

SPMシミュレータDFTBソルバ用計算パラメータ・データベース構築

一般に流通しているDFTBソルバでは、通常、原子間相互作用パラメータを提供しません

一方、

Advanced Algorithm & Systemsでは、SPMシミュレータのDFTBソルバにおいて、原子間相互作用パラメータを、**[区分1]:12元素、[区分2]:27元素、[区分3]:69元素**(平成28年9月完成)の条件でご提供の方針です

区分1:12元素 H, C, N, O, P, Al, Si, Ti, Ru, W, Pt, Au

区分2:27元素 S, F, Cl, Br, I, Ge, Ga, As, Na, Ag, Bi, Mg, Cu, Li, B

区分3:69元素

遷移金属 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Tc, Re, Rh, Pd, Ir, Y, Sc

ランタノイド系 La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb

半金属 Se, Sb, Te

アルカリ金属 K, Cs, Rb

アルカリ土類金属 Ca, Ba, Sr

卑金属 Be, Zn, In, Sn, Cd, Hg, Pb

アクチノイド系 U

これにより、ほぼ全ての、無機・有機化合物のDFTB計算による、STM/STS, AFM, KPFMシミュレーションが可能となります

69元素

遷移金属 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Tc, Re, Rh, Pd, Ir, Y, Sc

ランタノイド系 La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb

半金属 Se, Sb, Te

アルカリ金属 K, Cs, Rb

アルカリ土類金属 Ca, Ba, Sr

卑金属 Be, Zn, In, Sn, Cd, Hg, Pb

アクチノイド系 U

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

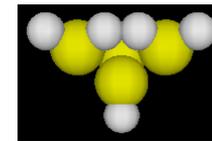
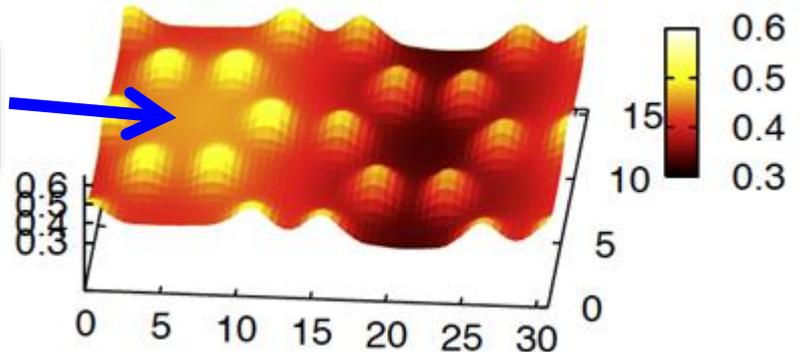
- 10 Be, Ca, Sr, Ba, Cd, Sn, Hg, Pb, Yb, U

2016年9月
までに
69元素完了

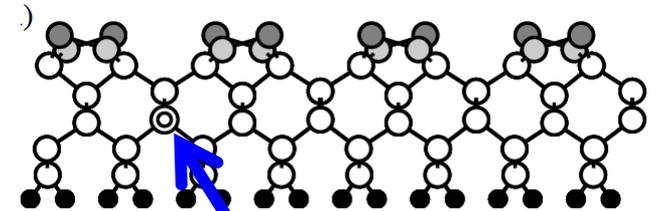
SPM(走査型プローブ顕微鏡)シミュレータ用パラメータデータベース構築

DFTBシミュレーション:
Si(001)-c(4x2)表面に埋め込まれた不純物(Al原子)のKPFM像
(局所接触電位差の分布像)

不純物の
影響



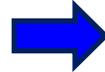
探針高さ 0.4nm



不純物(Al原子)

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

DFTBソルバの有効性は確認されている



対象試料・探針の適用原子種の拡大が必要



DFTBパラメータデータベースの構築

SPM(走査型)

8個のソルバの

Analyzer

SetModel

GeoAFM

FemAFM

LiqAFM

CG 構造最

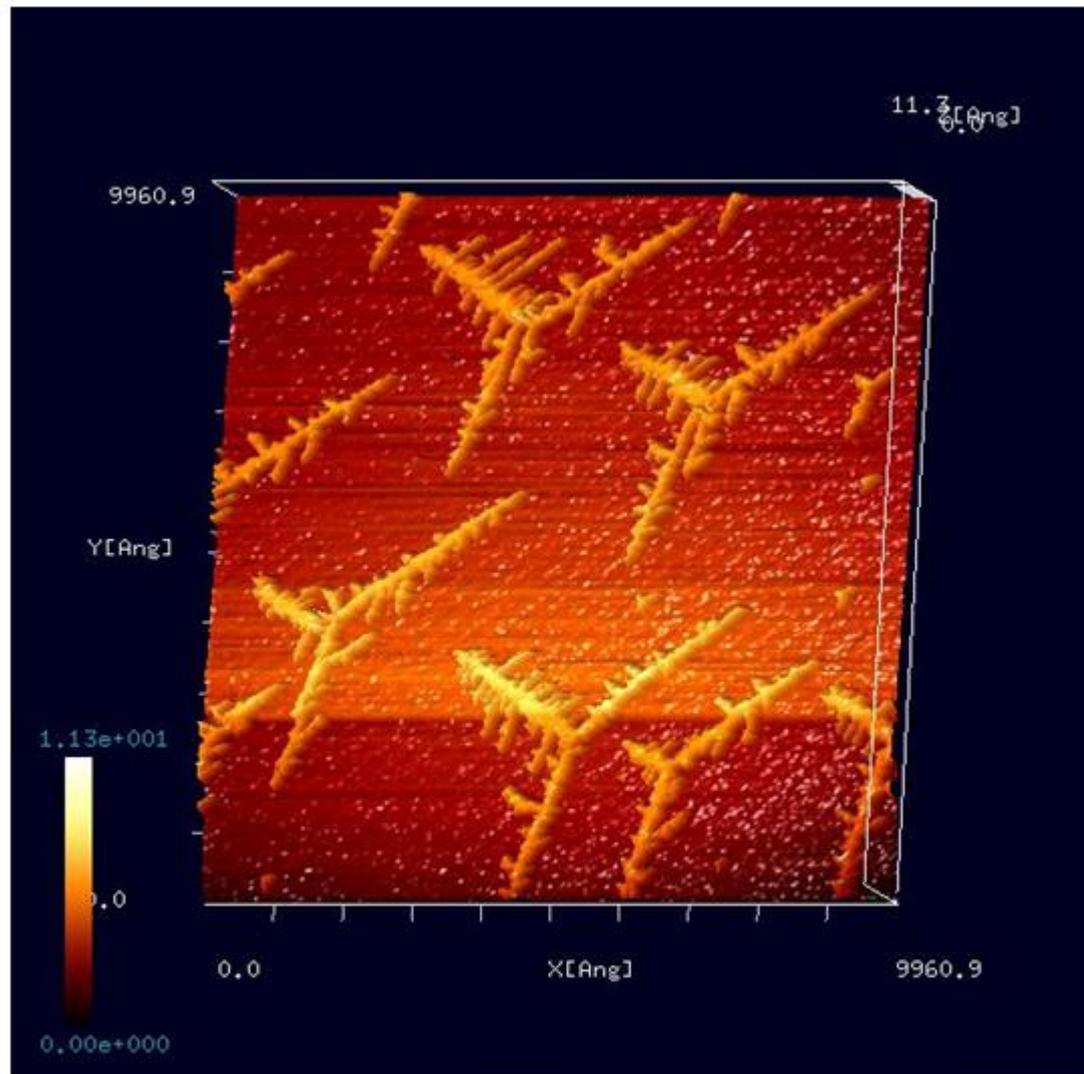
MD 分子動

DFTB

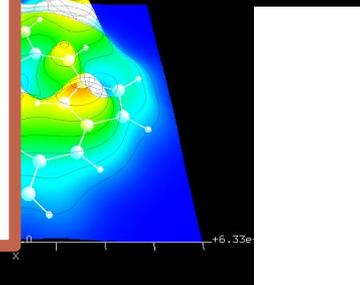
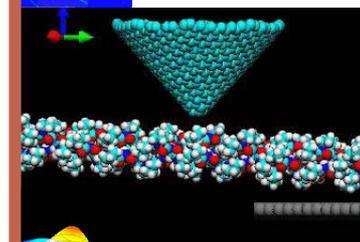
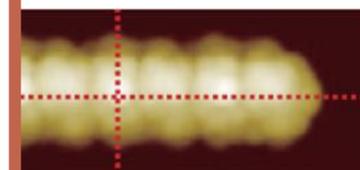
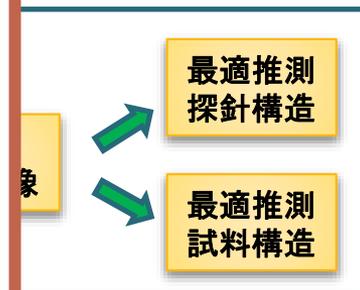
量子



STM, AI
によって行う。DFTBのハブナーがまだ不足。



Analyzer: 実験画像表示機能(Ir結晶表面上に蒸着されたAuのフラクタル島状構造)



SPM(走査型)

