SPMシミュレータの現状と課題

東北大学AIMR　塚田　捷　　　　　20017.12.9v

基礎理論の構築・展開

科学技術振興機構研究成果展開事業
【先端計測分析技術・機器開発】
「走査プローブ顕微鏡シミュレータ」
2004~2007, 2009~2011

実用的シミュレータの開発

ソルバー	機能	特徴
Analyzer	実験データの画像処理プロセッ	シミュレーションの前処理　探針形状推測と探針形状効果補
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として原子構造のモデルを作る
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	像解像度は原子尺度ではなくメゾからマクロスケール、試料および探針の弾性変形も可能
LiqAFM	液中ソフトマテリアル 液中カンチレバー振動解析	液中のカンチレバー振動解析 液中連続弾性体の力学計算
CG	構造最適化AFM像シミュレータ	古典力場法による原子モデルの最適化計算 液中計測用のCG-RISMを含む
MD	分子動力学AFM像シミュレータ	古典力場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像を計

参考：SPMシミュレータガイドブック
刊行書：共立実験物理学シリーズ　2009年刊行
　　　　走査プローブ顕微鏡　第5章　SPMの理論シミュレーションとその応用
総説：走査プローブ顕微鏡による表面・界面の理論研究　表面科学　31(2010) 66

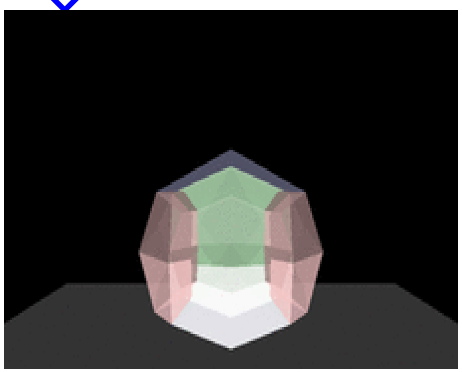
SPM Simulator developed with AA&S Advanced Algorithm & Systems

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

Estimation of Tip/Sample shape and elasticity from AFM image in meso scale

GeoAFM Rapid estimation by geometrical method

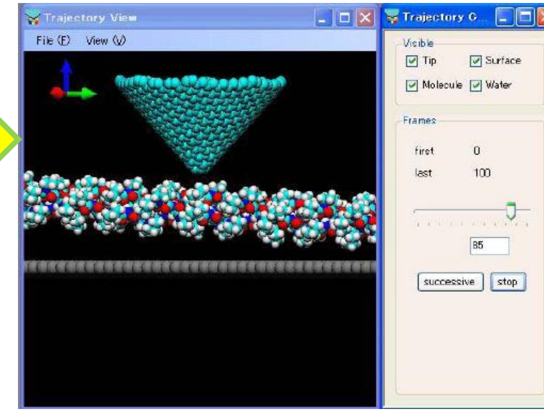
FemAFM Simulation based on elastic model with finite element method



Simulation of AFM images in atomic scale

CG Relaxation method with classical force field

MD Classical Molecular Dynamics method



Soft material AFM simulation in air/liquids

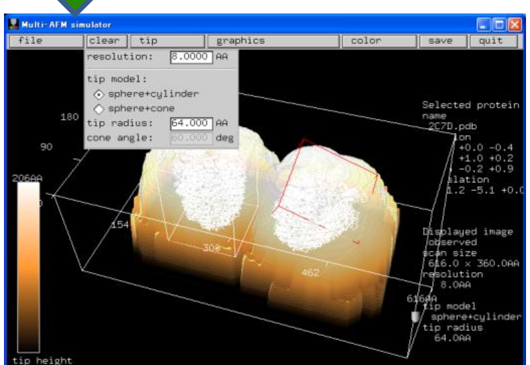
LiqAFM

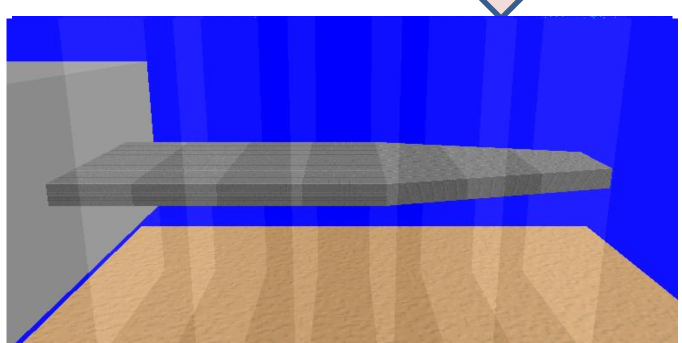
Analyses of cantilever oscillation in liquid, Tapping modes for visco-elastic samples

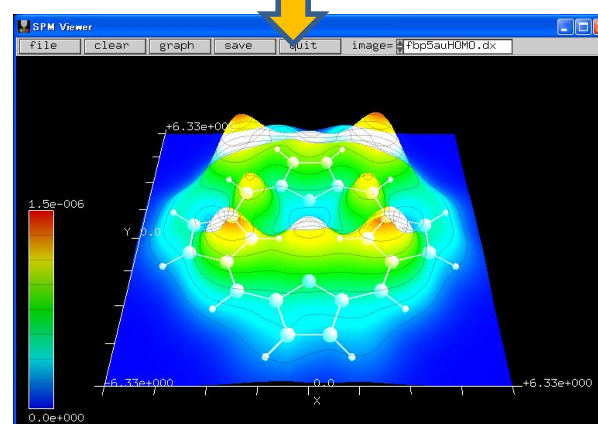
QM simulation for AFM/STM/KPFM in atomic scale

DFTB

DFTB method, PR-DFTB method

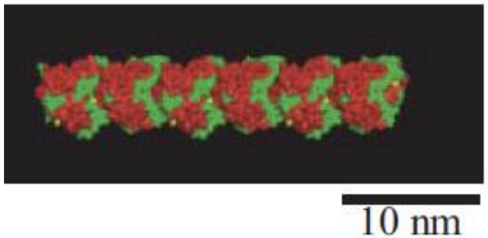






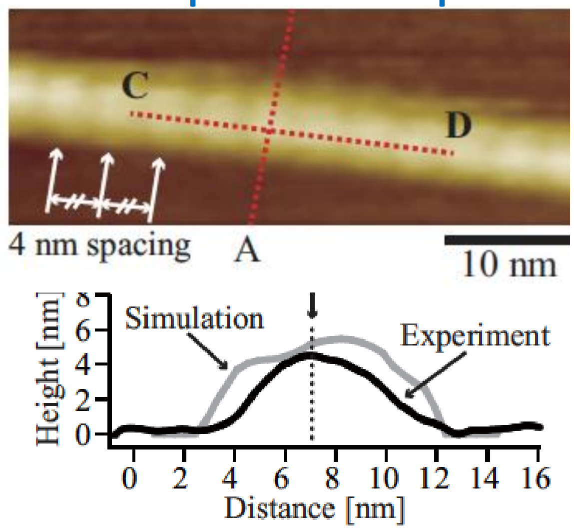
FM-AFM image simulation of tubulin and DNA by GeoAFM

Tubulin filament

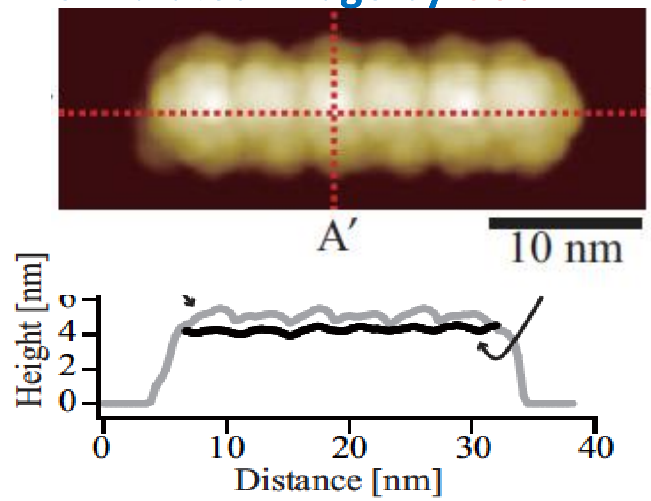


H.Asakawa,K Ikegami, M. Setou, N.Watanabe, M.Tsukada, T.Fukuma
Biophysical J., 2011, 101 (5): 1270-6

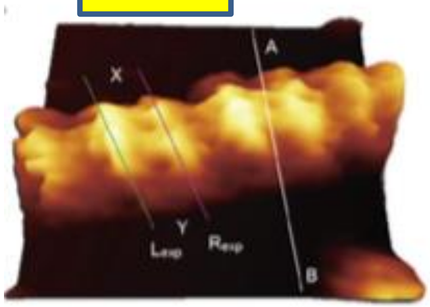
FM-AFM Experiment in liquid



Simulated image by GeoAFM



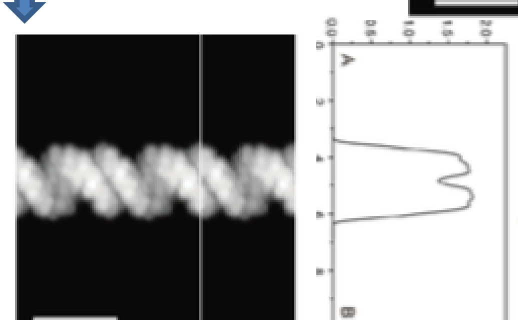
DNA

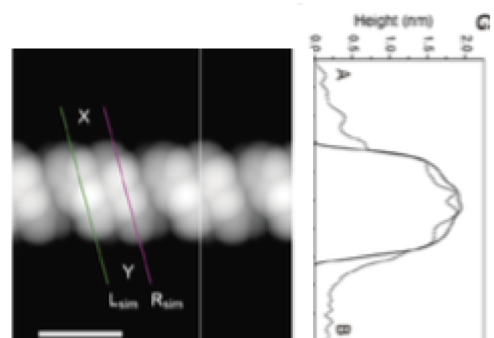


FM-AFM Experiment in liquid

Simulated image by GeoAFM

Tip radius
0.2nm

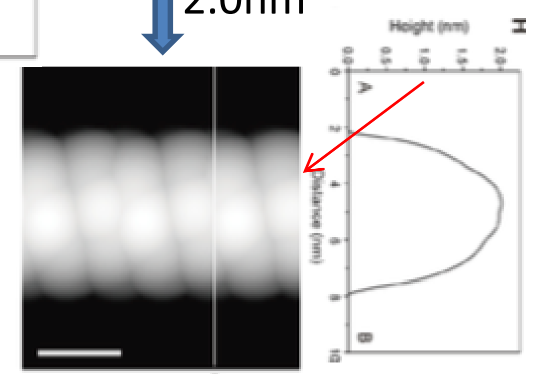




Tip radius
1.0nm

S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu, K. Kobayashi, M. Tsukada, K. Matsushige, H. Yamada,
ACS Nano, 2013, 7 (2), pp 1817–1822

Tip radius
2.0nm

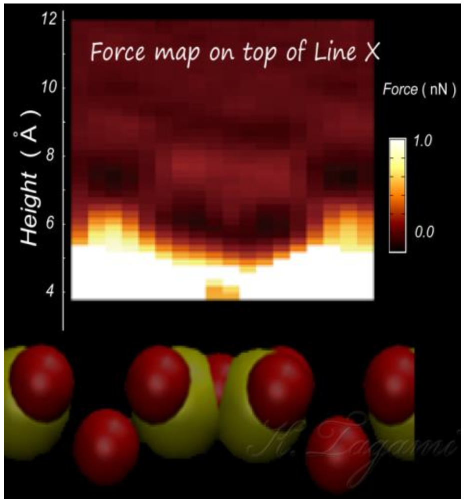


ncAFM study of muscovite mica in aqueous solution

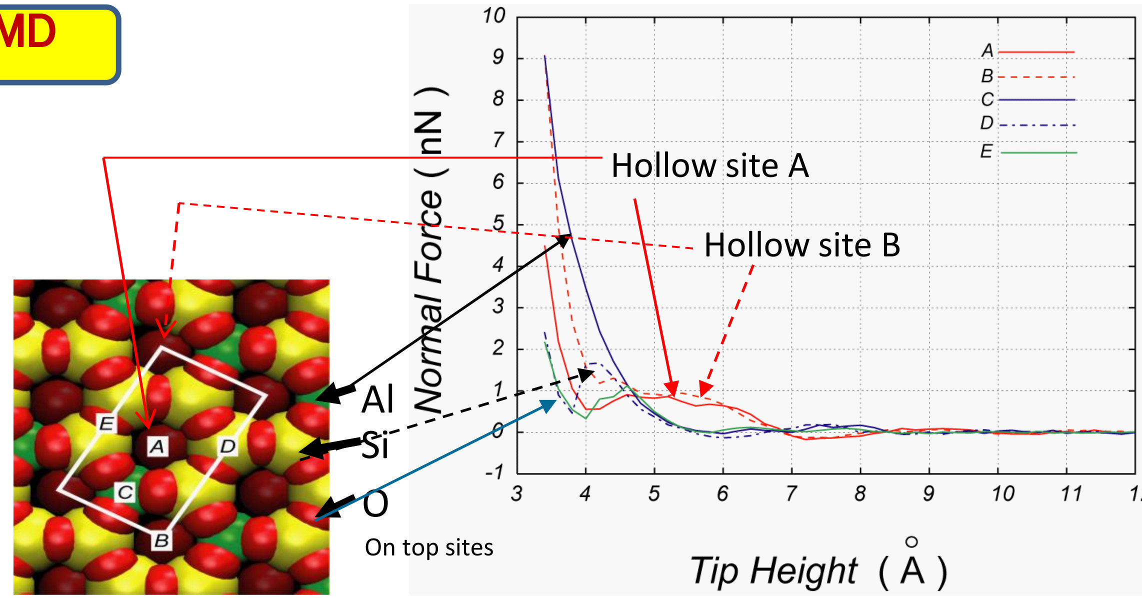
Simulation of the tip-sample force with MD calculations

