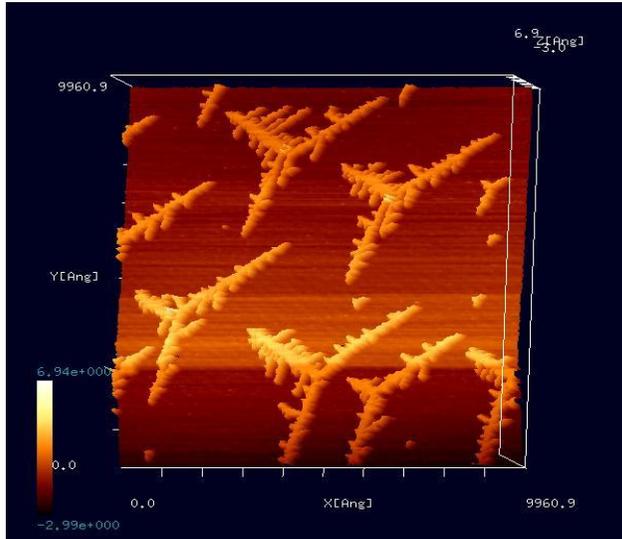
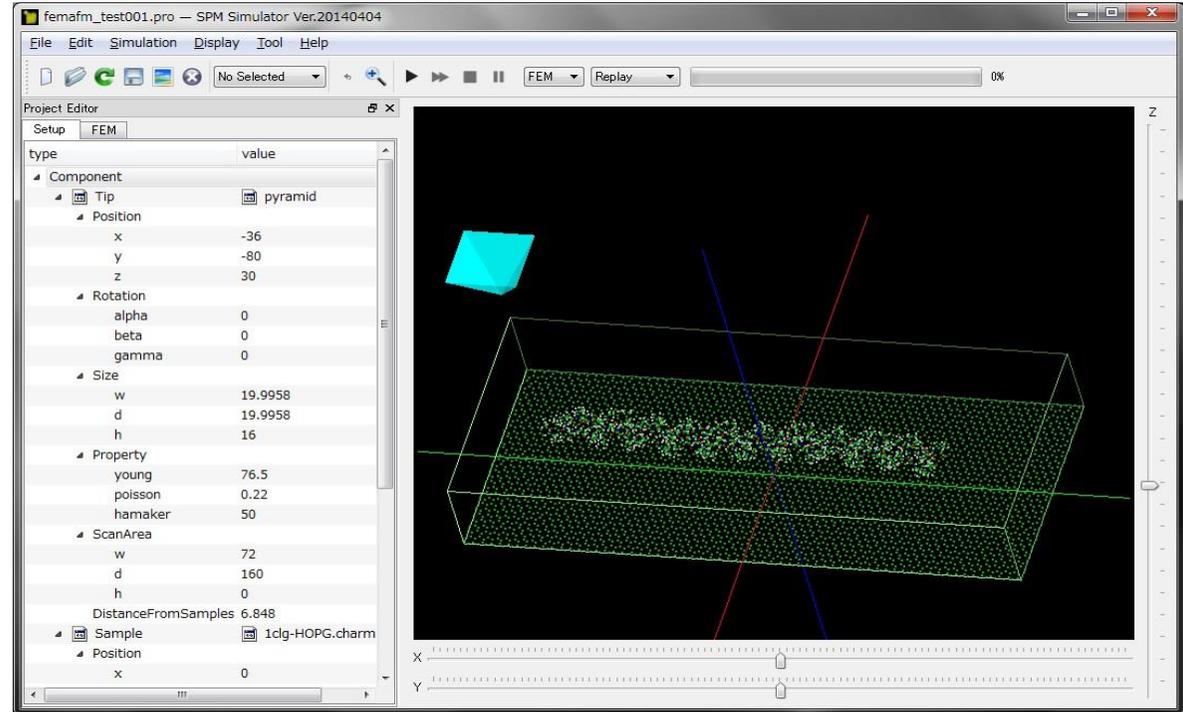


# SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ 用途別機能紹介資料: Part7 触媒物質の観察



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



株式会社Advanced Algorithm & Systems  
2016年9月30日

## SPM実験画像処理手法イノベーション

これまで、様々なSPM実験画像データ処理ソフトの代表例として、Image Metrology社のSPIPが有名でしたが、画像から何が見えるのか判別が困難という事実が常に存在していました

SPMシミュレータは、このSPIPを超えるソフトウェアを目指して、実測画像とシミュレーション計算画像を直接比較できるシミュレータとして開発が進められてきました

AFM実験画像が、そのまま試料の形状を反映しているとは限りません

- 探針の形状が、AFM実験画像に影響を与える場合が考えられます
- 探針と試料の間に、水分子が作る薄い被膜が入り込んでいるかもしれません
- 高分子の試料がコロイド溶液中にある場合、電解質の効果が影響します



SPMシミュレータは、実験画像とシミュレーション画像を比較することにより、実際の試料の形状がどのようなものであるかの、ヒントを与えてくれます  
8種類の用意されたシミュレーションソルバを、上手く使い分ければ、試料の真の形状を推定することが出来ます

SPMシミュレータは、見かけのSPM実験画像から、原子の真の配置を特定できる、従来とは一線を画すイノベーションです

# SPMシミュレータ用途別機能紹介

Part1: 高分子の単分子観察

Part2: 液中環境下での高分子の観察

Part3: バイオ関連試料の観察

Part4: 繊維状高分子の観察

Part5: 有機半導体の観察

Part6: 金属・無機半導体の観察

Part7: 触媒物質の観察

Part8: リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察

## Part7: 触媒物質の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち触媒物質の観察をシミュレーション  
できるもの

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

結晶構造を作成

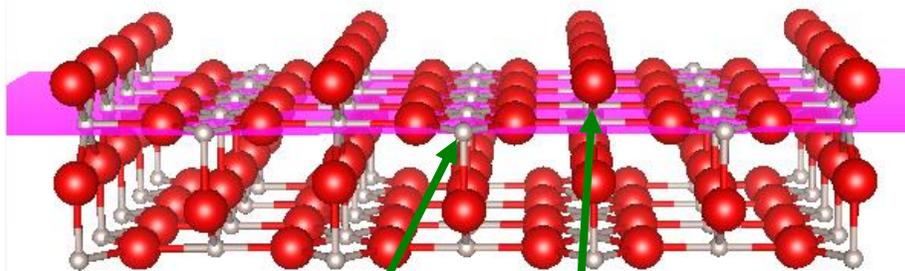
DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

# 【DFTB】高さ一定モードによるRuO<sub>2</sub>(110) 表面のトンネル電流像STMシミュレーション

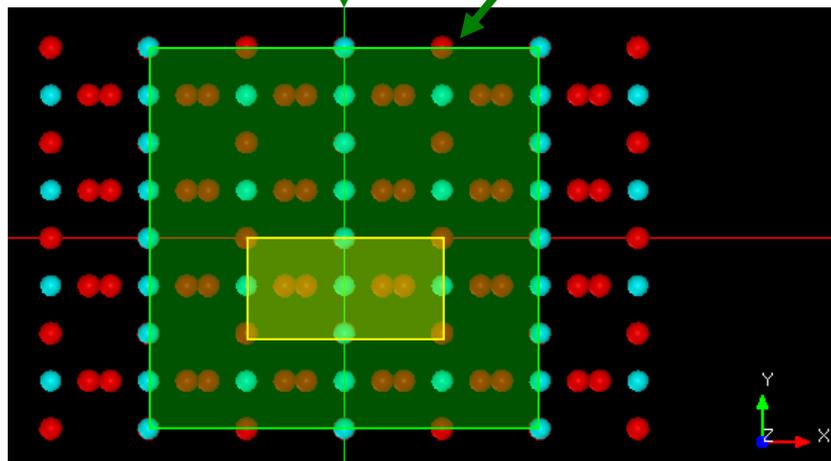
DFTB

試料表面: RuO<sub>2</sub>(110)



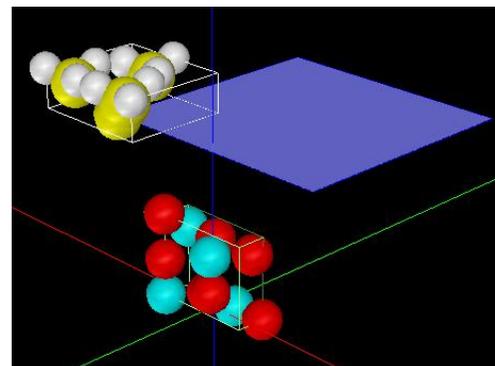
1f-cus-Ru:  
(1-fold coordinatively unsaturated sites)

O<sub>br</sub>: bridging oxygen



並進対称性によって拡張した試料モデルを上から見た図。  
黄色の枠が単位格子。緑色の枠がスキャンエリアを表す。

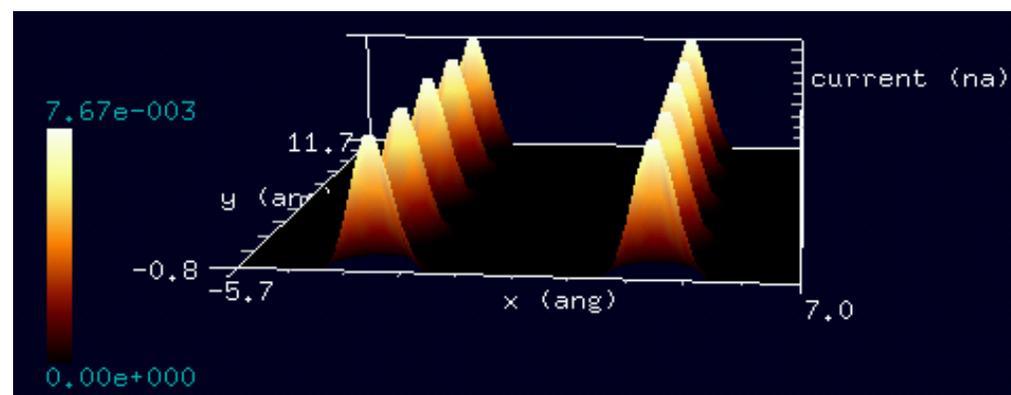
探針・試料モデル



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料表面: RuO<sub>2</sub>(110)  
探針高さ: 8.5 Å  
探針バイアス: +0.01 V

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

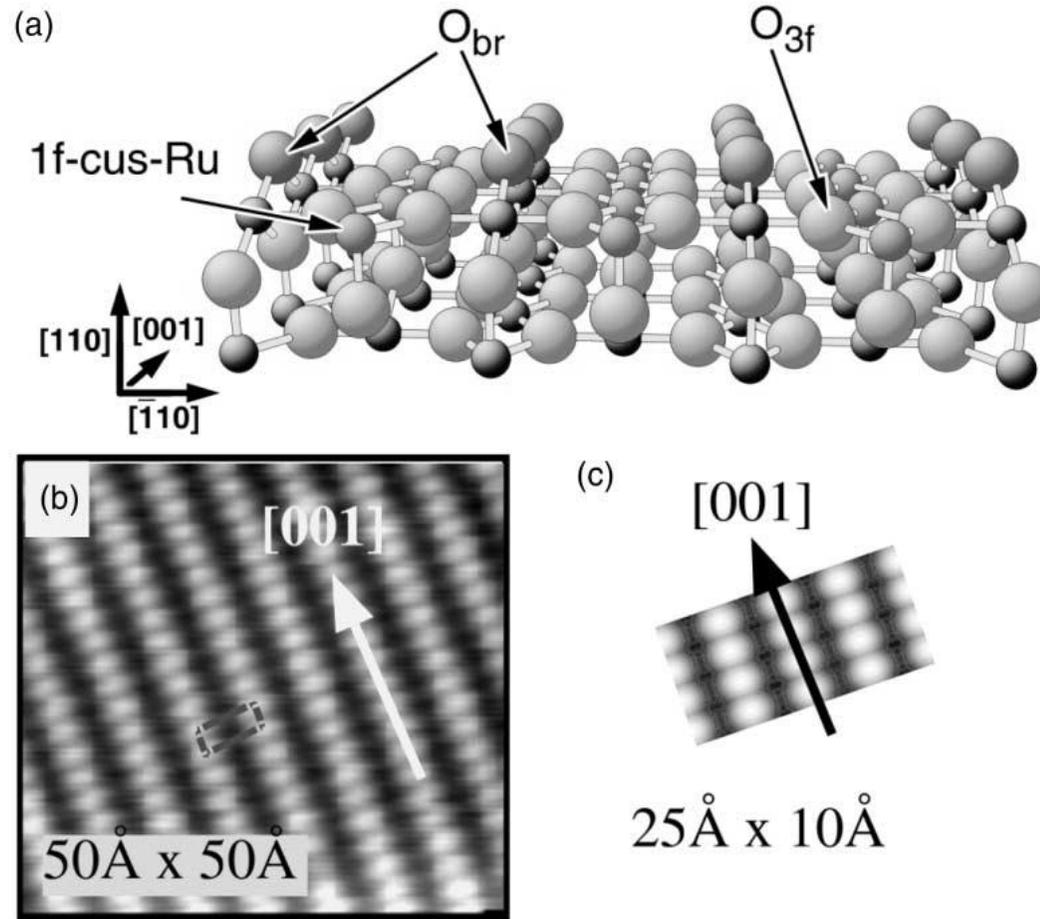
高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果



電流値0.0~0.00767 nA

# 【DFTB】 Constant current モードによるRuO<sub>2</sub>(110) 表面のSTM観察

## Experiment



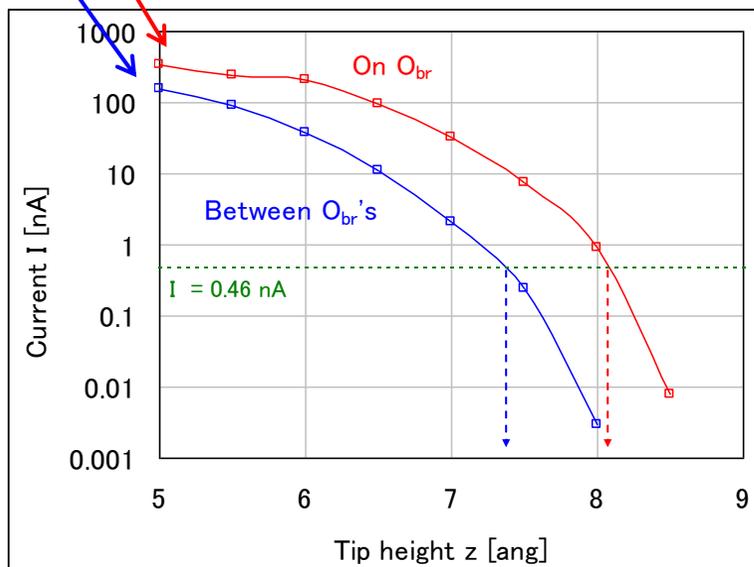
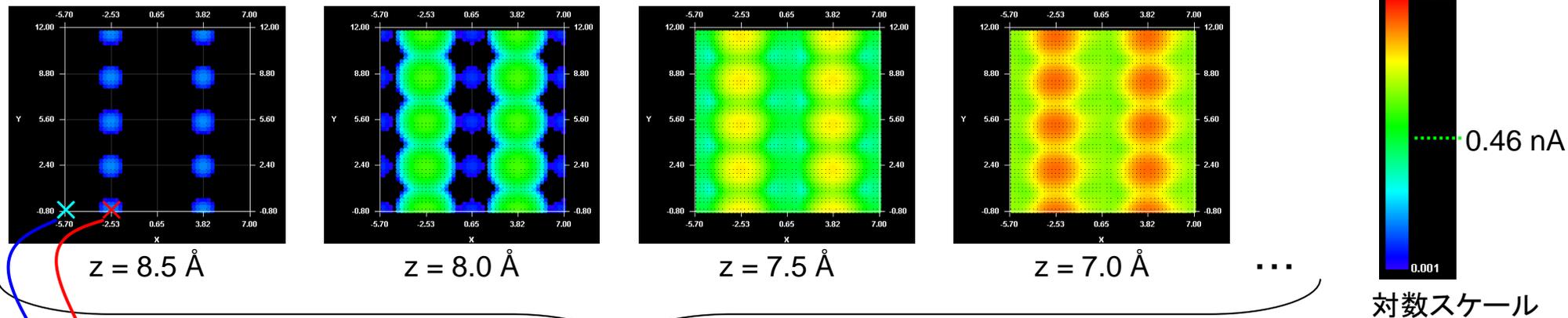
Experimental STM image (constant current mode, taken at RT) of a stoichiometric RuO<sub>2</sub>(1 1 0) surface:  $50\text{\AA} \times 50\text{\AA}$ ,  $U = -0.01\text{ V}$ ,  $I = 0.46\text{ nA}$ .

