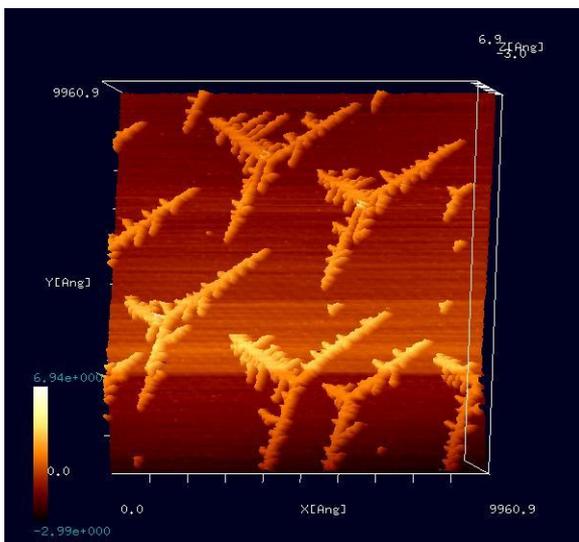


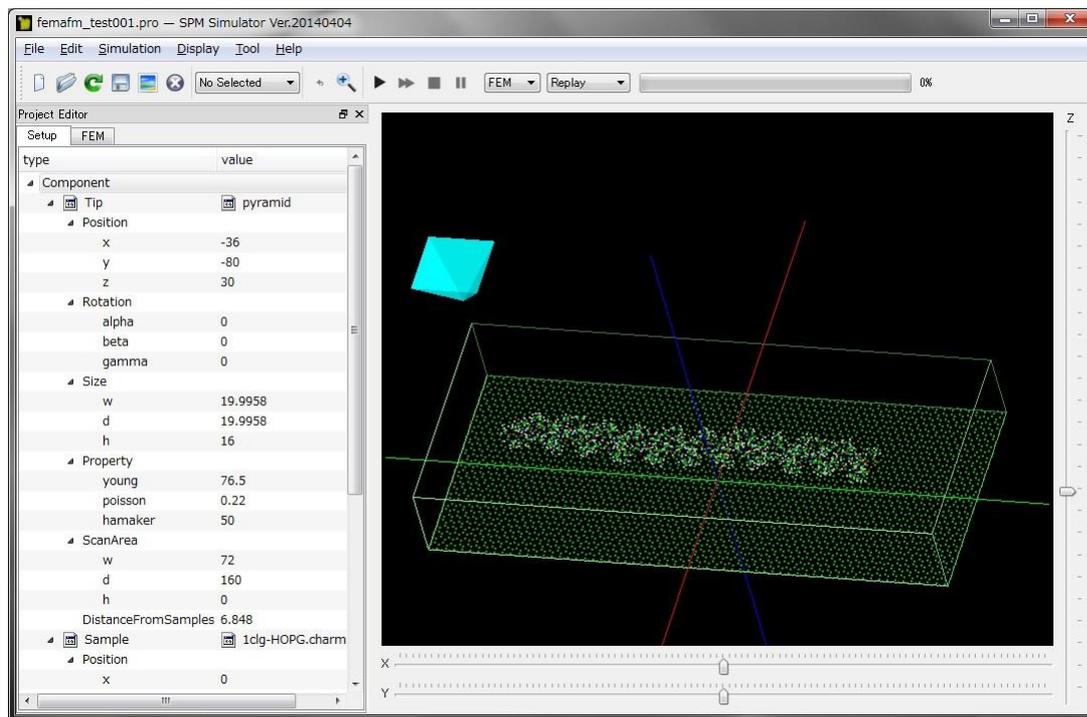
SPMシミュレータ 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ



[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.]



吾妻広夫

株式会社Advanced Algorithm & Systems

2016年6月6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

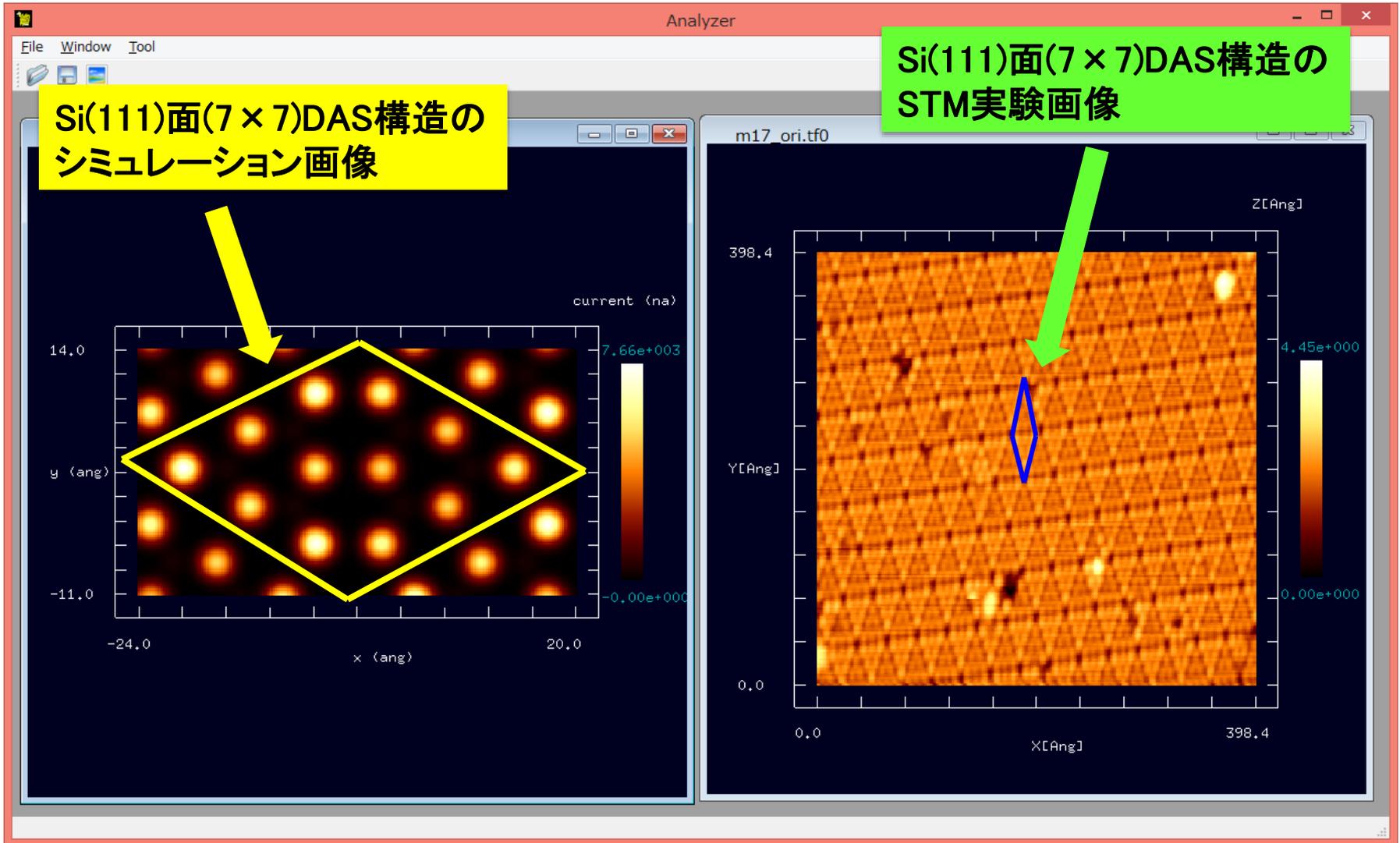
(2) 69種類の元素が量子力学的シミュレータで使用可能です

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。

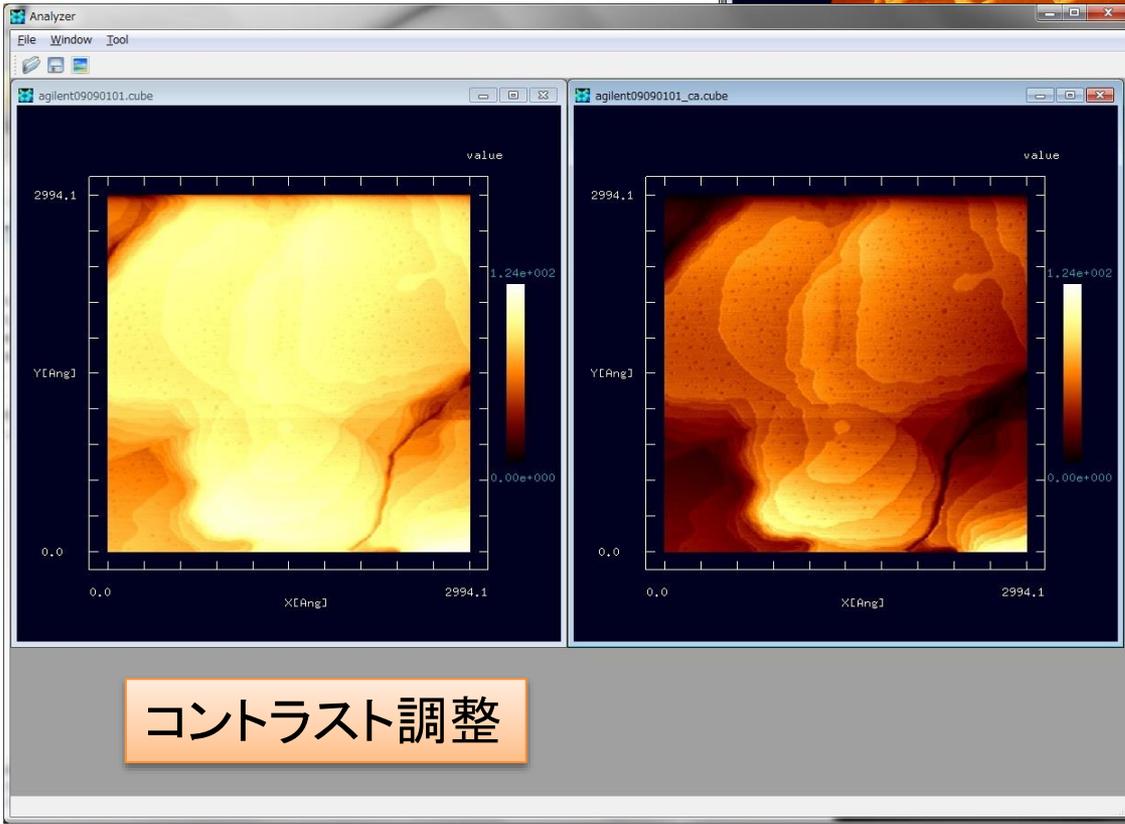
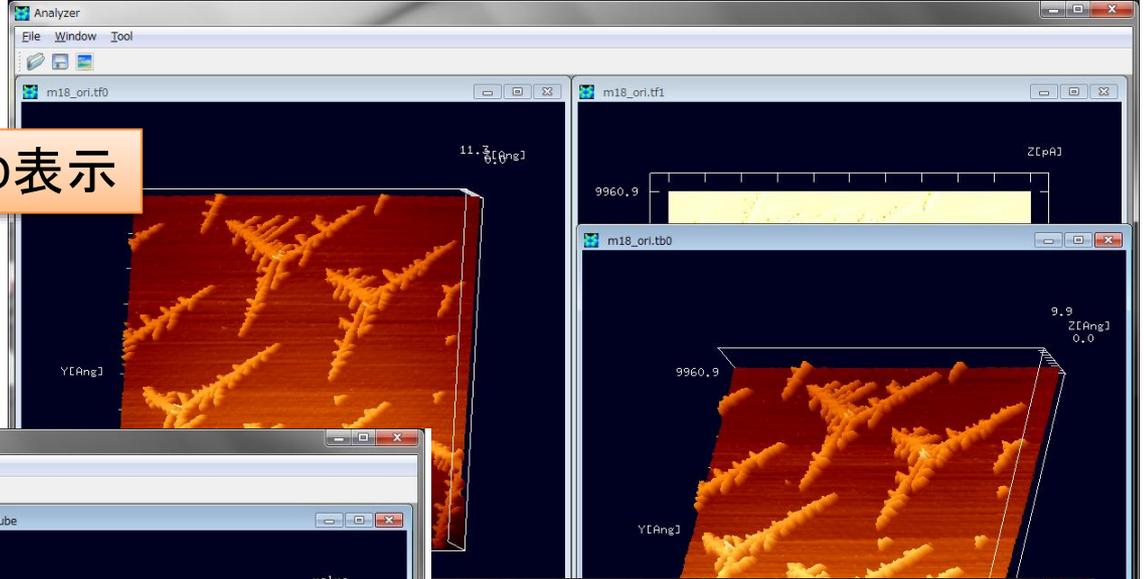
シミュレーション画像と実験画像との比較

同一画面上で二つの画像をデジタル処理可能

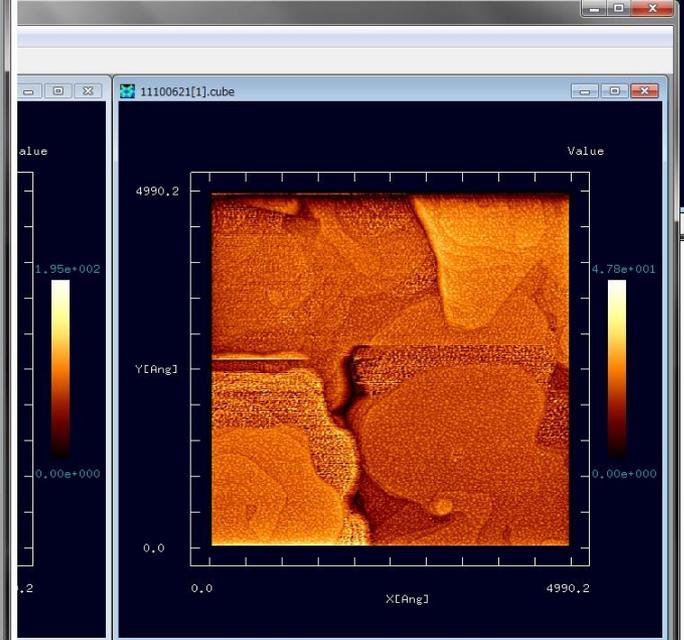


様々なデジタル処理機能

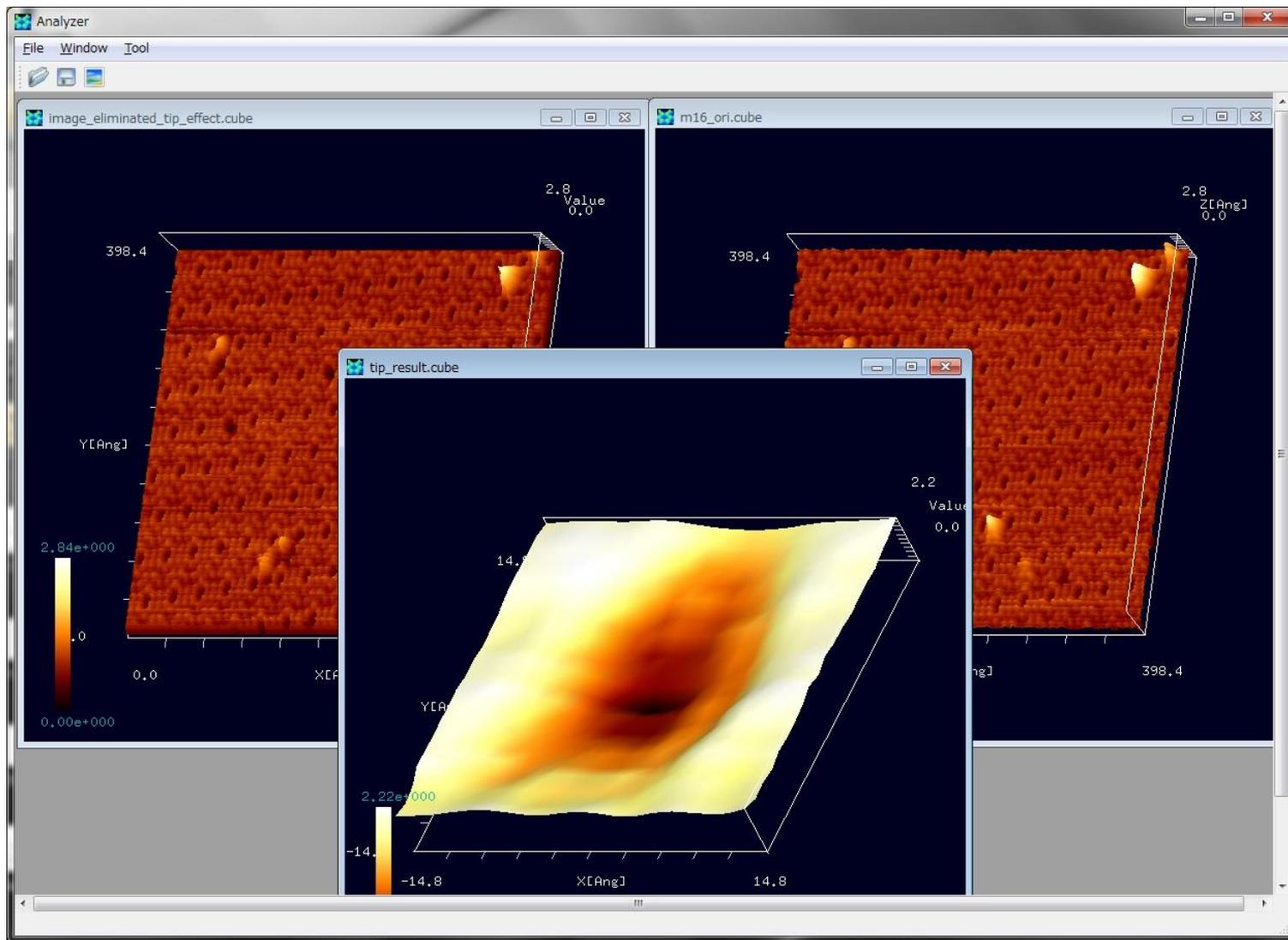
3D表示



コントラスト調整



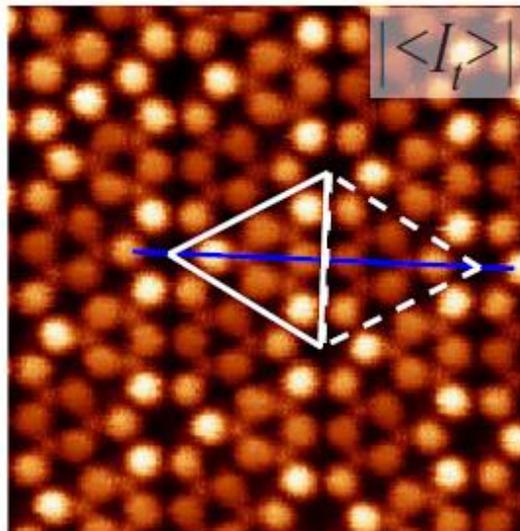
フーリエ画像処理



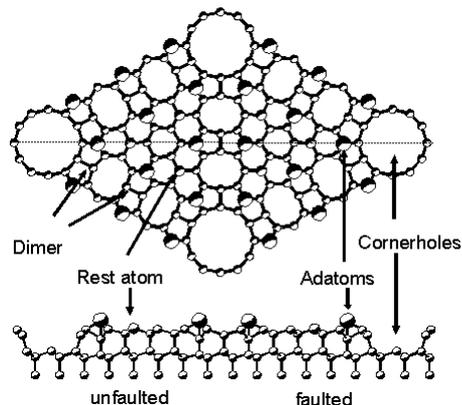
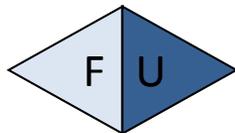
- 実験画像からの探針形状推定機能
- 欠損探針由来のアーティファクト除去機能

DFTB(密度汎関数)ソルバ

手軽に使えて信頼できる結果

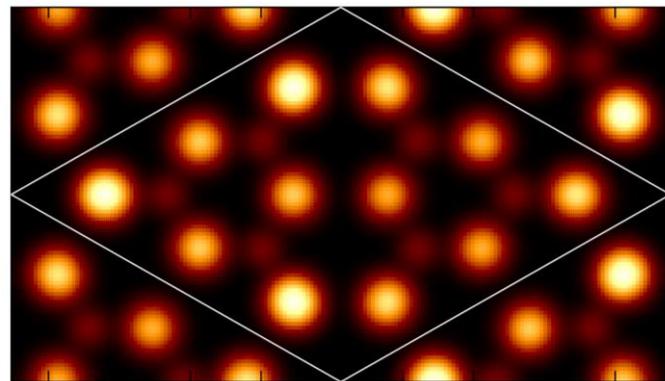


Si(111)-7x7 DAS (dimer-
adatom-stacking fault)構造
のSTM実験画像
(大阪大学森田研究室提供、
2009)



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

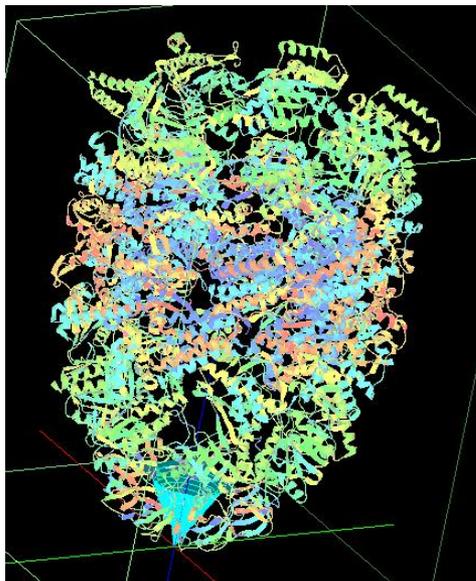
- 17 Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Rh, Pd, Re, Ir (遷移金属)
- 8 La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm (ランタノイド)
- 4 Se, In, Sb, Te (半金属)
- 3 K, Rb, Cs (アルカリ金属)

