{cases}$

必要に応じて 接触系のJKR力、または

FemAFM, CG, MD ソルバー

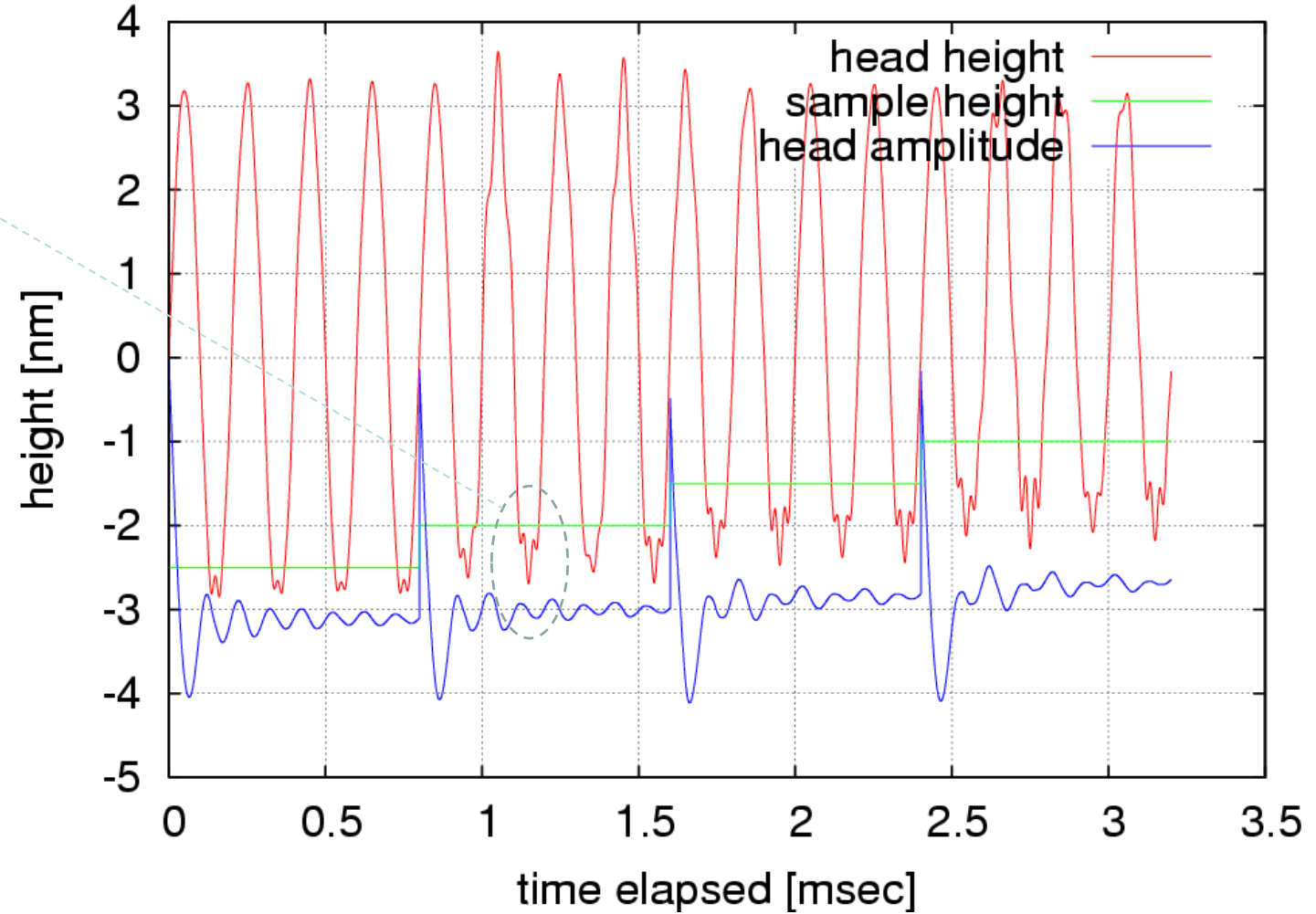
によるより精密な力

# 探針から受ける力の影響 1

-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  
の励起



# 高速SPMシミュレーション法の提案

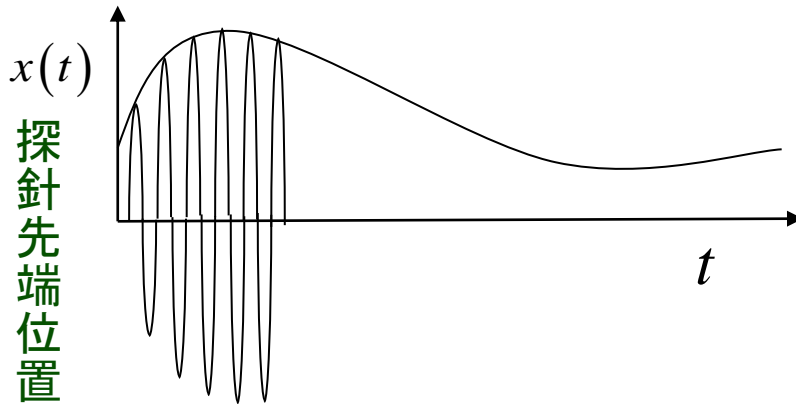
LiqAFM 液中ソフトマテリアル  
AFMシミュレータ



## 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

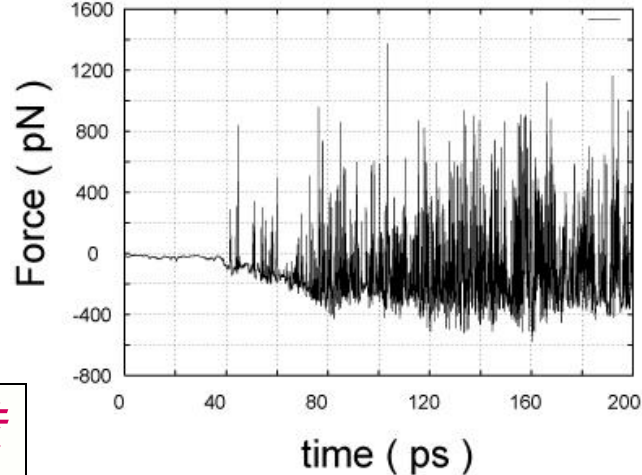
$$h(x) = \frac{1}{\pi \omega_0} \int_0^{2\pi} \gamma(A(t) \cos \theta + L, x(t)) \sin^2 \theta d\theta + \frac{1}{2\pi^2 \omega_0 A(t)} \int_0^{2\pi} F_{TS}(A(t) \cos \theta + L, x(t)) \sin \theta d\theta$$



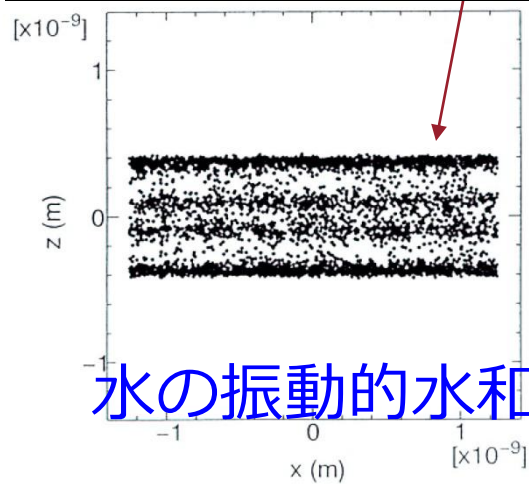
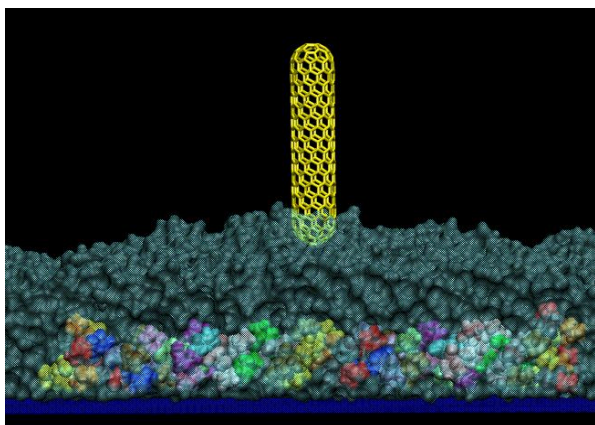
# 原子尺度の液中AFM シミュレーション