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

# 【DFTB】 Constant current モードによるRuO<sub>2</sub>(110) 表面のSTMシミュレーション

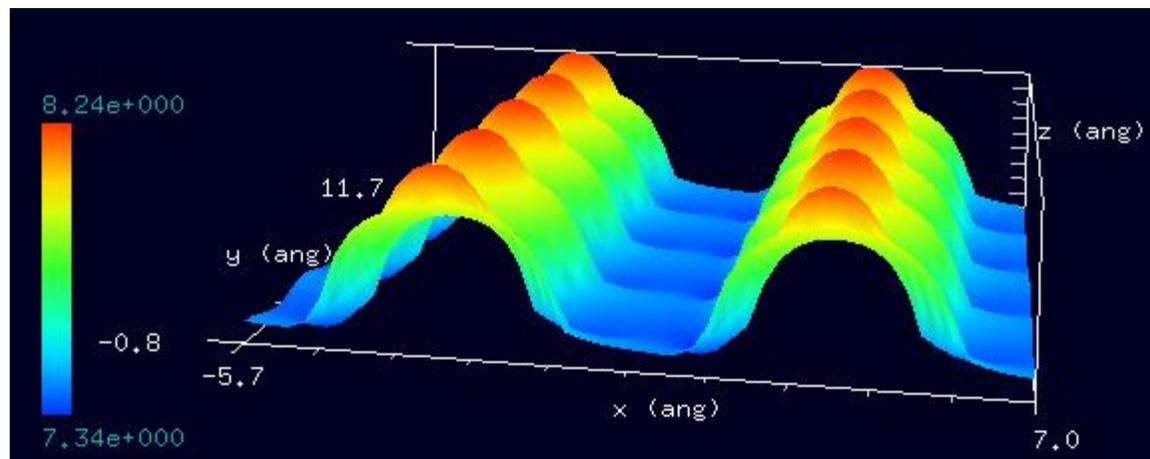
DFTB

探針高さを8.5 Åから5.0 Åまで0.5 Åずつ変化させながら、バイアス一定 (+0.01 V)、高さ一定モードで得られたトンネル電流像。色の変化は対数スケールに取っており、青が0.001 nA、赤が100.0 nAに対応する。



Current vs. tip height

試験的にプログラムを組み、一定の電流 0.46 nAとなる探針高さを求めた。



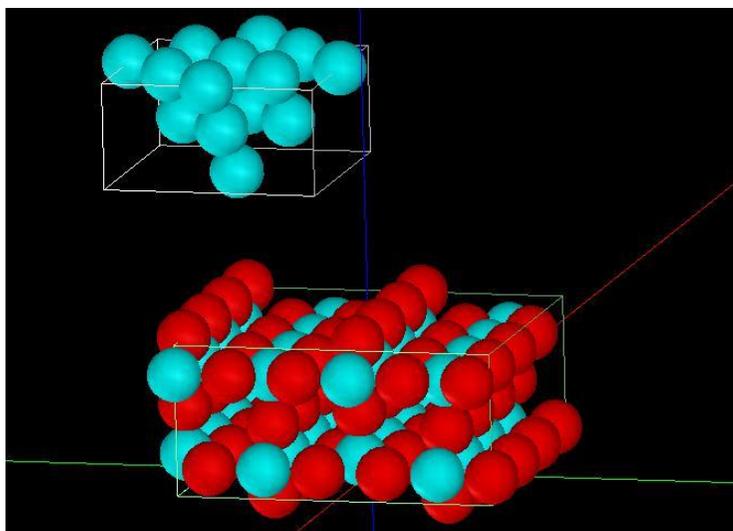
試料形状が直感的に推察できる。

Constant currentモードは今後DFTBソルバーに搭載される予定。

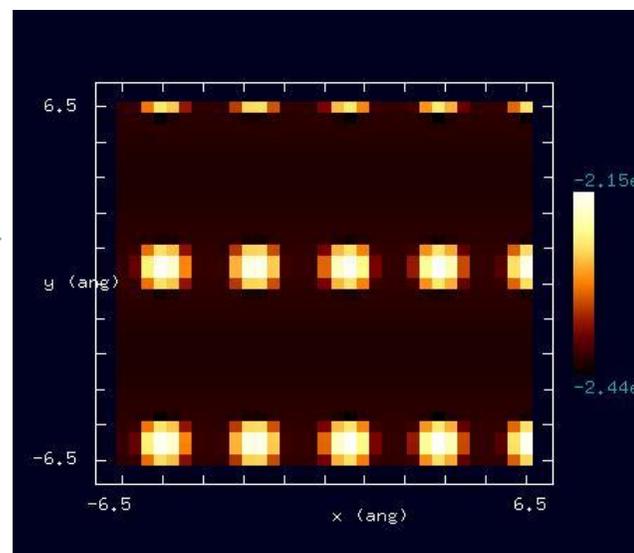
# 【DFTB】TiO<sub>2</sub>(110)表面のLCPD像

**DFTB** KPFMを用いて、TiO<sub>2</sub>(110)表面のLCPD像を計算

探針: Pt<sub>14</sub>  
試料表面: TiO<sub>2</sub>(110)



探針・試料モデル

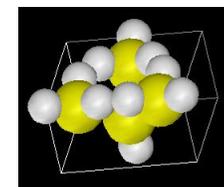
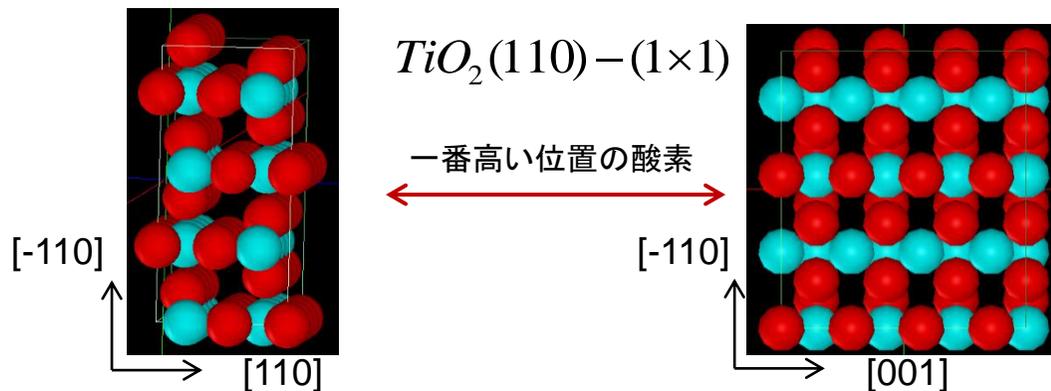


LCPD像のシミュレーション結果

TiO<sub>2</sub>結晶形状データは、SetModelで簡単に作成できます

# 【DFTB】TiO<sub>2</sub>(110)面のAFM, KPFM観察とシミュレーション

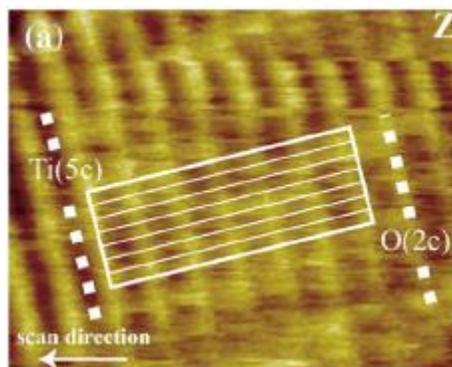
探針: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
試料: TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1)



Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

探針

実測画像



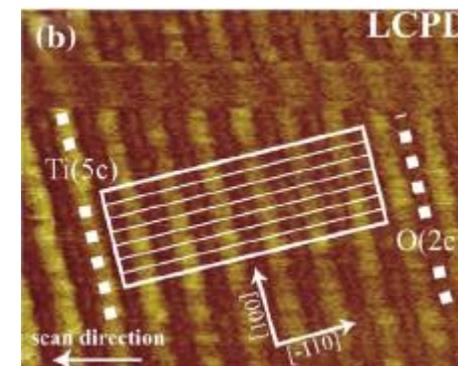
AFM



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

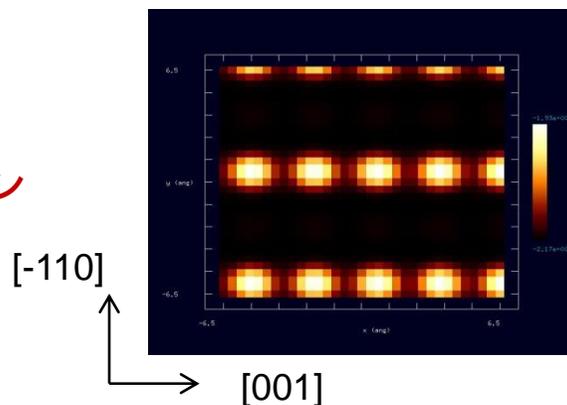


KPFM

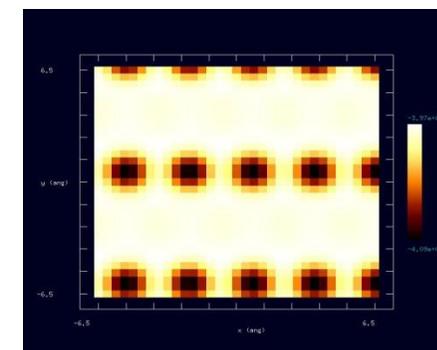
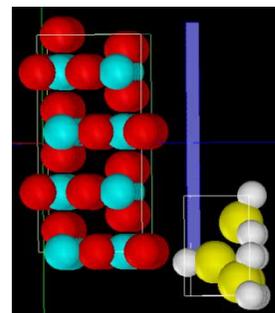


DFTB

シミュレーション  
結果



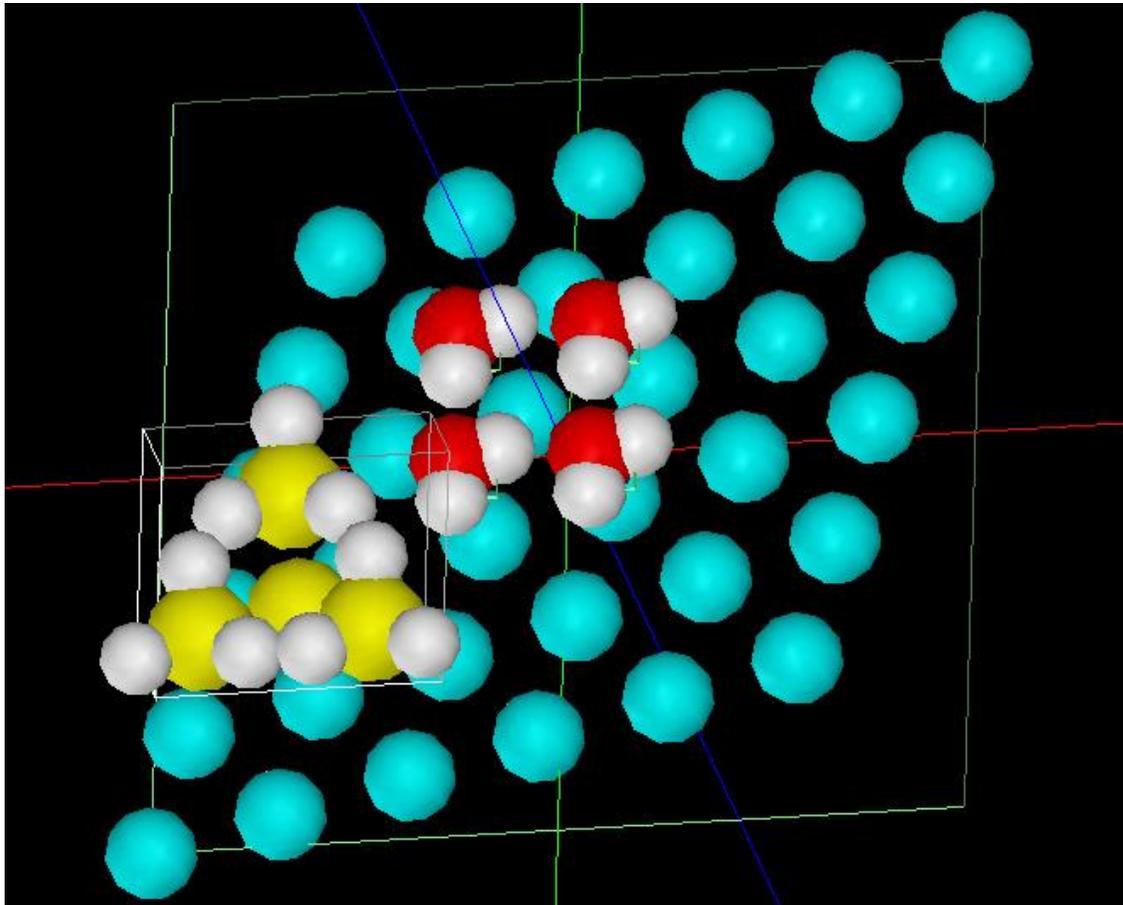
AFM 探針-試料間の距離3.5 Å



KPFM 探針-試料間の距離2.5 Å

## 【DFTB】Au(111)基板上的の水分子のSTM像およびAFM像

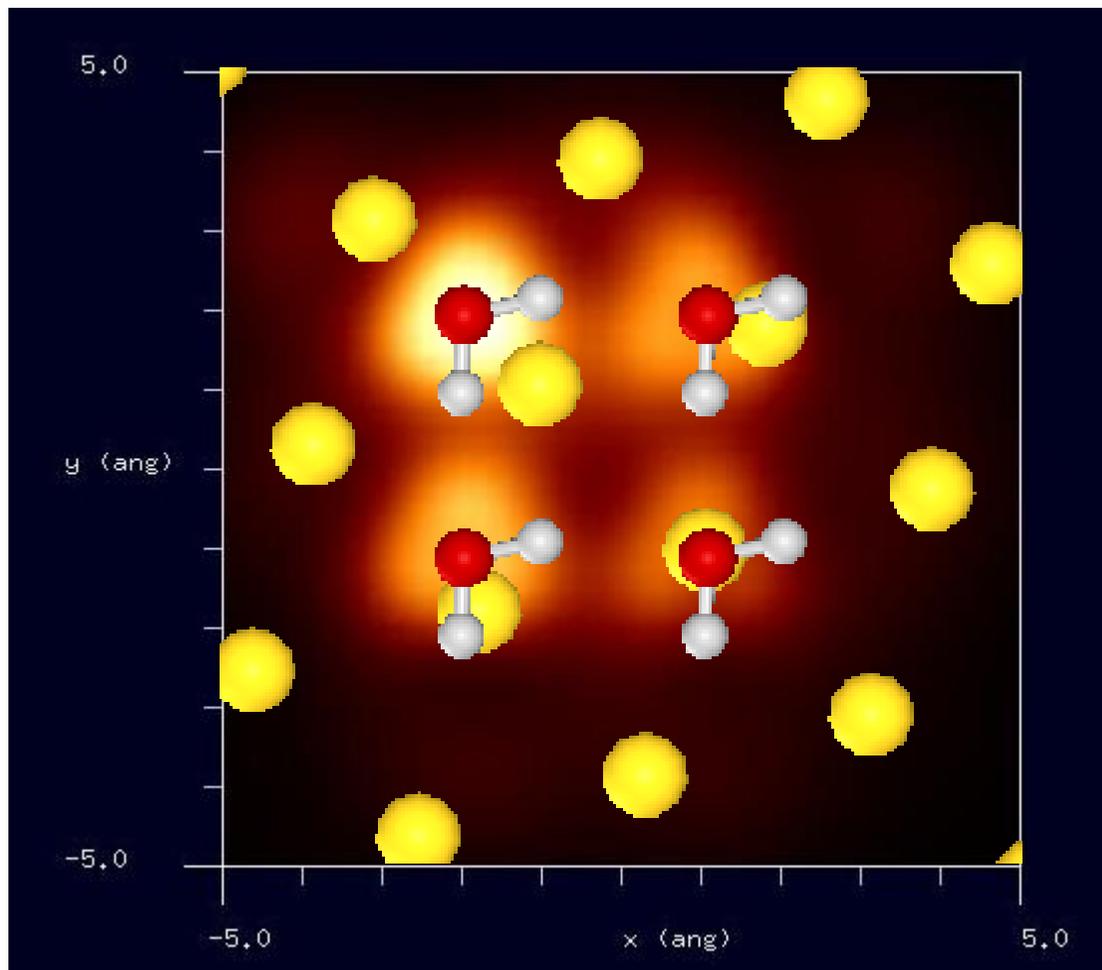
水素終端されたシリコン探針を使用



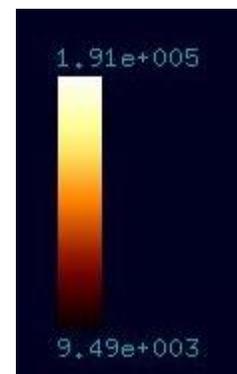
- Au(111)面の形状データはSetModelで作成します
- 水分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します

