

SPMシミュレータ開発 -現状と課題-

2018.2.24

塚田 捷
東北大学AIMR

既存の主要ソルバー

原子尺度から
マクロ系まで
量子力学・古典力学
順問題ソルバー

GeoAFM Rapid estimation
by geometrical method
FemAFM Simulation based
on elastic model with finite
element method

CG Relaxation method
with classical
force field
MD Classical Molecular
Dynamics method

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

QM simulation for
AFM/STM/KPFM
DFTB
DFTB method,
PR-DFTB method

新ソルバー群
の開発

液中ソフト・バイオ系 ソルバー

液中粘弾性系
バイオマテリアル系
高分子系・電池電極系
高速AFM系
凝着系
逆問題ソルバー

高速液中AFM

液中粘弾性体
タッピングAFM

巨視的KPFM像計算

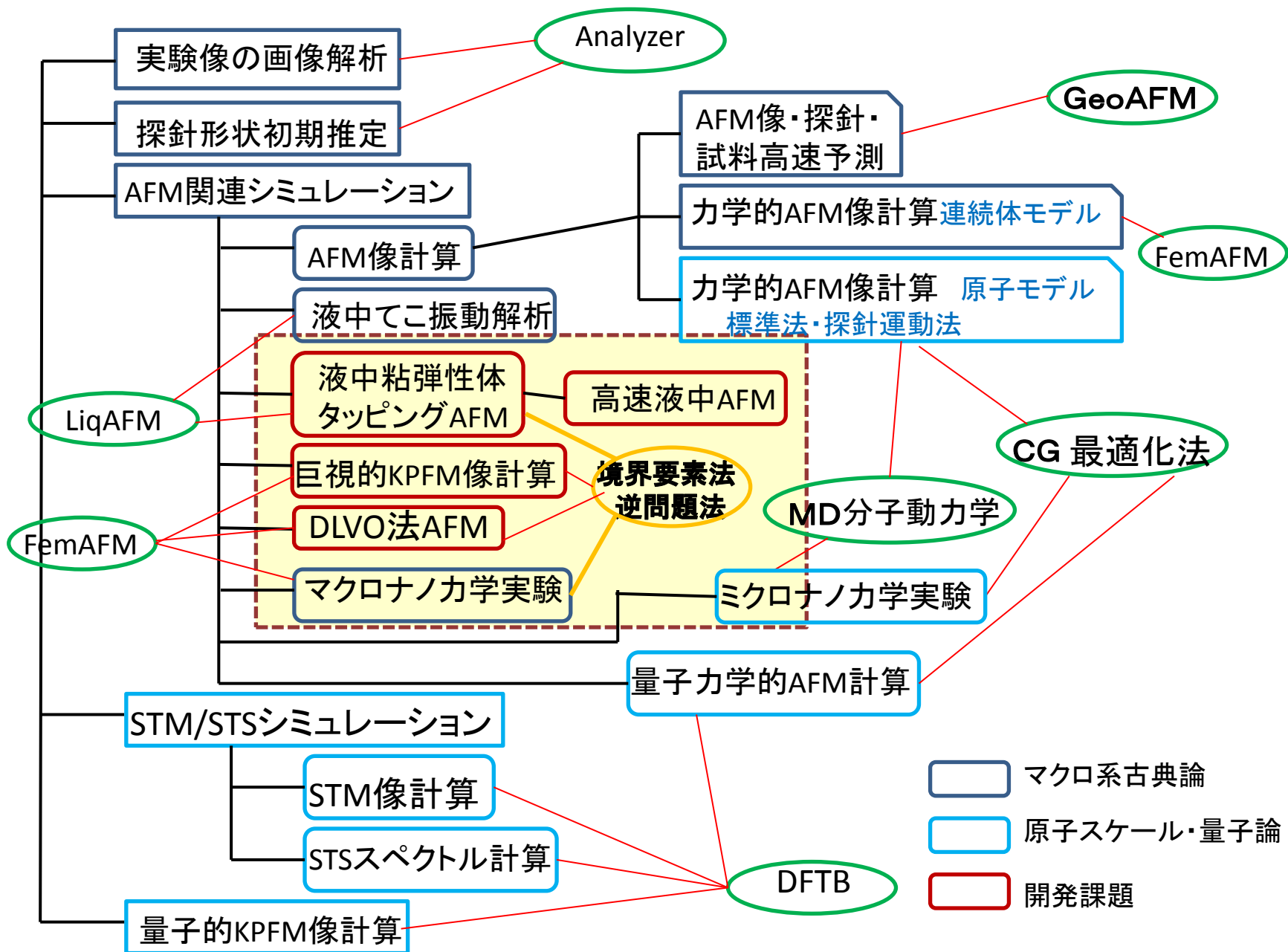
DLVO法AFM

マクロナノ力学実験

逆問題法

境界要素法

SPMシミュレータソルバーと機能 2018.2v



液中粘弾性接触系・バイオ高速系・逆問題対応型AFM/KPFMシミュレータの開発

魅力的なシミュレータの名称は？

開発要素

★ 今後の注力課題

★ 検証課題

順問題基本
ソルバー

GeoAFM

FemAFM

LiqAFM

探針とカンチ
レバーの扱い

単振子標準
理論

単振子運動
方程式

カンチレバー
運動方程式

計算法及び
計算モデル

簡略DLVO力
計算法

境界要素法

★ 接触問題
JKR理論

★ 粘弾性体
フォークトモデル

★ 逆問題法
機械学習

解くべき問題または
シミュレーション対象

★ 物性値計算逆問題

★ マクロKPFM
(大気中・溶液中)

★ 電界液中AFM

★ 液中高速AFM

★ 高分子系・バイオ系
電池系

開発済

液中粘弾性接触系・バイオ高速系・逆問題対応型AFM/KPFMシミュレータの開発

課題表

既存ソルバー	探針とカンチレバーの扱い	計算法及び計算モデル	解くべき問題またはシミュレーション対象
GeoAFM (既存)	単振子標準理論(既存)	簡略DLVO力計算法 (開発済)	物性値計算逆問題 (要新規開発)
FemAFM (既存)	単振子運動方程式(既存)	境界要素法 (開発済)	マクロKPFM (大気中・溶液中) (開発中・検証)
LiqAFM (既存)	カンチレバー運動方程式 (既存)	接触問題 JKR理論 (完成)	電界液中AFM (開発中・検証)
境界要素法 (開発済)		粘弾性体 フォークトモデル (新規開発・ 検証)	高速AFM (開発済・検証)

シミュレータ開発の当面の課題

- ★ [1] μm オーダーのKPFM観察解析から、誘電率、分極など試料・探針の電気特性決定へ
- ★ [2] 探針・試料上の付着水分子の影響
- ★ [3] 実験結果から、物性値を決める方法の開発。逆問題はユーザーのニーズに適合
試料の物理量の絶対値を算出。計測データを解釈できるようにする。
- ★ [4] 粘弾性を考慮したAFM tappingモードのシミュレーション 大気中のソフトマター計測へ
試料表面に薄い水被膜が有る系など、接触・分離系にも対応
- ★ [5] 溶液中の帯電試料、DLVO理論による電気二重層の斥力を考慮した
AFMシミュレーション, 溶液中のソフトマター計測へ
- ★ [6] たんぱく質などの動的な振る舞い。高速AFMシミュレーションの開発。
- [7] 探針のより大きな領域までの形状を取り入れる。
- [8] 微粒子の計測データについて、探針効果のデコンボリューション

ユーザーが求める本格的な逆問題とは



像から試料形状を決定----従来型

FemAFM
逐次近似型解法



像や各種計測データ
(周波数シフト、位相シフトなど)から
形状および試料物性値を決めること。



シミュレータ開発にとって、最重要課題。これなくしてシミュレータの有用性は認められないし、販路の拡大も期待できない。真に求められるシミュレータの必須条件と言える。

AFMシミュレータ逆問題解法のための考察

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x})$$

計測量 $\mathbf{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}$ $y_1 =$ 周波数シフト
 $y_2 =$ 位相シフト

試料(探針)
物性量

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix}$$

$x_1 =$ 弾性率

$x_2 =$ 粘性率

$x_3 =$ 試料高さ

$x_4 =$ 凝着エネルギー

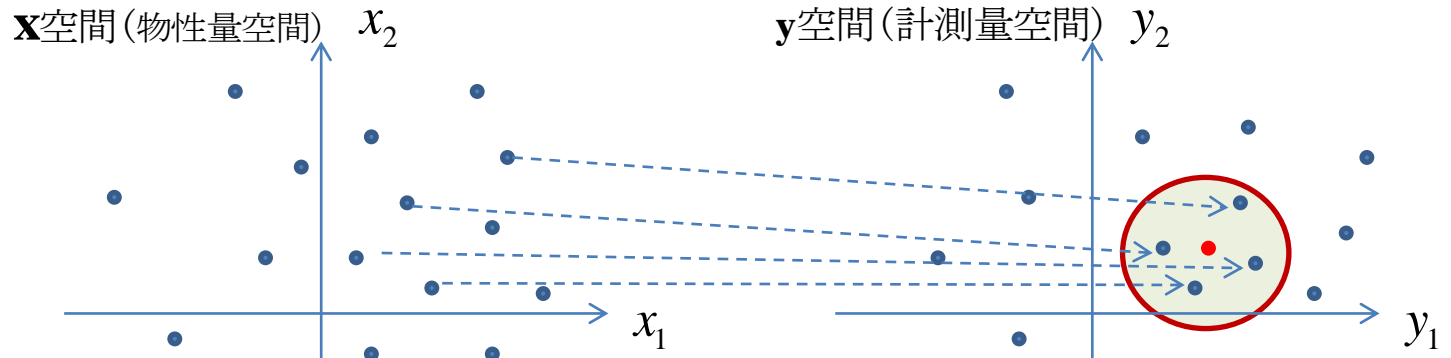
$$\mathbf{x} \Rightarrow \mathbf{y}$$

順問題; 既開発済

$$\mathbf{x} \Leftarrow \mathbf{y}$$

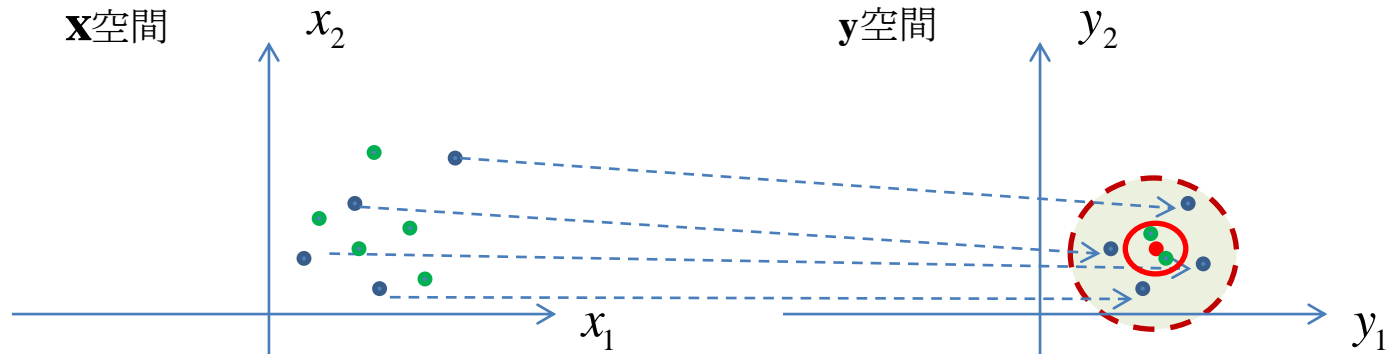
逆問題; 今後の開発課題

問題の解法 初回の場合



指定された計測量(赤の点)の付近に許容円(領域)を定義する。
x空間に適当に試行点をばらまき、これらに対応するy空間の点を計算する。
許容円内の点に対応するx空間の点のみを残し、他の点を消去する。

注1)



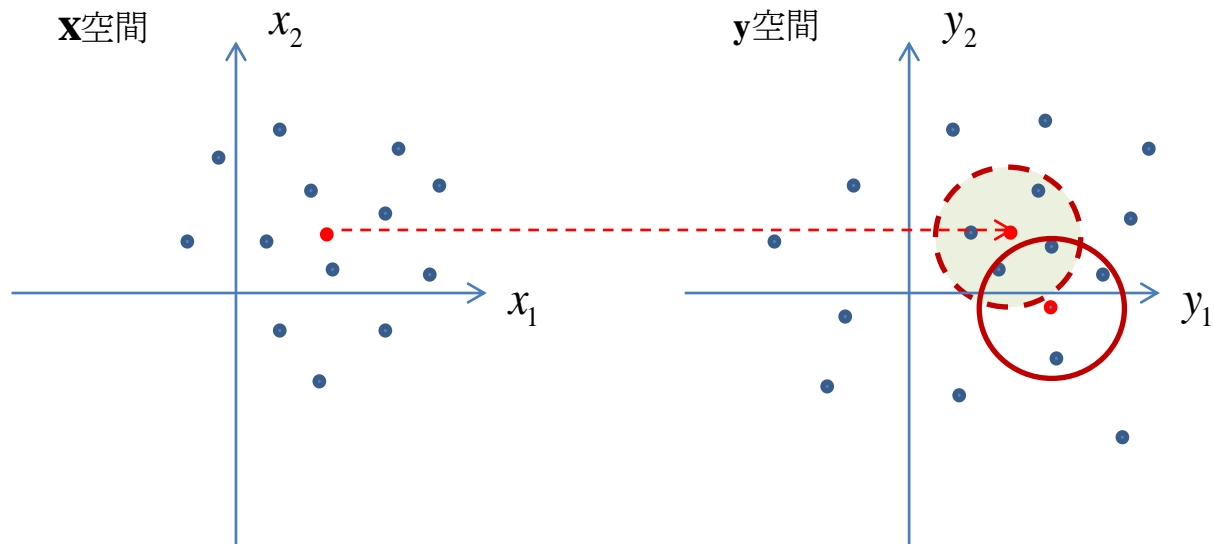
x空間に残った点群の付近に、新たな試行点を付け加え、それらにの点に対応するy空間の点を算出する。許容円の半径を縮小しながら、このサイクルを繰り返す。

