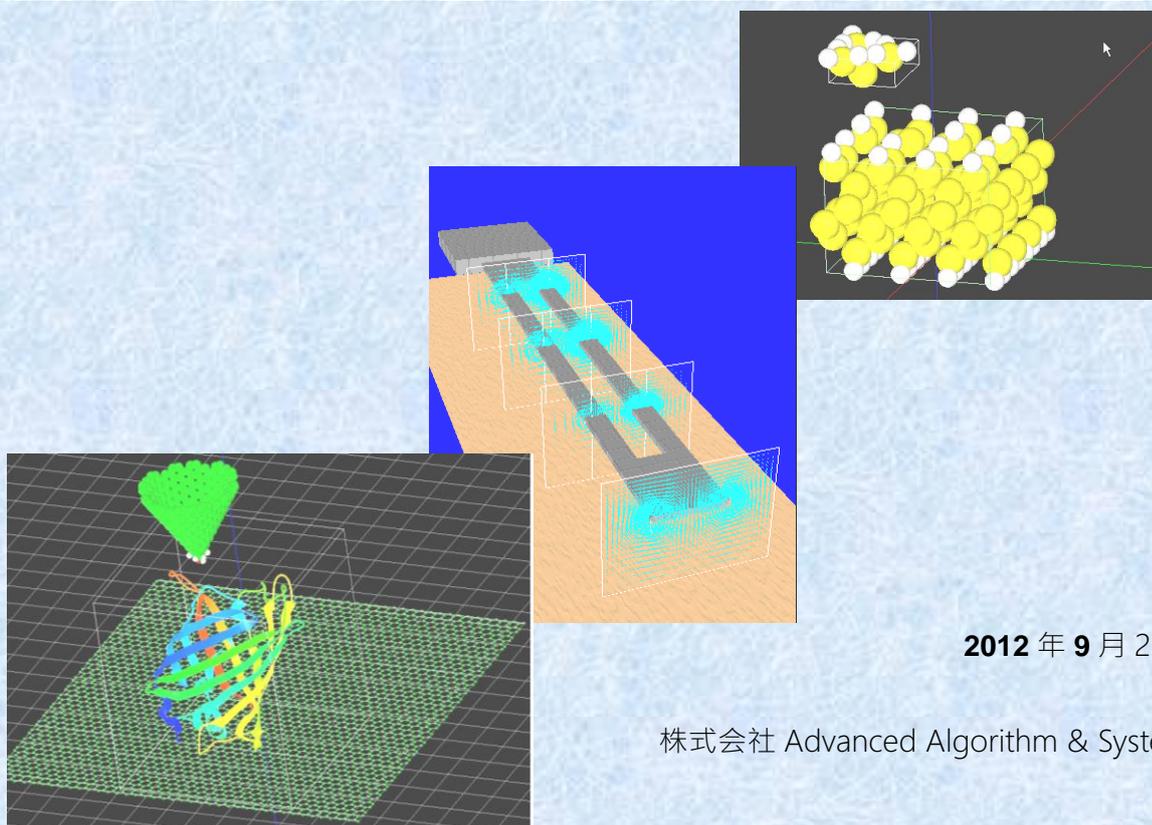


走査プローブ顕微鏡シミュレータ

Scanning Probe Microscope simulator

チュートリアル/デザイン Ver.1.0



2012年9月28日

株式会社 Advanced Algorithm & Systems

目次

各SPMシミュレータのコンセプト・アルゴリズム.....	1
1. 高速相互予測シミュレータ (GEO)	2
2. 連続弾性体AFMシミュレータ (FEM)	6
3. 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ (LIQ)	8
4. 原子分子ナノ材料AFM像シミュレータ (CG/MD)	13
4-A. CG 構造最適化AFM像シミュレータ	15
4-B. MD 分子動力学AFMシミュレータ.....	16
5. 量子論的SPM像シミュレータ (DFTB)	17
5-A STM像シミュレータ	18
5-B AFM像シミュレータ	19
5-C KPFM像シミュレータ	21
6. モデリング機能.....	23
7. [実測-計算] 実験像・計算像比較検証機能.....	25

SPM 補足情報

1. [ユーザーニーズと対応ソルバー](http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_needs_situation_20120730.pdf)
(http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_needs_situation_20120730.pdf)
2. [SPMの理論と汎用シミュレーション](http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm16720101125.pdf)
(<http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm16720101125.pdf>)
3. [SPM像シミュレータの紹介](http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_syoukai.pdf)
(http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_syoukai.pdf)
4. [走査プローブ顕微鏡シミュレータ仕様概要\(案\) v7 案1](http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_simulator.pdf)
(http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_simulator.pdf)
5. [SPMシミュレータ H23 第2回サイトビジット](http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_site_visit2.pdf)
(http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/spm_site_visit2.pdf)
6. [液中AFMおよび接触過程の理論シミュレーション](http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/AFM_theory.pdf)
(http://www.aas-ri.co.jp/spm/pdf/AFM_theory.pdf)

各SPMシミュレータのコンセプト・アルゴリズム

弊社SPMシミュレータは、以下の図1のシミュレータ名称で名付けられた5つの機能があります。そして補助機能として、モデリング機能と計算実験像比較機能を備えています。上記5つの機能は、図1の左に記述されるシミュレータ記号によって表される6つのシミュレータから構成されます。

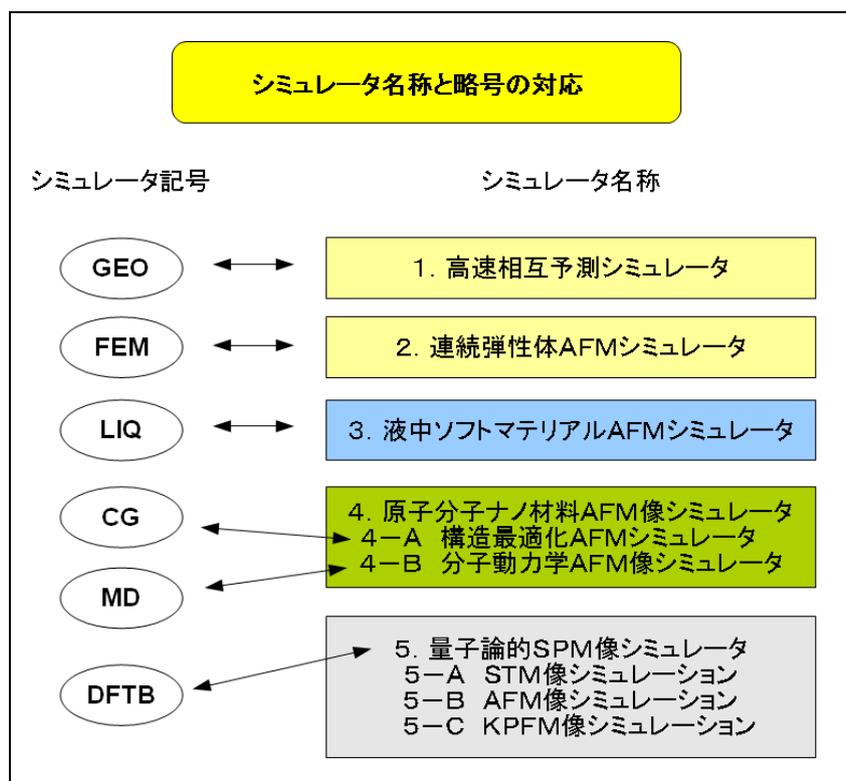


図1 各シミュレータ名称と略号の対応

以下、各記号であらわされるシミュレータについて、コンセプトとアルゴリズムを説明します。

1. 高速相互予測シミュレータ (GEO)



図2 高速相互予測AFMシミュレータの概要

図2に示す高速相互予測AFMシミュレータは、探針と試料の幾何情報を利用したAFMシミュレーションを行います。

本シミュレータでは、まず入力した分子構造を指定の刻み幅の二次元メッシュで粗視化します(図2右上)。分けけた各メッシュの内部に入る原子のうち最も位置の高い原子の高さ座標をそのメッシュの高さとします。このようにして分子の全原子の三次元座標を二次元メッシュの高さデータへ変換します。探針についても同じ刻み幅の二次元高さデータへ変換します。これら試料と探針の高さデータを使用し、探針を走査したときの探針試料間の衝突高さを計算することで、AFM像をシミュレートします。

コラーゲン分子の計算結果を、分子動力学AFMシミュレータの計算結果と比較しています(図2左)。両者は非常に類似しています。それは、試料を変形させない程度の探針試料間距離によるAFM観測の場合、最終的にはファンデルワールス半径が支配的な現象となるためです。そのため、主にファンデルワ

ルス力で観測することの多い系、例えばタンパク質などの高分子をシミュレーションするには、とても強力な手法です。もっとも重要な利点は、計算コストを劇的に減少したことです。多くの場合、それは一般のPCでもオンタイムで計算結果を得ることができます。

Gr o E L 蛋白質のような数十万個の原子を含む高分子でも、市販PCで数秒の計算コストでAFM像を得ることができます（図3右下）。

またこの原理を応用することで、「探針形状」、「試料形状」、「測定像」の中から2つを入力することで、残りの1つを予測する機能を追加することができました。

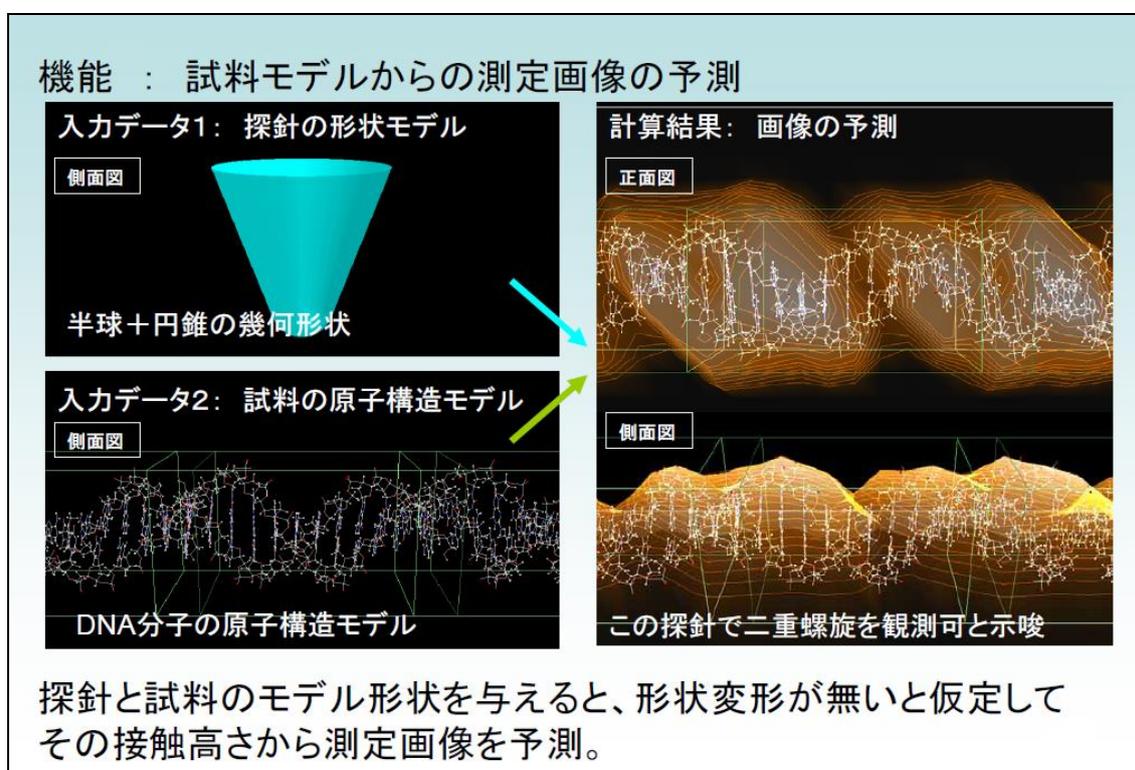


図3 試料モデルからの測定画像の予測

「探針形状」と「試料形状」のある場合は、前述した本シミュレーターの基本的な機能です。図3にみられる「探針形状」（入力データ1）と「試料形状」（入力データ2）を、入力とすることで、図3右側のようなAFM測定像を得ることができます。

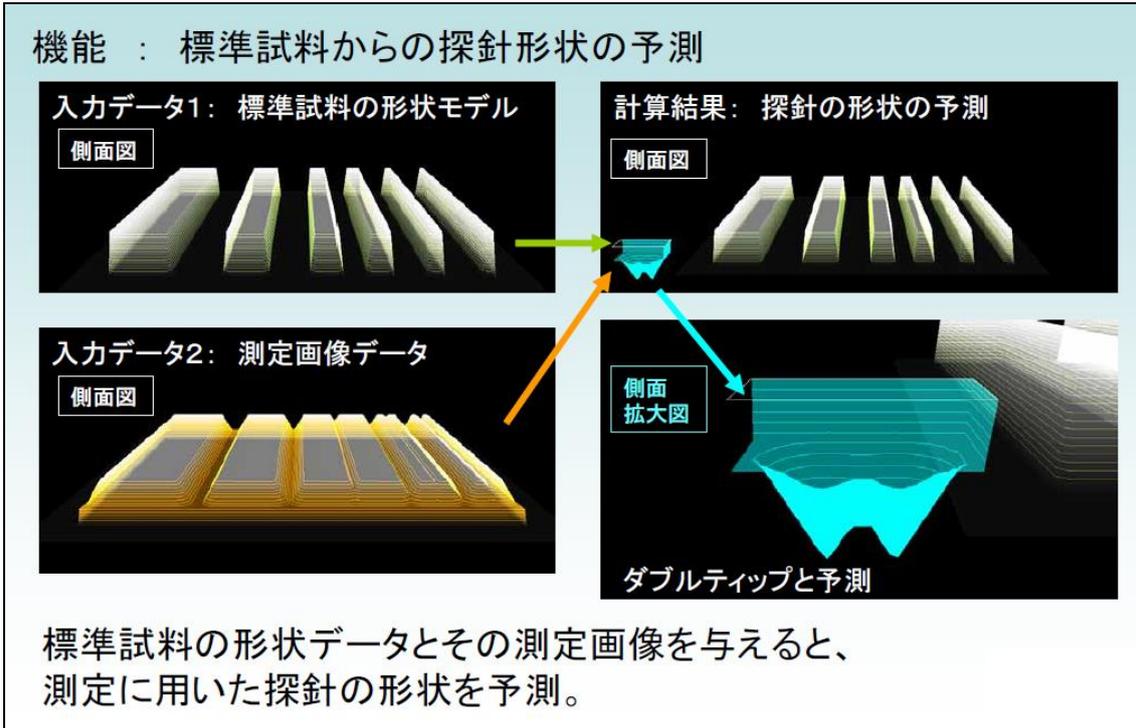


図 4 標準試料からの探針形状の予測

「試料形状」と「AFM測定像」のデータがある場合、「探針形状」を推測することができます。図 4 は、形状の判明している試料として、標準試料を仮定しています。

形状が明らかな標準試料と、その測定像を入力とすることで、探針形状を予測することができます。図 5 は、茶色であらわされる標準試料を、水色であらわされる形状不明の探針で走査することで、緑色であらわされる測定像を得ることになります。測定像から標準試料形状の影響をデコンボリュートする(畳み込みを解く)ことで、実際の探針形状に近い再構成像が得られます。これは、両二次元メッシュの値の和の最大値で表現されます。