## 【DFTB】Au(111)基板上的の水分子のconstant height STM像

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.2 Å  
最大電流  $1.91 \times 10^5$  nA、最小電流  $9.49 \times 10^3$  nA

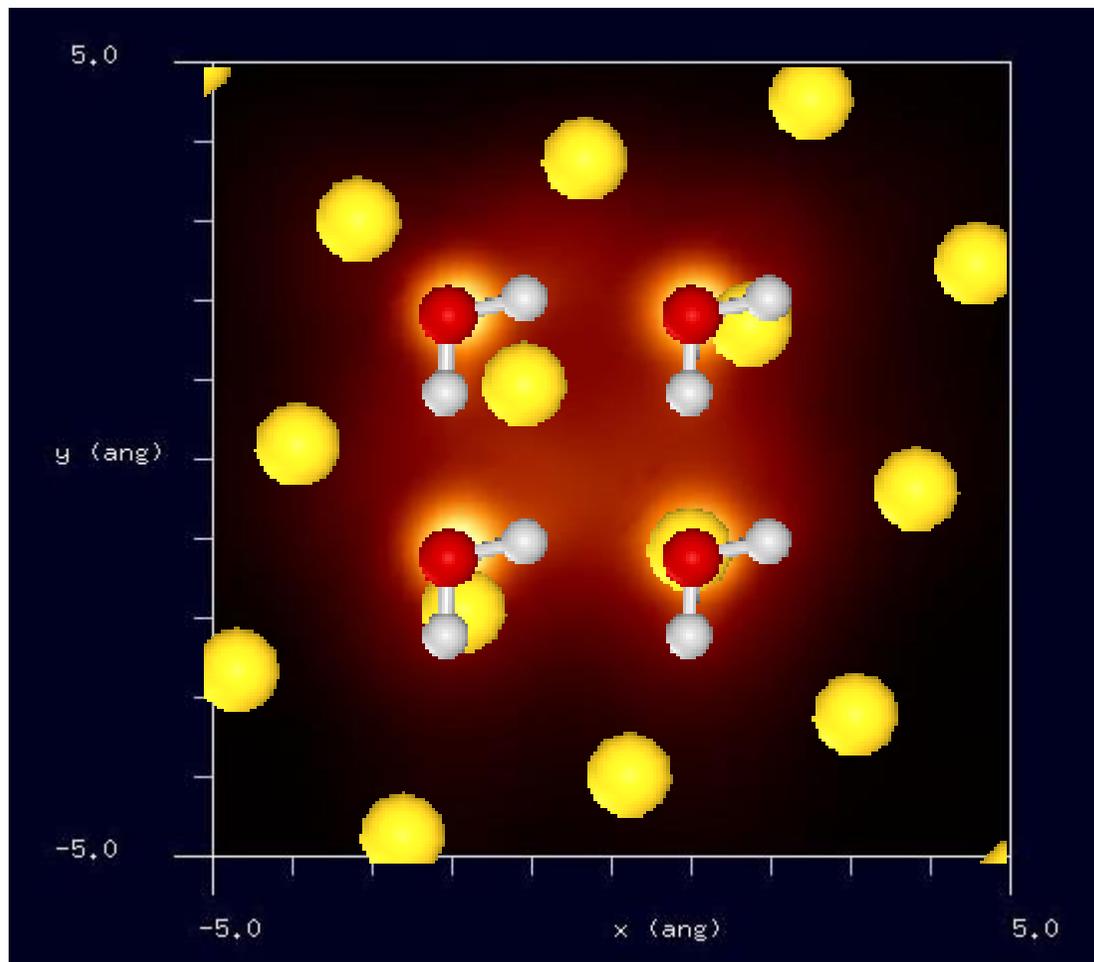


金属表面上に水分子が数個  
付着したような系でも、STM  
像シミュレーション可能です



## 【DFTB】Au(111)基板上的の水分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離3.9 Å  
周波数のずれは  $-2.47 \times 10^2$  Hzから  $1.43 \times 10^3$  Hz



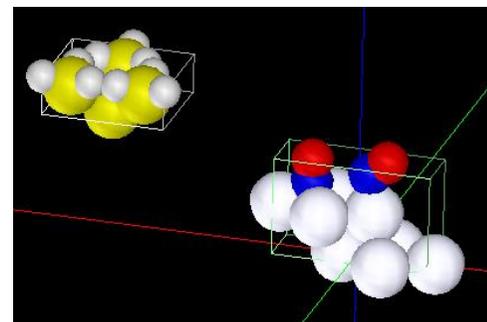
金属表面上に水分子が数個  
付着したような系でも、周波  
数シフトAFM像シミュレーシ  
ョン可能です



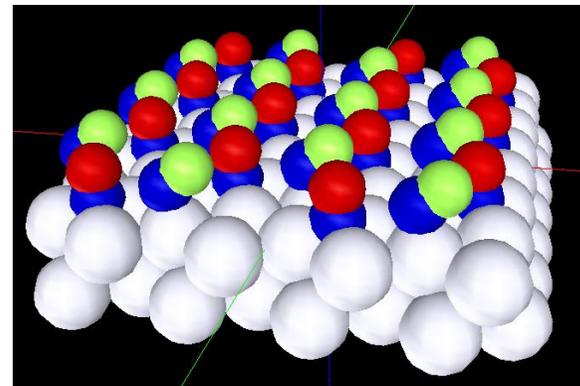
# 【DFTB】NO/Pt(111)のconstant current STM像

## シミュレートモデル

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$ 探針  
試料: NO分子が飽和吸着したPt(111)表面  
スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$   
スキャンモード:  
Constant current STM  
探針バイアス: +1.0 V  
電流値: 0.5 nA

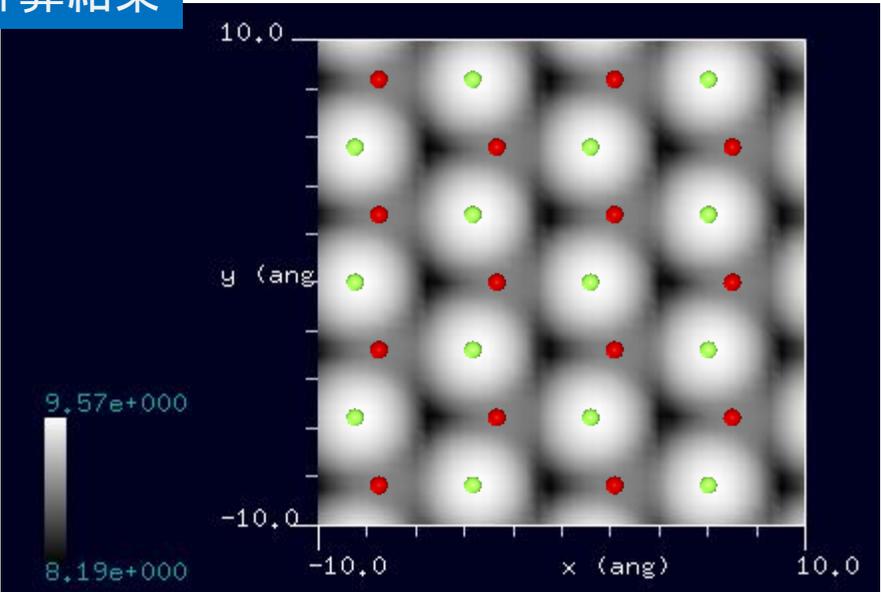


● : 酸素、 ● : 窒素、 ● : 白金、  
● : シリコン、 ● : 水素

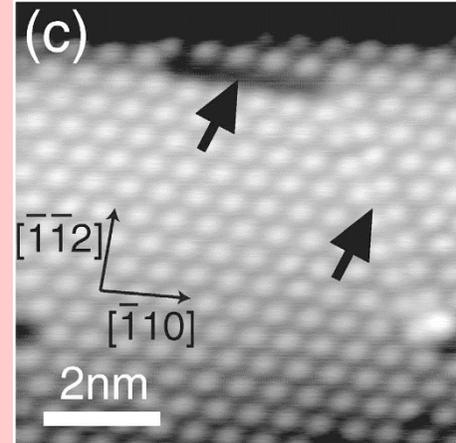


周期的境界条件を課したモデル。便宜上、オントップサイトのO原子を緑色に変えた。

## 計算結果



cf. Experiment



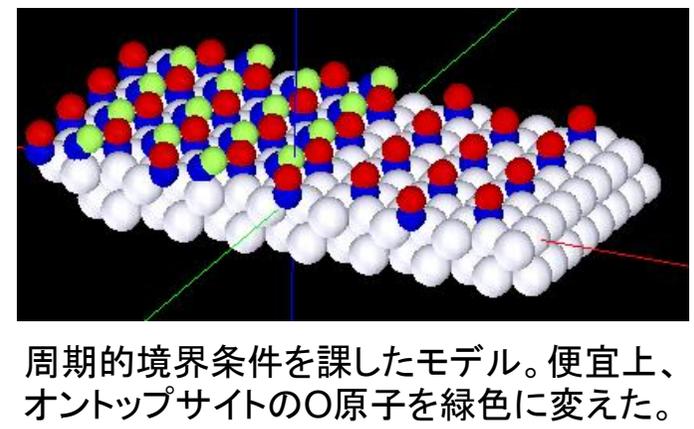
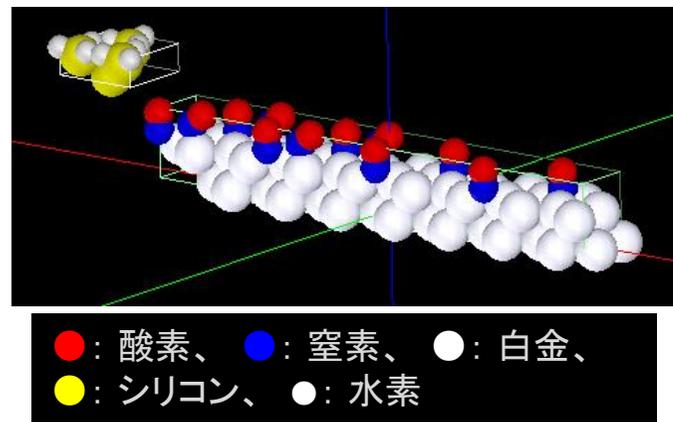
NO分子が飽和吸着したPt(111)表面のSTM像

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52\\_2\\_47/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52_2_47/_pdf)

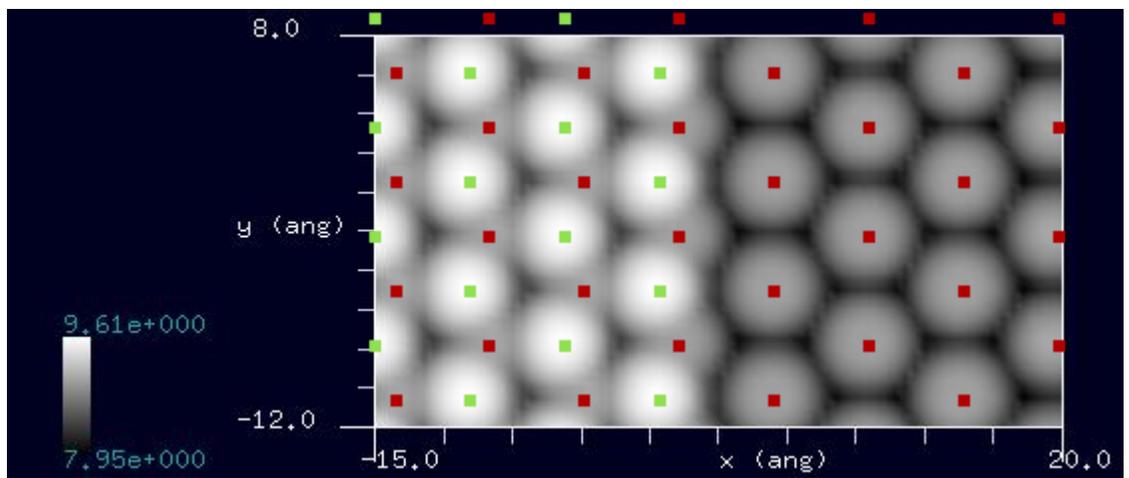
# 【DFTB】NO/Pt(111)のconstant current STM像

## シミュレートモデル

探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>探針  
試料: NO分子が吸着したPt(111)表面  
スキャンエリア: 35 Å x 20 Å  
スキャンモード:  
Constant current STM  
探針バイアス: +1.0 V  
電流値: 0.5 nA



## 計算結果

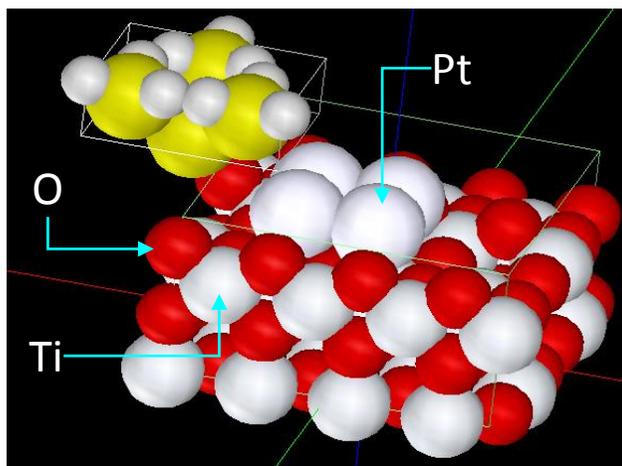


cf. Experiment

NO分子が吸着したPt(111)表面のSTM像  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52\\_2\\_47/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52_2_47/_pdf)

# 【DFTB】TiO<sub>2</sub>(110)上のPtのSTM像

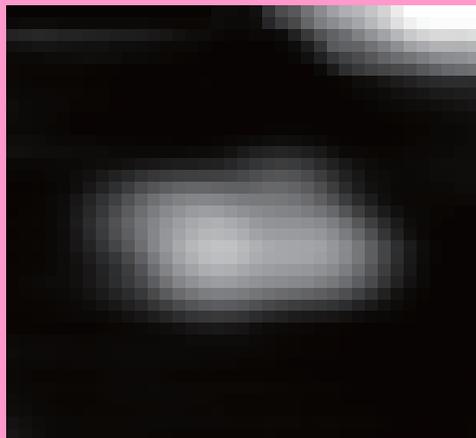
実験画像 (Pt<sub>4</sub>の場合)



