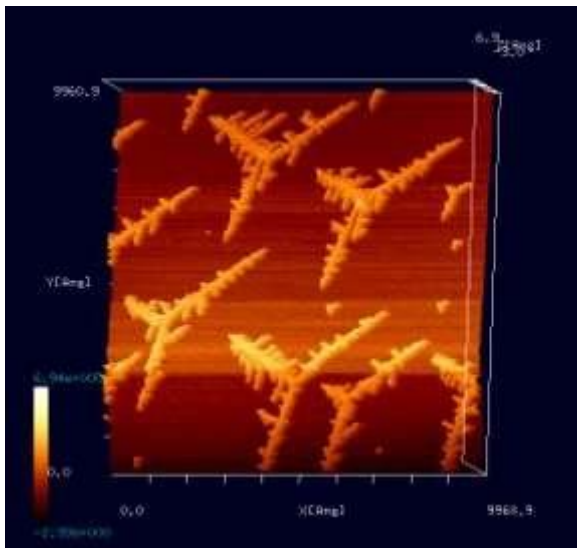
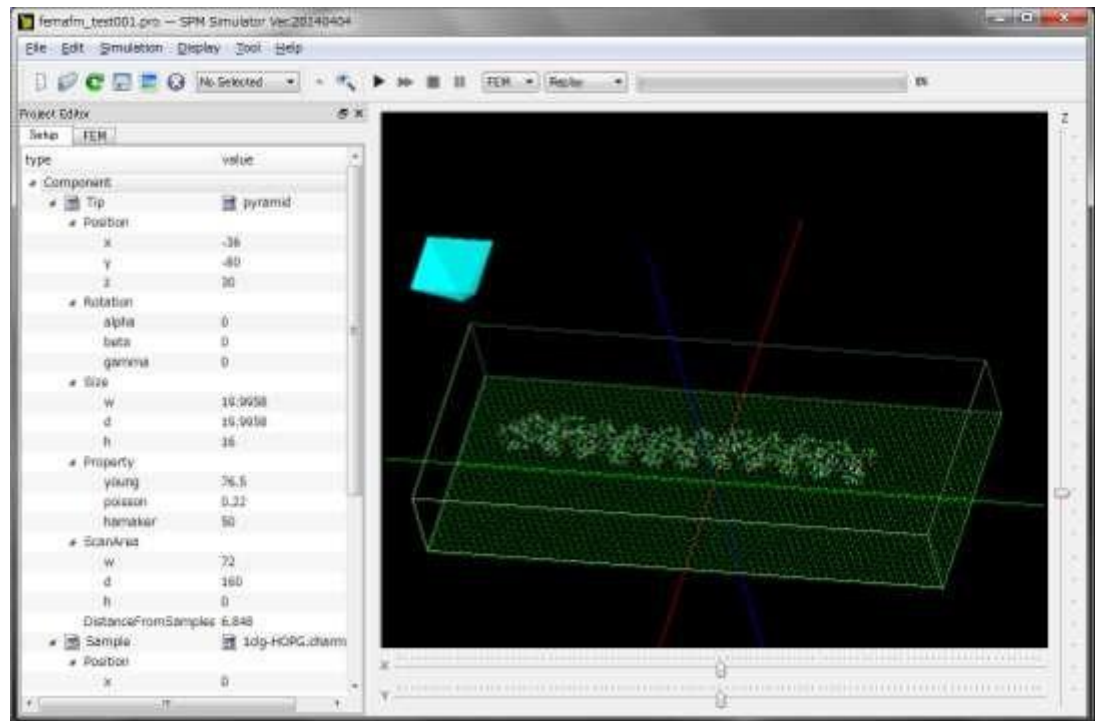


SPMシミュレータ 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ



[東京大学生産技術研究所 福谷研究室提供
(Ir結晶表面上にAuを蒸着、アニーリングしてフラクタル島状構造を自己形成させたもの)
S. Ogura et al., Phys. Rev. B 73, 125442 (2006); S. Ogura and K. Fukutani, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 474210.]



株式会社
Advanced Algorithm & Systems
2016年8月9日

SPMシミュレータの特徴

(1)実験画像とシミュレーション画像を直接、比較・検討できる

SPM実験装置から直接アウトプットされたデータ画像と、シミュレーションから得られた数値計算画像を、同一のウィンドウ上で、並行してデジタル処理できます

実験結果と計算結果の比較により、新たな知見が得られます

(2)69種類の元素が量子力学的シミュレータで使用可能です

SPMシミュレータには、DFTB(密度汎関数強結合)法に基づく、量子力学の効果を考慮したソルバが用意されています

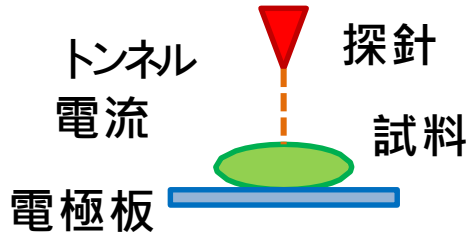
69種類の元素から成る化合物の、STM, STS, AFM, KPFMシミュレーションが実行可能です。

事実上、あらゆる種類の無機・有機化合物のシミュレーションに対応しています。

用語解説

STM (Scanning Tunneling Microscope): 走査型トンネル顕微鏡

半導体物性



探針・試料間に電圧をかけてトンネル電流を発生させる
トンネル電流値は探針・試料間の距離に敏感に反応する
→トンネル電流値から距離の情報が得られる

STS (Scanning Tunneling Spectroscopy): 走査型トンネル分光法

物質表面の原子・電子状態を観察

AFM (Atomic Force Microscope): 原子間力顕微鏡

ソフトマテリアル・バイオ

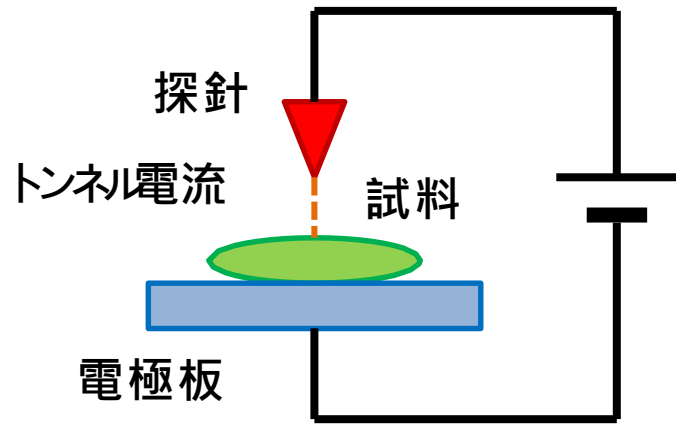


探針・試料間に働くファンデルワールス力(原子間力)の大きさによって、カンチレバーはバネのように曲がる
→カンチレバーのたわみ具合で、原子間力の大きさの情報が得られる

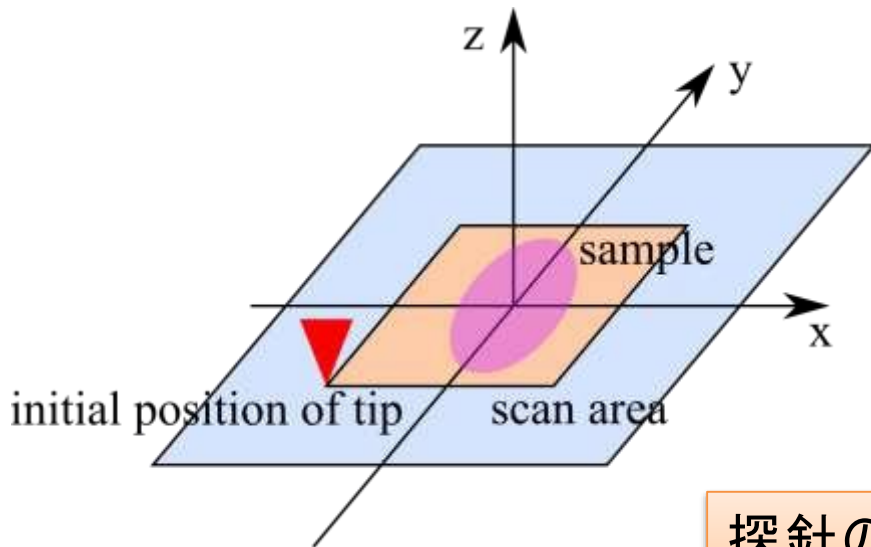
KPFM (Kelvin Probe Force Microscope): ケルビンプローブフォース顕微鏡

物質表面の仕事関数を観察

走査型トンネル顕微鏡(STM)の仕組み



- 探針・電極間に電圧を印可する
- 探針・試料表面間の距離を数 Å とする
- 探針・試料表面間にトンネル電流が発生する
- 試料表面を探針で走査する



[高さ一定モード]

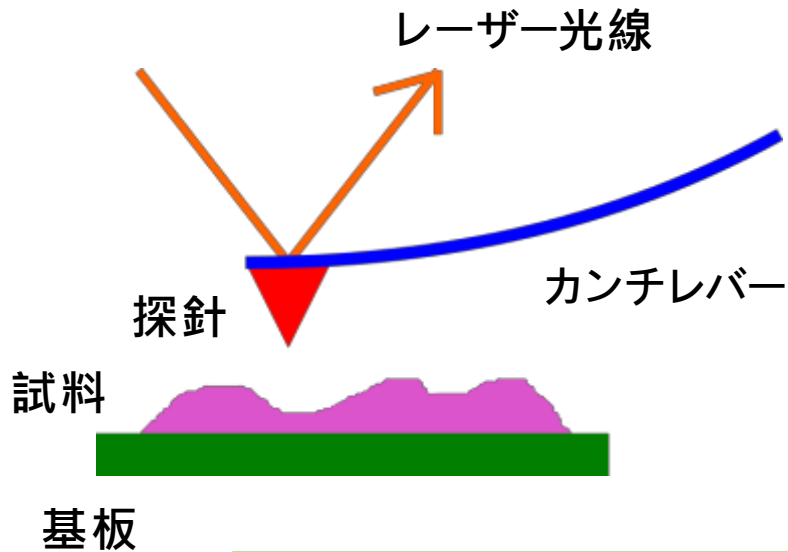
探針の基板からの高さを固定しながら試料表面を走査し、トンネル電流の値によって、試料表面の凹凸を推定する

[トンネル電流値一定モード]

トンネル電流値が一定となるように、探針の高さを調節しながら試料表面を走査し、探針の高さで試料表面の凹凸を推定する

探針の位置の調節はピエゾ素子等を使って行われ、Åオーダーの精度が可能

原子間力顕微鏡(AFM)の仕組み



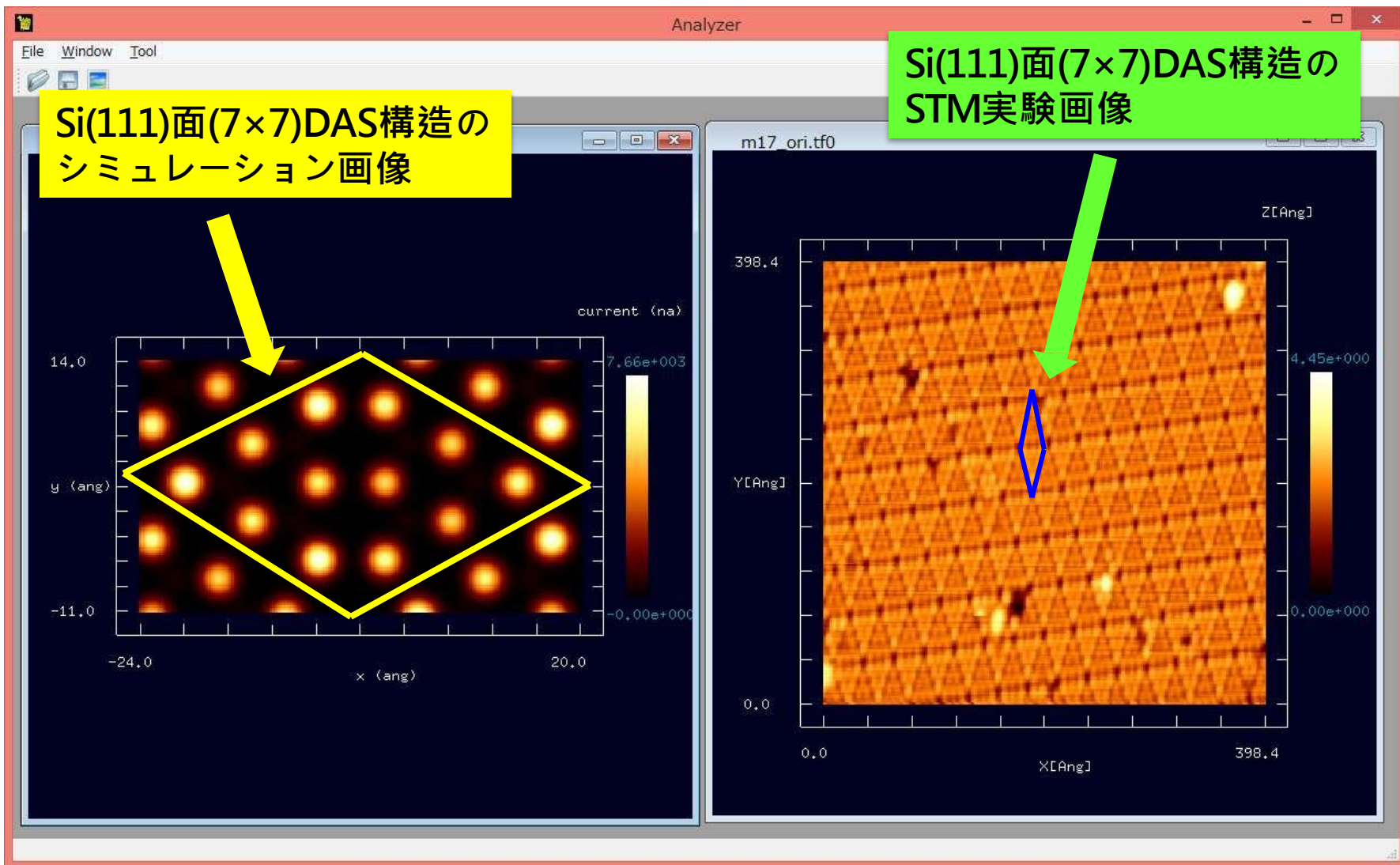
- カンチレバーの先端に探針を取り付ける
- 探針を試料表面に接近させる
 - 探針・試料表面間に原子間力(ファンデルワールスカ)が働く
 - カンチレバーのたわみ具合で、試料表面の凹凸を推定する

カンチレバーのたわみ具合は、カンチレバーの先端にレーザー光線を照射し、反射されたレーザー光線を検出することで測定する
→数Åオーダーの精度が可能

トンネル電流を測定に使わないので、絶縁体でも測定可能
→ソフトマテリアル・バイオ関連物質の計測に適している

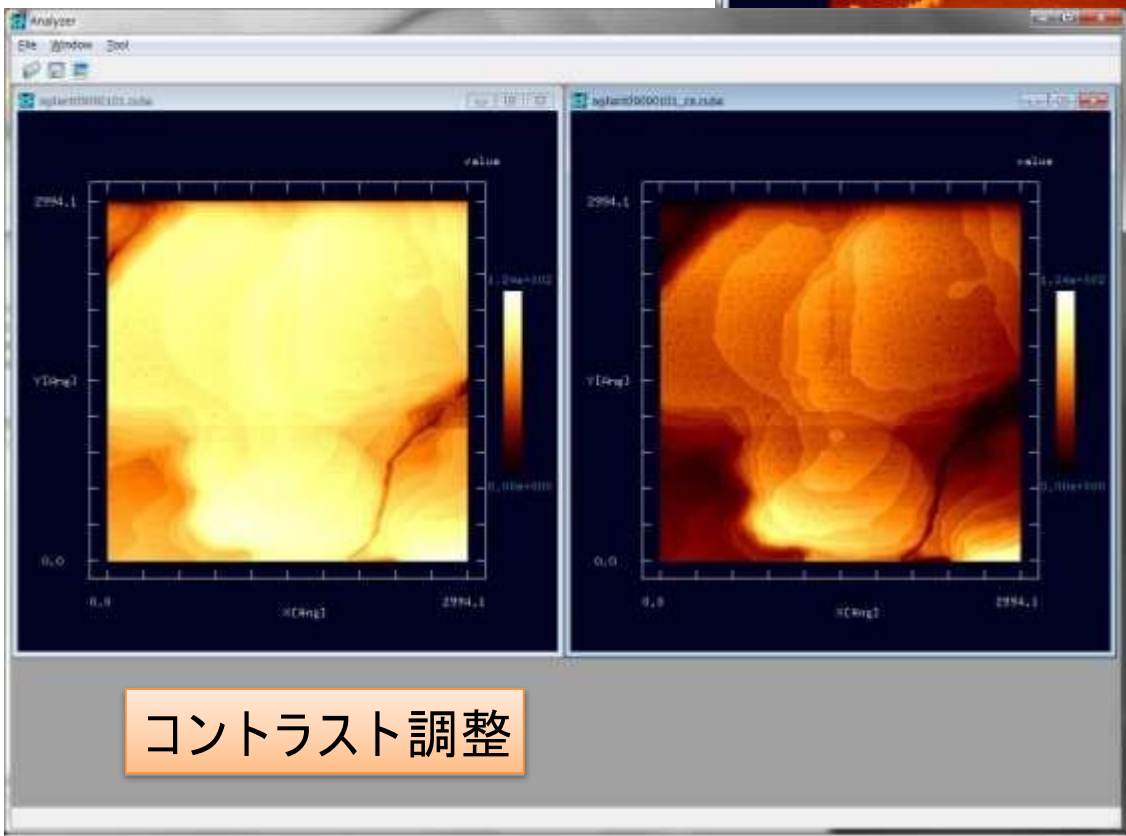
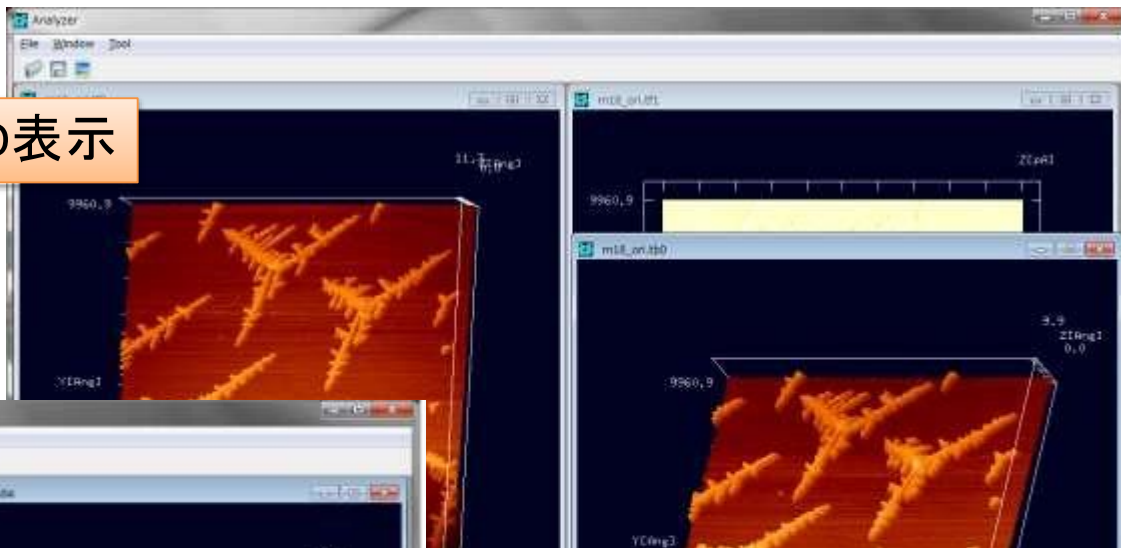
シミュレーション画像と実験画像との比較

同一画面上で二つの画像をデジタル処理可能

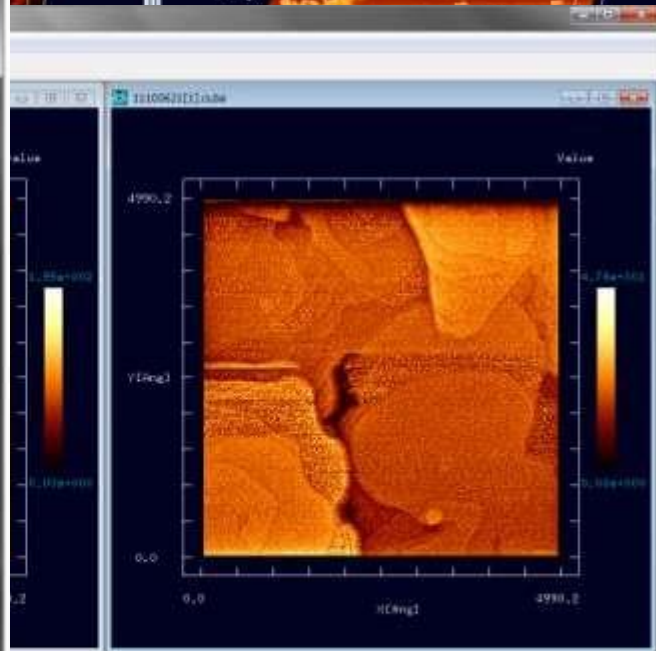


様々なデジタル処理機能

3D表示



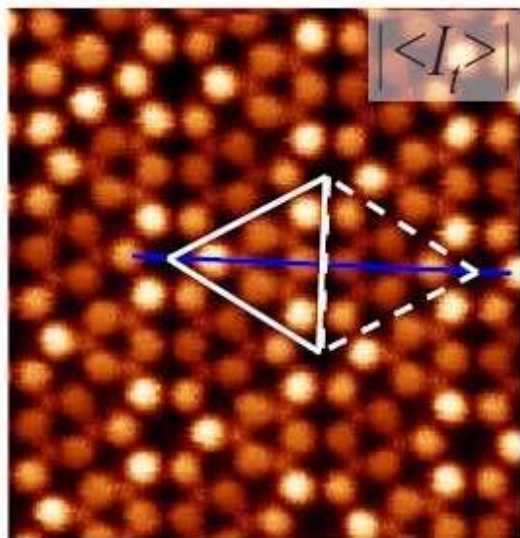
コントラスト調整



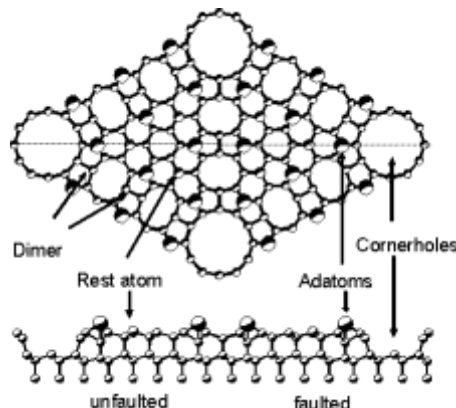
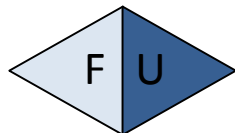
フーリエ画像処理

DFTB(密度汎関数)ソルバ

手軽に使えて信頼できる結果

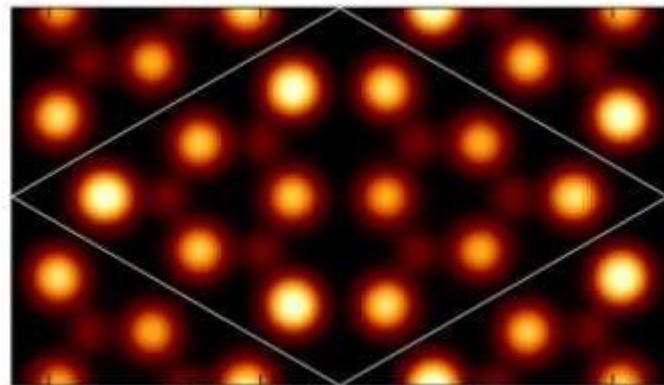


Si(111)-7x7 DAS (dimer-
adatom-stacking fault)構造
のSTM実験画像
(大阪大学森田研究室提供、
2009)



stacking-faultedとstacking-unfaultedの三角形領域部分で
明るさに違い

DFTBソルバは、明る
さの違いを再現可能



DFTBソルバによるSi(111)-7x7
DAS構造のSTMシミュレーション
画像



SPMシミュレータは実験画像の物理
的解釈のヒントを与えてくれる

このような詳細な分析が、69種類の元素につ
いて可能

DFTB原子間作用パラメータ preliminary DB 開発状況

DFTB計算 使用可能元素 (2015/12/25更新)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113	Fl	115	Lv	117	118

*1 ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
*2 アクチノイド	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

27元素 使用可能 (2015/09/26)

12 H, C, N, O, Al, Si, P, Ti, Ru, W, Pt, Au
15 Li, B, F, Na, Mg, S, Cl, Cu, Ga, Ge, As, Br, Ag, I, Bi

32元素 追加開発

17 Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd, Re, Ir (遷移金属)
8 La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm (ランタノイド)
4 Se, In, Sb, Te (半金属)
3 K, Rb, Cs (アルカリ金属)

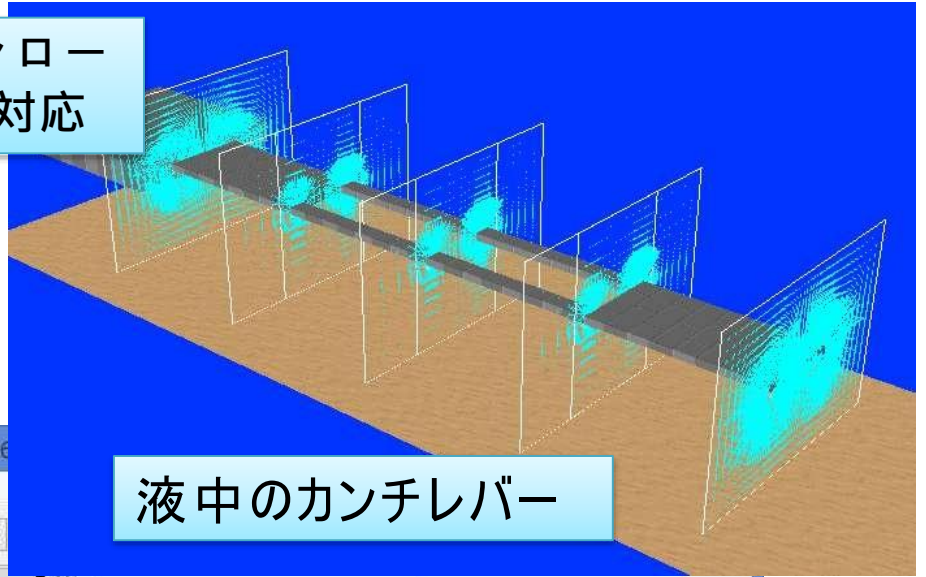
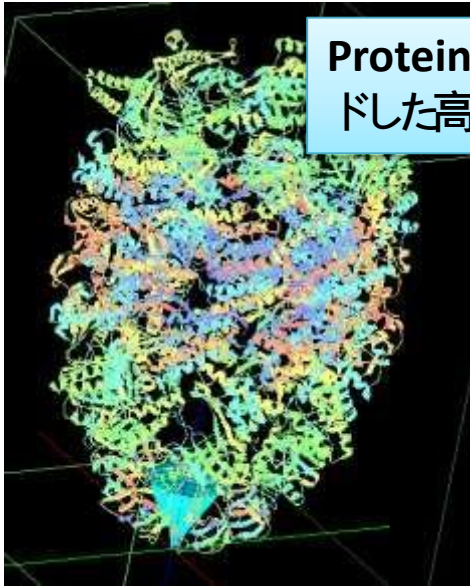
10元素追加

10 Be, Ca, Sr, Ba, Cd, Sn, Hg, Pb, Yb, U
--

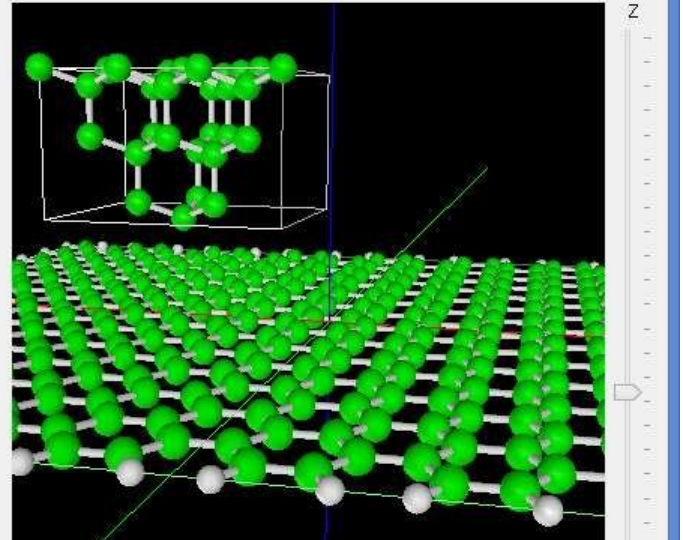
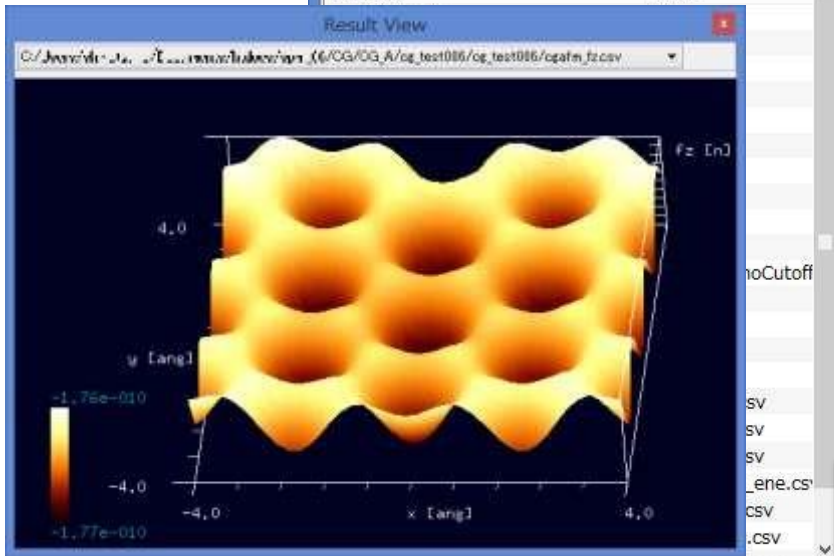
2016年9月
までに
69元素完了

バイオ・ソフトマテリアル・有機化合物系の研究者に適したシミュレータを用意

Protein Data Bankからダウンロードした高分子形状データにも対応



液中のカンチレバー



分子動力学法によるグラフェンシートの
AFMシミュレーション

SPMシミュレータのコンセプト

主な対象となるユーザ:SPM実験研究者全般
一部の理論研究者(分子動力学法、DFTB法)

近似的なシミュレーション結果を実験研究者に短時間で提供することを目的としている

計算時間が長くかかる厳密なシミュレーション結果を算出することを目的としていない

実験研究者が手軽に使えるツールを目指す

高分子の粘弾性接触力学解析機能などを用意し、ソフトマテリアル・バイオ関連分野の研究者にも利用して頂けるソフトを目指している

長期的な目標

世界標準化により、SPMの利用が産業界へ浸透
「ものづくり」の現場における、SPMの検査装置としての利用 ナノ構造デバイス作成における、SPMの製造装置としての利用

SPMシミュレータが利用を見込める産業分野

AFMシミュレーション技術(μm オーダー)

バイオ・ソフトマテリアル

製薬

繊維

食品

化粧品

AFMシミュレーション技術(\AA オーダー)

化学合成

高分子・ゴム

炭素素材

STMシミュレーション技術(\AA オーダー)

無機半導体製造

有機半導体

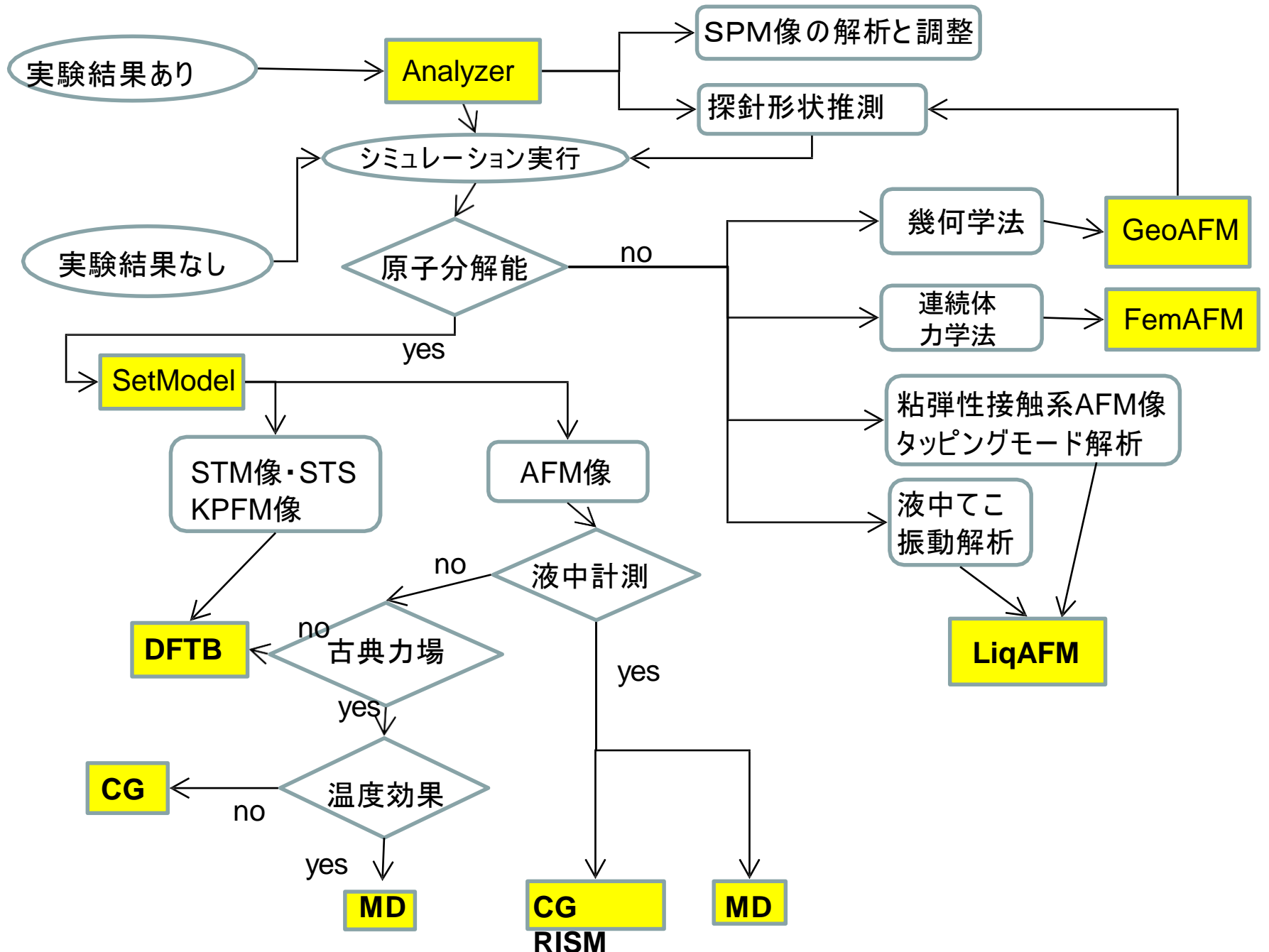
金属材料

各種電子デバイス

2017年4月には、スピン偏極STMシミュレーション機能追加(\AA オーダー)

ハードディスクをはじめとする磁気デバイス

ソルバー選択のフローチャート



SPMシミュレータは8個のソルバから成り立っています

Analyzer

実験画像データデジタル処理ツール

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

結晶構造を作成

GeoAFM

高速相互予測AFMシミュレータ

FemAFM

連続弾性体AFMシミュレータ

有限要素法

LiqAFM

液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

流体力学

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

古典論的な力場を仮定

MD

分子動力学AFM像シミュレータ

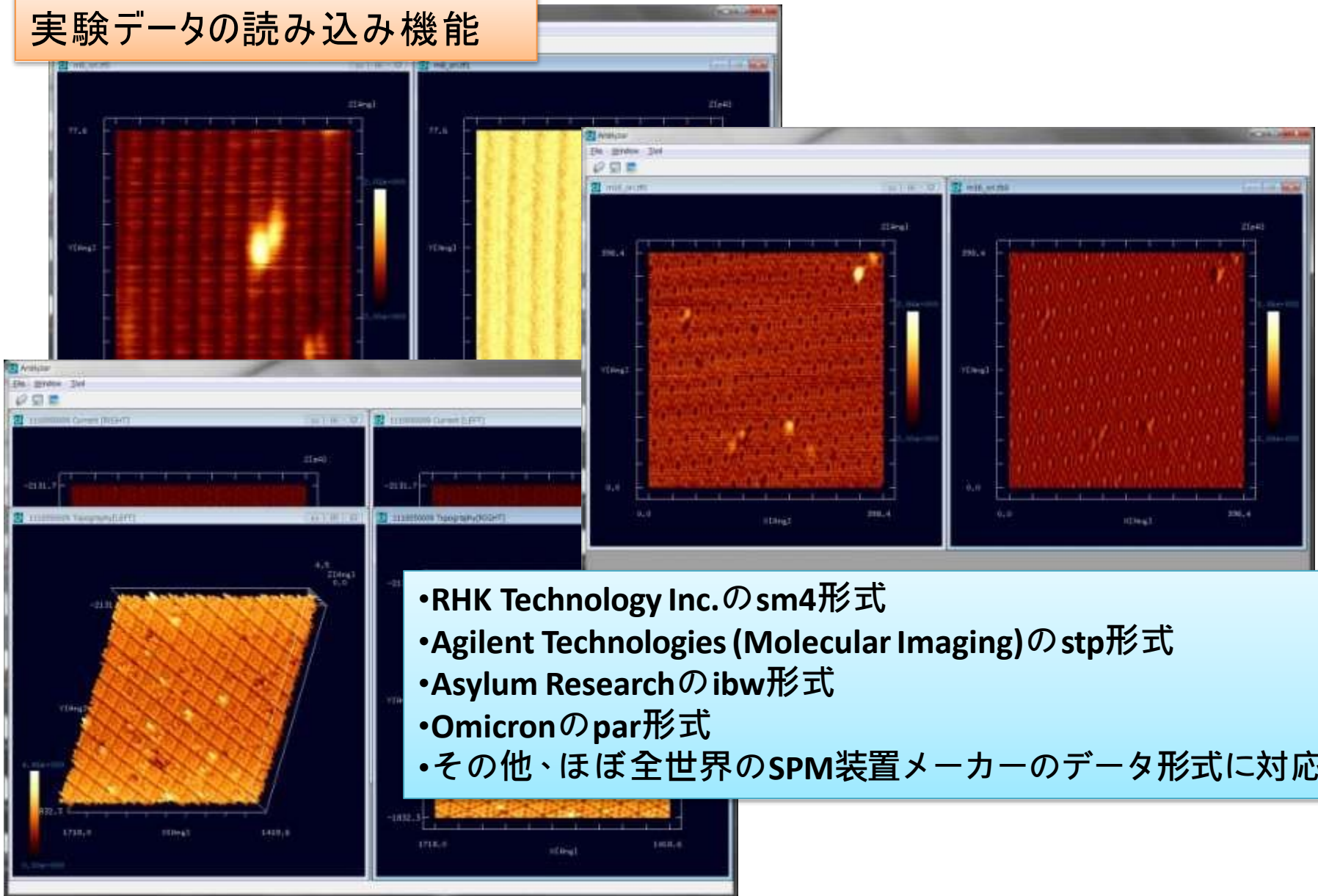
原子の連立Newton運動方程式

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

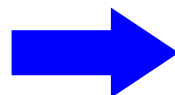
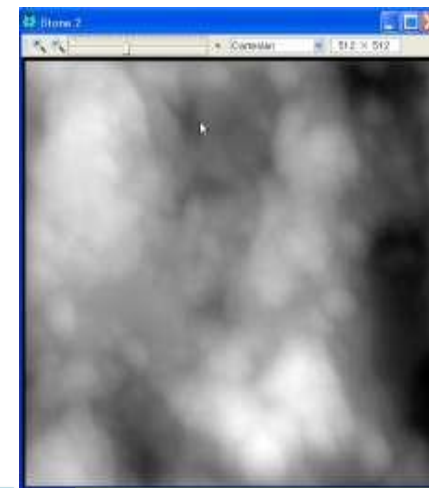
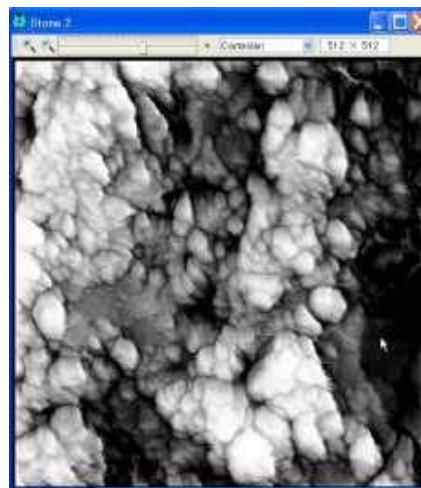
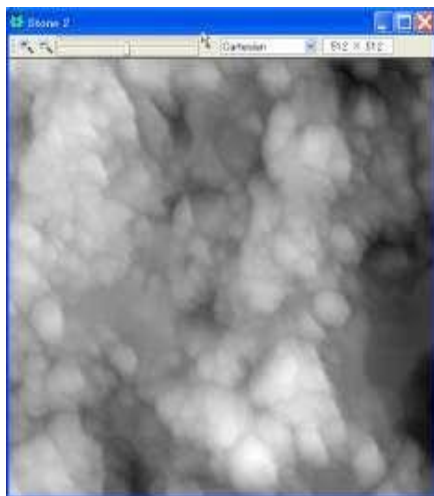
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(1)

実験データの読み込み機能



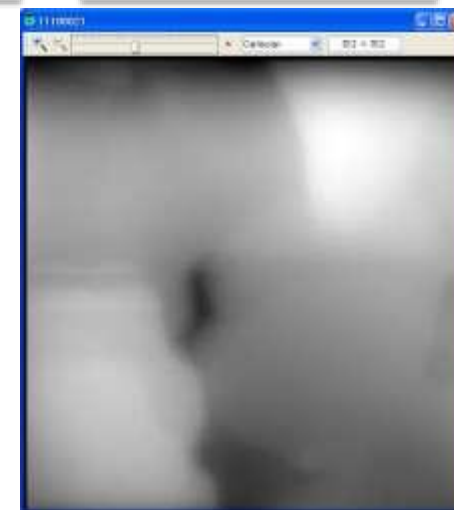
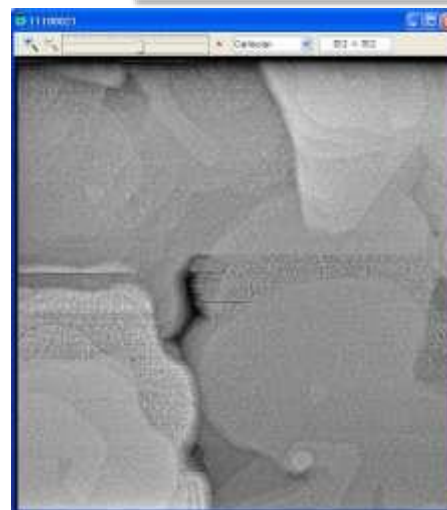
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(2)

画像のフーリエ解析



高周波を強調

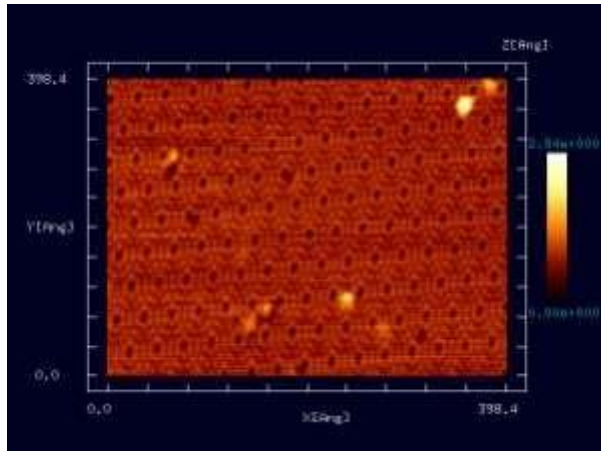
低周波を強調



Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(3)

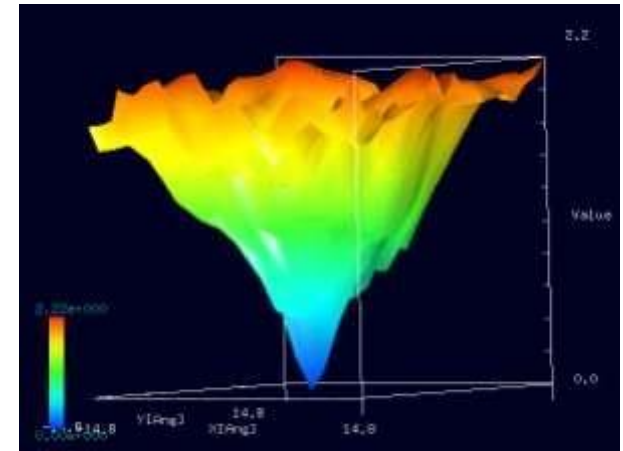
探針形状推定

SPM実験画像を元にして、探針形状推定を行い、オリジナルSPM像から探針によって生じたアーティファクトを除去する

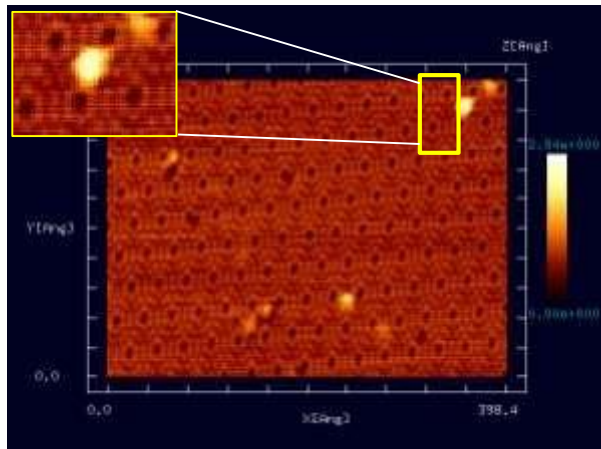


探針形状推定

実験データは、東京大学、生産技術研究所、福谷克之教授より提供

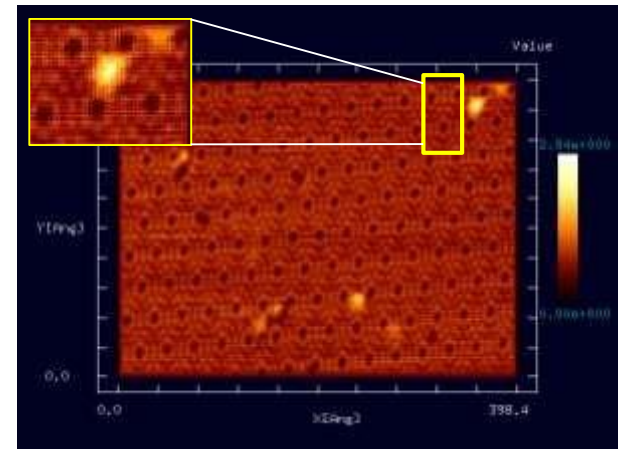


探針影響除去



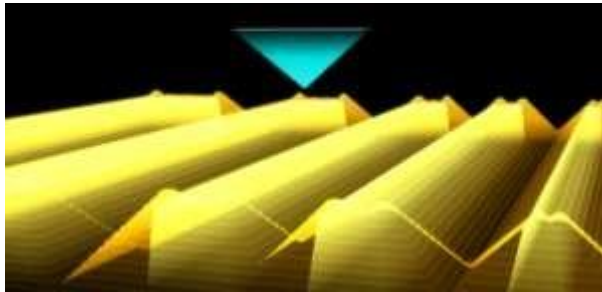
探針データ

探針データを指定して探針影響除去

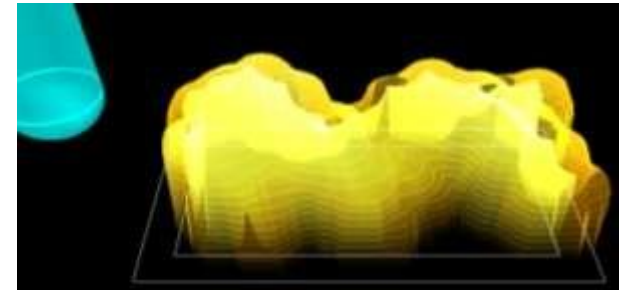
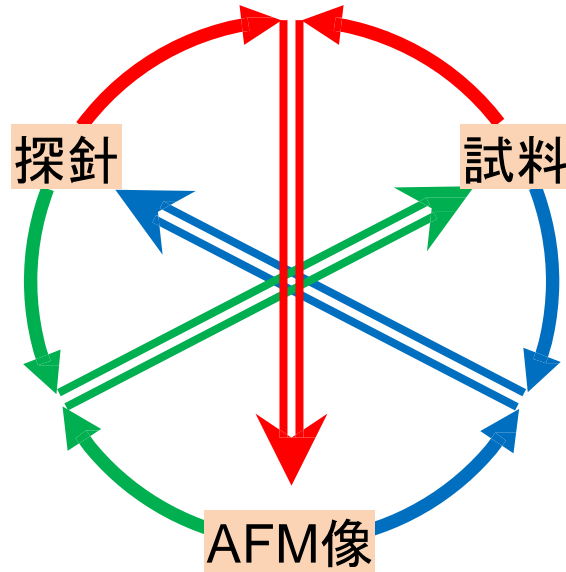