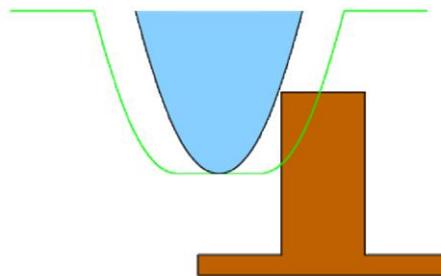


図 5 標準試料（茶色）を探針（水色）走査で得られる測定像（緑色）の模式図

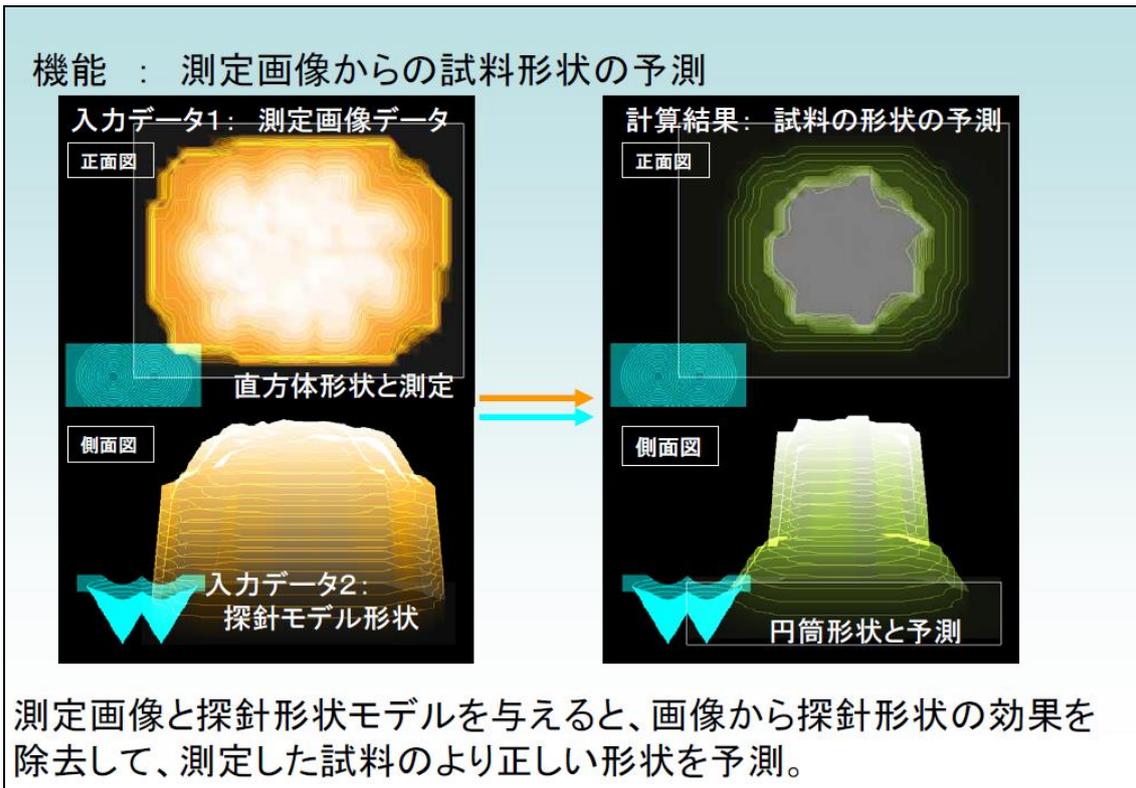


図6 測定画像からの試料形状の予測

図6に示すように「AFM測定像」と「探針モデル形状」のデータがある場合、「試料形状」を推測することができます。ただし、この場合の「試料形状」とは、「探針の影響を可能な限り取り除いたAFM測定像」と同義で、試料形状そのものではありません。

本計算は、以下のアルゴリズムによります。まず、これまでと同様に、実験での測定像と探針の形状をそれぞれ二次元高さデータとして用意します。そしてその両者を組み合わせ、測定像から探針形状の影響をデコンボリュートする(畳み込みを解く)ことで、実際の試料の形状に近い再構成像が得られます。これは両二次元メッシュの値の和の最大値です。図7は、実測像(緑)と探針形状データ(黒の放物線)から、試料の再構成像(青)の計算の概念を示しています。

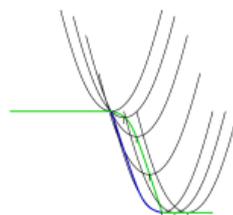


図7 実測像(緑)と探針形状データ(黒)からの試料の再構成像(青)の計算概念図

2. 連続弾性体AFMシミュレータ (FEM)

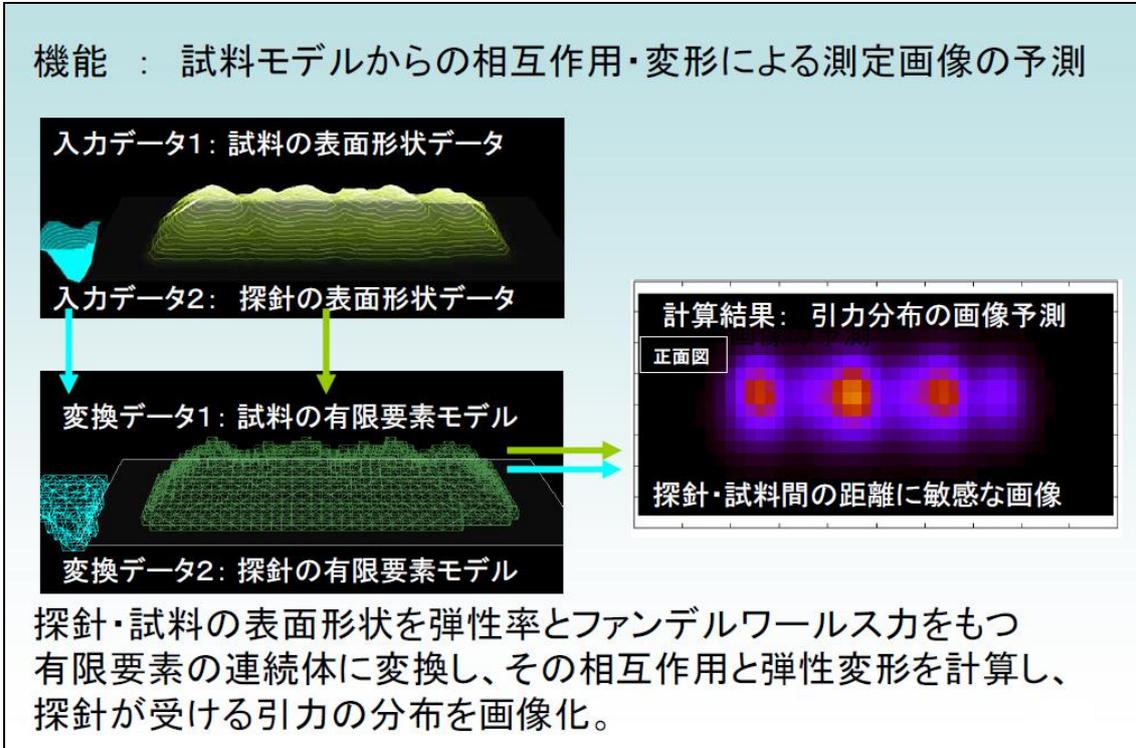


図8 試料モデルからの相互作用・変形による測定画像の予測

図8に示すように連続弾性体AFMシミュレータは、有限要素法を使用して、AFM像をシミュレートします。前述、高速相互予測AFMシミュレータとは異なり、試料や探針の形状の変形に対応することができます。

前述、高速相互予測AFMシミュレータと同様に、試料と探針をメッシュに分割します。有限要素法で利用可能にするため、メッシュ形状は、柱状でなく、四面体要素へ分割されます。四面体要素に分割された試料および探針の略図を図9に示しています。

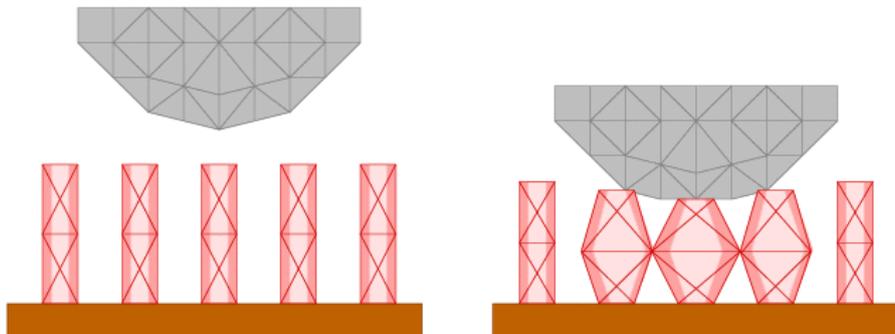


図9 四面体要素に分割された試料および探針の略図

探針が試料に接近・接触した際の、探針あるいは試料の力学的変形と弾性体の変形形状を、以下のつりあいの方程式をこの有限要素モデルに適用して計算します。この釣り合いの方程式には、圧縮や膨張の効果(第二項)や、各要素の受ける摩擦(第四項)が含まれており、単に変形のみでのつり合いではありません。また、モデルのヤング率、ポアソン比や密度は材料の材質から決まるデータ値を用います。これらの変形による応力から探針全体が試料から受ける力を総和してAFM 像を算出します。

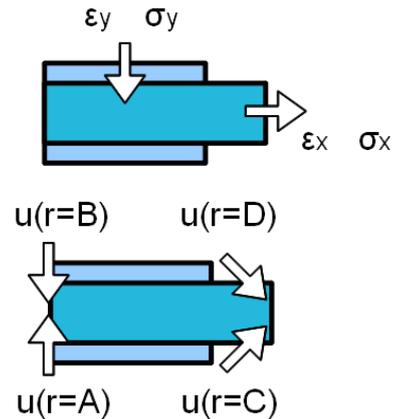
ひずみ ε と応力 σ の関係式

$$E\varepsilon_x = \sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)$$

$$E\varepsilon_y = \sigma_y - \nu(\sigma_z + \sigma_x)$$

$$E\varepsilon_z = \sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)$$

E:ヤング率、 ν :ポアソン比



変位 u と外力 f 、摩擦 γ のつり合いの方程式

$$\frac{1}{1+\nu} \frac{E}{2} \Delta \vec{u} + \frac{1}{1+\nu} \frac{1-\nu}{1-2\nu} \frac{E}{2} \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \rho \vec{f} - \gamma \frac{d\vec{u}}{dt} = 0$$

ρ :密度

試料の粘弾性効果が重要な場合には、有限要素モデルの形状の時間発展をナビエ方程式に粘性項を導入することで、速度に依存する探針・試料間の力を計算します。さらに、探針の振動効果を含めた計算により動的な計測法のシミュレーションが可能です。

外力は、以下に示すファンデルワールス力を定義しています。

$$\vec{f}(\vec{r}) = C_1 \rho_1 C_2 \rho_2 dV_1 \sum_{r_2} dV_2 \left[\frac{6}{r_{12}^6} \left(1 - \frac{R_{\text{rep}}^6}{r_{12}^6} \right) \frac{\vec{r}_{12}}{r_{12}^2} \right] \vec{r}_{12} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$$

このファンデルワールス力の相互作用強度を決めるパラメータ C_1 と C_2 はそれぞれ材質のハマカー一定数を用いて次の式で計算されます。

$$\frac{\sqrt{H_1}}{\pi^2} = C_1 \rho_1 \quad \frac{\sqrt{H_2}}{\pi^2} = C_2 \rho_2$$

探針の全要素と試料の全要素の間でこのファンデルワールス力が計算されます。た

だし要素間の距離がある程度以上離れている場合は計算が省略されます。

3. 液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ (LIQ)

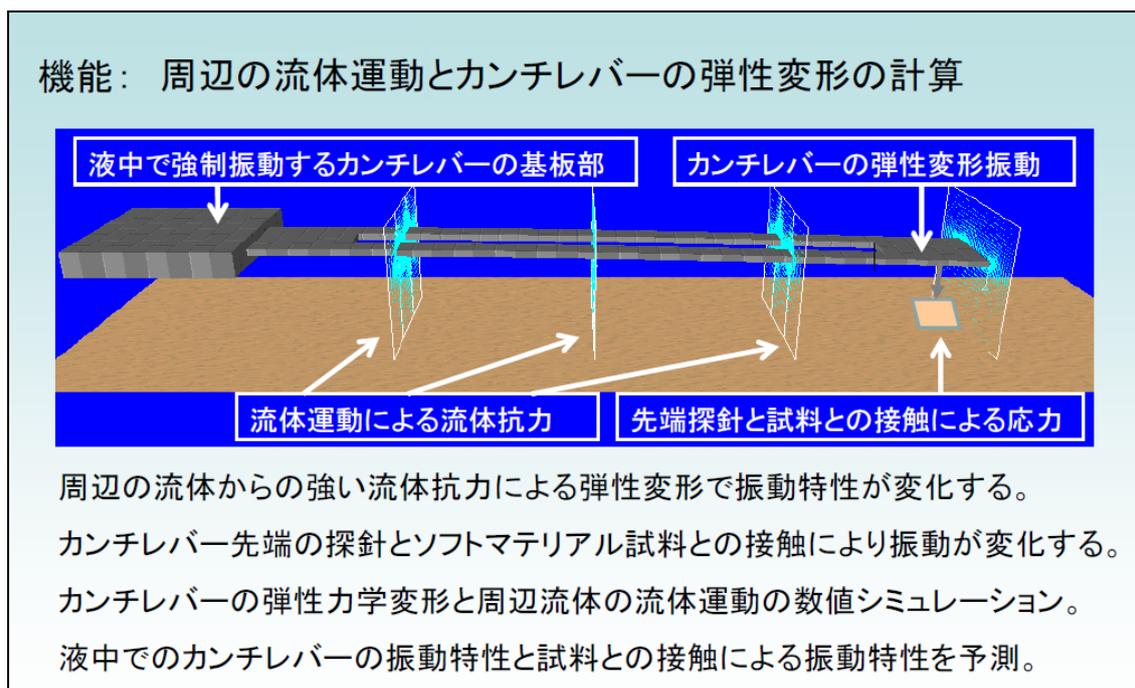


図 10 周辺の流体運動と管理レバーの弾性変形の計算

図 10 に示すように液中ソフトマテリアルAFMシミュレータは、液中でカンチレバーを強制振動したとき、周囲の環境から受ける影響を評価するためのシミュレータです。

本シミュレータは、任意の平面形状のカンチレバーの、周辺の流体の運動、レバーが受ける流体抗力、抗力によるレバーの弾性変形、カンチレバー先端の高さと傾きの時間発展を計算し、これらを総合して共鳴振動スペクトル曲線を算出します。また、ソフトマテリアルとの衝突効果、ノイズ的な流体分子との衝突効果、測定信号であるレーザースポット反射位置の予測の機能を備えています。