Constant current STMシミュレーション

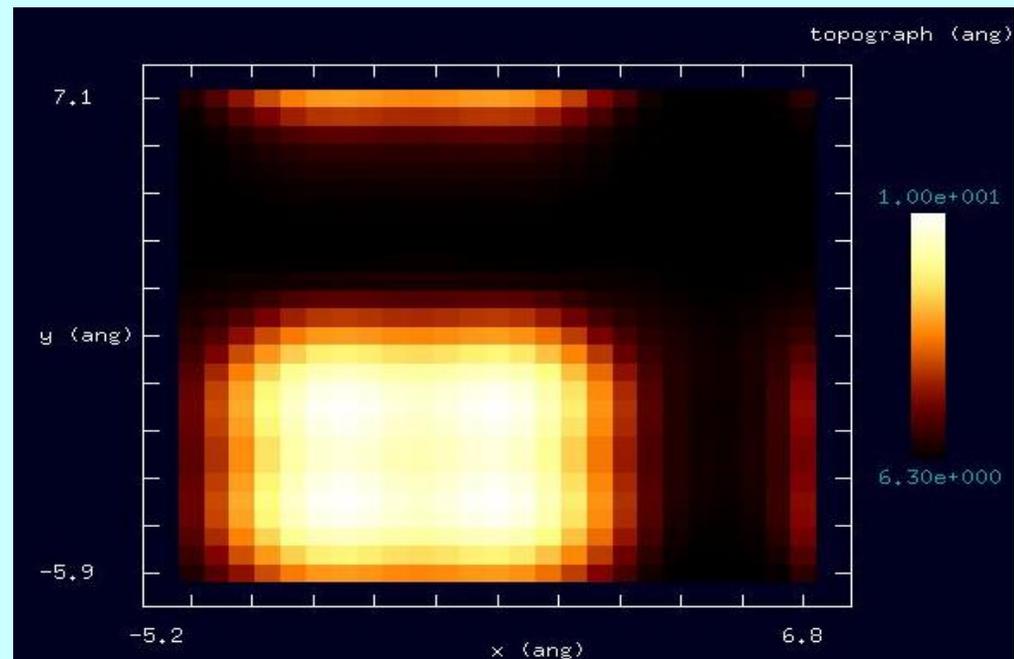
探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: TiO<sub>2</sub>上のPt<sub>4</sub>  
スキャンエリア: 12 Å × 13 Å  
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.0[V]  
電流値: 400[nA]

実測画像



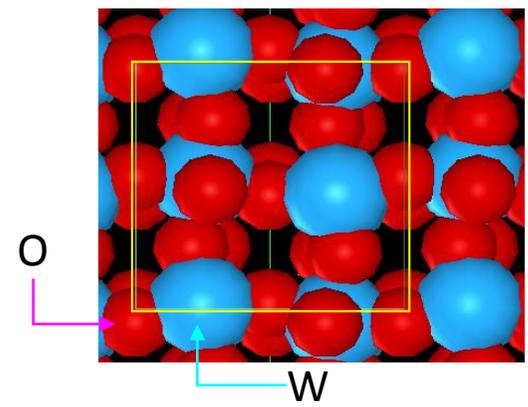
スキャンエリア: 3.5 × 3.5 nm<sup>2</sup>  
バイアス、電流値は未記載

表面科学Vol. 31, No. 10, pp. 537-542, 2010



画像はコントラスト調整後

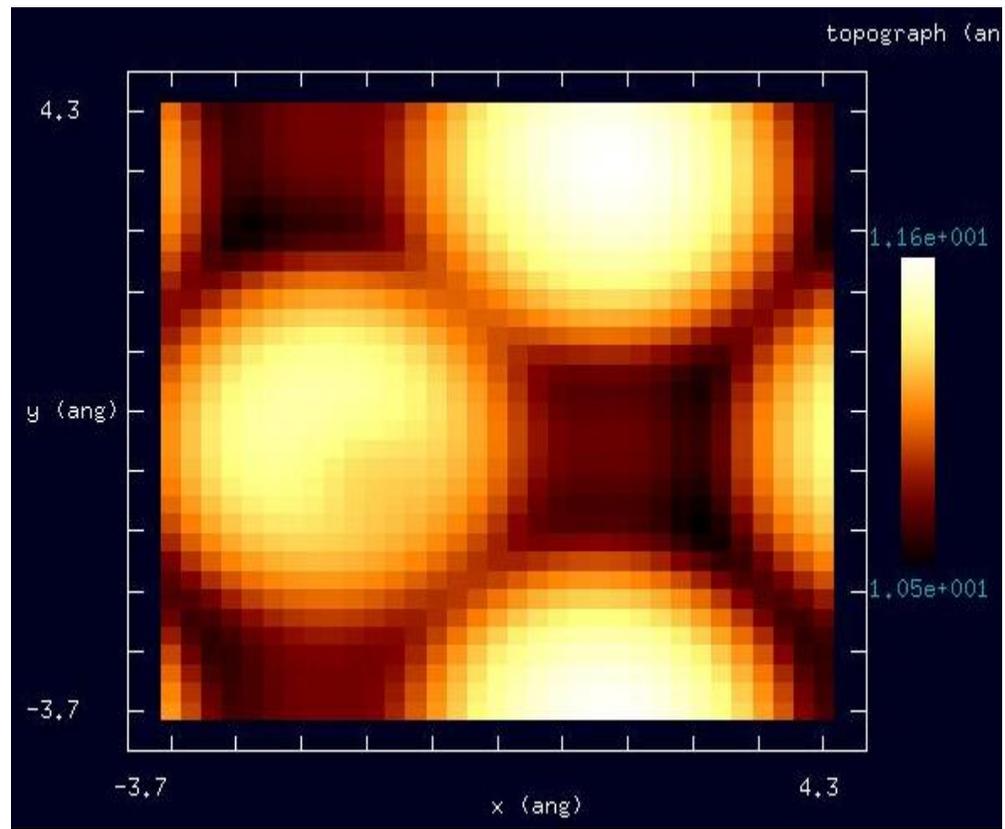
# 【DFTB】WO<sub>3</sub>表面のSTM像



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: WO<sub>3</sub>  
スキャンエリア: 8 Å × 8 Å  
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.0[V]  
電流値: 48[nA]

試料(黄色の枠が単位格子)

WO<sub>3</sub>結晶形状データは、SetModelで簡単に作成できます

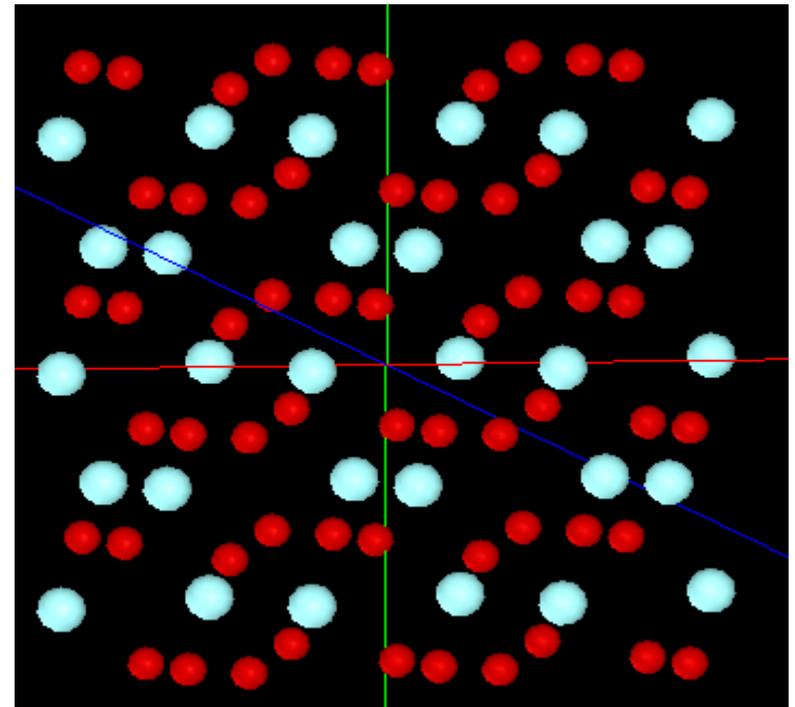
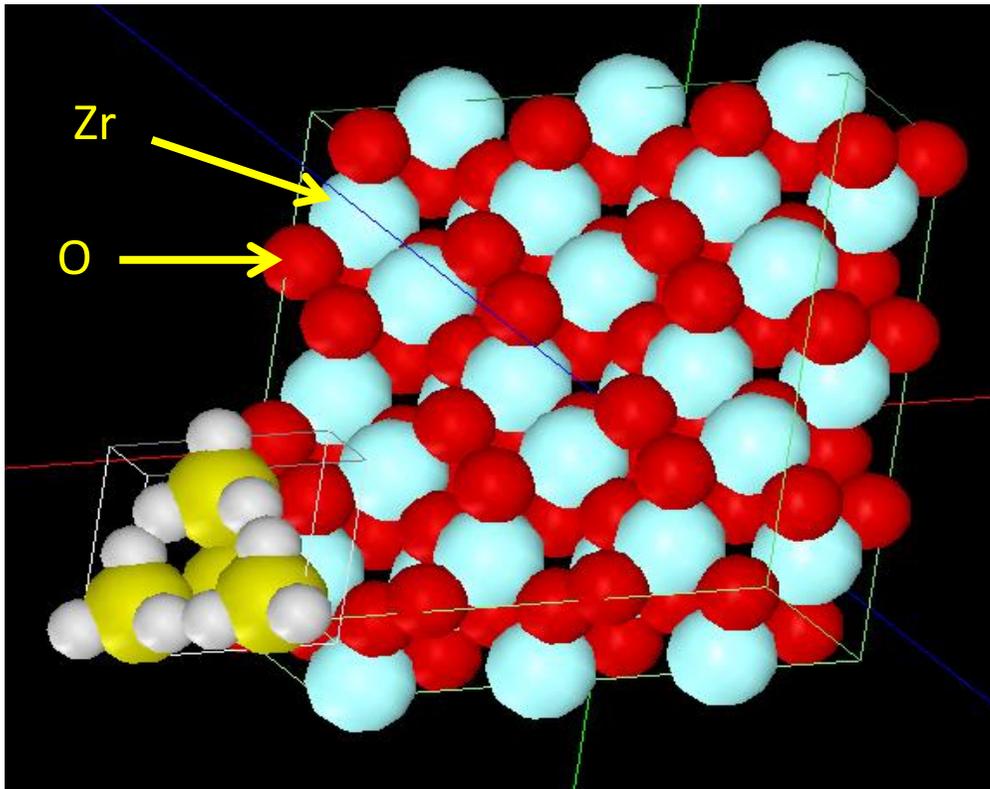


DFTB

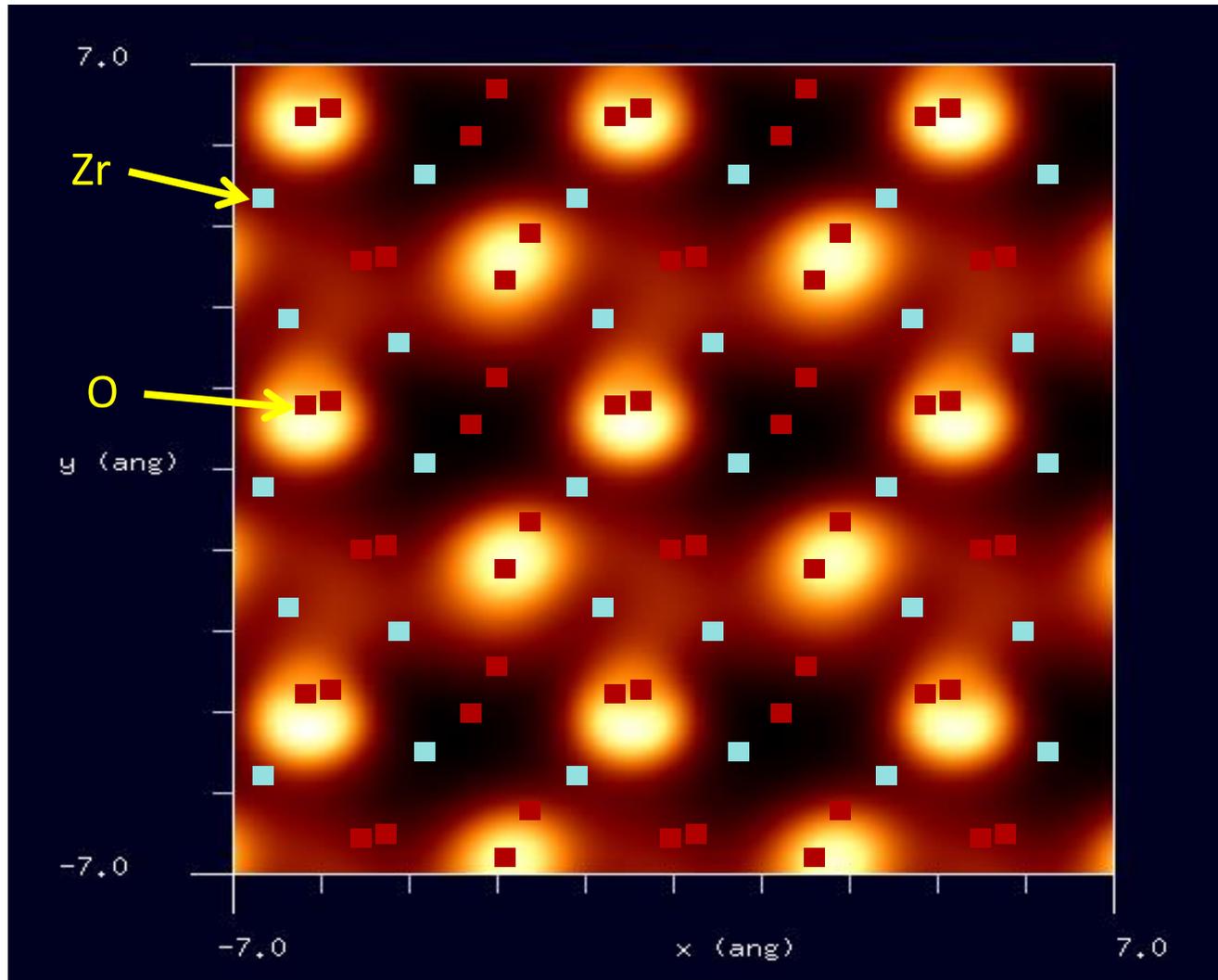
$\text{ZrO}_2$  (ジルコニア 自動車の排ガス触媒として用いられる)

水素終端されたシリコン探針を使用  
単斜晶(空間群番号:14)[常温の場合]  
(001)面

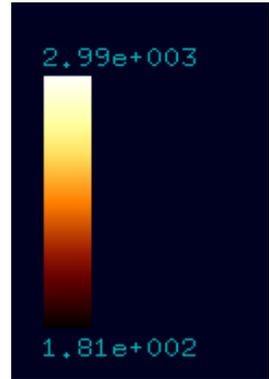
空間群番号や格子定数が分かっているならば、  
SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