注1) 可能ならば主成分分析などで、有効な点群の生成法を求めておき、確率的に効率の良い分布を用いる。

問題の解法

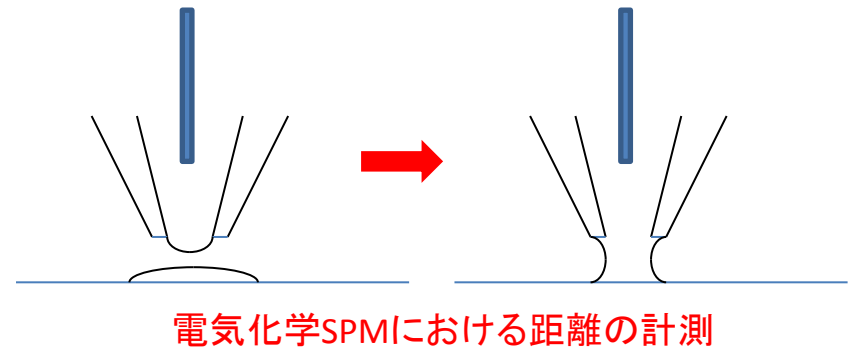
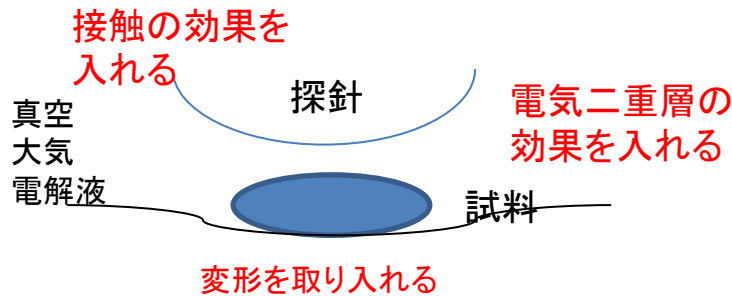
2回目以降の場合

隣接点での解が分かってるので、この点の周辺に点を分布させてスタートする。



国プロ提案課題: ソフト・バイオマテリアルAFMシミュレータ

2015.3.28 作成



目的: バイオ系・高分子系・電気化学系のAFM計測に対応するシミュレータ開発

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

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

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

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

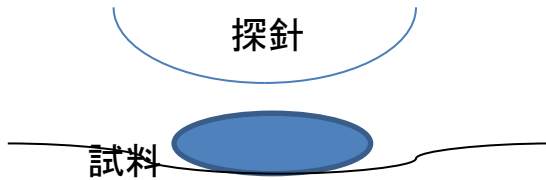
何をどうシミュレートするか

2015.3.28 作成

2017.12.9 改訂

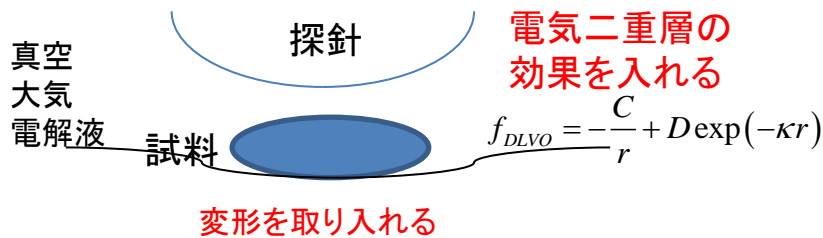
2018.2.24 課題はほぼ完成

GeoAFM



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

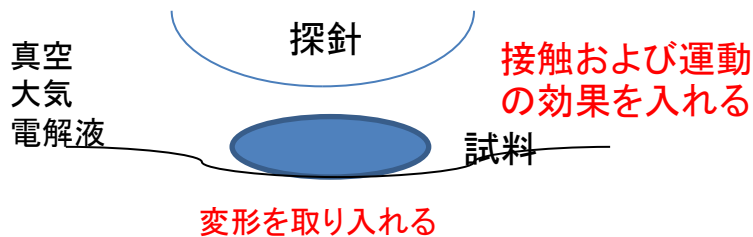
FemAFM



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

DLVO法により電界液中AFMにも対応できる。

LiqAFM+FemAFM?

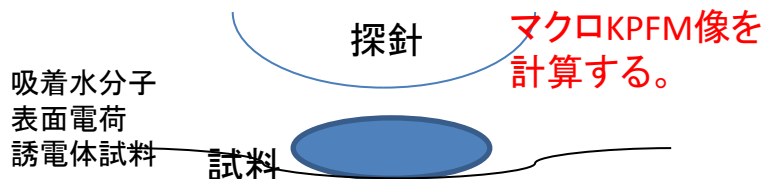


接触問題を含め探針の動力学をとく。

試料の粘弾性変形を含める。

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

FemAFM

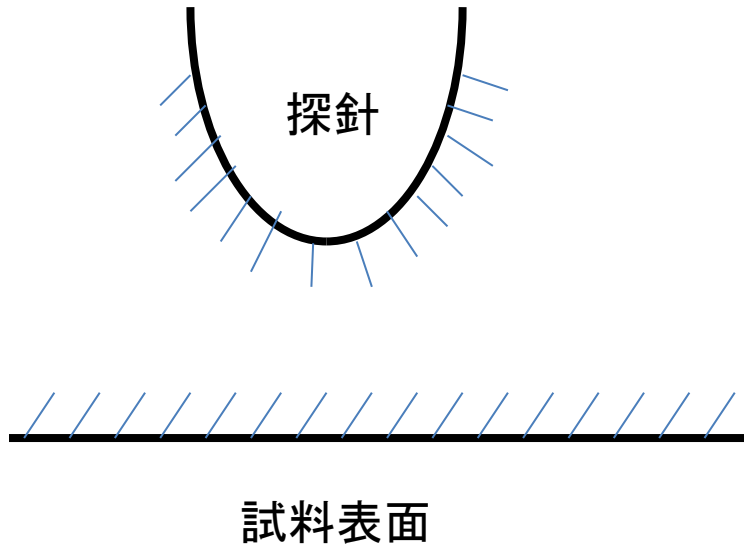


マクロKPFM像の計算ソルバーを境界要素法で作成する。これを基礎にしてマクロKPFMシミュレータのソルバーを作成する。

境界要素法計算法を完成させた。

DLVO理論による液中AFMシミュレータ

塚田捷 WPI-AIMR 東北大学 2017.7.8



1. 電気2重層による斥力

2. Van der Waals引力



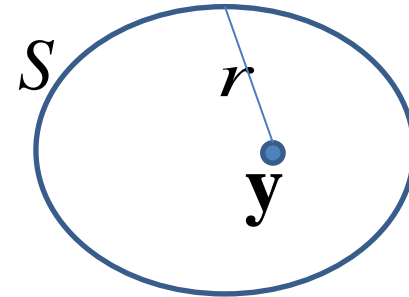
この二つにより、探針に働く力を決める。

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

ヘルムホルツ方程式の解に対するグリーンの定理

グリーンの定理とは、任意の調和関数に対して

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

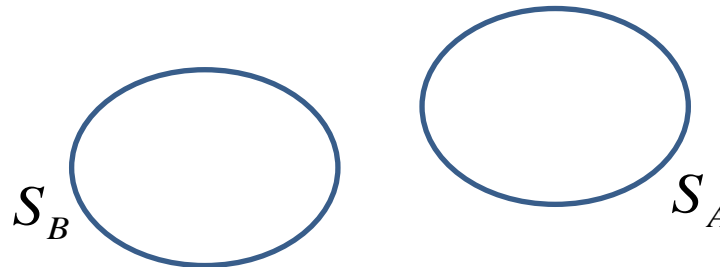


ヘルムホルツ方程式の解への拡張 $\Delta \varphi = \kappa^2 \varphi$

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

ヘルムホルツ方程式の解は境界での電位と電荷によって決まる。

一般に二つの物体間の力のポテンシャルを調べる。



探針Aが平板表面Bから受ける力のポテンシャルの計算法

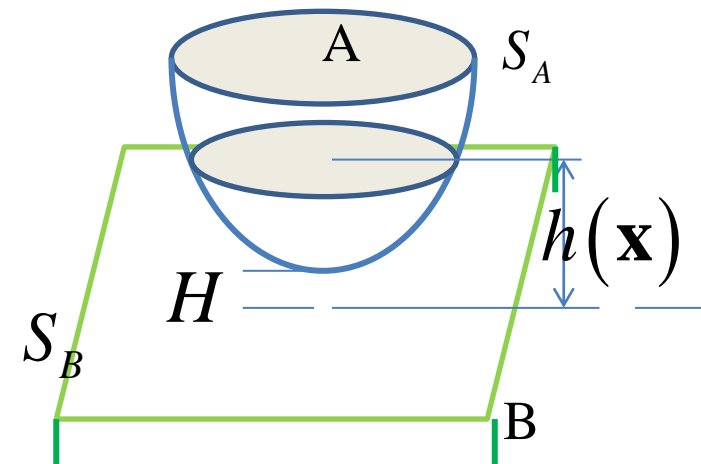
$$V_{tip} = \oiint_{S_A} \varphi_{S_A} \sigma_{S_A} dS_A = \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \oiint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x}) e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A \cong \left(\frac{3\sigma_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \oiint_{S_A} \sigma_{S_A}(\mathbf{x})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

σ_{S_B}, V_{S_B} は定数扱いとする場合で

$$\varphi_{S_A}(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi} \oiint_{S_B} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{\epsilon r} \sigma_{S_B}(\mathbf{y}) - V_{S_B}(\mathbf{y}) \frac{\partial}{\partial n_{S_B}} \left(\frac{e^{-\kappa r}}{r} \right) \right) dS_B \quad \text{を代入し計算した。}$$

Rを探針の曲率半径とすると
探針上の電荷密度を定数と仮定して、

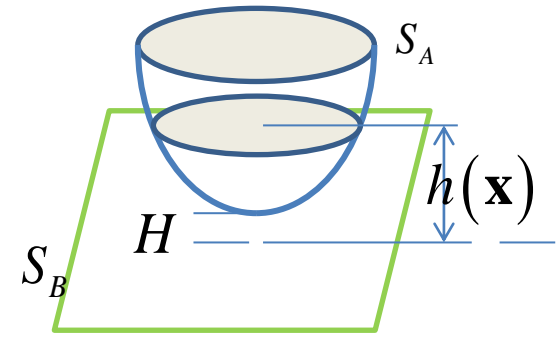
$$\begin{aligned} V_{tip} &= \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} \oiint_{S_A} e^{-\kappa h(\mathbf{x})} dS_A \\ &= \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \int_0^\infty e^{-\kappa X^2/R} 2\pi X dX \\ &= \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{2\sigma_{S_B} + \epsilon\kappa V_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \cong \frac{\pi R}{\kappa} \left(\frac{3\sigma_{S_B}}{4\epsilon\kappa} \right) \sigma_{S_A} e^{-\kappa H} \end{aligned}$$



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

DLVO力 簡易拡張版

試料の電位を外部から与える場合



Rを探針の曲率半径とすると [前回の説明]

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

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

吾妻さんの使った式

$$F = \frac{2\sigma^2}{\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa D} \quad (\text{式1 平行平板})$$

$$F = \frac{2\pi R \sigma^2}{\kappa\epsilon\epsilon_0} e^{-\kappa D} \quad (\text{式2 球体間})$$

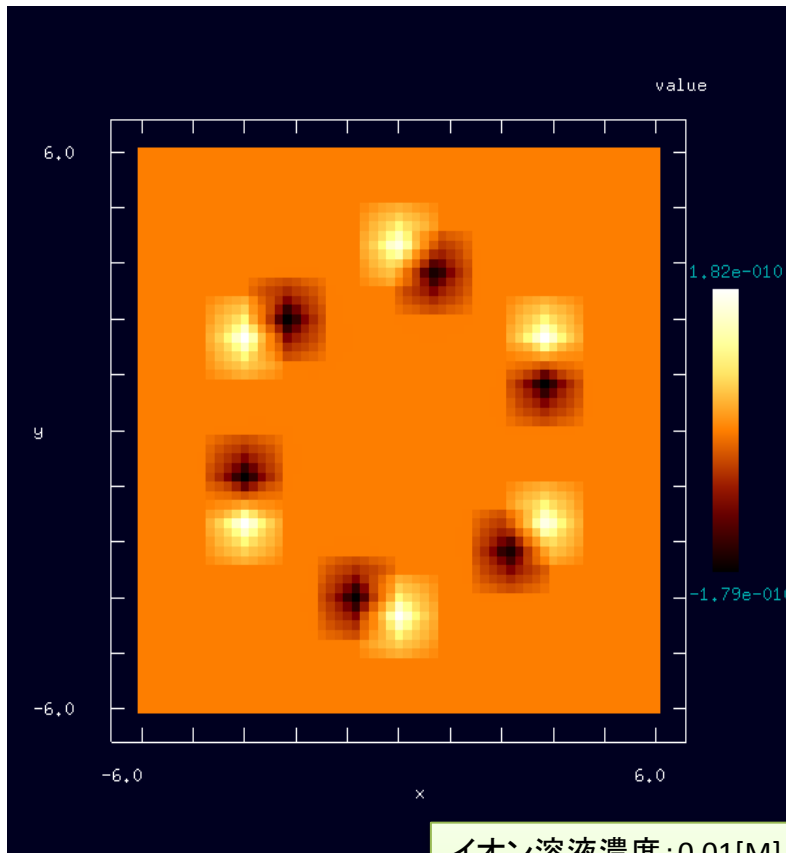
とすればよいか??