10元素追加

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

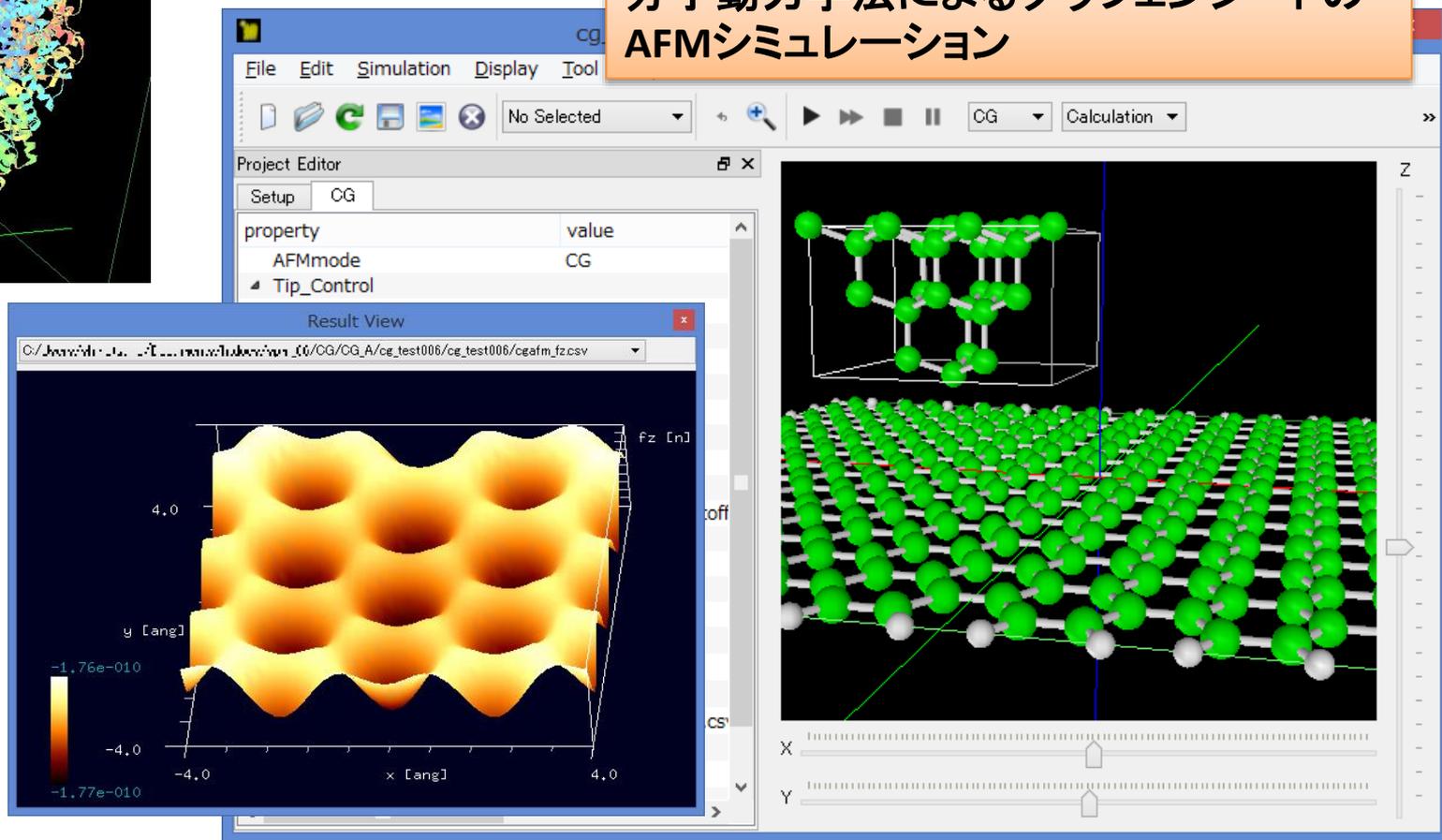
2016年9月
までに
69元素完了

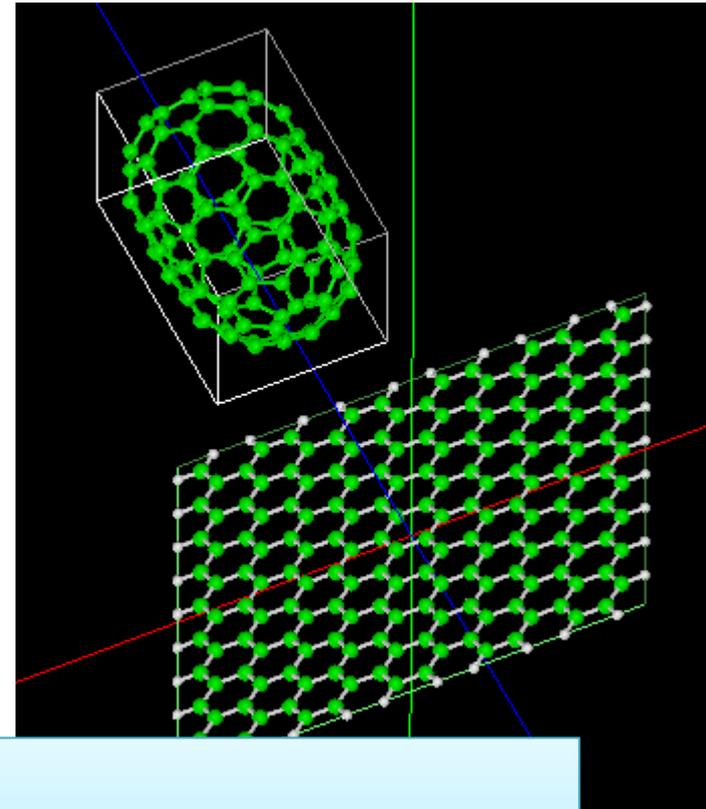
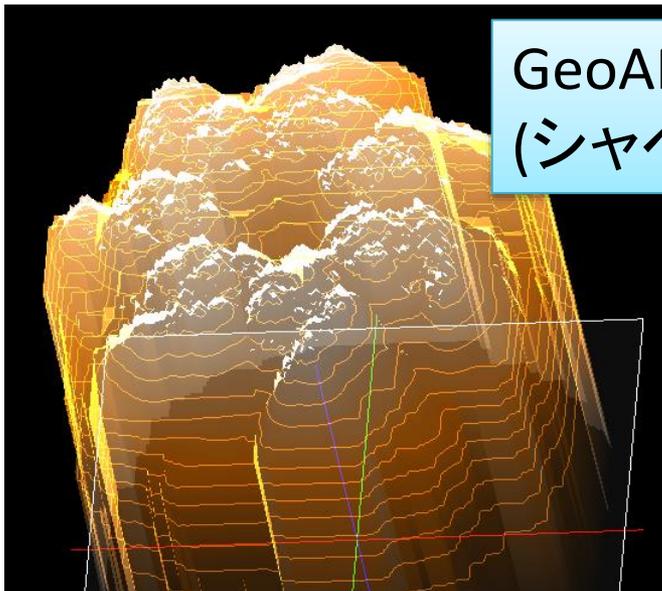
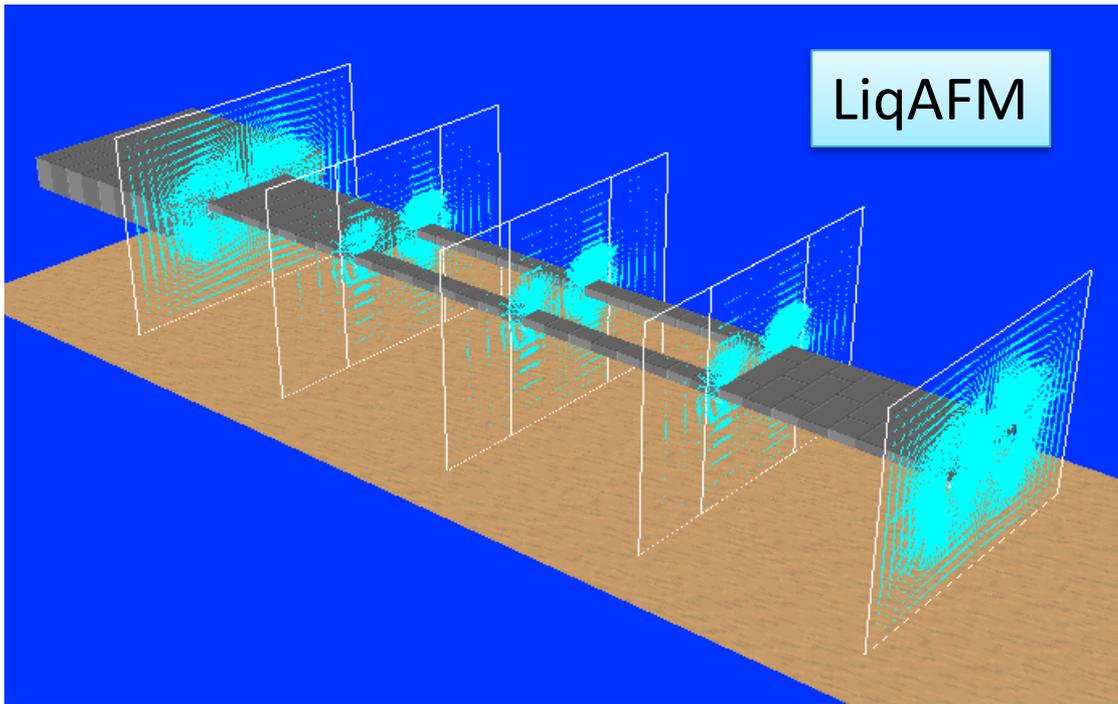
バイオ・ソフトマテリアル・有機化合物系の研究者に適したシミュレータも用意されています



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

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





CG
(グラフェンと
カーボンナノチューブ)

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

ソフトマテリアル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

株式会社XXXXXX様のSPM実験装置に、
DFTB使用元素69種に拡大したSPMシミュレータを**バンドル(出荷)**させることにより、
販売先の**業種拡大／新規販売先拡大**

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

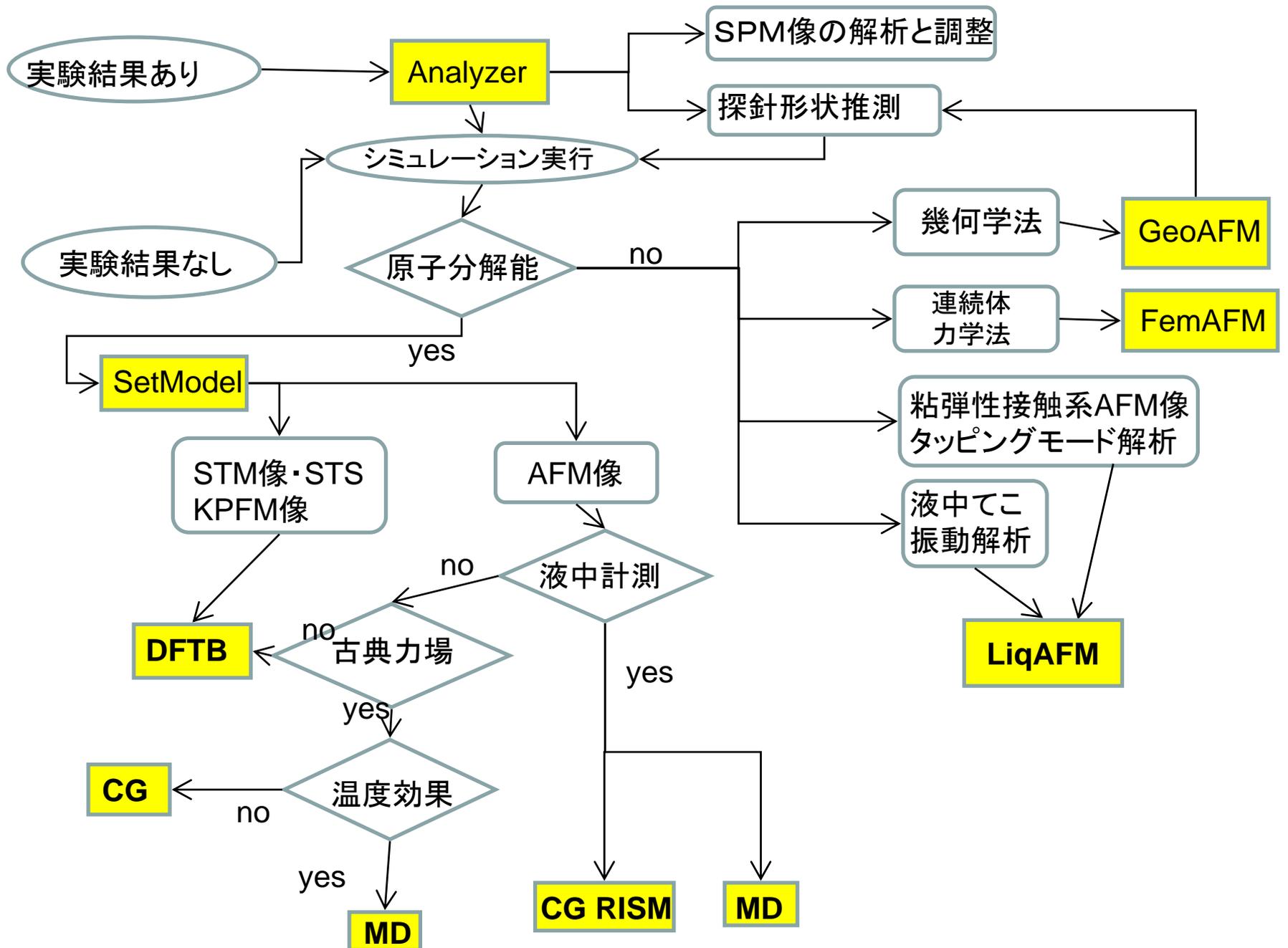
金属材料

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

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

LiqAFM

液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

MD

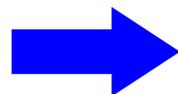
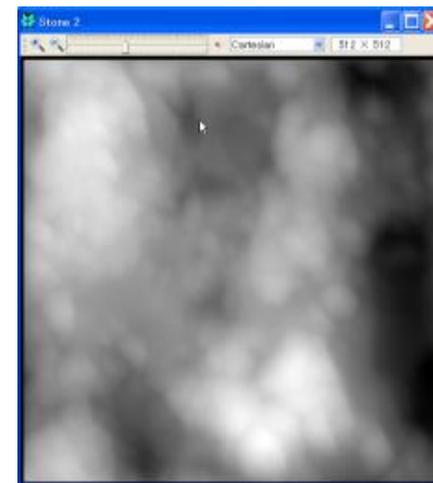
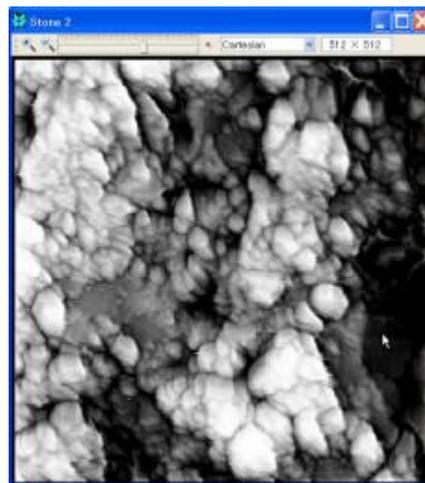
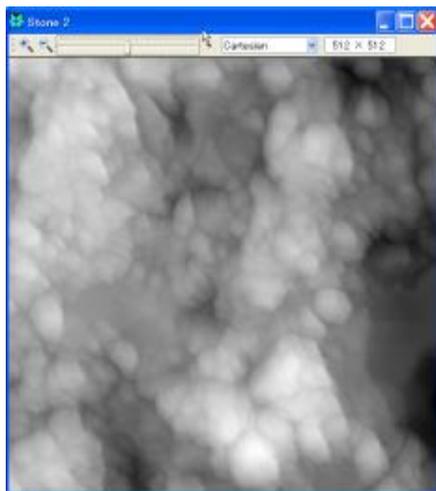
分子動力学AFM像シミュレータ

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

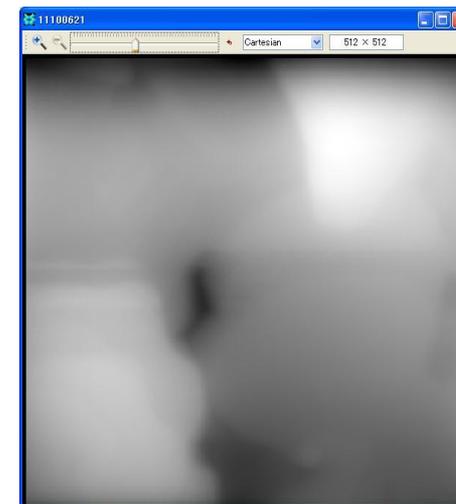
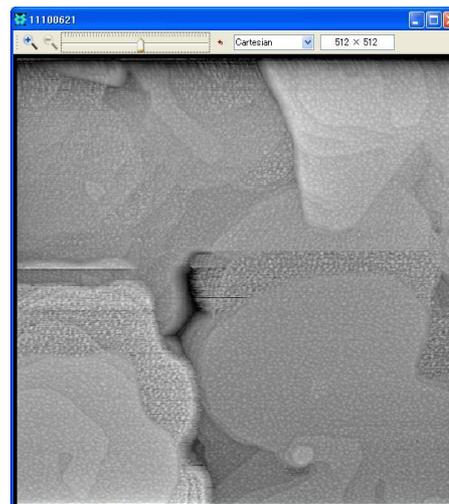
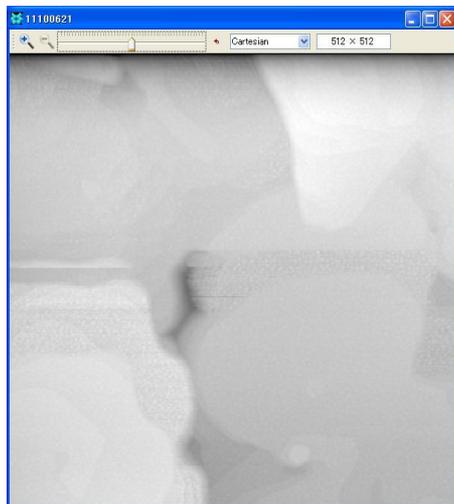
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(1)

画像のフーリエ解析



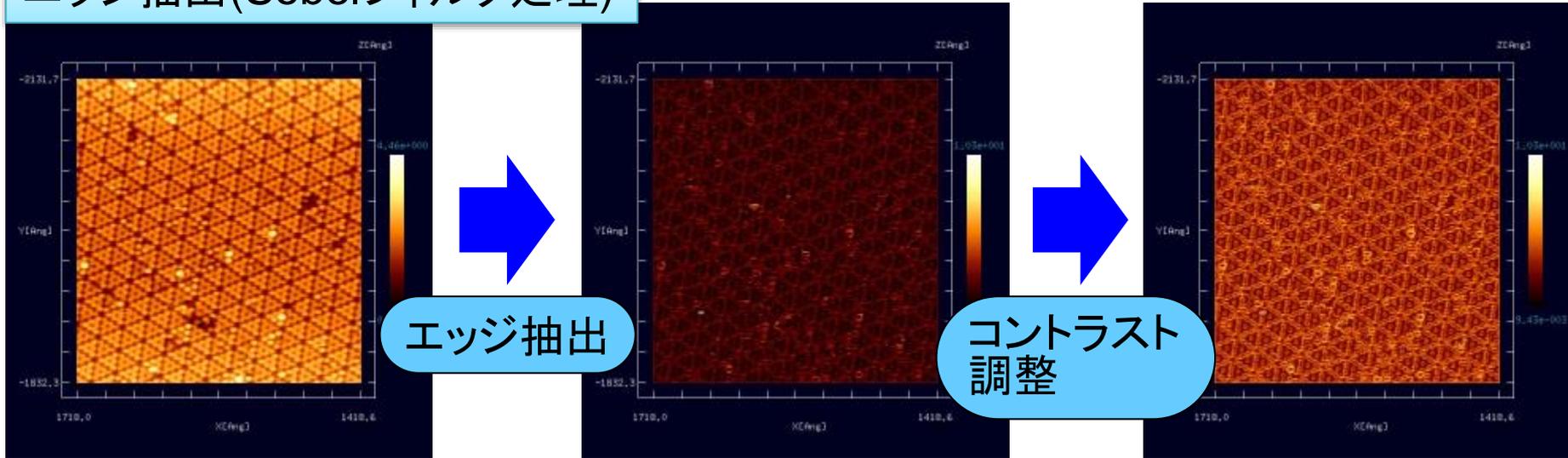
高周波を強調

低周波を強調



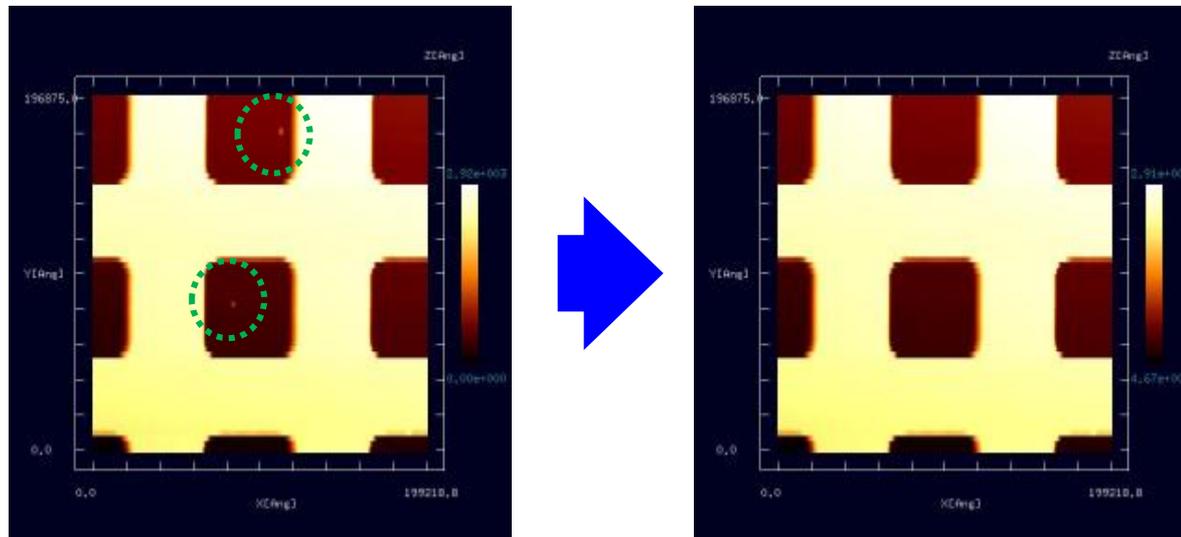
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(2)