本シミュレータによって、液中でのカンチレバーの振動特性がわかり、高感度のカンチレバーの形状の設計、高精度測定のための振動条件の検討に用いることができます。また、ソフトマテリアルなどの粘弾性体に探針が衝突する状況も考慮しているので、振動状態の変化からソフトマテリアルの弾性率などの物性値を推測することができます。さらに、動的SPM 法の各種の特殊な制御法による高度な定量解析を支援します。

計算式：

短時間で計算できる簡略モデルでの近似式で計算。

カンチレバーの上下振動での弾性変形の計算式

$$\rho S(z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} h(z) = -\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[EI(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} h(z) \right] - \gamma \rho S(z) \frac{\partial}{\partial t} h(z) + F^{\text{liq}}(z) \quad \text{一次元梁モデル}$$

カンチレバーの回転振動での弾性変形の計算式

$$\rho I(z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \theta(z) = GI(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta(z) + T^{\text{liq}}(z) \quad \text{一次元軸モデル}$$

周辺流体の流体運動の計算式

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \mu \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right] \quad \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right] = -\omega \quad \text{二次元非圧縮粘性流体モデル} \\ \text{+ ストークス近似}$$

ソフトマテリアルとの接触による応力の計算式

$$f(h) = -k(h - h_{\text{touch}}) \quad h < h_{\text{touch}} \quad \text{バネモデルの場合}$$

$$f(h) = -k(h - h_{\text{touch}}) - \gamma v \quad h < h_{\text{touch}} \quad \text{ダンパーモデルの場合}$$

本シミュレータでは、弾性体としてのカンチレバーの変位振動と、流体力学とを有限要素法で同時に解きます。

まず、弾性体部分について、ほぼ水平面内にあるカンチレバーの軸方向の水平軸をz軸とします。z軸上のカンチレバーの各点の鉛直方向の高さの平衡状態からの変位を $h(z)$ としています。 ρ はカンチレバー材料の密度です。 $S(z)$ は、z位置でのカンチレバーの断面積(横 $w(z)$ 、縦 $d(z)$ として $S(z) = w(z)d(z)$)を表します。 E と G は、それぞれ、カンチレバー材料の縦および横方向のヤング率です。また γ は、カンチレバー材料で指定される減衰率です。 $I(z)$ は、z位置でのカンチレバーの断面2次モーメントを表しており、以下の式であらわされます。

$$I(z) = w(z)d(z)^2/2$$

$F^{\text{liq}}(z)$ と $T^{\text{liq}}(z)$ は、ともに外力です。 $F^{\text{liq}}(z)$ は、 z 位置における流体からの抵抗力と、探針が試料から受ける接触力の和です。一方、 $T^{\text{liq}}(z)$ は、 z 位置における流体からの抵抗力と、探針が試料から受ける接触力のトルクの和です。

次に流体の運動を考えます。 z 軸に垂直な水平方向を x 軸、鉛直方向を y 軸とします。カンチレバーの長さの範囲内において、 z 軸の複数の位置での xy 面を考え、この面内で流体の運動方程式を解きます。カンチレバーは軸方向に十分長いため、流体の運動は軸方向に対して一様であると仮定しました。この仮定によって、弾性体としてのカンチレバーと、環境から受ける影響を数値的に解析することが可能となりました。

流体の運動速度は、流体中の音速に比べて十分に遅いため、流体の体積が変化しない非圧縮性の流体として扱います。そのため計算の基礎方程式は、次式のナビエ・ストークスの方程式となります。

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\nabla P + \mu \Delta \vec{v} \quad \nabla \cdot \vec{v} = 0$$

\vec{v} は xy 平面内の速度ベクトル場の分布を、 P は、圧力場の分布を表します。また μ は動粘性率で、流体の密度 ρ および流体の粘度 ν による次式で表されます。

$$\mu = \nu \rho$$

流体のスケールは $100 \mu\text{m}$ と非常に小さいため、流体の運動はその慣性よりも粘性に支配され、慣性の効果は無視することができます。ナビエ・ストークスの方程式は、以下のように近似されます。

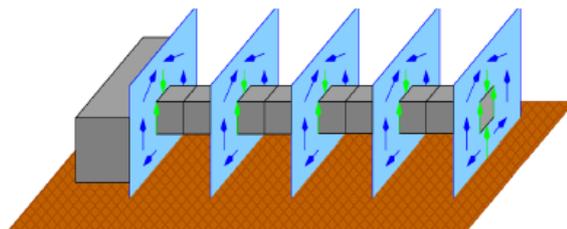
$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\nabla P + \mu \Delta \vec{v} \quad \nabla \cdot \vec{v} = 0$$

二次元非圧縮粘性流体の運動の記述には、速度場 \vec{v} と圧力場 P との記述よりも流れ関数 Ψ と渦度 ω の二つのスカラー場での記述が便利です。これらのスカラー場は、次式で定義されます。

$$v_x = +\frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad v_y = -\frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad \omega = \partial_x v_y - \partial_y v_x$$

ナビエ・ストークスの方程式へ代入することで、流れ関数・渦度法による流れの基礎方程式を次の通り得ることができます。

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \mu \left[\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right]$$

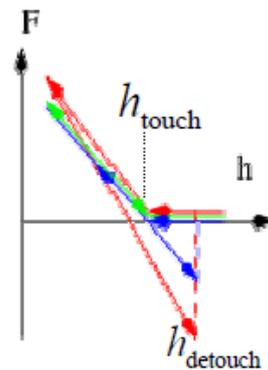


$$\left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right] = -\omega$$

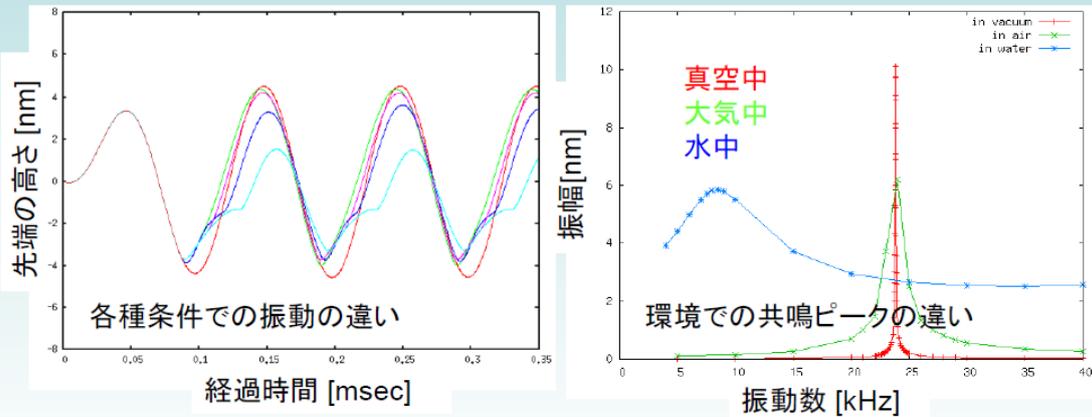
流体は当初は静止していますが、カンチレバーの振動によって流れが発生します。カンチレバーと流体が接触するカンチレバー表面では流体の速度はカンチレバーの速度と一致します。基盤表面や十分に遠方では流体は静止しています。これらが流体の境界条件となります。カンチレバーの運動には往復振動と回転振動がありますが、いずれもカンチレバー断面の大きさに比べて微小であるため、その位置は時間変化せず、ただ表面に速度があるものと近似しています。

カンチレバー先端の探針が、試料のソフトマテリアルと接触した際の接触応力として、下の4種類(何も無い真空の場合のはのぞく)の接触応力モデルで応力が計算されます。4種類の応力モデルは、弾性ばねモデル、粘着性の弾性ばねモデル、粘弾性ばね+ダンパーモデル、液膜のメニスカスモデルです。

elastic	$f(h) = -k(h - h_{\text{touch}}) \quad h < h_{\text{touch}}$
adhesive	$f(h) = -k(h - h_{\text{touch}}) \quad \begin{cases} h < h_{\text{touch}} \\ h < h_{\text{detach}} \end{cases}$
Visco-elastic	$f(h) = -k(h - h_{\text{touch}}) - \gamma v \quad h < h_{\text{touch}}$
Visco-adhesive	$f(h) = -k(h - h_{\text{touch}}) - \gamma v \quad \begin{cases} h < h_{\text{touch}} & v < 0 \\ h < h_{\text{detach}} & v > 0 \end{cases}$



計算例：先端の振動の時間発展と振幅のスペクトル



流体抗力、弾性変形、試料接触による先端の高さの振動を予測

振動の振幅の振動数スペクトルも予測

指定形状のカンチレバーの水溶液中での動作特性を予測

図 11 先端の振動の時間発展と振幅のスペクトル

このようなモデルで、カンチレバー振動のシミュレーションを行うと、図 11 の左側のようなグラフを得ることができます。カンチレバー先端部の高さを時間変化を追ってプロットしたもので、複数の曲線が見られます。それぞれ、振動の環境(赤:真空中、緑:大気中、青:液中)の違いを表しており、試料との接触も考慮されています。この曲線を長時間にわたってシミュレートすることで、図 11 の右側のような共鳴周波数曲線を得ることができます。本シミュレータでは、環境の違いはもちろん、カンチレバーの形状による共鳴周波数の違いも得ることができます。

4. 原子分子ナノ材料AFM像シミュレータ (CG/MD)

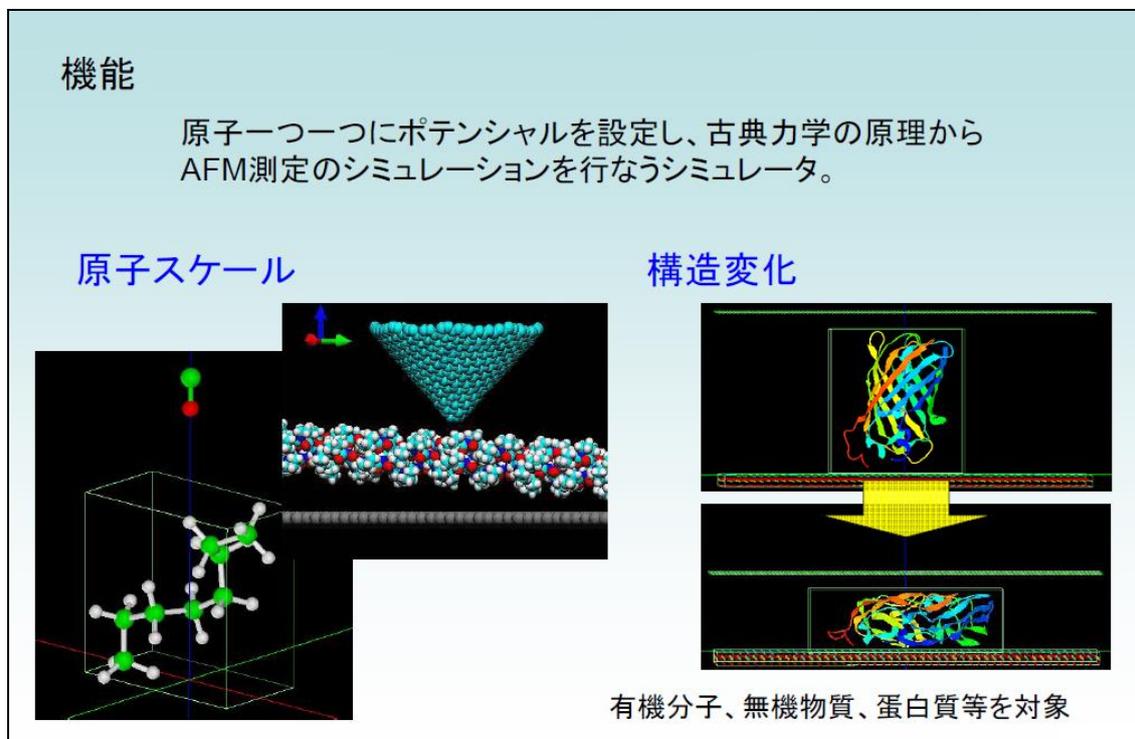


図 12 原子分子ナノ材料 AFM シミュレータの概要

図 12 に示す原子分子ナノ材料 AFM シミュレータは、探針および試料を原子の集団としてモデルを組み立て、個々の原子に古典力場を設定することで、AFM 画像のシミュレーションを行います。

本シミュレータには、二つのソルバーが準備されています。ひとつは、CG (共役勾配) 法による構造最適化 AFM 像シミュレータで、もうひとつは、MD (分子動力学) 法による分子動力学 AFM シミュレータです。

いずれのシミュレータも、原子間に働く力の計算は、古典力場法を用いた共通の方法となります。違いは、その安定構造の求め方 (後述) のみです。

古典力場法は、以下のポテンシャル関数 $U(r)$ によって原子間の結合状態を記述します。すなわち、結合エネルギー、結合角エネルギー、二面角エネルギー、非結合エネルギー (ファンデルワールス項、静電相互作用項) から構成されています。

$$\begin{aligned}
U(\mathbf{r}) &= U_{\text{bond}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{dihedral}} + U_{\text{van der Waals}} + U_{\text{electrostatic}} \\
&= \sum_{\text{bonds}} k_i^{\text{bond}} (r_i - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_i^{\text{angles}} (\theta_i - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dihedrals}} k_i^{\text{dihe}} [1 + \cos(n_i \phi_i + \delta_i)]^2 \\
&\quad + \sum_i \sum_{j \neq i} 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}
\end{aligned}$$

これを次の運動方程式に代入することで、系の原子配置や時間発展を計算します。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\vec{\nabla} U(\mathbf{r})$$

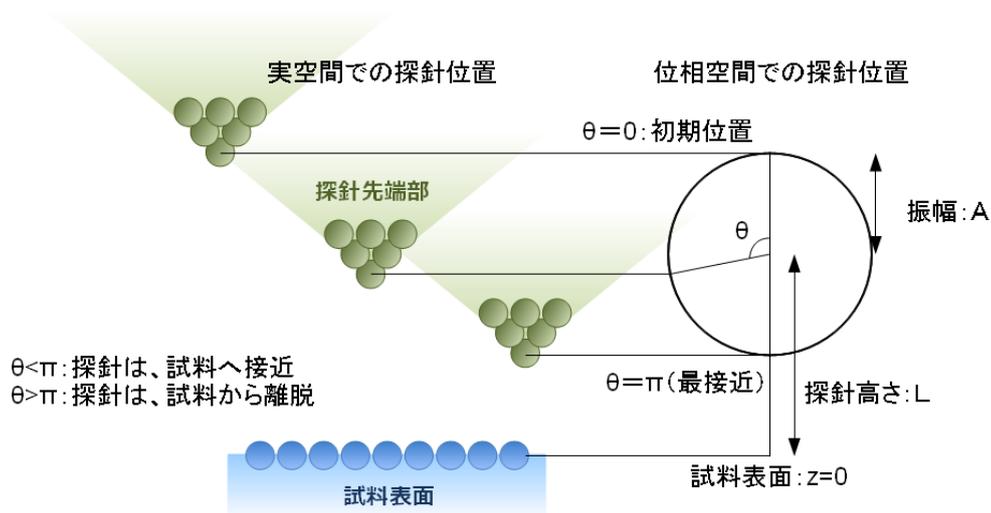
ここで、 m_i は i 番目の原子の質量、 \mathbf{r}_i は原子位置、 \mathbf{F}_i はその原子に働く力、 t は時間を表します。