付加電荷 = $\Delta\sigma$

$$F = \frac{3\sigma_{S_B} \pi R}{\kappa\epsilon\epsilon_0} \sigma_{S_A} e^{-\kappa D}$$

$$= \frac{2\pi R (\Delta\sigma + 3\sigma_{S_B} / 2)}{\kappa\epsilon\epsilon_0} \sigma_{S_A} e^{-\kappa D}$$

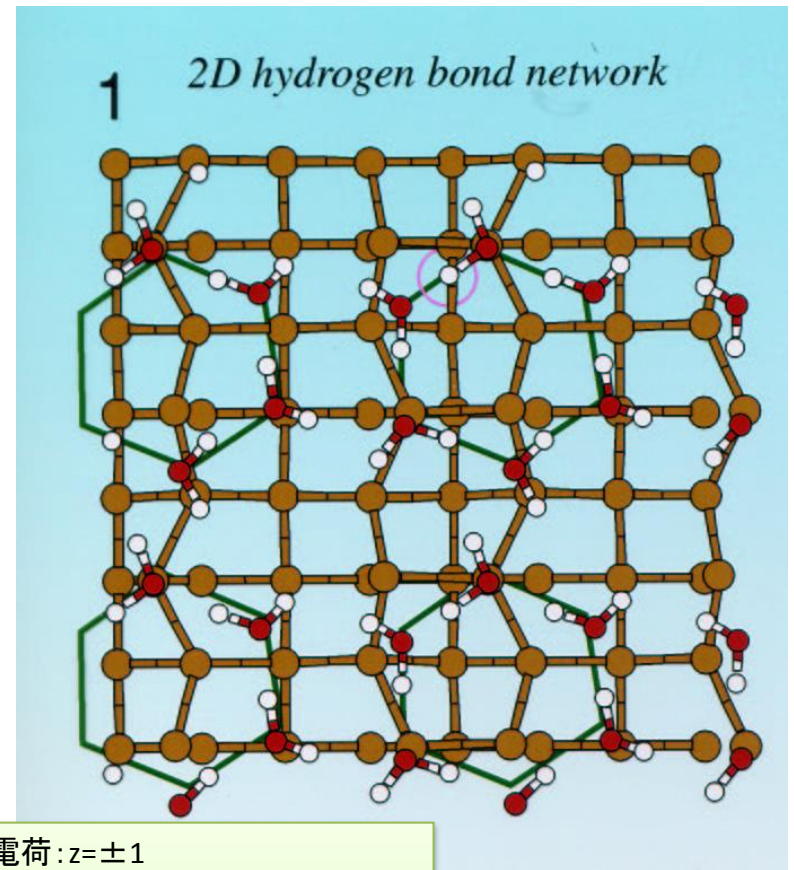
吾妻さんの計算結果



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

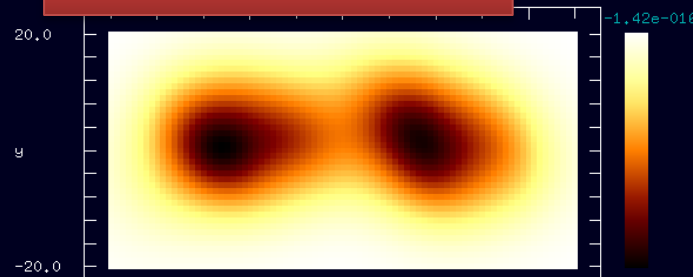
イオン溶液濃度: 0.01[M] イオン電荷: $z = \pm 1$
温度: 300[K] 溶液の比誘電率: 80.4
探針・試料の表面電位(バックグラウンド一定値): -0.05[V]
表面電位に由来する探針・試料の表面電荷密度: $-0.0115[\text{C}/\text{m}^2]$
デバイ長さ: $3.09\text{E}-9[\text{m}]$
試料中央の一辺が4[Å]の正六角形の各辺に、
長さ1[Å]、電荷が $0.38|e|$ と $-0.38|e|$ の電気双極子を置く

第一原理計算による水分子の吸着構造

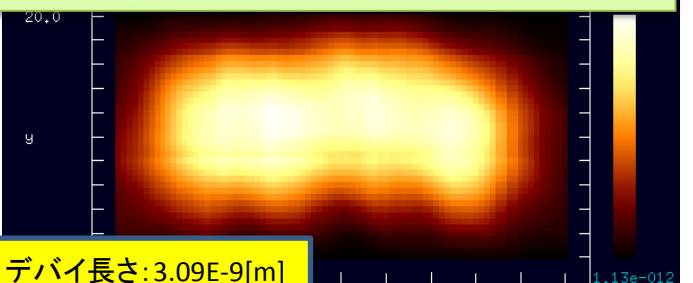


溶液中のDNAのAFM像
吾妻さんの計算結果

ファンデルワールス力のみ

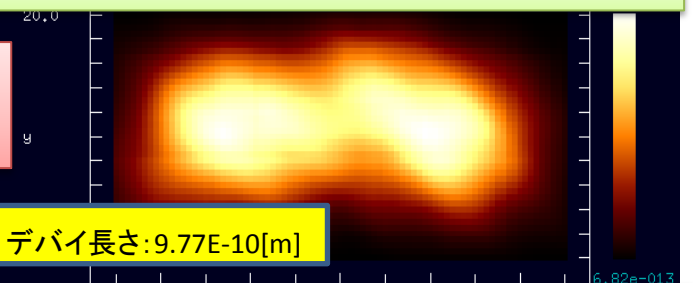


溶液濃度0.01[M] 電位-0.05[V] 電荷密度
0.0115[C/m²]



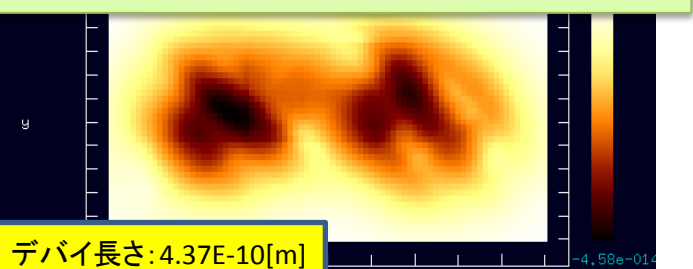
デバイ長さ: 3.09E-9[m]

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



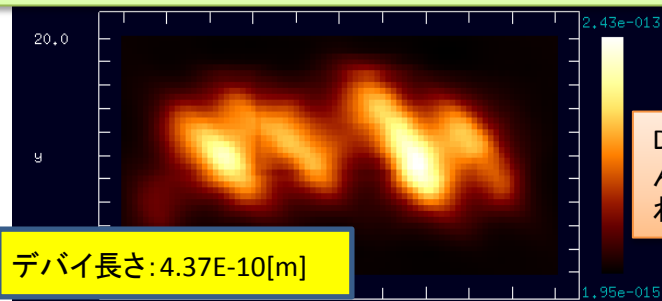
デバイ長さ: 9.77E-10[m]

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



デバイ長さ: 4.37E-10[m]

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

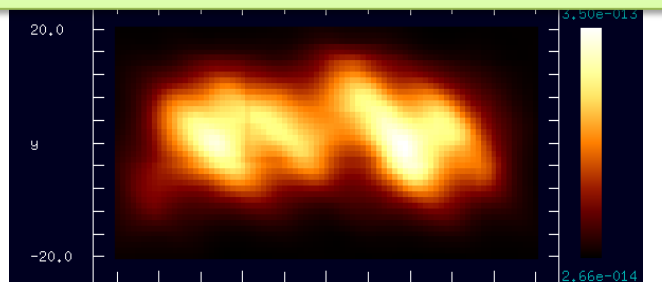


デバイ長さ: 4.37E-10[m]

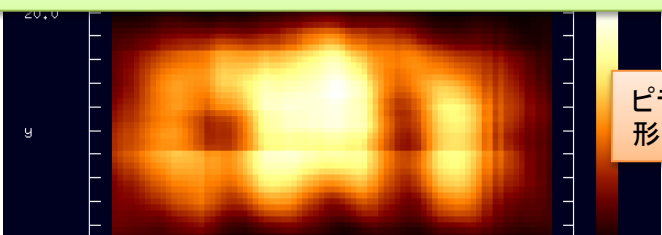
DNA分子のらせん構造が良く表れている

溶液濃度: 0.3[M] 電位-0.025[V] 電荷密度-
0.0316[C/m²]

デバイ長さ: 5.64E-10[m]



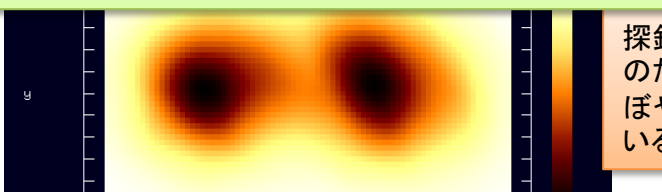
溶液濃度: 0.01[M] 電位-0.025[V]
電荷密度:-0.00576[C/m²] デバイ長さ: 3.09E-9[m]



ピラミッド型探針の形状が表れている

溶液濃度: 0.01[M] 電位-0.025[V] 電荷密度-
0.00576[C/m²]

デバイ長さ: 3.09E-9[m]



探針形状が球形のため、AFM像がぼやけてしまっている

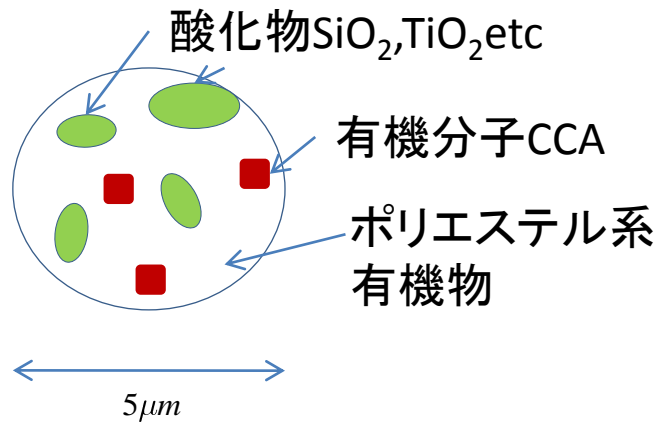
DLVO理論、探針と試料の最短距離: 7.75[Å]

DLVO電気2重層斥力および 巨視系KPFMのための境界要素法

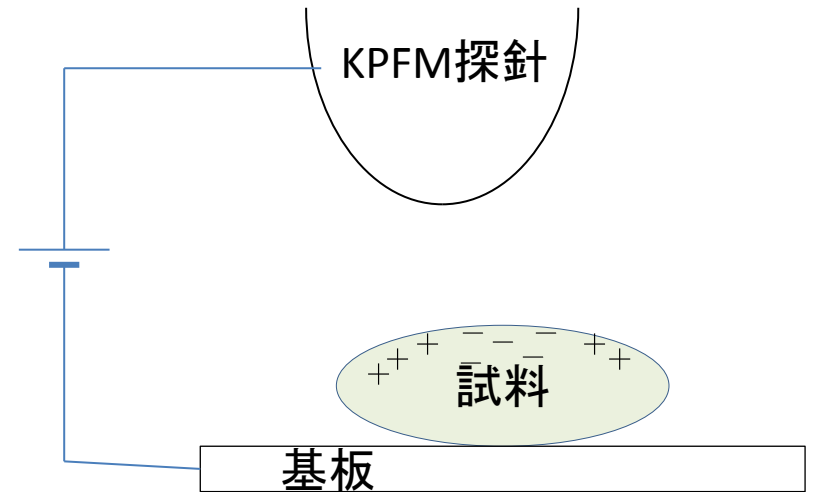
絶縁体上の電荷分布を求めるシミュレーションについて

大手コピー機メーカーへのヒアリング調査での要望

トナー粒子



KPFM像から、電荷量・電荷分布を求めたいが？



このようなマクロ系のKPFM計測からどのような情報をひきだせるか？

マクロ系におけるKPFMの応用領域

[1]半導体デバイス・分子デバイス

[2]たんぱく質分子・DNA・細胞

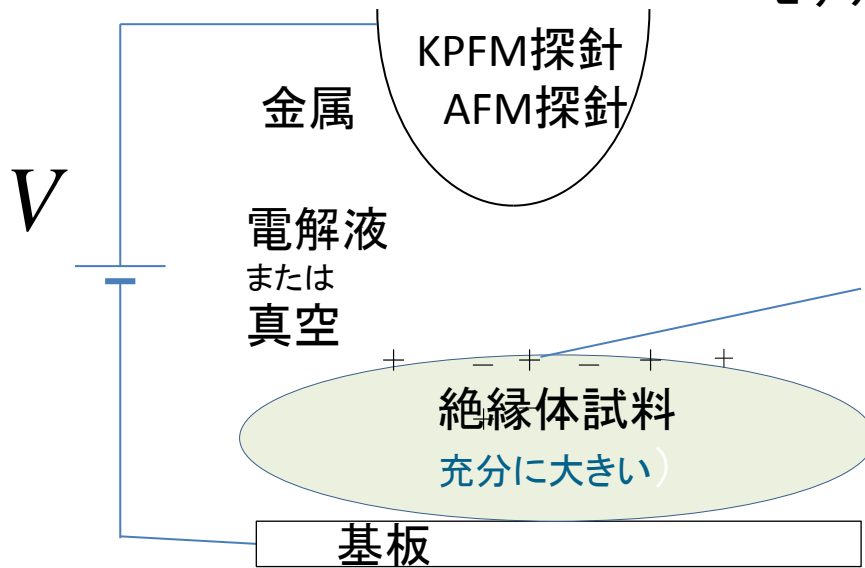
非常にたくさんの応用領域がある。

作動条件下での電位分布

絶縁体試料と金属探針間の KPFM力とDLVO力の計算

有限要素法の適用

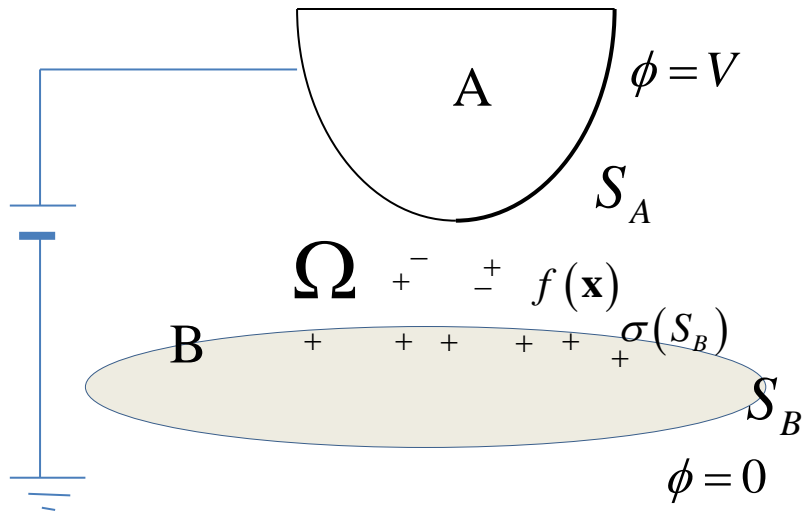
モデル1



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

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

境界要素法の応用



モデル1の場合

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

2) 導体A(探針)の受ける力

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

を計算すること

ポテンシャル $\phi(\mathbf{x})$ の条件

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

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

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

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

境界値問題の基本式

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

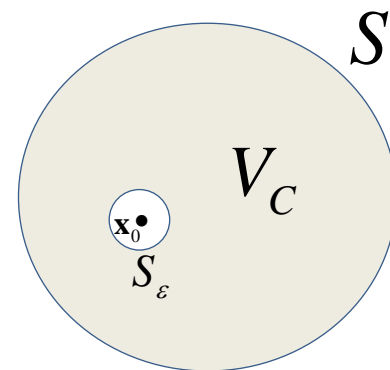
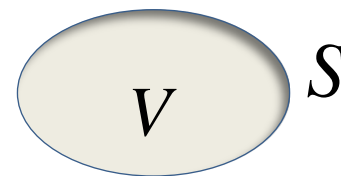
$$\varphi_1(\mathbf{x}) = \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|)}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|}$$

