

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25390081

研究課題名(和文)新規シミュレーション手法による原子間力顕微鏡の研究

研究課題名(英文)AFM simulation using a new kind of computational method

研究代表者

仙田 康浩 (SENDA, YASUHIRO)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：50324067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ミクロスケールからマクロスケールを網羅する新規シミュレーション手法を用いて原子間力顕微鏡(以下、AFM)のシミュレーションを行った。これまで明らかにされていなかったAFMのマクロスケールなカンチレバーの振動減衰の原因を、本研究のシミュレーションにより原子スケールの視点から明らかにすることに成功した。原子間力の非保存性とカンチレバー先端と表面の間のヒステリシスな性質の関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We perform AFM simulation involving different scale phenomena ranging from macroscopic to atomic scale using a new kind of computational method developed by our research group. The dissipation of the mechanical energy of the cantilever oscillation of the AFM has been observed, however, its mechanism has not yet clearly understood. We successfully show the microscopic mechanism of the dissipation which is attributed to the hysteresis and nonconservative properties of the interatomic force that acts between the atoms in the tip and sample surface.

研究分野：計算物理学

キーワード：分子動力学 原子間力顕微鏡 表面

1. 研究開始当初の背景

(1) AFMとその観測原理

原子間力顕微鏡 (AFM) は試料表面を原子・分子レベルで観測する手段として広く用いられている。図1に示したように、AFMでは単振動しているカンチレバーを探針として用いる。カンチレバーが表面に近づくと試料表面との間に力が働き、カンチレバーの共鳴周波数が変化する。この変化量から試料表面の原子レベルの画像が得られる。このようにAFMの観測原理は一見してシンプルである。しかし、マクロスケールなカンチレバーの振動が表面原子一つ一つの違いを認識するミクロな仕組みについては未だに明らかではない。広い空間・時間スケールにまたがるAFMで原子スケールの分解能が得られる原理については不明な部分が多い。実際、表面観察の現場では、経験的手法により原子像が得られることが多く、AFMの原子像取得の原理を根本的に解明することが望まれている。

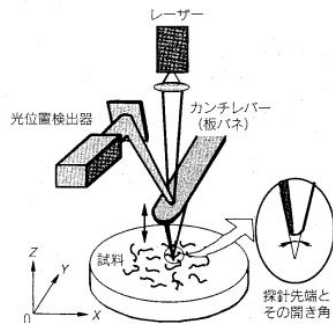


図1: AFM実験装置の概略図

中山喜萬「ナノバイオロジー」竹安邦夫編

(2) AFMのエネルギー散逸

共鳴周波数から得られる原子像の他に、カンチレバーの振幅の減衰量をモニターして原子像を得ることができる。カンチレバーから表面へのエネルギーの散逸は、表面原子の熱揺らぎの情報を含んでいると指摘されており、表面・界面での相転移現象等を直接観測する実験手段として期待されている。このエネルギー散逸の原因については未だに明らかではない。理論的あるいはシミュレーションによる研究が行われてきたが、いまだに観測結果と一致する十分な結論は得られていない。表面原子の熱ゆらぎによる減衰の理論研究では、理論から得られた減衰量と観測結果が一致しなかった。粒子シミュレーションによりプローブ・表面間の原子の運動を取り入れた研究がおこなわれたが、現実のAFM観測との整合性では疑問が残る。プローブ顕微鏡は様々な実験手法が提案され急速な進展を見せる一方、その裏付けとなる理論的研究は少なく、特にAFMのエネルギー散逸の仕組みの原子レベルからの理解は急務である。

2. 研究の目的

本研究では新規シミュレーション手法を用いたAFMの数値シミュレーションにより、AFMの仕組みを原子レベルから明らかにする。AFMのシステムの全容を、原子スケールを含む広い空間スケールの視点で解明する。特にAFMのプローブ振動が減衰する原因については未解明であり、この新しい手法を用いたシミュレーションによってその仕組みを明らかにすることに取り組んだ。この研究により、経験的手法に頼っていたAFMによる原子像の観測技術に資する知見を得、より高度な表面原子像観測への礎となることが目標である。