8個のソルバの

Analyzer

実

SetModel

計

GeoAFM

高

FemAFM

速

LiqAFM

液

CG

構造最適

MD

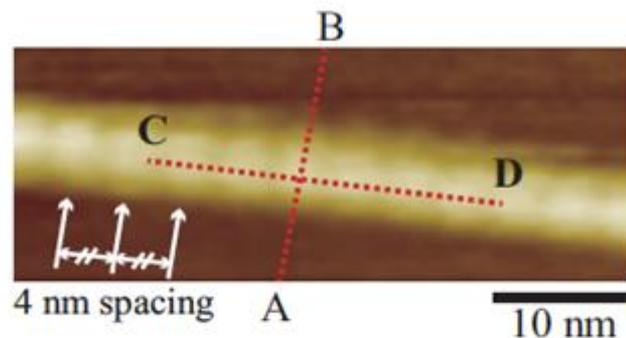
分子動

DFTB

量子力学的SPM像シミュレータ

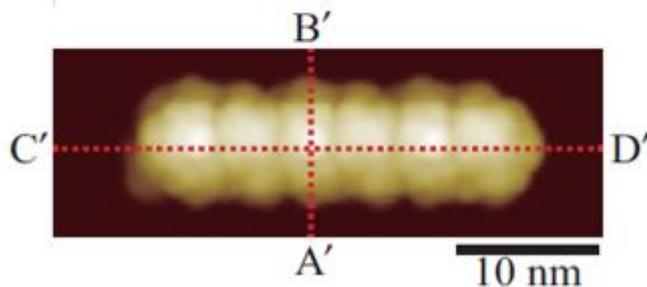


STM, AFM, KPFMのシミュレーションを量子力学によって行う。DFTBのパラメータがまだ不足。

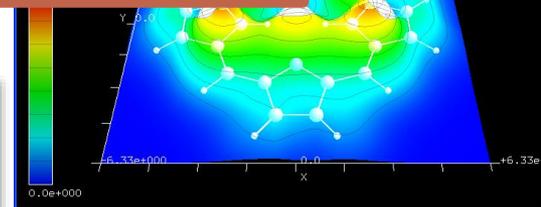
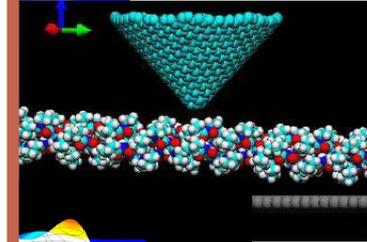
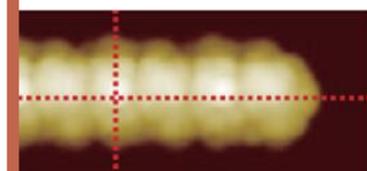
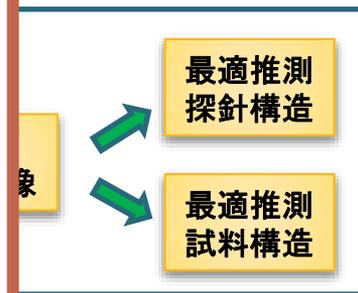


液中のtubulinのFM-AFM実験観察画像

H.Asakawa, et al. Biophys J. 101(5), 1270-8 (2011)



GeoAFMシミュレーション画像



SPM

8個の

Analy

SetM

GeoA

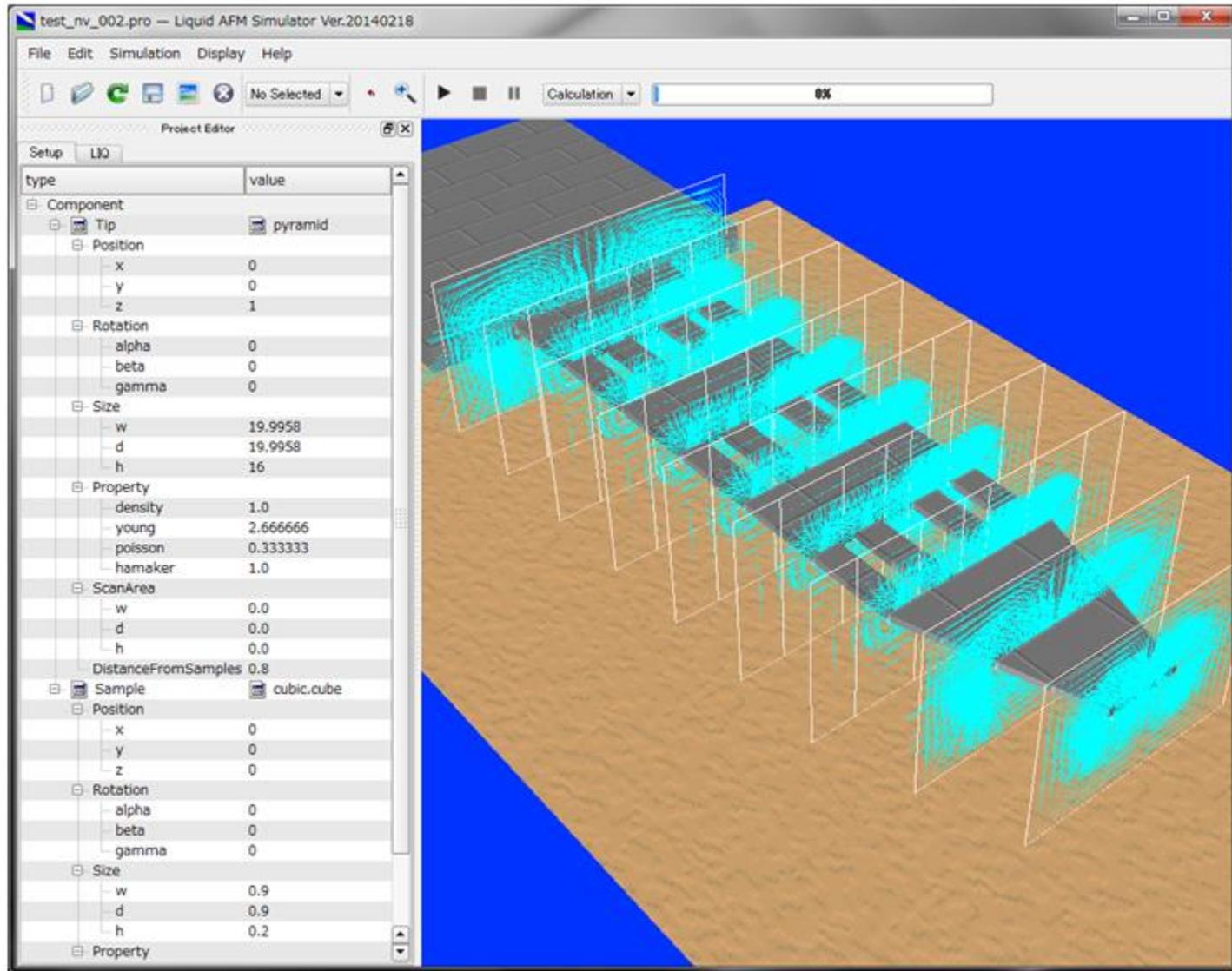
FemA

LiqAF

CG

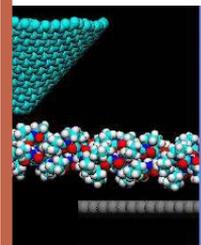
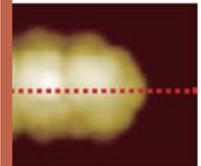
MD

DFTE



最適推測
探針構造

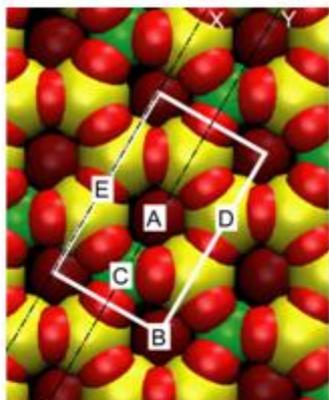
最適推測
試料構造



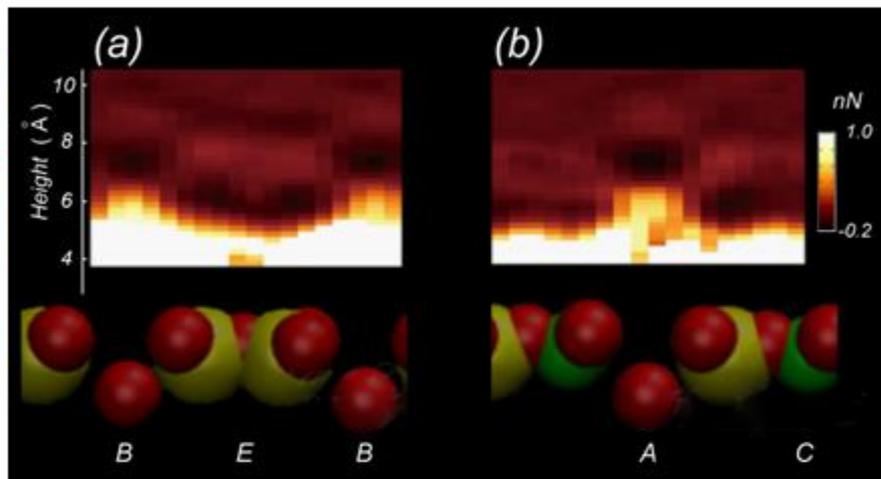
LiqAFMで、多数の孔の開いたカンチレバーの水中での動きをシミュレーションしている様子

