
SPM シミュレータ・ガイドブック

製作

株式会社 Advanced Algorithm & Systems
東北大学 原子分子材料科学高等研究機構

2014 年 12 月 9 日

Version 1.6

塚田捷 監修

執筆者

塚田捷 東北大学教授(第 1、2 章)

吾妻広夫 株式会社 Advanced Algorithm & Systems(第 3、4、5、6、7、8 章)

清水守 株式会社 Advanced Algorithm & Systems(第 9、10、11 章)

小方亨 株式会社 Advanced Algorithm & Systems(第 12 章)

篠塚寛志 株式会社 Advanced Algorithm & Systems(第 13 章)

目次

| | | |
|-------|--|----|
| 第1章 | はじめに | 7 |
| 1.1 | 本シミュレータの目的と開発の経緯 | 7 |
| 第2章 | SPM シミュレータの概略とソフトウェア構成 | 8 |
| 2.1 | SPM シミュレータの構成 | 8 |
| 2.2 | SPM シミュレータにおけるソルバー選択の手引き | 10 |
| 第3章 | 実験データ画像処理プロセッサ(Analyzer) | 14 |
| 3.1 | 実験データの読み込みと一般的な画像処理 | 14 |
| 3.1.a | 読み込み可能な実験データのファイルフォーマット一覧 | 14 |
| 3.1.b | 基板面の傾き補正 | 15 |
| 3.1.c | 画像のフーリエ解析 | 16 |
| 3.1.d | 画像の高解像度化(Lanczos 補間法) | 20 |
| 3.2 | ニューラルネットワーク学習法による像補正 | 22 |
| 3.3 | 探針形状推定と探針影響除去 | 26 |
| 3.3.a | 探針形状推定法(Blind Tip Reconstruction Method)の仕組み | 26 |
| 3.3.b | アーティファクト除去の仕組み | 29 |
| 3.4 | 実験データ・シミュレーション結果の比較のための画像処理機能 | 32 |
| 3.4.a | 閾値による画像データの二値化 | 33 |
| 3.4.b | コントラストの調整(ガンマ補正) | 34 |
| 3.4.c | エッジ抽出(Sobel フィルタ)処理 | 36 |
| 3.4.d | ノイズ除去(メディアンフィルタ処理)機能 | 38 |
| 3.4.e | 断面図の表示 | 39 |
| 3.4.f | 三点で指定される角度の計測 | 41 |
| 3.5 | Analyzer 使用法の実際 | 42 |
| 第4章 | 高速相互予測 AFM シミュレータ(GeoAFM) | 46 |
| 4.1 | 探針形状、試料形状、AFM 像の相互予測の仕組み・計算方法の概略 | 46 |
| 4.1.a | 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する | 46 |
| 4.1.b | 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する | 47 |
| 4.1.c | 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する | 48 |
| 4.2 | 種々の計算実例 | 48 |
| 4.2.a | 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する | 48 |
| 4.2.b | 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する | 49 |
| 4.2.c | 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する | 51 |
| 4.3 | GeoAFM 使用法の実際 —使用手引— | 52 |
| 4.3.a | 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する | 52 |
| 4.3.b | 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する | 52 |
| 4.3.c | 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する | 53 |
| 第5章 | 粘弾性接触問題の取り扱い方法 | 54 |
| 5.1 | JKR(Johnson-Kendall-Roberts)理論の概要 | 54 |
| 5.2 | ファンデルワールス力と JKR 理論との間の遷移(slip-in と slip-out) | 57 |
| 5.3 | 軟らかいカンチレバーの場合 | 61 |
| 5.4 | 硬いカンチレバーの場合 | 69 |
| 5.5 | パラメータ値の調節の難しさ | 69 |
| 5.6 | 粘弾性接触力学の取り扱い方法の改良 —今後の方針— | 70 |
| 第6章 | 連続弾性体 AFM シミュレータ(FemAFM) | 72 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.1 | 連続弾性体モデルとは | 72 |
| 6.2 | 有限要素法による連続弾性体の記述 | 73 |
| 6.3 | 有限要素法による変形と探針・試料間力の計算方法 | 74 |
| 6.4 | 連続弾性体モデルでの周波数シフト像の計算方法(標準公式による場合) | 74 |
| 6.5 | 連続弾性体モデルにおける試料表面への粘弾性接触力学の計算方法 | 76 |
| 6.6 | DLVO 理論解析モードによるシミュレーション | 76 |
| 6.7 | 種々の計算例 | 81 |
| 6.7.a | [femafm_Van_der_Waals_force]モードでの計算例 | 81 |
| 6.7.b | [femafm_frequency_shift] モードでの計算例 | 83 |
| 6.7.c | [femafm_JKR] モードでの計算例 | 84 |
| 6.7.d | [femafm_DLVO] モードでの計算例 | 85 |
| 6.8 | FemAFM 使用法の実例 —使用手引— | 86 |
| 6.8.a | [femafm_Van_der_Waals_force]モードでの計算の実例 | 86 |
| 6.8.b | [femafm_frequency_shift]モードでの計算の実例 | 87 |
| 6.8.c | [femafm_JKR]モードでの計算の実例 | 88 |
| 6.8.d | [femafm_DLVO]モードでの計算の実例 | 89 |
| 第7章 | 液中ソフトマテリアル AFM シミュレータ(LiqAFM) | 91 |
| 7.1 | 液中カンチレバー振動の計算方法 | 91 |
| 7.1.a | カンチレバーのモデル化(一次元弾性梁モデル) | 91 |
| 7.1.b | 流体のモデル化(二次元非圧縮性粘性流体) | 92 |
| 7.2 | 液中平板状カンチレバーの振動 | 94 |
| 7.2.a | 固有振動解析と共鳴のピーク | 94 |
| 7.2.b | カンチレバーの孔の効果と実効粘性率 | 95 |
| 7.3 | 液中カンチレバーによる試料表面への粘弾性接触力学の計算法 | 99 |
| 7.3.a | 真空中、ばね定数が大きなカンチレバーの場合 | 100 |
| 7.3.b | 真空中、小さいばね定数のカンチレバーの場合 | 101 |
| 7.3.c | 液体中、ばね定数が大きなカンチレバーの場合 | 101 |
| 7.4 | タッピング機能による周波数シフト・位相シフト AFM 像シミュレーション | 102 |
| 7.5 | タッピング機能による逆問題シミュレーション | 105 |
| 7.6 | LiqAFM 使用法の実例 —使用手引— | 108 |
| 7.6.a | 液体中での、多数の孔を開けたカンチレバーのシミュレーション | 108 |
| 7.6.b | 真空中での、ばね定数が大きなカンチレバーのシミュレーション | 113 |
| 7.6.c | 真空中での、ばね定数が小さなカンチレバーのシミュレーション | 115 |
| 7.6.d | 液体中での、ばね定数が大きなカンチレバーのシミュレーション | 117 |
| 第8章 | macroKPFM シミュレータ | 121 |
| 8.1 | 概要 | 121 |
| 8.2 | 境界要素方程式 | 121 |
| 8.2.a | 問題設定 | 121 |
| 8.2.b | グリーン関数 | 121 |
| 8.2.c | グリーンの定理 | 121 |
| 8.2.d | 境界上の点での値 $\phi(\mathbf{r})$ | 122 |
| 8.2.e | 主値積分の離散化 | 123 |
| 8.2.f | 一定要素近似 | 125 |
| 8.2.g | 係数行列の計算 | 126 |
| 8.3 | 導体に働く力 | 127 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 8.4 | 誘電体がある場合..... | 127 |
| 8.4.a | 領域 Ω に注目したときの基本式..... | 128 |
| 8.4.b | 領域 Ω_d に注目したときの基本式..... | 128 |
| 8.4.c | 境界 Γ_d での接続条件..... | 128 |
| 8.4.d | 基本式の整理..... | 129 |
| 8.4.e | 離散化..... | 130 |
| 8.5 | LCPD 像の計算方法..... | 131 |
| 8.6 | DLVO 理論を考慮したシミュレーション計算..... | 133 |
| 8.6.a | Poisson-Boltzmann 方程式..... | 133 |
| 8.6.b | グリーン関数..... | 134 |
| 8.6.c | グリーンの定理..... | 136 |
| 8.6.d | 境界上での場の量 $\phi(\mathbf{r})$ の取り扱い..... | 136 |
| 8.6.e | 境界面の離散化..... | 137 |
| 8.6.f | 一定要素近似..... | 139 |
| 8.6.g | 境界条件..... | 140 |
| 8.6.h | 係数行列の計算..... | 140 |
| 8.6.i | 実際の計算方法..... | 142 |
| 8.7 | ファンデルワールス力を考慮した計算..... | 143 |
| 8.8 | 入力すべきパラメータのリスト..... | 143 |
| 第 9 章 | 構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)..... | 146 |
| 9.1 | 古典原子力場モデル..... | 146 |
| 9.2 | 構造最適化計算..... | 146 |
| 9.3 | 探針・試料相互作用力の計算..... | 148 |
| 9.4 | AFM 像の計算 ー標準公式法ー..... | 148 |
| 9.5 | エネルギー散逸..... | 148 |
| 9.6 | CG の使用法の実際 ー使用の手引ー..... | 149 |
| 第 10 章 | 原子スケール液中 AFM 像シミュレータ(CG-RISM)..... | 151 |
| 10.1 | RISM 法..... | 151 |
| 10.2 | RISM 方程式とクロージャー関係式..... | 151 |
| 10.3 | 溶液系での方程式と自由エネルギー変化量..... | 153 |
| 10.4 | 探針・試料相互作用力の計算..... | 154 |
| 10.5 | RISM 法計算の実際 ー使用の手引ー..... | 154 |
| 第 11 章 | 分子動力学 AFM 像シミュレータ(MD)..... | 156 |
| 11.1 | 分子動力学計算の原理..... | 156 |
| 11.2 | 古典原子力場モデル..... | 157 |
| 11.3 | 温度の効果..... | 157 |
| 11.4 | 探針・試料相互作用力の計算..... | 157 |
| 11.5 | AFM 像の計算 ー探針動力学法ー..... | 158 |
| 11.6 | 液中計算法..... | 158 |
| 11.7 | 種々の計算結果の実例..... | 159 |
| 11.7.a | アポフェリチンの圧縮シミュレーション..... | 159 |
| 11.7.b | 水中におけるマイカ表面のフォースマップ..... | 162 |
| 11.8 | MD の使用法の実際 ー使用の手引ー..... | 163 |
| 第 12 章 | 量子論的 SPM シミュレータ..... | 166 |
| 12.1 | DFTB 法の概略..... | 166 |

| | | |
|--------|----------------------------|-----|
| 12.1.a | 密度汎関数法 | 166 |
| 12.1.b | 擬原子軌道とブロッホ和 | 167 |
| 12.1.c | DFTB 法 | 168 |
| 12.2 | STM のシミュレーション計算 | 170 |
| 12.2.a | 表面の電子状態とバンド構造 | 171 |
| 12.2.b | トンネル電流の計算 | 172 |
| 12.2.c | トンネル電流像の計算例 | 175 |
| 12.3 | STS のシミュレーション計算 | 176 |
| 12.4 | AFM のシミュレーション計算 | 180 |
| 12.4.a | 化学的結合力 | 180 |
| 12.4.b | ファンデルワースル力 | 180 |
| 12.4.c | NC-AFM と周波数シフト像 | 181 |
| 12.4.d | 周波数シフト像の計算例 | 181 |
| 12.5 | KPFM のシミュレーション計算 | 182 |
| 12.5.a | ケルビン法と仕事関数 | 183 |
| 12.5.b | KPFM と局所接触電位差 | 184 |
| 12.5.c | 実空間分割密度汎関数モデルによる KPFM の計算法 | 184 |
| 12.5.d | 局所接触電位差増の計算例 | 185 |
| 12.6 | DFTB 使用法の実際 —使用の手引き— | 186 |
| 12.6.a | トンネル電流像の計算手順 | 186 |
| 12.6.b | トンネル電流分光の計算手順 | 187 |
| 12.6.c | 周波数シフト像の計算手順 | 188 |
| 12.6.d | 局所接触電位差像の計算手順 | 189 |
| 第 13 章 | 原子モデル作成法(SetModel) | 192 |
| 13.1 | 原子モデル作成法の概要 | 192 |
| 13.2 | 結晶表面原子モデル作成法 | 192 |
| 13.3 | 探針原子モデル作成法 | 196 |
| 13.4 | 分子試料モデル作成法 | 198 |

第 1 章 はじめに

1.1 本シミュレータの目的と開発の経緯

走査プローブ顕微鏡（SPM）は、無機結晶表面から、半導体微細構造、有機分子、自己組織化膜、タンパク質分子、DNA などの生体ナノ構造に至るまで、自然界あるいは人工的な超微細構造を観察し、微細スケールにおける物性を計測する強力な実験法である。走査プローブ顕微鏡（SPM）の探針の先端では、原子領域に働く試料からの微弱な力や電子の移動が敏感に感知され、そのミクロな情報量がメゾ～マクロ形状をもつ探針及びカンチレバー（てこ）系に伝えられ、最終的に測定系で計測される[1-3]。しかし、探針先端のナノ領域では、原子レベルの力学的・電子的・化学的過程が複雑に絡み合っているため、実験結果の解析は理論的な支援がなければ難しい。

実際、これまでの多くの研究例[4-8]が示すように、SPM の像や各種スペクトル、およびバイオ物質のナノ力学実験[9,10]など、SPM に関係する広範な実験を解析するために、理論に基礎づけられた数値シミュレーションは重要な役割を果たすことができる。しかし、理論計算の専門家でない方々が、そのような理論シミュレーションを実行することは容易ではない。そこで我々は、様々な計測法と計測環境における SPM 実験の理論解析を支援することを目的として、科学技術振興機構先端計測・機器開発事業（要素開発プログラム）の一環として、平成 16 年度より平成 19 年度の第 1 期、平成 21 年度から 24 年度までの第 2 期にわたって「SPM シミュレータ」を開発してきた。また平成 25 年度からは、一般ユーザへの普及版の作成と普及活動を行っている。

従来の研究レベルの SPM シミュレーションは、大規模計算機を長時間使用するものが多かった。しかし、専門研究者ではない一般のユーザのためには、多少の正確さを犠牲にしても手軽に使用できて、しかも信頼できる結果が得られるシミュレータが望まれる。我々が「汎用 SPM シミュレータ」プロジェクトで開発してきた本シミュレータでは、問題に応じて計算規模を大幅に軽減し、通常のパーソナルコンピュータとワークステーションで簡便な計算が出来るようにしている。さらに、一般のユーザが予備知識をさほど必要としない容易なシミュレーション作業を支援するために、GUI（グラフィカルユーザインターフェース）を導入している。このガイドブックの目的は、これらのプロジェクトで開発された SPM シミュレータの内容を解説、使用法の実際について説明し、一般のユーザの方々が便利な手引として役立てていただくことにある。

第 2 章 SPM シミュレータの概略とソフトウェア構成

2.1 SPM シミュレータの構成

これまで述べたように、SPM の像や各種スペクトル、およびバイオ物質のナノ力学実験など、SPM に関係する広範な実験を解析するために、理論に基礎づけられた数値シミュレーションは重要な役割を果たす。科学技術振興機構先端計測・機器開発事業（要素開発プログラム）の支援を得て、平成 16 年度より平成 19 年度の第 1 期、平成 21 年度から 24 年度までの第 2 期にわたって開発した本「SPM シミュレータ」は、一般の実験研究者が手軽に使用できることに留意してきた。その内容と使用法の実際について第 3 章以降に詳述するが、その構成とごく簡単な概要を以下にまとめておく。

シミュレータはモデル作成ソフトを含む 8 つのソルバー(Analyzer, SetModel, GeoAFM, FemAFM, LiqAFM, CG, MD, DFTB) から構成されているが、表 1 にそれらをリストアップした。

表 1 SPM シミュレータにおけるソルバー一覧

| ソルバー | 機能 | 特徴 |
|----------|---------------------------------------|---|
| Analyzer | 実験データの画像処理プロセス | 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正 |
| 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 AFM シミュレータ 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 像を計算 |

これらのソルバーは、本シミュレータで実行可能な、各種の SPM シミュレーションのために必要な理論計算を実行するために開発されたソフトウェアである。本シミュレータで実行可能な SPM と関係する理論計算の全体構成を、使用されるソルバーと対応して図示すると図 1 の様になる。

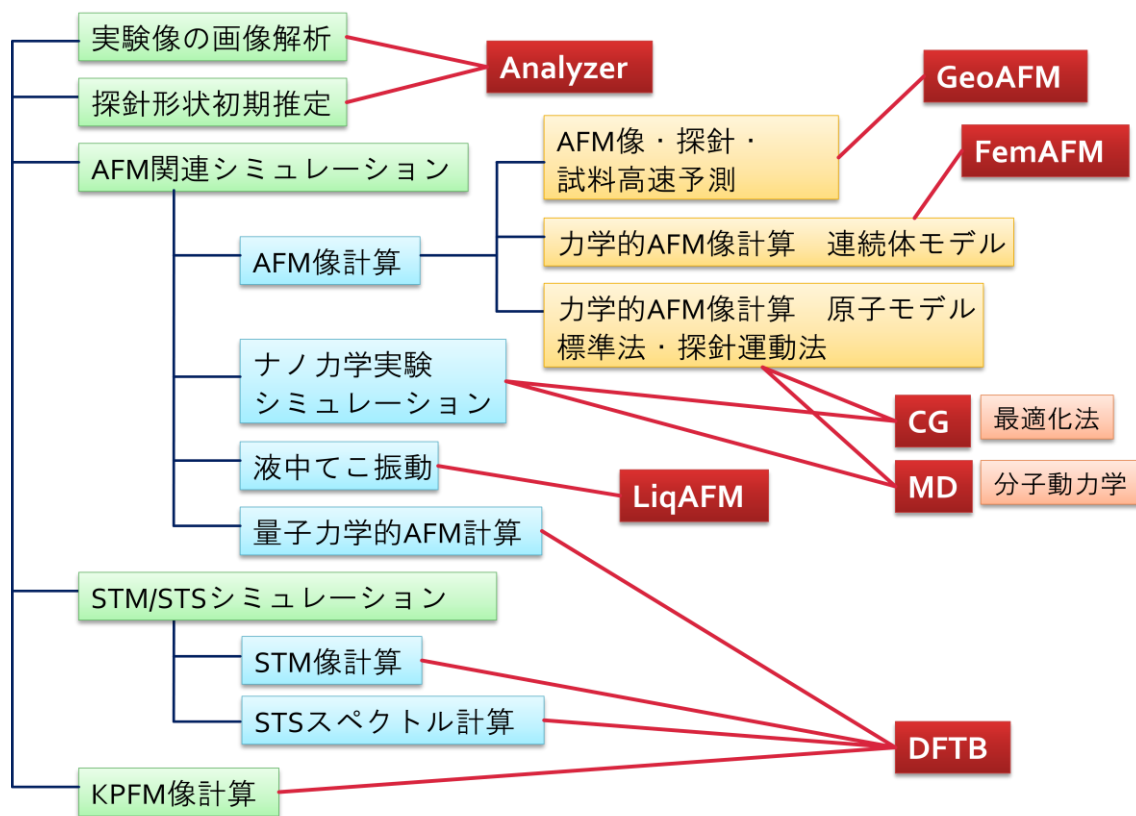


図 1 SPM シミュレータで可能な各種の計算と対応するソルバー

本 SPM シミュレータでのシミュレーション計算に先立ち、理論計算との比較を正確にできるように、また実験の直接の観察像において明らかな人為的ミスやノイズを修復するための「実験像の画像解析」を行うことが推奨される。さらに、観察された SPM 像そのものから、簡単な「探針形状の初期推定」を行うことが多くの場合有効である。この推定された探針形状を用いて、理論シミュレーションを実行して観察像との比較から真の試料構造をシミュレーション計算で求めることもできる。これらの計算が Analyzer と呼ばれるソルバーで実行される。

次に、「AFM 関連でのシミュレーション」計算では、(i)古典力場に基づいて「AFM 像を計算」すること、(ii)「ナノ力学実験シミュレーション」を実行すること、(iii)「液中てこ（カンチレバー）振動」を数値解析すること、(iv)「量子力学的に AFM 計算」を計算することができる。(i)の古典力場による「AFM 像計算」では、探針と試料間に働く力、フォーススペクトルなども対象としている。

「AFM 関連シミュレーション」では、探針・試料間の力の計算を基にするものと、力計算をしない簡単な幾何学的方法とを用意している。前者にはソルバー、FemAFM, CG, MD, DFTB が用いられ、後者ではソルバー GeoAFM が用いられる。この幾何学的方法 GeoAFM においては、試料と探針形状を適当なスケールで粗視化して、輪郭の連続体形状の接触条件から AFM 像を生成する。また、探針形状、試料形状、AFM 画像のうちの二つの情報から、残りの一つの情報を計算で求める機能もある。一方、力学的方法 FemAFM, CG, MD, DFTB における力の計算では、探針と試料との原子的なモデルを基にする方法(CG, MD, DFTB)と、それらを粗視化した連続体模型で計算する方法(FemAFM)とが

ある。ソルバー CG, MD, DFTB による力学的方法は、原子スケールの分解能をもつ AFM 像を解析する場合に用いられ、FemAFM は原子スケールの分解能が要求されない AFM 像の解析で用いられる。

さらに詳しく述べると、原子的模型で力を計算する場合、解析の目的に応じて各種の方法が用意されている。それらは、(A)古典力場法とよばれる原子間に働く力を経験的なパラメータで記述して算出する方法(ソルバーCG,MD に対応)と、(B)量子力学的な計算に基づいて算出する方法(ソルバーDFTB に対応)とである。また探針が試料に接近するとき、(a)試料あるいは探針を変形しない剛体として扱う方法、(b)それらの変形まで考慮して計算する方法、(c)さらに探針や試料を構成する原子の熱振動まで考慮して力を計算するかということも、要求される問題に応じて選択できるようにしている。(a)と(b)は、ソルバーFemAFM, CG で行われるが、(c)はソルバーMD で可能である。勿論、最も良い近似法はこれらの効果をすべて取り込んだ(c)の計算方法であるが、効率的で迅速なシミュレーションが要求される場合には、(a), (b)の近似法が選択される。

ところで、実際の非接触型 AFM 計測では像を構成する物理量は、力そのものではなく、「てこ」振動の周波数シフトや位相のずれ、あるいは振動エネルギーの散逸などといった「てこ」振動への相互作用力の影響によって生じる物理量である。これらの物理量は、さまざまな高さの探針位置で試料から探針が受ける力が計算できれば、この力場から理論的に算出できる。したがって、本シミュレータではその理論式を用いる方法を用意しているが、一方、直接にてこの運動を探針に働く力とともに計算してしまう方法で算出することもできる。本シミュレータでは、後者のような方法も用意している。特に液中の非接触型 AFM のシミュレーションでは、「液中てこ振動」を計算によって再現する必要がある。これは「てこ」と基板間のごく狭い領域を含む広い空間での流体力学計算が必要とされるので、ソルバーLiqAFM ではこれに最も適した計算方法を開発して使用している。このソルバーでは、液体中の様々な形状の「てこ」の振動解析と共に、ソフトマテリアルとの接触問題を解析するためのソフトウェアが含まれている。

「STM/STS シミュレーション」関連では、探針と試料間のトンネル電流、「STM 像計算」、「STS スペクトル計算」、それに「KPFM 像計算」などが可能であり、ソルバーDFTB がこれらすべてに対応している。これらの計算は量子力学に基づく電子軌道を基にして導かれるものである。用いられる DFTB(Density Functional Based Tight Binding Method)という方法はソルバー名と同じであるが、第一原理密度汎関数法計算によってパラメータを決定した強束縛法計算であり、信頼度は保証されている一方、計算規模が比較的小さく済むという特長がある。ソルバーDFTB によって、STM や STS のシミュレーションの基礎となるトンネル電流が計算される。また、量子力学的な相互作用までとり入れた探針と試料間の力が計算できるので、AFM 像の計算に適用できる。

以上述べてきたように、本 SPM シミュレータでは SPM の様々な実験法、シミュレーションしたい物理量とその分解能、シミュレーションの精度、計算機の性能や望ましい計算時間などに応じて、様々な計算法の中から最も適した方法を選ぶことができる。このガイドブックは、そのための指針を提供することを目指している。

2.2 SPM シミュレータにおけるソルバー選択の手引き

一般のユーザが、その目的に対してどのようなソルバーを選べばよいかという手ごかりは、図 2 から得られる。上に述べたことと一部重複するが、ユーザの立場からソルバー群を選択するためのフローチャートを掲げ、説明を加えておく。

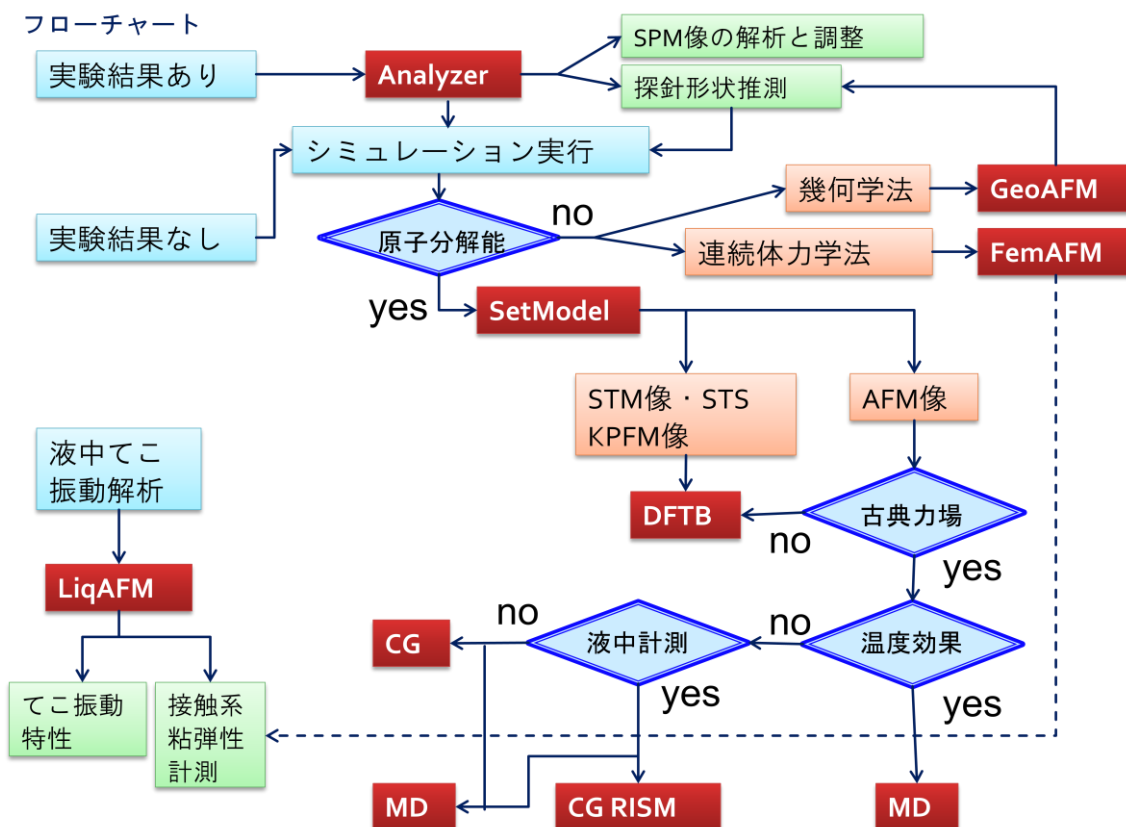


図 2 シミュレータ選択のためのフローチャート

例えばユーザが、自身で実験から得られた SPM 像を持っている場合、そのアーティファクトの除去や様々な画像処理に基づく分析を行うことのみが目的であれば、“Analyzer” だけを用いればよい。しかし、この Analyzer というソルバーを用いソルバー “GeoAFM” と組み合わせると、探針形状の推測もある程度可能となる。SPM のシミュレーション計算を実行するほとんどの場合では、実際の実験とシミュレーション結果とを比べることになるが、そのためには実験像のアーティファクトを取り除いておくことが必須であり、そのような準備計算のためにも Analyzer が用いられる。

さて、SPM シミュレーションを行う場合に、原子尺度の分解能までは必要でないメゾからマクロスケールの SPM 像のシミュレーションであるのか、あるいは原子分解能まで要求される SPM 像のシミュレーションを実行するののかによって、ソルバーの選択肢が全く異なる。

また原子分解能が必要とされない場合の AFM シミュレーションについては、さらに
 (A)幾何学的な簡便な方法を用いるか？ →GeoAFM
 (B)実際の相互作用力を計算してシミュレーションするか？ → FemAFM
 のどちらかを選ぶ必要がある。前者ではソルバーGeoAFM、後者ならソルバーFemAFMを用いる。もし、ごく簡単に手っ取り早くシミュレーションしたいなら、あるいは試料

系が非常に複雑で力計算では大規模になってしまうと予想されるなら、GeoAFM が推奨される。GeoAFM では、探針形状、試料形状、AFM 像の内の 2 つの情報から、残りの未知の情報を推定する機能も付いているので、これを利用して AFM 計測結果について明快な描像が得られる。

ただし、幾何学的な条件で AFM 像を推定することは必ずしも正確でない可能性があるため、より信頼性の高いシミュレーションを実行するためには、実際に探針と試料間に働く力を計算するソルバー FemAFM を使用することを推奨する。また、このソルバーでは、探針から受ける力による試料の変形効果も取り入れた計算を有限要素法によって行うことができるので、メゾからマクロ系における AFM 計算としては信頼度は高いものとなっている。ただし、計算時間は系が複雑になると大きくなるので、GeoAFM でおよその試料・探針構造を推定しておき、これを局所的に精度を上げた計算に持ちこむという連携した計算法も推奨したい。

次に、原子尺度の分解能のある SPM 像のシミュレーションを実行する場合について述べる。原子尺度のシミュレーションに当たっては、まず始めに試料や探針の原子配置構造を与える必要がある。そのためのソルバーが“SetModel”である。探針については、材料物質のバルク構造を探針用に切り出したような模型を用いるが、別に任意に与えることも、標準的に用意された模型を用いることもできる。結晶表面など周期構造をもつ試料については、群論を利用して入力データを作成する。

STM 像、STS スペクトル、KPFM 像などのシミュレーションは、試料や探針の電子状態に基づいて計算するので、このための量子力学計算をソルバー DFTB によって行う。一方、AFM 像の計算では、原子対ごとに経験的に定めた古典的な原子力場ポテンシャルを用いて計算する方法と、量子力学計算から電子状態を求めこれから量子力学的に相互作用力を計算する方法がある。後者に対応するソルバーは DFTB であるが、前者に対応するソルバーは CG と MD である。CG というソルバーは、温度効果をいれることはできない静的な計算法を用いるが、探針と試料との相互作用による両者の原子変位の効果を最適化法によって評価している。一方、ソルバー MD では原子の古典力学的な運動をミクロな運動方程式の数値積分によって決定して、それらの総合的な結果としての探針・試料間相互作用力を決めている。この場合、相互作用力は激しく時間的に揺らぐがその平均として相互作用力が決められる。MD 法では温度の効果を自然に含めることが可能であるが、CG 法は不可能である。

液中環境における AFM のシミュレーションでは、激しく運動する液体分子に媒介される探針・試料間相互作用力を計算する必要がある。このためのソルバーとして CG の中に、RISM 法計算ソルバー (CG RISM) が用意されている。この方法では、探針と試料の存在下での液体分子の分布関数を統計力学的な手法である RISM 法によって計算し、その配置での系の自由エネルギーを求める。探針・試料間の相互作用力は両者の距離に対応する自由エネルギーの勾配から算出する。一方、ソルバー MD を液体分子を含む全原子に適用して、各原子の動的挙動を追跡し、探針・原子間の相互作用力を計算することもできる。このようにソルバー MD は、ある意味では万能の計算法であるが、粒子数がおおければ計算時間が膨大になることが問題である。

液中の非接触型 AFM 法では、液体内でのこ振動を利用する。そのため最適な実験条件の設定には、液中でのこ振動のシミュレーションが有効な役割を果たす。また、最適

なてこ形状の設計を行う上でも、形状に応じた液中のてこ振動のシミュレーションが必要となる。このような目的のためには、ソルバーLiqAFM が利用できる。さらに LiqAFM では、探針が試料から受ける粘弾性力の効果を取り入れた振動解析を実行できるので、FemAFM と組み合わせて液中 AFM のためのシミュレーションを行うこともできる。さらに、[5]章で述べるような粘弾性試料を計測するための接触系用ソフトウェアも組み込まれている。

[文献]

- [1] 日本表面科学会編、「ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡」、丸善(2002), ISBN-13: 978-4621070697.
- [2] 森田清三編、「原子分子のナノ力学」、丸善(2003) ISBN-13: 978-4621071366.
- [3] 重川秀実、吉村雅満、坂田亮、河津晃共編、「実践ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光」、裳華房(2005), ISBN-13: 978-4785369071.
- [4] 塚田捷、「走査トンネル顕微鏡の最近の発展」、日本物理学会誌 48(1993) 615-623.
- [5] 塚田捷著、日本化学会編、「季刊 化学総説 26 表面のアトムプロセス」、学会出版センター(1995) 27-43.
- [6] 塚田捷、「走査プローブ顕微鏡における理論シミュレーションの方法」、固体物理特集号 42(2007) 835-846.
- [7] 塚田捷、佐々木成朗、「SPM の理論シミュレーション法とその応用」実験物理科学シリーズ第6巻 第5章 (2008).
- [8] M.Tsukada, N.Sasaki, M.Gauthier, K.Tagami and S.Watanabe, "Theory of Non-contact Atomic Force Microscopy" in Noncontact Atomic Force Microscopy, Nanoscience and Technology Series of Springer, eds. S.Morita, R.Wisendanger, E.Meyer, (2002) 257-278.
- [9] Q.Gao, K.Tagami, M.Fujihira and M.Tsukada, Jpn., J. Appl. Phys. **45** (2006) L929-L931.
- [10] A.Masago, S.Watanabe, K.Tagami and M.Tsukada, J. Phys. Conf. Ser. **61** (2007) 785-789.

第3章 実験データ画像処理プロセッサ(Analyzer)

実験データ画像処理プロセッサ Analyzer は、走査型プローブ顕微鏡(SPM)実験装置から直接出力されるデータファイルを読み込み、実験画像データに様々な画像処理を施すことによって、新たな知見を得ることを目的としたソフトウェアである。また、シミュレーションで得られた SPM 画像と実験データ画像との比較を行い、シミュレーション結果の妥当性を評価するとともに、試料形状についてより確実な推測を行うこともできる。

Analyzer のコンセプトは、以下のフローチャートにまとめられる。

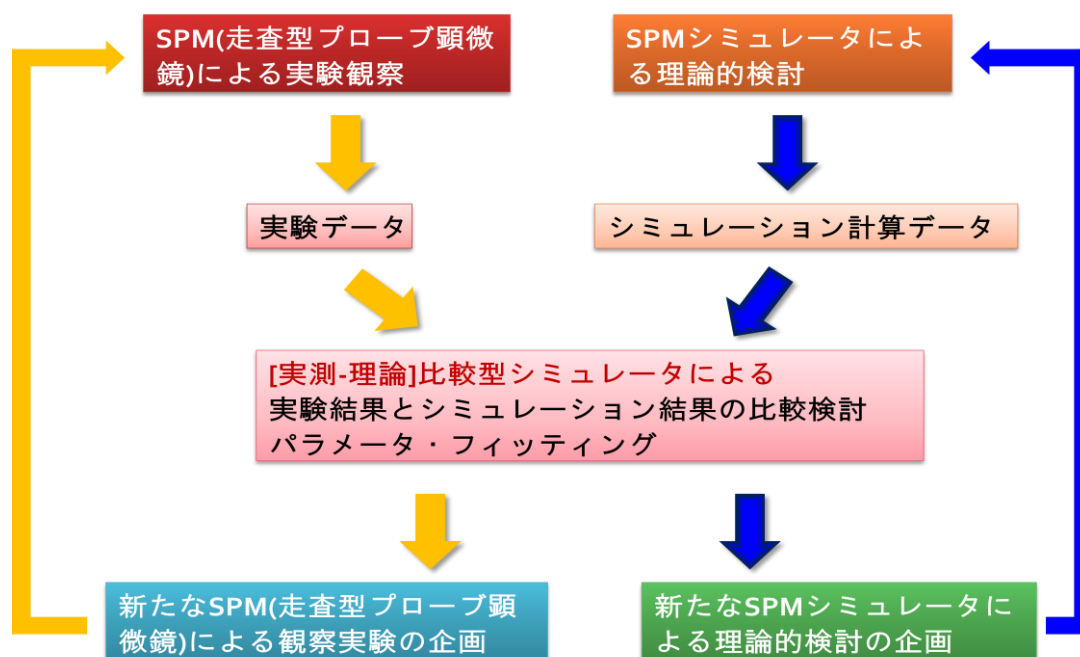


図 3 Analyzer のコンセプトを表したフローチャート

Analyzer の起動方法は、以下の通りである。SPM Simulator 本体の GUI において、“Menu Bar”の[Tool]→[Analyzer]をクリックする。すると、Analyzer 専用のウィンドウが現れる。

3.1 実験データの読み込みと一般的な画像処理

3.1.a 読み込み可能な実験データのファイルフォーマット一覧

Analyzer は、表 2 に示すフォーマットのファイルを、画像データとして読み込むことが可能である。

表 2 Analyzer が読み込み可能なデータファイル・フォーマット

| ファイルフォーマット | メーカー名 | 拡張子 |
|------------|-------|-----|
|------------|-------|-----|

| | | |
|------------------------|---|-------------|
| Unisoku 形式(.dat, .hdr) | Unisoku | .dat |
| Scala 形式 | Omicron | .par |
| Asylum Research 形式 | Asylum Research | .ibw |
| Digital Surf 形式 | Digital Surf | .sur |
| JEOL 形式 | JEOL | .tif |
| PicoSPM 形式 | Agilent Technologies (Molecular Imaging) | .stp |
| Nanonis 形式 | Nanonis | .sxm |
| RHK Technology 形式 | RHK Technology Inc. | .sm4 |
| RHK Technology 形式 | RHK Technology Inc. | .sm3 |
| RHK Technology 形式 | RHK Technology Inc. | .sm2 |
| Hitachi(SEIKO)形式 | Hitachi(SEIKO) | .xqd |
| Shimadzu 形式 | Shimadzu Corporation | .* |
| PSIA 形式 | Park Systems Corp. | .tiff |
| SPIP 形式 | | .asc |
| WSxM(ASCII XYZ)形式 | | .txt |
| Gwyddion(ASCII)形式 | | .txt |
| bitmap 画像データ | | .bmp |
| JPEG 画像データ | | .jpg, .jpeg |
| PNG 画像データ | | .png |
| TIFF 画像データ | | .tif |

画像データの読み込み方は以下の通りである。Analyzer の GUI において、“Menu Bar” の[File]→[Open…]をクリックする。すると、“Open File”用のダイアログが現れるので、そこで開きたいデータファイルを指定すれば良い。

3.1.b 基板面の傾き補正

通常の SPM 計測実験において、探針が走査する 2 次元 平面と、試料が載せられている基板面とは、互いに平行であるとは限らない。むしろ、走査する 2 次元 平面に対して、基板面は傾いているのが普通である。すると、試料表面の高低差よりも、基板面の傾きによって生じる高低差の方が大きい場合、試料表面の凹凸は目立たなくなってしまう、結果として、実験データ画像を見ても試料表面の様子が良く分からない、といった不都合が生じてしまう。

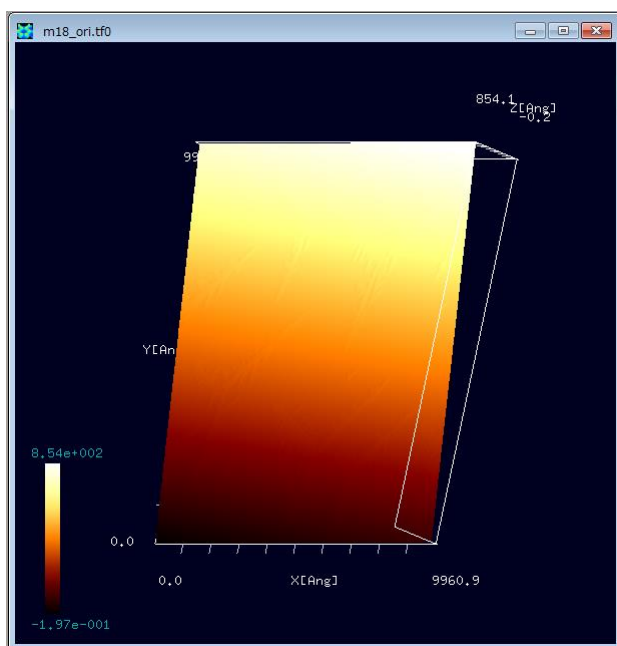


図 4 傾き補正前の実測 AFM 画像

この問題を克服するために、Analyzer には、基板面の傾き補正機能が備えられている。傾き補正機能の使い方は以下の通りである。Analyzer において、図 4 のような画像データファイルが開かれているとする。[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.]図の上にカーソルを置いてマウスを右クリックすると、コンテキストメニューが現れるので、そこから[Correct tilt]を選んでクリックする。

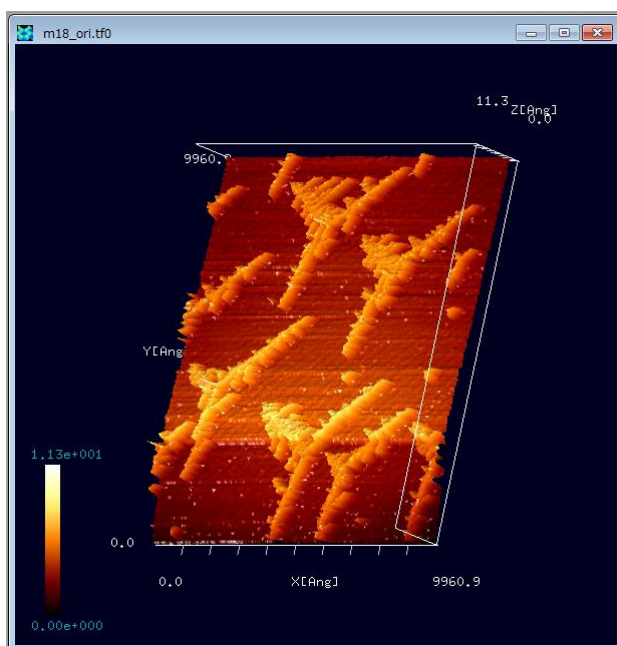


図 5 傾き補正後の実測 AFM 画像

すると、データ画像は、図 5 に示されるように、基板の傾き補正を行ったものに切り替わる。この操作により、試料表面の細かな凹凸がはっきりと見えるようになったことが分かる。

この傾き補正機能の、補正角度計算方法は以下の通りである。まず、 x 方向、 y 方向のそれぞれの走査線上のデータを、最小二乗法フィッティングで直線近似する。次に、得られた近似直線の平面に対する傾きの平均を取る。最後に、傾きの角度の平均値を補正するように、画像データは変換される。

3.1.c 画像のフーリエ解析

Analyzer には、画像データに対して 2 次元フーリエ解析を行い、高周波を強調した画像、もしくは、低周波を強調した画像に変換する機能が用意されている。高周波を強

調した画像は、オリジナル画像の輪郭線を強調することに対応する。低周波を強調した画像は、オリジナル画像の背景の変化を強調することに対応する。

ここで、画像データに対する 2 次元フーリエ変換とは、どのような操作かを説明する。オリジナル画像の画素数を、 x 方向に N 、 y 方向に M とする。 x 方向に n 番目、 y 方向に m 番目の画素に与えられる数値を $z(n,m)$ とする。 $z(n,m)$ は、試料表面の高さ情報に相当する。 $z(n,m)$ のフーリエ変換は、以下の式で与えられる。

$$\tilde{z}(u,v) = \frac{1}{NM} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{M-1} z(n,m) \exp[-2\pi i(\frac{nu}{N} + \frac{mv}{M})]$$

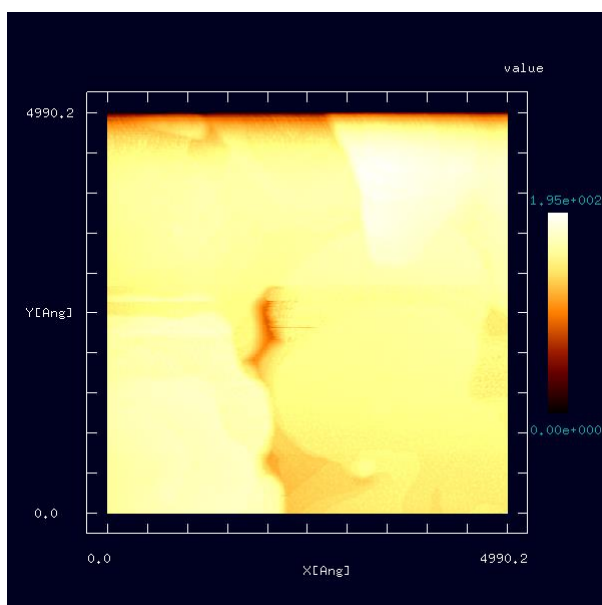


図 6 フーリエ解析前の実測 AFM 画像

ここでは、例として、図 6 の画像データをフーリエ解析することを考える。(大阪大学・大学院基礎工学研究科、物質創成専攻、機能物質化学領域、表面・界面機能化学講座、福井研究室提供)図の上にカーソルを置いてマウスを右クリックすると、コンテキストメニューが現れるので、そこから[Image Processing]を選んでクリックする。すると、フーリエ解析用の新しいウィンドウが現れ、白黒の画像が表示される。

フーリエ解析用ウィンドウにおいては、[Cartesian], [Fourier], [Power spectrum]の三種類のモードが用意されており、以下の図 7、図 8、図 9 の三種類の画像が表示される。

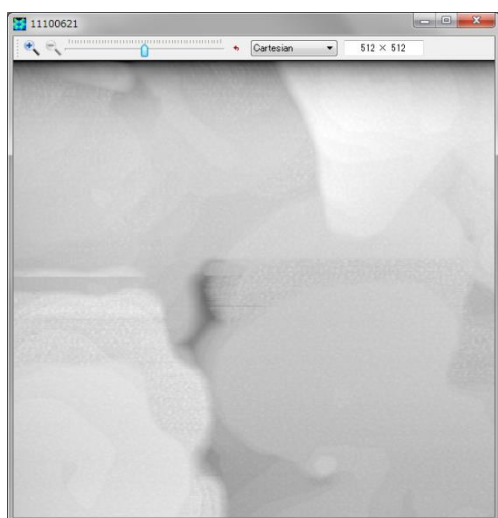


図 7 オリジナル AFM 画像の[Cartesian]表示

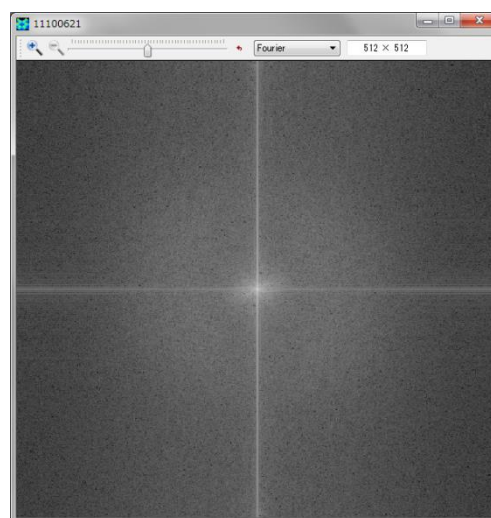


図 8 オリジナル AFM 画像の[Fourier]表示

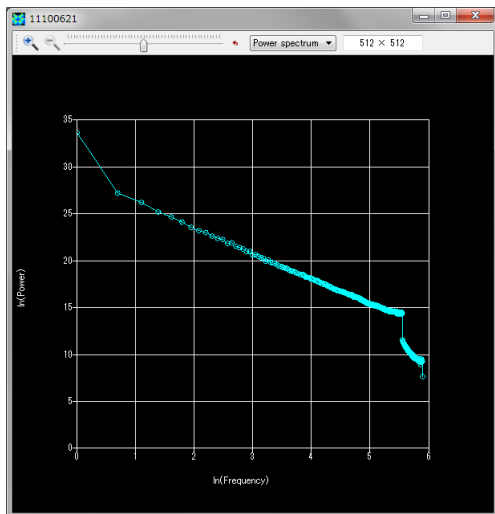


図 9 オリジナル AFM 画像の[Power spectrum]表示

フーリエ解析用ウィンドウの上部にあるスライダーのつまみを動かすことで、強調する周波数成分を変化させることが出来る。スライダーのつまみを右に動かすと、高周波が強調された画像が、以下のように得られる。図 10、図 11、図 12 を見ると分かるように、オリジナル画像に比べて、輪郭線がはっきりした画像となっている。

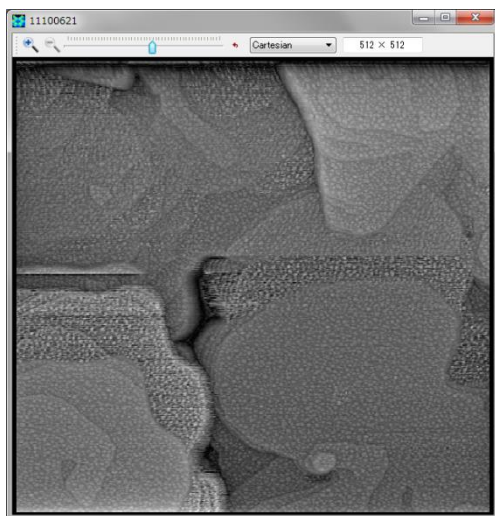


図 10 高周波を強調した AFM 画像の [Cartesian]表示

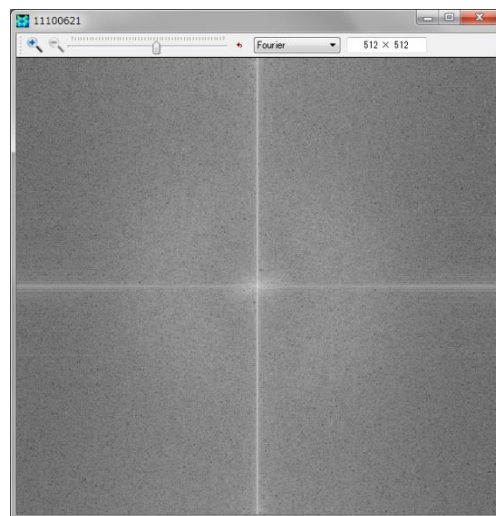


図 11 高周波を強調した AFM 画像の [Fourier]表示

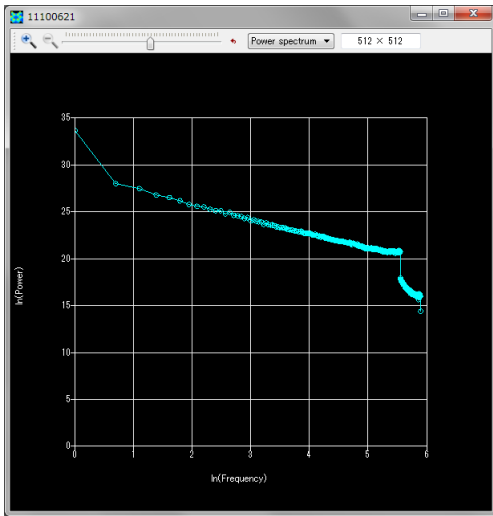


図 12 高周波を強調した AFM 画像の[Power spectrum]表示

オリジナル画像と高周波強調画像のパワースペクトルのグラフを比較すると、スライダーのつまみの移動によって、パワースペクトルのグラフの傾きが連続的に変化しているのが見てとれる。このことから、高周波強調画像においては、特定の周波数成分の強度を変化させているのではなく、周波数分布全体を連続的に変化させる操作がなされていることが理解される。これは、パワースペクトルの分布に関して、周波数の広い領域にわたって補間が自動的に行われていることを意味する。

また、スライダーのつまみを左に動かすと、低周波が強調された画像が、以下のように得られる。図 13、図 14、図 15 を見ると分かるように、オリジナル画像に比べて、背景の変化が強調された画像となっている。



図 13 低周波を強調した AFM 画像の [Cartesian]表示

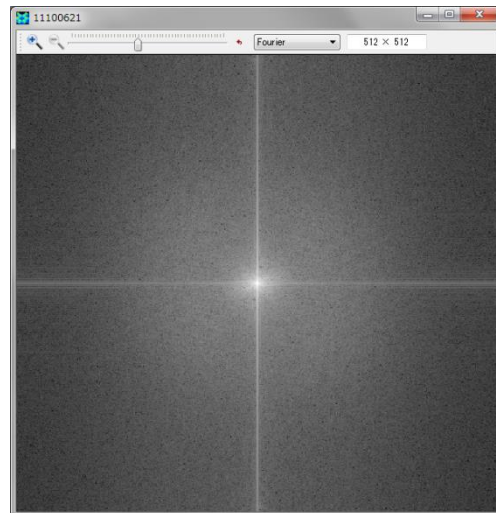


図 14 低周波を強調した AFM 画像の [Fourier]表示

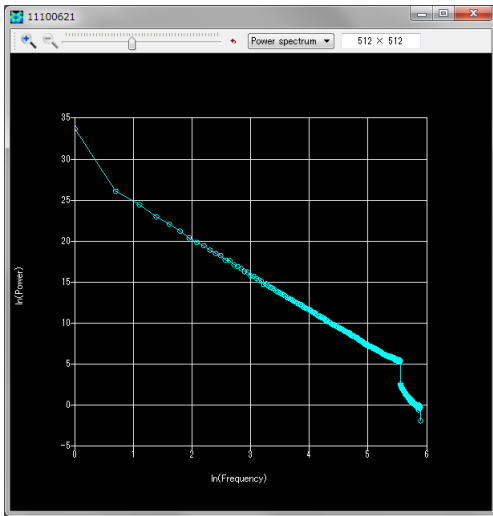


図 15 低周波を強調した AFM 画像の[Power spectrum]表示

3.1.d 画像の高解像度化(Lanczos 補間法)

Analyzer には、Lanczos($n=3$)補間法による画像の高解像度化機能が用意されている。具体的には、以下の補間関数を使用する。

$$L(x) = 1 \quad \text{if } x = 0,$$

$$L(x) = \frac{3 \sin(\pi x) \sin(\pi x / 3)}{\pi^2 x^2} \quad \text{if } 0 < |x| < 3,$$

$$L(x) = 0 \quad \text{otherwise,}$$

$$S(x, y) = \sum_{i=\lfloor x \rfloor - 2}^{\lfloor x \rfloor + 3} \sum_{j=\lfloor y \rfloor - 2}^{\lfloor y \rfloor + 3} s_{ij} L(x - i) L(y - j).$$

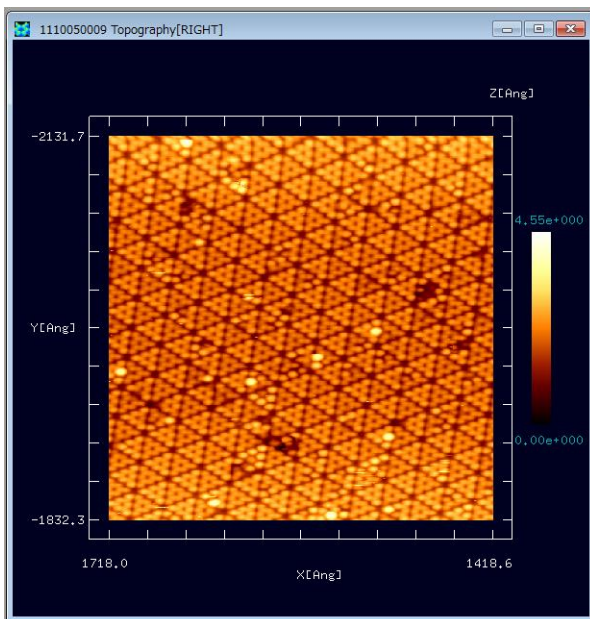


図 16 高解像度化する前の実測 AFM 画像

例として、図 16 の実験画像を高解像度化する。(東京工業大学・大学院総合理工学研究科、材料物理学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供)

図の上にカーソルを置いてマウスを右クリックすると、コンテキストメニューが現れるので、そこから[Image Processing]を選んでクリックする。すると、フーリエ解析用の新しいウィンドウが現れ、モノトーンの画像が図 17 のように表示される。

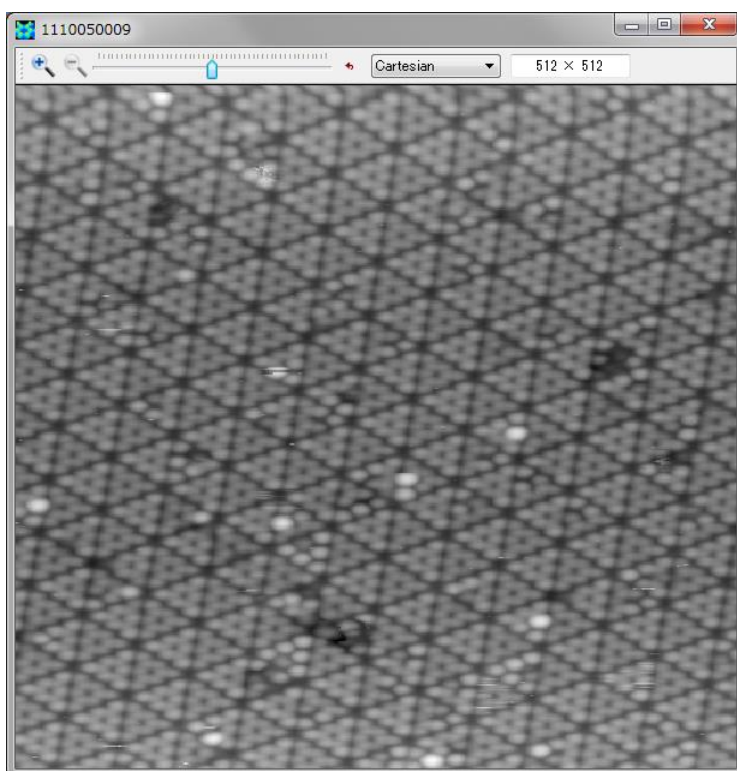


図 17 高解像度化する前の実測 AFM 画像(モノトーン表示)

この図 17 で示されるモノトーン画像を、高解像度化する。それには、ウィンドウ上部にあるツールバーの左端の、拡大を示す虫メガネのアイコンをマウスでクリックする。

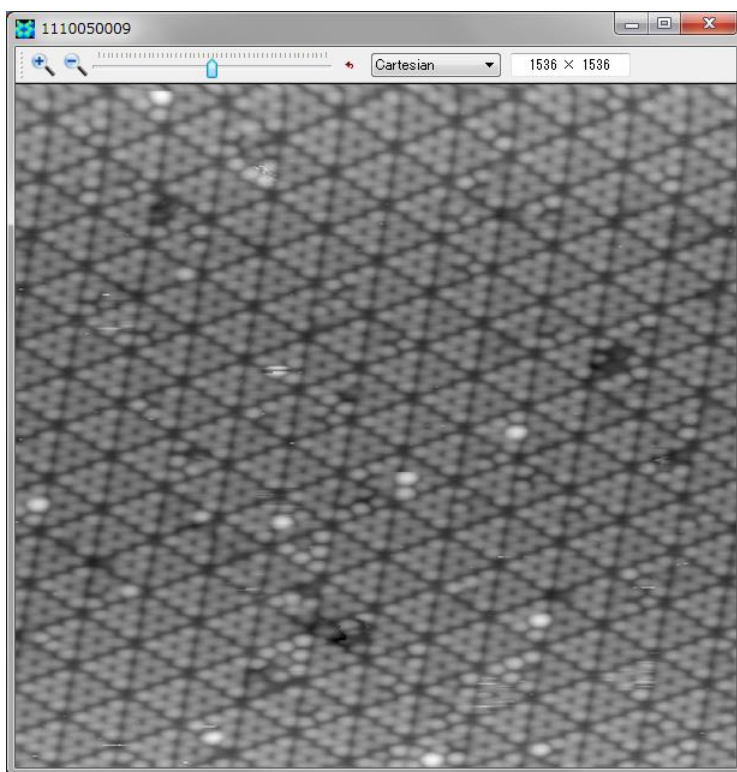


図 18 高解像度化された AFM 画像

すると、図 18 に示される高解像度化された画像に切り替わる。

3.2 ニューラルネットワーク学習法による像補正

ケーススタディとして以下の問題を考える。鎖状高分子 collagen に対して、先端が二股になった探針(double-tip)を使って AFM 観察を行い、アーティファクトを含んだ実験画像データが得られたとする。このアーティファクトを含んだ実験画像データをニューラルネットワーク学習の素材として、他のアーティファクトを含んだ画像データを補正することを試みる。

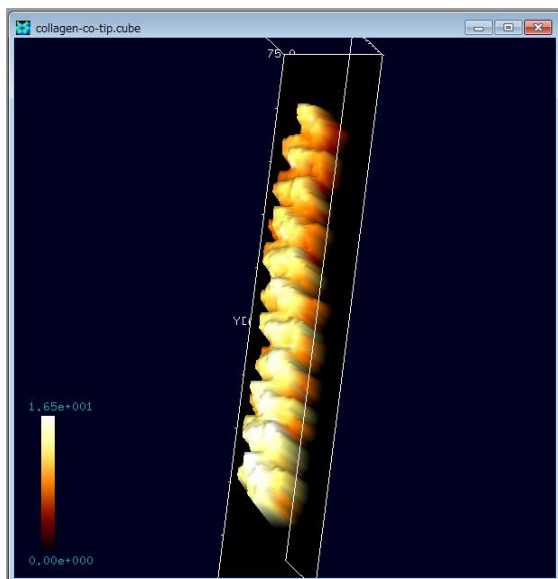


図 19 CO 分子を探針として得られる collagen の AFM 像(これを、ほぼ理想的な AFM 画像と見なす)

まず、CO 分子を探針として collagen を AFM 観察して得られる像を図 19 に示す。この画像データは、GeoAFM によって得られたものである。探針として CO 分子を選んだ場合、探針先端部は非常に小さく上がったものとなるので、ほぼ理想的な AFM 画像と判断して構わない。

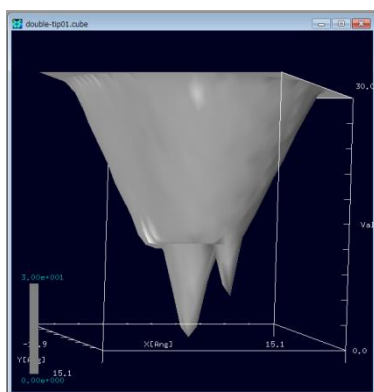


図 20 先端が二股になってしまった探針の像

一方、図 20 のように、劣化により先端が二股になってしまった探針(double-tip)を考える。

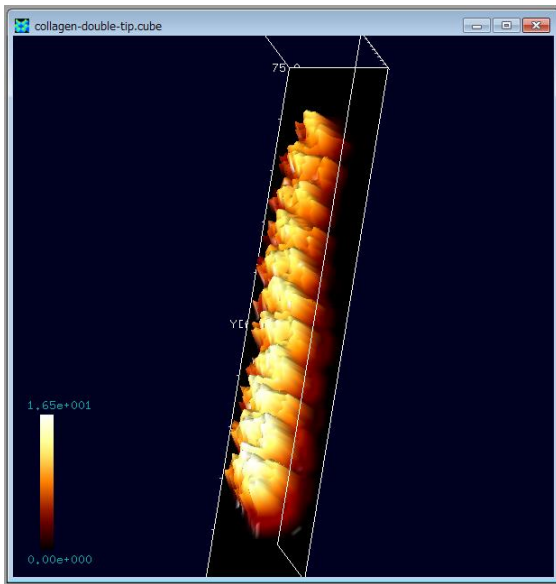


図 21 先端が二股になった不完全な探針から得られる、collagen の AFM 測定画像

このような不完全な探針によって得られる collagen の AFM 測定画像は、図 21 のようになる。この画像データも GeoAFM で得られたものである。図を良く見ると、探針先端部の二股形状によって、collagen 表面の AFM 画像は凹凸が激しくなっている。このようなアーティファクトを、ニューラルネットワーク学習によって除去することを試みる。

ニューラルネットシミュレータの起動方法は、次の通りである。まず、Analyzer のメニューバーから、[Tool]→[Neuralnet Simulator]をクリックする。これにより、“Neuralnet simulator”ウィンドウが現れる。次に、“Neuralnet simulator”ウィンドウのメニューバーから、[File]→[Open]をクリックする。

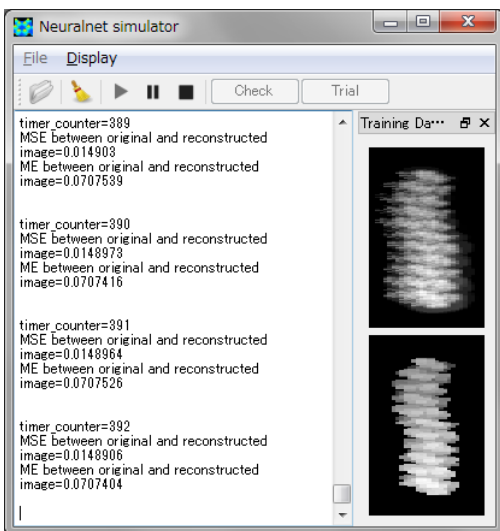


図 22 Neuralnet simulator の実行画面

すると、まず初めに、“Select observed images”というダイアログが現れるので、ここで、double-tip によって得られた collagen の AFM 画像データファイルを選択する。ここでは、データファイルは、Cube 形式で与えられるとする。次に、“Select original images”というダイアログが現れるので、ここで、CO 分子の探針で得られた collagen の理想的な AFM 画像データファイルを選択する。このデータファイルも、Cube 形式で与えられているとする。この時点で、図 22 のようなウィンドウが現れる。

ニューラルネットワークの学習を開始するために、このウィンドウ上部のツールバーの、三角形の[Start]ボタンをクリックする。これにより、学習が開始される。

ニューラルネット学習が終了した時点で、ウィンドウ上部ツールバーの、縦長長方形二個の[Pause]ボタンをクリックする。ここで、学習の効果を確認するために、ツールバーの[Check]ボタンをクリックする。すると、以下の三つの画像、図 23、図 24、図 25 が現れる。

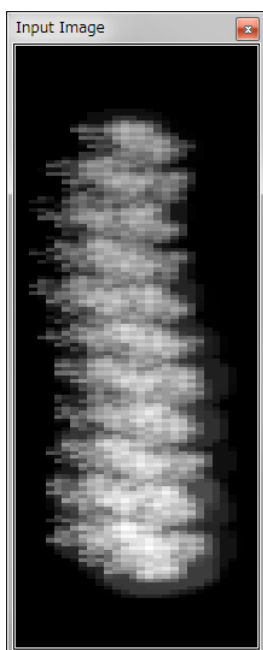


図 23 Neuralnet simulator
における Input Image

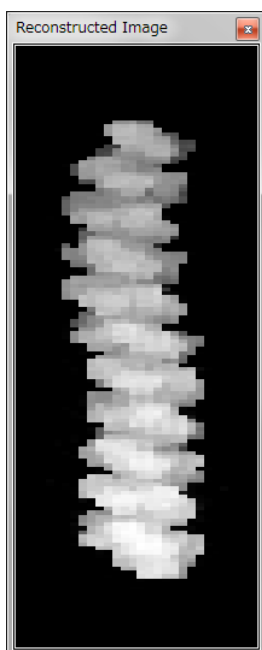


図 24 Neuralnet
simulator における
Reconstructed Image

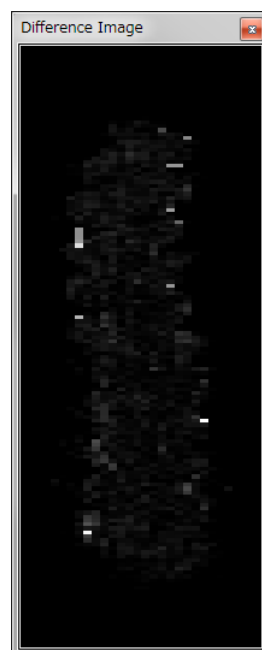


図 25 Neuralnet simulator
における Difference Image

図 23、図 24、図 25 は、左から、“Input Image”、“Reconstructed Image”、“Difference Image”である。Input Image は、学習前の入力画像、すなわち、double-tip で collagen を AFM 観察することによって得られた画像である。Reconstructed Image は、学習結果を反映した再構成画像、すなわち、学習前の入力画像から double-tip によるアーティファクトを除去した画像である。Difference Image は、Input Image と Reconstructed Image の差分画像を表している。Difference Image に何も表示されていない状態が、学習によってアーティファクトを完全に除去したことに対応する。