古典力場法の周波数シフト解析理論

古典力場による試料探針間力の計算

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

f_0 : 共鳴周波数
 k : カンチレバーばね定数



計算された原子に働く力は、探針に所属する原子について和をとることで探針に働く力として得ることができます。この力を上記の周波数シフトの定式へ代入することで、周波数シフトを評価しています。

4-A. CG 構造最適化 AFM 像シミュレータ

このシミュレータでは、共役勾配(CG)法により、与えられた探針位置ごとの系(探針+試料+基板)の安定原子配置を決定します。その原子配置において、探針が受ける力を求めます。このとき、系の温度は絶対零度を仮定するため、温度の揺らぎ効果は考慮されません。

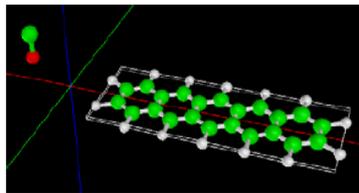
Applications of the AFM simulator Using classical force field,

3. AFM image simulator
for atoms/molecules/
nanostructures

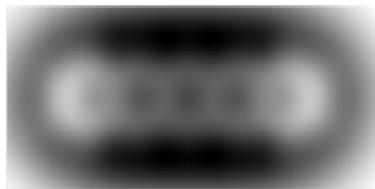
$$\Delta f = rf_0 = -\frac{f_0}{2k_A\pi} \int_0^{2\pi} F(A \cos \theta + L) \cos \theta d\theta$$

AFM image of pentacene by a CO tip

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

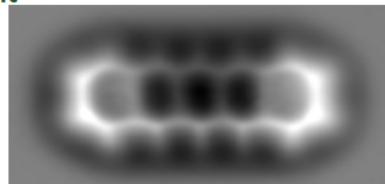


simulation



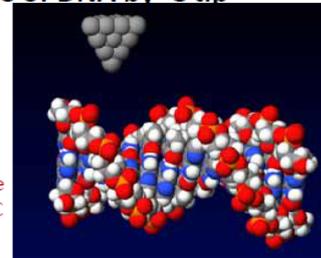
experiment

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

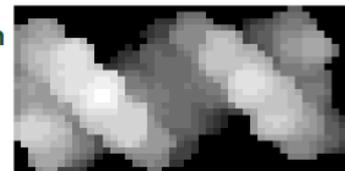


AFM image of DNA by C tip

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



simulation
Tip C 1 atom



simulation
Tip C 29 atom



図 13 構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)の適用

図 13 の左側は、ペンタセン分子を一酸化炭素探針モデルで走査したときの AFM 像の比較を表します。上が本シミュレータによるシミュレーション結果で、下は Gross らによる観測結果です。引力(黒い部分)や斥力(明るい部分)のコントラストが、とてもよい一致を示しています。

一方、図 13 の右側は、DNA 構造を異なるサイズの探針モデルで走査したときの AFM 像の比較を示します。上は、原子一個による走査で、下は原子29個(ダイヤモンド構造)による走査で得られた像です。探針先端部の大きさが小さいとき、解像度が上がることを示しています。

4-B. MD 分子動力学AFMシミュレータ

このシミュレータでは、分子動力学(MD)法により、与えられた探針位置ごとの系(探針+試料+基板)の原子配置を決定します。この原子位置は、初速度や温度を初期条件として、各原子についてニュートンの運動方程式を解く事で得られます。系の温度はMD法の範囲内で与えることができ、温度の揺らぎ効果を考慮することができます。ただし平衡状態に達するまで大きなタイムステップを必要とすることが多く、そのため計算コストは増大します。

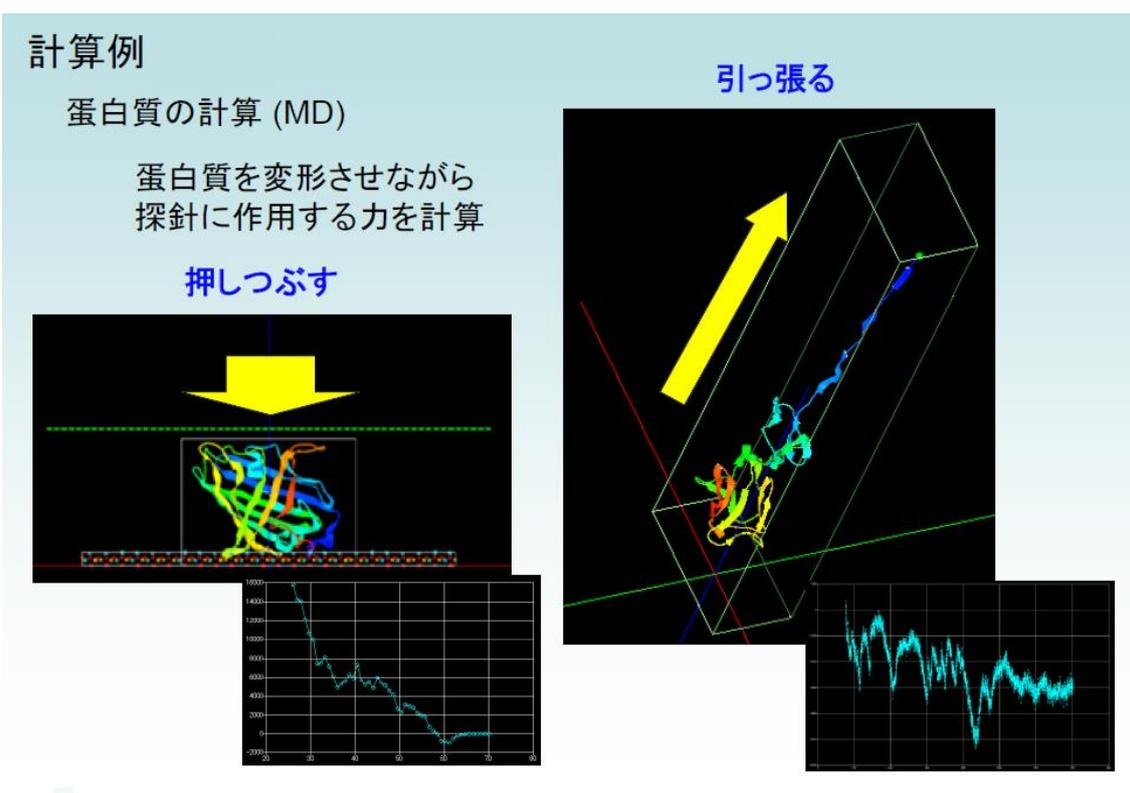


図 14 MD 法によるタンパク質分子の計算例

図 14 は、MD 法によって、タンパク質分子の探針(グラファイト)による押しつぶし、および引き延ばしをシミュレートしたときのフォースカーブを表しています。MD 法で得られるフォースカーブは、CG 法で得られるフォースカーブに比べて、ノイズが大きいのに見えます。これは温度揺らぎの効果が入っているためです。ただし、カーブの不連続の中には、原子構造の突然の変形が原因のものも含まれていることに注意が必要です。

シミュレーション初期におけるK イオンの挙動

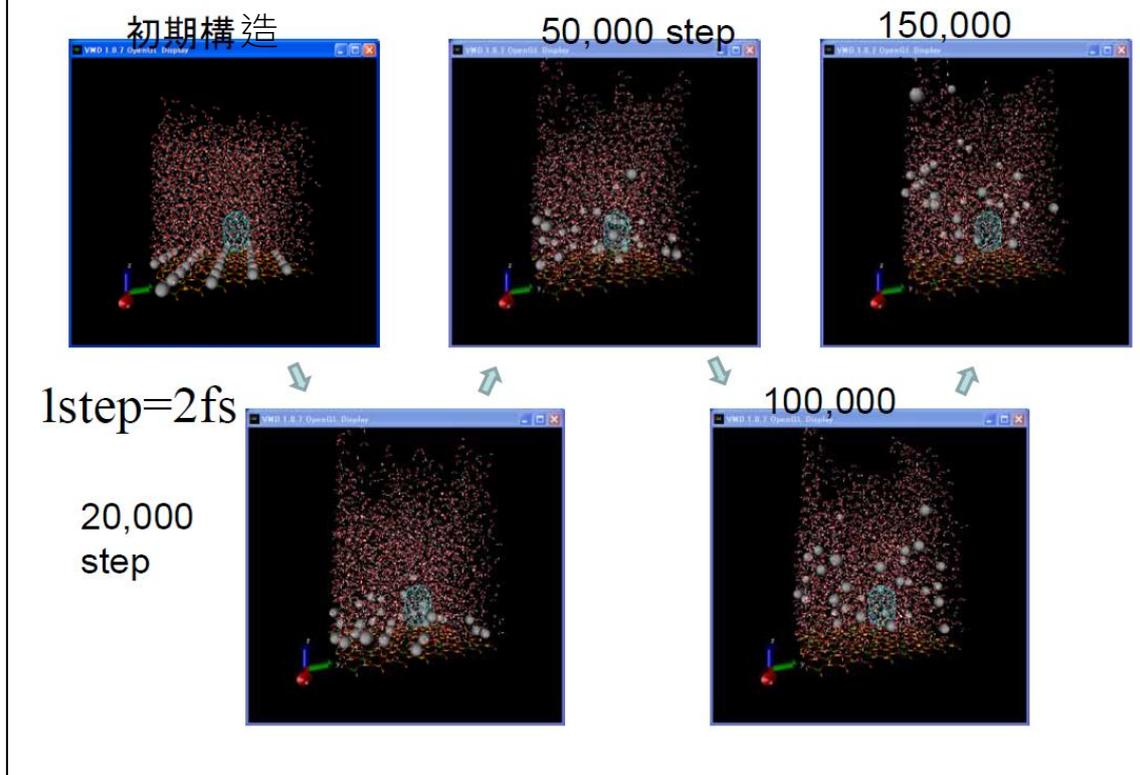


図 15 液中 AFM を模したシミュレーション結果

図 15 は、液中 AFM を模したシミュレーション結果です。時間が経過するに従って、マイカ表面のカリウム原子が、表面から液中へ離脱していく様子が示されています。図中のカーボンナノチューブは、探針を模しています。

5. 量子論的SPM像シミュレータ (DFTB)

量子論的 SPM 像シミュレータでは、量子力学に基づいた電子状態計算を行う事で、走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像、原子間力顕微鏡 (AFM) 像、およびケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) 像をシミュレートすることができます。

電子状態計算には、密度汎関数法に基づいた強束縛近似計算 (DFTB) 法を用いています。これにより、密度汎関数法で通常必要とされる大きな計算コストを、軽減させています。DFTB 法では、全エネルギーを以下の式で表現します。

$$E_{\text{TB}} = \sum_i^{\text{occ}} \langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta}^N \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} + E_{\text{rep}}$$

第一項は、占有された分子軌道によるフォック行列の期待値の総和、第二項は基準電荷からのずれ Δq_d によるクーロンエネルギー、第三項は原子間斥力(と、交換相関エネルギー)です。第一項と第三項は、原子対でパラメータ化された数値データを利用します。第二項は、原子種ごとに定義された γ 関数を用いて、電荷のずれを自己無撞着に決定します。得られた電子状態から、以下のそれぞれの SPM で必要な物理量を計算することになります。

5-A STM像シミュレータ

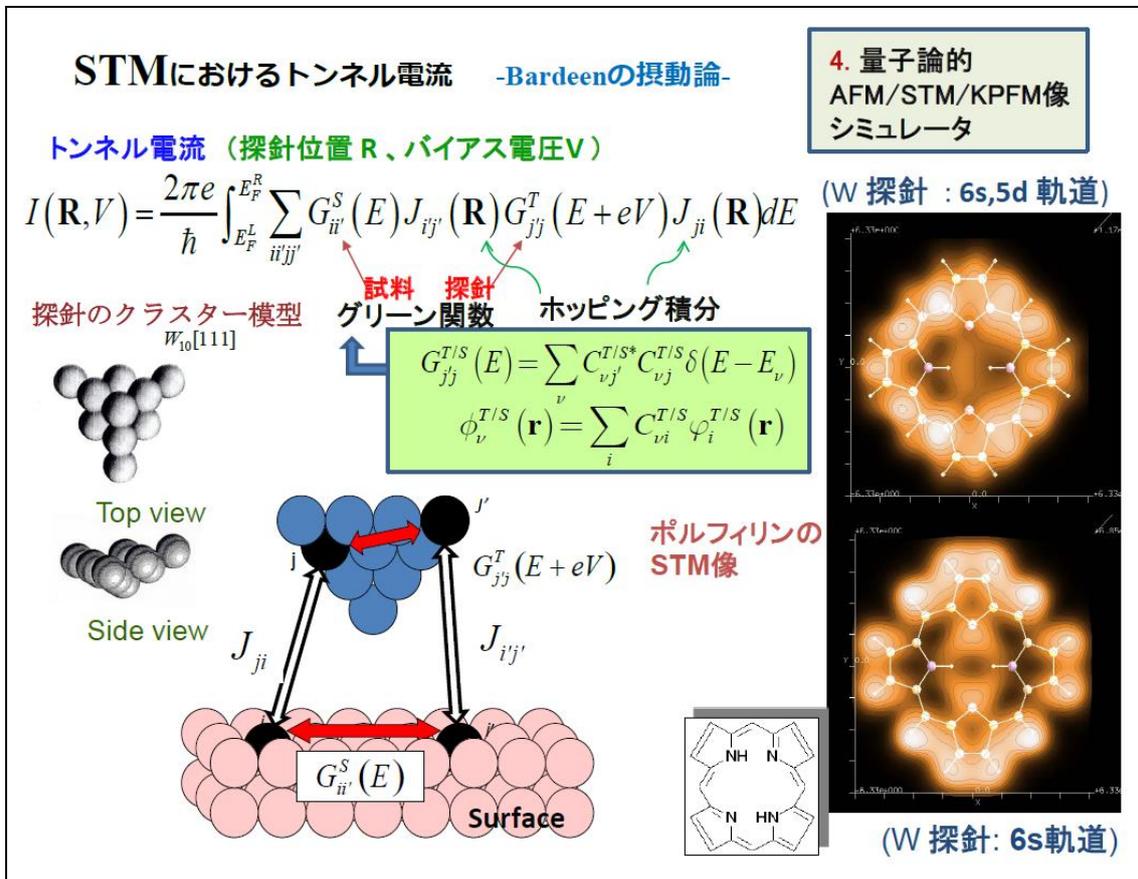


図 16 STM 像シミュレータの概要

図 16 に示す STM シミュレータでは、バーディーンの方法を用いることで、探針試料間のトンネル電流を計算します。探針試料間の電流は、図 16 のようなグリーン関数とホッピング積分によって表現されます。グリーン関数は、前述のフォック行列から、またホッピング積分は、DFTB 計算に用いたパラメータから得ます。

このとき、それぞれの関数値は、探針位置に依存しないので、探針および試料としての電子状態は、同一探針・同一試料でただ一度だけ計算すればよいので、計算コストの軽減につながります。探針試料間のホッピング積分についても、パラメータを利用するため計算コストは微小です。