# 分子レベルで水を媒介する 探針・試料間の力

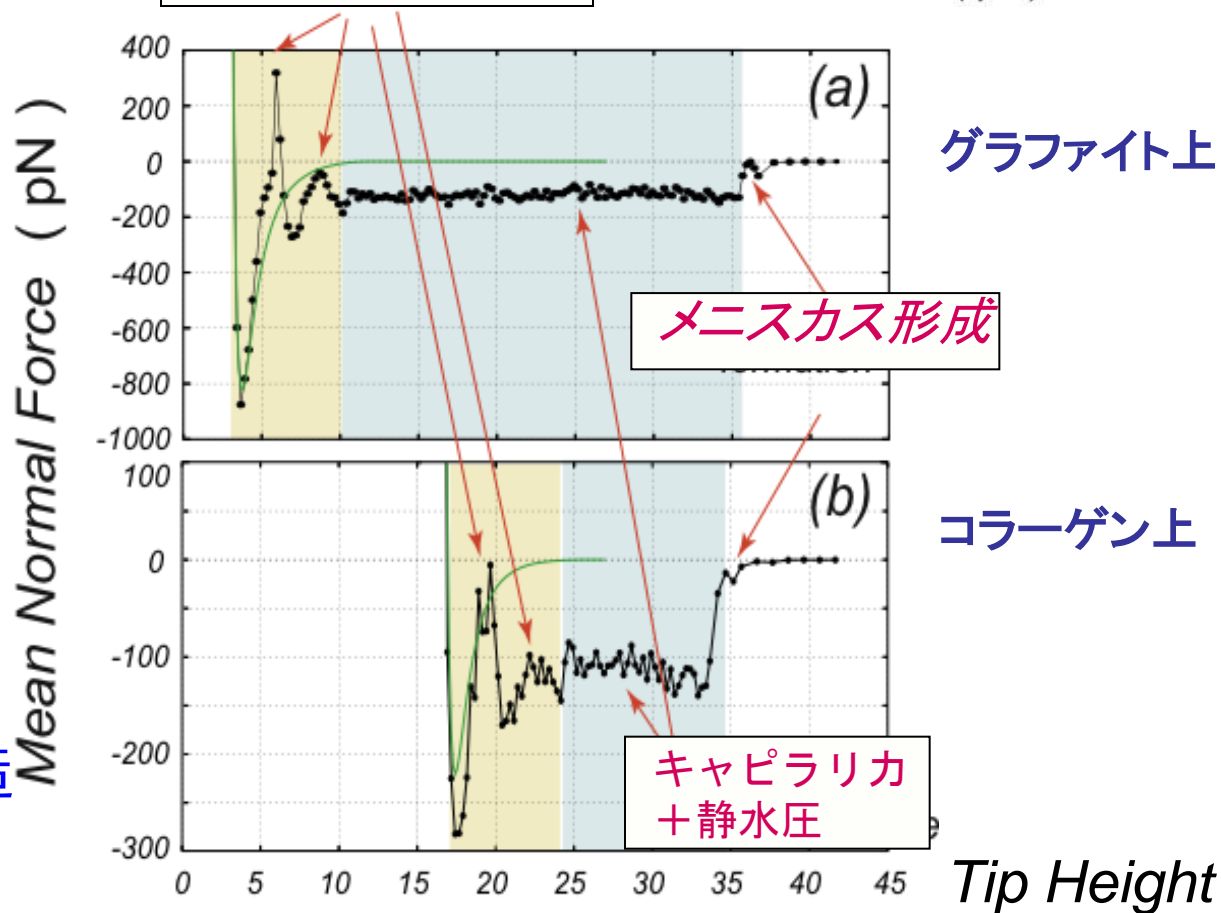
CG, CG-RISM, MD  
原子・分子・ナノ材料  
AFM像シミュレータ



振動的水和構造



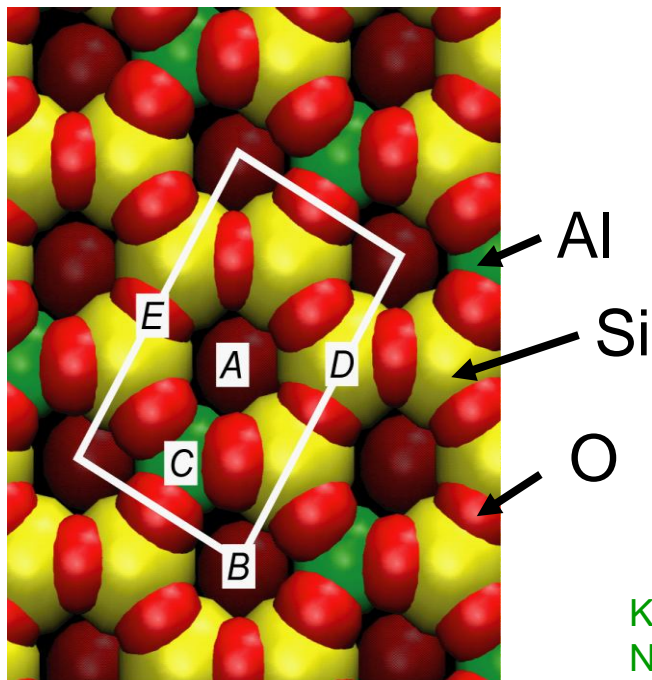
水の振動的水和構造



# 液中マイカ表面のAFM像のシミュレーション結果

M.Tsukada, et al,  
J. Vac. sci., Technol.  
B 28, C4C1 2011

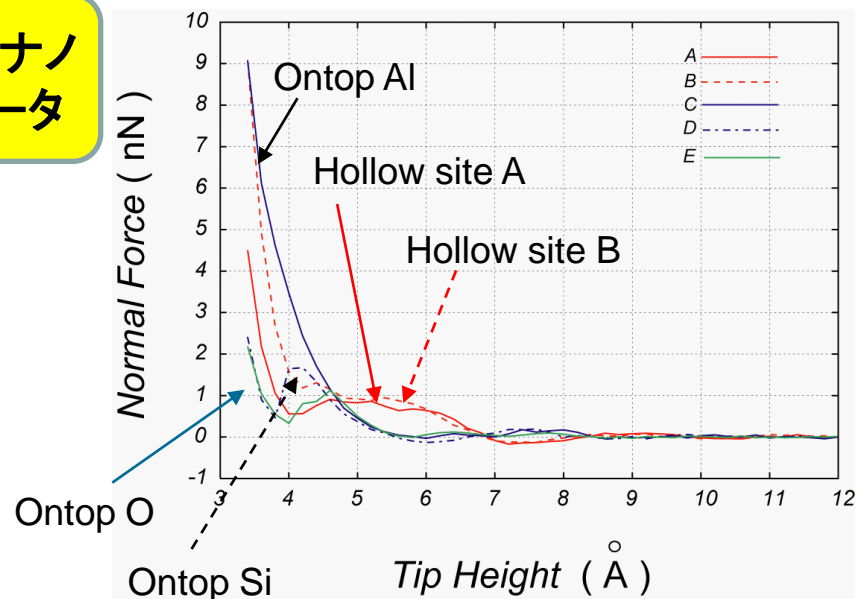
CG, MD 原子・分子・ナノ  
材料AFM像シミュレータ



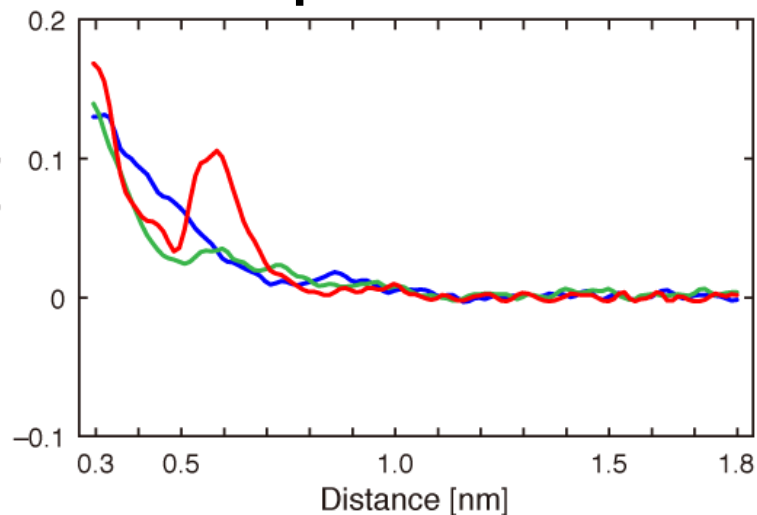
- A, B: ontop of hollow site
- C: ontop of Al atom
- D: ontop of Si atom
- E: ontop of O atom

K.Kobayashi, et al,  
Nanotechnology,  
submitted

## MD simulation

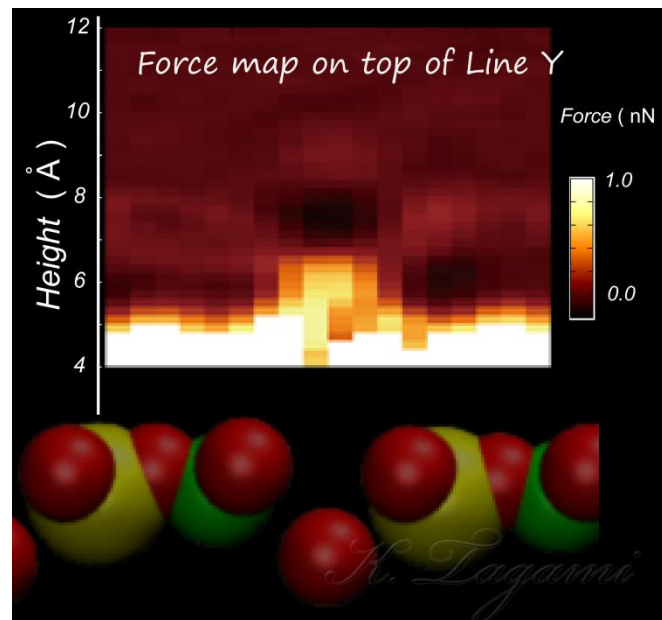
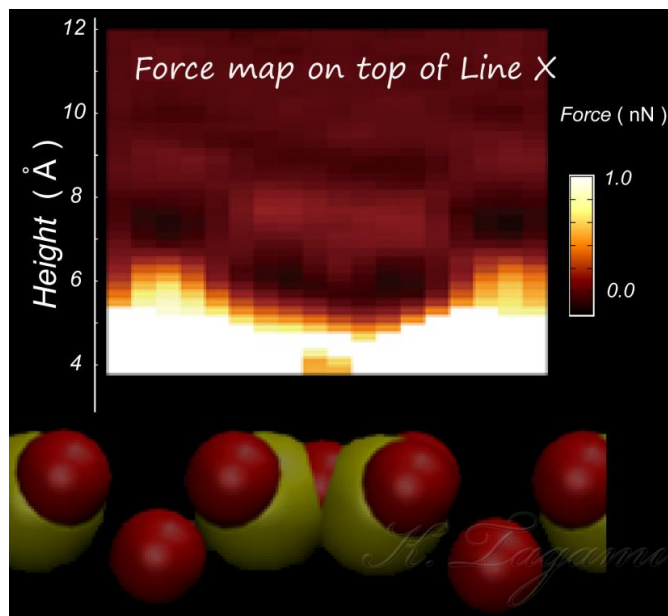
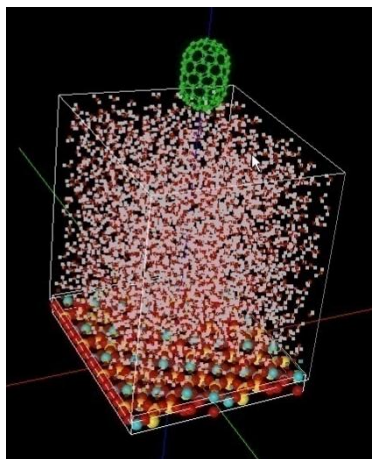