GeoAFM: 高速相互予測AFMシミュレータ

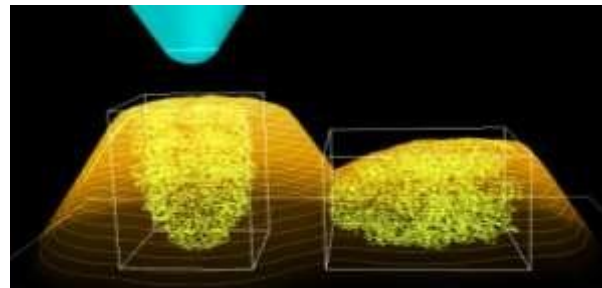
「高速相互予測AFMシミュレータ」は、探針の立体的な形状データ、試料表面の凹凸を表現した形状データ、測定AFM像データの、三種類のデータのうち、二種類のデータから、残り一種類のデータを高速に予測します
探針-試料間の相互作用は考慮せず、純粋に幾何学的な計算のみ行います



試料とAFM像から探針形状を予測



AFM像と探針から試料形状を予測

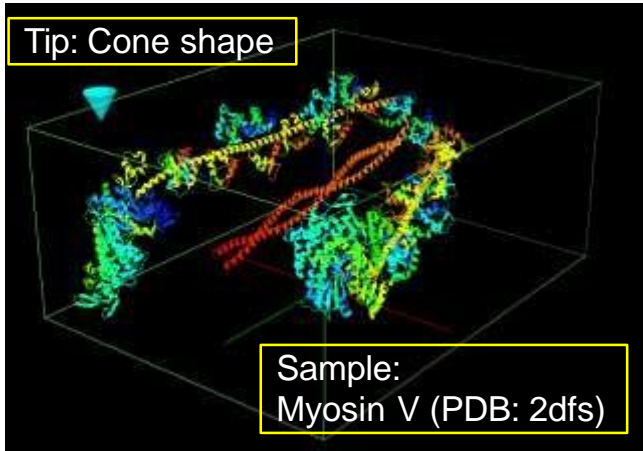


探針と試料からAFM像を予測

GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(1)

生体高分子ミオシンVのAFM像シミュレーション

Simulation

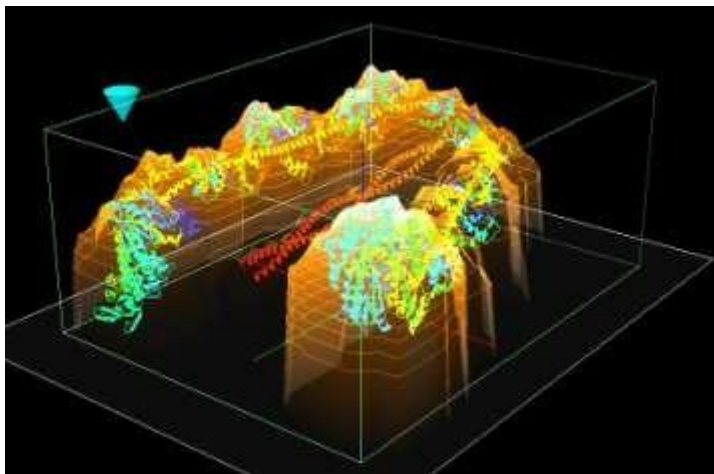


Experiment

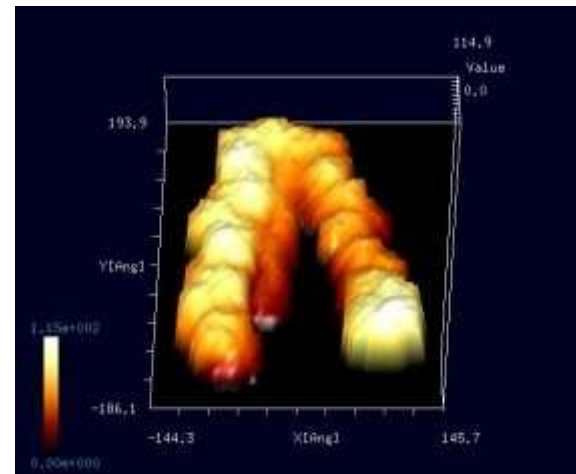


金沢大学理工研究域数物科学系の安藤敏夫教授と古寺哲幸助教らの研究グループは、世界最高性能の高速原子間力顕微鏡を開発し、アクチンフィラメントに沿って動くミオシンV分子の振舞いを直接高解像撮影することに世界で初めて成功した

GeoAFM 1秒以下の計算時間



Analyzer

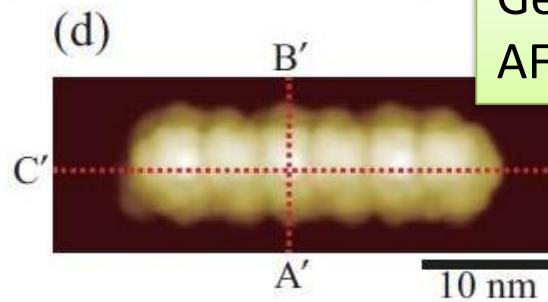
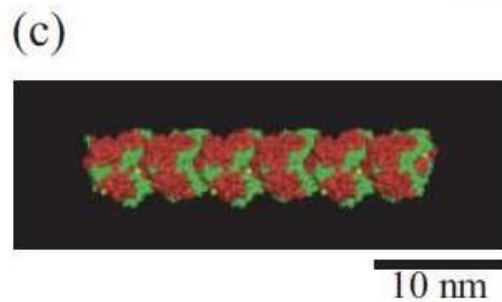
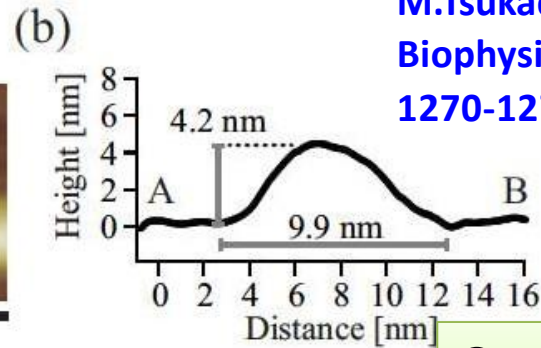
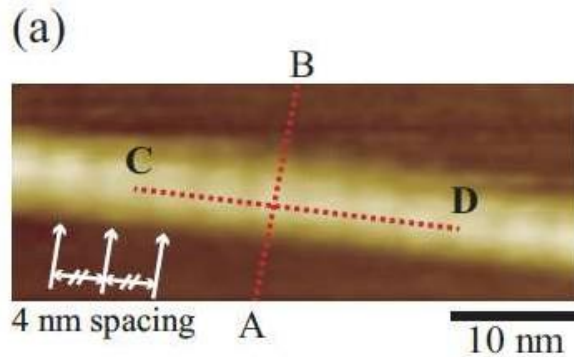


GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(2)

液中のtubulinのFM-AFM観察とAFMシミュレーション

H.Asakawa, K.Ikegami,
M.Setou, N.Watanabe,
M.Tsukada, T.Fukuma.
Biophysical Journal 101(5),
1270-1276 (2011)

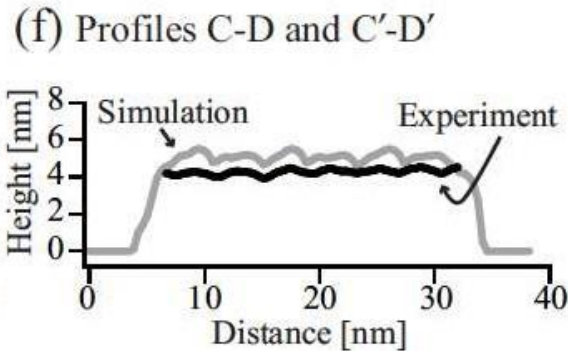
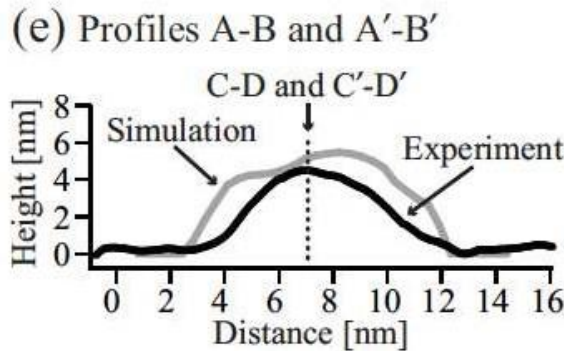
AFM 実験
観察



GeoAFMによる
AFM シミュレーション



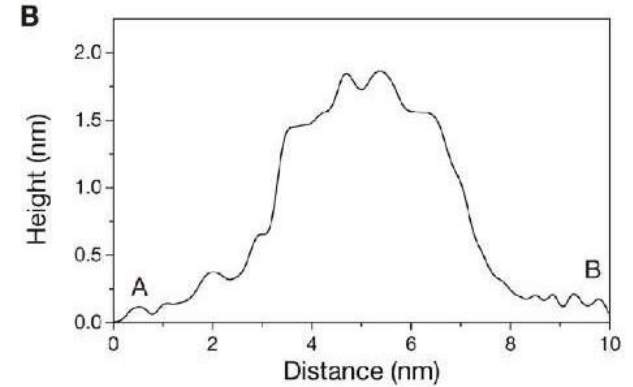
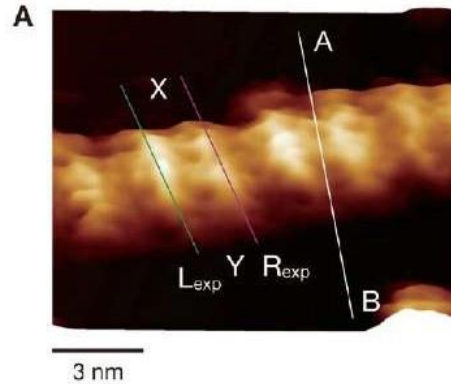
実験・理論の
比較



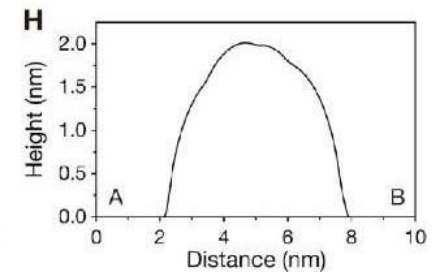
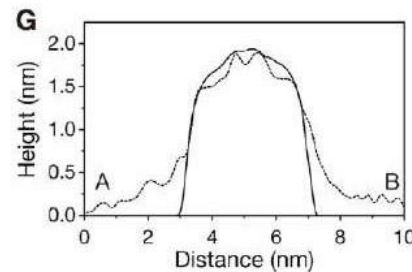
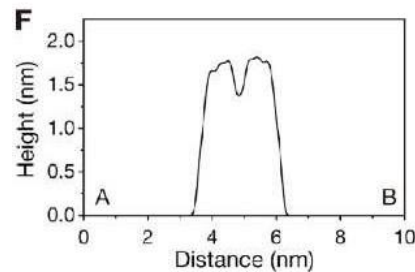
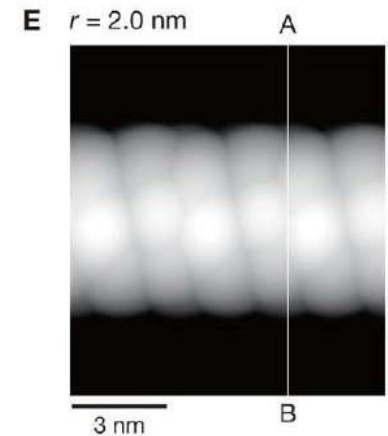
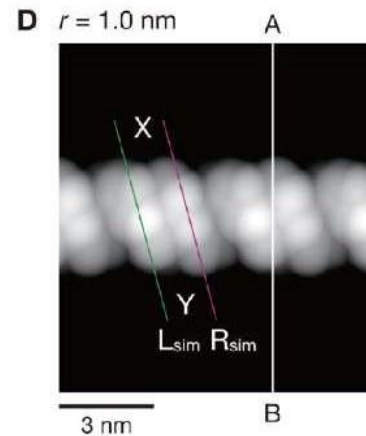
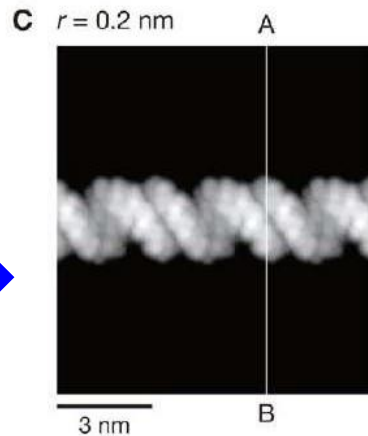
GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(3)

水溶液中のDNAの直接観察とシミュレーション

FM-AFM実験

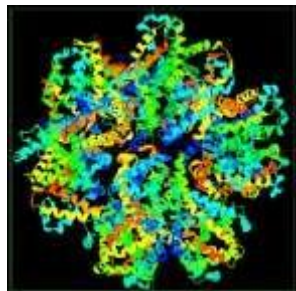


GeoAFMによる
理論シミュレーション



S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu,
K. Kobayashi, M. Tsukada, K.
Matsushige and H. Yamada,
ACS Nano 7(2), 1817-1822
(2013), DOI:
[10.1021/nn400071n](https://doi.org/10.1021/nn400071n)

GeoAFM(4): 球状タンパク質の粒径解析



試料:ヘモグロビン
(PDB: 1yhu)
横幅127.9[Å]

シミュレーションに用いた探針



Cone
Radius 32.0[Å]
Angle 45.0[deg]

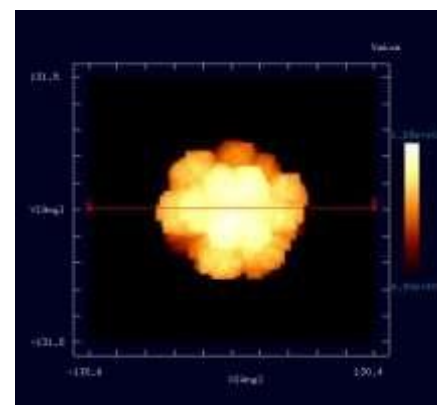
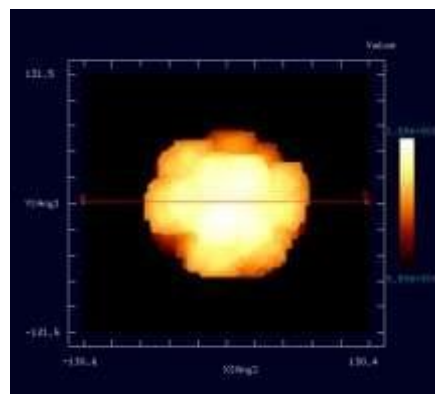
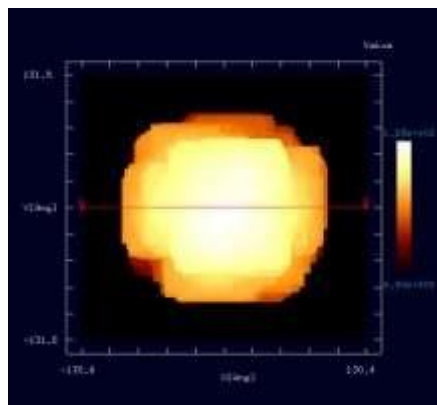


Cone
Radius 8.0[Å]
Angle 15.0[deg]

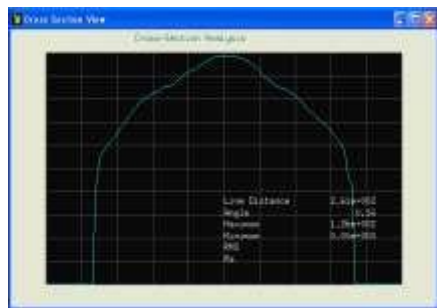


Pyramid
Angle 16.0[deg]

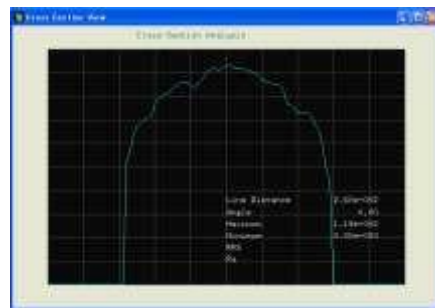
GeoAFM



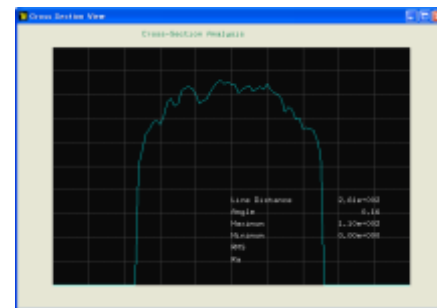
断面図



189[Å]



151[Å]

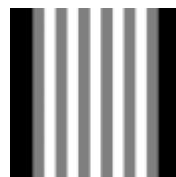
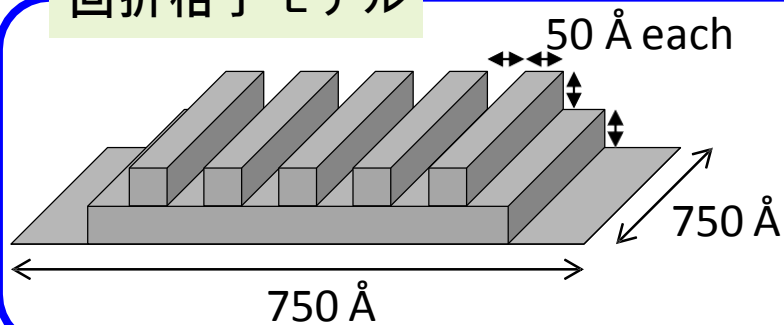


136[Å]

探針形状によって、得られるAFM像が大きく変わる。細い探針ほど実際の大きさに近づ

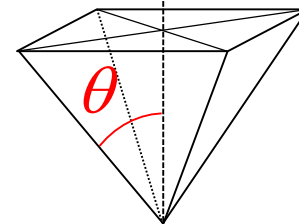
GeoAFM(5): 回折格子のAFM像シミュレーション

回折格子モデル



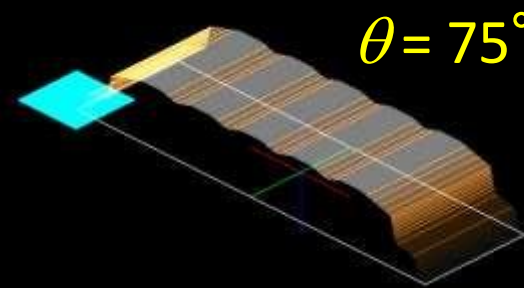
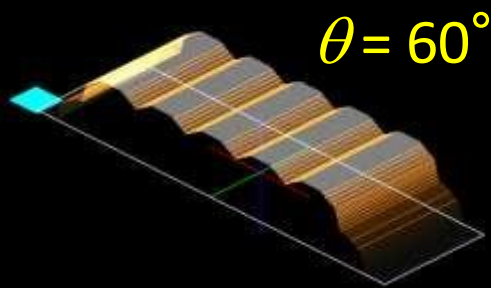
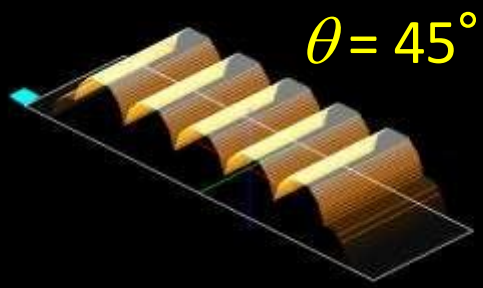
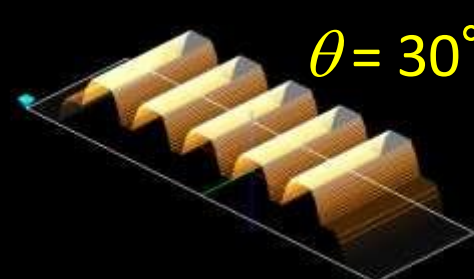
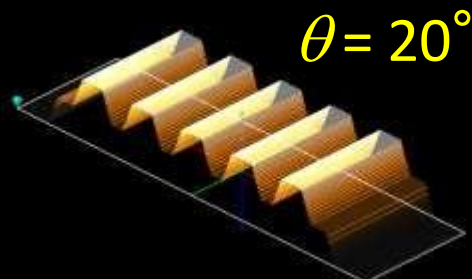
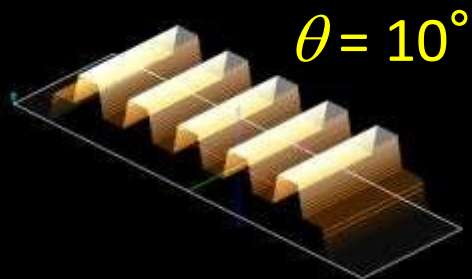
画像ファイルから形状データを作成

探針



ピラミッド探針

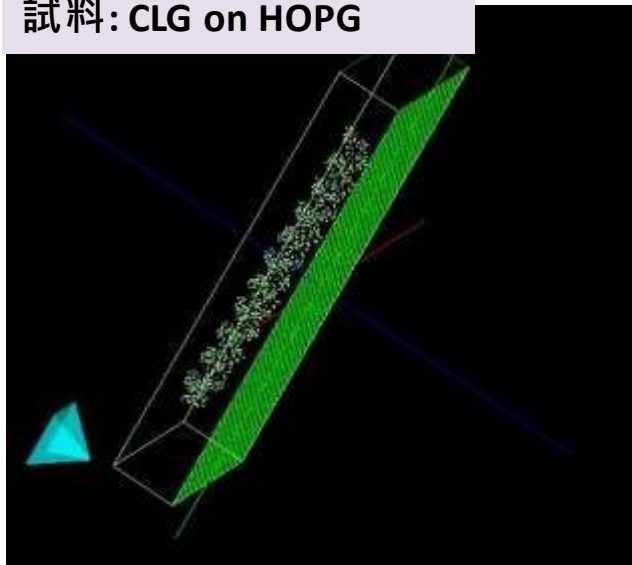
探針の先端を鋭いものからだんだん鈍くしてシミュレートした結果



FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(1)

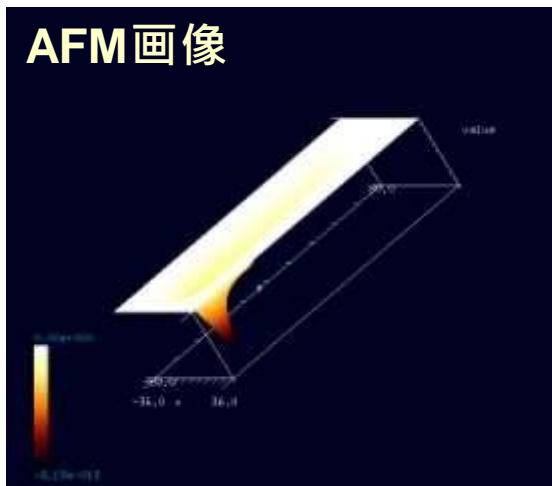
ラクトン系高分子ポリマーの
AFMシミュレーション

探針: ピラミッド型のSiO₂
試料: CLG on HOPG



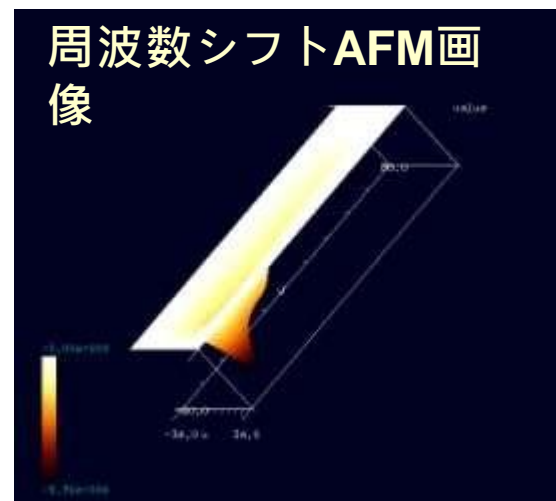
HOPG: 高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
CLG: ラクトン系高分子量ポリマー (CLG : εカプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)

Constant height
(static) mode



探針が試料に接近している部分では、逆6乗法則に従ってファンデルワールス力が急激に増大

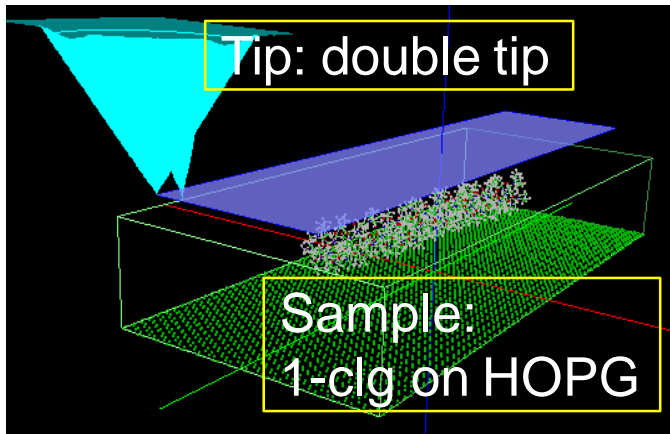
Frequency
Shift mode



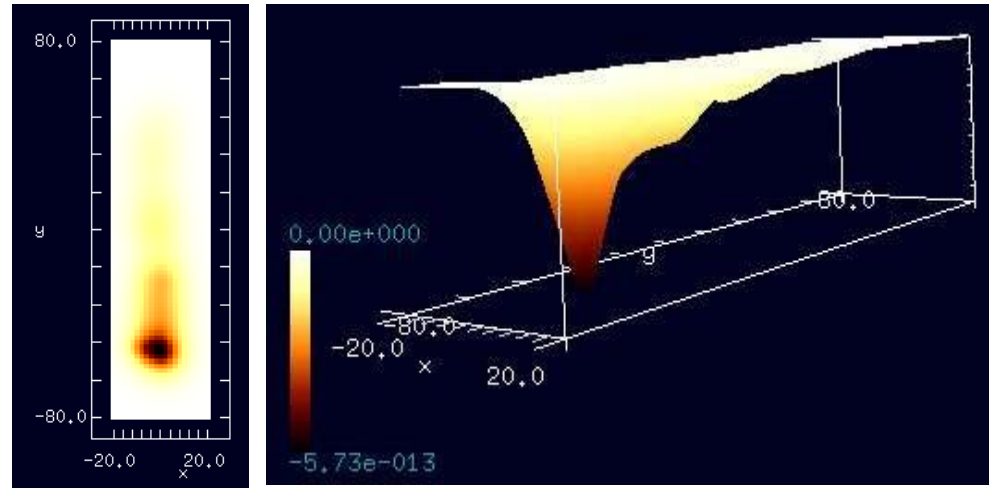
カンチレバーを周波数500[MHz]で励振させていて、周波数のずれは最大で5.96[MHz]

FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(2)

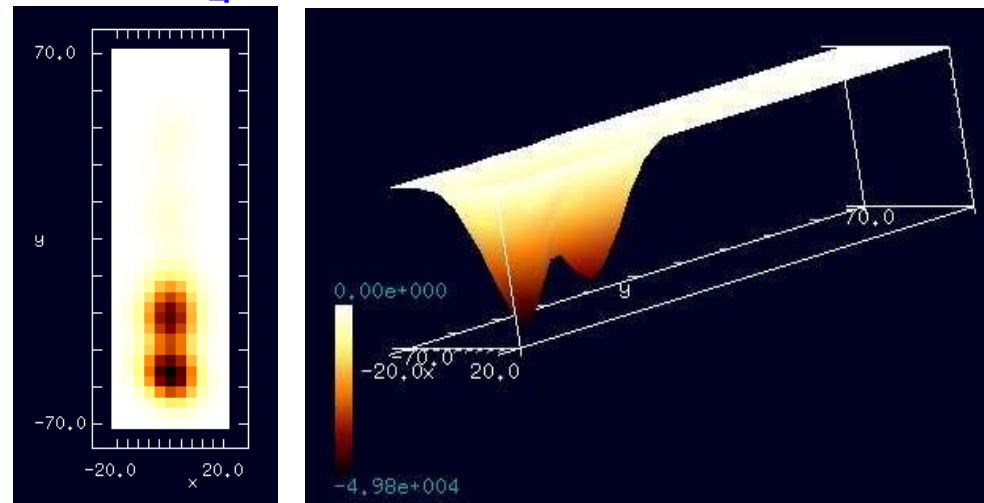
欠損のあるdouble-tipを使った、HOPG基板上の1-clgのAFM像、周波数シフトAFM像シミュレーション



チップ先端の形状を自由に作成
AFM画像に対する影響を予測可能



高さ一定モードでのシミュレーション

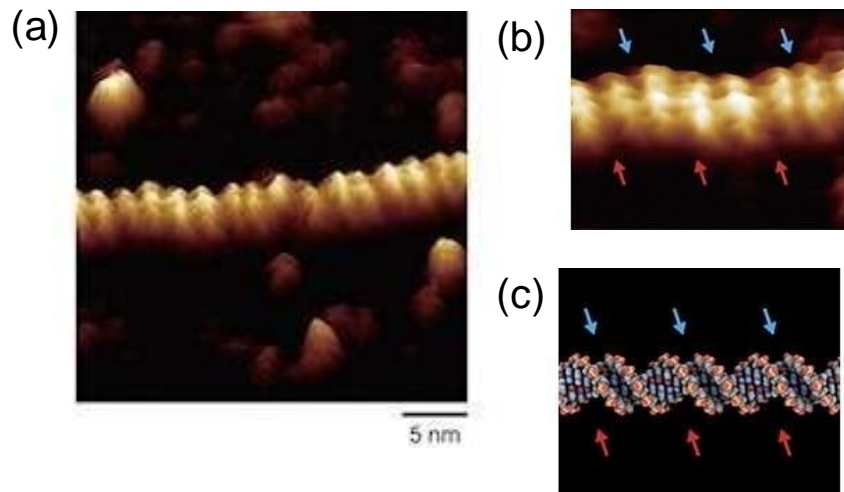


周波数シフト像シミュレーション

FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(3)

DNAのAFM像、周波数シフトAFM像シミュレーション

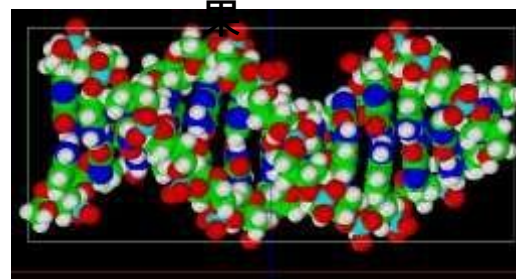
実測画像



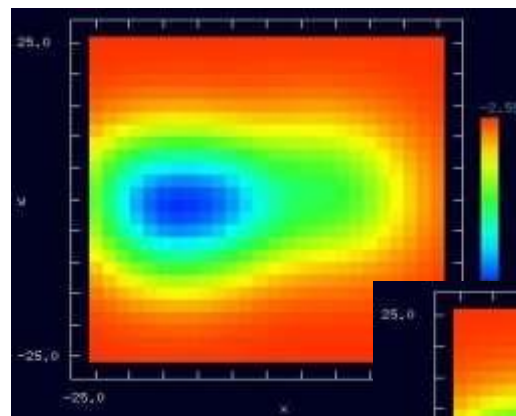
FM-AFMで捉えられた二重らせんDNA分子(pUC18 プラスミドDNA)の(a)水溶液中における分子像(b)部分拡大像(c)構造モデル

Ido Shinichiro, Kimura Kenjiro, Oyabu Noriaki, Kobayashi Kei, Tsukada Masaru, Matsushige Kazumi, Yamada Hirofumi, Beyond the Helix Pitch: Direct Visualization of Native DNA in Aqueous Solution, ACS Nano(2013)

シミュレーション結果

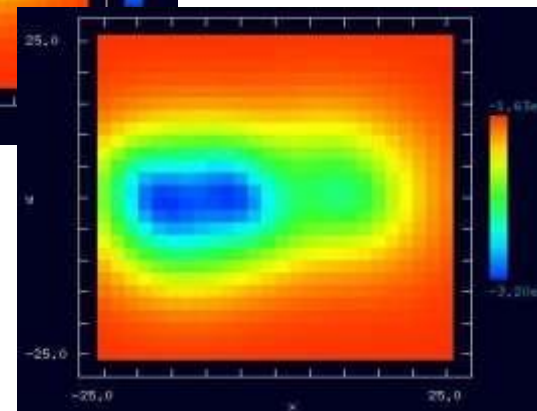


シミュレーションに用いたモデル



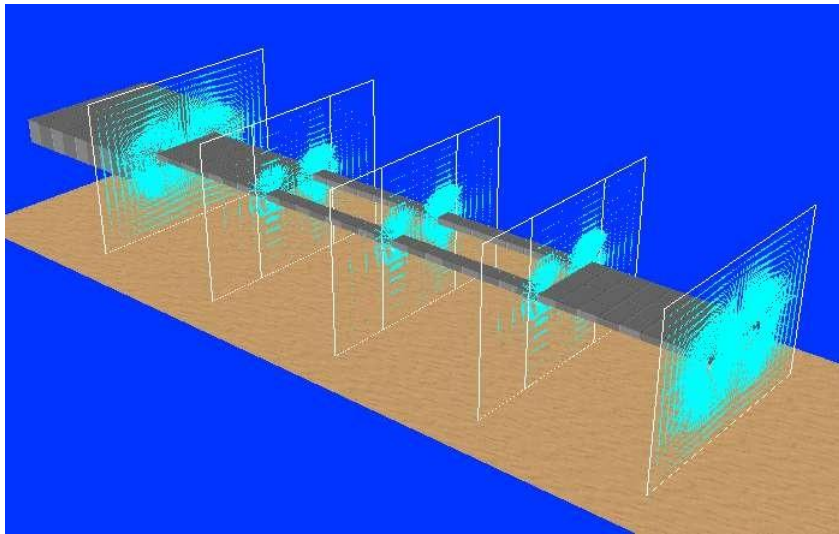
高さ一定モードAFM像シミュレーション結果

周波数シフトAFM像シミュレーション結果

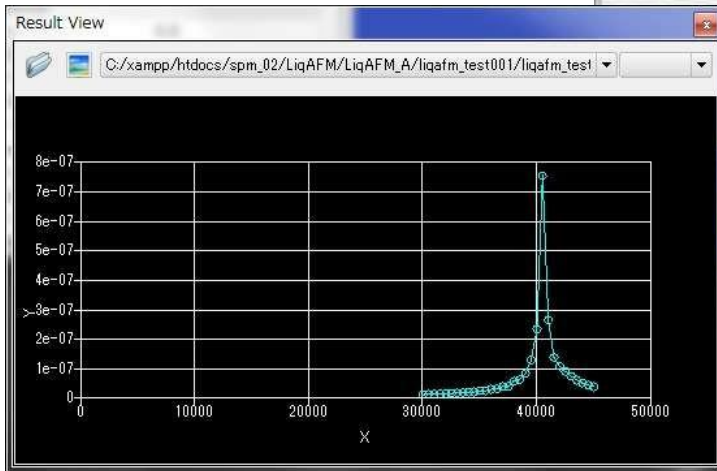
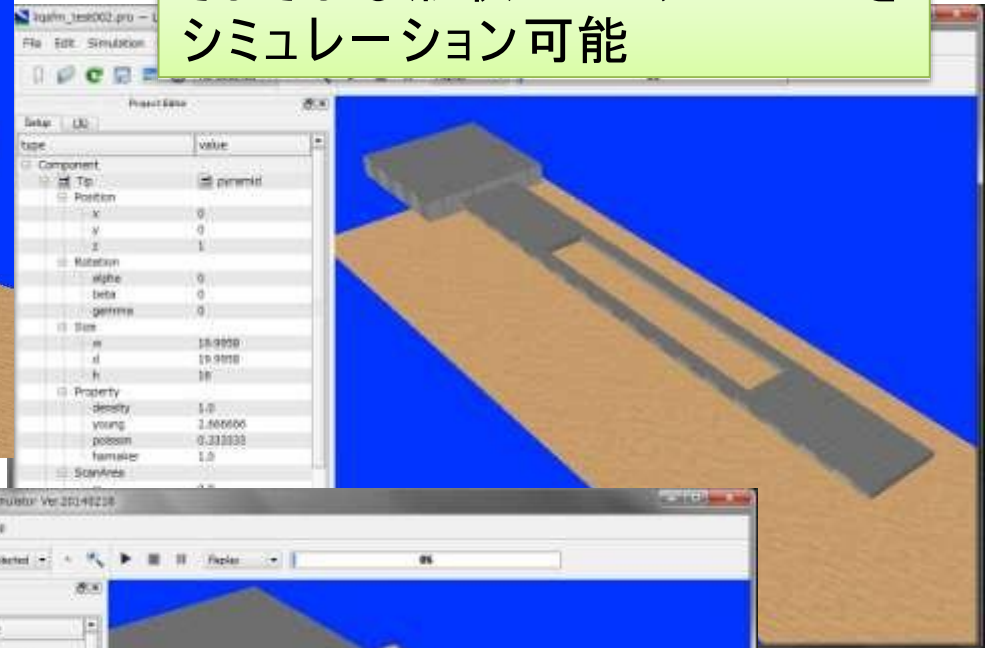


周波数シフトAFM像は、二重螺旋の狭い間隔と広い間隔をシミュレーできている

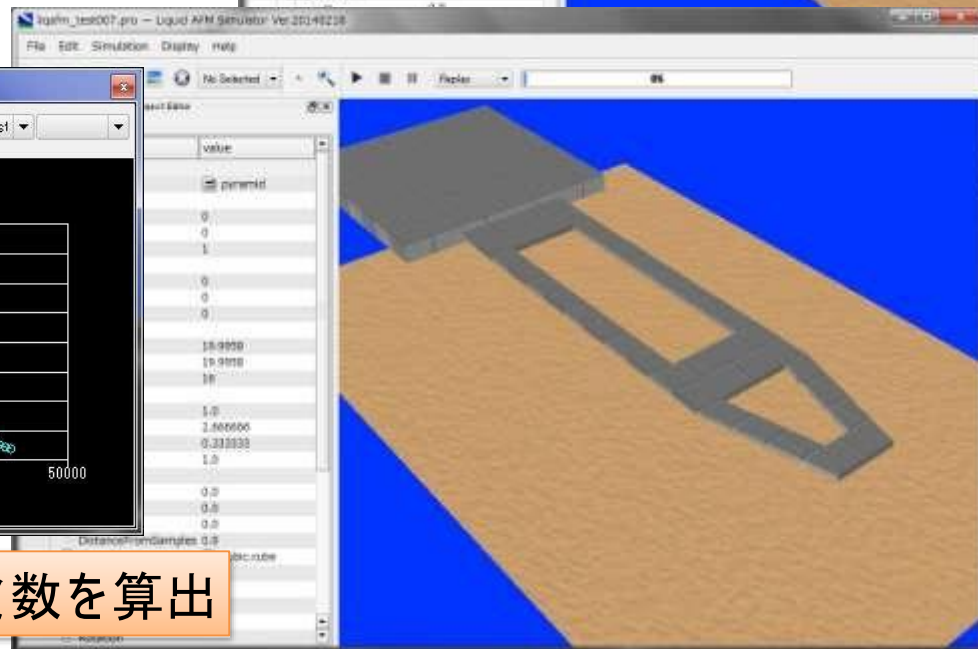
LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(1)



さまざまな形状のカンチレバーをシミュレーション可能

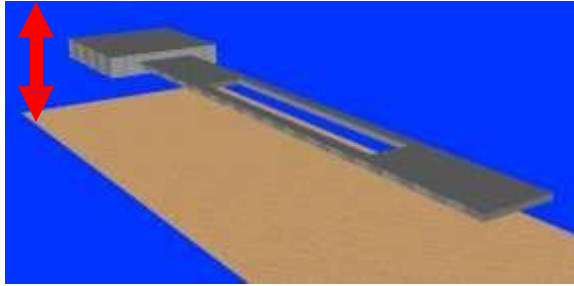


カンチレバーの共鳴周波数を算出



LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(2)

溶媒を変えたときのカンチレバー振動比較

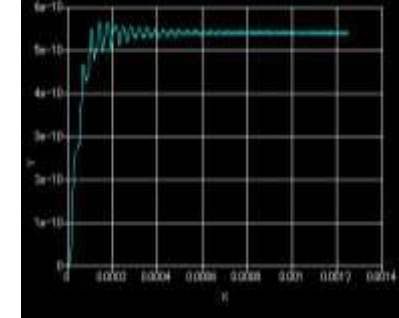
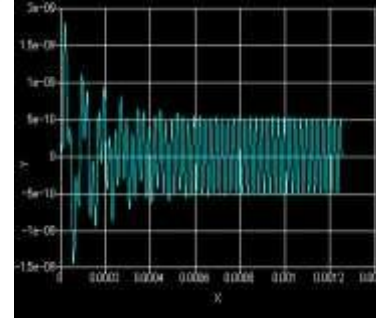


振動開始時はカンチレバー先端の動きは不規則振動を繰り返すにつれて、次第に一定の振動に収束

動粘性係数は、水<エタノール<n-ヘキサデカンの順に大きくなる
動粘性係数が小さいほどカンチレバーの振動の収束が早くなる

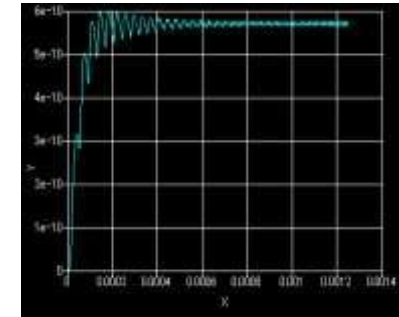
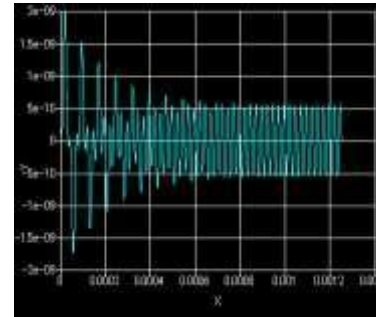
水

動粘性係数:
 $0.891 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 997.0 kg/m^3



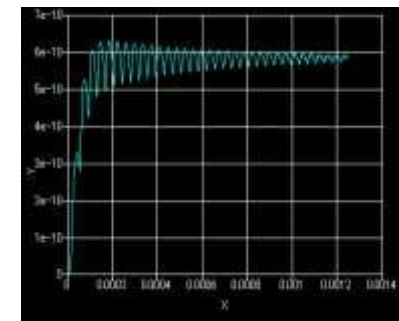
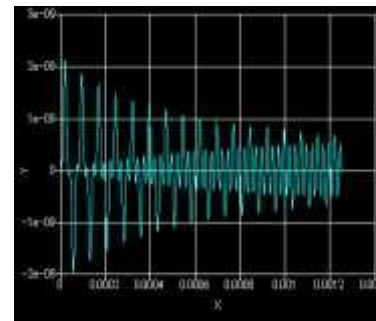
エタノール

動粘性係数:
 $1.396 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 785.0 kg/m^3



n-ヘキサデカン

動粘性係数:
 $4.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 769.99 kg/m^3

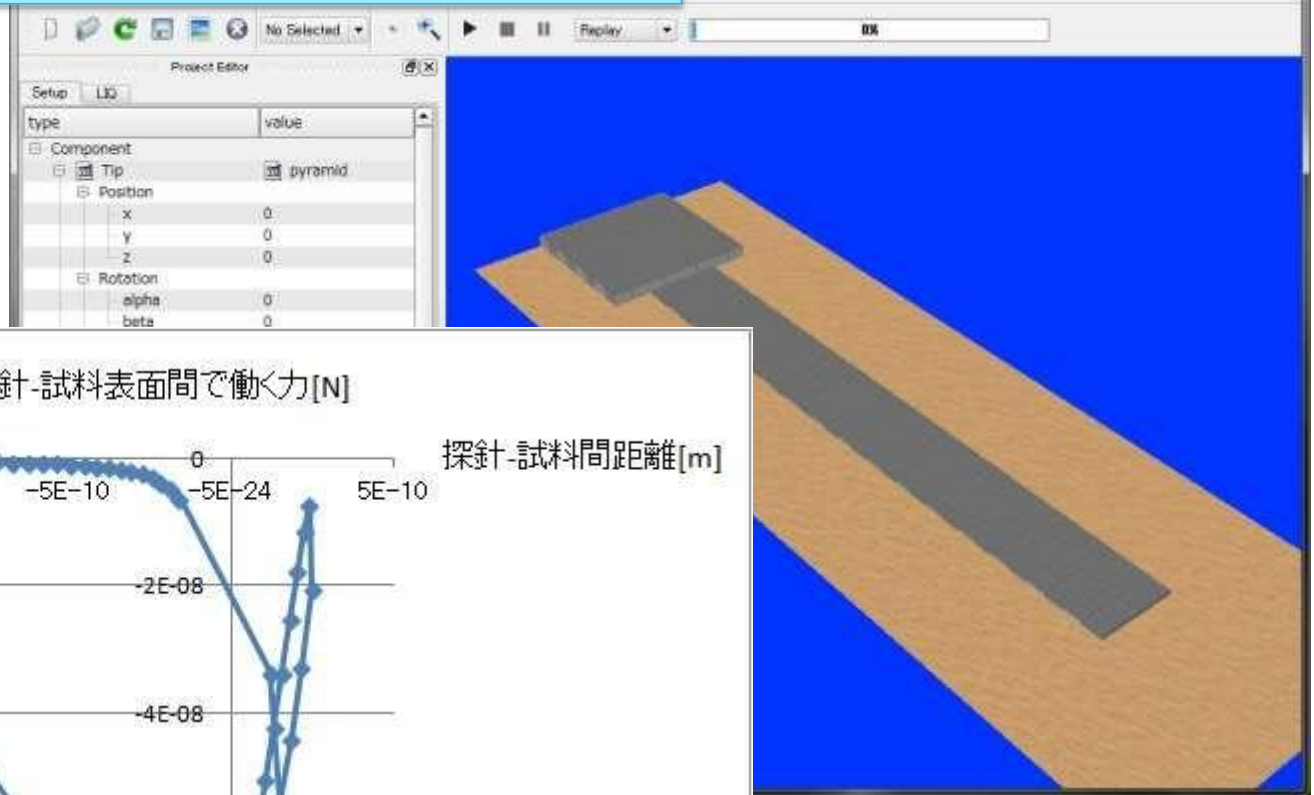


探針高さ vs. 時間

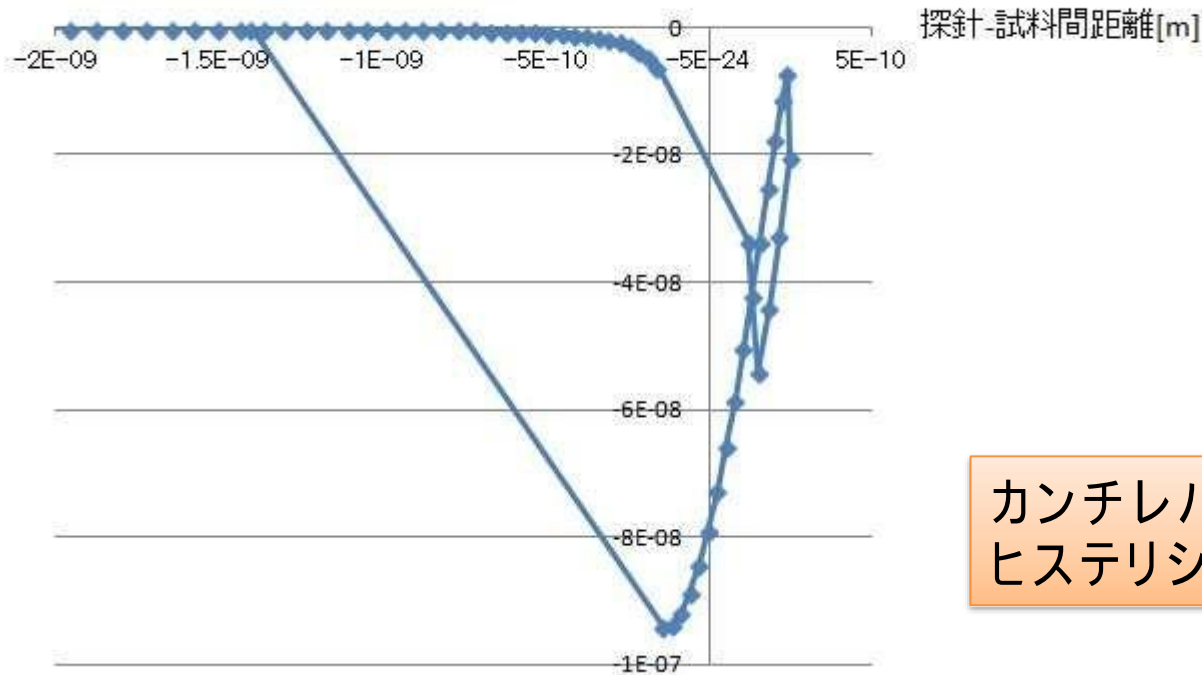
振幅 vs. 時間

LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(3)