学習結果ファイルは、メニューバーの、[File]→[Save Weight File]をクリックすることで、保存可能である。

最後に、これまでの学習結果を利用して、別の新たな実験画像データのアーティファクトを除去する。ツールバーの[Trial]ボタンを押して、アーティファクトを含んだ実験画像データの Cube 形式ファイルを選択する。ここでは、例として、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : 高配向熱分解黒鉛) 上に配置された一個のラクトン系高分子量ポリマー(CLG : ϵ カプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)を double-tip で AFM 観察して得られた画像データを使うことにする。この画像データは、GeoAFM で得られたものである。すると、図 26、図 27 が表示される。

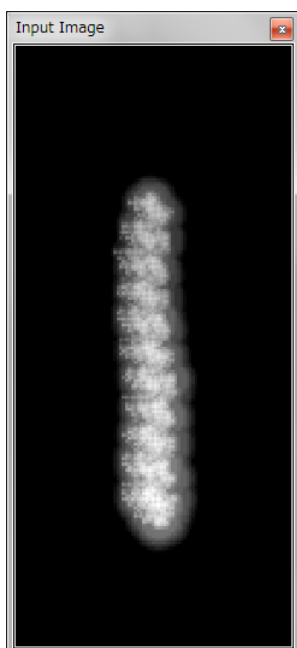


図 26 高分子を double-tip で AFM 観察して得られた画像

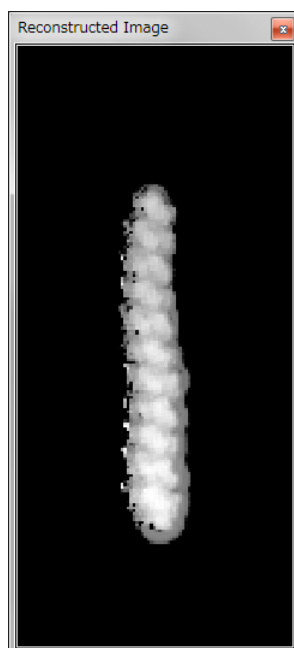


図 27 ニューラルネット学習の結果に基づいて修正して得られた画像

図 26 は、高分子を double-tip で AFM 観察して得られた画像である。図 27 は、図 26 をニューラルネット学習の結果に基づいて修正して得られた画像である。アーティファクトが除去されているかを確認するために、図 26、図 27 を Cube 形式データとして Analyzer で表示することにする。それには、図の上にカーソルを置いてマウスを右クリックして、[Export to Analyzer]を選択する。これにより、図 28、図 29 が表示される。

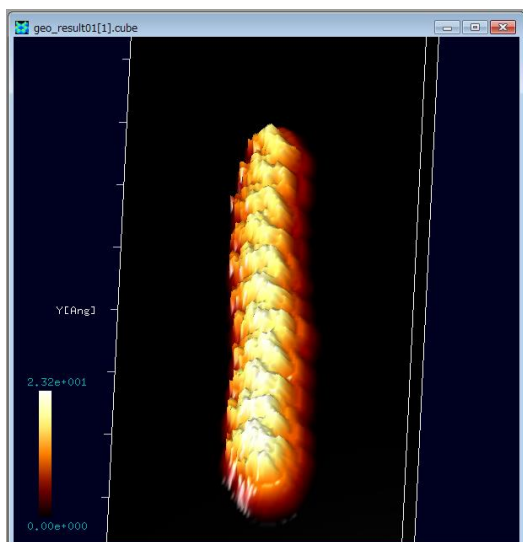


図 28 高分子を double-tip で AFM 観察して得られた画像

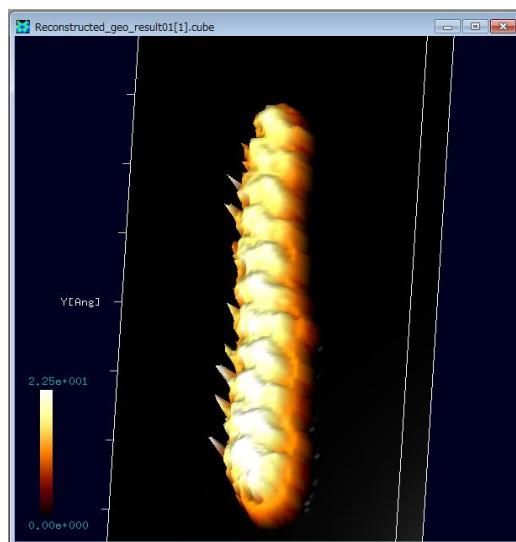


図 29 ニューラルネット学習の結果に基づいて修正して得られた画像

図 28 は、高分子を double-tip で AFM 観察して得られた画像である。図 29 は、上の左の図をニューラルネット学習の結果に基づいて修正して得られた画像である。図 28、図 29 を見比べると、アーティファクトは除去されたが、そのかわりに、高分子鎖

の左側に不自然な突起が現れてしまっていることに気づく。このような不都合は、ニューラルネットワーク学習が、まだ十分でないことを意味する。学習に使用する画像の数を増やすことで、このような不都合は避ける事が可能である。

3.3 探針形状推定と探針影響除去

AFM 実験画像から、直接、探針の形状を推定する方法として、Blind Tip Reconstruction 法が知られている。この節では、この Blind Tip Reconstruction 法の原理を簡単に説明し、その後、この方法によって、探針の欠損に由来する AFM 実験画像のアーティファクトを除去する方法を紹介する。

3.3.a 探針形状推定法(Blind Tip Reconstruction Method)の仕組み

まず、例として、探針先端部が二つの突起になっている double-tip の場合を考える。このような探針で、以下の三つの試料を走査(スキャン)したとする。

(a)全く平らな表面形状の試料(図 30)

(b)針のように鋭い突起が並んでいる試料(図 31)

(c)上の二つの試料の中間で、なだらかな突起が分布する試料(図 32)

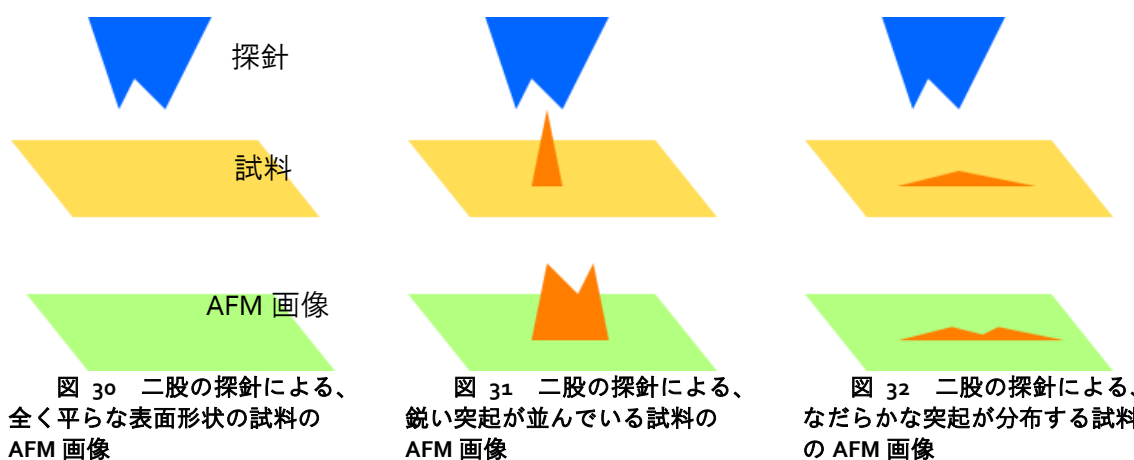


図 30、図 31、図 32 をみると、AFM 画像は、探針の形状を反映していることが分かる。そこで、Blind Tip Reconstruction Method では、実験で得られた測定 AFM 画像の、複数の突起状の部分の形状データを、サンプルデータとして切り離して、図 33 のように重ね合わせる操作を行う。

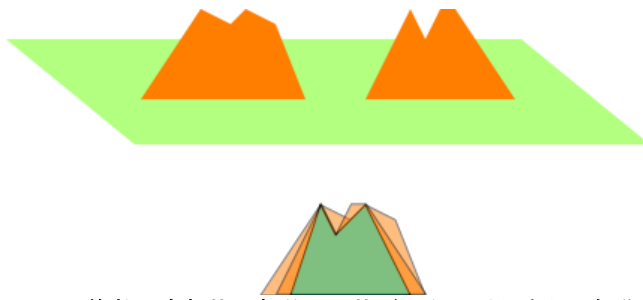


図 33 複数の突起状の部分の形状データの重ね合わせ操作

重ね合わせた突起部の画像データの、共通部分が、探針形状に近いと考えるのである。従って、突起物の多い試料を使って AFM 画像を測定し、たくさんの個数のサンプルデータを重ね合わせて、共通部分を取れば、それだけ、精度の高い探針形状データが得られることになる。

もう少し詳しい説明を以下に述べる。図 34 のように、AFM 画像の突起部を一定の幅の領域で分割する。この際、突起部の最も高い部分が、領域の中央に来るように、領域の取り方を調整する。

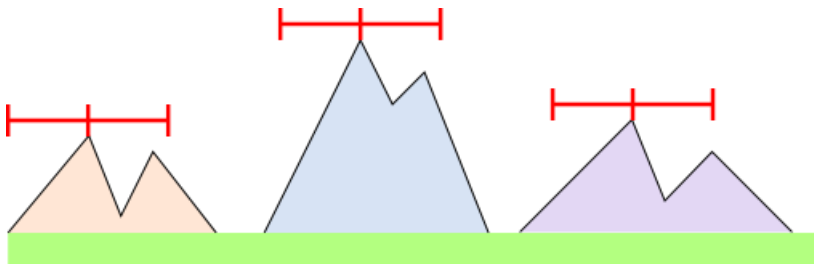


図 34 AFM 画像の突起部を一定の幅の領域で分割

次に、図 35 のように、各領域に切り出した AFM 画像データを重ね合わせる。この際、領域中央の突起部の位置を合わせて、画像データを重ね合わせることにする。そして、全ての領域の画像データが重なり合った共通部分を取り出して、これを探針形状と見なすのである。

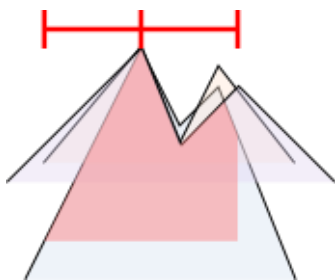


図 35 領域中央の突起部の位置を合わせて、画像データを重ね合わせる

上記の手順が、一般的な Blind Tip Reconstruction Method であるが、この考え方をさらに発展させた探針形状推定の方法も有り得る。上で説明した Blind Tip Reconstruction Method では、切り出す領域の中央に、突起部の最も高い部分が来るように調整したが、このような調整を行わないという考え方である。

すなわち、AFM 画像データを、取捨選択することなく、あらゆる方法で一定幅の領域に切り分け、これらのデータを全て重ね合わせるという方法である。具体例として図 36 のような状況を考える。図 36 では、AFM 画像に対して、青い線分で示される四つの領域が取られている。実際には、AFM 実験画像の画素に応じて、重なり合うことを許して、あらゆる領域の取り方を考慮に入れるのだが、ここでは特に四つの領域に注目することにする。

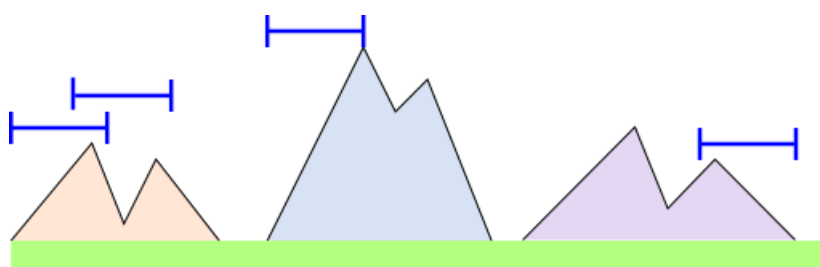


図 36 AFM 画像データを、取捨選択することなく、あらゆる方法で一定幅の領域に切り分ける

これら四つの領域の AFM 画像に対して、図 37 に示す処理を行う。四つの領域を切り出して、領域内の AFM 画像の最も高い部分が、領域の中央に来るように画像を平行移動させる。画像を平行移動させたことによって空白となった領域には、領域中央と同じ高さの詰め物をする。こうして得られた領域内の AFM 画像を、中央を合わせて重ね合わせる。そして、全ての領域の画像データが重なり合った共通部分を取り出して、これを探針形状と見なすのである。このようにして得られた探針形状は、一般に、通常の Blind Tip Reconstruction Method よりも鋭く尖っている。

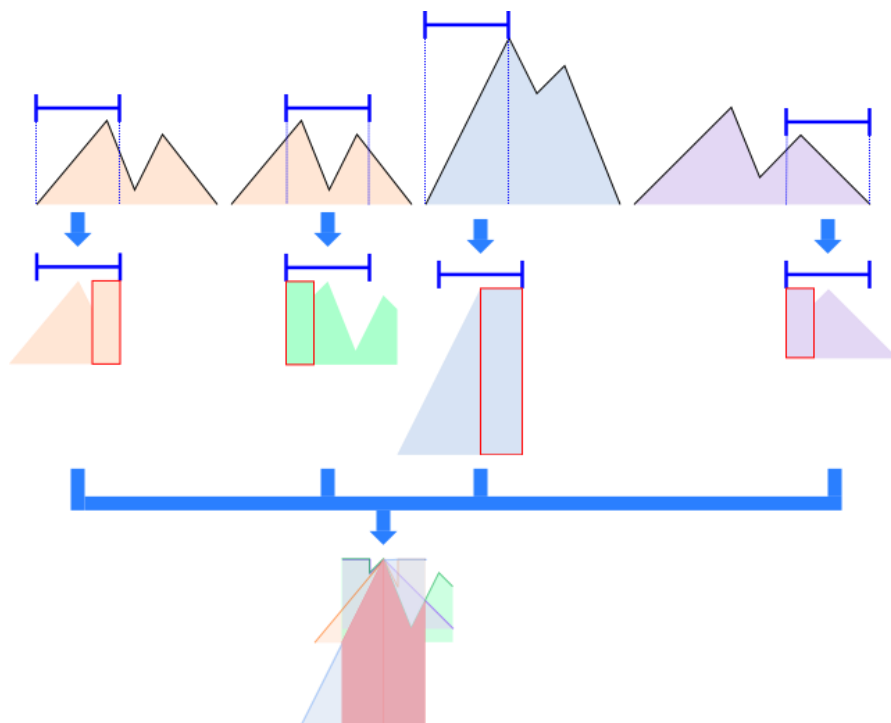


図 37 領域内の AFM 画像の最も高い部分が、領域の中央に来るように画像を平行移動させてから、重ね合わせる

これまでの議論から、次の二つの探針形状が得られた。

1. Blind Tip Reconstruction Method によって得られる探針形状[これを、探針形状 A と呼ぶことにする]
2. AFM 実験画像のあらゆる領域を重ね合わせることで得られる探針形状[これを、探針形状 B と呼ぶことにする]

Analyzer の探針形状推定機能においては、パラメータ $x \in [0,1]$ が導入されており、以下の計算処理を行うオプションが備えられている。パラメータの値によって、探針形状 A と探針形状 B の重ね合わせが出力されるようになっている。 $x=0$ のときは探針形状 A が、 $x=1$ のときは探針形状 B が出力される。さらに、 $0 < x < 1$ のときは、探針形状 A を割合 $(1-x)$ で、探針形状 B を割合 x で重ね合わせた探針形状が出力される。

3.3.b アーティファクト除去の仕組み

AFM 実験画像から探針形状推定を行った場合、AFM 実験画像データおよび探針形状データから、試料のオリジナル形状を推定することが可能となる。この手法は、GeoAFM ソルバーでも採用されており、詳しい計算の仕組みについて、ここでは説明しない。

以下に、AFM 実験画像から探針形状を推定し、さらに、試料のオリジナル形状を求めるまでの操作手順を、具体例を使って説明する。

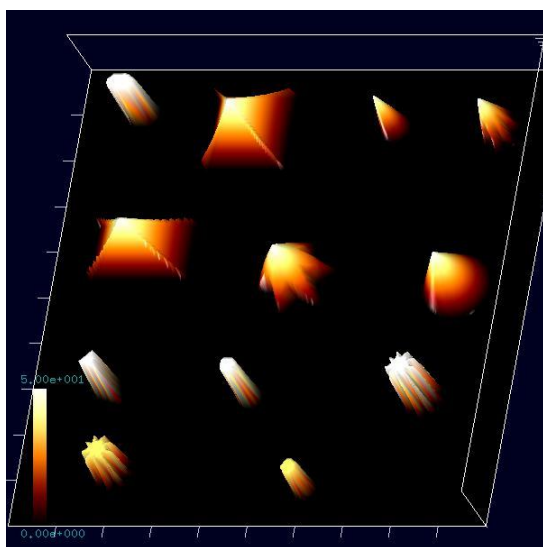


図 38 人工的な立体構造によるオリジナル試料データ

まず、オリジナル試料データとして、図 38 に示される人工的な立体構造を考える。

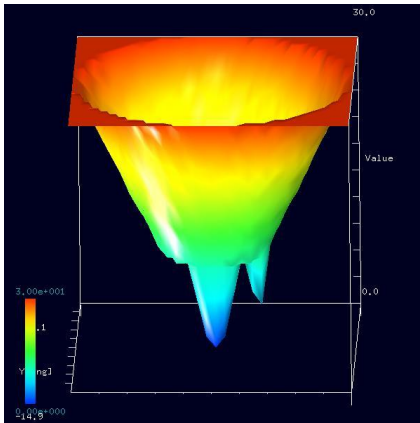


図 39 先端が二股に分かれてしまった double-tip

また、使用する探針として、図 39 のような先端が二股に分かれてしまった double-tip を用意する。

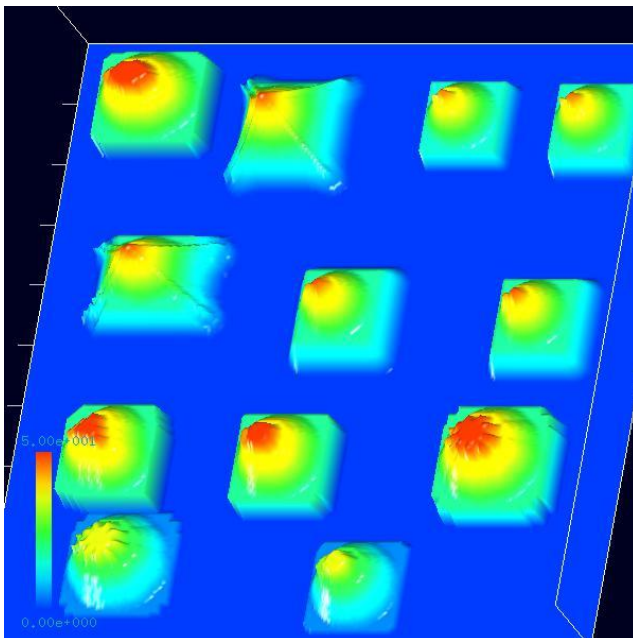


図 40 人工的立体構造を持つ試料データに対して、double-tip で AFM 観察して得られる画像

上の人工的立体構造を持つ試料データに対して、double-tip で AFM 観察すると、左の図のような AFM 画像が得られる。突起部の先端が二股に分かれていて、double-tip のアーティファクトとして現れているのが確認できる。(この AFM 画像は、試料のオリジナル形状データと double-tip 形状データを元にして、GeoAFM で作成されたものである。)

図 40 の AFM 画像から探針形状推定を行うことにする。上の AFM 画像が Cube 形式で与えられているとする。Analyzer のツールバーの[File]→[Open...]により、Cube 形式の上の AFM データファイルを画像表示する。

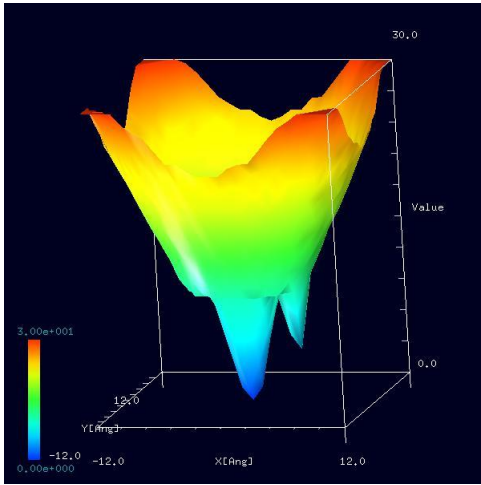


図 41 探針形状推定の結果、得られた画像
 画像である。実際、ここで得られた探針形状は、前に示したオリジナルの探針形状と非常によく似ている。

画像が表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて、マウスを右クリックする。すると、コンテキストメニューが現れるので、[Tip Estimation]を選択する。[Tip Nx]として 25、[Tip Ny]として 25、[Parameter]として 0.0 を指定する。すると、探針形状推定の結果、図 41 の画像を得る。(ただし、図 41 の画像は、得られた探針形状推定データ tip_result.cube を、3D-View、z-range Normalize をオフ、[Color]を Rainbow として表示したものである。)

図 41 は、[Tip Estimation]の[Parameter]を 0.0

に指定しているため、通常の Blind Tip Reconstruction Method によって得られた探針形状

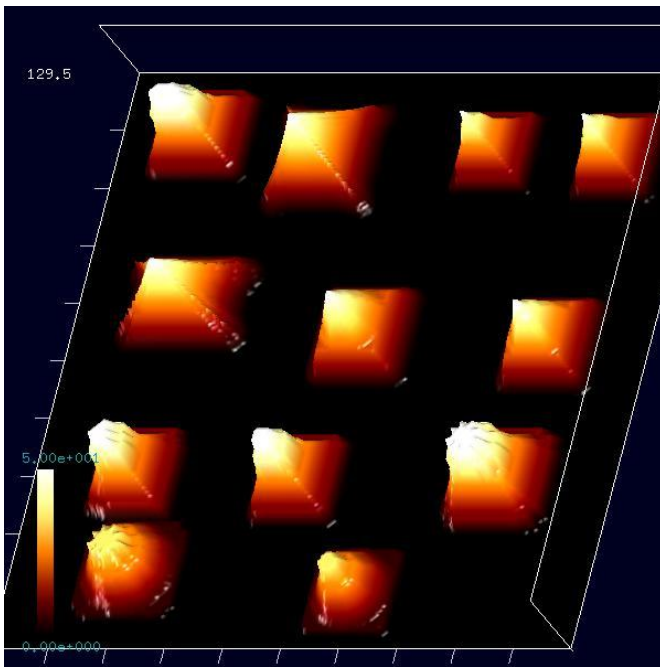


図 42 探針形状推定データを元に、AFM 画像データからアーティファクトを除去して得られた画像

AFM 画像データからアーティファクトを除去する手順は以下の通りである。アーティファクトを除去したい画像が表示されているウィンドウの上に、カーソルを置いてマウスを右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Eliminate Tip Effect]を選択する。[Select Tip]ダイアログで、先ほど生成した探針形状推定データ tip_result.cube を選択する。すると、図 42 が表示される。

図 42 は、前に示した AFM 画像から double-tip 由来のアーティファクトを除去した図である。実際、図 42 においては、突起部の先端の二股が取り除かれていることが見てとれる。

ここまでの説明では、Parameter を 0.0 とした通常の Blind Tip Reconstruction Method を行った場合であった。次に、[Tip Estimation]の Parameter を 1.0 にした場合はどうなるかについて調べてみる。

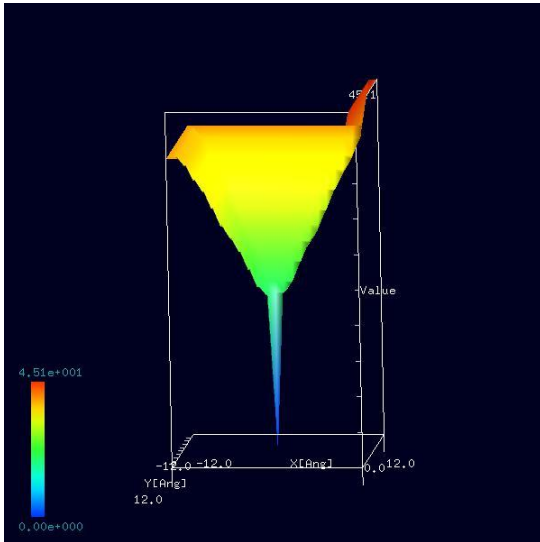


図 43 Parameter を 1.0 として得られた、推定探針形状

左の画像は、前に示した AFM 画像に対して、Parameter を 1.0 として [Tip Estimation] を行った結果得られた、推定探針形状である。非常に鋭い探針になっていることが分かる。

この探針形状を仮定して、AFM 画像データからアーティファクトを除去したものが、図 44 である。図 44 を見ると、突起部先端の二股のアーティファクトが除去し切れていないのが分かる。

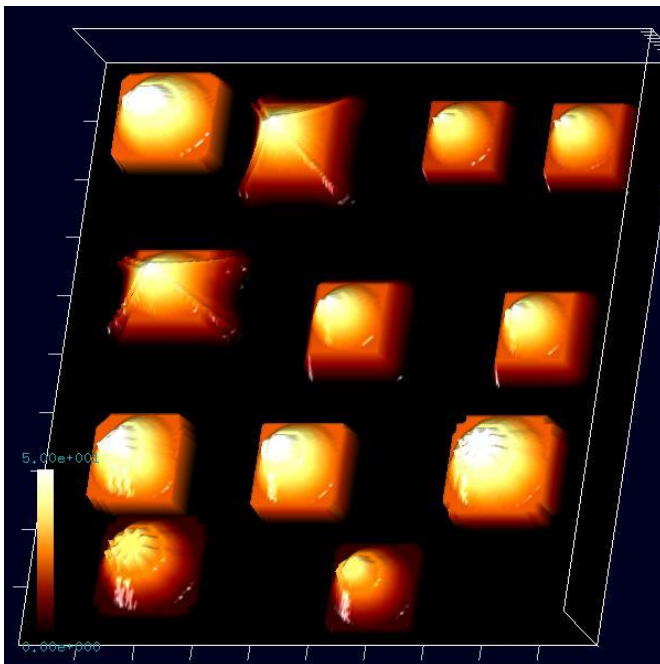


図 44 Parameter を 1.0 として得られた推定探針形状を元にして、AFM 画像データからアーティファクトを除去して得られる画像

以上、説明したように、[Tip Estimation]における Parameter 値の設定は非常に重要である。ユーザの好みに応じて、この値を調節することが望ましい。

3.4 実験データ・シミュレーション結果の比較のための画像処理機能

Analyzer には、実験画像データとシミュレーション計算画像を比較し、物理的知見を得るための画像処理機能が用意されている。この節では、それらを紹介する。

3.4.a 閾値による画像データの二値化

SPM 画像データに対して、データの二値化、すなわち、白黒画像への変換が行える。全画素の高さの平均値を h_{average} 、高さの最大値を h_{max} 、高さの最小値を h_{min} とする。一般に、以下の関係式は成立しないことに注意する。

$$h_{\text{average}} = \frac{1}{2}(h_{\text{max}} + h_{\text{min}})$$

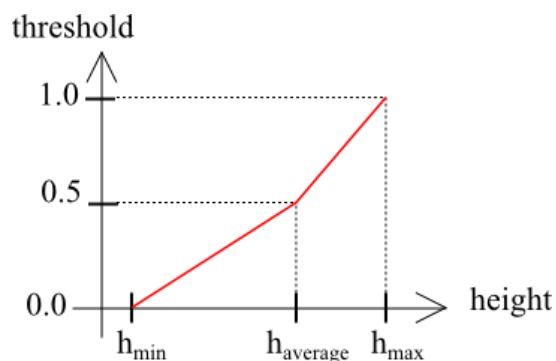


図 45 画像データの二値化における、高さパラメータ値の対応

そこで、図 45 のように、高さパラメータ値を対応させることにする。閾値 (threshold) を指定することにより、閾値より高さが大きい画素は白、高さが小さい画素は黒に、画像を変換する。

以下に、操作の手順を具体的に示す。なお、閾値は、0 以上 1 以下で、デフォルトで 0.5 が設定されている。

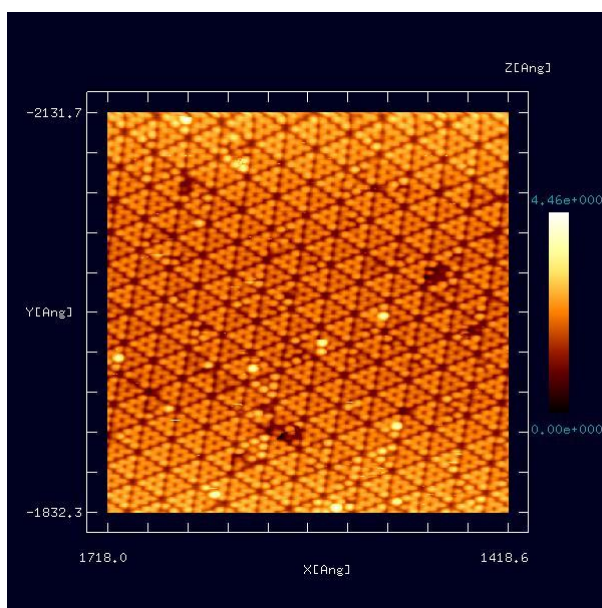


図 46 二値化される前の、オリジナル AFM 実測画像

図 46 は、白黒画像変換前のオリジナルな SPM 実験画像データとする。画像データは、Cube 形式であり、Analyzer 上で表示されているとする。(東京工业大学・大学院総合理工学研究科、材料物理科学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供)

図 46 が表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Black and white] を選択する。[Threshold] を要求するウィンドウが現れるので、所望の閾値を代入する。

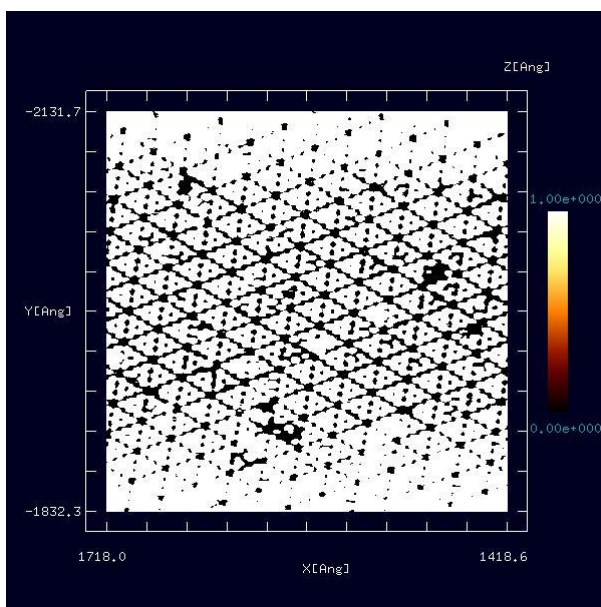


図 47 オリジナル画像に対して、閾値を 0.4 として二値化変換を行って得られた画像

図 47は、オリジナル画像に対して、閾値を 0.4 として白黒画像変換を施したものを表している。

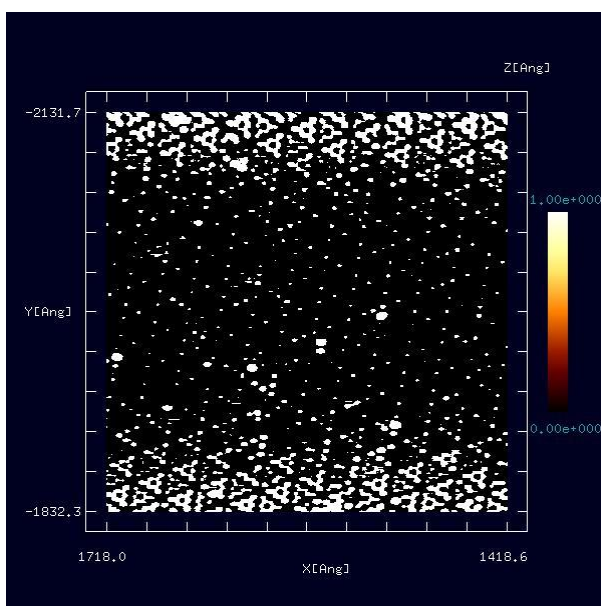


図 48 オリジナル画像に対して、閾値を 0.6 として二値化変換を行って得られた画像

図 48は、オリジナル画像に対して、閾値を 0.6 として白黒画像変換を施したものを表している。

3.4.b コントラストの調整(ガンマ補正)

SPM 画像データに対して、コントラスト調整が行える。画素値の変換には、ガンマ補正と呼ばれる方法を採用している。その変換規則は次の通りである。まず、全画素の高さの最大値を h_{\max} 、高さの最小値を h_{\min} とする。ある画素において定義されている高さの値を h とする。ガンマ補正は、以下の式に従って、 h を h' に変換する。

$$h' = \left(\frac{h - h_{\min}}{\Delta h} \right)^{1/\gamma} \Delta h + h_{\min}$$

ただし、 $\Delta h = h_{\max} - h_{\min}$ 、また、 γ はユーザが与えるパラメータ値である。入力可能なパラメータ値の範囲は、 $0.25 \leq \gamma \leq 4$ に設定されており、デフォルト値は1.0である。

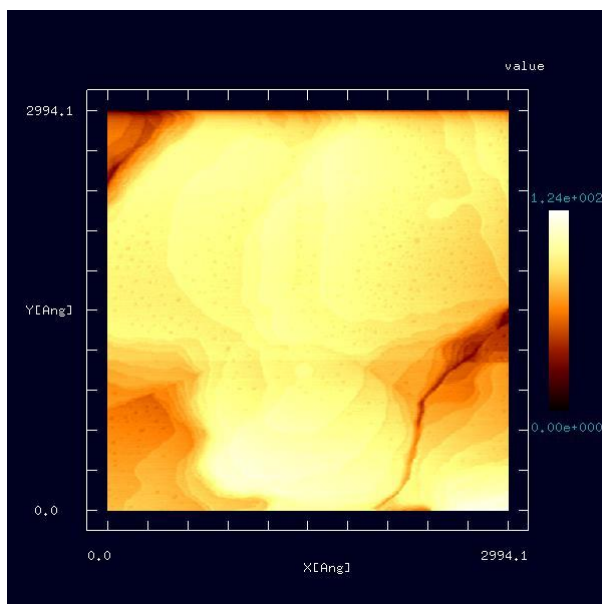


図 49 コントラスト調整前のオリジナルAFM実測画像

図 49 は、コントラスト調整前のオリジナルデータ画像を表しているとする。画像データは、Cube 形式であり、Analyzer 上で表示されているとする。(大阪大学・大学院基礎工学研究科、物質創成専攻、機能物質化学領域、表面・界面機能化学講座、福井賢一教授より提供)画像が全体的に明るく、そのため、細かな高低差が分かりにくくなっている。

図 49 が表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Contrast adjustment (Gamma correction)]を選択する。[Gamma]を要求するウィンドウが現れるので、所望のパラメータ値を代入する。

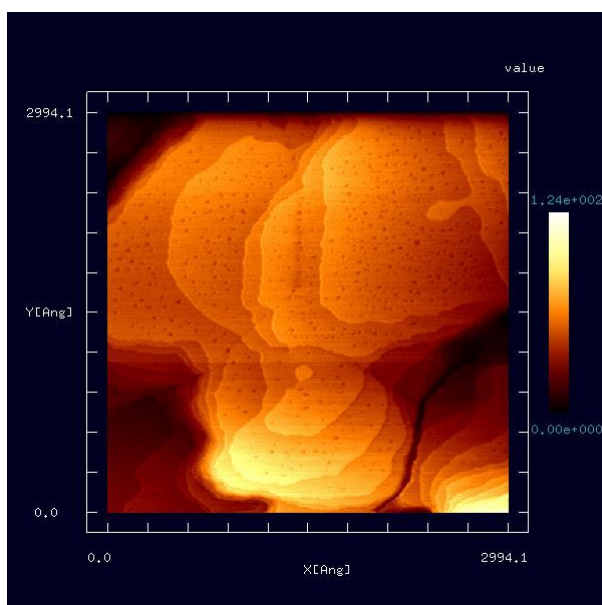


図 50 オリジナル画像に対して、 $\gamma = 0.33$ でコントラスト変換を施して得られた画像

図 50 は、図 49 のオリジナル画像に対して、 $\gamma = 0.33$ でコントラスト変換を施したものである。対象物の細かな高低差の構造が良く分かるように、画像が改善されている。

3.4.c エッジ抽出(Sobel フィルタ)処理

SPM 画像データに対して、エッジ抽出を行うことが可能である。

| | | |
|------------|-----------|-----------|
| $h(-1,1)$ | $h(0,1)$ | $h(1,1)$ |
| $h(-1,0)$ | $h(0,0)$ | $h(1,0)$ |
| $h(-1,-1)$ | $h(0,-1)$ | $h(1,-1)$ |

エッジ抽出の原理は以下の通りである。図 51 は、2次元データ画像の中から、3×3個の画素を取り出したものを表している。画素 $h(0,0)$ の Sobel フィルタ処理とは以下の処理を指す。

図 51 2次元データ画像の中から、3×3個の画素を取り出した図

| | | |
|---|---|----|
| 1 | 0 | -1 |
| 2 | 0 | -2 |
| 1 | 0 | -1 |

画素 $h(0,0)$ を中心とした3×3個の画素に対して、図 52 に示された重みに従って和を取った値を x 方向の微分係数 f_x とする。

図 52 x 方向の微分係数を得るための重み

| | | |
|----|----|----|
| 1 | 2 | 1 |
| 0 | 0 | 0 |
| -1 | -2 | -1 |

画素 $h(0,0)$ を中心とした3×3個の画素に対して、図 53 に示された重みに従って和を取った値を y 方向の微分係数 f_y とする。

図 53 y 方向の微分係数を得るための重み

ここで、以下の量を計算する。

$$f' = (f_x^2 + f_y^2)^{1/2}$$

このようにして得られた微分係数 f' を、 $h(0,0)$ の値として新たに代入するのである。このような操作を全ての画素に対して行う。

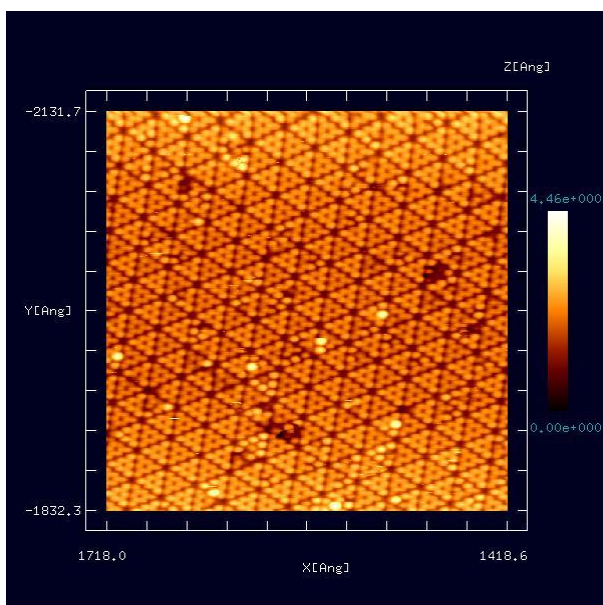


図 54 エッジ抽出前のオリジナル AFM 実測画像

図 54 は、エッジ抽出前のオリジナルデータ画像を表している。画像データは、Cube 形式であり、Analyzer 上で表示されているとする。(東京工業大学・大学院総合理工学研究科、材料物理科学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供)

図 54 が表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Edge detection (Sobel filter)]を選択する。

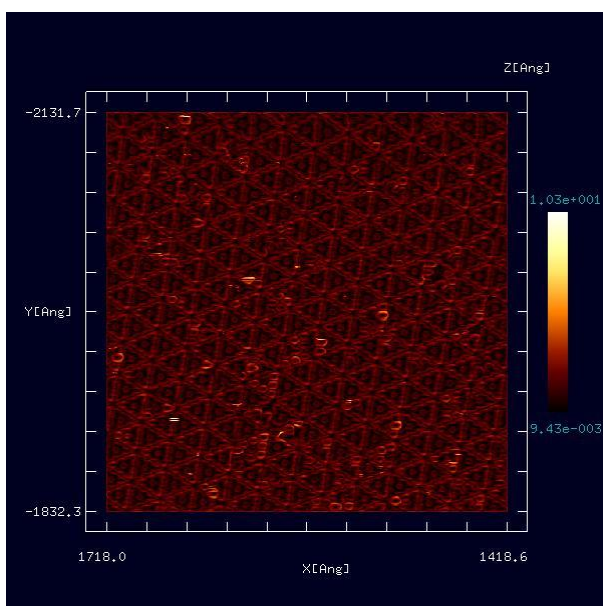


図 55 オリジナル AFM 画像に対してエッジ抽出を行って得られた画像

図 55 は、上のオリジナルデータ画像に対してエッジ抽出を行ったものである。画像が全体的に暗くなってしまったので、コントラスト調整することにする。

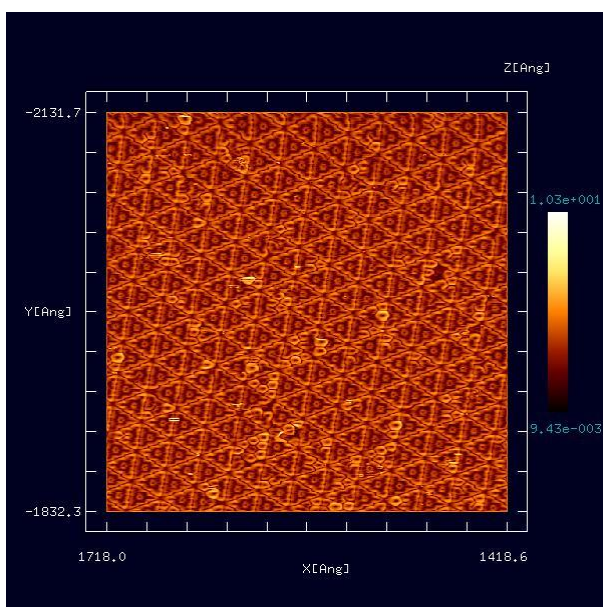


図 56 は、上のエッジ抽出を行った画像データに対して、 $\gamma=2.0$ でコントラスト変換を施した図である。エッジがより見易くなっている。

図 56 エッジ抽出を行った画像データに対して、 $\gamma=2.0$ でコントラスト変換を施して得られた画像

3.4.d ノイズ除去(メディアンフィルタ処理)機能

データ画像に対して、ノイズ除去を行うことが可能である。

| | | |
|------------|-----------|-----------|
| $h(-1,1)$ | $h(0,1)$ | $h(1,1)$ |
| $h(-1,0)$ | $h(0,0)$ | $h(1,0)$ |
| $h(-1,-1)$ | $h(0,-1)$ | $h(1,-1)$ |

図 57 2次元データ画像の中から、 3×3 個の画素を取り出す

ノイズ除去の原理は次の通りである。図 57 は、2次元データ画像の中から、 3×3 個の画素を取り出したものを表している。ここで、画素 $h(0,0)$ のメディアンフィルタ処理とは以下の処理を指す。画素 $h(0,0)$ に対して、縦横 3×3 の合計 9 個の画素の高さの値を、小さい値の順に並べて、その中央値、すなわち、前から 5 番目の値を、 $h(0,0)$ の値として新たに代入するのである。このような操作を全ての画素に対して行う。

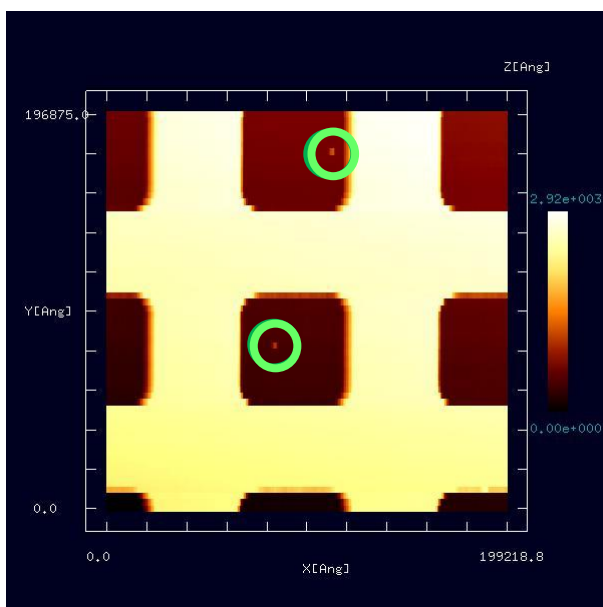


図 58 ノイズ除去前のオリジナル AFM 実測画像

図 58 は、ノイズ除去前のオリジナルデータを表している。画像データは、Cube 形式であり、Analyzer 上で表示されているとする。(東北大学・大学院理学研究科 物理学専攻、量子物性物理学講座、量子伝導物性分野、橋本克之助教より提供)緑の丸印で示した個所に、小さなノイズが有ることが分かる。

図 58 が表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Noise reduction (median filter)]を選択する。

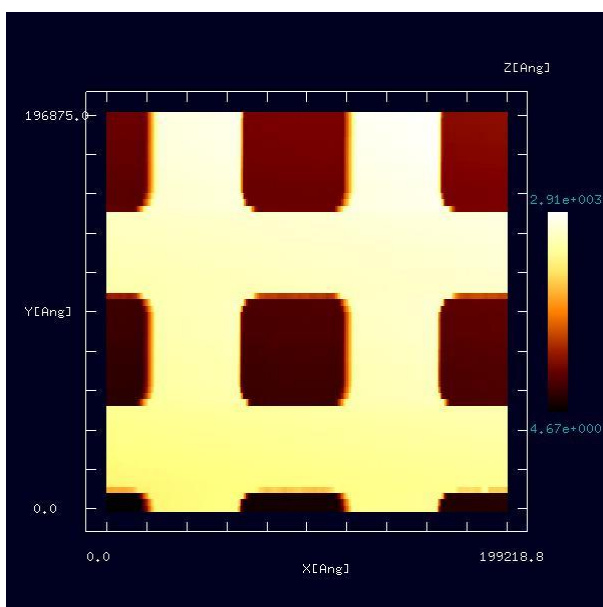


図 59 オリジナル AFM 画像に対してノイズ除去を行って得られた画像

図 59 は、図 58 のオリジナル画像データに対してノイズ除去を行ったものである。緑の丸印で表された箇所のノイズが取り除かれていることが分かる。

3.4.e 断面図の表示

SPM データ画像上で始点と終点の二つの点を指定して、二点を結ぶ線分での断面図を表示することが可能である。

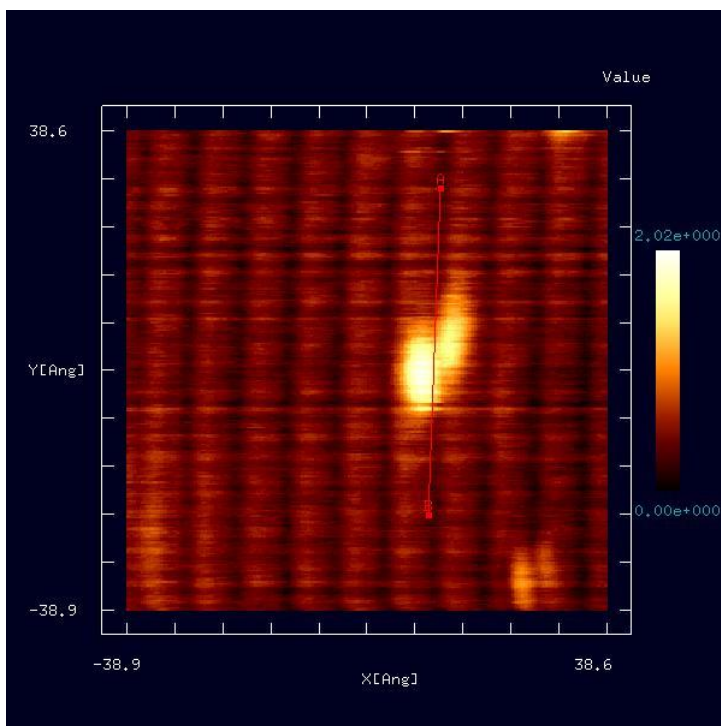


図 60 断面を指定する線分 AB が描かれた SPM 実験画像

図 60 は、SPM 実験画像データを表している。画像データは、Cube 形式であり、Analyzer 上で表示されているとする。(東京大学生産技術研究所、福谷研究室提供)この図を例にとって、断面図の表示の仕方を説明する。

まず、ウィンドウ上に示された図の上にカーソルを置いて、マウスをダブルクリックする。すると、図の上に点 A が指定される。次に、カーソルを移動させて、再びマウスをダブルクリックする。すると、図の上に点 B が指定され、線分 AB が表示される。

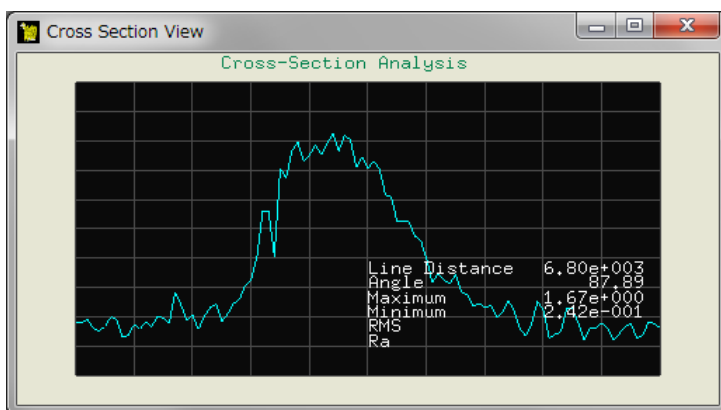


図 61 線分 AB による断面図

線分 AB が指定されると、図 61 が現れる。これは、線分 AB による断面図を表している。

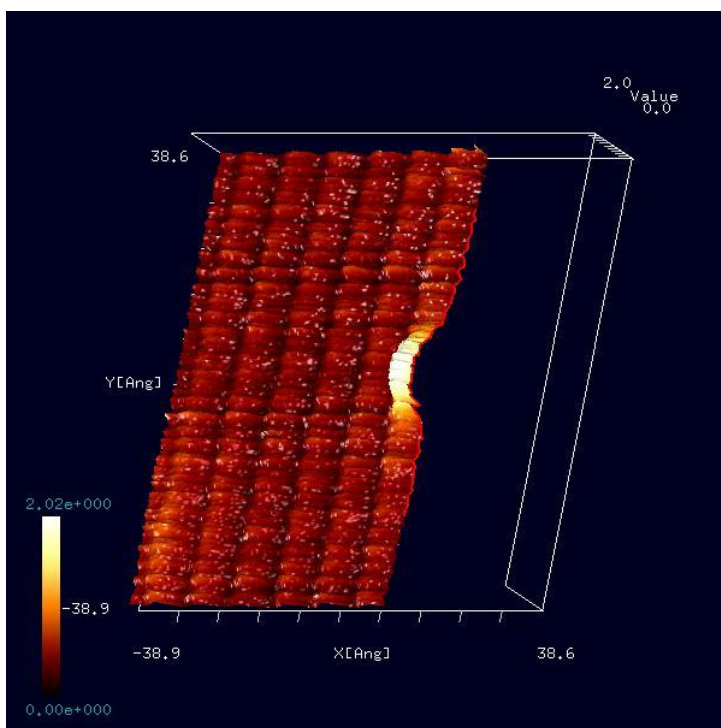


図 62 SPM 実験画像の立体的な断面図

さらに、SPM データ画像が表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて、マウスを右クリックして、コンテキストメニューの、[3D-View] および [Cross-Section (D-click)] → [Clipping] を選択すると、図 62 のような立体的な断面図が表示される。

3.4.f 三点で指定される角度の計測

SPM データ画像上において、三点 A, B, C を指定することにより、線分 AB、線分 BC の長さ、 $\angle ABC$ の角度を測定できる。

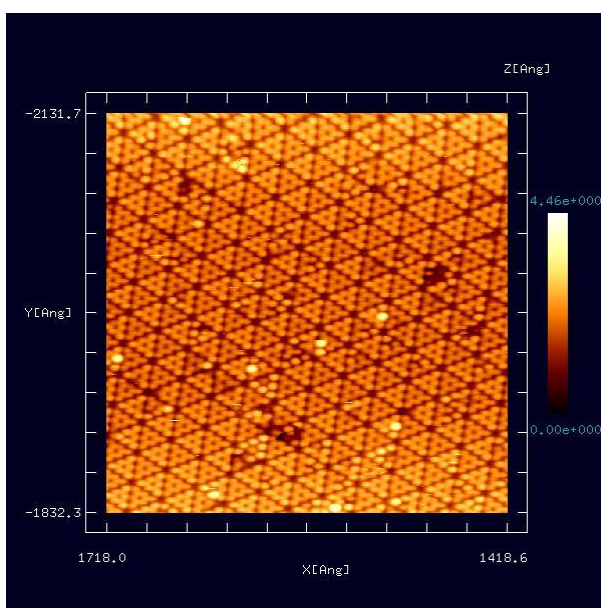


図 63 Si(111)-(7x7)DAS のオリジナル AFM 実測画像

図 63 に示される AFM 実験画像データを例として、三点 ABC の長さ及び角度の計測手順を具体的に説明する。画像データは、Cube 形式であり、Analyzer 上で表示されているとする。(東京工業大学・大学院総合理工学研究科、材料物理学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供)

図 63 は、Si(111)-(7x7)DAS と呼ばれる構造を表している。このままでは見にくいので、エッジ抽出およびコントラスト調節($\gamma=2.0$)を行う。さらに、マウスのホイールを使って画像を拡大、マウスを左クリックしながらドラッグすることにより画像を移動させて、左下の図を得たとする。

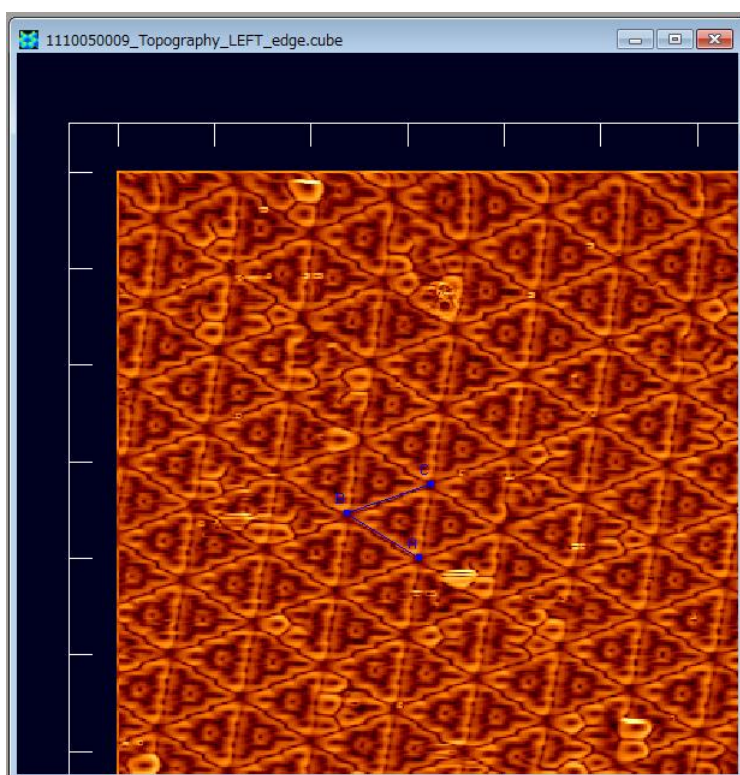


図 64 Si(111)-(7x7)DAS の AFM 画像データに対して、エッジ抽出およびコントラスト調節($\gamma = 2.0$)を行って得られた画像

図 64 の表示されているウィンドウ上にカーソルを置いて、マウスを左クリックするとコンテキストメニューが現れるので、[Measurement of lines and their angle]を選択する。図の上で、マウスをダブルクリックすることで、3点 A, B, C を指定する。線分 AB, BC が青い線で表示される。

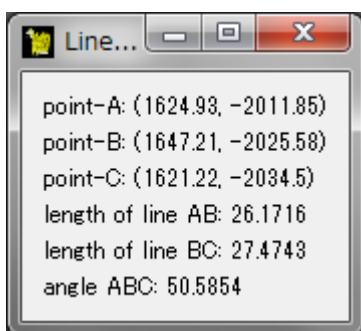


図 65 線分 AB、線分 BC の長さ、 $\angle ABC$ の角度の測定結果

この時、図 65 のような、測定結果を表示するウィンドウが現れる。今の場合、測定結果は、以下のように読める。

線分 AB: 長さ 26.1716 Å
 線分 BC: 長さ 26.4743 Å
 $\angle ABC$: 50.5854 度

3.5 Analyzer 使用法の実際

ここでは、Analyzer の使用方法の実際を紹介する。例として、Si(111)-(7x7)DAS の、GeoAFM によるシミュレーション画像と、AFM 実験画像の比較を行う。図 66 のように、Analyzer のウィンドウ上で、シミュレーション画像と実験画像を並べて表示する。(東京工業大学・大学院総合理工学研究科、材料物理科学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供)

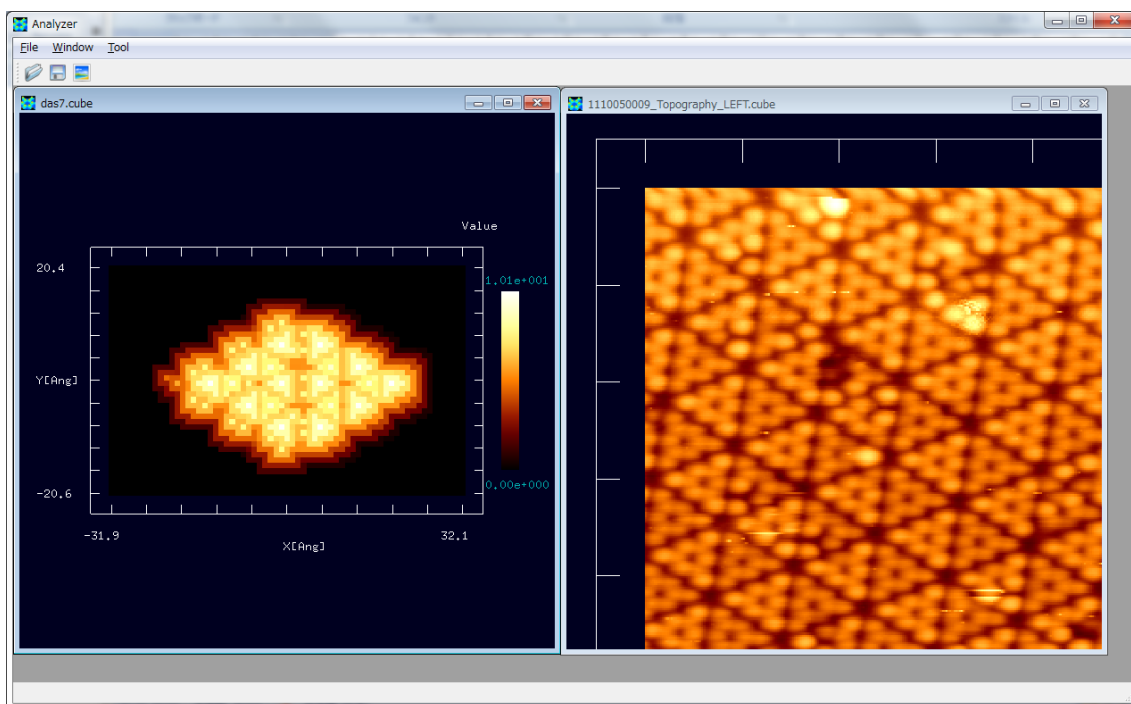


図 66 Si(111)-(7x7)DAS の、GeoAFM によるシミュレーション画像と、AFM 実測画像の比較

ただし、図 66 で表示されている AFM 実測画像は、マウスのホイールを使って拡大、マウスを左クリックしながらドラッグすることにより移動させて、得られたものである。

シミュレーション画像、実験画像、それぞれにおいて、Si(111)-(7x7)DAS 構造の辺の長さ、角度を、図 67 のように[Measurement of lines and their angle]によって測定して、比較してみる。

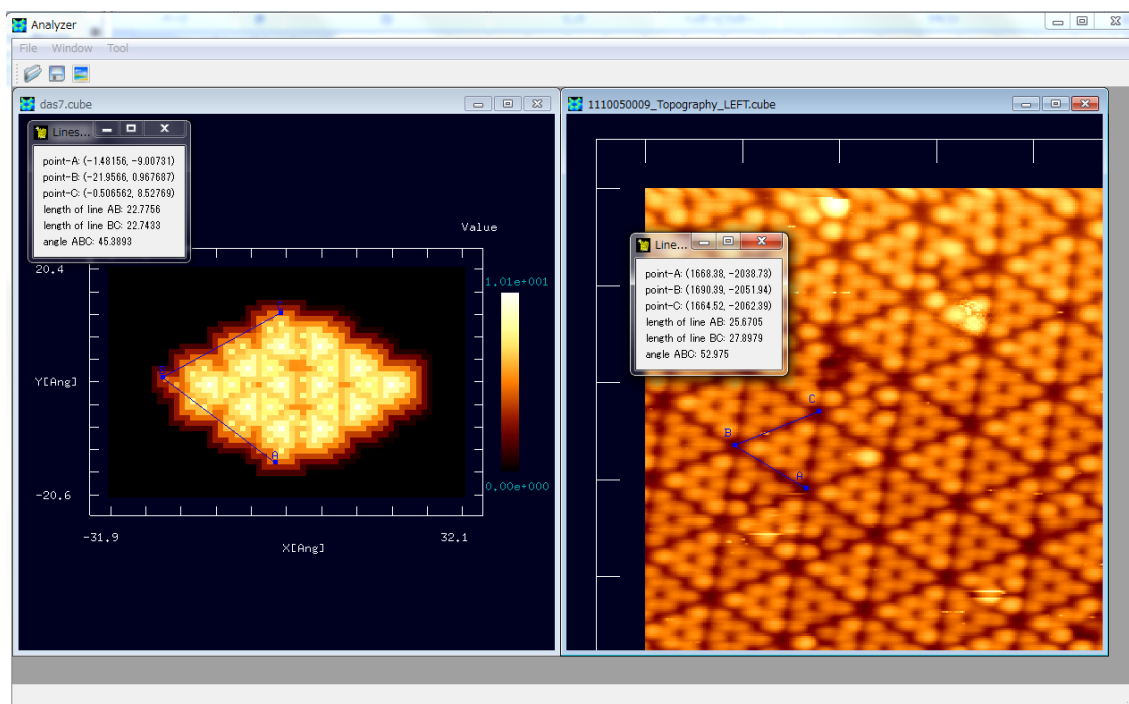


図 67 Si(111)-(7x7)DAS 構造の、シミュレーション画像、AFM 実測画像、それぞれにおいての、[Measurement of lines and their angle]による辺の長さ、角度の測定

GeoAFM シミュレーション画像では、以下の結果が得られる。

線分 AB: 長さ 22.7756 Å

線分 BC: 長さ 22.7433 Å

∠ABC: 45.3893 度

実験画像では、以下の結果が得られる。

線分 AB: 長さ 25.6705 Å

線分 BC: 長さ 27.8979 Å

∠ABC: 52.975 度

上記の結果を見ると、両者は比較的一致していると思わせる。

さらに、[Cross-Section (D-click)]を使った比較を試みる。図 68 のように、シミュレーション画像、実験データ画像の断面図の比較が可能となる。

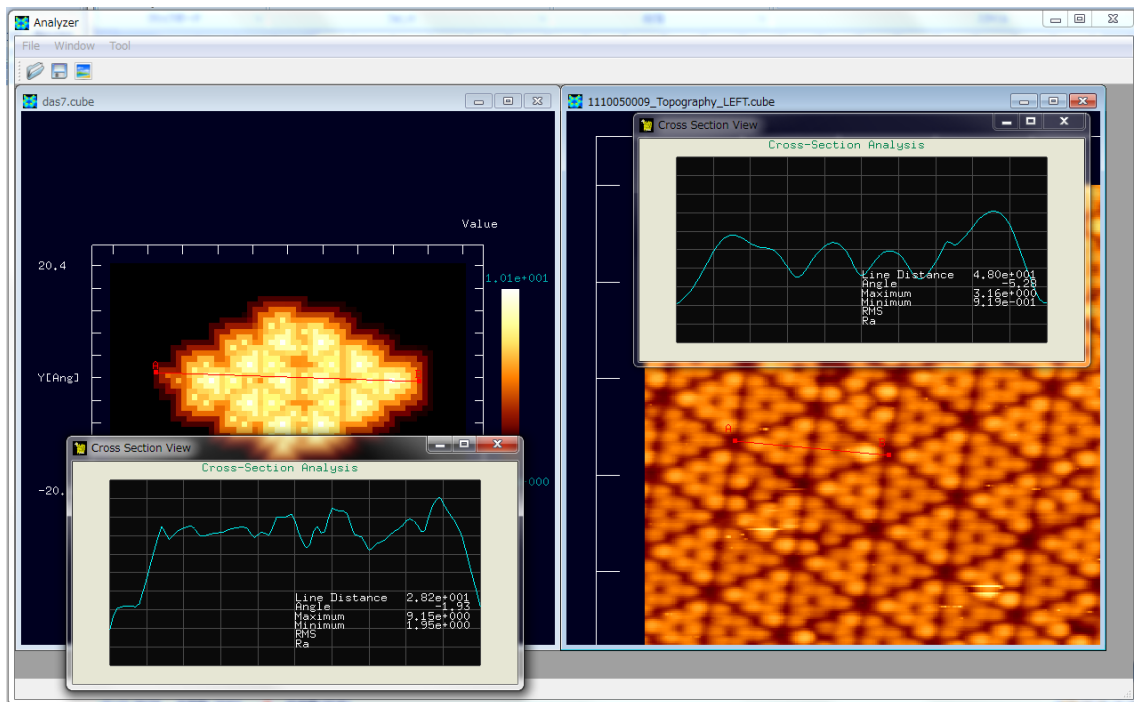


図 68 Si(111)-(7x7)DAS 構造の、シミュレーション画像、AFM 実測画像での、[Cross-Section (D-click)] を使った断面図の比較

このように、Analyzer を使えば、ユーザ自身のアイデアに従って、画像データのデジタル処理、実験・シミュレーション比較等の操作が手軽に行え、新しい知見を得る補助ツールとして役立てることができる。

第4章 高速相互予測 AFM シミュレータ(GeoAFM)

高速相互予測AFMシミュレータGeoAFMは、探針の三次元形状データ、試料表面の凹凸形状データ、測定AFM像データの三種類のデータのうち、二種類のデータを元にして残り一種類のデータを迅速に予測する。ソルバーは、純粋に幾何学的な計算によりデータを相互予測する仕組みとなっている。従って、探針・試料間のファンデルワールス力等の相互作用、探針・試料の形状変形等は考慮されず、物理的な力は反映されていないことになる。GeoAFMでは、探針は力を検出する瞬間に試料表面に接触するという幾何学的な条件を仮定しており、AFMコンタクトモードに相当する。

GeoAFMは、古典論あるいは量子論による相互作用力を使わず、探針、試料表面、AFM測定像を単なる幾何学的な構成物と見なし、「AFM測定中、探針は常に試料表面に接触している」という仮定だけで、計算を実行する。そのため、GeoAFMは量子力学的なミクロな原子間力を再現することは不可能で、原子・分子のようなミクロスケールの物質構造をシミュレーションすることには適さない。一方、 $[\mu\text{m}]$ スケールオーダーの半導体デバイスや高分子化合物のAFMシミュレーションにおいては、GeoAFMは極めて有効なシミュレータと言える。

GeoAFMは幾何学的な計算だけから、探針の三次元形状データ、試料表面の凹凸形状データ、測定AFM像データを推測する。物理学的な考察は抜きにして運動方程式等を解くことなく結果が導き出せるので、シミュレーションに必要な計算時間が極めて短いのも特徴の一つである。