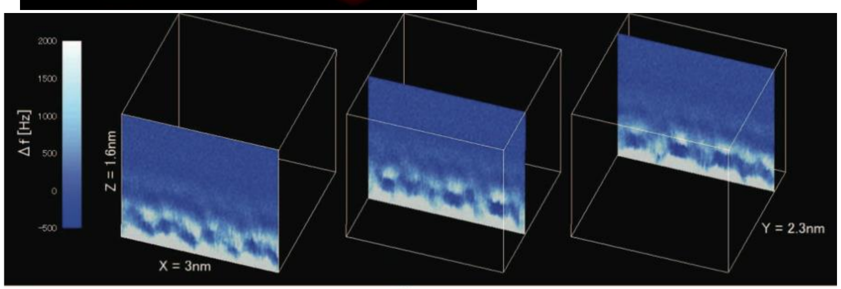
Using MD

MD simulation

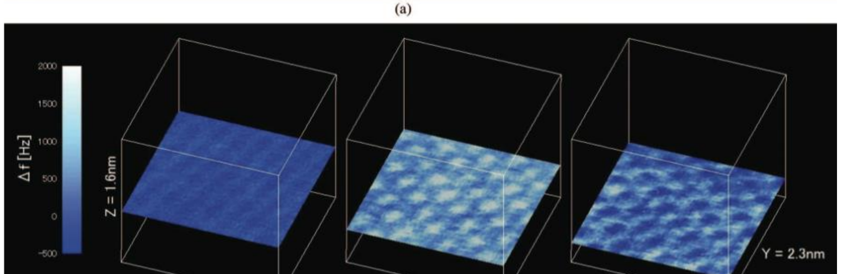


M.Tsukada, N.Watanabe, M.Harada and K.Tagami, J.Vac.Sci. Tech., B28, c4c1 (2010)

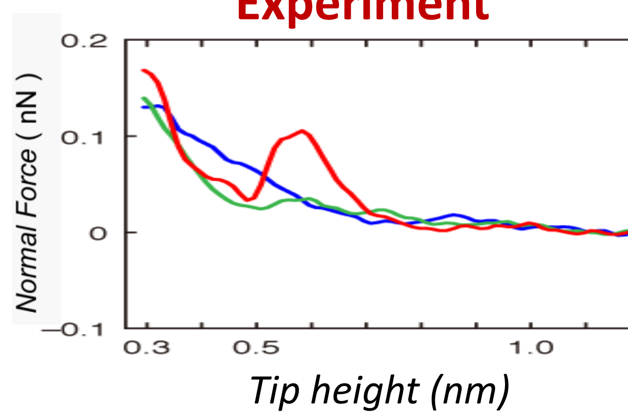




(a)

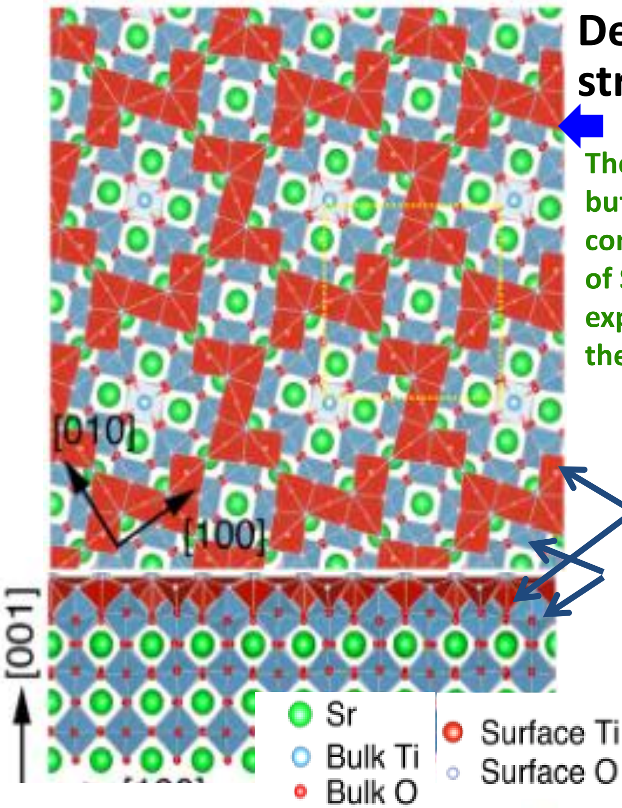


Experiment



K. Kobayashi, et al, J.C,P 138, 184704 (2013)

STM image of $SrTiO_3(001)$ √13 × √13－R33.7°

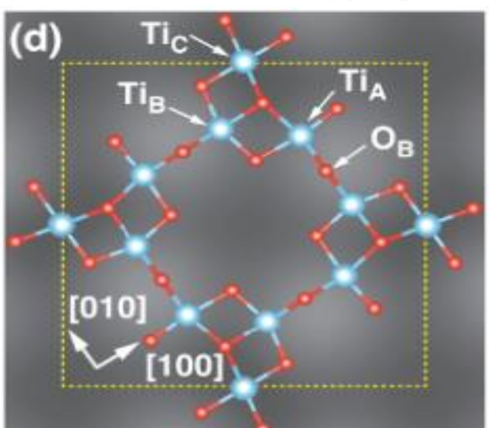


Determined surface structure

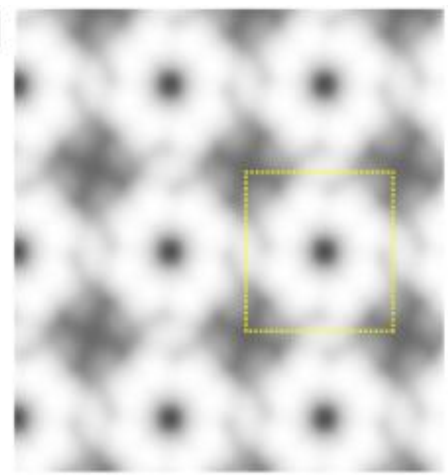
The model is complicated but almost unique, confirmed by agreement of STM/STS images of experiment and theoretical simulation.

TiO_5 unit

TiO_6 unit

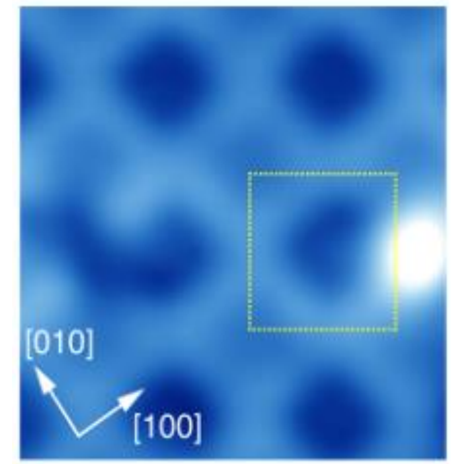


Simulated STM



Observed STM

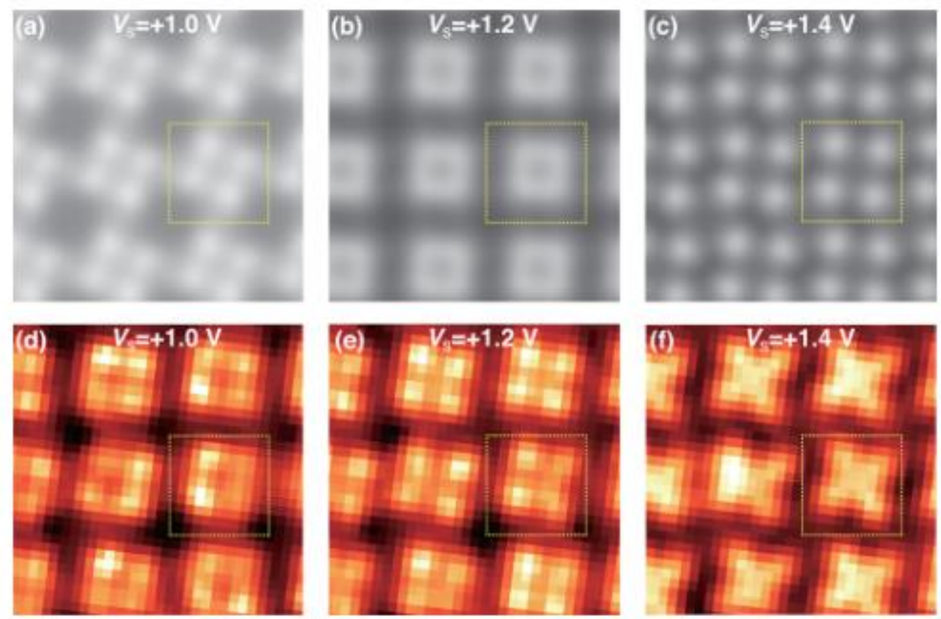
Vs=1.5V



Vs=1.0. 1.2. 1.4V

STS Simulation

STS Observed

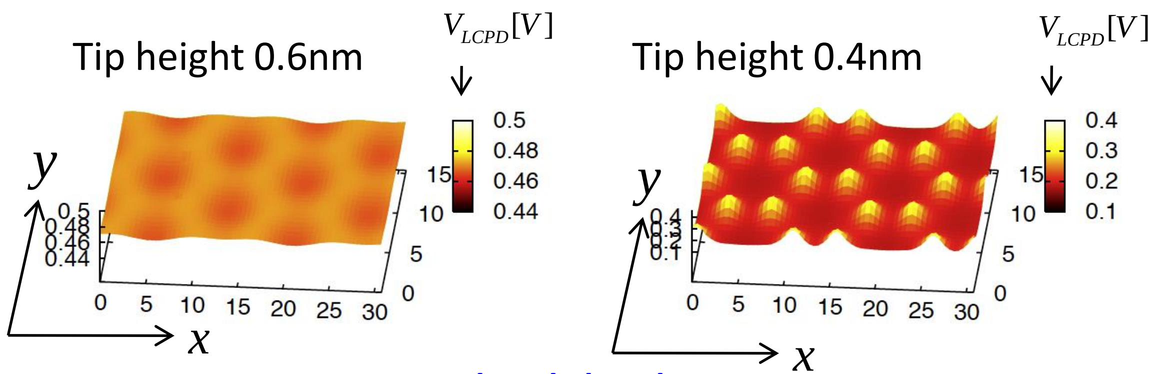


J.Hamada, R.Shimizu, T.Ohsawa
K.Iwaya, T.Hashizume,
M.Tsukada,
K.Akagi and T.Hitosugi,
J.Am.Chem.Soc. 2014, 136,
17201

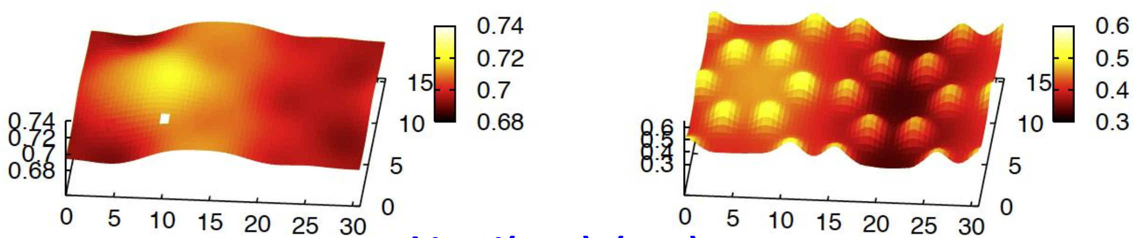
KPFM image of Si(001)-c(4x2)

-image of local contact potential differnce-

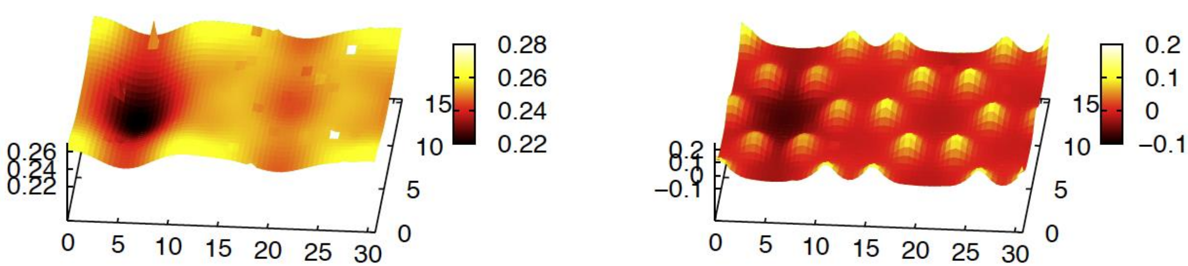
effect of embedded imturity atoms



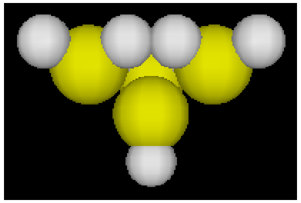
Si(100)c(4x2)



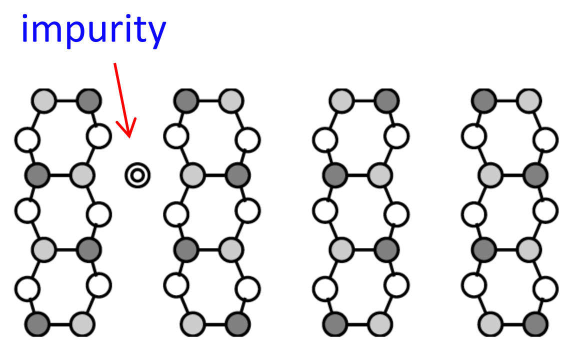
Al in Si(100)c(4x2)

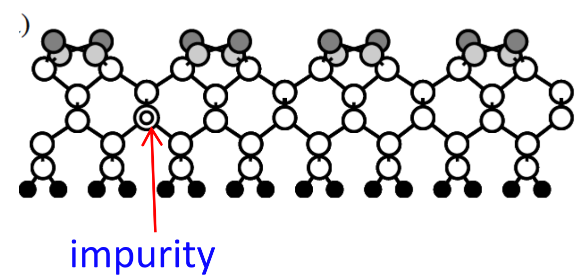


P in Si(100)c(4x2)