3. 研究の方法

(1) 新規シミュレーション手法: ハイブリッド法

本研究で用いる分子動力学 (MD) / 連続体ハイブリッド法[1]はMDによる粒子モデルと弾性体等の連続体モデルを動的に接続する計算手法である。分子動力学法の従来の手法を拡張することにより、粒子と連続体の自由度が動的に接続された力学系の運動方程式を解く。この手法は代表研究者らが独自に開発した新しいシミュレーション手法である。本手法をこれまで、一次元のLJ系システムや粗視化ポリマー系に適用し、広いスケールの物性を表すことができることを実証している[2,3]。

(2) ハイブリッド手法を用いたAFMモデル

図2のようにカンチレバーの振動を一次元の弾性連続体 (単振動のバネ) で表わし、プローブ (探針) 試料表面間の原子をMD法で表わす。この両者をハイブリッド法で接続してAFMシミュレーションの計算モデルとする。

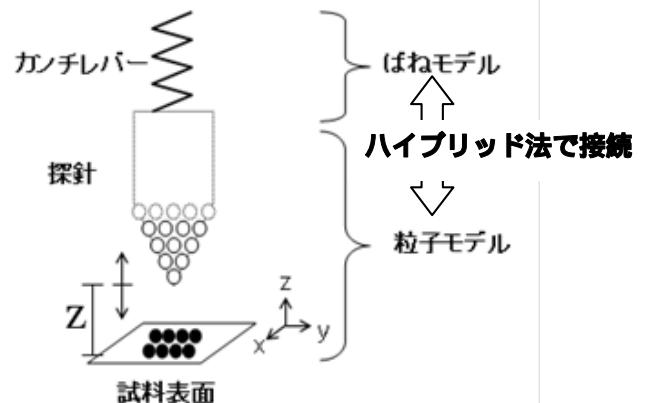


図2: ハイブリッド法によるAFMシミュレーションモデルの概略図

粒子モデルのMD計算では、対象とする表面物質に対応した原子間相互作用を設定する。本研究では、レナード・ジョーンズ (LJ) ポテンシャルとイオン系表面に対応したクーロン引力が主の原子間相互作用を用いた。

4. 研究成果

(1) AFMモデルによる振動減衰

LJポテンシャルを用いた粒子モデルによるAFMモデルを作成し、AFM観測と同様にカンチレバー振動の減衰を調べた。その結果、プローブ先端を表面に近づけたときに先端と表面間に原子間力が働き、カンチレバー振動の振幅が減衰した。失われたカンチレバーの振動エネルギーが表面へと移動していることが図3からわかる。

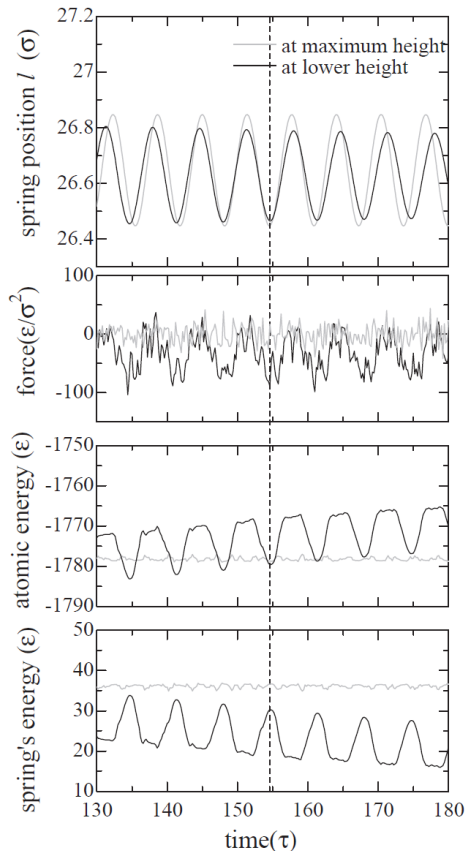


図3：上よりカンチレバー（計算モデルではバネ：spring）の振動、カンチレバーと表面間に働く力、表面のエネルギー、カンチレバーのエネルギー、それぞれの値の時系列変化を表す。グラフの中の σ , ϵ はLJ単位の長さ、エネルギー、時間を表す。