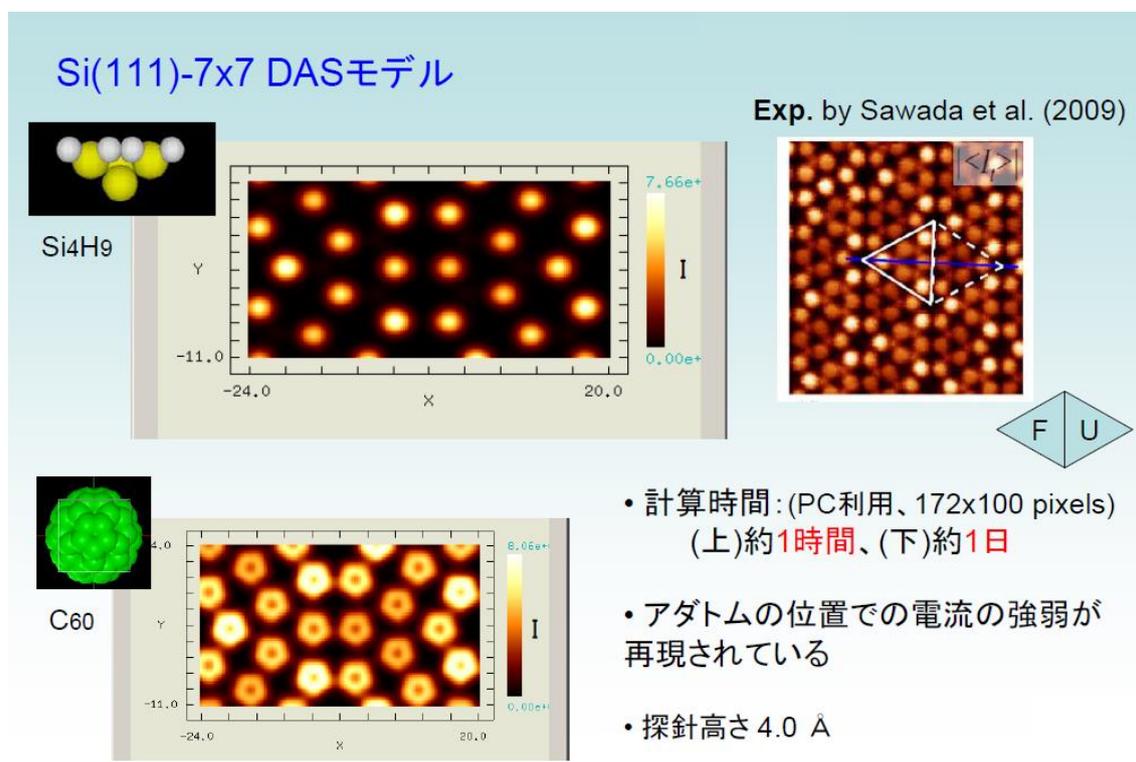


図 17 Si(111)-7x7-DAS 表面を走査したときのシミュレーション結果

図 17 は、各種探針モデルで、Si(111)-7x7-DAS 表面を走査したときのシミュレーション結果を示しています。右の像は、実験による像です。単位胞原子の明るさや、Faulted half と Unfaulted half の明るさの違いなどが再現されており、良い一致を示しています。これまで Si(111)-7x7-DAS のような電子状態が重要な役割をもつ、大きな単位胞の試料表面をシミュレートすることは一般的に困難でしたが、本シミュレーションでは、それを可能にしました。

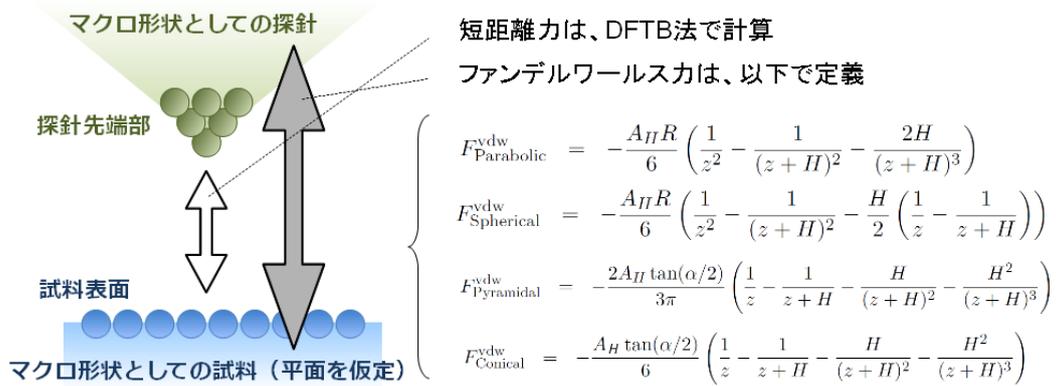
5-B AFM 像シミュレータ

各原子上に働く力は、ヘルマン・ファインマン力として、全エネルギーを各原子位置について微分し、得ることができます。得られた原子間力を使用して、古典力場法で用いた周波数シフトの式へ代入することで、周波数シフトを得ることができます。

AFM 像の周波数シフトの計算では、実験値と直接比較を可能とするため、マクロな物体としてのファンデルワールス力を現象論的に考慮しています。マクロな探針形状

として、放物面、半球、ピラミッド型、そして円錐型を準備しました。それぞれの探針形状について以下の通り定義しています。

マクロ形状によるファンデルワールスカの付加



ここで A_H はハマカ一定数で、探針と試料表面を構成する元素に依存する定数です。 α はマクロ形状における探針先端部のなす角度、 H はその高さであり、 R は曲率半径を表します。

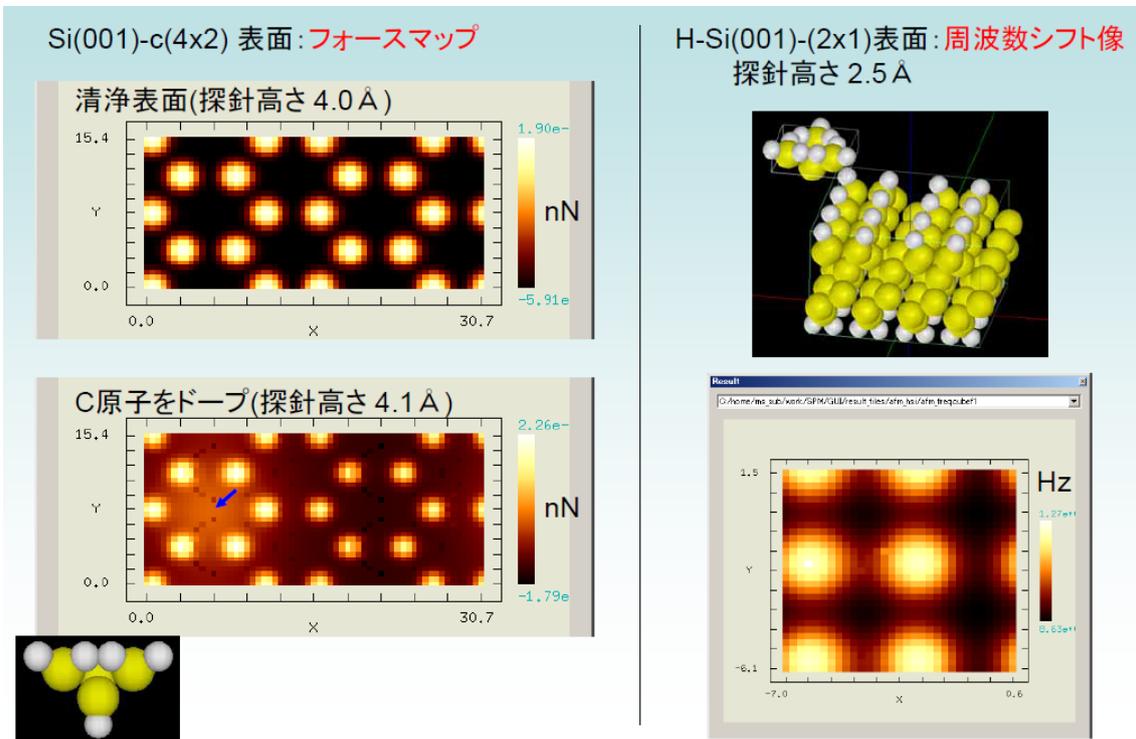


図 18 Si(001)-c(4x2)表面や Monohydride Si(001)表面のシミュレーション結果

図 18 は、Si(001)-c(4x2)表面や Monohydride Si(001)表面のシミュレーション結果を表しています。像の形状が、実験値と良い一致を示していますが、フォースや周波数シフトの絶対値も非常に良い一致を示しています。

5-C KPFM像シミュレータ

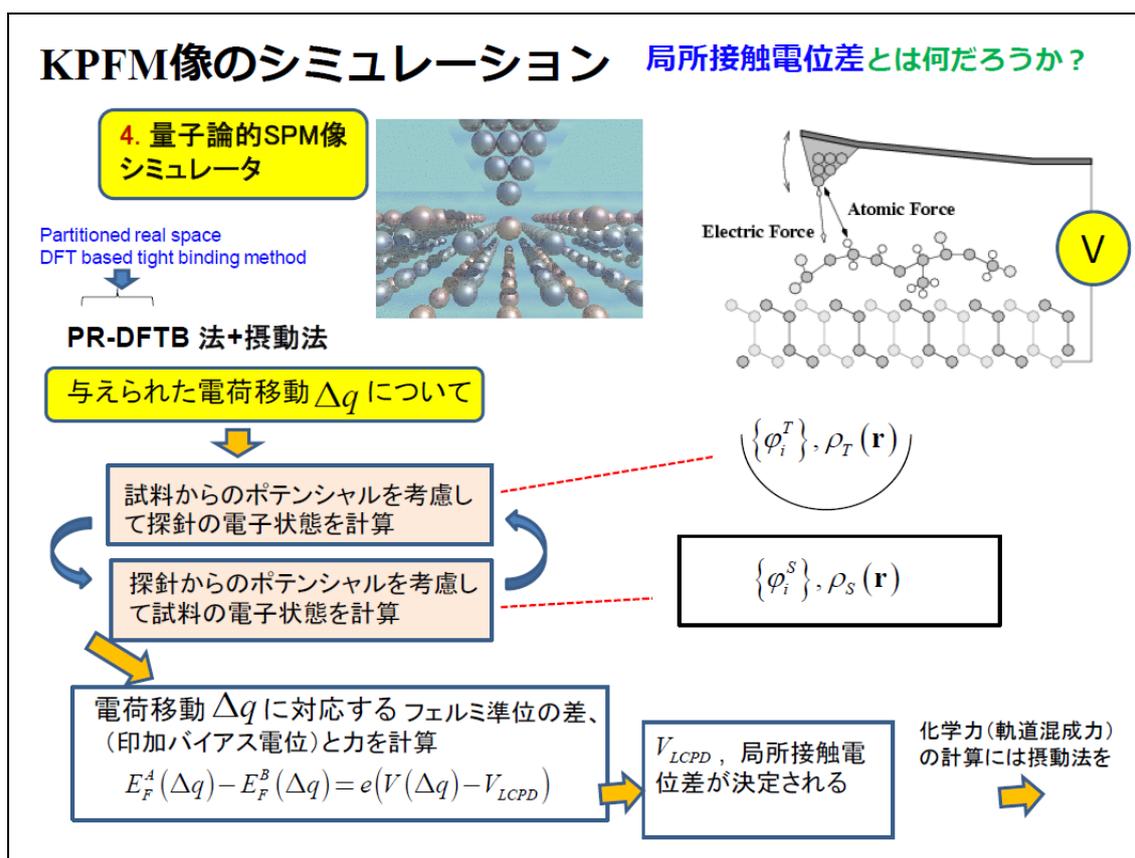


図 19 KPFM 像シミュレータの概要

図 19 に示す KPFM 像シミュレータは、探針と試料の間に実際に電圧を印加したうえで、電子状態を計算します。そして、探針に働く力の大きさが最小になるときの電圧を、各探針位置でプロットすることで、KPFM 像(局所接触電位差像)をシミュレートします。

本計算において、探針と試料の間へ印加する電圧を表現するために、分割実空間(PRDF)法を用いました。この方法では、探針と試料を含む全体の空間を、探針だけの空間と、試料だけの空間に分割します。そして、両者の間に軌道の混成がないとすることで、それぞれの空間にフェルミレベルを定義して、電圧を表現するという手法です。ただし、フェルミレベルを入力値として与えることができないため、印加電圧の初動を与えるために、初期状態として電荷を探針試料間で分極させます。この状態で、

探針空間および試料空間で個別に電子状態を求めます。ただし、クーロン相互作用 (DFTB 法第二項) は、全空間で解きます。探針試料間の移動電荷から印加電圧の大きさを逆算し、局所接触電位差を求めます。

この方法では、KPFM で観測される原子解像度が再現されません。研究の結果、KPFMにおける原子解像度は、探針試料間の軌道混成によって生じることが判りました。そのため、探針試料間の軌道混成を摂動項として取り入れることで、原子解像度を再現することに成功しました。

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

-image of local contact potential difference-
effect of embedded impurity atoms

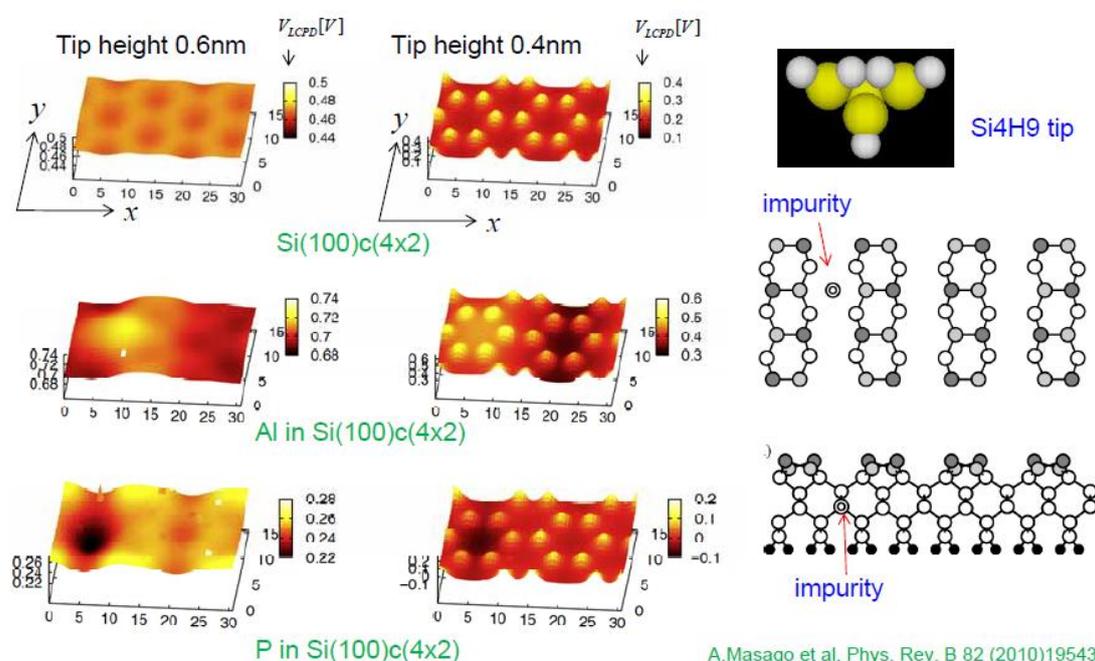


図 20 シリコン表面を、KPFM で走査したときのシミュレーション結果

図 20 は、試料表面のごく浅い部分に不純物を持っているとしたシリコン表面を、KPFM で走査したときのシミュレーション結果です。不純物の表面位置に原子スケールよりもやや大きいスポットが現れています。また、試料表面の原子によるスポットも確認することができます。