4.1 探針形状、試料形状、AFM 像の相互予測の仕組み・計算方法の概略

GeoAFMでは取り扱う全てのデータ、すなわち、探針の三次元形状データ、試料表面の凹凸形状データ、測定AFM像データを、2次元 xy 平面上の高さデータとして表現する。より正確に述べると、2次元 xy 平面を幅 $1[\text{\AA}]$ の正方格子として、各格子点上での高さデータで立体形状を表現する。

GeoAFMのGUIを使用した場合、例えば、探針として、データベースに登録されているpyramid形を選択する場合は有る。この場合、探針形状データは、pyramid形を正方格子上の離散的な立体として表現することになる。つまり、縦横高さが $1[\text{\AA}]$ の立方体のブロックで構成された、近似的にpyramid形と見なせる立体形状を、計算上では取り扱うことになる。

探針や試料が、多数の原子からなる結晶や高分子の場合は、原子や分子が作り出す立体形状を、やはり、縦横高さが $1[\text{\AA}]$ の立方体のブロックで構成されたものと見なすことになる。

4.1.a 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する

図 69、図 70のように、探針形状データを $T(x, y)$ 、試料表面の形状データを $S(x, y)$ とする。

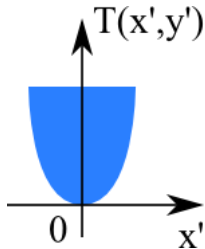


図 69 探針形状データを $T(x, y)$

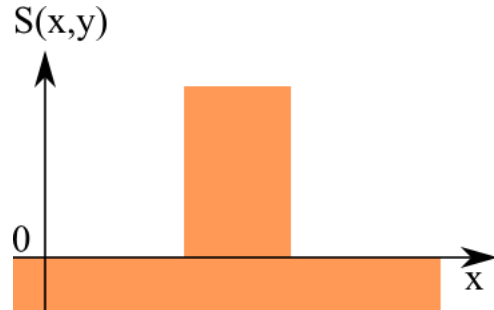


図 70 試料表面の形状データを $S(x, y)$

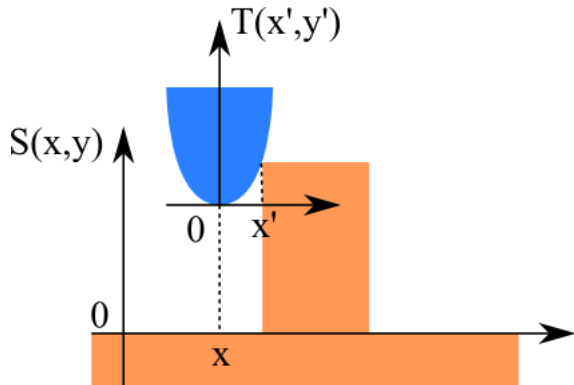


図 71 探針を試料表面に接触させた様子

この場合、探針を試料表面に接触させると、図 71のように、探針先端部の位置は、探針自身の形状に従って、試料表面から離れることになる。

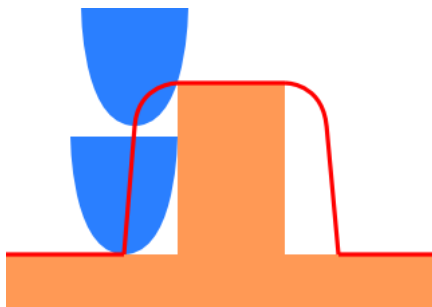


図 72 探針先端部がなぞる試料表面の形状

上記のような効果を考慮に入れると、探針先端部がなぞる試料表面の形状は、図 72のように、真の試料表面の形状を、探針先端部の太さだけ、なまらせたものになる。

これまでの説明より、推測されるAFM測定データ $I(x, y)$ は、以下の計算式で得られることになる。

$$I(x, y) = \max_{x', y'} [S(x + x', y + y') - T(x', y')]$$

4.1.b 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する

上の説明と同様の理由から、探針形状データ $T(x, y)$ 、AFM測定データ $I(x, y)$ より、試料表面形状データ $S(x, y)$ は、以下の計算式で求めることが可能である。

$$S(x, y) = \max_{x', y'} [I(x - x', y - y') + T(x', y')]$$

4.1.c 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する

上の説明と同様の理由から、試料表面形状データ $S(x, y)$ 、AFM測定データ $I(x, y)$ より、探針形状データ $T(x, y)$ は、以下の計算式で求めることが可能である。

$$T(x, y) = \max_{x', y'} [S(x + x', y + y') - I(x', y')]$$

4.2 種々の計算実例

4.2.a 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する

例として、ピラミッド型探針、試料としてcollagen-1clgを選択した場合の、推定されるAFM像を示す。

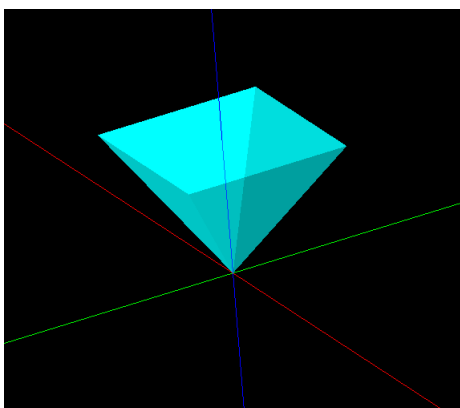


図 73 ピラミッド型探針

図 73に示されるピラミッド型探針を選ぶ。

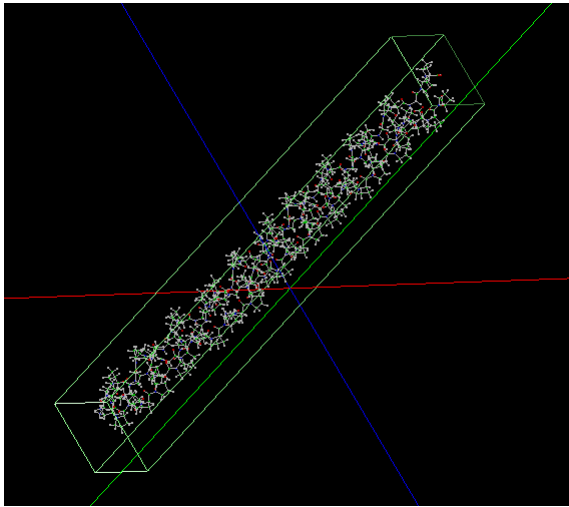


図 74 collagen-1clg 高分子鎖の分子構造

図 74は、collagen-1clgの高分子鎖の分子構造を表している。

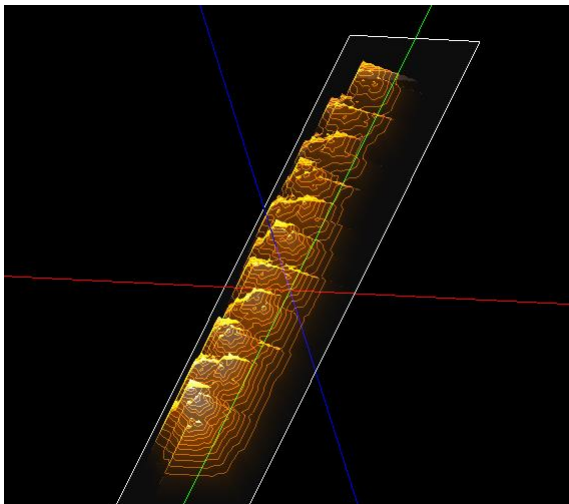


図 75 推定される AFM 像

図 73、図 74から推定されるAFM像は、図 75で与えられる。

4.2.b 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する

例として、ピラミッド型探針、AFM像として上の操作で得られた推定像を選択した場合の、推定される試料形状を示す。

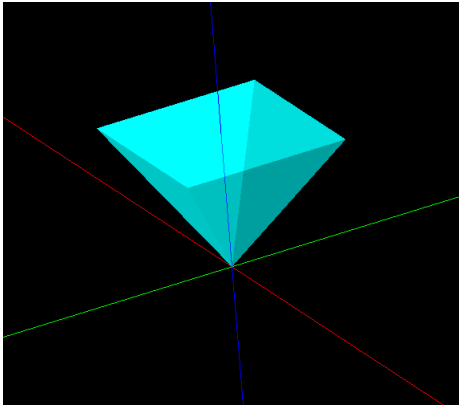


図 76 ピラミッド型探針

図 76に示されるピラミッド型探針を選ぶ。

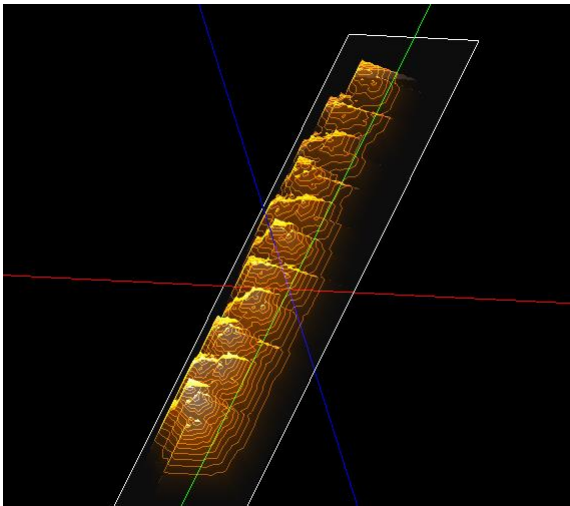


図 77 collagen-1clg 高分子鎖の AFM 像

AFM像として、図 77に示される、前の操作で得られた推定像を選択する。

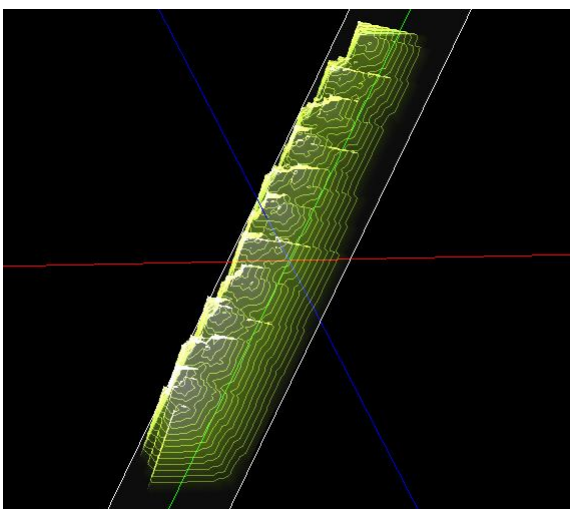


図 78 推定される試料形状

推定される試料形状は、図 78で与えられる。

4.2.c 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する

例として、試料形状として上の操作で得られた推定像、AFM像として前の操作で得られた推定像を選択した場合の、推定される探針形状を示す。

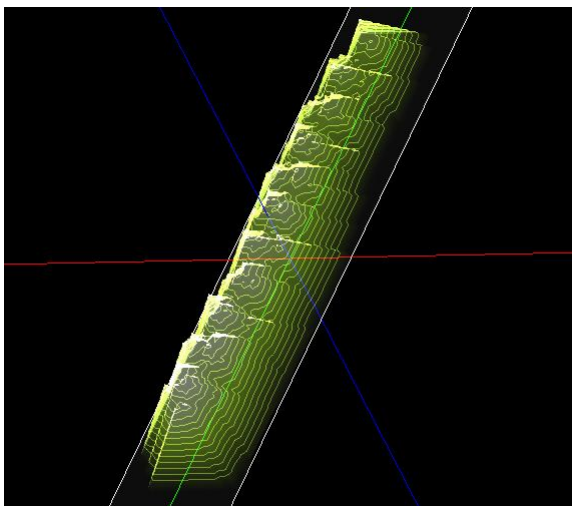


図 79 collagen-1clg 高分子鎖の試料形状

試料形状として、図 79のように、上の操作で得られた推定像を選択する。

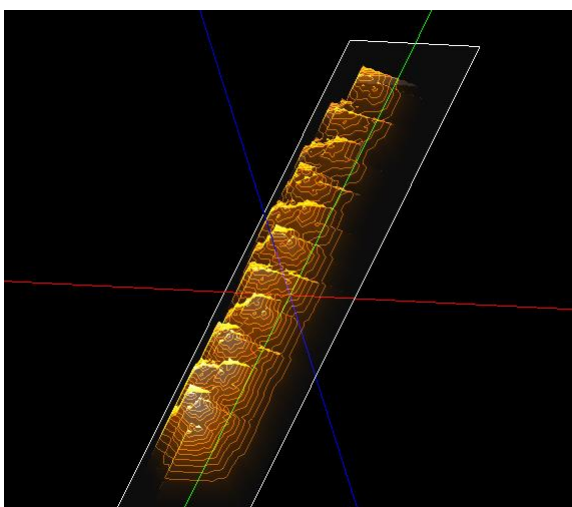
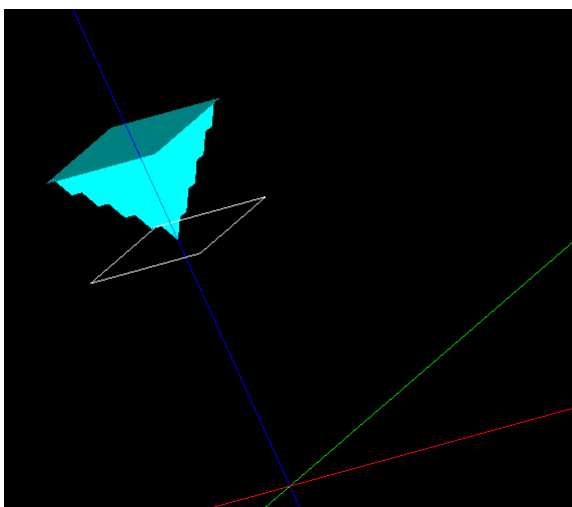


図 80 collagen-1clg 高分子鎖の AFM 像

AFM像として、図 80のように、前の操作で得られた推定像を選択する。



推定される探針像は、図 81で与えられる。

図 81 推定される探針像

4.3 GeoAFM 使用法の実例 —使用手引—

前の節で示した計算実例を行う、具体的な操作手順を以下に示す。

4.3.a 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する

表 3 探針形状データおよび試料形状データから、AFM 像を推定する手順

| 操作手順 | 入力例 |
|---|-------------------------------------|
| [File]→[New]をクリック | |
| [Create new project]ボックスが現れる | [Project name]に"geoafm_test001"を入力 |
| [Project Editor]の[Setup]タブをクリック | |
| [Component]を右クリックして[Add Tip] | [Pyramid]を選択 |
| angle (deg)が要求される | デフォルト値32.0度で[OK] |
| [Add Sample]→[Database] | [collagen-1clg]を選択 |
| ウィンドウ内の画像が表示されている領域にカーソルを置いてマウスを右クリックすると、コンテキストメニューが表示される | |
| [GeoAFM]→[Set GeoAFM Resolution] | 1[Å]と設定 |
| [GeoAFM]→[Show Simulated Image] | シミュレーションによって得られた推定AFM像が表示される |
| [Show Tip]をクリックして、チェックを外す | |
| [Show Sample] をクリックして、チェックを外す | |
| [GeoAFM]→[Export Simulated Data] | collagen-1clg_afm_image.cubeと名付けて保存 |

4.3.b 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する

表 4 探針形状データおよび AFM 像データから、試料形状を推定する手順

| 操作手順 | 入力例 |
|---|------------------------------------|
| [File]→[New]をクリック | |
| [Create new project]ボックスが現れる | [Project name]に"geoafm_test002"を入力 |
| [Project Editor]の[Setup]タブをクリック | |
| [Component]を右クリックして[Add Tip] | [Pyramid]を選択 |
| angle (deg)が要求される | デフォルト値32.0度で[OK] |
| [Add Image]→[File] | collagen-1clg_afm_image.cubeを選択 |
| ウィンドウ内の画像が表示されている領域にカーソルを置いてマウスを右クリックすると、コンテキストメニューが表示される | |
| [GeoAFM]→[Set GeoAFM Resolution] | 1[Å]と設定 |
| [GeoAFM]→[Show Simulated Sample] | シミュレーションによって得られた推定試料形状が表示される |
| [Show Tip]をクリックして、チェックを外す | |
| [Show Image] をクリックして、チェックを外す | |
| [GeoAFM]→[Export Simulated Data] | collagen-1clg_sample.cubeと名付けて保存 |

4.3.c 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する

表 5 試料形状データおよび AFM 像データから、探針形状を推定する手順

| 操作手順 | 入力例 |
|---|------------------------------------|
| [File]→[New]をクリック | |
| [Create new project]ボックスが現れる | [Project name]に"geoafm_test003"を入力 |
| [Project Editor]の[Setup]タブをクリック | |
| [Component]を右クリックして[Add Sample] | collagen-1clg_sample.cubeを選択 |
| →[File] | |
| [Add Image]→[File] | collagen-1clg_afm_image.cubeを選択 |
| ウィンドウ内の画像が表示されている領域にカーソルを置いてマウスを右クリックすると、コンテキストメニューが表示される | |
| [GeoAFM]→[Set GeoAFM Resolution] | 1[Å]と設定 |
| [GeoAFM]→[Show Simulated Tip] | シミュレーションによって得られた推定探針形状が表示される |
| [Show Sample]をクリックして、チェックを外す | |
| [Show Image] をクリックして、チェックを外す | |

第5章 粘弾性接触問題の取り扱い方法

【(注意)この章で説明される粘弾性接触の取り扱い方法は、現在、研究開発途上の段階にあります。従って、今後、このガイドブックがバージョンアップを重ねるにつれて、この章の内容が修正・変更される可能性があります。】

5.1 JKR(Johnson-Kendall-Roberts)理論の概要

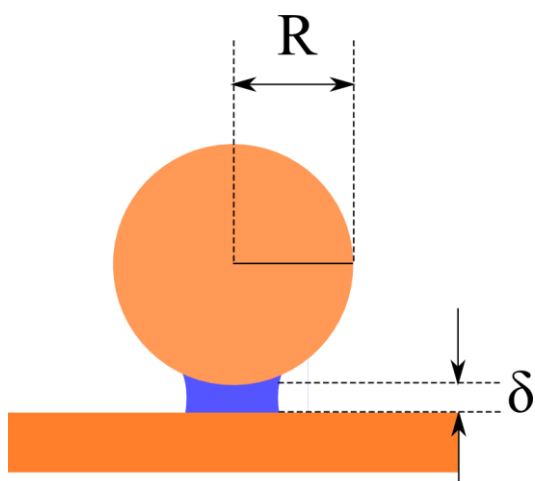


図 82 のように、半径 R の球と無限に広い表面を持つ半無限固体の間の凝着力について考える。球は、純粋な弾性体で、表面張力を持たないとする。一方、半無限固体は、粘弾性の性質を持っていて、表面張力 γ が与えられているとする。

図 82 半径 R の球と無限に広い表面を持つ半無限固体の間の凝着力を説明した図

JKR 理論によれば、二つの固体の間に働く力 F 、二つの固体の間の距離 δ は、以下のように書き下せる。

$$F = 4F_c(x^3 - x^{3/2}),$$

$$\delta = \delta_0(3x^2 - 2\sqrt{x}).$$

上の二つの式に含まれるパラメータ x は、二つの固体の接触半径に比例する無次元量で、 $6^{-2/3} \leq x$ という制限が与えられている。これは、 $x < 6^{-2/3} (= 0.303)$ では、探針と試料は分離された状態になってしまうからである。

また、 F_c 、 δ_0 は、以下の関係式を満たす。

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

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

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

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \sigma_1^2}{E_1} + \frac{1 - \sigma_2^2}{E_2}.$$

ただし、 E_1 、 E_2 は、二つの固体それぞれのヤング率、 σ_1 、 σ_2 は、二つの固体それぞれのポアソン比とする。また、 a_0 は、探針を粘弾性物質内部に押し込んだ際、凝着力と弾

性反発力が相殺して、球(探針)の半無限固体(試料)から受ける力が丁度ゼロになる際の、接触半径である。

実は、パラメータ x は、接触面積を a とすると $x = a/a_0$ で与えられる。従って、球(探針)が受ける力がゼロとなる点では、 $x = 1$ となる。このような事情から、探針が試料に接触している際のカンチレバーの一連の動きにおいては、 x の値は $6^{-2/3} \leq x \leq 1$ に制限される。

以下に、 $F/(4F_c) = x^3 - x^{3/2}$ 、および、 $\delta/\delta_0 = 3x^2 - 2\sqrt{x}$ のグラフを示す。

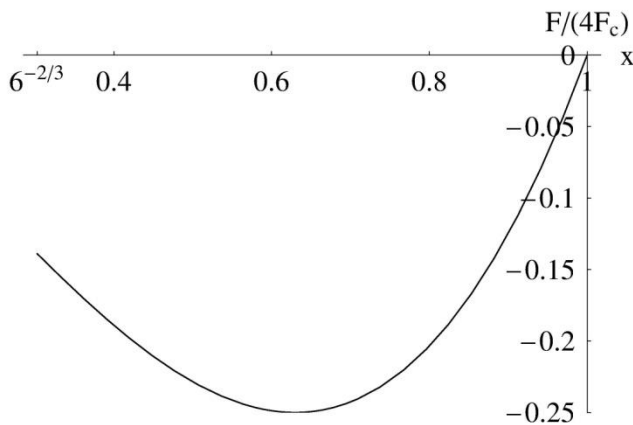


図 83 $F/(4F_c) = x^3 - x^{3/2}$ のグラフ

図 83 は、 $F/(4F_c) = x^3 - x^{3/2}$ のグラフである。ただし、 $F/(4F_c)$ は、上向きを正としている。図 83 のグラフにおいては、 $F/(4F_c)$ は常に負の値を取っており、これは、球(探針)の半無限固体(試料)から受ける力が、引力(凝着力)であることを示している。

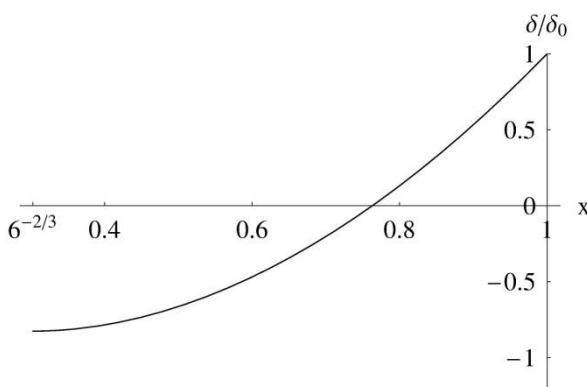


図 84 $\delta/\delta_0 = 3x^2 - 2\sqrt{x}$ のグラフ

図 84 は、 $\delta/\delta_0 = 3x^2 - 2\sqrt{x}$ のグラフである。ただし、 δ/δ_0 は、下向きを正としている。従って、 $x = 6^{-2/3}$ のときが、球(探針)が半無限固体(試料)に接触する際の臨界値であり、このとき、試料表面は、上向きに盛り上がっている状態となる。一方、 $x = 1$ のときが、球(探針)が半無限固体(試料)内部に最も引き込まれた状態を示している。

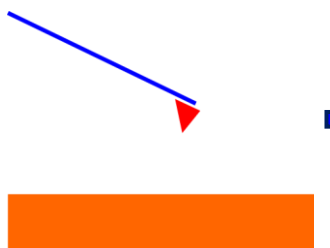


図 85 探針は試料から離れている状態

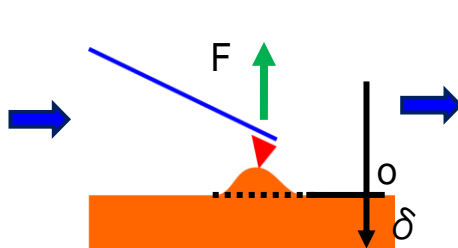


図 86 探針は試料に接している状態

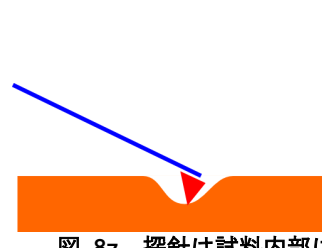


図 87 探針は試料内部に引き込まれた状態

図 85、図 86、図 87 は、探針が試料表面に次第に接近し、接触し、試料内部に押し込まれる様子を示している。探針が試料に接触する瞬間では、試料表面は、図 86 のように上に盛り上がった状態となる。それから、探針は試料から受ける凝着力によって、試料内部に引き込まれる。しかし、探針が試料内部に引き込まれるに従って、探針が受ける凝着力は弱まり、ついには、凝着力はゼロとなる。このときが、探針が試料内部の最も奥に引き込まれた状態に相当する。

探針が試料に接触した状態を記述する JKR 理論の概要は上記の通りである。これに対し、探針が試料に接触していない状態は、Hamaker の分子間力で記述するのが一般的である。そこで、以下に Hamaker の分子間力について、その概略を説明する。

Hamaker の分子間力とは、まず、最初に、原子二個の相互作用エネルギーを London-van der Waals 型ポテンシャルと仮定して、次に、これを巨視的な固体の体積について積分して、二つの固体同士では、どのような相互作用に書けるかを示したものである。

まず初めに、London-van der Waals 型ポテンシャルは、二つの原子間の距離を r とし、次の式で与えられるとする。

$$-\frac{\lambda}{r^6}.$$

ただし、 λ は、二つの原子の種類に依存する相互作用の強さを特徴付けるパラメータである。このように、Hamaker の分子間力の計算では、通常の Lennard-Jones potential と異なり、原子の斥力半径が考慮されていない。

このような原子間力ポテンシャルを仮定して、二つの巨視的な物体の体積について積分して、全エネルギー E を求める。

$$E = -\int_{v_1} dv_1 \int_{v_2} dv_2 \frac{q^2 \lambda}{r^6}.$$

ただし、 q は単位体積当たりの原子の個数とする。特に、二つの固体として、半径 R の球と無限に広い表面を持つ半無限固体を考えた場合、エネルギー E は次のように見積もれる。

$$E \cong -\frac{A D}{12 d}.$$

ただし、 $A = \pi^2 q^2 \lambda$ 、 $D = 2R$ とする。また、 d は二つの固体間の最小の距離とする。すなわち、球の表面と無限平面の最短距離を d としている。上の式で施されている近似は、 $D \gg d$ の極限を取るにより得られたものである。上の式に従うと、二つの固体間の相互作用による引力 F は、以下のように評価できる。

$$F \cong \frac{A D}{12 d^2}.$$

最後に、Hamaker 定数を導入する。この定数は、物質の種類によって定まる定数で、二つの固体の Hamaker 定数を、それぞれ H_1 、 H_2 とすると、以下の関係式が成立する。

$$A = \sqrt{H_1 H_2}.$$

5.2 ファンデルワールス力と JKR 理論との間の遷移(slip-in と slip-out)

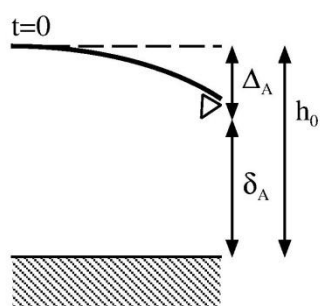
前の節で、JKR 理論および Hamaker 分子間力について説明した。ここで注意すべきことは、これらの理論では、探針と試料の準静的な力学しか取り扱えないという点である。これは、JKR 理論においても、Hamaker 分子間力モデルにおいても、探針の動きに関する微分方程式が含まれない点からも明らかである。

従って、探針と試料の力学を、JKR 理論と Hamaker 分子間力モデルで説明しようとする場合、探針の動きに関しては、何か適当なものを勝手に仮定するしかない。そこで、本シミュレータでは、探針が試料に接触してから試料内部に引き込まれるまで、および、探針が試料内部から押し戻されて離脱するまで、大きさが等しくて逆向きの速度で等速度運動すると仮定することにする。

これより、前の節で説明した JKR 理論と Hamaker 分子間力モデルを基にして、探針の動きの大まかな流れを追うことにする。そこで、カンチレバーの上下動を表す長さの変数に関して、次のように取り決めをする。

- Δ : この変数は、カンチレバーのたわみによる z 方向の変位を表すとする。下向きを正とする。この物理量は、AFM 実験において、直接測定可能な量である。
- δ : この変数は、探針と試料との相互作用距離を表すとする。下向きを正とする。この物理量は、AFM 実験において、直接測定することは不可能とする。すなわち、他の物理量を組み合わせた計算によって、求められる量であるとする。

今後の議論を考え易くするために、探針の動きを、以下のステップに分割する。



[第 1 ステップ]

図 88 のように、時刻 $t=0$ において、探針と試料が、ばね弾性力と Hamaker 分子間力で釣り合っている状態。このときの、カンチレバーのたわみを $\Delta_A (> 0)$ 、探針と試料表面の距離を $\delta_A (< 0)$ と書くことにする。

図 88 第 1 ステップ

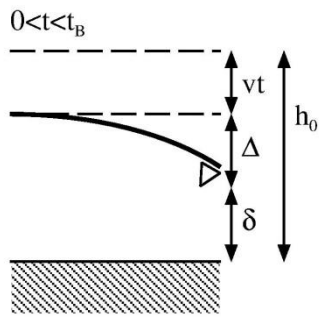


図 89 第 2 ステップ

[第 2 ステップ]

図 89 のように、時刻 $t = 0$ から、徐々に探針を試料に近付けて行く状態。探針と試料は、ばね弾性力と Hamaker 分子間力で釣り合っている。

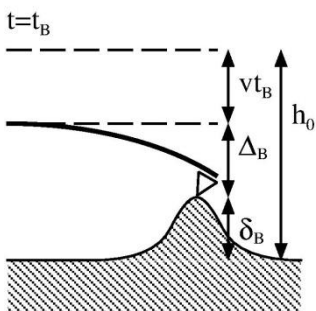


図 90 第 3 ステップ

[第 3 ステップ]

図 90 のように、探針が試料に接触する瞬間の状態。このときの時刻を t_B と書くことにする。また、このときのカンチレバーのたわみを $\Delta_B (> 0)$ 、凝着力によって引き起こされる試料表面の変位を $\delta_B (< 0)$ と書くことにする。

[第 4 ステップ]

探針が、徐々に試料内部に押し込まれて行く状態。探針と試料は、ばね弾性力と JKR 理論による凝着力で釣り合っている。

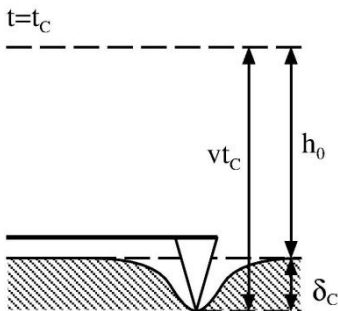


図 91 第 5 ステップ

[第 5 ステップ]

図 91 のように、探針が、試料内部に最も深く押し込まれた状態。このとき、ばね弾性力と JKR 理論による凝着力が丁度相殺されて、探針にかかる力はゼロになっているとする。このときの時刻を t_c と書くことにする。また、このとき、探針にかかる力はゼロなので、明らかに $\Delta = 0$ が成り立つ。探針が押し込まれることによって窪んだ試料表面の変位を $\delta_c (> 0)$ と書くことにする。

[第 6 ステップ]

時刻 t_c から、徐々に、探針が試料から引き抜かれて行く状態。探針と試料は、ばね弾性力と JKR 理論による凝着力を受けている。

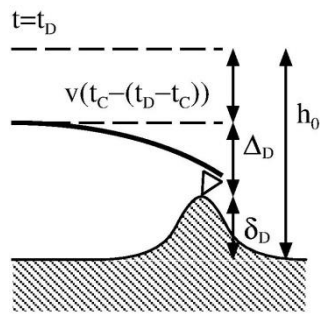


図 92 第7ステップ

[第7ステップ]

図 92 のように、探針が試料から離れる瞬間の状態。このときの時刻を t_D と書くことにする。また、このときのカンチレバーのたわみを $\Delta_D (> 0)$ 、凝着力によって引き起こされる試料表面の変位を $\delta_D (< 0)$ と書くことにする。

[第8ステップ]

時刻 t_D から、徐々に、探針が試料から離れて行く状態。探針と試料は、ばね弾性力と Hamaker 分子間力で釣り合っている。

以上、8 個のステップに分けて考えた場合、時刻 t_B および t_D のとき、探針-試料間の相互作用が、Hamaker 分子間力と JKR 理論による凝着力との間を移り変わることが理解される。そこで以下に、時刻 t_B および t_D での探針の動きをより詳しく調べることにする。

まず、時刻 t_B での系の様子を考えてみることにする。探針が試料表面と接触する直前においては、以下の関数 $f(t, \delta)$ を考えると、

$$f(t, \delta) = k\Delta - \frac{AD}{12} \frac{1}{\delta^2} = k(h_0 - vt + \delta) - \frac{AD}{12} \frac{1}{\delta^2},$$

$f(t, \delta) = 0$ が成立しているはずである。ただし、今の場合、 $\delta < 0$ であることに注意する。一方、一度、時刻 t_B において、探針と試料表面が接触して凝着作用が起こると、 δ の値は大きく変化することになる。と言うのも、探針と試料表面で凝着作用が生じた場合、 δ は JKR 理論によって定まり、その値は $f(t, \delta) = 0$ という条件とは無関係になってしまうからである。

これは、時刻 t_B において、 δ の値が微小量だけ変化しても、探針と試料の間の相互作用ポテンシャルの値は変化せず、停留値を取ることを意味する。そこで、時刻 t_B においては、 $f(t, \delta) = 0$ だけではなく、さらに、

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t, \delta) = 0,$$

が成立することを要求すべきと分かる。

実は、上の条件式を満たす δ_B は、解析的に求めることが出来る。すなわち、

$$\frac{\partial}{\partial t} f(t, \delta) = k + \frac{AD}{6} \frac{1}{\delta^3} = 0,$$

より、

$$\delta_B = -\left(\frac{AD}{6k}\right)^{1/3},$$

を得る。さらに、 $f(t, \delta_B) = 0$ より、

$$t_B = \frac{h_0}{v} - \frac{6^{2/3}}{4v} \left(\frac{AD}{k} \right)^{1/3},$$

を得る。

なお、これより、 $|\delta_A| > |\delta_B|$ という条件が、予め満たされていると仮定することにする。これにより、時刻 $t = 0$ において、探針と試料は離れた位置関係にあることが保証される。逆に、もし $|\delta_A| \leq |\delta_B|$ が成り立ってしまうと、探針は、初期状態において、既に試料と接触していることになり、数値計算シミュレーションを行う場合、都合が悪いことになる。

さらに考察を進める。上の式で与えられる δ_B は、Hamaker分子間力で定まる相互作用距離の臨界点である。時刻 t_B 以降は、JKR理論の定める凝着力に支配されるので、瞬間的に別の相互作用距離 $\tilde{\delta}_B$ に跳び移らなくてはならない。この、 $\tilde{\delta}_B$ の求め方を、以下に説明する。

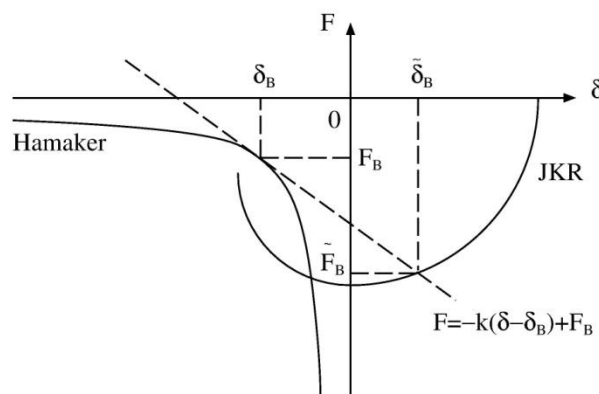


図 93は、Hamaker分子間力およびJKR理論による凝着力を、横軸は相互作用距離 δ 、縦軸は相互作用力 F としてプロットした図である。探針と試料が接触する時刻 t_B は、座標 (δ_B, F_B) として示されている。

図 93 Hamaker 分子間力および JKR 理論による凝着力を、横軸は相互作用距離 δ 、縦軸は相互作用力 F としてプロットした図

明らかに、点 (δ_B, F_B) はHamaker分子間力の曲線上にある。そこで、点 (δ_B, F_B) における、Hamaker分子間力のカーブの接線を考えてみる。条件式 $(\partial/\partial t)f(t, \delta) = 0$ は、この接線の傾きが $-k$ であることを保証してくれる。従って、接線の方程式は、 $F = -k(\delta - \delta_B) + F_B$ 、
で与えられることになる。

さらに、この接線とJKR理論のカーブとの交点を $(\tilde{\delta}_B, \tilde{F}_B)$ とする。実は、探針と試料が接触した瞬間、相互作用距離は δ_B から $\tilde{\delta}_B$ に跳び移ると考えるべきである。その理由は、 F_B と \tilde{F}_B の力の大きさの差を、ばねのたわみの変化に由来する力である $-k(\delta - \delta_B)$ が吸収して、上手い具合に帳消しにしてくれるからである。このように、探針-試料間の相互作用の変化は、傾き $-k$ の接線によって定まる。

これまでの議論は、時刻 t_B における接触、すなわち、Hamaker分子間力からJKR理論の凝着力への転移を説明するためのものである。しかし、時刻 t_D における分離、すなわち、JKR理論の凝着力からHamaker分子間力への転移も、全く同じ議論が適用可能である。

実は、時刻 t_D における、探針と試料の分離での相互作用の転移を引き起こす傾き $-k$ の接線の振る舞いは、ばね定数 k が小さい場合と大きい場合、すなわち、カンチレバーが軟らかい場合と硬い場合とで、全く異なったものになる。以下の節では、具体的な数値計算を行い、これらの事情を説明することにする。

5.3 軟らかいカンチレバーの場合

この節では、ばね定数の小さい、軟らかい材質のカンチレバーを使った場合の、探針および試料表面の様子の時間変化を、具体的な数値計算によって追いかけることにする。

まず、重要な事柄として、蛋白質分子等の生体材料をAFM 観察する場合、ほとんどの実験家は、ばね定数 $0.5[\text{N/m}]$ 以下の軟らかいカンチレバーを選択するということが挙げられる。その理由は、試料である細胞等の生体材料が探針によって破壊されることを防ぐためである。このような理由から、カンチレバーを生産供給するメーカーも、ばね定数が $0.02\sim 0.08[\text{N/m}]$ 程度の窒化シリコン製カンチレバー等を積極的に開発する傾向が見られる。

ばね定数を小さな値に抑えることは、カンチレバーの振動周波数を小さくしてしまうという問題点も同時に引き起こす。メーカー側は、当然、小さなばね定数かつ高周波特性を備えた、high-Q 値のカンチレバーの開発を目指しているが、まだ実現には至っていない。

以上の事から、ソフトマターの粘弾性を測定する実験においては、小さなばね定数を仮定すべきと理解される。表 6に、軟らかいカンチレバーを使って蛋白質分子等をAFM測定する場合の、典型的な物理定数の値をまとめておく。

表 6 軟らかいカンチレバーを使って蛋白質分子等を AFM 測定する場合の、典型的な物理定数

| 物理定数名 | 値 |
|----------------------------------|---|
| 時刻 $t = 0$ での探針と試料の距離 | $h_0 = 5.0 \times 10^{-9}[\text{m}]$ |
| カンチレバーの移動速度 | $v = 4.5 \times 10^{-6}[\text{m/s}]$ |
| 探針の密度(SiO_2 相当) | $\rho = 2.2 \times 10^3[\text{kg/m}^3]$ |
| 探針の半径 | $R = 2.5 \times 10^{-8}[\text{m}]$ |
| カンチレバーのばね定数(比較的軟らかいタイプ) | $k = 0.5[\text{N/m}]$ |
| Hamaker定数(探針： SiO_2 相当) | $H_1 = 5 \times 10^{-20}[\text{J}]$ |
| Hamaker定数(試料： SiO_2 相当) | $H_2 = 5 \times 10^{-20}[\text{J}]$ |

| | |
|----------------------------------|---|
| 表面張力(試料：水の約1.5倍) | $\gamma = 0.108[\text{N/m}]$ |
| Young率(探針：SiO ₂ 相当) | $E_1 = 7.65 \times 10^{10}[\text{N/m}^2]$ |
| Young率(試料：SiO ₂ 相当) | $E_2 = 7.65 \times 10^{10}[\text{N/m}^2]$ |
| Poisson比(探針：SiO ₂ 相当) | $\sigma_1 = 0.22$ |
| Poisson比(試料：SiO ₂ 相当) | $\sigma_2 = 0.22$ |

以下に、前の節で定めた8個のステップを、一つずつ順を追って調べることにする。しかし、その前に、直観的理解の助けとするために、Hamaker分子間力とJKR理論の凝着力の (δ, F) -プロットを、図 94に示しておく。

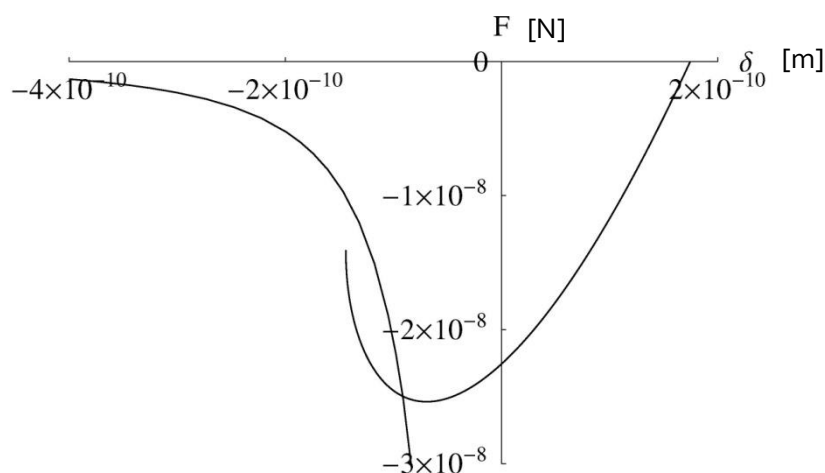


図 94 Hamaker 分子間力と JKR 理論の凝着力の (δ, F) -プロット

実は、Hamaker分子間力とJKR理論の凝着力の二つのグラフが、上の図のように上手く重なり合うようにするには、Hamaker定数 H_1, H_2 、および、表面張力 γ を、極めて精密に調節する必要がある。これは、シミュレーションを実行する際、これらの物理パラメータの値を、自由に入力することが出来ないことを意味する。と言うのも、特に入念な予備計算をせずに、勝手に入力したパラメータの値では、上の図のように二種類の相互作用のグラフが都合良く重なり合うのは稀だからである。そのため、シミュレーションを適切に実行するには、Hamaker定数 H_1, H_2 、および、表面張力 γ 等の物理パラメータ値の入力に関して、相当の試行錯誤が必要な場合も有り得る。

第1ステップとして、 $t=0$ での、 Δ_A および δ_A を計算する。これは、結局のところ、前節で定義した関数 $f(t, \delta)$ について、 $t=0$ として、 $f(0, \delta) = 0$ を満たす δ を求めることに相当する。従って、ただ単純に $f(0, \delta) = 0$ を満たす δ を数値計算により求めれば良いということになる。しかし、実際の数値計算においては、 $f(0, \delta) = 0$ を満たす δ が実数の重根を持つ場合があり、注意が必要である。

相互作用距離 δ が二つの実数解を持つ場合、絶対値が大きな値の方を δ_A とすべきである。このような事情から、単純にNewton法を適用するだけでは、真の δ_A の値を見落

とす可能性が有り、そのため、方程式 $f(0, \delta) = 0$ を変数 δ について解くには、計算アルゴリズムに工夫が必要である。今の場合、

$$\begin{aligned}\delta_A &= -4.98 \times 10^{-9} [\text{m}], \\ \Delta_A &= h_0 + \delta_A = 1.68 \times 10^{-11} [\text{m}],\end{aligned}$$

を得る。

次に、第2ステップの考察は一旦後回しにして、第3ステップについて考察することにする。探針と試料が接触する際の δ_B, t_B は解析的な数式の表現によって計算可能なことは前節で述べた。そこで、これらの数式表現に、前の表の物理定数値を代入することにより、

$$\begin{aligned}\delta_B &= -9.41 \times 10^{-10} [\text{m}], \\ t_B &= 7.97 \times 10^{-4} [\text{s}],\end{aligned}$$

を得る。さらに、時刻 t_B においても、前節で定義した関数 $f(t, \delta)$ について、 $f(t_B, \delta_B) = 0$ が成立しなくてはならないことから、

$$\Delta_B = 4.71 \times 10^{-10} [\text{m}],$$

を得る。

上の δ_A, δ_B の値を見ると、確かに $|\delta_A| > |\delta_B|$ が成立していることが理解される。従って、 $t = 0$ においては、確かに探針は試料表面から離れていることが保証される。実は、この $|\delta_A| > |\delta_B|$ という条件を満たすには、探針-試料間距離 h_0 、ばね定数 k の値を、かなり注意深く調節する必要がある。これは、 k の値が小さな軟らかいカンチレバーの場合、 h_0 の値をかなり大きく取らないと、ばねが極端にぐにやりと曲がって、探針が試料表面にべったりとくっ付いてしまうからである。

ここで、さらに、時刻 t_B における相互作用の転換によって得られる $\tilde{\delta}_B$ を、前節の最後に示した図に従って求める。これは、

$$-k(\tilde{\delta}_B - \delta_B) - \frac{AD}{12} \frac{1}{\delta_B^2} = 4F_c(x^3 - x^{3/2}),$$

$$\tilde{\delta}_B = \delta_0(3x^2 - 2\sqrt{x}),$$

$$6^{-2/3} \leq x \leq 1,$$

という連立方程式を解くことに相当する。ただし、上の連立方程式において、 δ_B には前の式で得られた数値を代入する。数値計算により、

$$x_B = 0.995,$$

$$\tilde{\delta}_B = 1.70 \times 10^{-10} [\text{m}],$$

を得る。また、 $\tilde{\Delta}_B$ については、

$$\tilde{\Delta}_B = h_0 - vt_B + \tilde{\delta}_B = 1.58 \times 10^{-9} [\text{m}],$$

を得る。

ここで、第2ステップに関する考察に戻る。これまでの計算から、第2ステップは、前節で与えられた $f(t, \delta)$ について、

$$f(t, \delta) = 0 \quad (0 \leq \forall t \leq t_B),$$

を満たす δ を数値計算すれば、それで良いということになる。ただし、時刻 t において、 δ が二つの実数根を持つときは、常に絶対値が大きな値の方を解として採用する点に注意する。

次に、第4ステップについて考えてみる。時刻 t_B で、探針は試料と接触する。そして、さらに、探針を試料内部に押し込んで行く過程を考える。ここで、次の関数 $g(t, x)$ を定義しておく。

$$\begin{aligned} g(t, x) &= k\Delta + 4F_c(x^3 - x^{3/2}) \\ &= k(h_0 - vt + \delta) + 4F_c(x^3 - x^{3/2}) \\ &= k[h_0 - vt + \delta_0(3x^2 - 2\sqrt{x})] + 4F_c(x^3 - x^{3/2}) \end{aligned}$$

for $t \geq t_B$ and $x_B \leq x \leq 1$.

与えられた時刻 t について、 $g(t, x) = 0$ を満たす x を数値計算で求める。パラメータ x の値が得られれば、前節で F, δ を x によって書き下した式を使って、 F, δ を求めることが出来る。なお、与えられた t について、 $g(t, x) = 0$ を変数 x について解いた場合、やはり、実数の重根が得られる場合がある。その際は、既に数値的に得られている $x_B (= 0.995)$ よりも大きな値の x を解として選ぶことにする。

また、 $x = 1$ に達した時の時刻を t_C とする。これは、第6ステップに相当する。この時刻 t_C において、カンチレバーの受ける力はゼロとなる。従って、時刻 t_C に到達したら、今度は速度 $-v$ でカンチレバーを引き上げることになる。数値計算により、

$$t_C = 1.15 \times 10^{-3} [\text{s}],$$

$$\delta_C = 1.75 \times 10^{-10} [\text{m}],$$

を得る。また、明らかに $\Delta_C = 0$ である。

ここで、 $0 \leq t \leq t_C$ でのカンチレバーの動きを、グラフにまとめることにする。

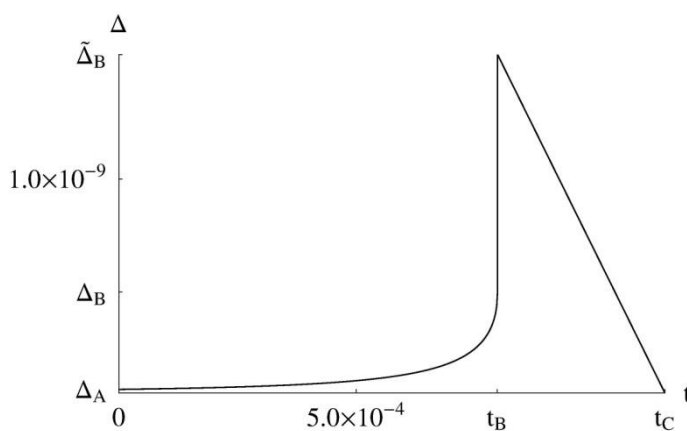


図 95は、 Δ の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフである。

図 95 Δ の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフ

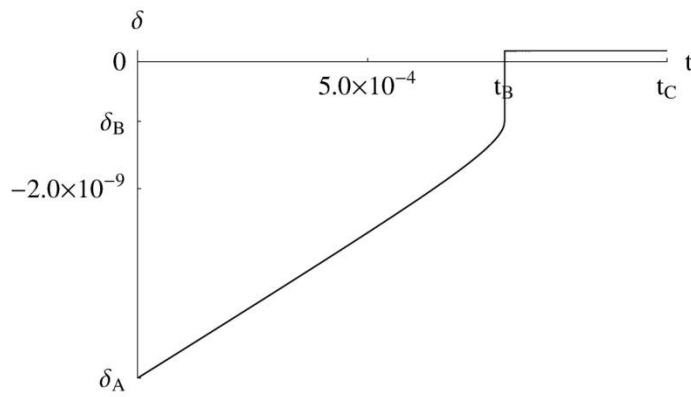


図 96は、 δ の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフである。

図 96 δ の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフ

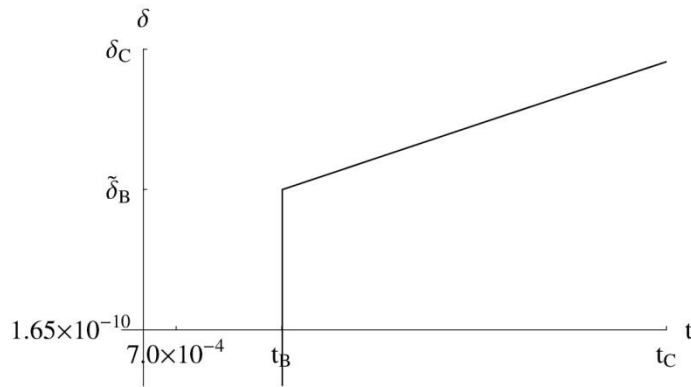


図 97は、 δ の $t_B \leq t \leq t_C$ における時間変化を、拡大して表したグラフである。

図 97 δ の $t_B \leq t \leq t_C$ における時間変化を、拡大して表したグラフ

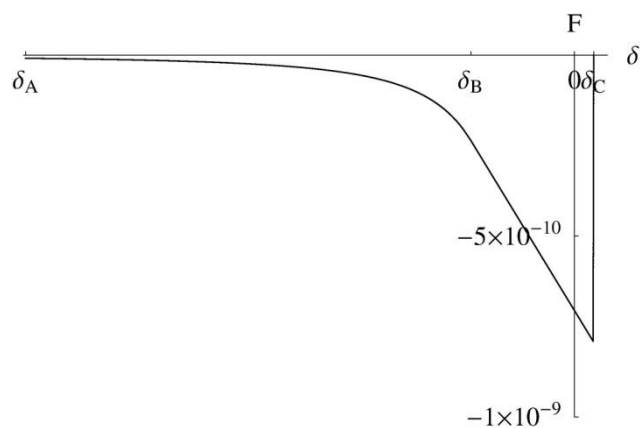


図 98は、 (δ, F) の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフである。

図 98 (δ, F) の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフ

ばねの試料から受ける相互作用の力は常に $-k\Delta$ で与えられるので、上に示した Δ の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフを、ばねにかかる試料からの力の時間変化と読み換えても構わない。上で示した δ の $0 \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフを見ると、探針-試料表面間の相互作用が凝着力の領域 $t_B \leq t \leq t_C$ では、 δ がほとんど変化していないように見える。しかし、上で示した δ の $t_B \leq t \leq t_C$ における時間変化を表したグラフにおいて拡大すると、 δ がゆっくり増大し、探針が試料中に徐々に押し込まれていることが分かる。

次に第7ステップについて考える。時刻 $t \geq t_C$ に対して、前で与えた関数 $g(t, x)$ について、 $g(t, x) = 0$ を満たす x を数値計算で求めれば、それで良いことになる。ただし、この場合においても、 x について実数の重根が得られる場合があり、その際は、値の大きな根を x の解として採用する。

時間変数 t を t_C から少しずつ大きくして、 x を求める数値計算を行って行くと、ある時刻 t_D が存在して、時刻 $t(>t_D)$ において、方程式 $g(t, x) = 0$ が変数 x について実数解を持たないことが分かる。その時刻 t_D が、探針が試料表面から分離する瞬間である。数値計算の結果、

$$t_D = 1.25 \times 10^{-2} [\text{s}],$$

$$x_D = 0.663,$$

$$\delta_D = -6.79 \times 10^{-11} [\text{m}],$$

$$\Delta_D = 5.08 \times 10^{-8} [\text{m}],$$

を得る。

ここで、 $0 \leq t \leq t_D$ でのカンチレバーの動きを、グラフにまとめることにする。

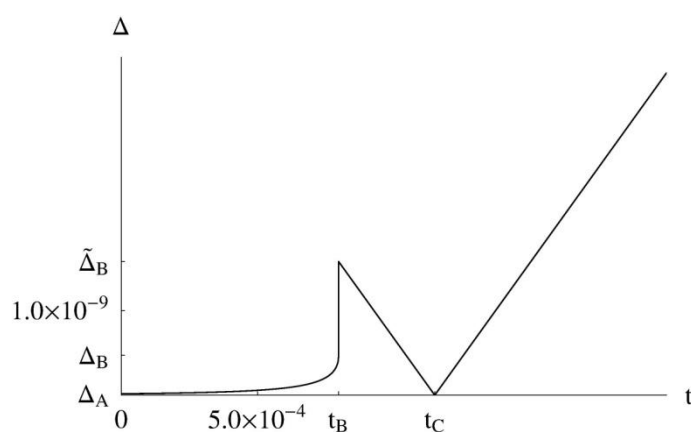


図 99は、 Δ の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化を表したグラフである。

図 99 Δ の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化を表したグラフ

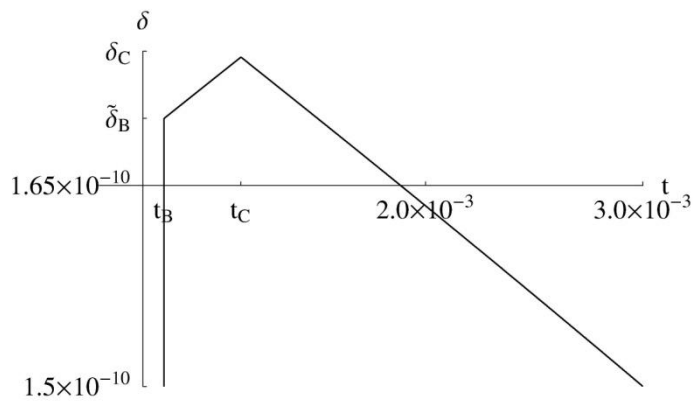


図 100 δ の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化を表したグラフ

図 100 は、 δ の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化を表したグラフである。

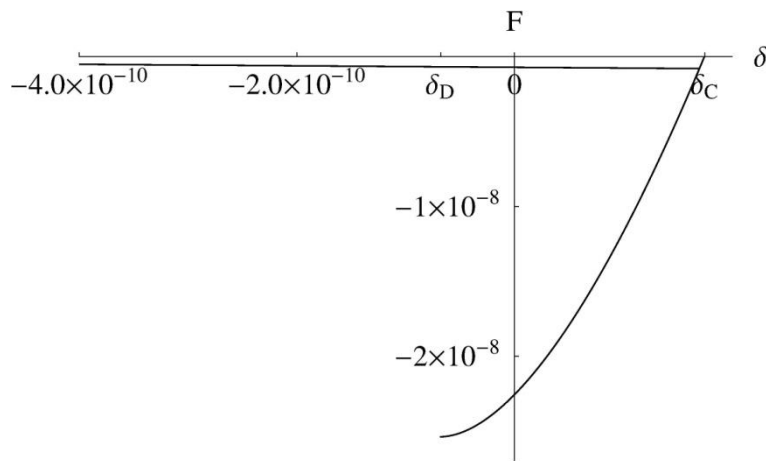


図 101 (δ, F) の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化を表したグラフ

図 101 は、 (δ, F) の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化を表したグラフである。

上で示される (δ, F) の $0 \leq t \leq t_D$ における時間変化をプロットしたグラフは、実験結果の特徴を非常によくとらえている。従って、今回、我々が取り組んでいる物理モデルは、探針が粘弾性試料と接触してから引き抜く直前までの様子を、忠実に再現していると言って構わないと考えられる。

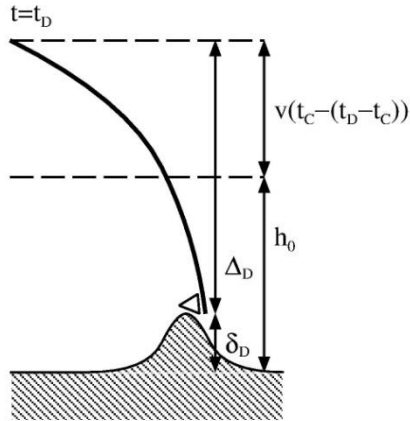


図 102 このような場合、探針を試料から引き剥がすことは出来ない

このような場合、探針を試料から引き剥がすことは出来ない。すなわち、カンチレバーは時刻 $t=0$ の位置より、はるかに上の位置に持ち上げられてしまっていることになる。これは、カンチレバーを試料から分離するのが、事実上不可能であることを意味する。

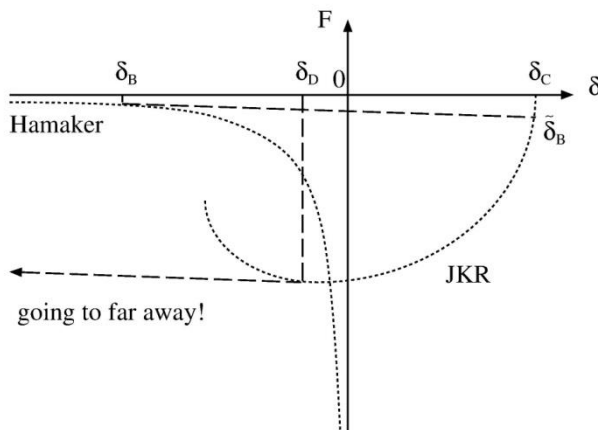


図 103 この場合、JKR 理論の凝着力から Hamaker 分子間力に転移することは難しい

この点について、さらに詳しく議論する。図 103は、時刻 t_B および t_D での、探針が試料から受ける力が、Hamaker分子間力とJKR理論の凝着力との間で転換する様子を示した図である。時刻 t_B においては、傾き $-k$ の接線で、 δ_B から $\tilde{\delta}_B$ へ跳び移る。ここで注意すべきは、 $-k$ の傾きが非常に緩やかで、ほとんど水平な直線に近いということである。そのため、時刻 t_D において、 δ_D が跳び移る先で

ある $\tilde{\delta}_D$ は、左図の左側の、はるか彼方へ行ってしまうことになる。

このことが、我々が考察している物理モデルにおいて、探針が試料から分離することを、非常に難しくしている原因である。この欠点は、上の図を見ると分かるように、Hamaker分子力およびJKR理論による凝着力のグラフの定性的な形と、ばね定数 k に由来する接線の、幾何学的な関係のみで決まっている。

SPMSimulatorのモジュールであるFemAFMおよびLiqAFMでは、探針-試料間での粘弾性接触力学解析をシミュレーションで実行する場合、探針が試料から分離しない問題を避けるために、以下の措置を取っている。

- FemAFMにおいては、時刻 t_D において試料表面の変位が δ_D の段階で計算を停止する。従って、 $\tilde{\delta}_D$ の計算は行わない。
- LiqAFMにおいては、時刻 t_D において試料表面の変位が δ_D から $\tilde{\delta}_D$ へ変化する様子を

計算し、試料表面の変位 $\tilde{\delta}_D$ が、時刻 $t=0$ でのカンチレバーの位置より大きくな
ない場合は、シミュレーション結果に反映し、そうでない場合は、計算結果を δ_D で
打ち切る。

5.4 硬いカンチレバーの場合

前節において、カンチレバーが軟らかい場合、カンチレバーが試料から事実上分離
しない、という問題点が生じることを説明した。しかし、その一方で、カンチレバーが
十分硬い場合、すなわち、ばね定数が十分に大きい場合、これまで説明してきた物理モ
デルでは、一切、困った問題が生じず、探針も、無事、試料表面から分離して、プロセ
ス全体として首尾一貫した結果が得られる。

実際、表 7 に示すパラメータ値を入力した場合、図 104 に示す (δ, F) -プロットが得
られ、物理モデルとしてつじつまが合っていることが理解される。図 104 のグラフでは、
 δ_B から $\tilde{\delta}_B$ 、および、 δ_D から $\tilde{\delta}_D$ への転移が、比較的大きな傾きの接線によって実現さ
れている。このように、十分大きな k が取れていれば、探針-試料モデルは破綻しない。

表 7 硬いカンチレバーを使って AFM 測定する場合の、典型的な物理定数

| 物理定数名 | 値 |
|--------------------------------|---|
| 時刻 $t=0$ での探針と試料の距離 | $h_0 = 5.0 \times 10^{-9} [\text{m}]$ |
| 探針の密度(SiO_2 よりやや大きめ) | $\rho = 2.57 \times 10^3 [\text{kg/m}^3]$ |
| 探針の半径 | $R = 2.5 \times 10^{-8} [\text{m}]$ |
| カンチレバーのばね定数(硬いタイプ) | $k = 100.0 [\text{N/m}]$ |

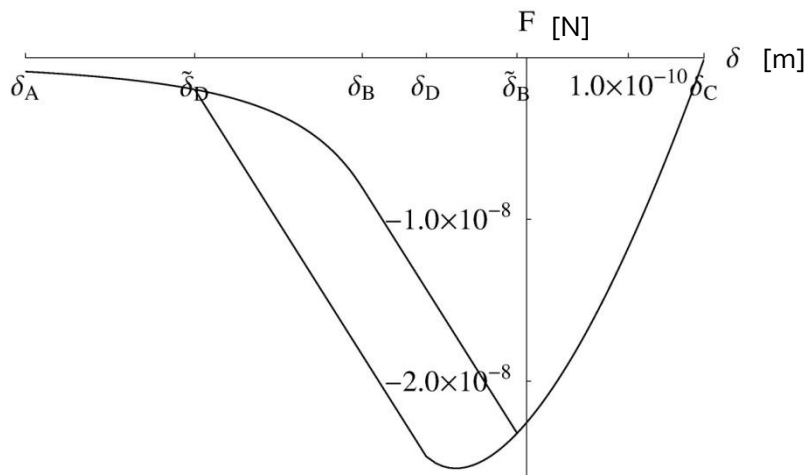


図 104 硬いカンチレバーを使った場合の (δ, F) -プロット

5.5 パラメータ値の調節の難しさ

これまでの節で考察して来た、JKR理論とHamaker分子間力を組み合わせて粘弾性凝着を記述する物理モデルにおいては、適切なパラメータ値の組み合わせを見付け出すのが、非常に難しいという問題点がある。例えば、何の予備的な計算無しに、Hamaker定数、表面張力等のパラメータ値を設定して、 (δ, F) -プロットを描くと、ほとんどの場合、図 105のように、Hamaker 分子間力とJKR 理論による凝着力が適切に重なり合わないグラフが得られてしまう。このような場合、 δ_B においてHamaker 分子間力曲線に対して傾き $-k$ の接線を引いても、JKR 理論の凝着力曲線と交点を持たず、このため、探針と試料が接触出来ないという事態が生じる。

このような問題が発生する原因は、結局のところ、Hamaker 分子間力のカーブと、JKR理論の凝着力のカーブが、互いに、全く独立かつ無関係な物理パラメータ H_1 , H_2 , γ 等によって決まってしまうからである。Hamaker定数 H_1 , H_2 と表面張力 γ との間には、特別な依存関係が存在せず、全く自由勝手な値を代入して良いので、これら二種類の相互作用曲線が (δ, F) -プロットされた場合、どのような幾何学的配置に収まるか、予想することが出来ないのである。

従って、モジュールFemAFMおよびLiqAFMにおいて、粘弾性接触力学を調べるシミュレーションを実行する際は、パラメータ値の設定において、試行錯誤を繰り返しながら、最適な値の組み合わせ探す必要がある。

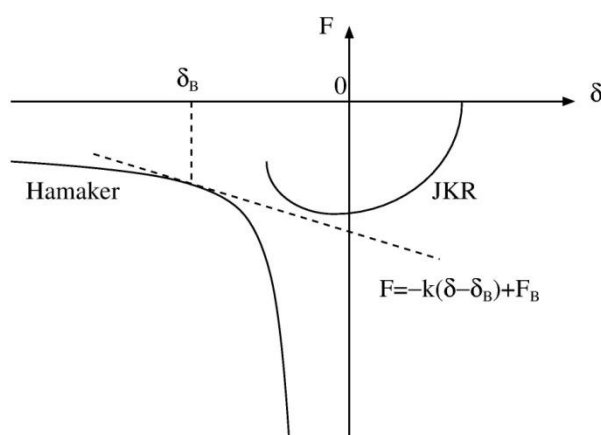


図 105 Hamaker 分子間力と JKR 理論による凝着力が適切に重なり合わないグラフ

5.6 粘弾性接触力学の取り扱い方法の改良 — 今後の方針 —

上で説明した、Hamaker 分子間力曲線に対して傾き $-k$ の接線を引いても、JKR 理論の凝着力曲線と交点を持たず、このため、探針と試料が接触出来ないという問題を克服するために、図 106に示すモデルを考えてみる。

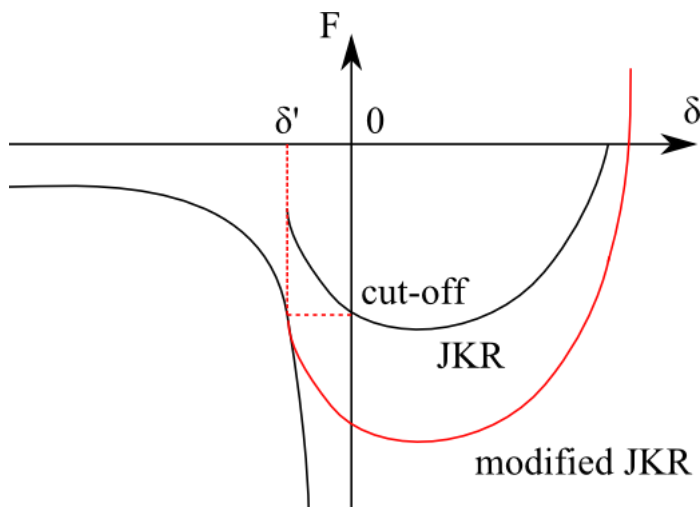


図 106 JKR 理論による凝着力曲線を変更したモデル

現実の物理現象を適切に表しているとは言えない。

原子尺度領域まで、すなわち、ある限界距離 (cut off length)まで近づいたら、Hamaker 分子間力の大きさはそれ以上大きくなり、一定値となるというモデルの方が、より実際の物理現象を反映していて、妥当と考えられる。そこでこのような修正を施して、Hamaker 分子間力曲線と、JKR 理論の凝着力曲線とを接続する方法について考えることにする。

図 106 に示すように、JKR 理論による凝着力曲線に基づいて、探針と試料が離れる瞬間の距離を、カットオフと見なすことにする。そしてカットオフでの Hamaker 分子間力の値を、元の JKR 理論による凝着力曲線に加えて、これを新しい凝着力曲線と見なすことにする。(図 106 中の、“modified JKR”と書かれた赤い曲線が、これに相当する。)

このようなモデルを採用すれば、前節で議論された困難を避けることが、出来る可能性が有る。このようなモデルを、SPM シミュレータに実装することは、今後の課題である。