(2) カンチレバーにかかる非保存力

図3から、先端と表面間に原子間力が働くときにカンチレバーの振動が減衰することがわかる。このカンチレバーの振動サイクルにおいて、先端が表面から受ける原子間力を図4(a)に示した。表面に接近する時(forward)と、元のカンチレバーの平衡位置に戻る時(retract)の時の、カンチレバーが表面から受ける力が異なる。この力は経路に依存しており、カンチレバーの位置には依存しない。このような非保存的な原子間力がカンチレバーと表面間に働き、振動が減衰していくことがわかった。

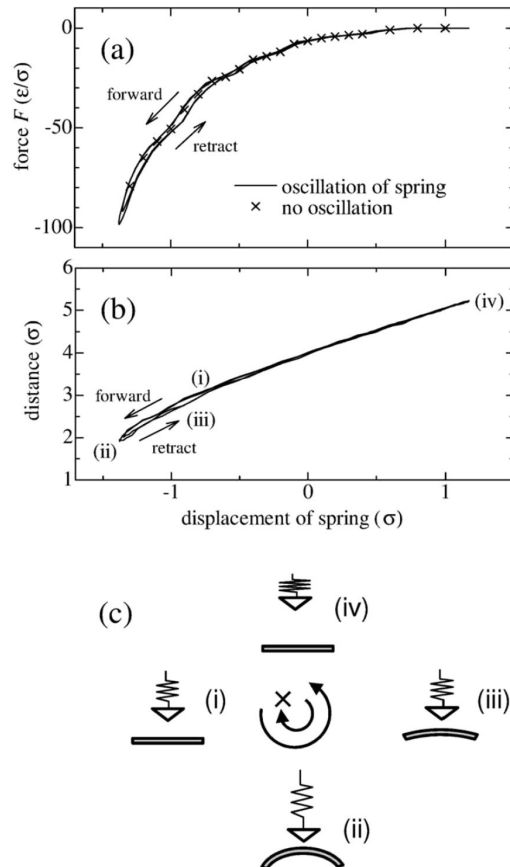


図4：(a) 振動中にカンチレバーにかかる力 (b) カンチレバー先端原子と表面原子の距離 (c) 振動中の表面の挙動を表した模式図。(b)と(c)の(i) - (iv)は同じ瞬間の状態をあらわす。

(3) 非保存力のメカニズム

原子間力が非保存的になる要因は、用いた先端と表面の材質、つまり粒子モデルによって異なる。本研究では、粒子モデルとして原子間の分散力のみ考慮したLJ系と、主にクーロン力でイオン同士が結合したイオン系について調べた。

(3-1) LJ系

LJ系の原子同士は弱い相互作用で結びついている。このような原子で構成される粒子モデルでは、先端-表面間の原子間力は両者間の距離でほぼ決まる。図4(b)(c)で示すように、接近時と離脱時で原子間力による表面の変形が異なり、先端-表面間の距離も同様に異なったものになる。表面の形状や先端-表面間にカンチレバーの位置に対するヒステリシスが表れる。これらのヒステリシスは用いた粒子モデル内での原子振動(格子振動、フォノン)の拡散によって生じることがわかった。以上のことから、LJ系ではプローブ-表面間の原子間力を通して、カンチレバーの振動エネルギーが表面にフォノンとして拡散することにより、プローブ振動が減衰することがわかった。

(3-2) イオン系表面

長距離のクーロン力で結びついた原子によるイオン系表面(カンチレバー先端部分も同

一のイオン系原子で構成されていとする。)では、先端 表面間での局所的なイオンの付着により振動減衰が起こった。図5にイオン系での振動減衰が生じる時のカンチレバーにかかる力と先端と表面のイオン原子の様子を示す。