6. モデリング機能

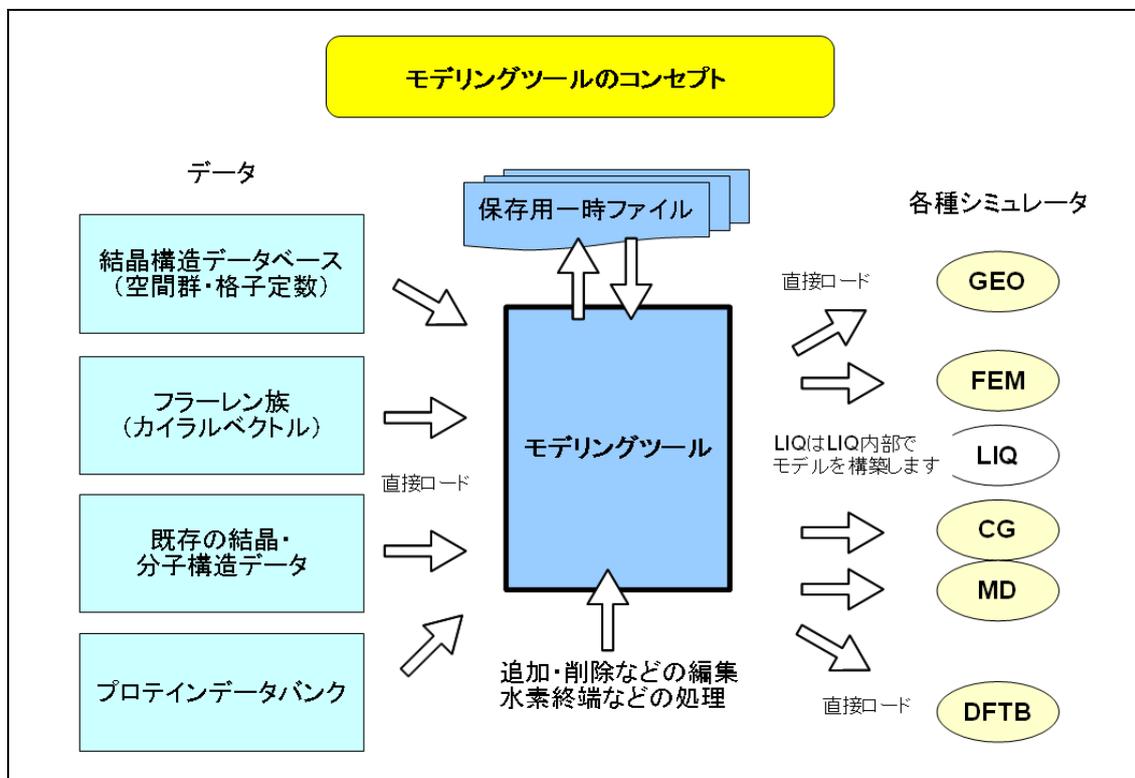


図 21 モデリング機能の概要

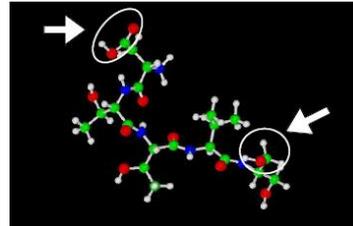
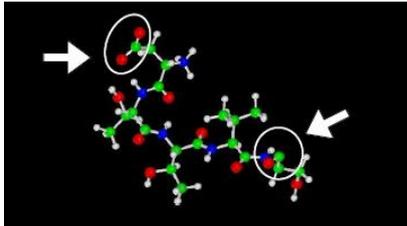
図 21 に示すモデリング機能は、補助機能のひとつで、SPMシミュレータで利用する探針や試料の初期構造を作成するためのツールです。このツールでは原子を取り扱う事で、試料構造を作成しますが、作成したデータは高速相互予測 AFM シミュレータや連続弾性体 AFM シミュレータで使用することも可能です。

実験条件から予想される試料の初期構造を、各種シミュレータで利用可能な形式で作成するための機能として作成されました。また、既存の構造ファイルを利用することで、不純物などを含んだ派生形の構造を速やかに作成することができます。

本機能には、各種シミュレータで利用可能な形式での作成に関して、利便性を高めるため、以下の機能を備えています。

- 原子構造を与えることで、古典力場ポテンシャル(MM3ポテンシャル)の ID を自動的に生成します。

- 原子構造を与えることで、古典力場法に必要な配位情報(個々の原子に直接結合する原子の情報)を自動的に生成することができます。
- プロテインデータバンク中の欠損した水素情報の追加(水素終端)。自動的にカルボキシル基などの官能基を考慮して水素付加を行う。



- 個々の原子の削除、移動、原子種変更の原子構造編集。

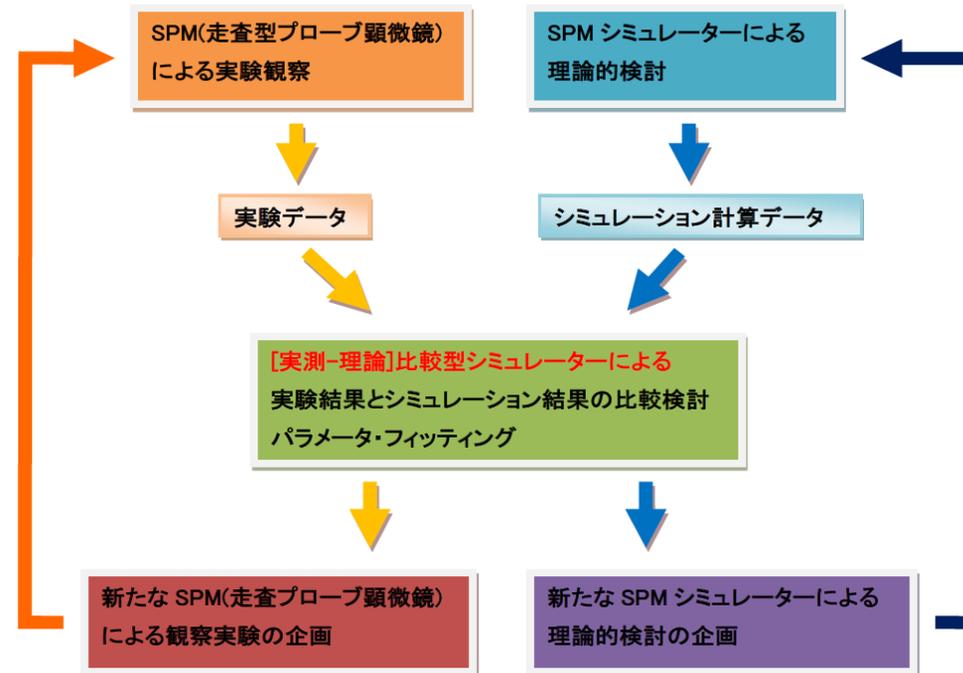
No.	Spec	x [ang]	y [ang]	z [ang]	Edit
46	C	-3.08026	-0.71136	-1.67785	
47	C	-1.84814	0.00000	4.67785	Modify
48	C	-3.08026	0.71136	-1.67785	
49	C	-0.61606	-0.71136	4.67785	Modify
50	C	-0.61606	-0.71136	-1.67785	
51	C	0.61606	0.00000	4.67785	Modify
52	C	-0.61606	0.71136	-1.67785	
53	N	1.84815	-0.71136	1.67785	
54	C	1.84815	-0.71136	-1.67785	Modify
55	C	3.08026	-0.00000	1.67785	
56	C	1.84814	0.71136	-1.67785	
57	C	4.31235	-0.71136	1.67785	
58	C	4.31235	-0.71136	-1.67785	
59	C	5.54444	-0.00000	1.67785	
60	C	4.31234	0.71136	-1.67785	
61	C	-0.77655	1.42271	1.67785	
62	C	-0.77655	1.42271	-1.67785	
63	C	-5.54444	2.13406	1.67785	
64	C	-0.77656	2.84542	-1.67785	
65	C	-4.31235	1.42271	1.67785	
66	C	-4.31235	1.42271	-1.67785	
67	C	-3.08024	2.13406	1.67785	
68	C	-4.31236	2.84542	-1.67785	
69	N	-1.84815	1.42271	1.67785	
70	C	-1.84814	1.42271	-1.67785	

- 既存の原子構造のインポート。

7. [実測-計算] 実験像・計算像比較検証機能

基本となるコンセプト

現在、世界で販売されている既存SPM 関連ソフトは、シミュレーションに特化したソフトと計測データの画像処理に特化したソフトの、2種類のどちらかに分類され、実測データ画像とシミュレーションデータの両方を、同一プラットフォーム上においてリアルタイムで比較・操作できるソフトウェアは存在しません。本「SPM シミュレータ」は、今後、[実測-計算] 比較型SPM シミュレータというコンセプトの基に開発を進め、**世界初のSPM 実験・理論ソフトウェアのプロトタイプ**を目指します。

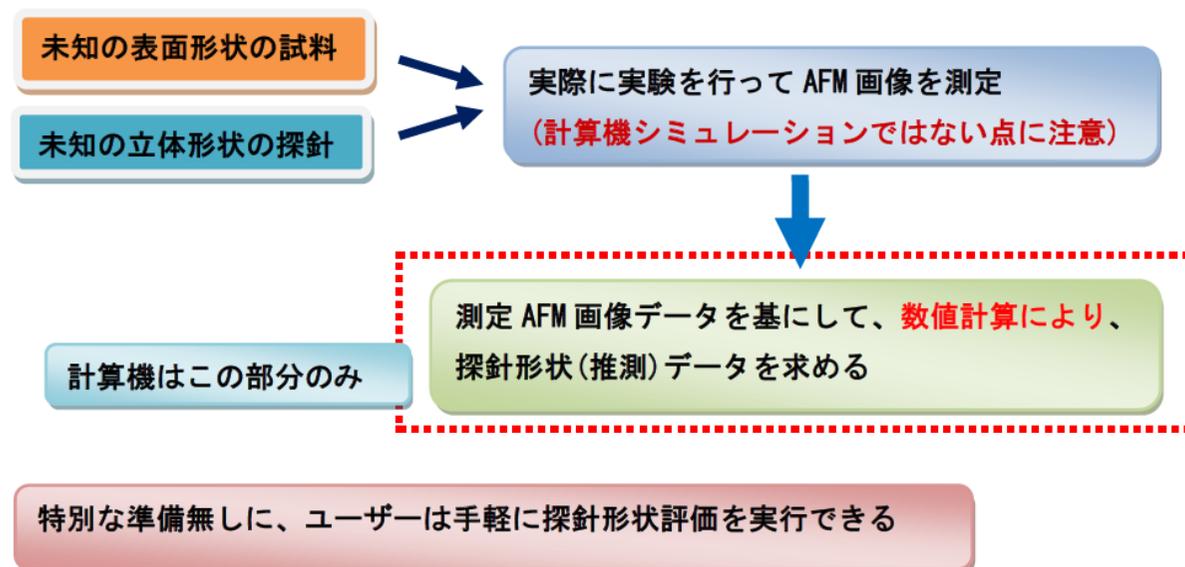


[実測-計算] 比較型SPM シミュレータは、これまで別々に取り扱われてきた実験データと理論シミュレーションデータを統一的に扱うもので、このようなツールが実現すれば、研究業務の質の向上、ユーザーの労力削減につながることを期待されます。さらに、SPM 実験家ユーザーが、[実測-計算] 比較型SPM シミュレータ活用することによって、以下の図に示す**実験とシミュレーションの相互的に補完し合うサイクル**を確立することが可能となり、本シミュレータがSPM 実験の今後の発展に大きく寄与することが期待されます。

今後、追加される機能

[実測-計算] 比較型SPM シミュレータ実現に向けて、以下の機能を追加します。

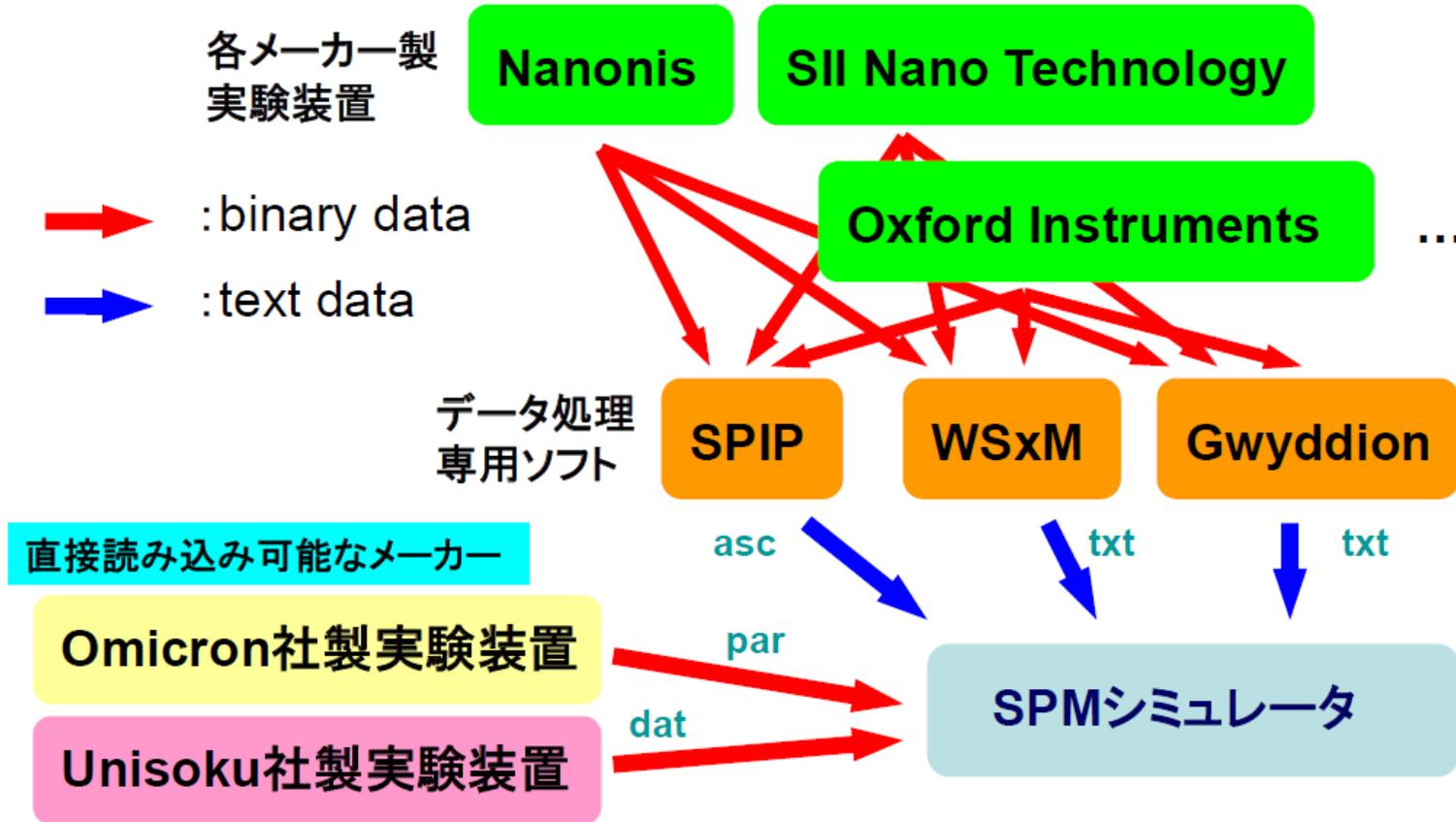
1. 現在使用可能な探針形状評価機能(ブラインド探針再構成法)を利用し、任意の表面形状試料のデータを基にした、探針形状を統計的に推測する機能。