## Experiment



# 水中マイカ表面の3次元力分布の断面 (CNT探針)

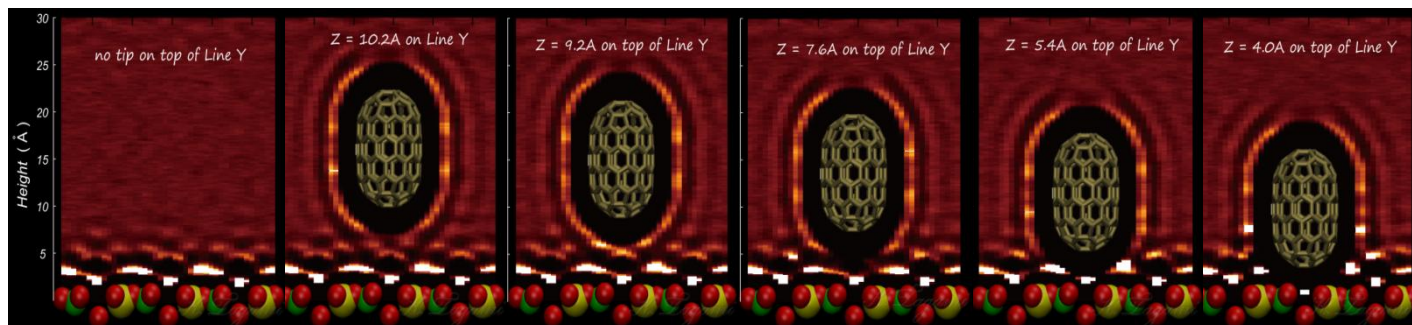
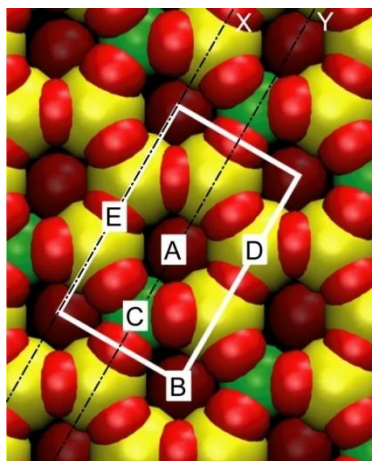
M.T., N.Watanabe, M.Harada and K.Tagami, J.Vac.Sci. Tech., B28, c4c1



探針の受ける力 ↑

↓ 水分子の分布

CG, MD 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ





# 3D-RISM method (3D- reference integral site model) in

CG-RISM 原子・分子・ナノ材料AFM像シミュレータ

The forces in MD calculation fluctuate rapidly and violently

Effective to treat ensemble averaged forces, i.e., force from Free energy

Effective force of the tip

$$F(\mathbf{R}) = - \frac{\partial W(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$$

Free energy

Total correlation function between molecules

Direct corr. function

Intra molecular Distribution function

Density of each atom

$$\mathbf{h} = \omega * \mathbf{c} * \omega + \omega * \mathbf{c} * \rho \mathbf{h}$$

convolution

Short range interaction

Long range interaction

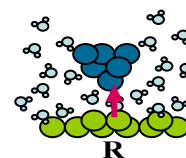
$$c_{ij} = \exp\left(-\beta u_{ij}^0 + t_{ij} - \beta \phi_{ij}\right) - 1 - t_{ij}$$

$$\mathbf{t} \equiv \mathbf{h} - \mathbf{c}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

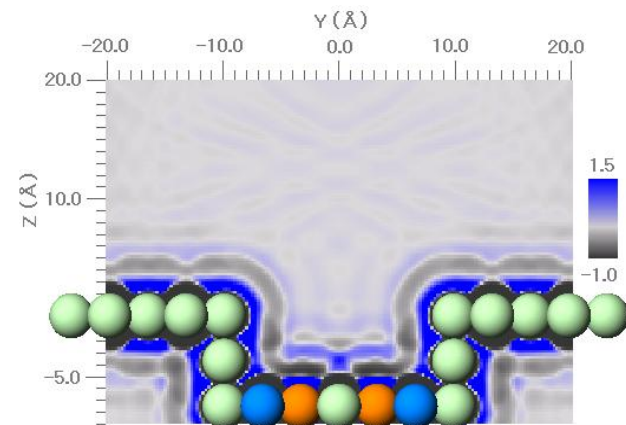
Free energy

$$W(\mathbf{R}) = \rho k_B T \sum_{ij} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} [h_{ij}(r)]^2 - c_{ij}(r) - \frac{1}{2} h_{ij}(r) c_{ij}(r) \right\}$$



example

Example of the calculation water molecular distribution around a polarized nano-pit



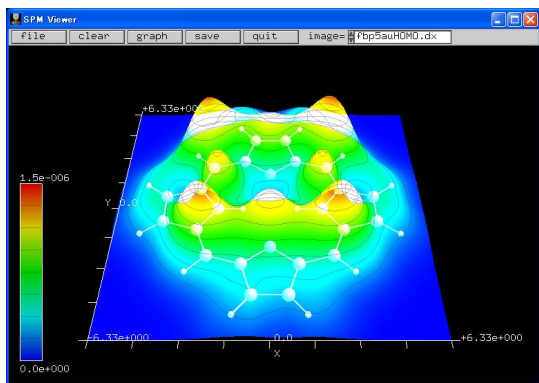
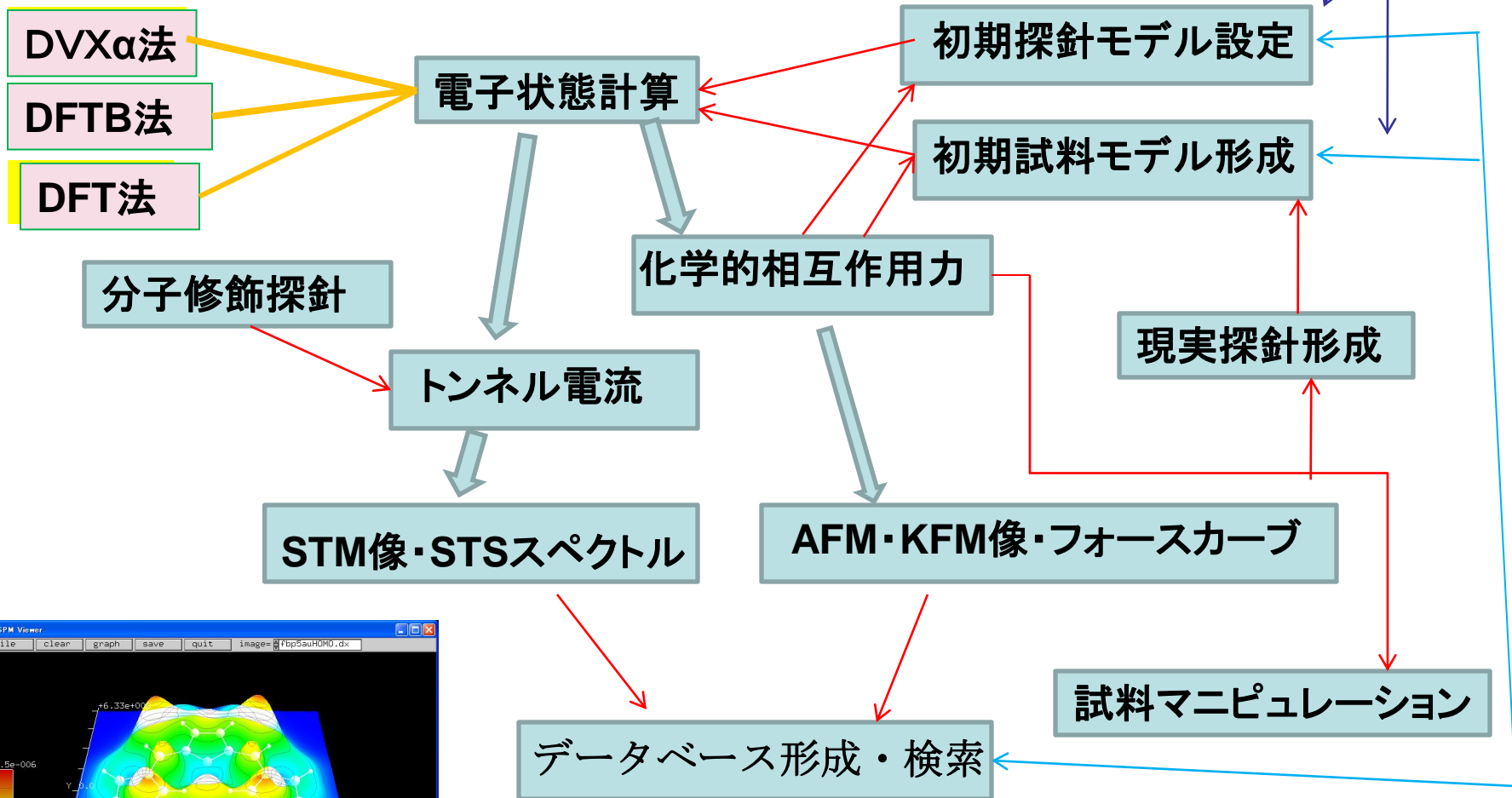
# STMのシミュレーション