エッジ抽出(Sobelフィルタ処理)



(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

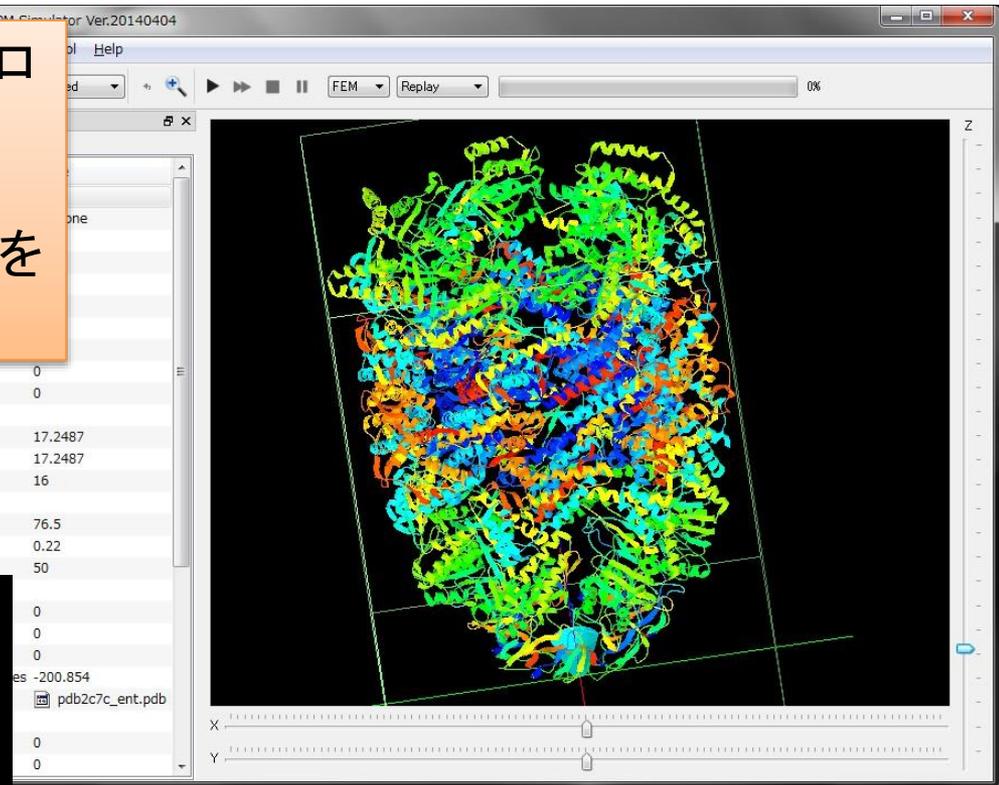
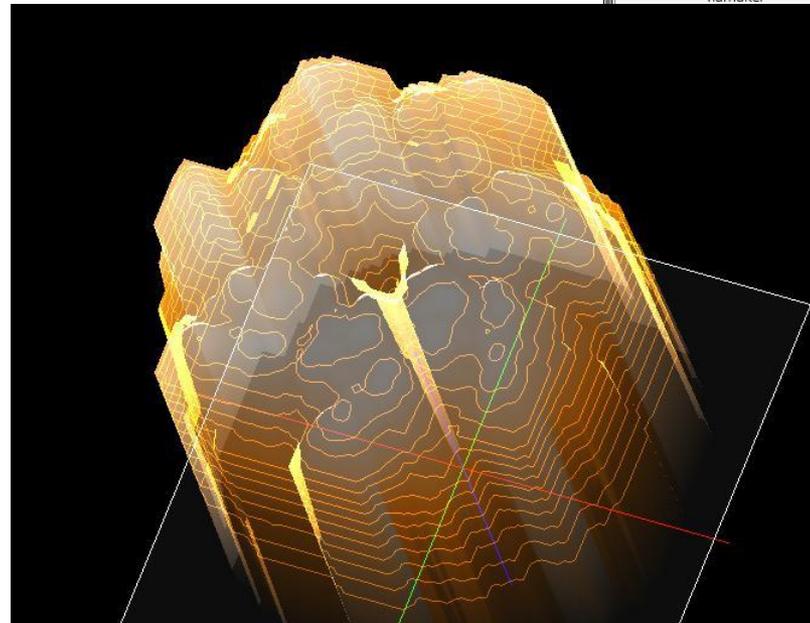
ノイズ除去 (メディアン フィルタ処理)



(オリジナル
画像は東北
大学大学院、
理学研究科、
橋本克之助
教より提供)

GeoAFM(高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(1)

Cone型探針を使った、GroEL(シャペロニン)の、AFM像シミュレーション(シャペロニンは、縦140[Å]、横140[Å]、高さ200[Å]の籠のような形をした高分子)

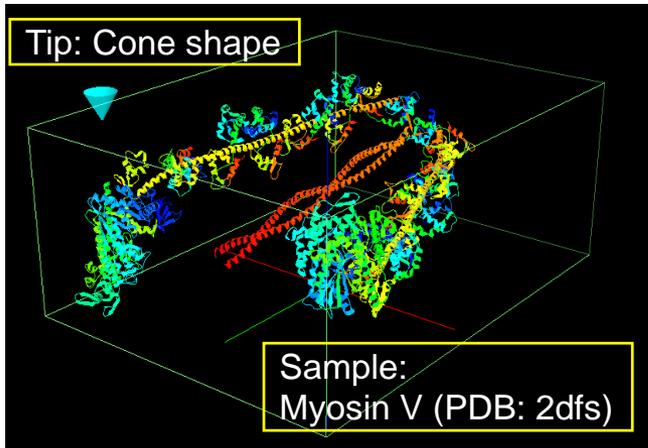


AFM画像によって、籠の上部の穴を再現

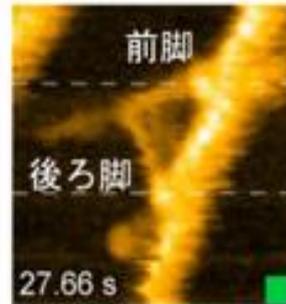
GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(2)

生体高分子ミオシンVのAFM像シミュレーション

Simulation

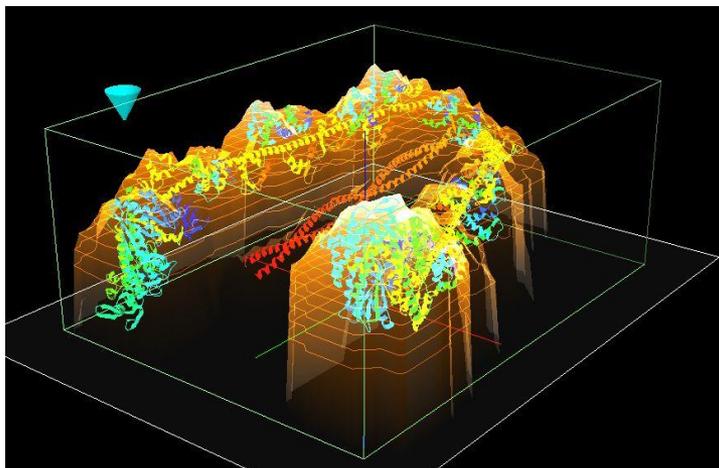


Experiment

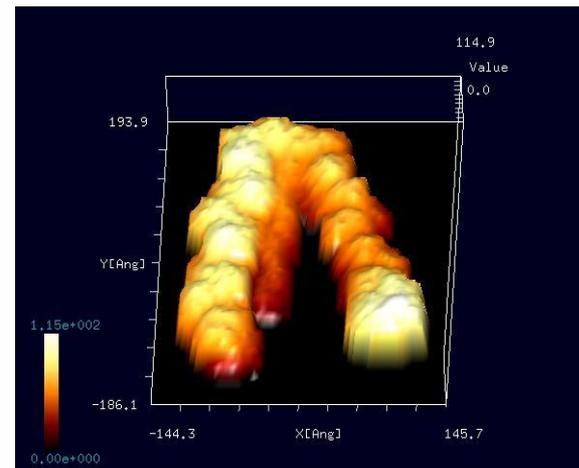


金沢大学 理工研究域数物科学系の安藤敏夫教授と古寺哲幸助教らの研究グループは、世界最高性能の高速原子間力顕微鏡を開発し、アクチンフィラメントに沿って動くミオシンV分子の振舞いを直接高解像撮影することに世界で初めて成功した

Result of GeoAFM 1秒以下の計算時間



Analyzer

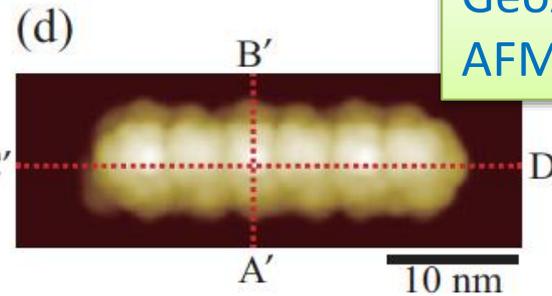
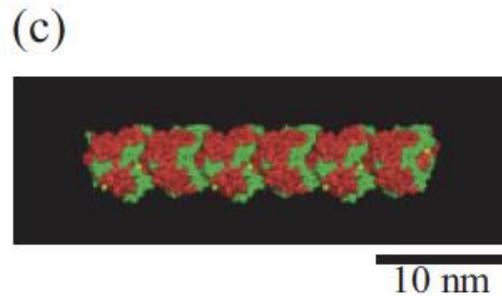
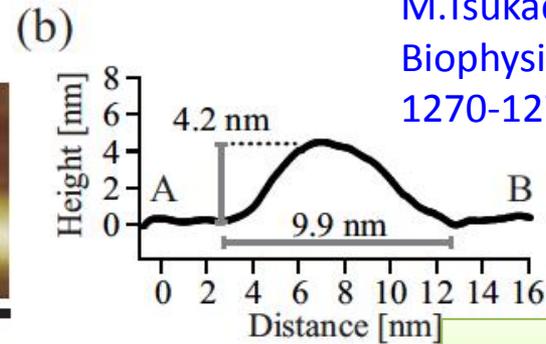
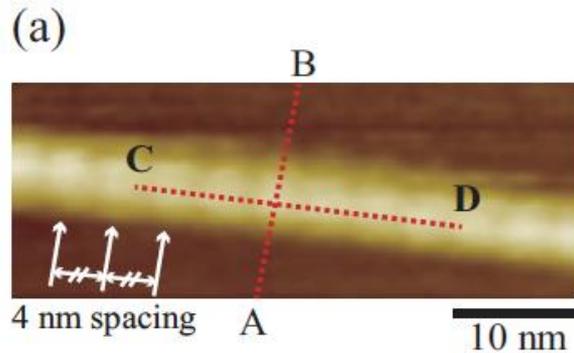


GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(3)

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).

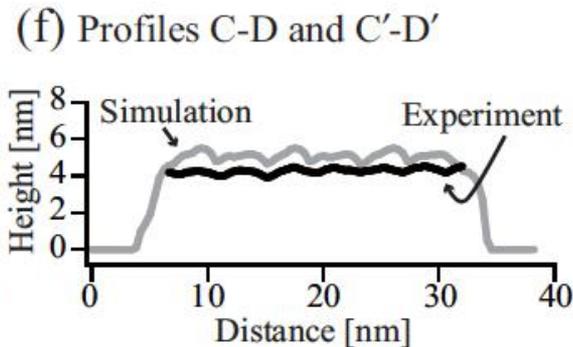
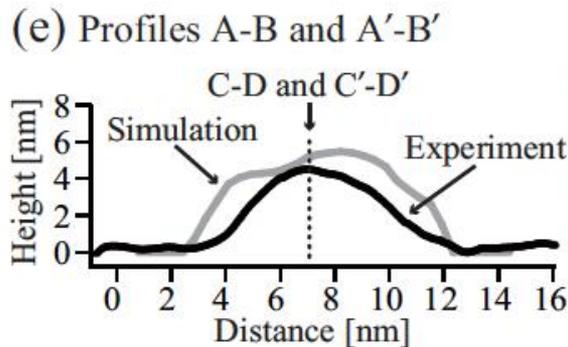
AFM 実験
観察



GeoAFMによる
AFM シミュレーション

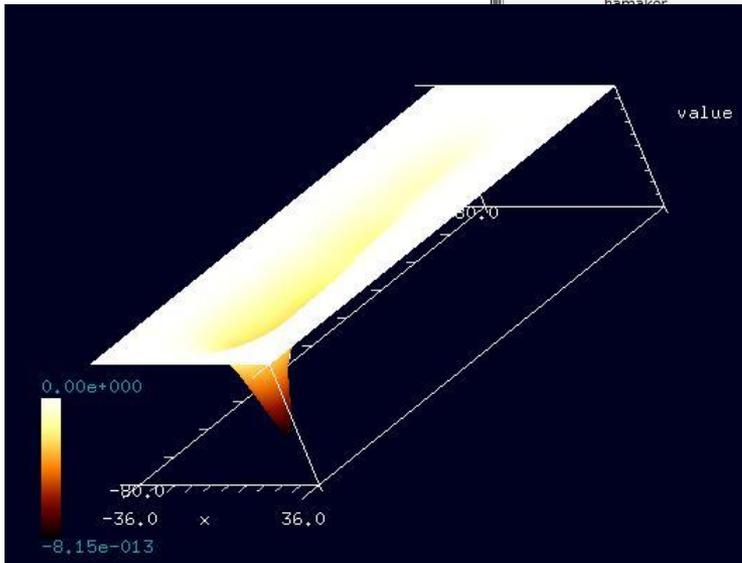
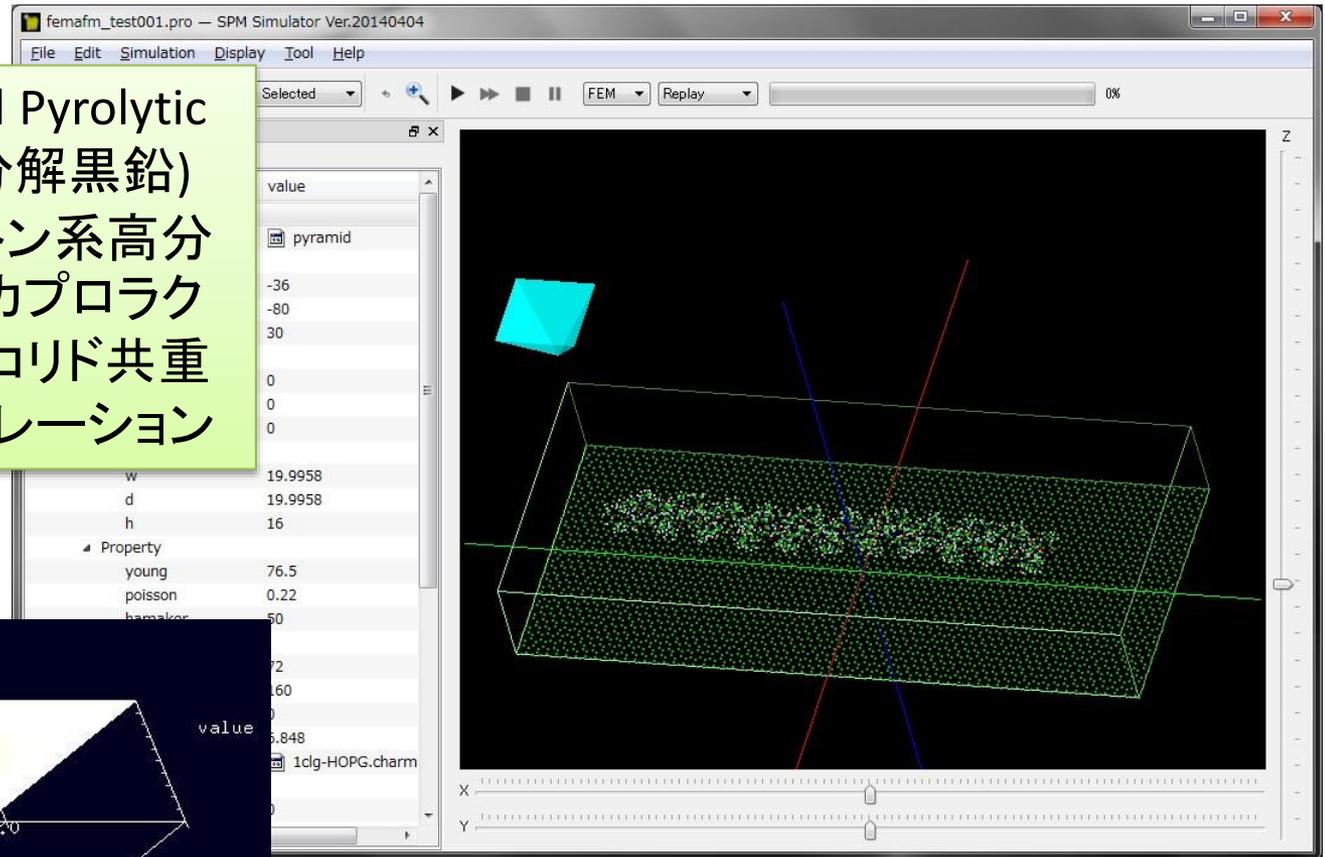


実験・理論の
比較



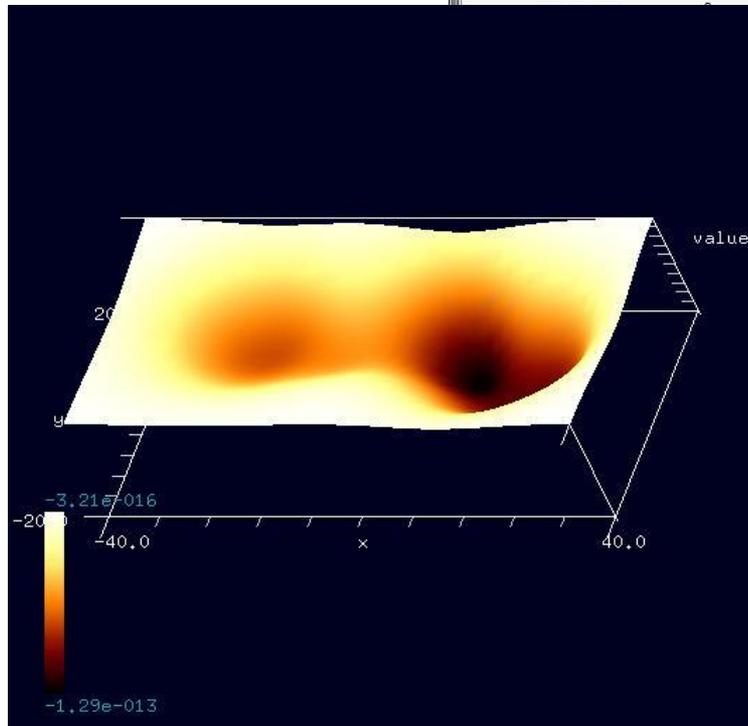
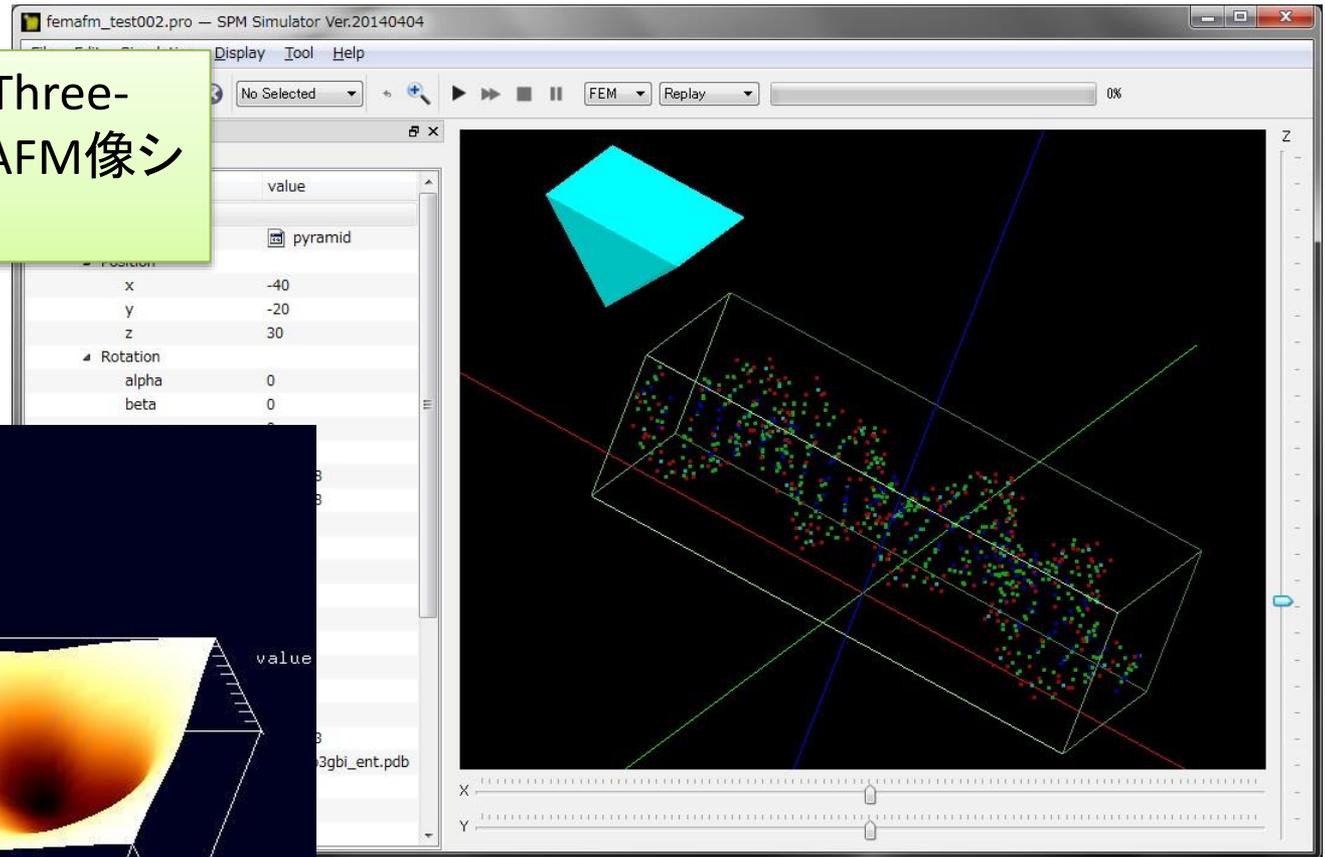
FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(1)

HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 高配向熱分解黒鉛)
上に配置されたラクトン系高分子
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)のAFM像シミュレーション



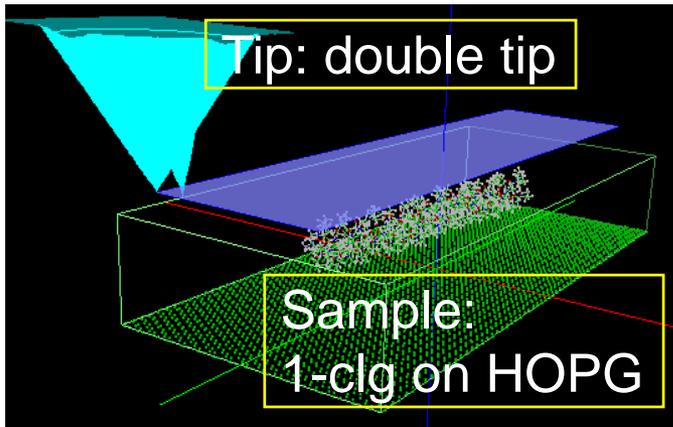
FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(2)

DNA(Self-assembled Three-Dimensional DNA)のAFM像シミュレーション

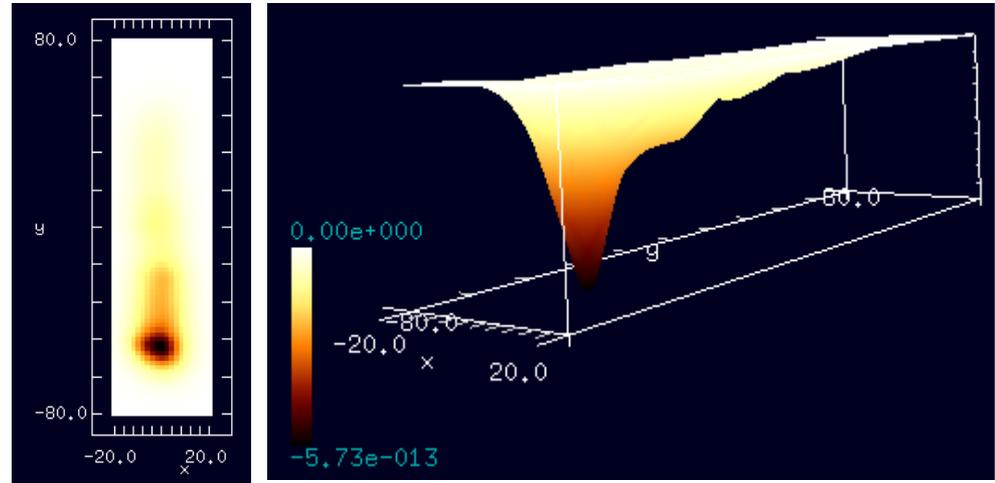


FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(3)

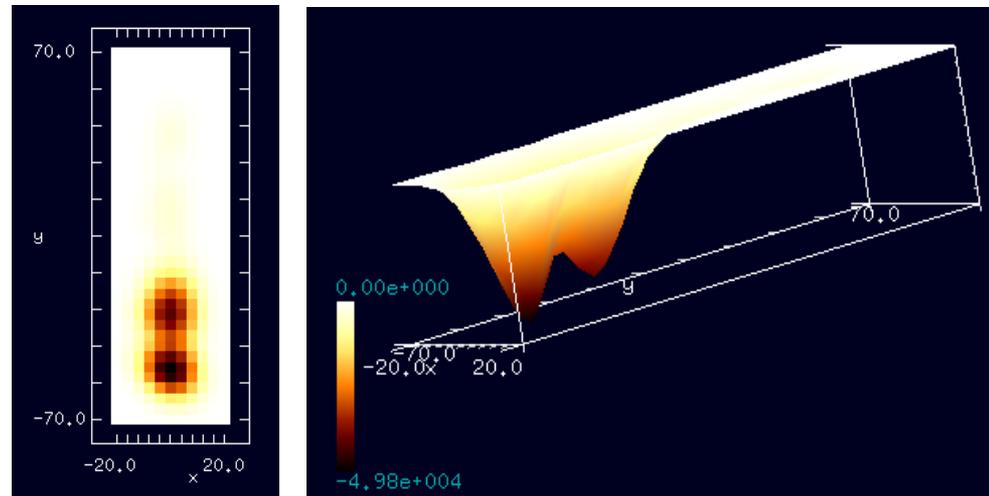
欠損のあるdouble-tipを使った、
HOPG基板上の1-clgのAFM像、周
波数シフトAFM像シミュレーション



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



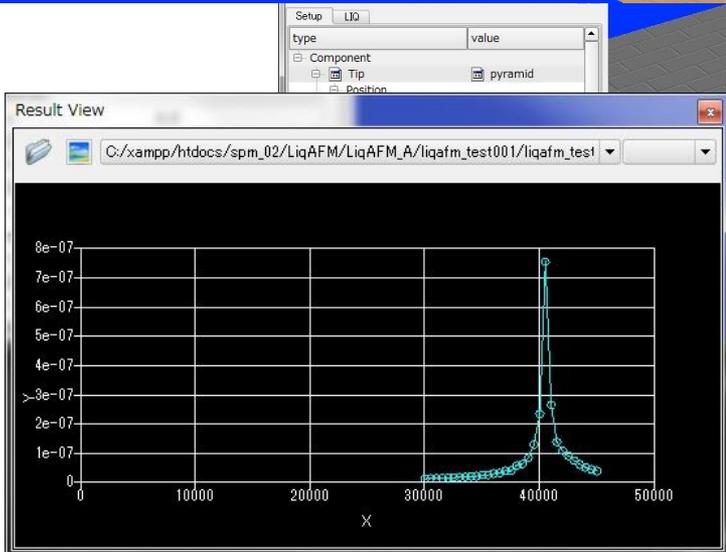
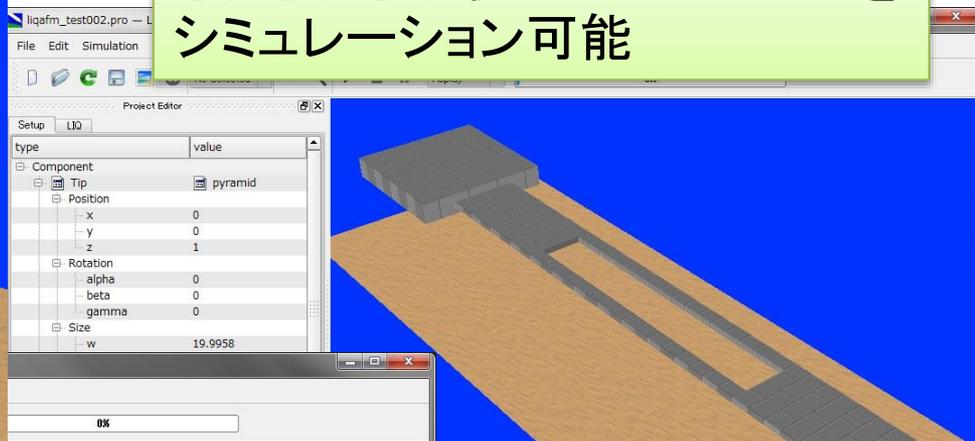
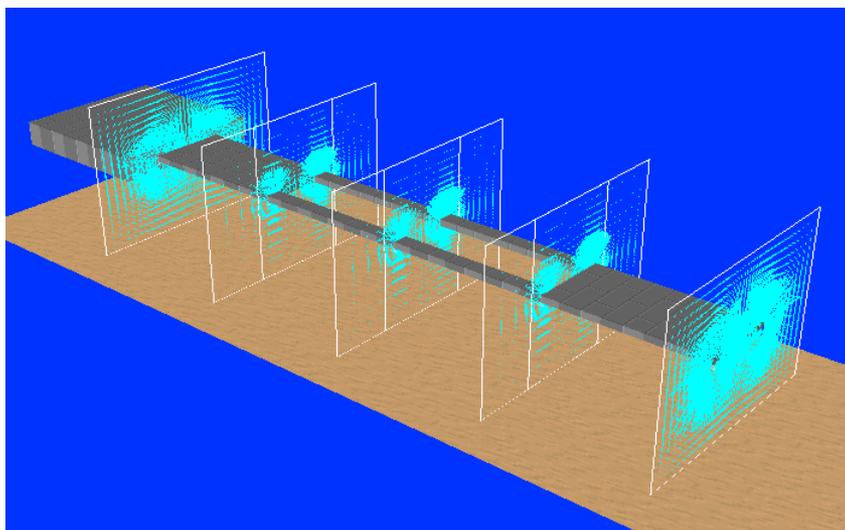
Constant height (static) mode



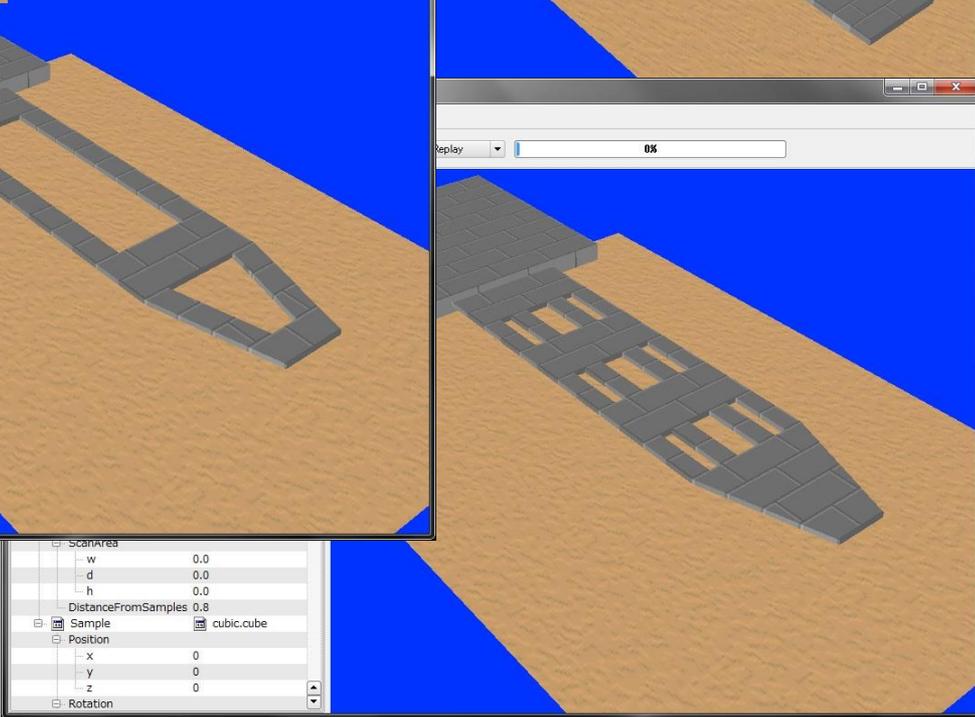
Frequency shift mode

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

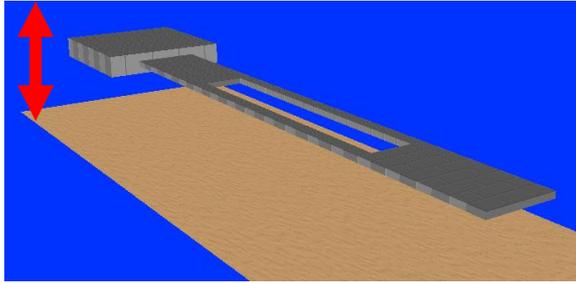


カンチレバーの共鳴周波数を算出



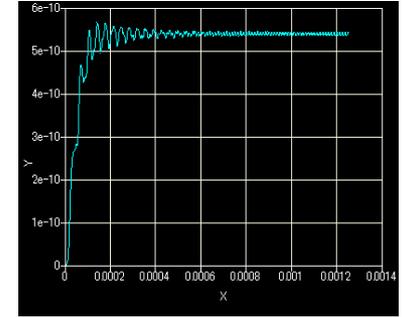
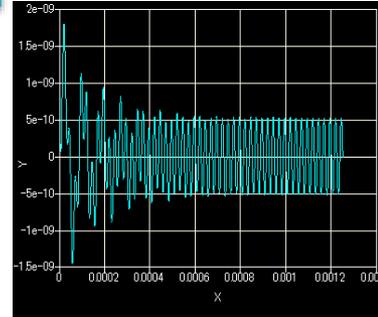
LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(2)

溶媒を変えたときのカンチレバー振動比較



水

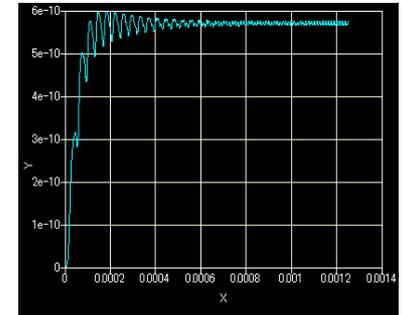
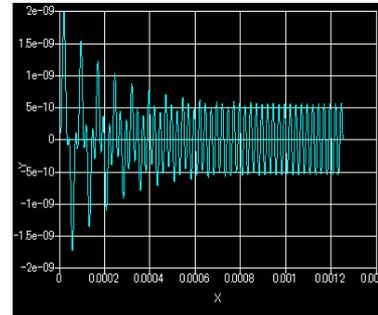
動粘性係数:
 $0.891 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 997.0 kg/m^3



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

エタノール

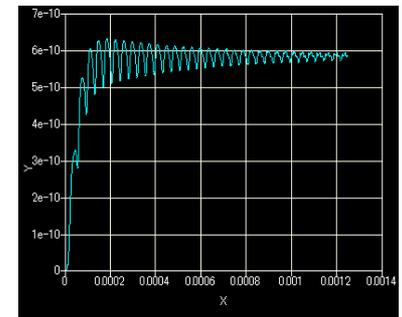
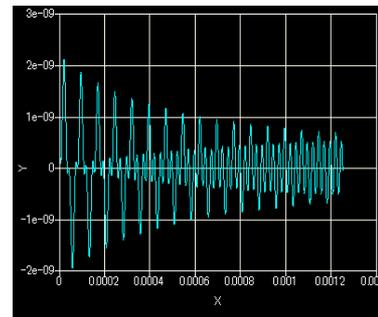
動粘性係数:
 $1.396 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 785.0 kg/m^3



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

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

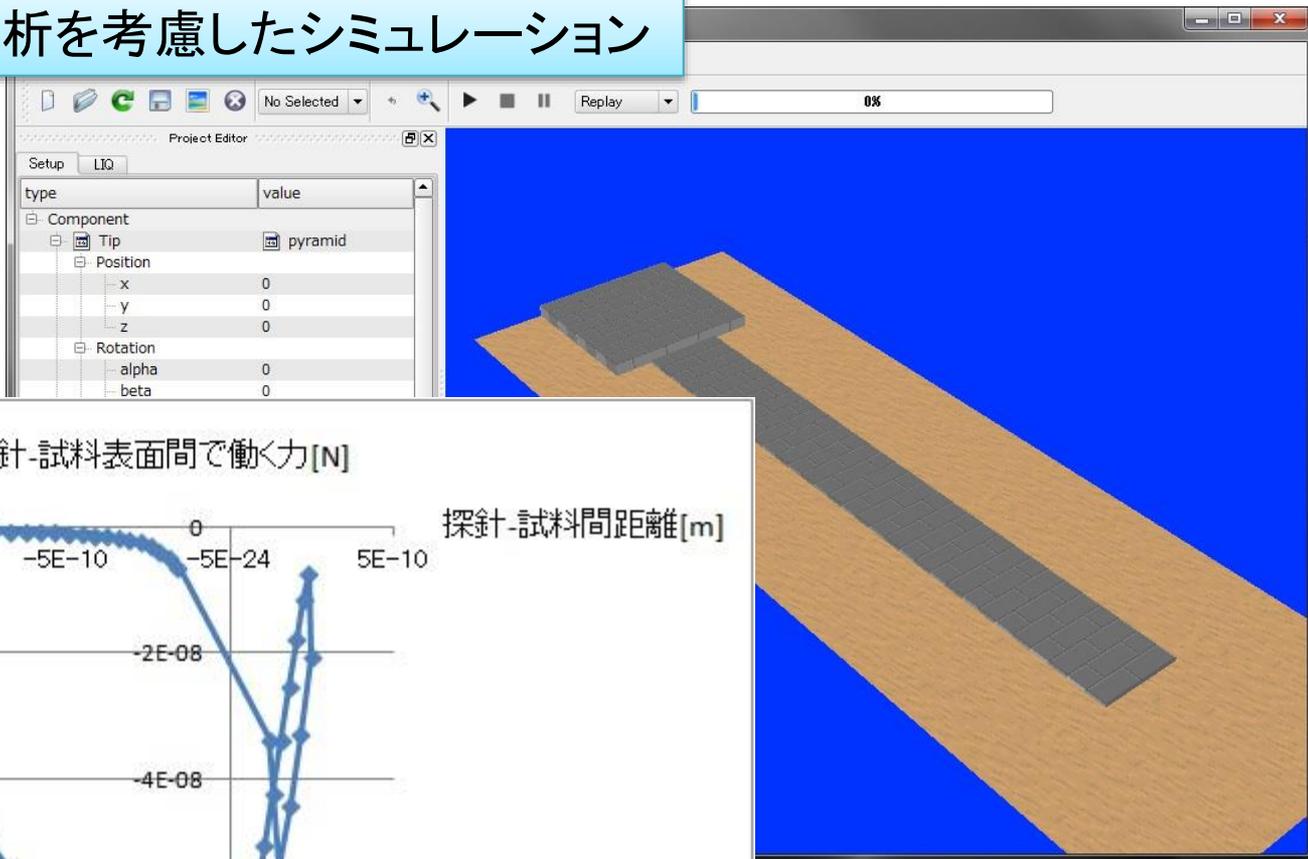


Head height vs. time

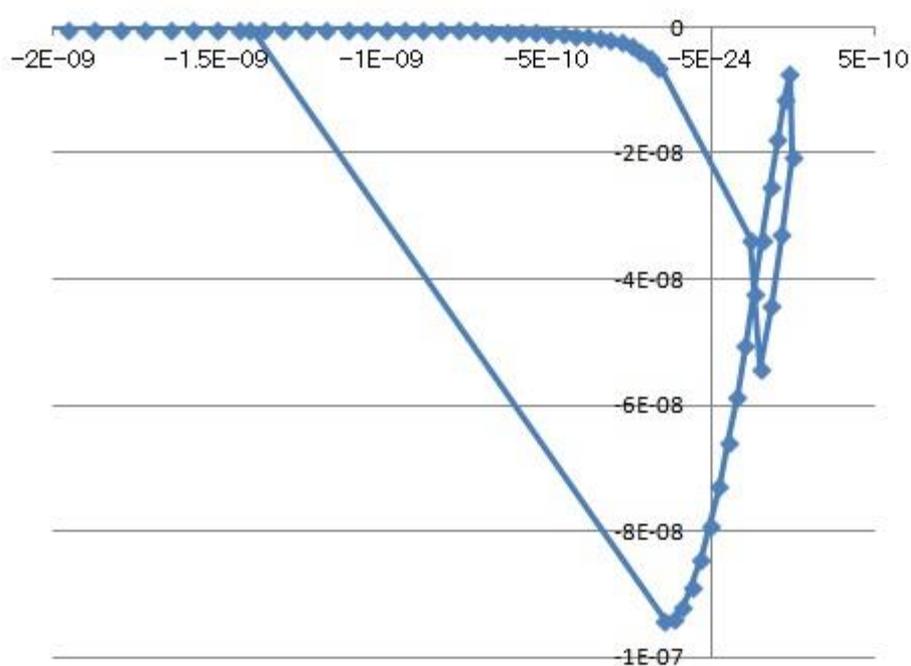
Amplitude vs. time

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]



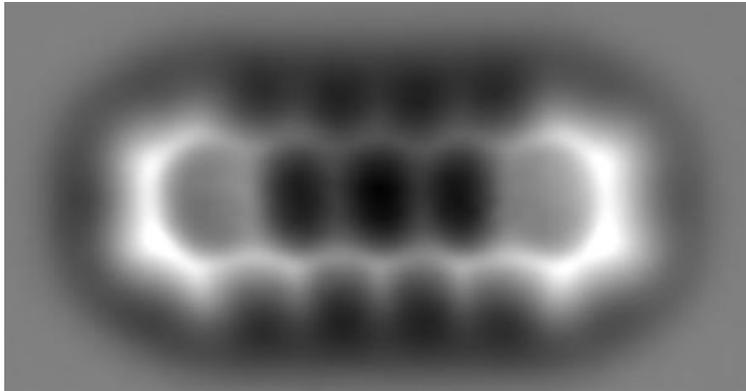
探針-試料間距離[m]

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).