$$\Delta \varphi_2(\mathbf{x}) = \kappa^2 \varphi_2(\mathbf{x})$$

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

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

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



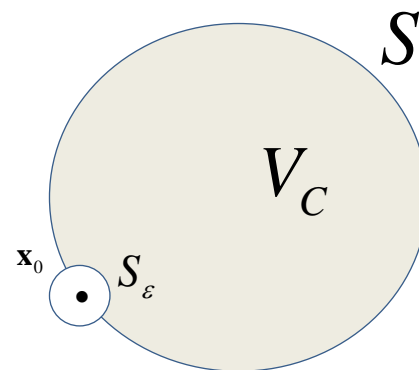
$\mathbf{x}_0 \in V$ の場合

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

$\mathbf{x}_0 \in S$ の場合

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

φ_2 の領域内部の値は境界での
その値と勾配の値で完全に決まる。



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

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

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

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

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

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

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

境界S上のメッシュで数値的に解く

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

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



境界の特異点 でなければ $\omega = 2\pi$

当面の問題では
 として $q(\mathbf{y})$
 を求める

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



探針の受ける力

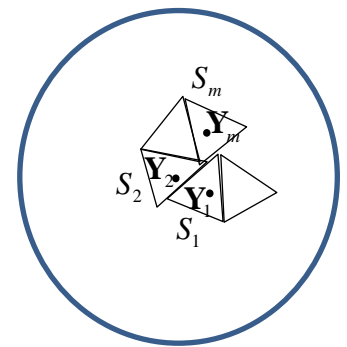
$$\mathbf{F} = \frac{1}{8\pi} \iint_{S_A} q^2(\mathbf{y}) n d\mathbf{y}$$

境界上のメッシュにおける有限要素法計算 真空を囲む二つの導体間の問題

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

$$\begin{aligned} \frac{\omega(\mathbf{Y}_m)}{4\pi} u(\mathbf{Y}_m) &= \iiint_{\Omega} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y} + \sum_n \iint_{S_n} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) q(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \\ &\quad - \sum_n \iint_{S_n} \frac{\partial U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y})}{\partial n_y} u(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \quad \text{ただし } U(\mathbf{x}-\mathbf{y}) = \frac{\exp(-\kappa|\mathbf{x}-\mathbf{y}|)}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} \end{aligned}$$

メッシュ内の積分は代表点の値にメッシュの面積をかける近似で求める



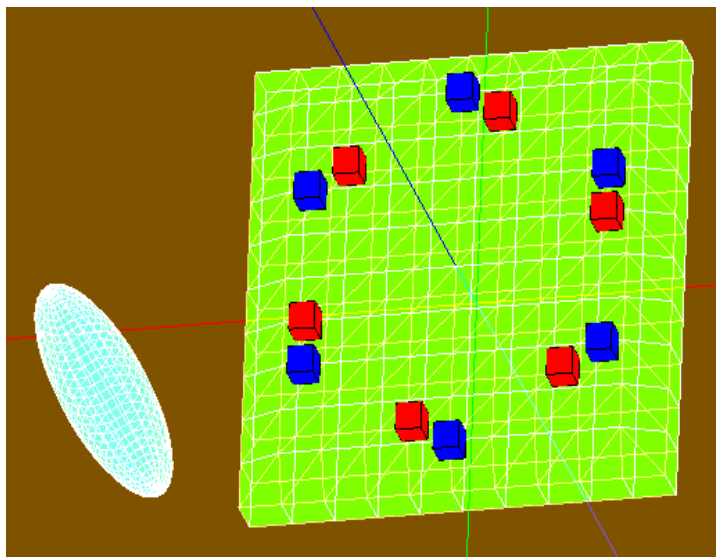
$$\begin{pmatrix} U_{1,1} & U_{1,2} & \dots & U_{1,N} \\ U_{2,1} & U_{2,2} & \dots & U_{2,N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ U_{N,1} & \dots & \dots & U_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \dots \\ q_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{1,1} & W_{1,2} & \dots & W_{1,N} \\ W_{2,1} &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

$$\begin{aligned} U_{m,n} &= \iint_{S_n} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) d\mathbf{y} \\ W_{m,n} &= \iint_{S_n} \frac{\partial U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y})}{\partial n_y} d\mathbf{y} + \frac{\omega(\mathbf{Y}_m)}{4\pi} \delta_{m,n} \\ p_m &= \iiint_{\Omega} U(\mathbf{Y}_m-\mathbf{y}) f(\mathbf{y}) d\mathbf{y} \end{aligned}$$

$q_m = q(\mathbf{Y}_m)$ ← 未知
 $u_m = u(\mathbf{Y}_m)$ ← 既知

電界液中の金属探針と金属試料間の力を計算する場合

$q_m = q(\mathbf{Y}_m)$ ← 未知(探針上) 既知(試料上) 電界液中の金属探針と電荷密度を与えられた
 $u_m = u(\mathbf{Y}_m)$ ← 既知(探針上)、未知(探針上) 絶縁体試料間の力を計算する場合



探針: 幅2[nm]、深さ2[nm]、高さ10[nm]の回転楕円体

試料: 幅10[nm]、深さ10[nm]、高さ1.4[nm]の有機化合物の基板

試料である有機化合物の基板のメッシュ幅は1[nm]とした

探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

探針と試料を取り巻く電解質溶液

イオン濃度: 0.01[M] ただし、[M]=[mol/dm³]

イオン電荷: +1

温度: 300[K]

比誘電率: 80.4

デバイ長さ: 3.09[nm]

探針は導体とする

探針に電圧を印加する

基板は電圧0[V]とする

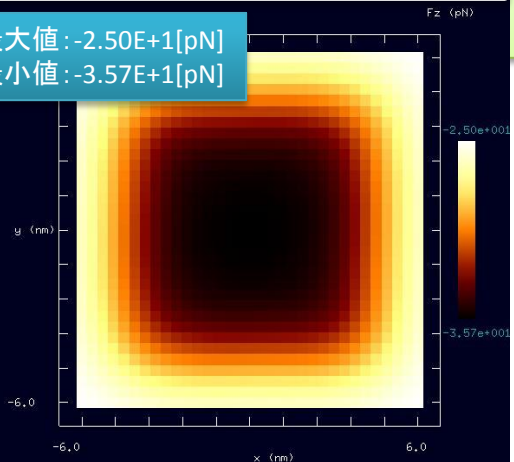
試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、 $0.38|e|$ と $-0.38|e|$ の正負の電荷を合計12個、六角形状に配置した

探針、試料のハマーカ一定数は、ともに50[zJ]

探針電圧-0.5[V]で 探針が受ける力の分布

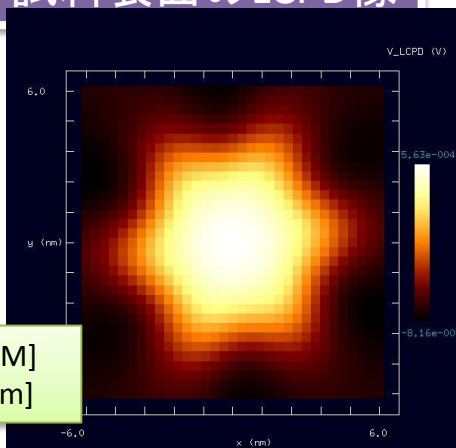
イオン濃度:0.01[M]
イオン電荷:+1
温度:300[K]
比誘電率:80.4
デバイ長さ:3.09[nm]

力最大値:-2.50E+1[pN]
力最小値:-3.57E+1[pN]

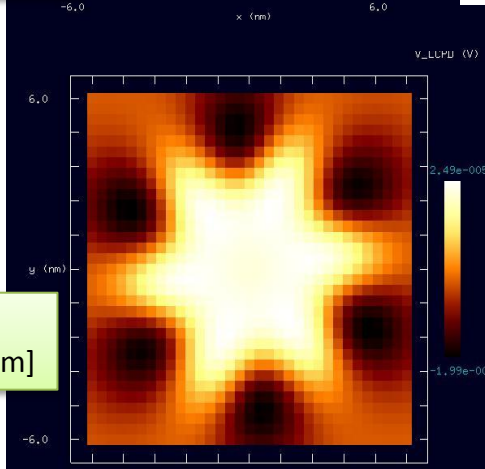


試料表面のLCPD像

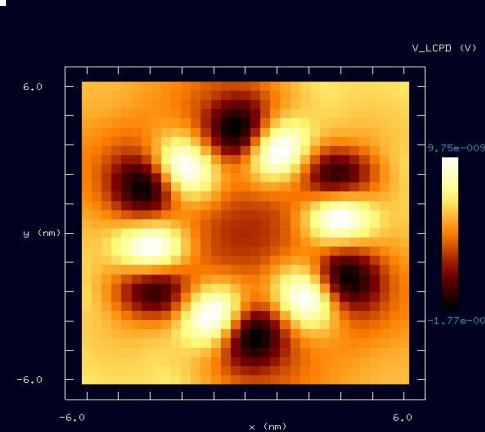
イオン濃度:0.001[M]
デバイ長さ:9.77[nm]



イオン濃度:0.1[M]
デバイ長さ:0.977[nm]



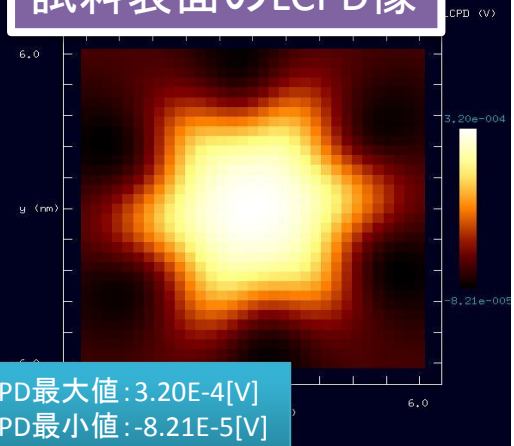
イオン濃度:1.0[M]
デバイ長さ:0.309[nm]



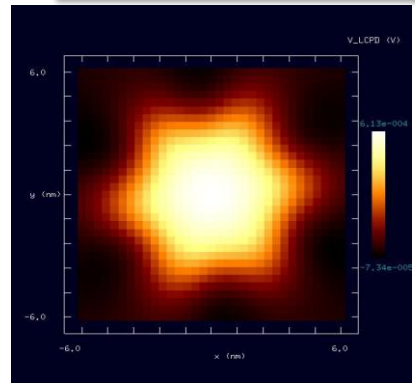
試料表面のLCPD像

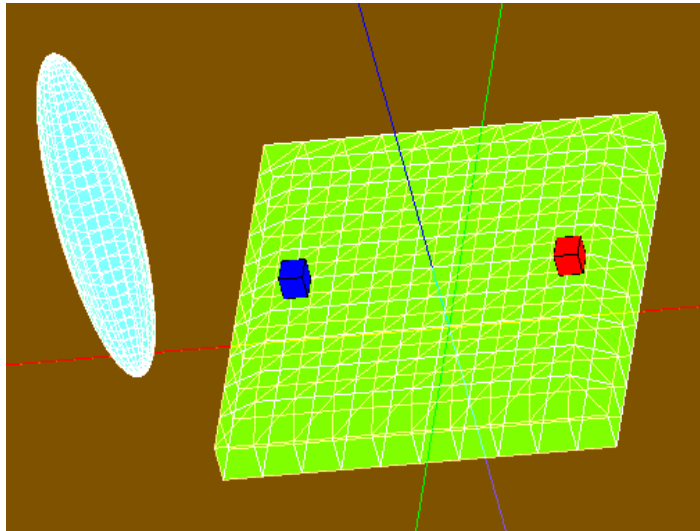
LCPD最大値:3.20E-4[V]
LCPD最小値:-8.21E-5[V]

イオン濃度:0.01[M]
デバイ長さ:3.09[nm]



イオン濃度:0.0001[M]
デバイ長さ:30.9[nm]





探針: 幅2[nm]、深さ2[nm]、高さ10[nm]の回転楕円体

試料: 幅10[nm]、深さ10[nm]、高さ1.4[nm]の有機化合物の基板

試料である有機化合物の基板のメッシュ幅は1[nm]とした

探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

探針と試料を取り巻く電解質溶液

イオン濃度: 0.01[M] ただし、[M]=[mol/dm³]

イオン電荷: +1

温度: 300[K]

比誘電率: 80.4

デバイ長さ: 3.09[nm]

探針は導体とする

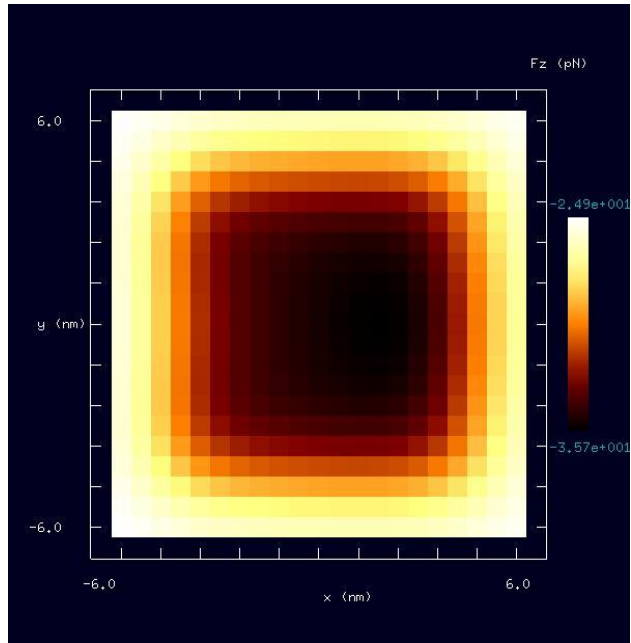
探針に電圧を印加する

基板は電圧0[V]とする

試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、 $0.38|e|$ と $-0.38|e|$ の正負の電荷を1個ずつ配置した