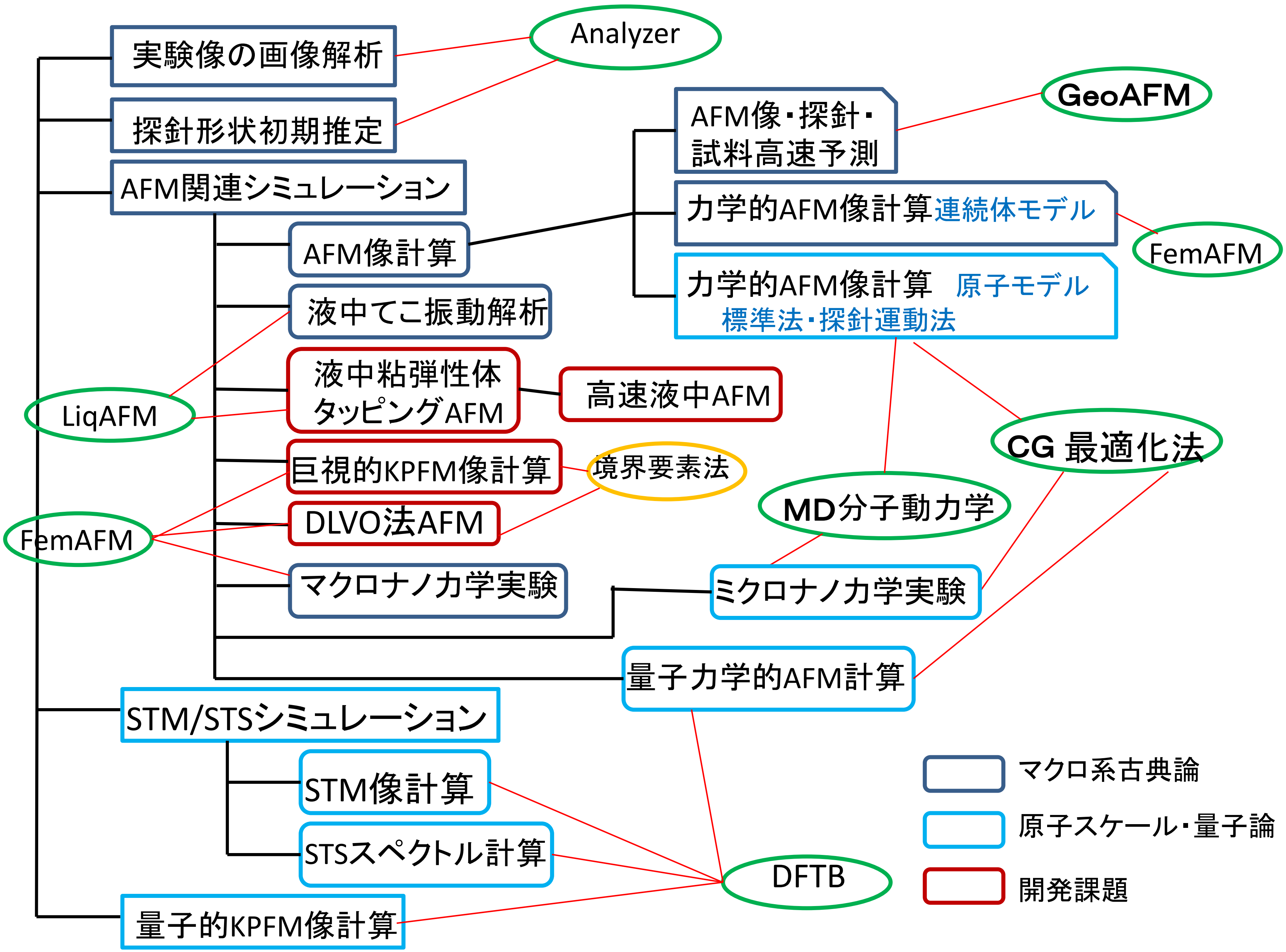
Si4H9 tip





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

SPMシミュレータソルバーと機能　2017.12v



シミュレータ開発の当面の課題

★ [1] μmオーダーのKPFM観察解析から、誘電率、分極など試料・探針の電気特性決定へ

★[2]探針・試料上の付着水分子の影響

★[3]実験結果から、物性値を決める方法の開発。逆問題はユーザーのニーズに適合
試料の物理量の絶対値を算出。計測データを解釈できるようにする。

★[4]粘弾性を考慮したAFM tappingモードのシミュレーション　大気中のソフトマター計測へ
試料表面に薄い水被膜が有る系など、接触・分離系にも対応

★[5]溶液中の帯電試料、DLVO理論による電気二重層の斥力を考慮した
AFMシミュレーション, 溶液中のソフトマター計測へ

★[6]たんぱく質などの動的な振る舞い。高速AFMシミュレーションの開発。

[7] 探針のより大きな領域までの形状を取り入れる。

[8] 微粒子の計測データについて、探針効果のデコンボリューション

逆問題として物性値を求めること

2012.5.16作成 → これを改訂 （次ページ）

比較型 SPM シミュレータ

逆問題の解

SPM実測像

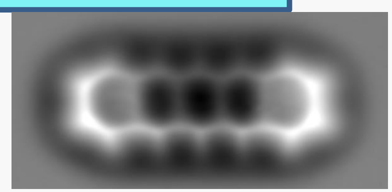
探針構造最適化

試料構造最適化

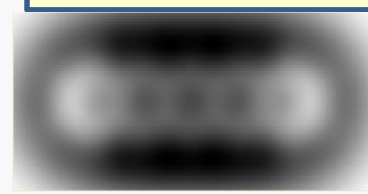
SPM像の観察

シミュレーションのモデル

観察されたSPM像



SPM像の計算結果



内積による定量比較

測定の新条件設定

最適化計算による
探針と試料構造の
新規モデル

逆問題型 SPM シミュレータ

逆問題の解として
試料物性値を求める

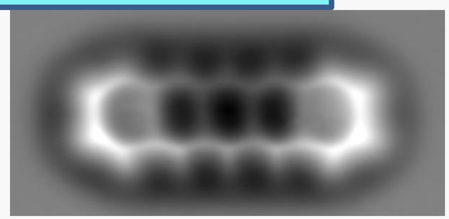
SPM実測像と
像要素データ

探針構造最適化

試料構造最適化
試料物性値最適化

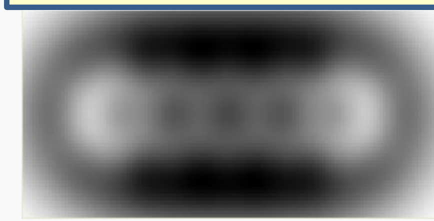
SPM像と像要素データの計測

観察されたSPM像と
像要素データ



シミュレーションモデルの形状と物性値

SPM像と像要素の計算結果



両者の定量比較と一致度算定
マテリアルインフォマティックスなどの手法

測定の新条件設定

一致度の極大のための
最適化新規モデル推定

逆問題型 SPM シミュレータ

一致度の極大のための最適化新規モデル推定法

探針の面内位置　探針の高さ

観測データ　$\Delta f\left(\mathbf{r},h\right)$: 周波数シフト　$\Phi\left(\mathbf{r},h\right)$:位相シフト

推定物理量　$G\left(\mathbf{r}\right)$:ばね弾性率　$\eta\left(\mathbf{r}\right)$: ダッシュポット粘性率　$H\left(\mathbf{r}\right)$:表面高さ

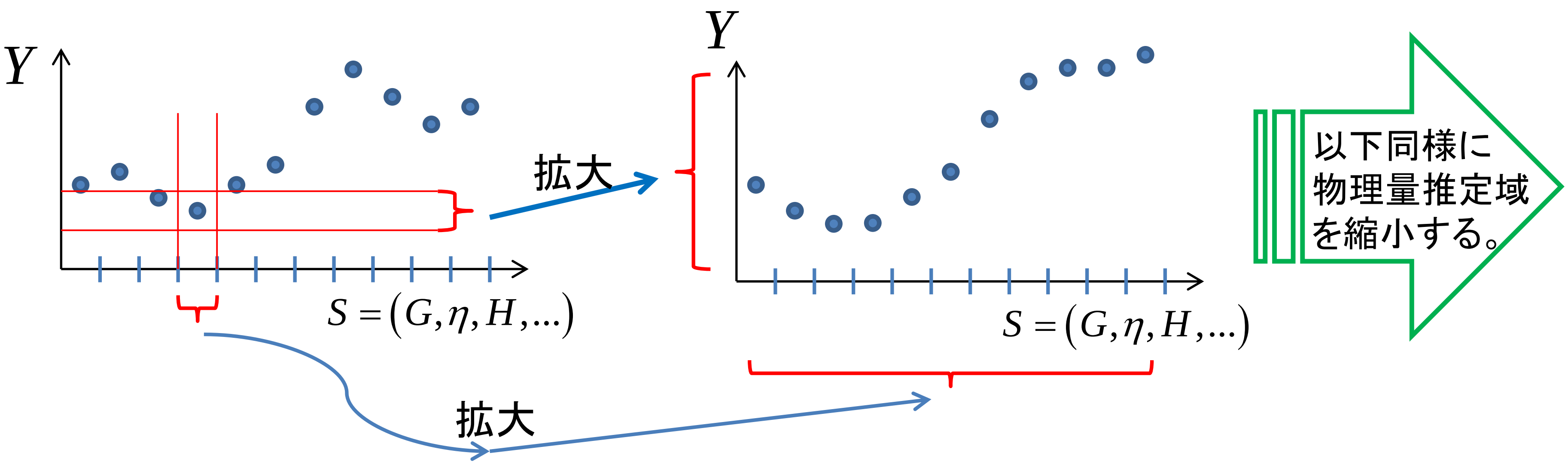
....その他　　以下では r を一つに決めた場合に特定するので、r は書かない。

観測データ理論値　$\Delta f_C\left(G,\eta,H,...,h\right)$: 周波数シフト

$\Phi_C\left(G,\eta,H,...,h\right)$: 位相シフト

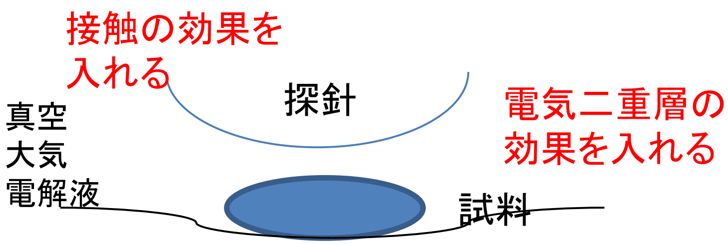
不一致度　$$Y\left(G,\eta,H,...\right)=\sum_{i=1}^{N}\left\{\left(\Delta f\left(h_i\right)-\Delta f_C\left(G,\eta,H,...,h_i\right)\right)^2+\left(\Delta\Phi\left(h_i\right)-\Delta\Phi_C\left(G,\eta,H,...,h_i\right)\right)^2\right\}$$

不一致度を最小にするように、推定物理量（の確率分布）を決める。

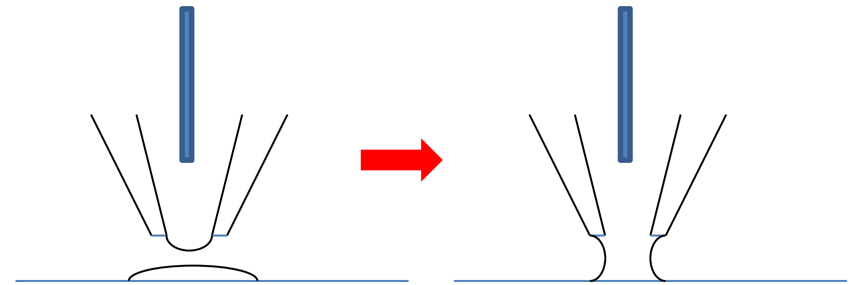


国プロ提案課題：ソフト・バイオマテリアルAFMシミュレータ

2015.3.28 作成



変形を取り入れる



電気化学SPMにおける距離の計測

目的：バイオ系・高分子系・電気化学系のAFM計測に対応するシミュレータ開発

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

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

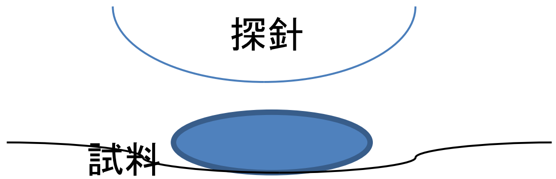
特徴：**液中特に電界液中における探針試料間力をDLVO力などで扱い、試料の変形を含めたAFMシミュレーションを効率よく・迅速に行う。試料の表面電荷・電気二重層の効果を含め、バイオ系や電気化学系に対応する。必要に応じGeoAFMで簡単な試行像を得て、変形まで含めた詳細計算に移る。**メニスカス形成距離を接触問題で扱い、電気化学SPM用のシミュレーションを行う。**散逸量を計算して、バイオ系や粘弾性系・接触系のAFM法を提案し、そのシミュレータを開発する。**

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

何をどうシミュレートするか

2015.3.28 作成
2017.12.9 改訂

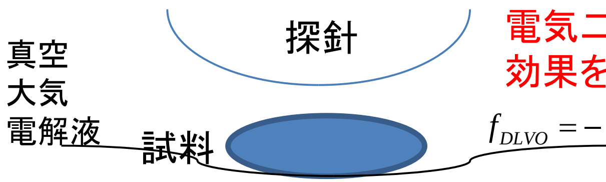
GeoAFM



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

ほぼできている。

FemAFM



電気二重層の効果を入れる

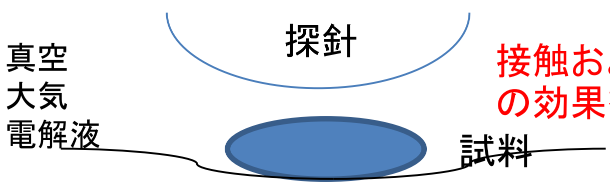
$$f_{DLVO}=-\frac{C}{r}+D\exp(-\kappa r)$$

変形を取り入れる

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

DLVO法により電界液中AFMにも対応できる。

LiqAFM+FemAFM?



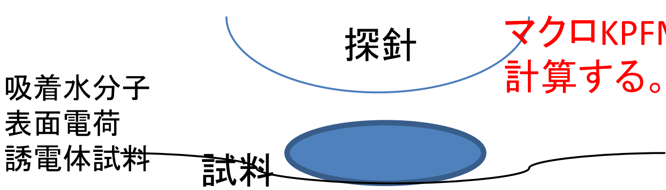
接触および運動の効果を入れる

変形を取り入れる

接触問題を含め探針の動力学をとく。試料の粘弾性変形を含める。

粘弾性接触問題系AFMシミュレーションの方法論は開発済。ソルバー拡張する。
高速AFMへの対応へと拡張する。

FemAFM



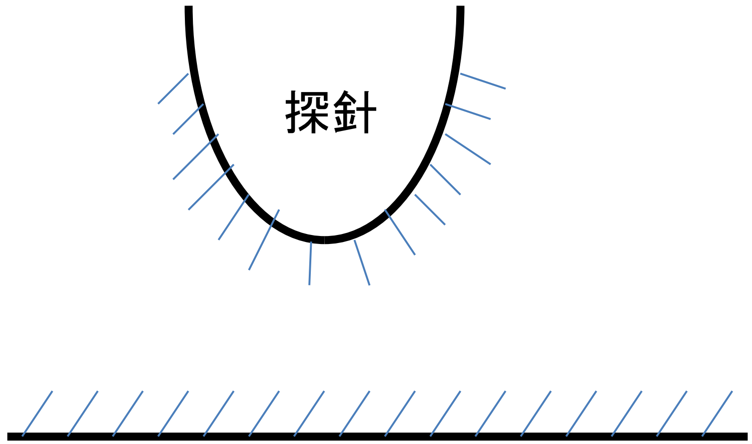
マクロKPFM像を計算する。

マクロKPFM像の計算ソルバーを境界要素法で作成する。これを基礎にしてマクロKPFMシミュレータのソルバーを作成する。

境界要素法計算法をコーディングすることから。

DLVO理論による液中AFMシミュレータ

塚田捷　WPI-AIMR 東北大学　2017.7.8



試料表面

1. 電気２重層による斥力

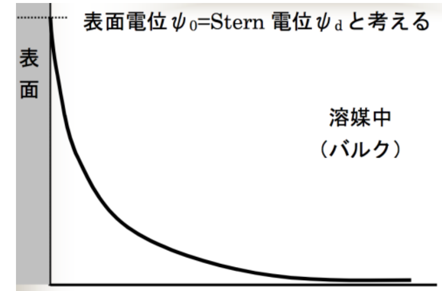
2. Van der Waals引力

この二つにより、探針に働く力を決める。

DLVO理論による電気２重層の斥力は
次ページ以降の従来法と、境界要素法による
計算が可能である。両方について述べる。

これまでの方法について

DLVO理論：1次元の平板問題の場合



ψ：溶液中のポテンシャル（電位）

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

ポアソン方程式：

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

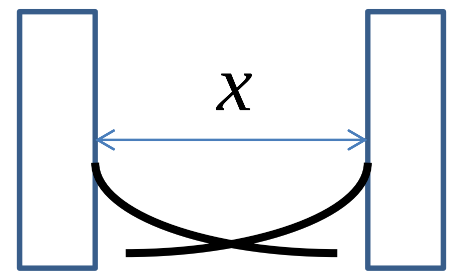
$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2\sum z_i^2 n_{i\infty}}{\varepsilon kT}}$$ 遮蔽長の逆数