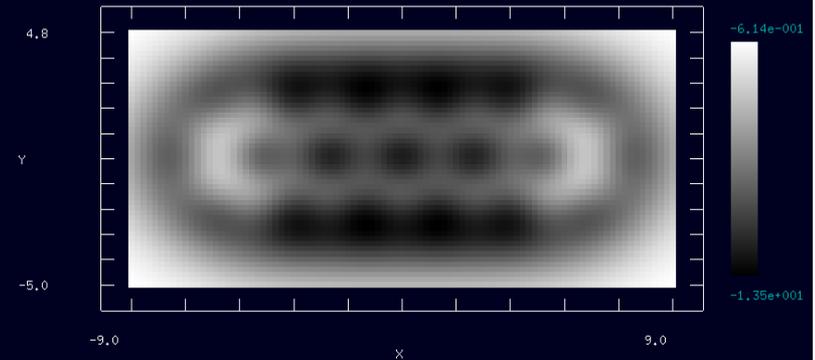


Good agreement

周波数シフト像のシミュレーション

真空中: $\Delta f < 0$

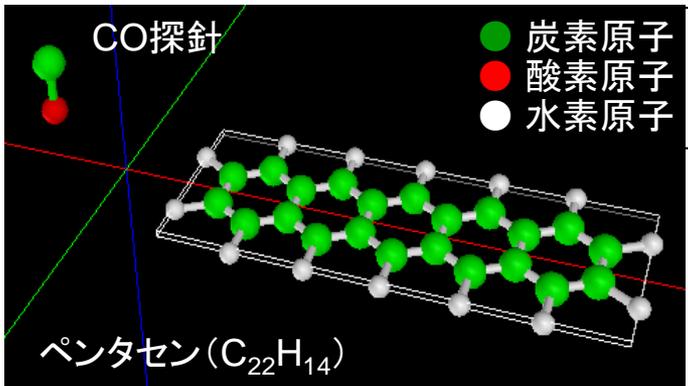
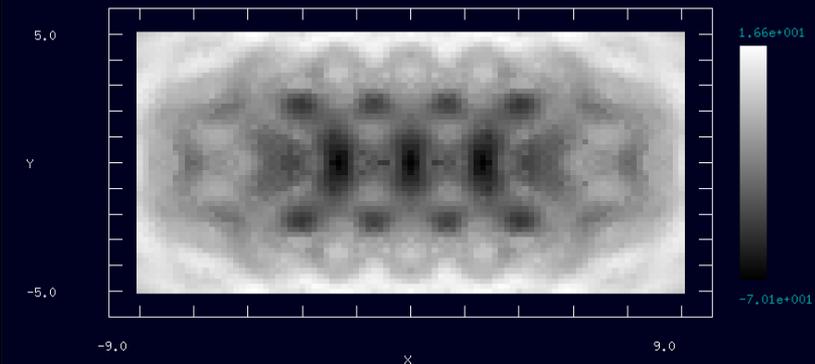
CG



水中のシミュレートも可能

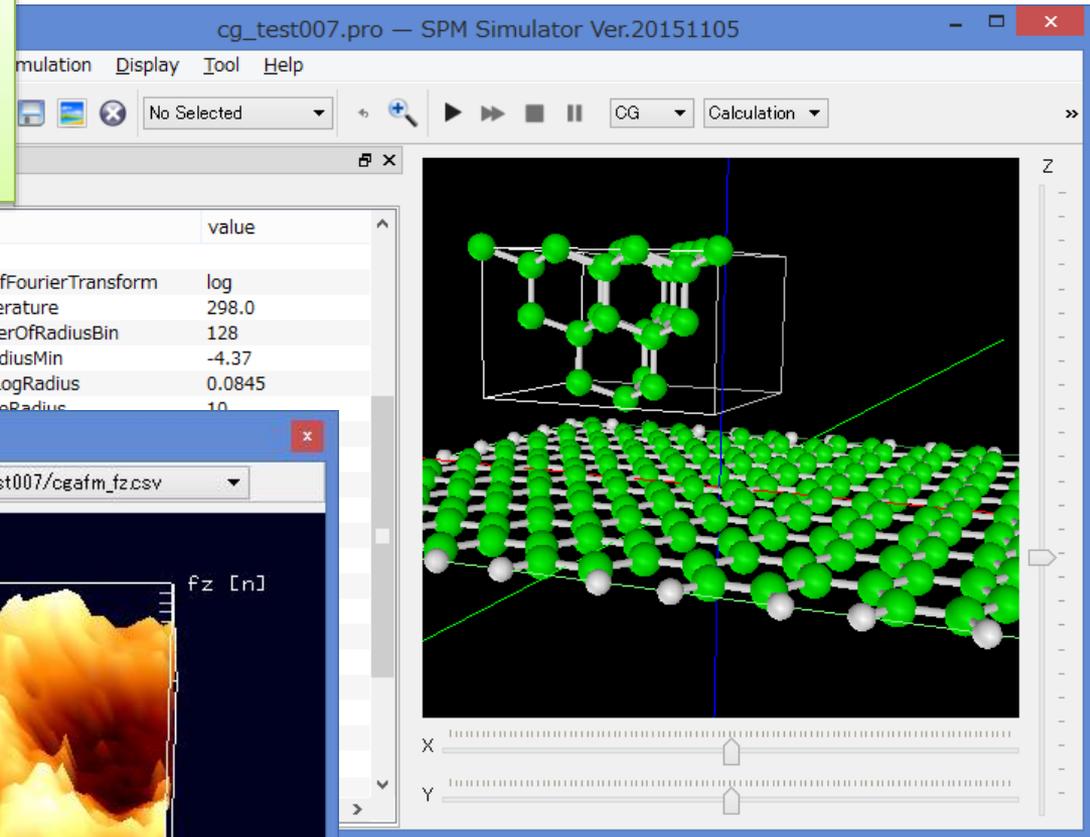
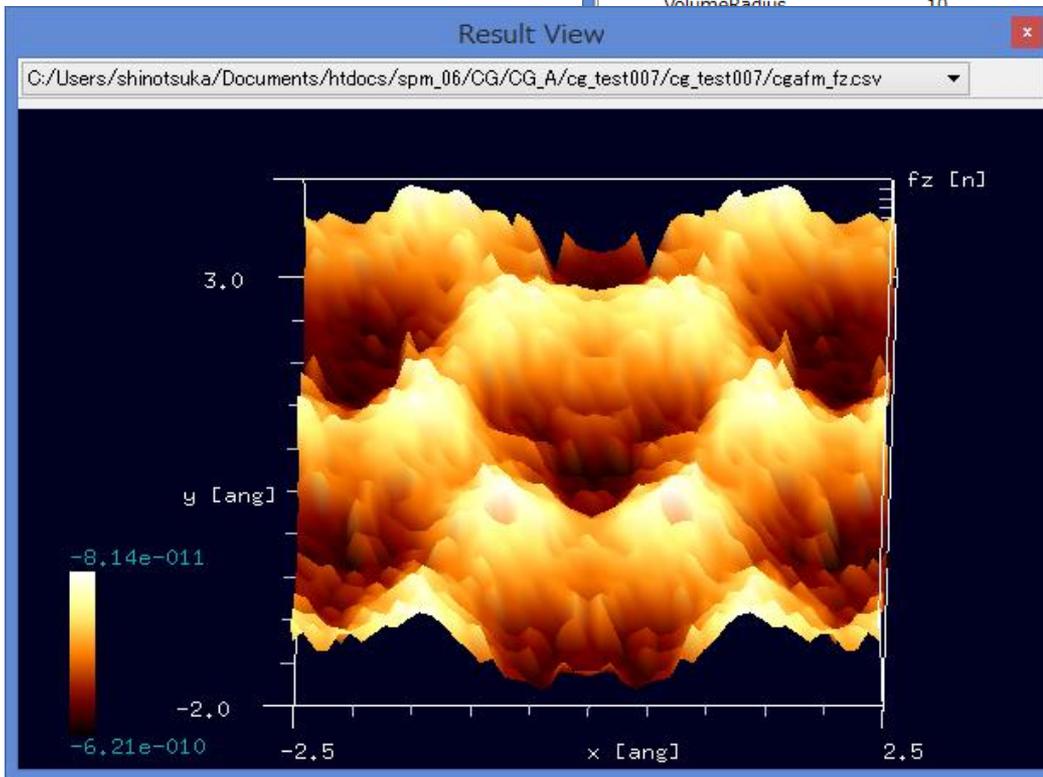
水中: $\Delta f \geq 0$

CG-RISM



CG(構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(2)

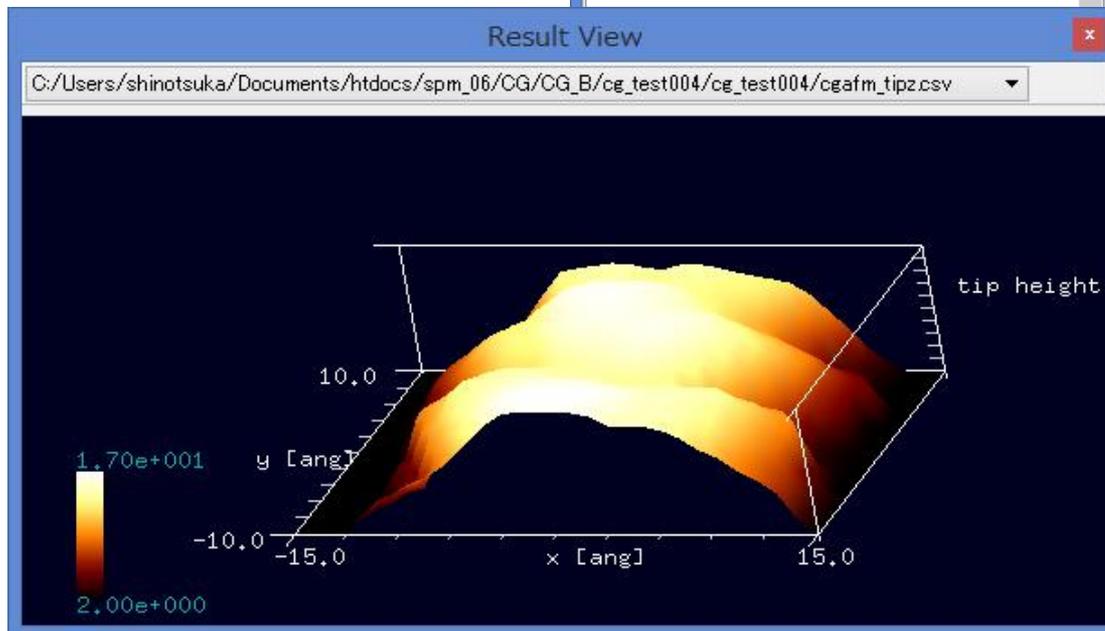
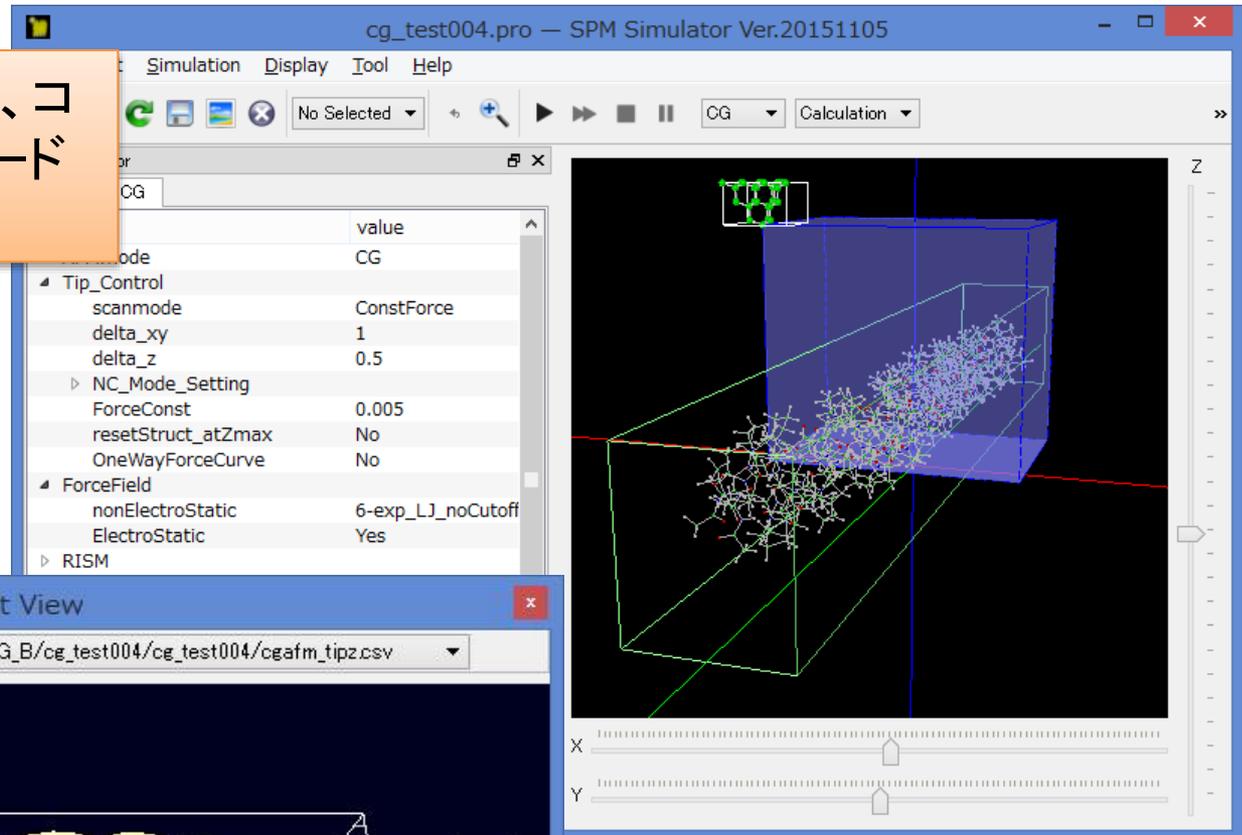
ダイヤモンド探針による、グラフェンシートの高さ一定モード水中AFMシミュレーション



探針の感じるz方向の力の2次元分布を再現

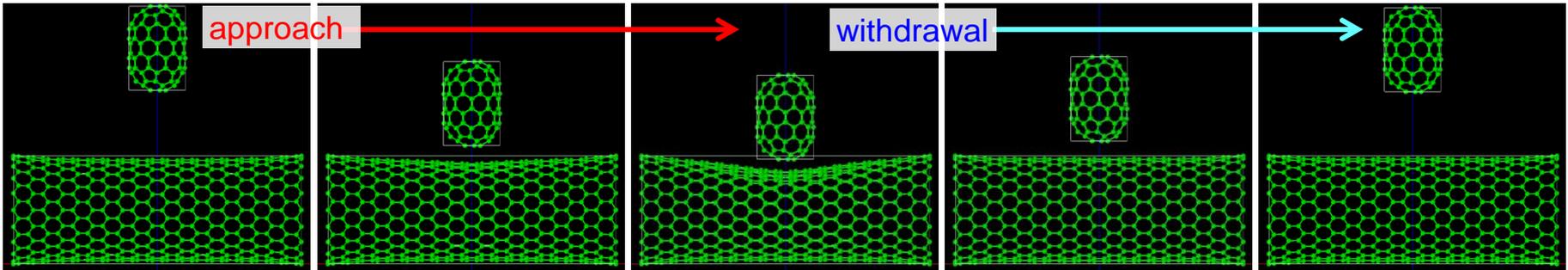
CG (構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(3)

ダイヤモンド探針による、コ
ラーゲン鎖のカー定モード
AFM像シミュレーション



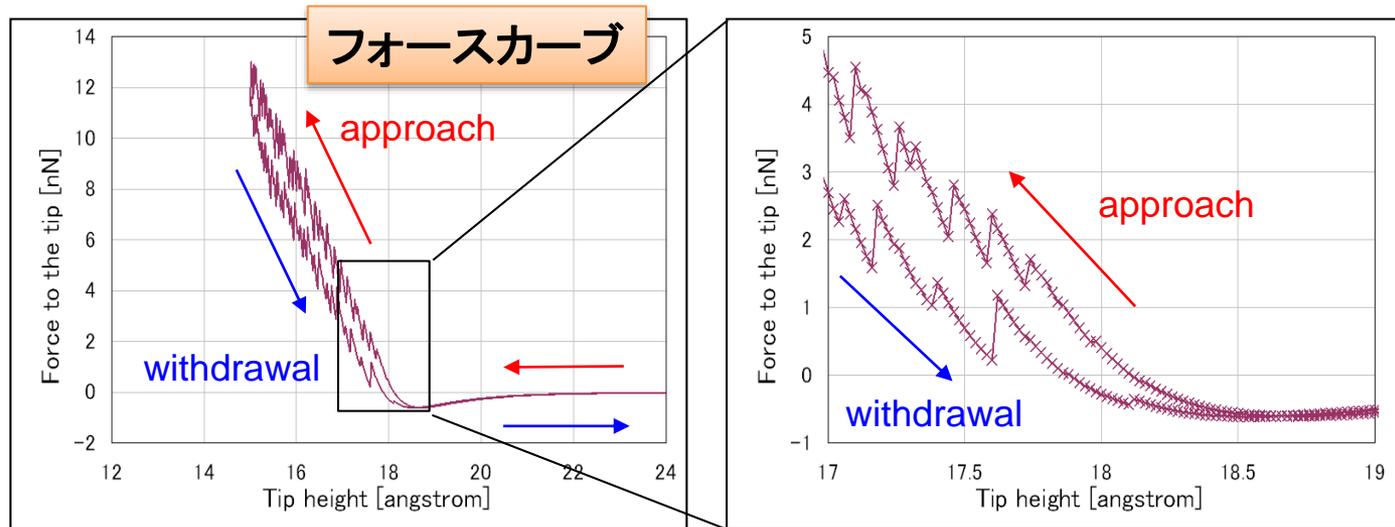
CG (構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(4)

CNTに対するフォースカーブのヒステリシス



Tip: capped SWCNT,
diameter = 7.99 Å,
length = 12.08 Å,
Atomic configuration is fixed.

Sample: SWCNT,
diameter = 15.57 Å,
length = 40.95 Å,
both edges are fixed in space,
the others can be relaxed.



