

STM シミュレータの並列化

佐々木 徹† 長嶋 雲兵‡ 塚田 捷†‡

†株式会社アプリアリ・マイクロシステムズ

〒212-0054 神奈川県川崎市幸区小倉 308-10 かわさき新産業創造センター236

‡独立行政法人産業技術総合研究所計算科学技術研究センター

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

†‡早稲田大学大学院理工学研究科ナノ理工学専攻

〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町 513 早稲田大学研究開発センター120-5

E-mail: sasaki@a-priori.co.jp, u.nagashima@aist.go.jp, tsukada@cms.nano.waseda.ac.jp

要約 STM (走査型トンネル顕微鏡) は SPM (走査型プローブ顕微鏡) の一種であり、表面の電子状態の観測に広く使用されており、その理論シミュレーションは、LCAO-DVX α 法による第一原理電子状態計算と Bardeen の摂動法によるトンネル電流計算によって実現することができる。LCAO-DVX α の並列化は既に為されているので、トンネル電流算出の並列化について検討を行ってきた。本稿において、その簡便な並列化手法を提案する。

Parallelization of STM Simulator

Tohru Sasaki†, Umpei Nagashima‡, Masaru Tsukada†‡

†A Priori Microsystems, Inc.

236 KBIC 308-10 Ogura, Saiwai-ku, Kawasaki, Kanagawa 212-0054, Japan

‡National Institute for Advanced Industrial Science and Technology

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

†‡Waseda University

120-5 R&D Center, 513 Tsurumaki-cho, Waseda, Shinjuku-ku, Tokyo, 162-0014 Japan

Abstract STM (Scanning Tunneling Microscopy) is a kind of SPM (Scanning Probing Microscopy). In the STM simulation, we use the first principle LCAO-DVX α and the tunnel current calculation based on Bardeen's perturbation formula. Though the LCAO-DVX α program has been parallelized, the tunnel current calculation program has not yet. We propose a parallelization scheme for tunnel current calculation in this paper.

1.はじめに

STM（走査型トンネル顕微鏡）は SPM（走査型プローブ顕微鏡）と総称されるナノレベルの計測装置の一種である。SPM は微小探針を、試料表面上で走査させ、探針と試料表面間を流れるトンネル電流（走査トンネル顕微鏡）、探針と試料表面間に働く原子間力（原子間力顕微鏡）、静電気力（走査ケルビン力顕微鏡）などを計測して、計測量を像として表示する装置の総称であり、ナノ材料さらには高分子の微細構造の解析に対して非常に強力な計測機器である。図 1. 装置としての STM の概念を示す。探針と試料の間にバイアス電圧をかけ、電流値を一定に保ちながら、探針の高さを変えて表面近傍をスキャンする。探針の位置は圧電素子により制御される。電流値を一定に保ちながら、探針の高さを測定すれば試料表面の形状を知ることができる。

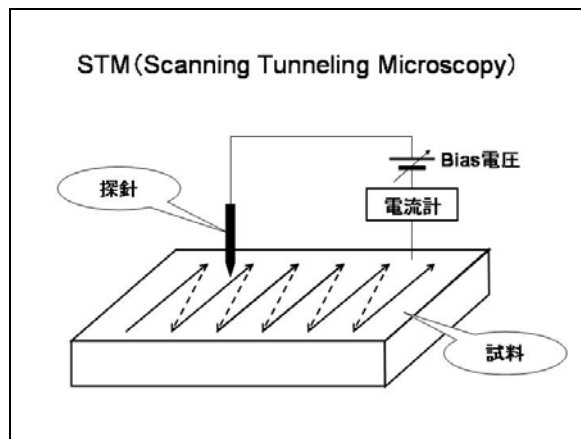


図 1. STM の概念図

SPM は強力な計測装置ではあるが、観測された像が理論と一致しないことも多く、そのような場合にはシミュレーションによる解析が重要な解決手段となる。STM の場合には、観測対象が電子状態であるため、トンネル電流値の大きな箇所が必ずしも原子が存在するサイ

トであることを意味しておらず、シミュレーションによる検証が重要である[1]。

そこで塚田をプロジェクトリーダーとして STM 以外の AFM や KFM を含め、さらに溶液中の現象にも適用できる実用的なシミュレーションシステム開発を目指し、平成 16 年度から 4 年間の計画で「汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ」プロジェクトが進められている。

2.STM シミュレーション

探針-試料間のトンネル電流は、直交化された基底関数 $\Psi(\mathbf{r})$ が既知であれば、Bardeen のトンネル電流に関する摂動理論を用いて、トンネル電流 I を

$$I \propto \int_{\Omega} dE [f(E) - f(E+eV)] A(\mathbf{R}, E, E+eV)$$

$$A(\mathbf{R}, E, E') = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \int_{\Omega} d\mathbf{r}'$$

$$V^T(\mathbf{r}) V^T(\mathbf{r}') G^T(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E) G^S(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}; E)$$