ポテンシャルの形

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

電極表面電荷密度 σ ：　ガウスの定理により

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



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

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

Van der Waals引力：$V_A(x) = -\dfrac{aA}{12x}$　　全相互作用ポテンシャル：$V = V_T + V_A$

コロイド系への応用

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

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

電解質密度
増加

⇓

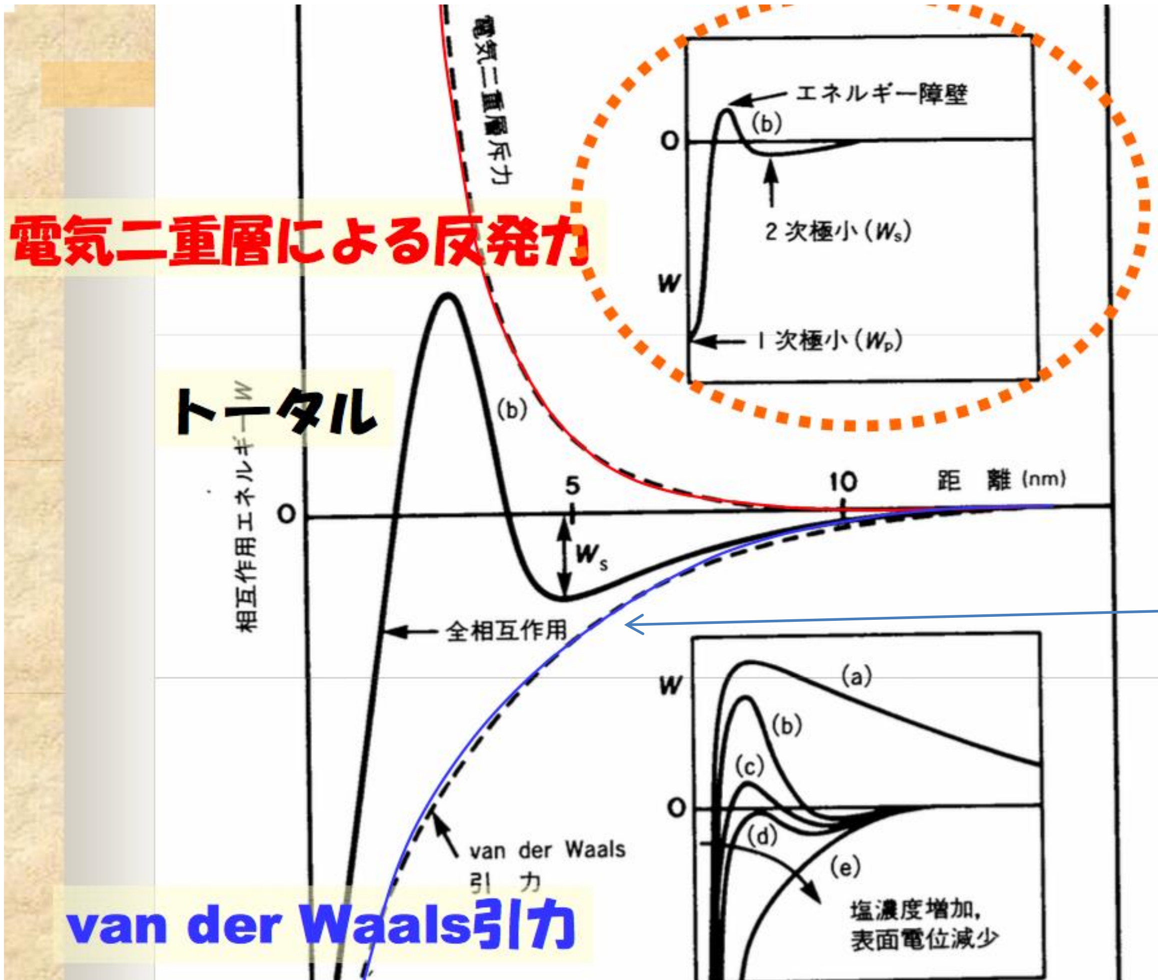
遮蔽長逆数κ
の増加

⇓

斥力の減少

⇓

コロイド粒子
の凝集



$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum z_i^2 n_{i\infty}}{\varepsilon k T}}$$

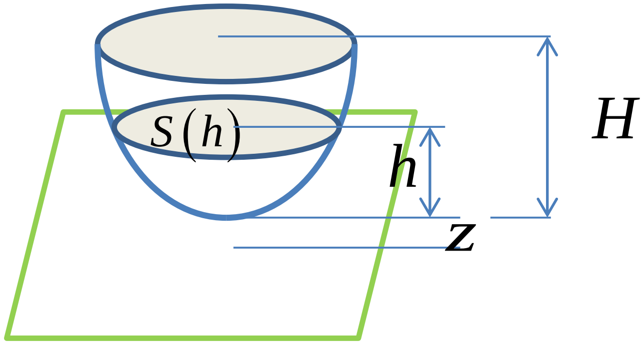
探針と表面との相互作用:van der Waals 引力項

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

探針・表面間相互作用:

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

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



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

parabolic

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

Pyramidal or conical

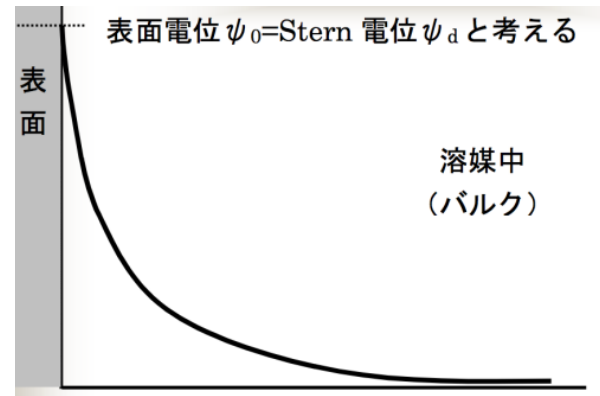
$$F_{TS}^{vdW}(z) = -\frac{A_H \chi}{6\pi}\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z+H} - \frac{H}{(z+H)^2} - \frac{H^2}{(z+H)^3}\right)$$

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

spherical　$H = 2R$

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

斥力の計算:
1次元の平板問題から任意形状表面へ



ψ：溶液中のポテンシャル

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

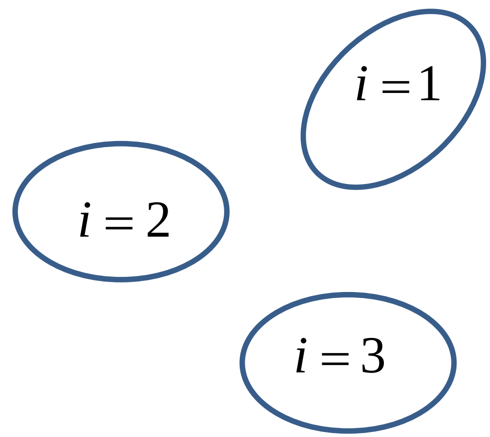
表面電荷密度: σ　　　法線微分　$\varepsilon\dfrac{\partial\psi}{\partial n_i} = \sigma_i$

この条件のもとで　ψ　を解いたとして

この配置でのエネルギーは

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

$\tilde{\psi}_i$　　$\boldsymbol{i}$ を除く物体による電位分布

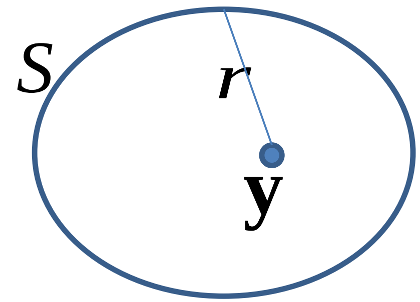


これを物体iの配置について微分すれば、iに働く力が求められる。

ヘルムホルツ方程式の解に対するグリーンの定理

グリーンの定理とは、 任意の調和関数に対して

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

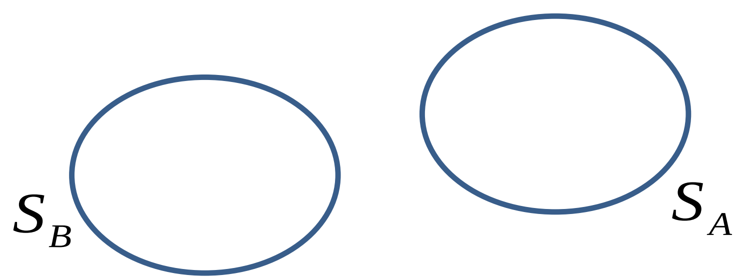


ヘルムホルツ方程式の解への拡張　　$\Delta\varphi = \kappa^2\varphi$

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

ヘルムホルツ方程式の解は境界での電位と電荷によって決まる。

一般に二つの物体間の
力のポテンシャルを調べる。



探針Aが平板表面Bから受ける力のポテンシャルの計算法

$$V_{tip} = \iint_{S_A} \varphi_{S_A} \sigma_{S_A} dS_A = \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \iint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A \cong \left(\frac{3\sigma_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \iint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A$$

σ_{S_B}, V_{S_B} は定数扱いとする場合で

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

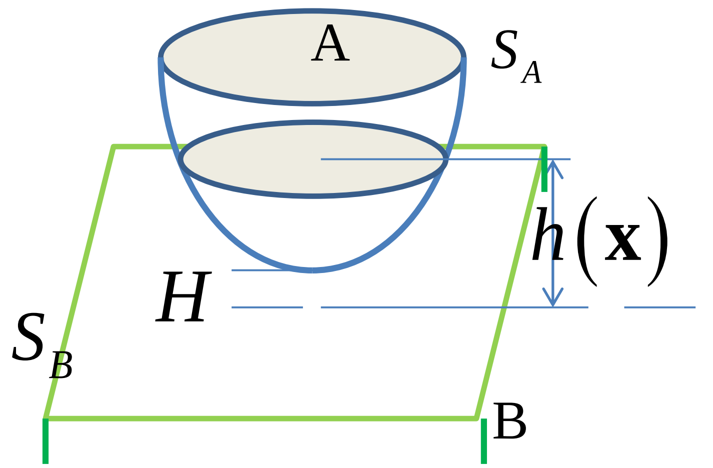
を代入し計算した。

Rを探針の曲率半径とすると
探針上の電荷密度を定数と仮定して、

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

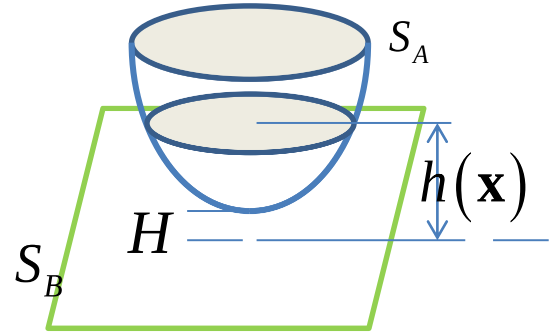
$$= \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \int_0^{\infty} e^{-\kappa X^2/R} 2\pi X dX$$

$$= \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \varepsilon\kappa V_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \cong \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{3\sigma_{S_B}}{4\varepsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H}$$



$\sigma_{S_B} = \tilde{\sigma}_{S_B}(\mathbf{y}), V_{S_B} = \tilde{V}_{S_B}(\mathbf{y})$ とすれば、表面のDLVO像
も見られる。（幾何学的高さHの像の他に）

DLVO力　簡易拡張版
試料の電位を外部から与える場合



Rを探針の曲率半径とすると　[前回の説明]

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

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

⇒

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

吾妻さんの使った式

$$F=\frac{2\sigma^2}{\varepsilon\varepsilon_0}e^{-\kappa D}$$ (式1　平行平板)

$$F=\frac{2\pi R\sigma^2}{\kappa\varepsilon\varepsilon_0}e^{-\kappa D}$$ (式2　球体間)

とすればよいか？？

付加電荷＝ $\Delta\sigma$

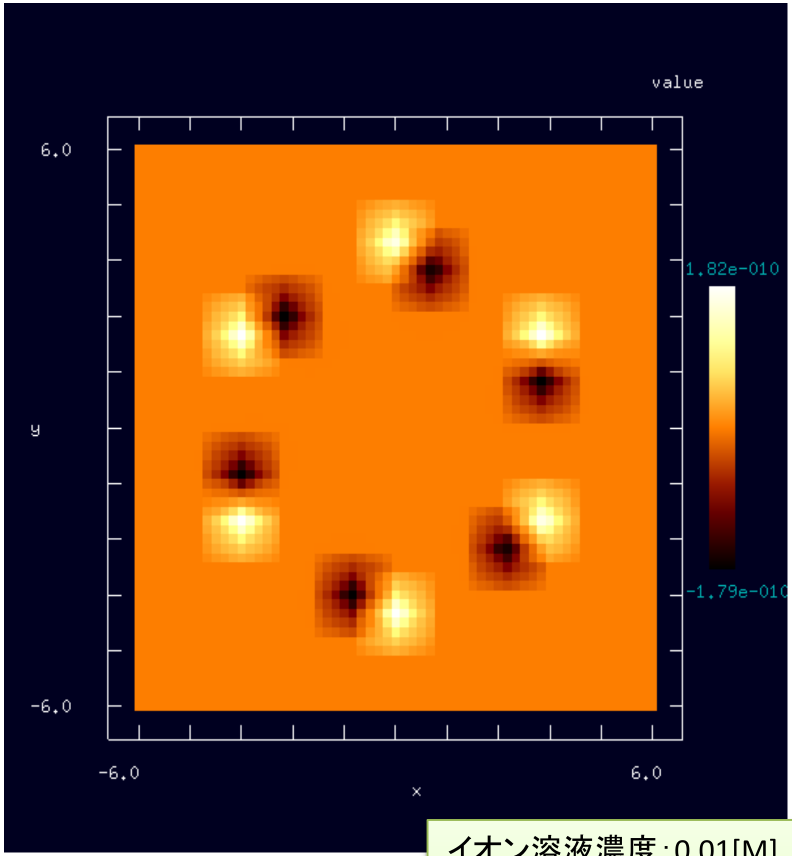
⇒

$$F=\frac{3\sigma_{S_B}\pi R}{\kappa\varepsilon\varepsilon_0}\sigma_{S_A}e^{-\kappa D}$$