液体中での粘弾性解析を考慮したシミュレーション



探針-試料表面間で働く力[N]

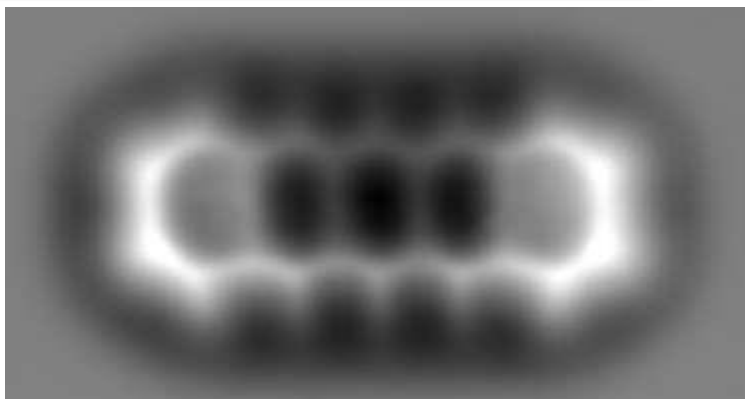


カンチレバーのフォースカーブのヒステリシスを再現

CG(構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(1)

ペンタセンのAFM(周波数シフト像)観察とシミュレーション

周波数シフト像の実験結果



L. Gross *et al.*, Science 325, 1110-1114 (2009)

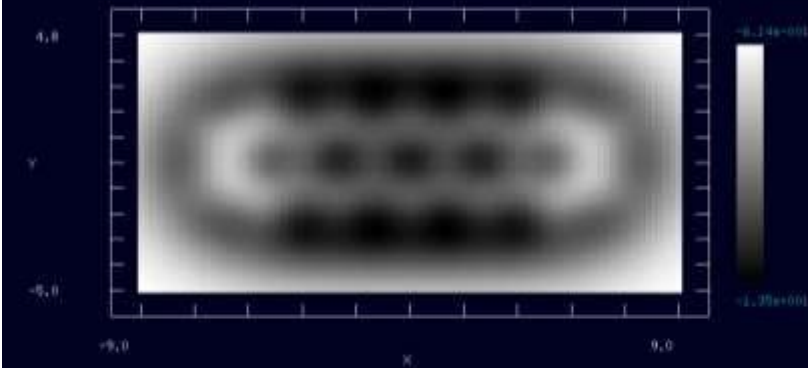
良い一致



周波数シフト像のシミュレーション

真空中 : $\Delta f < 0$

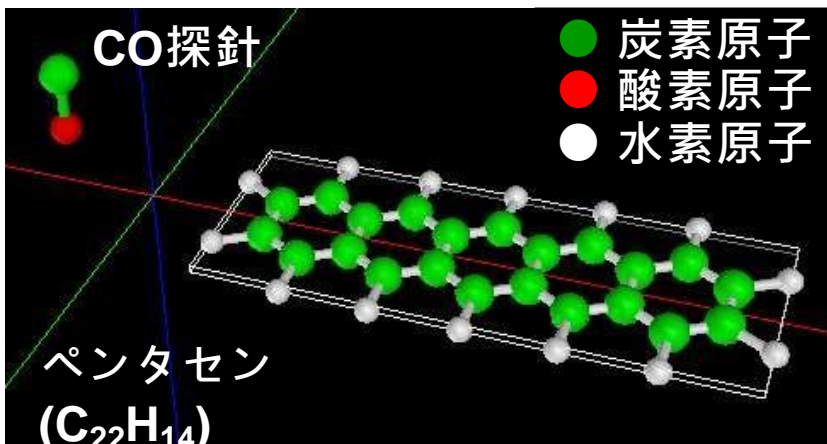
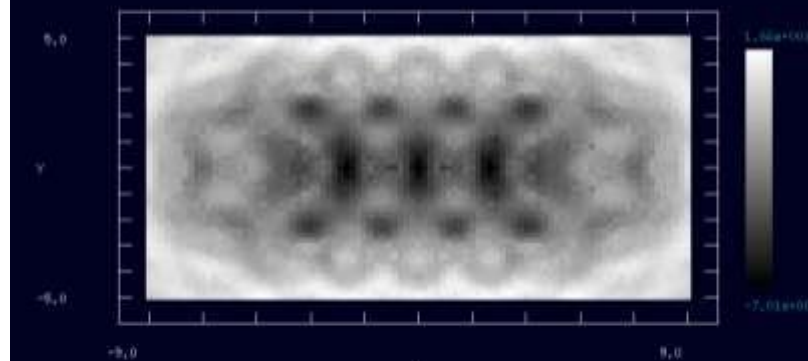
CG



水中のシミュレートも可能

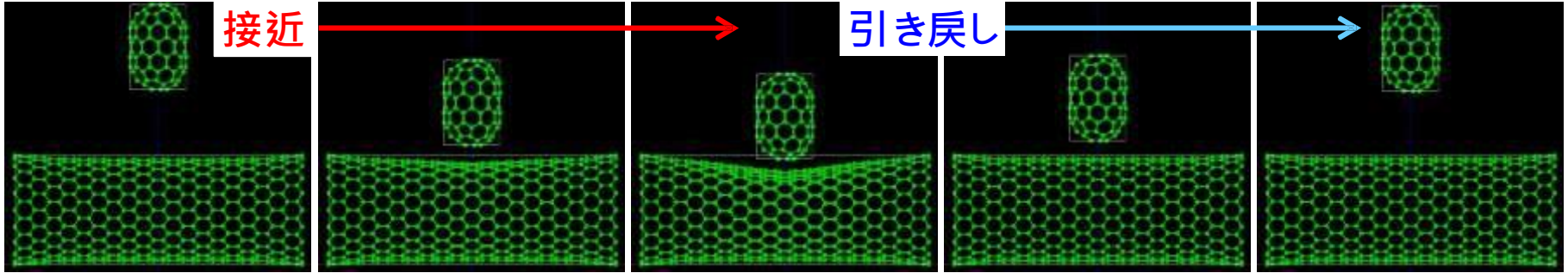
水中 : $\Delta f \geq 0$

CG-RISM



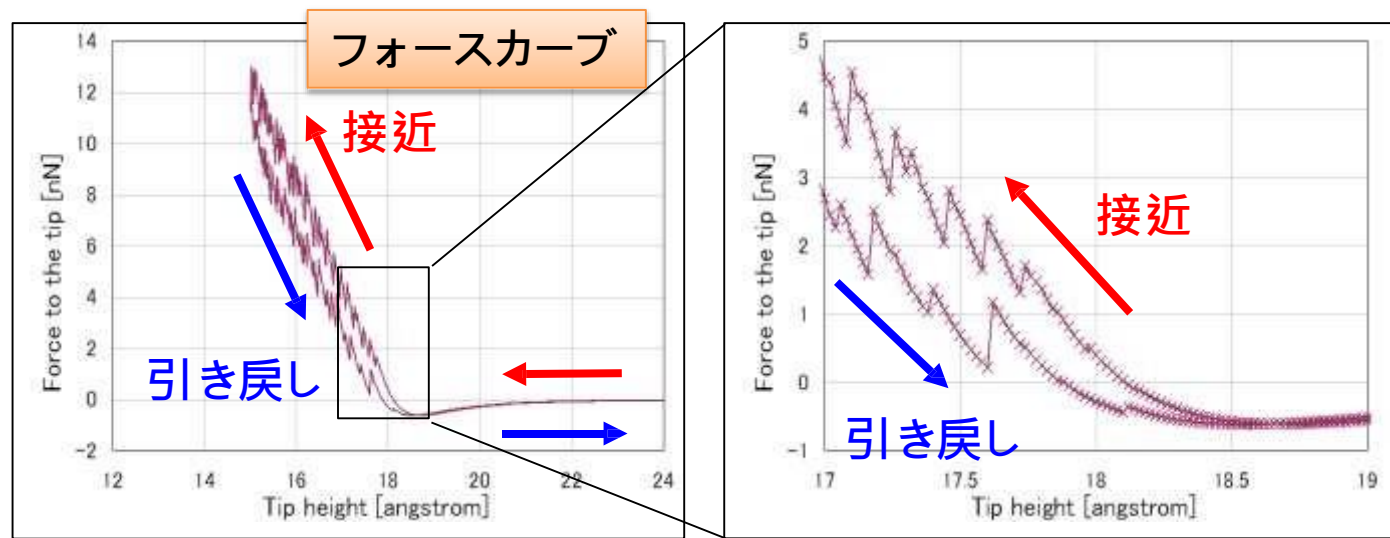
CG (構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(2)

単層カーボンナノチューブ(CNT)に対するフォースカーブのヒステリシス



探針: 単層
CNT 直径:
7.99[Å]
長さ: 12.08[Å]
全ての原子は固定

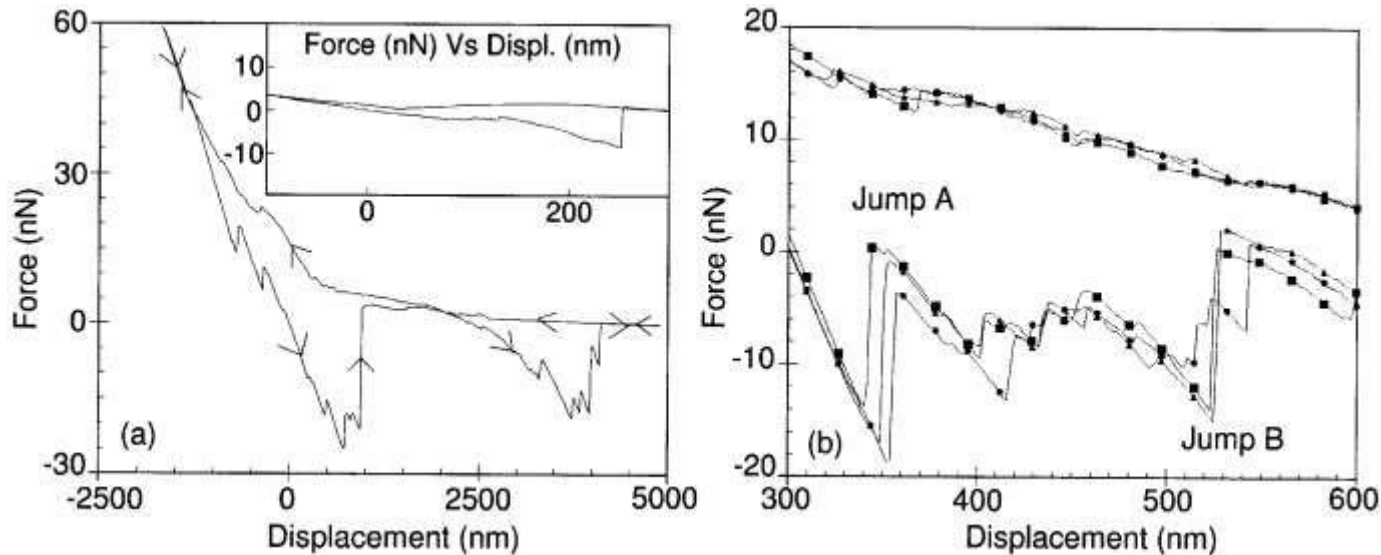
試料: 単層
CNT 直径:
15.57[Å]
長さ: 40.95[Å]
両端は固定、他の



探針が試料に押し込まれるときと、試料から離れるときでは、フォースカーブが異なる
→ ヒステリシスが発現
斥力のカーブにはジグザグ構造が見られる
斥力が弱い所では試料のカーボンナノチューブ構造の緩和が起こっていると想定される

Experiment

S. Decossas et al., Europhys. Lett. 53(6), pp. 742-748 (2001)



測定環境: 大気中、室温、湿度40%

装置: Digital Dimension 3100 AFM

カンチレバーばね定数: (a)0.06, (b)0.58[N/m]

探針: Si_3N_4 探針、先端の半径20-50nm

試料: 絡まったMWCNTのカーペット、典型的な直径はおよそ25nm、長さは数百nmから数
 μm

MWCNT(多層カーボンナノチューブ)カーペットに対して、 Si_3N_4 探針によるフォースカーブの測定を行い、粘性や弾性を調査したもの

探針が試料を押し込んでから離れようとするとき、CNTが探針にくっついてくる

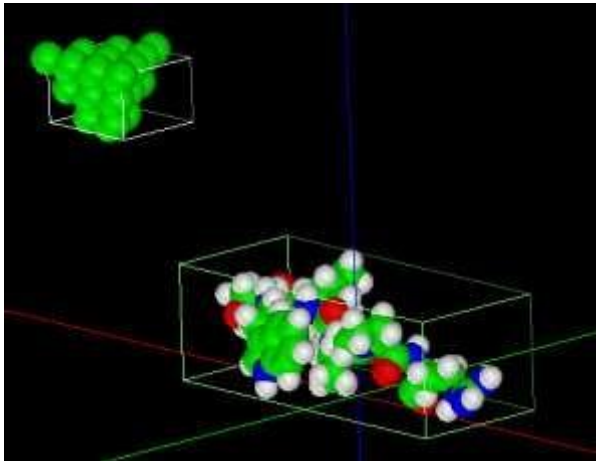
1000 nmにおいて、探針が試料から離れるときに力の急激なジャンプが現れる

探針になおくっついているCNTがあり、2000 nm以上のフォースカーブの形状の原因になる

MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(1)

抗血管新生ペプチドのAFM像シミュレーション

シミュレーション・モデル



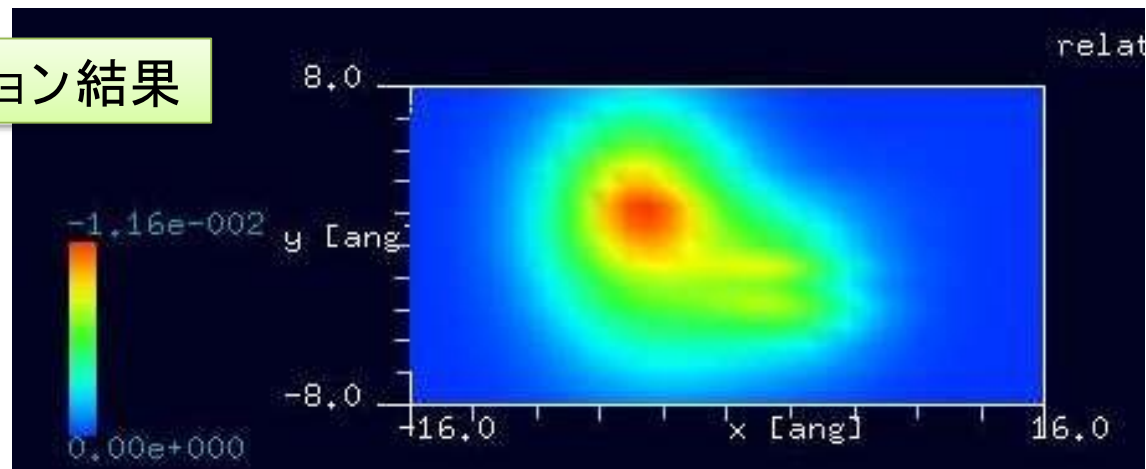
探針：ダイヤモンド探針

試料：ペプチドATWLPPR(PDB: 2jp5)

分子の変形を考慮に入れた、周波数シフト
AFM像シミュレーション

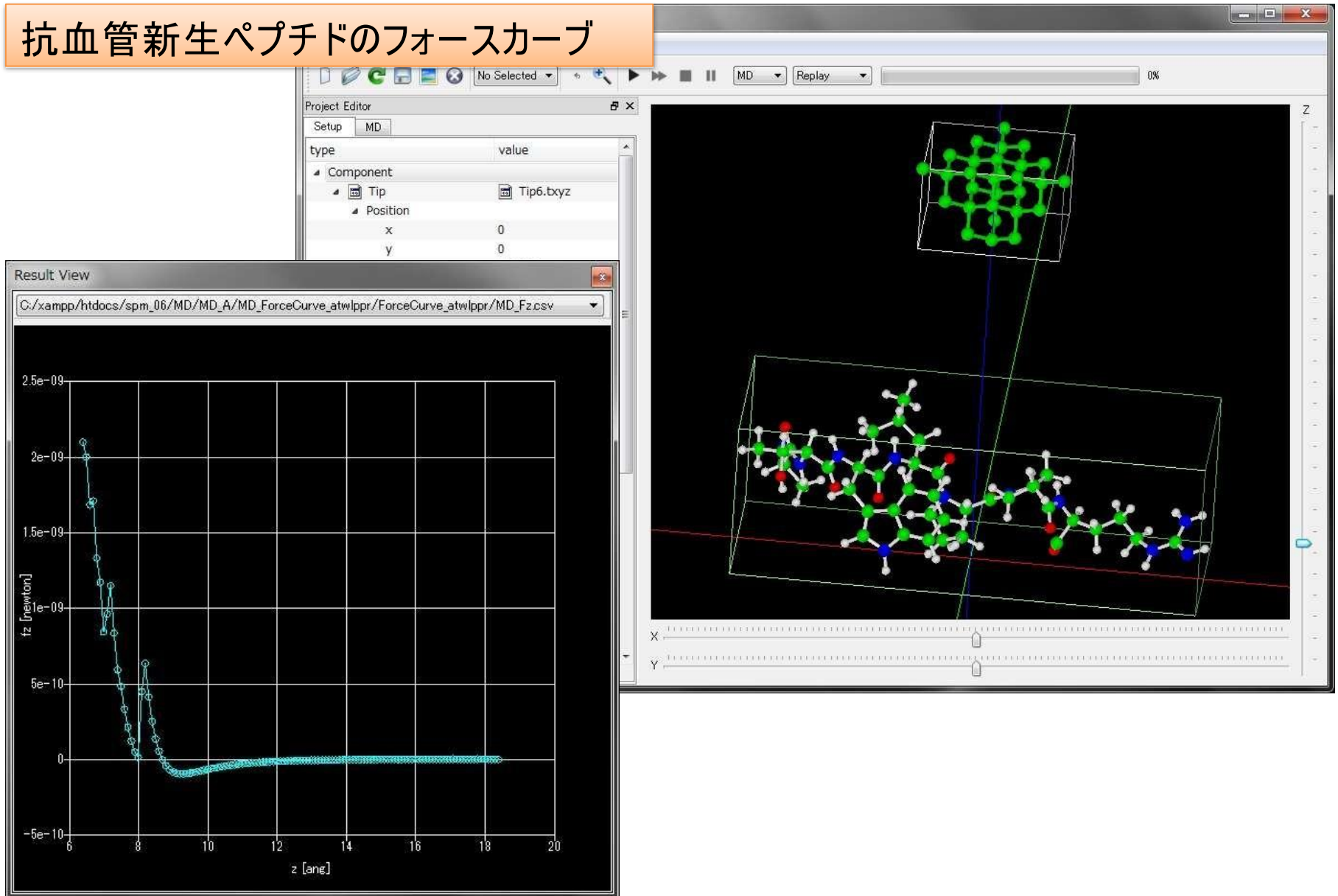
N端側のA,T残基を固定
他は変形可

シミュレーション結果



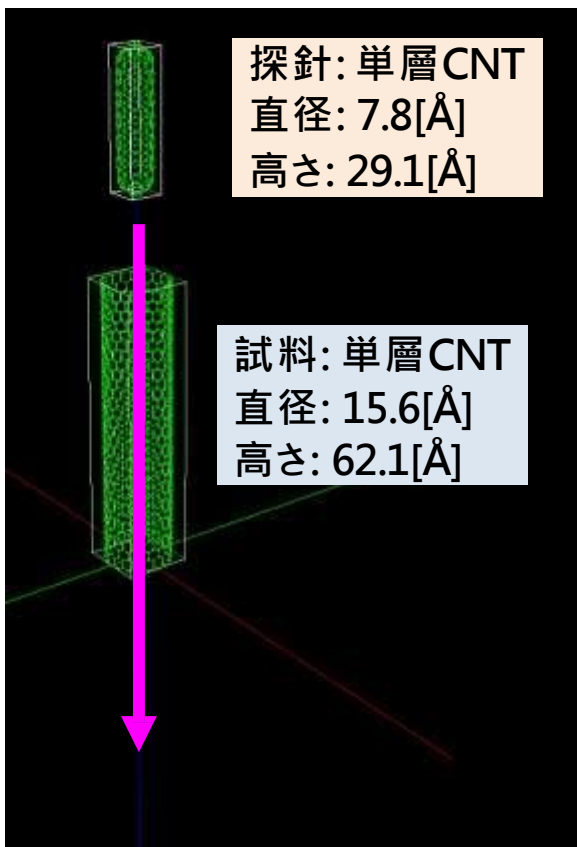
MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(2)

抗血管新生ペプチドのフォースカーブ

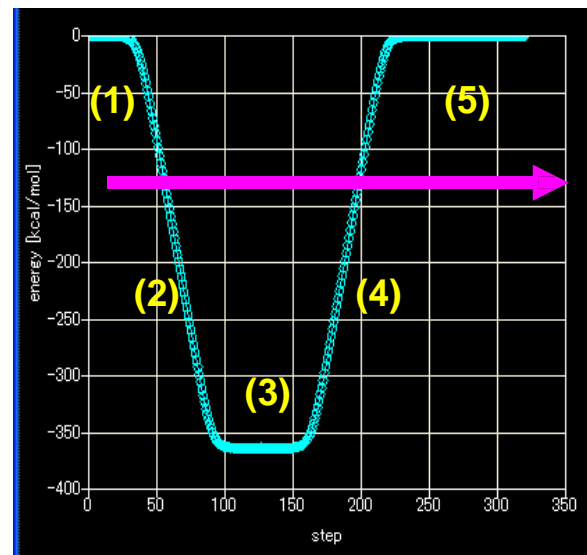
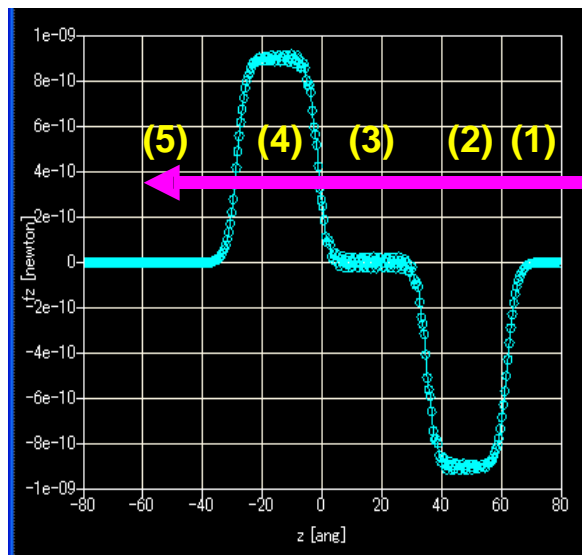


MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(3)

細いCNT探針を太いCNT試料の内部に差し込んで、フォース・カーブを測定



CNT(カーボンナノチューブ)



(1)細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域 (2)細いCNTが太いCNTに入り込んでいく領域 (3)細いCNTが太いCNTに完全に包まれ、筒の内部を移動している領域 (4)細いCNTが太いCNTから出て行く領域 (5)細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域

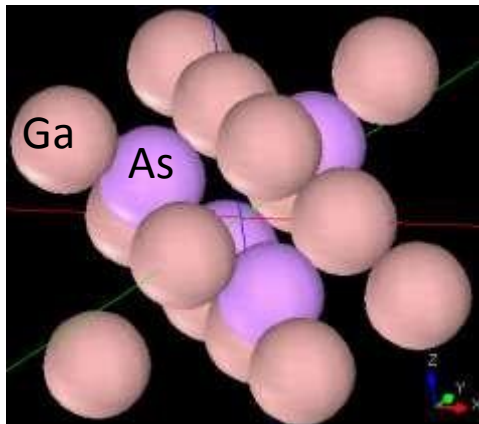
(2)と(4)では力の向きが逆転している

どちらの場合も細いCNTを太いCNTへ引き入れようとする力が働いている

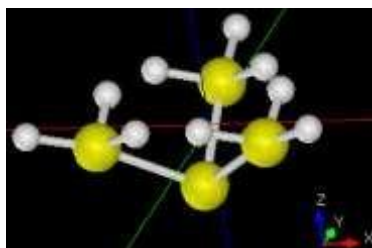
→細いCNTが太いCNTの内部に存在するほうがエネルギー的に安定で

DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(1)

GaAs(100)表面のSTMシミュレーション

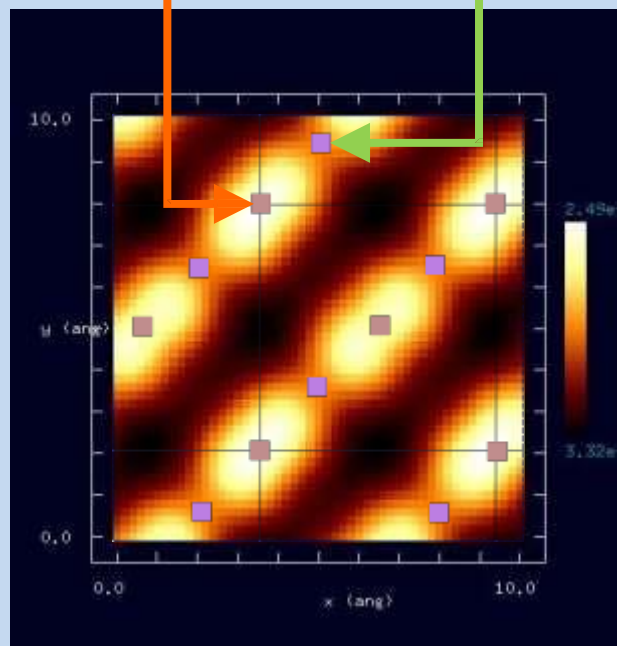


試料:GaAs(100)の単位格子



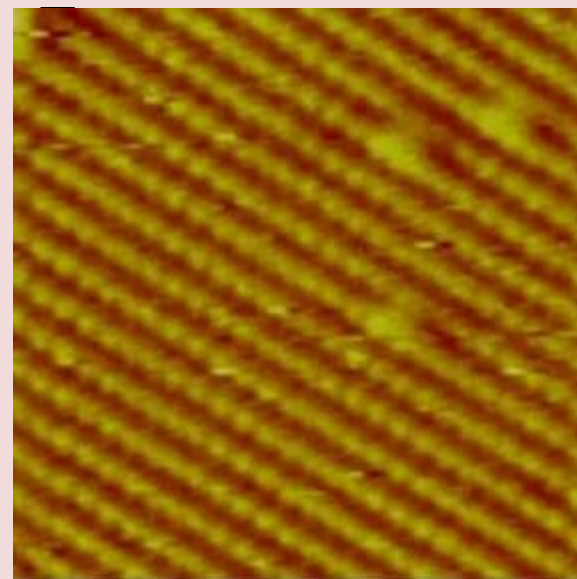
探針:Si₄H₉

Ga (1st layer) As (2nd layer)



シミュレーション結果
探針-試料間の距離:3.0[Å]
探針バイアス:+2.0[V]
高さ一定STM計算

実験結



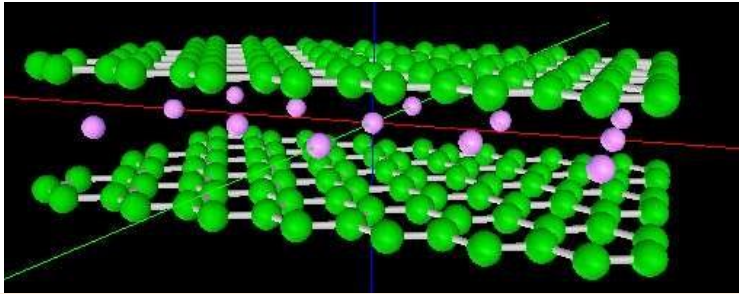
GaAs (100) surface
cleaved in UHV
(7.2 nm x 7.2 nm)(STM)

<http://info.ifpan.edu.pl/~wawro/subframes/Surfaces.htm>

第2層目のAsの影響で電流値の高い領域が斜めになった

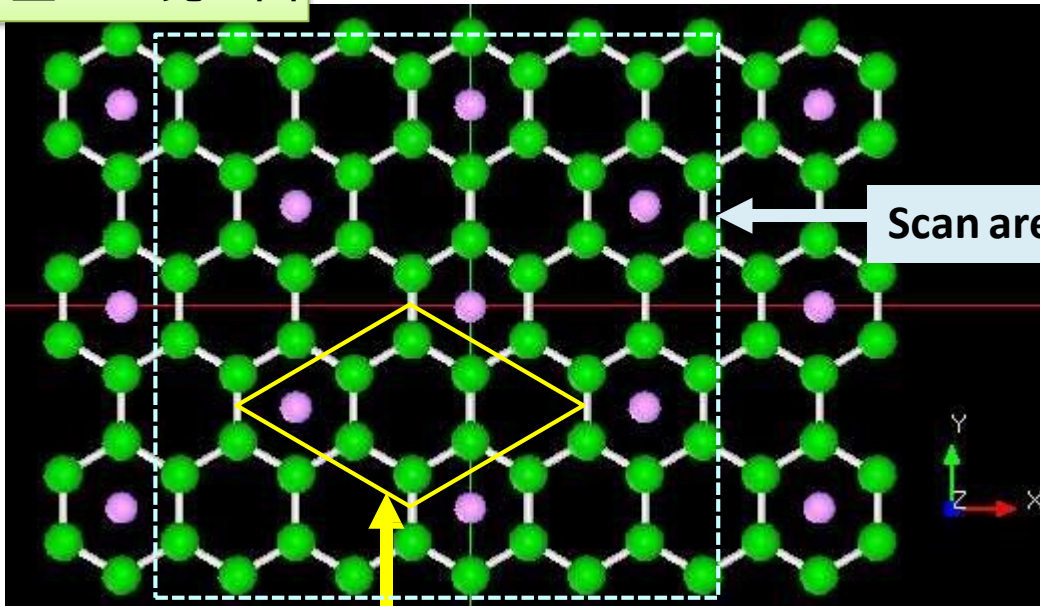
DFTB(2-a): Li-GICのSTM像シミュレーション

Li-GIC: Liイオンのグラファイト層間化合物



2層のグラフェンシート内にLi原子を配置
層間距離: 3.70Å

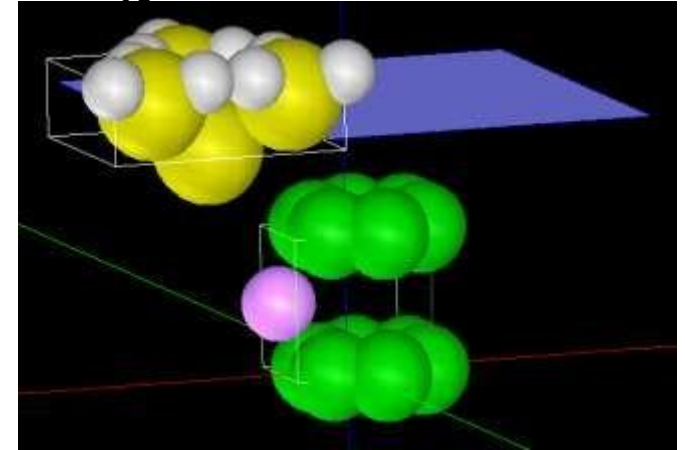
上から見た図



Unit cell

Scan area

シミュレーションモデル



探針 : Si_4H_9

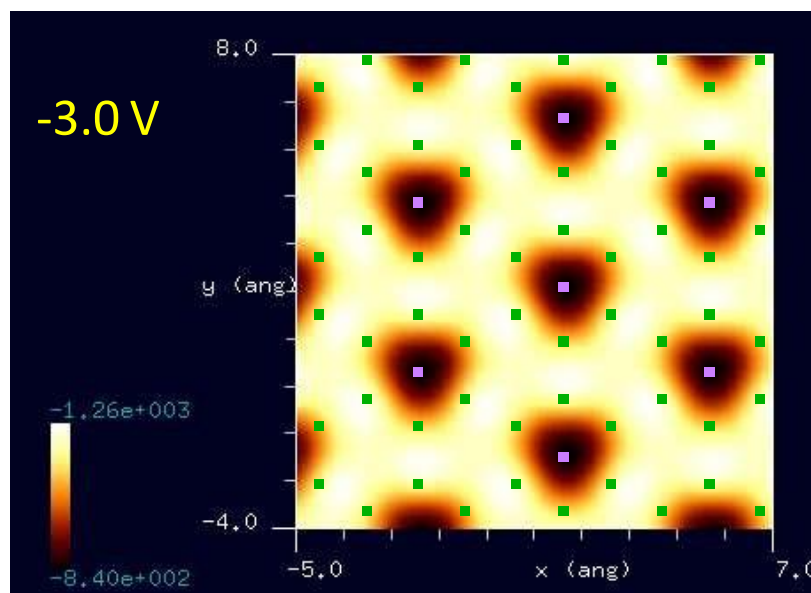
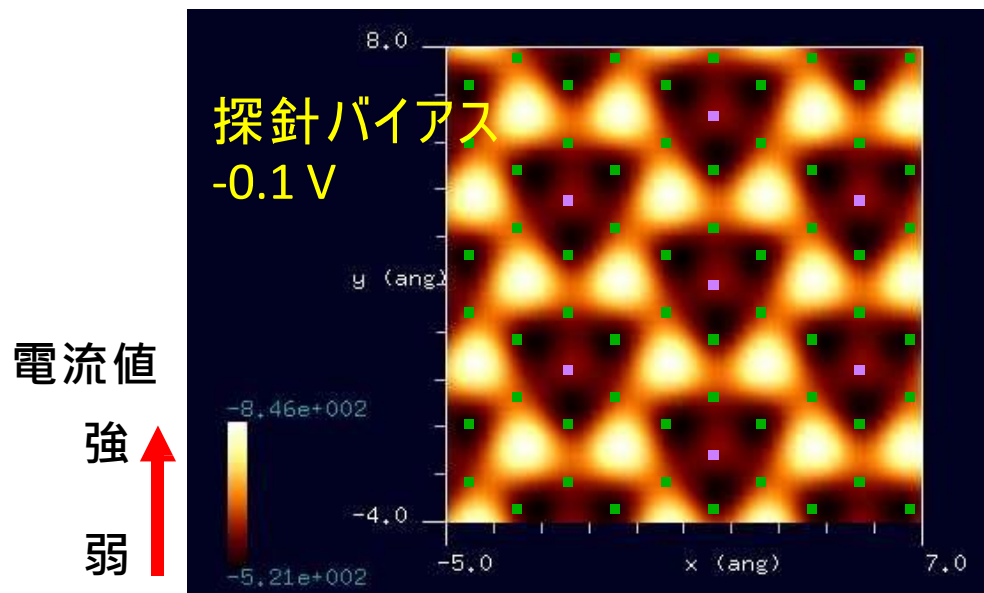
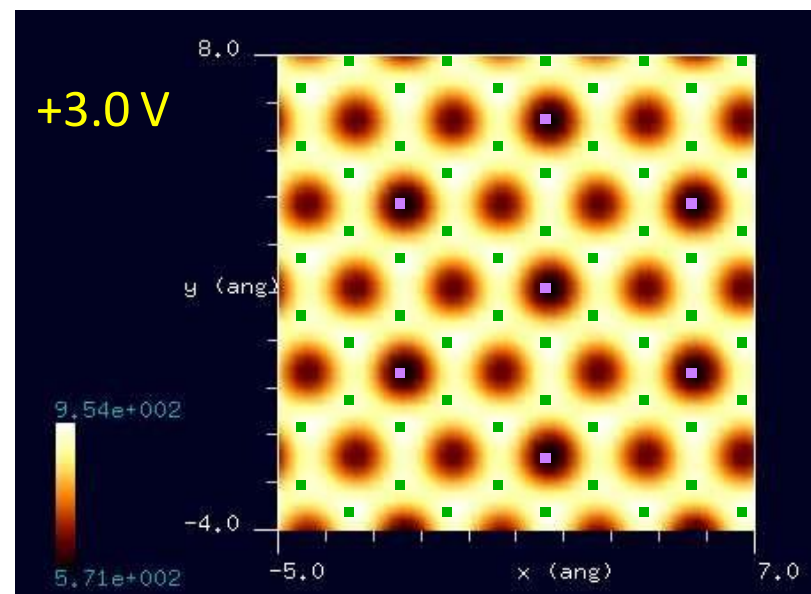
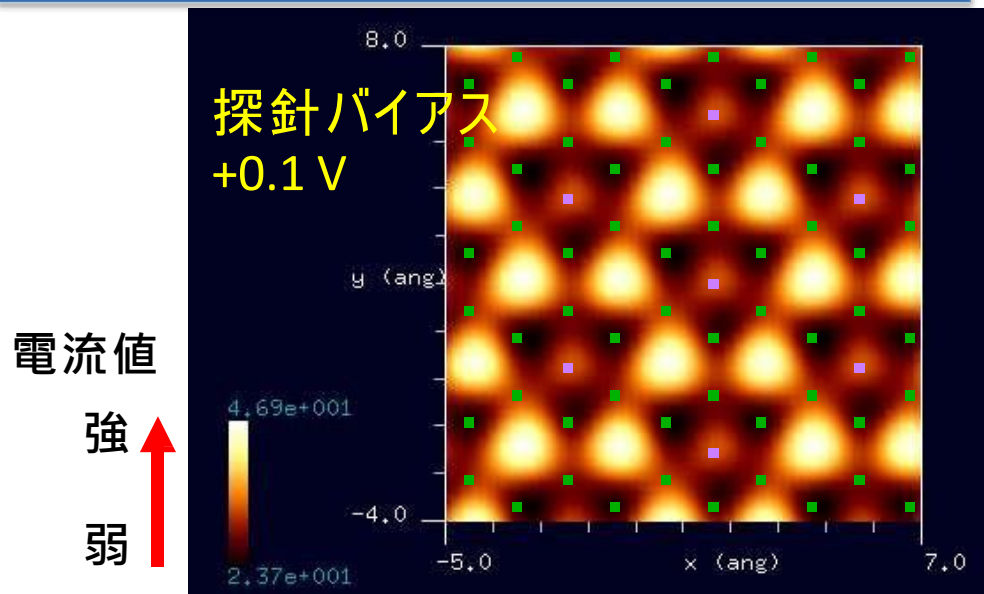
試料 : Li-GIC

探針高さ : 3.0 Å

スキャンエリア : 12 Å x 12 Å

探針のバイアスを変えて、
高さ一定STM像をシミュレート

DFTB(2-b): Li-GICのSTM像シミュレーション

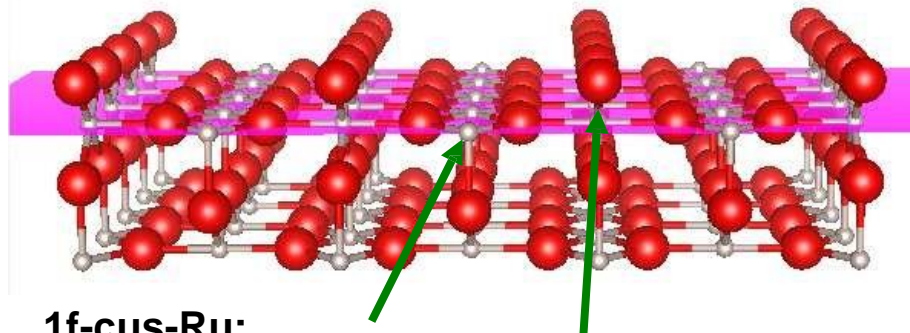


表面から2層目にあるLi原子の位置を敏感に反映したSTM像となっている

DFTB(3-a): 高さ一定モードによるRuO₂(110)表面のSTMシミュレーション

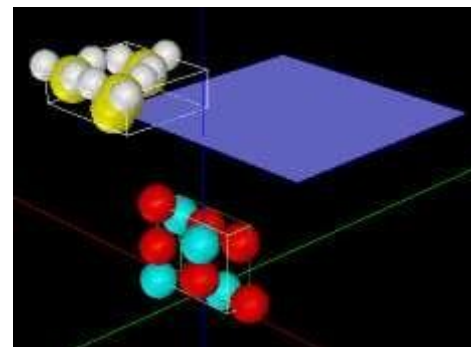
試料表面: RuO₂(110)

探針・試料モデル



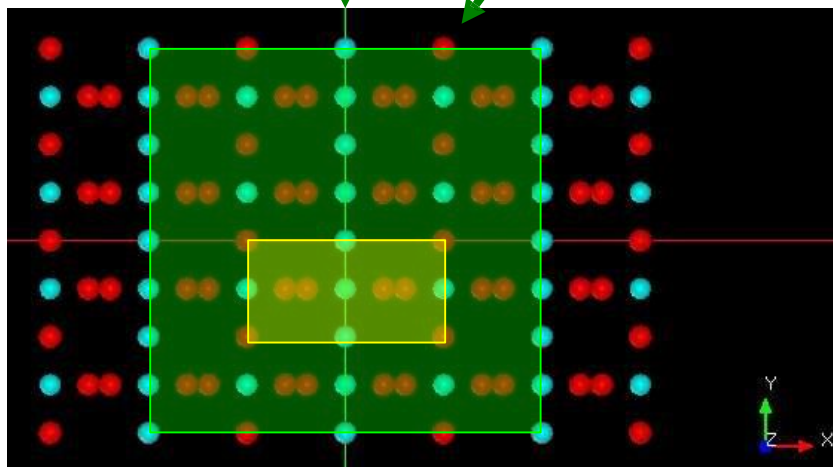
1f-cus-Ru:
(1-fold coordinatively
unsaturated sites)

O_{br}: bridging oxygen



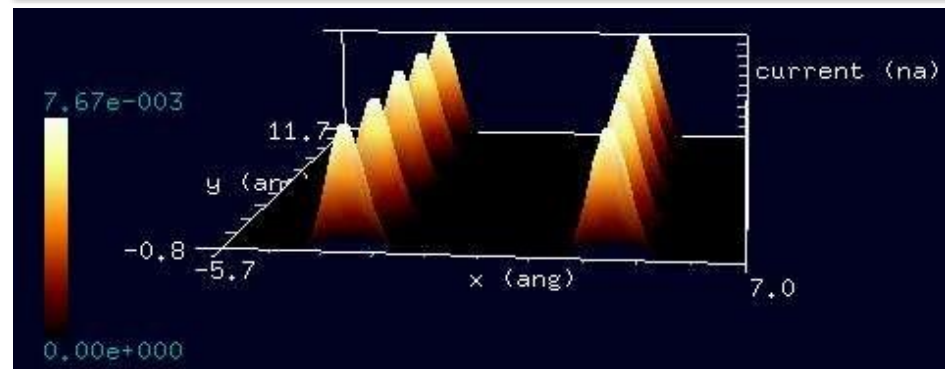
探針: Si₄H₉
試料表面: RuO₂(110)
探針高さ: 8.5 Å
探針バイアス: +0.01 V

試料の原子構造として最小ユニットだけ用意
xy方向へは並進ベクトルで拡張する



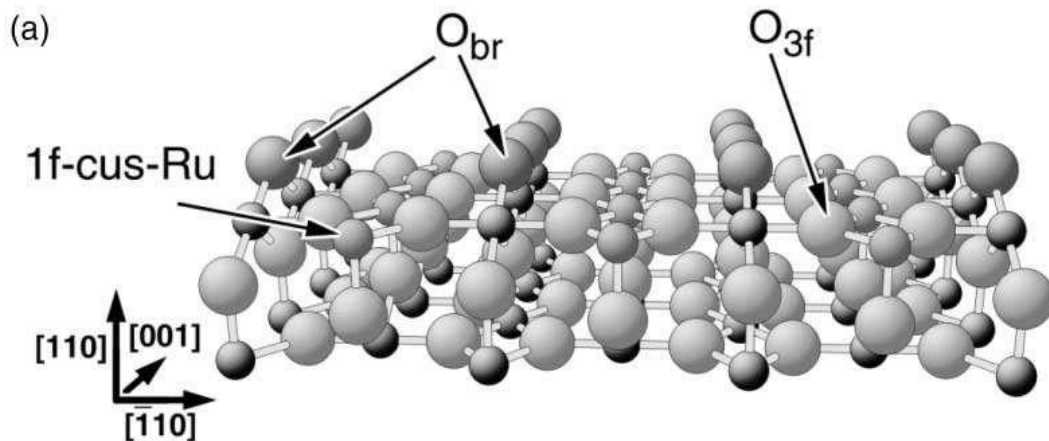
試料モデルを上から見た図
黄色の枠が単位格子、緑色の枠が走査範囲

高さ一定モード、トンネリ電流像の計算結果

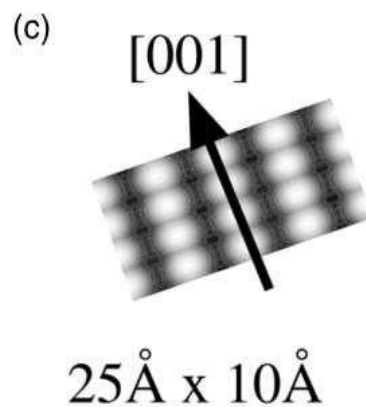
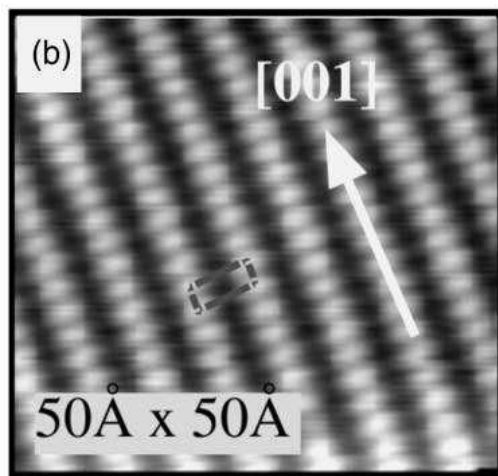


電流値: 0.0 ~ 0.00767[nA]

Experiment



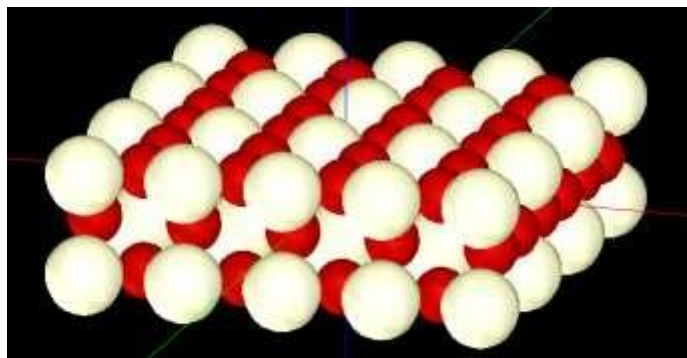
H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid and P. Varga, *Surface Science* 515 (2002) 143–156



Experimental STM image (constant current mode, taken at RT) of a stoichiometric RuO₂(1 1 0) surface: 50 Å x 50 Å, U = -0.01 V, I = 0.46 nA