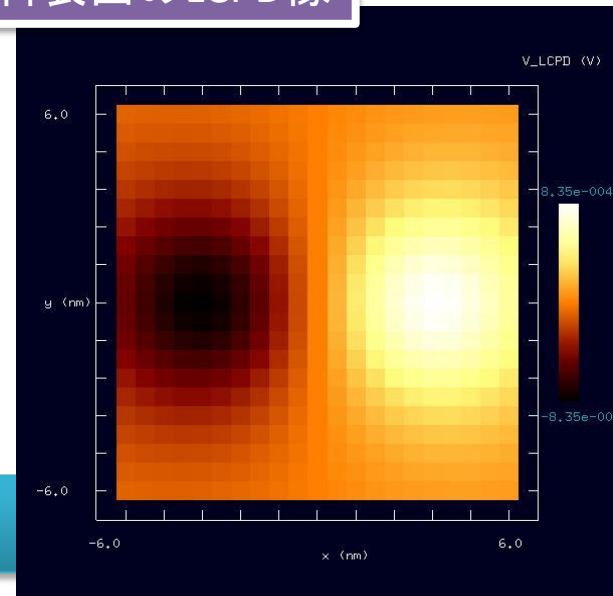
探針、試料のハマーカ一定数は、ともに50[zJ]

探針に電圧-0.5[V]を印加した場合の、探針が受ける力の分布

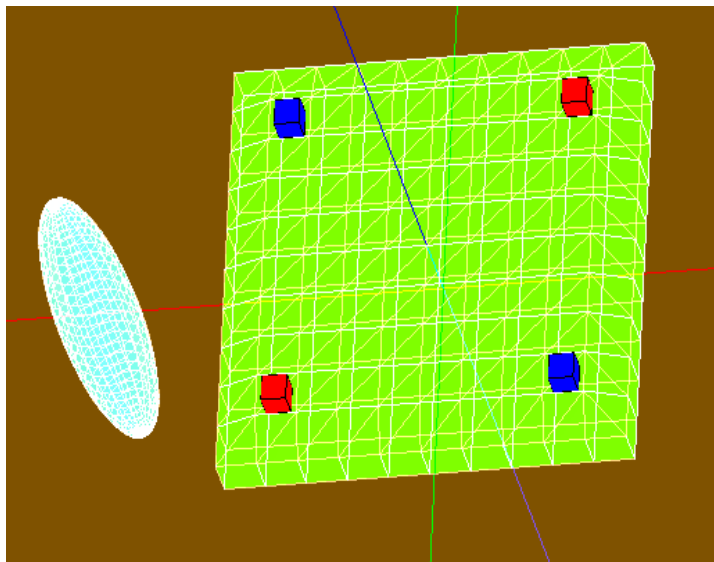


イオン濃度:0.01[M]
イオン電荷:+1
温度:300[K]
比誘電率:80.4
デバイ長さ:3.09[nm]

試料表面のLCPD像



力の最大値:-2.49E+1[pN]
力の最小値:-3.57E+1[pN]



探針: 幅2[nm]、深さ2[nm]、高さ10[nm]の回転楕円体

試料: 幅10[nm]、深さ10[nm]、高さ1.4[nm]の有機化合物の基板

試料である有機化合物の基板のメッシュ幅は1[nm]とした

探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

探針と試料を取り巻く電解質溶液

イオン濃度: 0.01[M] ただし、[M]=[mol/dm³]

イオン電荷: +1

温度: 300[K]

比誘電率: 80.4

デバイ長さ: 3.09[nm]

探針は導体とする

探針に電圧を印加する

基板は電圧0[V]とする

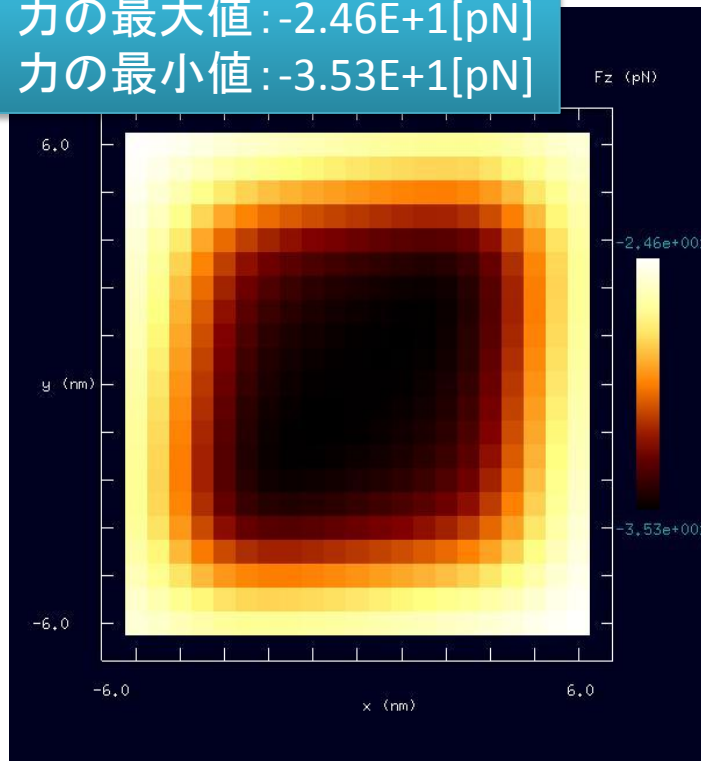
試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、 $0.38|e|$ と $-0.38|e|$ の正負の電荷を合計4個配置した

探針、試料のハマーカー一定数は、ともに

50[zJ]

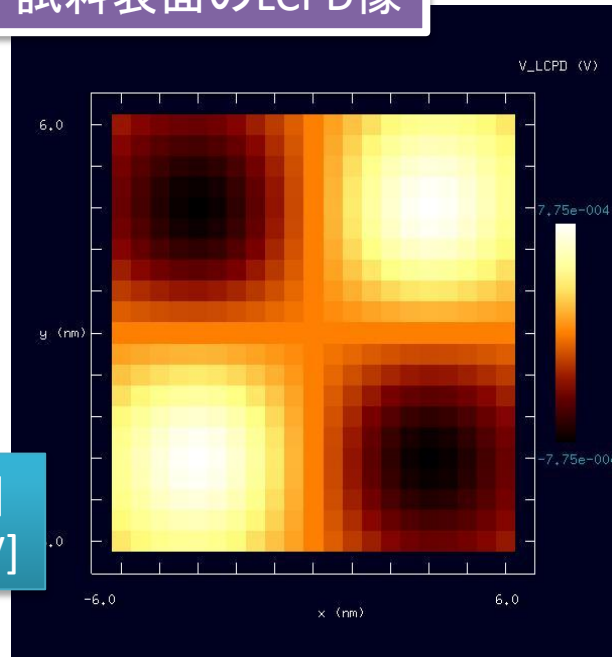
探針に電圧-0.5[V]を印加した場合の、探針が受ける力の分布

力の最大値: $-2.46\text{E}+1$ [pN]
力の最小値: $-3.53\text{E}+1$ [pN]



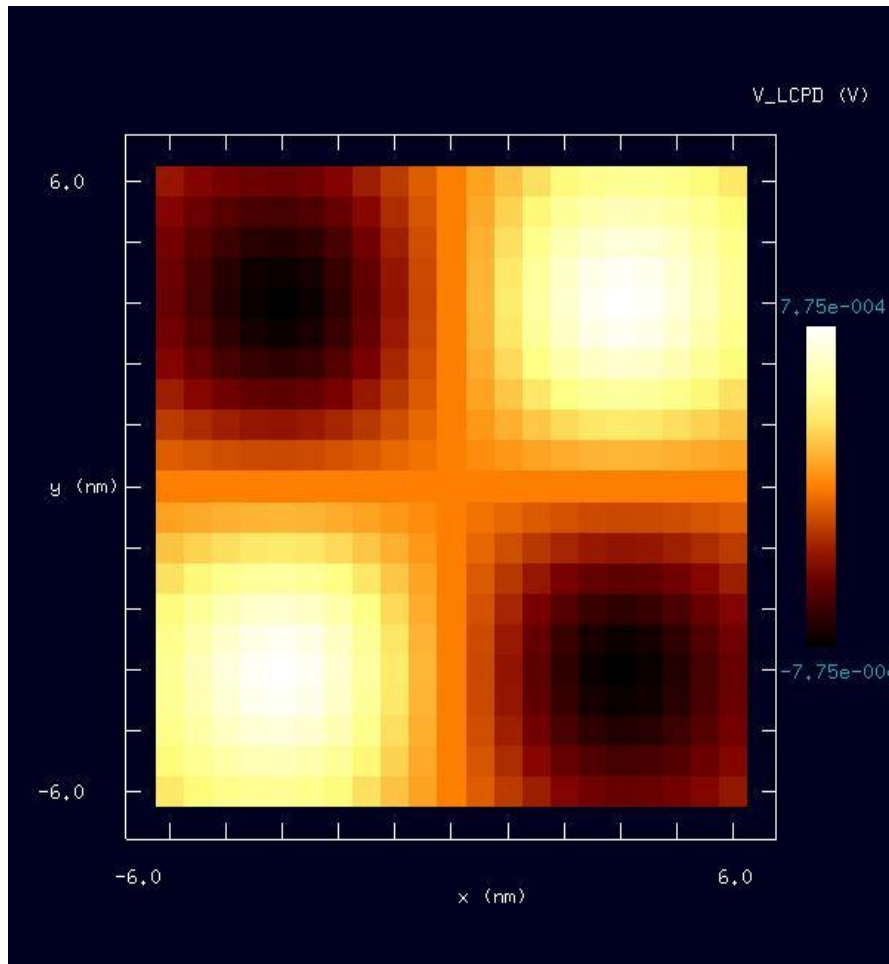
イオン濃度: 0.01 [M]
イオン電荷: $+1$
温度: 300 [K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 3.09 [nm]

試料表面のLCPD像



LCPDの最大値: $7.75\text{E}-4$ [V]
LCPDの最小値: $-7.75\text{E}-4$ [V]

試料表面のLCPD像



LCPDの最大値: 7.75×10^{-4} [V]
LCPDの最小値: -7.75×10^{-4} [V]

探針と試料を取り巻く電解質溶液

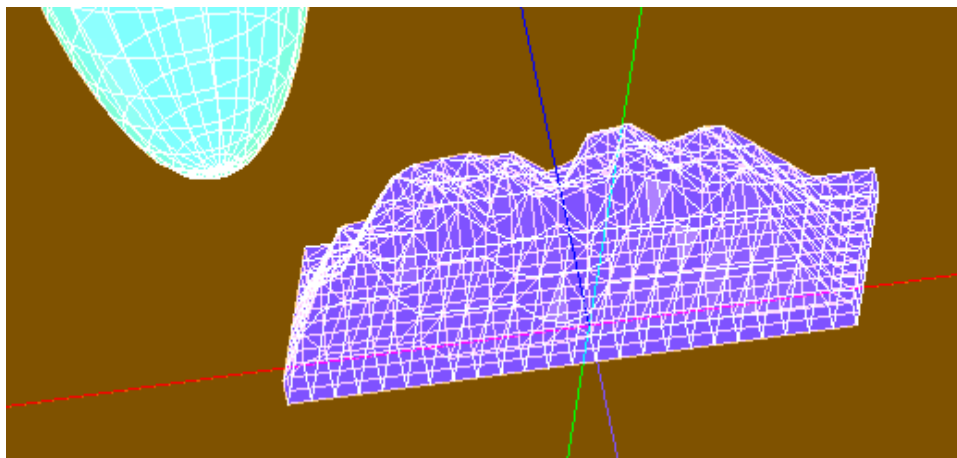
イオン濃度: 0.01 [M] ただし、[M]=[mol/dm³]

イオン電荷: +1

温度: 300 [K]

比誘電率: 80.4

デバイ長さ: 3.09 [nm]



探針:幅6[nm]、深さ6[nm]、高さ20[nm]の回転楕円体

試料:幅9.6[nm]、深さ4[nm]、高さ2.63[nm]のDNA分子

試料であるDNA分子のメッシュ幅は0.4[nm]とした

探針先端と試料の最短距離:1.87[nm]

探針は導体とする
探針に電圧を印加する

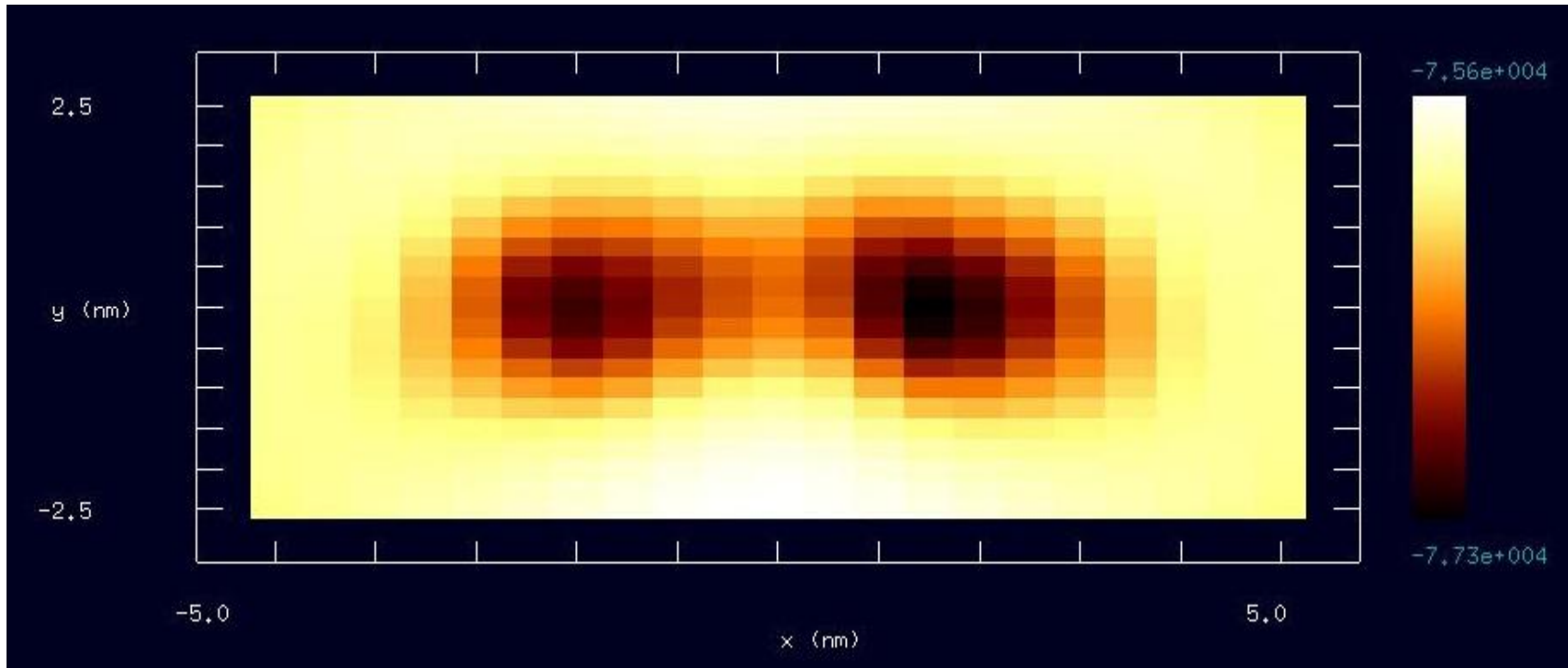
基板は電圧0[V]とする

探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度:10.0[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷:+1
温度:300[K]
比誘電率:80.4
デバイ長さ:9.77E-2[nm]