として表すことができる。ここに f は状態密度、 Ω は探針の占める空間の領域であり、 G^T 、 G^S は $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{\mu} \Psi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mu}(\mathbf{r}') \delta(E - E_{\mu})$ により定義される、探針および試料表面のグリーン関数の虚数部である[2]。

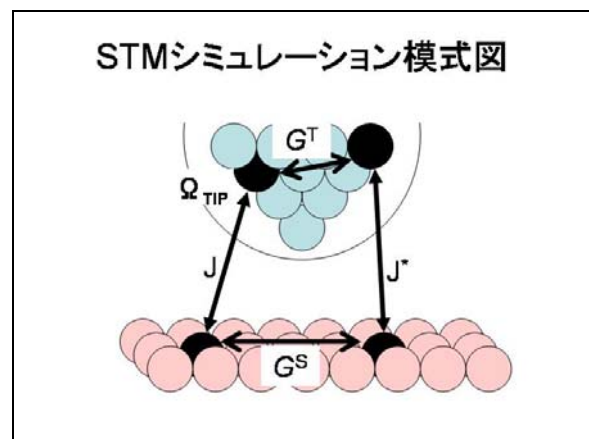


図 2. トンネル電流算出の模式図

図 2. にトンネル電流算出の概要を模式的に示す。実際にはグリーン関数 G^T 、 G^S は、原子

軌道を用いて書き下されるため、探針と試料の原子軌道間相互作用トンネルマトリクスエレメント $J(\mathbf{R})$ を計算する。 $J(\mathbf{R})$ は原子軌道の全組み合わせについて求められ、さらにそれを足し合わせてトンネル電流の算出は系の増大とともに計算負荷が大きくなる。

トンネルを算出する前に探針と試料についての電子状態、具体的には直交化された基底関数 $\Psi(\mathbf{r})$ を求めておく必要がある。筆者らはこれを LCAO-DVX α 法により行っている。LCAO-DVX α 法では、原子軌道の線型結合 (LCAO) で表現された基底関数 χ を用いて、ハミルトニアンと重なり積分の各行列要素 H_{ij}, S_{ij} が、空間内のサンプル点 \mathbf{r}_k 上の重み ω_k つきの和

$$H_{ij} = \sum_k \omega_k \langle \chi_i(\mathbf{r}_k) | \mathbf{H}(\mathbf{r}_k) | \chi_j(\mathbf{r}_k) \rangle$$

$$S_{ij} = \sum_k \omega_k \langle \chi_i(\mathbf{r}_k) | \chi_j(\mathbf{r}_k) \rangle$$

として求めることができる。 \mathbf{H} と \mathbf{S} が求めれば、あとは行列計算により

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{C}$$

\mathbf{E} : エネルギー準位

\mathbf{C} : 係数行列

を解けば、直交化された波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ が得られる [3]。

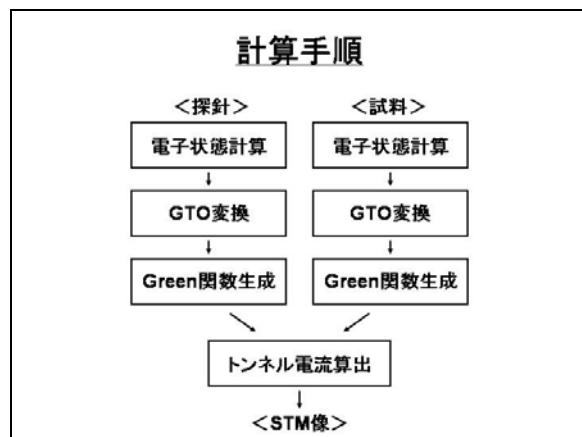
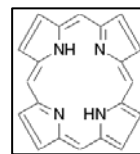


図 3. STMシミュレーションの計算手順

図 3. に計算の手順を示す。Green 関数を生成するまでは探針と試料は別々に計算を行い、トンネル電流を算出する際にひとつの系としてまとめられる。これは摂動法による近似のためである。

なお、LCAO-DVX α が極座標表現の球対称軌道により原子軌道を表現しているのに対し、トンネル電流の計算はカルテシアン座標系で表現したほうが、取り扱いが容易であるため Gauss 型の軌道 (GTO) に変換する。

シミュレーション結果を図 4. に示す。STM は元来、シリコン表面の構造など無機材料の解析に使用されることが多かったが、近年は有機分子の STM 像の計測も行われている。この場合はシリコン等の基板の上に有機分子を吸着させて STM 像を観測する。一例としてポルフィリンの STM シミュレーション像を図に示す。