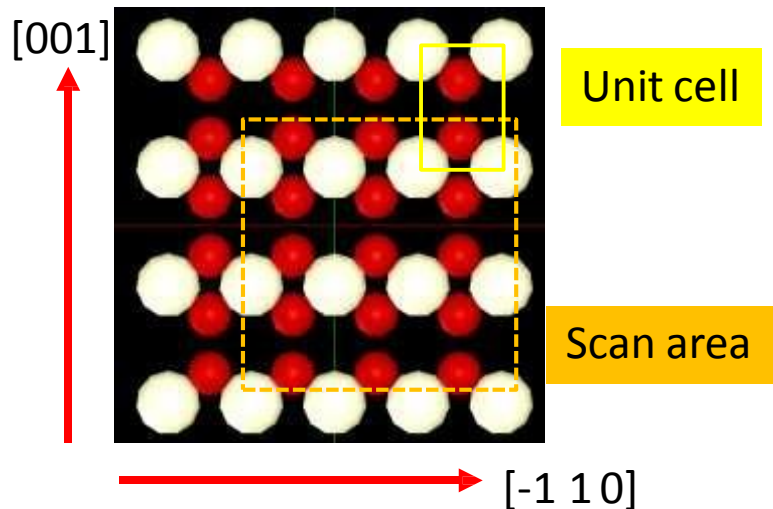
DFTB(4): CeO₂ (110) 表面のSTM像シミュレーション

CeO₂ (110) 表面の構造



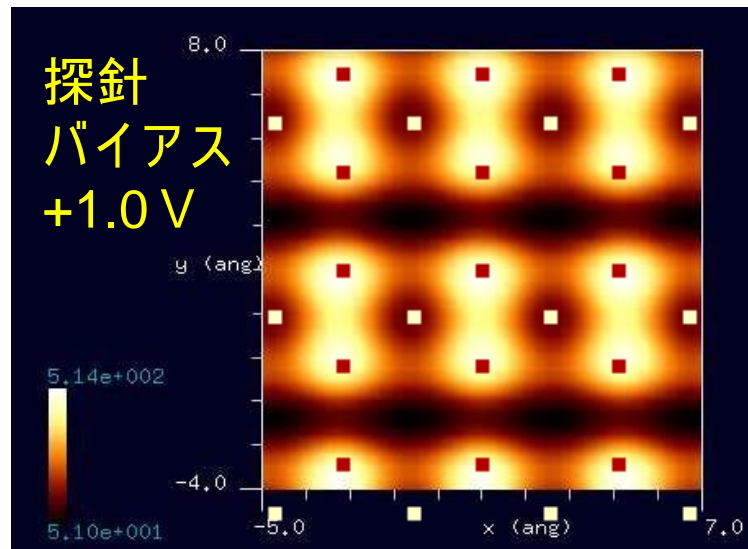
赤 = 酸素原子、白 = Ce原子

最表面の原子配置



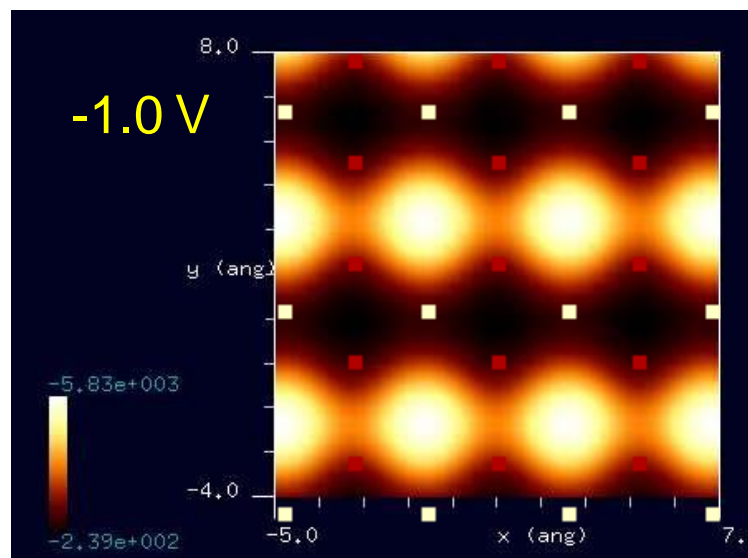
電流値

強 ↑
弱 ↓



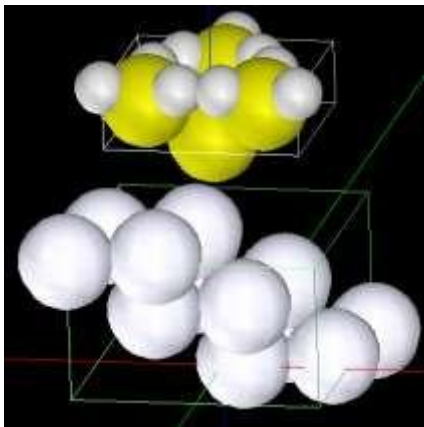
電流値

強 ↑
弱 ↓

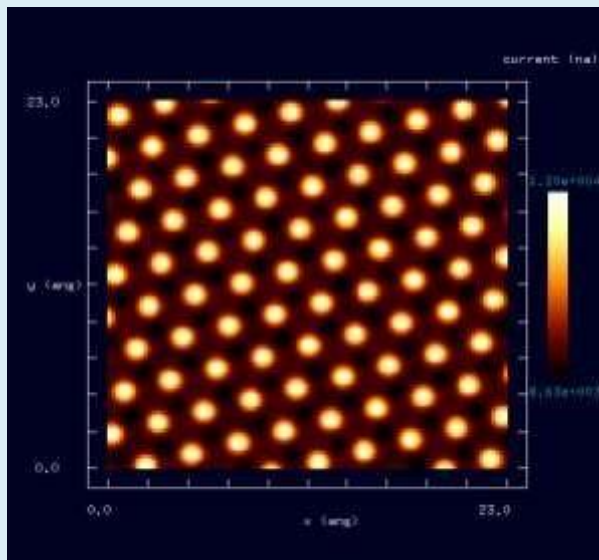


バイアスの正負によって、全く異なるSTM像が得られた

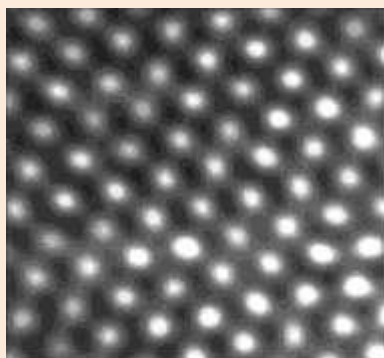
DFTB(5): Pt(111)表面の高さ一定モードSTMシミュレーション



探針(Si_4H_9)と
試料(Pt(111))



シミュレーション結果
高さ一定モード
探針-試料間の距離: $3.0[\text{\AA}]$
探針バイアス: $1.0[\text{V}]$
範囲: $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$



実験結果
constant current STM
電流値: $1.0[\text{nA}]$
範囲: $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$
sample bias voltages within $\pm 1 \text{ V}$

実験結果と
良く一致

The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)
H. Xu, R. Yuro, I. Harrison
Surface Science 411 (1998) 303–315

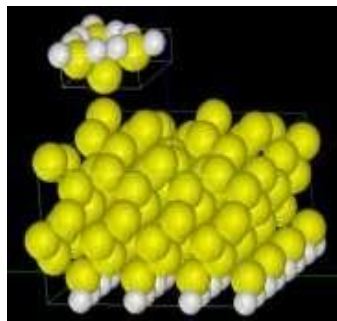
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(6)

Si(001)-c(4x2)表面のSTM観察とシミュレーション

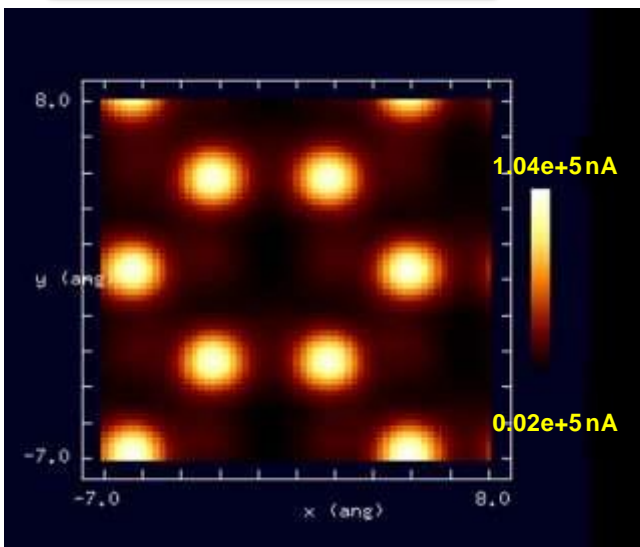
探針: Si_4H_9

試料表面: Si(001)-c(4x2)

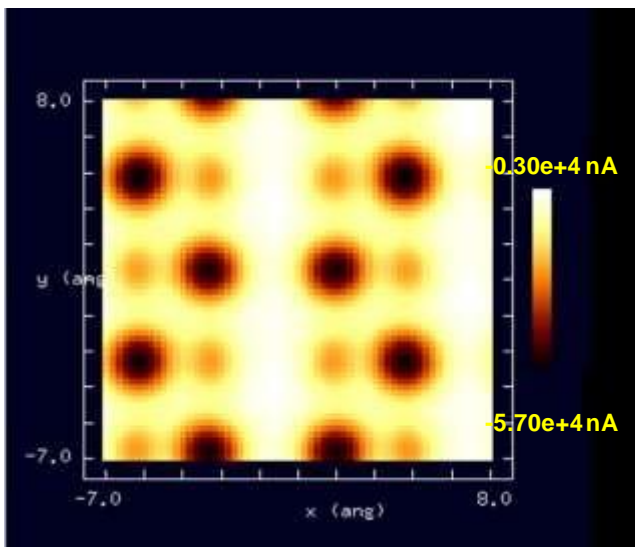
探針-試料間の距離: 2.32[Å]



STM像の計算結果



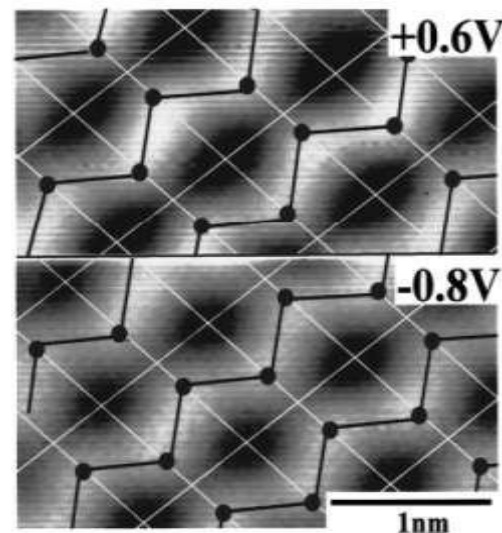
バイアス電圧+1.0V
1.0V



バイアス電圧-

バイアスによって、蜂の巣構造が反転

実験



Si(001) 表面の トンネル電流像

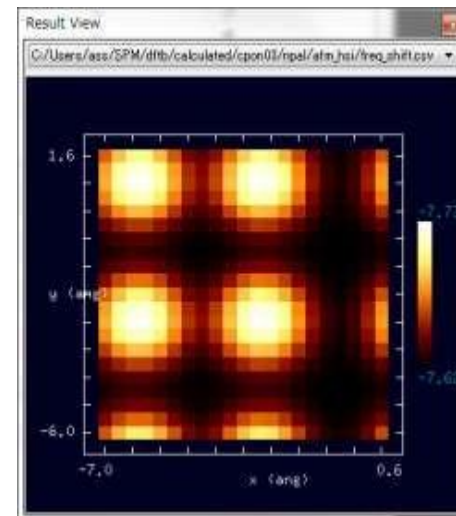
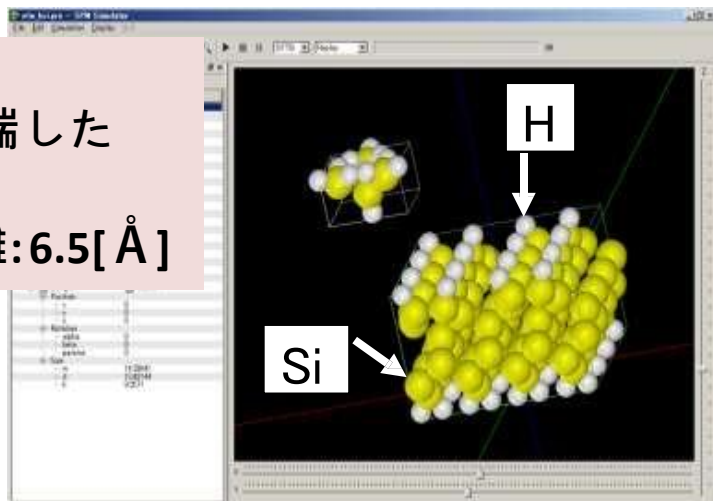
バイアスの正負によっ
て蜂の巣構造が反転す
ることが知られている

K. Hata, S. Yasuda, and
H. Shigekawa, Phys.
Rev. B 60, 8164 (1999)

DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(7)

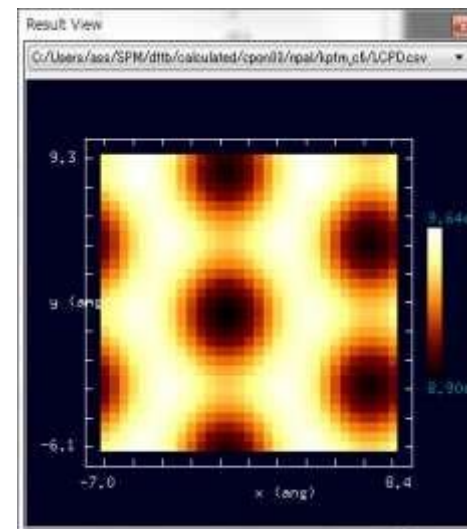
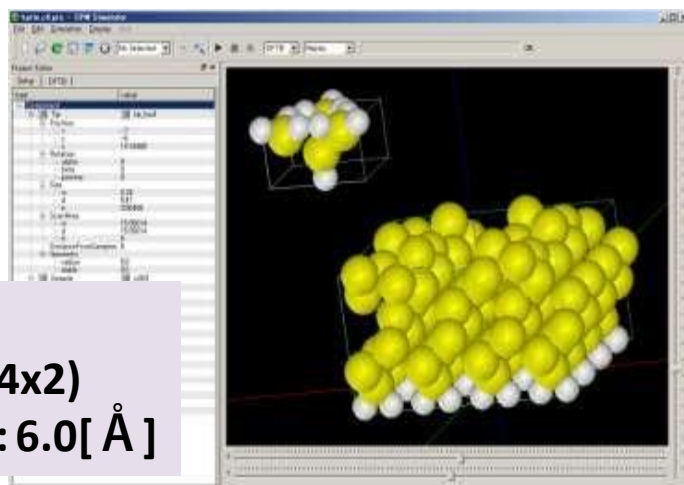
周波数シフト像のAFMシミュレーション

探針: Si_4H_{10}
試料表面: 水素終端した
 $\text{Si}(001)$
探針-試料間の距離: $6.5[\text{\AA}]$



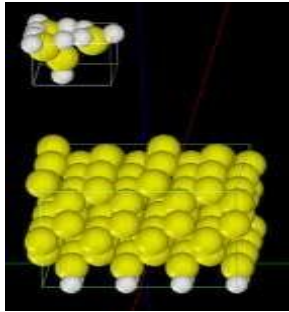
接触電位差像のKPFMシミュレーション

探針: Si_4H_{10}
試料表面: $\text{Si}(001)\text{-c}(4\times 2)$
探針-試料間の距離: $6.0[\text{\AA}]$



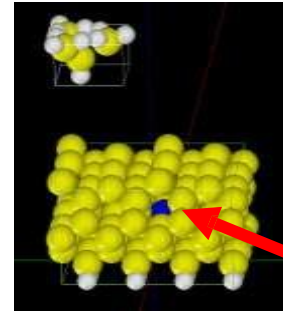
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(8)

Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物(N原子)のKPFM像



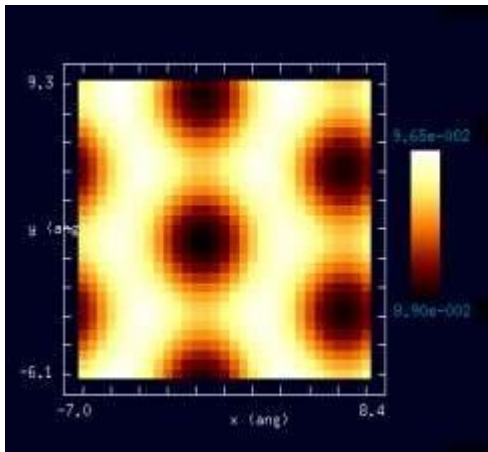
探針: H-Si₄H₁₀
試料表面: Si(001)-c(4x2)

探針-試料間の距離: 6 Å

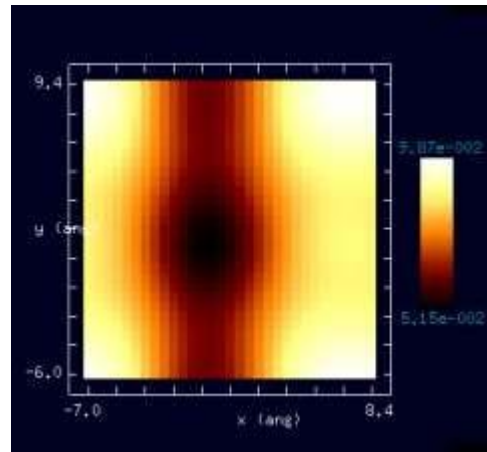


探針: H-Si₄H₁₀
試料表面:
Si(001)-c(4x2)に
窒素原子をドーピングしたもの

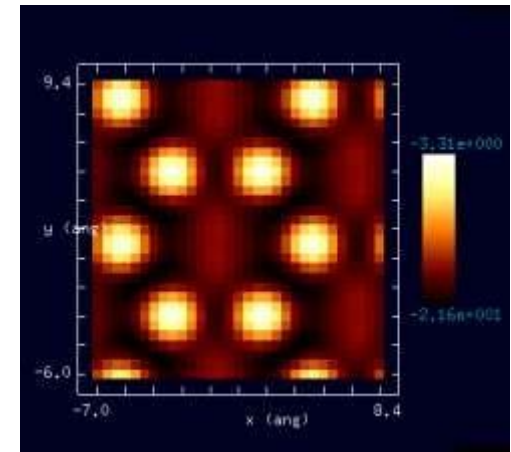
窒素原子



KPFM 局所接触電位差像
窒素原子 ドープなし



KPFM 局所接触電位差像
窒素原子 ドープあり



AFM 周波数シフト
像 窒素原子 ドープあり

窒素をドーピングすることで、
局所接触電位差が
マイナスにシフトしている

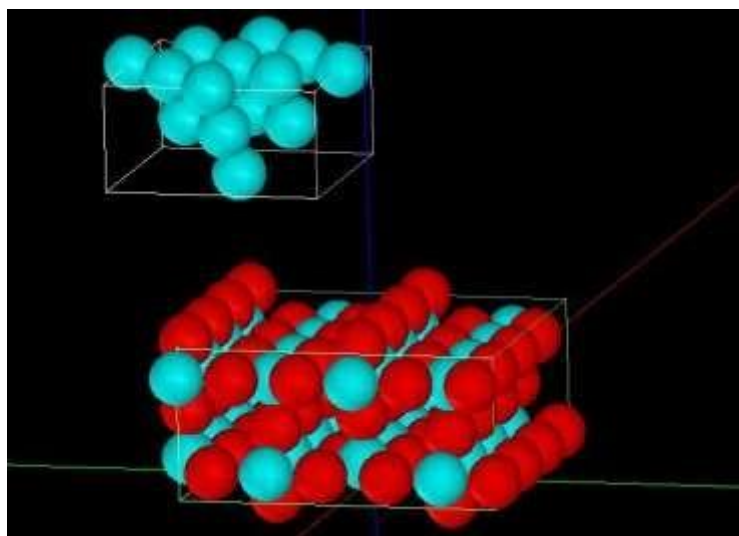
周波数シフト像では
原子の高さを反映した像が
得られている

DFTB(9): $\text{TiO}_2(110)$ 表面のLCPD像

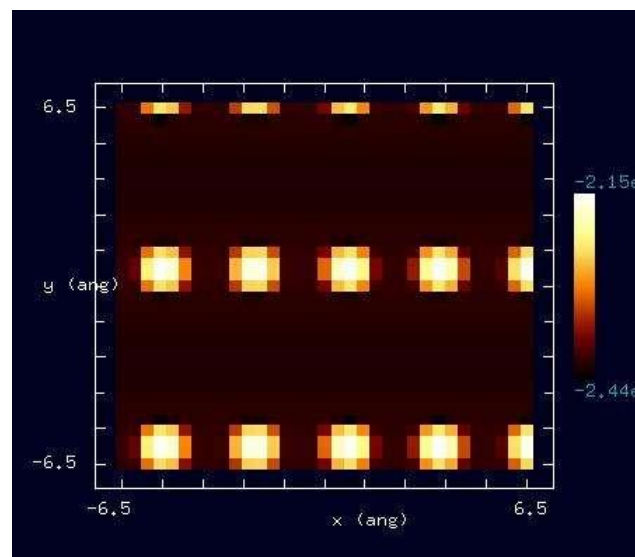
KPFMを用いて、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面のLCPD像を計算

探針: Pt_{14}

試料表面: $\text{TiO}_2(110)$



探針・試料モデル



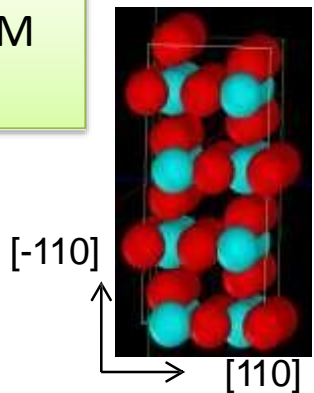
LCPD像のシミュレーション
結果

DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(10)

TiO₂(110)面のAFM, KPFM
観察とシミュレーション

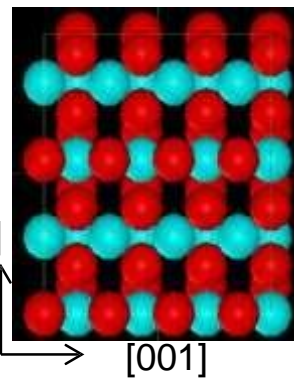
探針: Si₄H₁₀

試料: TiO₂(110)-(1x1)



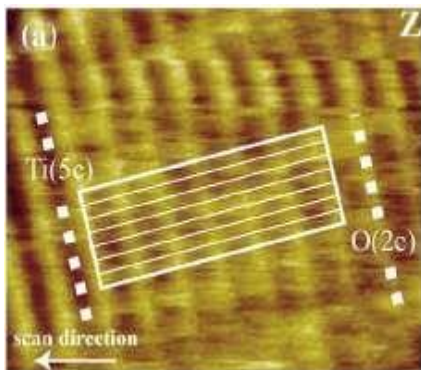
TiO₂(110)-(1x1)

一番高い位置の酸素



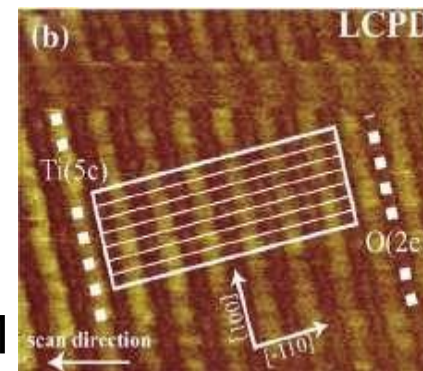
探針 Si₄H₁₀

実験画像



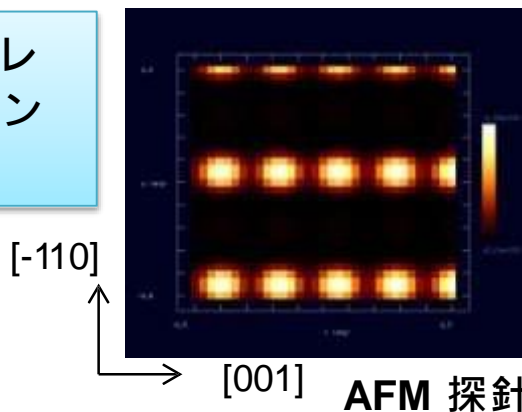
AFM

Surface Science Reports,
66, (2011),1-27

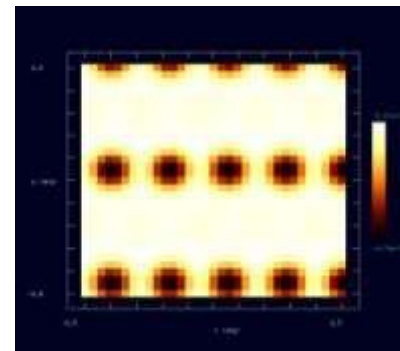
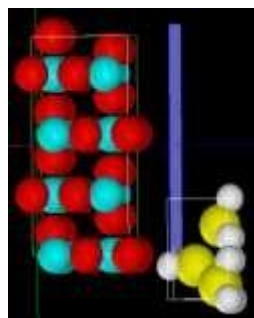


KPFM

シミュレ
ーション
結果



AFM 探針-試料間の距離3.5[Å]

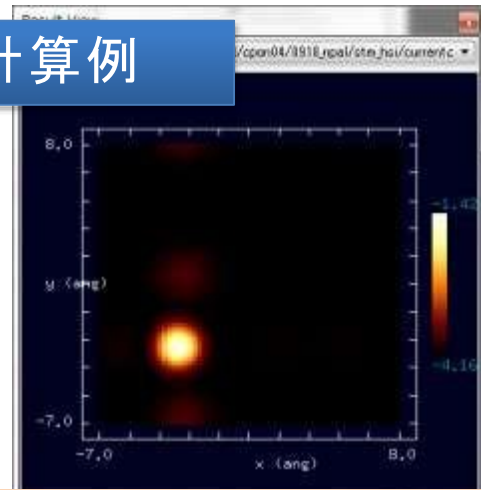
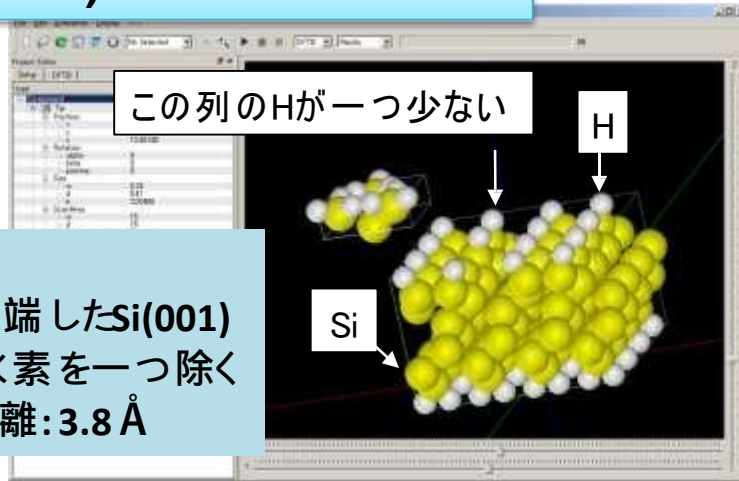


KPFM 探針-試料間の距離2.5[Å]

DFTB(11): トンネル電流像、トンネル電流スペクトルの計算例

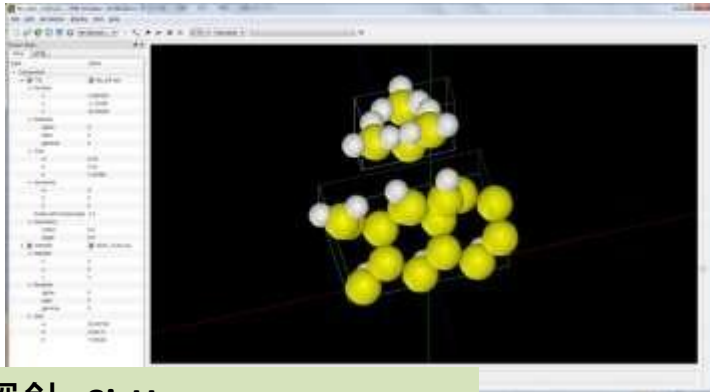
トンネル電流像(STM)のシミュレーション

探針: Si_4H_9
試料表面: 水素終端した $\text{Si}(001)$
表面から水素を一つ除く
探針-試料間の距離: 3.8 \AA

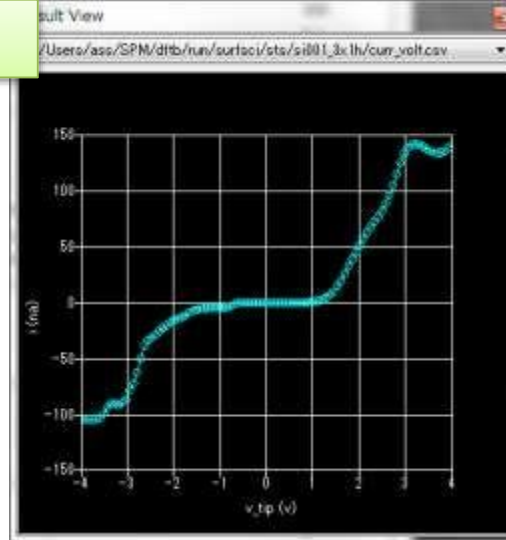


水素が抜けている位置にダングリングボンドが有ることにより、電流値が大きくなる

トンネル電流スペクトル(STS)の計算

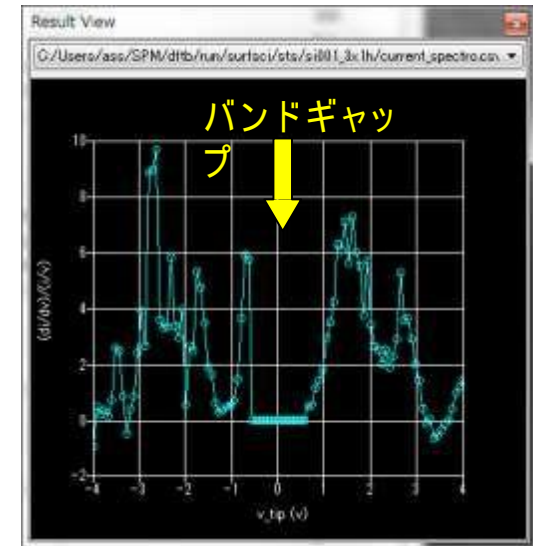


探針: Si_4H_9
試料表面: $\text{Si}(001)-3 \times 1 : \text{H}$
探針-試料間の距離: 3.4 \AA



I-V特性曲線

横軸は試料に対する探針の電圧



$(dI/dV)/(I/V)$ vs. V

今後の開発予定

μm オーダーの系でのKPFMシミュレーションを要望する声が多い

(具体例)基板: SiO_2 , SiC , Cu

基板の上に乗せるもの: グラフェン(単層、二層、多層)、

Pt探針: Rh(ロジウム)コートされたもの

メゾスコピックな系でのKPFMシミュレーションを行いたい
DFTBソルバは、 nm オーダーなので実現は難しい



マクロKPFMシミュレータの開発

過去に、このようなソフトウェアを企画し、諸般の事情で途中で開発を中止してしまった経緯があり

境界要素法と古典電磁気学の理論を組み合わせて実現

開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

今後の問題

SPMシミュレータとPHASE/0の連携について

PHASE/0: 第一原理電子状態計算シミュレータ

物質・材料研究機構が中心になって開発

あらゆる材料の、バンド構造等の物性的性質をシミュレート
高性能だが、その分リソースが必要

→高性能のワークステーション、長時間の計算

現在は、商用ソフトとして一般に販売されている(株式会社アスムス)

企業の開発者において、第一原理計算に興味を持つ研究者もいるはず
SPMシミュレータでPHASE/0の計算作業を支援・補助

SPMシミュレータDFTBソルバとPHASE/0を連携するには、二つの方法が考えられる

(方法1)DFTBソルバにバンド構造計算機能を付与して販売

(方法2)DFTBソルバで、PHASE/0の入力データを作成

方法1 → SPMシミュレータとPHASE/0は独立して運用

方法2 → SPMシミュレータはPHASE/0のプリプロセッサとして運用

(方法1)DFTBソルバにバンド構造計算機能を付与して販売

ユーザは、PHASE/0での本格的な計算に先立って、SPMシミュレータDFTBソルバで、あらかじめ予備的なバンド構造計算を行う

長所

- ユーザは小規模なDFTB計算を高速で行える
- ユーザは、DFTBソルバで得られるバンド図を参照して、PHASE/0の計算を行える
- 調べようとしている化合物の第一原理によるバンド構造計算が、易しい問題か、難しい問題かが、DFTBソルバの結果を参照することで予測できる

短所

原子間相互作用パラメータ等は暗号化されているため、DFTBソルバを使うユーザは、物理的な知見の詳細を得られない
ただ、バンド計算の結果が得られるだけで、例えば、擬ポテンシャルがどのような形か、電子軌道をどのような形で近似しているか等の情報は、ユーザには与えられない

(方法2)DFTBソルバで、PHASE/0の入力データを作成

PHASE/0の入力データのうち、次の二つにデータを、DFTBソルバで計算してしまう

- initial_wavefunctions(初期波動関数)
- initial_charge_density(初期電荷密度)

長所

- PHASE/0の繰り返し計算の回数を減らし、収束する速度を上げることが可能
- 結果として、PHASE/0の計算時間を短縮できる

短所

initial_wavefunctions(初期波動関数)はファイルF_ZAJ、initial_charge_density(初期電荷密度)はファイルF_CHGTで与えられる

これらのファイルはバイナリ形式で、その書式は公開されていない

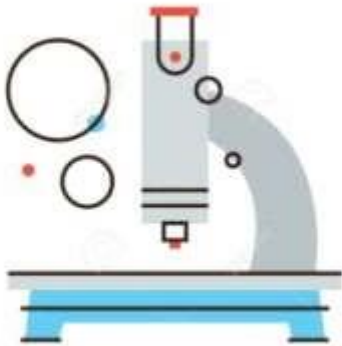
書式を知るためには、書式を公開してもらうか、PHASE/0のソースコードを知る必要がある

→ PHASE/0は既に商用ソフトなので、技術情報の公開は難しいのでは?

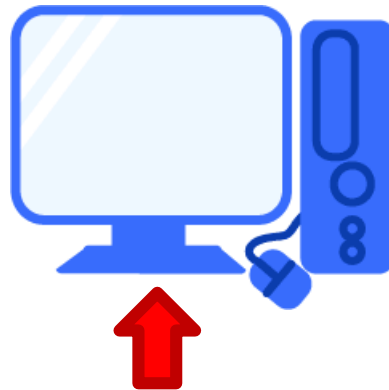
SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- SPM実験装置をお買い上げの顧客に、SPMシミュレータの実行ファイルを収めたDVD-ROMを同時提供します
- SPM実験装置ユーザーは、すぐに、お手元のWindowsパソコンにSPMシミュレータをインストールして使用できます
- ライセンスもインターネットで簡単に登録できます

- SPMシミュレータを使えば、SPM実験装置で得られた生データを、お手元のWindowsパソコン上でデジタル処理できます
- シミュレーション計算もWindowsパソコン上で簡単操作できます



SPM実験装置



Linux, GPUにも対応しています
(ただし、Linuxにはグラフィック
ユーザインターフェースが付
属していません)

SPM実験装置のすぐそばのPCにSPMシミュレータをインストール

SPIP等の従来のSPM実験画像処理ソフトを使われていた方は、
SPMシミュレータをその代わりに使うことも、
併用することも可能です

画像処理ソフトとして、SPMシミュレータは、SPIP等の従来ソフトにはない機能
を提供します

→ニューラルネットワーク学習による画像補正機能、探針形状推定機能、etc

SPMシミュレータと、SPIP等の従来ソフトを併用することも可能です

→ SPIP等の従来ソフトで実験画像処理

→ SPMシミュレータでシミュレーション計算

というように使い分けることも可能です

詳しくは、以下のホームページをご参照ください

SPMシミュレータ全般に関する情報

http://www.aasri.jp/pub/spm/pdf/SPM_presentation_20160725.pdf

SPMシミュレータによる計算例集

http://www.aasri.jp/pub/spm/pdf/catalog/spm_case_examples.pdf

SPMシミュレータ情報交換プラットフォーム

http://www.aasri.jp/pub/spm/about_spm.html

SPMシミュレータ操作支援システム

http://www.aasri.jp/pub/spm/test/SPM_Simulator_assistant_top.htm

SPMシミュレータの概 略

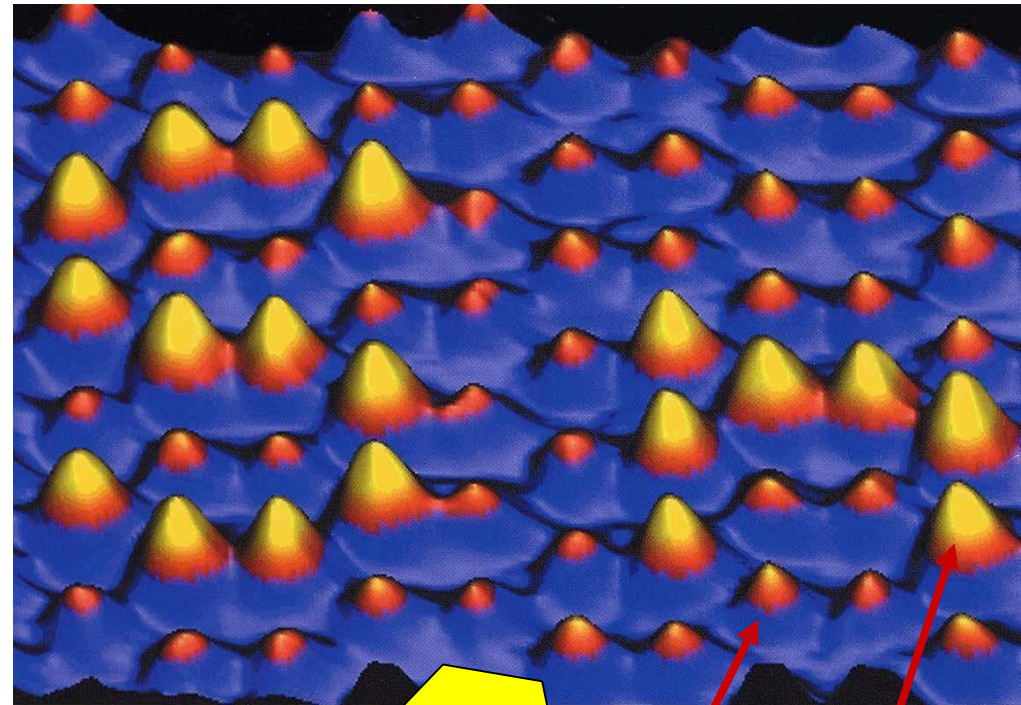
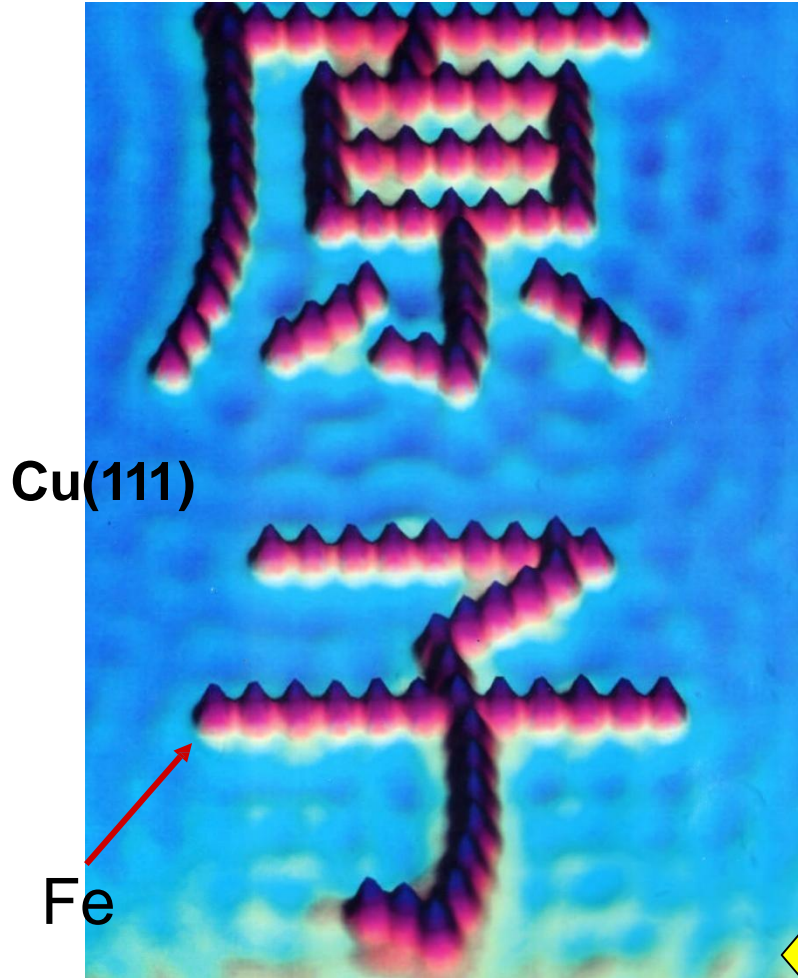
東北大学WPI-AIMR 塚田捷

- ★ 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



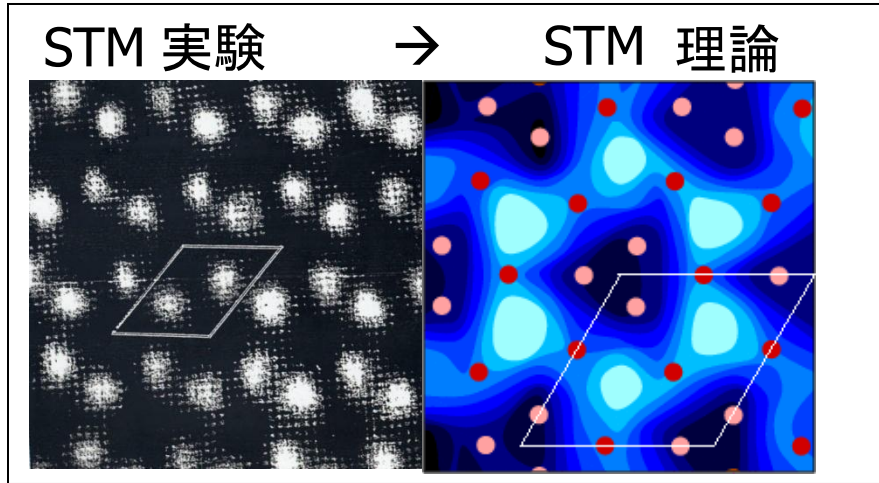
Letters with Fe atoms on Cu(111), D.Eigler
1993

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

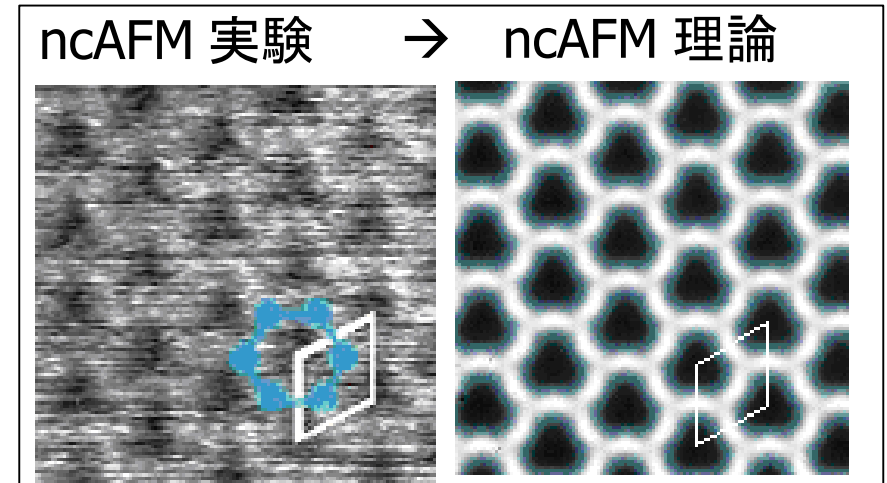
SPMは試料表面の何をどう見るのか？ $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Ag}$ 表面

—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

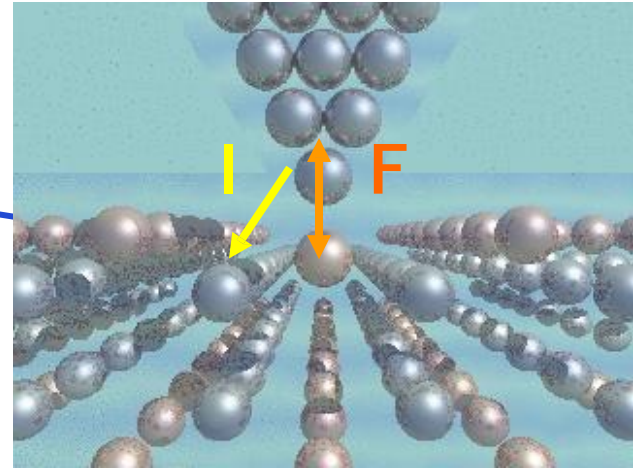
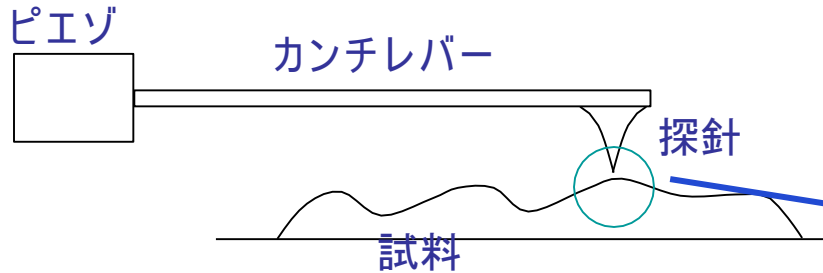
ncAFM像の著しい温度依存性

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？

SPMの理論と
理論シミュレーション

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？

液中計測で
何が見える？

ソフトマター系・粘弾性系・接触系の計測

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
対
測
応
対
計
象

STM — AFM — KPFM

無機材料—基板上的の原子分子—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

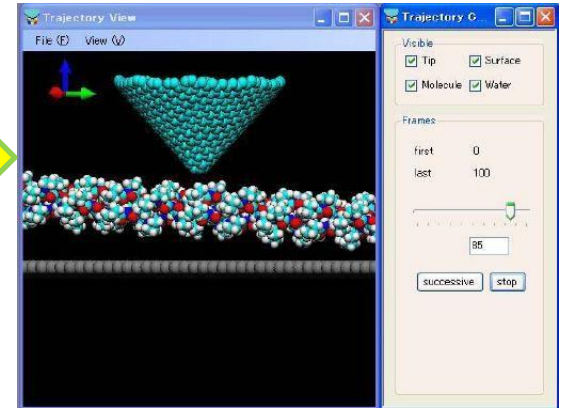
有限要素法力学計算でGeoAFMを補完



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)

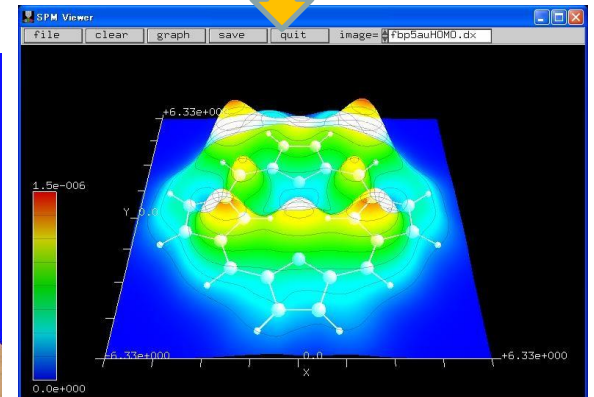
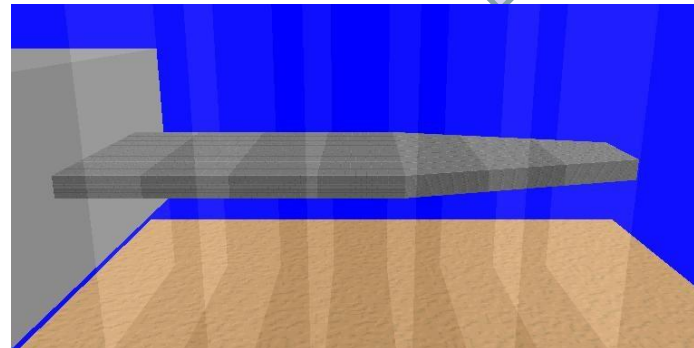
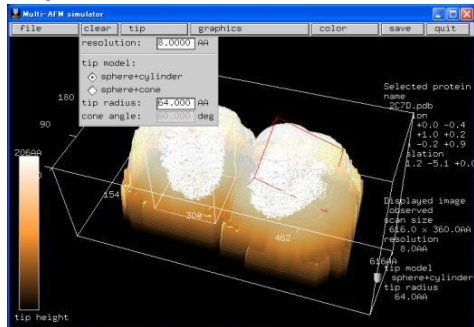
液中カンチレバー振動解析、
粘弾性試料AFM計測解析、
高速モードAFM解析
多重加振系解析

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)