によって行う。DFTEBのハブメータがまた不足。

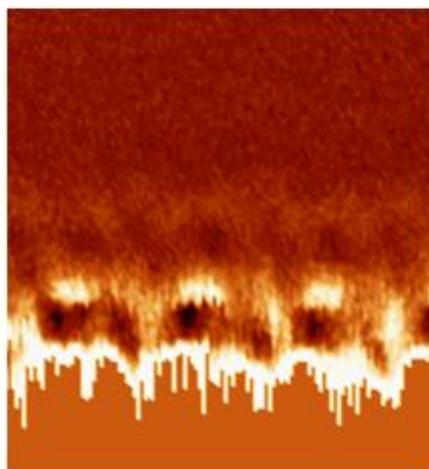
MDによる、水とマイカ(白雲母)表面の界面シミュレーション



Al(緑)、Si(黄)、O(赤)の原子から成るマイカ単層表面



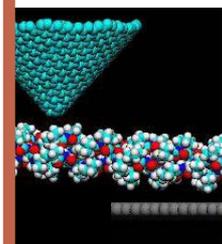
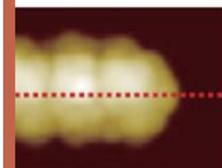
マイカ表面に垂直な面の各位置で探針モデルが感じる力を可視化した図[M. Tsukada, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 28, C4C1 (2010)]



AFM実験画像
山田啓文准教授
(京都大学工学研究科)

最適推測
探針構造

最適推測
試料構造



SPM(赤)

8個のソ

Analyz

SetMo

GeoAF

FemAF

LiqAFM

CG 材

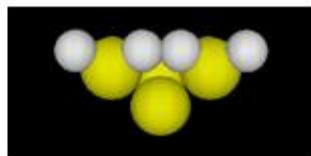
MD 分

DFTB



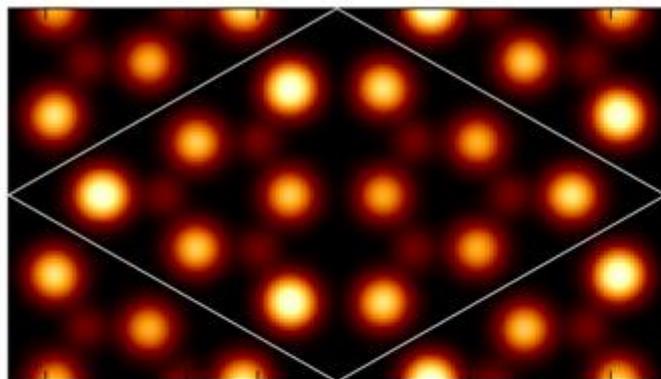
S
によって行う。DFTBのパラメータがまだ不足。

DFTBによるSi(111)-7x7 DAS構造のSTMシミュレーション結果

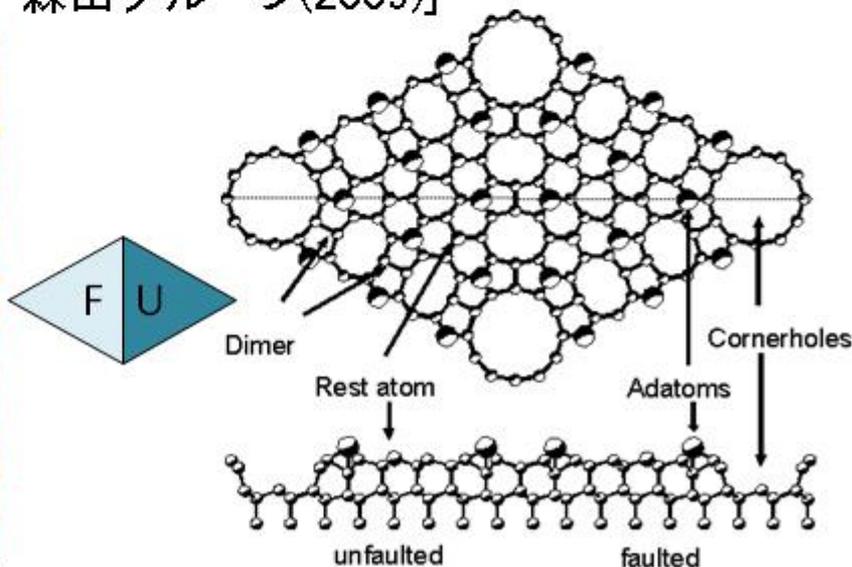
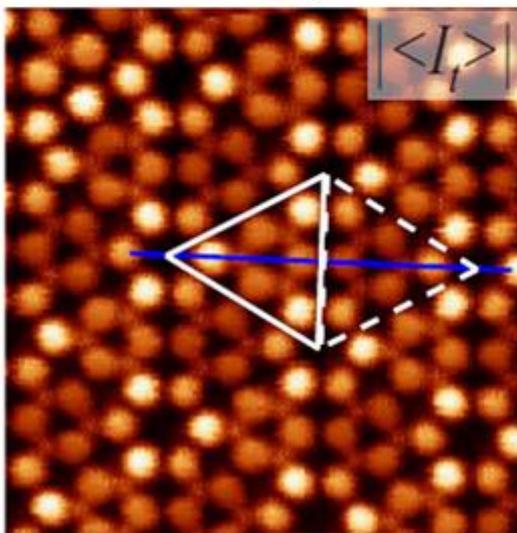


Si₄H₉ tip
探針高さ: 4.0[Å]

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

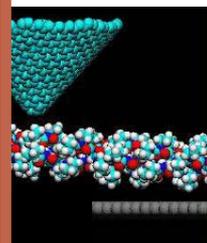
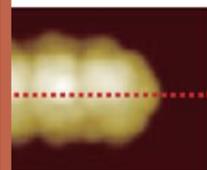


STM実験画像[大阪大学 森田グループ(2009)]



最適推測
探針構造

最適推測
試料構造



SPM

8個の

Analy

SetMe

GeoA

FemA

LiqAF

CG

MD

DFTB



によって行う。DFTBのパラメータがまだ不足。



SPM(走査型プローブ顕微鏡)シミュレータ

8個のソルバの集合体

Analyzer 実験データ画像処理プロセッサ

SetModel 試料と探針の原子モデル作成

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

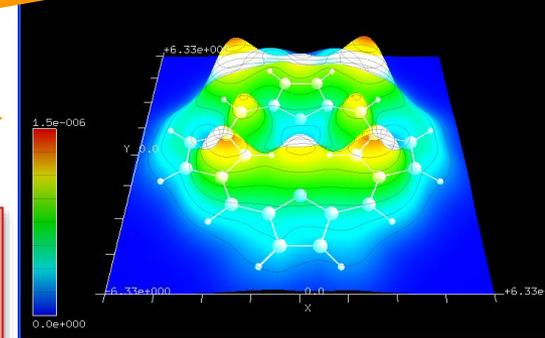
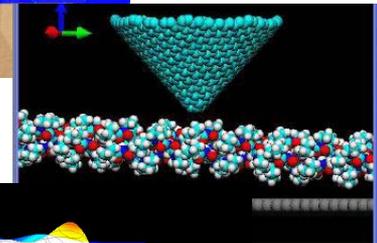
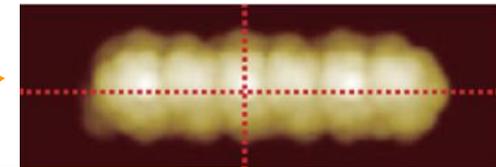
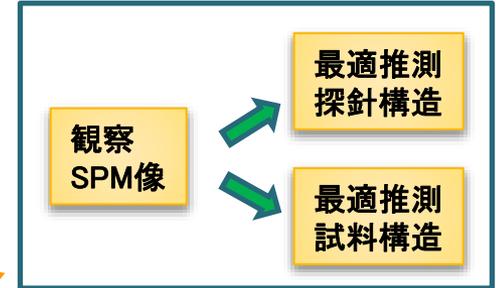
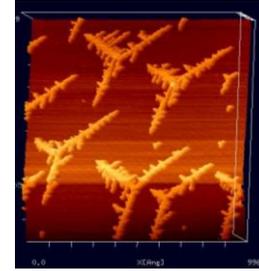
LiqAFM 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

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 量子力学的SPM像シミュレータ

STM, AFM, KPFMのシミュレーションを量子力学によって行う。DFTBのパラメータがまだ不足。



SPM観察では、実験画像解釈が自明でないことが多い

理論シミュレーション結果の参照が必要(SPM実験研究者のニーズ)