2. SPM 実験データ読み込み機能：世界中で使用されている主要なSPM 実験装置の出力データを、そのままのデータ・フォーマットで読み込む、さらには、海外製SPM 実験データ処理ソフトウェアのデータファイルを、直接的に読み込む機能。
3. 実験・数値シミュレーションのデータ比較機能：SPM 実験出力データによる画像と、理論的シミュレーション結果から得られた画像を、並列されたウィンドウ上において同時に表示し、両者の統計的な相関関係等を調べる機能。
4. パラメータ・フィッティング機能：SPM 実験出力データに応じて、理論的シミュレーションのパラメータを調節・フィッティングする機能。

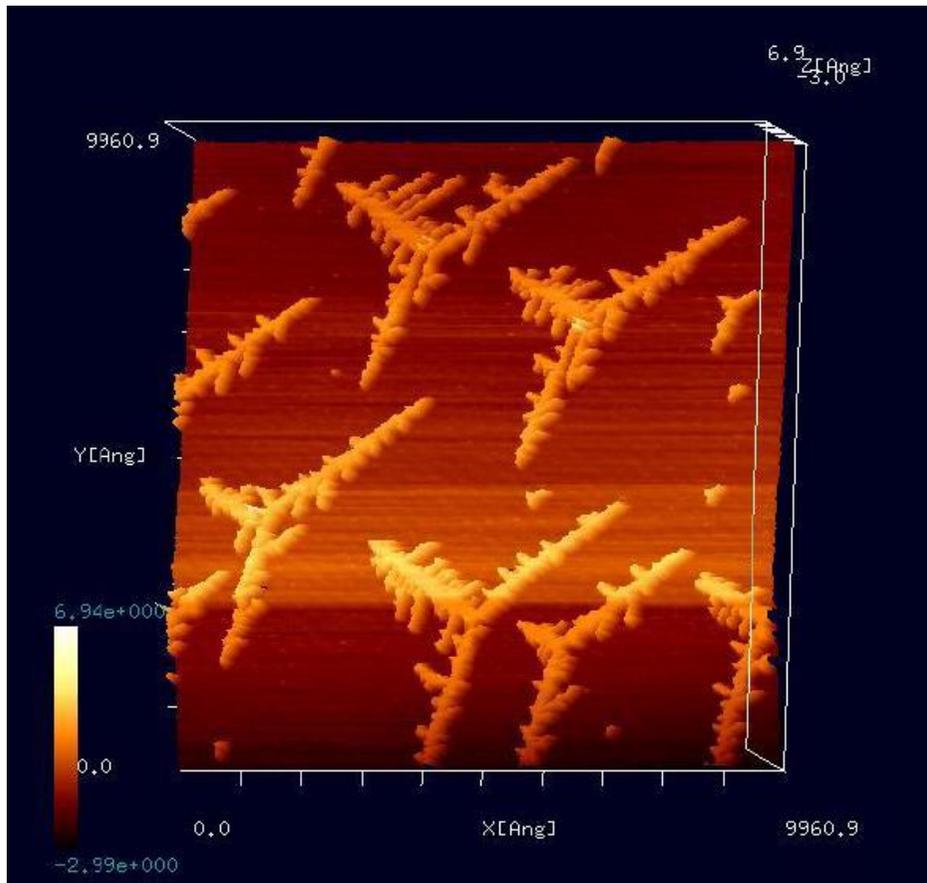
実験データ 読み込み機能

ほぼ全てのメーカー製SPM実験データを、SPIP, WSxM, Gwyddionを通して、間接的に読み込み可能



この他にも、JPEG, BitMap等、ほぼ全ての種類の画像データが読み込み可能

(例1) Omicron社製実験装置データ出力の読み込み 出力データファイルの拡張子は.par

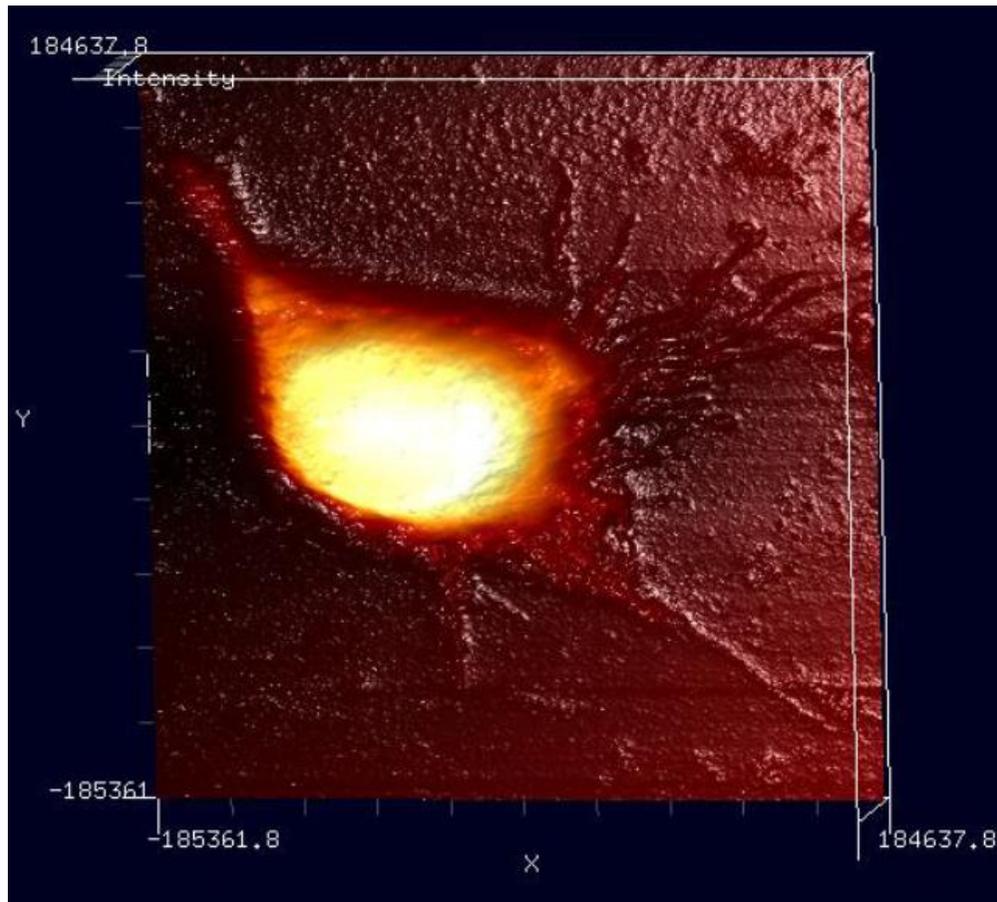


Ir結晶表面上にAuを蒸着し、温度を変化させることで、Au原子の集まりが、フラクタルな形状の島構造を成す様子。

(東京大学生産技術研究所福谷研究室提供, S. Ogura et al., Phys. Rev. B 73, 125442 (2006); S. Ogura and K. Fukutani, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009) 474210)

(例2) WSxM出力データの読み込み

出力データファイルの拡張子は.txt



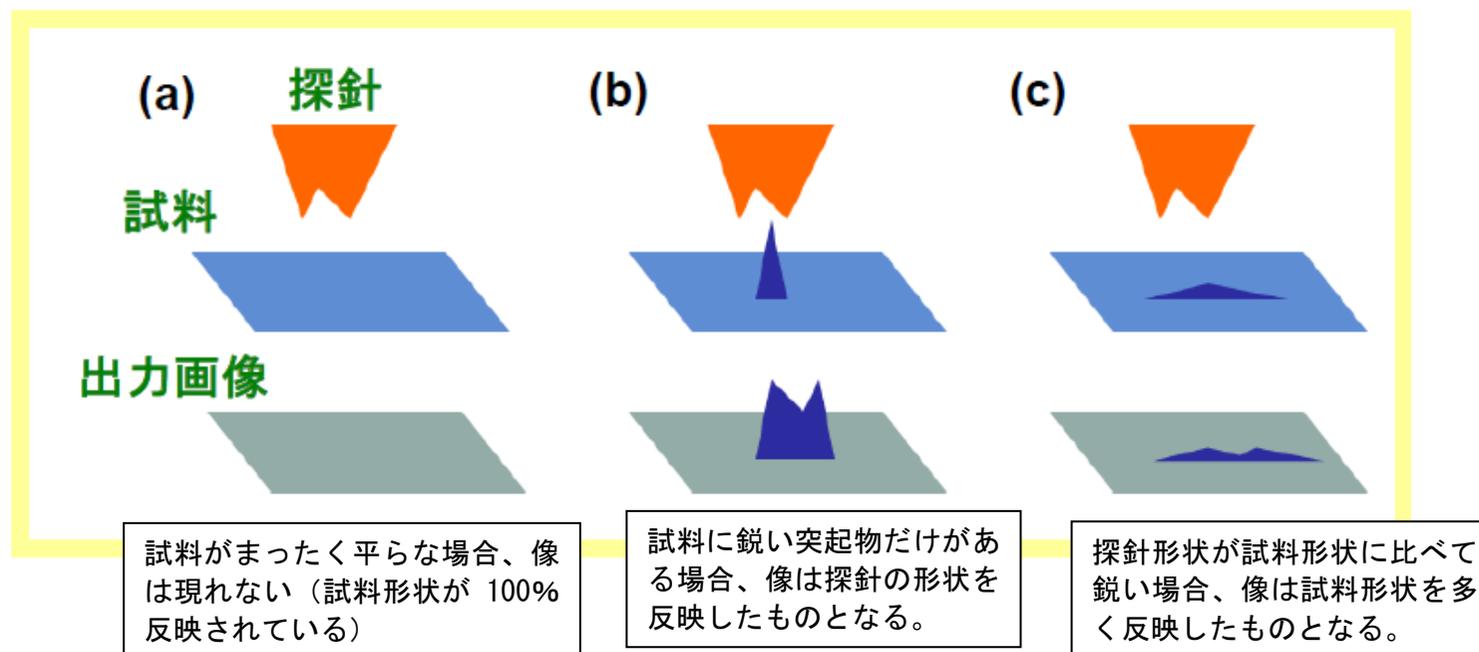
SPM画像データ解析ソフトWS x M(フリー)から、テキストファイルとして出力された画像データを、SPMシミュレータで読み込み・表示した図 [細胞(Cell)のAFMによる観察例] SPIP, Gwyddionに関するも、同様にデータ読み込み可能。

3D-View, lighting等、表現力豊かに画像表示。

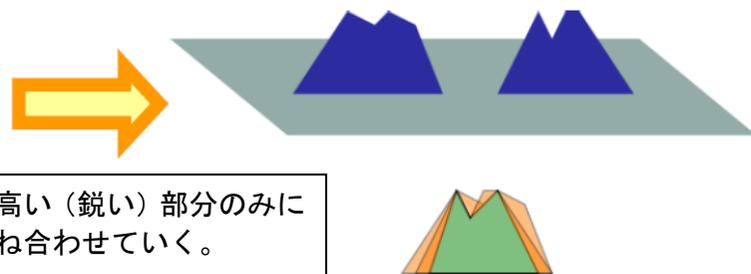
探針形状推定機能

Blind Reconstruction Method (BRM: ブラインド探針再構成法)

一般にAFM像は、試料表面形状だけでなく、探針形状も反映した像となっている。



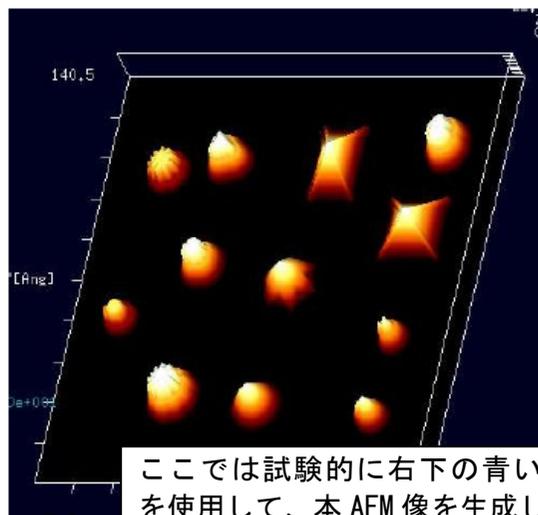
そこでBRM法では、実験で得られた測定AFM像の、複数の突起状の部分の形状データを、サンプルデータとして切り離し、重ね合わせを行う。



試料形状の高い (鋭い) 部分のみに注目し、重ね合わせていく。

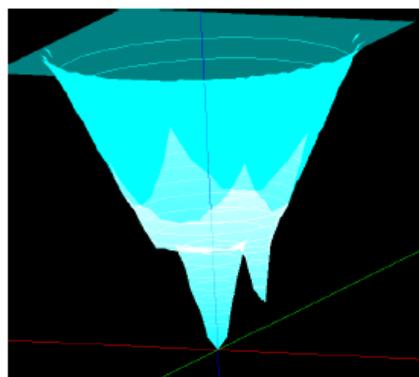
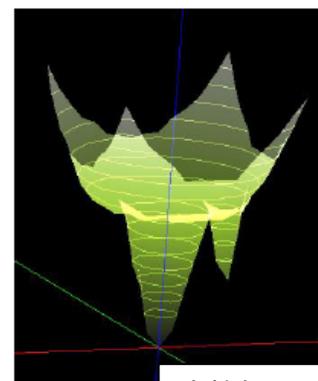
こうして得られた、重ね合わせた突起物の画像データの共通部分が、探針形状に近いと考える。したがってサンプルデータの数が増えると精度は上昇する。