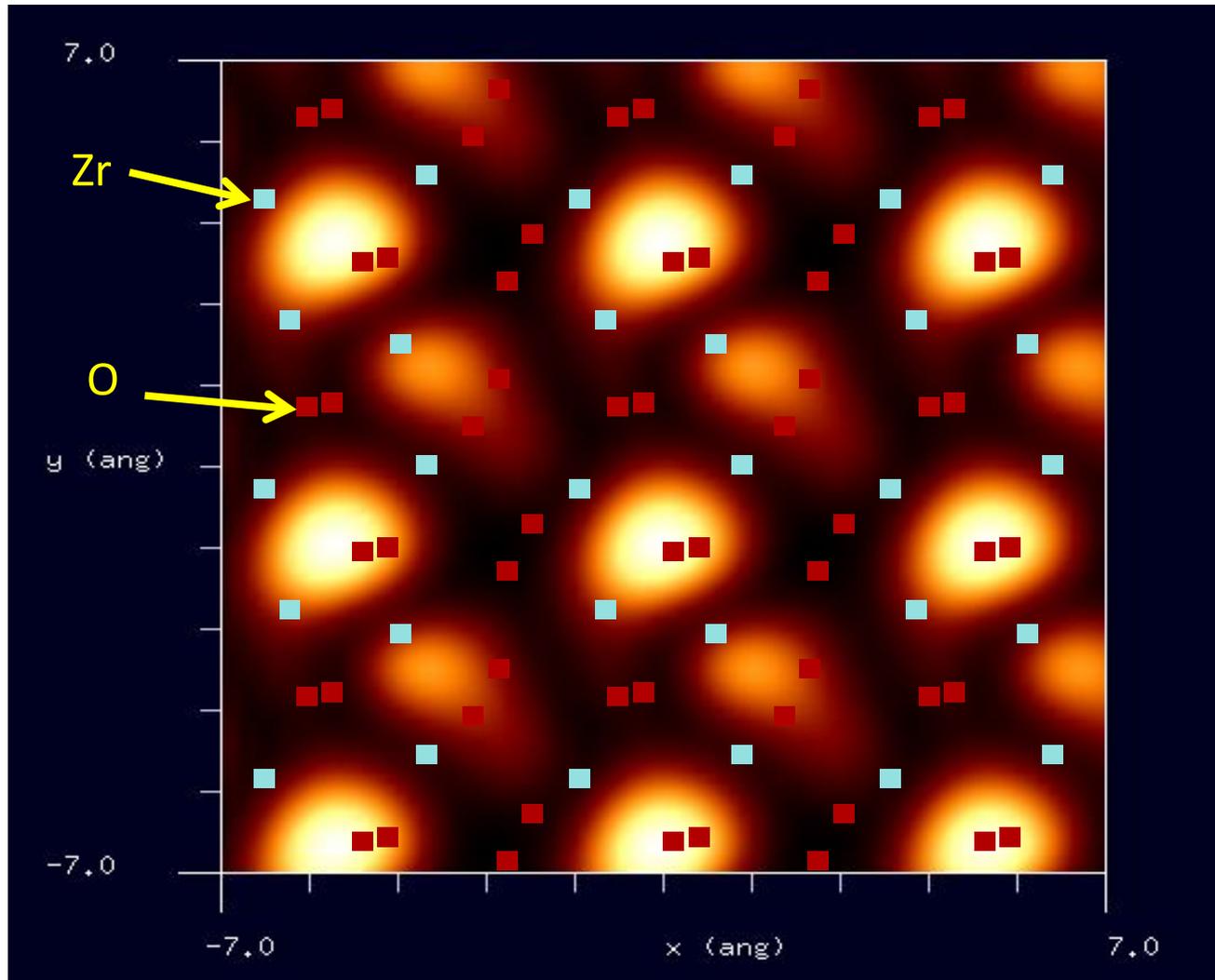
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離0.97 Å  
最大電流 $2.99 \times 10^3$  nA、最小電流 $1.81 \times 10^2$  nA



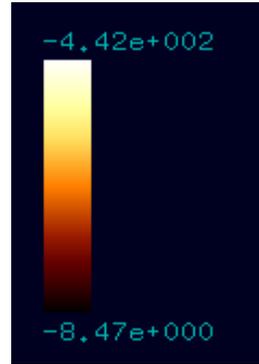
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.5 Å  
最大電流  $-8.47 \times 10^0$  nA、最小電流  $-4.42 \times 10^2$  nA



STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

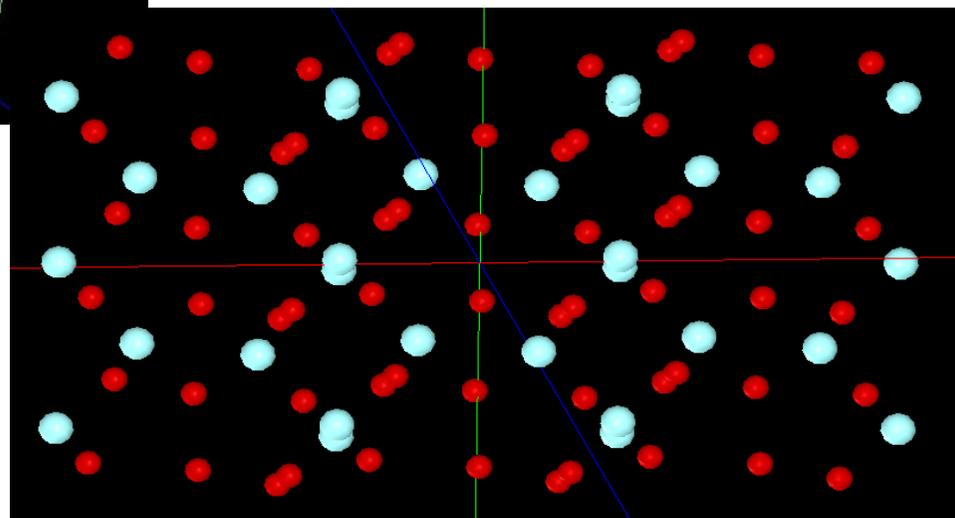
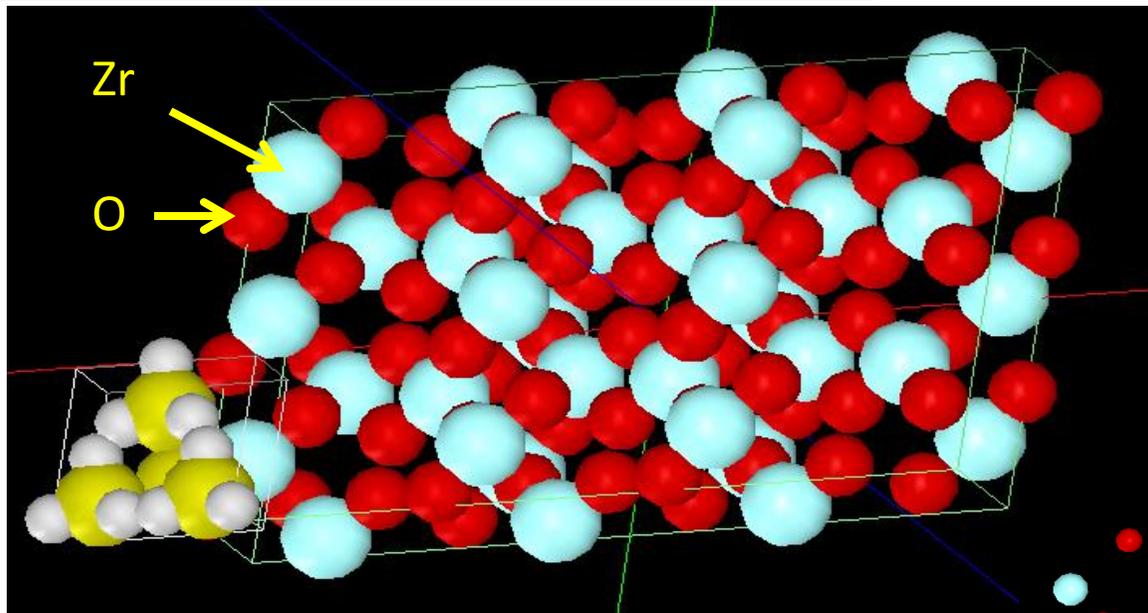


DFTB

$\text{ZrO}_2$  (ジルコニア 自動車の排ガス触媒として用いられる)

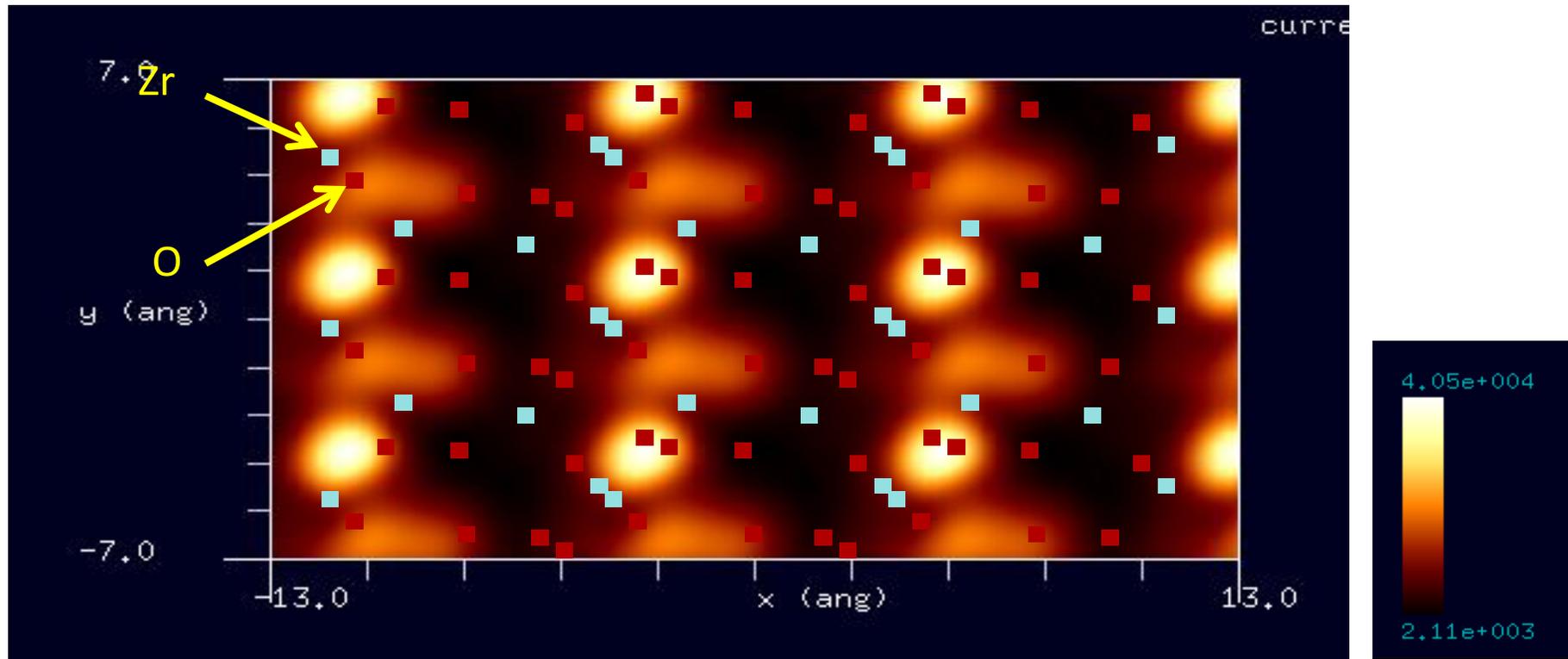
水素終端されたシリコン探針を使用  
単斜晶(空間群番号:14)[常温の場合]  
(110)面

同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



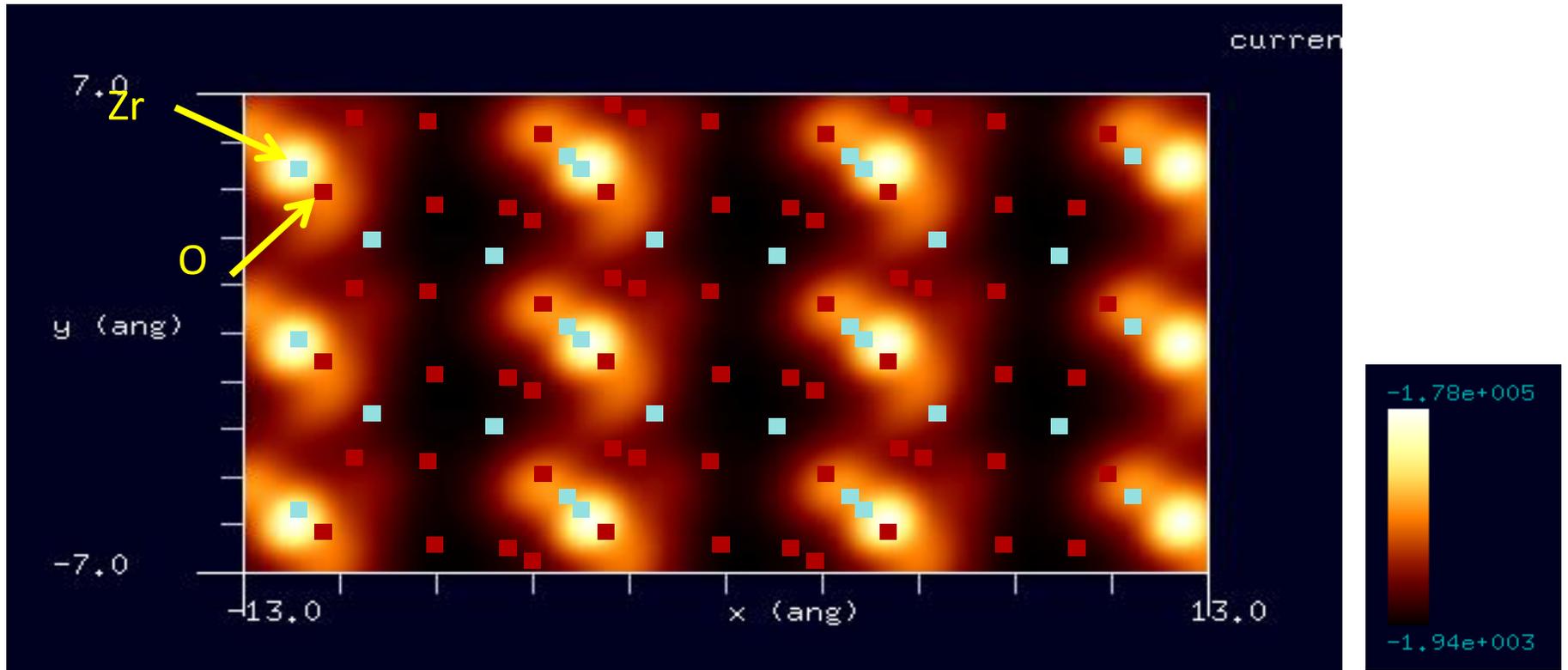
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.7 Å  
最大電流  $4.05 \times 10^4$  nA、最小電流  $2.11 \times 10^3$  nA



STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.7 Å  
最大電流  $-1.94 \times 10^3$  nA、最小電流  $-1.78 \times 10^5$  nA