本SPMシミュレータは、以下の三つの機能を同一のプラットフォーム上で実現！

[1] 理論的シミュレーション計算機能

DFTB法(密度汎関数法に基づく強束縛法)の採用

→ STMTunnel電流像・AFM周波数シフト像を高精度で再現

[2] 実験画像データ処理機能

国内外の主要SPM装置メーカーのデータ出力形式をサポート

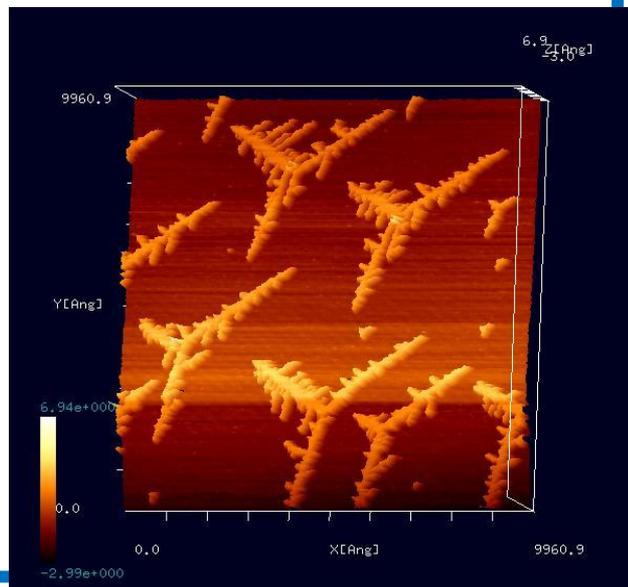
→ 実験画像の生データを直接読み込み可能

実験データ画像からの、探針形状推定機能、
フーリエ解析機能を装備

[3] 理論シミュレーション結果と実験画像
データの比較機能

→ 各種デジタル画像処理機能を用意
ユーザー自身が各種物理パラメータを
推定可能

[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を蒸着したフラクタル島状構造)]



2. プロトタイプ機実用化の際、課題・問題点と、その解決策

DFTBソルバ: DFTB法(密度汎関数法に基づく強束縛法)の採用

- 最適化された原子軌道による重なり積分を**原子間相互作用パラメータ**としてデータベース化
- 電子状態を計算する際にパラメータを用いることで、第一原理計算と比較して、少ない計算時間・メモリで高精度の近似計算が可能

結晶のバンド構造は、電子状態を決めるための重要な指標

元素の原子軌道を最適化

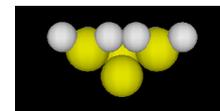
原子相互間作用パラメータの作成

実験結果
[大阪大学 森田グループ(2009)]

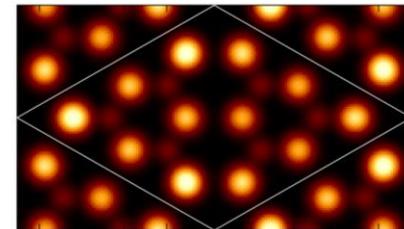
該当元素を含む典型的な単体・化合物結晶でバンド構造を出来るだけ良く再現

技術的課題:

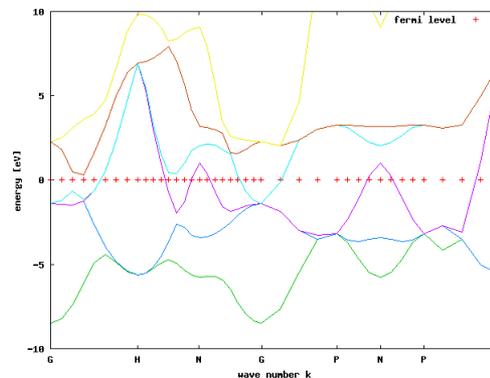
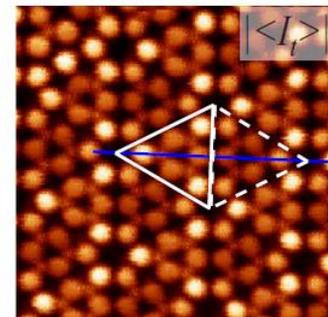
使用元素の原子間相互作用パラメータを準備することが必要(現時点で12種類のみ)



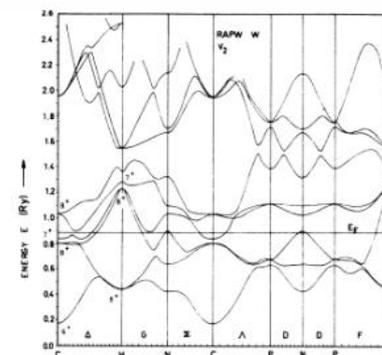
Si4H9探針



Si(111)7x7DAS構造のDFTBシミュレーション結果



最適化された軌道によるタングステン単結晶のバンド計算の結果



先行論文によるタングステン単結晶のバンド計算

本プロジェクトの目的

新たに43種類の元素を加え、原子間相互作用
パラメータのデータベースを構築する

対象元素

希土類	Y, La, Ce, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
遷移金属	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Tc, Ag, Re
一般的な無機材料に含まれる元素	Li, Na, Mg, K, Ca, Zn, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Cs, Ba, U
有機半導体材料に含まれる元素	F, S, Cl, Br, I

パラメータ増強のニーズ

有機・無機半導体素子・特殊合金・触媒・バイオ系高分子など、様々な分野の研究者に使ってもらえる**実用性の高い魅力的なソフトウェア**へと充実させる

[1] 無機材料研究における対象試料例

⇒ 遷移金属 Fe(鉄)、Cu(銅)、Mn(マンガン)

⇒ 希土類 Yb(イッテルビウム)、Y(イットリウム)

⇒ その他の元素 Ge(ゲルマニウム)、マグネシウム(Mg) など

[2] 原子カプラント関連研究における対象試料例

⇒ U(ウラン)、Ce(セリウム) など

[3] 有機半導体材料系研究における対象試料例

⇒ F(フッ素)、S(硫黄)、Cl(塩素)、Br(臭素) など

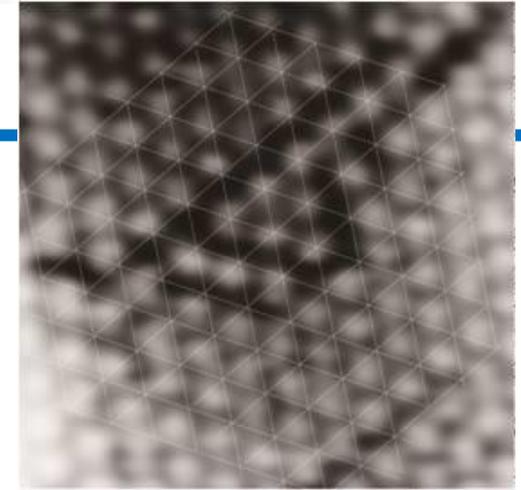
(例)コバルトフタロシアニン(CoPc)薄膜を、金(111)面上や銅(100)上に形成し、STM観察



ある有力国内SPMメーカーは、自社製品に本シミュレータをバンドルして販売することを検討しているが、それにはDFTBソルバで使用可能な元素の種類を多数取りそろえることが必須条件となっている

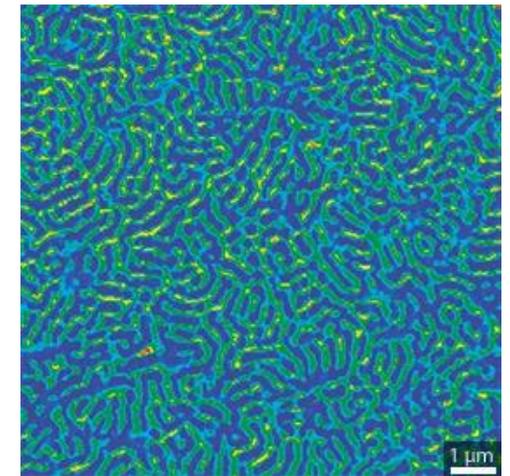
3. 実用化されたプロトタイプ機により解決できる課題・問題点

- STMによる特殊合金表面の構造解明
例) Mg3元合金のシンクロ型LPSO相
希土類元素と遷移金属を溶質原子に用いた
Mg合金は、軽量、高強度、高延性を示すため、
理論・実験両面からの構造解析、特に、
劈開面のSTM観察が求められている



LPSO (Synchronized Long Period Stacking Ordered)相のSTM観察[S. Kurokawa, A. Yamaguchi and A. Sakai, Materials Transactions 54, 1073-1076 (2013)]

- ソフトマテリアル系材料
ナノバイオ関連分野において、AFMによる
実験解析が増加傾向
DNAなどの生体物質のAFM実験画像を
時系列的に測定、高分子の粘弾性をAFM測定など



高分子薄膜をAFM観察し、粘弾性を可視化した図[D. Wang et al., Macromolecules 44, 8693-8697 (2011).]