**DFTB** 量子論的 AFM/STM/KPFM像  
シミュレータ (原子尺度)

量子力学的電子状態計算による高精度な画像予測

**CG, MD** 原子・分子・ナノ材料  
AFM像シミュレータ  
併用可能



ポルフィリンのSTM像  
(W tip : 6s,5d orbitals)

STM 像のシミュレーション

DFTB 量子論的 AFM/STM/  
KPFM像シミュレータ

$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{ii'jj'} G_{ii'}^S(E) J_{ij'}(\mathbf{R}) G_{jj'}^T(E + eV) J_{ji}(\mathbf{R}) dE$$

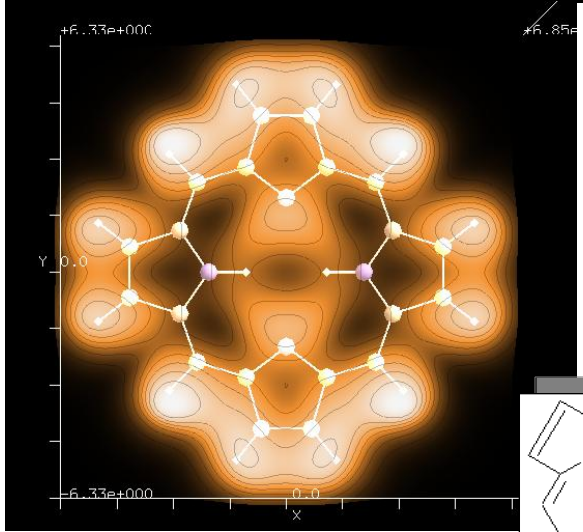
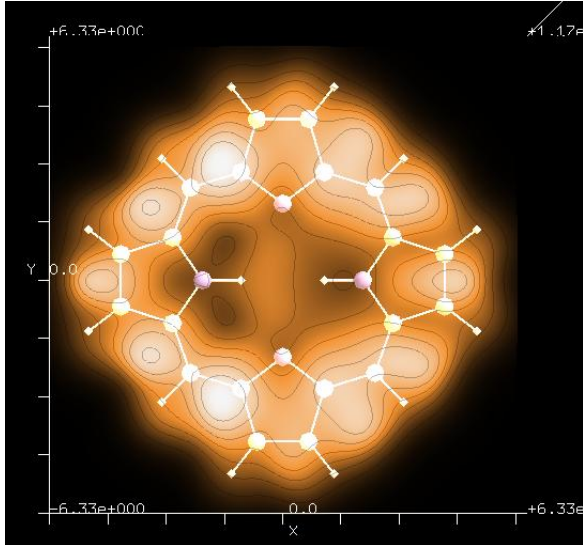
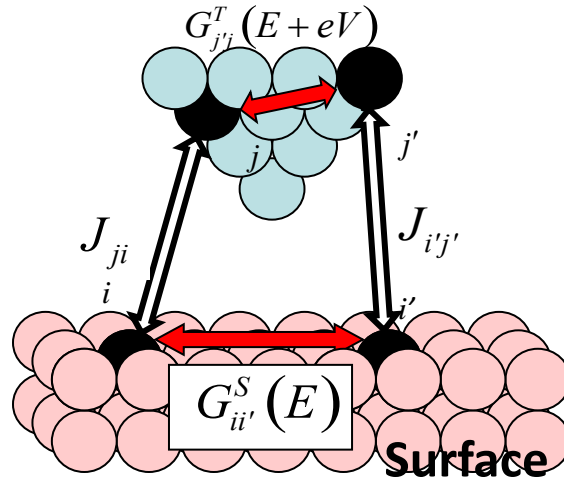
グリーン関数

トンネル行列要素

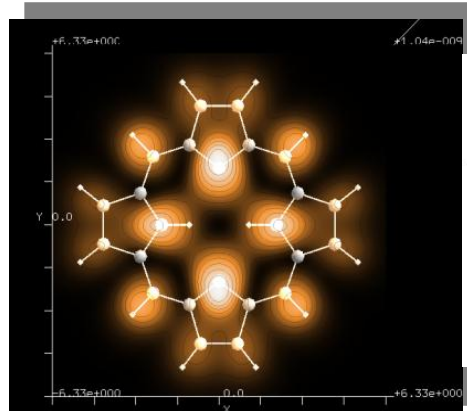
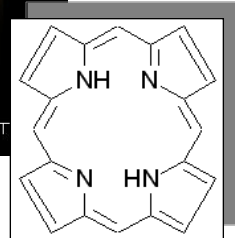
DFTB計算

$$G_{ii'}^S(E) = \sum_{\nu} C_{\nu}^S C_{\nu}^{S*} \delta(E - E_{\nu})$$

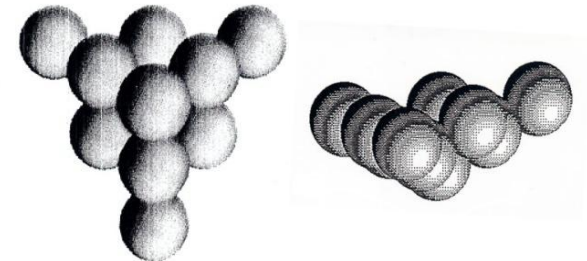
$$G_{jj'}^T(E) = \sum_{\mu} C_{j'}^T C_j^{T*} \delta(E - E_{\mu})$$



LDOS



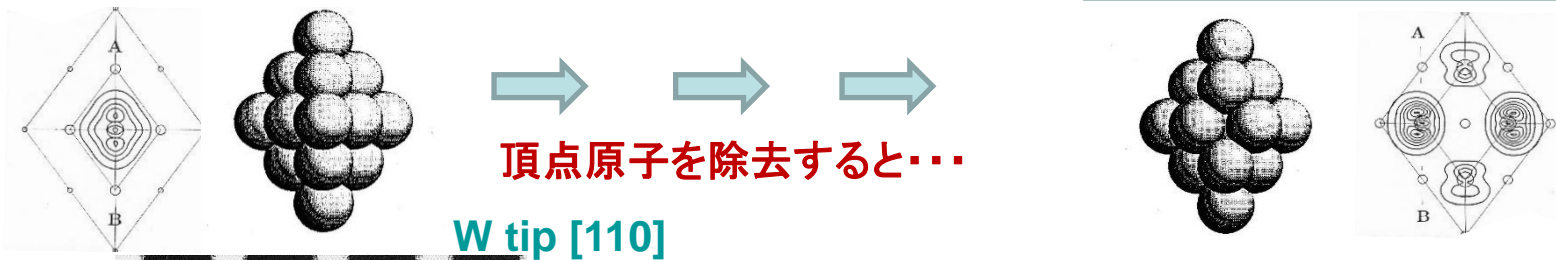
W<sub>10</sub>[111] 探針模型



(W tip: 6s orbital)

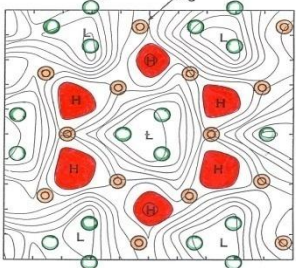
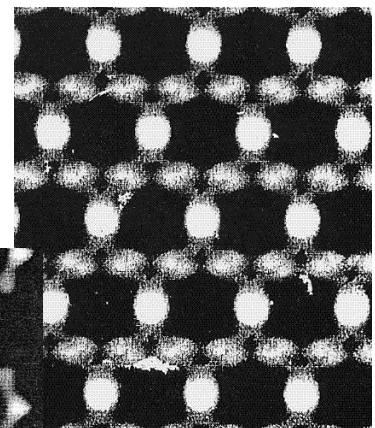
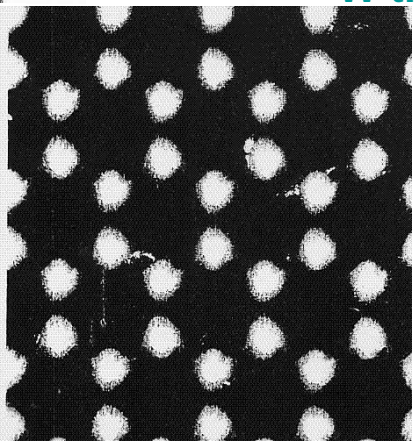
# 探針構造の効果 - $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{Ag}$