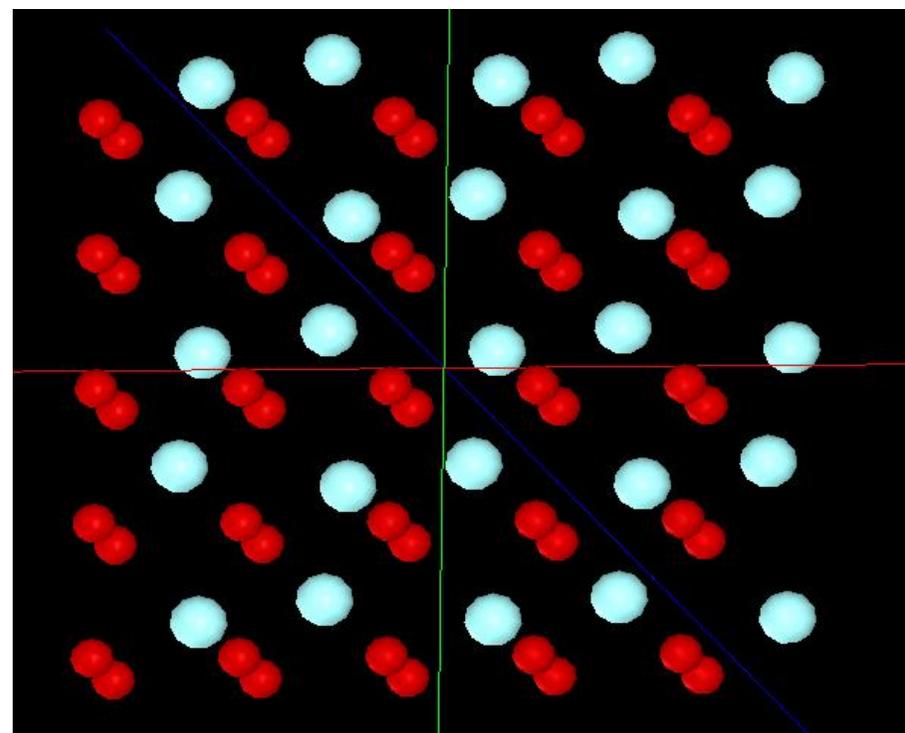
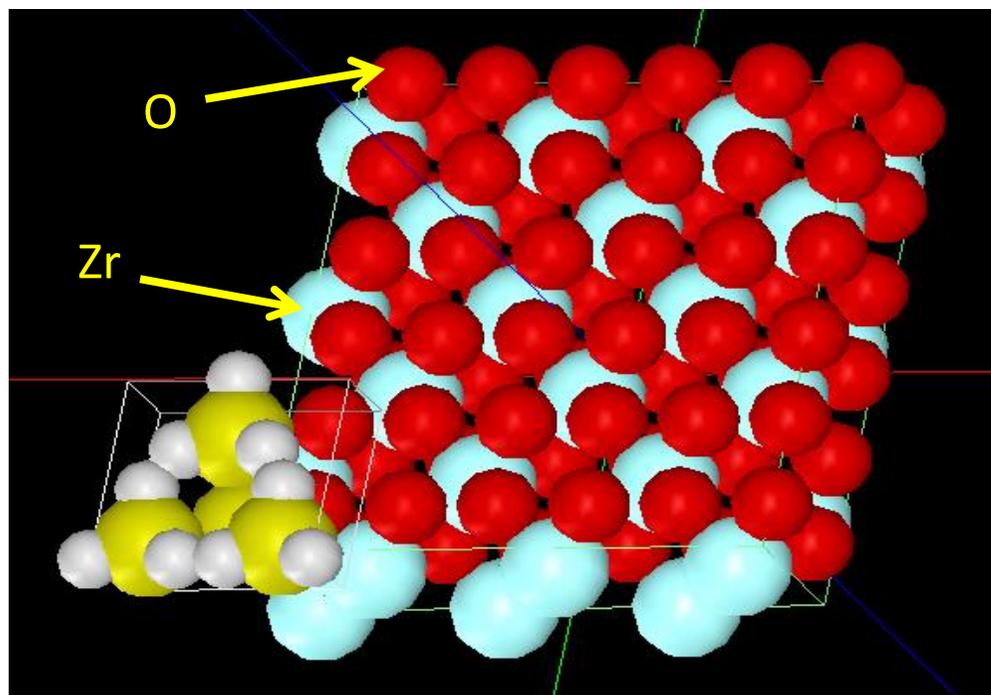


DFTB

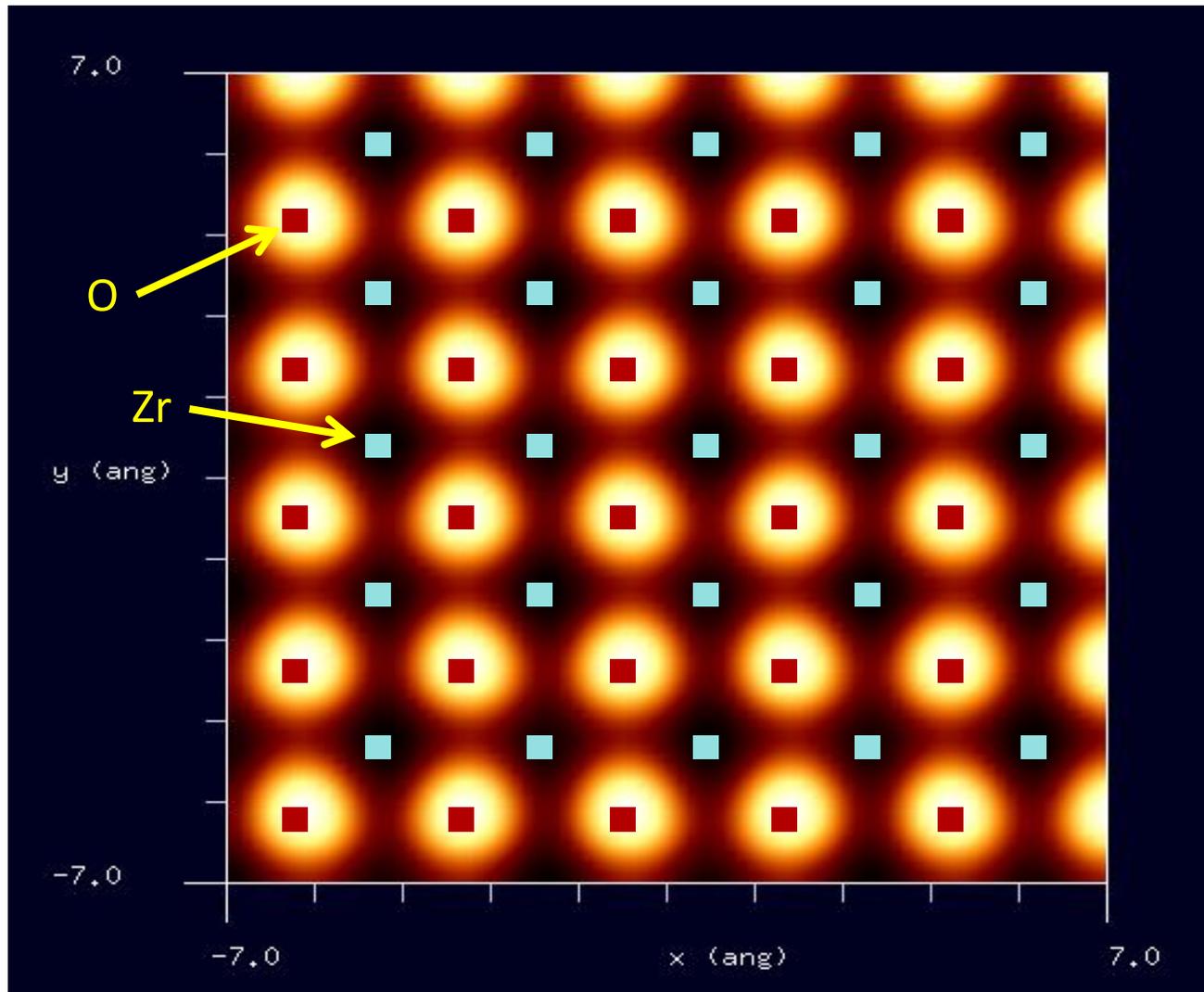
$\text{ZrO}_2$  (ジルコニア 自動車の排ガス触媒として用いられる)

水素終端されたシリコン探針を使用  
立方晶(空間群番号:225)[高温の場合]  
(001)面

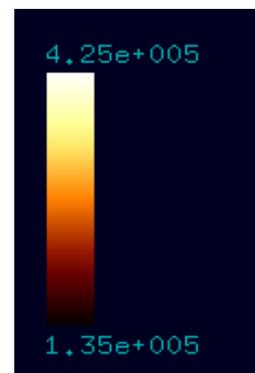
空間群番号や格子定数が分かっているならば、  
SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



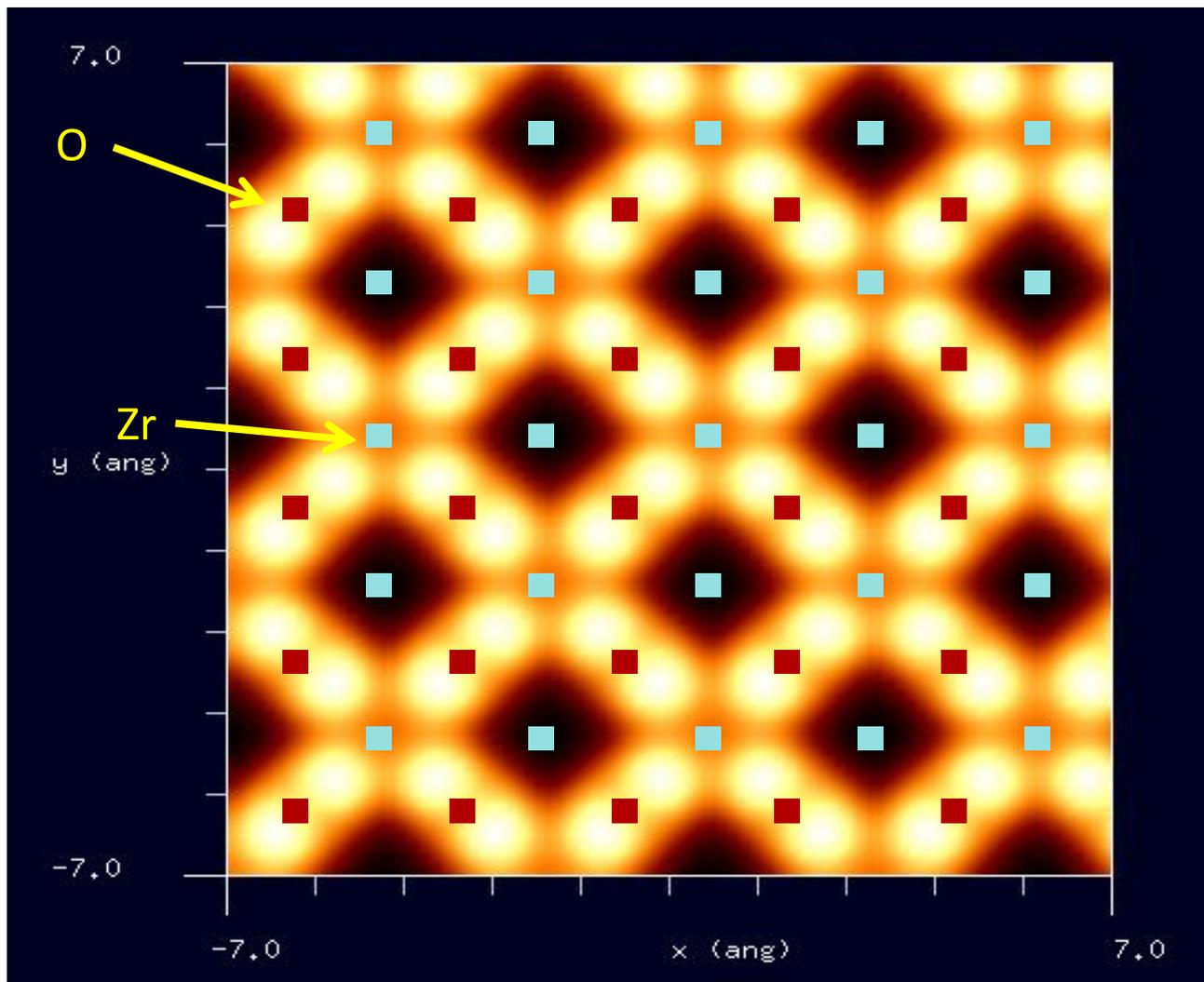
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.1 Å  
最大電流  $4.25 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.35 \times 10^5$  nA



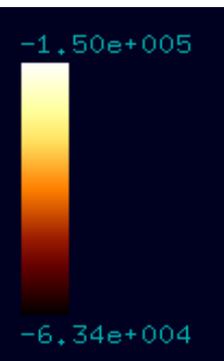
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.1 Å  
最大電流  $-6.34 \times 10^4$  nA、最小電流  $-1.50 \times 10^5$  nA

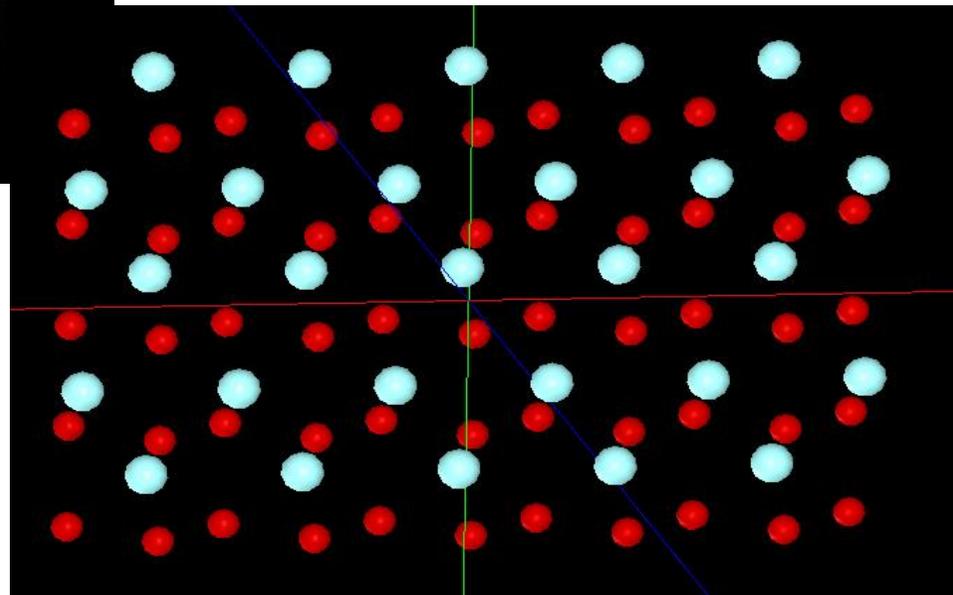
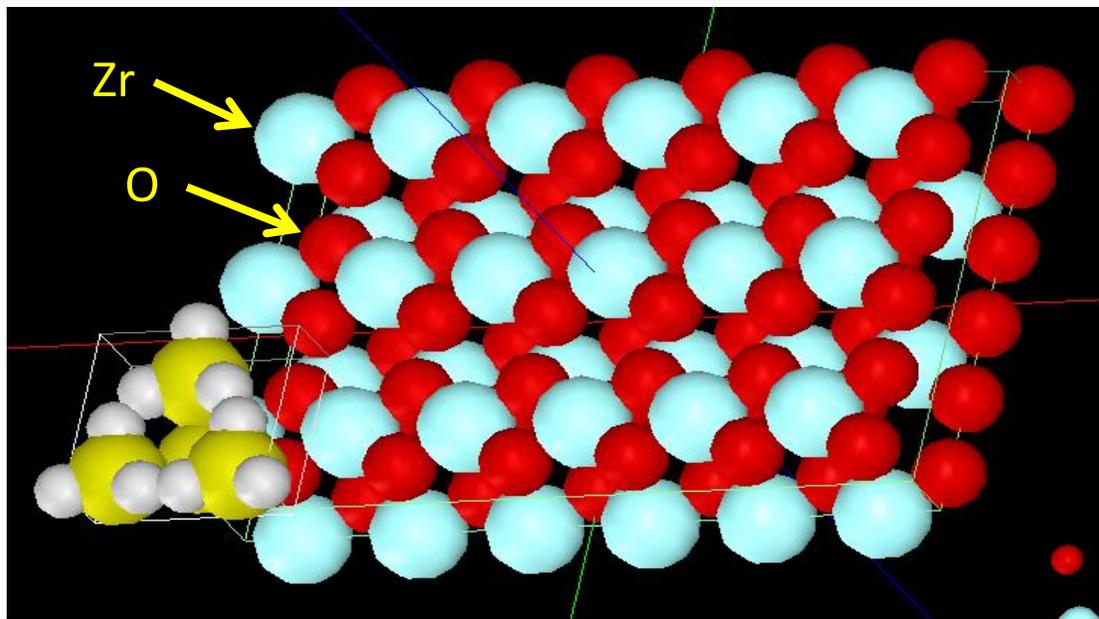


STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

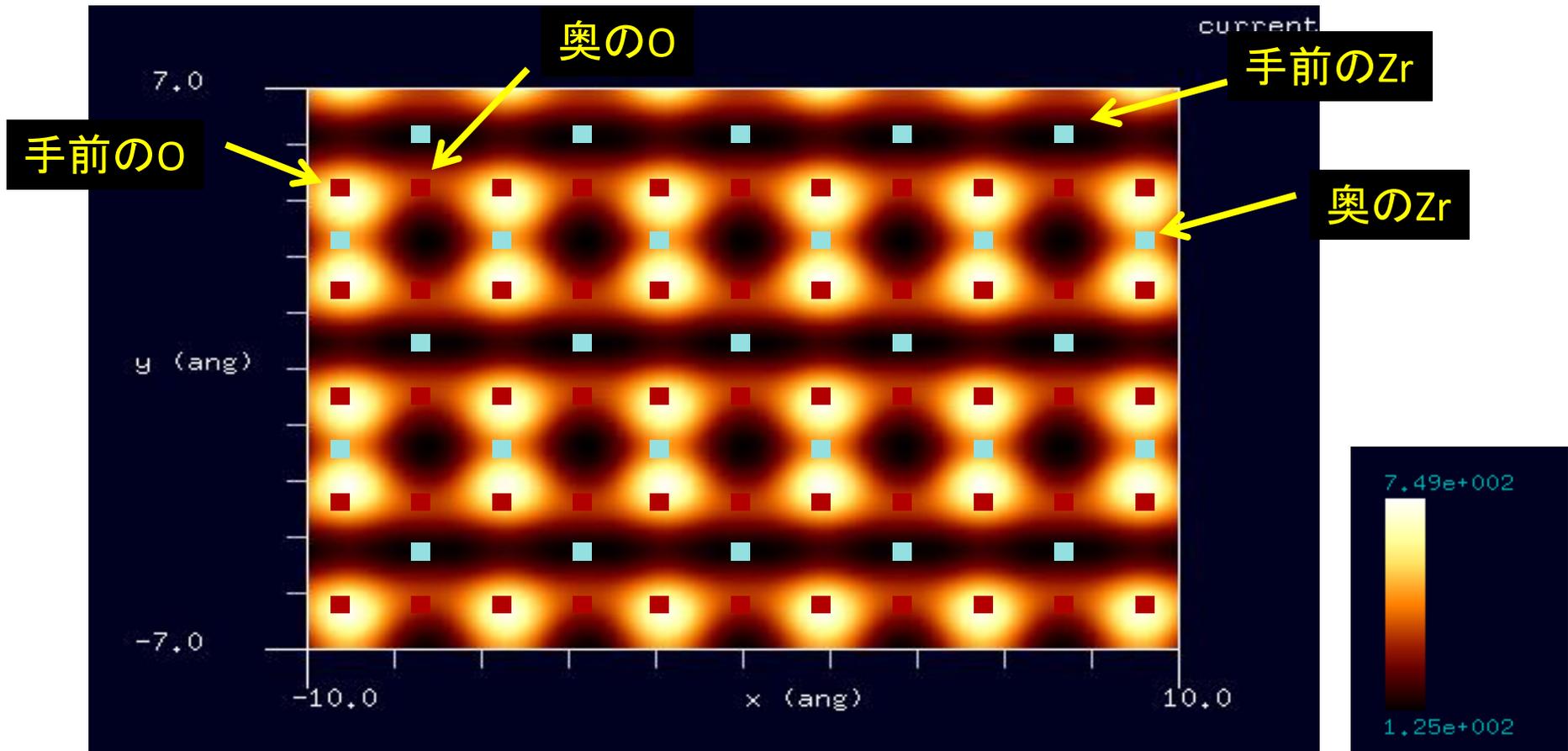


水素終端されたシリコン探針を使用  
立方晶(空間群番号:225)[高温の場合]  
(110)面

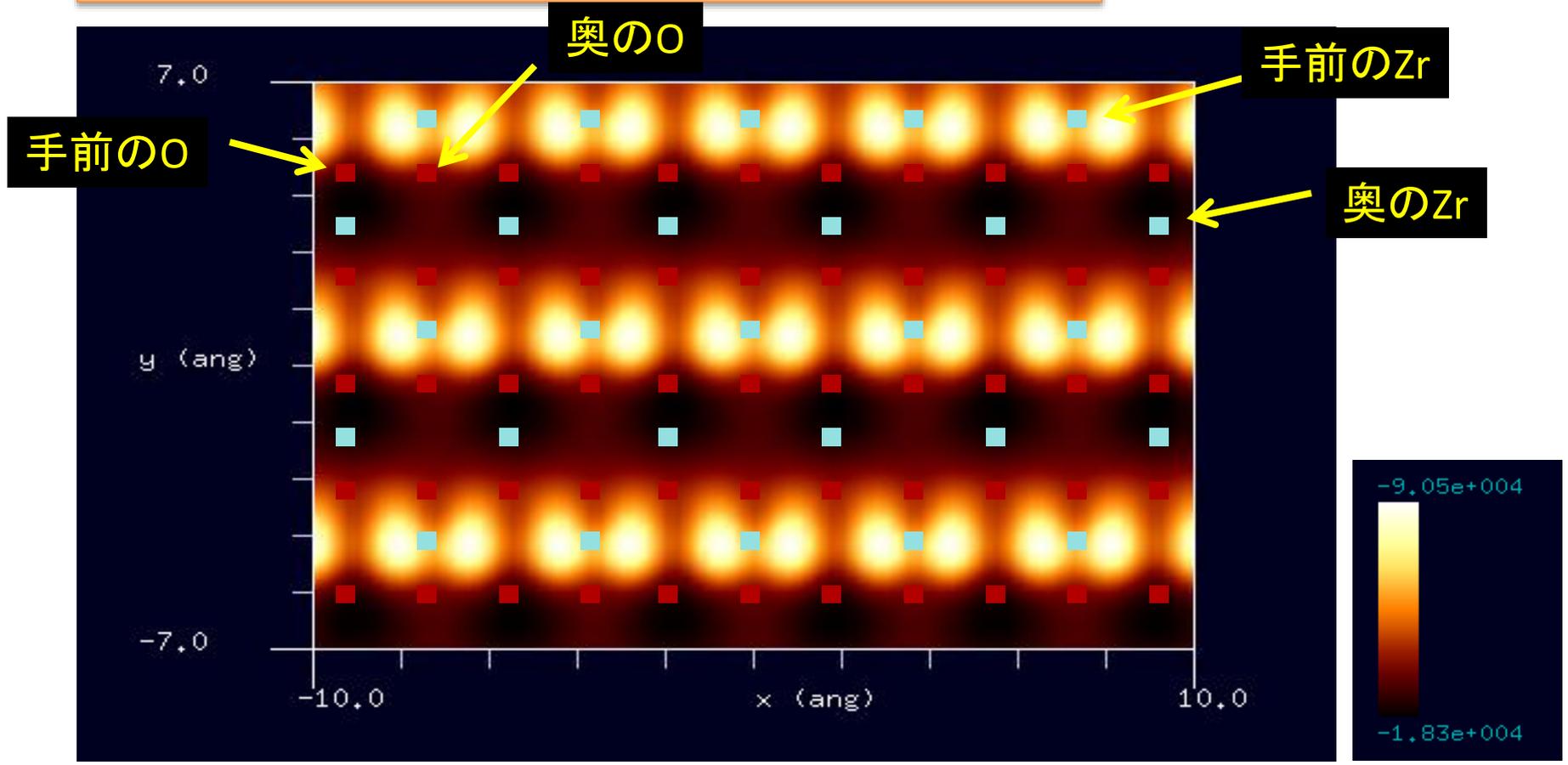
同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離2.7 Å  
最大電流  $7.49 \times 10^2$  nA、最小電流  $1.25 \times 10^2$  nA

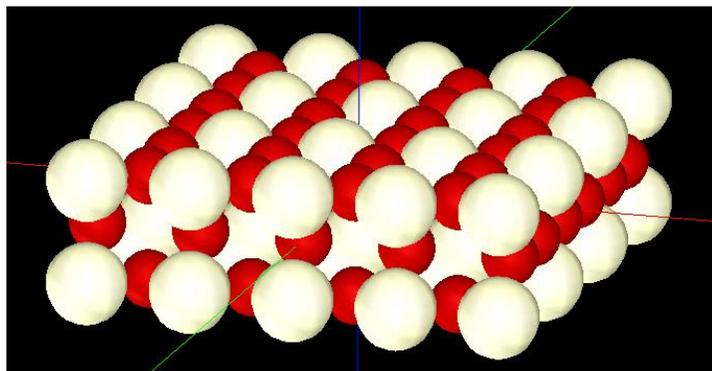


STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.7 Å  
最大電流  $-1.83 \times 10^4$  nA、最小電流  $-9.05 \times 10^4$  nA



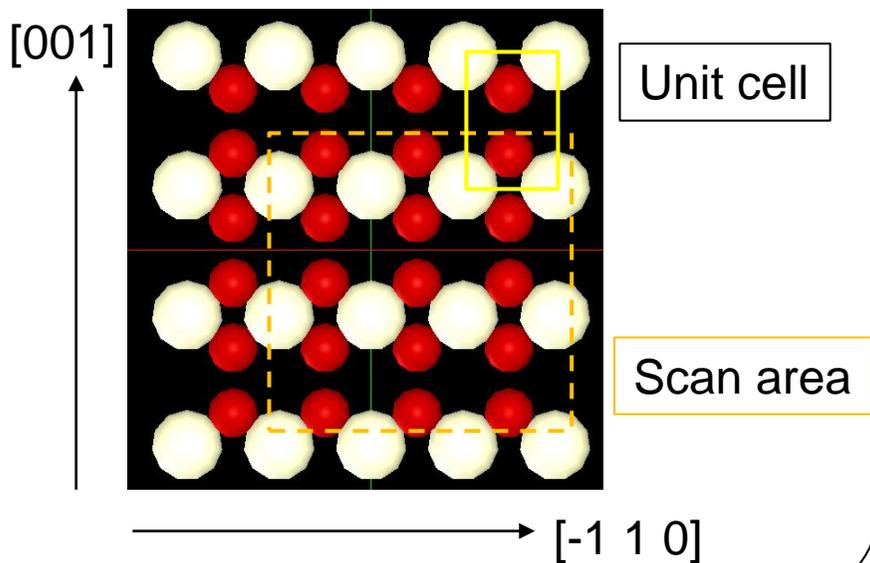
# 【DFTB】CeO<sub>2</sub> (110) 表面のSTM像シミュレーション