- 有機半導体分野
有機半導体表面に金属薄膜を形成
界面の様子をSPM観察

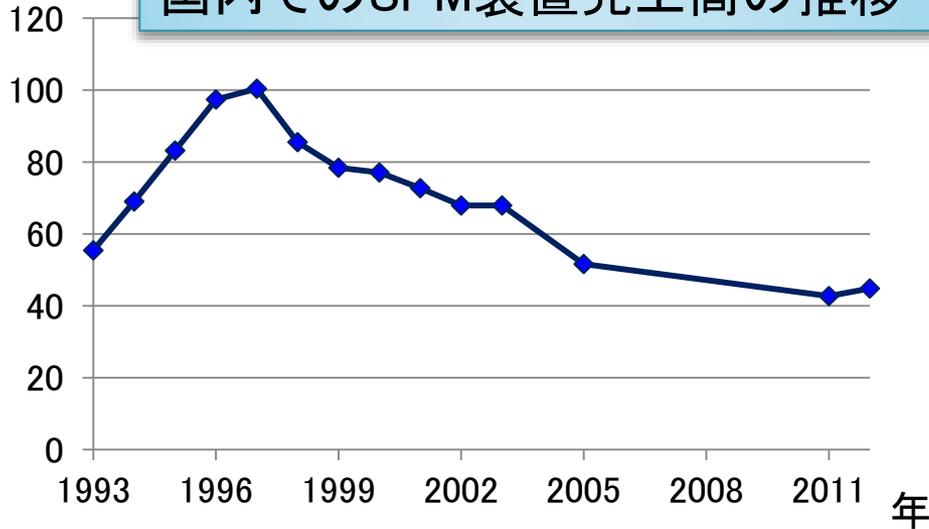
5. 実用化された機器の波及効果・市場規模

- 様々な分野でのSPM実験の普及に寄与
無機・有機材料、化学、薬学、バイオサイエンス分野など
シミュレーション結果を指針として、SPM実験を進めることが可能となる
→ 実験研究者にとって、理論シミュレーションの敷居を低くする
面倒な理論計算を、気軽に手が届く範囲に
- 薬学・バイオ分野でのSPM利用が著しく拡大
AFM(原子間力顕微鏡)を使って、タンパク質・DNAなどの生体物質を、
液体中でナノスケール観察
→ 将来的には、細胞の働きをAFM観察可能へ
- 世界標準化により、SPM装置の産業界での利用促進
「生産現場」においてSPMが、ナノスケール検査・製造装置として浸透
ナノデバイス製造業から、薬品・バイオ関連産業まで、幅広い需要

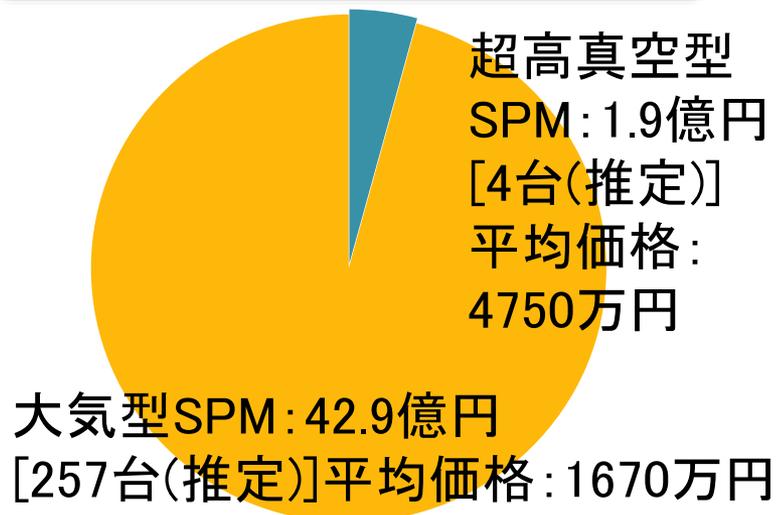
将来的には、スピン偏極STM(走査型トンネル顕微鏡)シミュレータの開発へ
→ さらなる展開が可能(局所的な磁場を計測することができるSPM)
ナノスケールでの磁化計測、スピン偏極の振動観察へ

億円

国内でのSPM装置売上高の推移



2012年国内販売SPMの比率



国内シェア主要メーカー(青:国内メーカー)

超高真空型SPM: アルバック・ファイ、ユニソク、日本電子

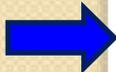
大気型SPM: 日本ビーコ、SIIナノテクノロジー、日本電子、島津製作所、東陽テクニカ

超高真空型SPM → 無機材料、有機半導体関連

大気型SPM → ソフトマテリアル、バイオ関連

国産SPM装置は国内シェア全体の約60%程度

国内で販売される国産SPM実験装置の台数は、年間約180台(推定)
国産SPM実験装置にSPMシミュレータをバンドルさせた場合、年間約180本程度の販売が見込める



海外SPM装置メーカーとの提携で、さらなる販売数の増加が期待できる

6. 知的財産の状況

SPMシミュレータでは、以下の二つの特許化された技術が使われている

- 特願2006-256169(H18.9.21): 特許番号第4866695号
発明者: 渡辺尚貴、塚田捷、田上勝規
探針形状データと、試料の原子配列データを元に、幾何学的な計算方法に従って、AFM画像データを高速シミュレーションする方法
SPMシミュレータGeoAFMソルバで採用されている
- 特願2007-279315(H19.10.26): 特許番号第5148969号
発明者: 渡辺尚貴、塚田捷
液体中でAFMによって試料を観察する際の、弾性体であるカンチレバーのたわむ様子などを、弾性体・流体方程式に従って数値計算シミュレーションする方法
SPMシミュレータLiqAFMソルバに採用されている

将来的には、以下の要素技術の権利化を検討したい考えである

- スピン偏極STMシミュレータ:
磁性薄膜をコーティングした探針で、磁性体試料表面を走査
スピン依存したトンネル電流を計測
- 原子間相互作用パラメータ・データベースそのものを、特許として権利化出来ないか?  DFTB数値計算の理論研究者にデータベースの需要はあるか?

SPM(走査型プローブ顕微鏡)シミュレータ用パラメータ・データベース構築

質問時対応用資料

原子間相互作用パラメータの作成方法について

- DFTB法では、電子状態を展開する際に、原子の軌道を模した擬原子軌道を用いる
- 計算上は擬原子軌道を直接使用するのではなく、擬原子軌道から作成されるホッピング積分、重なり積分などを用いて計算を行う
- 電荷の移動を計算するため、エネルギーが収束するまで反復計算(自己無撞着計算)を行う

$$\langle i | H | j \rangle = H_{i,j} = H_{i,j}^0 + \frac{1}{2} S_{i,j} \sum_{a \in \text{atom}} (\gamma_{\alpha(i)a} + \gamma_{\alpha(j)a}) \Delta q_a$$

$$E = \sum_n f_n \langle \psi_n | H^0 | \psi_n \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b \in \text{atom}} \gamma_{ab} \Delta q_a \Delta q_b$$

$H_{i,j}^0$: ホッピング積分、 $S_{i,j}$: 重なり積分

γ_{ab} : ハバードパラメータ と原子 a, b の距離から算出される値

$\alpha(i)$: 基底 i が属する原子、 $\Delta q_a = q_a - q_a^0$: 原子 a の電荷の参照電荷からのずれ

f_n : n 番目の状態の占有数 $|\psi_n\rangle$: n 番目の電子状態

元素と元素の組に対するホッピング積分、重なり積分、元素に対するハバードパラメータ、軌道のエネルギーをデータベース化したものが**原子間相互作用パラメータ**

結晶のバンド構造は、電子状態を決めるための重要な指標



該当元素を含む典型的な単体・化合物結晶でバンド構造を出来るだけ良く再現するよう原子間相互作用パラメータの元となる擬原子軌道を最適化

原子間相互作用パラメータの作成の手順(アルゴリズム)

価電子、カットオフ距離、軌道の電子数などの入力値を指定して擬原子軌道を作成 (OpenMXを使用)



作成した擬原子軌道を用いて重なり積分などを計算することで、原子間相互作用パラメータを作成する(「パラメータ作成ツール」を使用)



作成したパラメータを用い、DFTBソルバのバンド計算機能でバンド計算(「パラメータ作成ツール」を使用)



先行論文のバンド構造と比較 バンド構造を再現しているか?



YES

パラメータ完成

NO



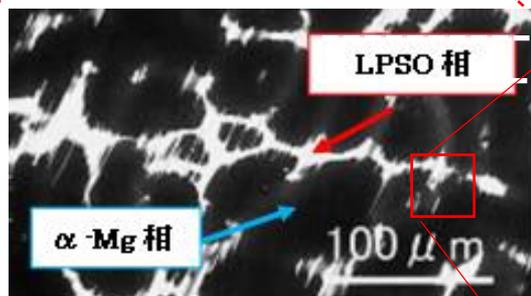
SPM(走査型プローブ顕微鏡)シミュレータ用 パラメータ・データベース構築 補足資料

原子～ナノスケールの構造の重要性

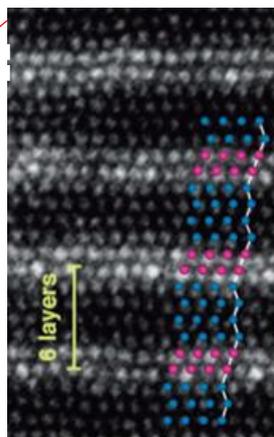
Mgを主成分としたMg—遷移金属—希土類三元系合金

特徴

- ・軽量 …… Alの約2/3(構造用金属材料で**最も軽量**)
- ・高強度 …… 降伏強度~512MPa(**超々ジュラルミンに匹敵**)
- ・高延性 …… 伸び率~6% → **良加工性**