そもそも、Hamaker 理論と JKR 理論とは、互いに独立して構成された理論である。従って、これらを、特別な工夫なしで接続させることに、そもそも無理があると考えられる。

まず、Hamaker 分子間力曲線について考えてみる。この曲線は、あらゆる距離のスケールにおいて、引力のみが働くことを示している。試料の遠方では、このような振る舞いは良いとしても、斥力が顕著になる原子尺度からナノスケールの領域では、

第6章 連続弾性体 AFM シミュレータ (FemAFM)

6.1 連続弾性体模型とは

ソルバーFemAFMは、試料および探針を連続弾性体の模型で近似して、原子間力顕微鏡のシミュレーションを実行する。試料および探針のそれぞれを単一の材質から成る連続弾性体と見なし、それらの間に働くファンデルワールス力を仮定して、弾性体方程式を数値的に解くことにより、探針・試料間に全体として働く力を求める。

ソルバーFemAFMの基礎となる物理学のキーワードは、ファンデルワールス力の理論と弾性体方程式である。従って、FemAFMは現象論的な力場を用いて、古典力学により問題を取り扱う点に特徴がある。しかし、FemAFMでは量子力学的な効果は考慮されない。

FemAFMでは、探針、試料は、それぞれ単一の材質から成る弾性体と見なされる。そのため、例えば、試料が複雑な分子構造を持つ高分子鎖であっても、シミュレーションにおいては、全体で単一の物質として扱われてしまい、試料のミクロな原子配列ではなく、それらの平均としての効果を数値計算に反映させることになる。一方、FemAFMでは弾性体方程式を解くことで、ファンデルワールス力により引き起こされる、試料、探針の巨視的な変形を再現する。

これらの理由から、FemAFMは材料の比較的マクロな性質を再現するのに適していると言える。逆に、「試料表面の原子構造をAFM画像として捉える」といった、ミクロなレベルでのシミュレーションには、FemAFMは適していない。この場合にはCG, MDあるいはDFTBというソルバーを用いるべきである。FemAFMは、生体高分子や半導体デバイス表面等における、原子間力顕微鏡の巨視的な計測をシミュレートするのに便利なツールであると言える。

FemAFMには、以下の3種類の計算モードが用意されている。

- [femafm_Van_der_Waals_force]
一般的な接触型AFM画像をシミュレートするモードである。試料表面から一定の距離を保って探針で走査し、探針が受ける力を2次元平面上にプロットして、AFM画像を生成する。2次元的に走査する各点においては、弾性方程式を解くことにより、探針と試料がファンデルワールス力の相互作用の下で変形を受けた平衡状態が算出されている。この静的な平衡状態で探針の受ける力が、AFM画像として出力される。
- [femafm_frequency_shift]
周波数シフトを用いる非接触型AFM画像をシミュレートするモードである。一定の周波数で探針を励振させながら、試料表面を走査して、探針-試料間の相互作用によって引き起こされる共鳴周波数のずれを、2次元平面上にプロットする。シミュレーションにおいては、探針先端部は、試料に接触しないものと仮定している。探針が試料表面に接触した場合は、その時点でシミュレーションは停止する設定になっている。
- [femafm_JKR]

探針-試料間の粘弾性接触力学をシミュレーションするモードである。試料表面上のある一点で、探針を垂直方向にゆっくり移動させ、探針を試料表面のごく近くまで接近させ、また引き離す。探針が試料表面に接触する、凝着力によって試料と強く接着する、試料外部に押し戻される、試料表面から離脱する、という一連の過程をシミュレートする。カンチレバーの根元の高さに応じた探針の垂直方向の変位、探針が試料から受ける外力の変化等が、出力データとして得られる。探針が試料表面から離れているときはファンデルワールス力が作用し、探針が試料に凝着しているときはJKR(Johnson, Kendall, Roberts)理論が成立すると仮定する。

- [femafm_DLVO]

探針・試料が電解溶液中に存在する場合の、探針高さ一定条件下での、AFM画像をシミュレーションするモードである。電解イオンの取り扱い方法として、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論が採用されている。この理論では、探針・試料表面は負の電荷を持つイオンが付着していると仮定する。電解溶液中には、正・負の電荷を持つイオンが溶け込んでいると仮定する。電解溶液中の正イオンは、探針・試料表面に沿って電気二重層を構成する。この電気二重層の影響により、探針・試料間に斥力が発生する。電気二重層由来の斥力と、ファンデルワールス力による引力を考慮して、AFM画像をシミュレーションするのが、この計算モードの特徴である。探針・試料表面と電気二重層との距離は、デバイ長さと呼ばれる物理量で特徴づけられる。実際の計算においては、境界条件として、探針・試料表面上の電荷密度、あるいは、電位を指定する。なお、本計算モードでは、試料表面上に局所的な電荷を置くことが可能である。この場合、局所電荷が引き起こすクーロン電位はデバイ長さで遮蔽されていると仮定する。

ユーザは上記の4種類の計算を、目的に応じて使い分けることができる。

6.2 有限要素法による連続弾性体の記述

前節で説明したように、FemAFMでは、探針および試料を連続弾性体として取り扱い、弾性方程式を解くことでシミュレーションを実行する。FemAFMでは、弾性方程式を数値的に解く手段として、有限要素法が採用されている。

探針および試料をメッシュ分割する手順は以下の通りである。対象となる物体(探針または試料)が、分子構造のデータとして与えられているとする。まず、 z 方向に関して最も下の位置にある原子を (x, y, z) 座標の原点とする。次に、物体の形状を、 xy 平面上に射影し、分子が存在する平面領域を、一辺が $1[\text{\AA}]$ の正方格子でメッシュ分割する。次に、 xy 平面上の正方格子の各単位セルに対して、物体の高さ情報を対応させる。これにより、2次元格子上の表面モデルが形成されたことになる。

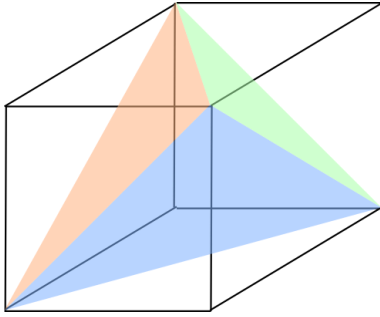


図 107 立方体セルを 5 個の四面体要素に分割

次に、各単位セルの高さを、1[Å]単位で離散的に分割する。これにより、物体は、一辺が1[Å]の立方体で離散化されたことになる。最後に、これらの一辺が1[Å]の立方体のセルを、図 107のように、5個の四面体要素に分割する。これにより、物体は、四面体要素のメッシュに分割されたことになる。

対象となる物体が、分子構造データ以外の形で与えられている場合でも、ほぼこれと同じ手順でメッシュ分割される。

6.3 有限要素法による変形と探針・試料間力の計算方法

探針・試料間の遠距離相互作用として、以下のファンデルワールス力が採用される。

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

ただし、

$$C_1 \rho_1 = \frac{\sqrt{H_1}}{\pi},$$

$$C_2 \rho_{21} = \frac{\sqrt{H_2}}{\pi},$$

H_1 , H_2 はハーメカー一定数で単位は[J]、 R_{rep} は原子の斥力半径とする。斥力半径は、 $a_0 = 0.529 \times 10^{-10}$ [m] をボーア半径として、 $R_{\text{rep}} = 5a_0$ に設定している。また、 $R_{\text{cutoff}} = 50a_0$ を設定して、 r_{12} が R_{cutoff} を超える場合、ファンデルワールス力は作用しないとする。 R_{cutoff} の導入は、ファンデルワールス力が発散するのを防ぎ、数値計算結果を安定化させる働きがある。

また、連続弾性体が満たすべき弾性方程式は、以下で与えられるとする。

$$\frac{1}{1+\nu} \frac{E}{2} \Delta \vec{u} + \frac{1}{1+\nu} \frac{1}{1-2\nu} \frac{E}{2} \bar{\nabla}(\bar{\nabla} \cdot \vec{u}) + \frac{1}{dV} \vec{f} = 0,$$

ただし、 E はヤング率(単位[N/m³])、 ν はポアソン比とする。

FemAFMでは、上の二つの方程式を組み合わせ、微小体積要素の変形 \vec{u} 、および、微小体積要素に働く外力 \vec{f} を求める。探針全体に働く外力は、探針を構成する全ての微小体積要素に働く外力 \vec{f} を足し合わせることで得られる。これにより、AFM画像がシミュレーションされる。計算モード[femafm_Van_der_Waals_force]で得られる結果は、基本的にこの方法に沿うものである。

6.4 連続弾性体モデルでの周波数シフト像の計算方法(標準公式による場合)

FemAFMでは、計算モード[femafm_frequency_shift]において、周波数シフト像をシミュレートすることが可能となっている。その計算方法を以下に説明する。

周波数シフト像を得る場合、探針はカンチレバーによる励振力と、試料からのファンデルワールス力の、二種類の外力を受ける。そこで、探針の従う運動方程式として、以下を考える。

$$\ddot{z} = -A_0\Omega^2 \sin(\Omega t) - \frac{k}{m}(z - z_0) + \frac{F_{ts}}{m},$$

ただし、 A_0 はカンチレバーによる励振の振幅、 Ω はカンチレバーによる励振の角振動数、 k はカンチレバーのばね定数、 m は探針部分の質量、 F_{ts} は探針にかかる試料からの外力を表すとする。 F_{ts} は、具体的には、探針-試料間のファンデルワールス力の和である。 z_0 は、カンチレバーに励振力を印加していない状態での、カンチレバーのばね弾性と、試料からのファンデルワールス力が釣り合った状態での、探針の平衡位置を表す。

F_{ts} は、探針-試料間の距離、および、探針、試料の弾性による変形によって、刻一刻と変化する物理量である。そこで、探針の運動方程式を数値的に解く際、以下の工夫を加える。探針の運動方程式の解法として、差分法を採用し、時間変数を Δt で離散化する。そして、時間変数が Δt だけ進む毎に、探針および試料の弾性方程式を解いて、探針および試料の弾性変形を考慮するのである。このような処置は、探針の振動運動の時間スケールよりも探針および試料が弾性変形する際に要する時間スケールの方がはるかに短い、という仮定の下で成立する。

さらに以下の仮定をする。探針に作用するファンデルワールス力は十分弱く、カンチレバーの励振に対して、ごく弱い摂動として作用すると考える。そのため、探針は、試料表面に接触することはないと仮定する。シミュレーションの途中で、探針が試料に接触したら、その時点でシミュレーションを停止させることとする。探針が試料に接触したか否かの判定には、第3章「粘弾性接触問題の取り扱い方法」で説明したslip-inの考え方を使う。

周波数シフト $\Delta\nu$ の計算には、以下の公式を使う[N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. L1334-L1337, Part 2, No. 12B, 15 December 2000]。

$$\Delta\nu = -\frac{1}{2\pi ak} \frac{\omega_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{ts}(z) \frac{z - z_0}{a} d\psi,$$

$$z - z_0 = a \cos\psi,$$

ただし、 z は試料表面と探針の距離、 $a = (z_{\max} - z_{\min})/2$ は実際の探針の上下動の振幅の半分、 $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ はカンチレバーの共振周波数、 $F_{ts}(z)$ は、試料表面と探針の距離が z のときの、探針が試料から受ける外力とする。

上の式で周波数シフト $\Delta\nu$ を求めるために、積分の部分以下のように離散化する。まず、カンチレバーの励振の一周期を、以下のように N 等分する。

$$t_i = \frac{2\pi}{\Omega} \frac{i}{N}.$$

各時刻での探針の変位を以下のように表す。

$$z_i = z(t_i) = z \left(\frac{2\pi i}{\Omega N} \right).$$

これにより、 Δv は以下のように書き下せる。

$$\Delta v = -\frac{1}{2\pi a k} \frac{\omega_0}{2\pi} \sum_{i=0}^{N-1} F_{ts}(z_i) \frac{z_i - z_0}{a} \frac{2\pi}{N} = -\frac{1}{2\pi a^2 k} \frac{\omega_0}{N} \sum_{i=0}^{N-1} F_{ts}(z_i)(z_i - z_0).$$

このような離散化された式を使えば、差分法で運動方程式を解くことにより、 Δv の数値計算は容易になる。

以上で説明した方法で Δv を計算する作業を、試料表面を走査しながら2次元平面上の各点で行えば、周波数シフトAFM画像が得られる。

6.5 連続弾性体モデルにおける試料表面への粘弾性接触力学の計算方法

FemAFMでは、計算モード[femafm_JKR]において、探針-試料間の粘弾性接触力学をシミュレートすることが可能となっている。その計算方法を以下に説明する。

計算モード[femafm_JKR]では、試料表面上の指定した一点において、探針-試料間の粘弾性接触の様子を調べる設定となっている。数値計算の手法としては、周波数シフト像を求める計算モード[femafm_frequency_shift]とほぼ同じである。すなわち、探針の運動方程式を差分法で数値計算しながら、各時刻のステップで探針と試料に関する弾性方程式を解き、弾性変形の平衡状態を調べる。

ファンデルワールス力領域からJKR理論領域へ遷移(slip-in)した場合、探針は、試料の凝着力によって、等速度運動で試料内部に引き込まれる。この際の探針の速度は、カンチレバーによって励振された探針の典型的な速度とほぼ同じに設定される。

JKR理論領域に遷移した探針の運動は、第3章「粘弾性接触問題の取り扱い方法」で説明した通りとなる。

なお、探針が試料から離脱する瞬間で、シミュレーションは停止する設定となっている。計算結果データとして、femafm_simulation_tip_delta_force.csvという名前のファイルが出力される。このファイルは、探針の z 方向の変位と、試料から探針に作用する外力の z 方向成分の、時間変化を書き出したものである。

6.6 DLVO 理論解析モードによるシミュレーション

FemAFMでは、計算モード[femafm_DLVO]において、探針・試料が電解溶液中にある場合のAFM画像をシミュレートすることが可能となっている。その計算方法を以下に説明する。

計算モード[femafm_DLVO]では、電解溶液中のイオンのふるまいをDLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論で記述する。この理論では、探針・試料表面は

負の電荷を持つイオンが付着していると仮定する。電解溶液中には、正の電荷を持つイオンが溶け込んでいると仮定する。溶液中の正イオンは、探針・試料表面に引き寄せられ、電気二重層を構成する。この電気二重層の働きにより、探針・試料間に斥力が発生する。

DLVO理論を簡単に説明するため、下の図で示されるように、二枚の平板間に電解溶液が満たされているモデルを考えてみる。平板表面には、負のイオンが付着しているとする。電解溶液中の正のイオンは、表面付近に集まるが、正イオン同士の電氣的斥力で、正のイオンが平板表面上の負のイオンと結び付くことはない。そのため、正イオンは平板表面に沿って層を成す。これが電気二重層である。

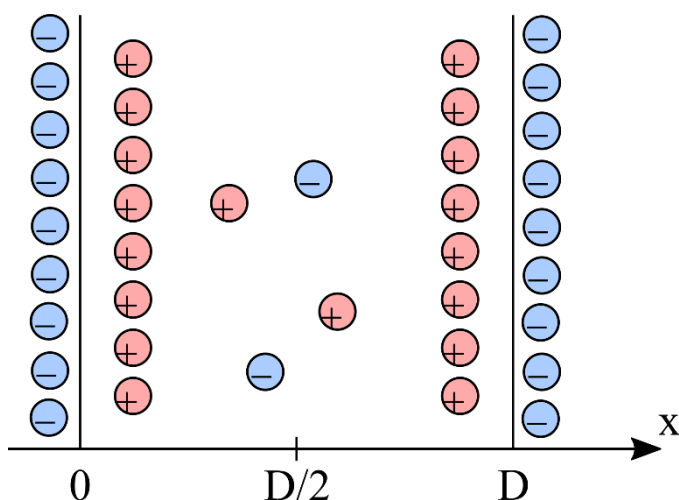


図 108 二枚の平板間に電解溶液が満たされているモデル

二つの平板間の電解溶液中に、電荷 ze と $-ze$ の二種類の正負のイオンが溶けているとする。二つの平板間の距離を D とする。Boltzmannの分布則より、イオン濃度として以下を得る。

$$\rho_+ = \rho_{0,+} \text{Exp}[-ze\psi / (k_B T)] \quad (\text{正イオン濃度})$$

$$\rho_- = \rho_{0,-} \text{Exp}[ze\psi / (k_B T)] \quad (\text{負イオン濃度})$$

ただし、 ψ は電位を表すとする。また、 T は温度を表すとする。

$\psi = 0$ で、 $\rho_+ = \rho_-$ とする。よって、 $\rho_{0,+} = \rho_{0,-} = \rho_0$ を得る。Poissonの式より以下を得る。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} ze(\rho_+ - \rho_-)$$

Poisson-Boltzmann方程式として以下を得る。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{ze\rho_0}{\epsilon\epsilon_0} (e^{-ze\psi / (k_B T)} - e^{ze\psi / (k_B T)}) = \frac{2ze\rho_0}{\epsilon\epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right)$$

しかし、この形のPoisson-Boltzmann方程式を解くのは難しい。そこで、以下の仮定を置く。

$$\frac{ze\psi}{k_B T} \ll 1$$

これにより、Poisson-Boltzmann方程式は以下の形に近似できる。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2ze\rho_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \frac{ze\psi}{k_B T} = \kappa^2\psi$$

ただし、

$$\kappa = \left(\frac{2\rho_0 e^2 z^2}{\varepsilon\varepsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}$$

とする。この κ という量の逆数は、Debye長さと呼ばれている。

以上の考察より、以下の解が得られる。

$$\psi(x) = \psi(0)\text{Exp}(-\kappa x)$$

$\psi(0)$ は、平板表面の電位である。 $\psi(0)$ は負の値をとるとする。これは、平板表面に負イオンが付着していると仮定したためである。これにより、イオン濃度として以下を得る。

$$\rho_+ = \rho_0 \text{Exp}\left[-\frac{ze}{k_B T} \psi(0)e^{-\kappa x}\right] \quad (\text{正イオン濃度})$$

$$\rho_- = \rho_0 \text{Exp}\left[\frac{ze}{k_B T} \psi(0)e^{-\kappa x}\right] \quad (\text{負イオン濃度})$$

イオン濃度の分布グラフは、下の図のようになる。

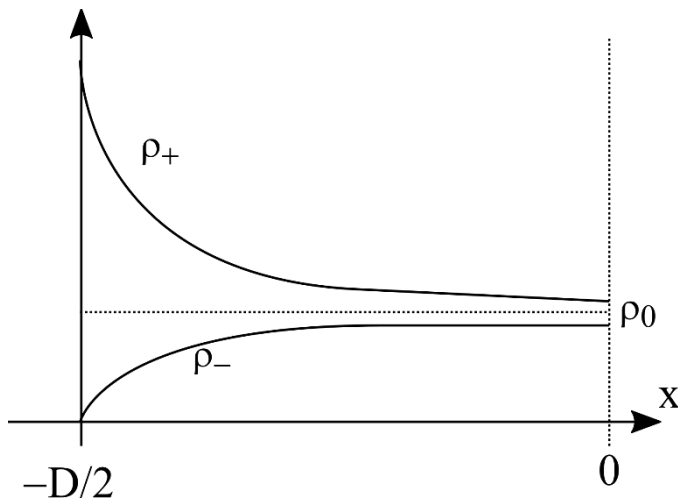


図 109 イオン濃度の分布グラフ

数値計算において、入力値として必要な物理量は以下のとおりである。

ρ_0 : 溶液中のイオン濃度

$\psi_s = \psi(0)$: 平板表面上の電位

z : イオン電荷

T : 温度

ε_0 : 溶液の比誘電率

また、次の公式が知られている。

$\sigma = \epsilon \epsilon_0 \kappa \psi_s (< 0)$: 試料表面の電荷密度(ガウスの定理により導出される)
 この公式を使って ψ_s の代わりに σ を初期値に使う方法も考えられる。

ここで、具体的な計算例を示す。

$\rho_0 = 0.1[\text{M}]$: 溶液中のイオン濃度(ただし、 $1[\text{M}] = 1[\text{mol}/\text{dm}^3]$ とする。)

$\psi_s = \psi(0) = -66.2[\text{mV}]$: 平板表面上の電位

$z = 1$: イオン電荷

$T = 300[\text{K}]$: 温度

$\epsilon_0 = 80.4$: 溶液の比誘電率

とする。すると、以下が得られる。

$\sigma = \epsilon \epsilon_0 \kappa \psi_s = -0.0483[\text{Cm}^{-2}]$: 試料表面の電荷密度

$1/\kappa = 0.977[\text{nm}]$: Debye長さ

電位分布は以下のグラフのようになる。

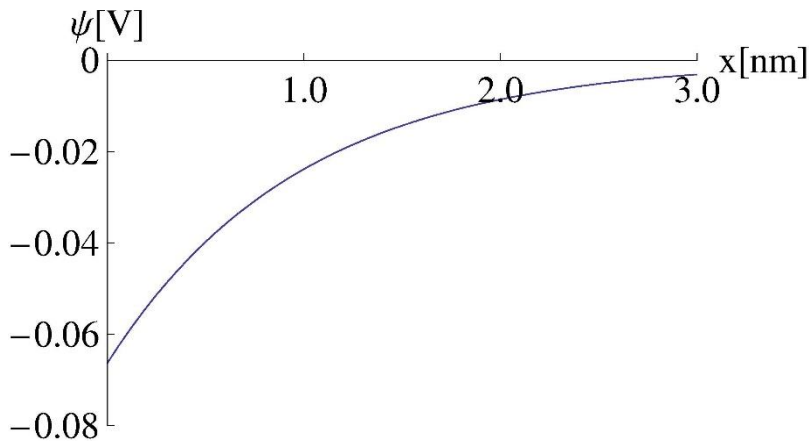


図 110 電位分布

イオン濃度分布は以下のようになる。

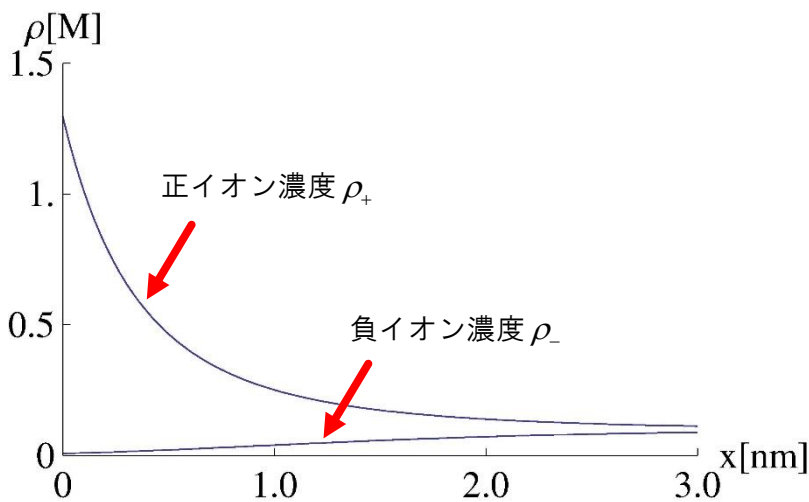


図 111 イオン濃度分布

二つの平面間に働く、単位面積当たりの電気二重層による斥力は、以下で与えられる。

$$F = \frac{2\sigma^2}{\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa D}$$

平板表面の電荷密度の典型的な値は、 $\sigma \approx -0.3[\text{Cm}^{-2}]$ である。平板表面の電位の典型的な値は、 $-100[\text{mV}] \leq \psi_s \leq -50[\text{mV}]$ である。

ここで、次の拡張を行う。探針の有限要素単位メッシュ表面電位を ψ_T 、試料の有限要素単位メッシュ表面電位を ψ_s とする。探針の有限要素単位メッシュ表面電荷密度は以下で与えられる。

$$\sigma_T = \epsilon\epsilon_0\kappa\psi_T$$

試料の有限要素単位メッシュ表面電荷密度は以下で与えられる。

$$\sigma_s = \epsilon\epsilon_0\kappa\psi_s$$

探針・試料有限要素単位メッシュ間の距離を D として、二つの有限要素単位メッシュ表面に働く、単位面積当たりの電気二重層による斥力は、以下で与えられるとする。

$$F = \frac{2\sigma_T\sigma_s}{\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa D}$$

実際のシミュレーション計算では、以下の近似を行う。探針・試料の体積は、有限要素メッシュに分割されている。ここで、1次元の問題として取り扱うことにする。すなわち、電気二重層による斥力は、垂直方向に向かい合うメッシュ要素間のみを考慮することにする。距離 D だけ垂直に離れた二つの有限要素法用のメッシュの間で働く力を、二つの平面間の単位面積当たりの電気二重層による斥力で近似する。従って、垂直に向かい合っていないメッシュ要素間の電気二重層による斥力の寄与は考慮しないことにする。

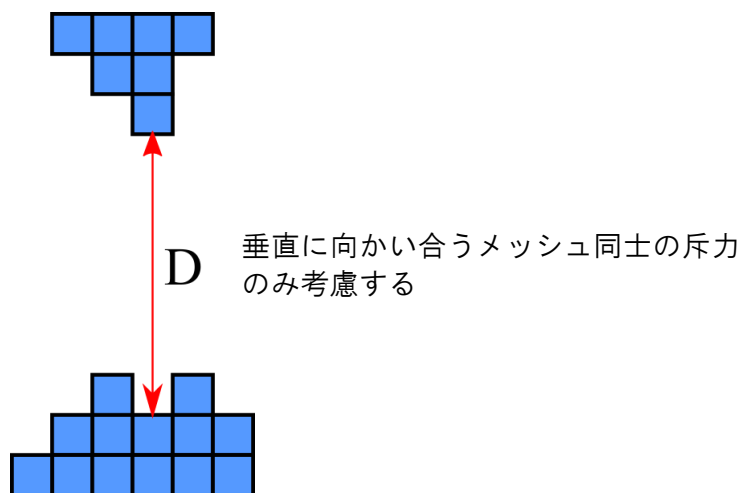


図 112 垂直に向かい合うメッシュ間の電気二重層による斥力の近似

このようにして、シミュレーションでは、ファンデルワールス力と、電気二重層による斥力とを、同時に考慮して数値計算を実行することにする。

さらに、試料表面に、局所的に電荷を置くことを考える。試料表面上のあるメッシュ要素1の表面に電荷 q が置かれたとする。メッシュ要素1の表面電荷密度の増分を、

$$\sigma_1 = \frac{q}{S_1}$$

とする。もともと、境界条件として表面電荷密度が σ_s で与えられていたとすると、表面電荷密度の合計は、 $\sigma_s + \sigma_1$ となる。また、試料あるいは探針の別のメッシュ要素2を考える。メッシュ要素1とメッシュ要素2との間の距離を r_{12} とする。電荷 q は、メッシュ要素2の表面に、次の電位の増加を引き起こすと考えられる。

$$\Delta V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q}{r_{12}} \text{Exp}[-\kappa r_{12}]$$

上の式では、電位の上昇に対してDebye長さの分だけ遮蔽効果が生じているとしている。上の式に出てくる比誘電率は、電解溶液の比誘電率とする。この電位の上昇により、メッシュ要素2の表面電荷密度は、以下の分だけ増加する。

$$\Delta\sigma_2 = \epsilon\epsilon_0\kappa\Delta V$$

例えば、メッシュ要素2が探針に属していて、もともと、境界条件として表面電荷密度が σ_T で与えられていたとすると、表面電荷密度の合計は、 $\sigma_T + \Delta\sigma_2$ となる。このような処置を施せば、試料表面上に局所的に電荷を置いた効果がシミュレーション可能となる。

6.7 種々の計算例

以下に、FemAFMの各モードでの計算例を示す。

6.7.a [femafm_Van_der_Waals_force]モードでの計算例

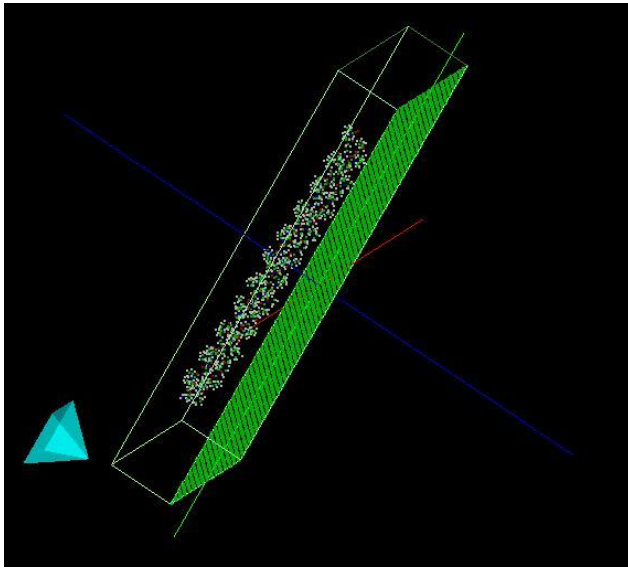


図 113 ピラミッド型の探針と HOPG 上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー

図 113、図 114、図 115は、ピラミッド型の探針を使って、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : 高配向熱分解黒鉛) 上に配置された一個のラクトン系高分子量ポリマー (CLG : εカプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)のAFM像を求めた例である。

図 113は、高分子量ポリマーおよび黒鉛基板が、分子構造データとして与えられた図である。この図を元に、AFM像のシミュレーションを行う。

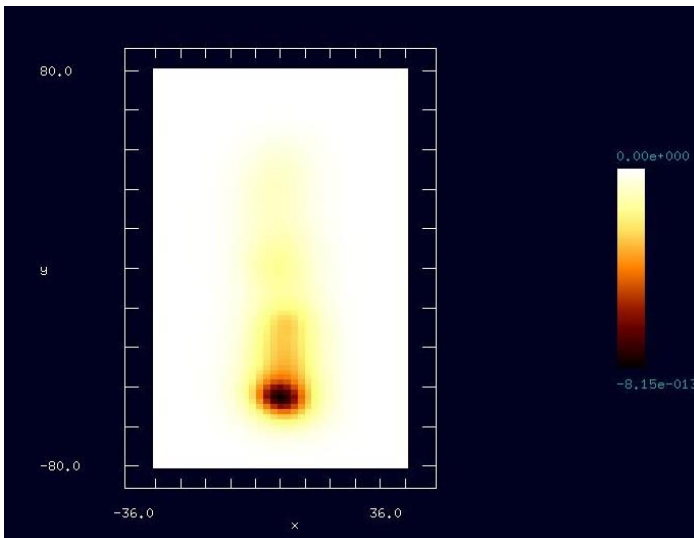


図 114 HOPG 上に配置されたラクトン系高分子量ポリマーの AFM 画像(2次元表示)

図 114は、シミュレーションで得られたAFM画像である。二次元平面上に、探針が試料から受けるファンデルワールス力がプロットされている。探針が試料に接近している部分では、ファンデルワールス力が急激に増大しているのが分かる。

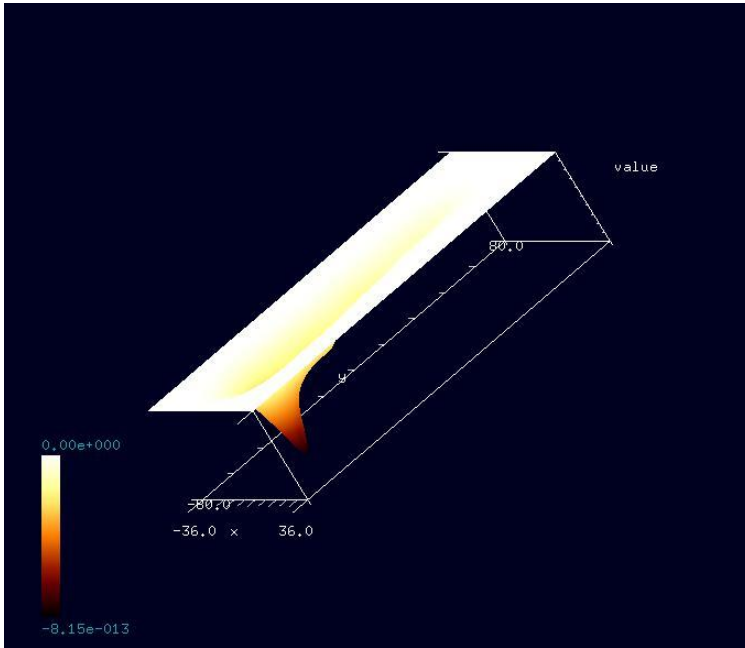


図 115 HOPG 上に配置されたラクトン系高分子量ポリマーの AFM 画像(3 次元表示)

図 115は、シミュレーションで得られたAFM画像を3次元表示したものである。探針が試料に接近している部分では、逆6乗法則に従ってファンデルワールス力が急激に増大しているのが分かる。

6.7.b [femafm_frequency_shift] モードでの計算例

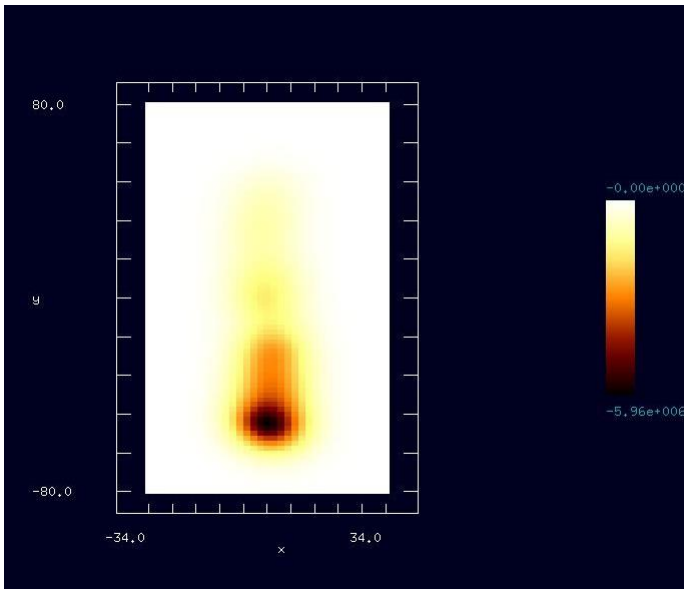


図 116 HOPG 上に配置されたラクトン系高分子量ポリマーの周波数シフト AFM 画像(2 次元表示) いる。

図 116、図 117左は、ピラミッド型の探針を使って、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite : 高配向熱分解黒鉛) 上に配置された一個のラクトン系高分子量ポリマー(CLG:εカプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)の周波数シフト AFM像を求めた例である。

図 116は、シミュレーションで得られた周波数シフトAFM像である。二次元平面上に周波数のずれがプロットされている。カンチレバーを周波数500[MHz]で励振させており、周波数のずれは最大で5.96[MHz]となっている。

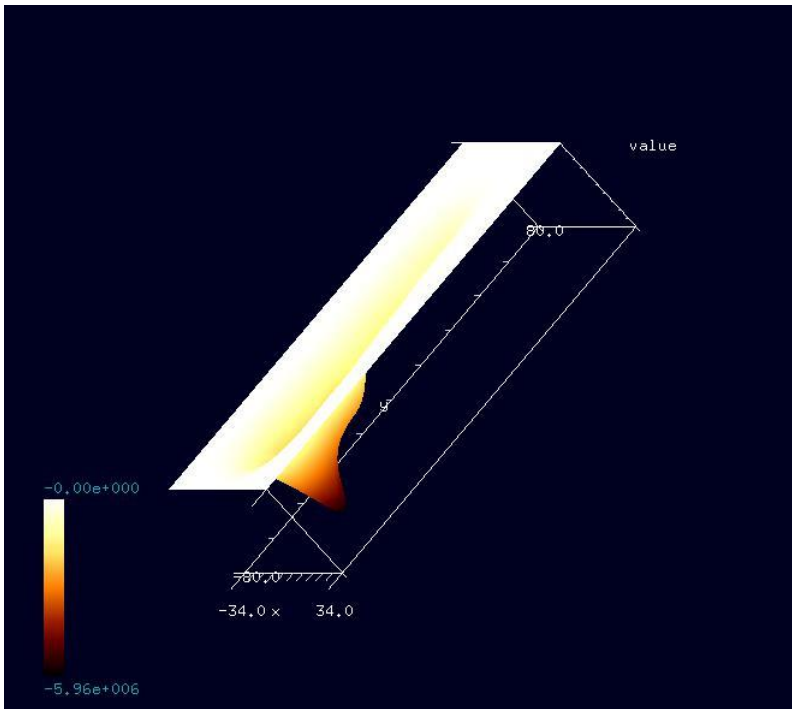


図 117は、シミュレーションで得られた周波数シフトAFM像を3次元表示したものである。

図 117 HOPG 上に配置されたラクトン系高分子量ポリマーの周波数シフト AFM 画像(3 次元表示)

6.7.c [femafm_JKR] モードでの計算例

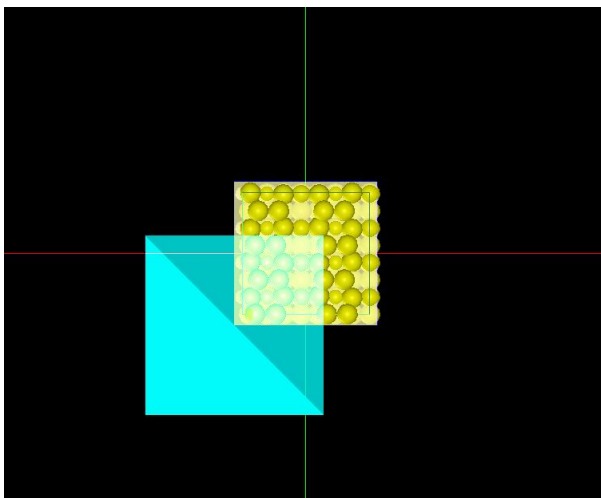


図 118 ピラミッド型探針および SiO₂ 結晶表面

図 118、図 119は、ピラミッド型の探針を使って、SiO₂結晶表面上の一点において、粘弾性接触力学シミュレーションを行った例である。

図 118は、SiO₂結晶面を表す分子構造を、上から見た図である。

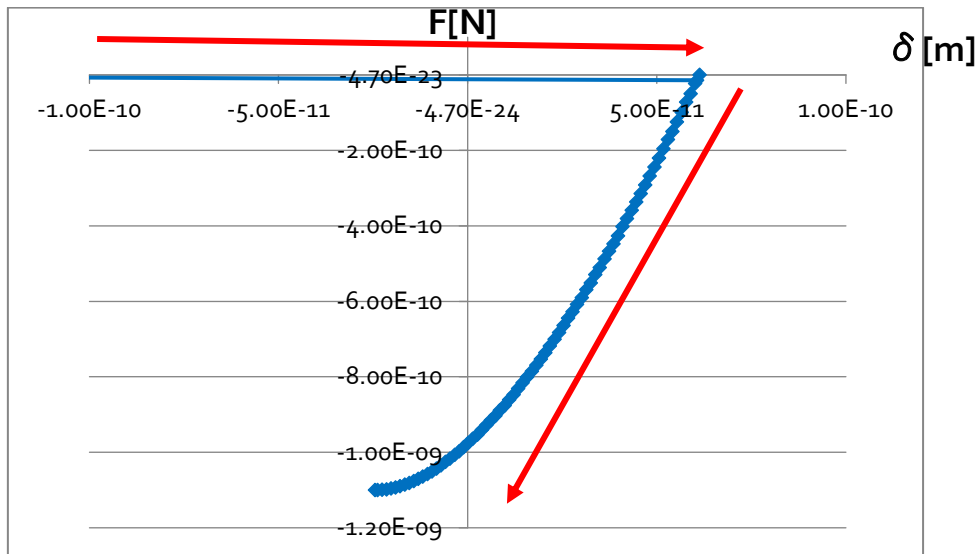


図 119 探針の変位を横軸、探針が試料から受ける外力を縦軸に取ったグラフ

図 119は、探針の変位を横軸、探針が試料から受ける外力を縦軸に取ったシミュレーション結果のグラフである。実際の変位-外力を表すグラフ全体の変数の範囲はもっと大きいのだが、探針が試料に接触した領域を詳しく見るため、 $(-1.0 \times 10^{-10} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-10} \text{ [m]})$ 、 $(-1.2 \times 10^{-9} \leq y \leq 1.0 \times 10^{-10} \text{ [N]})$ の領域を拡大したグラフを表示している。

図 119 の見方は次の通りである。探針は、赤い矢印に沿って動くものとする。すなわち、探針は、まず、試料表面から上部に突き出た部分で接触し、そのまま試料の内部に押し込まれる。凝着力がゼロになる位置まで押し込まれると、探針は、今度は、試料から離れる方向に引き戻されることになる。シミュレーションでは、探針が試料から離脱する直前まで計算がなされている。

この例の場合、カンチレバーのばね定数が小さいため、ファンデルワールス力の領域から JKR 理論の領域へ slip-in する際の、グラフの直線の傾きは小さく、ほとんど水平に近くなっている。また、探針が試料から離脱する過程はシミュレーションでは再現されない設定となっている。これは、探針が JKR 理論からファンデルワールス分子間力に slip-out する過程では、カンチレバーのばね定数が小さい場合、無限遠に近い距離に飛ばされてしまうケースが多いからである。

6.7.d [femafm_DLVO] モードでの計算例

下の二つの図は、ピラミッド型探針で電解溶液中のDNA分子をAFMシミュレーションして得られた結果である。

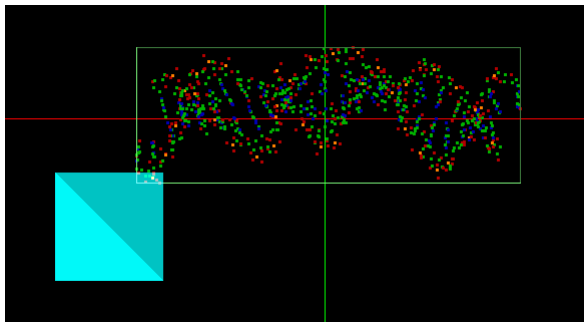


図 120 DNA 分子とピラミッド型探針

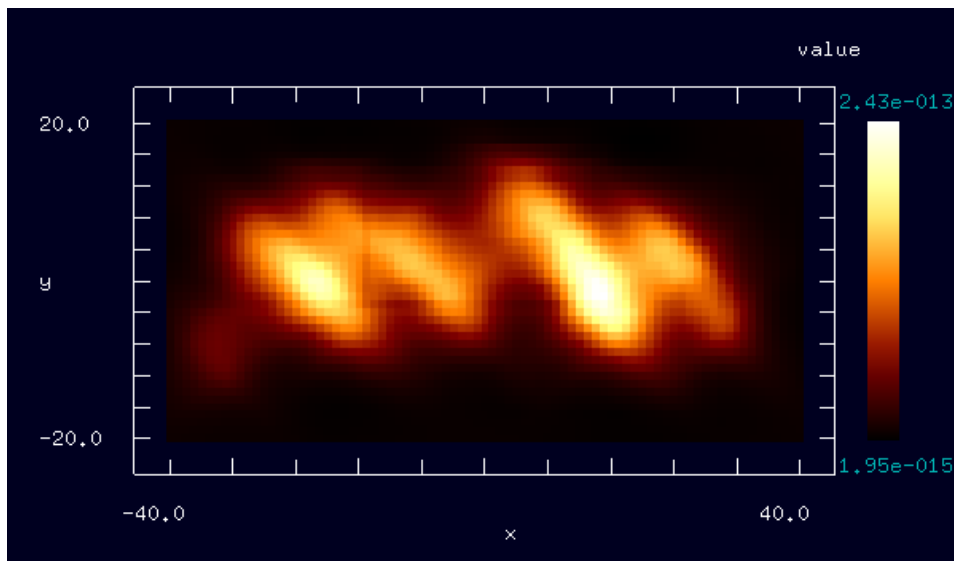


図 121 DLVO 理論に基づいて得られた AFM 画像

代入したパラメータは以下のとおりである。

イオン溶液濃度：0.5[M]

イオン電荷： $z=\pm 1$

温度：300[K]

溶液の比誘電率：80.4

探針の表面電位(バックグラウンド一定値)：-0.025[V]

表面電位に由来する探針の表面電荷密度：-0.0407[C/m²]

試料の表面電位(バックグラウンド一定値)：-0.025[V]

表面電位に由来する試料の表面電荷密度：-0.0407[C/m²]

デバイ長さ：4.37E-10[m]

6.8 FemAFM 使用法の実例 —使用手引—

6.8.a [femafm_Van_der_Waals_force]モードでの計算の実例

表 8 [femafm_Van_der_Waals_force]モードでの計算手順

操作手順

入力例

[File]→[New]をクリック

| | |
|---|---|
| [Create new project]ボックスが現れる | [Project name]に"test-femafm100"を入力 |
| [Project Editor]の[Setup]タブをクリック | |
| [Component]を右クリックして[Add Tip] | [Pyramid]を選択 |
| angle (deg)が要求される | デフォルト値32.0度で[OK] |
| [Add Sample]→[Database] | [1clg-HOPG]を選択 |
| [Project Editor]の[FEM]タブを選択 | |
| [simulation]→[resolution] | 2[Å]と設定 |
| [Setup]タブの[Sample][Size]に注目 | 試料の大きさ、幅w : 66.861[Å]、奥行きd : 156.464[Å]、高さh : 23.152[Å]を確認 |
| [Setup]のタブの[Tip][Position]を設定 | [Position]x="-36", y="-80", z="30"を入力 |
| [Setup]のタブの[Tip][ScanArea]を設定 | [ScanArea]w="72", d="160", h="0"を入力 |
| マウスを操作して探針及び試料の画像が表示されているウィンドウの適当な場所にカーソルを配置し、そこで右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Show Scan Area]の項目にチェックを入れると、ウィンドウに走査範囲が表示される。 | |
| [Setup]タブ以下の[Tip][Property]および[Sample][Property]で、ヤング率[GPa]、ポアソン比(無次元量)、ハーマーカー定数[zJ]を設定 | デフォルト値である、[young]76.5[GPa], [poisson]0.22, [hamaker]50[zJ]を使用 |
| [FEM]タブ以下の[OpenMP_threads]の設定 | 並列計算のために使用するCPUの個数を入力(デフォルト値は"1") |
| [simulation_mode]の設定 | "femafm_Van_der_Waals_force"を入力 |
| [FEM]を[Calculation]として、三角形のボタンをクリック | シミュレーション計算を開始 |
| [Display]→[Result] | シミュレーション結果を表示 |

6.8.b [femafm_frequency_shift]モードでの計算の実際

表 9 [femafm_frequency_shift]モードでの計算手順

| 操作手順 | 入力例 |
|--|--|
| [File]→[New]をクリック | |
| [Create new project]ボックスが現れる | [Project name]に"test-femafm200"を入力 |
| [Project Editor]の[Setup]タブをクリック | |
| [Component]を右クリックして[Add Tip] | [Pyramid]を選択 |
| angle (deg)が要求される | デフォルト値32.0度で[OK] |
| [Add Sample]→[Database] | [sio01]を選択 |
| [Project Editor]の[FEM]タブを選択 | |
| [simulation]→[resolution] | 2[Å]と設定 |
| [Setup]タブの[Sample][Size]に注目 | 試料の大きさ、幅w : 14.28665[Å]、奥行きd : 13.52978[Å]、高さh : 8.16468[Å]を確認 |
| [Setup]のタブの[Tip][Position]を設定 | [Position] x="-8", y="-8", z="26"を入力 |
| [Setup]のタブの[Tip][ScanArea]を設定 | [ScanArea] w="16", d="16", h="0"を入力 |
| マウスを操作して探針及び試料の画像が表示されているウィンドウの適当な場所にカ | |

| | |
|---|---|
| カーソルを配置し、そこで右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Show Scan Area]の項目にチェックを入れると、ウィンドウに走査範囲が表示される。 | |
| [Setup]タブ以下の[Tip][Property]および[Sample][Property]で、ヤング率[GPa]、ポアソン比(無次元量)、ハーマーカー定数[zJ]を設定 | デフォルト値である、[young]76.5[GPa], [poisson]0.22, [hamaker]50[zJ]を使用 |
| [FEM]タブ以下の[Tip][Property]で、[density]と[spring_constant]の設定 | デフォルト値である、[density]2329.0[kg/m ³]および[spring_constant]0.05[n/m]を使用 |
| [FEM]タブ以下の[Sample][Property]で、[surface_tension]を設定 | デフォルト値である [surface_tension]0.108[N/m]を使用 |
| [FEM]タブ以下の[simulation]で、[amplitude]と[frequency]を設定 | [amplitude]150[angstrom], [frequency]0.5[GHz]を入力 |
| [FEM]タブ以下の[OpenMP_threads]の設定 | 並列計算のために使用するCPUの個数を入力(デフォルト値は"1") |
| [simulation_mode]の設定 | "femafm_frequency_shift"を入力 |
| [FEM]を[Calculation]として、三角形のボタンをクリック | シミュレーション計算を開始 |
| [Display]→[Result] | シミュレーション結果を表示 |

6.8.c [femafm_JKR]モードでの計算の実際

表 10 [femafm_JKR]モードでの計算手順

| 操作手順 | 入力例 |
|---|--|
| [File]→[New]をクリック | |
| [Create new project]ボックスが現れる | [Project name]に"test-femafm300"を入力 |
| [Project Editor]の[Setup]タブをクリック | |
| [Component]を右クリックして[Add Tip] | [Pyramid]を選択 |
| angle (deg)が要求される | デフォルト値32.0度で[OK] |
| [Add Sample]→[Database] | [si001]を選択 |
| [Project Editor]の[FEM]タブを選択 | |
| [simulation]→[resolution] | 2[Å]と設定 |
| [Setup]タブの[Sample][Size]に注目 | 試料の大きさ、幅w : 14.28665[Å]、奥行きd : 13.52978[Å]、高さh : 8.16468[Å]を確認 |
| [Setup]のタブの[Tip][Position]を設定 | [Position] x="-8", y="-8", z="6"を入力 |
| [Setup]のタブの[Tip][ScanArea]を設定 | [ScanArea] w="16", d="16", h="0"を入力 |
| マウスを操作して探針及び試料の画像が表示されているウィンドウの適当な場所にカーソルを配置し、そこで右クリックする。コンテキストメニューが現れるので、[Show Scan Area]の項目にチェックを入れると、ウィンドウに走査範囲が表示される。 | |
| [Setup]タブ以下の[Tip][Property]および[Sample][Property]で、ヤング率[GPa]、ポアソン比(無次元量)、ハーマーカー定数[zJ]を設定 | デフォルト値である、[young]76.5[GPa], [poisson]0.22, [hamaker]50[zJ]を使用 |

| | |
|---|---|
| 定 | |
| [FEM]タブ以下の[Tip][Property]で、[density]と[spring_constant]の設定 | デフォルト値である、[density]2329.0[kg/m ³]および[spring_constant]0.05[n/m]を使用 |
| [FEM]タブ以下の[Sample][Property]で、[surface_tension]を設定 | デフォルト値である [surface_tension]0.108[N/m]を使用 |
| [FEM]タブ以下の[simulation]で、[amplitude]と[frequency]を設定 | [amplitude]150[angstrom], [frequency]0.5[GHz]を入力 |
| [FEM]タブ以下の[JKR_position]で、[ix]と[iy]を設定 | [ix]として5、[iy]として1を入力 |
| [FEM]タブ以下の[OpenMP_threads]の設定 | 並列計算のために使用するCPUの個数を入力(デフォルト値は"1") |
| [simulation_mode]の設定 | "femafm_JKR"を入力 |
| [FEM]を[Calculation]として、三角形のボタンをクリック | シミュレーション計算を開始(計算結果は、ファイル femafm_simulation_tip_delta_force.csvに保存される) |

6.8.d [femafm_DLVO]モードでの計算の実際

[femafm_DLVO]モードの操作方法は、基本的に、[femafm_Van_der_Waals_force]モードと同じである。違いは、以下に示す、DLVO_parametersと呼ばれる物理量を、project ファイルに書き込まなくてはならない点だけである。

表 11 DLVO 理論計算に必要なパラメータ

| パラメータ名 | 意味 |
|----------------------------|--|
| number_density_ions | 電解溶液中の正イオンの濃度 単位は[M]=[mol/dm ³] |
| valency_ion type | 電解溶液中の正イオンの電荷数 無次元量 |
| temperature | 温度 単位は[K] |
| relative_permittivity | 電解溶液の比誘電率 無次元量 |
| boundary_condition | DLVO理論の境界条件の取り方を指定 surface_potential、あるいは、 surface_charge_densityのどちらか |
| surface_potential_tip | 境界条件として指定される、探針表面の電位 単位は[V] boundary_conditionがsurface_potentialに指定されたときだけ有効 |
| surface_potential_sample | 境界条件として指定される、試料表面の電位 単位は[V] boundary_conditionがsurface_potentialに指定されたときだけ有効 |
| surface_charge_density_tip | 境界条件として指定される、探針の表面電荷密度 |

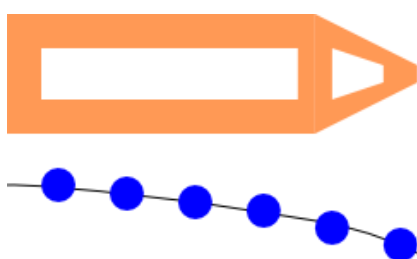
| | |
|-------------------------------|--|
| | <p>単位は[C/m²]</p> <p>boundary_conditionがsurface_charge_densityに指定されたときだけ有効</p> |
| surface_charge_density_sample | <p>境界条件として指定される、試料の表面電荷密度</p> <p>単位は[C/m²]</p> <p>boundary_conditionがsurface_charge_densityに指定されたときだけ有効</p> |
| local_charges | <p>試料表面に局所的に置かれる電荷を指定</p> |
| number_local_charges | <p>試料表面に置かれる電荷の総数</p> <p>電荷を置かない場合は"0"とする点に注意</p> |
| charge_value_o | <p>1番目の電荷の電気量</p> <p>単位は電気素量[e]</p> <p>"charge_value_o"という文字列の末尾の番号が、何番目の電荷かを表す</p> <p>"0"番から始まることに注意</p> |
| charge_position_x_o | <p>1番目の電荷の位置のx座標</p> <p>単位は[angstrom]</p> |
| charge_position_y_o | <p>1番目の電荷の位置のy座標</p> <p>単位は[angstrom]</p> |

第7章 液中ソフトマテリアル 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(LiqAFM)は、液体環境中でのAFM実験をシミュレートするソルバーである。LiqAFMを使えば、液体中でのカンチレバーの振動を再現し、共鳴周波数等を算出することができる。また、粘弾性を持つ試料と探針の接触の様子をシミュレーションによって調べ、フォースカーブ等を求めるといった作業も実行可能である。

7.1 液中カンチレバー振動の計算方法

7.1.a カンチレバーのモデル化(一次元弾性梁モデル)



LiqAFMにおいては、図 122のように、カンチレバーを、一次元弾性梁モデルによって取り扱う。一次元梁モデルは、カンチレバーの長さ方向に伸びており、垂直方向の振動と軸周りの回転振動の、二種類の運動をすると仮定する。

図 122 カンチレバーの一次元弾性梁モデル

カンチレバーを、このような簡略化されたモデルで近似する理由は以下の通りである。

- 実際のAFM測定実験で使用されるカンチレバーは、軸方向に細長く、垂直方向の厚さや幅は、それに比べてごく薄い。
- 実際のAFM測定実験においては、カンチレバーの運動は、垂直方向の振動と軸周りの回転振動に限られる。

このようなモデル化によってカンチレバーの運動を調べるのであれば、図 122のように、孔の開いた形状のカンチレバーを考慮する必要はないのではと考えられるが、そうではない。次の節で説明するが、流体の運動の時間発展の計算では、カンチレバーの形状を考慮することが必要となる。このため液体のモデル化に際しては、二次元非圧縮性粘性流体と見なし、カンチレバーおよび周囲の空間を離散化し、流体力学方程式を数値計算で解く方法を採用する。

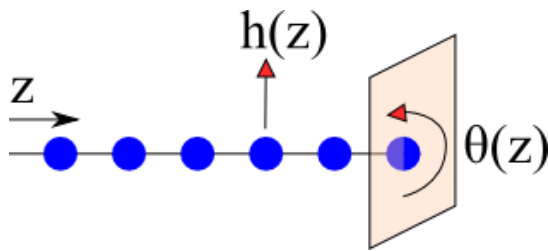


図 123 一次元弾性梁モデルの力学的自由度

以下に、一次元弾性梁モデルの運動方程式を考える。まず、図 123のように、梁の長さ方向の位置を変数 z で表す。次に、位置 z での、垂直方向の梁の変位を $h(z)$ 、反時計回りの回転角度を $\theta(z)$ で表すことにする。従って、 $h(z)$ は梁の垂直振動、 $\theta(z)$ は梁の回転振動を表現する。

変数 $h(z)$ および $\theta(z)$ に関する運動方程式は、次で与えられる。

$$\rho S(z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} h(z) = -\frac{\partial^2}{\partial z^2} \left[EI(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} h(z) \right] - \gamma \rho S(z) \frac{\partial}{\partial t} h(z) + F^{\text{liq}}(z)$$

$$\rho I(z) \frac{\partial^2}{\partial t^2} \theta(z) = GI(z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta(z) + T^{\text{liq}}(z)$$

ただし、 ρ はカンチレバーの材質の密度、 $S(z)$ は位置 z におけるカンチレバーの断面積とする。位置 z での、カンチレバーの水平幅を $w(z)$ 、鉛直厚さを $d(z)$ として、次の関係式が成立する。

$$S(z) = w(z)d(z)$$

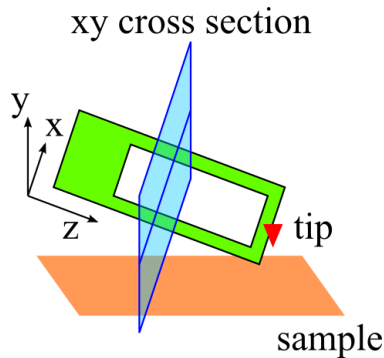
E はカンチレバーの材質の縦弾性率(ヤング率)、 G は横弾性率、 γ は減衰率とする。減衰率 γ の次元は、時間の逆数である。 $I(z)$ は位置 z でのカンチレバーの断面二次モーメントで、次の関係式で与えられる。

$$I(z) = \frac{1}{2} w(z)d(z)^3$$

$F^{\text{liq}}(z)$ は、位置 z での流体抗力と探針が試料から受ける接触力の和である。 $F^{\text{liq}}(z)$ は、単位長さ当たりの力として与えられる。 $T^{\text{liq}}(z)$ は、位置 z での流体抗力と探針が試料から受ける接触力のトルクの和である。 $T^{\text{liq}}(z)$ は、単位長さ当たりのモーメントで与えられる。

シミュレーションを行う際は、カンチレバーの根元で強制的に振動させている。

7.1.b 流体のモデル化(二次元非圧縮性粘性流体)



LiqAFMにおいては、流体は、二次元非圧縮性粘性流体として取り扱われる。図 124のように、カンチレバーの長さ方向に沿ったz軸に垂直なxy平面内に運動を制限された流体を考える。(水平方向をx軸、鉛直方向をy軸とする。)さらに、粘性の効果が強いと考え、ストークス流として近似する。

図 124 カンチレバーの長さ方向に沿ったz軸に垂直なxy平面の図

流体を、このような簡略化されたモデルで近似する理由は以下の通りである。

- 流体を駆動するカンチレバーは、水平方向にほぼ一樣なので、流体の運動はカンチレバーに対して垂直な面内に制限されると考えられる。
- 流体の速度は、流体内の音速より十分小さいので、非圧縮性流体と見なして良い。
- 流体のスケールが100[μm]オーダーであり、流体の運動は慣性項より粘性項の方が支配的となるので、ストークス流と見なせる。

以下に、流体の満たすべき運動方程式について考える。まず、二次元空間内での、非圧縮性流体のNavier-Stokes方程式を考える。

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p + \nu \Delta \vec{v},$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

ただし、 $\vec{v}(x, y) = (v_x(x, y), v_y(x, y))$ はxy平面内の流体の速度ベクトル場、 $p(x, y)$ は圧力場、 ρ は流体の密度、 ν は流体の動粘性率とする。流体の動粘性率 ν は、粘度 μ 、密度 ρ と、以下の関係式で結ばれる。

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

ここで、慣性項 $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$ より粘性項 $\nu \Delta \vec{v}$ の方が支配的であると考え、上で示したNavier-Stokes方程式を、次のStokes方程式で近似する。

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p + \nu \Delta \vec{v},$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0$$

二次元非圧縮性流体は、流れ関数 ψ と渦度 ω を使って記述すると方程式が簡略化される。

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x},$$

$$\omega = \partial_x v_y - \partial_y v_x$$

このとき、以下の方程式が成立する。

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \nu \Delta \omega,$$

$$\Delta \psi = -\omega$$

シミュレーションの際は、初期状態において流体は静止しているとする。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するように境界条件を設定する。基板表面、および、無限遠では流体は静止しているとする。これらの境界条件の下で、流体の運動方程式を数値的に解く。[参考文献：M.Tsukada, N.Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 48 (2009)035001]

数値計算においては、これまでに説明したカンチレバーの運動方程式と流体の運動方程式を、時間・空間に関して離散化して解くことになる。カンチレバーおよび流体の領域は、空間的に直方体の格子上に分割され、時間変数も等間隔に分割される。

7.2 液中平板状カンチレバーの振動

この節では、液体中で平板状のカンチレバーを強制振動させた際の、流体とカンチレバーの動きのシミュレーション計算について説明する。また、強制振動周波数を変化させて、繰り返しシミュレーションを行うことにより、カンチレバーの共鳴周波数を求める方法についても解説する。さらに、カンチレバーに複数の孔を開け、カンチレバーの形状と実効粘性率との間にどのような関係が有るかについても調べる。なお、この節では、カンチレバーと試料との間の粘弾性接触力学については考慮しない。

7.2.a 固有振動解析と共鳴のピーク



図 125 孔のないカンチレバー

このカンチレバーを、密度 $200.0[\text{kg}/\text{m}^3]$ 、動粘性率 $0.25 \times 10^{-6}[\text{m}^2/\text{s}]$ の流体中で振動させることを考える。ここでは、計算の都合上、水より希薄な流体を仮定した。

カンチレバーを流体中で周波数 $4.0[\text{kHz}]$ で強制振動させた場合の、カンチレバーの振幅の時間変化は図 126のグラフのようになる。グラフを見ると、カンチレバーの振幅は、時間と共に一定の値に収束することが分かる

図 125の形状のカンチレバーを考える。カンチレバーの長さ、幅、厚さは、それぞれ、 $400[\mu\text{m}]$ 、 $100[\mu\text{m}]$ 、 $4[\mu\text{m}]$ とする。こ

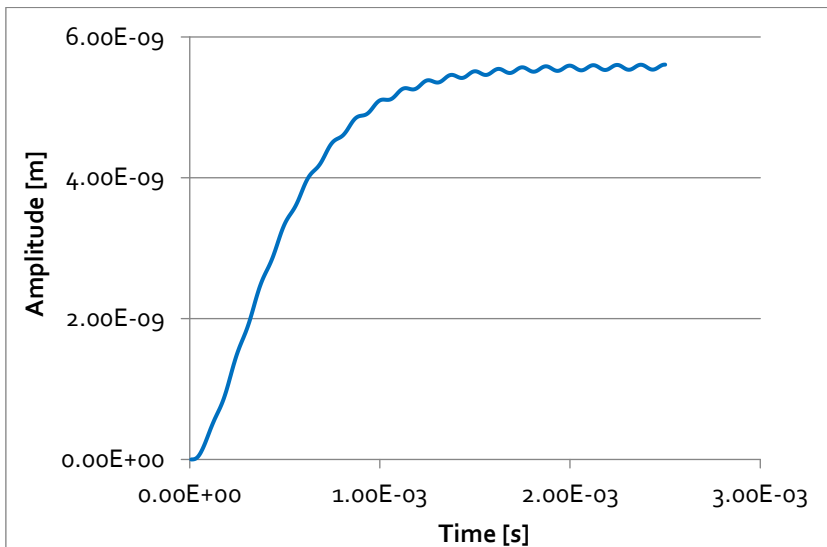


図 126 カンチレバーを流体中で強制振動させた場合の、カンチレバーの振幅の時間変化

そこで、カンチレバーの強制振動周波数を変化させて、カンチレバーの振幅が時間と共に収束する値をプロットしたのが図 127のグラフである。このグラフを見ると、カンチレバーの共鳴周波数は、およそ18.0[kHz]であることが分かる。

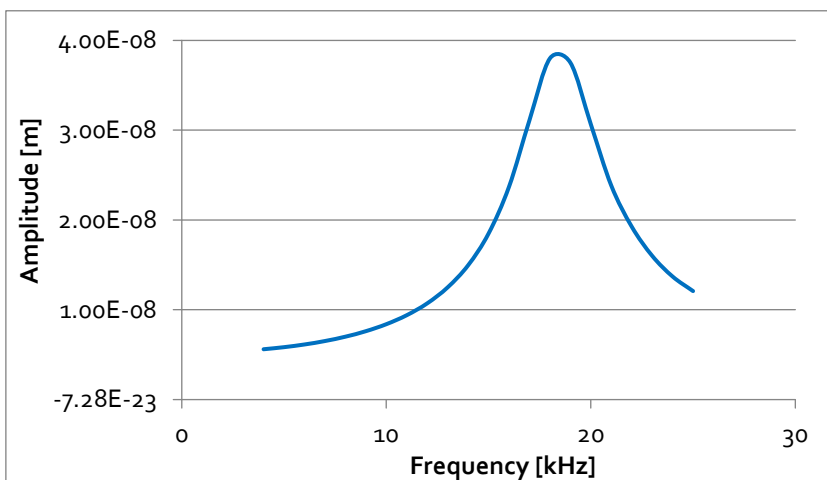


図 127 カンチレバーの強制振動周波数を変化させて、カンチレバーの振幅が時間と共に収束する値をプロットしたグラフ

7.2.b カンチレバーの孔の効果と実効粘性率

この節では、カンチレバーに多数の孔を開けることによって、カンチレバーが流体から感じる実効粘性率が変化することについて、シミュレーション計算で議論することにする。

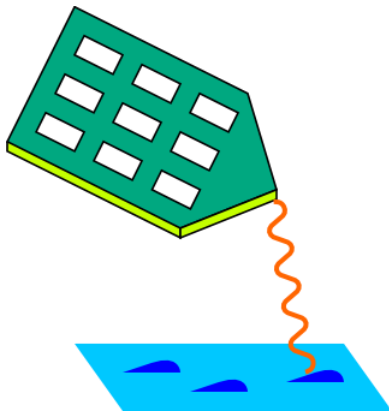


図 128 カンチレバーの先端に高分子鎖を付着させて、これを探針として AFM 実験する

ここで、以下の状況を考える。図 128のように、カンチレバーの先端に高分子鎖を付着させて、これを探針として AFM 実験を行うことを考える。これにより、高分子鎖の弾性率等の物性値を調べたいとする。このような実験は、AFM によってソフトマテリアルを調べる研究で実際に行われている。

このような実験を行う場合、カンチレバーの感じる粘性抵抗力がノイズとなって邪魔をすることが予想される。そのため、粘性抵抗力が小さなカンチレバーが必

要となる。そこで、カンチレバーに多数の小さな穴を開けて、カンチレバーが感じる実効粘性率を小さく抑えれば良い、という考えに到達する。

多数の孔の開いたカンチレバーの流体中での振動のシミュレーションより、粘性抵抗力係数を求めるための解析手順は以下の通りである。まず、液体中のばねに取り付けられた質点の運動方程式として、次を考える。

$$m\ddot{z} = -kz - cR\eta\dot{z} + F_0 \cos \omega t$$

ただし、 k はばね定数、 c は無次元係数、 R は質点の半径、 η は液体の粘性率、 $F_0 \cos \omega t$ は外力項とする。

ここで、以下の要領で Q 値を導入する。

$$cR\eta = \frac{m\omega_0}{Q}$$

このとき、適当な初期条件における質点の運動方程式の解は、以下で与えられる。

$$z = \frac{F_0}{(k - m\omega^2)^2 + \left(\frac{m\omega_0\omega}{Q}\right)^2} \left[(k - m\omega^2) \cos \omega t + \frac{m\omega_0\omega}{Q} \sin \omega t \right]$$