CeO<sub>2</sub> (110) 表面の構造



赤 = 酸素原子。白 = Ce原子。

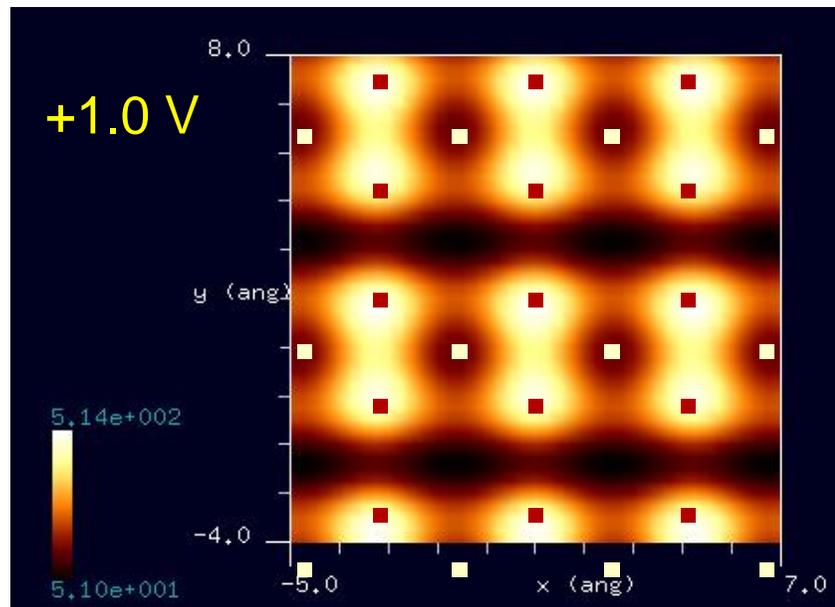
最表面の原子配置



探針  
バイアス

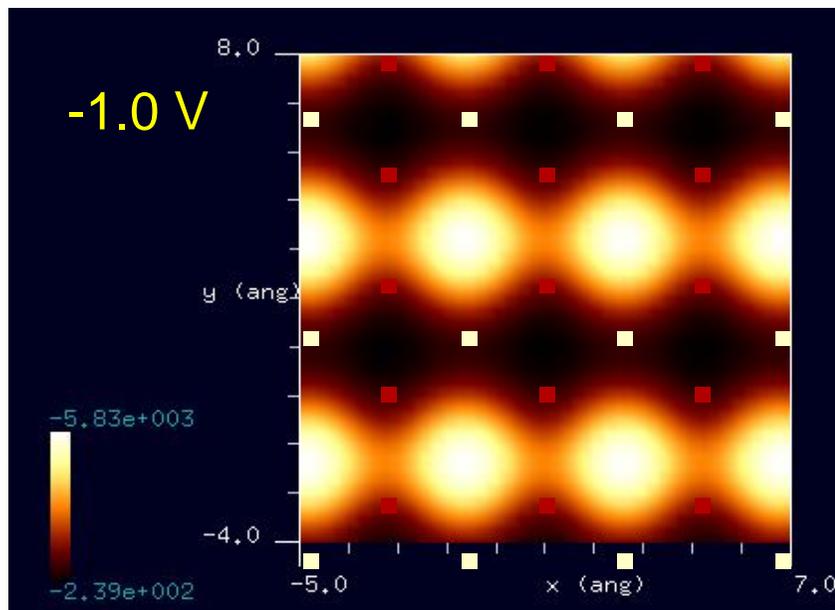
電流値

強 ↑  
弱 ↓



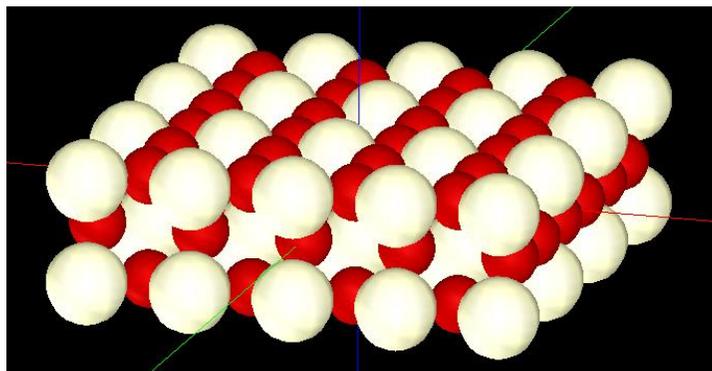
電流値

強 ↑  
弱 ↓



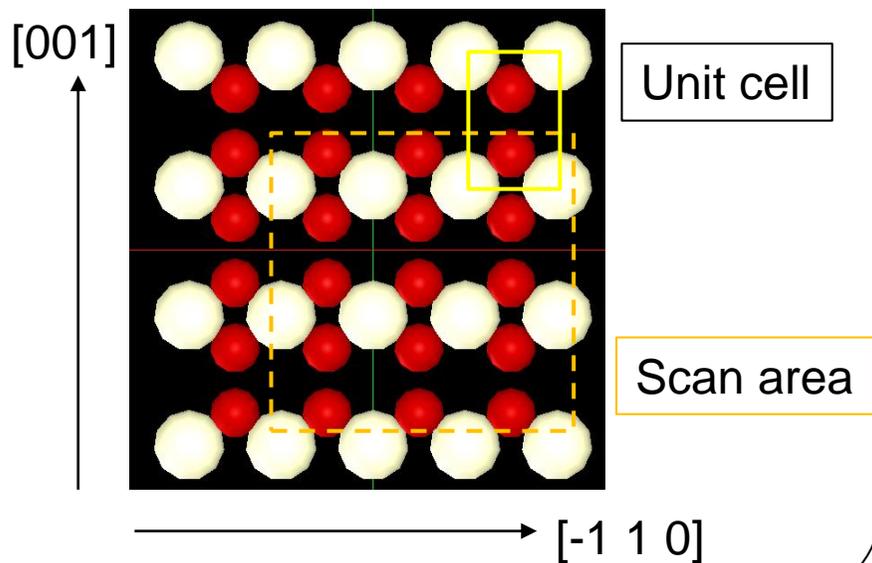
バイアスの正負によって、趣の全く異なるSTM像が得られた。

$\text{CeO}_2$  (110) 表面の構造



赤 = 酸素原子。白 = Ce原子。

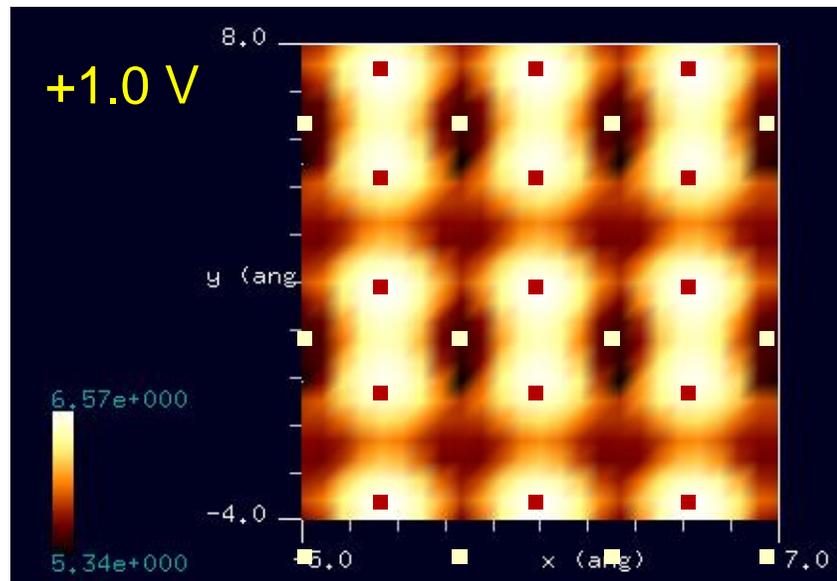
最表面の原子配置



探針  
バイアス

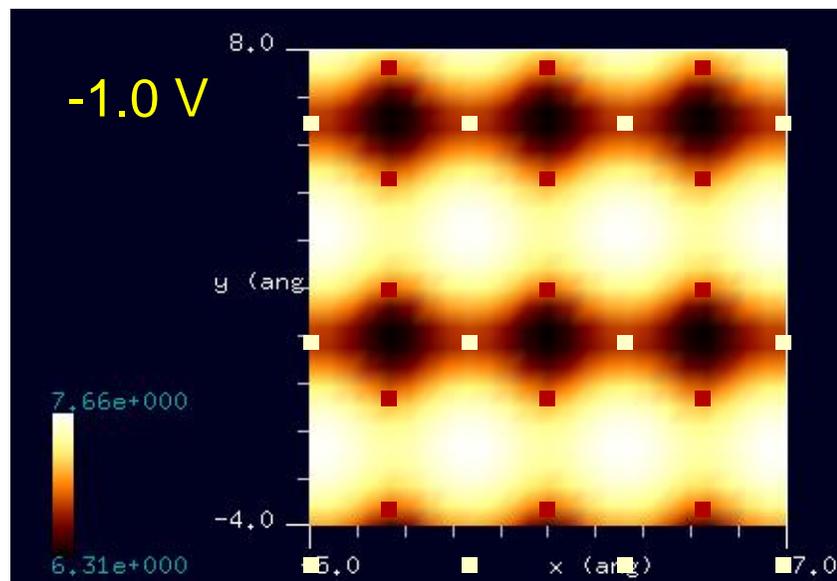
探針高さ

高 ↑  
低 ↓



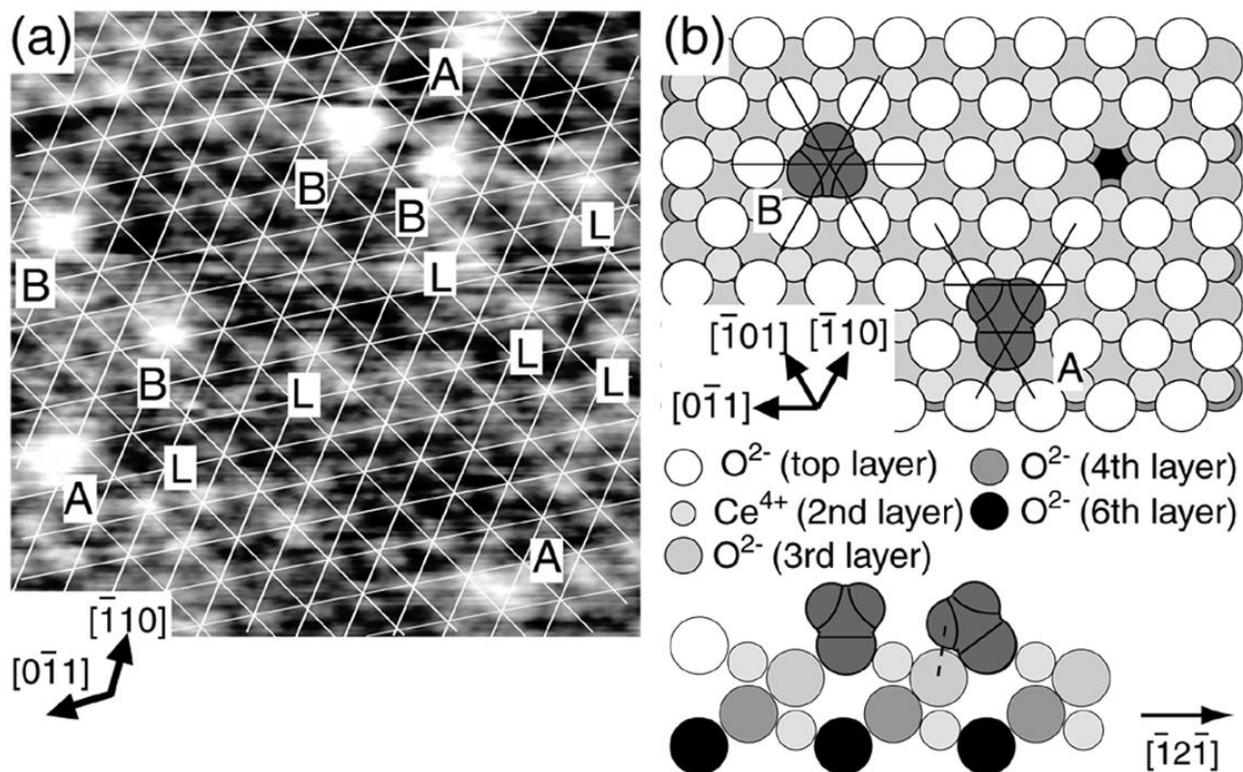
探針高さ

高 ↑  
低 ↓



バイアスの正負によって、趣の全く異なるSTM像が得られた。

# 【DFTB】CeO<sub>2</sub>(111) 表面のnc-AFM像(参考)

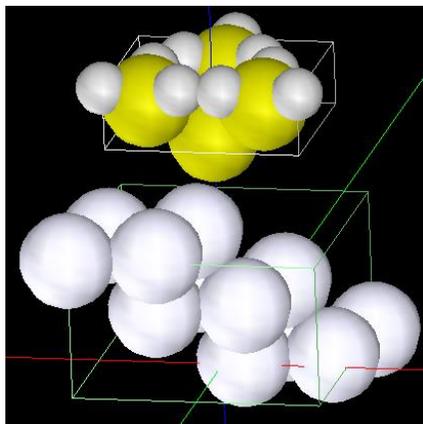


(a)CeO<sub>2</sub>(111)表面に室温で4.5 L メタノールを露出した後に観察された原子分解能NC-AFM 像。(5.3 × 5.3 nm<sup>2</sup>, ΔA ~ 6 nm, V<sub>s</sub>= -0.677 V, Δf ~ 194 Hz) (b)メキシ種 of 吸着サイトのモデル。

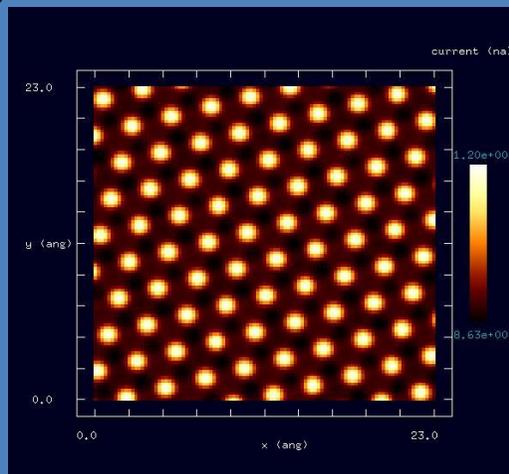
分子構造総合討論会2004講演要旨集

3B01 NC-AFM 及び STM による CeO<sub>2</sub>(111)表面での吸着サイト・吸着分子構造及び新規反応機構に関する研究 (東大院理) ○生井 勝康, 田澤 俊樹, 岩澤 康裕

# 【DFTB】Pt(111)表面のconstant height STMシミュレーション



探針 ( $\text{Si}_4\text{H}_9$ ) と試料 (Pt(111))



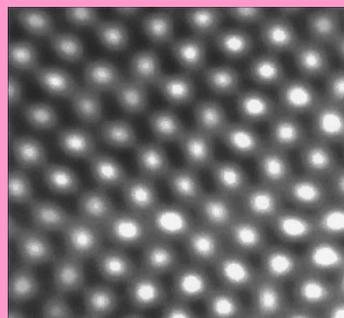
シミュレーション結果

高さ一定モード

探針 - 試料間の距離:  $3.0[\text{\AA}]$

探針バイアス:  $1.0[\text{V}]$

範囲:  $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$



実験結果

constant current STM

電流値:  $1.0[\text{nA}]$

範囲:  $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$

sample bias voltages within  $\pm 1 \text{ V}$

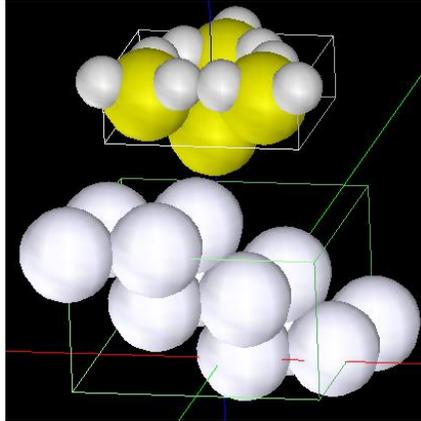
The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)

H. Xu, R. Yuro, I. Harrison

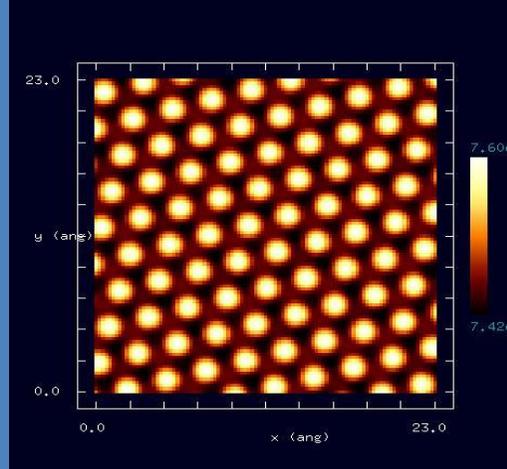
Surface Science 411 (1998) 303–315

実験結果と良く一致した

# 【DFTB】Pt(111)表面のconstant current STMシミュレーション



探針 ( $\text{Si}_4\text{H}_9$ ) と試料 (Pt(111))



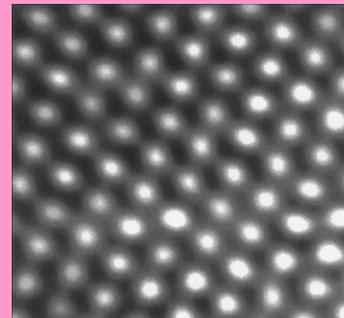
シミュレーション結果

constant current モード

電流値: 10000[nA]

探針バイアス: 1.0[V]

範囲: 23.0[Å] × 23.0[Å]



実験結果

constant current STM

電流値: 1.0[nA]

範囲: 23.0[Å] × 23.0[Å]

sample bias voltages within  $\pm 1$  V

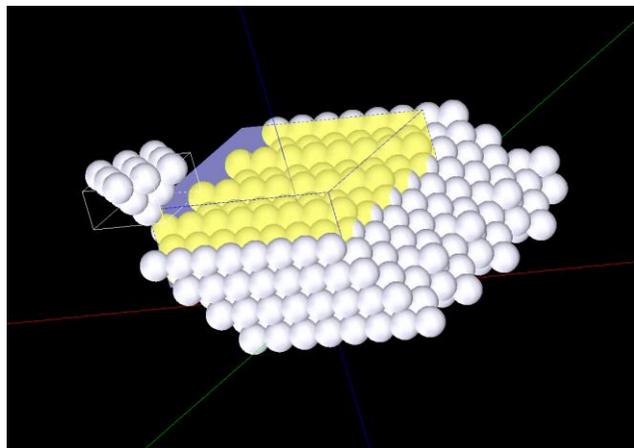
The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)

H. Xu, R. Yuro, I. Harrison

Surface Science 411 (1998) 303–315

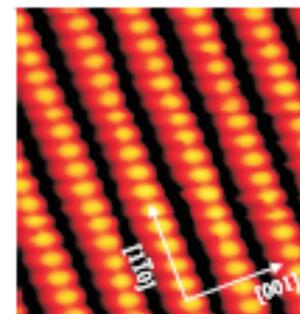
実験結果と良く一致した

## DFTB: Pt(110)-(1x2) STM



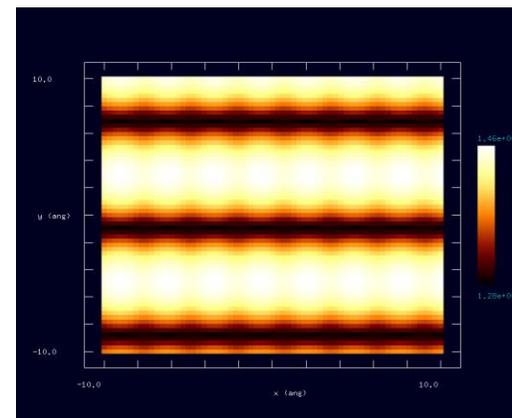
探針: プラチナ探針  
試料表面: Pt(110)-(1x2)  
missing row reconstruction

空間群番号や格子定数が分かっているならば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



STM実験結果  
Scanning Tunneling Microscopy  
Studies of Model Systems  
Relevant to Catalysis“, PhD  
thesis. Figure 4.1

[001]  
[1  $\bar{1}$  0]



DFTB STM 電流一定像  
占有状態、バイアス 1.0 V

DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 周期的境界条件下で、触媒物質の結晶のSTM像をÅオーダーで求めることができます
- 触媒物質結晶表面上に、特定の分子を配置した際のSTM像も求められます
- KPFMシミュレーションにより、触媒物質表面の局所接触電位差(LCPD)を求めることができます
- SetModellにより、ほとんどあらゆる触媒物質結晶の形状データを作成できます

## 今後の開発予定

$\mu\text{m}$ オーダーの系でのKPFMシミュレーションを要望する声が多い

(具体例)基板:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Cu}$

基板の上に乗せるもの: グラフェン(単層、二層、多層)、Pt

探針: Rh(ロジウム)コートされたもの

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



マクロKPFMシミュレータの開発

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

境界要素法と古典電磁気学の理論を組み合わせて実現

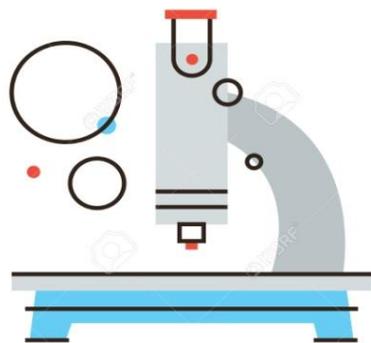
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

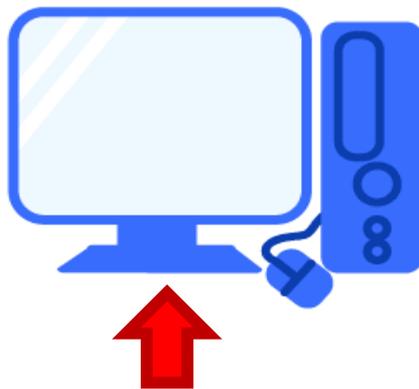
## SPMシミュレータのバンドル販売方法について

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

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



SPM実験装置



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

SPM実験装置のすぐそばのPCにSPMシミュレータをインストール