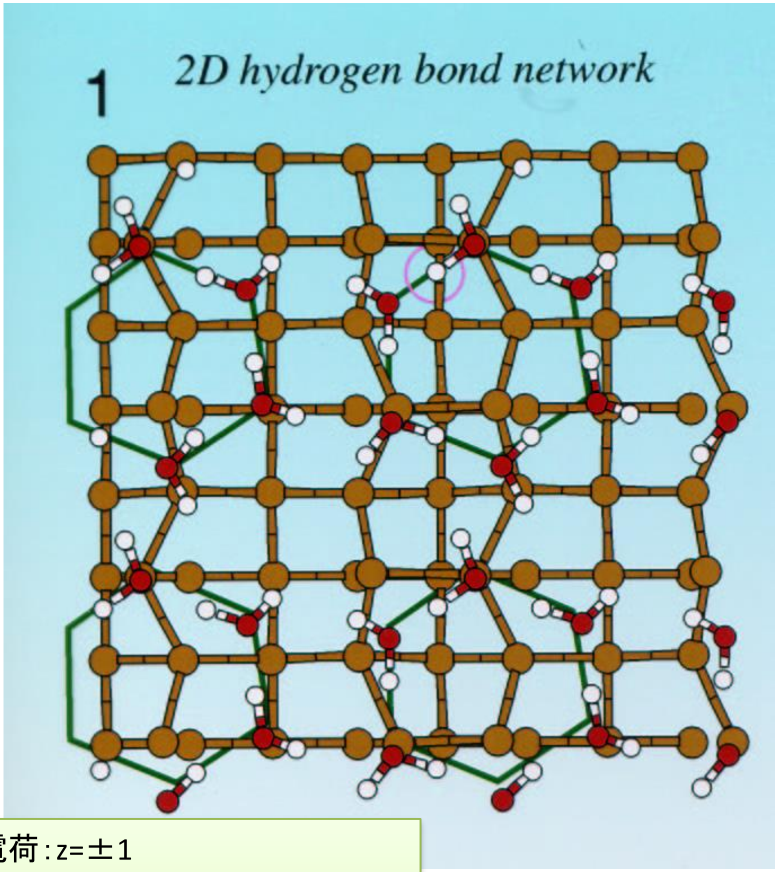
$$=\frac{2\pi R\left(\Delta\sigma+3\sigma_{S_B}/2\right)}{\kappa\varepsilon\varepsilon_0}\sigma_{S_A}e^{-\kappa D}$$

DLVO理論によるAFM画像

吾妻さんの計算結果



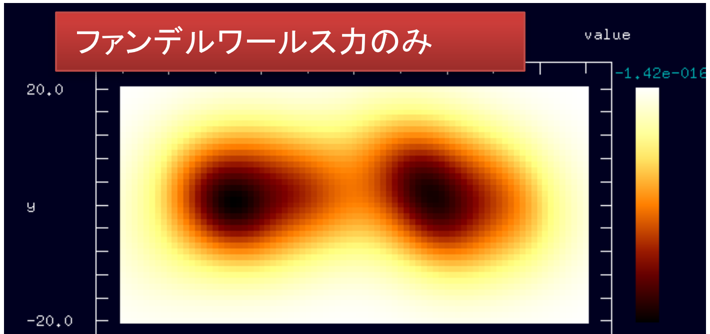
第一原理計算による水分子の吸着構造



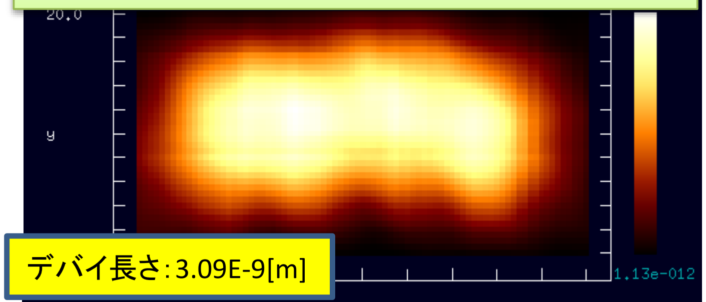
イオン溶液濃度：0.01[M]　イオン電荷：z=±1
温度：300[K]　溶液の比誘電率：80.4
探針・試料の表面電位(バックグランドー定値)：-0.05[V]
表面電位に由来する探針・試料の表面電荷密度-0.0115[C/m2]
デバイ長さ：3.09E-9[m]
試料中央の一辺が4[Å]の正六角形の各辺に、
長さ1[Å]、電荷が0.38|e|と-0.38|e|の電気双極子を置く

直方体の試料：縦・横10.0[Å]、高さ0.4[Å]
球形の探針：直径2.0[Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離：3.6[Å]

溶液中のDNAのAFM像
吾妻さんの計算結果

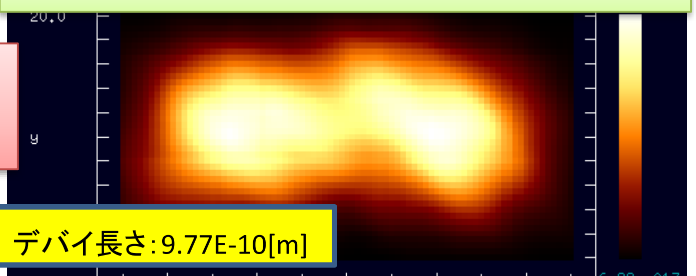


溶液濃度0.01[M] 電位-0.05[V]電荷密度 0.0115[C/m2]



デバイ長さ:3.09E-9[m]

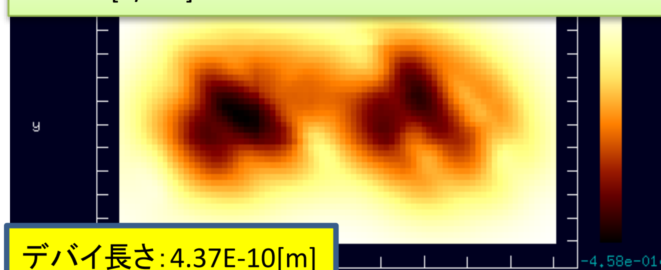
溶液濃度0.1[M]電位-0.05[V]電荷密度-0.0365[C/m2]



デバイ長さ:9.77E-10[m]

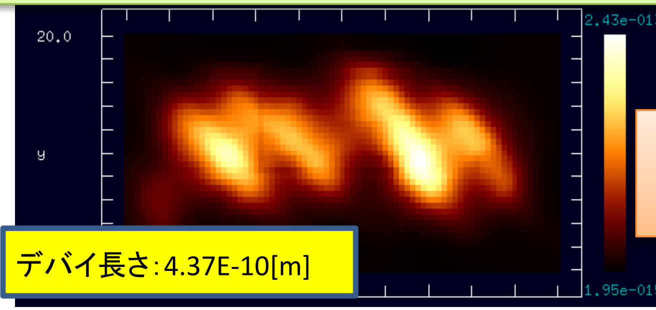
DLVO理論、探針と試料の最短距離:7.75[Å]

溶液濃度:0.5[M]電位-0.01[V]電荷密度:-0.0163[C/m2]



デバイ長さ:4.37E-10[m]

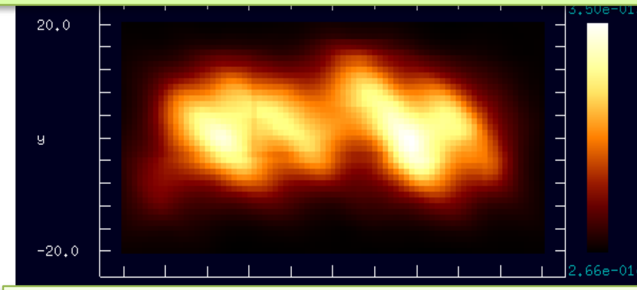
溶液濃度:0.5[M] 電位-0.025[V] 電荷密度 0.0407[C/m2]



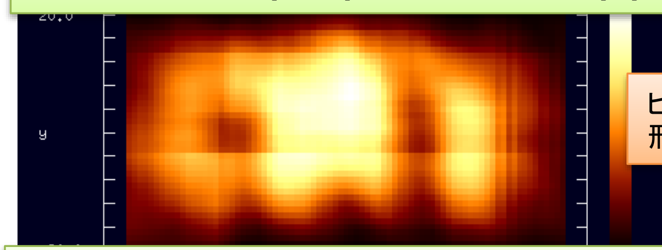
デバイ長さ:4.37E-10[m]

DNA分子のらせん構造が良く表れている

溶液濃度:0.3[M] 電位-0.025[V] 電荷密度-0.0316[C/m2]
デバイ長さ:5.64E-10[m]

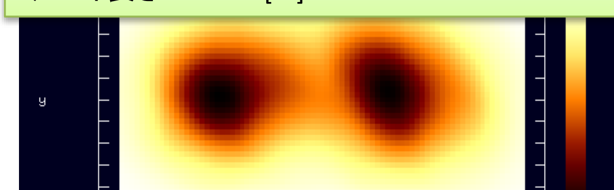


溶液濃度:0.01[M] 電位-0.025[V]
電荷密度:-0.00576[C/m2] デバイ長さ:3.09E-9[m]



ピラミッド型探針の形状が表れている

溶液濃度:0.01[M] 電位-0.025[V] 電荷密度-0.00576[C/m2]
デバイ長さ:3.09E-9[m]



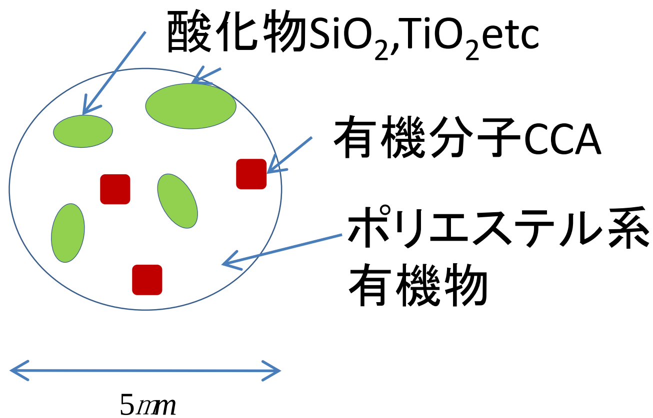
探針形状が球形のため、AFM像がぼやけてしまっている

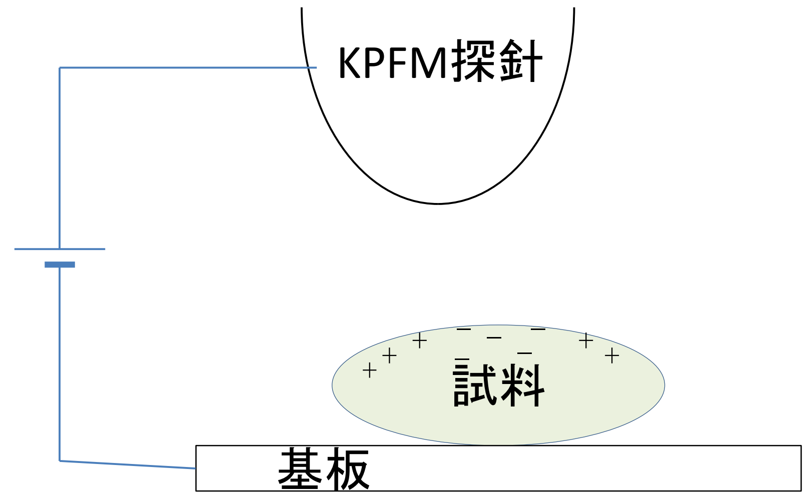
DLVO電気2重層斥力および
巨視系KPFMのための境界要素法

絶縁体上の電荷分布を求めるシミュレーションについて

大手コピー機メーカーへのヒアリング調査での要望

トナー粒子





KPFM像から、電荷量・
電荷分布を求めたいが？

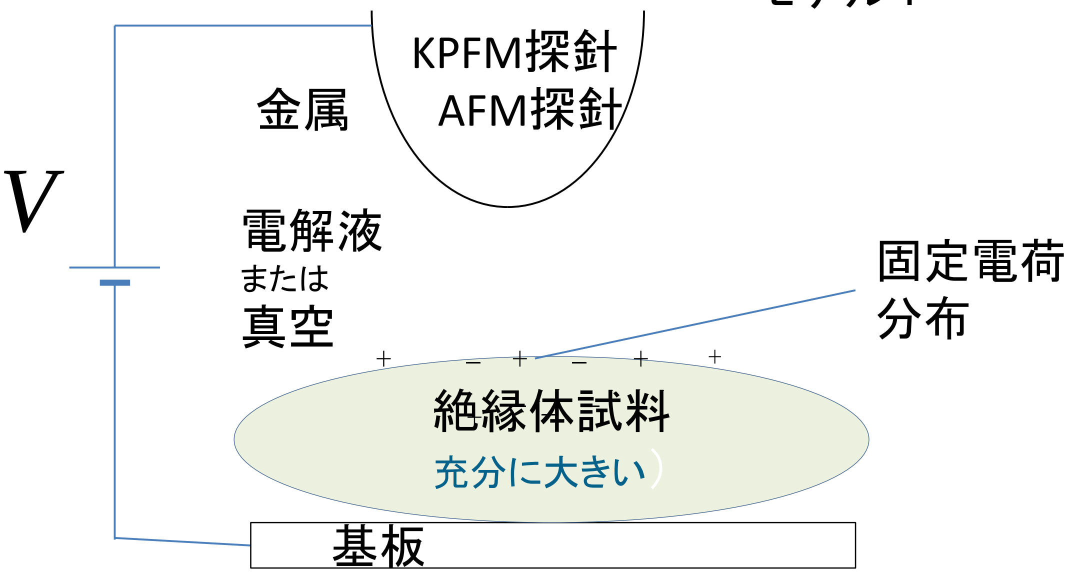
このようなマクロ系のKPFM計測から
どのような情報をひきだせるか？

マクロ系におけるKPFMの応用領域
[1]半導体デバイス・分子デバイス　　作動条件下での電位分布
[2]たんぱく質分子・DNA・細胞
非常にたくさんの応用領域がある。