Blind Reconstruction Methodの具体例



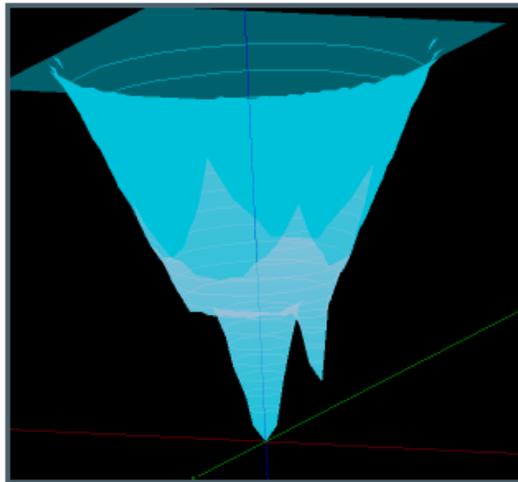
仮想的に作成した、尖った形状の多い試料のAFM像

BRM法の適用



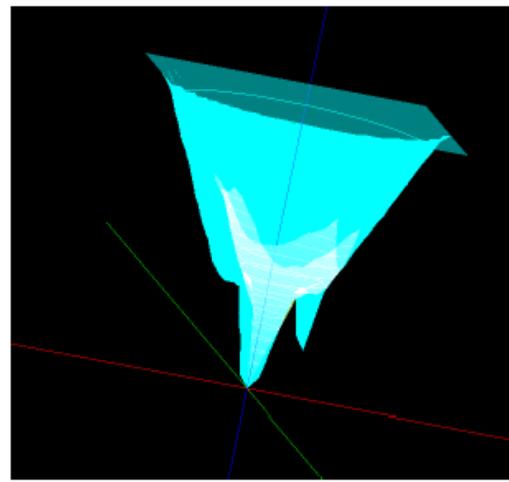
探針形状推定機能(Blind Reconstruction Method): 各ソフトウェア比較

試料が非常に細く尖った形状をしていて、探針形状がAFM画像に良く反映されていると仮定して、各ソフトウェア間で比べてみる



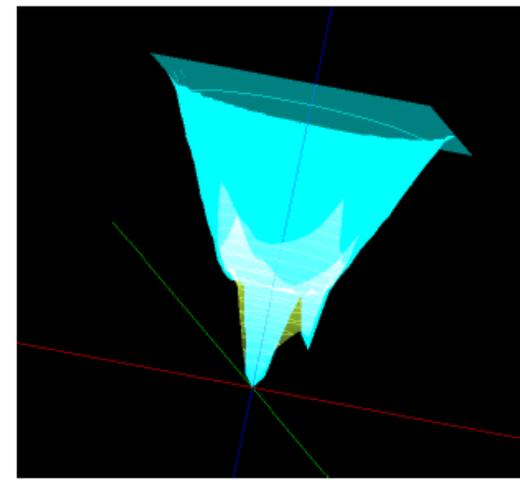
SPMシミュレータ

過不足無くチップ先端形状を再現



Gwyddion

やや細めになっており、double tipであることを検出できていない



SPIP

やや太めになっており、double tipの構造がぼやけている

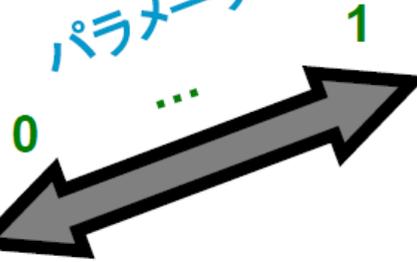
改良型 BRM 法 (当社開発)

互いに正反対の極限
を考えることが可能

探針の形状が、ほとんど、画像データに**反映されていない**と仮定

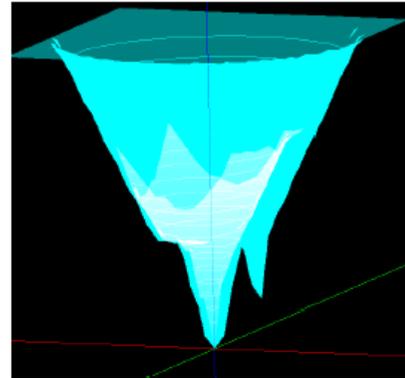
探針の形状が、非常に良く、画像データに**反映されている**と仮定

パラメータ化



探針形状は非常に尖っているのに対して、試料表面は比較的なだらかだと考える

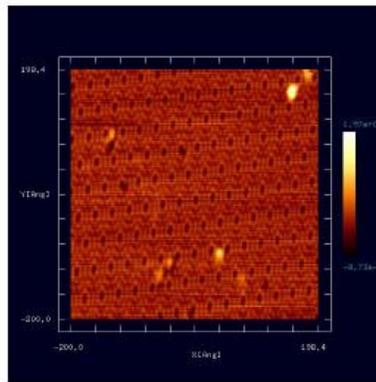
パラメータを1に取った場合：
もともと想定していたdouble tipより、ずっと尖った探針形状が得られてしまうが、このような細い尖ったtipであっても、幾何学的な計算の上では、正しくAFM画像を再現する



AFM出力画像の、あらゆる局所近傍を重ね合わせて、intersectionを取る

一般に、与えられた**一つのAFM出力画像**を再現する探針形状は、**複数存在する!** → 逆問題特有の事情

探針形状推定の実例(Blind Reconstruction Methodが適切でない場合)

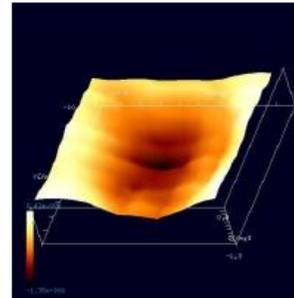


Si結晶表面AFM画像
(東京大学生産技術研究所
福谷研究室提供)

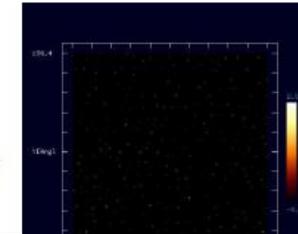
試料表面はなだら
かで、探針先端部
が比較的尖ってい
る場合、BRMは適
当でなく、パラメ
ータ1.0付近の探針
形状推定が有効と
なる

Parameter
0.0
(BRM)

推定探針形状

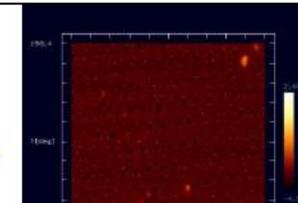
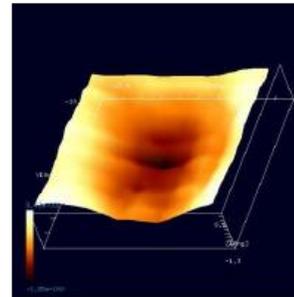


推定試料表面形状



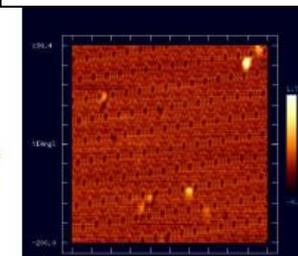
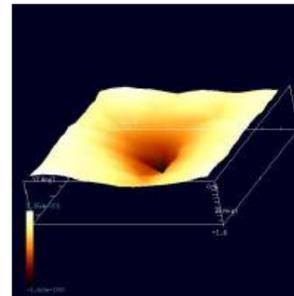
従来の BRM では推定探針から試料表面を再現できない

0.5



現実的な問題では上下の重ね合わせで表現されると考えられる。

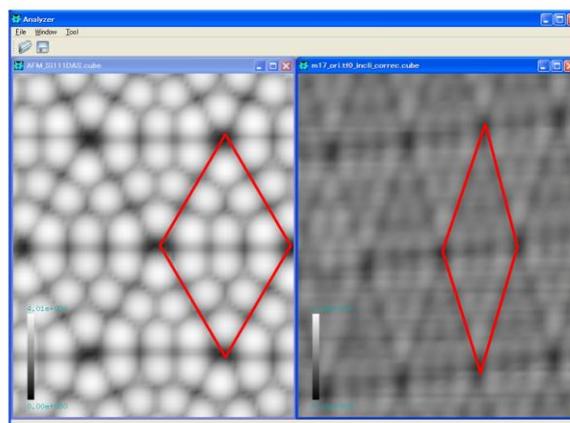
1.0



新方法では、推定探針から試料表面を正しく再現できた。

実験像・計算像比較検証機能（その他の新機能）

右の図は、本シミュレータで実際に比較している様子を表します。表示されているのは、シリコン表面のAFM像に関する計算画像（左）と実験画像（右）です。赤色の線はシリコン表面の同じ領域を示しています。（実験画像提供：東京大学 生産技術研究所 福谷研究室）



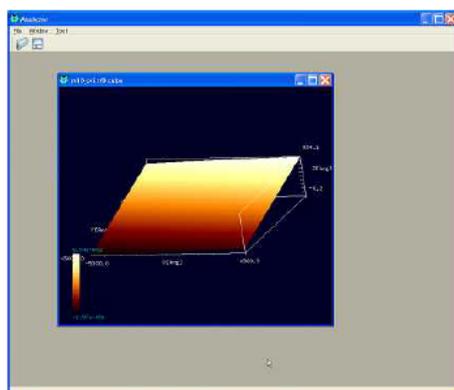
本機能には、実験画像取り込みに関して、利便性を高めるため、以下の機能を備えています。

- 自動傾斜補正: 入力データの平面に傾斜がある場合、これを検知し自動的に補正します。

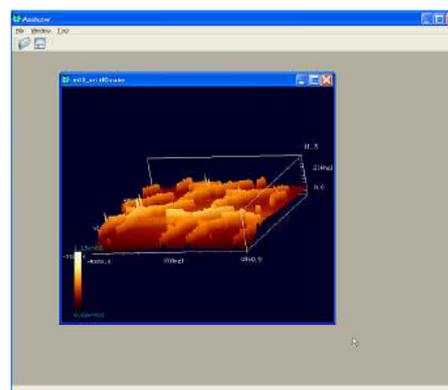
自動傾斜補正機能

・入力データに傾きがある場合には、これを検知し自動補正。

補正前

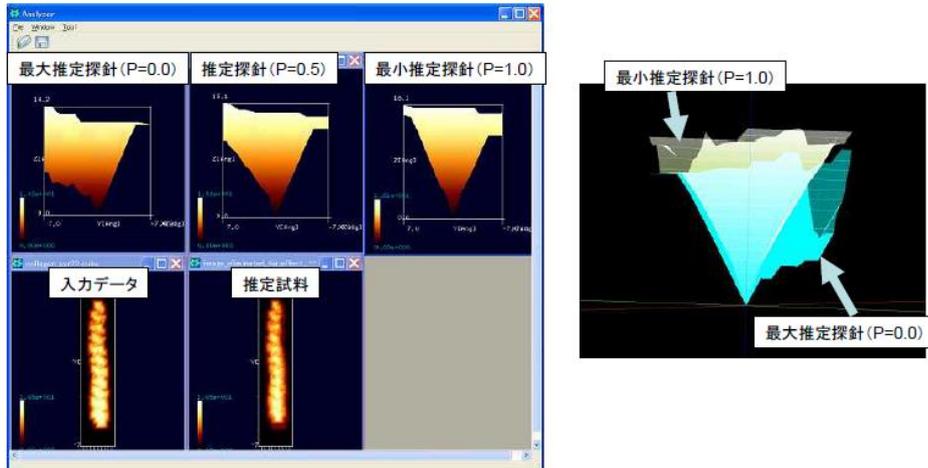


補正後



- 探針形状自動推定機能・試料形状自動推定機能: 入力データのみから探針形状をブラインドリコンストラクション法を利用することで自動推定します。また探針形状の候補を指定することで、その一次結合によって探針形状を推定します。さらに入力データと推定探針から、探針の影響を取り除いた試料形状を自動推定します。

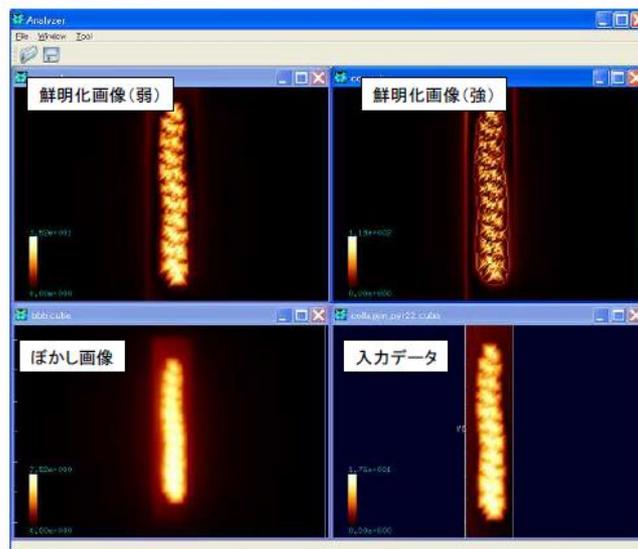
探針形状自動推定機能、試料形状自動推定(探針影響除去)機能



- 入力データのみから探針形状を自動推定 (Blind Reconstruction)。
- 無数にある探針の候補のうち、パラメータP (0.0~1.0) 指定によって最大探針 (P=0.0) から最小探針 (P=1.0) まで推定可能
- 入力データと推定探針から、探針の影響を除去した試料形状 (推定試料) を自動推定。

- 周波数解析(フーリエ変換)を利用した画像鮮明化: パラメータを変化させることで任意の強度での画像鮮明化を行います。

周波数解析を利用した画像鮮明化



- FFTを利用した画像鮮明化。パラメータを変化させることで任意の強度での鮮明化画像を作成。

- 周波数解析(フーリエ変換)を利用した高解像度化: パラメータを変化させることで任意の倍率で高解像度画像を得ることができます。

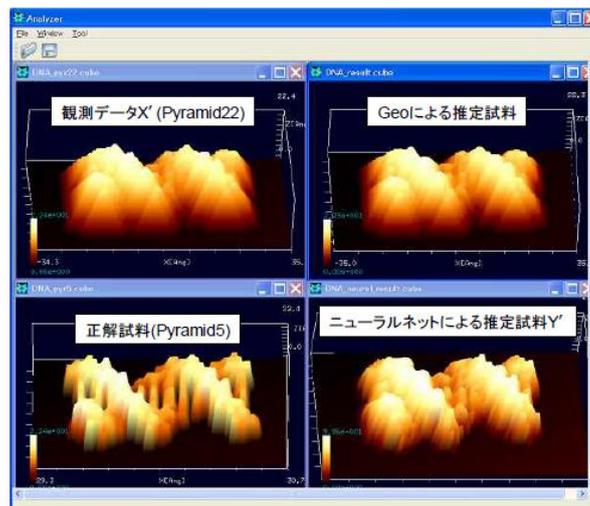
周波数解析を利用した高解像度化(補間)



•FFTを利用した高解像度化。パラメータを変化させることで任意の倍率で高解像度画像を作成。

- ニューラルネットワーク解析:ニューラルネットワーク解析により、既知の試料とその観測データから、両者の関係を学習する機能があります。またその結果を利用し、同じ探針で走査した別試料の観測データを入力することで、探針の影響を除去した試料形状を推定することができます。

ニューラルネットワーク解析 推定モード(DNA斜め)



- DNAモデルデータを先端角度22度のPyramid探針で走査した画像を作成し観測データ(X')とした。
- Collagenで学習させたFを用い、試料形状(Y' = F(X'))を推定した(推定モード)。
- DNAモデルデータを先端角度5度のPyramid探針で走査した画像を正解試料とし、推定試料と比較した。

株式会社 Advanced Algorithm & Systems
〒150-0013 東京都渋谷区恵比寿 1-13-6 恵比寿 IS ビル 7F
TEL 03-3447-5501 (代) FAX 03-3447-4100