Mg-LPSO型合金組織の電子顕微鏡像



18R

LPSO相の透過型電子顕微鏡像

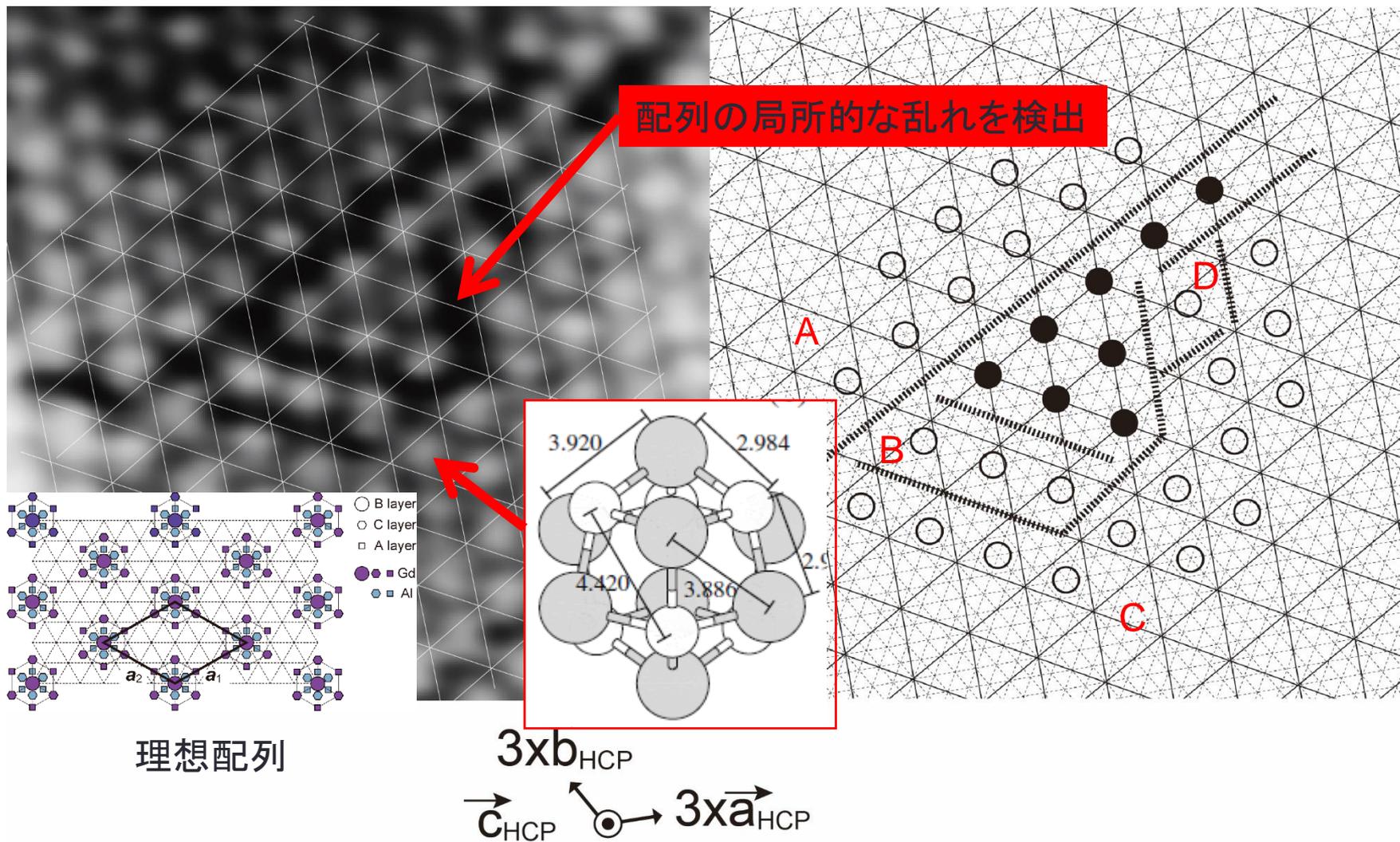
希土類, 遷移金属濃化層

原子～ナノスケールの構造が機能発現の鍵

単独で原子の配列を完全に明らかにできる手法は存在しない

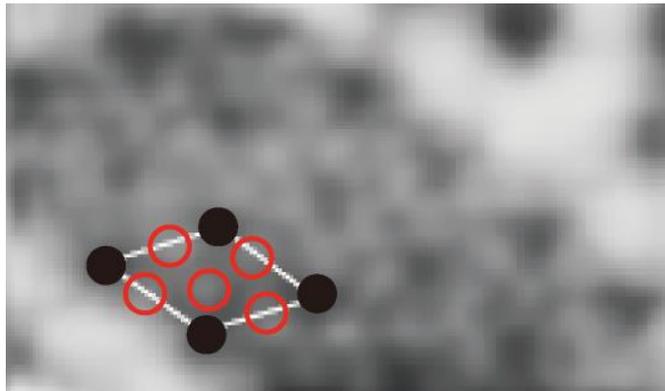
	空間分解能	元素識別能力	局所的な構造の検出
透過型電子顕微鏡 (TEM)	◎	○	△ 電子ビームの方向の 平均像
(3次元)アトムプローブ法 (AP)	△ サブナノメートルの分解能に 留まる	◎	○
走査プローブ顕微鏡	○～◎	△	◎

STM(走査トンネル顕微鏡)によるLPSO合金の観察例

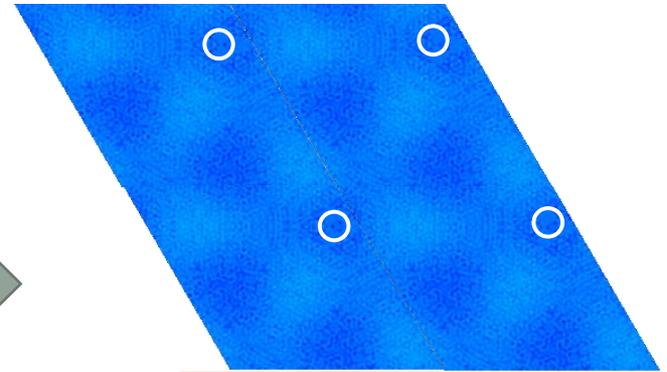
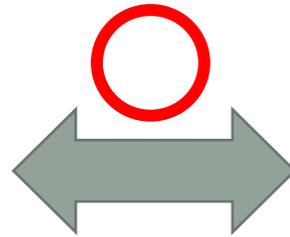


STM観察によって初めて明らかになった

シミュレータの必要性

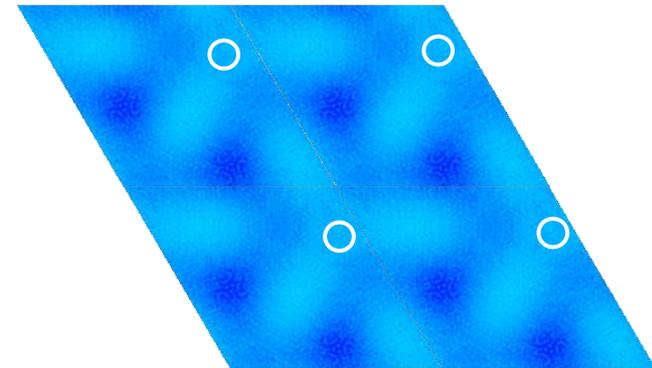
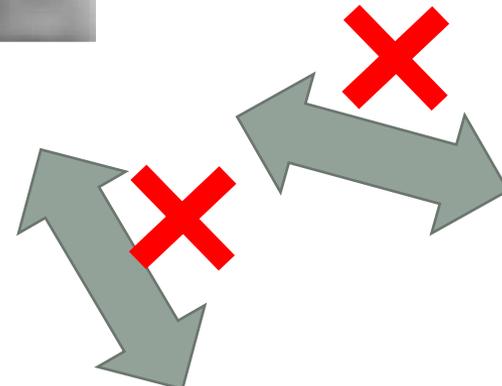