絶縁体試料と金属探針間の
KPFM力とDLVO力の計算

有限要素法の適用

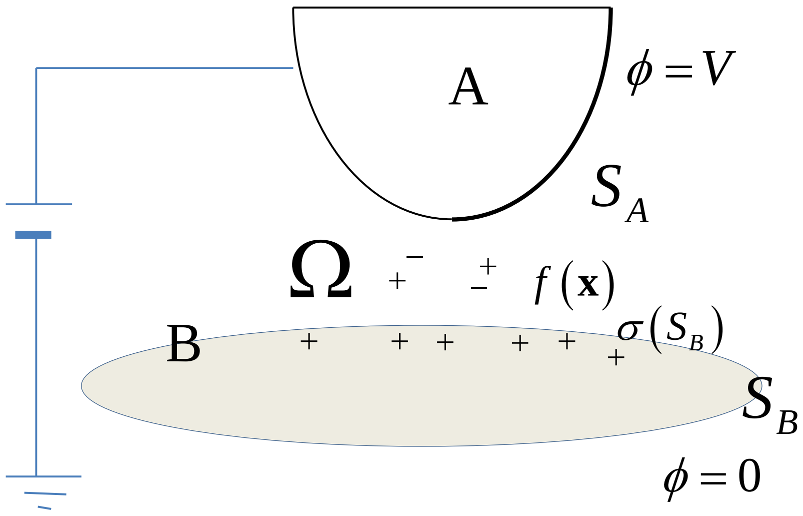
モデル1



探針表面の電位　V 固定
絶縁体の表面電荷密度　既知
絶縁体の表面電位分布　未知
探針試料間領域
電解液または真空

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

境界要素法の応用



モデル1の場合

1）導体A（探針），絶縁体B（試料）の外側領域　Ω
で、与えられた電荷分布$\sigma(S_B)$ とバイアス V
について、ポテンシャル $\phi(\mathbf{x})$ を計算すること
Ω 内に電荷 $f(\mathbf{x})$ があっても良い。

2) 導体A(探針）の受ける力

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

を計算すること

ポテンシャル $\phi(\mathbf{x})$ の条件

$$\left(\Delta - \kappa^2\right)\phi = -f \quad \text{for } \mathbf{x} \in \Omega$$

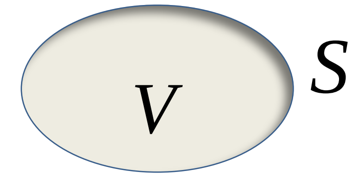
$$\phi = V \quad \text{for } \mathbf{x} \to S_A$$

$$\varepsilon\frac{\partial}{\partial n}\phi = \sigma \quad \text{for } \mathbf{x} \to S_B$$

3) $\kappa = 0$　大気中、または真空中
$\kappa \neq 0$　溶液中
両方の環境に対応する。

境界値問題の基本式

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

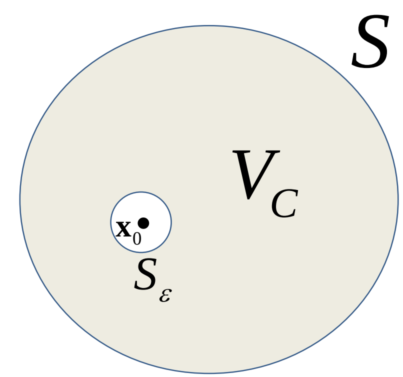


$$\varphi_1(\mathbf{x}) = \frac{\exp\left(-\kappa\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|\right)}{4\pi\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|} \qquad \Delta\varphi_2(\mathbf{x}) = \kappa^2 \varphi_2(\mathbf{x})$$

$$r = \left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|$$

$$0 = -\oiint_{S_\varepsilon} \left(\frac{e^{-i\kappa r}}{4\pi r} \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{x})}{\partial r} + \frac{e^{-i\kappa r} \varphi_2(\mathbf{x})}{4\pi r^2}\right) dS_\varepsilon$$

$$+ \oiint_S \left(\frac{\exp\left(-\kappa\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|\right)}{4\pi\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|} \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{x})}{\partial n} - \frac{\varphi_2(\mathbf{x})}{4\pi} \frac{\partial}{\partial n} \frac{\exp\left(-\kappa\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|\right)}{\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|}\right) dS$$

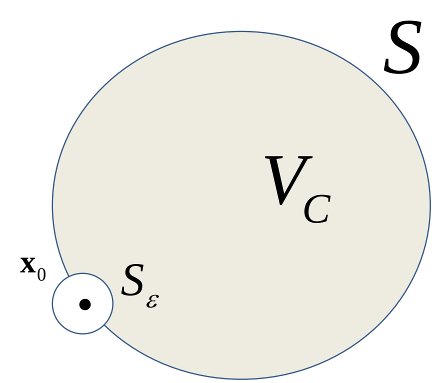


$\mathbf{x}_0 \in V$ の場合

$$\left\{\begin{matrix} \varphi_2(\mathbf{x}_0) \\ \dfrac{\omega(\mathbf{x}_0)}{4\pi} \varphi_2(\mathbf{x}_0) \end{matrix}\right\} = \oiint_S \left(\frac{\exp\left(-i\kappa\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|\right)1}{4\pi\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|} \frac{\partial \varphi_2(\mathbf{x})}{\partial n} - \frac{\varphi_2(\mathbf{x})}{4\pi} \frac{\partial}{\partial n} \frac{\exp\left(-i\kappa\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|\right)}{\left|\mathbf{x}-\mathbf{x}_0\right|}\right) dS$$

$\mathbf{x}_0 \in S$ の場合

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



φ_2 の領域内部の値は境界での
その値と勾配の値で完全に決まる。

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

$$U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \frac{\exp(-\kappa r)}{4\pi r} \qquad r = |\mathbf{x}-\mathbf{y}| \qquad \Rightarrow \qquad (\Delta - \kappa^2) U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = -\delta(\mathbf{x}-\mathbf{y})$$

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

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

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

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

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

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

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

境界S上のメッシュで数値的に解く

境界の特異点 でなければ $\omega = 2\pi$

当面の問題では
として $q(\mathbf{y})$
を求める

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

探針の受ける力

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

境界上のメッシュにおける有限要素法計算　真空を囲む二つの導体間の問題

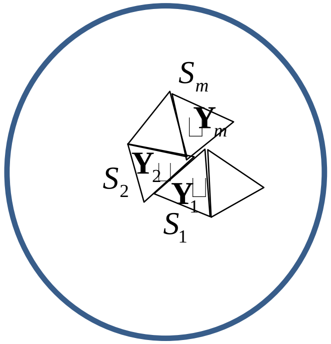
$$\frac{\omega(\mathbf{Y})}{4\pi}u(\mathbf{Y})=\iiint_{\Omega}U(\mathbf{Y}-\mathbf{y})f(\mathbf{y})d\mathbf{y}+\iint_{S}U(\mathbf{Y}-\mathbf{y})q(\mathbf{y})d\mathbf{y}-\iint_{S}\frac{\partial U(\mathbf{Y}-\mathbf{y})}{\partial n_{\mathbf{y}}}u(\mathbf{y})d\mathbf{y}$$

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

$$-\sum_{n}\iint_{S_n}\frac{\partial U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y})}{\partial n_{\mathbf{y}}}u(\mathbf{y})d\mathbf{y}$$

ただし $U(\mathbf{x}-\mathbf{y})=\dfrac{\exp(-\kappa|\mathbf{x}-\mathbf{y}|)}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}$

メッシュ内の積分は代表点の値にメッシュの面積をかける近似で求める



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

$$U_{m,n}=\iint_{S_n}U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y})d\mathbf{y}$$

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

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

$q_m=q(\mathbf{Y}_m)$ ← 未知

$u_m=u(\mathbf{Y}_m)$ ← 既知

電界液中の金属探針と金属試料間の力を計算する場合

$q_m=q(\mathbf{Y}_m)$ ← 未知(探針上)既知（試料上）

$u_m=u(\mathbf{Y}_m)$ ← 既知（探針上）、未知（探針上）

電界液中の金属探針と電荷密度を与えられた絶縁体試料間の力を計算する場合

タッピングモードAFMのシミュレーション法開発

適用範囲

計測環境	計測試料	計測モード	計測物性量
大気中 溶液中 水皮膜存在下	無機弾性体物質 有機・ソフト材料 バイオ材料	高速計測 通常計測	粘弾性パラメータ 表面凹凸分布 粘着・分離過程

主な開発課題　既に進捗している部分もあるがより現実対応を目指す

1）粘弾性試料へ展開して、逆問題法により物性パラメータを決定する。
2）液中高速AFM計測に対応する。（特に、バイオ系）
3）凝着と分離のヒステリシスや、試料の水皮膜の影響を取り入れる。
4）電解液による電気２重層効果を取り入れる(DLVO理論）
5）マクロ系のKPFM像の計算を可能とする。

単振子（または弾性体カンチレバー）モデルによるAFM像計算法
（共鳴振動数と位相シフトの求め方）

方法　１　　標準理論による解析的な方法

カンチレバー運動方程式を単振子運動に射影
単振子のための解析的理論

方法　２　カンチレバー運動方程式または単振子運動方程式の数値積分法

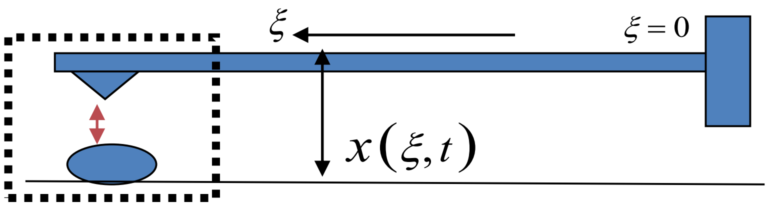
$$\rho S(z)\frac{\partial^2}{\partial t^2}h(z) = -\frac{\partial^2}{\partial z^2}EI(z)\frac{\partial^2}{\partial z^2}h(z) - \eta(z)\frac{\partial}{\partial t}h(z) + F^{\mathrm{liq}}(z) - \frac{\partial}{\partial z}V_{TS}$$

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

$$\ddot{x}(t) + \gamma\dot{x}(t) + (2\pi f_0)^2\left(x(t) - L\right) = \cos(2\pi ft) + F\left(x(t)\right)$$

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



AFMにおける単振子モデル標準理論　-方法 1-

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

探針（またはカンチレバー）運動を直接、数値計算する方法もある。- 方法 2-

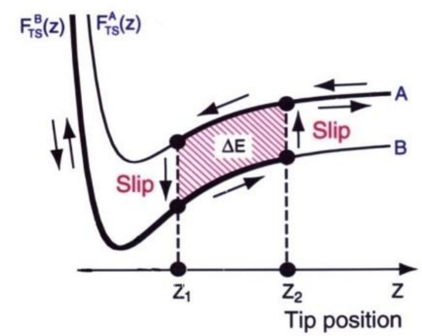
運動方程式 $\ddot{x}(t)+\gamma\dot{x}(t)+(2\pi f_0)^2(x(t)-L)=\cos(2\pi ft)+F(x(t))$

共鳴曲線　**振幅:** $A(f)=\dfrac{l}{2\sqrt{(\frac{f}{f_0}-1+r)^2+h^2}}$　**位相のずれ:** $\Phi(f)=-\tan^{-1}\dfrac{h}{\frac{f}{f_0}-1+r}$

周波数シフトと散逸:

共鳴振動数からのずれ　探針・試料間相互作用力

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



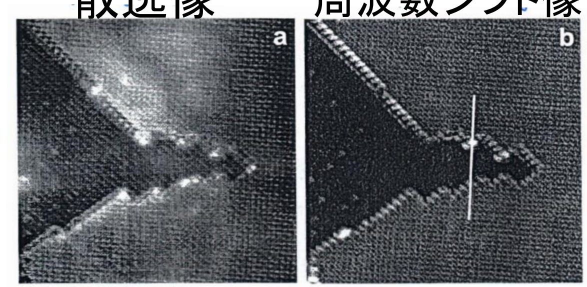
共鳴のピーク幅　摩擦係数・流体的抵抗　ヒステリシスのある力

$$h = \frac{1}{pW_0}\int_0^{2p} g(A\cos q + L)\sin^2 q d q + \frac{1}{2kAp}\int_0^{2p} F(A\cos q + L)\sin q d q$$

ミクロ模型による計算　→　走査点ごとに計算して2次元表示　→　AFM像

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	→

散逸像　周波数シフト像



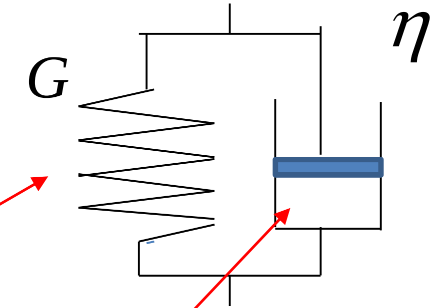
粘弾性系と接触（凝着・濡れ）系のモデリング

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

位相のずれ

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

フォークトモデル



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

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

変位に比例する力

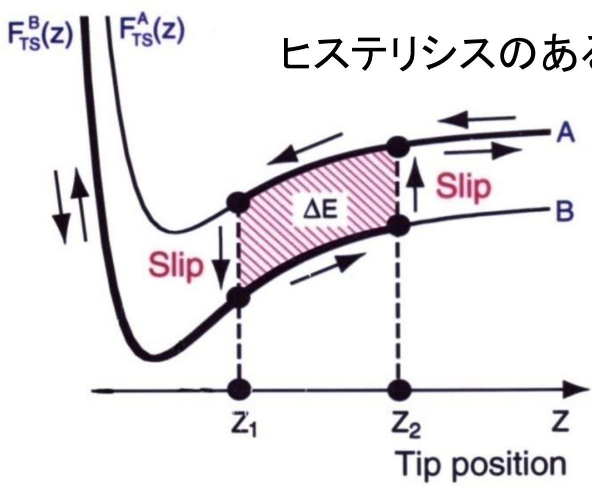
$$h=\frac{1}{\pi\omega_0}\int_0^{2\pi}\eta\Theta(A\cos\theta+L-L_0)\sin^2\theta d\theta$$

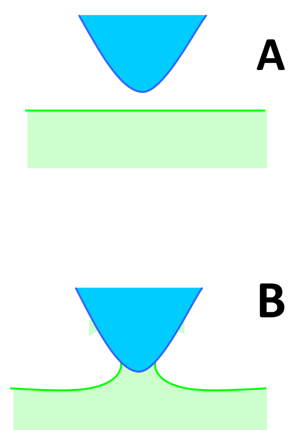
$$+\frac{1}{2kA\pi}\int_0^{2\pi}F(A\cos\theta+L)\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