**DFTB** 量子論的  
AFM/STM/KPFM像  
シミュレータ

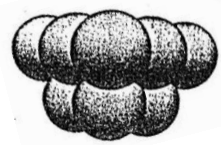
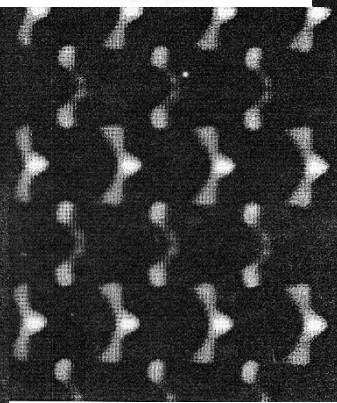
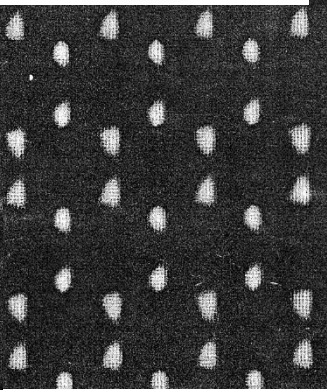
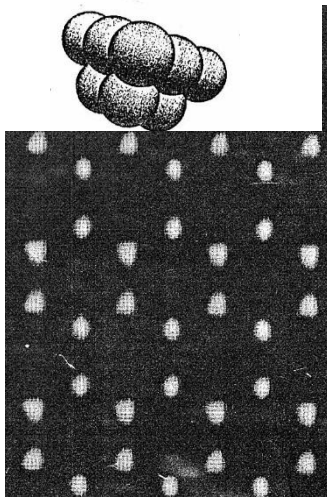


## 実験

van Loenen et al, PRL, 58, 373 '87



$\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{Ag}$



10°  
20°  
30°

探針の軸を傾けると

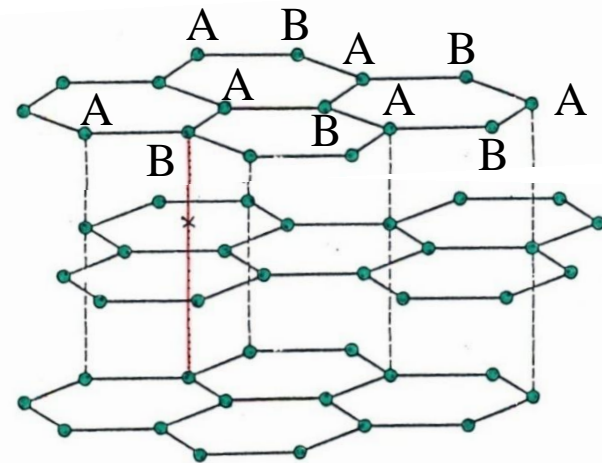
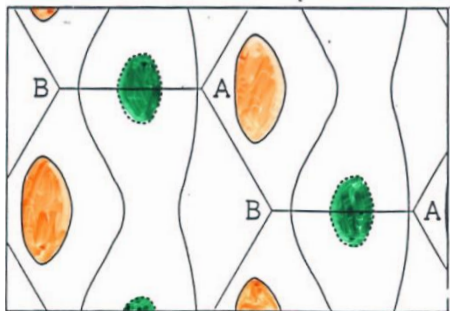
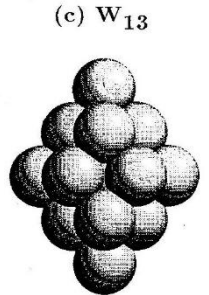
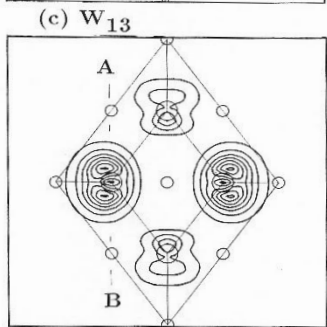
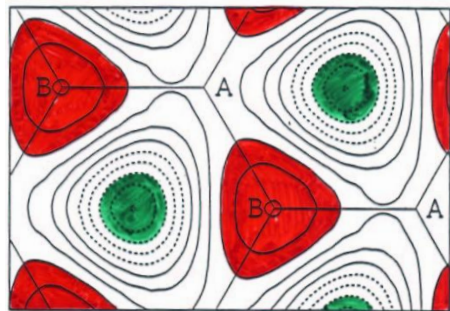
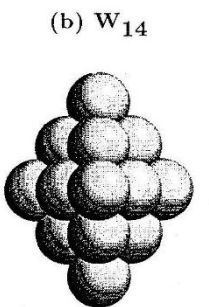
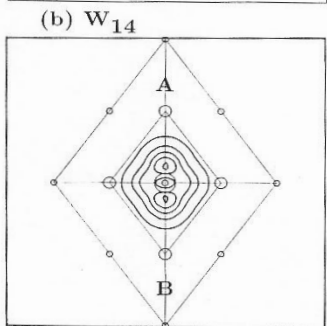
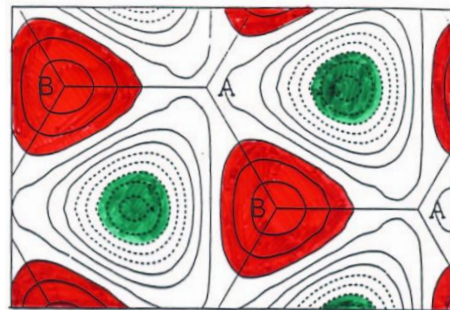
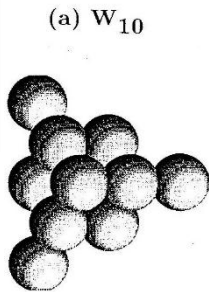
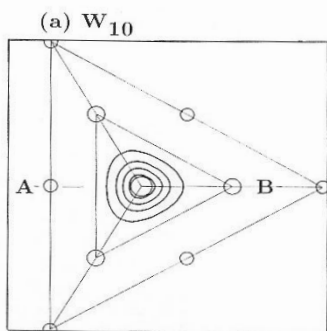
S.Watanabe, M.Aono and M.Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys., 32 ('93) 2911



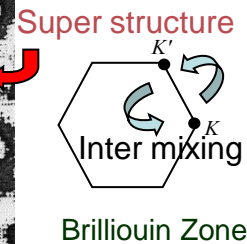
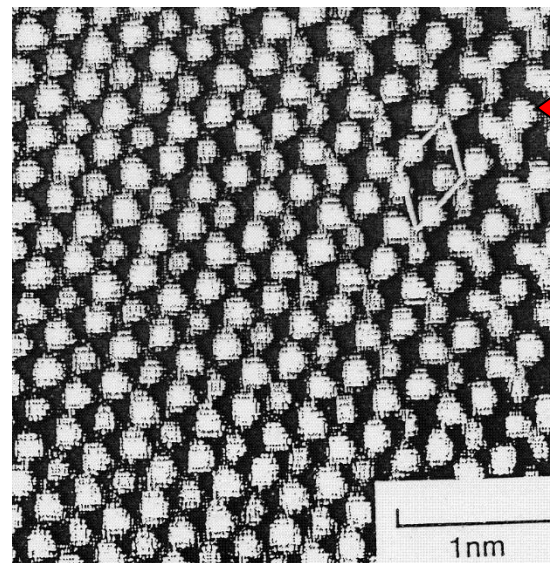
# 探針形状の効果

# グラファイトのSTM像の場合

**DFTB** 量子論的 AFM/STM/  
KPFM像シミュレータ



Nakagawa et al, Proc. Ann. Meeting of  
The Phys. Soc. Jpn, (1989) 374

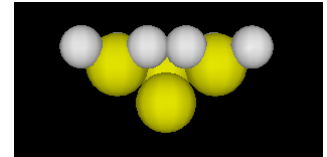


Isshiki, Kobayashi, Tsukada  
J. Vac. Sci. Technol, B9(2)(1991)475

Bardeenの摂動法とDFTB法による  
**STM像のシミュレーション**  
**-トンネル電流の計算-**

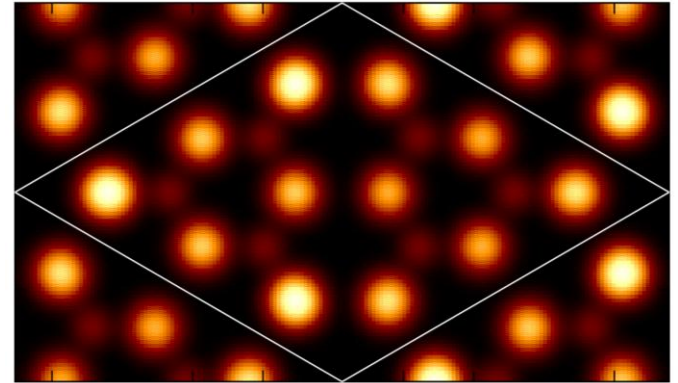
**DFTB** 量子論的 AFM/STM/  
 KPFM像シミュレータ

Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub> tip;  
 探針高さ = 4.0 Å



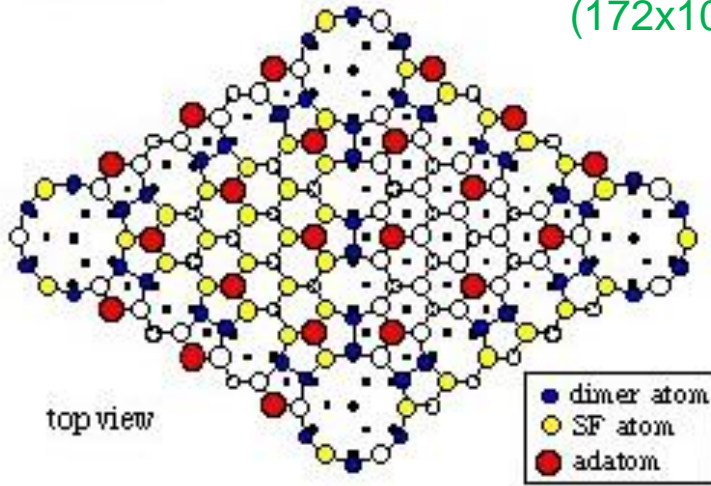
$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{i'j'} G_{i'i'}^S(E) J_{i'j'}(\mathbf{R}) G_{jj'}^T(E + eV) J_{ji}(\mathbf{R}) dE$$