STM像



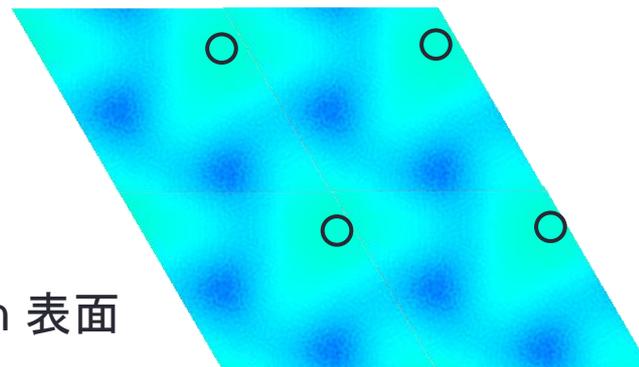
Mg 2層表面

従来のシミュレーションは非常に時間がかかる



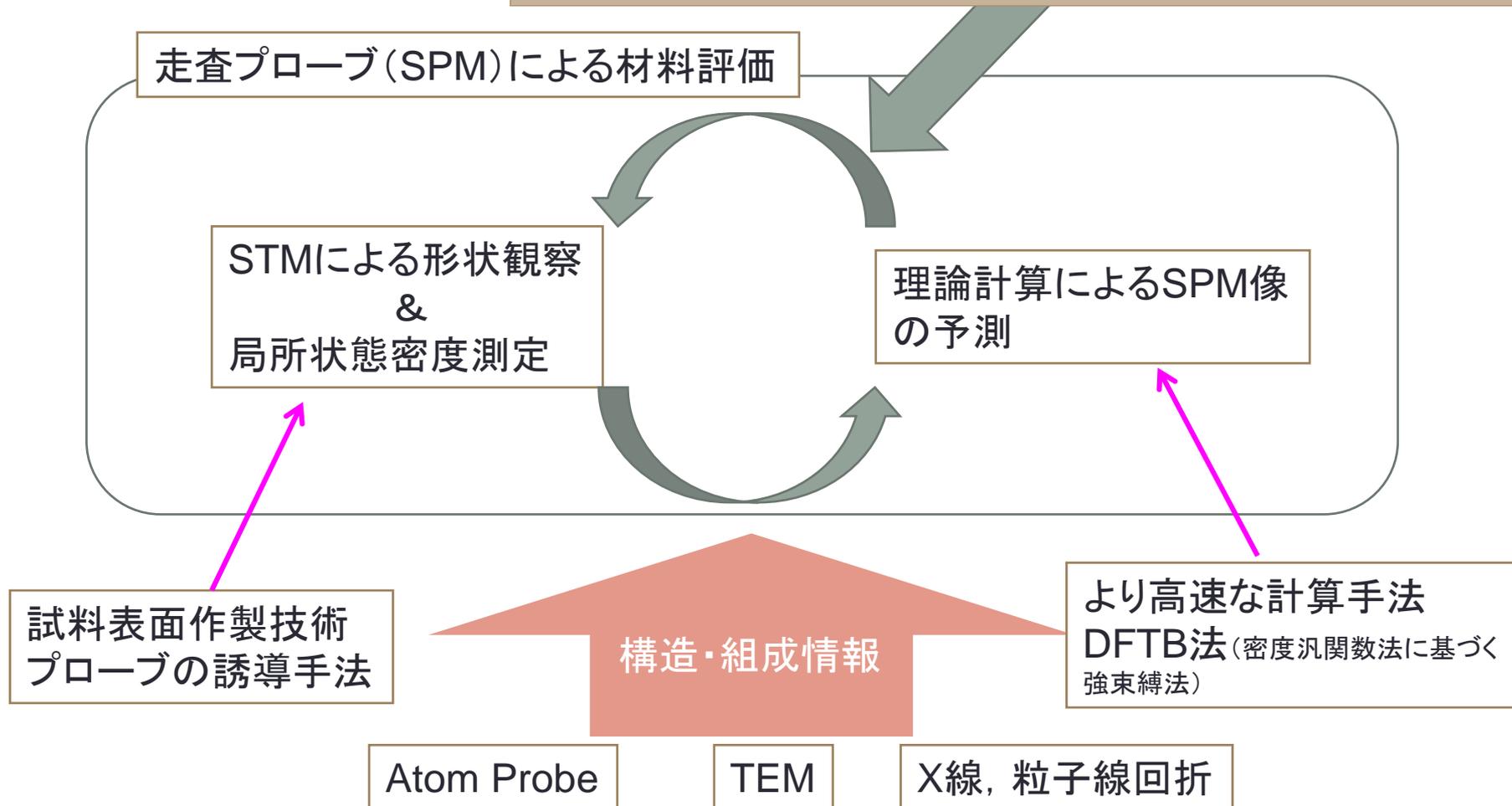
Mg 1層表面

Outer Y-Zn 表面



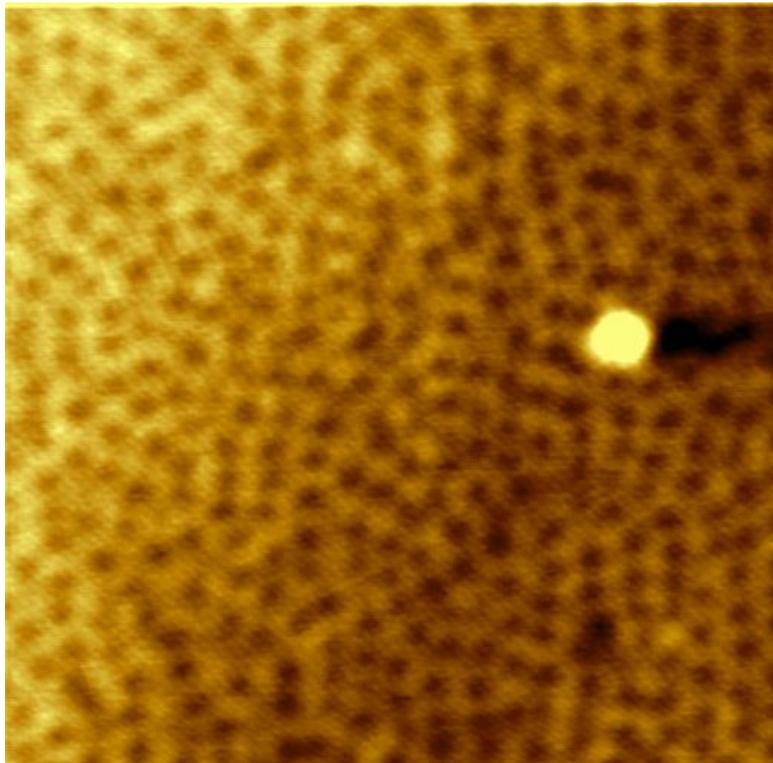
走査プローブによる材料・構造評価

このサイクルを早く回すことが不可欠

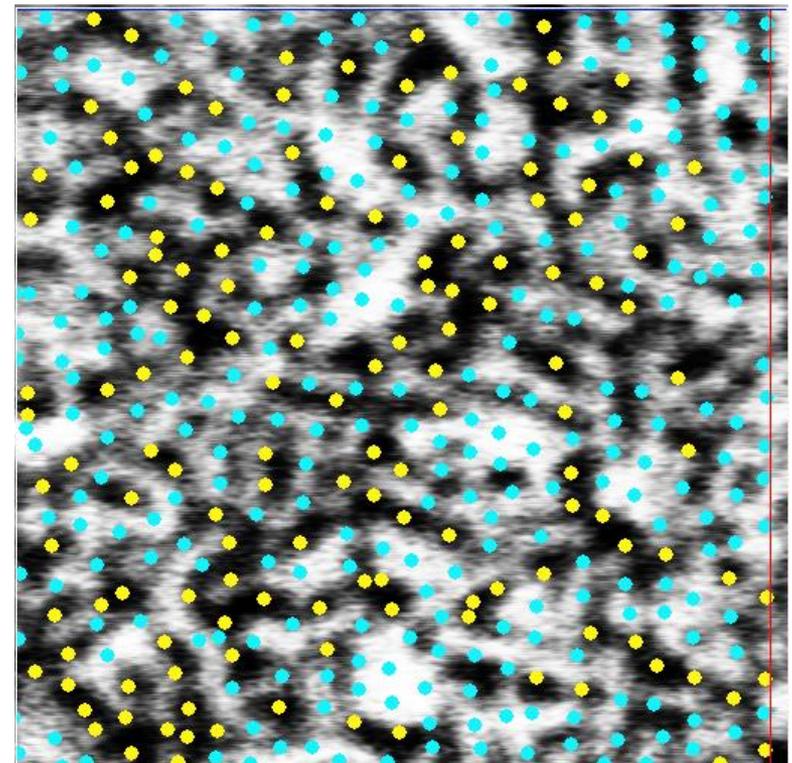
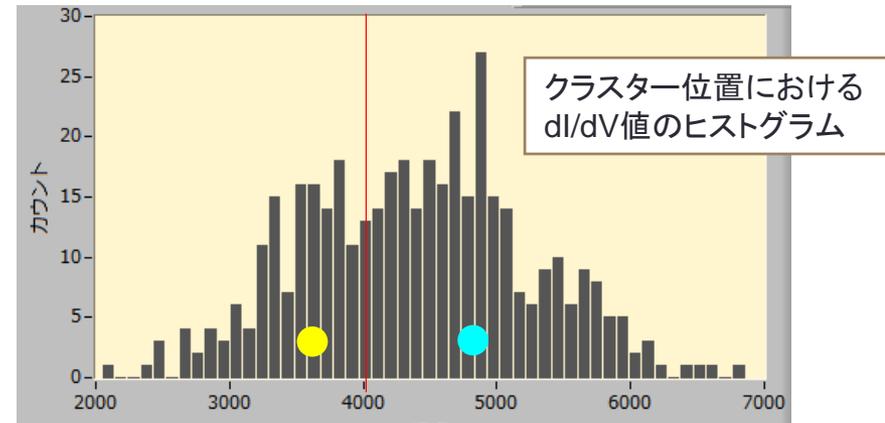


STS(局所状態密度測定)の結果

$V_s = 1.6 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$
Scan $30\text{nm} \times 30\text{nm}$
6-9 500°C 保持材