試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、-4.0E-3[C/m²]の電荷を均一に分布させた

探針のハマーカー一定数は250[zJ]
試料のハマーカー一定数は50[zJ]

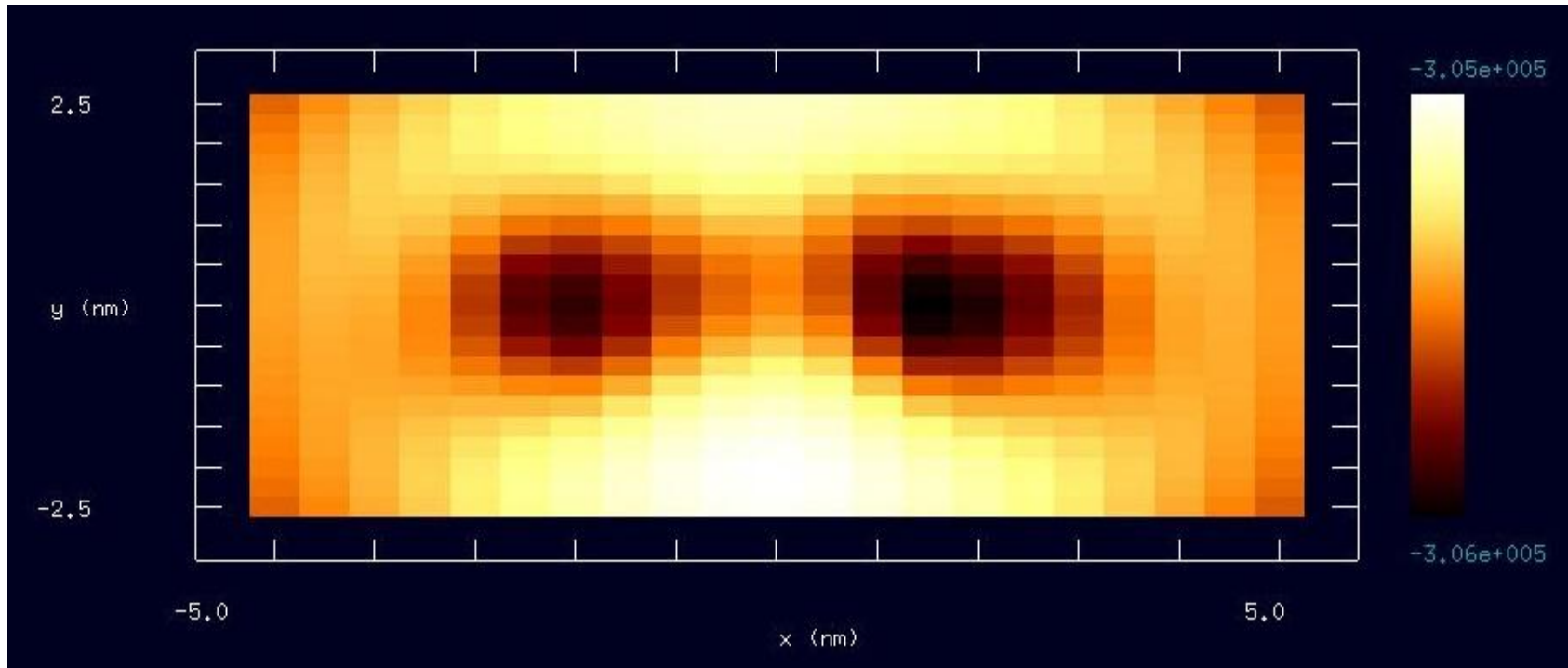
探針に電圧-1.0[V]を印加した場合の、探針が受ける力の分布



力の最大値: -7.56×10^4 [pN]
力の最小値: -7.73×10^4 [pN]

探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 10.0 [M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300 [K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 9.77×10^{-2} [nm]

探針に電圧-2.0[V]を印加した場合の、探針が受ける力の分布



力の最大値: $-3.05E+5$ [pN]

力の最小値: $-3.06E+5$ [pN]

探針と試料を取り巻く電解質溶液

イオン濃度: 10.0 [M] ただし、 $[M]=[mol/dm^3]$

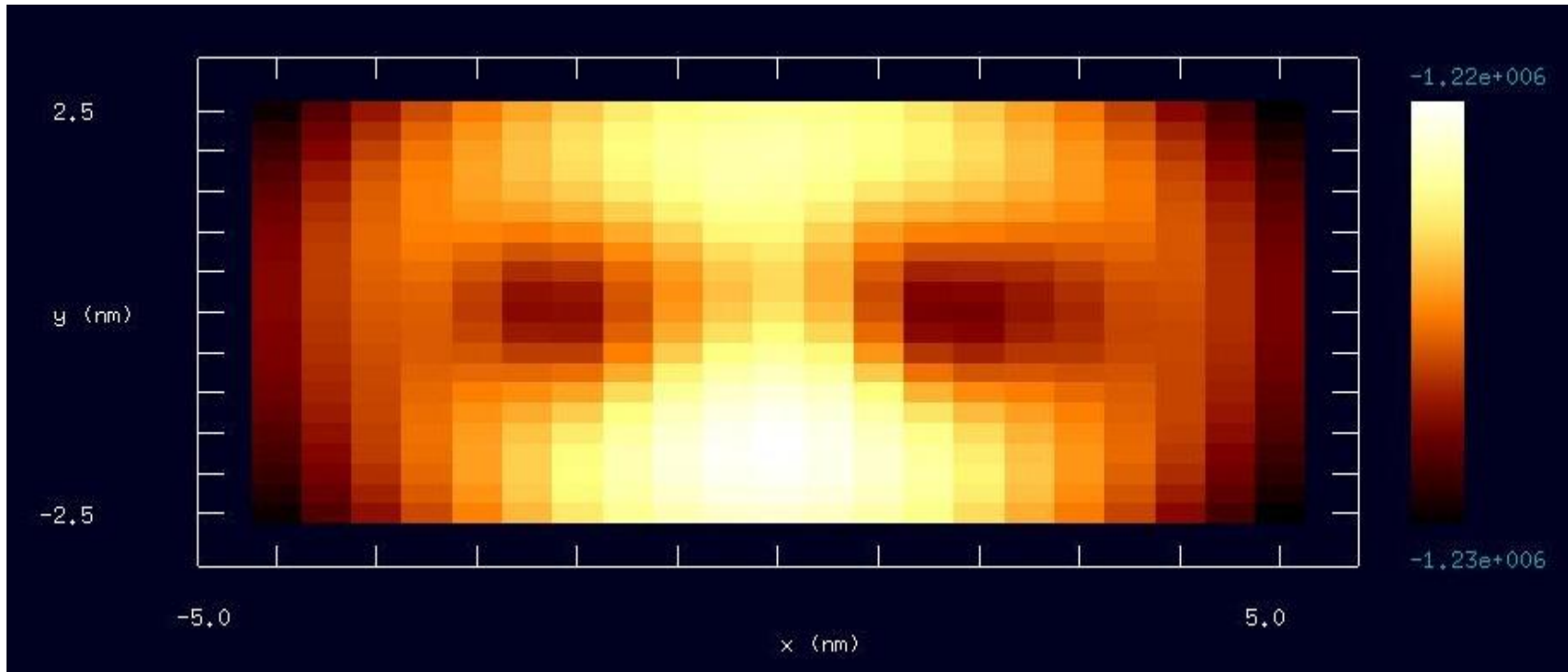
イオン電荷: $+1$

温度: 300 [K]

比誘電率: 80.4

デバイ長さ: $9.77E-2$ [nm]

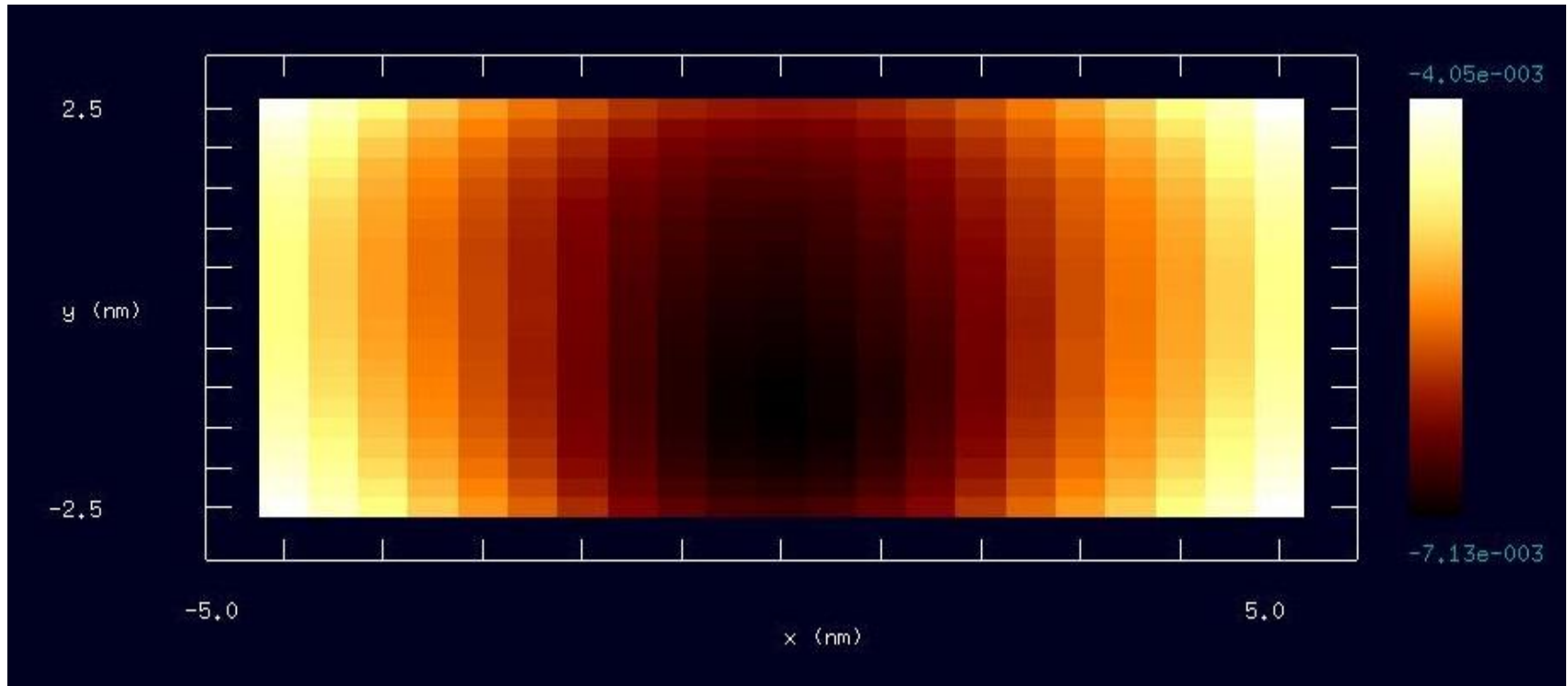
探針に電圧-4.0[V]を印加した場合の、探針が受ける力の分布



力の最大値: $-1.22\text{E}+6$ [pN]
力の最小値: $-1.23\text{E}+6$ [pN]

探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 10.0 [M] ただし、 $[\text{M}] = [\text{mol}/\text{dm}^3]$
イオン電荷: $+1$
温度: 300 [K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: $9.77\text{E}-2$ [nm]

試料表面のLCPD像



LCPDの最大値: $-4.05E-3$ [V]

LCPDの最小値: $-7.13E-3$ [V]

探針と試料を取り巻く電解質溶液

イオン濃度: 10.0 [M] ただし、 $[M]=[mol/dm^3]$

イオン電荷: $+1$

温度: 300 [K]

比誘電率: 80.4

デバイ長さ: $9.77E-2$ [nm]

タッピングモードAFMのシミュレーション法開発

適用範囲

計測環境
大気中
溶液中
水皮膜存在下

計測試料
無機弾性体物質
有機・ソフト材料
バイオ材料

計測モード
高速計測
通常計測

計測物性量
粘弾性パラメータ
表面凹凸分布
粘着・分離過程

主な開発課題 既に進捗している部分もあるがより現実対応を目指す

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

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

方法 1 標準理論による解析的な方法

カンチレバー運動方程式を単振子運動に射影
単振子のための解析的理論

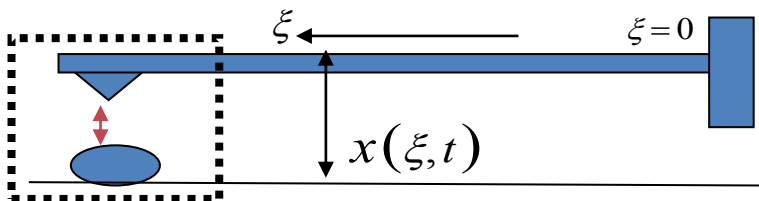
方法 2 カンチレバー運動方程式または単振子運動方程式の数値積分法

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

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

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

液中弾性体の全運動として計算



一つのノーマルモードに射影して計算

AFMにおける単振子モデル標準理論 -方法 1-

☺ 探針(カンチレバー)の動力学を、数値的に直接求めずに、探針高さに依存する相互作用力から探針振動の状況を求めることができる。

☺ カンチレバーの運動は、単振子の運動に射影して解析できる。

☺ この標準法は非接触AFMとタッピングAFMの両方に適用できる。

探針(またはカンチレバー)運動を直接、数値計算する方法もある
-方法 2-

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

共鳴曲線 振幅: $A(f) = \frac{l}{2\sqrt{(\frac{f}{f_0} - 1 + r)^2 + h^2}}$

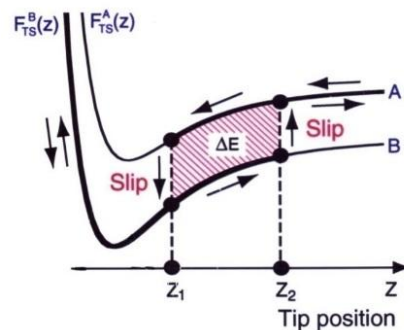
位相のずれ: $\Phi(f) = -\tan^{-1} \frac{h}{\frac{f}{f_0} - 1 + r}$