上の式で現れる ω_0 は、共振角振動数であり以下の関係式が成立すると考えられる。

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

と与えられる。これは、共振角振動数から、ばね定数が得られると解釈することが可能である。また、 Q 値から粘性抵抗力係数が、次のように求められる。

$$cR\eta = \frac{\sqrt{mk}}{Q}$$

前の節で使用した、長さ、幅、厚さが、それぞれ、 $400[\mu\text{m}]$ 、 $100[\mu\text{m}]$ 、 $4[\mu\text{m}]$ で与えられるカンチレバーを考える。このカンチレバーに、図 129、図 130、図 131、図 132 で示すように、1個、2個、4個、10個の孔を開けることとする。そして、これらのカンチレバーを、密度 $200.0[\text{kg}/\text{m}^3]$ 、動粘性率 $0.25 \times 10^{-6}[\text{m}^2/\text{s}]$ の流体中で振動させる。



図 129 孔が 1 個のカンチレバー



図 130 孔が 2 個のカンチレバー



図 131 孔が 4 個のカンチレバー



図 132 孔が 10 個のカンチレバー

図 125、図 129、図 130、図 131、図 132の五種類のカンチレバーを流体中で強制振動させる。カンチレバーの強制振動周波数を変化させて、カンチレバーの振幅が時間と共に収束する値をプロットしたのが図 133のグラフである。

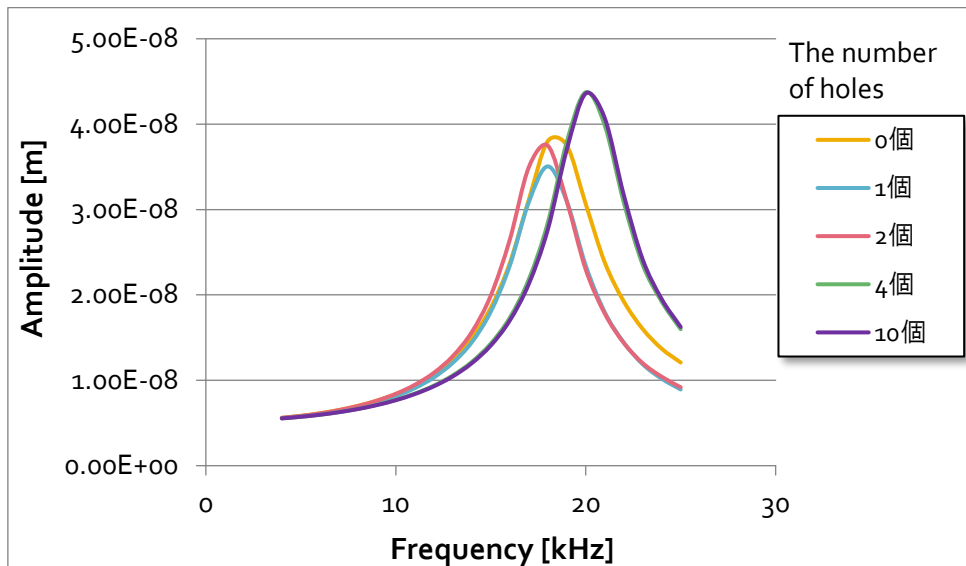


図 133 五種類のカンチレバーに対して、カンチレバーの強制振動周波数を変化させて、カンチレバーの振幅が時間と共に収束する値をプロットしたグラフ

図 133のグラフから共振角振動数 ω_0 および Q 値を読み取り、粘性抵抗力係数を求めると、表 12のようになる。ただし、質量 m は、カンチレバーの材質の密度を $2330[\text{kg/m}^3]$ として算出している。

表 12 5種類のカンチレバーの、質量、ばね定数、 Q 値、粘性抵抗力係数

| 孔の個数 | 0 | 1 | 2 | 4 | 10 |
|-----------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| m [kg] | 3.73×10^{-10} | 2.75×10^{-10} | 2.75×10^{-10} | 2.75×10^{-10} | 2.75×10^{-10} |
| k [N/m] | 4.77 | 3.52 | 3.52 | 4.34 | 2.17 |
| Q | 6.78 | 6.30 | 6.70 | 7.89 | 7.87 |
| $cR\eta$ [kg/s] | 6.22×10^{-6} | 4.93×10^{-6} | 4.64×10^{-6} | 4.38×10^{-6} | 3.10×10^{-6} |



図 134 カンチレバーの孔の個数に対する、ばね定数の変化

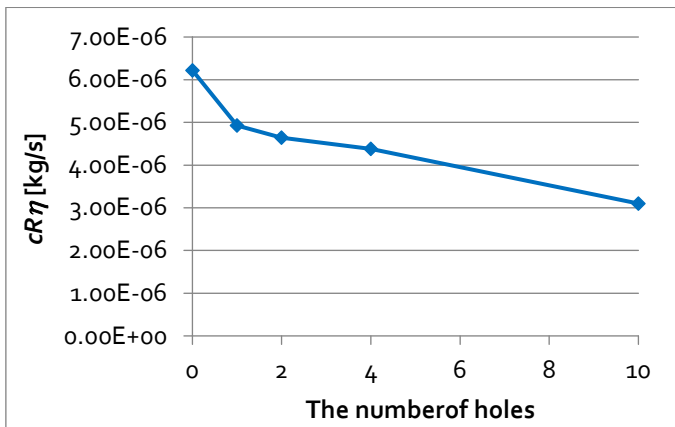


図 135 カンチレバーの孔の個数に対する、粘性抵抗力係数の変化

図 135のグラフから、孔の個数が増えると、粘性抵抗力係数が減少することが理解される。

図 136に、10個の孔の開いたカンチレバーの振動をシミュレーションしている際の、GUIの外観を示す。

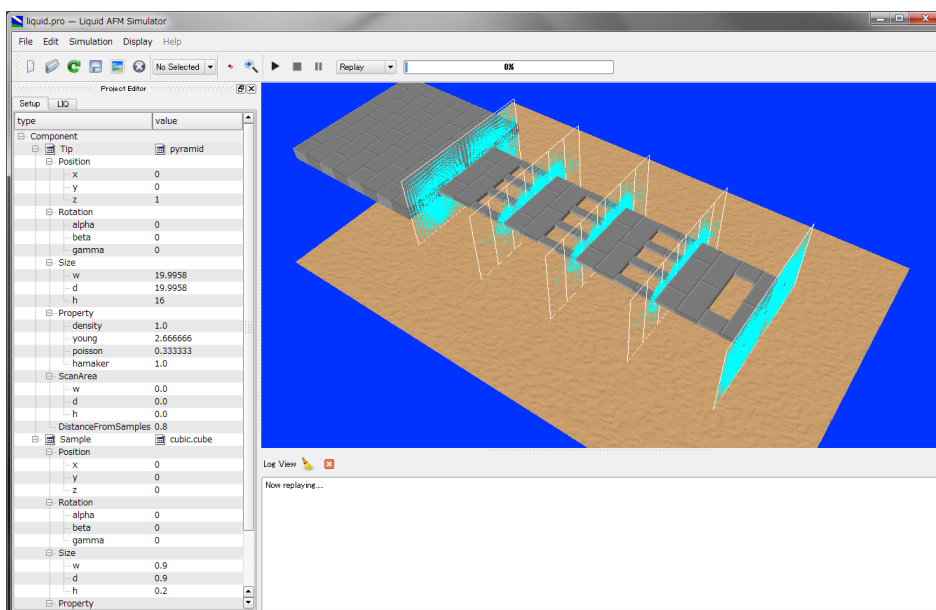


図 136 10 個の孔の開いたカンチレバーの振動をシミュレーションしている際の、GUI の外観

7.3 液中カンチレバーによる試料表面への粘弾性接触力学の計算法

LiqAFMでは、探針-試料間の粘弾性接触力学をシミュレートするためのオプションが用意されている。GUI画面左側のProjectEditorウィンドウ内に配置されているLIQ→ Mode settingタブの、viscoelasticityボタンによって、このオプションを有効に出来る。このボタンは、デフォルトではoffになっているが、onに切り替えることで、粘弾性接触力学シミュレーションが可能となる。

LiqAFMの粘弾性接触力学シミュレーションでは、試料表面上の指定した一点において、探針-試料間の粘弾性接触の様子を調べる設定となっている。数値計算の手法は、おおよそ以下の通りである。すなわち、前節で説明したカンチレバーの運動方程式と流体のStokes方程式を差分法で数値計算しながら、各時刻のステップで探針と試料の距離を調べ、一定の距離まで近付いたら探針は試料に凝着したと判断する。

ファンデルワールス力領域からJKR理論領域へ遷移(slip-in)した場合、探針は、試料の凝着力によって、等速度運動で試料内部に引き込まれる。この際の探針の速度は、カンチレバーによって励振された探針の典型的な速度とほぼ同じに設定される。

JKR理論領域に遷移した探針の運動は、[5]章「粘弾性接触問題の取り扱い方法」で説明した通りとなる。

なお、探針が試料から離脱する瞬間で、シミュレーションは停止する設定となっている。計算結果データとして、delta_tipforce.csvという名前のファイルが出力される。このファイルは、探針の z 方向の変位と、試料から探針に作用する外力の z 方向成分の、時間変化を書き出したものである。

以下に、具体的な計算例を三つ紹介する。これらのシミュレーションにおける、各種物性値、パラメータの設定値は7-4節で説明する。

7.3.a 真空中、ばね定数が大きなカンチレバーの場合

真空中、大きいばね定数のカンチレバーで粘弾性のある試料との接触をシミュレーションした場合を考える。図 137のグラフは、その際の、探針先端の変位と、探針にかかる外力をプロットしたものである。なお、このグラフを得るには、delta_tipforce.csvのデータから得られる横軸 z 、縦軸 F のグラフ全体に対して、領域 $-2.0 \times 10^{-9} \leq z \leq 5.0 \times 10^{-10}$ [m], $-1.0 \times 10^{-7} \leq F \leq 0$ [N]を拡大する必要がある。グラフのカーブは、矢印の向きに従って時間発展するとする。

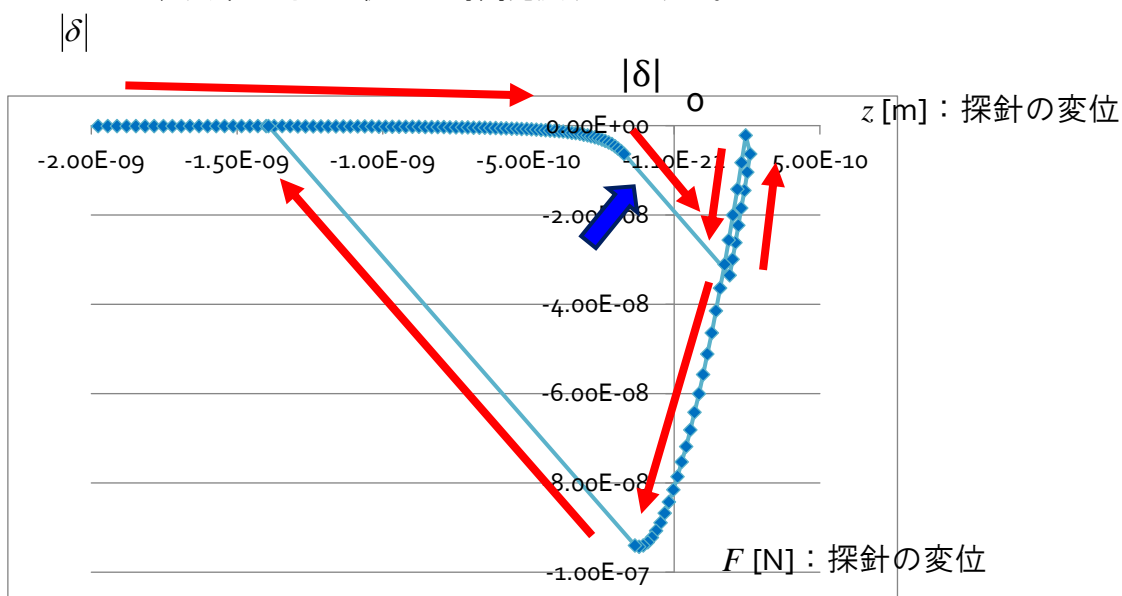


図 137 真空中、大きいばね定数のカンチレバーで粘弾性のある試料との接触をシミュレーションした際の、探針先端の変位と、探針にかかる外力をプロットしたグラフ

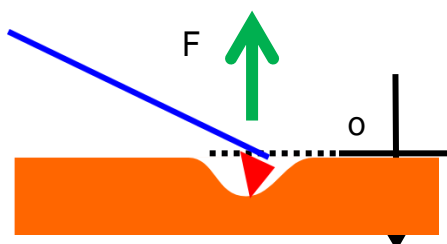


図 138 変数 z , F の向き

ただし、図 138のように、 z は鉛直方向下向きに正、 F は鉛直方向上向きに正とする。上のグラフでは、探針が試料に接触しているときの、探針先端部にかかる凝着力は80~100[nN]程度となっている。これは、適切な値である。

図 137の見方は次の通りである。探針は、まず、試料表面から上部に突き出た部分で接触し、そのまま試料の内部に押し込まれる。凝着力がゼロになる位置まで押し込まれると、探針は、今度は、試料から離れる方向に引き戻されることになる。シミュレーションでは、探針が試料から離脱した直後まで計算がなされている。

探針が試料表面に接触する際の盛り上がりの高さは、

$$|\delta| = \left(\frac{AD}{6k} \right)^{1/3}$$

で表される。ただし、 A はHamaker定数、 k はばね定数、 D は探針の直径を表している。

7.3.b 真空中、小さいばね定数のカンチレバーの場合

真空中、ばね定数が小さなカンチレバーで粘弾性のある試料との接触をシミュレーションした場合を考える。下のグラフは、その際の、探針先端の変位と、探針にかかる外力をプロットしたものである。なお、このグラフを得るには、delta_tipforce.csvのデータから得られる横軸 z 、縦軸 F のグラフ全体に対して、領域 $-1.0 \times 10^{-9} \leq z \leq 6.0 \times 10^{-10}$ [m], $-1.0 \times 10^{-7} \leq F \leq 0$ [N]を拡大する必要がある。グラフのカーブは、矢印の向きに従って時間発展するとする。

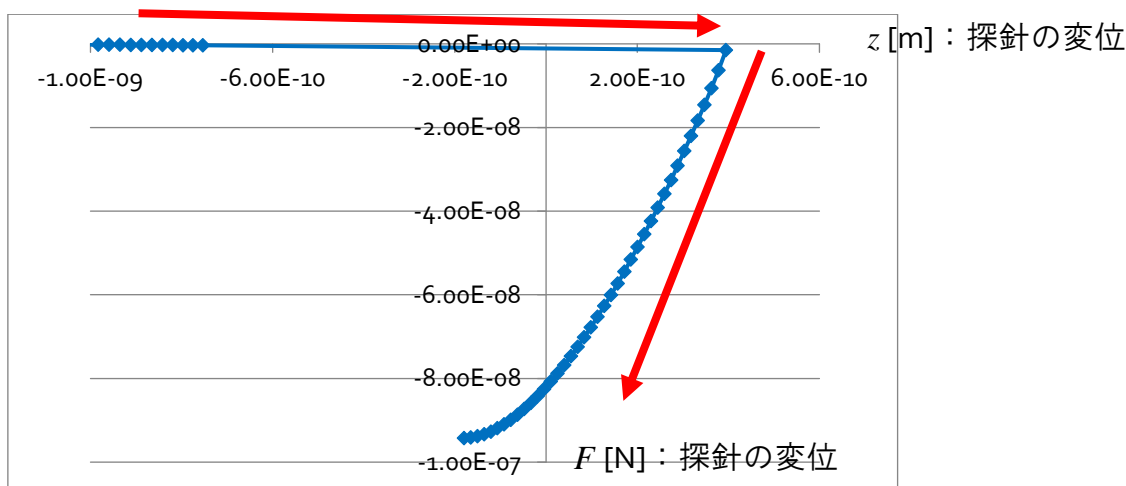


図 139 真空中、ばね定数が小さなカンチレバーで粘弾性のある試料との接触をシミュレーションした際の、探針先端の変位と、探針にかかる外力をプロットしたグラフ

図 139のグラフの場合、カンチレバーのばね定数が小さいため、ファンデルワールス力の領域からJKR理論の領域へslip-inする際の、グラフの直線の傾きは小さく、ほとんど水平に近くなっている。また、探針が試料から離脱する過程はシミュレーションでは再現されていない。これは、ばね定数が小さ過ぎるため、凝着力に逆らえず、試料から探針が離れない状況となるからである。(探針がJKR理論からファンデルワールス分子間力にslip-outする過程で、カンチレバーのばね定数が小さい場合、無限遠に近い距離に飛ばされてしまうケースが多い。)

7.3.c 液体中、ばね定数が大きなカンチレバーの場合

液体中、ばね定数が大きなカンチレバーで粘弾性のある試料との接触をシミュレーションした場合を考える。図 140のグラフは、その際の、探針先端の変位と、探針にかかる外力をプロットしたものである。なお、このグラフを得るには、delta_tipforce.csvのデータから得られる横軸 z 、縦軸 F のグラフ全体に対して、領域

$-2.0 \times 10^{-9} \leq z \leq 5.0 \times 10^{-10}$ [m], $-1.0 \times 10^{-7} \leq F \leq 0$ [N]を拡大する必要がある。グラフのカーブは、矢印の向きに従って時間発展するとする。探針が試料に接触する過程で、探針の動きが流体の影響を受けていることが見てとれる。

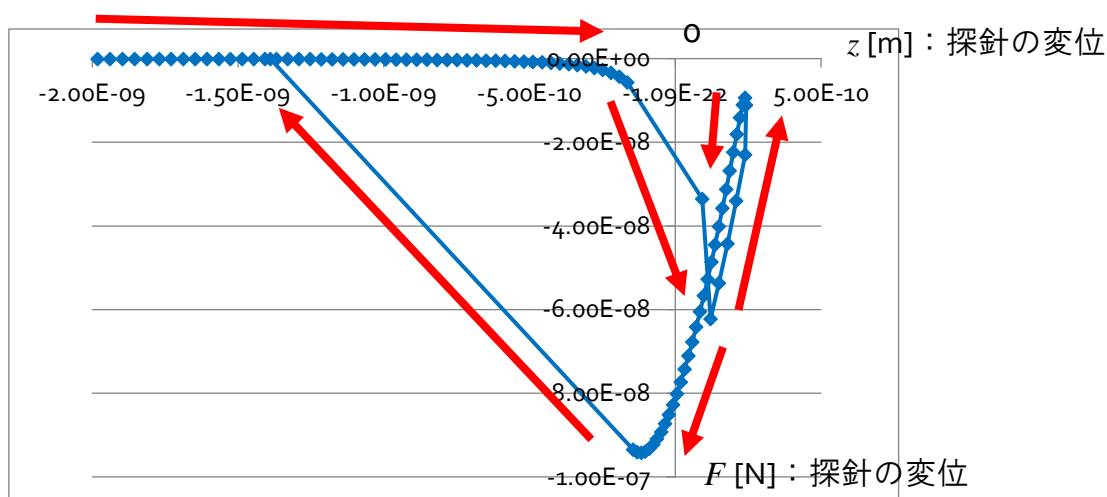


図 140 液体中、ばね定数が高くなかなカンチレバーで粘弾性のある試料との接触をシミュレーションした際の、探針先端の変位と、探針にかかる外力をプロットしたグラフ

7.4 タッピング機能による周波数シフト・位相シフト AFM 像シミュレーション

この節では、カンチレバーを振動させながら試料表面を走査し、周波数シフト・位相シフト AFM 像を求める方法について説明する。探針が試料に接触する際は、粘弾性接触力学が考慮されており、フォースカーブはヒステリシスを持つことになる。位相シフトの値は、このフォースカーブのヒステリシスの程度を反映したものとなっている。

粘弾性接触力学として、探針が試料表面から離れているときはファンデルワールス力が働いているモデルで考え、探針が試料表面に接触しているときは JKR (Johnson-Kendall-Roberts)モデルで系が記述されると考える。この点は、第 5 章での取り扱いと同じである。ただし、ここでは、二つのモデルの間の遷移方法として、カンチレバーのばね定数に応じた slip-in、slip-out を採用しない。その代わりとして、探針が試料表面に接触する際は確率論的な遷移で記述され、探針が試料表面から離脱するときは決定論的な遷移で記述されるとする。以下に、この点を、具体的に解説する。

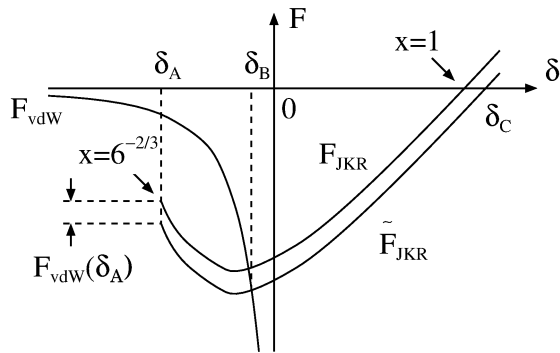


図 141 探針が試料に接触している間のフォースカーブ

上の図は、探針が試料に接触している間の、フォースカーブを示している。横軸 δ は、初期時刻での試料表面の高さをゼロ基準とした、探針の高さを表している。変数 δ は、 z 軸高さ方向に関して下向きを正としている。従って、 δ が負のときは、探針は試料表面から浮き上がっており、 δ が正のときは、探針は試料内部にめり込んでいることになる。縦軸 F は、探針が試料表面から感じる相互作用を表している。変数 F は、 z 軸高さ方向に関して上向きを正としている。従って、 F が負のときは、探針は試料に対して吸引力を受けていることを示し、 F が正のときは、探針は試料に対して反発力を受けていることを示す。

図において、 F_{vdw} はファンデルワールス力を表している。 F_{JKR} はJKRモデルによる探針が受ける力を表している。JKRモデルによれば、探針が試料に接触し始める瞬間、および、探針が試料から離脱する瞬間においては、試料表面は初期時刻でのゼロ基準高さから盛り上がっている。 δ_A は、その盛り上がった高さを表している。変数 δ が δ_A の値をとるとき、JKRモデルにおける探針の接触半径に比例した無次元パラメータ x は最小値 $6^{-2/3}$ となる。パラメータ x 詳しい説明は第5.1節を参照されたい。

なお、これからの議論では、JKRモデルに由来する力の曲線として F_{JKR} ではなく、 \tilde{F}_{JKR} を使用する。 \tilde{F}_{JKR} は、 F_{JKR} に $F_{vdw}(\delta_A)$ を加えたものである。ここで、 $F_{vdw}(\delta_A)$ を加える理由は、 $\delta = \delta_A$ のとき、JKRモデルの力の曲線が、ファンデルワールス力の曲線の下側に確実に来るようにするためである。 $\delta = \delta_A$ のとき、JKRモデルの力の曲線が、ファンデルワールス力の曲線の上側に来てしまった場合、ファンデルワールス力のモデルからJKRモデルへの遷移は起こらず、探針の試料への凝着現象は発生しなくなる。これを避けるために、 F_{JKR} ではなく、 \tilde{F}_{JKR} を使用するのである。なお、 F_{vdw} と \tilde{F}_{JKR} が交差する点での δ を δ_B としている。

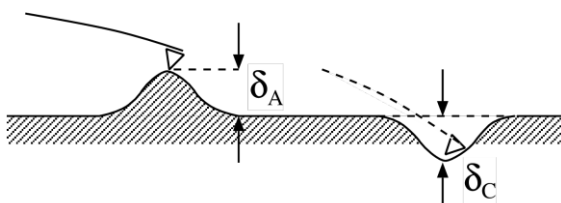


図 142 探針が試料表面に凝着して、試料表面が盛り上がった場合と、試料内部に探針が押し込まれた場合を示した図

上の図は、探針が試料表面に凝着して、試料表面が盛り上がった場合と、試料内部に探針が押し込まれた場合を示した図である。試料表面が最も盛り上がった高さを δ_A 、試料表面が内部に押し込まれて探針に力が働かない点の深さを δ_C としている。すなわち、 δ_C では、探針に働く凝着力と弾性反発力が相殺し、探針の試料から受ける力は丁度ゼロとなる。探針が δ_C よりもさらに深くめり込む可能性がある点に注意する。

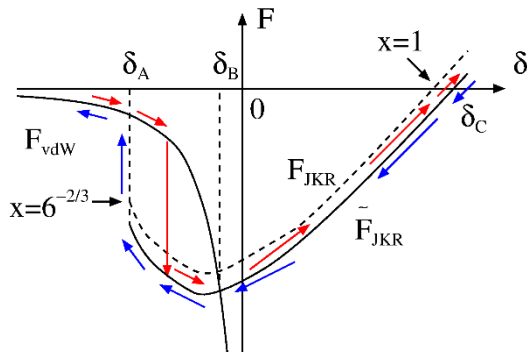


図 143 ファンデルワールス力のモデルと JKR モデルとの間の遷移の様子を示した図

上の図は、ファンデルワールス力のモデルとJKRモデルとの間の状態遷移の様子を表している。探針が試料表面に近づく過程が赤の矢印で、探針が試料から離脱する過程が青の矢印で示されている。赤の矢印において、状態が、ファンデルワールス力のモデルからJKRモデルに遷移する現象は確率的に起こるものとしている。すなわち、 δ で遷移が起こる確率を、以下で定義する。

$$p(\delta) = \exp\left(-\frac{\delta_B - \delta}{\delta_B - \delta_A}\right)$$

一方、青の矢印においては、 $\delta = \delta_A$ で、必ず、決定論的に、JKRモデルからファンデルワールス力のモデルに遷移するものとする。このような処置により、フォースカーブはヒステリシスを持つようになる。

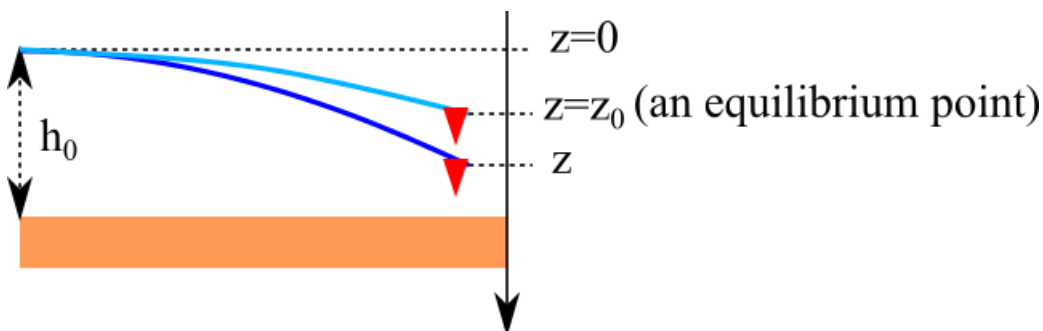


図 144 カンチレバーの平衡点を示した図

周波数シフト、位相シフトの値は文献[N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1334-L1337 (2000)]に従うものとする。周波数シフトは、以下の公式で与えられる。

$$\Delta \nu = -\frac{1}{2\pi ak} \frac{\omega_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi F_{TS}(h_0 - z) \cos \psi$$

$$z - z_0 = a \cos \psi$$

$$a = (z_{\max} - z_{\min}) / 2$$

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

ただし、 $F_{\text{TS}}(h_0 - z)$ は探針-試料間で働く力である。 k はカンチレバーのばね定数、 m はカンチレバーの質量を表している。位相シフトは、以下の公式で与えられる。

$$h = \frac{1}{2\pi a k} \frac{\omega_0}{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{2\pi} d\psi F_{\text{TS}}(h_0 - z) \sin \psi + \frac{1}{\pi \omega_0} \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{2\pi} d\psi \gamma(h_0 - z) \sin^2 \psi$$

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

$$\varepsilon = \delta_A / a$$

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$$

$$f = \frac{\Omega}{2\pi}$$

$$r = \frac{\Delta v}{f_0}$$

ただし、 $\gamma(h_0 - z)$ は散逸流体の抵抗係数、 f_0 はカンチレバーの共鳴周波数、 f はカンチレバーの励振周波数とする。

実際の数値計算では、時間変数を細かく区切って、流体中のカンチレバーの動きを記述する微分方程式を数値的に解くことになる。従って、上記の周波数シフト、位相シフトの公式も離散化して計算することになる。まず、カンチレバーの励振の一周期を N 等分する。

$$t_i = \frac{2\pi}{\Omega} \frac{i}{N}$$

周波数シフトは次のように離散化される。

$$\Delta v = -\frac{1}{2\pi a^2 k} \frac{\omega_0}{N} \sum_{i=0}^{N-1} F_{\text{TS}}(h_0 - z_i)(z_i - z_0)$$

$\gamma(h_0 - z)$ は、速度に比例する項と結合する、流体の抵抗の比例係数に相当する。

$\gamma(h_0 - z)$ を次のように書き換えることにする。

$$\gamma(h_0 - z) = \omega_0 \mu(h_0 - z)$$

$\mu(h_0 - z)$ は無次元の摩擦係数である。LiqAFM では、摩擦係数は定数 μ として設定されている。位相シフトを離散化した式は、以下で与えられる。

$$h = \frac{1}{N a k} \frac{\omega_0}{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=0}^{N-1} F_{\text{TS}}(h_0 - z) \sin \psi_i + \frac{1}{\varepsilon} \mu$$

7.5 タッピング機能による逆問題シミュレーション

逆問題シミュレーションとは、実験結果等から得られた周波数シフト、位相シフトの値から、試料表面のヤング率、表面張力、基板からの高さを推定する計算のことである。第7.4節で説明したのとほぼ同じ仕組みで数値計算を行う。ただし、ファンデルワールス力のモデルとJKRモデルの間の遷移の仕方に変更が加えられている。この点を以下に説明する。

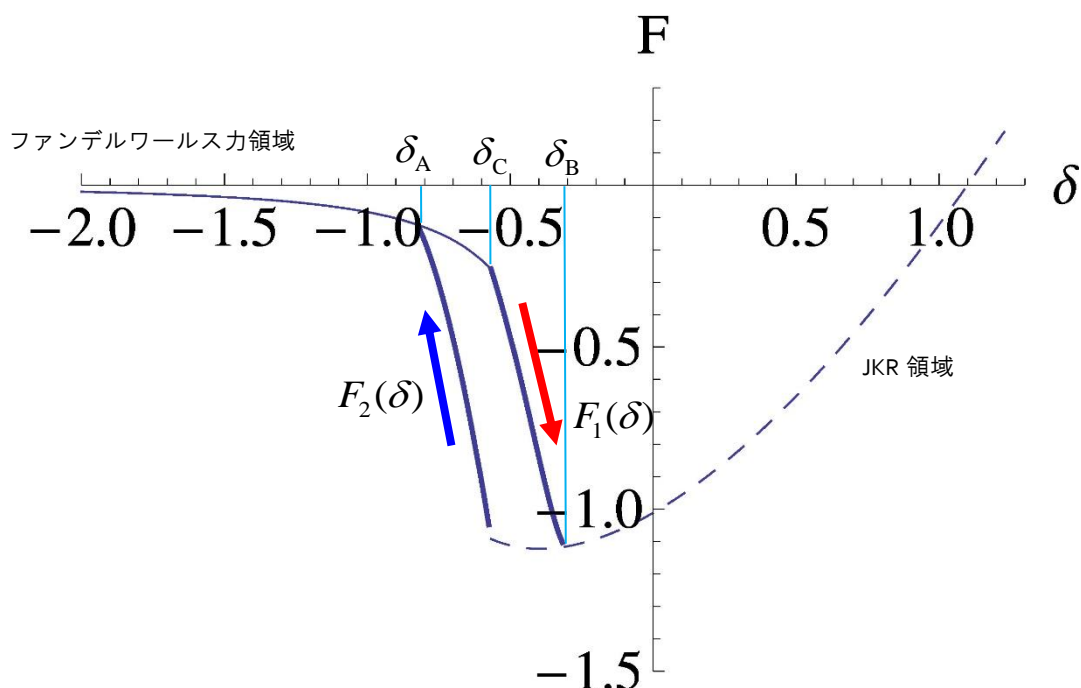


図 145 ファンデルワールス力の領域と JKR モデルの領域の間の遷移の仕組みを説明した図である。説明に適した典型的なグラフを得るためにパラメータの値が調整されている。そのため、グラフの縦軸、横軸の数値は、実際の物理量の値と直接関係がない。

上の図を使って、ファンデルワールス力の領域とJKRモデルの領域の間の遷移の仕組みを説明する。赤い矢印は、探針が試料に接近して接触するプロセスを表している。青い矢印は、探針が試料表面から離脱するプロセスを表している。 δ_A は試料表面が最も盛り上がり探針に接触する位置を表している。 δ_B はファンデルワールス力とJKRモデルに由来する力の曲線が交差する位置を表している。 δ_C は、 δ_A と δ_B の中点である。 $F_1(\delta)$ は、 δ_C と δ_B の間での、ファンデルワールス力の領域からJKRモデルの領域へ遷移する際の、フォースカーブを表している。 $F_2(\delta)$ は、 δ_C と δ_A 、 δ_B の間での、JKRモデルの領域からファンデルワールス力の領域へ遷移する際の、フォースカーブを表している。

$F_1(\delta)$ 、 $F_2(\delta)$ は、以下の式で表されるとする。

$$p_1(\delta) = \exp\left(-\frac{\delta_B - \delta}{\delta_B - \delta_C}\right) \text{ for } \delta_C < \delta < \delta_B$$

$$p_2(\delta) = \exp\left(-\frac{\delta_C - \delta}{\delta_C - \delta_A}\right) \text{ for } \delta_A < \delta < \delta_C$$

$$F_1(\delta) = \frac{1 - p_1(\delta)}{1 - (1/e)} F_{\text{vdw}}(\delta) + \frac{p_1(\delta) - (1/e)}{1 - (1/e)} F_{\text{JKR}}(\delta)$$

$$F_2(\delta) = \frac{1 - p_2(\delta)}{1 - (1/e)} F_{\text{vdw}}(\delta) + \frac{p_2(\delta) - (1/e)}{1 - (1/e)} F_{\text{JKR}}(\delta)$$

このモデルでは、ファンデルワールス力の領域とJKRモデルの領域の間の遷移が、確率的ではなく、決定論的である点に注意する。

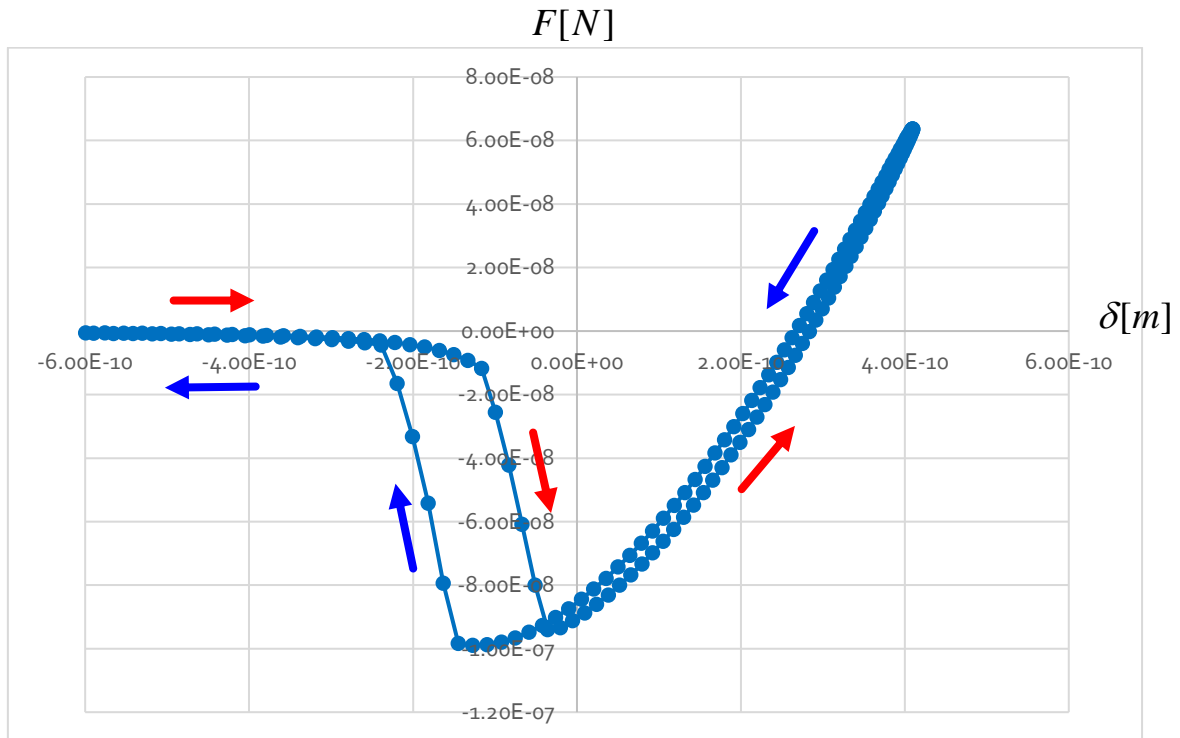


図 146 ファンデルワールス力の領域と JKR モデルの領域の間の遷移の、具体的な数値計算例

上の図は、ファンデルワールス力の領域とJKRモデルの領域の間の遷移の、具体的な数値計算例を示している。カンチレバーの周波数を20kHz、周波数シフトの観測値を24.888Hz、位相シフトの観測値を-0.00123181(radian)としている。

周波数シフト、位相シフトの観測値から、試料表面のヤング率、表面張力、基板からの高さを求めるのは、一種の最適化問題と考えることができる。まず、周波数シフト、位相シフトのずれ関数として、以下を定義する。

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

ただし、

$\Delta\nu$: シミュレーション計算で得た周波数シフト

$\Delta\nu_{\text{obs}}$: 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

としている。そうすれば、上記のずれ関数の値を最小にするようなヤング率、表面張力、基板からの高さを求めれば良いことになる。これは一種の最適化問題といえる。

上記のずれ関数を最小とする物理パラメータ値の組み合わせを見つけ出す方法として、大域的探索方法であるglobal_modeと、局所的探索方法であるlocal_modeの二通りの方法が用意されている。詳しくは、チュートリアル第3章第3節を参照されたい。

7.6 LiqAFM 使用法の実例 —使用手引—

この節では、LiqAFMを実際に使用する際、物性値、パラメータ値をどのように設定すれば良いかについて説明する。

7.6.a 液体中での、多数の孔を開けたカンチレバーのシミュレーション

まず、7.2節で行った多数の孔を開けたカンチレバーを液体中で振動させるシミュレーションの実行方法について説明する。シミュレーションで実際に使用したprojectファイルを以下に示す。

```
<Project>
  <Setup headers="type,value">
    <Component>
      <Tip charge="" radius="0" type="model" free="" angle="32">pyramid
        <Position><x>0</x>
          <y>0</y>
          <z min="0">1</z>
        </Position>
        <Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
          <beta min="-180" max="180">0</beta>
          <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
        </Rotation>
        <Size><w ctrl="label">19.9958192610985</w>
          <d ctrl="label">19.9958192610985</d>
          <h ctrl="label">16</h>
        </Size>
        <Property><density unit="a.u.">1.0</density>
          <young unit="a.u.">2.666666</young>
          <poisson>0.333333</poisson>
          <hamaker unit="a.u.">1.0</hamaker>
        </Property>
        <ScanArea><w min="-1000" max="1000">0.0</w>
          <d min="-1000" max="1000">0.0</d>
          <h min="-1000" max="1000">0.0</h>
        </ScanArea>
        <DistanceFromSamples unit="nm">0.8</DistanceFromSamples>
      </Tip>
```

```

<Sample charge="" type="grid" free="">cubic.cube
<Position><x>0</x>
      <y>0</y>
      <z min="0">0</z>
</Position>
<Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
      <beta min="-180" max="180">0</beta>
      <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
</Rotation>
<Size><w ctrl="label">0.9</w>
      <d ctrl="label">0.9</d>
      <h ctrl="label">0.2</h>
</Size>
<Property><density unit="a.u.">1.0</density>
      <young unit="a.u.">2.666666</young>
      <poisson>0.333333</poisson>
      <hamaker unit="a.u.">1.0</hamaker>
</Property>
</Sample>
</Component>
</Setup>
<LIQ headers="name,value,unit,descriptions">
  <fluid>
<material><kviscosity unit="m^2/s" unitgrp="m^2/s">0.25e-06</kviscosity>
      <density unit="kg/m^3" unitgrp="kg/m^3, g/cm^3">200.0</density>
      <impulse unit="N/ms" unitgrp="N/ms">0.0e-06</impulse>
</material>
</fluid>
<bar>
<material><density unit="kg/m^3" max="10000.0">2330.0</density>
      <young unit="GPa" max="1000.0">130.0</young>
      <poisson>0.28</poisson>
</material>
<structure><length unit="um" max="1000.0">400.0</length>
      <width unit="um" max="1000.0">100.0</width>
      <depth unit="um">4.0</depth>
      <angle unit="degree" max="89.9">0.0</angle>
      <twist unit="degree" min="-89.9" max="89.9">0.0</twist>
      <sections>17</sections>
      <tip><position unit="um" max="1000.0">400.0</position>
        <width unit="um">0.0</width>
        <radius unit="nm">1.0</radius>
      </tip>
      <spotlight display="false"><position display="false" unit="um">400.0</position>
        <distance display="false" unit="um">1000.0</distance>
        <angle display="false" unit="degree">0.0</angle>
      </spotlight>
      <body display="false"><section display="false">0.0 1.0 1.0</section>
        <section display="false">1.0 1.0 1.0</section>
      </body>
      <split display="false"><section display="false">0.125 0.0 0.1</section>
        <section display="false">0.25 0.0 0.1</section>
      </split>
      <split display="false"><section display="false">0.125 0.2 0.4</section>
        <section display="false">0.25 0.2 0.4</section>
      </split>
      <split display="false"><section display="false">0.375 0.0 0.1</section>
        <section display="false">0.5 0.0 0.1</section>
      </split>
      <split display="false"><section display="false">0.375 0.2 0.4</section>
        <section display="false">0.5 0.2 0.4</section>
      </split>
      <split display="false"><section display="false">0.625 0.0 0.1</section>
        <section display="false">0.75 0.0 0.1</section>
      </split>
      <split display="false"><section display="false">0.625 0.2 0.4</section>
        <section display="false">0.75 0.2 0.4</section>

```

```

        </split>
        <split display="false"><section display="false">0.875 0.0 0.3</section>
            <section display="false">0.9375 0.0 0.3</section>
        </split>
    </structure>
    <motion><frequency unit="kHz" max="1000.0">5.0</frequency>
        <amplitude unit="nm">5.0</amplitude>
        <baseheight unit="um">50</baseheight>
    </motion>
</bar>
<sample>
<material>
    <point><young unit="GPa" max="10000000000.0">1.0e+05</young>
        <damper unit="Ns/um">0.0</damper>
        <tension unit="uN">0.0</tension>
        <touch unit="nm">1.5</touch>
        <detach unit="">1.0</detach>
    </point>
</material>
<structure>
<surface display="false">
    <section display="false" unit="um">0.0 0.0</section>
        <section display="false" unit="um">1.0 0.0</section>
    </surface>
</structure>
</sample>
<simulation><resolution display="false" unit="nm">0.1</resolution>
    <time><steps_per_cycle max="2048.0">1024</steps_per_cycle>
        <cycles_per_resolution step="smooth">8</cycles_per_resolution>
    </time>
    <convergence>
    <criteria>0.0</criteria>
    </convergence>
</simulation>
<Output>
<Directory ctrl="label">.\output
    <height where="head" interval="32" displaytype="2D" ctrl="label">height.dat</height>
        <height_amplitude where="head" interval="32" displaytype="2D"
ctrl="label">height_amplitude.dat</height_amplitude>
        <twist where="head" interval="32" displaytype="2D" ctrl="label">twist.dat</twist>
        <tipforce where="head" interval="32" displaytype="2D" ctrl="label">tipforce.dat</tipforce>
        <Movie displaytype="movie" ctrl="label">movie1.mvc</Movie>
        <bar_motion displaytype="movie" ctrl="label">barmotion.bar</bar_motion>
    </Directory>
</Output>
</LIQ>
</Project>

```

上記のprojectファイルは、拡張子が.proのテキストファイルとして作成・編集する。SPMシミュレータの実行ファイル等が収められているフォルダ内には、SampleProjectsという名前のフォルダが用意されている。そのフォルダ内に、projectファイルのサンプルが含まれているので、これを参考にすると良い。

上記のprojectファイルにおいて、重要と思われる部分を以下に説明する。

まず、カンチレバーの形状は、<bar><structure>というタグの下にある、以下の記述により指定される。

```

    <body display="false"><section display="false">0.0 1.0 1.0</section>
<section display="false">1.0 1.0 1.0</section>
</body>
<split display="false"><section display="false">0.125 0.0 0.1</section>

```

```

<section display="false">0.25 0.0 0.1</section>
</split>
<split display="false"><section display="false">0.125 0.2 0.4</section>
<section display="false">0.25 0.2 0.4</section>
</split>
<split display="false"><section display="false">0.375 0.0 0.1</section>
<section display="false">0.5 0.0 0.1</section>
</split>
<split display="false"><section display="false">0.375 0.2 0.4</section>
<section display="false">0.5 0.2 0.4</section>
</split>
<split display="false"><section display="false">0.625 0.0 0.1</section>
<section display="false">0.75 0.0 0.1</section>
</split>
<split display="false"><section display="false">0.625 0.2 0.4</section>
<section display="false">0.75 0.2 0.4</section>
</split>
<split display="false"><section display="false">0.875 0.0 0.3</section>
<section display="false">0.9375 0.0 0.3</section>
</split>

```

上記の記述で指定されるカンチレバー形状は、図 147 のようになる。

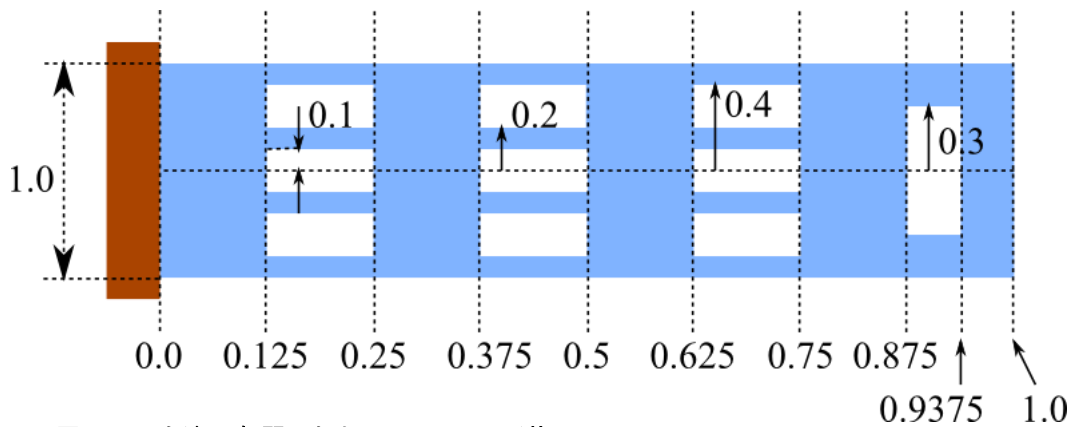


図 147 孔が 10 個開いたカンチレバーの形状

Project ファイルに記入される重要な項目のリストは以下の通りである。

表 13 LiqAFM の Project ファイルに記入される重要な項目

| | |
|------------------------------------|--|
| <LIQ><fluid><material><kviscosity> | 流体の動粘性係数(unit="m ² /s") |
| <LIQ><fluid><material><density> | 流体の密度(unit="kg/m ³ ") |
| <LIQ><fluid><material><impulse> | 流体が受ける分子のランダムな撃力 (unit="N/ms") |
| <LIQ><bar><material><density> | カンチレバー材質の密度(unit="kg/m ³ ") |
| <LIQ><bar><material><young> | カンチレバー材質のヤング率(unit="GPa") |
| <LIQ><bar><material><poisson> | カンチレバー材質のポアソン比(無次元量) |

| | |
|---|--|
| <LIQ><bar><material><friction> | カンチレバー材質の摩擦係数(無次元量) |
| <LIQ><bar><material><hamaker> | カンチレバー材質のハーマーカー定数 (unit="J") |
| <LIQ><bar><structure><tip><radius> | カンチレバー先端探針半径(unit="nm") |
| <LIQ><bar><motion><frequency> | カンチレバーを外力で振動させる際の周波数 (unit="kHz") |
| <LIQ><bar><motion><amplitude> | カンチレバーを外力で振動させる際の振幅 (unit="nm") |
| <LIQ><bar><motion><baseheight> | 試料表面から静止時のカンチレバー中心までの高さ(unit="nm")[探針を試料に接触させたいので、この値はカンチレバーの振動の振幅と、ほぼ等しい値が望ましい] |
| <LIQ><bar><DistanceFromSamples> | baseheightと等しい値を入れる(unit="nm") |
| <LIQ><sample><material><point><young> | 試料のヤング率(unit="GPa") |
| <LIQ><sample><material><point><poisson> | 試料のポアソン比(無次元量) |
| <LIQ><sample><material><point><dampen> | ダンパー定数(unit="Ns/m")[探針の速度に比例した抵抗力を生成させたい場合に使用する] |
| <LIQ><sample><material><point><tension> | 探針-試料接触時の張力(unit="uN") |
| <LIQ><sample><material><point><touch> | 静止時の探針から試料表面に接触するまでの距離(負の値となる)[baseheightの反対符号の値を入れる](unit="nm") |
| <LIQ><sample><material><point><detach> | 静止時の探針と、探針が試料表面から離脱する点までの距離(負の値となる)[touchと等しい値を入れる](unit="nm") |
| <LIQ><sample><material><point><hamaker> | 試料のハーマーカー定数(unit="J") |
| <LIQ><sample><material><point><adhesive> | 試料の表面張力(unit="N/m") |
| <LIQ><simulation><time><max_cycles step="smooth">1.6 | カンチレバーが外力によって振動する際の、シミュレーションの開始から終了までの周期(無次元量)[1.6程度とすると良い] |


```
<LIQ><Output><Directory><delta_tipforce
where="head" interval="1" displaytype="1D"
ctrl="label">delta_tipforce.csv
```

出力ファイルとしてdelta_tipforceを指定すると、探針-試料間の距離および引力・斥力の時間変化を得る事が出来る

7.6.b 真空中での、ばね定数が大きなカンチレバーのシミュレーション

7.3.a節で行った「真空中、ばね定数が大きなカンチレバーの場合」のシミュレーションのためのprojectファイルは以下の通りである。

```
<Project>
  <Setup headers="type,value">
    <Component>
      <Tip charge="" radius="0" type="model" free="" angle="32">pyramid
      <Position><x>0</x>
        <y>0</y>
        <z min="0">0</z>
      </Position>
      <Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
        <beta min="-180" max="180">0</beta>
        <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
      </Rotation>
      <Size><w ctrl="label">19.9958192610985</w>
        <d ctrl="label">19.9958192610985</d>
        <h ctrl="label">16</h>
      </Size>
      <Property><density unit="a.u.">1.0</density>
        <young unit="a.u.">2.666666</young>
        <poisson>0.333333</poisson>
        <hamaker unit="a.u.">0.0</hamaker>
      </Property>
      <ScanArea><w min="-1000" max="1000">0.0</w>
        <d min="-1000" max="1000">0.0</d>
        <h min="-1000" max="1000">0.0</h>
      </ScanArea>
      <DistanceFromSamples unit="nm">30.0</DistanceFromSamples>
    </Tip>
    <Sample charge="" type="grid" free="">cubic.cube
    <Position><x>0</x>
      <y>0</y>
      <z min="0">0</z>
    </Position>
    <Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
      <beta min="-180" max="180">0</beta>
      <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
    </Rotation>
    <Size><w ctrl="label">0.0</w>
      <d ctrl="label">0.0</d>
      <h ctrl="label">0.0</h>
    </Size>
    <Property><density unit="a.u.">1.0</density>
      <young unit="a.u.">2.666666</young>
      <poisson>0.333333</poisson>
      <hamaker unit="a.u.">0.0</hamaker>
    </Property>
  </Sample>
</Component>
</Setup>
<LIQ headers="name,value,unit,descriptions">
<!--
```

```

<fluid>
  <material><kviscosity unit="m^2/s">0.25e-06</kviscosity>
    <density unit="kg/m^3">200.0</density>
    <impulse unit="N/ms">0.0e-6</impulse>
  </material>
</fluid>
-->
<bar>
<material><density unit="kg/m^3" unitgrp="kg/m^3" max="10000.0">2200.0</density>
  <young unit="GPa" unitgrp="GPa,MPa,kPa,Pa" max="1000.0">6000.0</young>
  <poisson>0.22</poisson>
  <friction>0.</friction>
  <hamaker unit="J">5.0e-20</hamaker>
</material>
<structure><length unit="um" unitgrp="um,nm" max="1000.0">400</length>
  <width unit="um" unitgrp="um,nm" max="1000.0">50</width>
  <depth unit="um" unitgrp="um,nm">4</depth>
  <angle unit="deg" max="89.9">0.0</angle>
  <twist unit="deg" min="-89.9" max="89.9">0.0</twist>
  <sections max="500">17</sections>
  <tip><position unit="um" max="1000.0">400</position>
    <width unit="um">0.0</width>
    <radius unit="nm">25.0</radius>
  </tip>
  <spotlight><position unit="um" max="1000.0">400</position>
    <distance unit="um" max="10000.0">1000.0</distance>
    <angle unit="deg">0.0</angle>
  </spotlight>
  <body><section display="false">0.0 1.0 1.0</section>
    <section>1.0 1.0 1.0</section>
  </body>
</structure>
<motion><frequency unit="kHz" unitgrp="kHz,MHz,Hz">1.0</frequency>
  <amplitude unit="nm" unitgrp="nm,um,ang">30.0</amplitude>
  <baseheight unit="nm" unitgrp="nm,um,mm,ang">30.0</baseheight>
</motion>
<DistanceFromSamples unit="nm" unitgrp="nm,um,ang,mm">30.0</DistanceFromSamples>
</bar>
<sample unit="">
<material>
  <point><young unit="GPa" unitgrp="GPa,MPa,kPa,Pa" max="100000.0">76.5</young>
    <poisson>0.22</poisson>
    <dampner unit="Ns/m" unitgrp="Ns/um,Ns/m">0.0</dampner>
    <tension unit="uN" unitgrp="uN,nN,N">0.0</tension>
    <touch unit="nm" unitgrp="um,nm,ang">-30.0</touch>
    <detach unit="nm">-30.0</detach>
    <hamaker unit="J">5.0e-20</hamaker>
    <adhesive unit="N/m">0.4</adhesive>
  </point>
</material>
<structure>
  <surface display="false">
    <section display="false" unit="um">0.0 0.0</section>
    <section display="false" unit="um">1.0 0.0</section>
  </surface>
</structure>
</sample>
<simulation>
<time><steps_per_cycle max="2048.0">2048</steps_per_cycle>
  <max_cycles step="smooth">1.6</max_cycles>
</time>
<convergence>
<criterion min="0.0" max="0.99">0.0</criterion>
</convergence>
</simulation>
<Output>
<Directory ctrl="label">.\output

```

```

<resonance_curve displaytype="1D" ctrl="label">resonance.csv</resonance_curve>
  <height where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">height.csv</height>
  <height_amplitude where="head" interval="8" displaytype="1D"
ctrl="label">height_amplitude.csv</height_amplitude>
  <tipforce where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">tipforce.csv</tipforce>
  <bending where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">bending.csv</bending>
  <delta_tipforce where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">delta_tipforce.csv</delta_tipforce>
  <Movie interval="8" displaytype="movie" ctrl="label">movie1.mvc</Movie>
  <bar_motion interval="8" displaytype="movie" ctrl="label">barmotion.bar</bar_motion>
</Directory>
</Output>
</LIQ>
</Project>

```

なお、projectファイル内において、「<!-->」と「-->」で囲まれた部分は読み飛ばされる規則となっている。上のprojectファイルにおいては、<fluid>の部分が無効となっており、よって、真空中のシミュレーションが実行されることとなる。

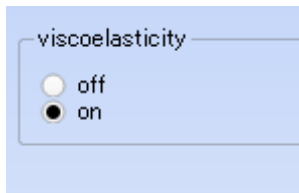


図 148 LIQ→Mode setting タブの、viscoelasticity ボタン

さらに、粘弾性接触力学を考慮したシミュレーションを実行する場合は、図 148に示す、GUI画面左側のProject Editorウィンドウ内に配置されているLIQ→Mode settingタブの、viscoelasticityボタンをonにすることに注意する。(このボタンは、デフォルトではoffとなっている。)

7.6.c 真空中での、ばね定数が小さなカンチレバーのシミュレーション

7.3.b節で行った「真空中、ばね定数が小さなカンチレバーの場合」のシミュレーションのためのprojectファイルは以下の通りである。

```

<Project>
<Setup headers="type,value">
  <Component>
    <Tip charge="" radius="0" type="model" free="" angle="32">pyramid
      <Position><x>0</x>
        <y>0</y>
        <z min="0">0</z>
      </Position>
      <Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
        <beta min="-180" max="180">0</beta>
        <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
      </Rotation>
      <Size><w ctrl="label">19.9958192610985</w>
        <d ctrl="label">19.9958192610985</d>
        <h ctrl="label">16</h>
      </Size>
      <Property><density unit="a.u.">1.0</density>
        <young unit="a.u.">2.666666</young>
        <poisson>0.333333</poisson>
        <hamaker unit="a.u.">0.0</hamaker>
      </Property>

```

```

<ScanArea><w min="-1000" max="1000">0.0</w>
      <d min="-1000" max="1000">0.0</d>
      <h min="-1000" max="1000">0.0</h>
</ScanArea>
<DistanceFromSamples unit="nm">30.0</DistanceFromSamples>
</Tip>
<Sample charge="" type="grid" free="">cubic.cube
<Position><x>0</x>
      <y>0</y>
      <z min="0">0</z>
</Position>
<Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
      <beta min="-180" max="180">0</beta>
      <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
</Rotation>
<Size><w ctrl="label">0.0</w>
      <d ctrl="label">0.0</d>
      <h ctrl="label">0.0</h>
</Size>
<Property><density unit="a.u.">1.0</density>
      <young unit="a.u.">2.666666</young>
      <poisson>0.333333</poisson>
      <hamaker unit="a.u.">0.0</hamaker>
</Property>
</Sample>
</Component>
</Setup>
<LIQ headers="name,value,unit,descriptions">
<!--
  <fluid>
    <material><kviscosity unit="m^2/s">0.25e-06</kviscosity>
      <density unit="kg/m^3">200.0</density>
      <impulse unit="N/ms">0.0e-6</impulse>
    </material>
  </fluid>
-->
  <bar>
    <material><density unit="kg/m^3" unitgrp="kg/m^3" max="10000.0">2200.0</density>
      <young unit="GPa" unitgrp="GPa,MPa,kPa,Pa" max="1000.0">76.5</young>
      <poisson>0.22</poisson>
      <friction>0.</friction>
      <hamaker unit="J">5.0e-20</hamaker>
    </material>
    <structure><length unit="um" unitgrp="um,nm" max="1000.0">400</length>
      <width unit="um" unitgrp="um,nm" max="1000.0">50</width>
      <depth unit="um" unitgrp="um,nm">4</depth>
      <angle unit="deg" max="89.9">0.0</angle>
      <twist unit="deg" min="-89.9" max="89.9">0.0</twist>
      <sections max="500">17</sections>
      <tip><position unit="um" max="1000.0">400</position>
        <width unit="um">0.0</width>
        <radius unit="nm">25.0</radius>
      </tip>
      <spotlight><position unit="um" max="1000.0">400</position>
        <distance unit="um" max="10000.0">1000.0</distance>
        <angle unit="deg">0.0</angle>
      </spotlight>
    <body><section display="false">0.0 1.0 1.0</section>

```

```

        <section>1.0 1.0 1.0</section>
    </body>
</structure>
    <motion><frequency unit="kHz" unitgrp="kHz,MHz,Hz">1.0</frequency>
        <amplitude unit="nm" unitgrp="nm,um,ang">30.0</amplitude>
        <baseheight unit="nm" unitgrp="nm,um,mm,ang">30.0</baseheight>
    </motion>
    <DistanceFromSamples unit="nm" unitgrp="nm,um,ang,mm">30.0</DistanceFromSamples>
</bar>
<sample unit="">
<material>
    <point><young unit="GPa" unitgrp="GPa,MPa,kPa,Pa" max="100000.0">76.5</young>
        <poisson>0.22</poisson>
        <dampner unit="Ns/m" unitgrp="Ns/um,Ns/m">0.0</dampner>
        <tension unit="uN" unitgrp="uN,nN,N">0.0</tension>
        <touch unit="nm" unitgrp="um,nm,ang">-30.0</touch>
        <detach unit="nm">-30.0</detach>
        <hamaker unit="J">5.0e-20</hamaker>
        <adhesive unit="N/m">0.4</adhesive>
    </point>
</material>
<structure>
    <surface display="false"><section display="false" unit="um">0.0 0.0</section>
        <section display="false" unit="um">1.0 0.0</section>
    </surface>
</structure>
</sample>
<simulation>
<time><steps_per_cycle max="2048.0">2048</steps_per_cycle>
    <max_cycles step="smooth">1.6</max_cycles>
</time>
<convergence>
<criterion min="0.0" max="0.99">0.0</criterion>
</convergence>
</simulation>
<Output>
<Directory ctrl="label">.\output<resonance_curve displaytype="1D" ctrl="label">resonance.csv</resonance_curve>
    <height where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">height.csv</height>
    <height_amplitude where="head" interval="8" displaytype="1D"
ctrl="label">height_amplitude.csv</height_amplitude>
    <tipforce where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">tipforce.csv</tipforce>
    <bending where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">bending.csv</bending>
    <delta_tipforce where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">delta_tipforce.csv</delta_tipforce>
    <Movie interval="8" displaytype="movie" ctrl="label">movie1.mvc</Movie>
    <bar_motion interval="8" displaytype="movie" ctrl="label">barmotion.bar</bar_motion>
</Directory>
</Output>
</LIQ>
</Project>

```

7.6.d 液体中での、ばね定数が大きなカンチレバーのシミュレーション

7.3.c節で行った「液体中、ばね定数が大きなカンチレバーの場合」のシミュレーションのためのprojectファイルは以下の通りである。

```

<Project>
  <Setup headers="type,value">
    <Component>
      <Tip charge="" radius="0" type="model" free="" angle="32">pyramid
      <Position><x>0</x>
        <y>0</y>
        <z min="0">0</z>
      </Position>
      <Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
        <beta min="-180" max="180">0</beta>
        <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
      </Rotation>
      <Size><w ctrl="label">19.9958192610985</w>
        <d ctrl="label">19.9958192610985</d>
        <h ctrl="label">16</h>
      </Size>
      <Property><density unit="a.u.">1.0</density>
        <young unit="a.u.">2.666666</young>
        <poisson>0.333333</poisson>
        <hamaker unit="a.u.">0.0</hamaker>
      </Property>
      <ScanArea><w min="-1000" max="1000">0.0</w>
        <d min="-1000" max="1000">0.0</d>
        <h min="-1000" max="1000">0.0</h>
      </ScanArea>
      <DistanceFromSamples unit="nm">30.0</DistanceFromSamples>
    </Tip>
    <Sample charge="" type="grid" free="">cubic.cube
    <Position><x>0</x>
      <y>0</y>
      <z min="0">0</z>
    </Position>
    <Rotation><alpha min="-180" max="180">0</alpha>
      <beta min="-180" max="180">0</beta>
      <gamma min="-180" max="180">0</gamma>
    </Rotation>
    <Size><w ctrl="label">0.0</w>
      <d ctrl="label">0.0</d>
      <h ctrl="label">0.0</h>
    </Size>
    <Property><density unit="a.u.">1.0</density>
      <young unit="a.u.">2.666666</young>
      <poisson>0.333333</poisson>
      <hamaker unit="a.u.">0.0</hamaker>
    </Property>
  </Component>
</Setup>
<LIQ headers="name,value,unit,descriptions">
  <fluid>
    <material><kviscosity unit="m^2/s">0.25e-06</kviscosity>
      <density unit="kg/m^3">200.0</density>
      <impulse unit="N/ms">0.0e-6</impulse>
    </material>
  </fluid>
  <bar>
    <material><density unit="kg/m^3" unitgrp="kg/m^3" max="10000.0">2200.0</density>
      <young unit="GPa" unitgrp="GPa,MPa,kPa,Pa" max="1000.0">6000.0</young>
    </material>
  </bar>

```

```

        <poisson>0.22</poisson>
        <friction>0.</friction>
        <hamaker unit="J">5.0e-20</hamaker>
    </material>
    <structure><length unit="um" unitgrp="um,nm" max="1000.0">400</length>
        <width unit="um" unitgrp="um,nm" max="1000.0">50</width>
        <depth unit="um" unitgrp="um,nm">4</depth>
        <angle unit="deg" max="89.9">0.0</angle>
        <twist unit="deg" min="-89.9" max="89.9">0.0</twist>
        <sections max="500">17</sections>
        <tip><position unit="um" max="1000.0">400</position>
            <width unit="um">0.0</width>
            <radius unit="nm">25.0</radius>
        </tip>
        <spotlight><position unit="um" max="1000.0">400</position>
            <distance unit="um" max="10000.0">1000.0</distance>
            <angle unit="deg">0.0</angle>
        </spotlight>
        <body><section display="false">0.0 1.0 1.0</section>
            <section>1.0 1.0 1.0</section>
        </body>
    </structure>
    <motion><frequency unit="kHz" unitgrp="kHz,MHz,Hz">20.0</frequency>
        <amplitude unit="nm" unitgrp="nm,um,ang">30.0</amplitude>
        <baseheight unit="nm" unitgrp="nm,um,mm,ang">30.0</baseheight>
    </motion>
    <DistanceFromSamples unit="nm" unitgrp="nm,um,ang,mm">30.0</DistanceFromSamples>
</bar>
<sample unit="">
<material>
    <point><young unit="GPa" unitgrp="GPa,MPa,kPa,Pa" max="100000.0">76.5</young>
        <poisson>0.22</poisson>
        <dampner unit="Ns/m" unitgrp="Ns/um,Ns/m">0.0</dampner>
        <tension unit="uN" unitgrp="uN,nN,N">0.0</tension>
        <touch unit="nm" unitgrp="um,nm,ang">-30.0</touch>
        <detach unit="nm">-30.0</detach>
        <hamaker unit="J">5.0e-20</hamaker>
        <adhesive unit="N/m">0.4</adhesive>
    </point>
</material>
<structure>
    <surface display="false"><section display="false" unit="um">0.0 0.0</section>
        <section display="false" unit="um">1.0 0.0</section>
    </surface>
</structure>
</sample>
<simulation>
<time><steps_per_cycle max="2048.0">1024</steps_per_cycle>
    <max_cycles step="smooth">1.6</max_cycles>
</time>
<convergence>
<criteria min="0.0" max="0.99">0.0</criteria>
</convergence>
</simulation>
<Output>
<Directory ctrl="label">.\output<resonance_curve displaytype="1D" ctrl="label">resonance.csv</resonance_curve>
    <height where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">height.csv</height>

```

```
<height_amplitude where="head" interval="8" displaytype="1D"
ctrl="label">height_amplitude.csv</height_amplitude>
<tipforce where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">tipforce.csv</tipforce>
<bending where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">bending.csv</bending>
<delta_tipforce where="head" interval="1" displaytype="1D" ctrl="label">delta_tipforce.csv</delta_tipforce>
<Movie interval="8" displaytype="movie" ctrl="label">movie1.mvc</Movie>
<bar_motion interval="8" displaytype="movie" ctrl="label">barmotion.bar</bar_motion>
</Directory>
</Output>
</LIQ>
</Project>
```


第 8 章 macroKPFM シミュレータ

8.1 概要

macroKPFM シミュレータは、境界要素法によって、KPFM 像をシミュレーションするソルバーである。探針は導体とし、電圧を印加することができるとする。試料は誘電体とし、表面電荷を指定することができるとする。基板は、電位がゼロに設定されており、この基板の上に試料が置かれるとする。探針、試料、基板とは別に、任意の位置に電荷を置くこともできるとしている。

macroKPFM は、このような状況下での、探針が試料から受ける力、z 座標値が一定の平面上での電位分布を求めるソルバーである。以下の節で、この macroKPFM が、どのような計算理論に従って物理量を求めているかについて説明する。基本的には、境界要素法によって、ポテンシャル問題を解く方法に相当する。

8.2 境界要素方程式

8.2.a 問題設定

ポアソン方程式

$$\epsilon \nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})$$

を適当な境界条件で解くことにする。ただし、 $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ では $\phi(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ とする。