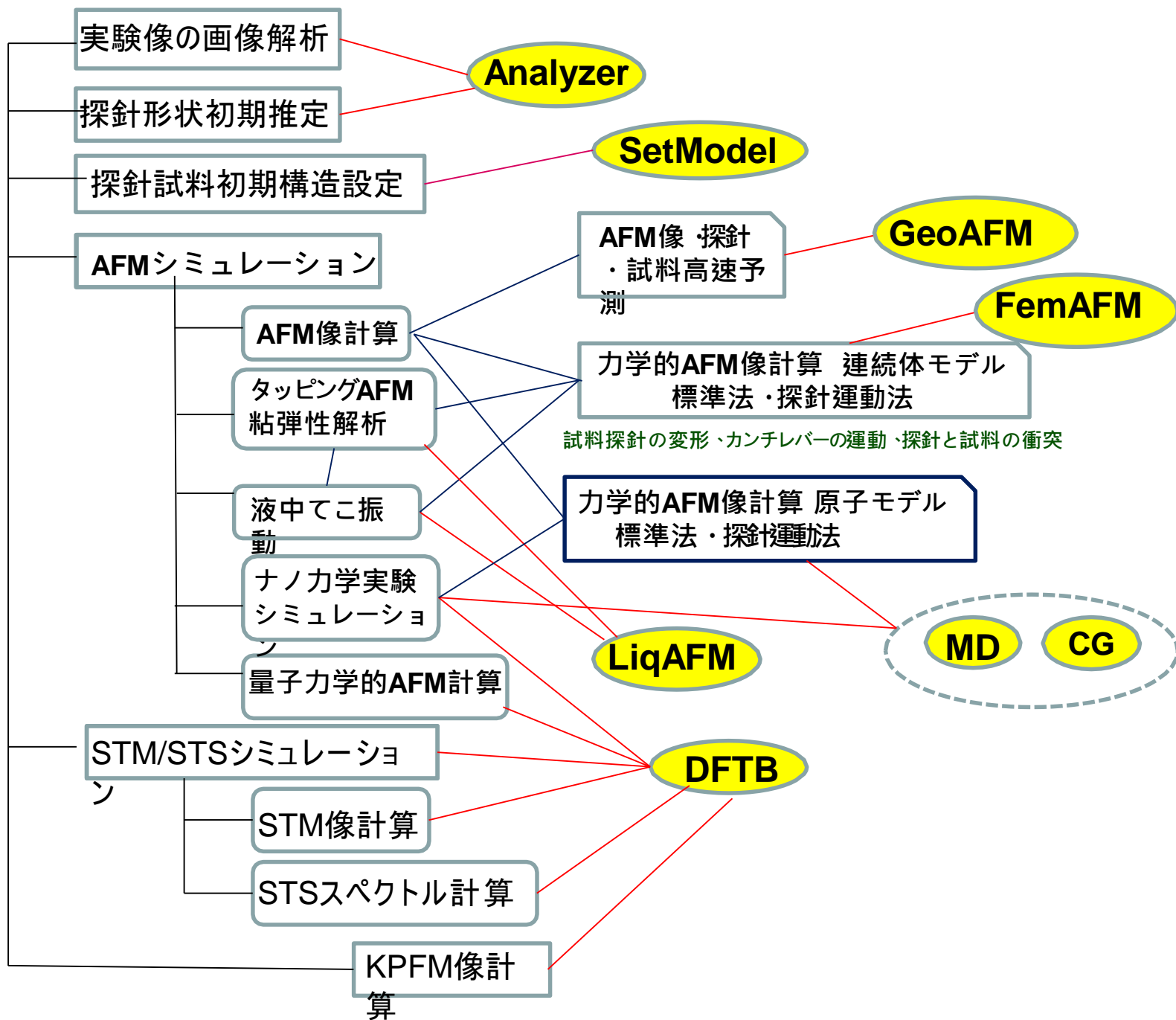
量子力学的手法による
高精度な画像
予測

DFTB法・PR-DFTB法

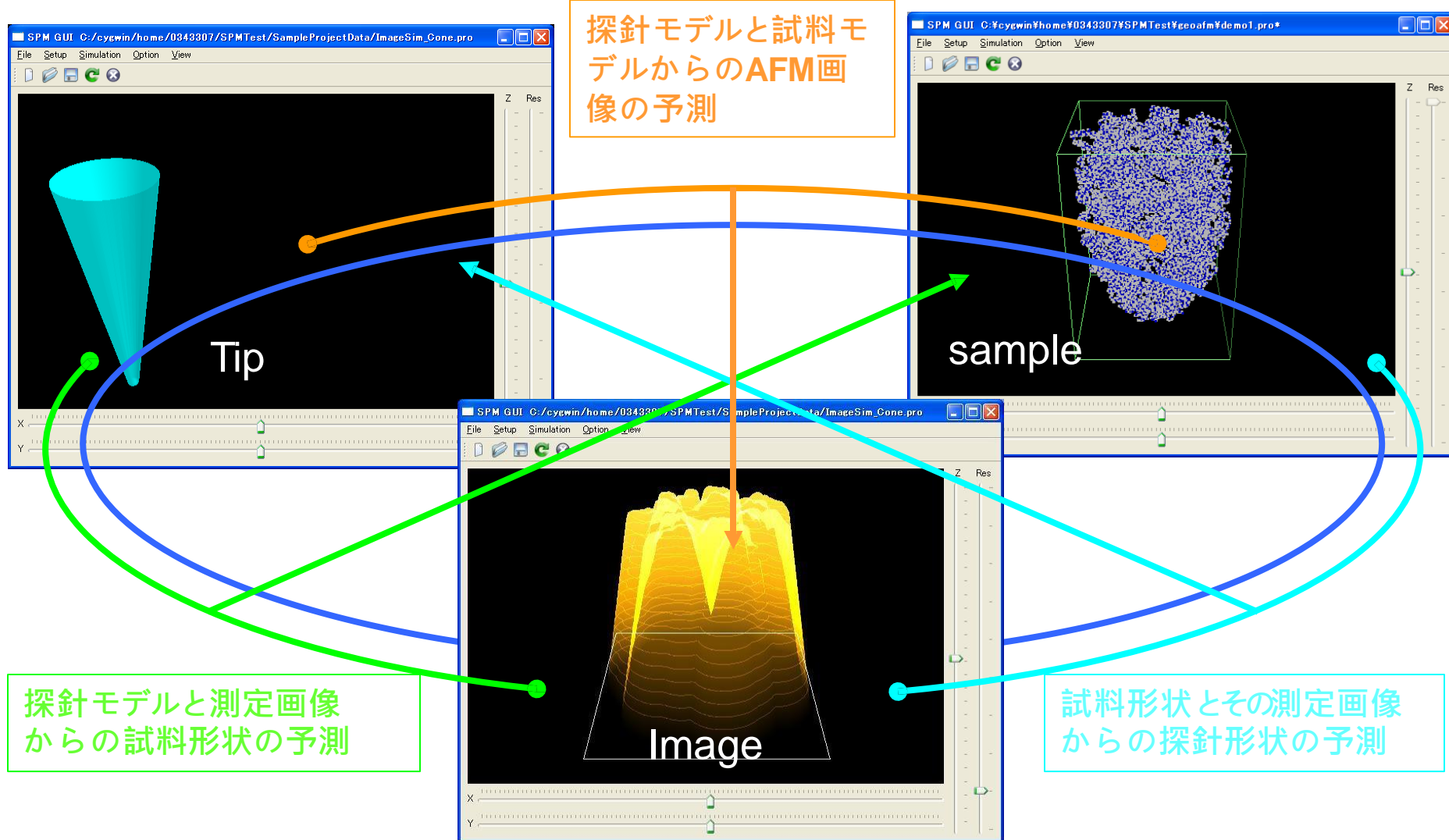


シミュレータ体系図

機能と相関



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

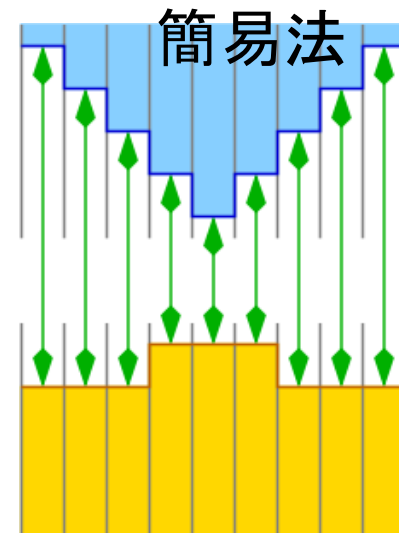


探針や試料が大きく変形する場合は有限要素弾性体力学法を併用、高精度の予測を実現

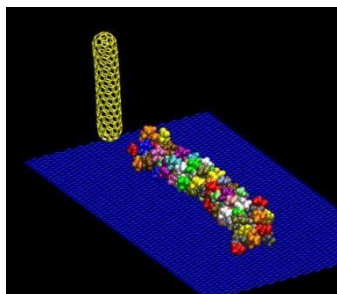
標準型および簡易高速型AFMシミュレーションの比較

通常
の力計算法
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

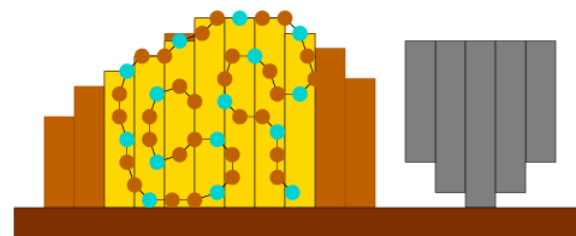


実験で観察されるAFM
像を良好に再現する。

探針はPROとGLYの
高さの違いを認識できる



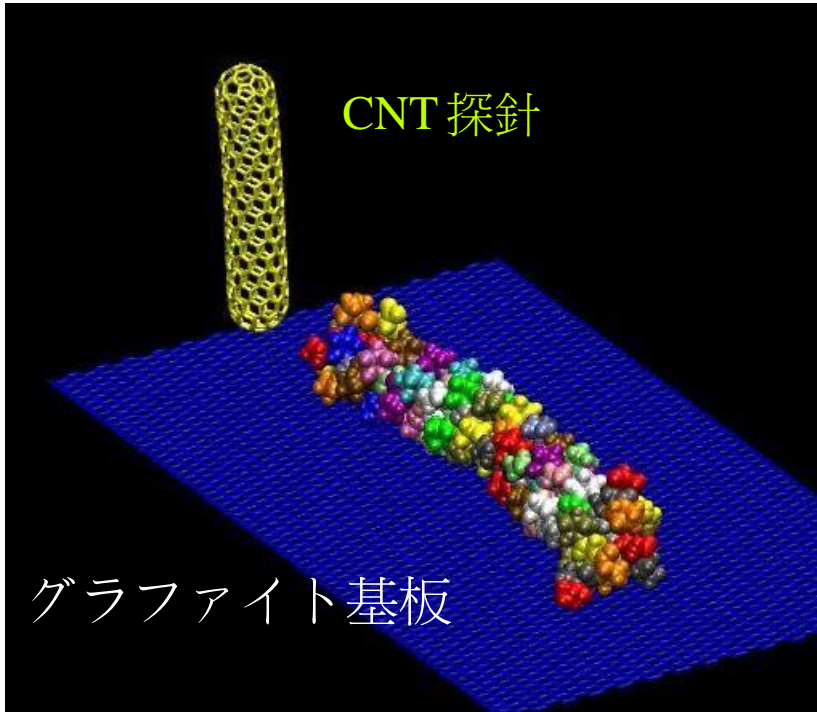
GeoAFM高速相互予測
シミュレータ



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 力一定モード

MD
分子動力学AFM
像シミュレータ



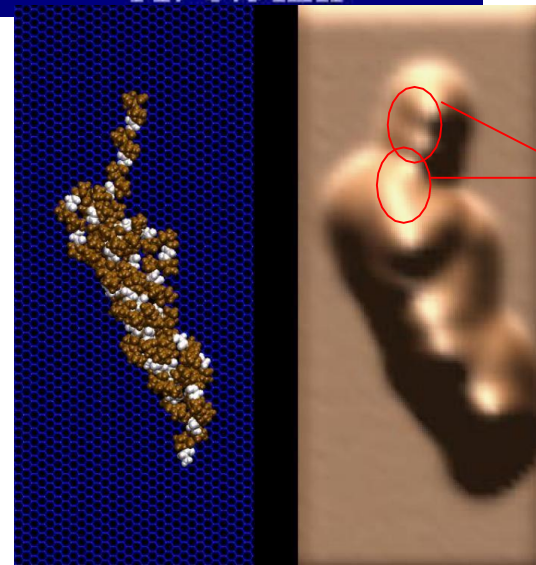
通常のWSで2
週間程度の計
算時間

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。

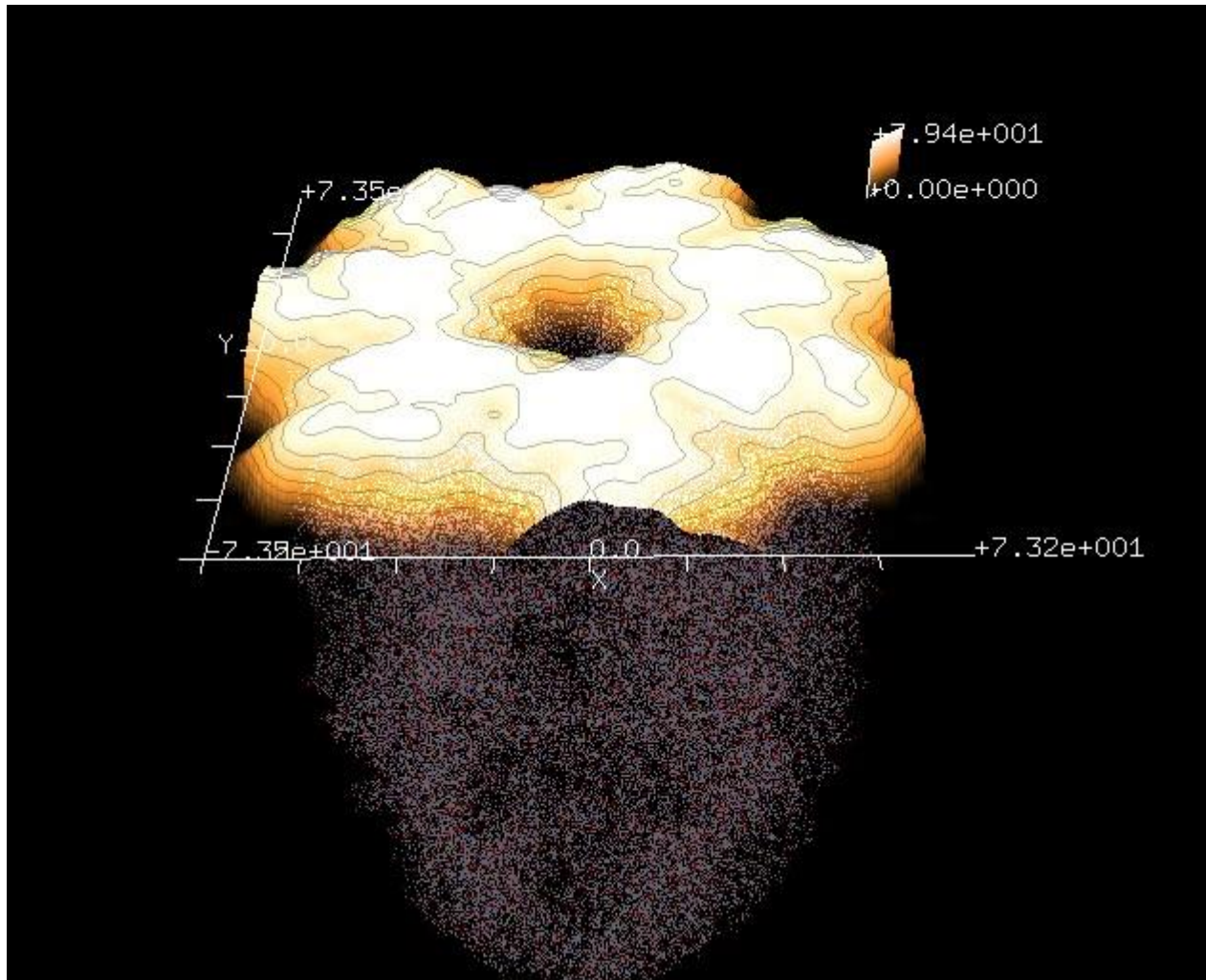
探針はPRO とGLYの
高さの違いを認識できる



proline

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

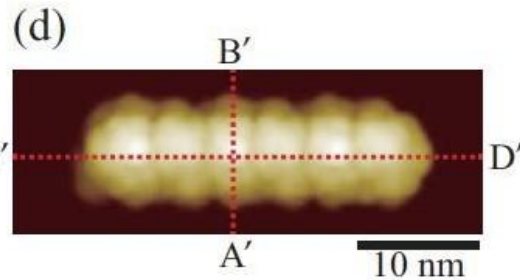
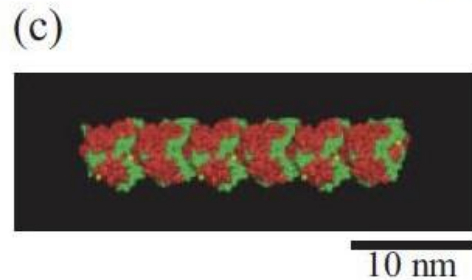
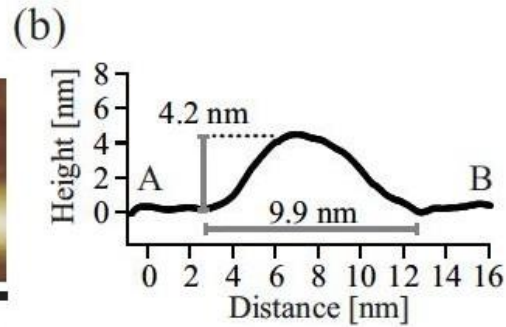
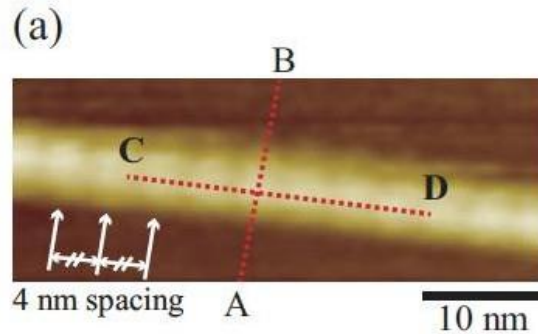
原子位置はPDBから

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

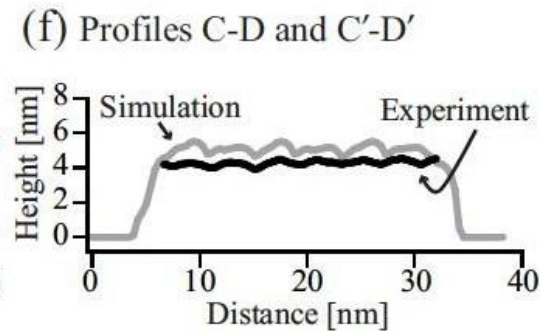
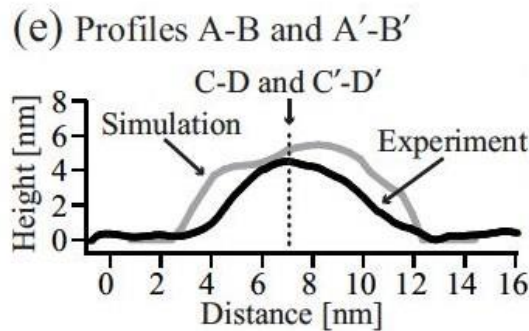
AFM 実験像



AFM シミュレーション像
GeoAFM

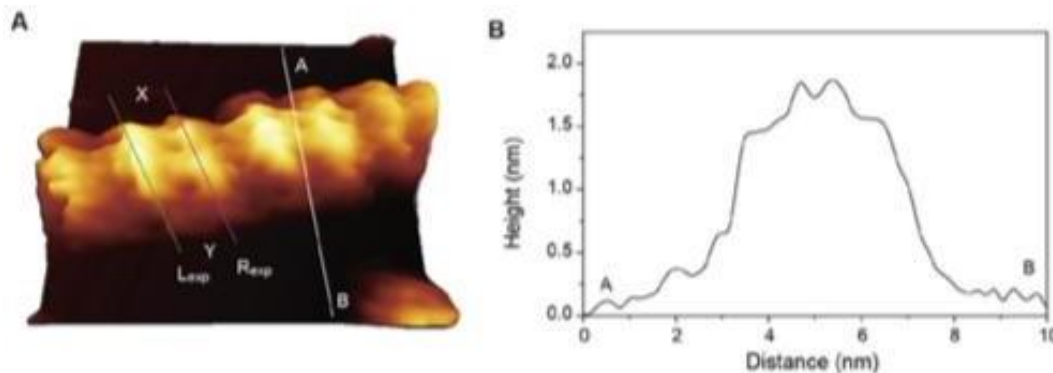


実験とシミュレーションの断面図



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,

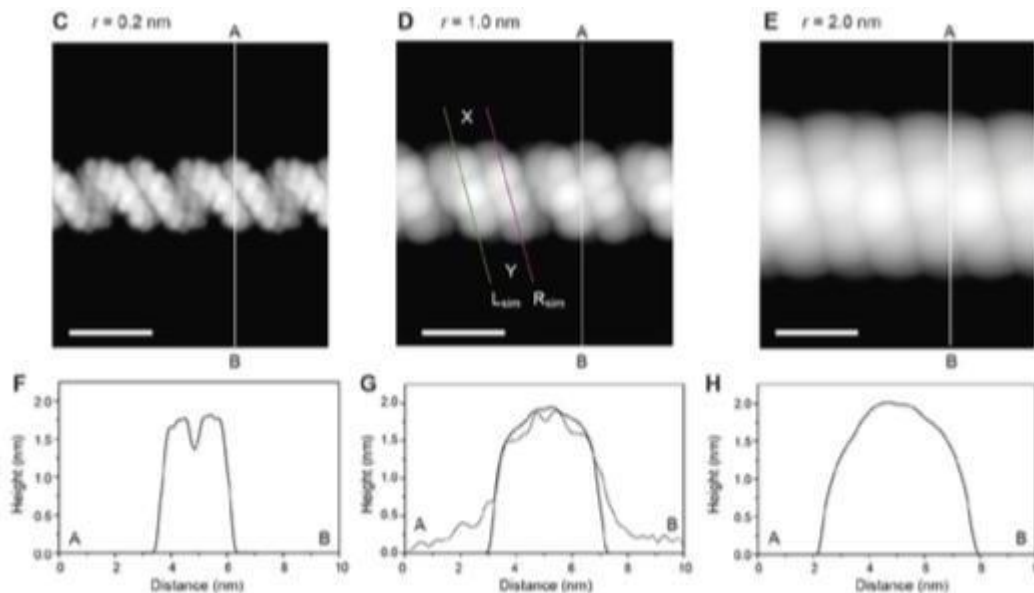
ACS Nano, 2013, 7
(2), pp 1817–1822

$r=0.2\text{nm}$

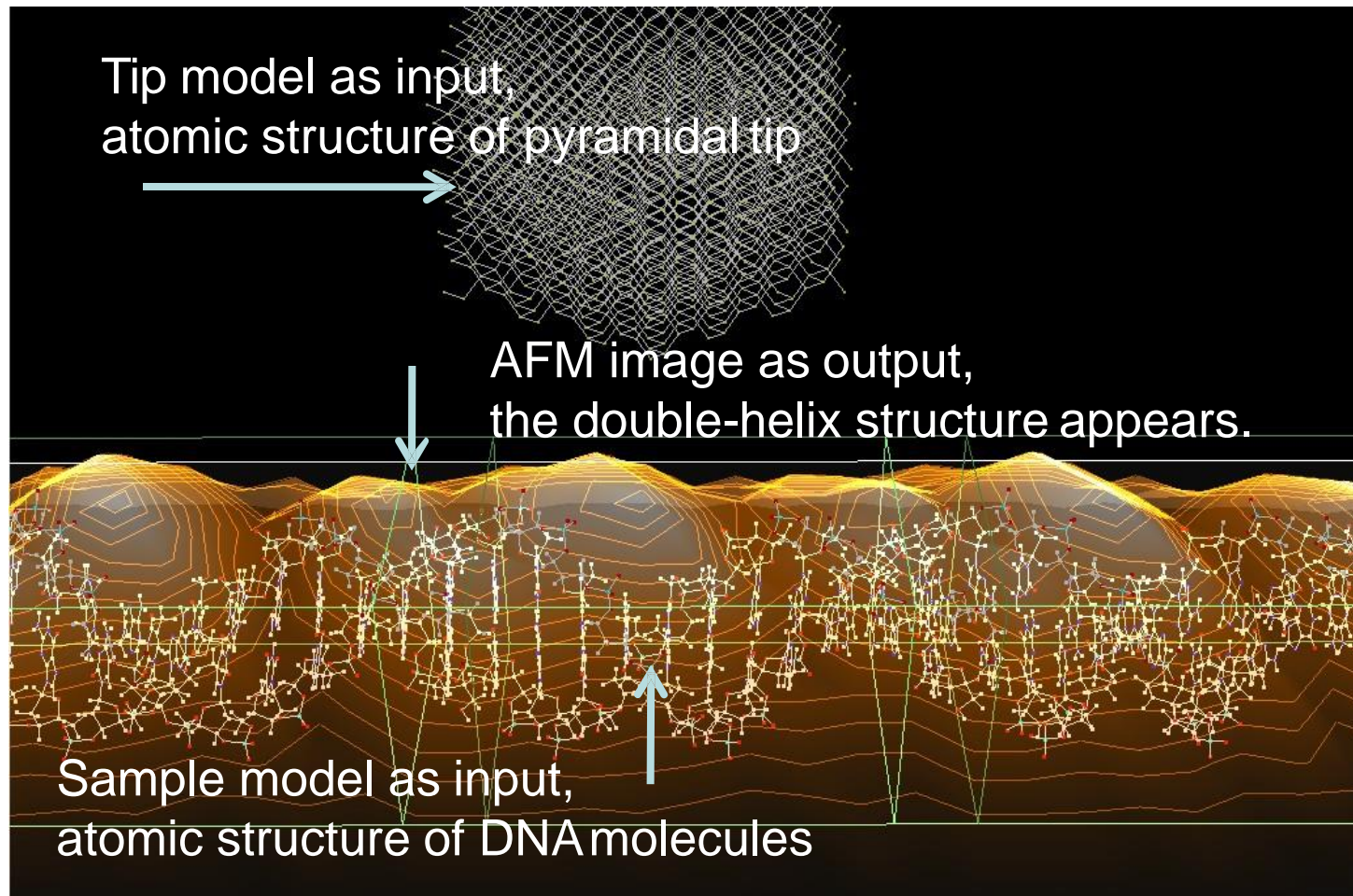
$r=1.0\text{nm}$

$r=2.0\text{nm}$

GeoAFMによる
シミュレーション



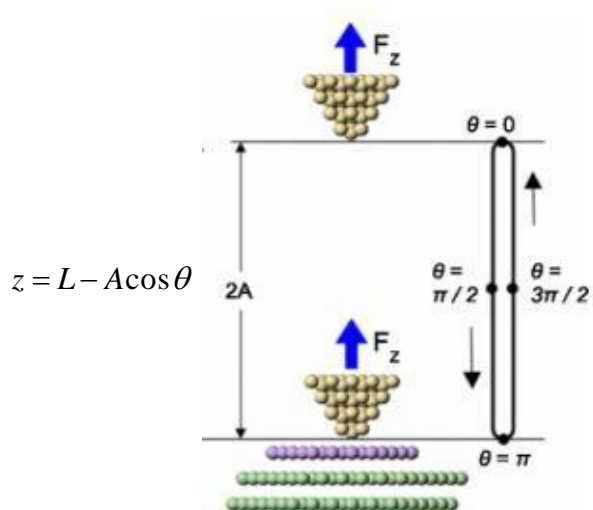
第1の機能: 画像の予測



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

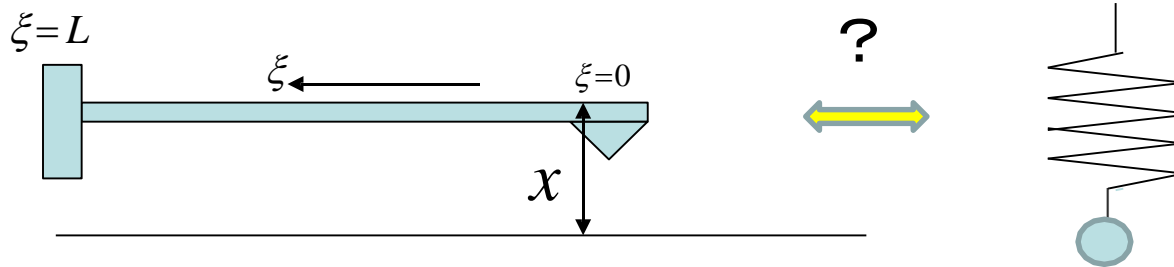
- LiqAFM(粘弾性接触系タッピングシミュレータ)
- CG
- MD
- FemAFM
- DFTB

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): $x(\xi, t) = \sum_n x_n(t) \phi_n(\xi)$

$$\ddot{x}_n(t) + \gamma \dot{x}_n(t) + \omega_n^2 x_n(t) = F_{driv}(t) + F_{liq}(t) + F_{TS}(t)$$

$$= \frac{\int_0^L \tilde{F}_{driv}(\xi, t) \phi_n(\xi) d\xi}{\rho S_n} + \frac{\int_0^L \tilde{F}_{liq}(\xi, t) \phi_n(\xi) d\xi}{\rho S_n} + \frac{\int_0^L \tilde{F}_{TS}(\xi, t) \phi_n(\xi) d\xi}{\rho S_n}$$

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

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

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

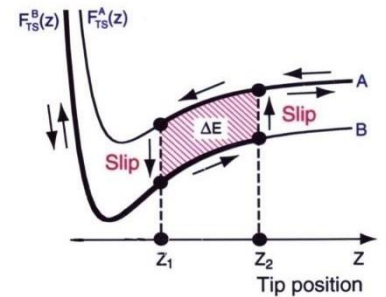
探針 試料間相互作用力

共鳴のピーク幅

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

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

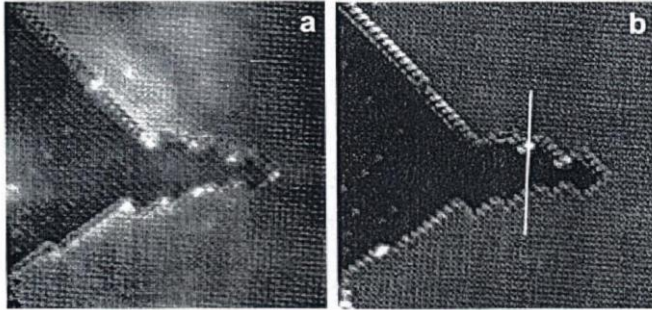


AFM像

エネルギー散逸

散逸像

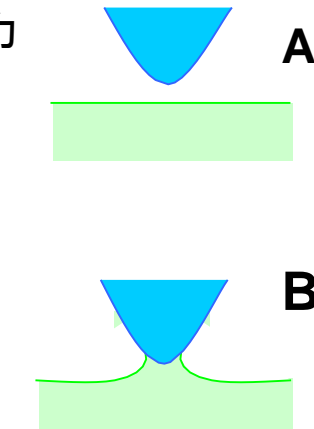
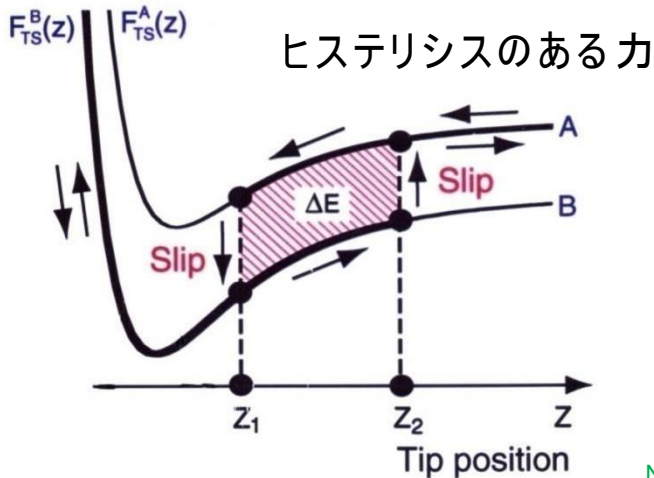
周波数像



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

NaCl island on Cu(111)

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

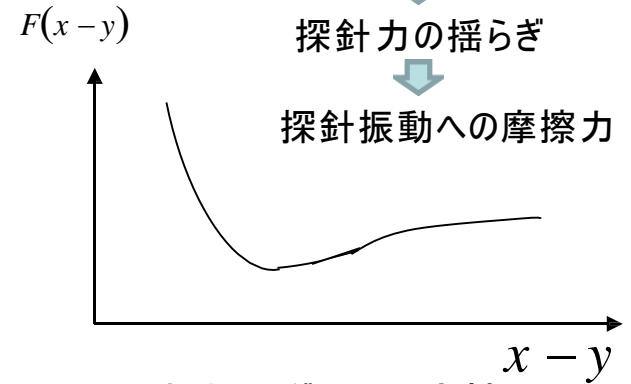


N. Sasaki and M. Tsukada
Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L1334

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

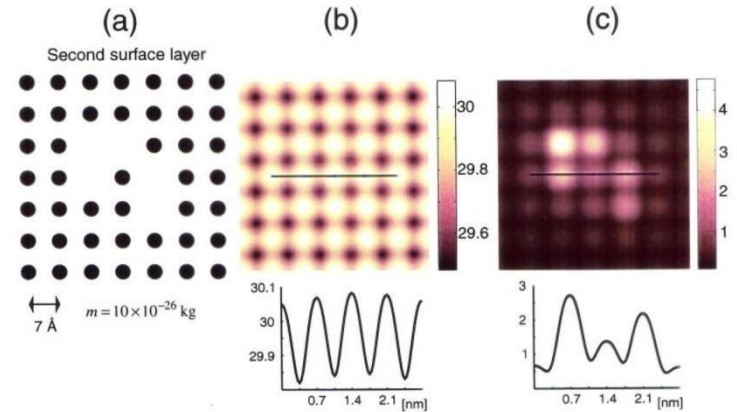


表面原子の熱揺らぎによる摩擦

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

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

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



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

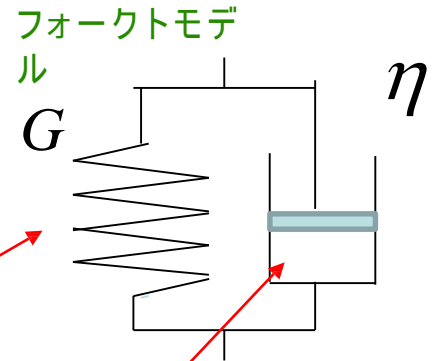
粘弾性系と接触（凝着・濡れ）系のモデリング

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

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

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

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



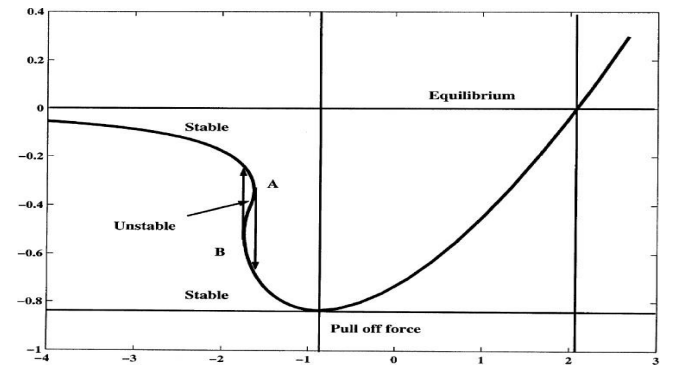
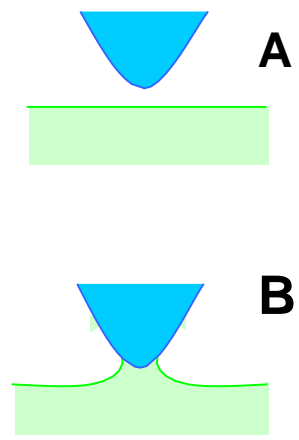
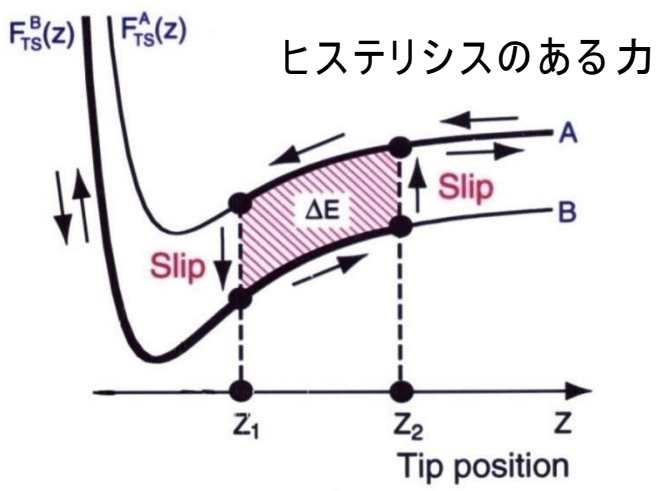
変位に比例する力

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

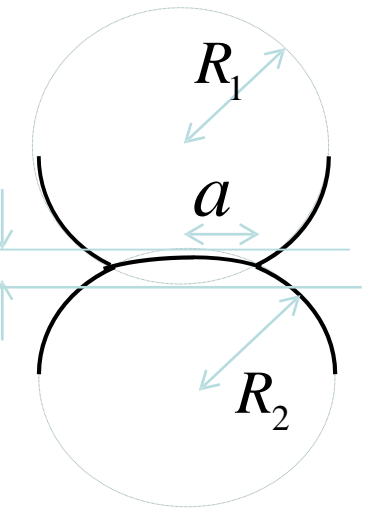
$$h = \frac{1}{\pi \omega_0} \int_0^{2\pi} \eta \Theta(A \cos \theta + L - L_0) \sin^2 \theta d\theta$$

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



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)

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

van der Waals force

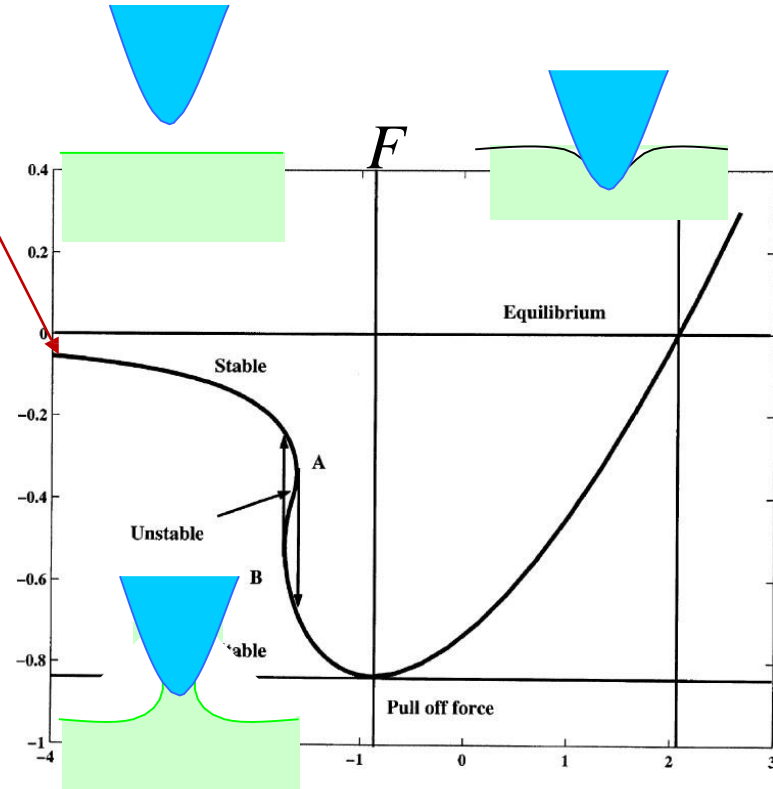
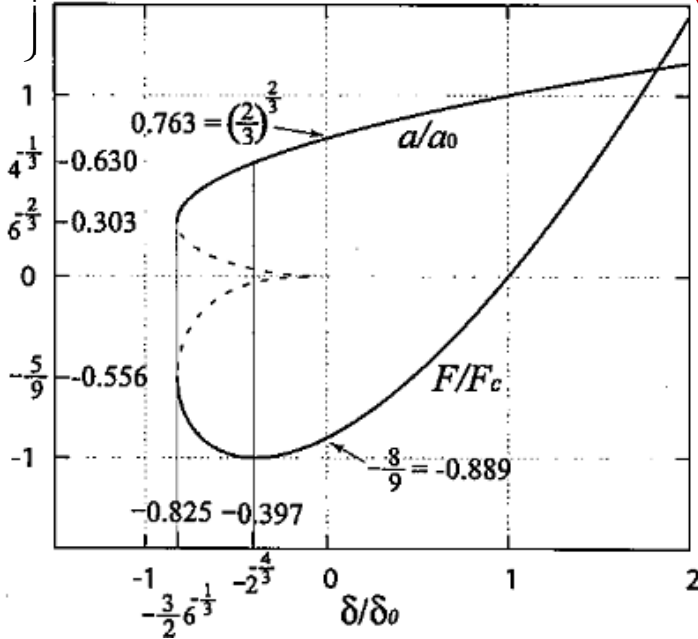
$$f_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2}$$

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

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

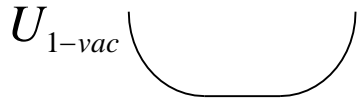
$$\delta_0 = \frac{a_0^2}{3R}$$

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



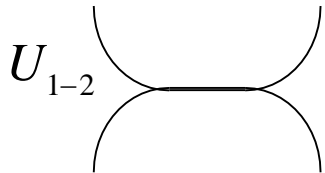
凝着力と表面張力

表面エネルギー



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

表面エネルギー



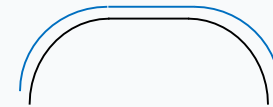
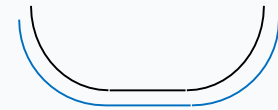
$$U_{tach} = U_{1-2}$$

凝着エネルギー

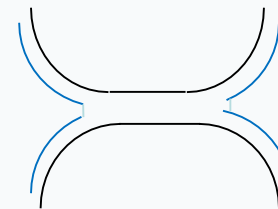
$$U_{adhesion} = U_{ditach} - U_{tach}$$

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

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

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

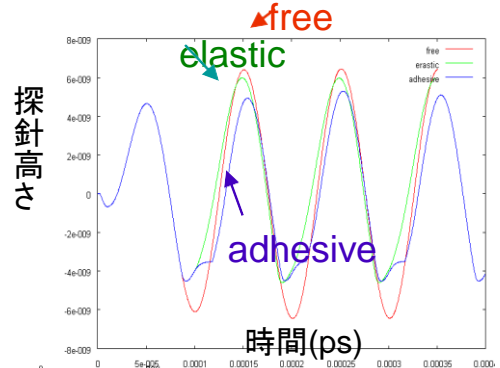
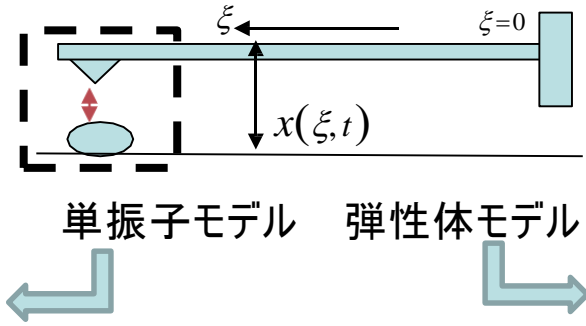
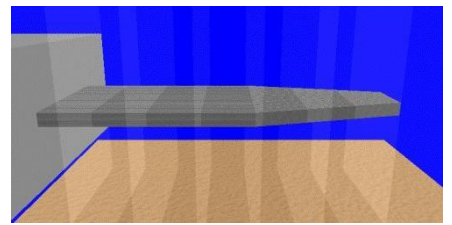
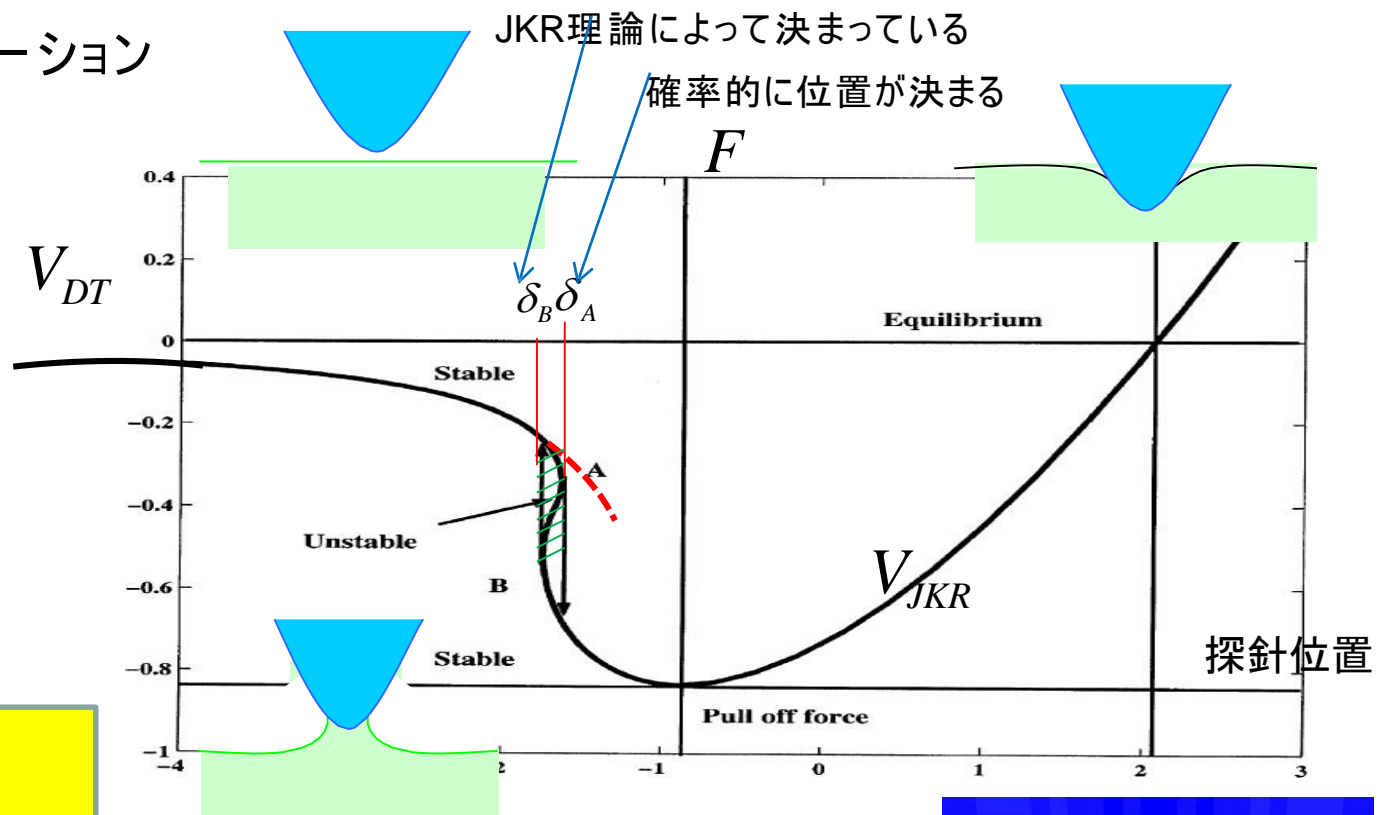
$$r = -\frac{1}{2kA\pi_0} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

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

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

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

$$+ \frac{1}{2kA\pi_0} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \sin \theta d\theta$$



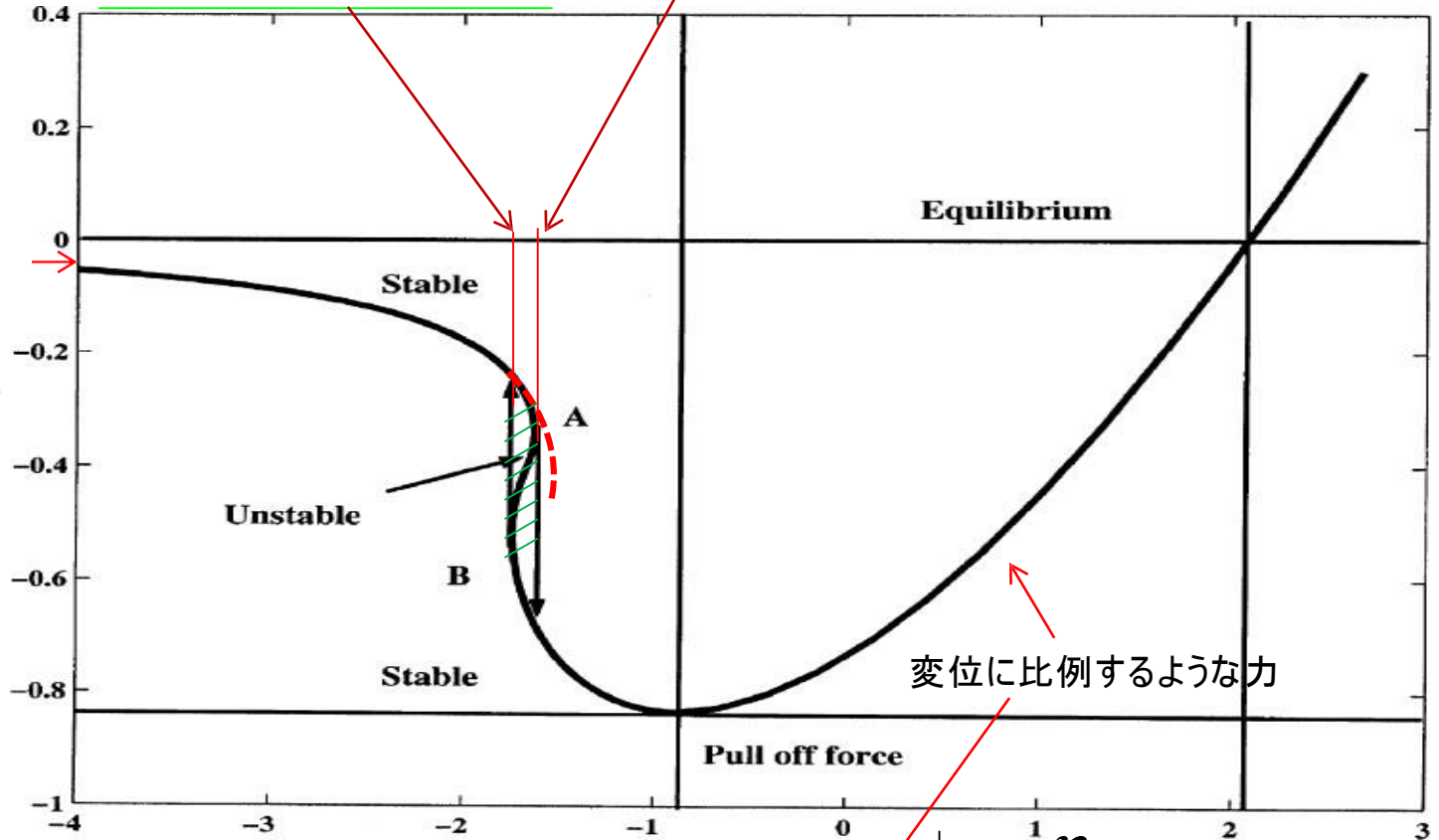
接触系におけるヒステリシス部分と粘弾性部分の扱い方

この位置は
JKR理論により
確定

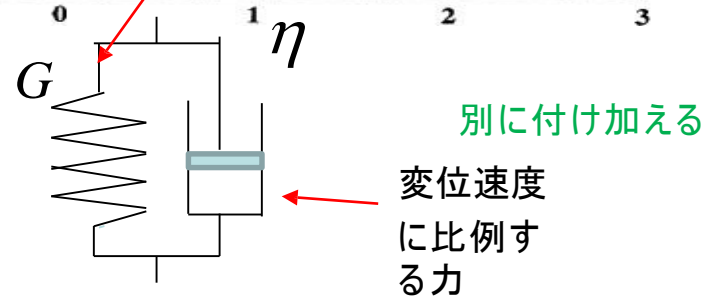
この位置は、
確率的に決まると
する

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

理論シミュレーションの方法

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

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

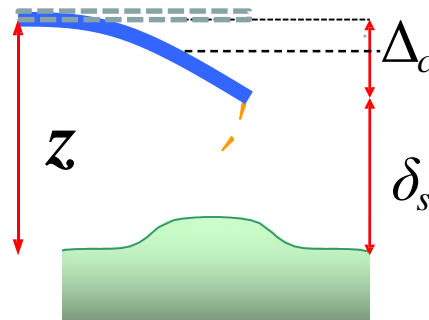
Si_Cantilever: $400\mu\text{m} \times 40\mu\text{m} \times 0.4\mu\text{m}$

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

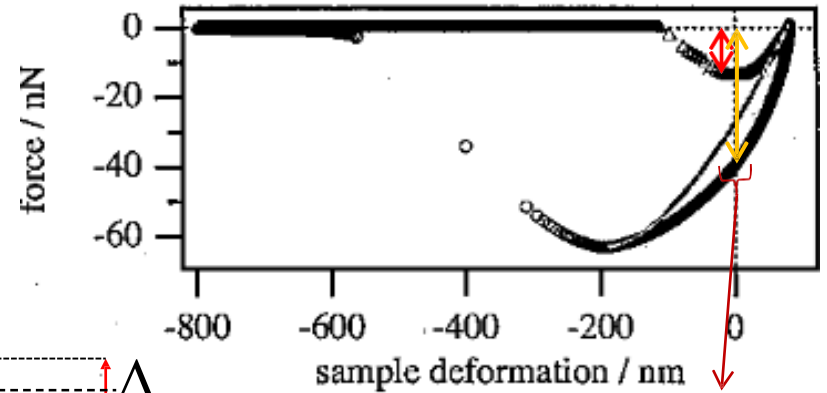
Sample(tip) Young Modulus:

60.0MPa (130GPa)

adhesive_energy(γ) = 10J/m^2

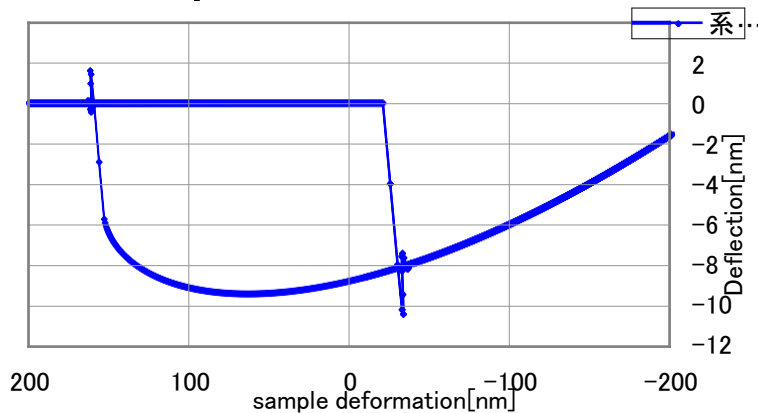


西-中嶋 による高分子表面の計測
D.Wang et al, Macromolecules,
(2010) 43, 3169

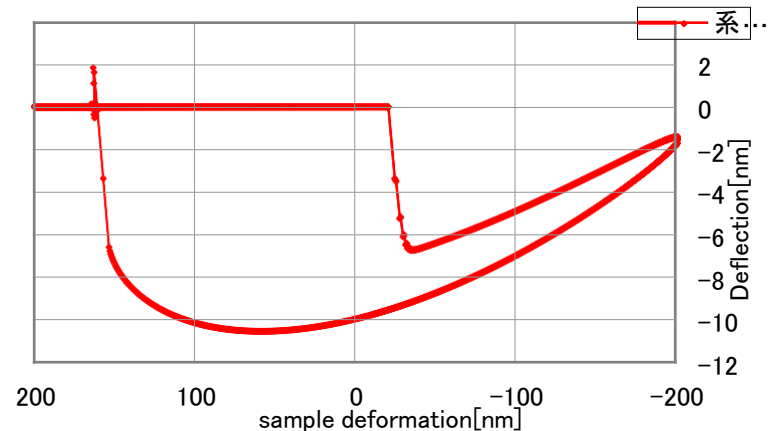


Visco-elastic effect?