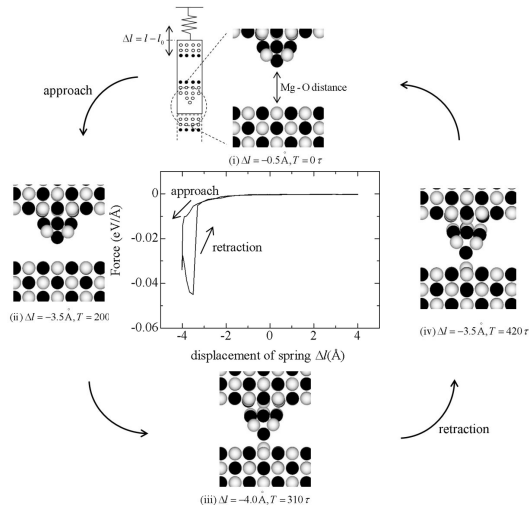


図5：振動時にカンチレバーにかかる力と、先端と表面付近のイオンの様子。黒球はプラス、白球はマイナスイオンを表す。

カンチレバーの振動に伴い、図5(ii)のように、先端付近のイオンは表面のイオンに接近する。さらに接近すると、図5(iii)のように先端のイオンが表面に付着して、表面のイオンの間で局所的なイオン結合が形成される。イオン結合が形成された後、カンチレバーは表面から離脱する。図5(iv)は、図5(ii)の時と同じカンチレバーの位置であるにもかかわらず、離脱時には局所的なイオン結合が維持されていることを示している。さらに表面から離れると、先端 表面間のイオン結合は壊れ、結合していたイオン原子はもとの格子位置に戻る(図5(i))。このように、イオンの結合と解離によって、カンチレバーの位置に対するヒステリシスが生じる。このヒステリシスが図5に示したような非保存的な力を生み出す。この系のエネルギー減衰の値は、LJ系に比べて大きな値を示した。

(4) プローブ先端の安定性

図5で示した先端形状の場合、接近時に先端のイオンが表面へ付着するが、離脱時にはその付着したイオンは先端の元の格子位置に戻る。カンチレバーの振動サイクルの過程では、先端と表面のイオンの形状は可逆的である。振動のサイクルが繰り返されても先端の形状は安定しており、初期の先端形状が不可逆的に変形することはない。しかし、図6(a)(b)に示すような先端形状の場合では、先端のイオンが一度表面に付着すると、付着したイオンは元の位置に戻らず、先端形状は不可逆的に変化した。幾つかの先端形状を調べた結果、ほとんどの先端形状でこのような不可逆変化を示し、限られた先端形状でのみ安定

に保たれることがわかった。

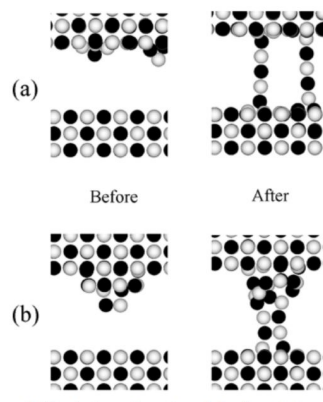


図6：異なる2種類の先端形状((a)と(b))の変化。左が初期形状、右がイオン付着後の形状。

先端形状の安定性の要因を調べるために、図7で示したような、イオン系の断熱ポテンシャルエネルギー面(PES)を調べた。

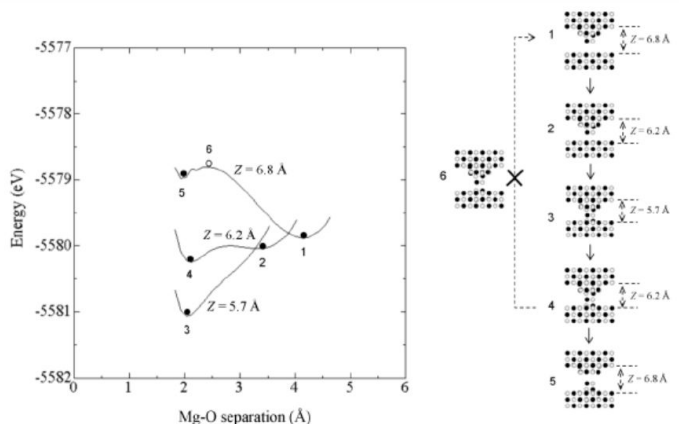


図7：先端形状が不安定な場合の系の断熱ポテンシャル面(PES)、先端イオンと表面イオンの間の距離(Mg-O separation)に対するPESを示す。カンチレバーの位置(Z)に依存してPESは変化する。右はPES上の数値のときの粒子モデルの様子。