8.2.b グリーン関数

グリーン関数 $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を以下で定義する。

$$\nabla^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

上の式を満たす $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ の厳密解は求めることができ、以下の形で書き下せることが知られている。

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

次の関係式が成り立つことに注意する。

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}$$

8.2.c グリーンの定理

グリーン定理は、以下の式で与えられる。

$$\int_V (\varphi(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla^2\varphi(\mathbf{r}))dV = \int_S (\varphi(\mathbf{r})\frac{\partial\psi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}} - \psi(\mathbf{r})\frac{\partial\varphi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}) \cdot \mathbf{n}dS$$

ここで、積分変数を \mathbf{r} から \mathbf{r}' に変更する。

$$\int_V (\varphi(\mathbf{r}')\nabla'^2\psi(\mathbf{r}') - \psi(\mathbf{r}')\nabla'^2\varphi(\mathbf{r}'))dV' = \int_S (\varphi(\mathbf{r}')\frac{\partial\psi(\mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}'} - \psi(\mathbf{r}')\frac{\partial\varphi(\mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}'}) \cdot \mathbf{n}'dS'$$

さらに、 $\varphi(\mathbf{r}') = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 、 $\psi(\mathbf{r}') = \phi(\mathbf{r}')$ とする。これにより、以下の式を得る。

$$\begin{aligned} & \int_V \phi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')dV' \\ &= \int_V \frac{1}{\epsilon} \rho(\mathbf{r}')G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')dV' + \int_S \left[G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial\phi(\mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}'} \right) - \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}'} \right) \right] dS' \end{aligned}$$

ただし、 \mathbf{n}' は領域の内から外へ向う法線ベクトルを表している。

8.2.d 境界上の点での値 $\phi(\mathbf{r})$

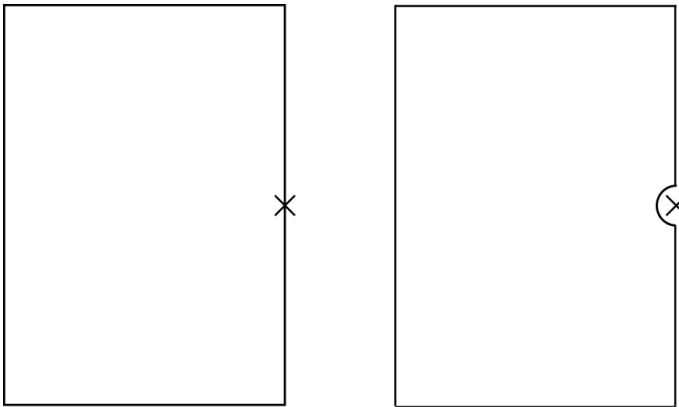


図 149 境界上での場の量 $\phi(\mathbf{r})$ の取り扱い

左上の図のように、境界上の点においての場の量 $\phi(\mathbf{r})$ は、そのままでは取り扱いが難しい。そこで、右上の図のように、境界上の点 \mathbf{r} を除いた境界面を考えることにする。点を取り除く方法は、微小な半球面で境界面をくり抜くこととする。このようにすると、 \mathbf{r} は領域の外になるので、第 8.2.c 節の最後の式の左辺の値はゼロとなる。また、場合によっては、点 \mathbf{r} を含むように境界面を変形することもありうる。この場合は、第 8.2.c 節の最後の式の左辺の値は $\phi(\mathbf{r})$ となる。

第 8.2.c 節の最後の式の右辺第二項は、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
& \int_S [G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n\phi)(\mathbf{r}')]dS' \\
& = (\text{点}\mathbf{r}\text{を除くための半球領域} + (\text{それ以外の領域})) \\
& = \left[\lim_{\mathbf{r}'\rightarrow\mathbf{r}} G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot (\partial_n\phi)(\mathbf{r}') \cdot \frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2} \right] + P \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n\phi)(\mathbf{r}')dS' \\
& = \lim_{\mathbf{r}'\rightarrow\mathbf{r}} \frac{1}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} (\partial_n\phi)(\mathbf{r}') \cdot \frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2} + P \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n\phi)(\mathbf{r}')dS' \\
& = P \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n\phi)(\mathbf{r}')dS'
\end{aligned}$$

ただし、 $(\partial_n\phi)(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial\phi(\mathbf{r})}{\partial\mathbf{r}}$ で、この関数は有界であると仮定した。点 \mathbf{r} を除くための半球領域の表面積は $\frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2}$ として計算している。記号PはCauchyの主値積分を表している。

第8.2.c節の最後の式の右辺第三項は、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}
& - \int_S [\phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]dS' \\
& = (\text{点}\mathbf{r}\text{を除くための半球領域} + (\text{それ以外の領域})) \\
& = - \left[\lim_{\mathbf{r}'\rightarrow\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}') \cdot \frac{1}{4\pi} \frac{(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} \frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2} \right] - P \int_S \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}')dS' \\
& = -\frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}) - P \int_S \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}')dS'
\end{aligned}$$

ただし、 $(\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\partial\mathbf{r}'}$ としている。また、点 \mathbf{r} を除くための半球面においては、 $\mathbf{n}(\mathbf{r}') // (\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ であり、 \mathbf{n} が領域の内から外へ向う法線ベクトルであることを考慮すると、 $\mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}') = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ を得る。この事実を上記の計算の過程で使っている。

以上の計算から、第8.2.c節の最後の式は、次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
0 & = \int_V \frac{1}{\epsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') dV' + P \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n\phi)(\mathbf{r}')dS' \\
& - \frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}) - P \int_S \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}')dS'
\end{aligned}$$

8.2.e 主値積分の離散化

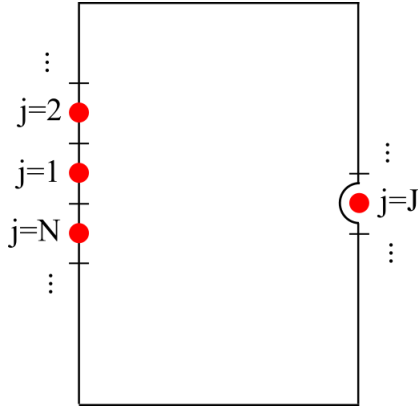


図 150 境界面を離散化して、各境界要素に番号を割り振った様子

上の図のように、境界面を離散化して、各境界要素に番号を割り振ることにする。第 8.2.d 節の最後の式の右辺第二項は、次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} & \text{P} \int_S G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' \\ &= \sum_{j \neq J} \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' + \text{P} \int_{S_J} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' \\ &= \left(\sum_{j \neq J} G_j \right) + G_J \end{aligned}$$

ただし、

$$G_j = \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS'$$

$$G_J = \text{P} \int_{S_J} G(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS'$$

としている。

第 8.2.d 節の最後の式の右辺第四項は、次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} & \text{P} \int_S \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS' \\ &= \sum_{j \neq J} \int_{S_j} \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS' + \text{P} \int_{S_J} \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS' \\ &= \left(\sum_{j \neq J} (\partial G)_j \right) + (\partial G)_J \end{aligned}$$

ただし、

$$(\partial G)_j = \int_{S_j} \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS'$$

$$(\partial G)_J = \text{P} \int_{S_J} \phi(\mathbf{r}') \cdot (\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dS'$$

としている。

以上をまとめると、第 8.2.d 節の最後の式は次のように書き換えられる。

$$0 = \int_V \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' + \left(\sum_{j \neq J} G_j \right) + G_J - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \left(\sum_{j \neq J} (\partial G)_j \right) - (\partial G)_J$$

8.2.f 一定要素近似

$\mathbf{r} \in S_j$ ならば、 $\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}_j)$ かつ $(\partial_n \phi)(\mathbf{r}) = (\partial_n \phi)(\mathbf{r}_j)$ が成立すると近似する。また、今後は、 $\phi_j = \phi(\mathbf{r}_j)$ 、 $(\partial \phi)_j = (\partial_n \phi)(\mathbf{r}_j)$ と書くことにする。このような近似を行うと、以下の関係式が成立する。

$$G_j = [(\partial \phi)_j] \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' = (\partial \phi)_j G_{Jj} \quad \text{for } j \neq J$$

$$G_J = [(\partial \phi)_J] \mathbf{P} \int_{S_J} G(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS' = (\partial \phi)_J G_{JJ}$$

$$(\partial G)_j = [\phi_j] \int_{S_j} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' = \phi_j (\partial G)_{Jj} \quad \text{for } j \neq J$$

$$(\partial G)_J = [\phi_J] \mathbf{P} \int_{S_J} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS' = \phi_J (\partial G)_{JJ}$$

ただし、

$$G_{Jj} = \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' \quad \text{for } j \neq J$$

$$G_{JJ} = \mathbf{P} \int_{S_J} G(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS'$$

$$(\partial G)_{Jj} = \int_{S_j} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' \quad \text{for } j \neq J$$

$$(\partial G)_{JJ} = \mathbf{P} \int_{S_J} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS'$$

とする。これらの物理量を実際にどう計算するかについては、後で述べる。

第 8.2.e 節の最後の式の、右辺第一項は次のように書き換えておく。まず、以下の式が成り立つとする。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$$

このとき、以下を得る。

$$\int_V \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' = \int_V \frac{1}{\varepsilon} \sum_k q_k \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$$

よって、第 8.2.e 節の最後の式は、以下のように書き下せる。

$$0 = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \sum_{j \neq J} G_{Jj} (\partial \phi)_j + G_{JJ} (\partial \phi)_J - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \sum_{j \neq J} (\partial G)_{Jj} \phi_j - (\partial G)_{JJ} \phi_J$$

上の式において、以下のように和の記号を書き換える。

$$0 = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \sum_j G_{Jj} (\partial \phi)_j - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \sum_j (\partial G)_{Jj} \phi_j$$

さらに、変数 \mathbf{r} も \mathbf{r}_j も、境界上から取り除いた点であり、同じ点を表していることを思い出して、これを \mathbf{r}_i と書くことにする。すると、上の式は、以下のように書き下される。

$$0 = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \sum_j G_{ij} (\partial \phi)_j - \frac{1}{2} \phi_i - \sum_j (\partial G)_{ij} \phi_j$$

上の式の右辺第三項の1/2を、 $(\partial G)_{ii}$ の定義に組み入れると、式がきれいになることに注意する。

式の総数は i のとりうる数であるから、 N 個の連立方程式を得たことになる。一方、未知変数は ϕ_i と $(\partial\phi)_i$ で合計 $2N$ 個である。よって、さらに N 個の関係式が必要である。例えば、境界面全体が単一の導体で、全ての i で $\phi_i = V$ が成立するとすれば、この問題を解くことができる。

8.2.g 係数行列の計算

係数行列の非対角成分を考える。

$$G_{ij} = \int_{S_j} G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS' \quad (i \neq j)$$

$$(\partial G)_{ij} = \int_{S_j} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS' \quad (i \neq j)$$

第8.2.b節で求めたように、

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$(\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}$$

より、 \mathbf{r}_i と S_j の距離が十分離れていれば、

$$G_{ij} = G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Delta S_j$$

$$(\partial G)_{ij} = (\partial'_n G)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Delta S_j$$

で近似することができる。

\mathbf{r}_i と S_j の距離があまり離れていない場合、もしくは、 $i = j$ の場合、以下の成分

$$G_{ii} = P \int_{S_i} G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS'$$

$$(\partial G)_{ii} = \frac{1}{2} + P \int_{S_i} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS'$$

を求めるには、積分計算を実行する必要がある。

積分の実行方法は以下のとおりである。なお積分領域 S_j は、平面多角形であると仮定する。すなわち、 S_j の全ての頂点は、同一の平面上に存在すると仮定する。座標系を以下のように設定する。 \mathbf{r}_i から S_j へ垂直に降ろした足を原点とする。 S_j の横たわる平面を xy 平面とし、原点から \mathbf{r}_i へ向かう方向を z 軸の正の方向とする。よって、 S_j 内の点は $(x, y, 0)$ と表わすことができ、また、 \mathbf{r}_i は $(0, 0, h)$ と書ける。このように座標系を設定すると

$$4\pi G_{ij} = \int_{S_j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} dx dy = \int_{S_j} \frac{dx dy}{\sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} = \int_{S_j} \frac{r dr d\theta}{\sqrt{r^2 + h^2}}$$

と変形できる。 θ 方向の S_j 内での変数 r の最小値と最大値を $R_{\min}(\theta), R_{\max}(\theta)$ とすると、

$$4\pi G_{ij} = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \int_{R_{\min}(\theta)}^{R_{\max}(\theta)} \frac{r dr}{\sqrt{r^2 + h^2}} = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \left(\sqrt{R_{\max}^2(\theta) + h^2} - \sqrt{R_{\min}^2(\theta) + h^2} \right)$$

と計算できる。座標系の原点が S_j に含まれているときは、 $\theta_{\min} = 0, \theta_{\max} = 2\pi$ 、

$R_{\min}(\theta) = 0$ とする。なお、この式は、 $i = j$ のときも、 $h = 0$ として使うことができる。

$(\partial G)_{ij}$ についても同様に変形することができ、

$$4\pi(\partial G)_{ij} = 2\pi\delta_{ij} + h \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \left(\frac{1}{\sqrt{R_{\min}^2(\theta) + h^2}} - \frac{1}{\sqrt{R_{\max}^2(\theta) + h^2}} \right)$$

を得る。この式では、 $\forall \mathbf{r} \in S_i$ ならば $(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ であることから、主値積分の値はゼロとなる。

8.3 導体に働く力

i 番目の境界面要素に働く力は、以下で与えられる。

$$\Delta \mathbf{F}_i = \frac{1}{2\epsilon} |\epsilon E_{n,i}|^2 \mathbf{n}_i \Delta S_i$$

$$E_{n,i} = \left(\mathbf{n} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right)_i = (\partial \phi)_i$$

導体に働く力は、このベクトル値を全ての境界面要素について足し上げれば求められる。

8.4 誘電体がある場合

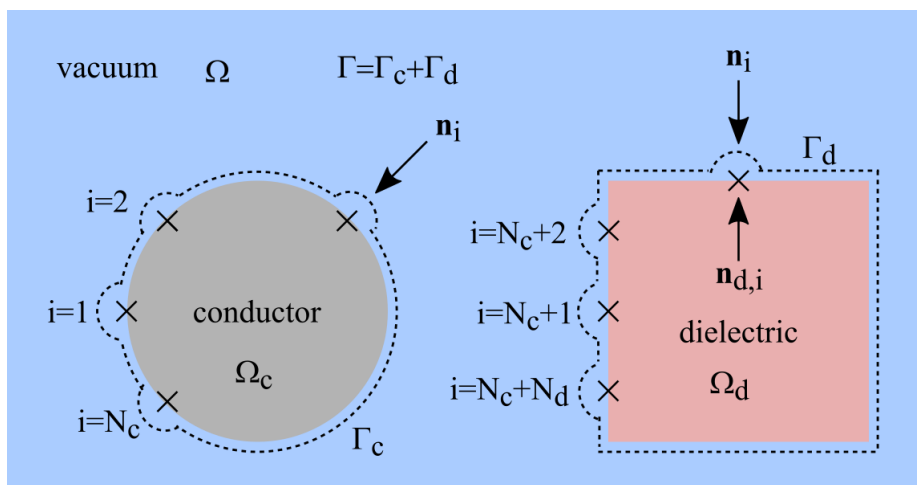


図 151 導体と誘電体が共存する場合の境界要素

上の図のように、真空中に導体と誘電体が存在する場合の境界要素を考える。水色の部分を真空とし、領域 Ω で表す。灰色の部分を導体とし、領域 Ω_c で表す。ピンク色の部分を誘電体とし、領域 Ω_d で表す。真空と導体との境界面を Γ_c 、真空と誘電体との境界面を Γ_d とする。境界面 Γ_c 上のノード数を N_c 、境界面 Γ_d 上のノード数を N_d とする。境界面 Γ_c と Γ_d を合わせて Γ と書くことにする。また、ノードの総数を、 $N = N_c + N_d$ とする。電位等の物理量について、特に添字が付いてなければ真空側の値、 d の添字が付いている場合は誘電体側の値とする。境界要素面上の垂直方向のベクトルの正の向きは、上の図に示されるように取るものとする。

8.4.a 領域 Ω に注目したときの基本式

点 \mathbf{r}_i ($i=1,2,\dots,N$) は全て領域 Ω の外側に存在する。よって、第 8.2.c 節の最後の式は、以下のように書き下せる。

$$0 = \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS'$$

ただし、 $\mathbf{n}' = \mathbf{n}(\mathbf{r}')$ とする。

8.4.b 領域 Ω_d に注目したときの基本式

点 \mathbf{r}_i ($i = N_c + 1, N_c + 2, \dots, N_c + N_d$) は領域 Ω_d の内側に存在する。よって、第 8.2.c 節の最後の式は、以下のように書き下せる。

$$\begin{aligned} & \phi_d(\mathbf{r}_i) \\ &= \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial \phi_d(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi_d(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \end{aligned}$$

ただし、 $\mathbf{n}'_d = \mathbf{n}_d(\mathbf{r}')$ とする。

また、点 \mathbf{r}_i ($i \neq N_c + 1, N_c + 2, \dots, N_c + N_d$) は領域 Ω_d の外側に存在する。よって、第 8.2.c 節の最後の式は、以下のように書き下せる。

$$0 = \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial \phi_d(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi_d(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS'$$

8.4.c 境界 Γ_d での接続条件

$\mathbf{r} \in \Gamma_d$ のとき、

$$\phi_d(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})$$

$$\varepsilon_d \mathbf{n}_d(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \phi_d(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + \varepsilon \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = \sigma(\mathbf{r})$$

ただし、 $\sigma(\mathbf{r})$ は表面電荷密度を表す。また、 $\mathbf{n}_d(\mathbf{r}) = -\mathbf{n}(\mathbf{r})$ が成立する。

次の点に注意する。上の二番目の接続条件は、ガウスの法則である、

$$\int \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} dS = \frac{q}{\varepsilon}$$

から、導出されたものである。

8.4.d 基本式の整理

境界条件を用いて、領域 Ω_d に注目したときの基本式を書き直す。まず、境界 Γ_d において、

$$\phi_d(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{n}_d(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \phi_d(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\sigma(\mathbf{r})}{\varepsilon_d}$$

であることに注意する。

第 8.4.b 節で、次の基本式を得ている。点 \mathbf{r}_i ($i = N_c + 1, N_c + 2, \dots, N_c + N_d$) は領域 Ω_d の内側に存在し、点 \mathbf{r}_i での基本式は次で与えられる。

$$\begin{aligned} & \phi_d(\mathbf{r}_i) \\ &= \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial \phi_d(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi_d(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \end{aligned}$$

この式に、上で求めた境界条件を代入して、以下を得る。

$$\begin{aligned} & \phi(\mathbf{r}_i) \\ &= \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' \\ &+ \int_{\Gamma_d} \left[-G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) + G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{\varepsilon_d} + \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \end{aligned}$$

点 \mathbf{r}_i ($i \neq N_c + 1, N_c + 2, \dots, N_c + N_d$) は領域 Ω_d の外側に存在し、点 \mathbf{r}_i での基本式は次で与えられる。

$$\begin{aligned} & 0 \\ &= \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial \phi_d(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi_d(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}'_d \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \end{aligned}$$

この式に、上で求めた境界条件を代入して、以下を得る。

$$\begin{aligned} & 0 \\ &= \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' \\ &+ \int_{\Gamma_d} \left[-G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) + G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{\varepsilon_d} + \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \end{aligned}$$

上記の結果を、第 8.4.a 節で求めた、領域 Ω に注目したときの以下の基本式と組み合わせる。

$$\begin{aligned}
& 0 \\
&= \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' \\
&+ \int_{\Gamma_c} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \\
&+ \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS'
\end{aligned}$$

点 \mathbf{r}_i ($i=1,2,\dots,N_c$) のとき、以下を得る。

$$\begin{aligned}
& 0 \\
&= \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_c} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \\
&+ \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d} \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) + G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{\varepsilon_d} \right] dS'
\end{aligned}$$

点 \mathbf{r}_i ($i=N_c+1, N_c+2, \dots, N_c+N_d$) のとき、以下を得る。

$$\begin{aligned}
& \phi(\mathbf{r}_i) \\
&= \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_c} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) - \phi(\mathbf{r}') \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) \right] dS' \\
&+ \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' + \int_{\Gamma_d} \left[G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d} \left(\mathbf{n}' \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'} \right) + G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \frac{\sigma(\mathbf{r}')}{\varepsilon_d} \right] dS'
\end{aligned}$$

8.4.e 離散化

点 \mathbf{r}_i ($i=1,2,\dots,N_c$) のとき、

$$\begin{aligned}
& \sum_{k=1}^{N_c} G_{ik} (\partial \phi)_k + \left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d} \right) \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} G_{ik} (\partial \phi)_k + \frac{1}{\varepsilon_d} \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} G_{ik} \sigma_k \\
&= \sum_{k=1}^{N_c} (\partial G)_{ik} \phi_k - \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' - \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV'
\end{aligned}$$

および、

$$\phi_i = V$$

を得る。

点 \mathbf{r}_i ($i=N_c+1, N_c+2, \dots, N_c+N_d$) のとき、

$$\begin{aligned}
& -\phi_i + \sum_{k=1}^{N_c} G_{ik}(\partial\phi)_k + \left(\frac{\varepsilon_d - \varepsilon}{\varepsilon_d} \right) \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} G_{ik}(\partial\phi)_k + \frac{1}{\varepsilon_d} \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} G_{ik}\sigma_k \\
& = \sum_{k=1}^{N_c} (\partial G)_{ik} \phi_k - \int_{\Omega} \frac{1}{\varepsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV' - \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV'
\end{aligned}$$

および、

$$-\phi_i - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} G_{ik}(\partial\phi)_k + \frac{1}{\varepsilon_d} \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} G_{ik}\sigma_k + \sum_{k=N_c+1}^{N_c+N_d} (\partial G)_{ik} \phi_k = - \int_{\Omega_d} \frac{1}{\varepsilon_d} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dV'$$

を得る。

8.5 LCPD 像の計算方法

KPFM は、試料表面の局所接触電位差(local contact potential difference, LCPD)像を計測することを特徴としている。しかし、これまで説明してきた境界要素法による解法は、領域内の電位分布を求めるものであり、試料表面のLCPD像を求めているわけではない。そこで、LCPD像を計算するために、以下の工夫を行う。

まず、導体である探針に印加する電圧を、一定の範囲内で等分割された値に設定する。ここでは、具体例として、探針に印加する電圧を、 $-1.0[V]$ 、 $-0.6[V]$ 、 $-0.2[V]$ 、 $0.2[V]$ 、 $0.6[V]$ 、 $1.0[V]$ の6個とする。これらの各電圧設定の場合での、探針が感じる z 方向の力を $F(V)$ と書くことにする。すると、各電圧設定で境界要素法問題を解くことにより、6個の電圧に対して、6個の力である $F(-1.0)$ 、 $F(-0.6)$ 、 $F(-0.2)$ 、 $F(0.2)$ 、 $F(0.6)$ 、 $F(1.0)$ が得られることになる。

ここで、探針の感じる力が、

$$F(V) = aV^2 + bV + c$$

というように電圧 V の2次多項式で近似できると仮定する。このような近似が成立する物理的な理由は、この節の最後で説明する。このような仮定は、 V の値が十分小さい場合に成立すると予想される。そこで、上記の6個の電圧に関して、この近似式が成立すると仮定して、係数 a 、 b 、 c を求めることにする。

これは、以下の最適化問題を解くことに相当する。

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} (-1.0)^2 & (-1.0)^1 & (-1.0)^0 \\ (-0.6)^2 & (-0.6)^1 & (-0.6)^0 \\ (-0.2)^2 & (-0.2)^1 & (-0.2)^0 \\ (0.2)^2 & (0.2)^1 & (0.2)^0 \\ (0.6)^2 & (0.6)^1 & (0.6)^0 \\ (1.0)^2 & (1.0)^1 & (1.0)^0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F(-1.0) \\ F(-0.6) \\ F(-0.2) \\ F(0.2) \\ F(0.6) \\ F(1.0) \end{bmatrix}$$

上記のように行列、ベクトルを定義して、以下の量(ノルム)が最小になるベクトル \mathbf{x} を求める。

$$\|\mathbf{W} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{F}\|$$

上記の操作で、ベクトル \mathbf{x} 、すなわち、係数 a 、 b 、 c が求められたとする。すると、探針の感じる力は、近似的にはあるが、以下のように書き下せる。

$$F(V)$$

$$= aV^2 + bV + c$$

$$= a \left(V + \frac{1}{2} \frac{b}{a} \right)^2 - \frac{1}{4} \frac{b^2}{a} + c$$

従って、

$$V = -\frac{1}{2} \frac{b}{a}$$

とすると、探針の受ける力は極小値を取る。この電位 V の値を LCPD と解釈するのである。

最後に、探針の感じる力 F が、電圧 V の 2 次多項式で近似できる理由を説明する。下の図は、試料 A と探針 B を接近させたときのフェルミ準位の変化と接触電位差 V_{cpd} の関係を示した図である。試料 A と探針 B が離れているときは、それぞれのフェルミ準位から真空準位までのエネルギー差は、 ϕ_A 、 ϕ_B で表されるとする。試料 A と探針 B を接近させるとそれぞれに表面電荷が誘導され、互いのフェルミ準位は等しくなる。このとき、試料 A と探針 B の間には、接触電位差 $V_{\text{cpd}} = \phi_B - \phi_A$ が生じる。探針 B に電圧 V を印加すると、試料 A と探針 B の電位差は、 $V_{\text{cpd}} - V$ となる。従って、試料 A と探針 B の間で蓄えられるエネルギーは、試料 A と探針 B の間の静電容量を $C(z)$ として、

$$E = \frac{1}{2} C(z) (V_{\text{cpd}} - V)^2$$

となる。静電容量 $C(z)$ は、試料 A と探針 B の距離 z に依存することに注意する。探針が感じる力 F は、これを、変数 z で微分したもので、

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{\text{cpd}} - V)^2$$

と表わされる。よって、 F が V の 2 次多項式であることが理解される。

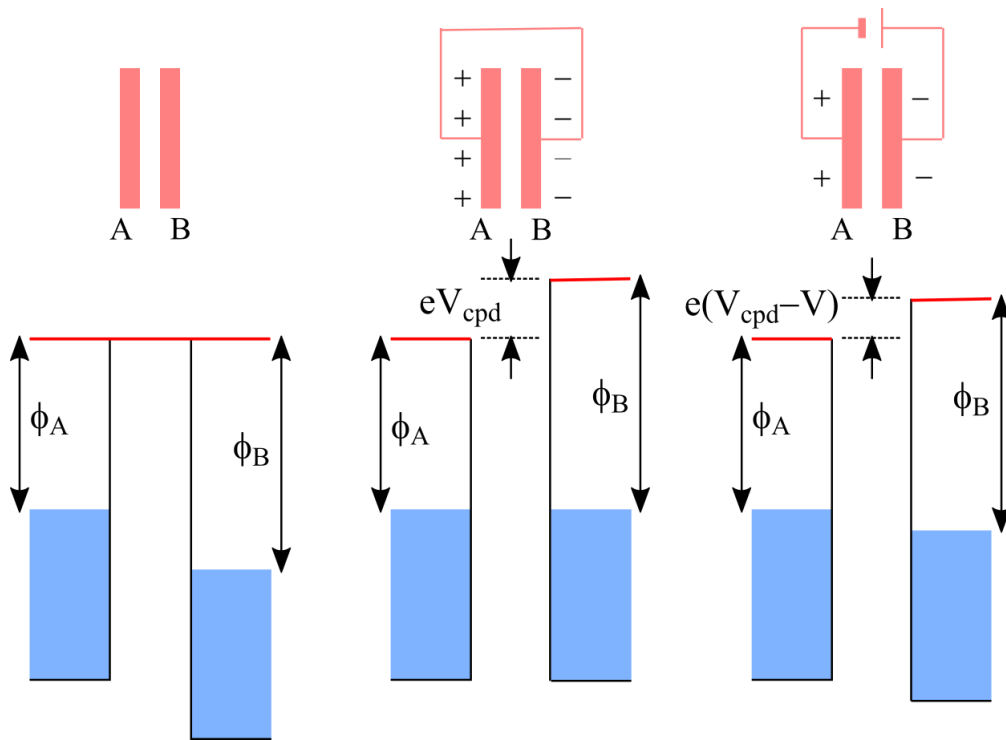


図 152 試料 A と探針 B を接近させたときのフェルミ準位の変化と接触電位差 V_{cpd} の関係を示した図

8.6 DLVO 理論を考慮したシミュレーション計算

macroKPFMでは、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論を考慮して、探針・試料が電解溶液中にある場合のAFM画像をシミュレートすることが可能となっている。その計算方法を以下に説明する。

DLVO理論では、探針・試料表面は負の電荷を持つイオンが付着していると仮定する。電解溶液中には、正の電荷を持つイオンが溶け込んでいると仮定する。溶液中の正イオンは、探針・試料表面に引き寄せられ、電気二重層を構成する。この電気二重層の働きにより、探針・試料間に斥力が発生する。DLVO理論の基礎は、本ガイドブックの第6.6節で説明されているので、参照されたい。

8.6.a Poisson-Boltzmann 方程式

電解溶液中に、電荷 ze と $-ze$ の二種類の正負のイオンが溶けているとする。Boltzmannの分布則より、イオン濃度として以下を得る。

$$\rho_+ = \rho_{0,+} \text{Exp}[-ze\phi/(k_B T)] \quad (\text{正イオン濃度})$$

$$\rho_- = \rho_{0,-} \text{Exp}[ze\phi/(k_B T)] \quad (\text{負イオン濃度})$$

ただし、 ϕ は電位を表すとする。また、 T は温度を表すとする。

$\phi = 0$ で、 $\rho_+ = \rho_-$ とする。よって、 $\rho_{0,+} = \rho_{0,-} = \rho_0$ を得る。Poissonの式より以下を得る。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} z e (\rho_+ - \rho_-)$$

Poisson-Boltzmann方程式として以下を得る。

$$\nabla^2 \phi = -\frac{z e \rho_0}{\epsilon \epsilon_0} \left[e^{-z e \phi / (k_B T)} - e^{z e \phi / (k_B T)} \right] = \frac{2 z e \rho_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh\left(\frac{z e \phi}{k_B T}\right)$$

しかし、この形のPoisson-Boltzmann方程式を解くのは難しい。そこで、以下の仮定を置く。

$$\frac{z e \phi}{k_B T} \ll 1$$

これにより、Poisson-Boltzmann方程式は以下の形に近似できる。

$$\nabla^2 \phi = \frac{2 z e \rho_0}{\epsilon \epsilon_0} \frac{z e \phi}{k_B T} = \kappa^2 \phi$$

ただし、

$$\kappa = \left(\frac{2 \rho_0 e^2 z^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}$$

とする。この κ という量の逆数は、Debye長さと呼ばれている。

さらに、溶液中に電荷が分布している場合を考え、上の式を次のように変形する。

$$(\nabla^2 - \kappa^2) \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho(\mathbf{r})$$

ただし、 $\rho(\mathbf{r})$ は点 \mathbf{r} での電荷密度である。 $\kappa = 0$ とすれば、上の式は通常のPoisson方程式に一致する。

8.6.b グリーン関数

グリーン関数 $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を求める。グリーン関数の定義を次の式で与えることにする。

$$(\nabla^2 - \kappa^2) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

$G(\mathbf{r})$ は以下のようにして求められる。

まず、 $G(\mathbf{r})$ のフーリエ変換を以下のように定義する。

$$\hat{G}(\mathbf{k}) = \int G(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$G(\mathbf{r})$ は $\hat{G}(\mathbf{k})$ を使って以下のように書き下せる。

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{G}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{k}$$

また、デルタ関数が以下のように書けることを思い出す。

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{k}$$

グリーン関数の定義式に、上の式で与えられた $G(\mathbf{r})$ 、 $\delta(\mathbf{r})$ を代入すると以下が得られる。

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{G}(\mathbf{k})(-k^2 - \kappa^2)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{k} = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{k}$$

よって、

$$\hat{G}(\mathbf{k}) = \frac{1}{k^2 + \kappa^2}$$

を得る。よって、 $G(\mathbf{r})$ は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{1}{k^2 + \kappa^2} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{k} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi k^2 \sin\theta \frac{e^{ikr\cos\theta}}{k^2 + \kappa^2} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \int_0^\pi d\theta k^2 \sin\theta \frac{e^{ikr\cos\theta}}{k^2 + \kappa^2} \end{aligned}$$

ここで、 $\mu = \cos\theta$ という変数を導入する。すると、 $d\mu = -\sin\theta d\theta$ より、上の式は、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}) &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \int_{-1}^1 d\mu \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2} e^{ikr\mu} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2} \left[\frac{e^{ikr\mu}}{ikr} \right]_{\mu=-1}^{\mu=1} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{k^2 + \kappa^2} \frac{2 \sin kr}{kr} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{r} \int_0^\infty dk \frac{k \sin kr}{k^2 + \kappa^2} \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{r} \frac{\pi}{2} e^{-\kappa r} \\ &= \frac{1}{4\pi r} e^{-\kappa r} \end{aligned}$$

最終的に、グリーン関数として以下が得られた。

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

また、グリーン関数の微分として以下が得られる。

$$\nabla' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{(1 + \kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \exp(-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

8.6.c グリーンの定理

グリーンの定理は以下で与えられる。

$$\int_V [\varphi(\mathbf{r})\nabla^2\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla^2\varphi(\mathbf{r})]dV = \int_S [\varphi(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\varphi(\mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}dS$$

この式を、以下のように変更する。

$$\int_V [\varphi(\mathbf{r})(\nabla^2 - \kappa^2)\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})(\nabla^2 - \kappa^2)\varphi(\mathbf{r})]dV = \int_S [\varphi(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r})\nabla\varphi(\mathbf{r})] \cdot \mathbf{n}dS$$

さらに、積分変数を \mathbf{r} から \mathbf{r}' に変更する。

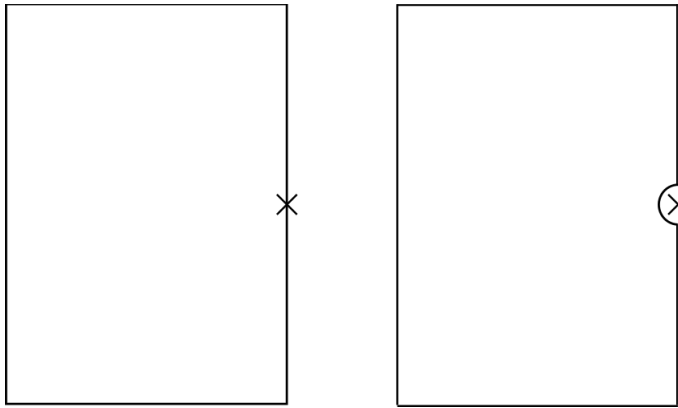
$$\int_V [\varphi(\mathbf{r}')(\nabla'^2 - \kappa^2)\psi(\mathbf{r}') - \psi(\mathbf{r}')(\nabla'^2 - \kappa^2)\varphi(\mathbf{r}')]dV' = \int_S [\varphi(\mathbf{r}')\nabla'\psi(\mathbf{r}') - \psi(\mathbf{r}')\nabla'\varphi(\mathbf{r}')] \cdot \mathbf{n}'dS'$$

上の式に、 $\varphi(\mathbf{r}') = G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 、 $\psi(\mathbf{r}') = \phi(\mathbf{r}')$ を代入して、以下を得る。

$$\int_V \phi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')dV' = \int_V \frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \rho(\mathbf{r}')G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')dV' + \int_S [G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')(\mathbf{n}' \cdot \nabla'\phi(\mathbf{r}')) - \phi(\mathbf{r}')(\mathbf{n}' \cdot \nabla'G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))]dS'$$

ただし、 \mathbf{n}' は領域の内から外へ向かう単位法線ベクトルを表している。

8.6.d 境界上での場の量 $\phi(\mathbf{r})$ の取り扱い



左上の図のように、境界上の点における場の量 $\phi(\mathbf{r})$ は、そのままでは取り扱いが難しい。そこで、右上の図のように、境界上の点 \mathbf{r} を除いた境界面を考えることにする。点を取り除く方法は、微小な半球面で境界面をくり抜くこととする。このようにすると、 \mathbf{r} は領域の外になるので、第 8.6.c 節の最後の式の左辺の値は、

$$\int_V \phi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')dV' = 0$$

でゼロとなる。

第 8.6.c 節の最後の式の右辺第二項は次のように計算される。

$$\begin{aligned}
& \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\mathbf{n}' \cdot \nabla' \phi(\mathbf{r}')) dS' \\
& = (\text{点 } \mathbf{r} \text{ を除くための半球領域} + (\text{それ以外の領域})) \\
& = \left[\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n \phi)(\mathbf{r}') \frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2} \right] + \text{P} \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' \\
& = \left[\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') \frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2} \right] + \text{P} \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' \\
& = \text{P} \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS'
\end{aligned}$$

ただし、 $(\partial_n \phi)(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$ で、この関数は有界であると仮定した。点 \mathbf{r} を除くための半球領域の表面積は $\frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2}$ として計算している。記号 P は Cauchy の主値積分を表している。

第 8.6.c 節の最後の式の右辺第三項は次のように計算される。

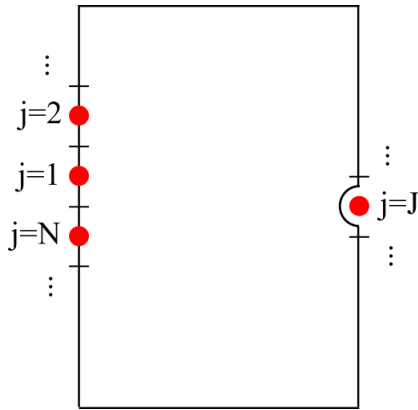
$$\begin{aligned}
& - \int_S \phi(\mathbf{r}')(\mathbf{n}' \cdot \nabla' G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')) dS' \\
& = (\text{点 } \mathbf{r} \text{ を除くための半球領域} + (\text{それ以外の領域})) \\
& = - \left[\lim_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'} \phi(\mathbf{r}') \frac{(1+\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\exp(-\kappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} (\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}') \frac{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{2} \right] - \text{P} \int_S \phi(\mathbf{r}')(\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}') dS' \\
& = -\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \text{P} \int_S \phi(\mathbf{r}')(\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}') dS'
\end{aligned}$$

ただし、 $(\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot \frac{\partial G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{r}'}$ としている。また、点 \mathbf{r} を除くための半球面においては、 $\mathbf{n}(\mathbf{r}') // (\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ であり、 \mathbf{n} が領域の内から外へ向う法線ベクトルであることを考慮すると、 $\mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r}-\mathbf{r}') = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ を得る。この事実を上記の計算の過程で使っている。

以上の計算から、第 8.6.c 節の最後の式は次のように書き換えられる。

$$0 = \int_V \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') dV' + \text{P} \int_S G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')(\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \text{P} \int_S \phi(\mathbf{r}')(\partial'_n G)(\mathbf{r}-\mathbf{r}') dS'$$

8.6.e 境界面の離散化



上の図のように境界面を離散化し、各境界要素に番号を割り振る。第 8.6.d 節の最後の式の右辺第二項は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{P} \int_S G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' \\
 &= \sum_{j \neq J} \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' + \mathbf{P} \int_{S_J} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS' \\
 &= \left(\sum_{j \neq J} G_j \right) + G_J
 \end{aligned}$$

ただし、

$$G_j = \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS'$$

$$G_J = \mathbf{P} \int_{S_J} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') (\partial_n \phi)(\mathbf{r}') dS'$$

としている。

第 8.6.d 節の最後の式の右辺第四項は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{P} \int_S \phi(\mathbf{r}') (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' \\
 &= \sum_{j \neq J} \int_{S_j} \phi(\mathbf{r}') (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' + \mathbf{P} \int_{S_J} \phi(\mathbf{r}') (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' \\
 &= \left(\sum_{j \neq J} (\partial G)_j \right) + (\partial G)_J
 \end{aligned}$$

ただし、

$$(\partial G)_j = \int_{S_j} \phi(\mathbf{r}') (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS'$$

$$(\partial G)_J = \mathbf{P} \int_{S_J} \phi(\mathbf{r}') (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS'$$

としている。

以上の計算から、第 8.6.d 節の最後の式は次のように書き換えられる。

$$0 = \int_V \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' + \left(\sum_{j \neq J} G_j \right) + G_J - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \left(\sum_{j \neq J} (\partial G)_j \right) - (\partial G)_J$$

8.6.f 一定要素近似

$\mathbf{r} \in S_j$ なら、 $\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}_j)$ 、 $(\partial_n \phi)(\mathbf{r}) = (\partial_n \phi)(\mathbf{r}_j)$ と仮定する。さらに、次の記法を導入する。

$$\phi_j = \phi(\mathbf{r}_j)$$

$$(\partial \phi)_j = (\partial_n \phi)(\mathbf{r}_j)$$

これにより、 G_j 、 G_J 、 $(\partial G)_j$ 、 $(\partial G)_J$ は、以下のように書き下せる。

$$G_j = [(\partial \phi)_j] \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' = (\partial \phi)_j G_{jj} \quad \text{for } j \neq J$$

$$G_J = [(\partial \phi)_J] P \int_{S_J} G(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS' = (\partial \phi)_J G_{JJ}$$

$$(\partial G)_j = [\phi_j] \int_{S_j} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' = \phi_j (\partial G)_{jj} \quad \text{for } j \neq J$$

$$(\partial G)_J = [\phi_J] P \int_{S_J} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS' = \phi_J (\partial G)_{JJ}$$

ただし、

$$G_{jj} = \int_{S_j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' \quad \text{for } j \neq J$$

$$G_{JJ} = P \int_{S_J} G(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS'$$

$$(\partial G)_{jj} = \int_{S_j} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}') dS' \quad \text{for } j \neq J$$

$$(\partial G)_{JJ} = P \int_{S_J} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_J - \mathbf{r}') dS'$$

としている。

第 8.6.e 節の最後の式の右辺第一項を書き換えることにする。電荷密度を次のように点電荷の集まりとする。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$$

すると、以下のように書き換えられる。

$$\int_V \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' = \int_V \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_k q_k \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k)$$

以上の記法により、第 8.6.e 節の最後の式を次のように書き換える。

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \sum_{j \neq J} G_{Jj}(\partial\phi)_j + G_{JJ}(\partial\phi)_J - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \sum_{j \neq J} (\partial G)_{Jj} \phi_j - (\partial G)_{JJ} \phi_J \\
&= \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \sum_j G_{Jj}(\partial\phi)_j - \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) - \sum_j (\partial G)_{Jj} \phi_j
\end{aligned}$$

8.6.g 境界条件

第 8.6.f 節の最後の式において、 \mathbf{r} も \mathbf{r}_j も、境界上から取り除いた点であり、同じものである。そこで、これを \mathbf{r}_i と書くことにする。第 8.6.f 節の最後の式は以下のように書き下せる。

$$0 = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} \sum_{\mathbf{r}_k \in V} q_k G(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) + \sum_j G_{ij}(\partial\phi)_j - \frac{1}{2} \phi_i - \sum_j (\partial G)_{ij} \phi_j$$

ここで、 $(\partial G)_{ii}$ に $-1/2$ を繰り込めば、上式の右辺第二項目が消せることに注意する。

上の連立方程式の総数は、 $i \in \{1, 2, \dots, N\}$ なので N 個である。一方、未知変数は、 $\{\phi_i\}$ 、 $\{(\partial\phi)_i\}$ の合計 $2N$ 個である。そこで、問題を解くには、さらに N 個の関係式が必要となる。

さらに必要な N 個の関係式は、境界条件として与えることになる。

金属探針の表面を境界面と考えた場合、以下のとおりとなる。

$\phi_i = V$: 表面電位、既知の量、境界条件として与える

$(\partial\phi)_i$: 垂直電場、未知の量

誘電体試料の表面を境界面と考えた場合、以下のとおりとなる。

$\phi_i = V$: 表面電位、未知の量

$(\partial\phi)_i$: 垂直電場、既知の量、境界条件として与える

ガウスの法則により試料表面上の点 \mathbf{r} で、以下の関係式が成立する。

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})$$

よって、

$$(\partial\phi)_i = \frac{\sigma_i}{\varepsilon + \varepsilon'}$$

を得る。ただし、 ε' は誘電体の誘電率である。従って、表面電荷密度を境界条件として与えれば良いことになる。

以上のようにして N 個の境界条件を与えれば、未知変数は N 個となり、原理的には問題が解けることになる。

8.6.h 係数行列の計算

まず、非対角成分について考える。

$$G_{ij} = \int_{S_j} G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS' \quad \text{for } i \neq j$$

$$(\partial G)_{ij} = \int_{S_j} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS' \quad \text{for } i \neq j$$

ところで、グリーン関数について以下の関係式が得られている。

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$$(\partial'_n G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{(1 + \kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \exp(-\kappa|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \mathbf{n}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

\mathbf{r}_i と S_j の距離が十分に離れていれば、以下のように近似できる。

$$G_{ij} = G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Delta S_j \quad \text{for } i \neq j$$

$$(\partial G)_{ij} = (\partial'_n G)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Delta S_j \quad \text{for } i \neq j$$

\mathbf{r}_i と S_j の距離があまり離れていない場合、もしくは、 $i = j$ の場合、

$$G_{ii} = P \int_{S_i} G(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS'$$

$$(\partial G)_{ii} = \frac{1}{2} + P \int_{S_i} (\partial'_n G)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') dS'$$

を求めるには、積分を実行しなくてはならない。その方法は以下のとおりである。

積分領域 S_j は平面多角形であると仮定する。よって、 S_j の全ての頂点は同一の平面上に存在する。 \mathbf{r}_i から S_j へ垂直に降ろした足を原点とする。 S_j の横たわる平面を xy 平面とし、原点から \mathbf{r}_i へ向かう方向を z 軸の正の方向とする。 S_j 内の点は $(x, y, 0)$ と表される。 \mathbf{r}_i は $(0, 0, h)$ と書ける。

まず、 G_{ij} を計算する。

$$\begin{aligned} 4\pi G_{ij} &= \int_{S_j} \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'|} dx dy \\ &= \int_{S_j} \frac{\exp(-\kappa\sqrt{x^2 + y^2 + h^2})}{\sqrt{x^2 + y^2 + h^2}} dx dy \\ &= \int_{S_j} \frac{\exp(-\kappa\sqrt{r^2 + h^2})}{\sqrt{r^2 + h^2}} r dr d\theta \end{aligned}$$

θ 方向の S_j 内での r の最小値、最大値を $R_{\min}(\theta)$ 、 $R_{\max}(\theta)$ とする。

$$\begin{aligned}
4\pi G_{ij} &= \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \int_{R_{\min}(\theta)}^{R_{\max}(\theta)} dr \frac{r \exp(-\kappa\sqrt{r^2+h^2})}{\sqrt{r^2+h^2}} dr \\
&= \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \frac{1}{\kappa} \left[-\exp(-\kappa\sqrt{R_{\max}(\theta)^2+h^2}) + \exp(-\kappa\sqrt{R_{\min}(\theta)^2+h^2}) \right]
\end{aligned}$$

原点が S_j に含まれているときは、 $\theta_{\min} = 0$ 、 $\theta_{\max} = 2\pi$ 、 $R_{\min}(\theta) = 0$ となる。 $i = j$ のときは、 $h = 0$ とする。

次に、 $(\partial G)_{ij}$ を計算する。

$$\begin{aligned}
4\pi(\partial G)_{ij} &= 2\pi\delta_{ij} + \int_{S_j} \frac{(1+\kappa|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}|)\exp(-\kappa|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}|)}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}|^3} \mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot (\mathbf{r}_i-\mathbf{r}) dx dy \\
&= 2\pi\delta_{ij} + \int_{S_j} \frac{(1+\kappa\sqrt{r^2+h^2})\exp(-\kappa\sqrt{r^2+h^2})}{(r^2+h^2)^{3/2}} h r dr d\theta \\
&= 2\pi\delta_{ij} + \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta \int_{R_{\min}(\theta)}^{R_{\max}(\theta)} dr h \frac{(1+\kappa\sqrt{r^2+h^2})\exp(-\kappa\sqrt{r^2+h^2})}{(r^2+h^2)^{3/2}} r \\
&= 2\pi\delta_{ij} + \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} d\theta h \left[-\frac{\exp(-\kappa\sqrt{h^2+R_{\max}(\theta)^2})}{\sqrt{h^2+R_{\max}(\theta)^2}} + \frac{\exp(-\kappa\sqrt{h^2+R_{\min}(\theta)^2})}{\sqrt{h^2+R_{\min}(\theta)^2}} \right]
\end{aligned}$$

$\forall \mathbf{r} \in S_i$ なら $(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0$ より、主値積分の値はゼロとなる。

8.6.i 実際の計算方法

実際に問題を解くには、次のように連立方程式をまとめると良い。任意の $i \in \{1, 2, \dots, N\}$ について、 ϕ_i と $(\partial\phi)_i$ のうち、どちらか一方が既知の量で境界条件として与えられ、他方が未知の量である。

具体例として、 $N=2$ 、 $i \in \{1, 2\}$ として、

$\phi_1, (\partial\phi)_2$: 未知の量

$\phi_2, (\partial\phi)_1$: 既知の量

とする。

解くべき方程式は次の二つである。

$$\sum_{j \in \{1, 2\}} G_{1j}(\partial\phi)_j - \sum_{j \in \{1, 2\}} (\partial G)_{1j}\phi_j = 0$$

$$\sum_{j \in \{1, 2\}} G_{2j}(\partial\phi)_j - \sum_{j \in \{1, 2\}} (\partial G)_{2j}\phi_j = 0$$

これを、以下のように書き換える。

$$-(\partial G)_{11}\phi_1 + G_{12}(\partial\phi)_2 = -G_{11}(\partial\phi)_1 + (\partial G)_{12}\phi_2$$

$$-(\partial G)_{21}\phi_1 + G_{22}(\partial\phi)_2 = -G_{21}(\partial\phi)_1 + (\partial G)_{22}\phi_2$$

そこで、

$$H_{11} = -(\partial G)_{11}$$

$$H_{12} = G_{12}$$

$$H_{21} = -(\partial G)_{21}$$

$$H_{22} = G_{22}$$

$$X_1 = \phi_1$$

$$X_2 = (\partial\phi)_2$$

$$a_1 = -G_{11}(\partial\phi)_1 + (\partial G)_{12}\phi_2$$

$$a_2 = -G_{21}(\partial\phi)_1 + (\partial G)_{22}\phi_2$$

とすると、以下の方程式が得られる。

$$\sum_j H_{ij} X_j = a_i$$

上の方程式を解いて、 $\{X_i\}$ を求めれば良いことになる。

8.7 ファンデルワールス力を考慮した計算

macroKPFM ソルバーには、ファンデルワールス力を考慮する機能が追加されている。ファンデルワールス力は、以下の式から算出される。

$$F = \frac{\sqrt{H_1 H_2}}{\pi^2} dH_1 V_1 dV_2 \left[\frac{6}{r^6} \left(1 - \frac{R^6}{r^6} \right) \frac{1}{r} \right]$$

ただし、 R は斥力半径で、ボーア半径の2倍に設定する。ボーア半径は、次の式で与えられる。

$$R = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

\hbar はプランク定数、 m_e は電子の質量、 e は単位素電荷とする。 H_1 、 H_2 は、探針、試料のハーメーカー定数とする。 dV_1 、 dV_2 は、微小体積要素とする。 r は、 dV_1 と dV_2 の間の距離とする。

実際の数値計算では、探針の全体積が一点に集中していると仮定する。つまり、探針は、単一の体積要素から成ると仮定する。一方、試料の体積要素は、境界要素メッシュに応じて分散していると仮定する。このような仮定により、探針の体積要素と試料の体積要素の間の距離 r を計算する回数が、試料のメッシュ体積要素の個数だけで十分となり、計算量を低く抑えることが可能となる。

8.8 入力すべきパラメータのリスト

この節では、project ファイルに入力すべきパラメータの説明をする。

| パラメータ名 | パラメータ値の物理的意味 |
|------------------|-------------------------|
| Tip | 探針の形状、回転楕円体(spheroid)など |
| Tip, Position, x | 探針先端部の初期位置の x 座標 |

| | |
|---|---|
| Tip, Position, y | 探針先端部の初期位置の y 座標 |
| Tip, Position, z | 探針先端部の初期位置の z 座標 |
| Tip, Rotation, alpha | 探針形状の x 軸周りの回転角 |
| Tip, Rotation, beta | 探針形状の y 軸周りの回転角 |
| Tip, Rotation, gamma | 探針形状の z 軸周りの回転角 |
| Tip, Size, w | 探針形状全体の幅 |
| Tip, Size, d | 探針形状全体の深さ |
| Tip, Size, h | 探針形状全体の高さ |
| Tip, ScanArea, w | 探針の走査範囲の幅 |
| Tip, ScanArea, d | 探針の走査範囲の深さ |
| Tip, ScanArea, h | 探針の走査範囲の高さ |
| DistanceFromSamples | 探針と試料の高さ方向の距離 |
| Sample | 試料の形状データ、回転楕円体(spheroid)、直方体(Rectangular Parallelepiped)、bem 形式形状データなど |
| Sample, Position, x | 試料の位置の x 座標 |
| Sample, Position, y | 試料の位置の y 座標 |
| Sample, Position, z | 試料の位置の z 座標 |
| Sample, Rotation, alpha | 試料形状の x 軸周りの回転角 |
| Sample, Rotation, beta | 試料形状の y 軸周りの回転角 |
| Sample, Rotation, gamma | 試料形状の z 軸周りの回転角 |
| Sample, Size, w | 試料形状全体の幅 |
| Sample, Size, d | 試料形状全体の深さ |
| Sample, Size, h | 試料形状全体の高さ |
| Sample, Property, relative_permittivity | 試料の比誘電率 |
| Sample, PointCharge, x | 点電荷の x 座標 |
| Sample, PointCharge, y | 点電荷の y 座標 |
| Sample, PointCharge, z | 点電荷の z 座標 |
| Sample, PointCharge, charge | 点電荷の電荷値、素電荷を単位としている |
| Simulation_mode | macroKPFM、macroKPFM_DLVO、macroKPFM_DLVO_vanderWaals の三つのうちのどれかをオプションとして選択する |
| Tip, Ndiv, x | 探針の走査範囲の x 方向の分割数 |
| Tip, Ndiv, y | 探針の走査範囲の y 方向の分割数 |
| Tip, Ndiv, z | 探針の走査範囲の z 方向の分割数 |
| Tip, voltage, maximum | 探針にかかる電圧の最大値 探針の感じる力の像を求めたい場合は、ここに、探針に印加する電圧値を設定する LCPD 像を求めたい場合は、探針に印加する電圧の範囲の最大値を設定する |
| Tip, voltage, Ndiv | 探針の感じる力の像を求めたい場合は、この値を 0 とする |

| | |
|--|---|
| | LCPD 像を求めたい場合は、探針に印加する電圧の値の範囲の分割数を設定する |
| Environment, relative_permittivity | 真空、または、大気中での測定の場合は、1 を設定する 電解質溶液中での測定の場合は、溶液の比誘電率を設定する |
| DLVO_parameters, number_density_ion | 電解質溶液のイオン濃度 |
| DLVO_parameters, valency_ion | イオン電荷数 |
| DLVO_parameters, temperature | 温度 |
| Van_der_Waals_parameters, hamaker_tip | 探針のハーマーカ一定数 |
| Van_der_Waals_parameters, hamaker_sample | 試料のハーマーカ一定数 |
| Van_der_Waals_parameters, z_div | 試料の体積要素の高さ方向の分割数 |

第 9 章 構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)

9.1 古典原子力場モデル

9 章から 11 章では古典力学に基づいた原子スケール AFM 像シミュレータについての解説を行う。AFM 計測に用いる探針や基板、計測対象となる試料などの構造物は改めて言うまでもなく原子の集合体であり、原子同士の相互作用を過不足無く考慮することによって、構造物にかかる力の値や構造物の変形などを予測することが可能である。本シミュレータを適用する系の場合、構造物は固体表面や分子などのように原子が共有結合していることが多いため、それを可能な限り正しく表現することのできる相互作用のモデルが必要である。これを古典力学で扱える形で構築したものは一般に古典原子力場モデルと呼ばれており、その目的や対象構造物の種類などに応じて様々なモデルが考案されている。

本シミュレータでは Allinger et al.による MM₃ の力場モデルを用いる[Allinger1989]。構造最適化 AFM 像シミュレータでは以下の 9 種の原子間相互作用を考慮している。

1. 結合伸長相互作用 (文献[Allinger1989]式(1))
2. 角度曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(2))
3. ねじれ相互作用 (文献[Allinger1989]式(3))
4. 伸長・曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(4))
5. ねじれ・曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(5))
6. 曲がり・曲がり相互作用 (文献[Allinger1989]式(6))
7. クーロン相互作用 (電荷の分極などが存在する場合)
8. 双極子・双極子相互作用
9. Buckingham による (exp-6 型) ファンデルワールス相互作用 (文献[Allinger1989]式(7))

これらのうち 1 番目から 6 番目までは、結合した原子間に対して働く相互作用である。また、最後の exp-6 型ファンデルワールス相互作用の代わりに、古典原子シミュレーションの世界で使用頻度の高い

g'. 6-12 レナードジョーンズ型のファンデルワールス相互作用を用いることもできるように設計している。

参考文献

[Allinger1989] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**(23), (1989) 8551.

9.2 構造最適化計算

前節に羅列した相互作用は全て原子の位置のみの関数である。よって、系の全ポテンシャルエネルギー U は系を構成する原子の座標 $\{\mathbf{r}_i\}$ (ただし、 $i = 1, \dots, N$ であり、 N は系内の原子の総数) の関数 $U = U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ として書くことができる。系の温度が十分低く、かつ、探針移動の時間スケールが構造緩和の時間スケールに比べて十分長い場合、構造物は一瞬にして最も安定な形状へと変形すると考えてよい。言いかえると全ポテンシャルエネルギー U が最小となるような原子の座標が瞬時に実現されるとい

うことである。構造最適化 AFM 像シミュレータではこの仮定に基づいて構造の変形を考え、探針モデルに働く力を計算する。

多変数関数の最小値や、それを与える変数値を求めるための計算アルゴリズムはいくつか存在するが、本シミュレータでは共役勾配法を用いている。ちなみに共役勾配法の英訳は Conjugate-Gradient method であり、本シミュレータの略語 CG はここからつけられている。CG 法の概要は以下の通りである。

$3N$ 次元の空間を考える。この空間上の点を $\mathbf{x} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ とおき、系のエネルギー $U = U(\mathbf{x})$ をこの空間上の関数と考える。ある適当な点を $\mathbf{x}^{(0)}$ とすると、この点での系のエネルギー $U^{(0)} = U(\mathbf{x}^{(0)})$ は一般には最小値とはなっていない。この点から出発し、エネルギーの最小値およびそれを実現する点の座標を探索していく。ナイーブにはエネルギー面の下り勾配方向に沿ってエネルギーの極小値を渡り歩いていくという手順を思いつくだろう：

$$\mathbf{x}^{(n)} \rightarrow \mathbf{x}^{(n+1)} = \mathbf{x}^{(n)} - f^{(*)} \nabla U(\mathbf{x}^{(n)})$$

($f^{(*)}$ は $U^{(n+1)} = U(\mathbf{x}^{(n)} - f \nabla U(\mathbf{x}^{(n)}))$ が極小となるときの f の値)

ただしこの最急降下法と呼ばれている方法は計算効率の悪いことが知られている。それは常に、直前に進んできた向きと直交した方向に進まなければならない、それが大局的に見たときの最小値の方向に近くはないことが多いからである。

この欠点を解消した共役勾配法では以下のようにして共役な座標探索方向のベクトルを作り出し、座標を探していく。ここでは本シミュレータで採用している

Polak-Ribiere の方法を紹介します [Polak1971]。 $\mathbf{x}^{(n)}$ からの探索方向のベクトルを $\mathbf{h}^{(n)}$ と置く。また $\mathbf{x}^{(n)}$ での最急降下方向のベクトルを

$$\mathbf{g}^{(n)} = -\nabla U(\mathbf{x}^{(n)})$$

と置く。初期値は $\mathbf{h}^{(0)} = \mathbf{g}^{(0)}$ とするのが自然であろう。次の点 $\mathbf{x}^{(n+1)}$ での探索方向ベクトルは

$$\mathbf{h}^{(n+1)} = \mathbf{g}^{(n+1)} + \gamma^{(n)} \mathbf{h}^{(n)}$$

と決定する。ただし、

$$\gamma^{(n)} = \frac{(\mathbf{g}^{(n+1)} - \mathbf{g}^{(n)}) \cdot \mathbf{g}^{(n+1)}}{\mathbf{g}^{(n)} \cdot \mathbf{g}^{(n)}}$$

である。

ここで

$$\mathbf{g}^{(n+1)} = -\nabla U(\mathbf{x}^{(n+1)})$$

の求め方であるが、

$$U(\mathbf{x}^{(n+1)}) = U(\mathbf{x}^{(n)} + \lambda^{(n)} \mathbf{h}^{(n)})$$

という制限の中で極小値を取る点として $\mathbf{x}^{(n+1)}$ を得ることとする。このようにすることで $U(\mathbf{x})$ の 2 階微分係数を計算することなく、探索していくことができる。この方法は系のエネルギー関数の形が厳密に二次形式である場合には空間次元数回（今の場合 $3N$ 回）の座標の更新で最小値に辿りつくことが知られている。

なお、本シミュレータの場合、構造物の一部の原子は空間上に固定される必要がある。なぜなら例えば探針モデルを構成する原子全てを最安定座標へ配置するようにしてしまうと、それは探針モデルに働く力（探針を構成する原子に働く全ての力の合力）がゼロとなる配置を求めることになり、意味のある情報を得られないためである。

参考文献

[Polak1971] Polak, E., 1971, Computational Methods in Optimization (New York: Academic Press), §2.3.

9.3 探針・試料相互作用力の計算

探針モデルの位置を仮定し、前節の方法によって系を構成する全ての構造物の最安定形状を計算した後で、探針モデルを構成する原子に働く力の総和を計算すれば、探針と試料の相互作用力が得られる。本シミュレータではこの力を探針が感じる力と見なしている。この仮定の下、探針モデルの位置を鉛直方向に変えながら力を計算し、結果をプロットすればフォースカーブが得られ、試料表面（基板面）に平行に探針モデルの位置を変えながら計算し、結果をプロットすればフォースマップが得られることになる。なお、この計算で考慮される力は構造をまたいで働く力、つまり、ファンデルワールス力と（電荷の分極が存在していれば）クーロン力に由来する力である。

9.4 AFM 像の計算 —標準公式法—

ここまでの説明から分かるように、本シミュレータの計算原理には探針を駆動させるカンチレバーの運動の効果が取り入れられていない。しかし、探針と試料の相互作用がわずかしか発生しない場合、探針の振動に与えられる影響と探針に働く力のプロファイル（フォースカーブ）との間に単純な関係が存在することが知られている。より具体的には探針の共鳴振動周波数のシフト量（試料が存在するときとしないときの振動周波数値の差）が

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2\pi k A} \int_0^{2\pi} F_{TS}(z_0 + A \cos \theta) \cos \theta d\theta$$

という公式で計算できる[Sasaki2000]。ここで f_0 は探針先端に全く力が働かない場合の共鳴周波数、 k はカンチレバーのばね定数、 A は探針先端の振動振幅、 $F_{TS}(z)$ は探針の位置が z のときに探針先端が感じる力の鉛直方向成分の値、 z_0 は振動中心の z 座標、 θ は振動の位相（探針が一番高い位置にあるときがゼロ）である。本シミュレータではこの公式を用いて周波数シフト像を計算する機能が装備されている。

参考文献

[Sasaki2000] N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1334.

9.5 エネルギー散逸

AFM 測定ではカンチレバー振動にエネルギーの散逸が発生する。散逸の主な原因はレバーの内部摩擦などによるもの、(特に液中測定の場合は)周囲の流体との摩擦によるもの、そして、探針や試料の変形によるもの、探針や試料を構成する原子の熱振動によるものである。はじめの2つの原因を扱うことは本シミュレータの計算モデルの適用範囲外であり、ここではまず、探針や試料の変形によるエネルギー散逸量だけを考える。原子の熱振動による効果は、次節の分子動力学法による計算、あるいはブラウン運動による取扱いで考慮することが可能であるが[Gauthier2000]、その大きさはそれほど大きくないので、このシミュレータでは含めていない。

周波数シフト量の場合と同様に、この場合も探針試料間相互作用があまり強くないという条件の下での公式が存在し、振動の一周期の間に散逸するエネルギー量は

$$\Delta E = A \int_0^{2\pi} F_{TS}(z_0 + A \cos \theta) \sin \theta d\theta$$

という式で計算することができる[Sasaki2000]。記号の意味は前節と同じである。この式から分かるように、探針が近づくときと遠ざかる時にかかわらず、探針の高さが同じときに感じる力の値が等しい場合にはエネルギー散逸量はゼロになる。言い換えれば、非ゼロなエネルギー散逸量となるためには探針にかかる力がヒステリシスを持つ必要がある。

参考文献

[Gauthier2000] M. Gauthier and M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 5348.

[Sasaki2000] N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1334.