$\eta = 0.00$



$\eta = 0.02$



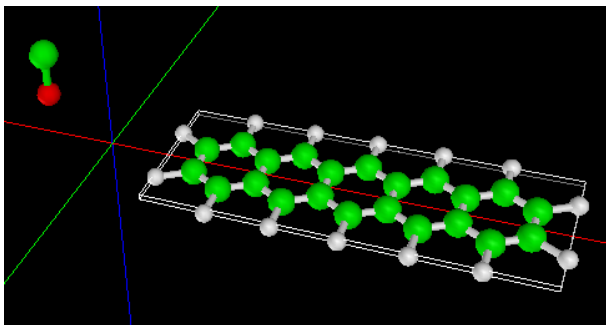
種々のソルバーによるAFMシミュレーションの実例

古典力学AFM シミュレータの実例

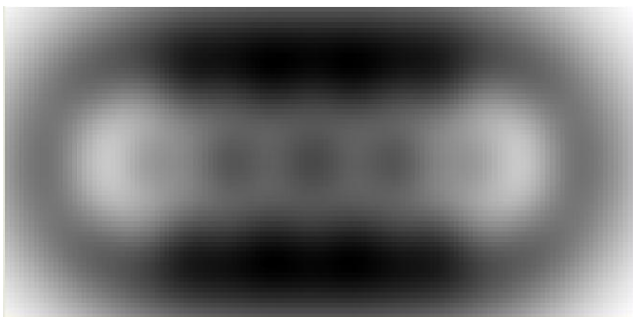
CG 構造最適化AFM像
シミュレータ

CO 探針によるペンタン線のAFM像

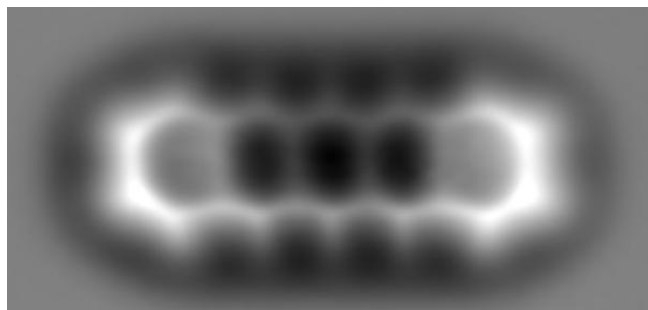
- fixed sample structure
- constant height
- calculation time
20 min with PC



simulation



experiment

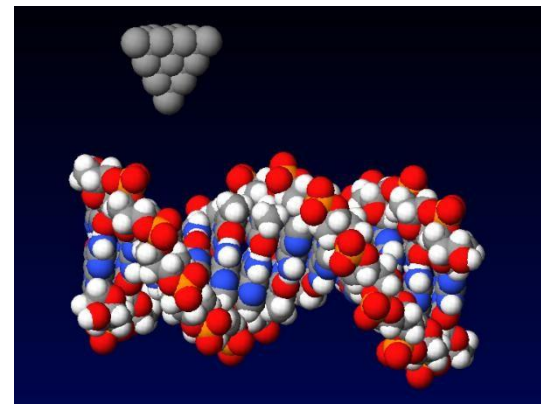


L.Gross, F.Mohn,
N.Moll, P.Liljeroth,
G.Meyer,
SCIENCE, 325
(2009)1110

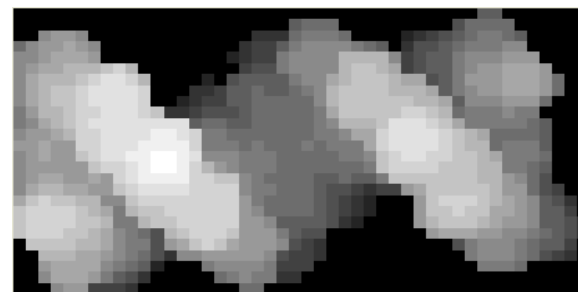
$$\Delta f = rf_0 = - \frac{f_0}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

C 探針によるDNAのAFM像

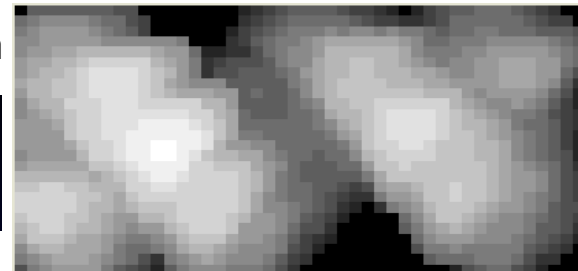
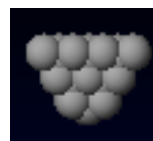
- DNA structure fixed
- constant frequency
- calculation time
3 hours with PC



simulation
Tip C 1 atom



simulation
Tip C 29 atom

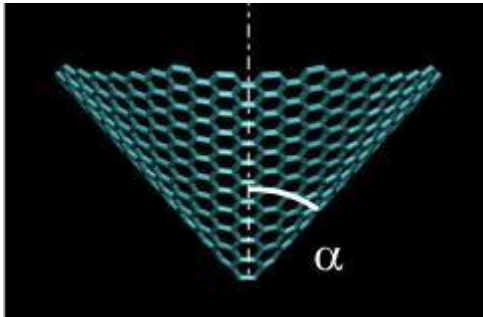


BCO/C5 SAM膜のnc-AFM像シミュレーション

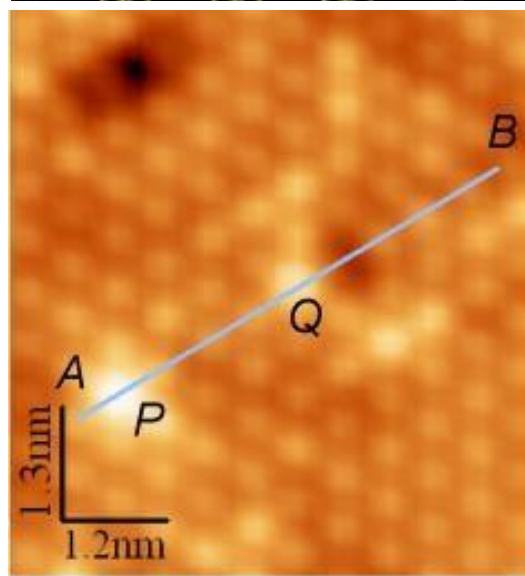
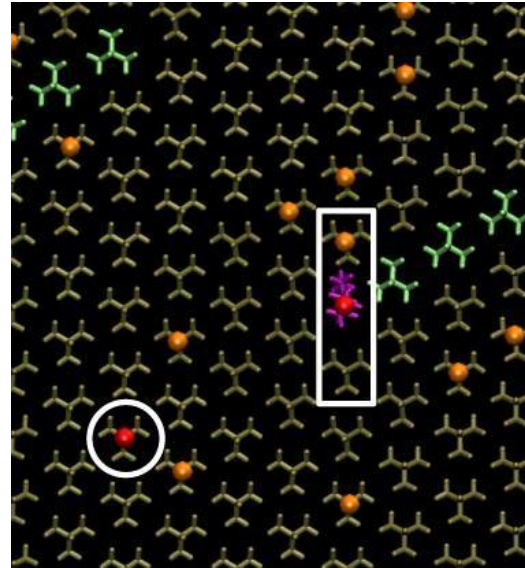
K.Tagami and Mtsukada
e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 4 (2006) 299-306



C5 molecules are embedded into **BCO SAM**



Carbon nano-cone tip

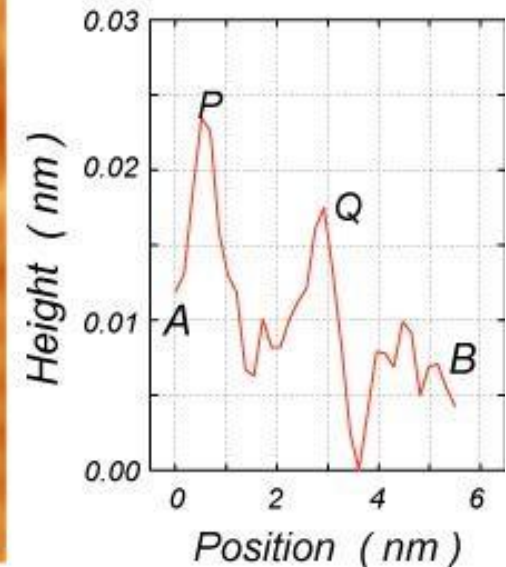


MD snap shot

Domain structures

Fluctuating height

ncAFM image simulation



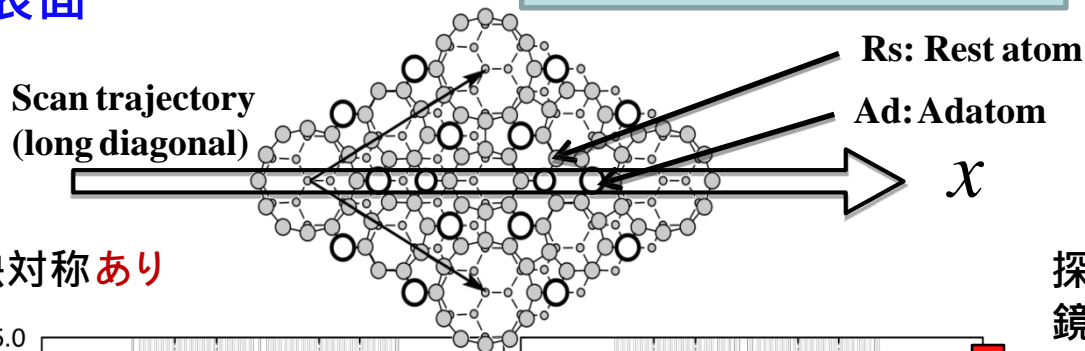
The higher C5 molecule at Q is observed lower than the BCO molecule at P !

ncAFMにおける

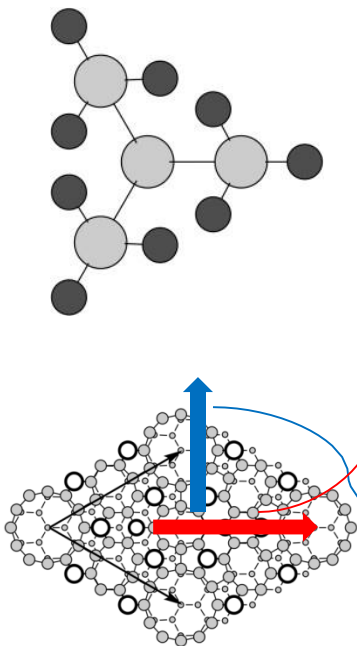
3次元力分布と探針効果

Si(111)-(5x5)-DAS 表面

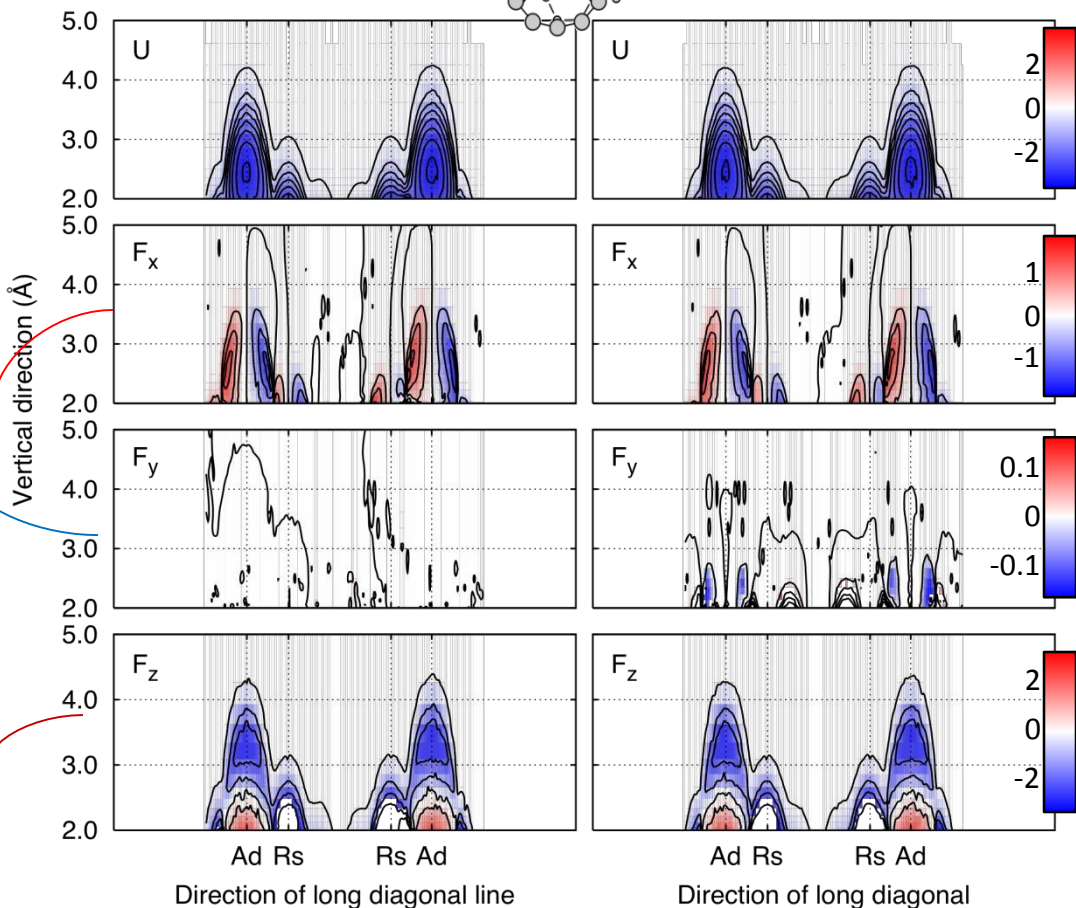
DFTB 量子論的
AFM/STM/KPFM像
シミュレータ



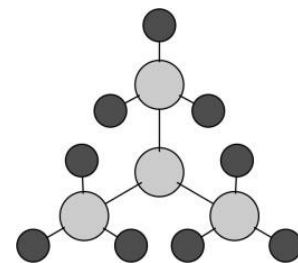
探針: X軸に関する鏡映対称あり



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

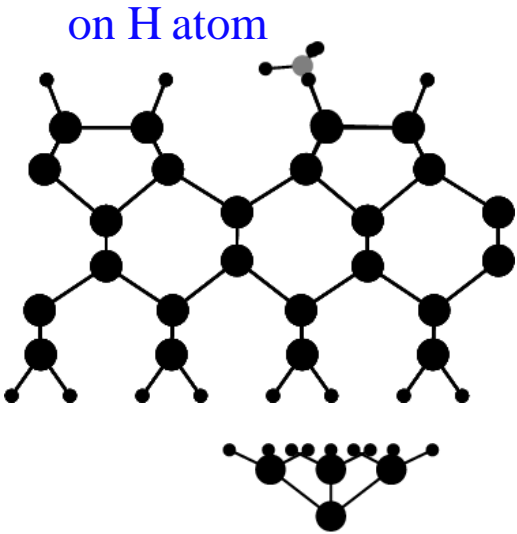
A. Masago et al. Jpn. J. Appl. Phys., 48, 025506 (2009)

DFTB 量子論的
AFM/STM/KPFM像
シミュレータ

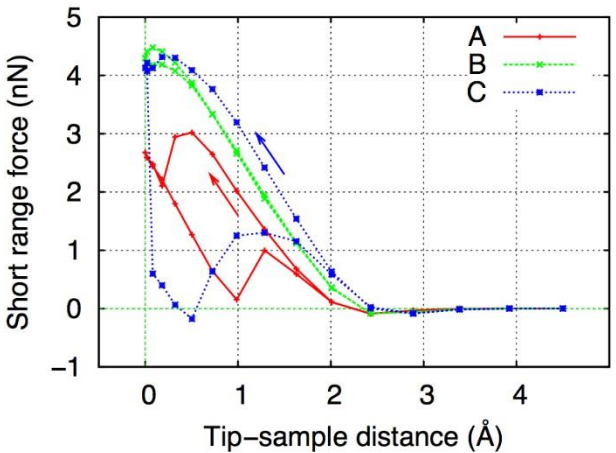
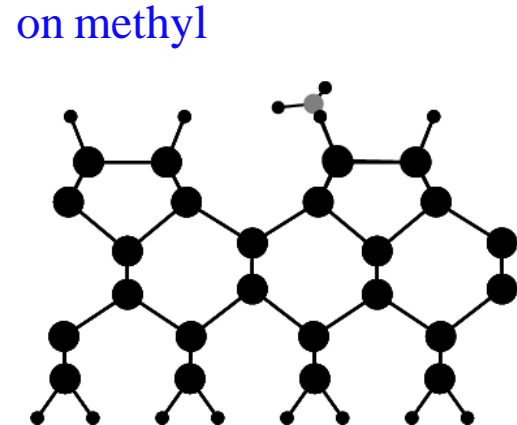
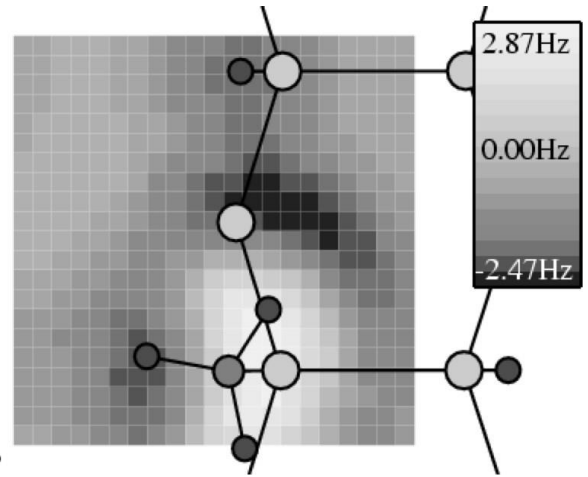


$$\Delta f = -\frac{df}{dz} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

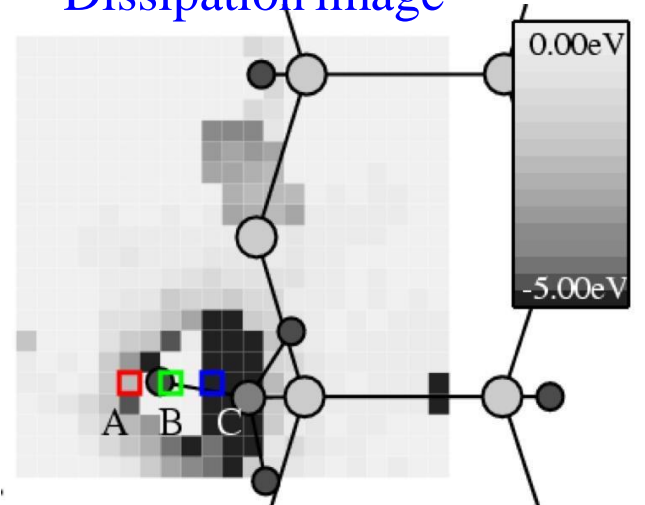
Frequency shift image
Constant height



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

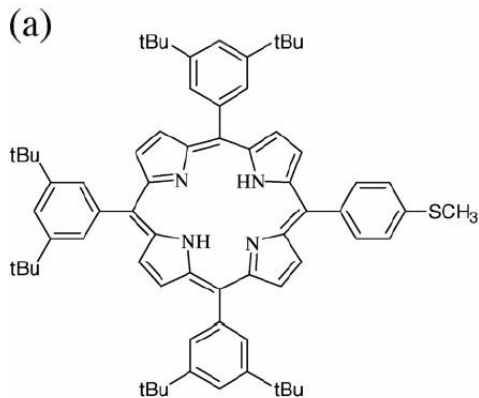


Dissipation image



MSTBPP分子のAFM像

CG 構造最適化AFM像
シミュレータ

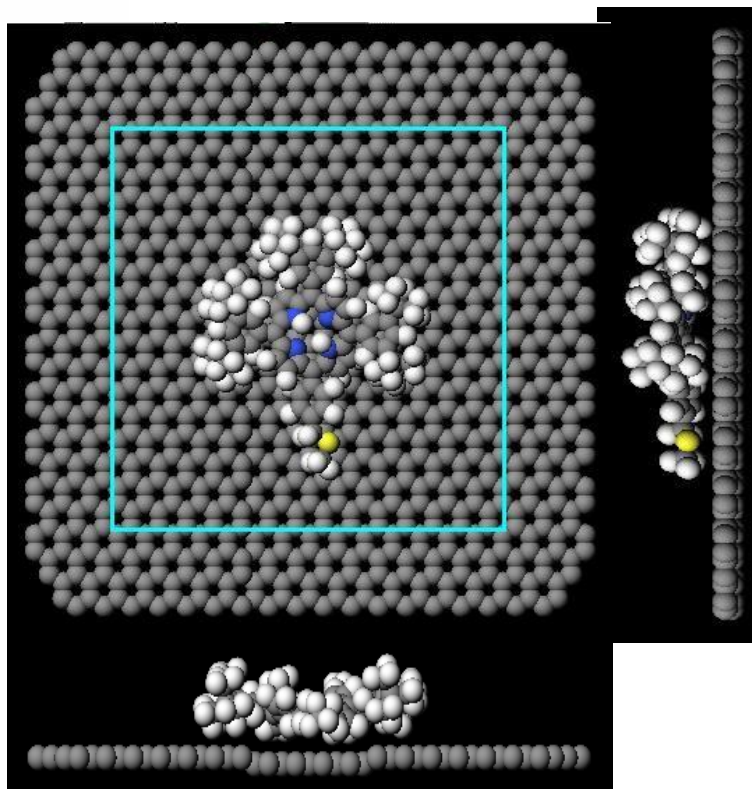


M.Harada and M.Tsukada
Phys. Rev. B77, (2008) 205435

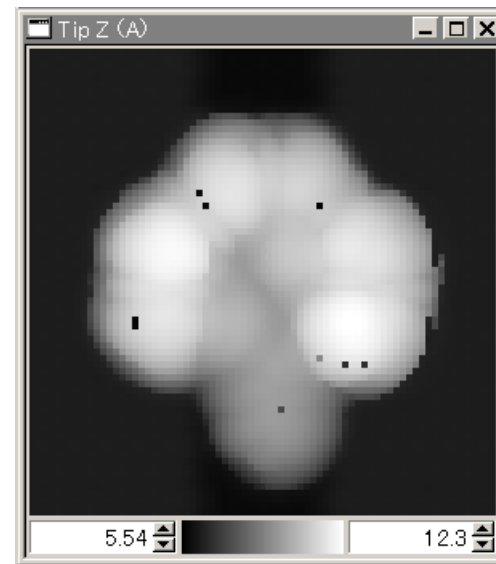
Hydrogen atom tip
 $F_z = -0.0005\text{nN}$
 $36\text{ \AA} \times 36\text{ \AA}$ (pixsize=0.5 \AA)

Depth = 0.5 \AA

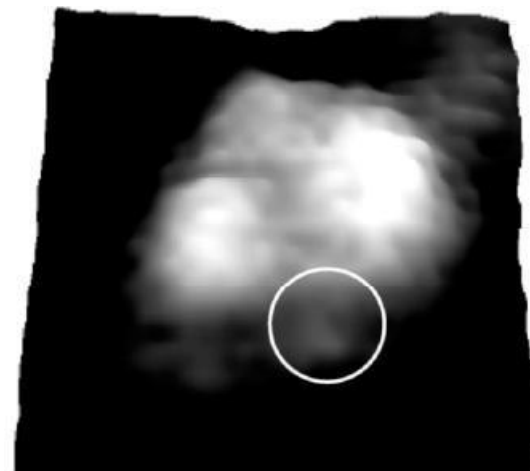
methylthiophenyl-
tris-t-butylphenyl-
porphyrin
(MSTBPP)分子の
NC-AFM実験像
by 田中氏らgroup



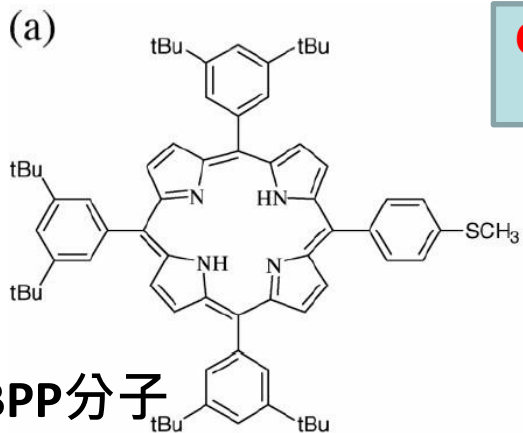
シミュレーション像



実験像



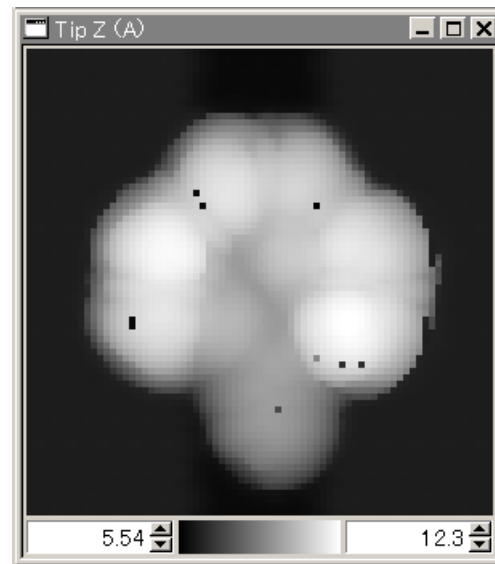
分子の滑りや変形を許すと



CG 構造最適化AFM像シミュレータ

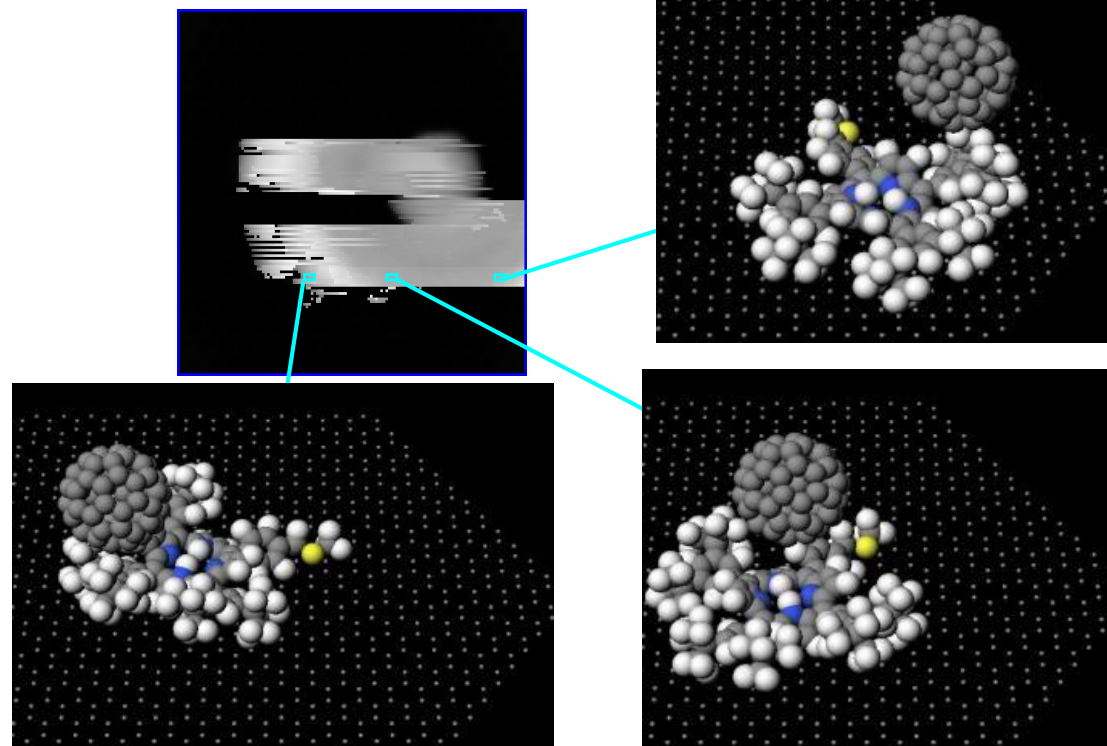
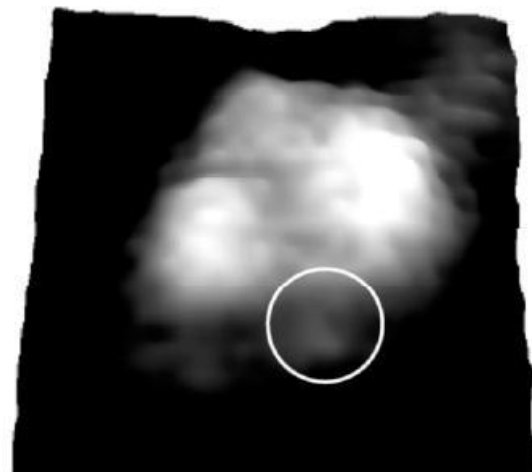
M.Harada and M.Tsukada
Phys. Rev. B77, (2008) 205435

シミュレーション結果



実験像

observed by S.Tanaka



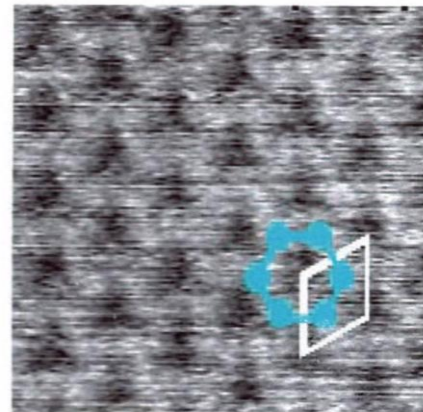
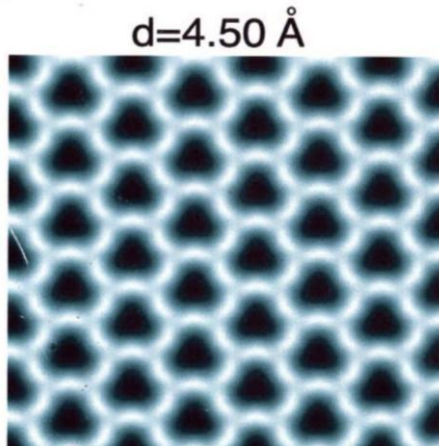
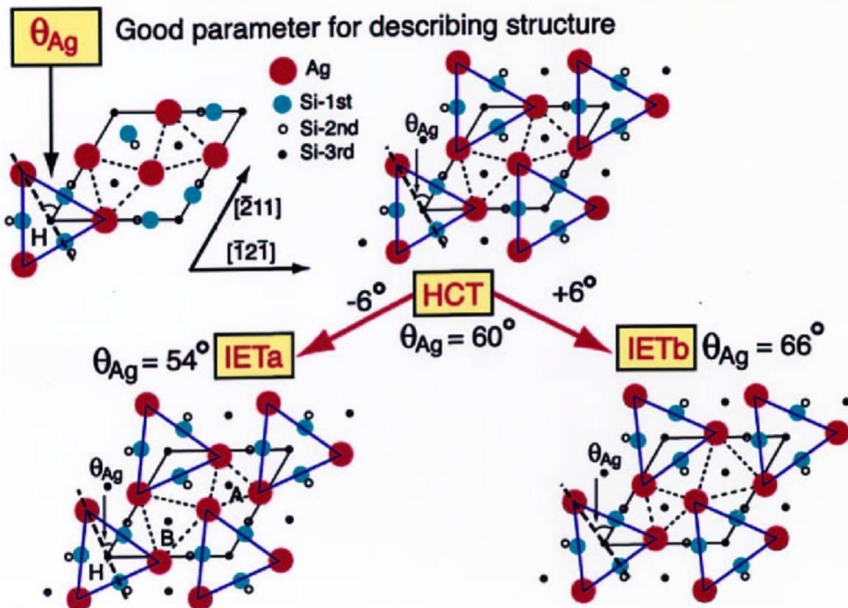
Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 表面のNC-AFM像の温度依存性

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

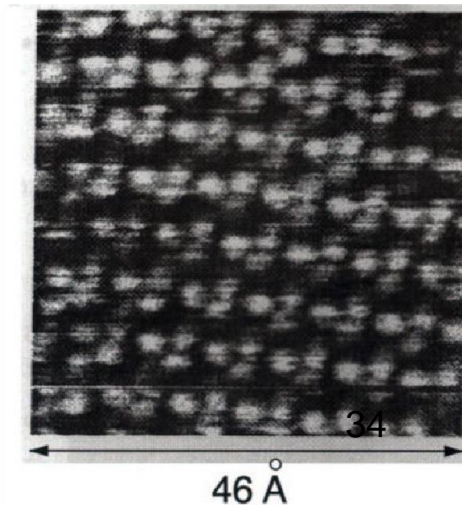
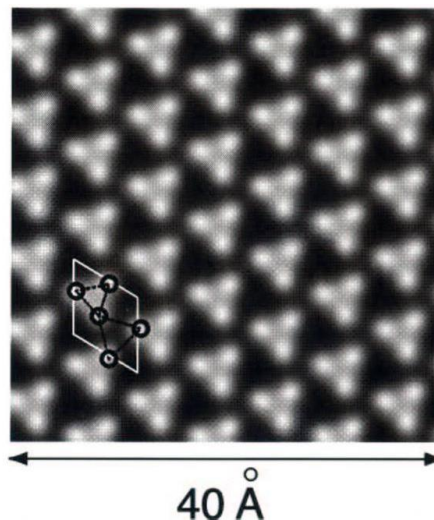
CG 構造最適化AFM
像シミュレータ

理論シミュレーション

実験 Prof. Morita
 $T=300K$



$T=6.2K$

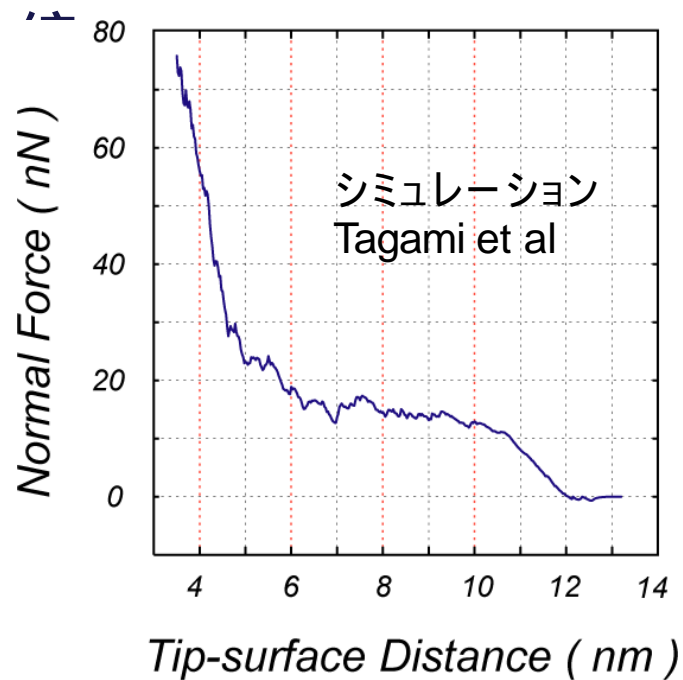


温度依存性は表面構造の
熱揺らぎを反映

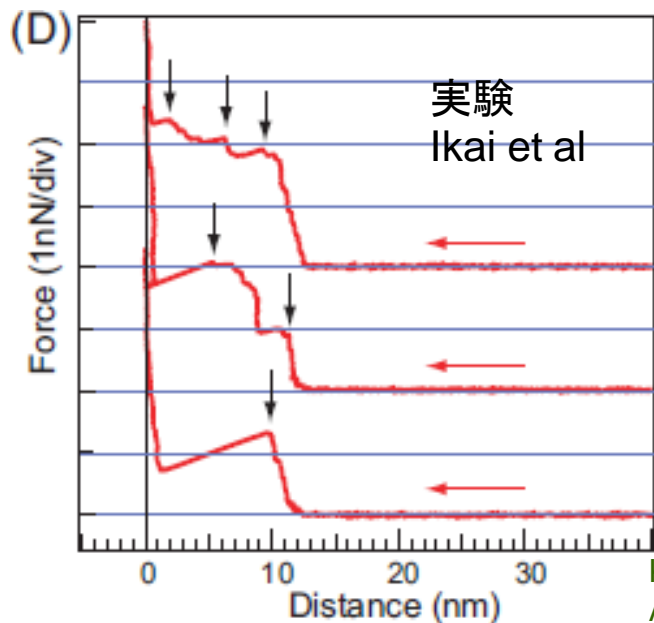
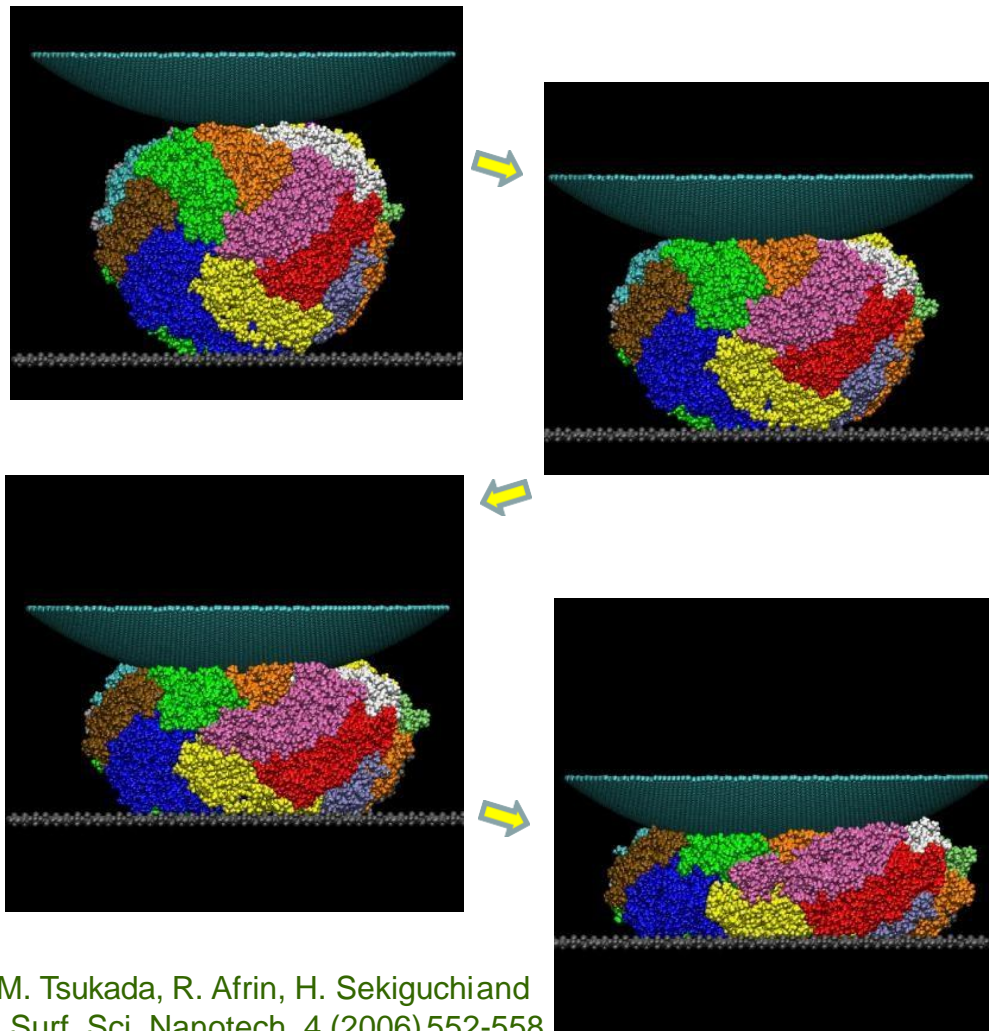
理論シミュレーション
で
解明

探針によるアポフェリチンの圧

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

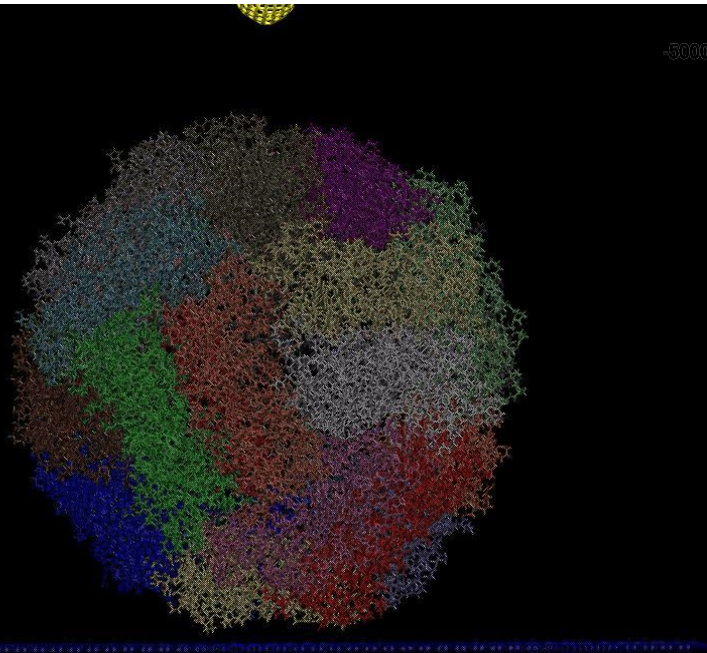
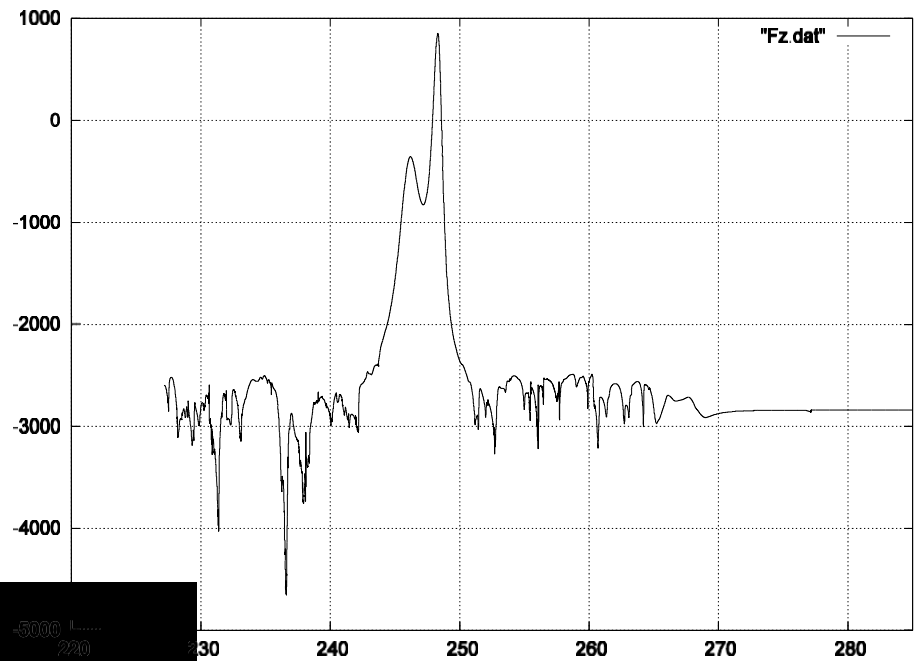


K. Tagami, M. Tsukada, R. Afrin, H. Sekiguchi and
A. Ikai, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 4 (2006) 552-558.