周波数シフトと散逸:

共鳴振動数からのずれ

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

探針・試料間相互作用力



共鳴のピーク幅

摩擦係数・流体的抵抗

ヒステリシスのある力

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

マイクロ模型による計算

走査点ごとに計算して2次元表示

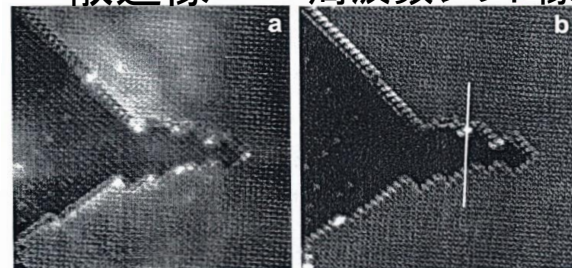
AFM像

探針・試料間相互作用力
ヒステリシスのある力
摩擦係数

共鳴振動数からのずれ
共鳴のピーク幅(散逸)
位相のずれ

散逸像

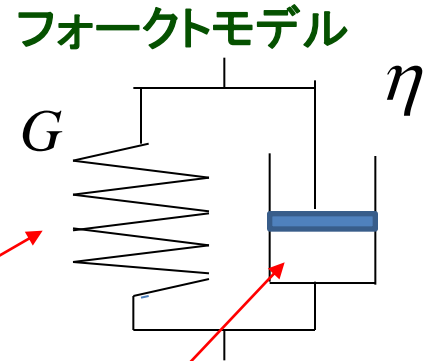
周波数シフト像



粘弾性系と接触（凝着・濡れ）系のモデリング

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

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



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

変位に比例する力

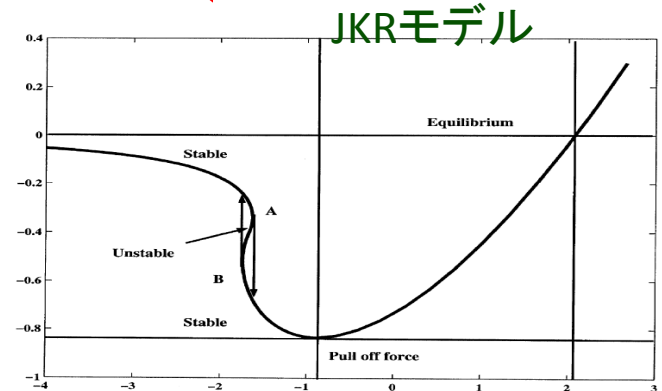
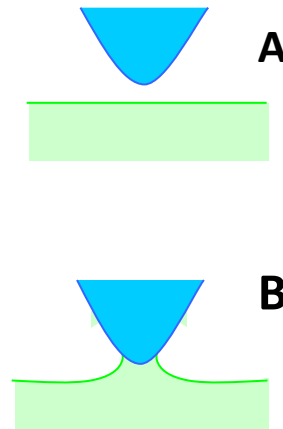
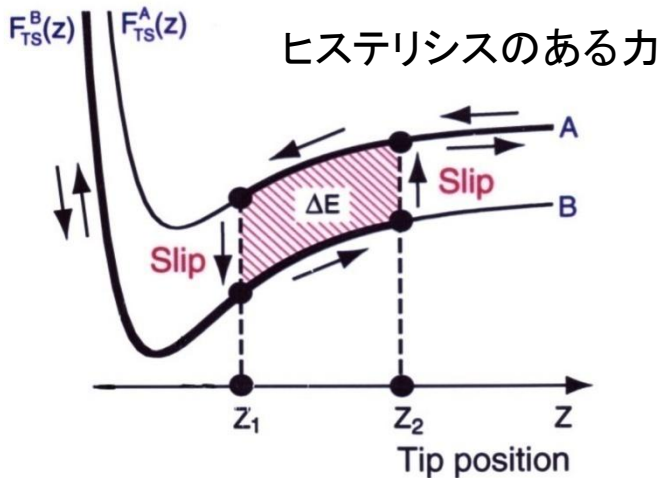
$$-\frac{G}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} (L_0 - A \cos \theta - L) \Theta(L_0 - A \cos \theta - L) \cos \theta d\theta$$

変位速度に比例する力

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

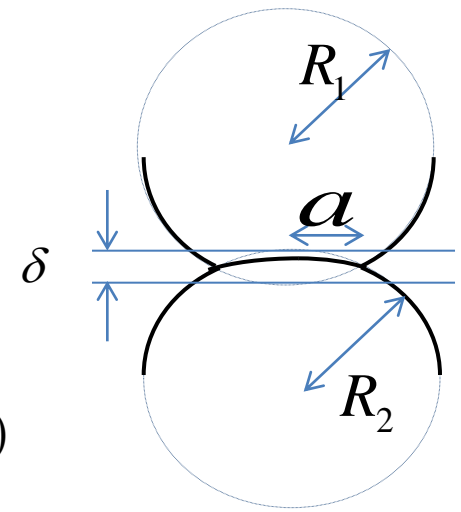
接触系のヒステリシスによる散逸

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



接触問題のJKR理論と
接触問題を含む系の
タッピングモードAFM

接触問題のJKR理論 -ヒステリシスのある系-



探針の力 $F = \frac{4E^*}{3R} a^3 - \sqrt{16\pi\gamma E^* a^3}$
 接触半径 a
 有効ヤング率 $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$
 凝着エネルギー $U_s = -2\pi\gamma a^2 (=U_{12} - U_1 - U_2)$
 実効曲率半径 $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$

探針高さ(始めの試料面に対する)

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

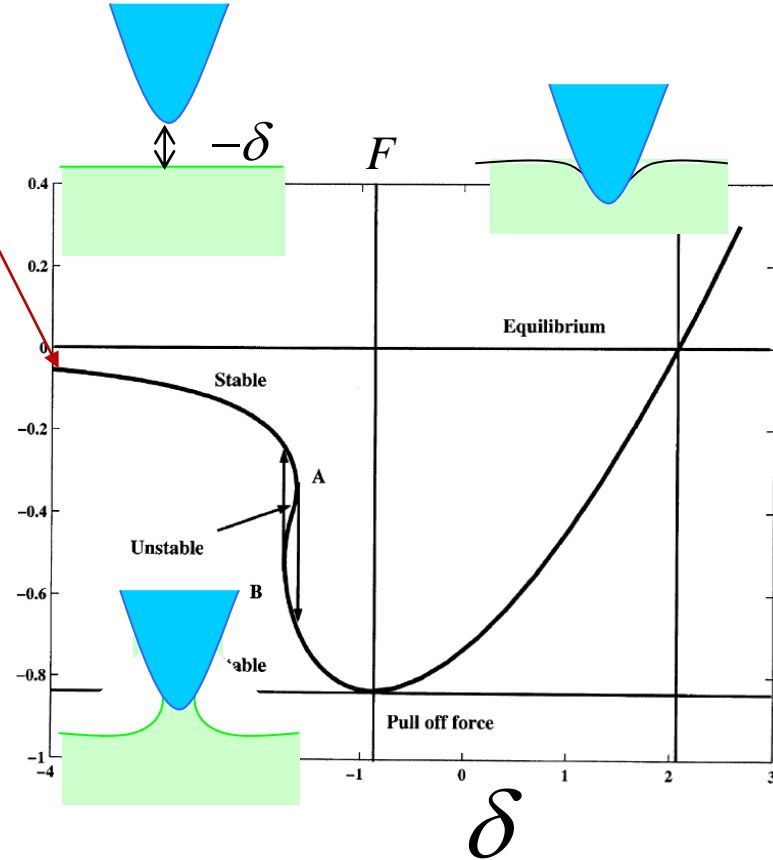
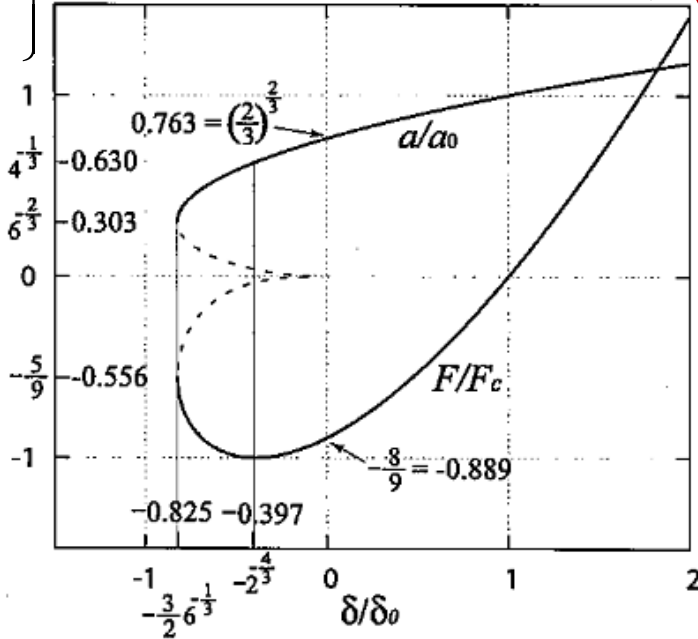
$$\delta \rightarrow a \rightarrow F$$

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

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

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

van der Waals force
 $f_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2}$



接触系の探針運動の解法

方法1 モデルによる理論

方法2 運動方程式の数値積分

V_{DT} のモデル例

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

粘弾性接触系タッピング
AFMの標準方程式: 方法1

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

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

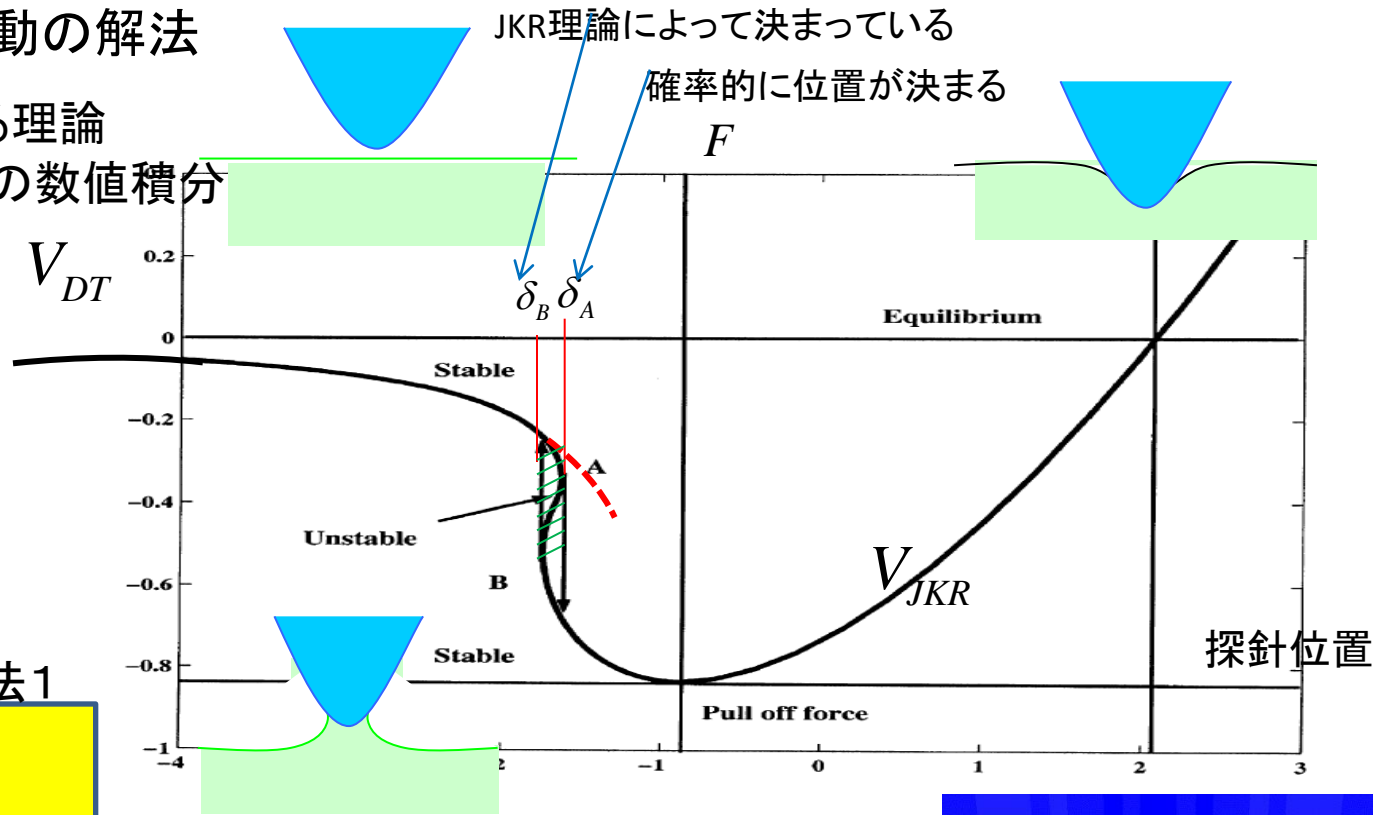
$$r = -\frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A\cos\theta + L)\cos\theta d\theta$$