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

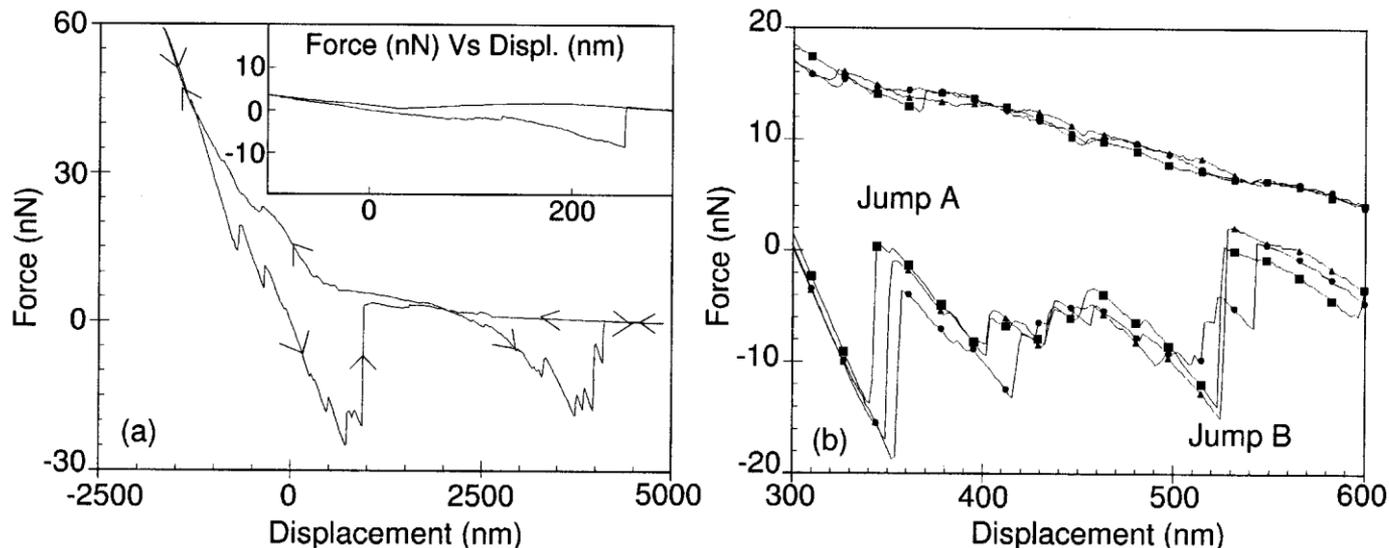
斥力のカーブにはジグザグ構造が見られる

斥力が弱くなる場所では試料のCNT構造の緩和が起こっていると想定される

(参考)CNTに対するフォースカーブのヒステリシス、実験例

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

カンチレバーのばね定数: 0.58 or 0.06 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

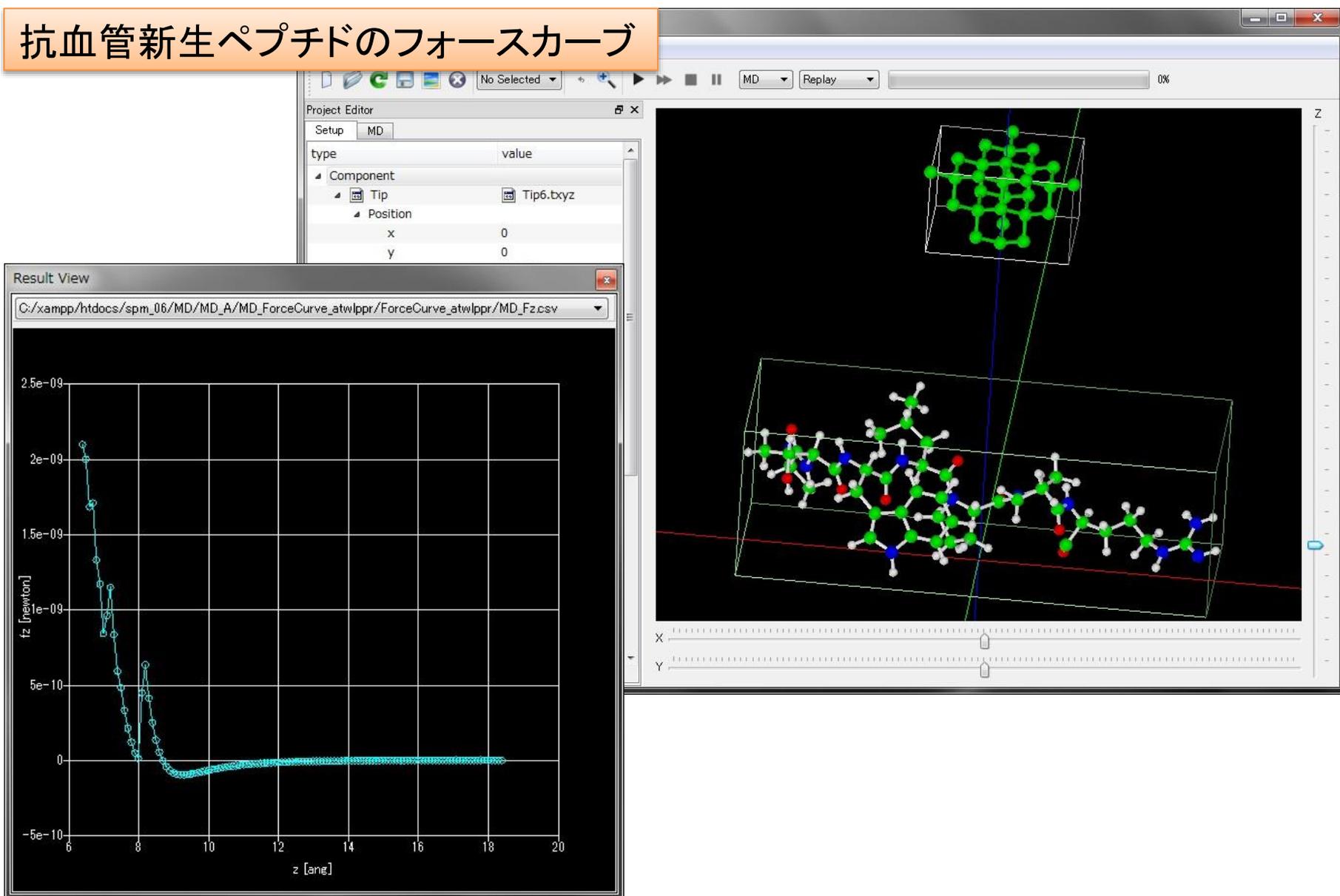
探針が試料を押し込んでから離れようとするとき、CNTが探針にくっついてくる

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

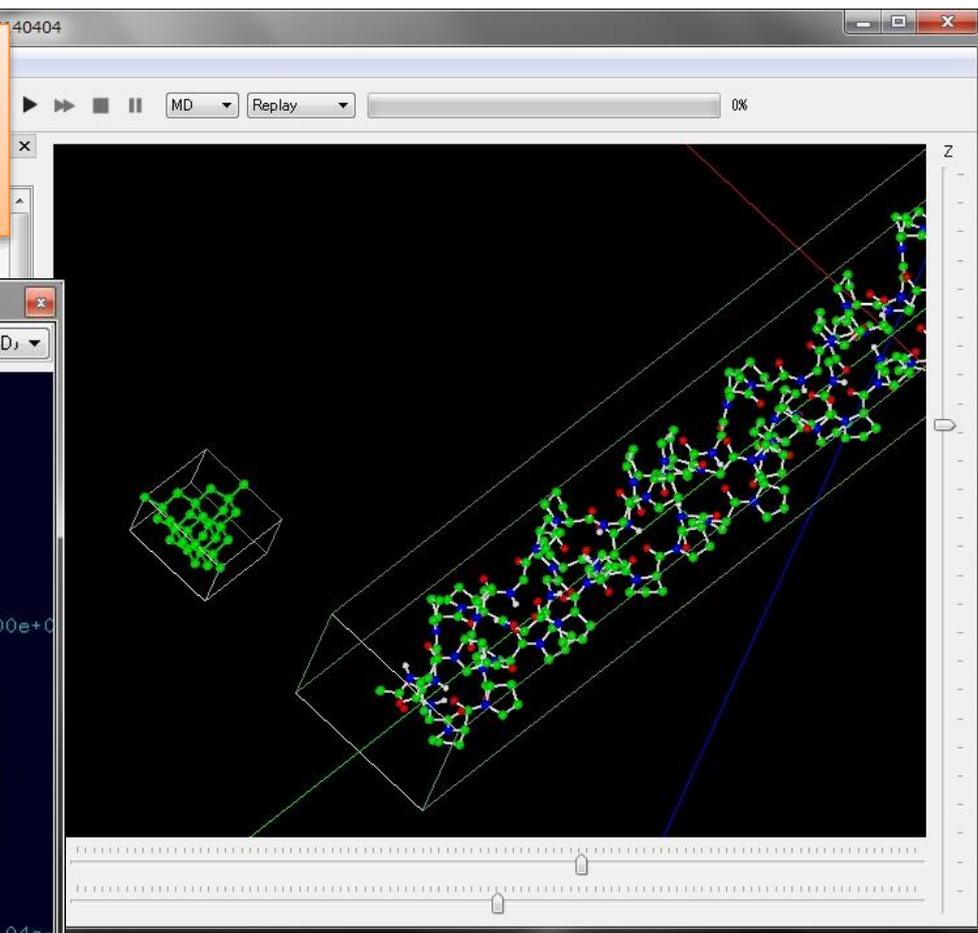
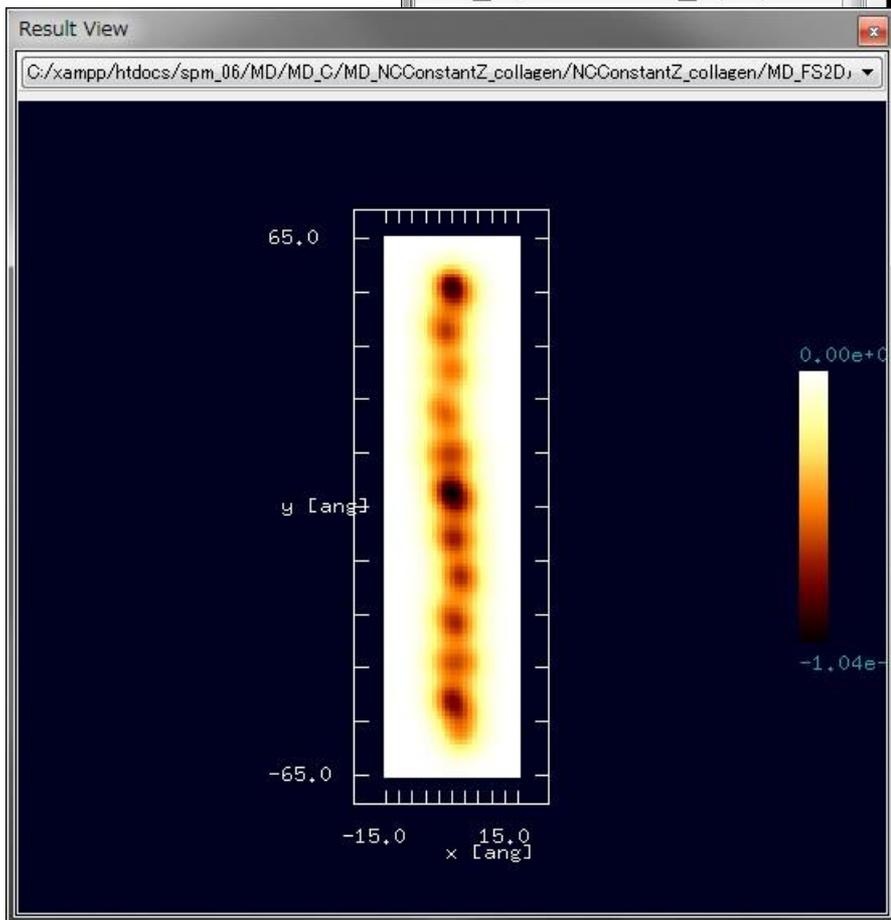
MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(1)

抗血管新生ペプチドのフォースカーブ



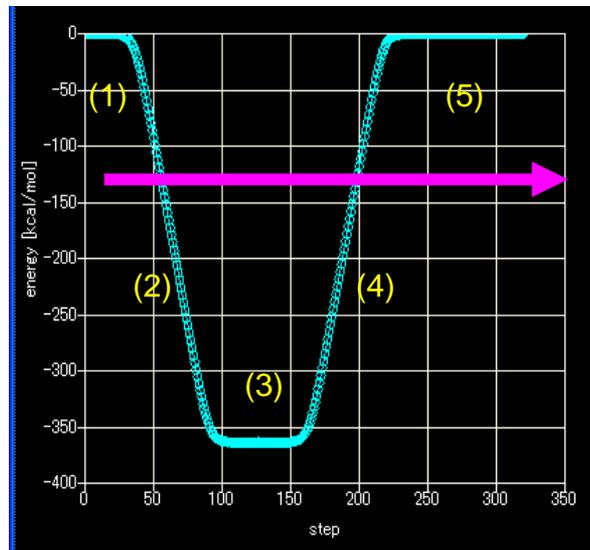
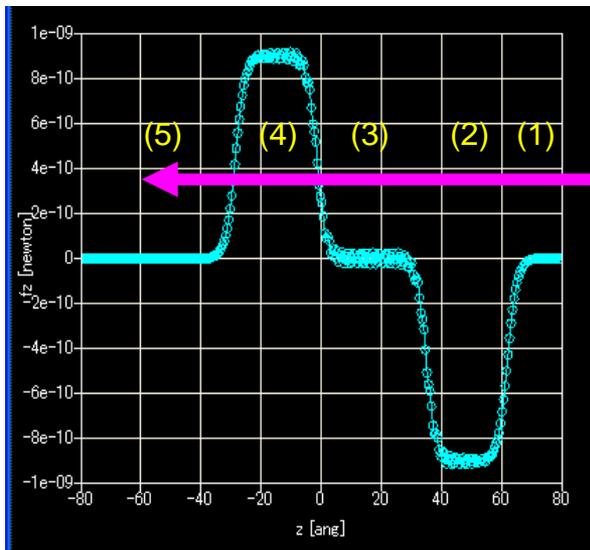
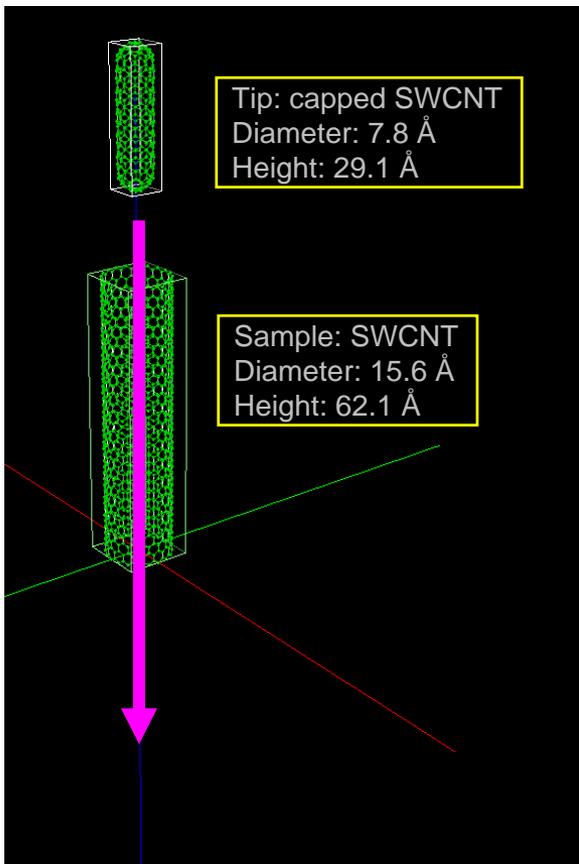
MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(2)

ノンコンタクトモードAFMによる
collagenの周波数シフト像シミュ
レーション



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



フォースカーブ
横軸は探針モデルの底部のz座標、縦軸はz軸上向きを正として探針が受ける力を表す

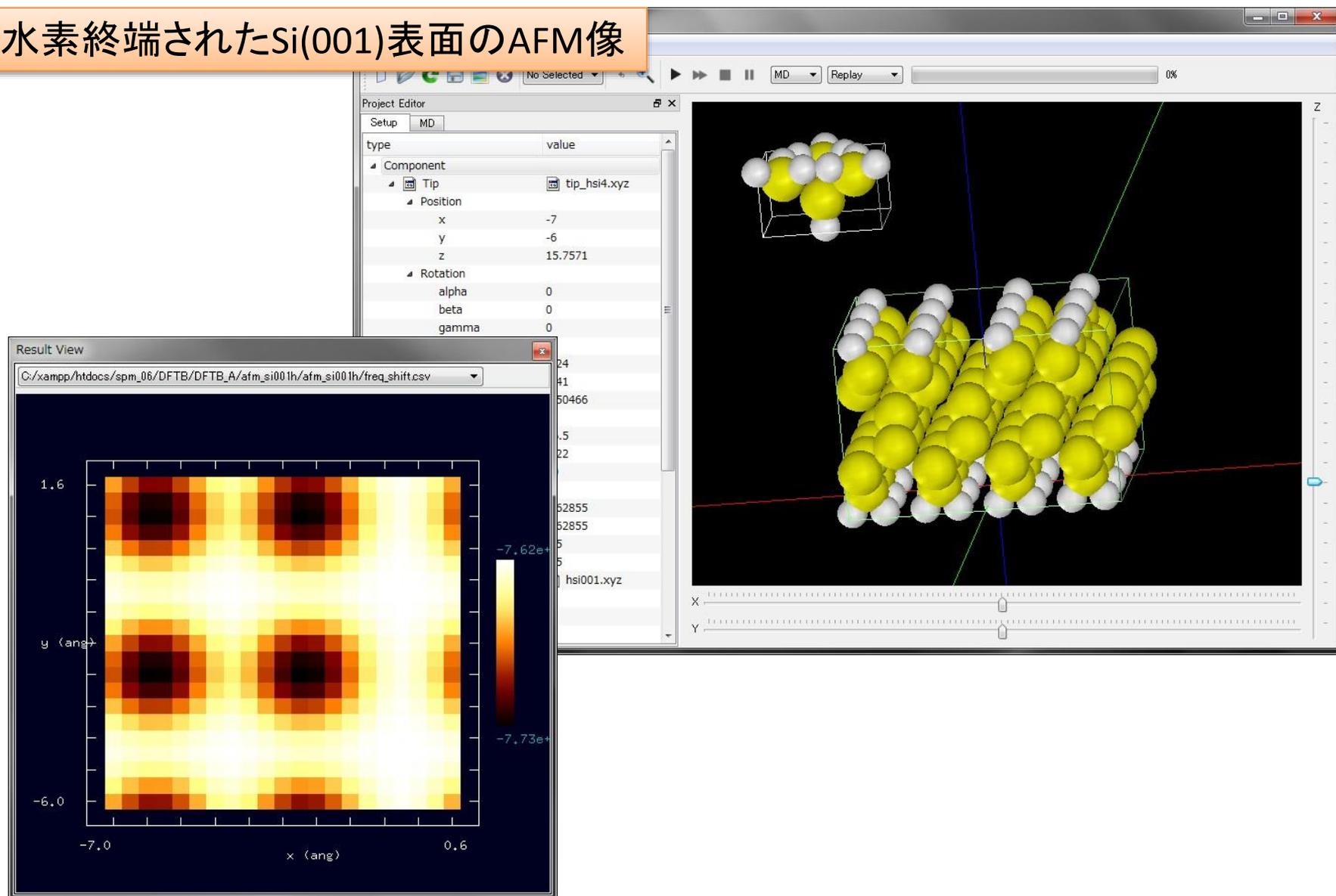
エネルギーの変化
横軸はシミュレーションのステップ数、縦軸は系のエネルギーを表す

- (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)

水素終端されたSi(001)表面のAFM像



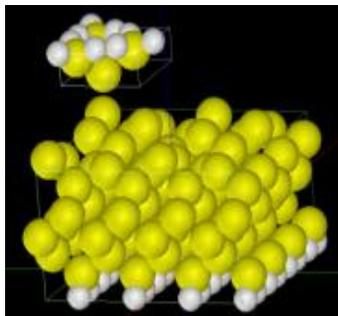
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(2)

Si(001)-c(4x2)表面のSTM観察とシミュレーション

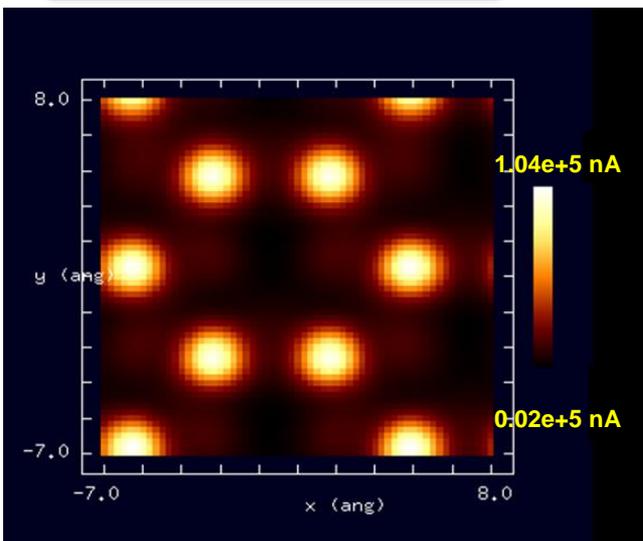
探針: Si_4H_9

試料表面: Si(001)-c(4x2)

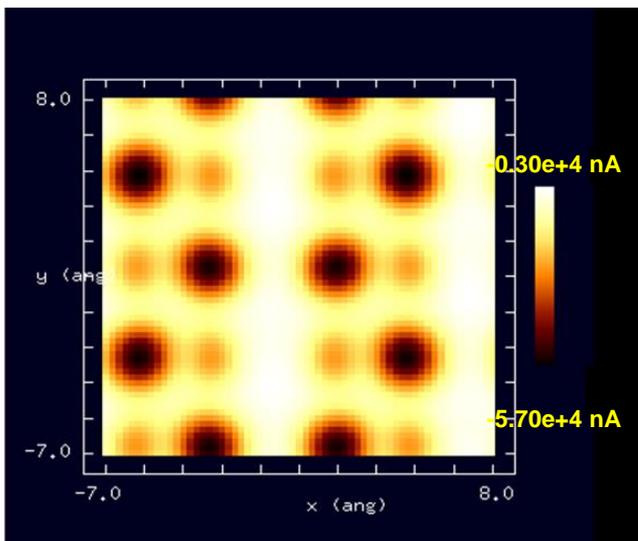
探針-試料間の距離: 2.32 Å



STM像の計算結果



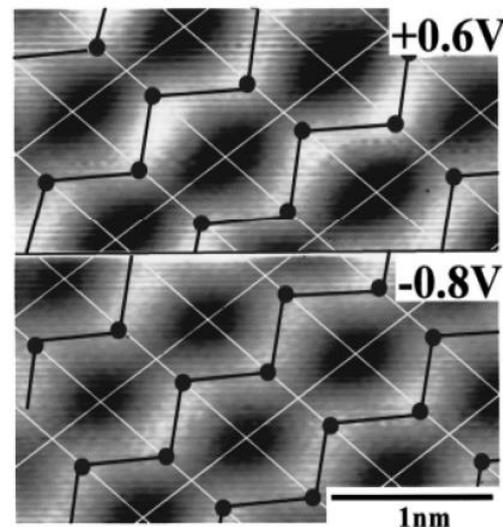
バイアス電圧 +1.0V



バイアス電圧 -1.0V

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

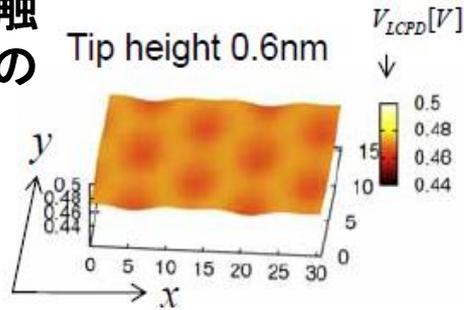
バイアスの正負によって蜂の巣構造が反転することが知られている

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

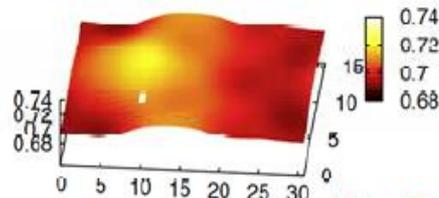
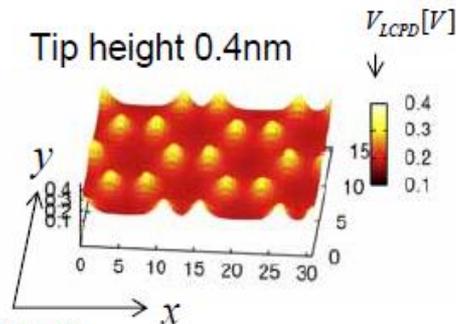
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(3)

Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物のKPFM像

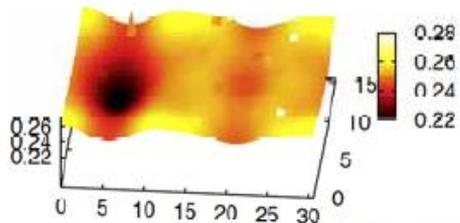
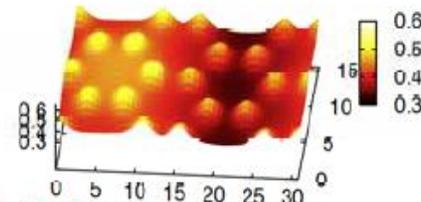
局所接触
電位差の
分布像



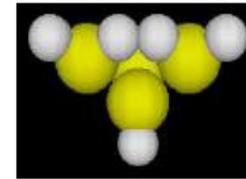
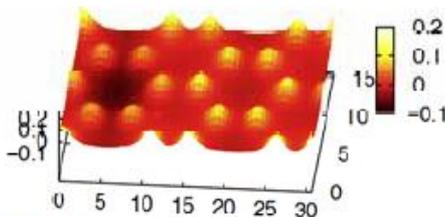
Si(100)c(4x2)



Al in Si(100)c(4x2)

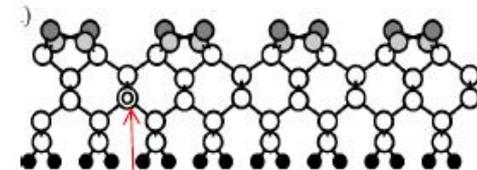
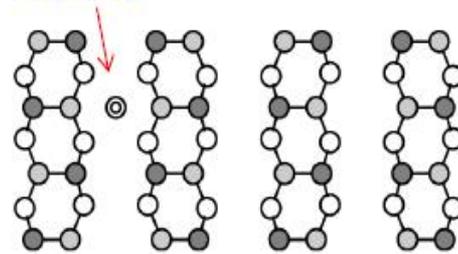


P in Si(100)c(4x2)



Si₄H₉ tip

impurity



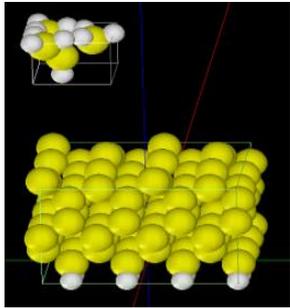
impurity

A.Masago et al, Phys. Rev. B 82 (2010)195433

試料表面のごく浅い部分に不純物を持っているとしたシリコン表面を、KPFMで走査したときのシミュレーション結果。不純物の表面位置に原子スケールよりもやや大きいスポットが現れている。

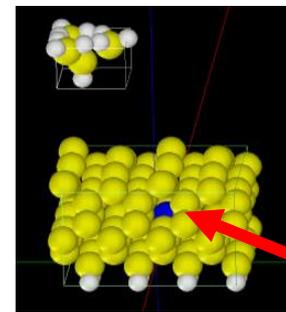
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(4)

Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物(N原子)のKPFM像



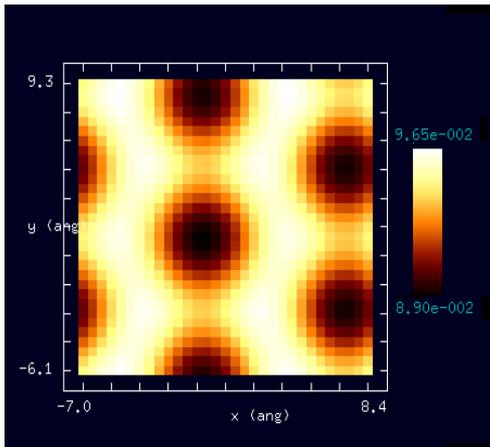
探針: H-Si₄H₁₀
試料表面: Si(001)-c(4x2)

探針-試料間の距離: 6 Å

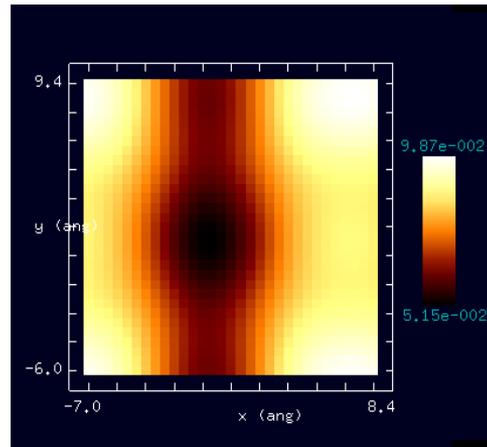


探針: H-Si₄H₁₀
試料表面:
Si(001)-c(4x2)に
窒素原子をドーピングしたもの

窒素原子

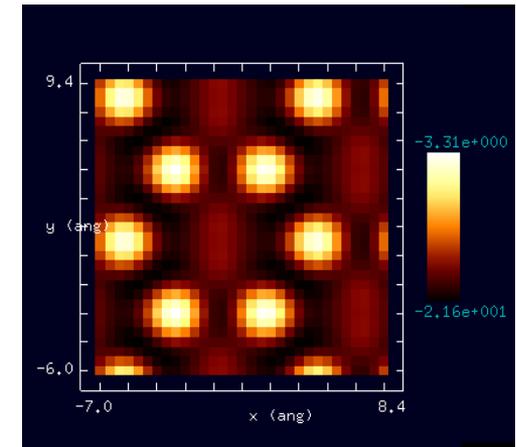


KPFM 局所接触電位差像
窒素原子ドーピングなし



KPFM 局所接触電位差像
窒素原子ドーピングあり

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



AFM 周波数シフト像
窒素原子ドーピングあり

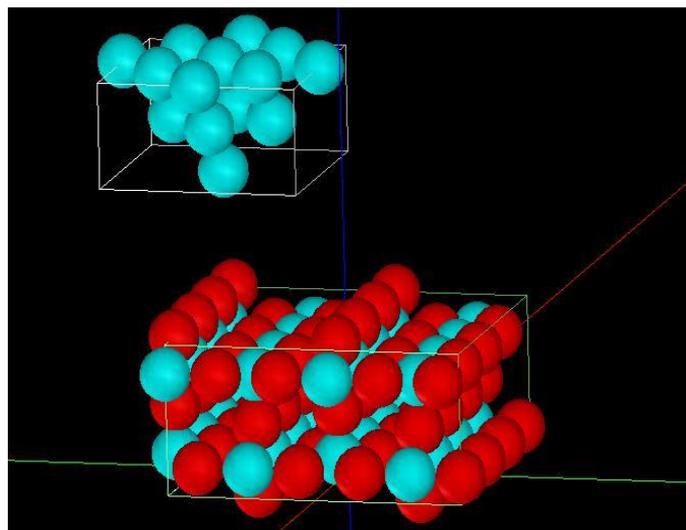
周波数シフト像では
原子の高さを反映した像が
得られている

DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(5)

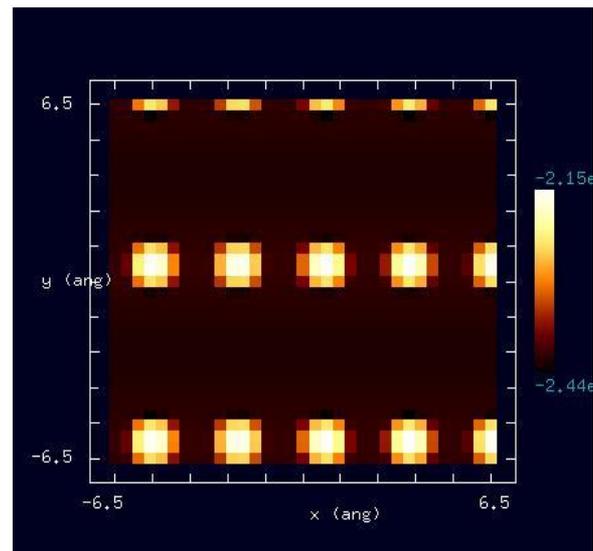
TiO₂(110)表面のLCPD(局所接触電位差)像

KPFMを用いて、TiO₂(110)表面のLCPD像を計算

探針: Pt₁₄
試料表面: TiO₂(110)



探針・試料モデル

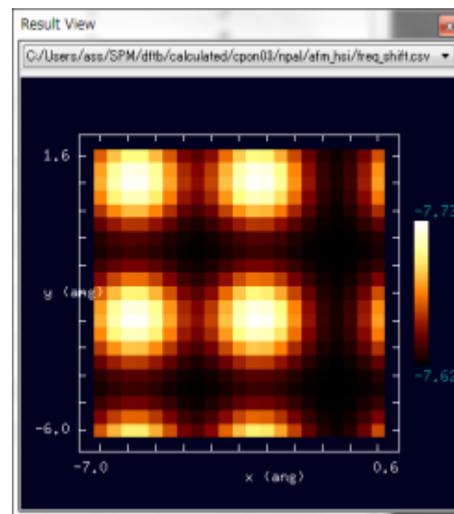
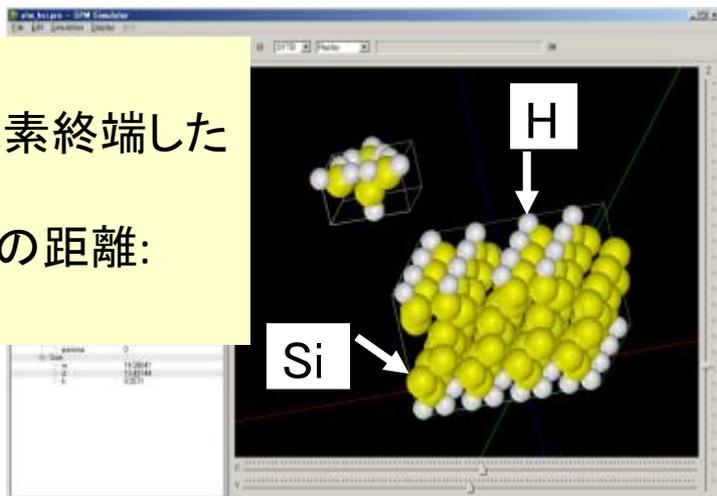


LCPD像のシミュレーション結果

DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(6)

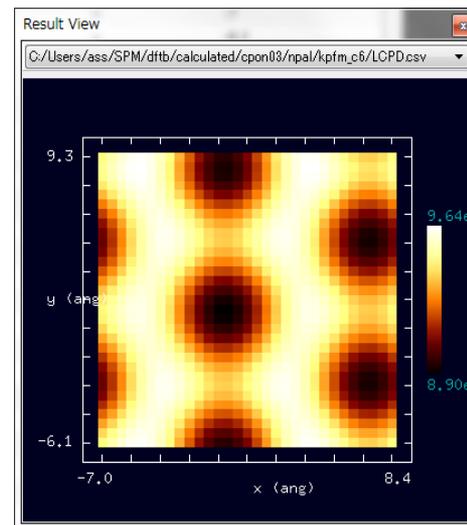
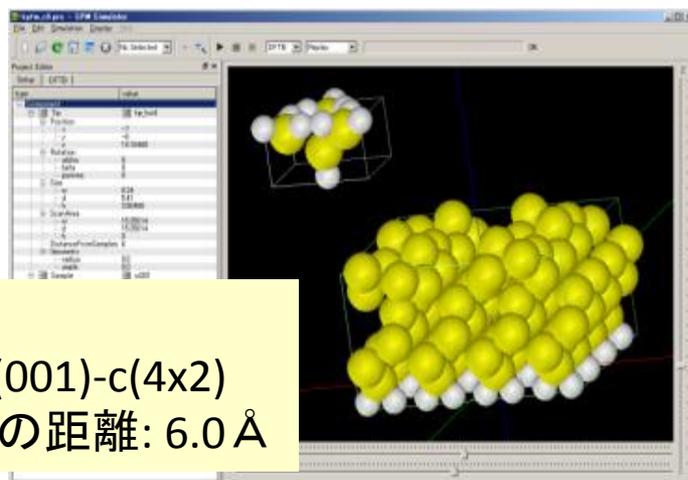
周波数シフト像のシミュレーション

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 \AA



接触電位差像のシミュレーション

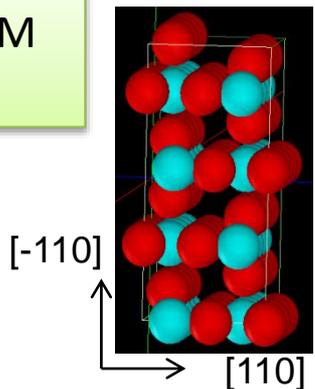
探針: Si_4H_{10}
試料表面: $\text{Si}(001)\text{-c}(4 \times 2)$
探針-試料間の距離: 6.0 \AA



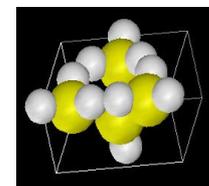
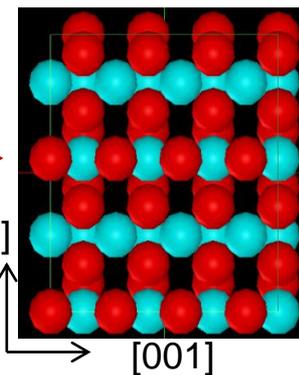
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(7)

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)

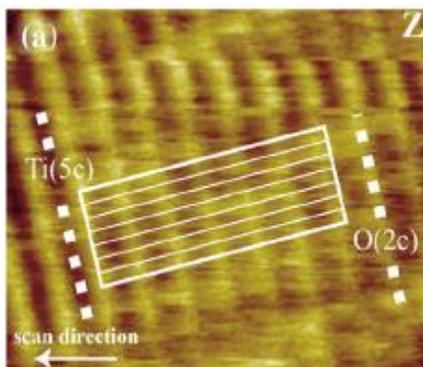


TiO₂(110)-(1x1)
一番高い位置の酸素



探針 Si₄H₁₀

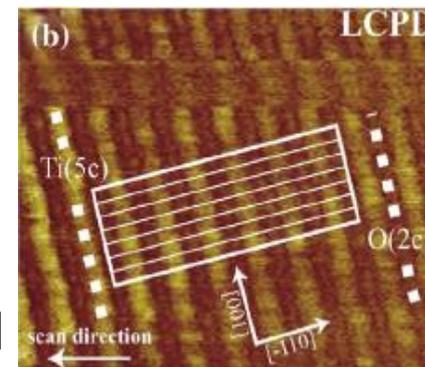
実験画像



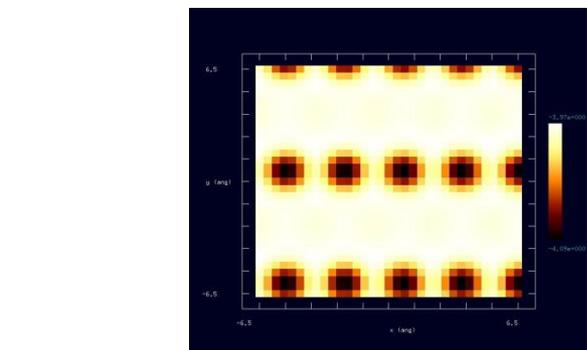
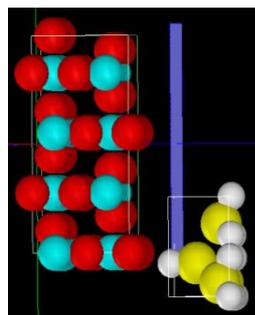
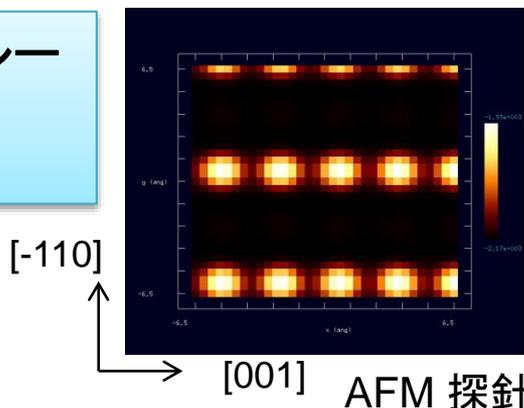
AFM

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

KPFM



シミュレーション
結果

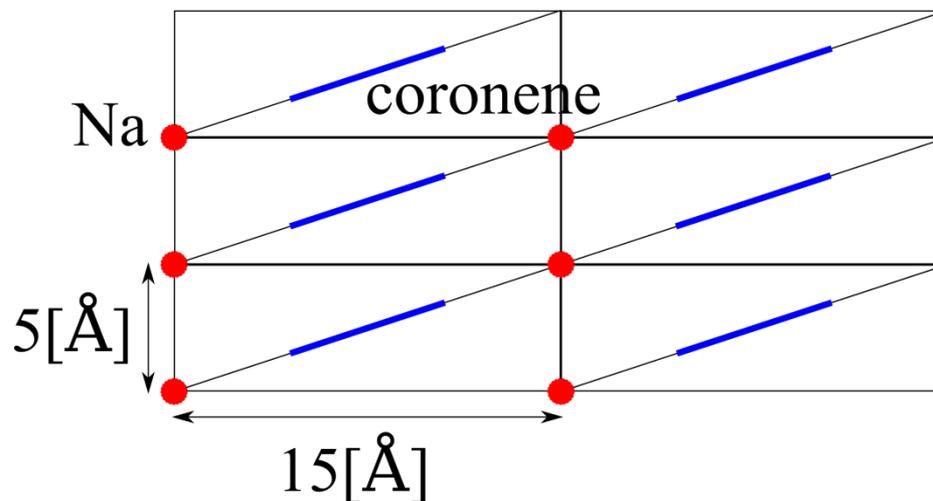


DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(8)

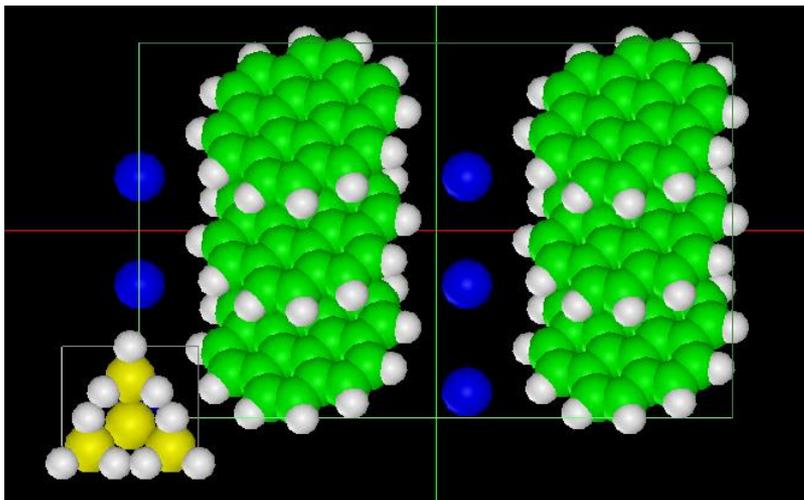
Au(111)面上でのcoronene分子吸着構造のSTMシミュレーション

公的研究機構からのご依頼

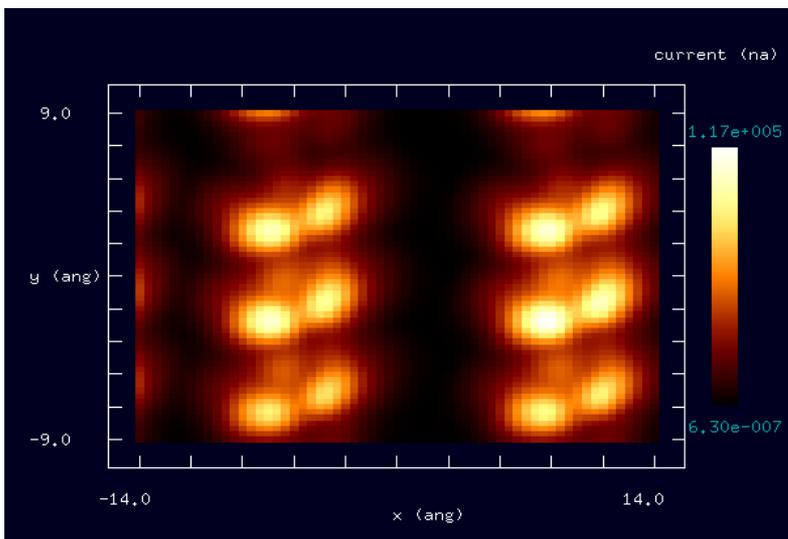
Coronene分子およびNa原子の位置関係



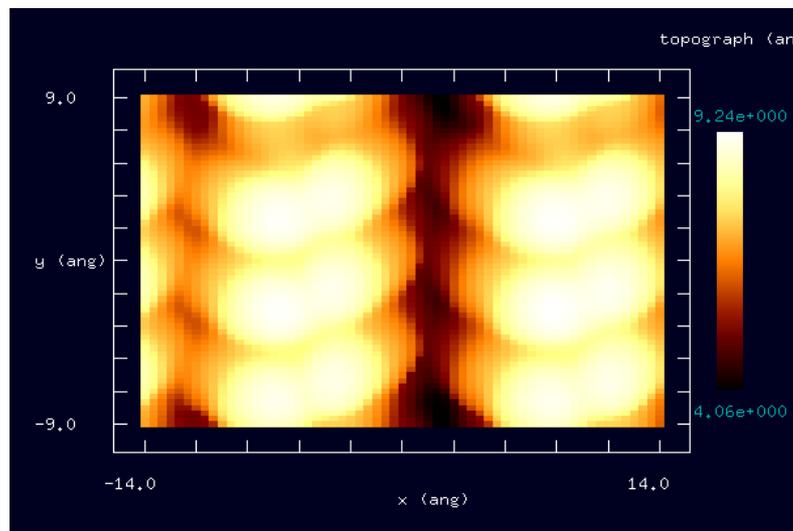
このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う