9.6 CG の使用法の実例 — 使用の手引 —

ここではペンタセン分子の周波数シフト像計算を例に使用法を紹介する。以下の手順で計算を実行することができる。ペンタセン分子の周波数シフト像の測定は 2009 年に Gross らによって初めて成功したが、この計算ではその測定像を良く再現する結果を得ることができる。

表 14 ペンタセン分子の周波数シフト像計算手順

| 設定内容 | 操作 |
|---------------------|--|
| SPM Simulator を起動する | |
| プロジェクトファイルを作成する。 | 1. ツールバー[File] - [New]をクリック 2. "Project name"の欄に適切なプロジェクトファイル名を入力。 3. 必要ならばディレクトリを変更後、"OK"ボタンをクリック |
| 探針モデルを選択する | Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Tip] - [File]を選択し、"co.txyz"をダブルクリックする(※1) |
| 試料モデルを選択する | Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Sample] - [File]を選択し、"pentacene_opti.txyz"をダブルクリックする(※1) |

| | | |
|----|---|---|
| | 探針の初期位置を(-9 Å, -5 Å, 4.5 Å)に設定する | Project Editor の"Component" - "Tip" - "Position"の設定項目において、 "x"を[-9]、 "y"を[-5]、 "z"を[4.5] に設定する |
| | 探針を動かす範囲を(18 Å, 10 Å, 1.1 Å)に設定する | Project Editor の"Component" - "Tip" - "ScanArea"の設定項目において、 "w"を[18]、 "d"を[10]、 "h"を[1.1] に設定する |
| | 構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)の入力パラメータを設定できるようにする | 1. シミュレータ選択ボックスから[CG]および[Calculation]を選択する。 2. Project Editor の[CG]タブを選択する |
| | 計算モードを「真空中計算」に設定する | Project Editor の"AFMmode"を[CG]に設定する |
| | スキャンモードを「探針高さ周波数シフト計算」モードに設定する | Project Editor の"Tip_Control" - "scanmode"を[ncAFMConstZ]に設定する(※2) |
| | 探針移動の変位量を「xy 方向に 0.2 Å」と設定する | Project Editor の"Tip_Control" - "delta_xy"を[0.2]に設定する |
| 0 | 周波数シフト計算のための各種パラメータを設定する | Project Editor の"Tip_Control" - "NC_Mode_Setting"の各種パラメータ (※2) を以下のように設定する 1. ThetaStepNumber ... [10] (z 軸方向の分割数) 2. TipZamplitude ... [0.6] (探針振動の振幅。単位 Å) 3. SpringConst ... [200] (カンチレバーのばね定数。単位 N/m) 4. ResoFreq ... [23.165] (カンチレバーの共鳴周波数。単位 kHz) |
| 1 | 入力内容を保存する | ツールバーの[File] - [Save]をクリック |
| 2 | シミュレーションを実行する | ツールバーの[Simulation] - [Start]をクリック (結果が出るまで若干の計算時間が必要) |
| 3 | シミュレーションの結果を表示する | 1. ツールバーの[Display] - [Result View]をクリック 2. ボックスから[cgafm_frq.csv]を選択する |
| ※1 | 分子構造ファイルはインストールフォルダ内の、[data¥]以下のフォルダに用意されています。例えばインストール先が[C:¥Program Files¥SpmSimurator¥]なら、[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥data¥]です。co.txyz、pentacene_opti.txyz とともに [data¥Sample¥Mol¥CGMDSample¥]の直下に配置されています。 | |
| ※2 | 各スキャンモードで設定が必要なパラメータについては、リファレンスマニュアル第 4 節をご参照ください。 | |

第 10 章 原子スケール液中 AFM 像シミュレータ(CG-RISM)

10.1 RISM 法

前節では真空中での測定に対応する場合の説明を行ったが、構造最適化 AFM 像シミュレータでは液中での測定に対応したシミュレーションも可能である。試料と探針が液中にある場合、それらと液体との相互作用により、系の自由エネルギーは真空中とは異なるものとなる。そして探針に働く力は、この自由エネルギーの変位に関する微分として与えられる。この自由エネルギーの増減量は、以下で紹介するように、試料と探針からなる構造物および液体を構成している原子の組に対する相関関数が分かれば計算することができるが、その相関関数を計算する方法として本シミュレータでは Reference Interaction Site Model(RISM)法を採用している。(より正確には一次元 RISM 法である。)この節ではこの RISM 法の解説を行う。

10.2 RISM 方程式とクロージャー関係式

はじめに単純液体（点状分子で構成される液体）の密度の相関関数の関係式である Ornstein-Zernike 方程式を紹介する。

$$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}'' c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \rho(\mathbf{r}'') h(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \quad \dots(1)$$

$h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は \mathbf{r} と \mathbf{r}' の間の全相関関数、 $c(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ は \mathbf{r} と \mathbf{r}' の間の直接相関関数、 $\rho(\mathbf{r})$ は \mathbf{r} の数密度である。この式の意味する所を大雑把に言えば、ある 2 点間の「密度の相関」（左辺）は直接的な相関による寄与（右辺第 1 項）と、考えられ得る限りの間接的な相関全ての重みつき寄与（右辺第 2 項）の和で表わせるということである。

液体を構成する分子は一般に複雑な形をしているため、その性質を調べるためには上記の Ornstein-Zernike 方程式では不十分である。少なくとも分子の向きを考えなければならぬことにすぐ気がつくだろうが、それが不可能であるからだ。しかし、座標として分子の位置と向きをセットにした一般化座標： (\mathbf{R}, Ω) を採用すれば可能となる。（ただし、これらの記号を丁寧に書くことにすると式が煩雑になるので、例えば分子 1 の一般化座標 (\mathbf{R}_1, Ω_1) を、単に“1”と表記することにする。）つまり一般化された

Ornstein-Zernike 方程式は

$$h(1,2) = c(1,2) + \frac{\rho}{\Omega} \int d3 c(1,3) h(3,2)$$

となる。ただし、数密度はほとんど一定とみなして積分の外に出している。また（ボールド体ではない） Ω は角度積分に対する規格化定数である。

しかし、この方程式は一般的すぎるため、解析を進めるには不便である。そこで分子同士の相関関数ではなく、分子を構成する原子同士の相関関数について考えることにする。これら 2 種の相関関数は以下の関係式で結びつけられる：

$$h_{\alpha\gamma}(r) = \frac{1}{\Omega^2} \int d1 d2 \delta(\mathbf{R}_1 + \mathbf{l}_1^\alpha) \delta(\mathbf{R}_2 + \mathbf{l}_2^\gamma - \mathbf{r}) h(1,2)$$

ここで、 \mathbf{R}_i は分子 i の位置、 \mathbf{l}_i^α は分子 i に属する原子 α の \mathbf{R}_i からの相対位置、 $\delta(\dots)$ はデルタ関数である。つまり、この式の意味することは、分子 1 に属する原子 α が原点にあり、かつ、分子 2 に属する原子 γ が位置 \mathbf{r} にあるという制限の下で分子間の全相関関数 $h(1,2)$ を平均化したものが相互作用点間の全相関関数（左辺）になるということである。系に空間並進対称性があると仮定しているため、左辺の引数は、 \mathbf{r} の絶対値となる。

式を扱い易くするために、この式の右辺の変形を考える。一般化 Ornstein-Zernike 方程式は

$$h(1,2) = c(1,2) + \frac{\rho}{\Omega} \int d3c(1,3)c(3,2) + \left(\frac{\rho}{\Omega}\right)^2 \int d3d4c(1,3)c(3,4)c(4,2) + \dots$$

と逐次的に表現できる。また、分子間の直接相関関数は相互作用点間の直接相関関数の総和で書けると仮定する：

$$c(1,2) = \sum_{\alpha,\gamma} c_{\alpha\gamma}(|\mathbf{r}_1^\alpha - \mathbf{r}_2^\gamma|)$$

これらの式を用い、また、デルタ関数のフーリエ積分表示の式などを用いて根気よく計算を行うと、最終的に

$$h_{\alpha\gamma}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) [\hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}(\mathbf{1} - \rho\hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{w}})^{-1}\hat{\mathbf{w}}]_{\alpha\gamma}$$

となる。ここで、

$$\hat{\mathbf{w}}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int d\Omega_1 \exp[i(\mathbf{l}_1^\alpha - \mathbf{l}_1^\gamma) \cdot \mathbf{k}]$$

であり、 $\hat{\mathbf{c}}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k})$ は $c_{\alpha\gamma}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換である。また、 $[\dots]_{\alpha\gamma}$ の中にあるボールド体の記号は全て行列である。（引数の波数ベクトル \mathbf{k} は省略している。）たとえば $\hat{\mathbf{c}}$ は $\hat{\mathbf{c}}_{\alpha\gamma}(\mathbf{k})$ の α と γ を行および列の添字とする行列である。よって、行列の次数は液体分子の相互作用点の数（液体分子内の原子の総数）である。そして、 $\mathbf{1}$ は単位行列、 $\rho = \rho\mathbf{1}$ である。この式が RISM 方程式であり、解くべき式である。

ところが、 $h_{\alpha\gamma}, c_{\alpha\gamma}$ はともに未知の関数であり、上記の式だけでは解を得ることができない。そこでクロージャー関係式と呼ばれるもう一つの方程式を導入し、連立させて解を得る。よく用いられるクロージャー関係式として Hyper Netted Chain (HNC) クロージャー：

$$h_{\alpha\gamma}(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}(r) + h_{\alpha\gamma}(r) - c_{\alpha\gamma}(r)] - 1$$

がある。ただし $\beta = 1/k_B T$ は逆温度、 $u_{\alpha\gamma}(r)$ は原子 α と原子 γ が距離 r だけ離れたときのポテンシャルエネルギーである。相関関数の初期値を仮定し、RISM 方程式とクロージャー関係式を利用しながら、 $h_{\alpha\gamma}$ （もしくは $c_{\alpha\gamma}$ ）の関数形が収束するまで自己無撞着計算を行うことで相互作用点間の相関関数を得ることができる [Kovalenko1999]。

参考文献

[Kovalenko1999] A. Kovalenko, S. Ten-no, and F. Hirata, J. Comput. Chem. **20**(9), (1999) 928-936.

10.3 溶液系での方程式と自由エネルギー変化量

これまででは単一分子で構成された純粋な液体を考えてきたが、液中 AFM 測定では液体中に探針および試料が存在しており、そのような系で成立する関係式を知る必要がある。この節では、そのような系のモデルとして溶質の濃度が無限小である溶液での RISM 方程式について考える。

前節の、純粋な液体での RISM 方程式をフーリエ空間の成分で表現すると

$$\hat{\mathbf{h}} = \hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}(\mathbf{1} - \hat{\boldsymbol{\rho}}\hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{w}})^{-1}\hat{\mathbf{w}}$$

となるが、変形すると

$$\hat{\mathbf{h}} = \hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{w}} + \hat{\mathbf{w}}\hat{\mathbf{c}}\hat{\boldsymbol{\rho}}\hat{\mathbf{h}}$$

となる。また前節の議論から、溶液系の場合には、この行列のインデクスが溶質分子中の原子と溶媒分子中の原子の両方を指すとみなすだけでよいことが分かる。ただし見通しを良くするために、溶媒分子中の原子同士、溶質分子中の原子と溶媒分子中の原子の間の相関関数行列という具合に、小さな行列で考えるほうが便利である。(溶質分子中の原子同士の相関関数行列についても考えられるが、溶質の濃度が無限小の場合を考えているため、ここでは議論しない。) よって、溶液系での RISM 方程式は

$$\hat{\mathbf{h}}^{VV} = \hat{\mathbf{w}}^V\hat{\mathbf{c}}^{VV}\hat{\mathbf{w}}^V + \hat{\mathbf{w}}^V\hat{\mathbf{c}}^{VV}\hat{\boldsymbol{\rho}}^V\hat{\mathbf{h}}^{VV}$$

および

$$\hat{\mathbf{h}}^{UV} = \hat{\mathbf{w}}^U\hat{\mathbf{c}}^{UV}\hat{\mathbf{w}}^V + \hat{\mathbf{w}}^U\hat{\mathbf{c}}^{UV}\hat{\boldsymbol{\rho}}^V\hat{\mathbf{h}}^{VV}$$

となる。V や U の添字は対応する行または列がそれぞれ溶媒分子中の原子または溶質分子中の原子に対応するものであることを意味する。なお $\hat{\mathbf{w}}$ および $\hat{\boldsymbol{\rho}}$ はブロック対角かつ対称な行列であることから添字を一つだけにしている。

クロージャール関係式も同様に、

$$h_{\alpha\gamma}^{VV}(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}^{VV}(r) + h_{\alpha\gamma}^{VV}(r) - c_{\alpha\gamma}^{VV}(r)] - 1$$

$$h_{\alpha\gamma}^{UV}(r) = \exp[-\beta u_{\alpha\gamma}^{UV}(r) + h_{\alpha\gamma}^{UV}(r) - c_{\alpha\gamma}^{UV}(r)] - 1$$

となる。RISM 方程式の構成から、最初に $h_{\alpha\gamma}^{VV}(r)$ などの溶媒分子中の原子同士の相関関数を自己無撞着計算によって求め、次に、その結果を利用して、 $h_{\alpha\gamma}^{UV}(r)$ などの溶質分子中の原子と溶媒分子中の原子の間の相関関数をやはり自己無撞着計算で求めるという手順になる。

溶質の濃度が無限小であっても、 $h_{\alpha\gamma}^{UV}(r)$ や $c_{\alpha\gamma}^{UV}(r)$ が非ゼロ関数であれば、溶液の自由エネルギーは純粋液体のそれと差が生じる。その差を計算する式は文献[Singer1985]によると溶質 1 個当たり

$$\Delta\mu = -4\pi k_B T \rho_V \sum_{\alpha \in U} \sum_{\gamma \in V} \int_0^\infty dr r^2 \left\{ c_{\alpha\gamma}^{UV}(r) - \frac{1}{2} [h_{\alpha\gamma}^{UV}(r)]^2 + \frac{1}{2} h_{\alpha\gamma}^{UV}(r) c_{\alpha\gamma}^{UV}(r) \right\} \quad \dots(4)$$

である。ただし、 ρ_V は溶媒の数密度である。

参考文献

[Singer1985] S. J. Singer and D. Chandler, Mol. Phys. **3** (1985) 621.

10.4 探針・試料相互作用力の計算

RISM 法を AFM の系に適用するには、AFM における探針・試料の複合系を RISM 法における溶質と考えればよい。この複合系は溶媒中に 1 個しか存在しないので、前節の「溶質の濃度が無限小」という仮定を満たす。

探針に働く力は、10.3 節で説明した真空中で試料から直接働く力と、液体分子に媒介される力の合計となる。ただし、溶質に媒介される働く力を直接的に計算する手順は無いため、後者の力は式(4)の自由エネルギーの勾配であるが、これは探針モデルの位置を少しだけ移動させて自由エネルギーを 2 度計算し、数値的に微分係数を求めることで見積られる[Koga1997]。

参考文献

[Koga1997] K. Koga, X. C. Zeng and H. Tanaka, J. Chem. Phys. **106**(23), (1997) 9781-9792.

10.5 RISM 法計算の実際 — 使用の手引 —

ここでは純水中でカーボンナノチューブを探針として、試料であるグラフェンシートに近付けたときのフォースカーブ計算を例に使用法を紹介する。この計算ではグラフェンシートの周囲に形成される水和構造を反映したフォースカーブの振動的振舞いをシミュレートすることができる。以下の手順で計算を実行する。

表 15 純水中でカーボンナノチューブを探針として、試料であるグラフェンシートに近付けたときの、フォースカーブ計算手順

| 設定内容 | 操作 |
|-------------------------------|--|
| SPM Simulator を起動する | |
| プロジェクトファイルを作成する。 | 1. ツールバー[File] - [New]をクリック 2. "Project name"の欄に適切なプロジェクトファイル名を入力。 3. 必要ならばディレクトリを変更後、"OK"ボタンをクリック |
| 探針モデルを選択する | Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Tip] - [File]を選択し、"Nanotube-10x0-Height12A.txyz"をダブルクリックする (※1) |
| 試料モデルを選択する | Project Editor の"Component"を右クリックして[Add Sample] - [File]を選択し、"hopg_a50_20x20.txyz"をダブルクリックする (※1) |
| 探針の初期位置を(0 Å, 0 Å, 13 Å)に設定する | Project Editor の"Component" - "Tip" - "Position"の設定項目において、 "x"を[0]、 "y"を[0]、 "z"を[13] |

| | | |
|----|---|---|
| | | に設定する |
| | 探針を動かす範囲を(0 Å, 0 Å, 10 Å)に設定する | Project Editor の"Component" - "Tip" - "ScanArea"の設定項目において、 "w"を[0]、 "d"を[0]、 "h"を[10] に設定する |
| | 構造最適化 AFM 像シミュレータ(CG)の入力パラメータを設定できるようにする | 1. シミュレータ選択ボックスから[CG]および[Calculation]を選択する。 2. Project Editor の[CG]タブを選択する |
| | 計算モードを「水中計算」に設定する | Project Editor の"AFMmode"を[CG_RISM]に設定する |
| | スキャンモードを「フォースカーブ」モードに設定する | Project Editor の"Tip_Control" - "scanmode"を[ForceCurve]に設定する(※2) |
| | 探針移動の変位量を「z 軸方向に 0.1 Å」と設定する | 1. Project Editor の"Tip_Control" - "delta_xy"を[0.0]に設定する 2. Project Editor の"Tip_Control" - "delta_z"を[0.1]に設定する |
| 0 | z 軸方向の走査パターンを「片道」に設定する | Project Editor の"Tip_Control" - "OneWayForceCurve"を[Yes]に設定する |
| 1 | 入力内容を保存する | ツールバーの[File] - [Save]をクリック |
| 2 | シミュレーションを実行する | ツールバーの[Simulation] - [Start]をクリック (結果が出るまで若干の計算時間が必要) |
| 3 | シミュレーションの結果を表示する | 1. ツールバーの[Display] - [Result View]をクリック 2. ボックスから[cgafm_fz.csv]を選択する |
| ※1 | 分子構造ファイルはインストールフォルダ内の、[data¥]以下のフォルダに用意されている。例えばインストール先が[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥]なら、[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥data¥]となる。Nanotube-10x0-Height12A.txyz は[data¥Tip¥]の直下に、hopg_a50_20x20.txyz は[data¥Sample¥Surface¥CGMDsurface¥]の直下に配置される。 | |
| ※2 | 各スキャンモードで設定が必要なパラメータについては、リファレンスマニュアル第 4 節を参照 | |

第 11 章 分子動力学 AFM 像シミュレータ(MD)

11.1 分子動力学計算の原理

第 9 章で解説した構造最適化 AFM 像シミュレータでは、探針移動の時間スケールが構造緩和の時間スケールに比べて十分長いと仮定して、すなわち探針や試料などの原子構造は探針の移動に従って常にその配置での安定構造に移行しているとみなして計算を行っている。一方この条件を満たしていない場合は構造物を構成する原子の運動を運動方程式に従って計算するほうがより現実に即しているだろう。また、このように原子の運動を直接扱うことにより、温度の効果を含めることができる。本節で解説する分子動力学 AFM 像シミュレータでは、原子の運動を古典力学に基づいて計算するシミュレータとして設計されており、運動方程式はニュートンの運動方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

である。(ただし、 $i = 1, \dots, N$ であり、 N は系内の原子の総数。)

常微分方程式の数値解法アルゴリズムはいくつか存在するが、本シミュレータでは古典分子動力学法で一般的に用いられている速度ベルレ法をベースとしている。速度ベルレ法では以下の差分式に従って、各原子の位置と速度を、与えられた初期位置・初期速度から時間発展させていく：

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h\mathbf{v}_i(t) + \frac{h^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t)$$

$$\mathbf{v}_i(t+h) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{h}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t+h) + \mathbf{F}_i(t)]$$

ここで、 h はユーザが指定する時間刻み幅であり、原子スケールのシミュレーションの場合には 1 フェムト秒程度の値を入力することになる。この値が大きすぎると計算が破綻する。時間発展の手順は

- $\mathbf{r}_i(t+h)$ を全ての i に対して計算する。
- 計算された $\mathbf{r}_i(t+h)$ を元に $\mathbf{F}_i(t+h)$ を全ての i に対して計算する。
- $\mathbf{v}_i(t+h)$ を全ての i に対して計算する。

となる。この手順を目的の時刻に達するまで繰り返す。

また、タンパク質のような分子を対象に分子動力学計算を行う場合、分子内の水素原子は他の原子と比べて、運動の時間スケールが短い割に全体の結果にはあまり大きな影響を与えないことが多い。そこで、本シミュレータでは水素と他の原子との結合長を常に一定にして、運動方程式を解く際の時間刻み幅 h を大きく取れるようにもしている。このような拘束条件付き常微分方程式の解法アルゴリズムとして RATTLE 法を採用している[Andersen1983]。

参考文献

[Andersen1983] H. C. Andersen, J. Comput. Phys. **52** (1983) 24-34.

11.2 古典原子力場モデル

分子動力学 AFM 像シミュレータでは、構造最適化 AFM 像シミュレータと同様に Allinger et al.による MM3 力場モデルを用いているが[Allinger1989]、計算速度の向上を図るなどの目的で現在は以下の 5 種の相互作用のみを考慮している。

1. 結合伸長相互作用（文献[Allinger1989]式(1)）
2. 角度曲がり相互作用（文献[Allinger1989]式(2)）
3. ねじれ相互作用（文献[Allinger1989]式(3)）
4. 双極子・双極子相互作用
5. Buckingham による (exp-6 型) ファンデルワールス相互作用 (文献 X 式(7))

計算式などは構造最適化 AFM 像シミュレータのものと同じである。

参考文献

[Allinger1989] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, and J.-H. Lii, J. Am. Chem. Soc., **111**(23), (1989) 8551.

11.3 温度の効果

一般の古典分子動力学法では温度一定条件の解法アルゴリズムがいくつか考案されているが、本シミュレータでは大幅に簡略化された再スケール法 $\mathbf{v}_i(t) \rightarrow \lambda \mathbf{v}_i(t)$ (た

だし、 $\lambda = \sqrt{\frac{(N-1)3k_B T_{\text{input}}}{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2}}$) を時間発展の全てのステップの直前に行っている。これ

により、温度一定条件が満たされているとしている。

11.4 探針・試料相互作用力の計算

探針に働く力の計算方法自体は構造最適化 AFM 像シミュレータの場合と同様である。ただし、探針の移動と分子動力学としての原子の移動のタイミングが常にシンクロしているとは限らない。そのため探針モデルがある位置に置かれているときに運動方程式の時間発展が $N_t (\geq 1)$ 回起こる場合を想定し、ユーザに出力される力の値はその N_t 回で計算された力の平均値

$$\langle \mathbf{F}_{\text{tip}} \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \mathbf{F}_{\text{tip},i}$$

としている。フォースマップやフォースカーブの値もこの式から算出される値である。

(探針移動の現状は、CG ソルバーと同様の方法を取っている。つまり、運動方程式に従って N_t 回の時間発展を行ったら、探針全体を有限の距離だけ上げ下げし、その状態で再び運動方程式に従って N_t 回の時間発展を行うということを繰り返している。探針の移動も含めて運動方程式に従って解くのなら、探針モデルにかかる外力込みで時間発展させればよい。後者の方針の説明が次の節に書かれる。)

11.5 AFM 像の計算 — 探針動力学法 —

【この節の内容はシミュレータに今後搭載される予定である。】

より現実的な探針移動を考慮する場合、探針を構成する各原子にカンチレバーからの力を加えた上で原子の運動方程式を解けば実現できる。カンチレバーからの力は正弦関数的であると考えてよいから $\mathbf{F}_{\text{ex}} \sin(2\pi f_0 t + \theta_0)$ と書けるだろう。ただし、 \mathbf{F}_{ex} は z 軸に平行とする。このような力を考慮した上で、探針モデルが元の位置に戻るまでの計算を行えば、その周期や周波数 f を知ることができ、周波数シフト値 $\Delta f = f - f_0$ を見積ることができる。この周波数シフトの値を 2 次元的に見積り視覚化することで AFM 像が構成できる。

なお、分子動力学 AFM 像シミュレータでは 8.4 節で説明した標準公式法による方法でも周波数シフト像をシミュレートできるようにも実装されている。

(上の説明では「探針モデルが元の位置に戻るまでの計算が行え」と仮定している。しかし、探針モデルは熱運動や試料との相互作用などにより変形する余地があり、元の位置があいまいであるから可能かどうかは不明である。逆に、探針モデルは変形しないと決めてしまう方法も考えられる。)

11.6 液中計算法

【この節の内容はシミュレータに今後搭載される予定である。】

分子動力学法の場合の液中計算法は、溶液を構成する分子やイオンを探針や試料の周囲に適切に配置し、全ての原子の運動を運動方程式に従って追うことでシミュレートできる。この時、計算領域の境界に対し周期境界条件を課すなどの方法で、分子やイオンの密度が変わらないようにするのが一般的である。これは、分子やイオンが周期的に無限遠まで存在する状況を考えていることと等価であるから、クーロン力やファンデルワールス力といった長距離相互作用力を見積る場合には、無限に存在する原子から受ける力を計算しなければならないことになる。周期境界条件が空間の 3 次元方向すべてに課されており、かつ、2 原子間に働く相互作用エネルギーが 2 原子間の距離のべき乗で表現されている場合、この無限個の原子からの相互作用を効率的に計算するアルゴリズムが存在する。(例えばクーロン力ならば距離の⁻¹乗、ロンドン分散力なら⁻⁶乗であり、この条件を満たす。) 本シミュレータではこのアルゴリズムを用いて長距離力を計算しており、液中計算が可能となっている。

(周期的境界条件におけるクーロンポテンシャルを効率よく計算する方法に、3D-Ewald 法がある。今後の本シミュレータの開発・改良においては、こういった手法を参考にすべきかもしれない[Essmann1995]。)

参考文献

[Essmann1995] U. Essmann *et al.*, *J. Chem. Phys.* **103**(19), (1995) 8577-8593.

11.7 種々の計算結果の実例

【この節の実例はプロトタイプ版シミュレータで得られた結果であり、現在のシミュレータでは再現できない。ただ今後実現できるよう改良する予定である。】

11.7.a アポフェリチンの圧縮シミュレーション

分子動力学 AFM 像シミュレータを用いた計算例として、はじめにアポフェリチンという球状タンパク質を AFM 探針で圧縮したときのフォースカーブ計算を紹介する。以下にシミュレータによるスナップショット(図 153)、シミュレータで得られたフォースカーブ(図 154)、実際に顕微鏡で測定したフォースカーブ(図 155)を載せる。アポフェリチンの直径は約 13nm であり、測定値のフォースカーブでは、この数値に対応して、基板と探針先端の距離が 12nm 付近辺りから斥力が観測されるという結果が得られている。その後、押し込み距離 3nm 程度(基板と探針先端の距離で 9nm 程度)までは弾性的な振舞いを見せるが、さらに押し込むと不連続的な緩和が観測される。

一方シミュレーション結果では、斥力の働き出し方やその後の弾性的挙動こそ実験結果と似ているが、実験で見られたような不連続的な緩和は見られない。この違いは、シミュレーションでは系が水中にあるという環境効果を考慮していないことやアポフェリチンを基板に対して安定に配置していることなどにあると考えられる。

また、シミュレーションと実験との違いは力の値にも現われており、実験に比べ、シミュレーションのほうが 10 倍程大きい。これはシミュレーションと実験とで探針の押し込み速度が大きく異なるためだと考えられている。

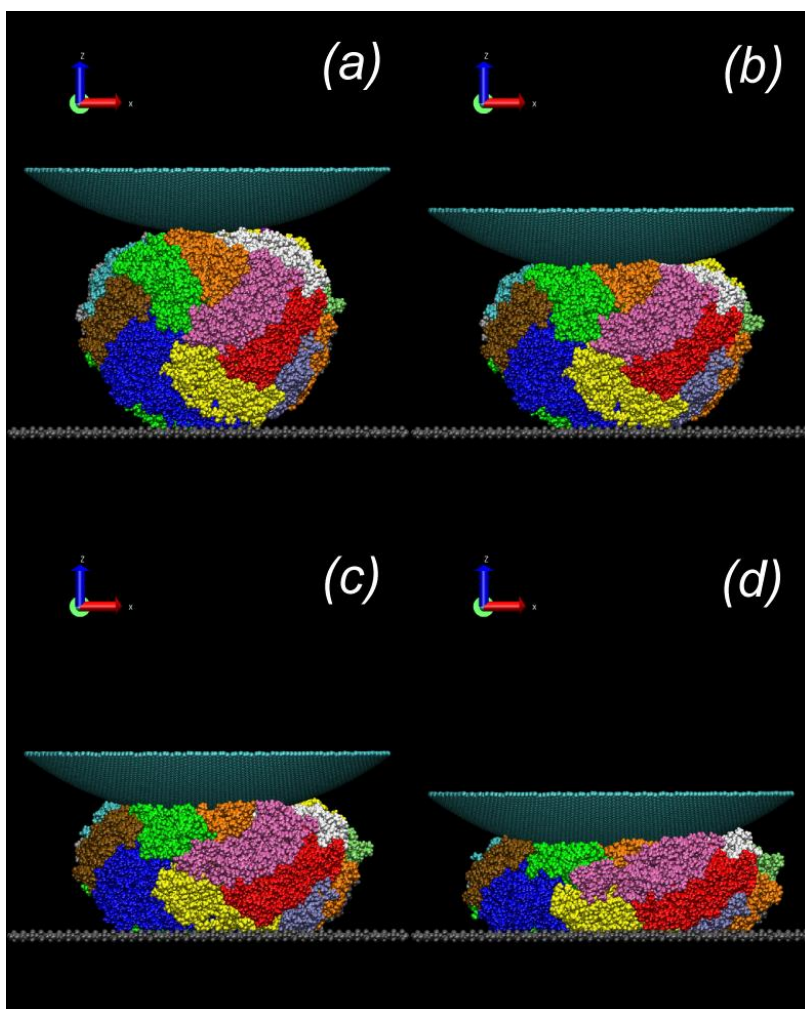


図 153 球状タンパク質アポフェリチンを AFM 探針で圧縮した様子を再現するシミュレーション画像

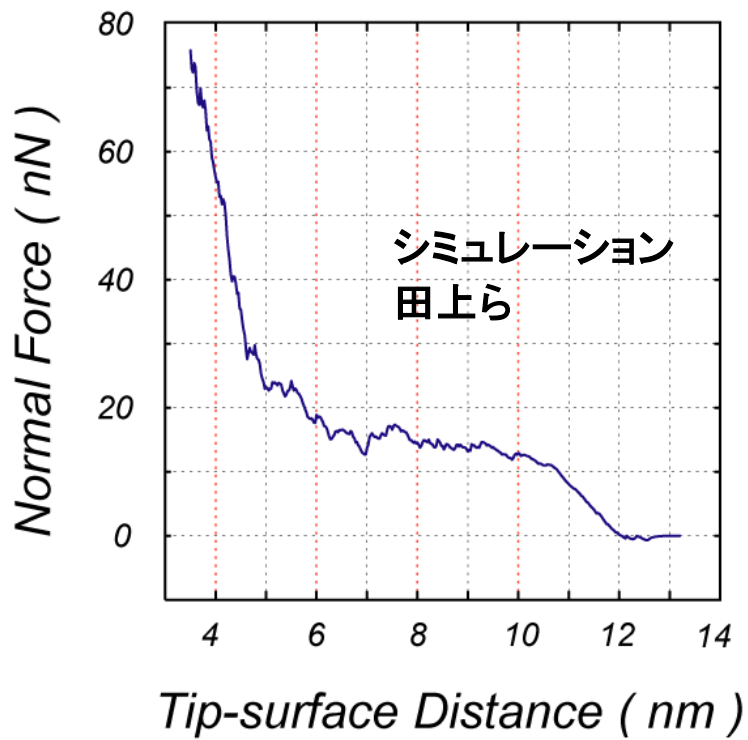


図 154 球状タンパク質アポフェリチンを AFM 探針で圧縮した際のフォースカーブ(シミュレーション結果)

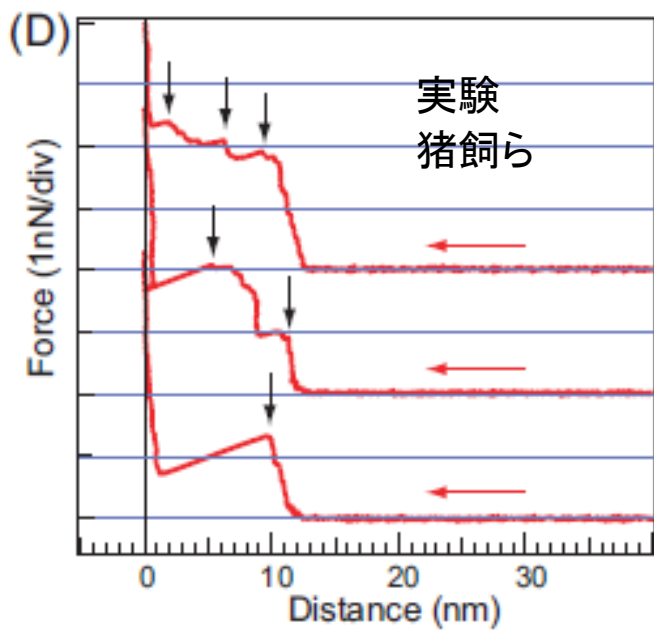


図 155 球状タンパク質アポフェリチンを AFM 探針で圧縮した際のフォースカーブ(実験結果)

11.7.b 水中におけるマイカ表面のフォースマップ

別の例としてマイカ (muscovite mica) 表面の水中での測定に対応したシミュレーション結果を挙げる [Tsukada2010]。ここでは、図 156 で示される、アルミニウム(緑色球)、シリコン(黄色球)、酸素(赤色球)の原子から構成されるハニカム構造のマイカ単層表面を対象とする。(カリウムはイオンとして水中に溶けている状態を考えている。)

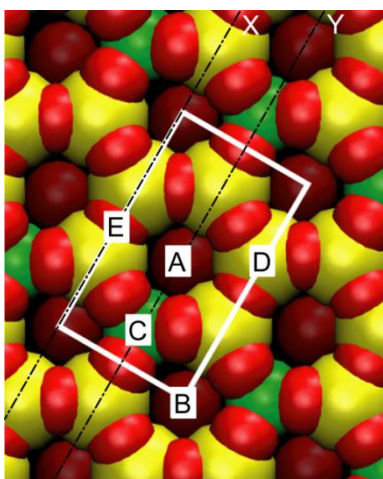


図 156 アルミニウム(緑色球)、シリコン(黄色球)、酸素(赤色球)の原子から構成されるハニカム構造のマイカ単層表面

探針モデルには、蓋をした(10, 0)-単層カーボンナノチューブを用いた。マイカ表面に垂直な面の各位置で探針モデルが感じる力を計算し、可視化したものが図 157 である。表面近傍で特に斥力が大きいのが、表面から離れるにつれて引力になったり、再び斥力になったりと振動的な振舞いをするのが分かる。これは水がマイカ表面付近に層状構造(水和構造)を作っている結果であると考えられている。また表面に平行な方向について見ると探針側からみて表面構造が凹んでいる位置で斥力が強くなるというような、原子配置からは予想外とも言える結果が見られ、これも水和構造が影響しているためだと思われる。これらの特徴は実験的にも示唆されており、シミュレータの妥当性がうかがえる良い例である。

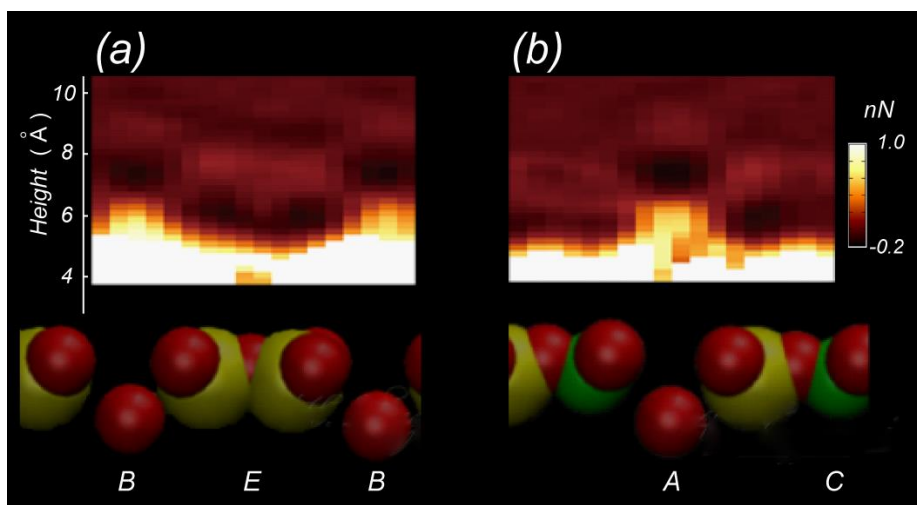


図 157 マイカ表面に垂直な面の各位置で探針モデルが感じる力を計算し、可視化した図

参考文献

[Tsukada2010] M. Tsukada, N. Watanabe, M. Harada and K. Tagami, J. Vac. Sci. Technol. B **28** (2010) C4C1.

11.8 MD の使用法の実際 — 使用の手引 —

ここではオクタン分子を 4 つ並べた系でのフォースカーブの計算を例に使用法を紹介する。以下の手順で計算を実行することができる。

表 16 オクタン分子を 4 つ並べた系でのフォースカーブの計算手順

| 設定内容 | 操作 |
|-------------------------|--|
| 1 プロジェクトファイルを作成する。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. ツールバー[File] - [New]をクリックする 2. "Project name"の欄に適切なプロジェクトファイル名を入力する。 3. 必要ならばディレクトリを変更後、"OK"ボタンをクリックする |
| 2 探針モデルを配置する | <ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Tip] - [File] を選択し、"Nanotube-10x0-Height12A.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の"Component" - "Tip" - "Position"の設定項目において、"x"を[2.8]、"y"を[2.8]、"z"を[20]に設定する |
| 3 試料モデルとして 1 つ目の分子を配置する | <ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.txyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の"Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[0]、"y"を[0]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目 |

| | | |
|---|---|--|
| | | において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する |
| 4 | 試料モデルとして 2 つ目の分子を配置する | <ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.xyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の "Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[5.6]、"y"を[0]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する |
| 5 | 試料モデルとして 3 つ目の分子を配置する | <ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.xyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の "Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[0]、"y"を[5.6]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する |
| 6 | 試料モデルとして 4 つ目の分子を配置する | <ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component"を右クリックして [Add Sample] - [File]を選択し、"octane.xyz"を探して選択する (※1) 2. Project Editor の "Component" - "Sample" - "Position"の設定項目において、"x"を[5.6]、"y"を[5.6]、"z"を[0]に設定する 3. Project Editor の"Sample" - "Rotation"の設定項目において、"alpha"を[-90]、"beta"を[-11]、"gamma"を[-84]に設定する |
| 7 | 試料分子中の動かす原子と固定する原子を設定する。1 つの分子につき、下方にある 5 つの原子を固定し、残りの原子は動くように設定する。 | <ol style="list-style-type: none"> 1. Project Editor の"Component" - "Sample"を右クリックして、右クリックメニュー[Show Data]を選択し、"Data View"を表示する。 2. "Relax"の列値を、1, 2, 9, 10, 11 行目は[0]に設定し、それ以外はすべて[1]に設定し、[OK]をクリックする。 3. これを 4 つのオクタン全てに対して行う。 |
| 8 | 探針を動かす範囲を z 軸方向に 10 Ang と設定する | Project Editor の"Component" - "Tip" - "ScanArea"の設定項目において、 "w"を[0]、 "d"を[0]、 "h"を[10] に設定する |

| | | |
|----|---|---|
| 9 | 分子動力学 AFM 像シミュレータの入力パラメータを設定する | 1. シミュレータ選択ボックスから[MD]および[Calculation]を選択する。 2. Project Editor の[MD]タブを選択する |
| 10 | スキャンモードをフォースカーブモードに設定する | Project Editor の "Tip_Control" - "scanmode" を [ForceCurve]に設定する |
| 11 | 探針移動距離を 0.5 Ang に設定する | Project Editor の"Tip_Control" - "delta_z"を[0.5]に設定する |
| 12 | 時間刻み幅を 1.0 fs に設定する | Project Editor の"MD_Setting" - "TimeStep"を[1.0]に設定する |
| 13 | 探針位置あたりのステップ数を 4000 に設定する | Project Editor の"MD_Setting" - "StepNumber"を [4000]に設定する |
| 14 | 温度を 300 K に設定する | Project Editor の"MD_Setting" - "Temperature"を [300]に設定する |
| 15 | 入力内容を保存する | ツールバーの[File] - [Save]をクリックする |
| 16 | シミュレーションを実行する | ツールバーの[Simulation] - [Start]をクリックする |
| 17 | フォースカーブシミュレーションの結果を表示する | 1. ツールバーの[Display] - [Result View]をクリックする。 2. ボックスから[MD_Fz.csv]を選択する |
| ※ | 分子構造ファイルはインストールフォルダ内の、 [data¥]以下のフォルダに用意されています。例えばインストール先が[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥]なら、[C:¥Program Files¥SpmSimulator¥data¥]です。Nanotube-10x0-Height12A.txyz は[data¥Tip¥]の直下に、octane.txyz は[data¥Sample¥Mol¥CGMDsurface¥]の直下に配置されています。 | |

第 12 章 量子論的 SPM シミュレータ

量子論的 SPM シミュレータでは量子力学の原理によって系の電子状態を求め、これに基づいてトンネル電流像、トンネル電流分光、AFM の周波数シフト像、KPFM の局所接触電位差像などを計算する。DFTB(密度汎関数法に基づく強束縛法, Density Functional Based Tight Binding Method) という計算方法を採用しており、原子スケールの分解能を持つ SPM 像を解析する場合に適している。また、トンネル分光像、ケルビンプローブフォース顕微鏡の局所接触電位差像を計算する機能があるのも大きな特徴である。

12.1 DFTB 法の概略

12.1.a 密度汎関数法

量子力学において、系の電子状態を求める方程式を記述することは比較的容易であるが、その方程式を解いて実際に電子状態を求める事は容易ではない。数値的に解くにしても、波動関数 ψ は N 個の電子の座標 $\{\mathbf{r}_j\}$ の関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ であり、 $3N$ の次元をもっている。これを解くのは非常に難しい。電子状態を求めるための様々な計算手法が開発されており、密度汎関数法はその手法の一つである[29]。

密度汎関数の基本的な発想は、系の状態を記述するために $3N$ の次元をもつ波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ を用いる代わりに、 3 次元のみで記述できる電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いるというものである。そして、エネルギーなどの物理量を密度の汎関数として、 $E[\rho]$ の様に記述する。 $3N$ の変数をもった波動関数を考える場合に比べて、密度のみで系の状態を記述することは膨大な計算コストの節約になる。

一般に、密度 $\rho(r)$ から波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ を再現することはできない。しかし、あまり意味のない「一定ポテンシャルに関する不定性」を除いて考え、系の基底状態だけを考慮するという条件では密度 $\rho(r)$ のみを考えれば十分である事が Hohenberg-Kohn の定理によって保障されている[1]。そして、形式的に密度の汎関数としてエネルギー $E[\rho]$ を考える事が出来て、 $E[\rho]$ が最小となるような密度 ρ を見つけることで基底状態を求められることが示されている[1]。

しかし、 $E[\rho]$ の具体的な形は求まっていない。近似を用いて、 $E[\rho]$ を具体的に書き下す方法もあるが[2][3]、十分な精度を持っているとはいえない。

そこで、実用に耐えうる計算を行うため、本来の密度 $\rho(r)$ のみで系の状態を記述するという方法を放棄して、そのかわり、 N 個の電子がそれぞれ一粒子の波動関数 $\{\psi_j(\mathbf{r})\}$ で記述される状態にあり、互いに影響を及ぼしあっているというモデルを採用する。するとこの波動関数は次の Kohn-Sham 方程式を満たすことが示される[4]。

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{x}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{x}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{r}'|} + V_{\text{xc}}(\mathbf{x}) \quad \dots(1)$$

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) - \epsilon_j\right)\psi_j = 0 \quad \dots(2)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad \dots(3)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\rho} \rho E_{xc}(\rho) \Big|_{\rho=\rho(\mathbf{r})} \quad \dots(4)$$

Kohn-Sham の方法では、相関・交換ポテンシャル V_{xc} によって電子同士の多体的な相互作用の影響を取りいれている。電子雲間の平均的な相互作用は、(4)式右辺の最終項で取り入れられている。計算の手順としては、まず、初期密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ を与える。式(1)によって有効ポテンシャル $V_{eff}(\mathbf{r})$ を求める。式(2)によって、N個の波動関数 $\{\psi_j(\mathbf{r})\}$ を求める。式(3)によって密度 $\rho(\mathbf{r})$ を求める。これを、エネルギー E が収束するまで繰り返すことで系の基底状態、及び、そのエネルギーを求めることが出来る。 $V_{ext}(\mathbf{r})$ は外力を表すポテンシャルで、この場合、原子核の Coulomb ポテンシャルである。 E_{xc} は1電子あたりの交換・相関エネルギーであり、局所密度近似(LDA 近似)などの近似法を用いて計算される。交換相関ポテンシャル $v_{xc}(\mathbf{r})$ は、 E_{xc} を汎関数微分したものである。

局所密度汎関数法(LDA 法)は比較的少ない計算コストで格子定数や体積弾性率)などの物理量[5]を高い精度で再現できる利点を持つ。その一方で、半導体のバンドギャップを過小評価したり、ファンデルワールス力を計算することが難しいなどの短所もある。これらを解決するための LDA の改良法も開発されているが、その説明は省略する。

12.1.b 擬原子軌道とブロッホ和

波動関数は無限個の基底関数で展開できるが、数値計算上は有限個の基底の線形結合として波動関数を記述する。基底の取り方は平面波、ガウシアン、擬原子軌道など各種の方法があり、それぞれに特徴がある。

擬原子軌道とは原子における電子軌道を模した波動関数であり、元素ごとに s 軌道、p 軌道、d 軌道の様な擬波動関数を導入する。系のすべての電子を扱うことも可能ではあるが、化学的な影響があまり大きくない内殻の電子は原子核と一緒にしてポテンシャルだけに寄与するとみなし、影響の大きい外殻電子のみをあらわに扱うことがよく行われる。最適化された(あるいは適切な)擬原子軌道を基底として用いると、少ない基底でかなりの精度を持った計算をすることが出来る。

量子論的 SPM シミュレータでは、試料として主に周期境界条件をもった表面を扱う。そのため、擬原子軌道を周期構造を反映した基底に組み替えて用いる。

それぞれの元素、軌道に対応した擬原子軌道を $\{P_i(\mathbf{r})\}$ とした時に、Bloch の定理による条件[6]

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})'$$

ただし、 \mathbf{t} は結晶の任意の並進ベクトル、を満足する Bloch 和

$$b_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{t}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} P_i(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_a + \mathbf{t})) \quad \dots(5)$$

を基底として用いる。ここで、 N は並進ベクトルで和を取る時の和の総数、 \mathbf{t} は並進ベクトル、 a は擬原子軌道 P_i が所属する原子、 \mathbf{R}_a は原子 a の位置ベクトルである。 \mathbf{k} は波数であり、結晶における電子の運動量に対応する。運動量をもった状態までは考慮しない場合は $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ となる $b_i(\mathbf{r}) = b_i(\mathbf{0}, \mathbf{r})$ で展開する。運動量をもった状態も考慮したい場合は幾つかの \mathbf{k} を取り、 \mathbf{k} に対応する状態 $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ を $b_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ で展開する。量子論的 SPM シミュレータでは、STM, STS の計算モードに於いて、試料の電子状態は運動量をもった状態も考慮するが、探針の電子状態は Bloch 和を用いず、直接擬原子軌道で展開する。

量子論的 SPM シミュレータでは試料の周期構造に対応する並進ベクトルを設定項目から入力するようになっており、試料ファイルから読みだす機能はないので、入力した並進ベクトルが適切であるか気をつける必要がある。

12.1.c DFTB 法

DFTB 法(密度汎関数に基づいた強束縛法、density-functional based tight-binding method)は密度汎関数法によりパラメータを最適化した強束縛近似法である。密度汎関数法に基づきながら、擬原子軌道、或いは、擬原子軌道を用いた Bloch 和で系の状態を展開する。密度汎関数法により、系の全エネルギーは

$$E_{DFT} = \sum_n f_n \langle \psi_n | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_n \rangle + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad \dots(6)$$

と書ける[7]。原子単位系を用いている。 $|\psi_n\rangle$ は Kohn-Sham 方程式に於ける一粒子の状態、 f_n は状態 $|\psi_n\rangle$ の占有数、 V_{ext} は原子核と内殻電子の Coulomb ポテンシャルから来る外力場、 ρ は電子密度、 E_{xc} は交換相関エネルギーである。 Z_a は原子 a の原子核に位置する原子芯の電荷であり、原子核の電荷と内殻電子の電荷の和である。占有数 f_n によって温度の効果を考慮に入れている。電荷 ρ を初期電荷と変分に

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$$

の様に分けると、式(6)は

$$\begin{aligned}
E &= \sum_n f_n \langle \psi_n | -\frac{\Delta}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + v_{XC}[\rho_0] | \psi_n \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{\rho_0(\mathbf{r}')(\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}))}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} - \int d\mathbf{r} v_{XC}[\rho_0](\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})) \\
&\quad + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{\delta\rho(\mathbf{r}')(\rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}))}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + E_{XC}[\rho_0 + \delta\rho] + E_{ii},
\end{aligned}$$

$$E_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|}$$

と書ける。 $\delta\rho$ の 2 次までのオーダーで展開すると、

$$E = \sum_n f_n \langle \psi_n | H_0 | \psi_n \rangle + E_2 + E_{rep}$$

$$H_0 = -\frac{\Delta}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + v_{XC}[\rho_0]$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \left(\frac{1}{\|\mathbf{r}' - \mathbf{r}\|} + \frac{\delta^2 E_{XC}}{\delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r})} \Big|_{\rho_0} \right) \delta\rho(\mathbf{r}')\delta\rho(\mathbf{r}) \quad \dots(7)$$

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \frac{\rho_0(\mathbf{r}')\rho_0(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + E_{XC}[\rho_0] - \int d\mathbf{r} v_{XC}[\rho_0]\rho_0(\mathbf{r}) + E_{ii}$$

となる。 E_{rep} を反発項と呼ぶ。 H_0 及び、 E_{rep} は $\delta\rho$ に依存していない。 E_2 の項では電荷の移動による効果を陽に扱うことになる。

ここから、強束縛近似によって、波動関数を Bloch 和で展開する。

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_i c_{in} b_i(\mathbf{r})$$

また、マリケン電荷の考え方[8]に従い、原子 a に所属する電荷が

$$q_a = \frac{1}{2} \sum_n f_n \sum_{i \in a} \sum_j (c_{in}^* S_{ij} c_{jn} + c_{jn}^* S_{ji} c_{in}) \quad \dots(8)$$

であるとする。ここで、

$$S_{ij} = \langle b_i | b_j \rangle$$

であり、*は複素共役を表す。初期電荷 q_a^0 との差を

$$\Delta q_a = q_a - q_a^0$$

と書く。すると、(7)式のエネルギの第二項 E_2 は次のように書ける[9]。

$$\begin{aligned}
E_2 &= \frac{1}{2} \sum_{a, b \in atom} \gamma_{ab} \Delta q_a \Delta q_b \\
\gamma_{ab} &= \frac{1}{R} \left[e^{-\tau_a R} \left(\frac{\tau_b^4 \tau_a}{2(\tau_a^2 - \tau_b^2)^2} - \frac{\tau_b^6 - 3\tau_b^4 \tau_a^2}{(\tau_a^2 - \tau_b^2)^3 R} \right) + e^{-\tau_b R} \left(\frac{\tau_a^4 \tau_b}{2(\tau_b^2 - \tau_a^2)^2} - \frac{\tau_a^6 - 3\tau_a^4 \tau_b^2}{(\tau_b^2 - \tau_a^2)^3 R} \right) \right] \\
R &= |\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|
\end{aligned}$$

$$\tau_a = \frac{16}{5} U_a$$

ここで、 U_a は原子 a の化学的な硬さ (chemical hardness) であり、イオン化エネルギーと電子親和力から算出できる [10]。

式(7)のエネルギーが最小である状態を求めるために

$$N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$$

の条件のもとで変分法を用いると、

$$\sum_j c_{jn} (H_{ij} - \varepsilon_n S_{ij}) = 0$$

$$H_{ij} = H_{ij}^0 + H_{ij}^1$$

$$H_{ij}^0 = \langle b_i | H_0 | b_j \rangle \quad \dots(9)$$

$$H_{ij}^1 = \frac{1}{2} S_{ij} \sum_g (\gamma_{ag} + \gamma_{bg}) \Delta q_g$$

が得られる。 H_0 としては、二体のみを考える近似により、

$$H_{ij}^0 = \begin{cases} \varepsilon_i^{\text{neutral free atom}}, (i = j) \\ \langle b_i | T + V_0^a + V_0^b | b_j \rangle, (a \neq b) \\ 0, \text{otherwise} \end{cases}$$

と書ける。ここで、a,b はそれぞれ軌道 i,j が所属する原子、 V_0^a は原子 a の初期電荷 q_a^0 でのポテンシャル、 $\varepsilon_i^{\text{neutral free atom}}$ は軌道 i のエネルギーである。

電子状態を求めるための手順は以下のようなになる。初期電荷 $\{q_a^0\}_a$ を入力し、(9)式の永年方程式を解く。その結果、状態 $\psi_n(\mathbf{r})$ と固有値 ε_n が得られる。固有値 ε_n の分布に対して、フェルミ分布関数を用いて、占有数 f_n 、および、フェルミレベル E_F を算出する。状態 $\psi_n(\mathbf{r})$ と占有数 f_n から(8)式を用いて電荷を計算する。そして、その電荷を用いて(9)式を解く。これを、式(7)のエネルギーが収束するまで行う。エネルギーが収束した時の状態を求める電子状態になる。これを自己無撞着計算という。(7)式の反発項 E_{rep} は電荷の移動によって変化しないので、自己無撞着計算の最中は考慮しなくてもよい。一度求めておいて、自己無撞着計算によって得られるエネルギーに最後に加えればよい。具体的な求め方は[7]が詳しい。

12.2 STM のシミュレーション計算

80 年代の初期に走査トンネル顕微鏡 (STM) が発明された当初は、なぜ曲率半径が 100 Å 以上もある探針によって表面の原子尺度像が得られるのか？探針の効果、例えば材質、構造などの違いがどのように像に影響するのか？などという基本的な問題は、理解されていなかった。この基本的な問題の解決に当たって理論シミュレーションの果たした役割は大きい。STM 像は表面の電子状態を敏感に反映するが、表面構造は電子状

態を介して間接的に観察されるにすぎない。そのため STM 像から表面の原子構造がわかる場合もあるが、表面にあるはずの大きな原子が見えなかったり、STM 像における輝点領域が原子と対応しない例もある。このため STM 像の理解には、量子力学にもとづく理論シミュレーションが特に重要である。ここでは、STM の実例と共に、この SPM シミュレータで用いている STM 像と STS（走査トンネル分光）のシミュレーション法を述べる。

12.2.a 表面の電子状態とバンド構造

固体の表面は結晶を構成している内部(バルク)と外側の空間を隔てる境界面であり、バルクにおける表面に垂直方向の併進対称性が失われるために、さまざまな特殊な状況が生じており、それらが表面の特異な構造や機能を生み出す原因となっている。バルクの結晶構造をある平面でそのまま切つて出来た理想的な表面を考えると、表面上の原子は本来結合していた隣の原子を失うことでダングリングボンドが生じてしまい、不安定になってしまう。そこで、表面の原子は化学的に安定な状態を求めて構造を変化させ、バルクとは違った原子配置を取る。これを表面再構成と呼ぶ。表面再構成によって原子の周期構造そのものがバルクと違ったものになる事もある。表面の周期構造は LEED(低エネルギー電子回折法)などによって調べる事が出来るが、STM などと違い原子の配置までは分からない。表面再構成が起こると当然電子の状態にも変化が起こり、化学的な性質にも変化が生じる。表面再構成の例としては、例えば Si(111)-7x7 構造[11](図 158)、Au(100)-26x5 構造[12](図 159)などがある。

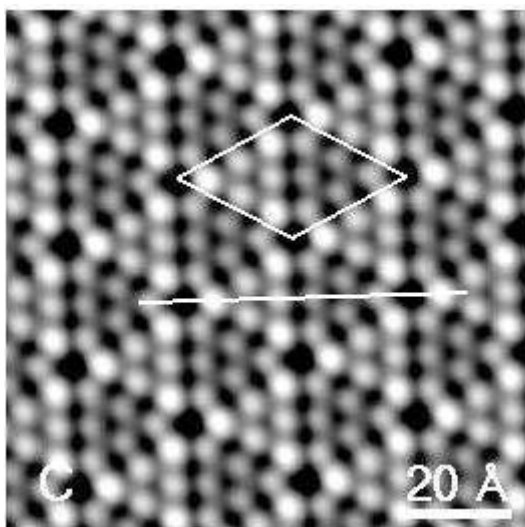


図 158 Si(111)-7x7 の STM 像[13]

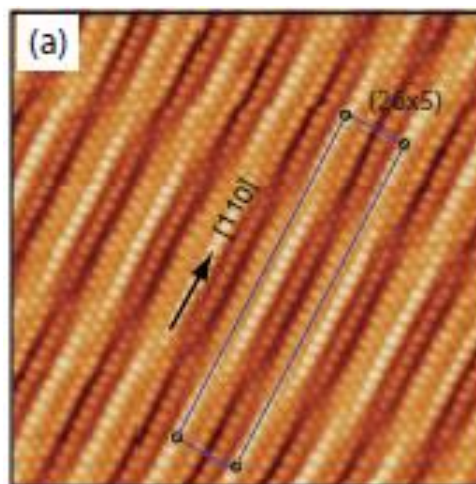
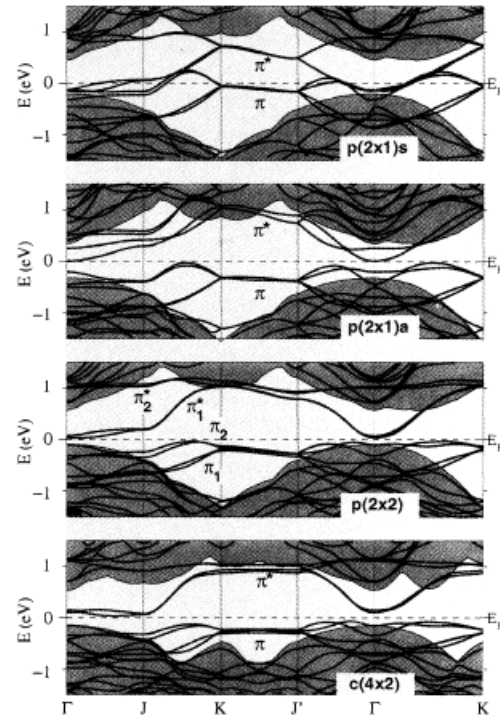
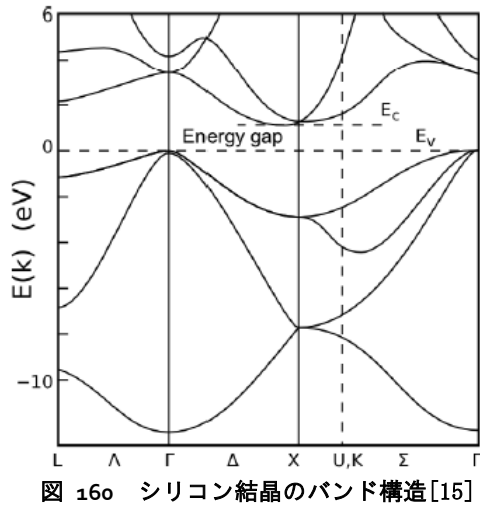


図 159 Au(100)-26x5 の STM 像[12]

結晶内の電子の状態はバンド構造によって記述される。量子力学の枠組みに於いて、原子に束縛された電子はとびとびのエネルギーを持つ。しかし、結晶や表面の様に同じ原子の配列が周期的に並んでいる時には、エネルギーが連続的に分布した構造(バンド構造)を形成する。結晶中の運動量に対応する量である波数 k に対してこのエネルギーが決まるので、波数 k に対してエネルギー $E(k)$ をプロットする事が出来る(拡張ゾーン表示)。しかし、周期境界条件から求まる逆格子ベクトルと第一ブリルアン領域 B_1 とを

取り、逆格子ベクトルを用いて平行移動することで $E(\mathbf{k})$ の定義域を第一ブリルアン領域 B_1 にする表示が一般に用いられる。第一ブリルアン領域は結晶に於いては 3 次元、平面に於いては 2 次元の領域となる。図 16o、図 16i に示すように、第一ブリルアン領域の代表的な点を幾つか取り、それらの点を結んだ線上の $E(\mathbf{k})$ をプロットすることでバンド構造の特徴を表す。



12.2.b トンネル電流の計算

トンネル電流の計算モデルは Bardeen の摂動理論 [17] に基づいている。以下で、その概要を述べる。探針・試料間の電子遷移確率を求めるために、系のハミルトニアンを $H = T + V_S + V_T$ のように導入する。ここで、 T は運動エネルギー演算子、 V_S と V_T はそれぞれ、試料空間 Ω_S 、および、探針空間 Ω_T におけるポテンシャル演算子である。上記の仮定から、探針と試料の局在状態をおよそ以下のように考える。

$$H|\psi_\nu\rangle \approx (T + V_T)|\psi_\nu^T\rangle = E_\nu^T|\psi_\nu^T\rangle \quad \text{in } \Omega_T \quad \dots(10)$$

$$H|\psi_\mu(\mathbf{k})\rangle \approx (T + V_S)|\psi_\mu^S(\mathbf{k})\rangle = E_\mu^S|\psi_\mu^S(\mathbf{k})\rangle \quad \text{in } \Omega_S$$

なぜならば、領域 Ω_T では $V_S \approx 0$ と考えることができ、また領域 Ω_S でも同様である。領域全体は $\Omega = \Omega_T + \Omega_S$ で表わされる。(10)式では、外部からの電位差は加えられておらず、探針と試料のフェルミレベルは同じ E_F であると仮定する。

探針にバイアス V をかけると、探針のポテンシャル、エネルギー、フェルミレベルはそれぞれ、 $\tilde{V}_T(\mathbf{r}) = V_T(\mathbf{r}) - eV$ 、 $\tilde{E}_v^T = E_v^T - eV$ 、 $\tilde{E}_F^T = E_F - eV$ 、となる。(図 162、図 163 を参照すると良い。)

量子力学の摂動論の議論から、状態 $|\psi_\mu^S(\mathbf{k})\rangle$ から状態 $|\psi_\nu^T\rangle$ への遷移率は以下のように表わされる(フェルミの黄金律)

$$P = P_{(\mu,\mathbf{k}) \rightarrow \nu} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\tilde{E}_\nu^T - E_\mu^S(\mathbf{k})) \left| \langle \psi_\nu^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle \right|^2$$

ここで、 $H^S = T + V_S$ であり、 $\tilde{V}_T = H - H^S$ を摂動項と考えた。状態の遷移は占有状態から非占有状態への遷移として起こる。よって、電流の総量はフェルミ分布関数

$$f_{E_F}(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_b T}\right)}$$

を用いて、

$$I = I^{T \rightarrow S} - I^{S \rightarrow T}$$

$$= e \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} dk \left\{ f_{E_F}(E_\mu^S(\mathbf{k})) (1 - f_{\tilde{E}_F^T}(\tilde{E}_\nu^T)) P - f_{\tilde{E}_F^T}(\tilde{E}_\nu^T) (1 - f_{E_F}(E_\mu^S(\mathbf{k}))) P \right\}$$

$$= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} dk (f_{E_F}(E_\mu^S(\mathbf{k})) - f_{E_F}(E_\nu^T))$$

...(11)

$$\times \delta(E_\nu^T - eV - E_\mu^S(\mathbf{k})) \left| \langle \psi_\nu^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle \right|^2$$

$$= \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} dk \int_{E \in \mathbb{R}} dE (f_{E_F}(E) - f_{E_F}(E + eV))$$

$$\times \delta(E_\nu^T - eV - E) \delta(E_\mu^S(\mathbf{k}) - E) \left| \langle \psi_\nu^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle \right|^2$$

と書ける。 B はブリルアン領域、 $\text{vol}(B)$ はブリルアン領域の体積(面積)、 e は電荷素量、 k_b はボルツマン定数である。デルタ関数の分解を用いた。

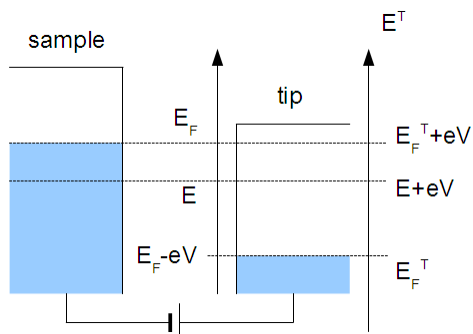


図 162 無バイアス時のエネルギー準位概念

図

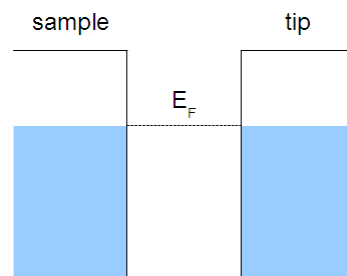


図 163 探針の電位が V だけ高いときのエネルギー準位概念

ここで、状態 $|\psi_\mu^S(\mathbf{k})\rangle$ 、 $|\psi_\nu^T\rangle$ をそれぞれ、ブロッホ和、擬原子軌道によって以下のように展開する。

$$|\psi_\mu^S(\mathbf{k})\rangle = \sum_j C_{j,\mu}^S(\mathbf{k}) |b_j^S(\mathbf{k})\rangle$$

$$|\psi_\nu^T\rangle = \sum_i C_{i,\nu}^T |b_i^T\rangle$$

トンネル電流の式(11) 中にある絶対値の中身は、

$$\langle \psi_\nu^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{i,j} (C_{i,\nu}^T)^* C_{j,\mu}^S(\mathbf{k}) J_{j,i}(\mathbf{k})$$

$$J_{j,i}(\mathbf{k}) = \langle b_i^T | H - H^S | b_j^S(\mathbf{k}) \rangle \quad \dots(12)$$

$$= \int d\mathbf{r} (b_i^T(\mathbf{r}))^* H b_j^S(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \varepsilon_j \int d\mathbf{r} (b_i^T(\mathbf{r}))^* b_j^S(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

と書ける。“*”は複素共役を表し、 ε_j は試料の原子軌道に対する固有値である。

探針は小さなサイズの原子クラスターモデルにより近似的に扱うので、そのエネルギースペクトルは離散的になる。しかし、探針の根元のバルク部分の影響で各固有エネルギーは広がりを持っているので[18,19]、ここでは(11)式中の δ 関数を、 $\Gamma=1.0$ eV のローレンツ関数で置き換える。より正確なトンネル電流の導出法、特にローレンツ関数を用いる根拠については、文献[19] を参照していただきたい。その結果、トンネル電流の式は

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} d\mathbf{k} \left\{ \left| \langle \psi_\nu^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle \right|^2 \right. \quad \dots(13)$$

$$\left. \times \int_{E \in \mathbf{R}} dE (f_{E_F}(E) - f_{E_F}(E + eV)) L_\Gamma (E_\nu^T - eV - E) \delta(E_\mu^S(\mathbf{k}) - E) \right\}$$

となる。ここで、 L_Γ は幅 Γ のローレンツ関数である。

トンネル電流の計算には、(13)式で見るとようにデルタ関数を含むエネルギー積分が必要だが、本ソルバーではそれを以下のように処理している。ブリルアン領域内のいくつかの \mathbf{k} 点を取って試料の電子状態を求めたのち、下から μ 番目の固有値 $\{E_\mu^S(\mathbf{k})\}_{\mathbf{k} \in B}$ が μ 番目のバンドを構成すると看做してバンドごとに考える。バンド内のエネルギーの最大値、最小値をそれぞれバンドの上端、下端として、バンド内でエネルギーが連結となるように幅 Γ_μ のローレンツ関数で固有値 $E_\mu^S(\mathbf{k})$ を広げる。それによって、トンネル電流のデルタ関数の式が、

$$\delta(E_\mu^S(\mathbf{k}) - E) \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_\mu}{(E - E_\mu^S(\mathbf{k}))^2 + \Gamma_\mu^2}$$

となるようにしている。バンドの上端～下端から外れた部分は全て0にしてある。これによって状態密度が減るが、大きくオーダーが変化することはない。バンド μ ごとに算出するローレンツ関数の幅 Γ_μ は、 $\{E_\mu^S(\mathbf{k})\}_{\mathbf{k} \in B}$ を小さい順に並べた時の差の最大値

$$\max \{ \Delta E_i = E_{i+1} - E_i \}$$

を基準にしている。

STM の観測方法では、トンネル電流を一定に保ちながら探針-試料間の距離を測定するものと、探針-試料間の距離を一定に保ちながら電流を測定するものがあるが、この量子論的 SPM シミュレータでは距離を一定に保ちながら電流を測定する方法を取っている。そして、状態を展開するための擬原子軌道はある程度の長さでカットオフされているので、探針-試料間の距離を適切に選ばなければ思うようなトンネル電流像が得られない場合があるので注意が必要である。

12.2.C トンネル電流像の計算例

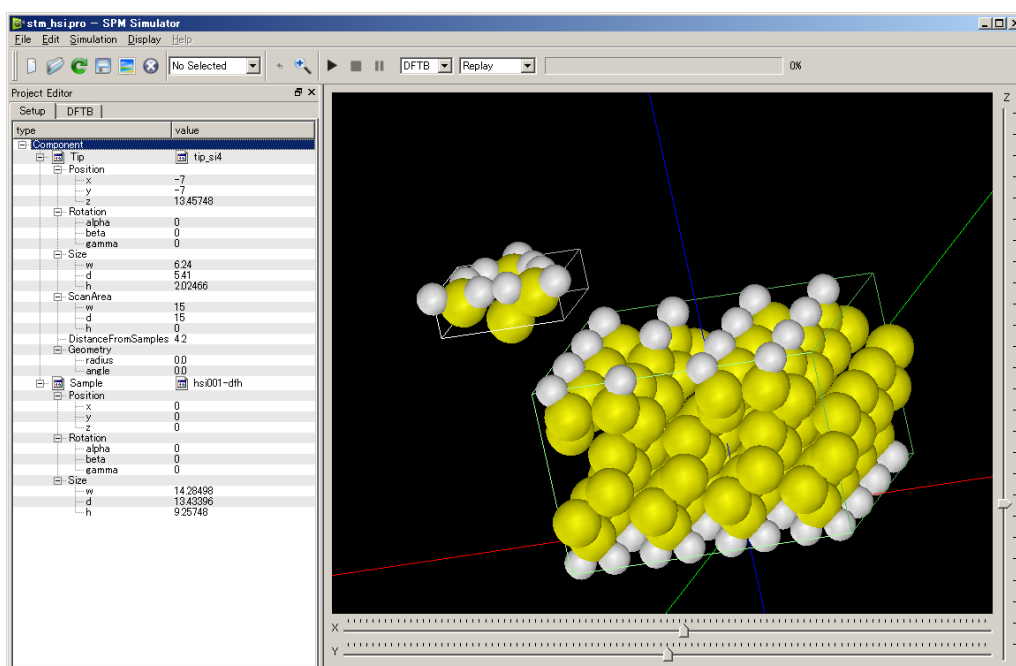
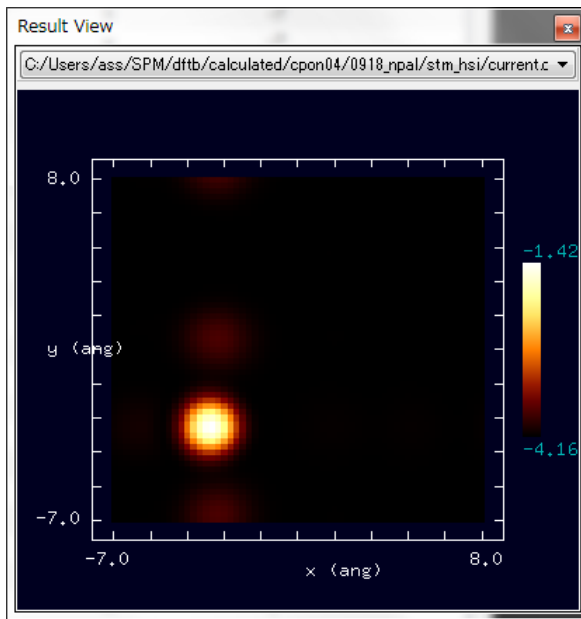