シミュレーション



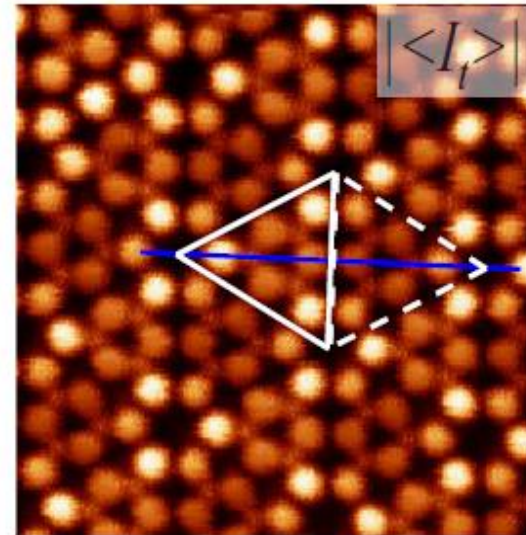
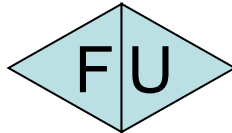
Si(111)-7x7 DAS 構造

計算時間 1.5 時間  
 (172x100 pixels)



Unit cell of Si(111)-7x7 DAS structure

実験 by Sawada et al. (2009)



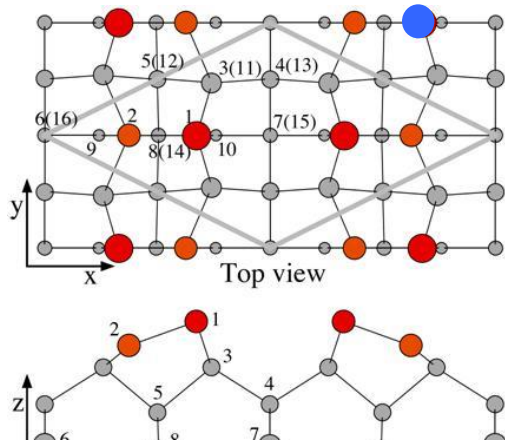
F領域とU領域の明るさの違いを再現  
 レストアトムがわずかに見えることを再現



# Si(001)-c(4x2) 表面上の 不純物のSTMシミュレーション

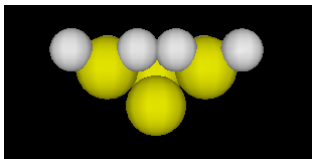
DFTB 量子論的 AFM/STM/  
KPFM像シミュレータ

不純物



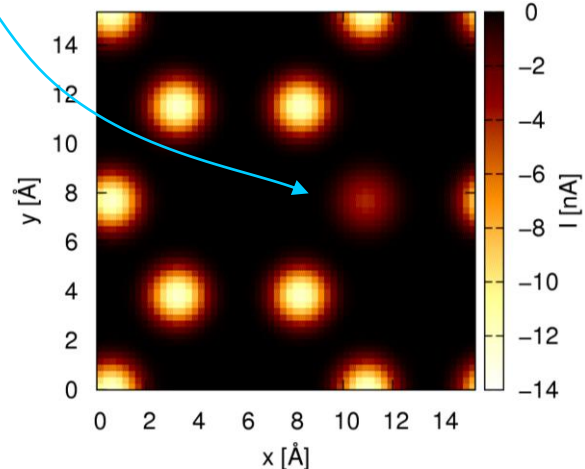
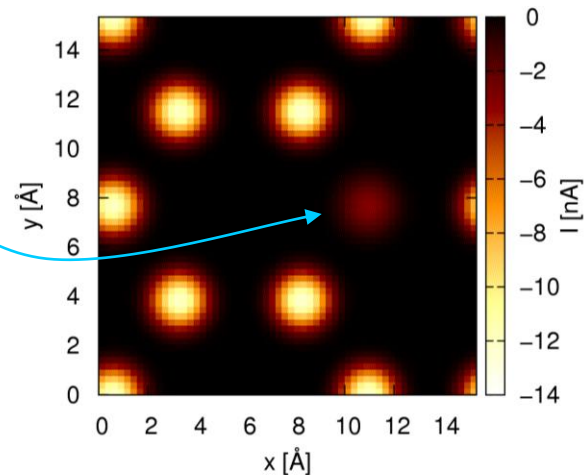
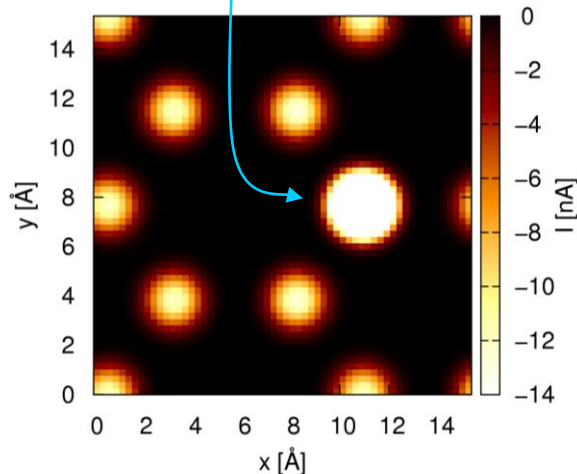
探針高さ = 5.5 Å

$V_{\text{Surf}} = +1.0 \text{ V}$



up dimer原子が置換された系

N  
P  
AI

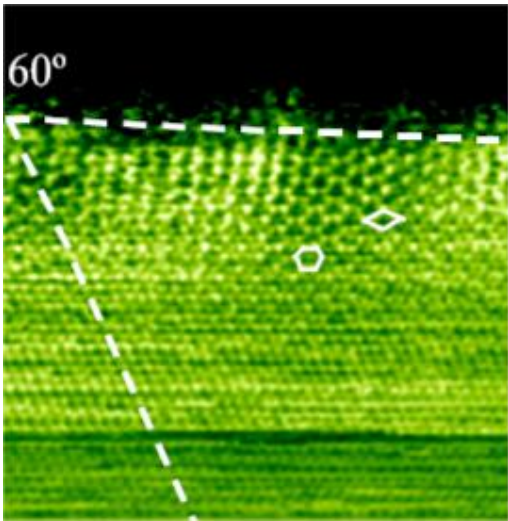
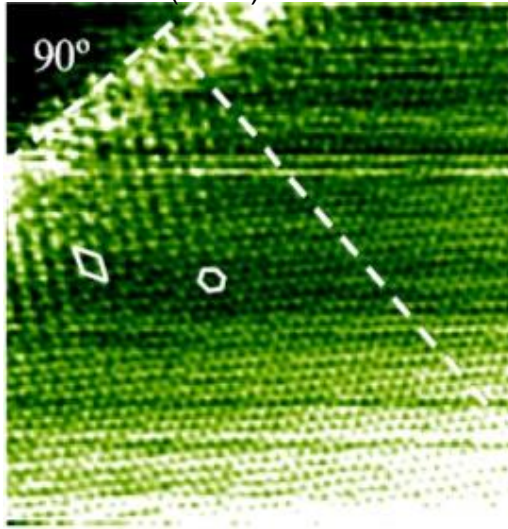


# グラファイトのエッジ状態 -STM像 実験と理論-

**DFTB** 量子論的 AFM/STM/  
KPFM像シミュレータ

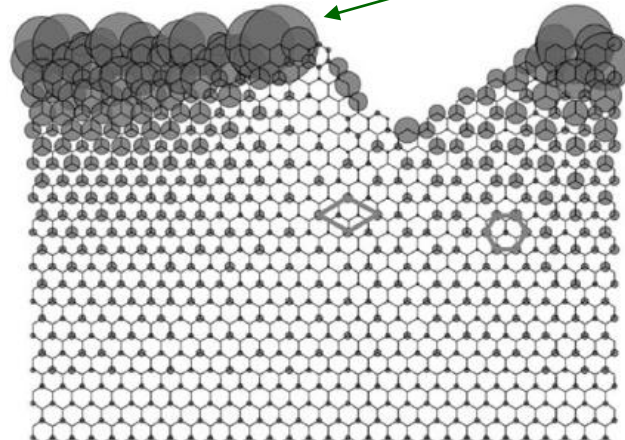
## 実験

Y.Niimi et al Appl.SurfaceSci  
.241 (2005) 43

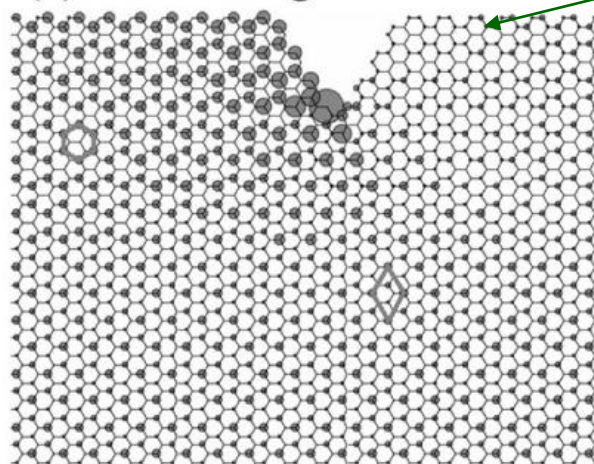


## 理論

Tagami and Tsukada

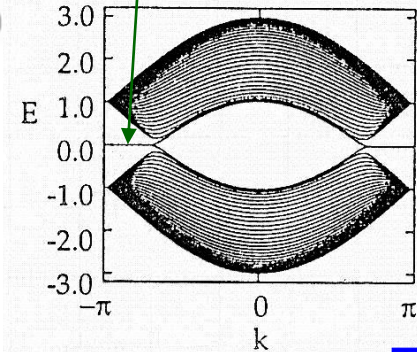


ジグザグエッジ



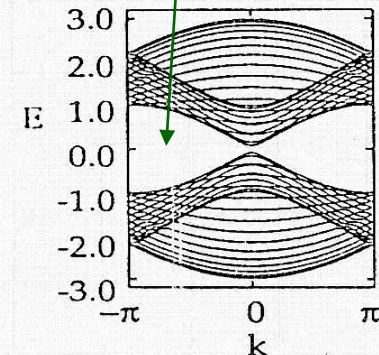
アームチェアエッジ

## エッジ状態



エッジ状態の  
スピン分極?