先端のイオンが表面に付着すると、強いイオン結合により、イオン系はPES上の深い場所に存在する(図7の3)。この状態に系が落ち込むと、PES上の高いポテンシャル障壁(図7の5)に阻まれ、付着した先端イオンは元の格子位置の状態(図7の1)に戻ることができない。可逆的に元の位置に戻る形状の場合のPESと比較した結果、先端形状の安定性は先端 表面間に局所的に形成されたイオン結合の強さに強く依存することがわかった。

<引用文献>

[1] G. Kim and Y. Senda, J. Phys.:Condens. Matter Vol.19 246203(2007)
 [2] Y. Senda and G. Kim, Prog. of Theor. Phys. Suppl. No.178 (2009) 141-148.
 [3] Y. Senda *et al.*, Journal of Chemical Physics, Volume 137, 154115 (2012)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen., "Analysis of tip stability in adhesion process in AFM using potential energy surface: stability versus dissipation" e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 16, p. 132-136 (2018), DOI:10.1380/ejssnt.2018.132, 査読有

Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen., "Stability of Tip in Adhesion Process on Atomic Force Microscopy Studied by Coupling Computational Model" Appl. Sci. Conver. Technol. Vol. 26, 6 (2017) <http://dx.doi.org/10.5757/ASCT.2017.26.1.6> 査読有

Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto Nieminen "Computational model for atomic force microscopy: energy dissipation of cantilever" J. Phys.:Condens. Matter, Vol. 28, 375001 (2016) doi:10.1088/0953-8984/28/37/375001, 査読有

Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, Computational model for atomic force microscopy using the MD/continuum coupling method, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Vol. 12, 339 (2014) DOI: 10.1380/ejssnt.2014.339, 査読有

Yasuhiro Senda, Nobuyuki Imahashi, Shuji Shimamura, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, Atomic Force Microscopy Simulation by MD/continuum Coupling Method, Integrated Ferroelectrics, Vol. 155, 33-38 (2014) <https://doi.org/10.1080/10584587.2014.905108>, 査読有

[学会発表](計 20 件)

Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, "Computer Simulation for Atomic Force Microscopy Using Coupling Method" The 9th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS9), Kuala Lumpur, Malaysia, Aug. 11, 2017

Yasuhiro Senda, Janne Blomqvist, and Risto M Nieminen, "Energy dissipation and tip stability in non-contact AFM

studied by computer simulation" The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS8), Oct. 26, 2017, Tsukuba Japan.

仙田康浩, Janne Blomqvist, Risto M Nieminen, 「原子間力顕微鏡の分子動力学シミュレーション」第 36 回表面科学学術講演会, 2016 年 11 月 29 日, 名古屋国際会議場

Y. Senda, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, "Energy dissipation of AFM studied by computer simulation", 24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24), Honolulu, US, Dec 16, 2016

Y. Senda, S. Shimamura, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, "Atomic Force Microscopy Simulation by MD/continuum Coupling Method", The 8th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS8), NTUST, Taipei, Taiwan, June 18, 2015.

仙田康浩, 嶋村修二, Janne Blomqvist, Risto M Nieminen, 「シミュレーションによる原子間力顕微鏡のエネルギー減衰の仕組み」, 第 75 回応用物理学会秋季講演会, 北海道大学, 札幌, 2014 年 9 月 19 日.

仙田康浩, 嶋村修二, Janne Blomqvist, Risto M Nieminen: 「MD シミュレーションによる原子間力顕微鏡のエネルギー減衰の研究」, 日本物理学会 69 回年次大会 東海大学 神奈川 2014 年 3 月 27 日.

Y. Senda, N. Imahashi, S. Shimamura, J. Blomqvist, and R. M Nieminen, "The Mechanism of the Energy Dissipation of AFM Studied by MD/continuum Coupling Model", The 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures in conjunction with the 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Tsukuba (ACSIN12 & ICSPM21), Japan, Nov. 8, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仙田 康浩 (SENDA, Yasuhiro)
山口大学・大学院創成科学研究科・准教授
研究者番号: 50324067