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

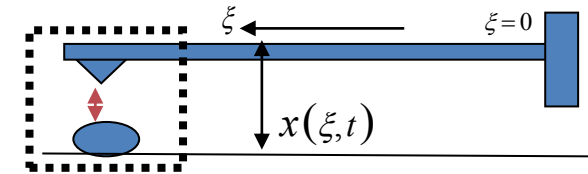
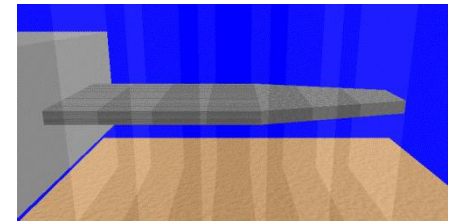
$$\times \Theta(L_0 - A\cos\theta - L)\cos\theta d\theta$$

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

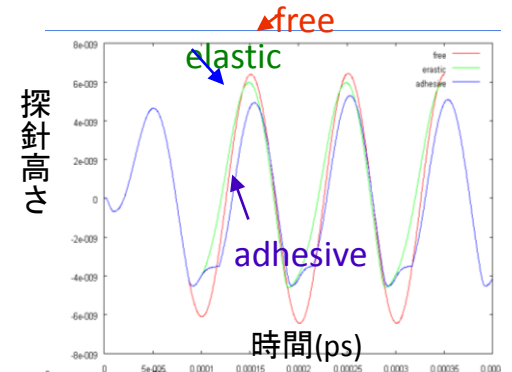
$$+ \frac{1}{2kA\pi} \int_0^{2\pi} F(A\cos\theta + L)\sin\theta d\theta$$



方法2

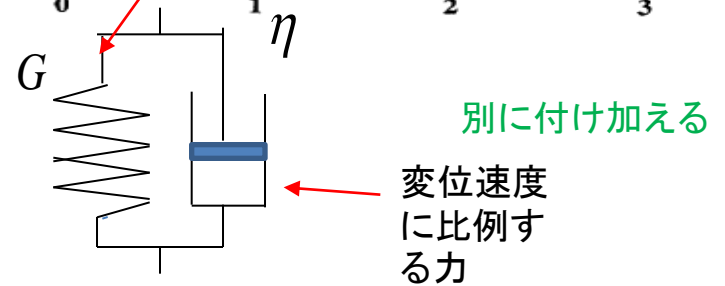
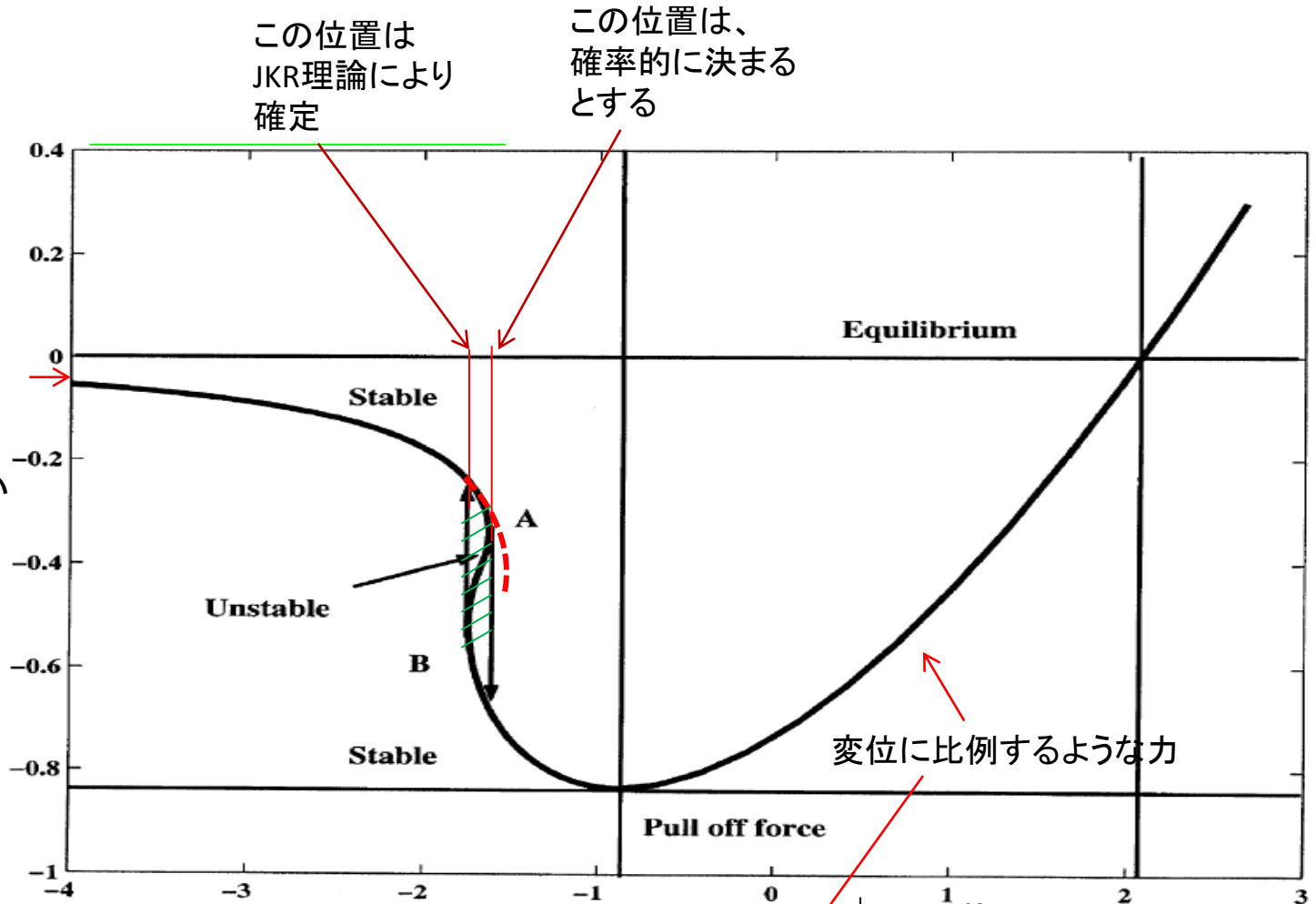


単振子モデル 弾性体モデル



接触系におけるヒステリシス部分と粘弾性部分の扱い方

例えば
van der
Waals force
 $f_{vdW} = -\frac{A_H R}{6z^2}$
他のモデルや
計算結果でもよい



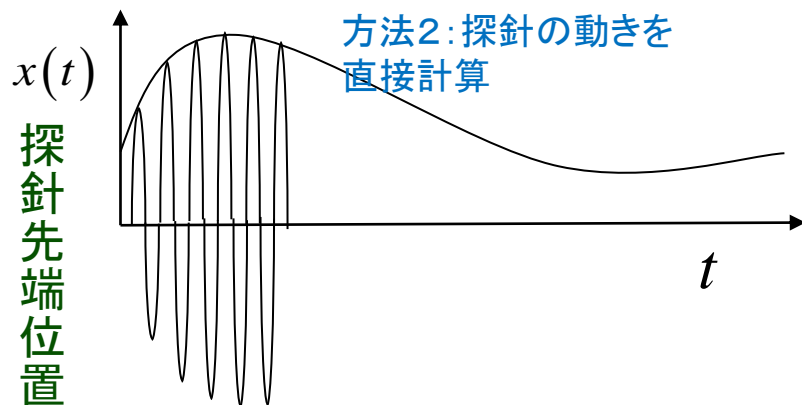
液中粘弾性試料高速AFMシミュレータ

LiqAFM 液中ソフトマテリアル
AFMシミュレータ

方法2による

シミュレーションの方法として、まず走査や粘弾性のパラメータを設定した後、カンチレバーの振動とスキャン動作を同時に実行させる。振動周期とスキャン速度が同程度になってもよいことにする。これは高速AFMのシミュレーションに相当する。

探針高さの包絡線として、高速AFMイメージをシミュレーションする。また、励振振動との位相差からもイメージをシミュレーションできる。これらによって高速AFM像をシミュレーションする。



方法1による AFMシミュレーションにおいても、高さ、スキャン位置における力の計算結果をコンピュータ内に残しておけば、(1)、(2)式によって、そのスキャン位置での周波数シフトやエネルギー散逸、位相のずれを(後処理で)計算できる:

方法1 第1段の計算で得た力の情報から像のパラメータを理論式で算出

振幅

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

位相のずれ

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

周波数シフト

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

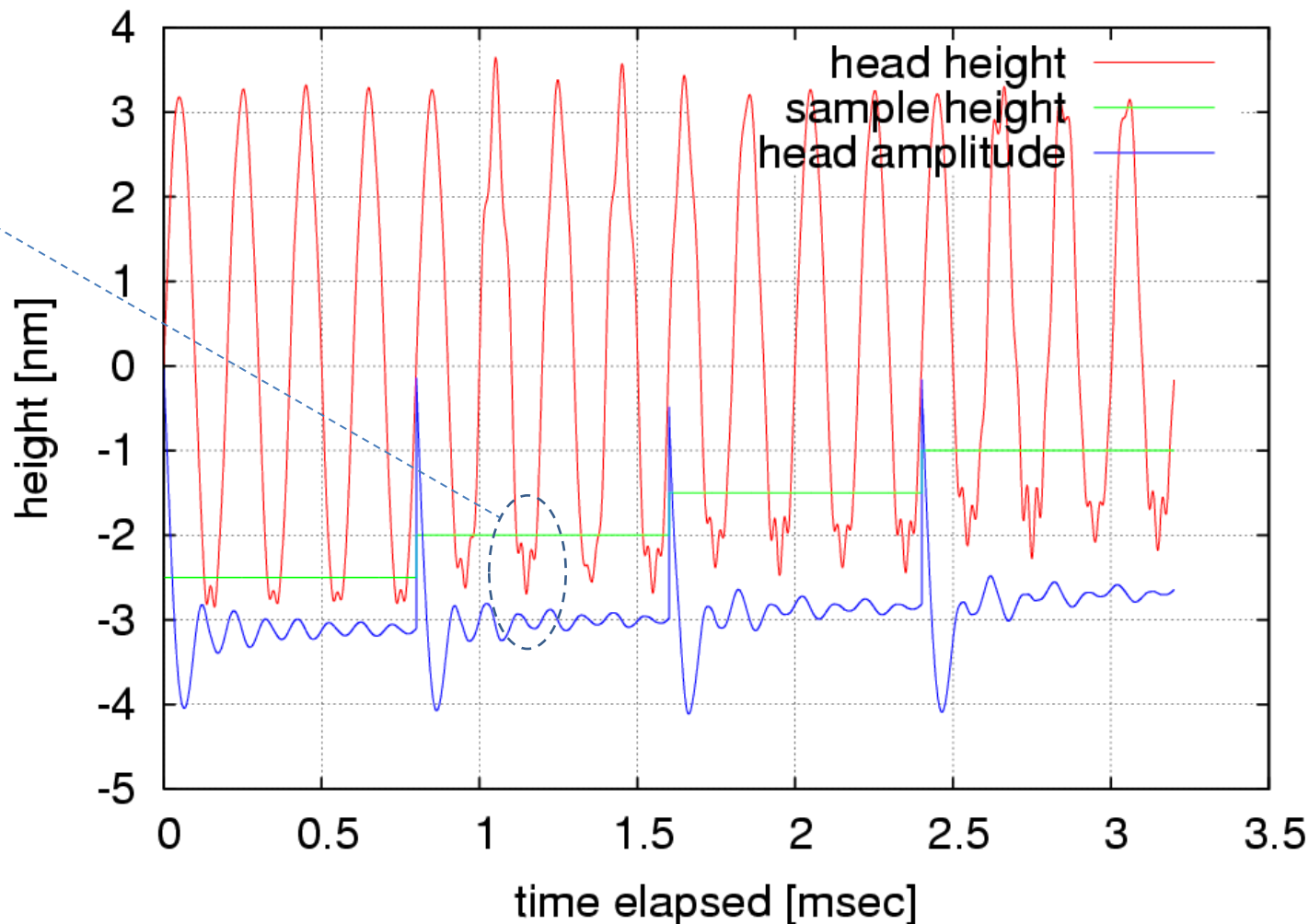
散逸量

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

方法2の応用例 -ステップ列上の高速スキャンと多重モード-



高調波モード
励起の効果も
取り入れられる



開発課題

新規ソルバー群関連

逆問題法ソルバーの開発

方法論の構築
テスト計算の実施と効率化

順問題ソルバーの完成と確認

粘弾性系、溶液中AFMでの検証
微粒子系・高分子系・ソフト系
高速系などでの検証
水皮膜系、接触問題での検証

既存ソルバー群関連

教育・普及・宣伝

Webテキスト体系
初級・中級・上級別
分野選択・双方向型
Webサイトの整備
講習会・技術相談会

新規国プロ企画申請

DFTB法とLDA法の連携

別件 国プロ企画案

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

小型衛星による電離圏の研究において、DCラングミュア探針を用いるプラズマ計測は重要な役割をはたす。しかし、この計測法において、探針材料の形状・材質と表面上の不純物皮膜層の影響などを考慮したプラズマ診断データの精密解析法は、未だ十分に研究されていない。現状の探針では、計測データがプローブ表面・界面近傍での原子レベルの構造と電子状態、その電場依存性に強く影響されるが、その状況が未解明なためである。

本研究では、プラズマ診断プローブに関わる界面科学の構築を、探針表面の第一原理計算、SPM法による探針表面計測、理論シミュレーションによる表面・界面状態の解明、局所仕事関数および界面内電位分布、これらを考慮した電流電圧特性の理論計算などにより実現する。このような要素研究を総合的に組み合わせることでDCラングミュアプローブによるプラズマ診断の精密計測法の原理を解明し、新規プラズマプローブ法の構築を目指す。

現状のプラズマプローブ法では、ステンレス製のプローブ探針をプラズマに挿入し、その電流電圧特性を計測してプラズマ診断を行うが、種々の不純物吸着などによる探針表面の原子スケールでの汚れや吸着膜が探針の局所仕事関数に予測不能な変化を及ぼし、電流特性に強く影響する。そこで本研究では、STMやAFMによって探針表面を原子スケールで観察し、SPMシミュレータによって表面の原子構造や局所表面電子状態などを解析する。そしてこれによって得られる表面モデルを基に、局所密度汎関数法などの第一原理計算法に基づいてプローブの表面・界面付近における電子状態を確定して、その局所仕事関数および界面内の電位分布を決定する。さらに、これらの知見を基に電圧電流特性を計算する理論を開発し、実用プローブの電流電圧特性を理論予測し、実験との比較検討を行う。これらを総合してプラズマプローブ診断の詳細な解析法を構築し、さらに優れた性能を持つ新規探針設計法や新規計測法の提案を行う。

分担課題：

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