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

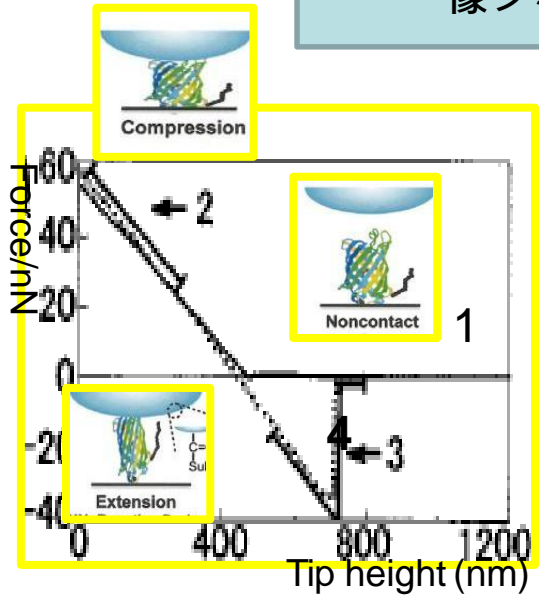
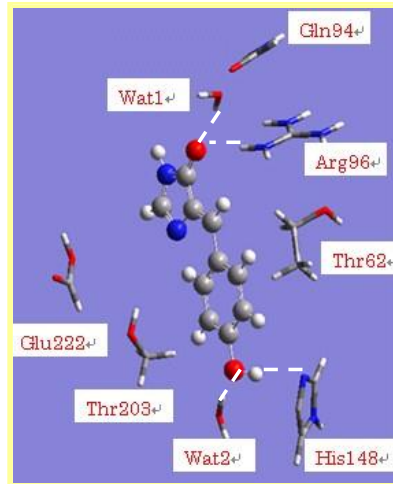
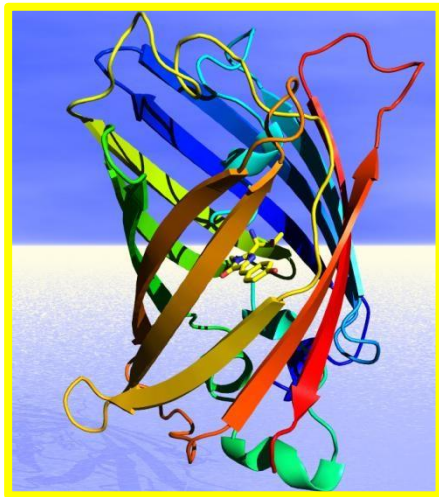
球殻状のタンパク質分子
フェリチンを、カーボンナノチューブ探
針
で押すナノ力学実験のシミュレーション



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

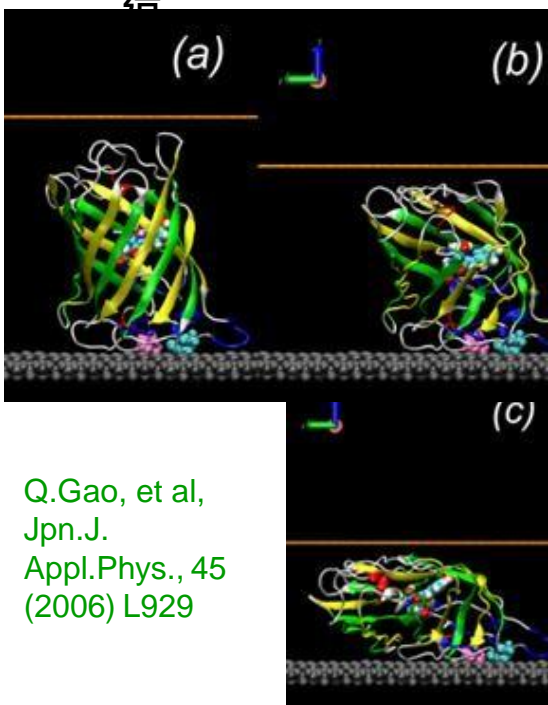


蛍光強度の
著しい減少

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

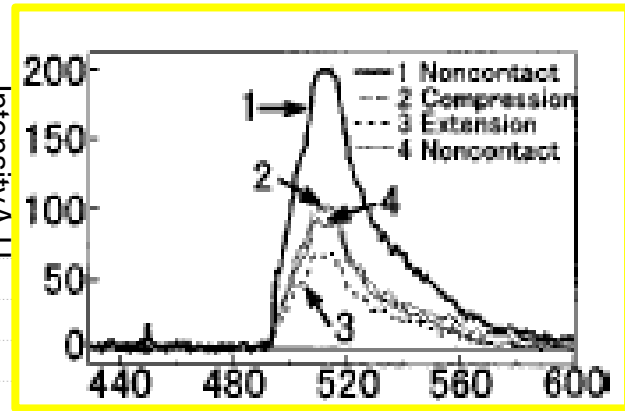
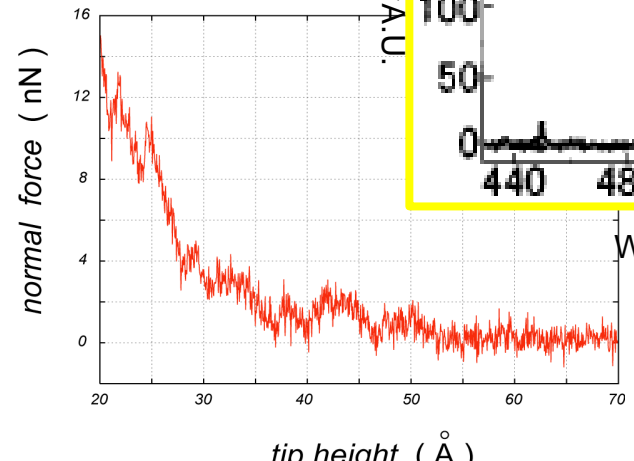
X線による構造
造

発色団



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

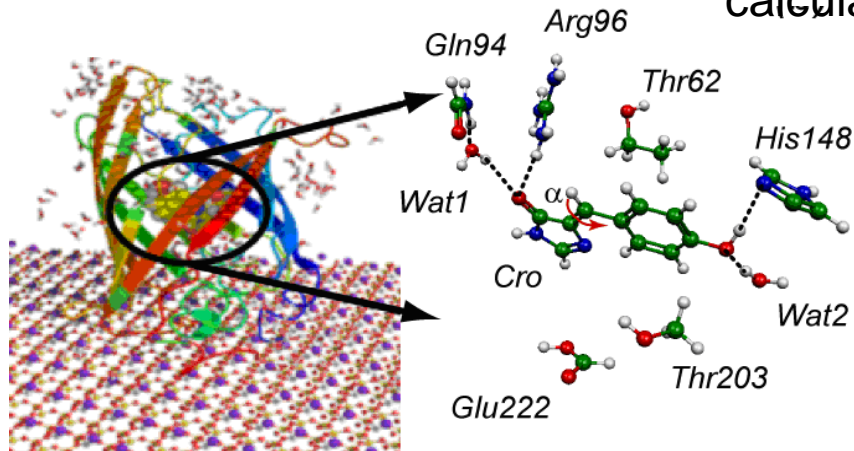
発光強度減少のメカニズム

MD 分子動力学AFM
像シミュレータ

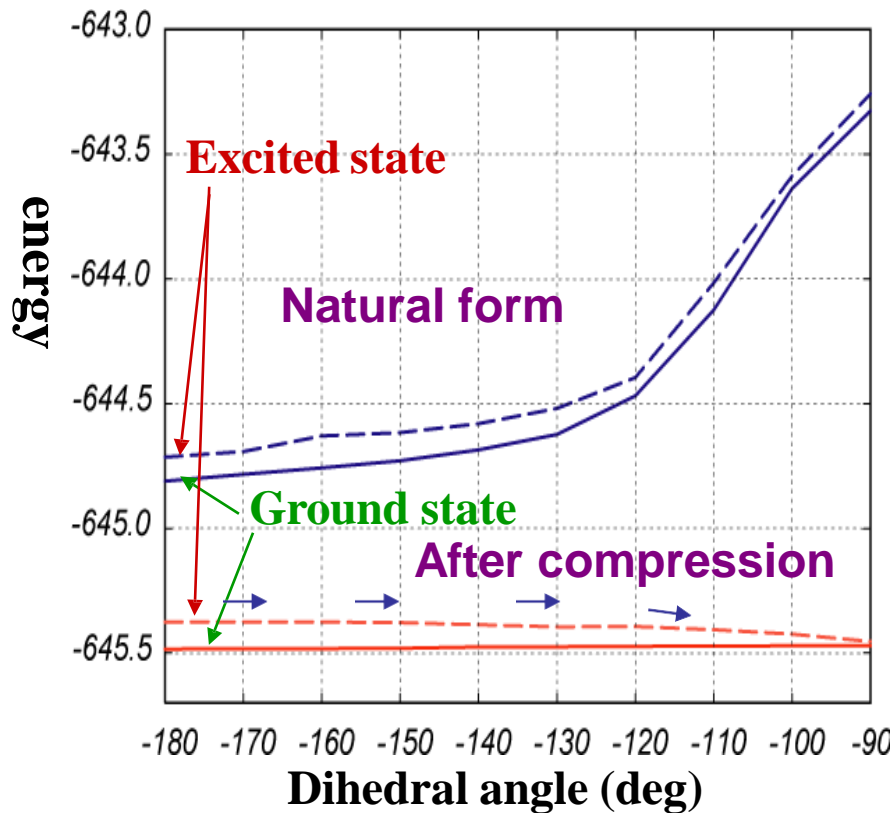
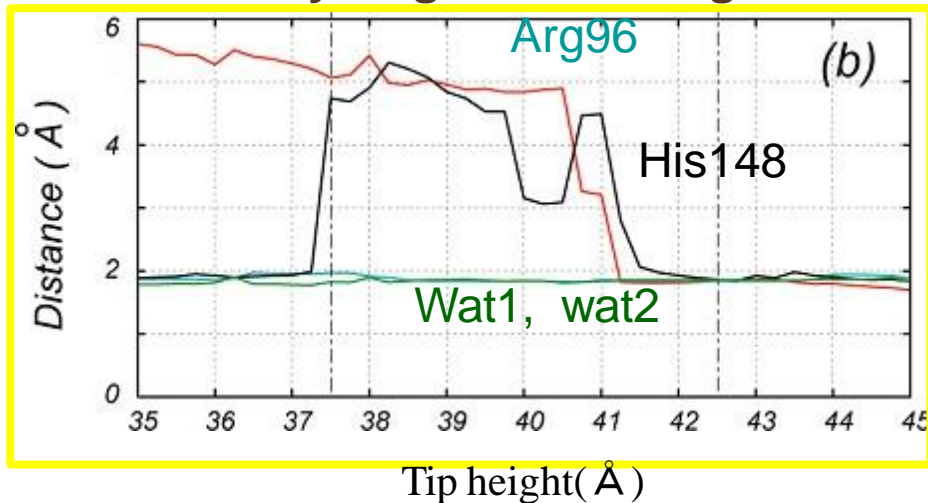
-ナノ工学実験のシミュレーション-

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

CM/MM
ONIOM
calculation



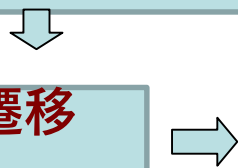
Hydrogen bond length



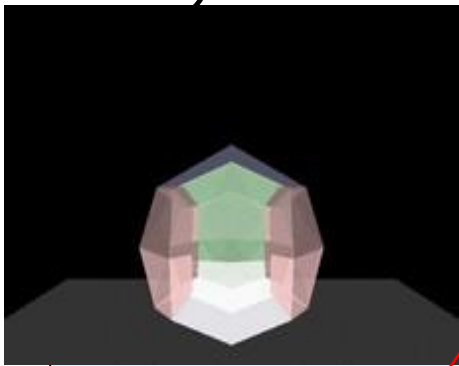
圧縮による回転障壁の消失

無輻射遷移の増強

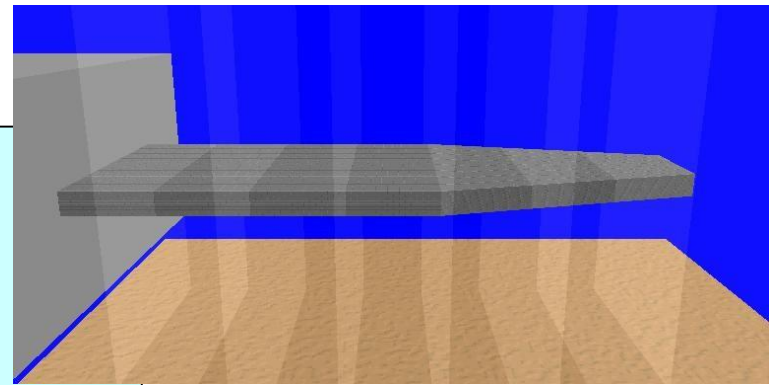
発光強度の減少



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

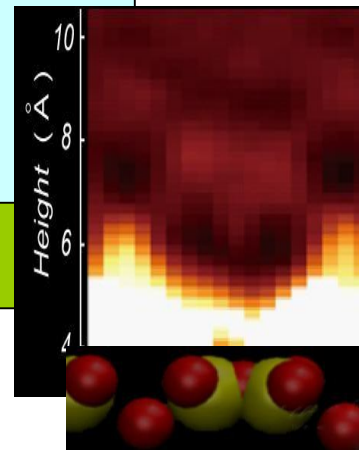
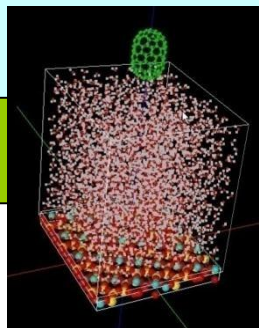
CG, MD原子・分子・ナノ
材料AFM像シミュレー
タ

接触問題、
濡れ水皮膜問題

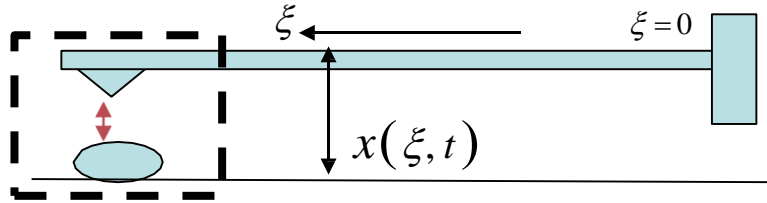
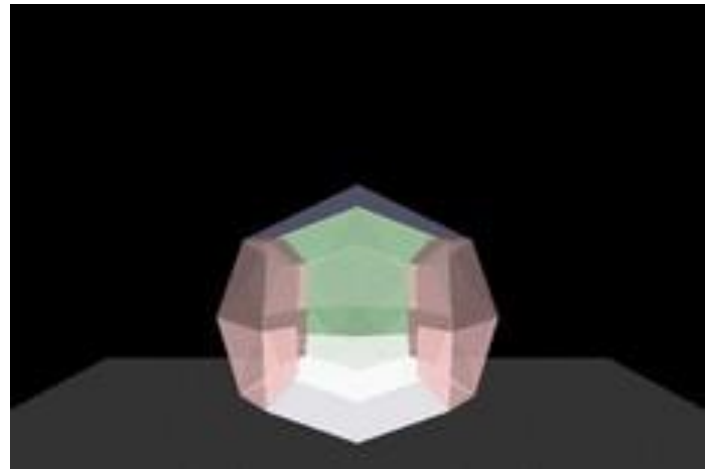
液体に媒介される力
狭い領域に
閉じ込められた液
体

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



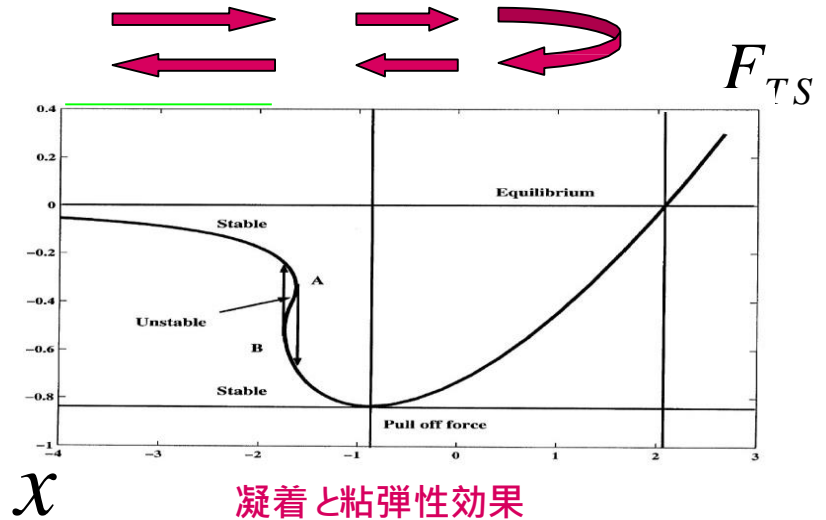
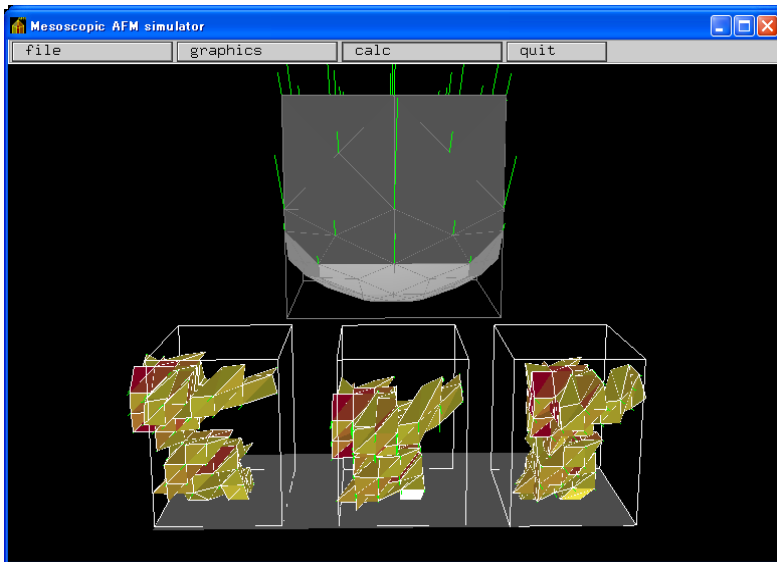
$$EI \frac{\partial^4 x(\xi, t)}{\partial \xi^4} + \gamma \frac{\partial x(\xi, t)}{\partial t} + \rho \frac{\partial^2 x(\xi, t)}{\partial t^2} = \tilde{F}_{liq}(\xi, t) + \tilde{F}_{TS}(\xi, t)$$

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

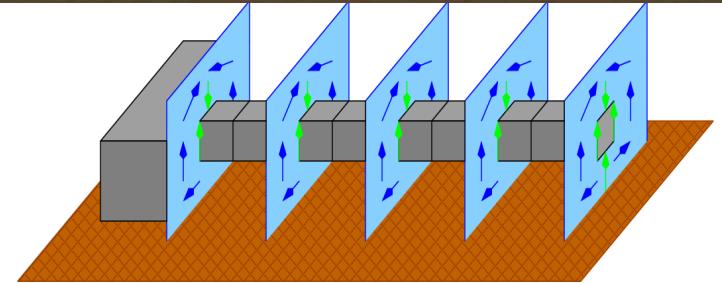
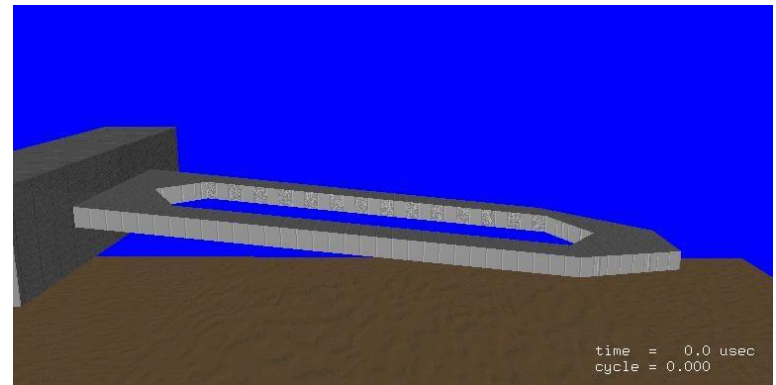
$$(1 + \kappa) \frac{d^2 x}{dt^2} + (\tilde{\gamma} + \gamma_{liq} + \gamma_{diss}) \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = F_{TS}(x)$$

タンパク質分子の粗視化と粘弾性モデル化



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

Ψ 

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

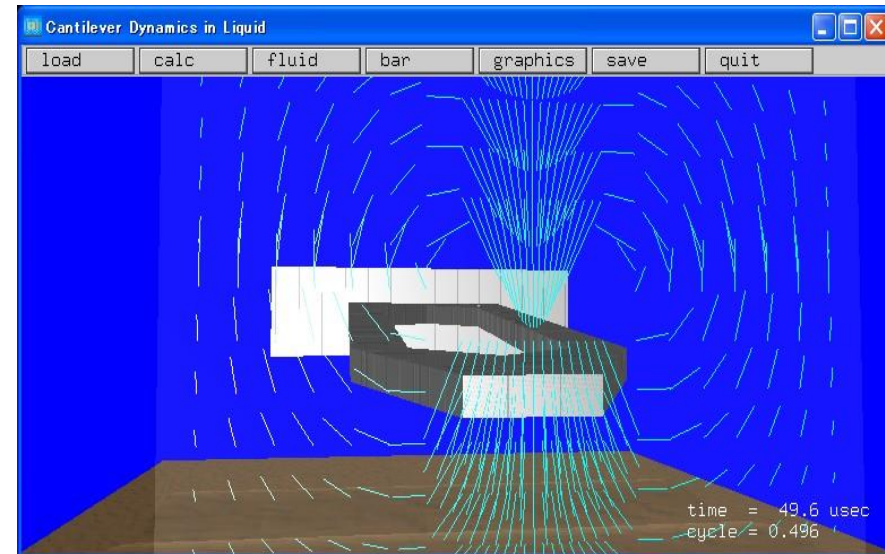
無視できる

ω についての閉じた方程式

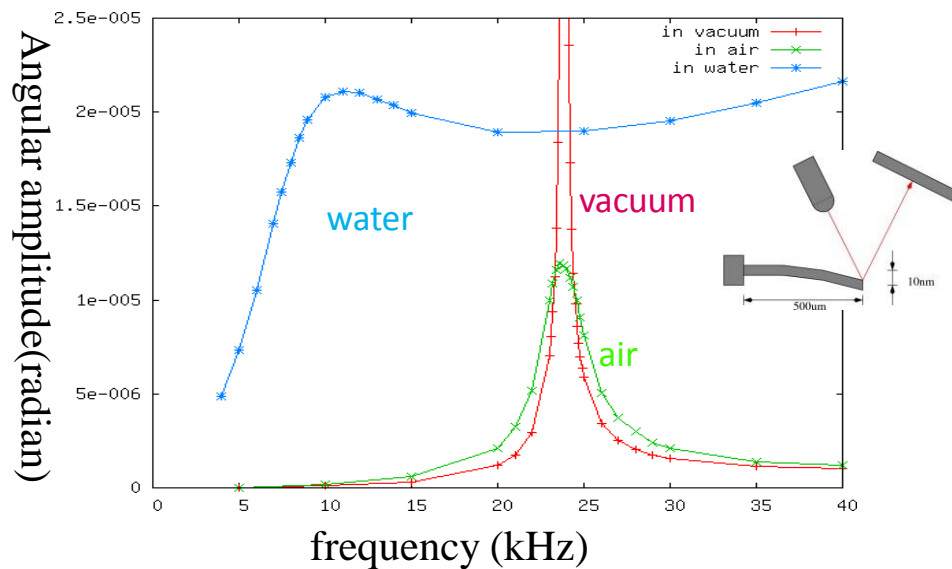
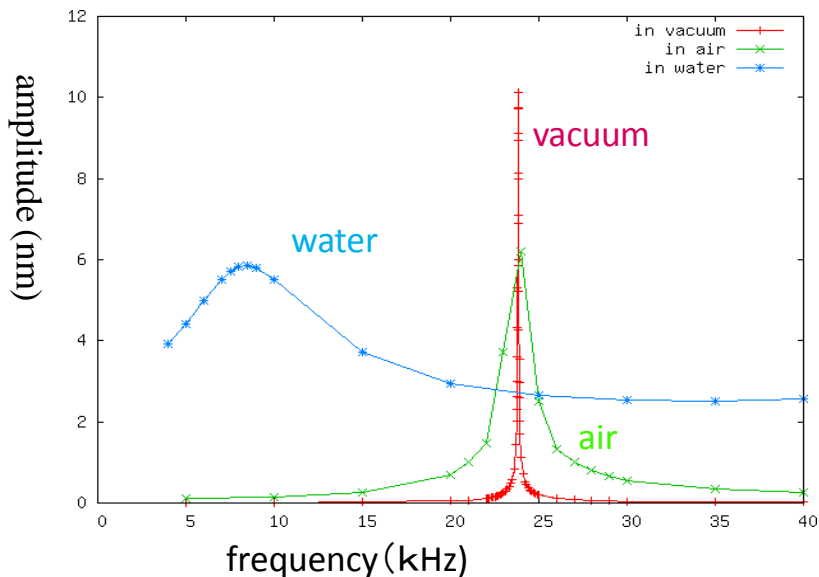
 有限要素法 (FEM) で計算

カンチレバーの受ける力

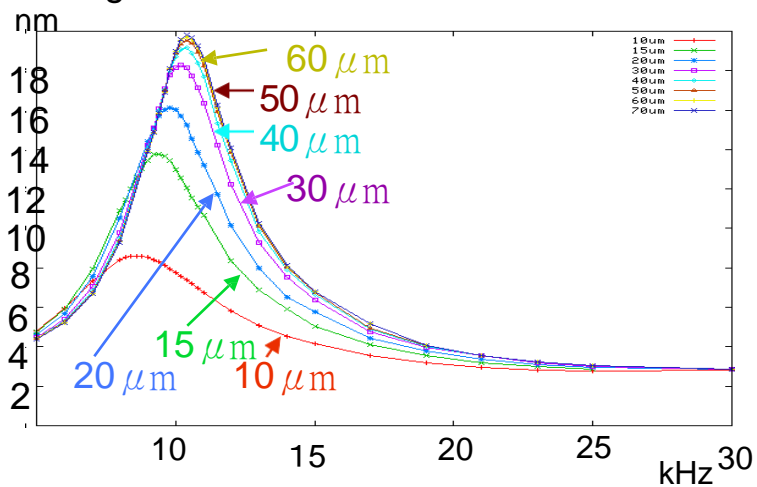
$$F_s = \oint \left(P + \frac{\omega}{\text{Re}} \right) dl$$



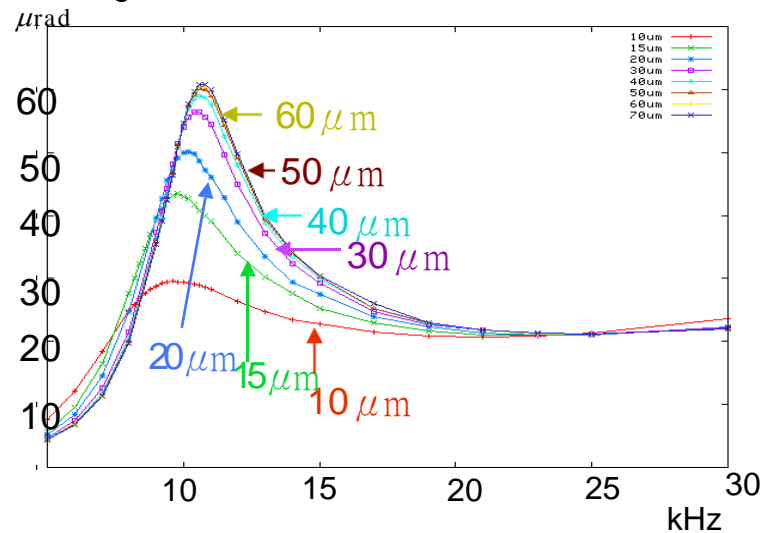
共鳴曲線の計算 -水中のSi板-



Amplitude of the height



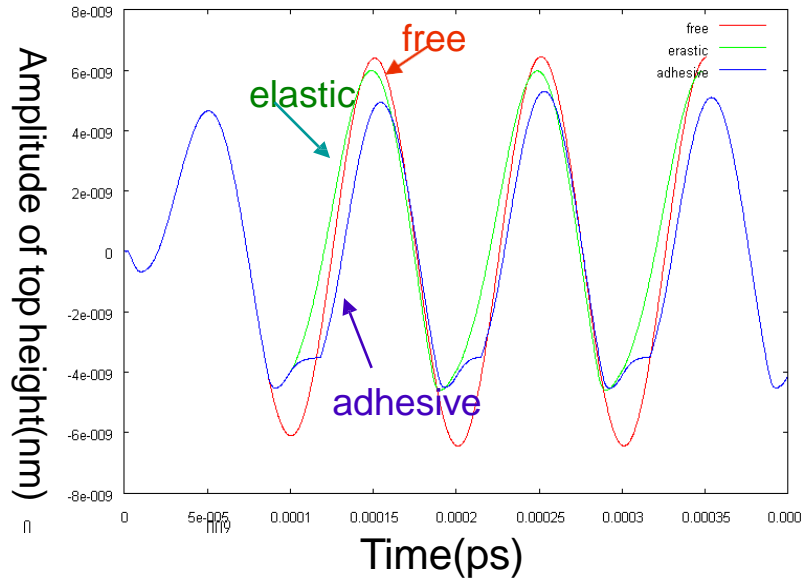
Amplitude of the tilt angle



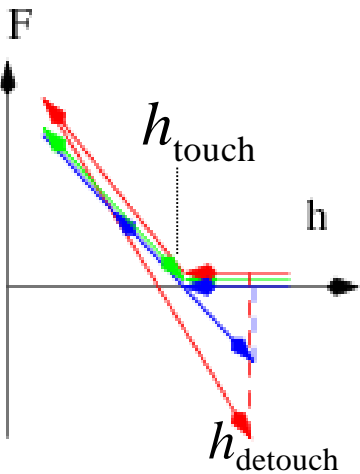
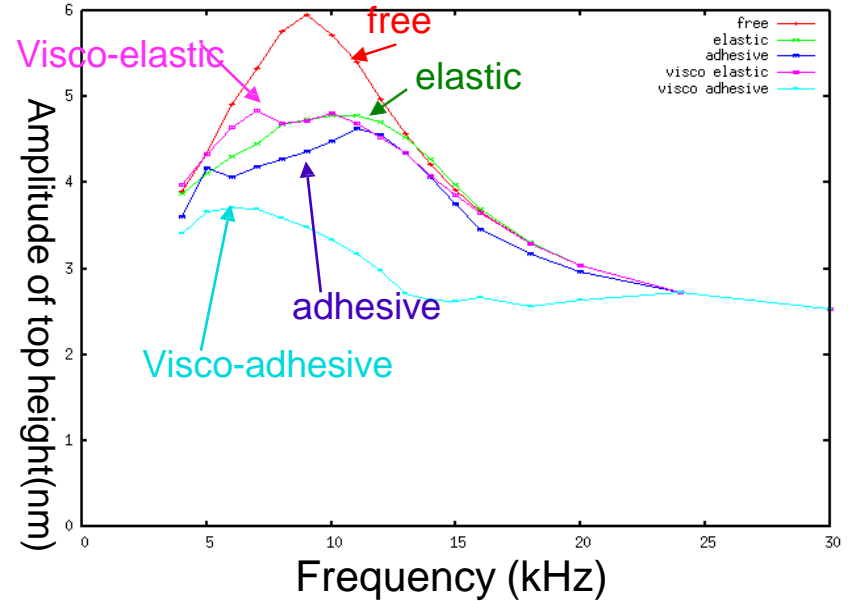
液中タッピング計測におけるカンチレバー全体振動の解析

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

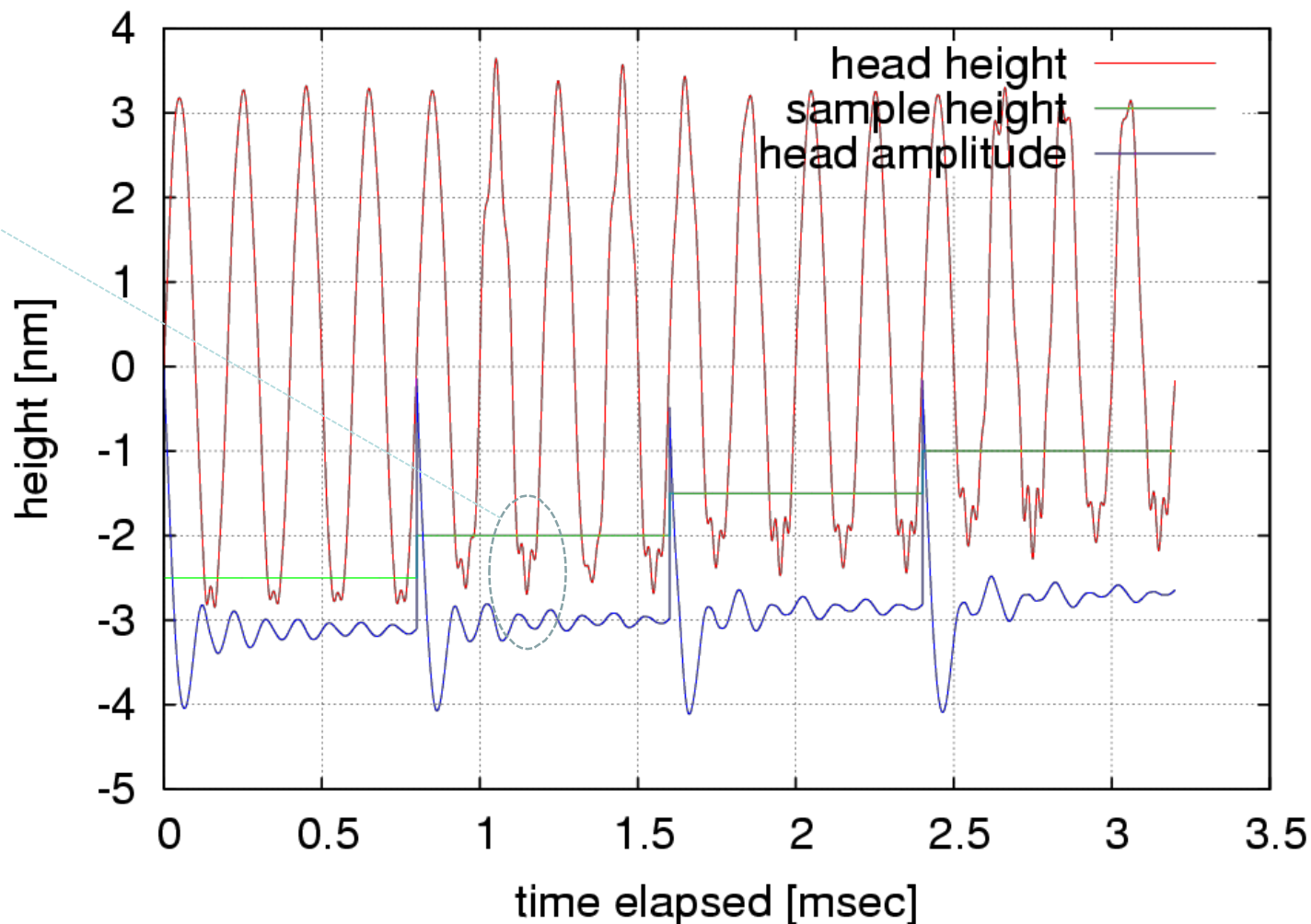
によるより精密な

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

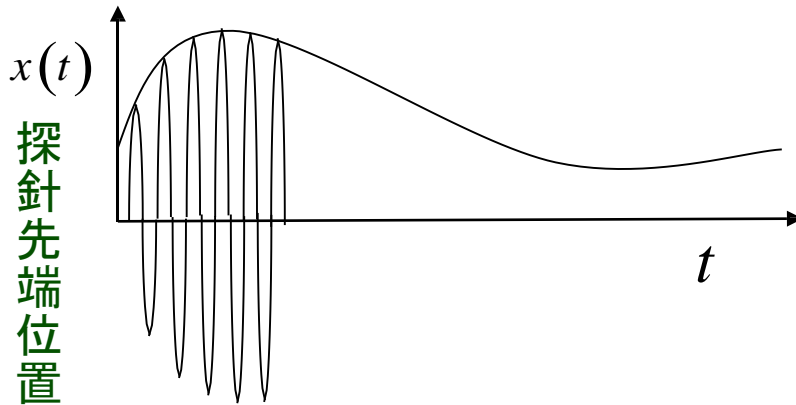
LiqAFM 液中ソフトマテリアル
AFMシミュレータ



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

$$\Delta f(x) = r f_0 = - \frac{1}{4\pi^2 \omega_0 A} \int_0^{2\pi} F(A(t) \cos \theta + L, x(t)) \cos \theta d\theta$$

散逸量

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

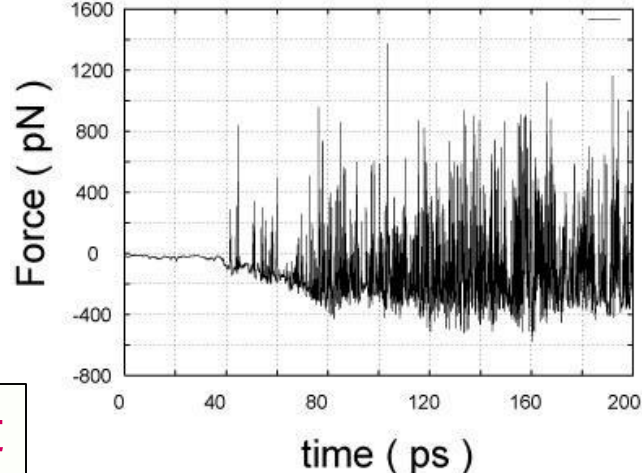
原子尺度の液中AFM シミュレーション

分子レベルで水を媒介する 探針・試料間の力

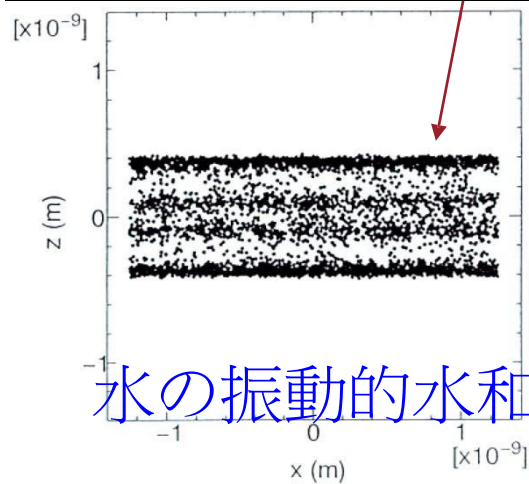
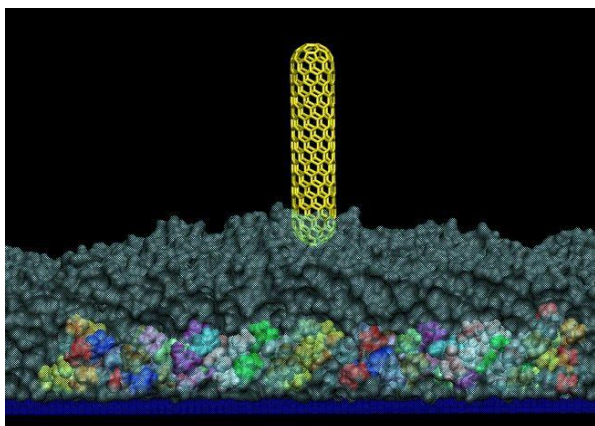
CG, CG-RISM, MD

原子・分子・ナ材料

AFM像シミュレータ

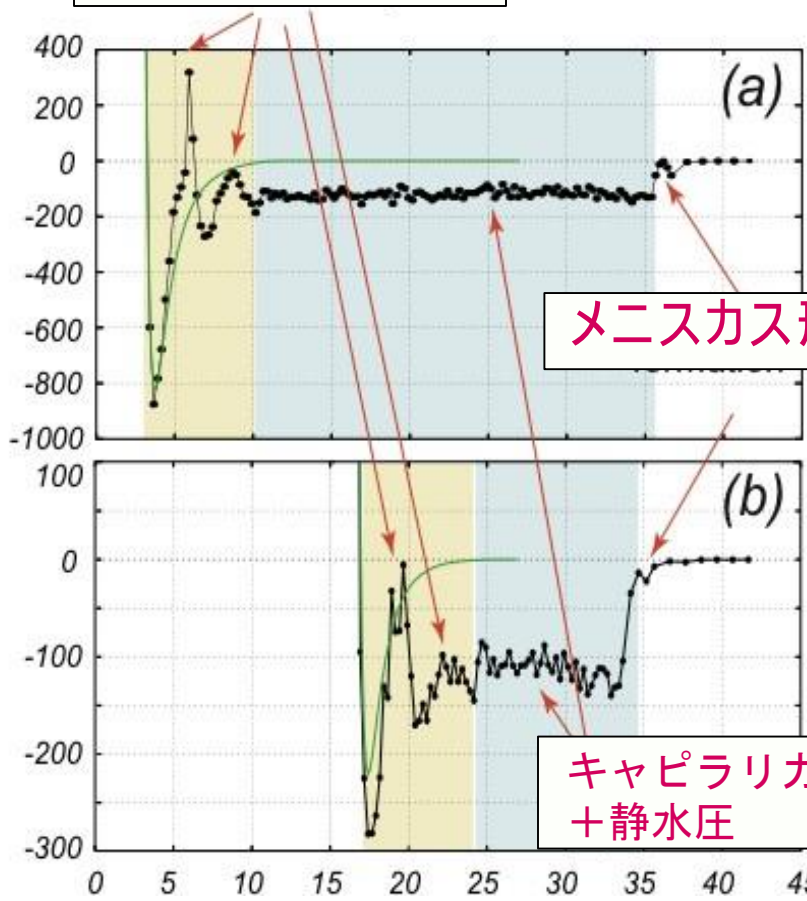


振動的水和構造



水の振動的水和構造

Mean Normal Force (pN)



グラファイト
上

コラーゲン上

メニスカス形成

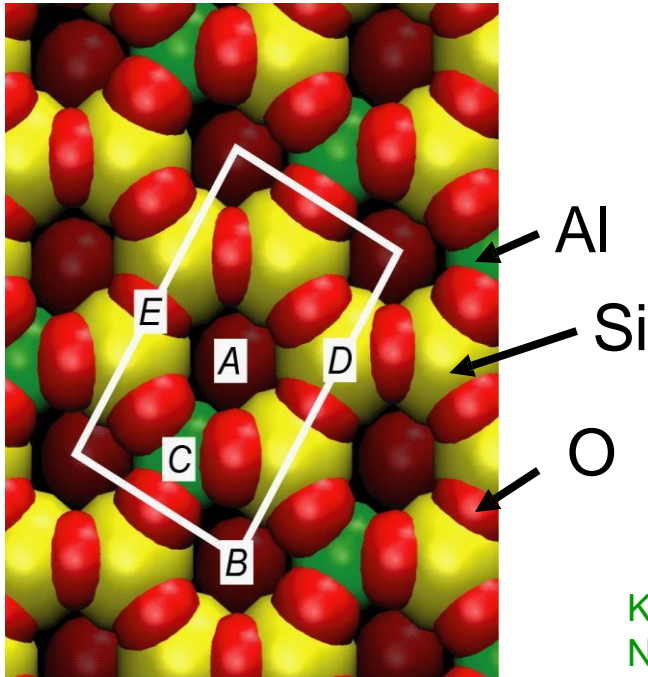
キャピラリカ
+ 静水圧

Tip Height

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

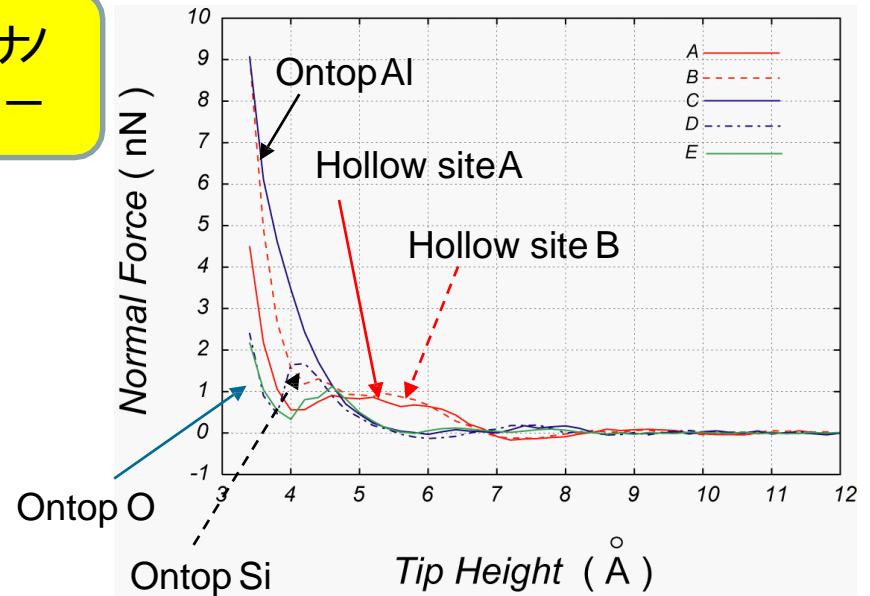
CG, MD原子・分子・ナ
材料AFM像シミュレー
タ



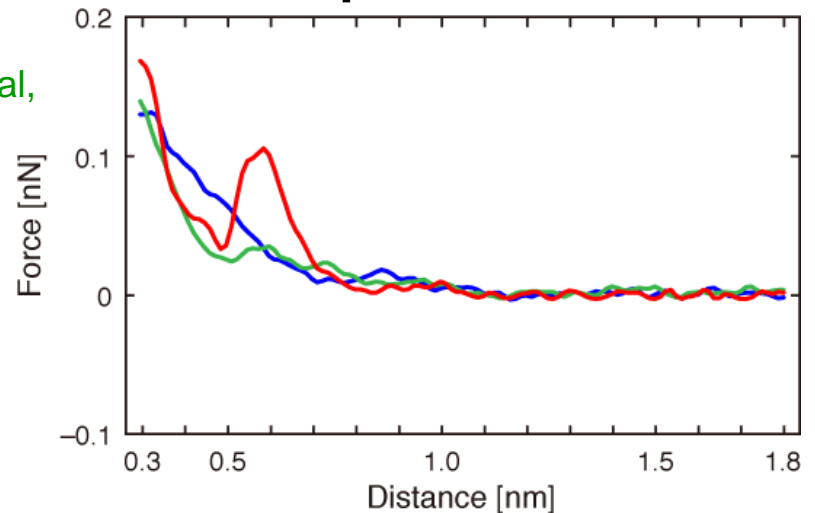
- A, B: ontop of hollow site
- C: ontop of Al atom
- D: ontop of Si atom
- E: ontop of O atom

K.Kobayashi, et al,
Nanotechnology,
submitted

MD simulation

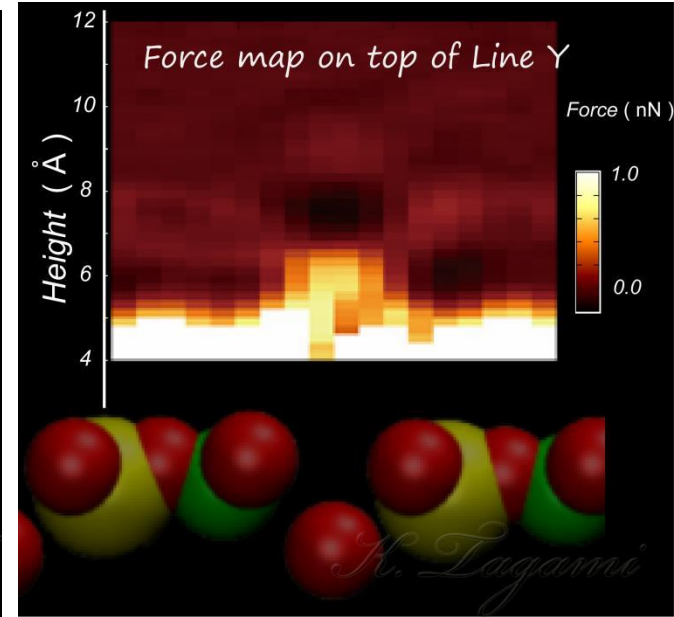
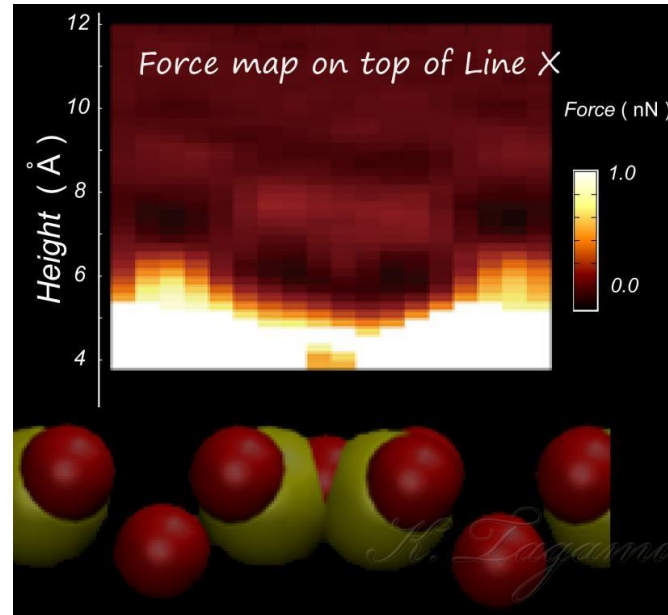
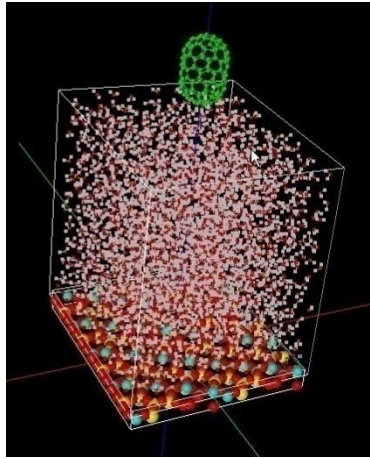


Experiment



水中マイカ表面の3次元力分布の断面 (CNT探針)