## エッジ状態無し



ミュオン  
実験

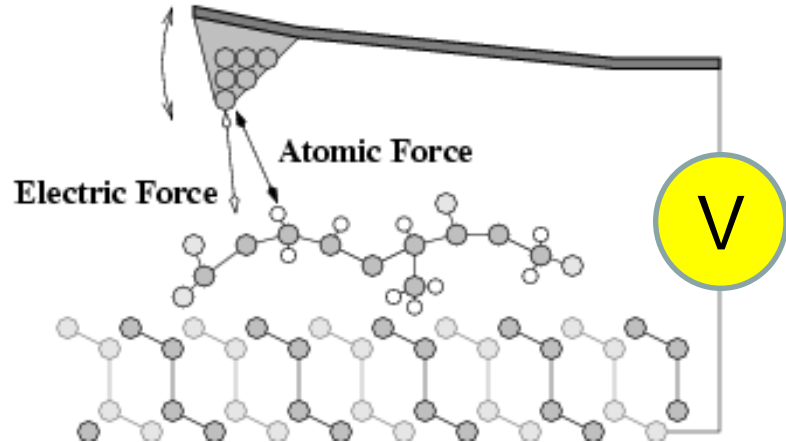
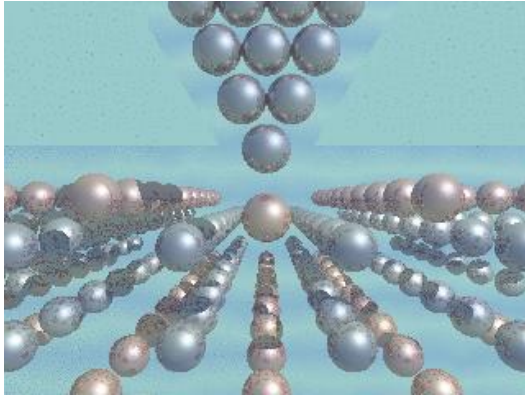


# KPFMのシミュレーション

**DFTB** 量子論的 AFM/STM/  
KPFM像シミュレータ

# KPFM像のシミュレーション

## KPFMは何を見ているのか？

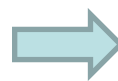


ゲート電圧 $V_g$ により、より豊かな表面状態の情報が得られる可能性がある。

観察される“局所”接触電位差 $V_{LCPD}$ とは何だろうか？

ポテンシャル/電荷分布  
マイクロ分極  
マイクロ誘電応答

実験情報の理解に  
理論シミュレーションは必須

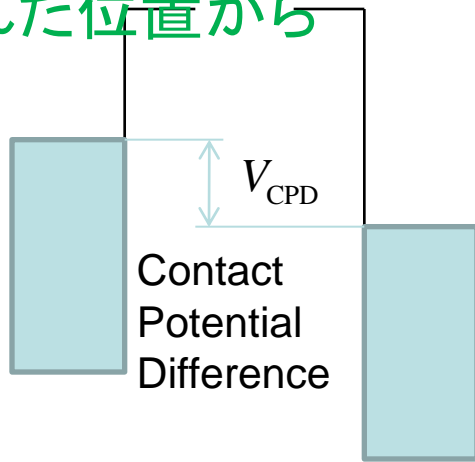


**KPFM ( $V_{LCPD}$ ) 像**

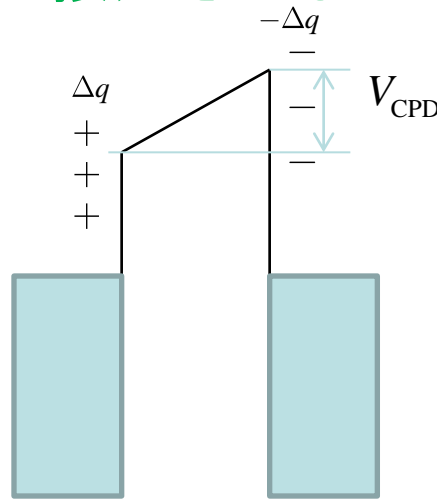
# KPFMの理論的基礎

局所接触電位差とは何だろうか？

二つの導体面を表面を  
離れた位置から

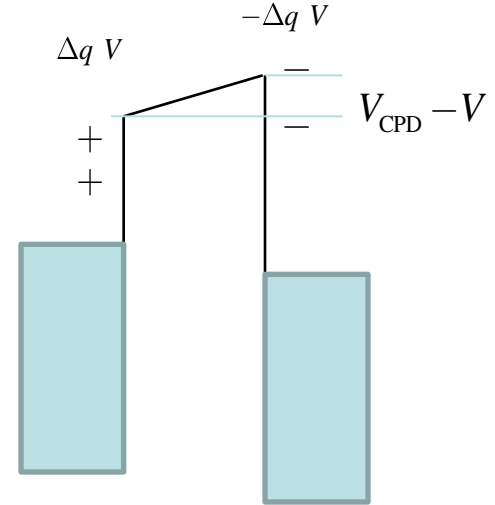


接近させると



$$\Delta q = C z V_{CPD}$$

さらにバイアス電圧を加



$$\Delta q V = C z V_{CPD} - V$$

電気エネルギー

$$E z = \frac{1}{2} C z V_{CPD} - V^2$$

電極同士が受ける力

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C z}{\partial z} V_{CPD} - V^2$$

電圧を交流成分で変動させると

$$F t = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left[ V_{CPD} - V_S - V_{AC} \sin 2\pi f_{ac} t \right]^2 \rightarrow$$

$f_{ac}$  成分の消失点

$$V_S = V_{CPD}$$

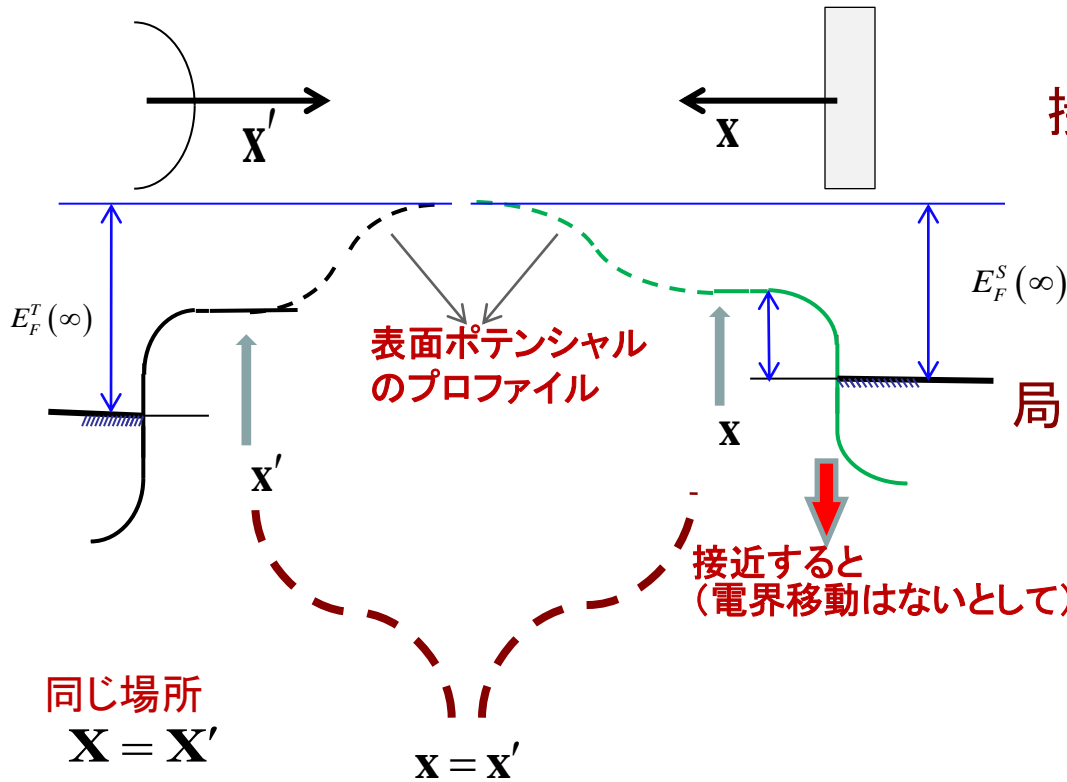
$V_{CPD}$  はマクロな量である。

しかし、実験ではミクロな変化  
が観察される!