図 164 探針、水素終端された Si(001)表面から一つだけ水素を取り除いた試料での、トンネル電流を計算する際の GUI 外観

トンネル電流像の例として上図のような系を計算する。探針はシリコンであり、水素終端された Si(001)表面から一つだけ水素を取り除いたものである。計算結果は図 165 になる。



水素が抜けている位置で大きな電流が流れていることがわかる。

図 165 シリコン探針、水素終端された Si(001)表面から一つだけ水素を取り除いた試料での、トンネル電流像

12.3 STS のシミュレーション計算

STM によるトンネル電流像は表面原子の位置ではなく、表面の電子の局所的な状態密度(LDOS, local density of states)に敏感に反応する。そのことを利用し、探針の位置を固定してバイアス電圧を変化させて電圧・電流曲線を求め、その微分から探針直下の局所状態密度を求められる。これが、STS(走査トンネル分光、scanning tunneling spectroscopy)である。

(12)式に於いて、探針がほぼ先端の一点 \mathbf{x} のみであると仮定すると、

$$\begin{aligned} \langle \psi_v^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (\psi_v^T(\mathbf{r}))^* \langle \mathbf{r} | \tilde{V}_T(\mathbf{r}') | \mathbf{r}' \rangle \psi_\mu^S(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \\ &\approx (\psi_v^T(\mathbf{x}))^* (V_T(\mathbf{x}) - eV) \psi_\mu^S(\mathbf{k}, \mathbf{x}) \end{aligned}$$

となる。式(11)を変形して、

$$\begin{aligned}
I &\approx \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E \in \mathbb{R}} dE (f_{E_F}(E) - f_{E_F}(E + eV)) (V_T(\mathbf{x}) - eV)^2 \\
&\times \sum_{\nu} \left\{ \delta(E_{\nu}^T - eV - E) |\psi_{\nu}^T(\mathbf{x})|^2 \right\} \sum_{\mu} \left\{ \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} d\mathbf{k} \delta(E_{\mu}^S(\mathbf{k}) - E) |\psi_{\mu}^S(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \right\} \\
&\approx \frac{2\pi e}{\hbar} (V_T(\mathbf{x}) - eV)^2 \int_{E=E_F-eV}^{E_F} dE \cdot LDoS^T(\mathbf{x}, E + eV) \cdot LDoS^S(\mathbf{x}, E) \\
LDoS^T(\mathbf{x}, E + eV) &= \sum_{\nu} \left\{ \delta(E_{\nu}^T - eV - E) |\psi_{\nu}^T(\mathbf{x})|^2 \right\} \\
LDoS^S(\mathbf{x}, E) &= \sum_{\mu} \left\{ \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} d\mathbf{k} \delta(E_{\mu}^S(\mathbf{k}) - E) |\psi_{\mu}^S(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \right\}
\end{aligned}$$

となる。ここで、簡単のためにフェルミ分布関数を階段関数で置き換えた。また、 $LDoS^T$ 、 $LDoS^S$ はそれぞれ探針、試料の局所状態密度である。(簡単のため g-factor は考慮していない。) これを微分すると、

$$\begin{aligned}
\frac{dI}{dV} &\approx \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left[(V_T(x) - eV)^2 LDoS^T(x, E_F) \cdot LDoS^S(x, E_F - eV) \right. \\
&+ 2(eV - V_T(x)) \int_{E=E_F-eV}^{E_F} dE \cdot LDoS^T(\mathbf{x}, E + eV) \cdot LDoS^S(\mathbf{x}, E) \\
&\left. + (V_T(x) - eV)^2 \int_{E=E_F-eV}^{E_F} dE \cdot \frac{dLDoS^T}{dE}(\mathbf{x}, E + eV) \cdot LDoS^S(\mathbf{x}, E) \right]
\end{aligned}$$

となり、更に $1/V$ で割る事で、

$$\frac{\frac{dI}{dV}}{\frac{I}{V}} \approx e \cdot \frac{LDoS^T(x, E_F) \cdot LDoS^S(x, E_F - eV) + A(V)}{B(V)}$$

$$\begin{aligned}
A(V) &= \frac{2}{(eV - V_T(x))} \int_{E=E_F-eV}^{E_F} dE \cdot LDoS^T(\mathbf{x}, E + eV) \cdot LDoS^S(\mathbf{x}, E) \\
&+ \int_{E=E_F-eV}^{E_F} dE \cdot \frac{dLDoS^T}{dE}(\mathbf{x}, E + eV) \cdot LDoS^S(\mathbf{x}, E) \\
B(V) &= \frac{1}{V} \int_{E=E_F-eV}^{E_F} dE \cdot LDoS^T(\mathbf{x}, E + eV) \cdot LDoS^S(\mathbf{x}, E)
\end{aligned}$$

となる。 $A(V)$ 、 $B(V)$ はバイアス V に対して緩やかに変化する関数となる事が期待される。従って、局所状態密度を表す指標として良く $((dI/dV)/(I/V))$ が用いられる。

STS の実際の計算に際しては、電流のバイアスによる微分

$$\frac{dI}{dV} = -\frac{2\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} d\mathbf{k} \left[\left| \langle \psi_\nu^T | H - H^S | \psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle \right|^2 \right. \\ \times \int_{E \in \mathbb{R}} dE \delta(E_\mu^S(\mathbf{k}) - E) \left\{ \frac{df_{E_F}(E + eV)}{dE} L_\Gamma(E_\nu^T - eV - E) \right. \\ \left. \left. + (f_{E_F}(E) - f_{E_F}(E + eV)) \frac{dL_\Gamma}{dE}(E_\nu^T - eV - E) \right\} \right]$$

を計算し、 I/V との 比によってスペクトルを計算する。しかし、トンネル分光の計算で電流の微分 dI/dV をそのまま I/V で割るとバンドギャップの付近に於いては I/V の値が小さいために発散することが知られている。発散を防ぐために、分母の I/V を

$$\sqrt{\left(\frac{I}{V}\right)^2 + \varepsilon^2}$$

で置き換えるなどの数値的な処理方法がある[20]。

計算例として図 166 以下の図による系を考える。

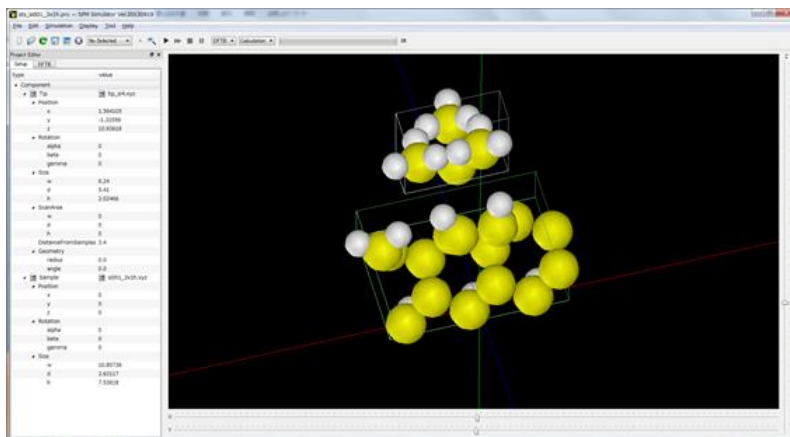


図 166 シリコン探針に対して、Si(001)-3x1:H 表面のトンネル電流分光の計算をしている際の GUI 外観

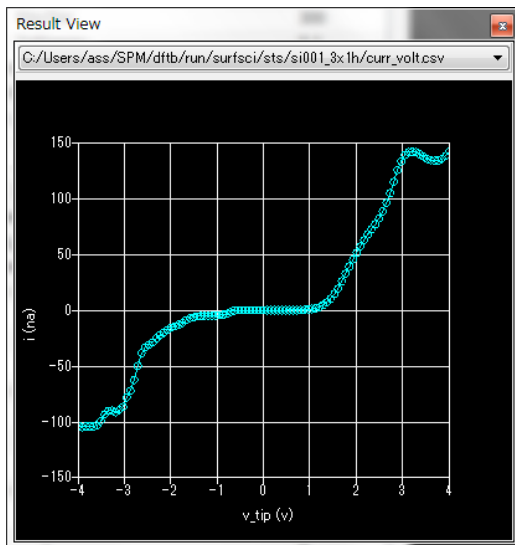


図 167 I-V 曲線

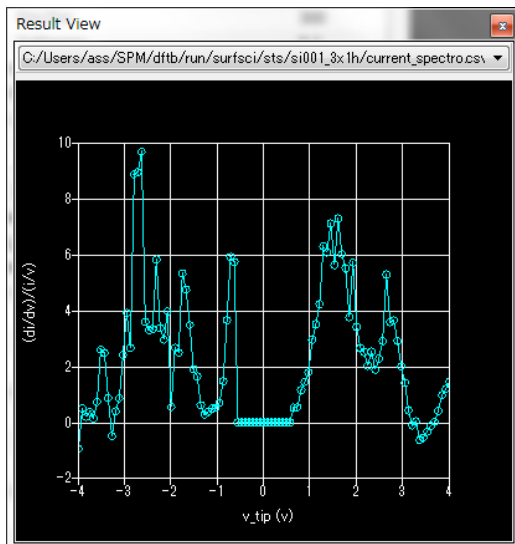


図 168 スペクトル曲線((dI/dV)/(I/V))

図 167、図 168 が本シミュレータによる計算結果であり、図 169 が先行論文による結果である。

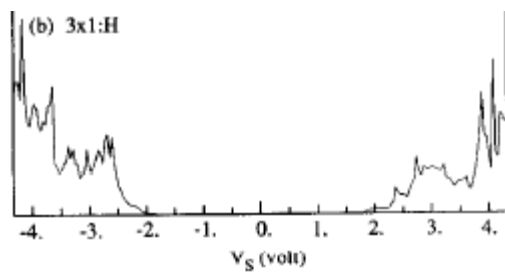


図 169 dI/dV 曲線[18]

バンドギャップの存在を再現していることがわかる。ただし、密度汎関数に基づいているので、ギャップを過小評価している。

12.4 AFM のシミュレーション計算

密度汎関数法の枠組みの中ではファンデルワールス力を計算することは難しい。本量子論的 SPM シミュレータでは DFTB 法に基づいた化学的な力とファンデルワールス力の和によって、試料表面から探針への力を算出する。

12.4.a 化学的結合力

試料表面から探針への化学的な力を計算するには探針に属する原子に加わる力を計算し、原子に関しての和を取ればよい。各原子 a に働く力は、原子 a の位置ベクトル \mathbf{R}_a についてのエネルギー勾配から求める。少し、複雑ではあるが、(7)式のエネルギー勾配を計算すると以下の様になる。

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_a &= -\frac{\partial E_{DFTB}}{\partial \mathbf{R}_a} \\ &= -\sum_n f_n \sum_{i,j} (c_{in})^* c_{jn} \left[\left(\frac{\partial H_{ij}^0}{\partial \mathbf{R}_a} - \varepsilon_n \frac{\partial S_{ij}}{\partial \mathbf{R}_a} \right) + \frac{H_{ij}^1}{S_{ij}} \frac{\partial S_{ij}}{\partial \mathbf{R}_a} \right] \\ &\quad - \Delta q_a \sum_b \frac{\partial \gamma_{ab}}{\partial \mathbf{R}_a} \Delta q_b - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_a} \sum_{b \neq g} E_{rep,bg} \end{aligned}$$

探針に働く力は各原子に働く力の z 成分の和

$$\sum_{a \in tip} F_{a,z}$$

を取ればよい。

12.4.b ファンデルワールス力

量子論的シミュレータでは論文[21]の公式に従って、四角錐探針、円錐探針、回転放物面探針、球形探針に働くファンデルワールス力を計算する。

$$F_{Pyramidal}^{vdw} = -\frac{2A_H \tan^2(\alpha/2)}{3\pi} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z+H} - \frac{H}{(z+H)^2} - \frac{H^2}{(z+H)^3} \right)$$

$$F_{conical}^{vdw} = -\frac{A_H \tan^2(\alpha/2)}{6} \left(\frac{1}{z} - \frac{1}{z+H} - \frac{H}{(z+H)^2} - \frac{H^2}{(z+H)^3} \right)$$

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

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

ここで、 A_H 、 α 、 H 、 R はそれぞれハーマーカ一定数、探針先端の開き角、探針の長さ、探針先端の曲率半径である。球形探針の場合 $H = 2R$ である。

12.4.c NC-AFM と周波数シフト像

量子論的 SPM シミュレータの AFM 像計算では、探針と試料表面が接触しない非接触 AFM (NC-AFM) の計算を行う。非接触 AFM では探針を振動させながら試料表面を走査し、探針が試料表面から受ける力によって生じる振動数や位相の変化を画像化する。振動の変化を計測する方法としては、振動の振幅の変化を計測する AM-AFM と振動の共鳴周波数の変化を計測する FM-AFM の二つがある。FM-AFMの方がより感度が高く、高い分解能での観測が可能であると言われる。量子論的 SPM シミュレータでは振動数の変化を感知する FM-AFM を扱い、周波数シフト像を計算して出力する。

周波数シフトに関して、探針の高さに関する運動方程式

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + 2m\gamma(z, \dot{z}) \frac{dz}{dt} + k(z - u_0 + h) - F_{TS}(z) = kl \cos(\omega t)$$

を元にして考えると周波数シフト $\Delta\nu$ を

$$\Delta\nu = -\frac{v_0}{2\pi a k} \int_0^{2\pi} F_{TS}(z(\theta)) \cos(\theta) d\theta$$

によって求められる事が知られている[22]。ここで、 γ 、 k 、 h 、 F_{TS} 、 v_0 、 a はそれぞれ摩擦係数、カンチレバーのばね定数、探針の長さ、試料表面から探針に働く力、カンチレバーの共鳴周波数、カンチレバー先端の振動振幅である。

12.4.d 周波数シフト像の計算例

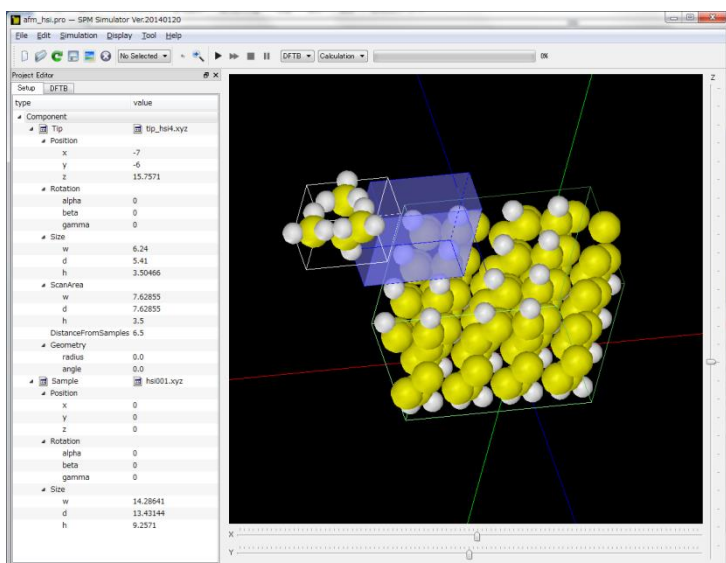


図 170 Si(001)表面が水素終端された試料の周波数シフト像をシミュレーションする際の外観

周波数シフト像のシミュレーションの例として、図 170 の系を計算する。試料は Si(001)表面が水素終端されたものである。探針は、青いボックスの範囲を振動しながら走査する。シミュレーション結果は図 171 となり、水素原子の位置では周波数シフトの絶対値が大きくなっていることがわかる。

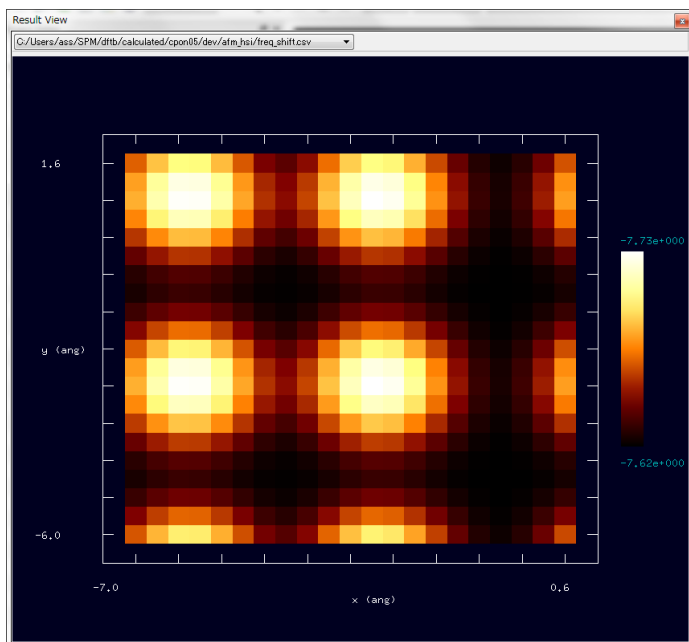


図 171 Si(001)表面が水素終端された試料の周波数シフト像

12.5 KPFM のシミュレーション計算

Binnig による STM の発明以来、STM の応用として様々な走査式顕微鏡が開発されてきたが、その中で、ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)は物質表面のミクロな仕事

関数、正確には局所接触電位差の分布を計測可能とする有用な技術である。物質表面から電子を一つ取りだす最小のエネルギーを仕事関数と呼ぶが、仕事関数は原子の種類だけでなく、面の方位や、表面に付着している原子の影響も強く受ける。しかし、KPFMは巨視的平均量としての仕事関数ではなく、さらにその微視的な分布を局所接触電位差という形で観測することで、半導体の物性を評価したり、金属触媒の付着による電荷の移動を評価するなど表面科学の新しい展開を可能とした大いに期待される技術である。

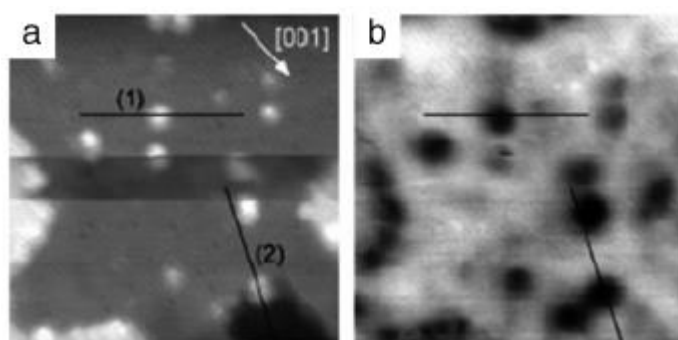


図 172 TiO_2 表面に Pt を付着させた表面の(a)AFM 像(b)KPFM 像[23]。付着した Pt 部分が(a)では白の(b)では黒の円になっている。

12.5.a ケルビン法と仕事関数

KPFM はケルビン法と AFM とを組み合わせたものである。ケルビン法は接触電位差を計測することで仕事関数を評価するための手法であり、以下の様な原理に基づいている。

二枚の金属 A と B とを用意し、それぞれの仕事関数が Φ_A 、 Φ_B であるとする。 Φ_A 、 Φ_B は真空の準位とフェルミ準位の電位差に相当する。この二枚の金属板を電氣的に繋ぐかあるいは極めて接近させると、金属 A と金属 B の間でフェルミ準位が一致するように電荷の移動が起こり、それぞれの金属表面は帯電する。次に、二つの金属の間に適切な電圧を印加することでこの帯電を解消することが出来る。この時印加した電位差

$$\Delta V = \frac{\Phi_B - \Phi_A}{e}$$

が接触電位差である。その計測は電位差の直流成分 ΔV を緩やかに代えながら重畳させた交流成分と同じ振動数で変動する容量あるいは電極間力が消失する条件から求められる。ここで、 e は電荷素量である。

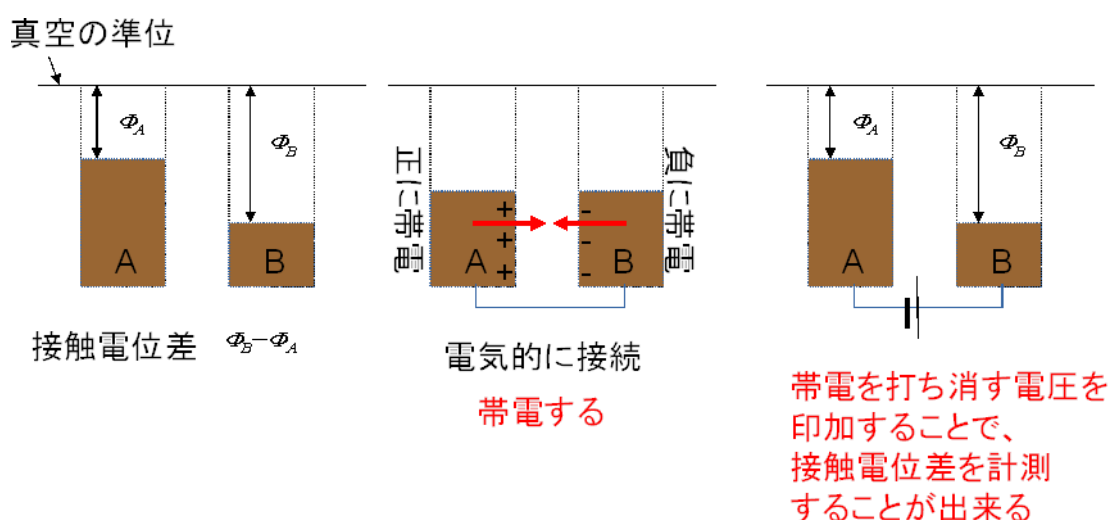


図 173 ケルビン法の原理を説明した図

12.5.b KPFM と局所接触電位差

ケルビン法はマクロな観測方法であるが、このケルビン法を AFM に応用して探針・試料間のミクロ局所電位差を計測できるようにしたものが KPFM である。AFM によって試料表面を走査させる際、探針-試料間に電圧を印加させる事で探針先端、及び、試料表面に生じる帯電量が変化する。このとき、探針とその近傍の試料表面とが電子的な相互作用をすることで、この帯電量と分布が決まる。つまり、探針と局所試料領域の電荷分布は、お互いの影響を受けながら量子力学的に決まり、結果としての電荷分布は試料上の探針の位置に依存する。ただし、通常の測定法では、トンネル電流が生じないような条件で計測する。この帯電により探針-試料間に静電気力が生じるが、印加電圧を徐々に変化させて、探針-試料間の力が最小になる電圧を計測すると、これが探針位置における局所的な接触電位差に対応する[27],[28]。KPFM では探針を試料表面上走査させた時の局所接触電位差(LCPD, Local Contact Potential Difference)を探針位置に対する像として出力する。

12.5.c 実空間分割密度汎関数モデルによる KPFM の計算法

DFTB 法を用いて局所接触電位差を計算するために、本シミュレータでは実空間分割 DFTB 法を用いる。この方法の原理は次のようなものである。探針-試料間に電圧 V を印加したことによって探針側に電荷が Δq だけ移動したと仮定する。探針側は電荷が Δq だけ多くなっており、試料側は電荷が Δq だけ少なくなっている。この電荷移動量 Δq を固定して、探針と試料の電子状態を実空間分割 DFTB 法によって計算する。このとき、探針の電子状態は試料のポテンシャルの影響を受けたもの、逆に試料の電子状態は探針のポテンシャルの影響を受けたものとして計算できる。電荷移動量 Δq を固定しているので、探針と試料とのフェルミ準位は電荷移動後のそれぞれの系の電子数を反映して変化するが、その差を素電荷量で除したものが、この電位移動量に対応する電極間電位差と局所接触電位差との違いを与える。そこで Δq を変化させながら探針に働く力

が最小になる値を定めると、このときの電極間電位差局所接触電位差を与えることになる[27],[28]。このような計算がソルバー-DFTB を拡張して実行できる。

12.5.d 局所接触電位差増の計算例

局所接触電位差像の計算例として、以下の系を考える。試料はSi(001)表面であるが、右側の試料は第4原子層の一つのシリコン原子を不純物である窒素原子で置き換えている[27],[28]。

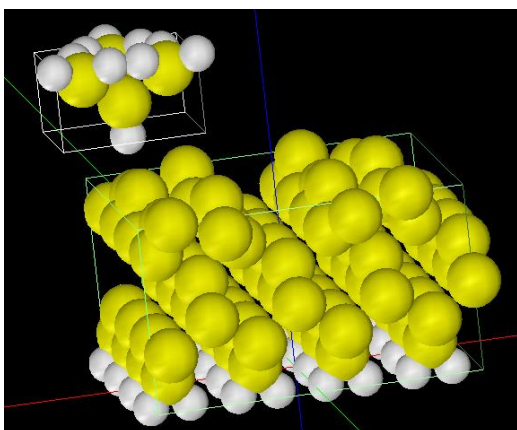


図 174 Si(001)表面試料

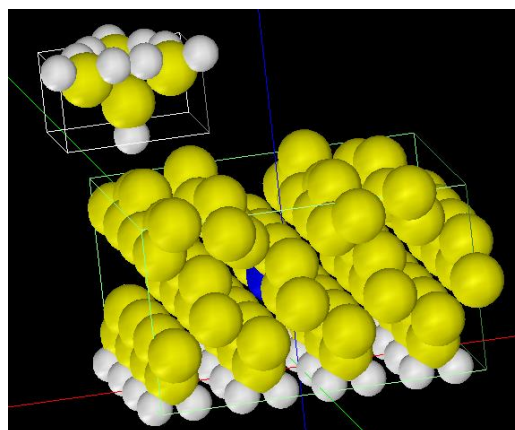


図 175 Si(001)表面の、第4原子層の一つのシリコン原子を不純物である窒素原子で置き換えた試料

下図がシミュレーションによって得られた局所接触電位差(LCPD)像である。右が、窒素原子で置き換えられたもののLCPD像である。左右の両図で、表面の最も高い位置にあるシリコン原子の地点が黒い円となっている。左図と比べると、右図では不純物である窒素がドーピングされているあたりが茶色に変化している。不純物の窒素は表面とからは大分深い位置に存在しているが、この窒素のドーピングにより局所接触電位差が大きくマイナスにシフトしていることがわかる。

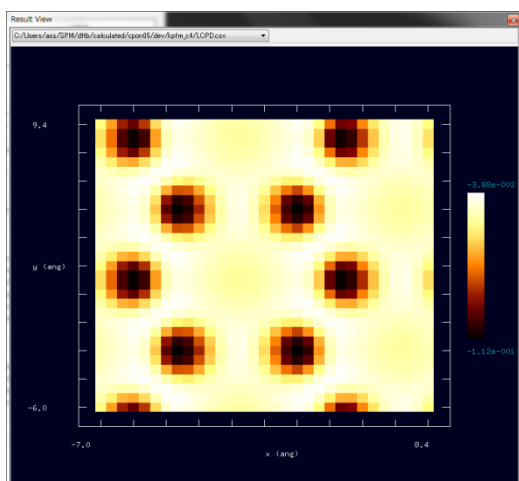


図 176 Si(001)表面試料の LCPD 像

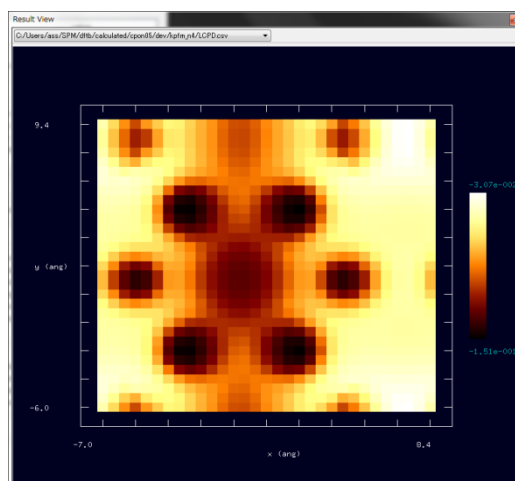


図 177 Si(001)表面の、第 4 原子層の一つのシリコン原子を不純物である窒素原子で置き換えた試料の LCPD 像

12.6 DFTB 使用法の実例 —使用の手引き—

この節では実際に計算する際の操作手順を示す。

12.6.a トンネル電流像の計算手順

以下の表は、STM の節で結果を載せた、水素終端された Si(001)表面から一つだけ水素を取り除いたもののトンネル電流像の計算手順である。11-1-2 でも述べたが、試料の周期構造に対応する並進ベクトルは“translational_vector”という設定項目から入力するようになっており、試料ファイルから読みだす機能はないので、入力した並進ベクトルが適切であるか気をつける必要がある。

表 17 水素終端された Si(001)表面から一つだけ水素を取り除いたもののトンネル電流像の計算手順

| 設定内容 | 操作 |
|-----------------------|--|
| SPM シミュレータの GUI を起動する | アイコンをダブルクリックする |
| 新しいプロジェクトを作成する | メニューバーの[New]-[File]を選択 プロジェクト名を入力して"OK"をクリック |
| 探針モデルを選択する | Project Editor の"Setup"タブを選択する"Component"を右クリックして、[Add Tip] - [Database]を選択後、"tip_si4"をダブルクリックする |
| 表面モデルを選択する | "Component"を右クリックして、[Add Sample] - [Database]を選択後、"hsio01-dfh"をダブルクリックする |

| | |
|-----------------------|--|
| 探針の初期位置を設定する | 1."Component" - "Tip" - "Position"の項目において、"x","y"にそれぞれ、"-7","-7"の値を入力する 2."Component" - "Tip" - "DistanceFromSamples"の項目に"3.8"を入力する |
| 探針の走査領域を設定する | "Component" - "Tip" - "ScanArea"の項目において、"w","d","h"にそれぞれ、"15","15","0"を入力する (Main View を右クリックして、"show scan area"を選択すれば、走査領域を視覚的に表示することが可能である) |
| ソルバーを選択する | GUI の上部にあるボックスで、"DFTB" と "Calculation" とを選択する。 |
| 量子論的像シミュレータの設定タブを選択する | Project Editor の"DFTB"タブを選択する |
| 計算モードを選択する | "mode"項目で、"DFTB_STM"を選択する |
| 原子間作用パラメータを選択する | "two_body_parameter_folder"で"h-c-si"を選択する |
| 計算する像の解像度を設定する | "tip"- "Ndiv"項目の"X","Y"に共に"60"を入力し、"Z"に"0"を入力する |
| 探針-試料間のバイアス電圧を設定する | "tip_bias_voltage"の"minimum" と "maximum"とにそれぞれ、"-1.0"を入力する |
| k-点の分割数を設定する | "Ndiv_kpoints"に"4"を入力する |
| 試料表面の並進ベクトルを設定する | "translational_vector"項目において、"a" - "X"、"b" - "Y"、"c" - "Z"にそれぞれ、"15.35014"、"15.35014"、"100"を入力し、 "translational_vector"の他の部分には"0"を入力する |
| 計算を始める。 | GUI トップの  ボタンを押す(確認ダイアログボックスが出てきたら、"Save"ボタンをクリックする) |
| 結果を表示する | メニューバーの[Display] - [Result View] を選択する そして、コンボボックスから"current.csv"を選択する |

12.6.b トンネル電流分光の計算手順

以下の表は、同じく STS の節で結果を載せた、Si(001)-3x1:H 表面のトンネル電流分光の計算手順を示したものである。

表 18 Si(001)-3x1:H 表面のトンネル電流分光の計算手順

| 設定内容 | 操作 |
|-----------------------|--|
| SPM シミュレータの GUI を起動する | アイコンをダブルクリックする |
| 新しいプロジェクトを作成する | メニューバーの[File] - [New]を選択する プロジェクト名を入力して、"OK"をクリックする |


| | |
|----------------------------|---|
| 探針モデルを選択する。 | Project Editor で"Setup"タブをクリックする "Component" を右クリックして、[Add Tip] - [Database] を選択する。その後、"tip_si4"をダブル クリック |
| 表面モデルを選択する | "Component"を右クリックして、[Add Sample] - [Database] を選択する その後、"sio01_3x1h"をダブルクリック |
| 探針の位置を設定する | 1."Component" - "Tip" - "Position"の項目において、 "x"、"y"にそれぞれ、"1.5"、"-1.5"を入力する 2.Component" - "Tip" - "DistanceFromSamples"に"3.4" を入力する |
| ソルバーを選択する | GUI 上部のボックスで、"DFTB"と"Calculation" とを 選択する |
| 量子論的像シミュレータの設定タブ を選択する。 | Project Editor の"DFTB" タブを選択する |
| 計算モードを選択する | "mode"項目で、"DFTB_STS" を選択する |
| 原子間作用パラメータを選択する | "two_body_parameter_folder"で"h-c-si" を選択する |
| 探針のバイアス電位を設定する | "tip_bias_voltage"において、"minimum"、 "maximum"、"Ndiv"にそれぞれ、"-4.0"、"+4.0"、 "100"を入力する |
| k-点の分割数を設定する。 | "Ndiv_kpoints"に"4"を入力する |
| 試料表面の並進ベクトルを設定する | "translational_vector"の項目において、"a"-"X"、 "b"-"Y"、"c"-"Z"にそれぞれ、"11.51877"、"3.83959"、 "100"を入力し、"translational_vector"の他の部分には "0"を入力する |
| 計算を開始する。 | GUI 上部の▶ボタンを押す(確認ダイアログボックス がでたら、"Save"をクリックする) |
| 結果を表示する | メニューバーの[Display] - [Result View] を選択する その後、コンボボックスの"curr_volt.csv"、或いは、 "current_spectro.csv"を選択する |

12.6.c 周波数シフト像の計算手順

以下の表は、AFM の節で結果を載せた、Si(001)表面が水素終端された試料の周波数シフト像を計算する手順である。AFM 及び KPFM では探針の大きさに対して並進ベクトルの大きさが十分に大きくないと計算が破綻することがある。

表 19 Si(001)表面が水素終端された試料の周波数シフト像を計算する手順

| 設定内容 | 操作 |
|-----------------------|---|
| SPM シミュレータの GUI を起動する | アイコンをダブルクリックする |
| 新しいプロジェクトを作成する | メニューバーの[New]-[File]を選択 プロジェクト名を入力して"OK"をクリック |

| | |
|------------------------|---|
| 探針モデルを選択する | Project Editor の"Setup"タブを選択する "Component"を右クリックして、[Add Tip] - [Database]を選択後、"tip_hsi4"をダブルクリックする |
| 表面モデルを選択する | "Component"を右クリックして、[Add Sample] - [Database]を選択後、"hsioo1"をダブルクリックする |
| 探針の初期位置を設定する。 | 1."Component" - "Tip" - "Position"の項目において、 "x", "y"にそれぞれ、"-7", "-6"の値を入力する 2."Component" - "Tip" - "DistanceFromSamples"の項目に"6.5"を入力する |
| 探針の走査領域を設定する。 | "Component" - "Tip" - "ScanArea"の項目において、 "w", "d", "h"にそれぞれ、"7.628550", "7.628550", "3.5"を入力する(Main View を右クリックして、"show scan area"を選択すれば、走査領域を視覚的に表示することが可能である。AFM の計算では探針が振動する z 方向も考慮に入れた三次元のボックスとして表示される) |
| ソルバーを選択する | GUI の上部にあるボックスで、"DFTB" と "Calculation" とを選択する |
| 量子論的像シミュレータの設定タブを選択する。 | Project Editor の"DFTB"タブを選択する |
| 計算モードを選択する。 | "mode"項目で、"DFTB_AFM"を選択する |
| 原子間作用パラメータを選択する | "two_body_parameter_folder"で"h-c-si"を選択する |
| 探針の振動を設定する | "tip" の項目で、"amplitude", "k_cantilever", "resonant_freq"にそれぞれ"160", "41", "172" を入力する |
| 計算する像の解像度を設定する | "tip"- "Ndiv"項目の"X", "Y"に共に"20"を入力し、"Z"に"10"を入力する。 |
| ファンデルワールス力を設定する | "Fvdw" の項目に於いて、"tip_shape"で"conical"を選択し、"Hamaker_const", "apex_angle", "tip_height", "radius_of_tip_apex"とにそれぞれ、"0.22", "120", "1000", "1.00"を入力する |
| 試料表面の並進ベクトルを設定する | "translational_vector"項目において、"a" - "X"、"b" - "Y"、"c" - "Z"にそれぞれ、"15.35014"、"15.35014"、"100"を入力し、"translational_vector"の他の部分には"0"を入力する |
| 計算を始める | GUI トップの  ボタンを押す。(確認ダイアログボックスが出てきたら、"Save"ボタンをクリックする) |
| 結果を表示する | メニューバーの[Display] - [Result View] を選択する そして、コンボボックスから"freq_shift.csv"を選択する |

12.6.d 局所接触電位差像の計算手順

以下の表は、KPFM の節で結果を載せた、不純物として窒素がドーブされた Si(001) 表面の局所接触電位差像の計算手順である。12-5-3 節で述べた通り、KPFM のシミュレーションでは試料から探針へ電荷 Δq を移動させた状態で力の計算を行う。そして、変数 Δq を動かしながら力が静電気力が最小になるような Δq を探る。この Δq の動かし方を決めるのが "tip_charge_neutrality" の項目である。

表 20 不純物として窒素がドーブされた Si(001)表面の局所接触電位差像の計算手順

| 設定内容 | 操作 |
|---------------------------|--|
| SPMシミュレータのGUIを起動する | アイコンをダブルクリックする |
| 新しいプロジェクトを作成する | メニューバーの[New]-[File]を選択 プロジェクト名を入力して"OK"をクリック |
| 探針モデルを選択する | Project Editor の"Setup"タブを選択する "Component"を右クリックして、[Add Tip] - [Database]を選択後、"tip_hsi4"をダブルクリックする |
| 表面モデルを選択する | "Component"を右クリックして、[Add Sample] - [Database]を選択後、"surf_sioo1n"をダブルクリックする |
| 探針の初期位置を設定する | 1."Component" - "Tip" - "Position"の項目において、 "x", "y"にそれぞれ、"-7", "-6"の値を入力する 2."Component" - "Tip" - "DistanceFromSamples"の項目に "4"を入力する |
| 探針の走査領域を設定する | "Component" - "Tip" - "ScanArea"の項目において、 "w", "d", "h"にそれぞれ、"15.350140", "15.350140", "0" を入力する |
| ソルバーを選択する | GUI の上部にあるボックスで、"DFTB" と "Calculation" とを選択する |
| 量子論的像シミュレータの設定タブ を選択する | Project Editor の"DFTB"タブを選択する |
| 計算モードを選択する。 | "mode"項目で、"DFTB_KPFM"を選択する |
| 原子間作用パラメータを選択する | "two_body_parameter_folder"で"h-n-si"を選択する |
| 計算する像の解像度を設定する | "tip"-Ndiv"項目の"X","Y"に共に"30"を入力し、"Z"に "0"を入力する。 |
| 試料表面から探針への電荷の移動を 設定する | "tip_charge_neutrality"の項目の"minimum", "maximum", "Ndiv"にそれぞれ、"-0.1", "+0.1", "4"を 入力する |
| 試料表面の並進ベクトルを設定する | "translational_vector"項目において、"a" - "X", "b" - "Y", "c" - "Z"にそれぞれ、"15.35014"、"15.35014", "100"を入力し、"translational_vector"の他の部分には "0"を入力する |
| 計算を始める | GUI トップの▶ボタンを押す(確認ダイアログボックス が出てきたら、"Save"ボタンをクリックする) |

結果を表示する

メニューバーの[Display] - [Result View] を選択する
そして、コンボボックスから"LCPD.csv"を選択する

参考文献

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **136** (1964) B864.
- [2] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23** (1927) 542.
- [3] E. Fermi, Atti. Accad. Nazl. Lincei **6** (1927) 602.
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965) A1133.
- [5] M. Y. Chou, P. K. Lam, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **28** (1983) 4179.
- [6] キッテル『固体物理学入門』第9章
- [7] P. Koskinen and V. Makinen, Computational Materials Science **47** (2009) 237-253.
- [8] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **23** (1955) 1833.
- [9] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, *et al.*, Phys. Rev. B **58** (1998) 7260.
- [10] R. G. Parr and R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 7512.
- [11] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50** (1983) 120.
- [12] S. Bengio *et al.* Phys. Rev. B **86** (2012) 045426.
- [13] R. Erlandsson and L. Olsson, Appl. Phys. A **66** (1998) S879.
- [15] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **10** (1974) 5095.
- [16] A. Ramstad *et al.*, Phys. Rev. B **20** (1994) 51.
- [17] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6** (1961) 57.
- [18] T. Uchiyama and M. Tsukada, Surf. Sci. **313** (1994) 17-24.
- [19] M. Tsukada, Analytical Sci., **27** (2011) 121-127.
- [20] A. Naitabdi and B. Roldan Cuenya, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 113110.
- [21] N. Sasaki and M. Tsukada, Appl. Phys. A **72** (2001) S39.
- [22] N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1334.
- [23] A. Sasahara, C. L. Pang, and H. Onishi, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 17584.
- [24] Sascha Sadewasser, Thilo Glatzel, eds., "Kelvin Probe Force Microscopy: Measuring and Compensating Electrostatic Forces (Springer Series in Surface Sciences)", Heidelberg: Springer, 2012, ISBN: 978-3-642-22565-9.
- [25] K. Matsunami, T. Takeyama, T. Usunami, S. Kishimoto, K. Maezawa, T. Mizutani, M. Tomizawa, P. Schmid, K. M. Lipka, E. Kohn, Solid-State Electron. **43** (1999) 1547.
- [26] N. Nakaoka, K. Tada, S. Watanabe, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 540.
- [27] A. Masago, M. Tsukada and M. Shimizu, Phys. Rev. B **82** (2010) 195433.
- [28] M. Tsukada, A. Masago and M. Shimizu, J. of Phys.: Condensed Matter **24** (2012) 084002.
- [29] J. Callaway and N. H. March, "Solid State Physics vol 38", Academic Press, 1984, p135.

第 13 章 原子モデル作成法(SetModel)

13.1 原子モデル作成法の概要

SPM シミュレータを利用するにあたり、試料となる原子モデルや探針となる原子モデルが必要となる。試料として結晶の表面を用意しようとなると、数十個あるいは数百個の原子の原子種や座標などを決める必要があり、大変な労力が必要となる。そのような労力を大幅に減らすため、SPM シミュレータには、結晶モデルを簡単に作成するためのモデリングツールが同梱される。このツールを使うと、結晶表面原子モデルを作成したり、またその表面に欠陥や修飾を加えたり、あるいは探針原子モデルを作成したりすることができる。モデルは 3D で描画され、編集したい原子を画面上で選択するなど、直感的に編集を行うことができる。

この章では、結晶モデルを作るための基本的な考え方や、モデリングツールの具体的な使用例を紹介する。一方、モデリングツールは並進対称性を持たない分子モデルの作成には不向きである。有機分子モデルを作成する場合は別のフリーソフトを利用することを推奨し、その使用例を紹介する。

13.2 結晶表面原子モデル作成法

結晶について説明するため、まず格子点の定義から始める。格子点とは、周囲の環境が同一である点のことをいう。格子点上に原子があってもなくても構わない。格子点を結んで作られる平行六面体ユニットが単位胞である。特に、格子点を平均で一つ含む単位胞をプリミティブ単位胞と呼ぶ。ある格子点の周りには一つ以上の原子から成る基本構造がある。また格子点は並進対称性操作により空間中に無限に敷き詰められ、これを格子と呼ぶ。基本構造と格子を組み合わせたものが結晶構造となる。

格子点は無数に存在するが、それらはある対称操作によってぴったり重ね合わせることができる。可能な対称操作には次の 5 つがある：並進操作、回転操作、反転操作、鏡映操作、恒等操作。並進操作は $\mathbf{r} = l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}$ (l, m, n : 整数) で表される。ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ は単位胞を表すベクトルである。

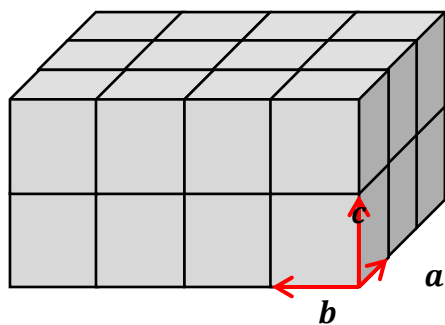


図 178 単位胞を表すベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$

回転操作は、ある軸の周りに $360^\circ/n = 2\pi/n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 6$) だけ格子を回転したときに全く同一の格子になるような操作である。このときの軸を n 回回転軸と呼ぶ。並進対称操作と両立する回転軸は $1, 2, 3, 4, 6$ のみである。反転操作は、反転中心に関して $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$ という座標変換を行う。ある格子点を反転中心に選べば、任意の格子点は反転操作によって別の格子点に移る。鏡映操作は、ある鏡映面に対して対称な位置に座標を変換する。

並進対称性とその他の対称性の組み合わせで、14 種類のユニークな 3 次元格子が得られ、それらをブラベ格子と呼ぶ。ブラベ格子は、その有する回転軸の種類と数によって 7 種の結晶系に分けられる。すなわち、三斜晶、単斜晶、直方晶 (斜方晶)、正方晶、三方晶、六方晶、立方晶である。

点群について簡単に説明する。対称操作のうち、回転、鏡映、反転はある 1 点の周りに作用するが、その 1 点だけはこれらの操作により不変に保たれる。そこで、このような対称性を点対称性と呼び、各操作を点対称操作と呼ぶ。点対称操作の組み合わせによっていくつもの閉じた対称操作の集合ができ、それぞれのグループを点群と呼ぶ。

例として、扇風機の 4 枚羽のように 4 回回転軸のみを対称操作として持つ場合を考える。4 回の回転操作を C_4 、恒等操作を E として、対称操作の集合 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ を用意する。 C_4 を 2 回 (C_4^2)、3 回 (C_4^3)、4 回 ($C_4^4 = E$) と繰り返すと元に戻る、任意の 2 つの操作の組み合わせが別の操作で表される、ある操作の逆の操作が別の操作に置き換えられる、という具合にこの集合は閉じている。すなわちこの集合は群を成している。

点群は対称操作の組み合わせ次第で無数にあるが、並進対称性と両立する点群は 32 種類に限られる。さらに、7 つの結晶系、32 の点群、並進対称操作を組み合わせることによって、新しい閉じた系すなわち空間群が作られる。空間群は全部で 230 種類あり、すべての結晶はこのいずれかに属する。

ある結晶の構造は、空間群の番号、単位胞の基本ベクトルの長さや角度、いくつかの原子の既約座標 (x_j, y_j, z_j) によって表される。既約座標は $0 \leq x_j < 1$ の範囲を取り、単位胞の基本ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を座標軸に選んだときの座標を表す。空間群が与えられれば必要な対称操作も決まる。与えられた座標に対して、可能な全ての対称操作を施すことにより、結晶構造を構成するすべての原子の座標を得ることができる。通常、対称操作によって再生される座標は明示されない。デカルト座標へは $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$ として変換できる。

モデリングツールは 230 種類の空間群について、それぞれに対応する対称操作 (恒等操作、回転操作、鏡映操作、反転操作、らせん操作、グライド操作) を認識しており、最小限の既約原子座標さえ与えられれば単位胞構造のみならず任意のサイズの結晶格子を作ることができる。

モデリングツールの使用例として、欠陥を持つグラファイト薄膜を作成する方法を紹介する。

モデリングツールを起動し、結晶情報を入力するための [New Slab] タブを開く（下図参照）。

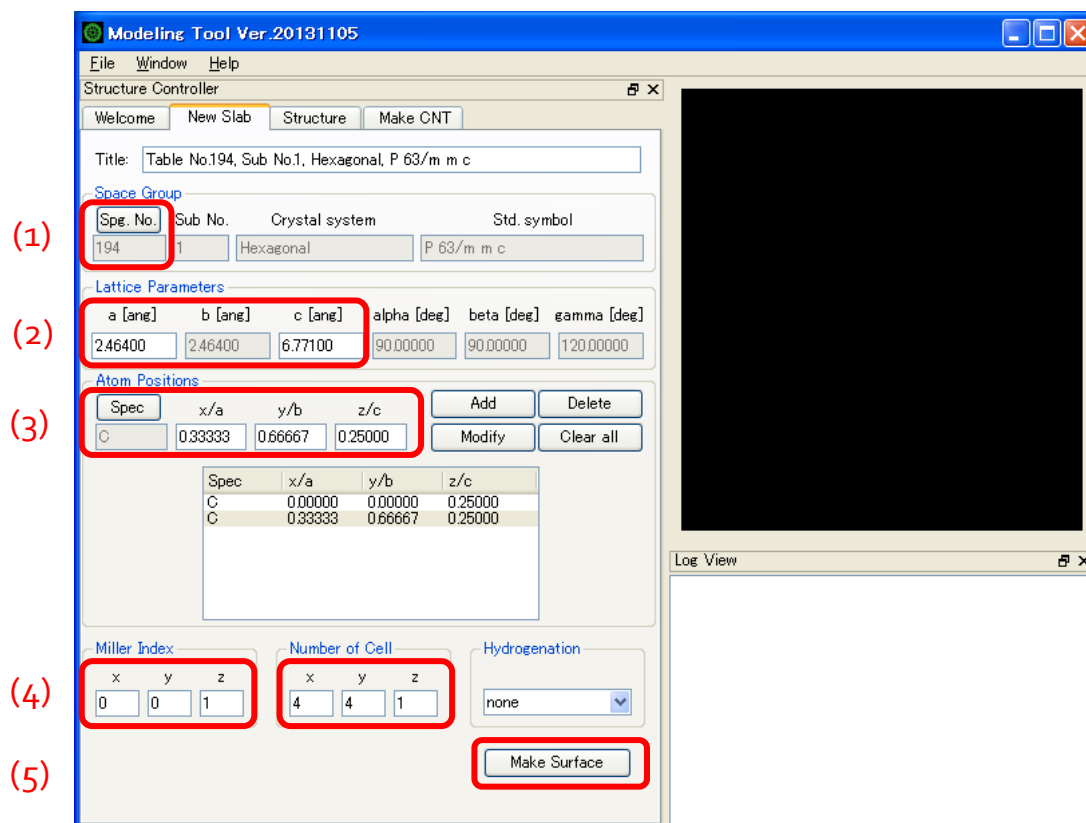


図 179 モデリングツールの起動画面

- (1) 六方晶構造を作るため、空間群番号 194 ($P 6_3/m m c$) を選ぶ。
- (2) 格子定数を $a = 2.464$, $c = 6.711$ (Å) とする。その他の格子定数 (長さや角度) は、空間群が持つ対称性により自動的に決められる。
- (3) 単位格子中の代表的な構成原子を指定する； グラファイトの場合は二つあり、一つは炭素原子(C)、既約原子座標 (0.0, 0.0, 0.25) である。もう一つは炭素原子(C)、既約原子座標 (0.33333, 0.66667, 0.25) である。
- (4) (0001)表面を作ることとして、ミラー指数を (001) と定める。六方晶構造の場合、ミラー指数は通常は 4 つの指標で表されるが、3 つの指標での表現に直して入力する。立体的な広がりを持たせるため、単位胞のサイズを 4, 4, 1 と選ぶ。
- (5) [Make Surface]ボタンを押すと結晶薄膜モデルの計算が実行され、モデルが画面に 3D で描画される。

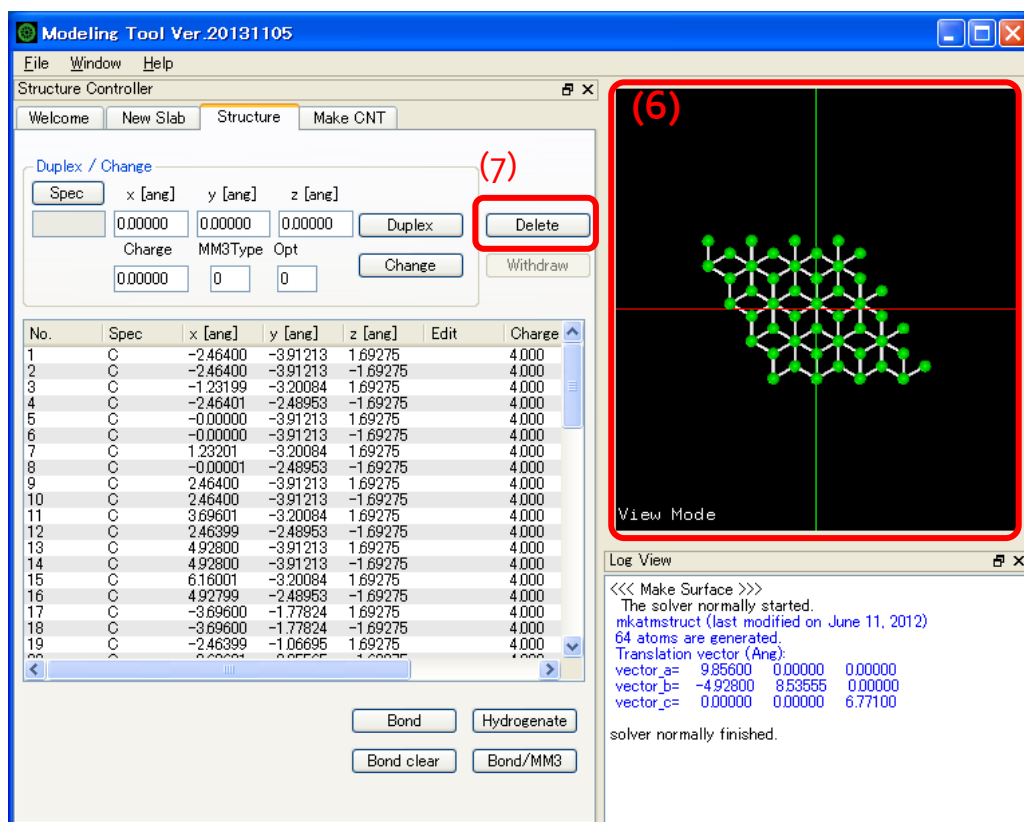


図 180 結晶薄膜モデルが表示されたモデリングツール GUI の外観

(6) モデルの描画画面をマウスでドラッグして視点を自由に変えられる。表面に欠陥を作るため、モデル描画画面上で原子をダブルクリックして選択する。

(7) [Delete]ボタンによりその原子を削除できる。

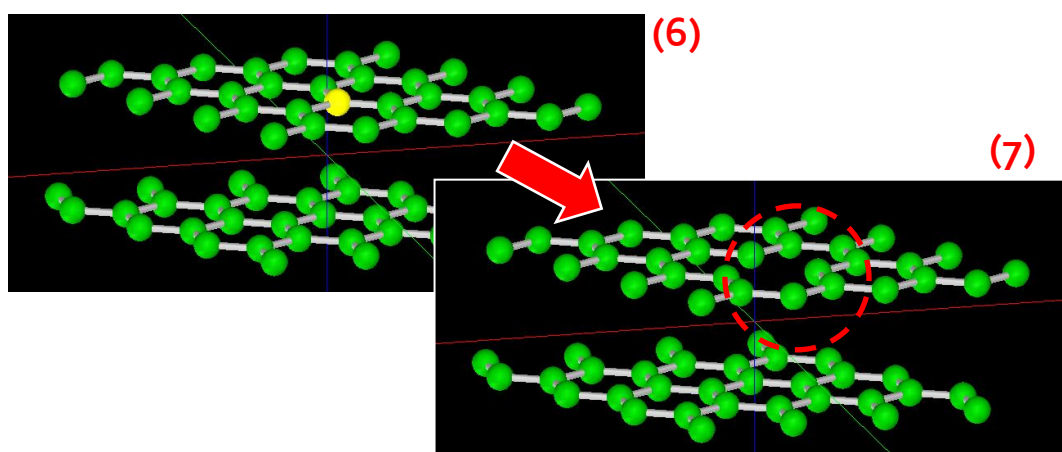


図 181 結晶薄膜モデルから、[Delete]ボタンにより 1 個の原子を削除した図

[File]メニューの[Save as]から、このモデルを*.xyz または*.xyz 形式で保存できる。保存したデータは SPM シミュレータで利用することができる。

13.3 探針原子モデル作成法

SPMの探針はカンチレバーの先端に取り付けられた非常に細い針である。その先端は原子1つ分にもなり得る。そのような探針の原子モデルを、モデリングツールを用いて作成する方法を紹介する。

あくまで一つの例ではあるが、まず単位格子を複数個組み合わせた超格子を用意するところから始める。格子の角は尖っており、その尖っている部分が針の先となるように原子モデル切り出すことで、疑似的な探針構造を作成することができる。図 182(A)は、立方体の単位格子を8つ組み合わせ、そこから頂点を探針の先とするように三角錐を切り出すイメージを示している。図 182(B)は、立方体の単位格子を4つ敷き詰め、底部中央を探針の先とするように四角錐を切り出すイメージを示している。

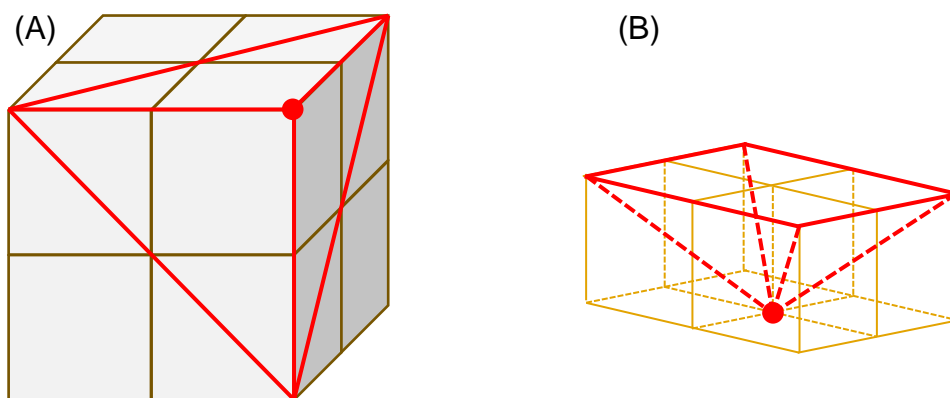


図 182 超格子からの疑似的な探針構造の作成

モデリングツールを使えば、任意の結晶から探針原子モデルを作り出すことができる。例としてシリコンの探針モデルを作成する方法を紹介する。簡潔に言えば、大きめの結晶格子を用意し、不要な原子をすべて切り取ることで、先端の尖った原子構造を作り出す。

モデリングツールを起動し、結晶情報を入力するための [New Slab] タブを開く。ダイヤモンド構造を作るため、空間群番号 227 ($Fd\bar{3}m$) を選ぶ。立方体の単位格子の1辺の長さを 5.4 (Å) とする。その他の格子定数 (長さや角度) は、空間群が持つ対称性により自動的に決められる。単位格子中の代表的な構成原子を指定する; 原子番号 14 (Si)、既約原子座標 (0.0, 0.0, 0.0) である。ここで、最終的に得たい探針の原子構造を想定し、立方体の頂点が下を向くようにミラー指数を (111) と定める。これにより(111)面が切り出される。立体的な広がりを持たせるため、薄膜のサイズを 2, 2, 3 と選ぶ。シリコン原子の余った結合手に水素原子を付加するため、All surfaces を選択する。[Make Surface] ボタンを押すと結晶薄膜モデルの計算が実行され、モデルが画面に 3D で描画される。画面上でモデルをいろいろな角度で見ながら、探針の針先の構造に不必要な原子を削除していく。

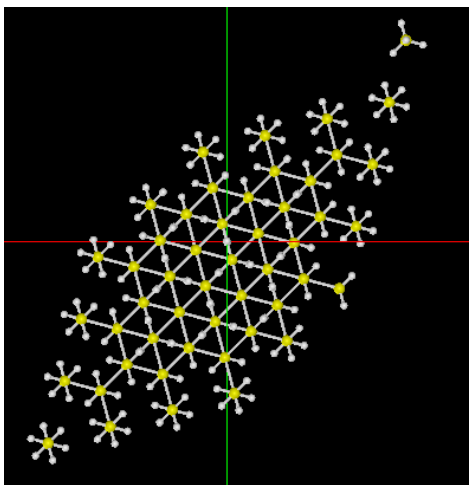


図 183 切り出す前のモデルを上から見た図

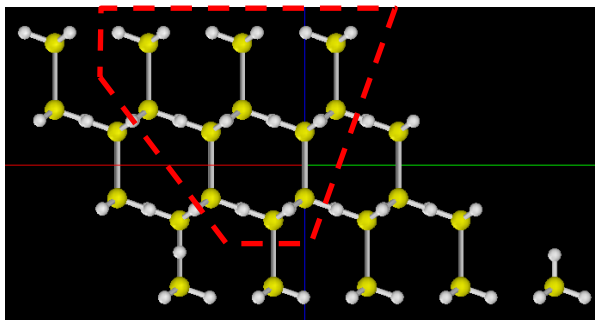


図 184 切り出す前のモデルを横から見た図。赤枠の外側の原子を削除する。

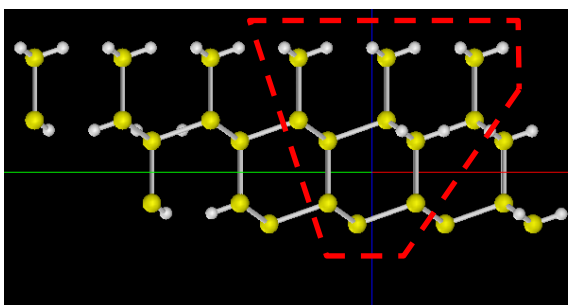


図 185 1回目の切り出し後、視点を回転させた図。赤枠の外側の原子を削除する。

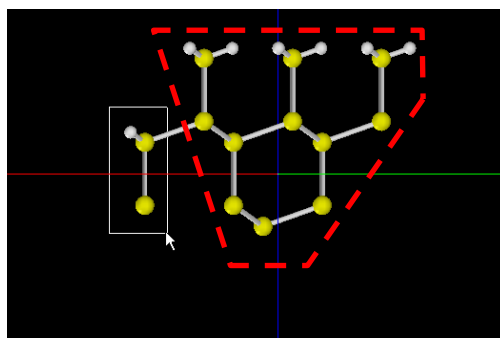


図 186 2回目の切り出し後、視点を回転させた図。赤枠の外側の原子を削除する。

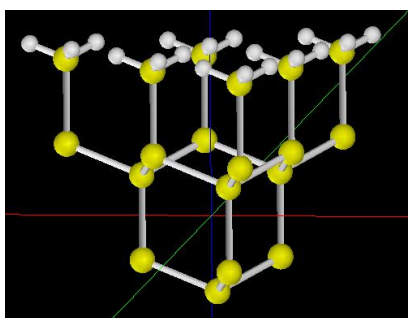


図 187 切り出して得られた疑似的な探針モデル

最終的に、図 187 のような疑似的な探針モデルが得られる。

三角錐型にシリコン原子が配置し、最下端はシリコン1原子から成る。このモデルを*.xyz または*.xyz 形式で保存して、SPM シミュレータで利用することができる。

モデリングツールは、原子モデルデータを編集するためのさまざまな機能を備えている。読み込めるファイル形式は xyz, txyz および PDB (タンパク質構造データバンク) である。既存の複数のファイルを取り込み、新たに xyz, txyz 形式で出力することができる。モデル中の選択した任意の原子群を削除・編集・追加できる。一つ一つの編集操作

を元に戻したりやり直したりする Undo/Redo 機能を備えている。いろいろなサイズのカーボンナノチューブやフラーレン族を作成できる。機能の詳細は SPM シミュレータのチュートリアルを参照されたい。

13.4 分子試料モデル作成法

シミュレーションの対象として、基板に乗せられた分子試料を扱いたい場合がある。モデリングツールでは、有機分子のように結晶を形成しないような原子モデルを作るとは困難である。(できないわけではないが、原子を一つずつ配置していくため手作業となら変わらない。有機分子結晶の場合はモデリングツールを役立てることもできるが、そもそも分子構造単位を作るところがこのツールでは扱いきれない。) そのような場合は別のソフトウェアを使うことをお勧めする。例として、有機分子モデルを作ることに関心を持ったフリーソフトを紹介する。ACD/ChemSketch は Advanced Chemistry Development 社の提供するフリーソフトである。こちらのソフトウェアのダウンロードにはユーザ登録が必要であり、また、ライセンス条項に同意の上でインストールを行う必要がある。ACD/ChemSketch は次の URL から入手できる。

URL: <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>

ChemSketch には数多くの有機分子構造のテンプレートが用意されており、分子モデルを編集する操作もバリエーションに富んでいる。作成したモデルを "MDL Molfiles [V2000] (*.mol)" という形式で保存し、フリーソフト OpenBabel を利用して *.xyz 形式に変換する。これにより SPM シミュレータやモデリングツールで利用できる。OpenBabel は次の URL から入手できる。

URL: http://openbabel.org/wiki/Main_Page

ChemSketch により作成した有機分子と、それをモデリングツールへ取り込んだ例を示す。

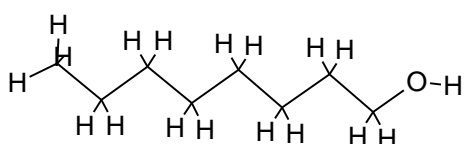


図 188 ChemSketch により作成した 1-オクタノール[CH₃(CH₂)₇OH]構造

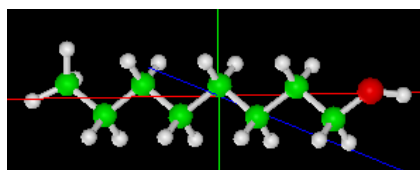


図 189 1-オクタノール[CH₃(CH₂)₇OH]構造をモデリングツールへ取り込んだ図

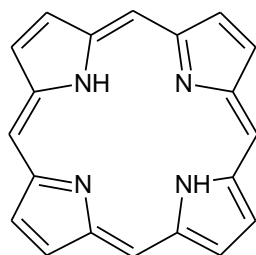


図 190 ChemSketch により作成したポルフィン環[C₂₀H₁₄N₄]構造

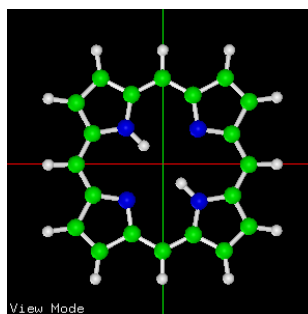


図 191 ポルフィン環[C₂₀H₁₄N₄]構造をモデリングツールへ取り込んだ図

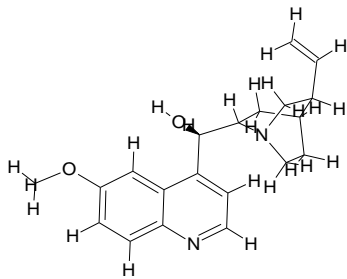


図 192 ChemSketch により作成した(-)-キニーネ[C₂₀H₂₄O₂N₂]構造

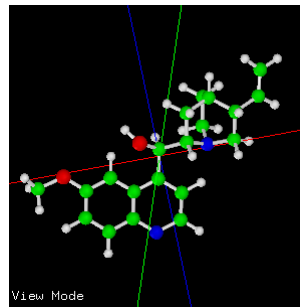


図 193 (-)-キニーネ[C₂₀H₂₄O₂N₂]構造をモデリングツールへ取り込んだ図

参考文献

今野豊彦、物質の対称性と群論、共立出版 (2001)、ISBN-10: 4320034090、ISBN-13: 978-4320034099.