変位速度に比例する力

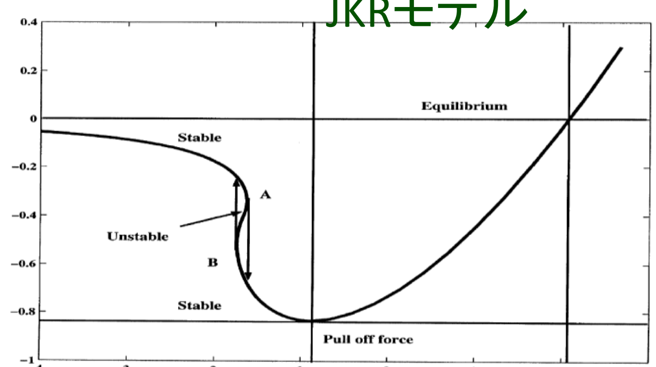
接触系のヒステリシスによる散逸

ヒステリシスのある力





JKRモデル



接触問題のJKR理論と
接触問題を含む系の
タッピングモードAFM

接触問題のJKR理論 -ヒステリシスのある系-

探針の力

接触半径

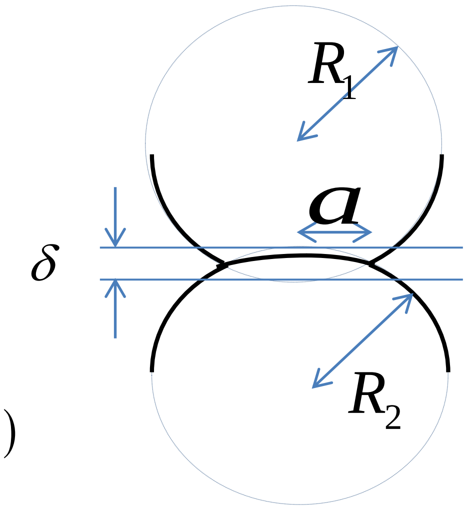
有効ヤング率

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

凝着エネルギー $U_S = -2\gamma\pi a^2 \left(= U_{12} - U_1 - U_2\right)$

実効曲率半径 $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

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



探針高さ(始めの試料面に対する)

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

$$\delta \to a \to F$$

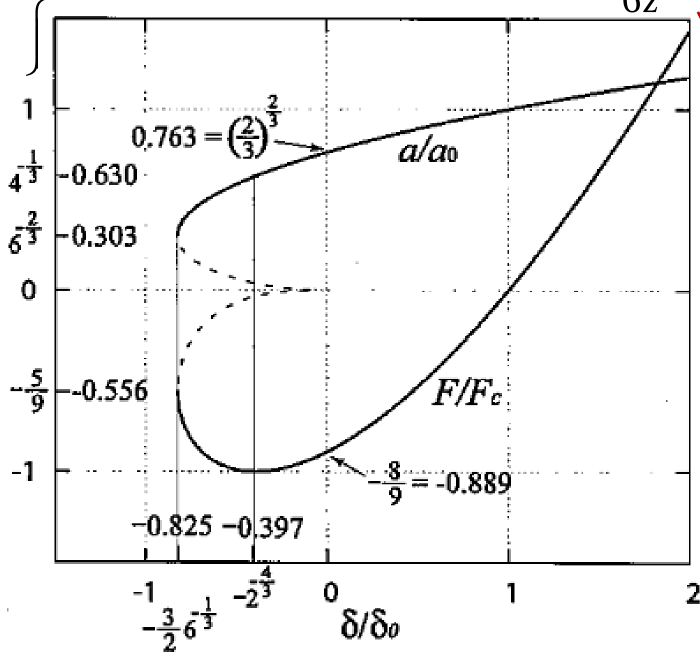
$$F_c = 3\pi\gamma R$$

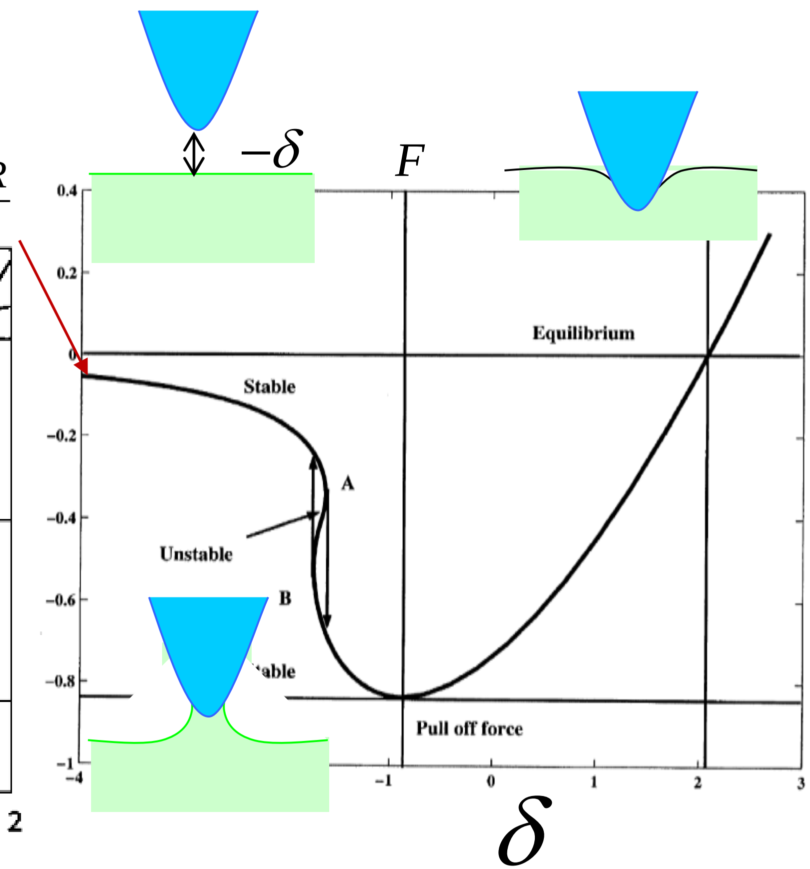
$$\delta_0 = \frac{a_0^2}{3R}$$

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

van der Waals force

$$f_{\mathrm{vdW}} = -\frac{A_{\mathrm{H}}R}{6z^2}$$

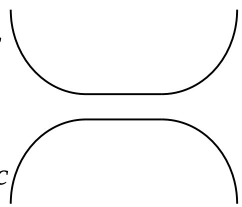




凝着力と表面張力

表面エネルギー

U_{1-vac}

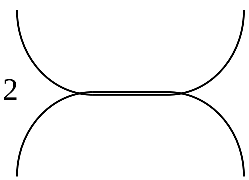


U_{2-vac}

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

表面エネルギー

U_{1-2}

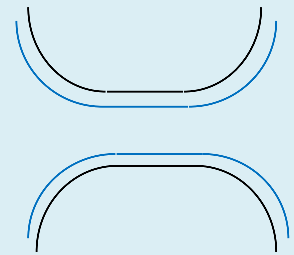


$$U_{tach} = U_{1-2}$$

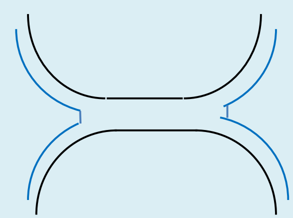
凝着エネルギー

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

水の皮膜がある場合



面積

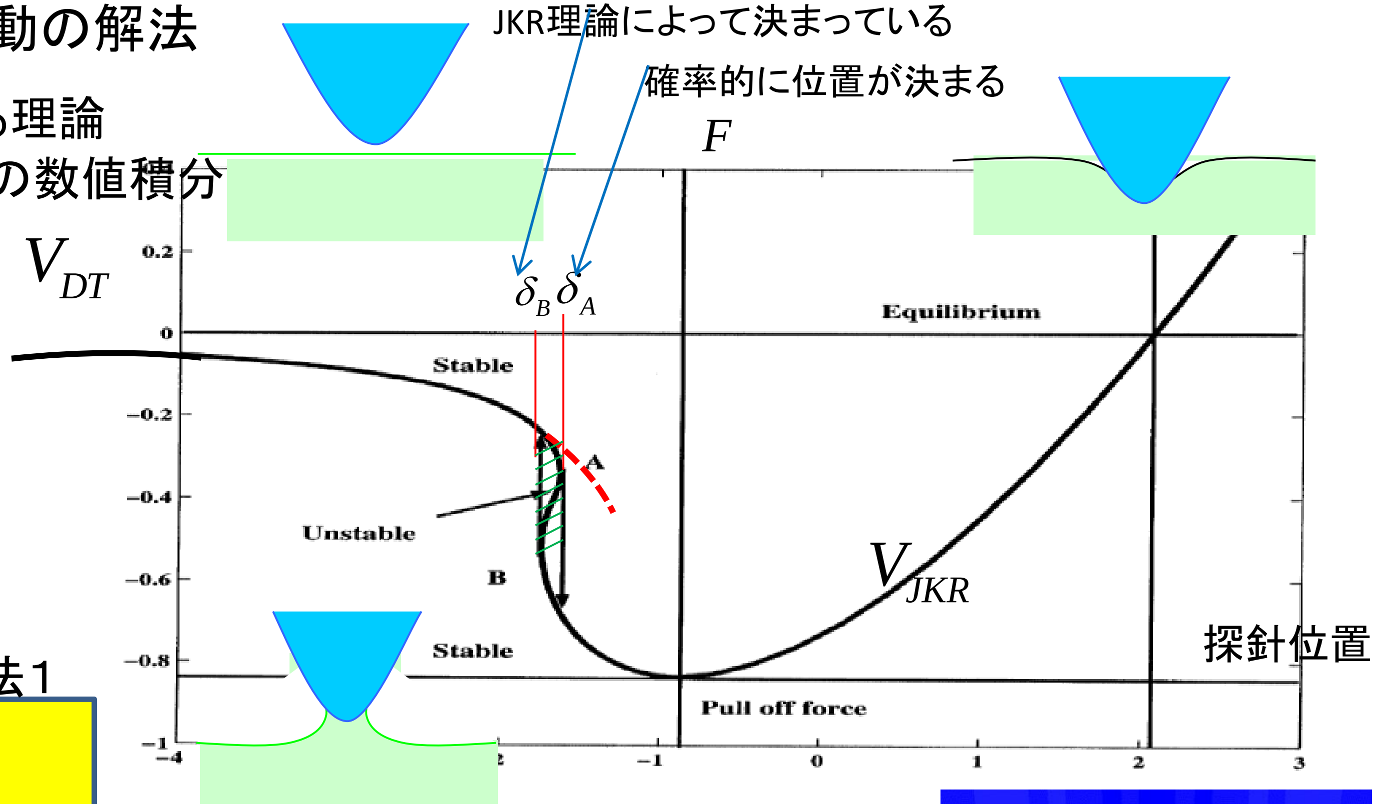


A: 接触部分の面積

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

接触系の探針運動の解法

方法1　モデルによる理論
方法2　運動方程式の数値積分



V_{DT} のモデル例

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

粘弾性接触系タッピング
AFMの標準方程式：方法1

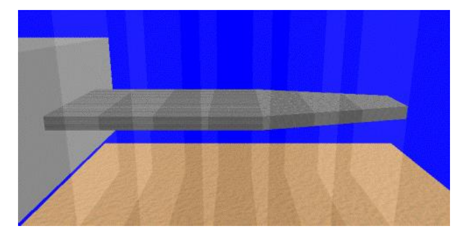
$$A=\frac{l}{2\sqrt{\left(\frac{f}{f_0}-1+r\right)^2+h^2}}$$

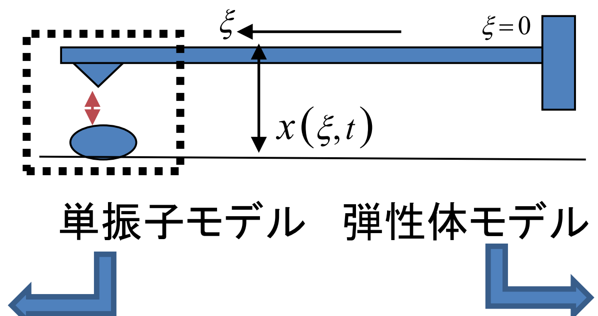
$$\Phi=-\tan^{-1}\frac{h}{\frac{f}{f_0}-1+r}$$

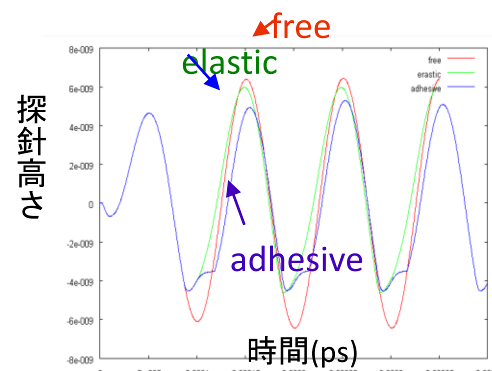
$$r=-\frac{1}{2kA\pi}\int_0^{2\pi}F(A\cos\theta+L)\cos\theta d\theta$$
$$-\frac{G}{2kA\pi}\int_0^{2\pi}(L_0-A\cos\theta-L)$$
$$\times\Theta(L_0-A\cos\theta-L)\cos\theta d\theta$$