なぜ？その含む情報は？



# 局所接触電位差 $V_{\text{LCPD}}$ とは何だろうか？



接触電位差

$$V_{\text{CPD}} = E_F^S(\infty) - E_F^T(\infty)$$



局所接触電位差

$$V_{\text{LCPD}}(\mathbf{x}) = E_F^S(\mathbf{x}) - E_F^T(\mathbf{x})$$

$$V_{\text{LCPD}}(\mathbf{x})$$

ナノスケールの  
表面ポテンシャルで決まる

局所電荷分布により決まる

探針の接近により変化

局所接触電位

$$V_{\text{LCPD}}(\mathbf{x}) = E_F^S(\mathbf{x}) - E_F^T(\mathbf{x})$$

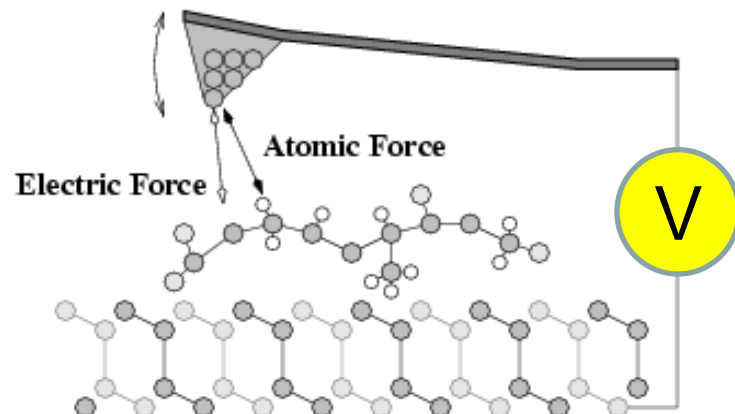
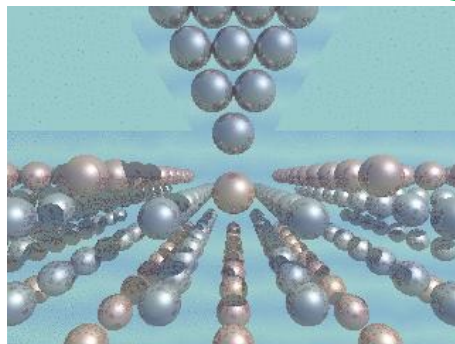
# KPFM像のシミュレーション

## 局所接触電位差とは何だろうか？

Partitioned real space  
DFT based tight binding method

### PR-DFTB 法

+ 擾動 (軌道混成効果)



与えられた電荷移動

について

電子状態 電荷  
 $\{\varphi_i^T\}, \rho_T(\mathbf{r})$

試料からのポテンシャルを取り込み  
探針の電子状態を計算

探針からのポテンシャルを取り込み  
試料の電子状態を計算

$\{\varphi_i^S\}, \rho_S(\mathbf{r})$

フェルミ準位の差 (印加電圧) と探針試料間力が  
この電荷移動  $\Delta q$  についてもとまる。

$$E_F^A \Delta q - E_F^B \Delta q = e V \Delta q - V_{CPD}$$

$V_{LCPD}$ , 局所電位差は  
最小の力に対応する  
印加電圧として求まる

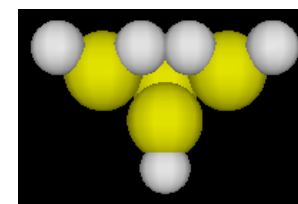
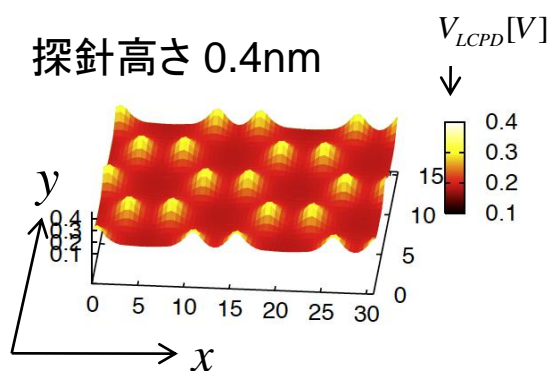
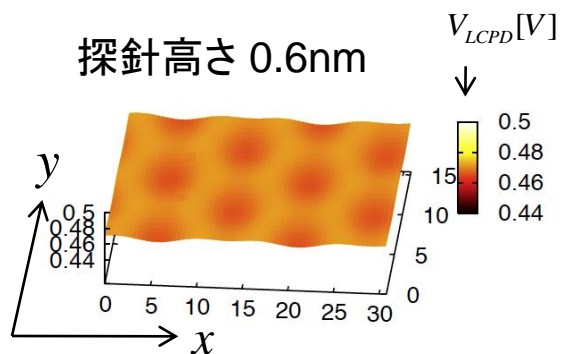
軌道混成力は  
擾動により算出する

# Si(001)-c(4x2)表面のKPFM像

-局所接触電位差の分布像-  
埋め込まれた不純物像

DFTB

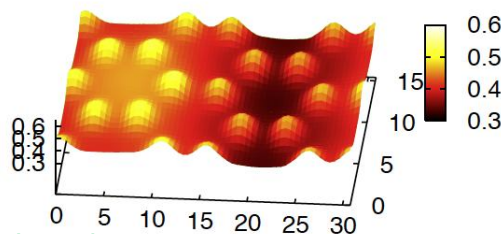
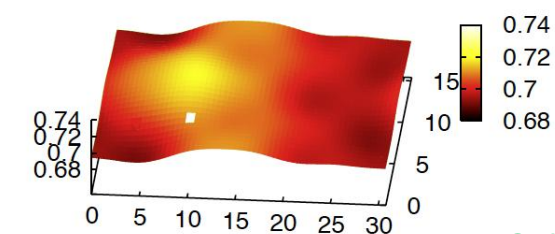
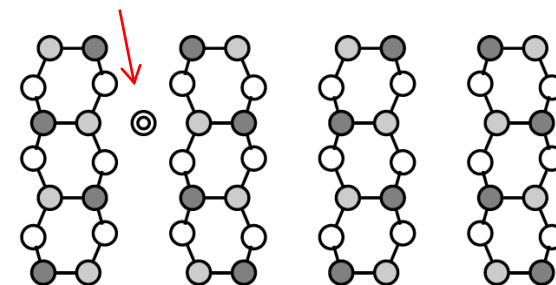
量子論的 AFM/STM/  
KPFM像シミュレータ



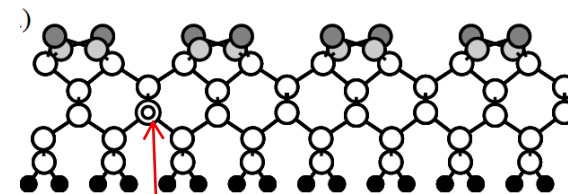
Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 探針

Si(100)c(4x2)

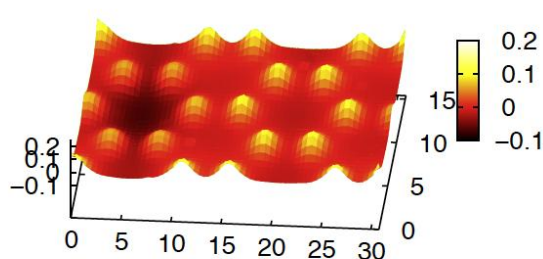
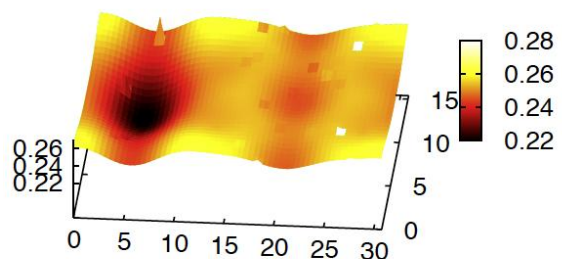
不純物



Al in Si(100)c(4x2)



不純物



P in Si(100)c(4x2)

## 終わりに: 再びSPMシミュレータソルバー全体像

ソルバー	機能	特徴
Analyzer	実験データの画像処理 プロセッサ	シミュレーションの前処理 実験データを補正して計算用入力へ変換する。探針形状の予測と形状効果を補正する。
SetModel	試料と探針の原子モデル作成	シミュレーションの前処理 探針と試料の原子構造モデルを作成
GeoAFM	幾何学法交互予測 AFMシミュレーション	像解像度は原子尺度ではなく、メゾからマクロスケールでのシミュレーション。精密でないが、試料構造・探針構造・AFM像の2つから、残りを高速で予測する。液中・大気中・ソフトマター全てに対応する。近似的ではあるが実用的
FemAFM	連続弾性体AFMシミュレータ	試料および探針の弾性変形を考慮して、メゾからマクロスケールの像解像度でAFMイメージを計算する。GeoAFMとの併用、あるいはLiqAFM(tapping部分)との併用で活用する。
LiqAFM (tapping)	液中カンチレバー振動解析 粘弾性凝着系 AFMシミュレータ	液中のカンチレバー振動を考慮しつつ、ソフトマターおよび粘弾性凝着系のタッピングモードシミュレーションを行うことができる。単振子に射影した計算では、標準理論を用いると効率的である。適用領域は(液中)ソフトマター、高分子など広範囲であり、使いやすくニーズは高いと思われる。
CG	構造最適化AFMシミュレータ	古典力学法による原子モデルの最適化計算 液中CG-RISM計算
MD	分子動力学AFMシミュレータ	古典力学法による原子モデルの分子動力学計算
DFTB	量子力学的SPM像シミュレータ	量子力学計算による探針力とトンネル電流の計算 STM/STS, AFM, KPFMに対応 KPFMはより実用的に拡張したい。

実用・開発者向き

研究者向き

# ソルバー選択のフローチャート