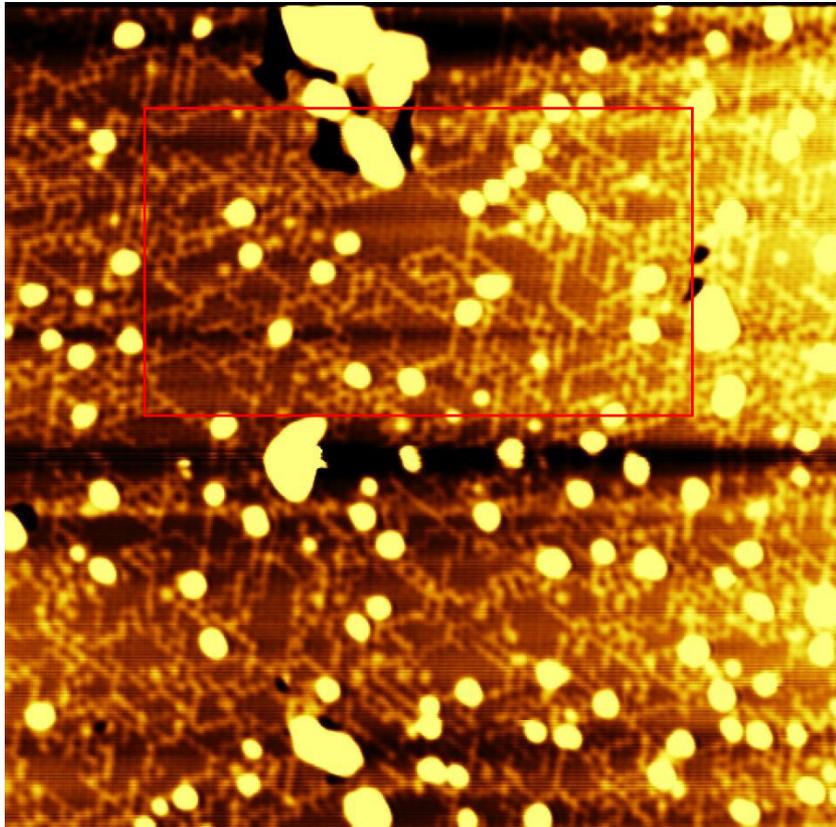


STM像



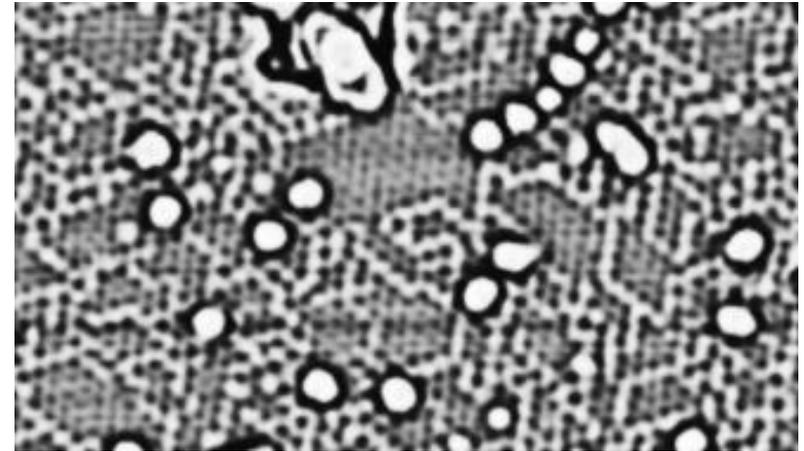
dI/dV map @+1.6V

クラスター配列のドメイン構造

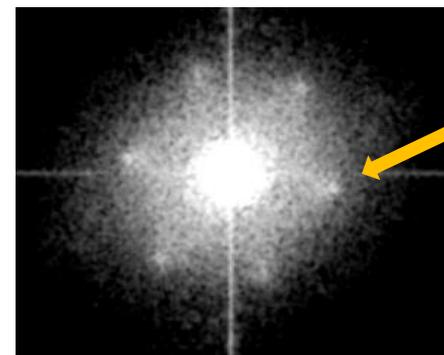


$V_s = +0.6V$, $I_t = 4nA$

ドメインのサイズ = 数nm ~ 10nm



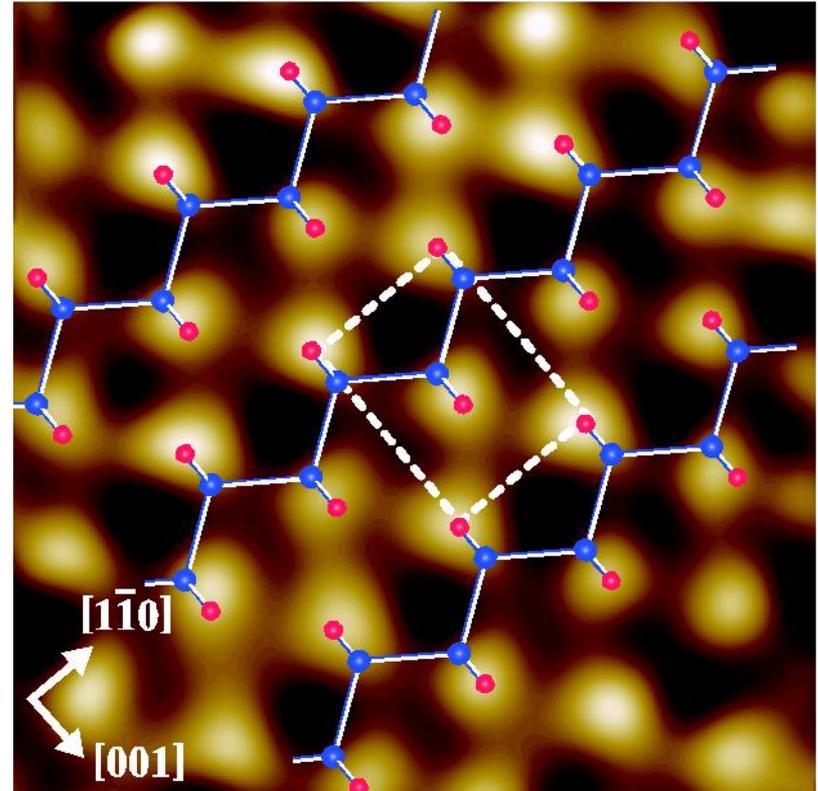
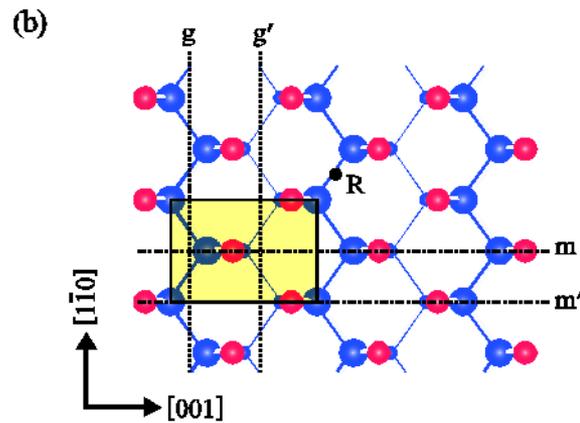
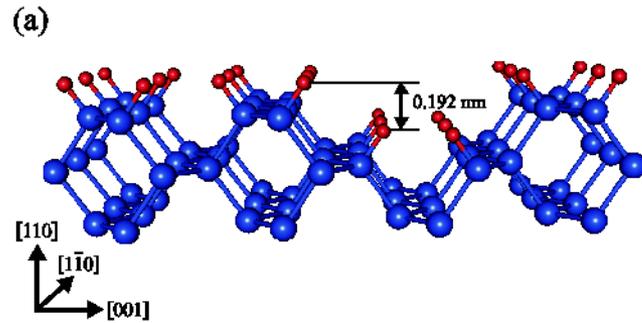
赤枠内の微分表示



クラスター配列から
来る輝点

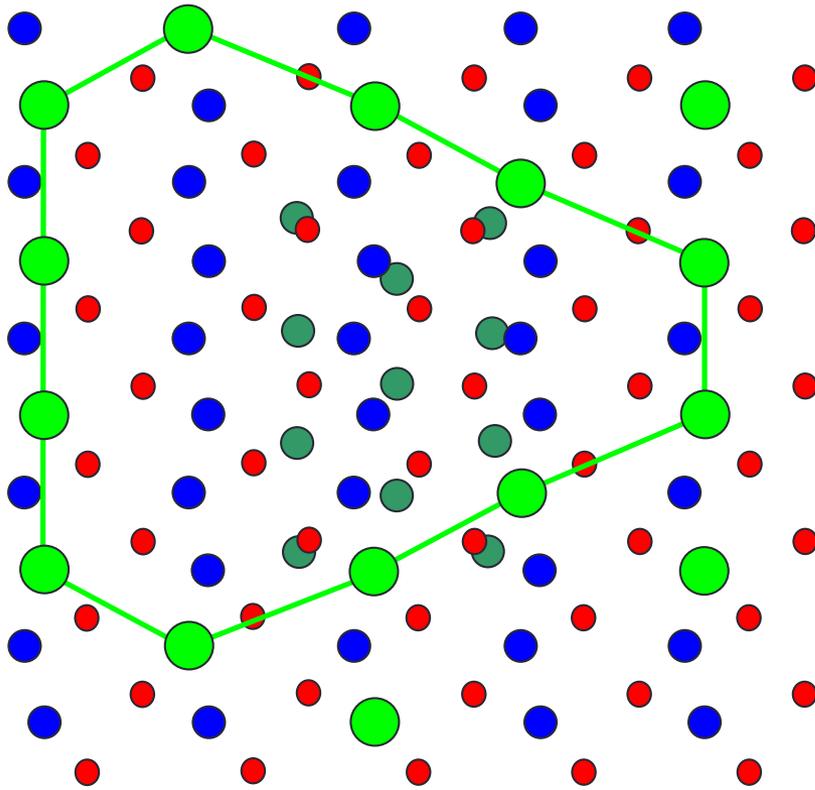
像全体のFFT

H:Si(110)-(1 × 1)



赤丸: H原子
青丸: Si原子

Pt/Si(111)-(7 × 7)



● Si (substrate)

● Pt (PtSi)

● Si (PtSi)

● atom of reconstruction