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

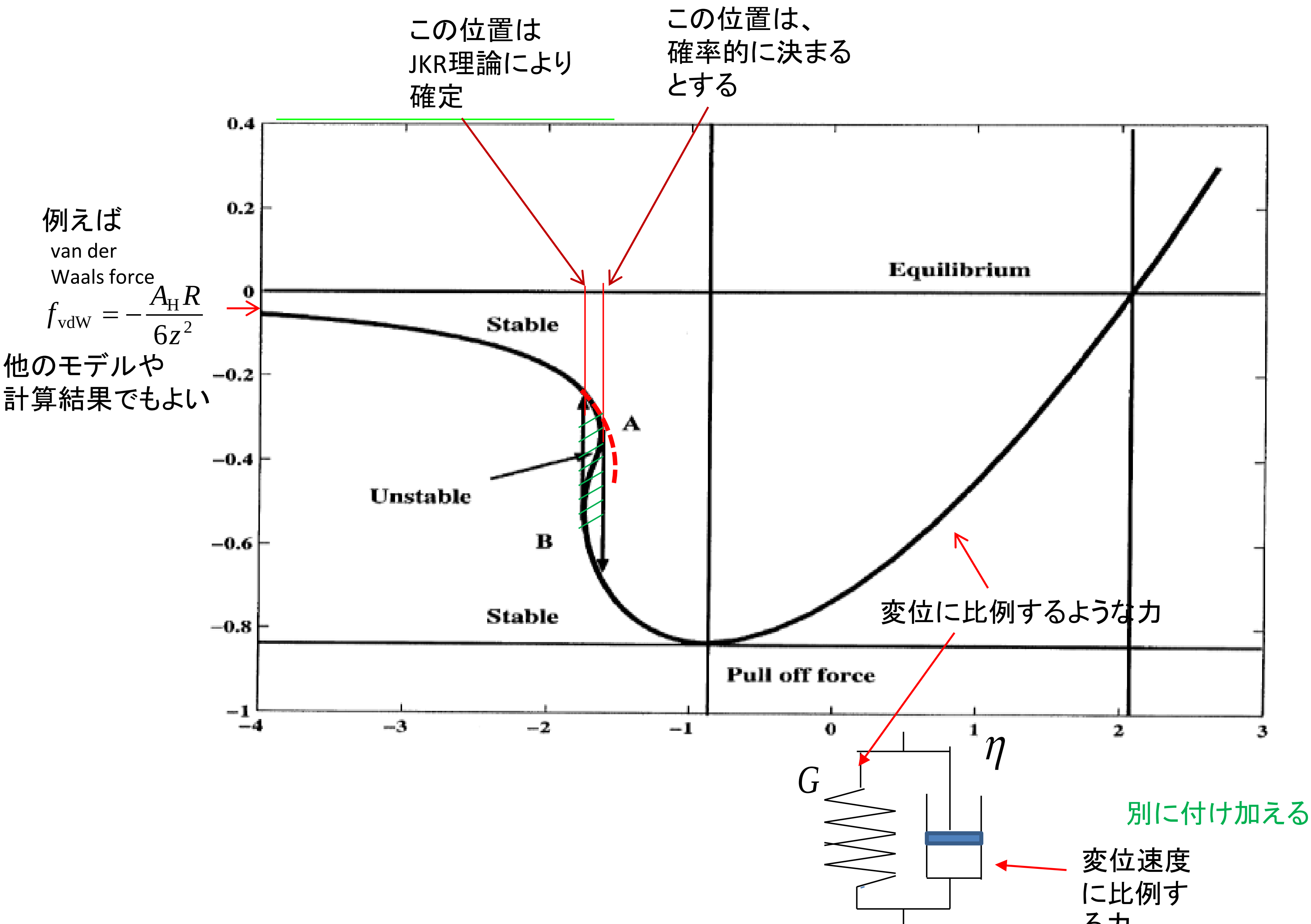
方法2







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



ソフトマテリアルの粘弾性的性質-方法2　計算例-

理論シミュレーションの方法

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

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

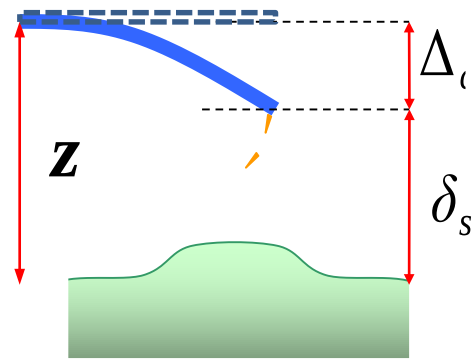
$\mathrm{Si\_Cantilever:\_}400\mu m \times 40\mu m \times 0.4\mu m$

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

Sample(tip)YoungModulous:

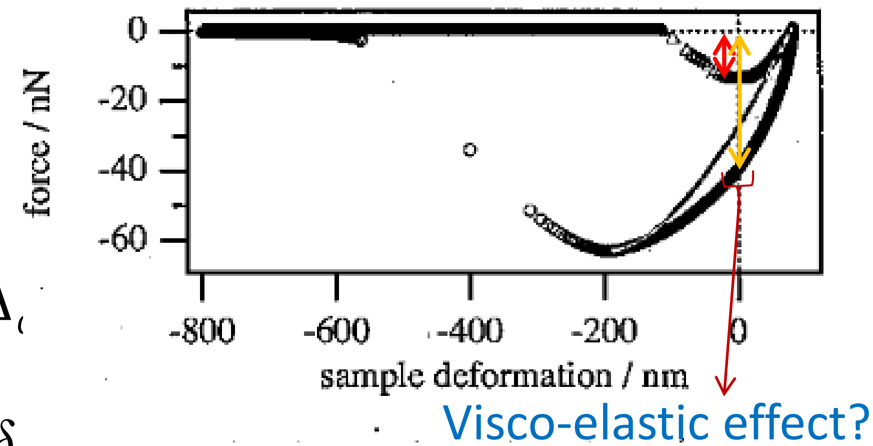
60.0MPa(130GPa)

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

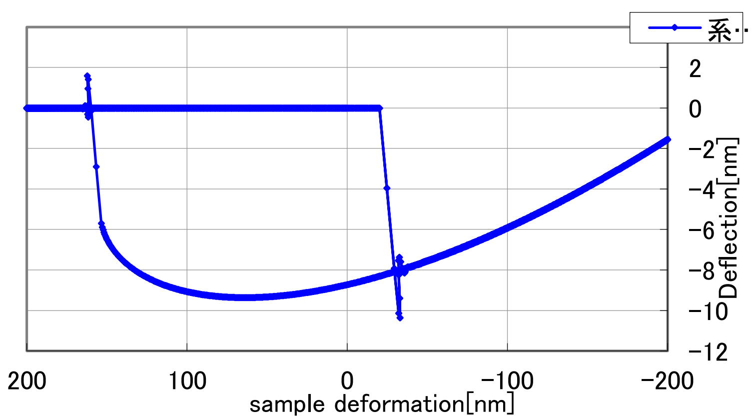


西一中嶋 による高分子表面の計測

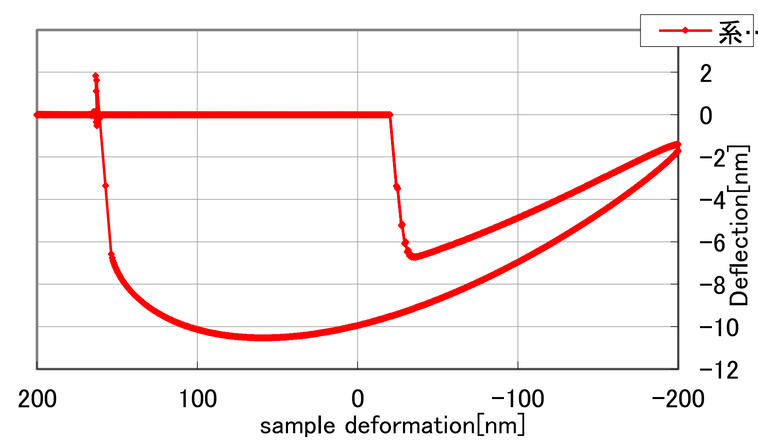
D.Wang et al, Macromolecules, (2010) 43, 3169



η= 0.00



η= 0.02



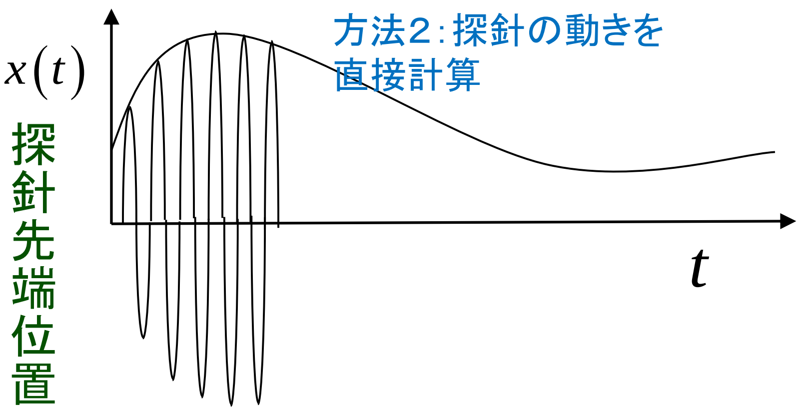
液中粘弾性試料高速AFMシミュレータ

LiqAFM　液中ソフトマテリアル AFMシミュレータ

方法2による

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。

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もイメージをシミュレーションできる。これらによって高速AFM像をシミュレーションする。



方法1による　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：

方法1　第1段の計算で得た力の情報から像のパラメータを理論式で算出

振幅

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

位相のずれ

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

周波数シフト

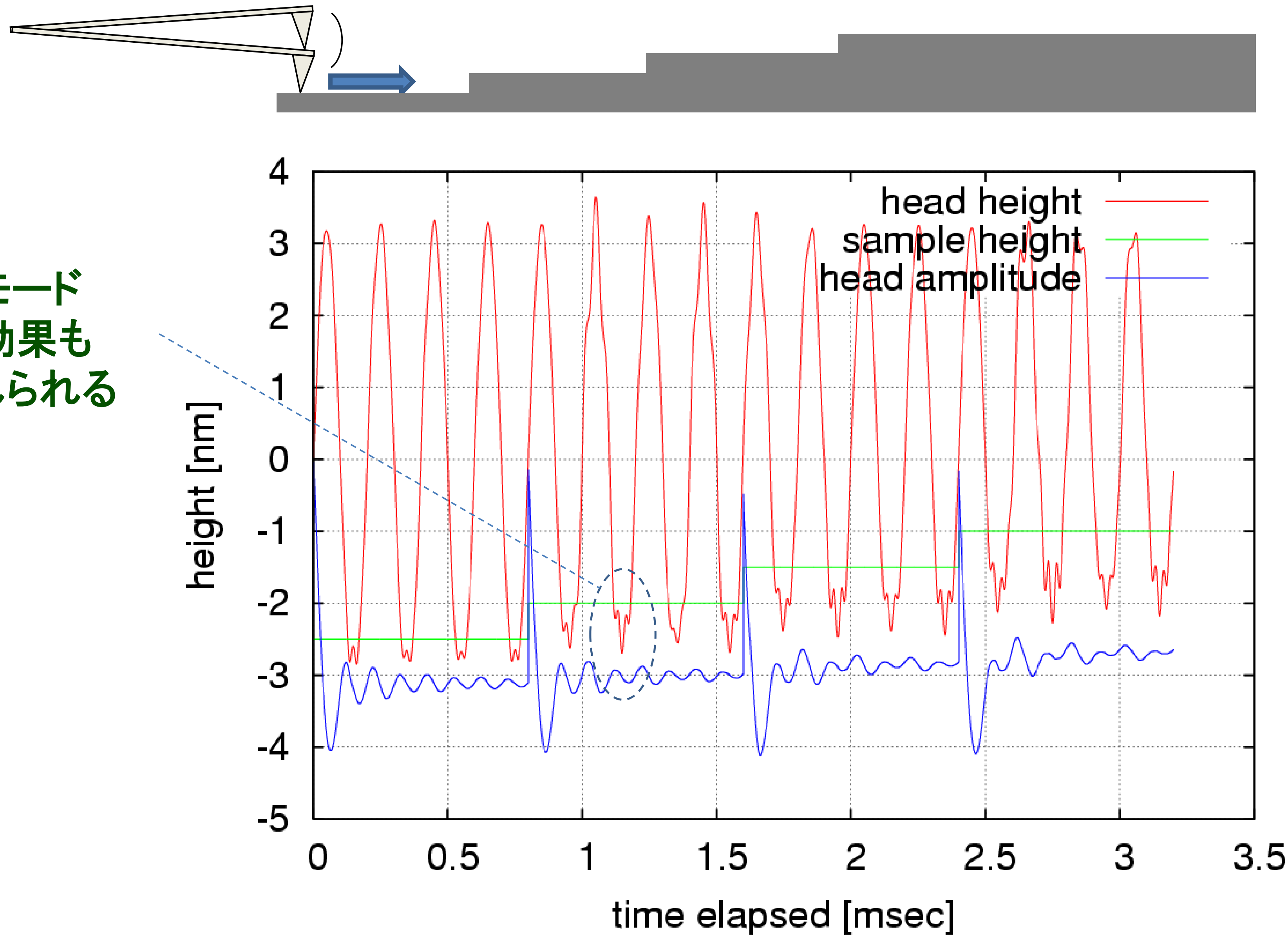
$$\Delta f(x)=rf_0=-\frac{1}{4\pi^2\omega_0 A(t)}\int_0^{2\pi}F_{TS}\left(A(t)\cos\theta+L,x(t)\right)\cos\theta d\theta$$

散逸量

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

方法2の応用例 -ステップ列上の高速スキャンと多重モード -

高調波モード励起の効果も取り入れられる



周波数シフト、位相シフトのずれ関数

理論と実測のずれ関数

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

$\Delta\nu$　:シミュレーション計算で得た周波数シフト

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

ω_0　:カンチレバーの共鳴振動周波数

Φ　:シミュレーション計算で得た位相シフト

Φ_{obs}　:観測値として得られた位相シフト

観測値

$\Delta\nu_{obs}, \Phi_{obs}$

$f \rightarrow$ 極小

物性量の決定

物性量に対応する理論値

$\Delta\nu, \Phi$

物性量

$E, G, \eta, height, \gamma, \ldots.$

別件　国プロ企画案

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

　小型衛星による電離圏の研究において、DCラングミューア探針を用いるプラズマ計測は重要な役割をはたす。しかし、この計測法において、探針材料の形状・材質と表面上の不純物皮膜層の影響などを考慮したプラズマ診断データの精密解析法は、未だ充分に研究されていない。現状の探針では、計測データがプローブ表面・界面近傍での原子レベルの構造と電子状態、その電場依存性に強く影響されるが、その状況が未解明なためである。
　本研究では、プラズマ診断プローブに関わる界面科学の構築を、探針表面の第一原理計算、SPM法による探針表面計測、理論シミュレーションによる表面・界面状態の解明、局所仕事関数および界面内電位分布、これらを考慮した電流電圧特性の理論計算などにより実現する。このような要素研究を総合的に組み合わせてDCラングミューアプローブによるプラズマ診断の精密計測法の原理を解明し、新規プラズマプローブ法の構築を目指す。
　現状のプラズマプローブ法では、ステンレス製のプローブ探針をプラズマに挿入し、その電流電圧特性を計測してプラズマ診断を行うが、種々の不純物吸着などによる探針表面の原子スケールでの汚れや吸着膜が探針の局所仕事関数に予測不能な変化を及ぼし、電流特性に強く影響する。そこで本研究では、STMやAFMによって探針表面を原子スケールで観察し、SPMシミュレータによって表面の原子構造や局所表面電子状態などを解析する。そしてこれによって得られる表面モデルを基に、局所密度汎関数法などの第一原理計算法に基づいてプローブの表面・界面付近における電子状態を確定して、その局所仕事関数および界面内の電位分布を決定する。さらに、これらの知見を基に電圧電流特性を計算する理論を開発し、実用プローブの電流電圧特性を理論予測し、実験との比較検討を行う。これらを総合してプラズマプローブ診断の詳細な解析法を構築し、さらに優れた性能を持つ新規探針設計法や新規計測法の提案を行う。

分担課題：
プローブによる電流電圧特性（小山先生、またはご紹介いただく実験家）　プローブ表面のSPM計測（小山先生、またはご紹介いただく実験家）
SPM計測データの理論シミュレーション　（AA&S）表面界面の第一原理計算と局所仕事関数　（大野先生）
計測法のメカニズムと電流電圧特性理論　（塚田 またはAA&S）