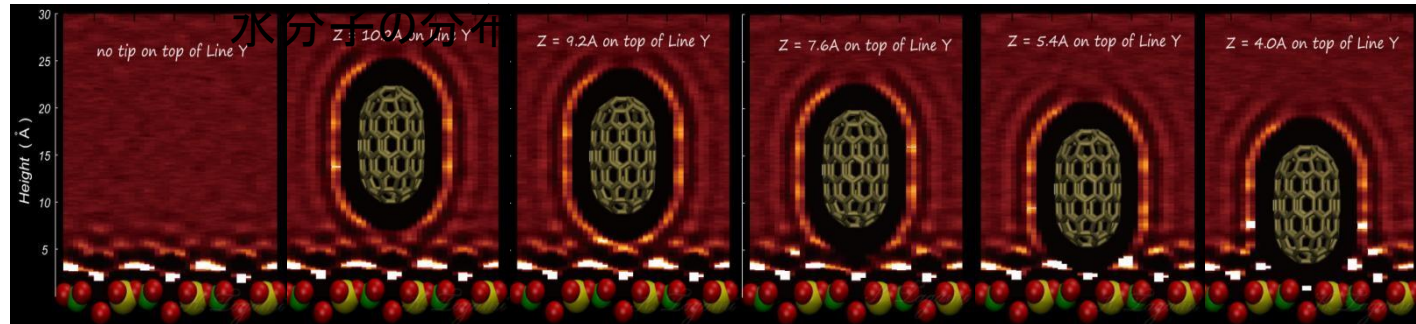
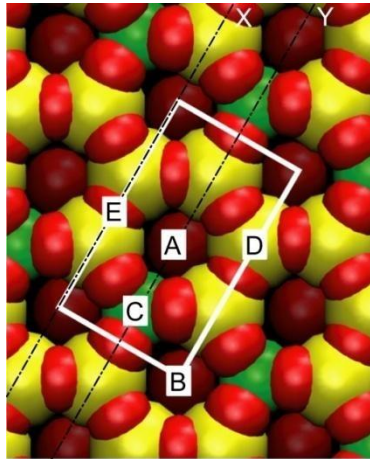
M.T., N.Watanabe, M.Harada and K.Tagami, J.Vac.Sci. Tech., B28, c4c1



探針の受ける力 ↑



CG, MD 原子・分子・ナ
材料AFM像シミュレー
タ



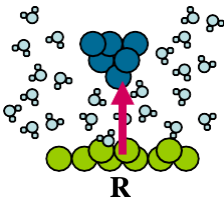
3D-RISM method (3D-reference integral site model) in

CG-RISM 原子・分子・ナ
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

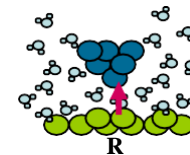
Effective force of the tip



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

The free energy when
Tip located at R: $W(\mathbf{R})$

Free energy



Total correlation
function between
molecules

Direct corr.
function

Intra molecular
Distribution
function

Density of each atom

$$\omega^{a\beta} = \delta_{a\beta} \frac{\sin(kl)}{kl}$$

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

convolution

Short range interaction

Long range interaction

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

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

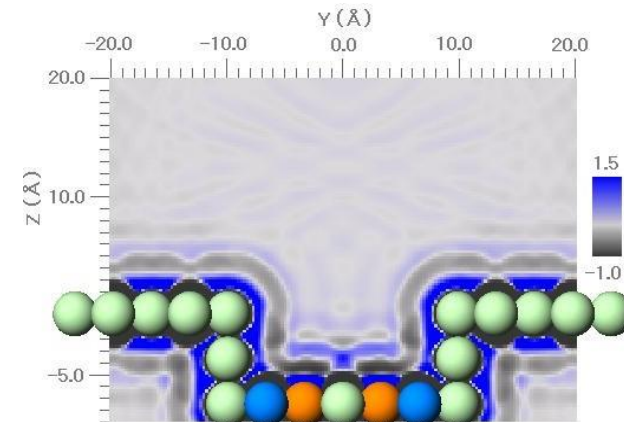
$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

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

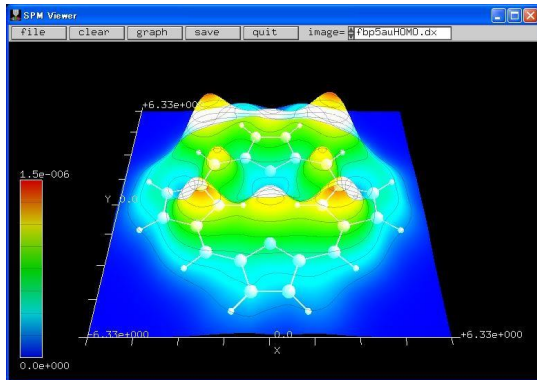
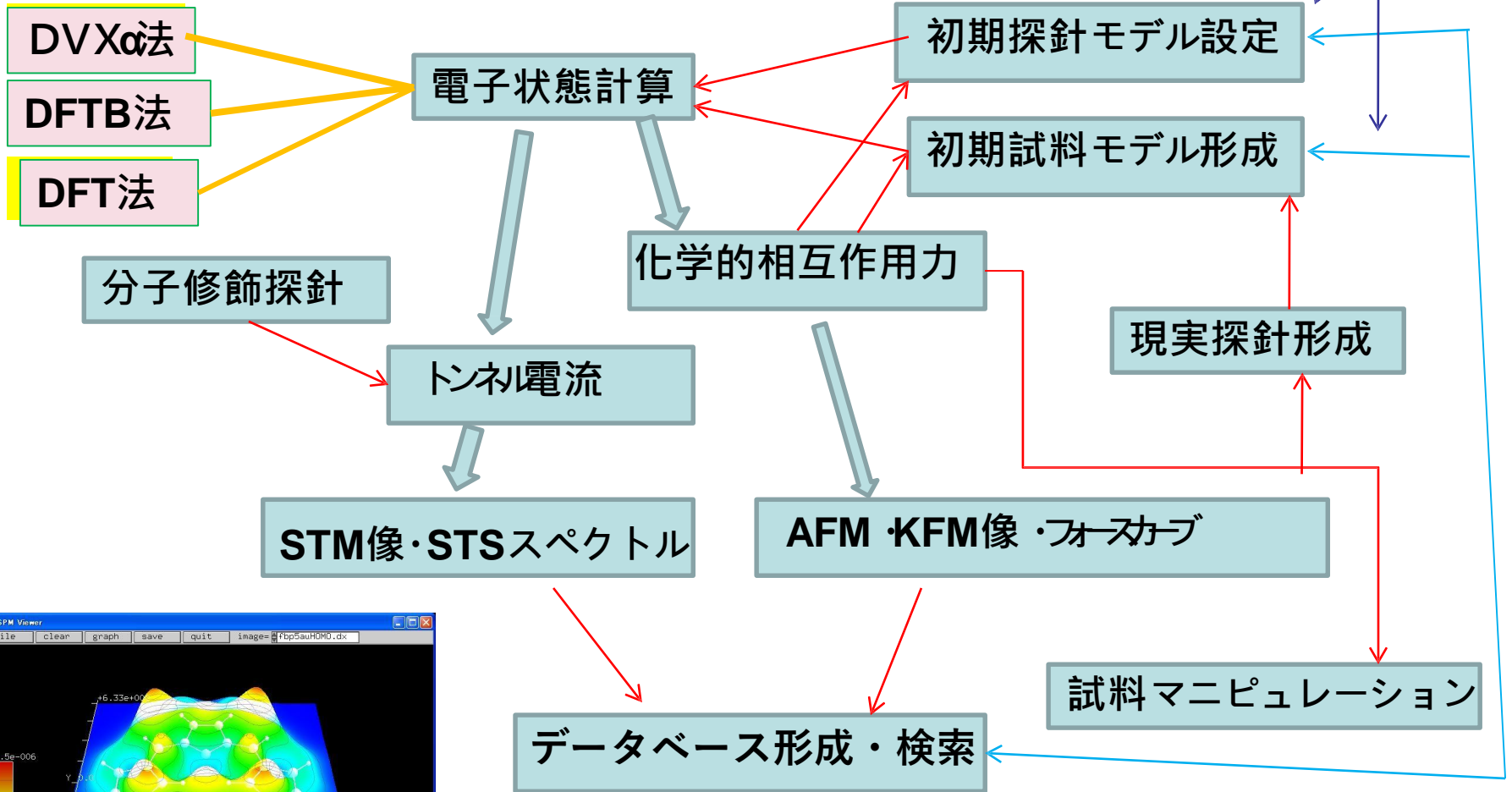


STMのシミュレーション

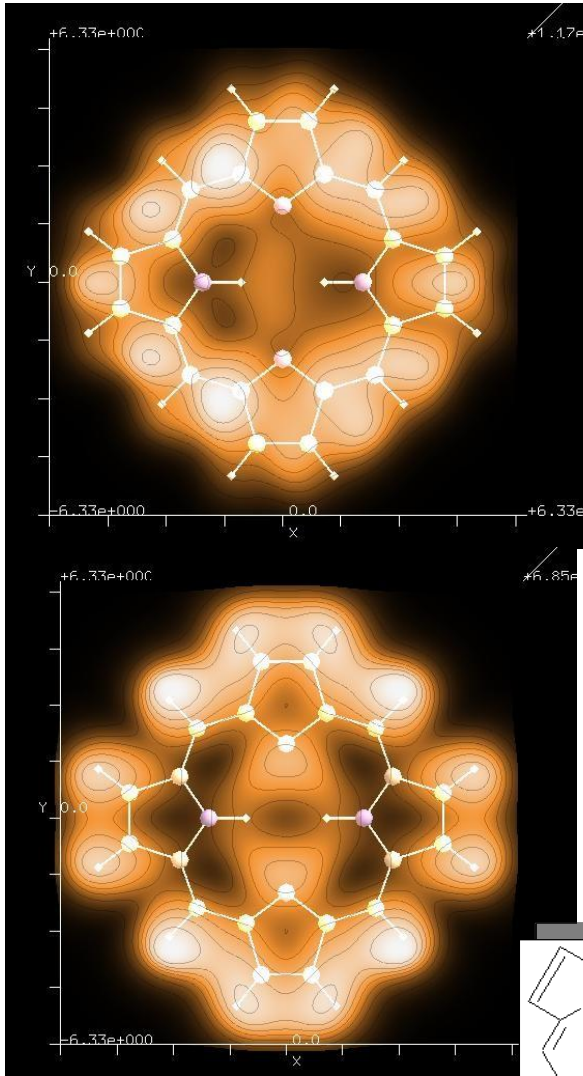
DFTB 量子論的 AFM/STM/KPFM像
シミュレータ (原子尺度)

量子力学的電子状態計算による高精度な画像予測

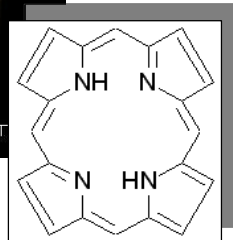
CG, MD 原子・分子・ナ材料
AFM像シミュレータ
併用可能



ポルフィリンのSTM
像
(W tip : 6s,5d orbitals)



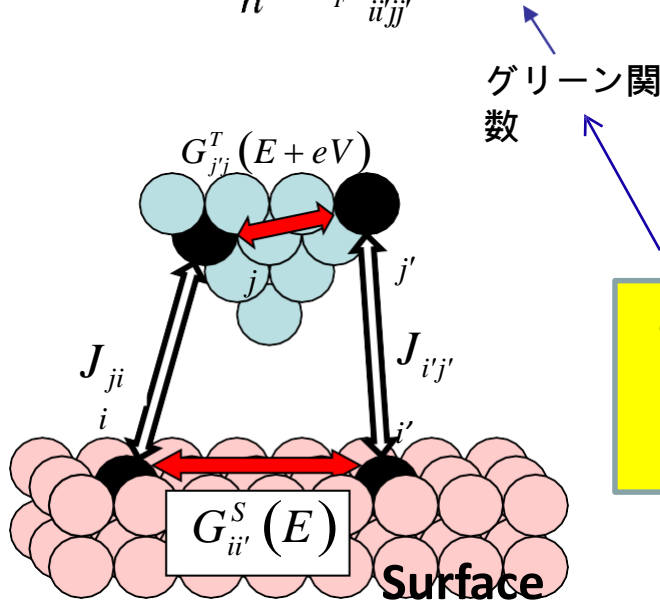
(W tip: 6s orbital)



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

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



グリーン関
数

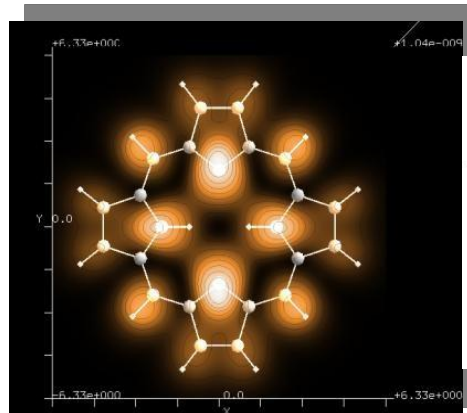
トンネル行列要素

DFTB計算

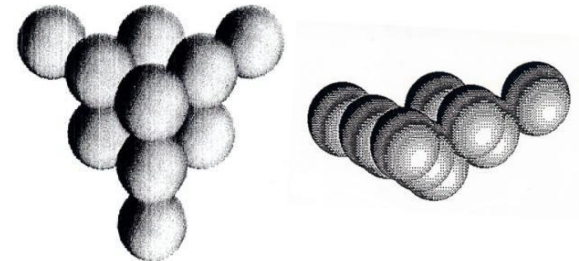
$$G_{i'i'}^S(E) = \sum_{\nu} C_{\nu}^S C_{\nu}^{S*} \delta(E - E_{\nu})$$

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

LDOS

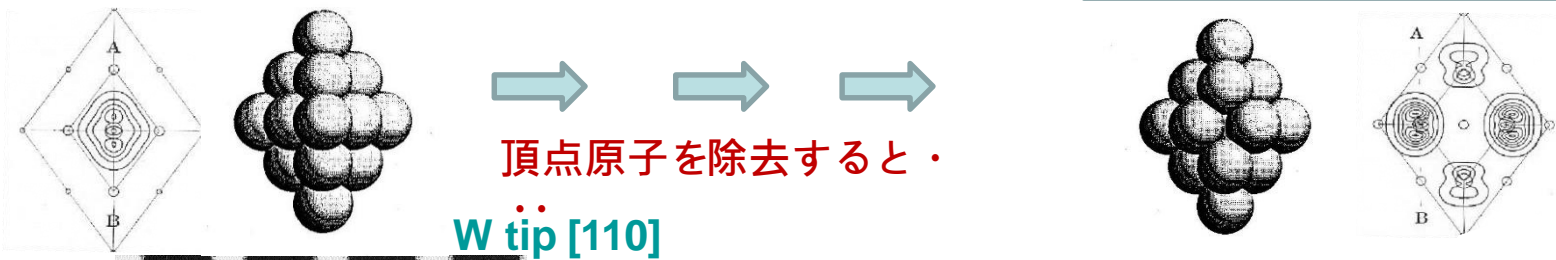


W₁₀[111] 探針模型



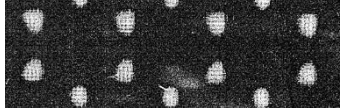
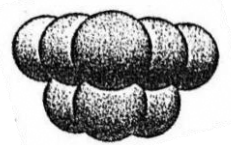
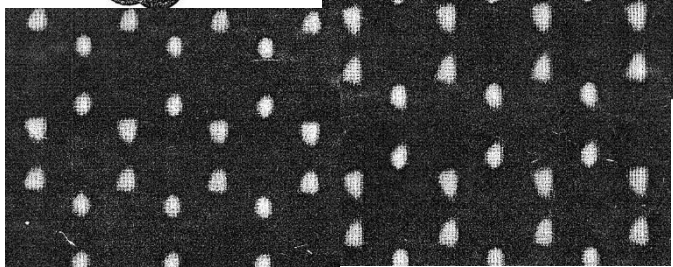
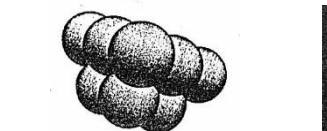
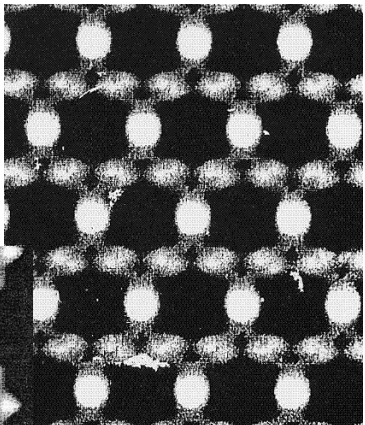
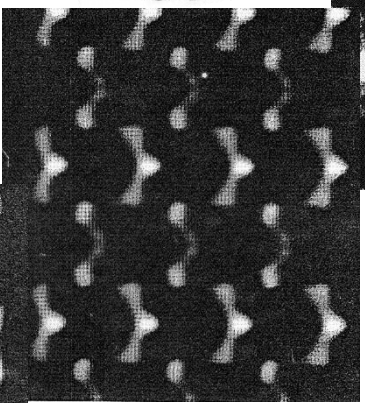
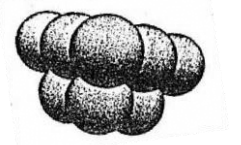
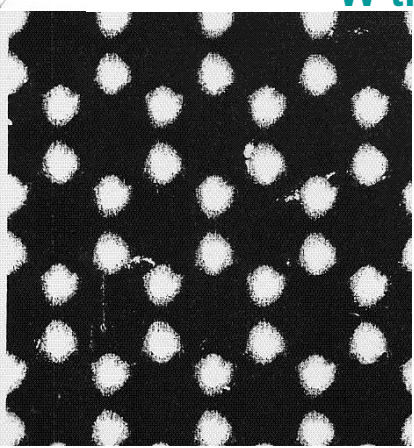
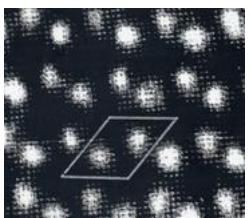
探針構造の効果 - $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{Ag}$

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



20°

10°

30°

探針の軸を傾けると

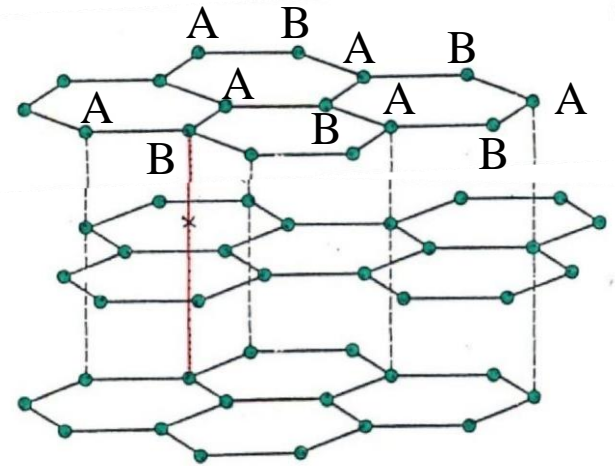
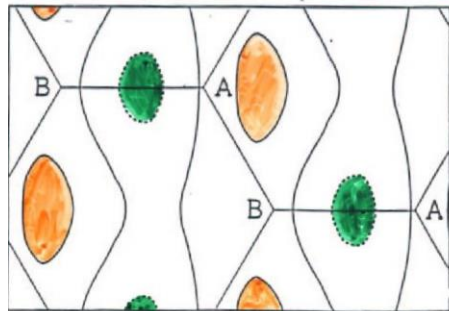
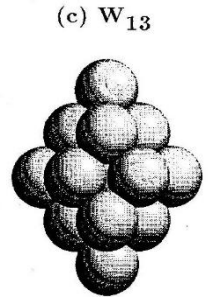
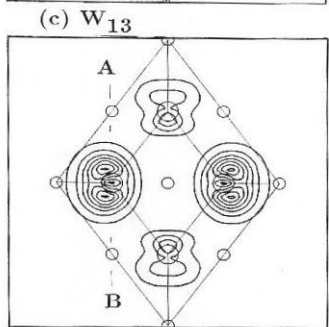
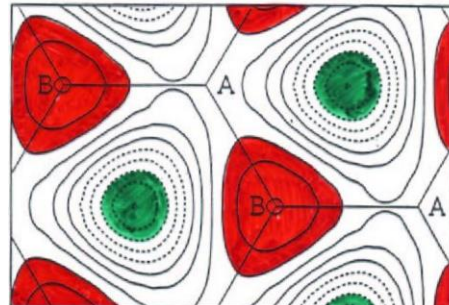
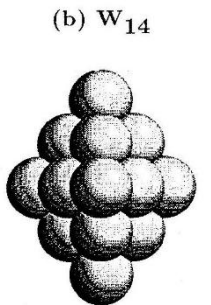
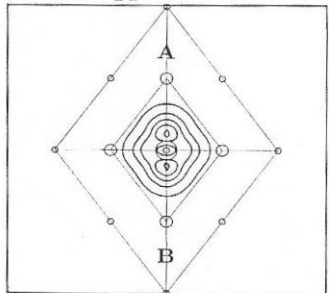
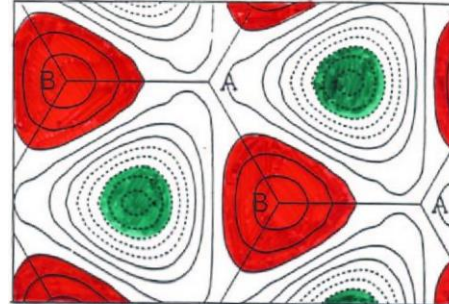
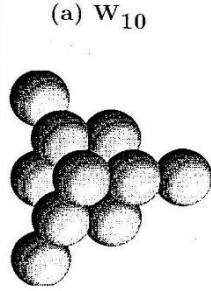
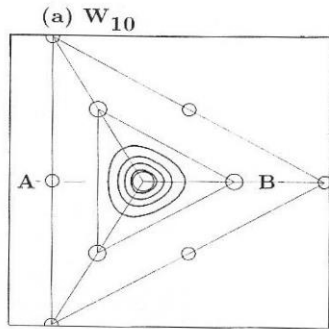
$\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3} - \text{Ag}$

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

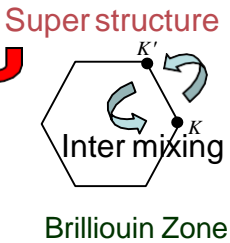
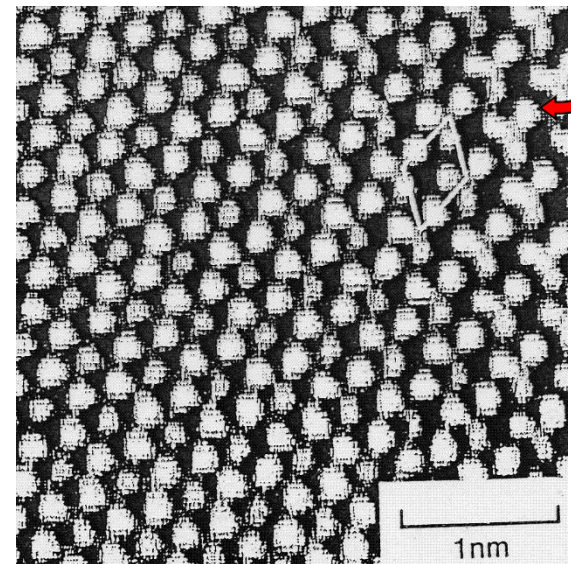
探針形状の効果

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

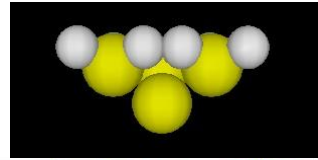


Isshiki, Kobayashi, Tsukada
J. Vac. Sci. Technol, B9(2)(1991)475

Bardeenの摂動法とDFTB法による
STM像のシミュレーション

DFTB 量子論的 AFM/STM
 KPFM像シミュレータ

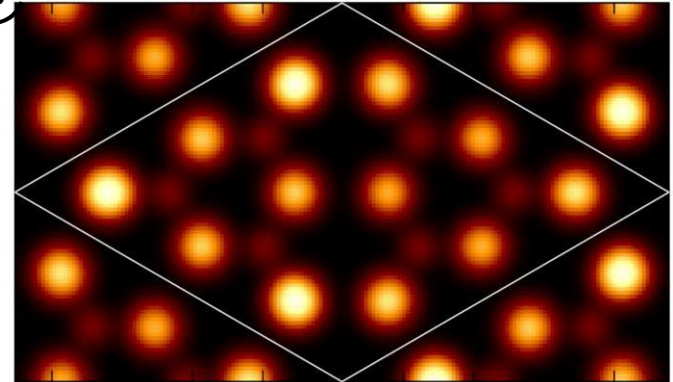
Si₄H₉ tip;
 探針高さ = 4.0 Å



-トンネル電流の計算-

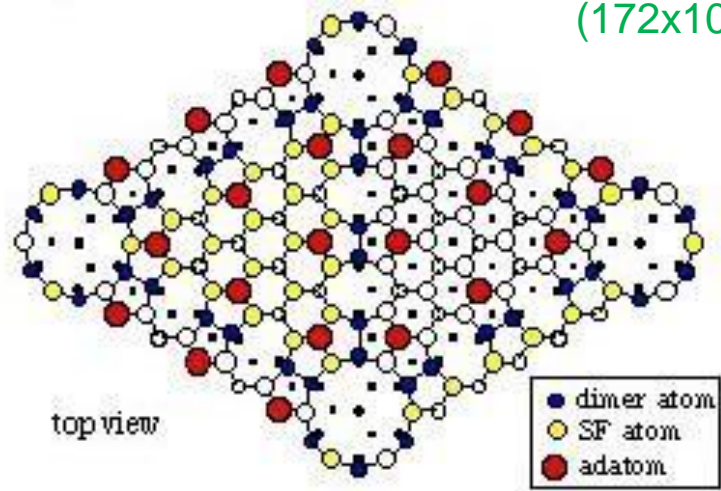
$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{ij} G_{ii}^S(E) V_{ij}(\mathbf{R}) G_{jj}^T(E+eV) J_{ji}(\mathbf{R}) dE$$

シミュレーション



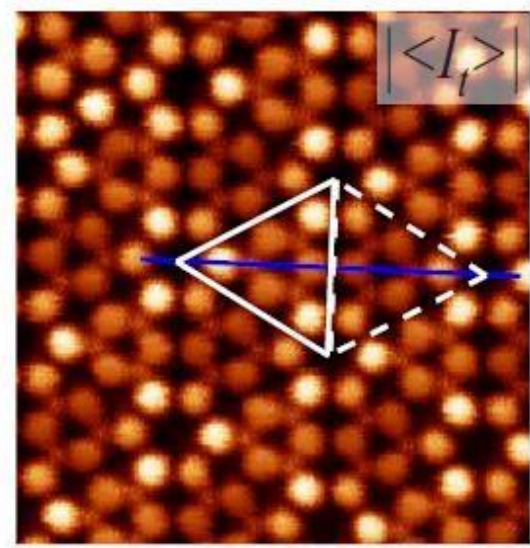
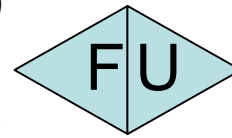
Si(111)-7x7 DAS 構造

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)

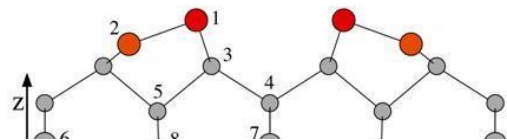
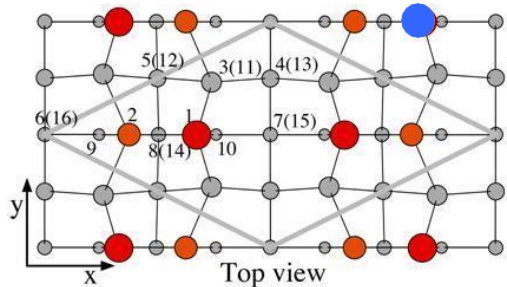


F領域とU領域の明るさの違いを再現
 レストアトムがわずかに見えることを再現

Si(001)-c(4x2) 表面上の 不純物のSTMシミュレーション

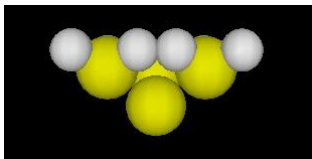
DFTB 量子論的 AFM/STM/
KPFM像シミュレータ

不純物



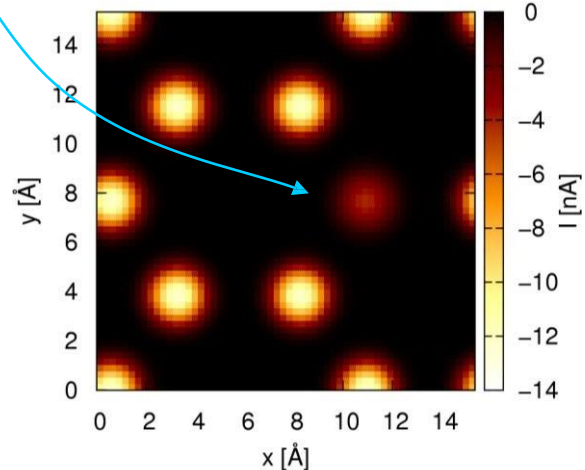
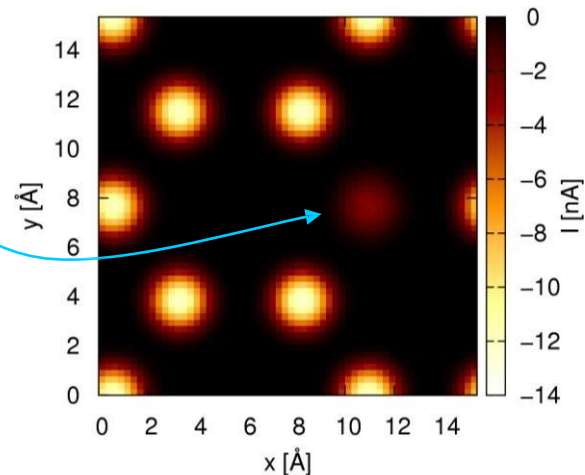
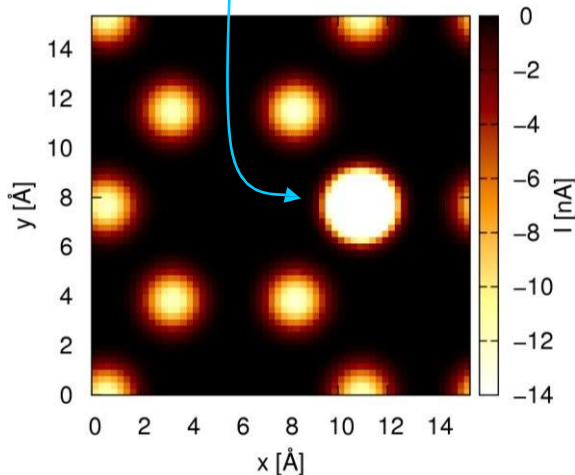
探針高さ = 5.5 Å

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



up dimer原子が置換された系

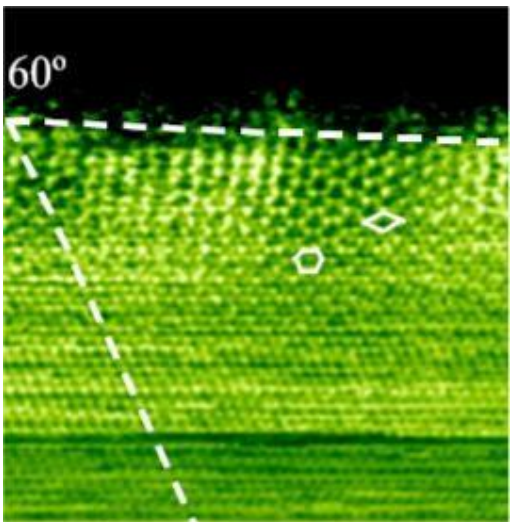
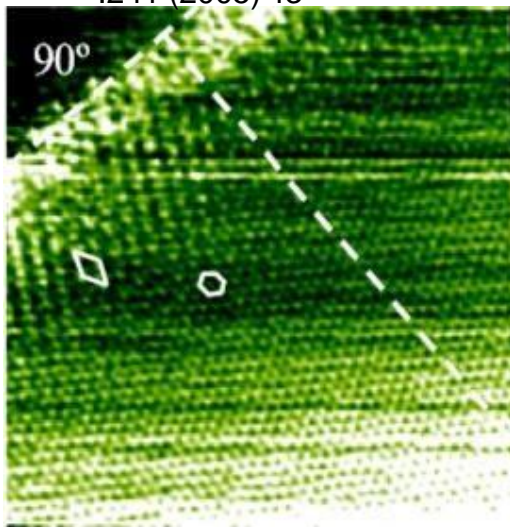
N
P
AI



グラファイトのエッジ状態

実験

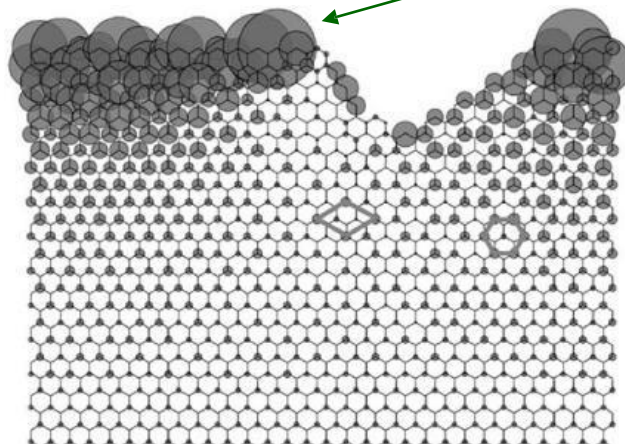
Y.Niimi et al Appl.SurfaceSci
.241 (2005) 43



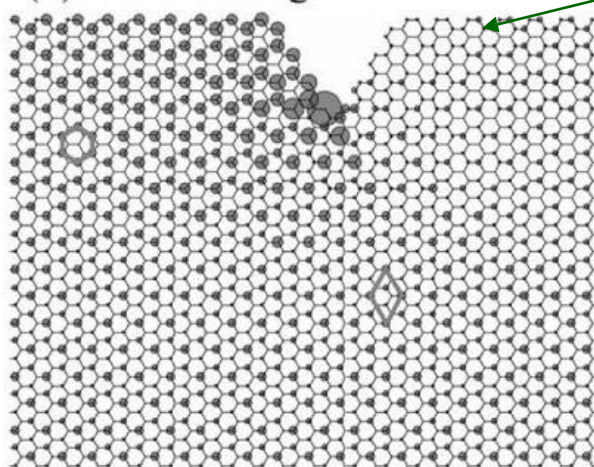
-STM像 実験と理論-

理論

Tagami and Tsukada



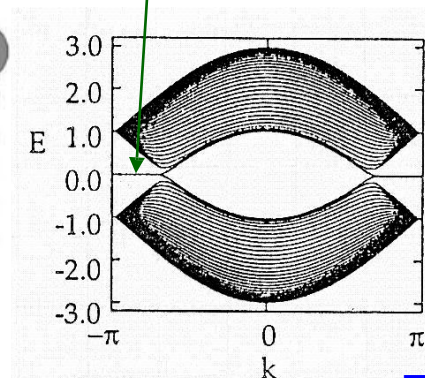
ジグザグエッジ



アームチェアエッジ

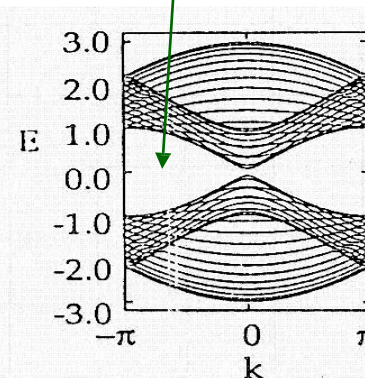
DFTB 量子論的 AFM/STM/
KPFM像シミュレータ

エッジ状態



エッジ状態
のスピ
ン分極
極?

エッジ状態無し



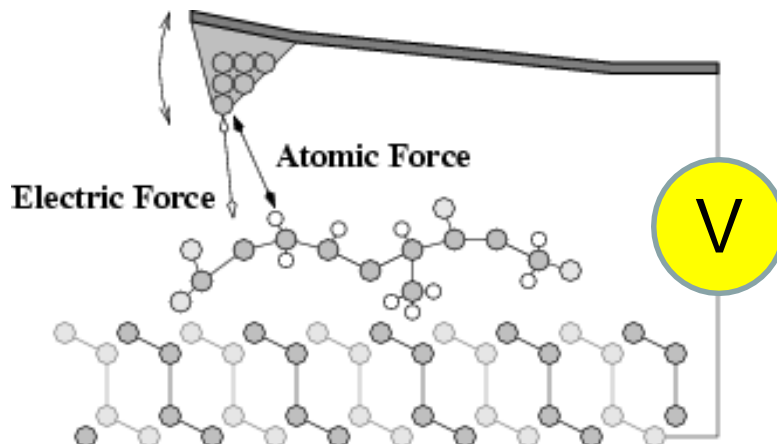
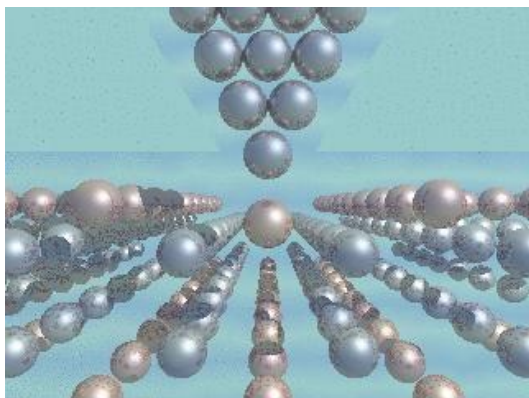
↓
ミュオン
実験

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？

実験情報の理解に
理論シミュレーションは必須



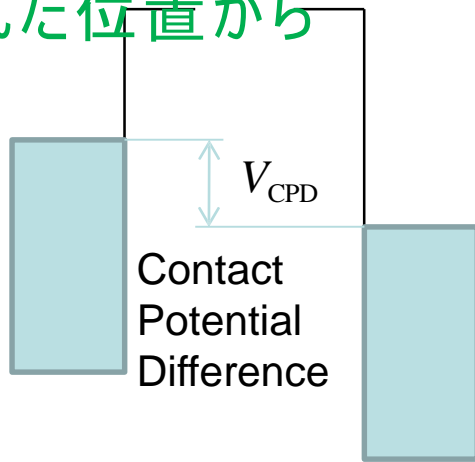
KPFM (V_{LCPD}) 像

ポテンシャル/電荷分布
マイクロ分極
マイクロ誘電応答

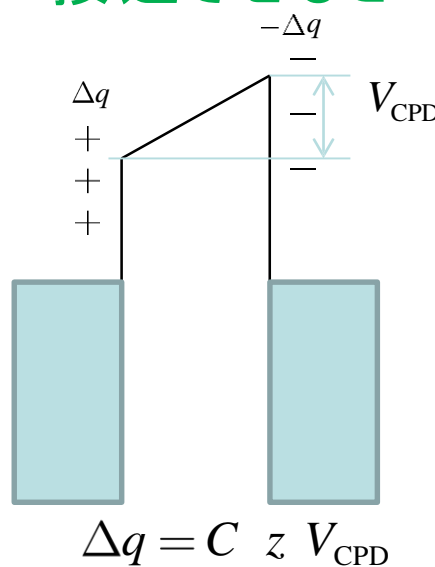
KPFMの理論的基礎

局所接所電位差とは何だろうか？

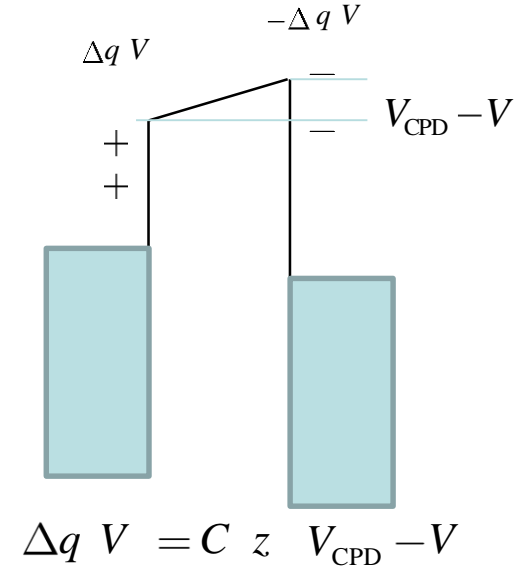
二つの導体面を表面を
離れた位置から



接近させると



さらにバイアス電圧を加



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

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

f_{ac} 成分の消失点

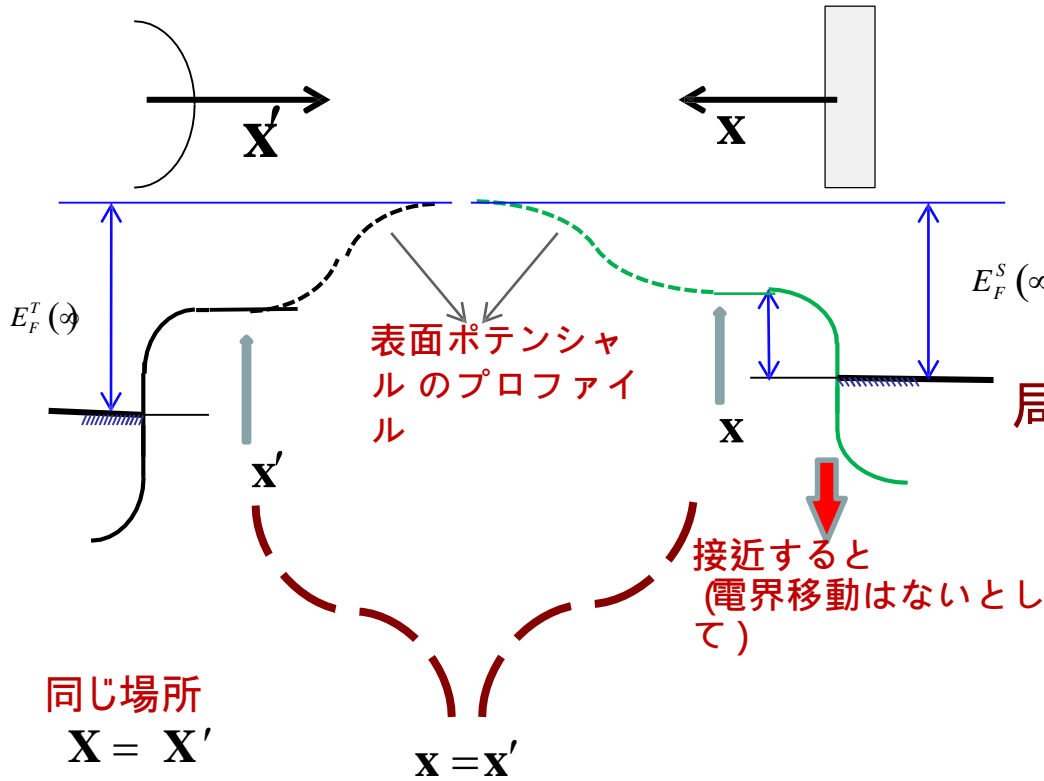
$$V_s = V_{CPD}$$

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_{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

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

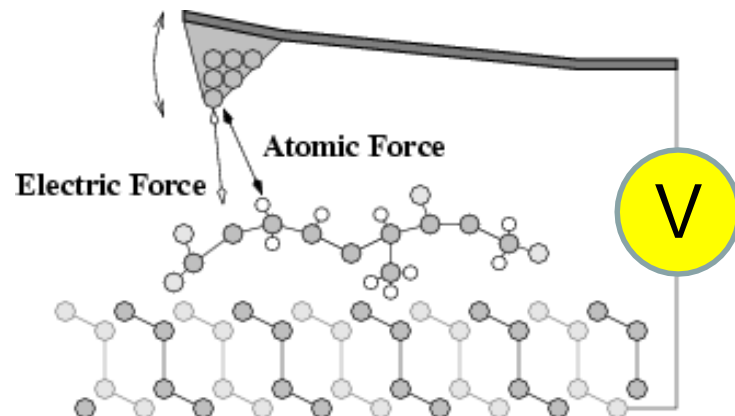
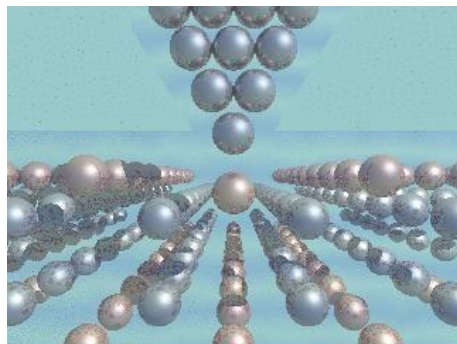
KPFM像のシミュレーション

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

+振動 (軌道混成効果)



与えられた電荷移 q

について

電子状態 電荷

$$\{\varphi_i^T\}, \rho_T(\mathbf{r})$$

動

態

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 Δq の電荷移動 Δq についてもとまる

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

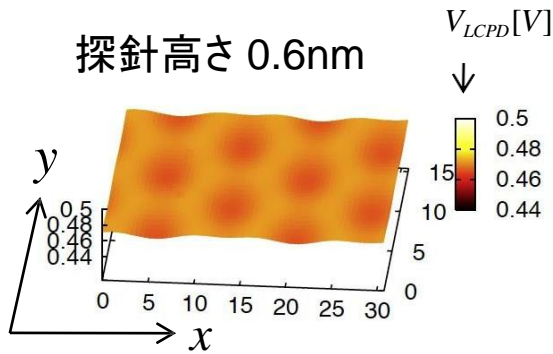
V_{LCPD} , 局所電位差は最小の力に対応する印加電圧として求まる

軌道混成力は振動により算出する

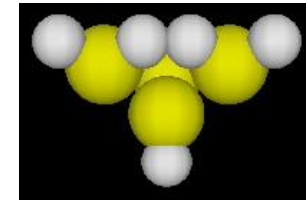
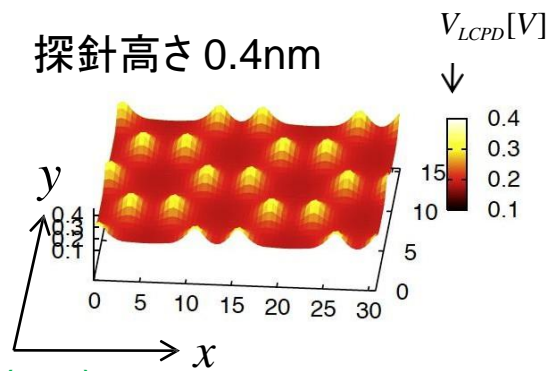
Si(001)-c(4x2)表面のKPFM像

-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

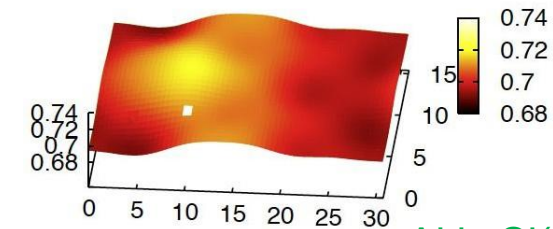
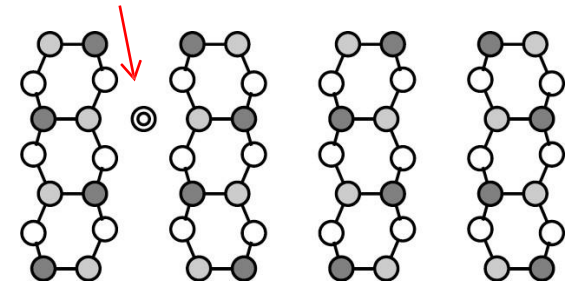


Si(100)c(4x2)

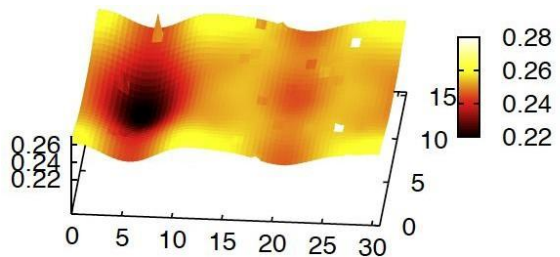
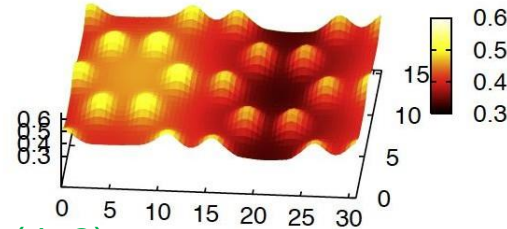


Si4H9 探針

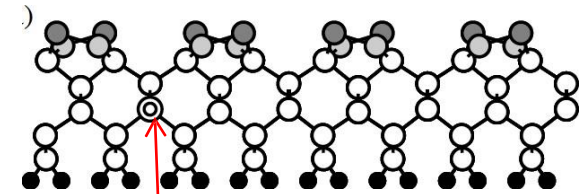
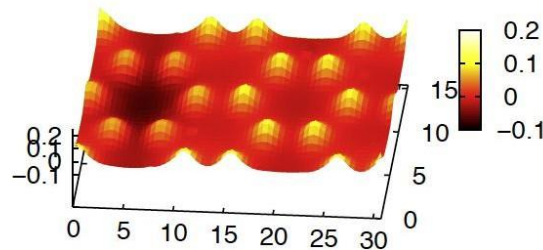
不純物



Al in Si(100)c(4x2)



P in Si(100)c(4x2)



不純物

終わりに: 再びSPMシミュレータソルバー全体

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