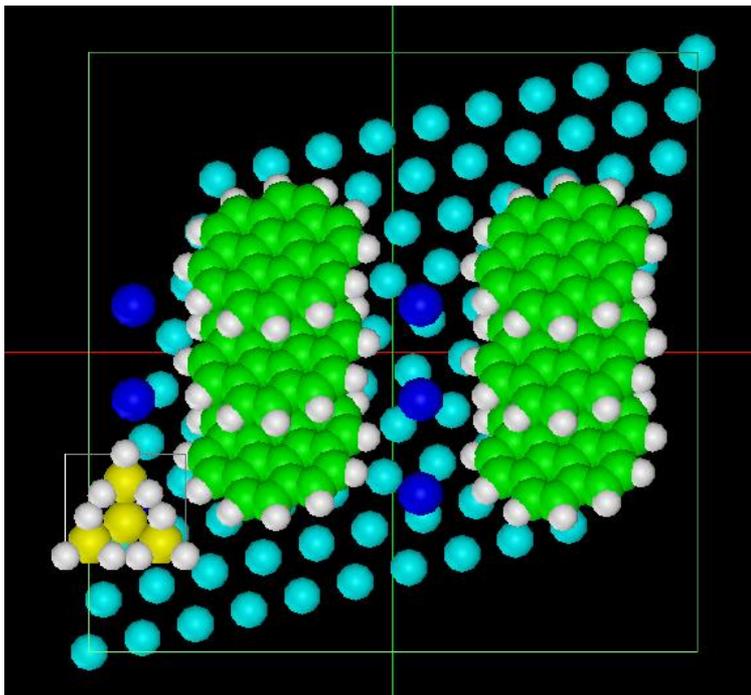
Coronene分子、Na原子を配置した図：
Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
H原子で終端されたSi探針を使用する。



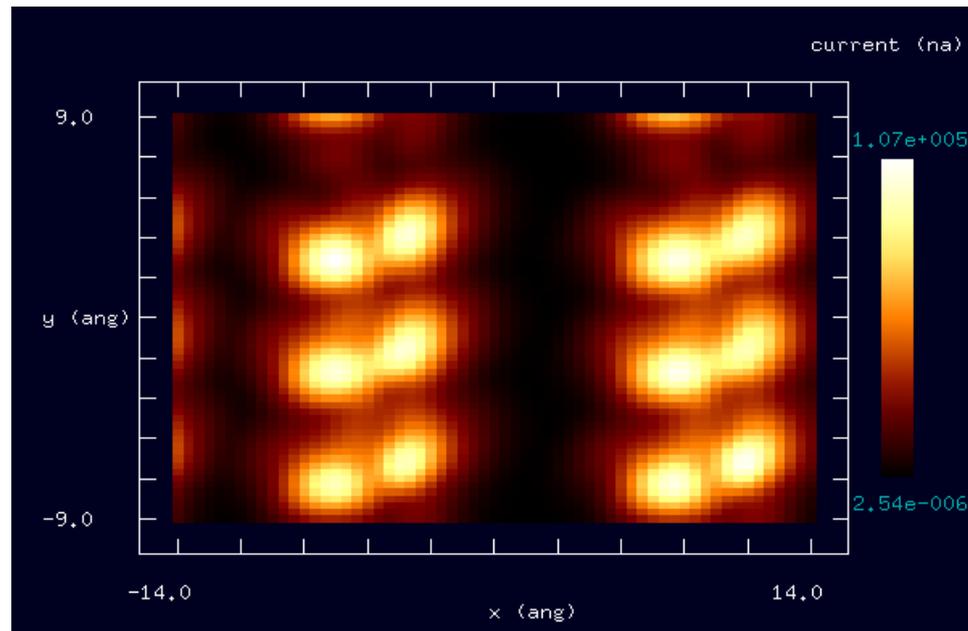
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

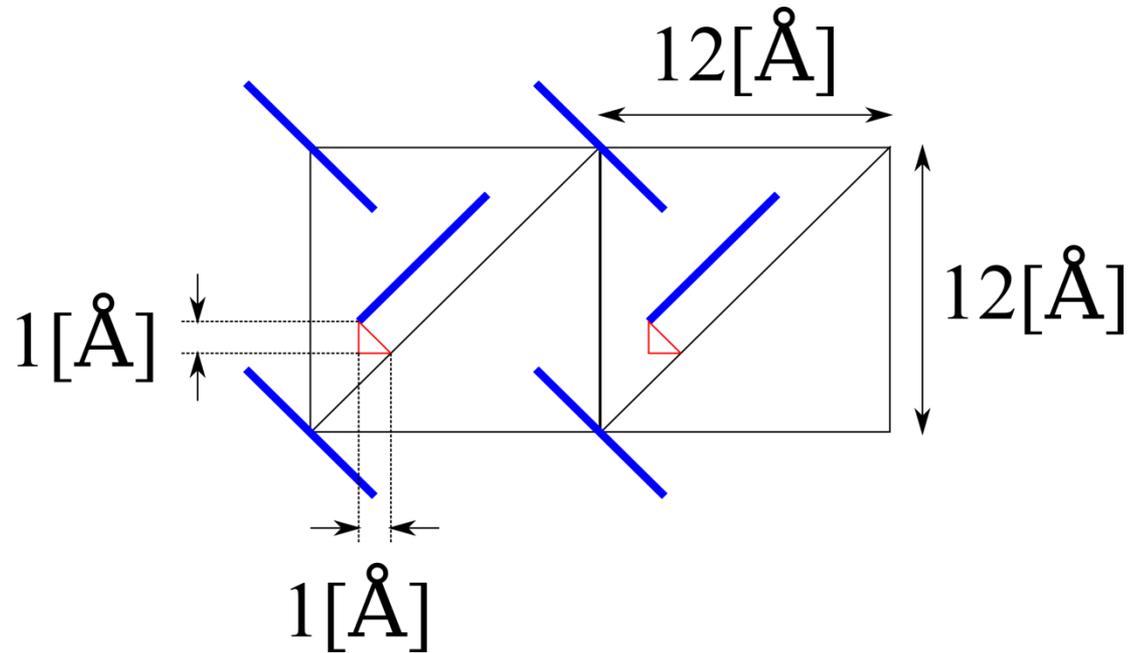


Au(111)面上にCoronene分子、
Na原子を配置した図：
H原子で終端されたSi探針を
使ってSTMシミュレーションを実
行するとする



高さ一定モードでのSTMシミュレーション
画像

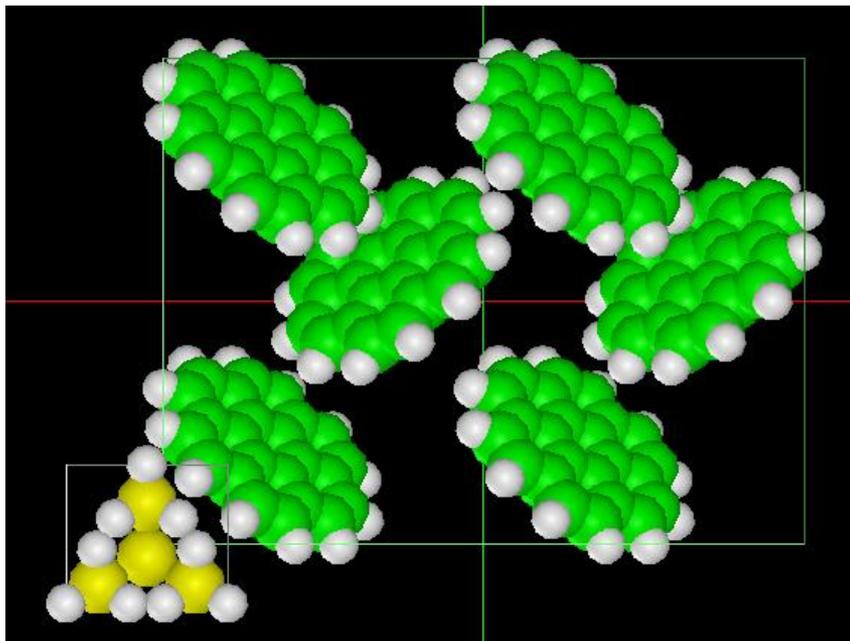
Coronene分子の位置関係



このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

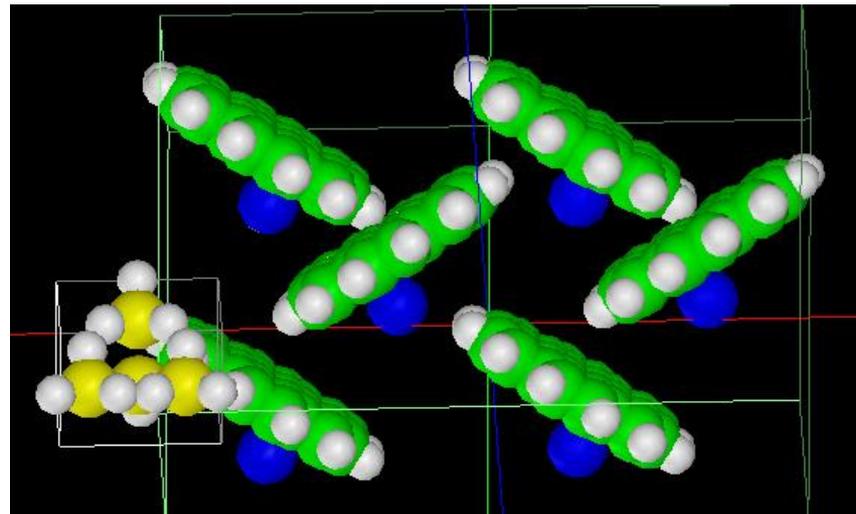
Coronene分子、Na原子を配置した図：
Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
H原子で終端されたSi探針を使用する。

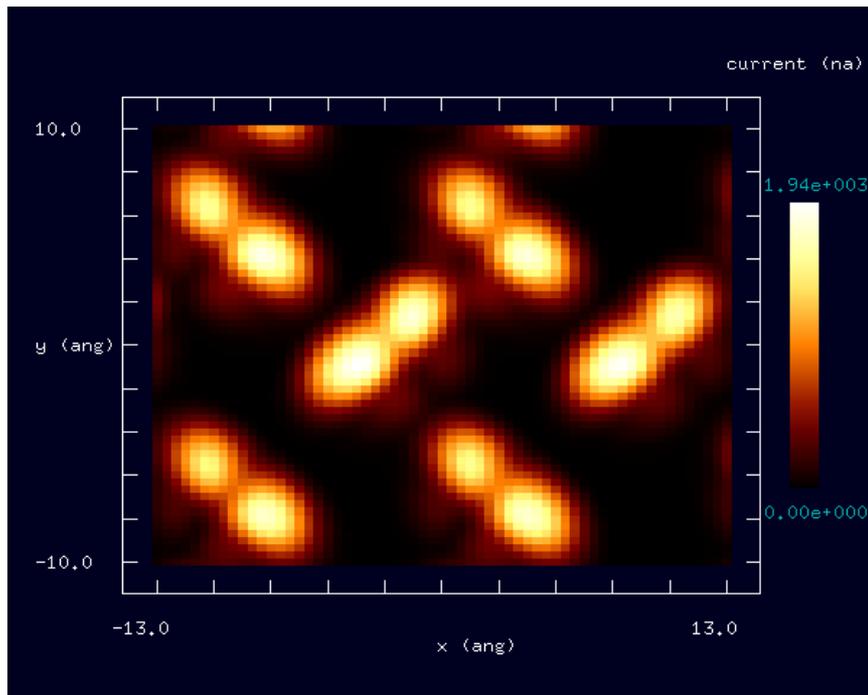
真上から見た図



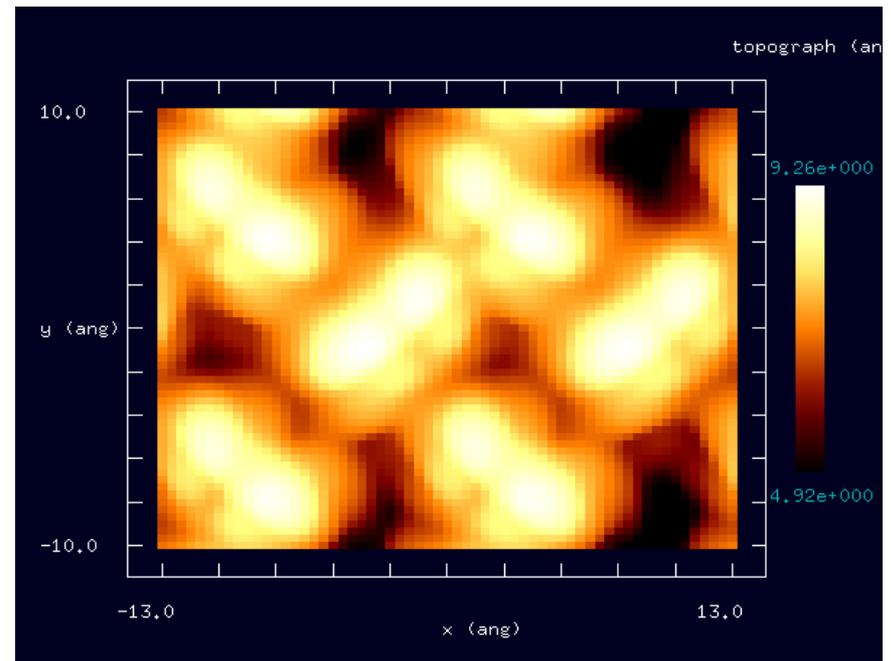
斜めから見た図

Coronene分子の下にNa原子が見えて
いる





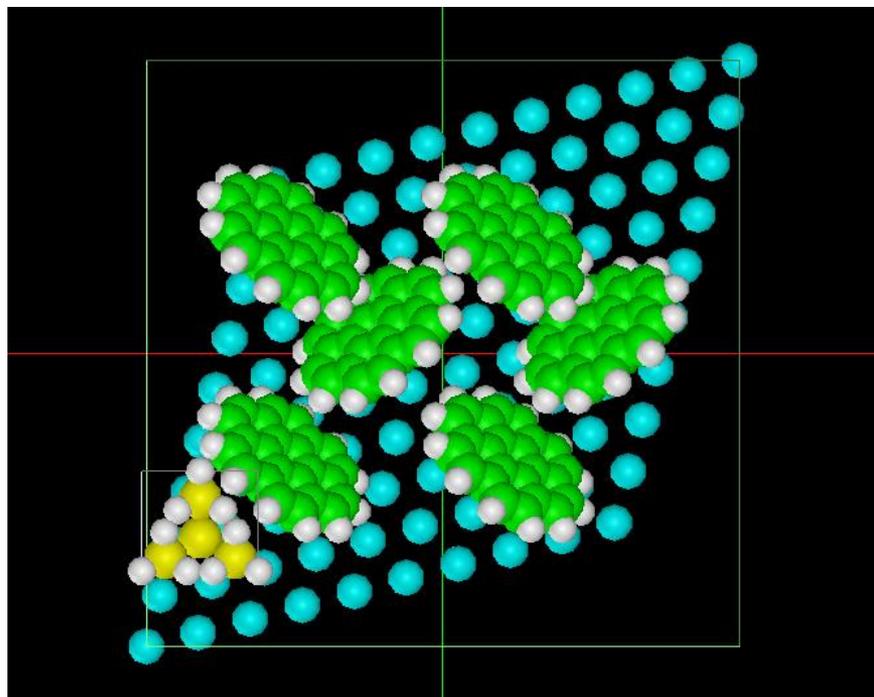
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



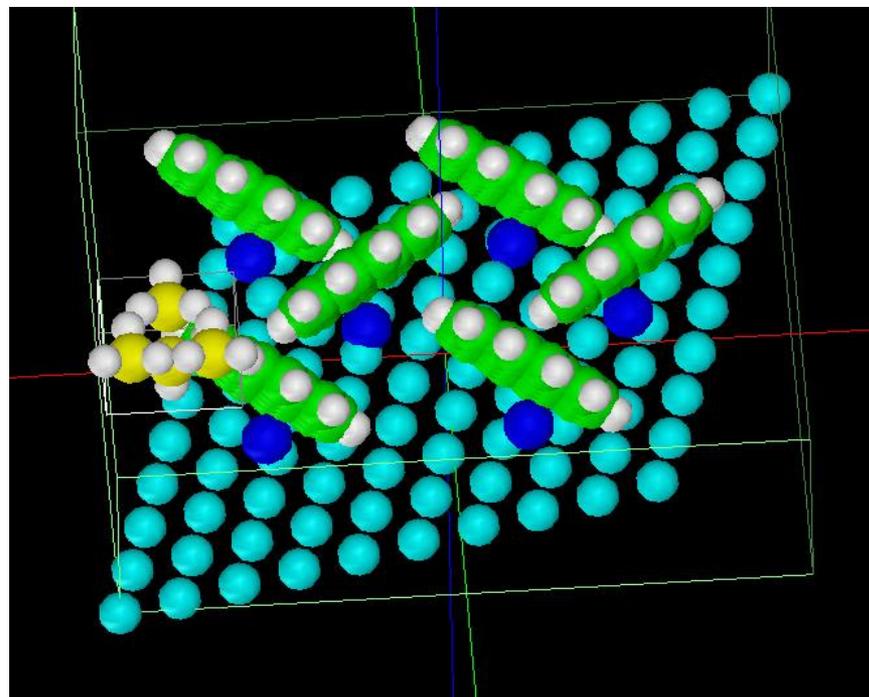
トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

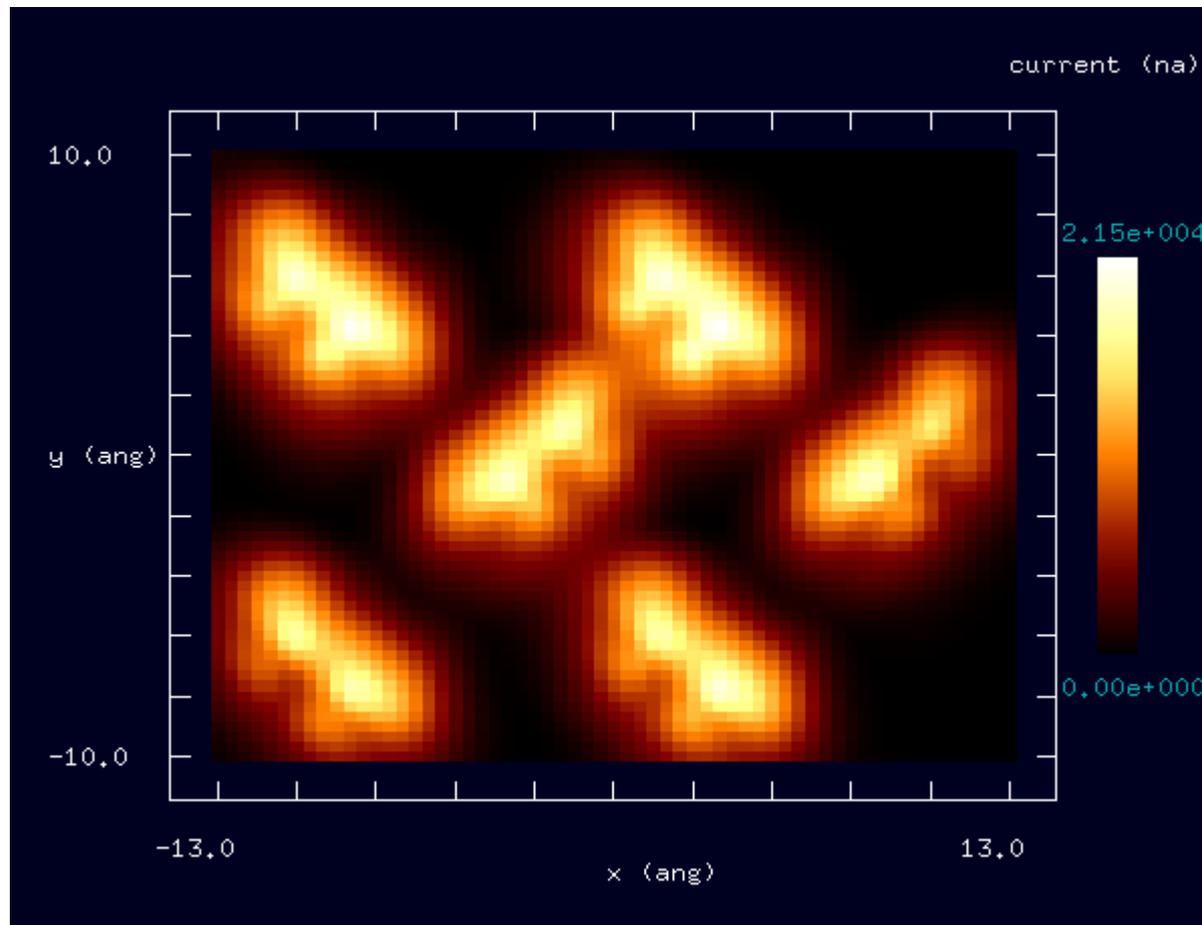
Au(111)面上にCoronene分子、Na原子を配置した図：
H原子で終端されたSi探針を使ってSTMシミュレーションを実行するとする

真上から見た図



斜めから見た図
Coronene分子の下にNa原子が見えている





高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像