ポルフィリンの構造式を左に示す。構造式と同様に実際の物理的な構造も平面的なほぼ 4 回対称である。

シミュレーションではこれをちょうど 45° 回転させた状態で配置してある。

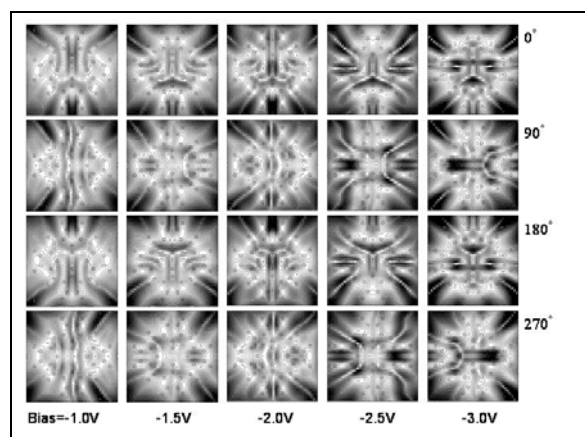


図 4. ポルフィリンのSTMシミュレーション像

探針はタングステンである。タングステンが

3 回対称なのに対し、ポルフィリンはほぼ 4 回対称なので、90° ずつ探針の角度を変えるとそれぞれ像が異なっている。

3. シミュレータの構成

3.1. 全体の構成

図 5. に STM シミュレータのシステム構成図を示す。再利用可能なデータはデータベースとして保存する方針である。特に探針のデータは再利用される可能性が高いので、データベースとして蓄積する価値は大きい。電子状態算出を試料だけ行えば良いので、シミュレーションノウハウの観点だけでなく、計算時間の短縮にも寄与すると考えられる。

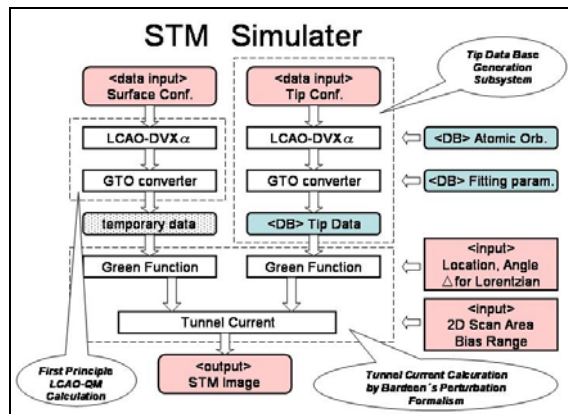


図 5. STM シミュレータの全体構成図

3.2. 電子状態計算 LCAO-DVXα

LCAO-DVXα法による第一原理計算により探針と試料の電子状態を計算する。計算負荷が大きい。並列化の方法はいくつか方法が考えられるが、従って、各CPUにサンプル点 \mathbf{r}_k に関する \mathbf{H}_{ij} と \mathbf{S}_{ij} の部分和を分散させて実行することにより、高い並列度で簡便に並列処理を行うことができた。また、点群対称性を持てば、それに利用して、対称軌道を生成して計算量を削減することもできる。

筆者らは LCAO-DVXα 法の持つ高い並列性

に着目し、DVXα 専用機計算機などを製作し、並列度の高さを実測した[4]。

3.3. GTO 変換

計算の都合上LCAO-DVXαは極座標表示の球対称原子軌道を基底関数に取っている。一方、トンネル電流を算出するには原子軌道はカルテシアン座標系で表現されていたほうがトンネルマトリクスエレメントを算出する際に好ましい。そこで、原子軌道をカルテシアン座標系で表現されるGauss型軌道 (GTO) に変換する。これは解析的な変換ではなく、動径波動関数 R_{nl} を複数のGauss関数を用い、Gauss関数のパラメータをフィッティングすることにより数値的に合わせ込む。

3.4. Green 関数生成

Green 関数 G は DVXα が出力する直交化される前の原子軌道と係数行列 C とを用いて書き下される。そのため、ここでの Green 関数は、
$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{\mu} \Psi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \Psi_{\mu}(\mathbf{r}') \delta(E - E_{\mu})$$
で表現されるもののうち、実際には係数行列 C の要素積として表現された

$$G_{ip'ip'}(E) = \sum_{\mu} C_{ip} C_{i'p'}^* \delta(E - E_{\mu})$$

を求める。Green 関数の残りの部分であるトンネルマトリクスエレメント J は

$$J_{ip'iq}(\mathbf{R}) = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \chi_p^*(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_i) V^T(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

トンネル電流を算出する際に計算される。これは、 J が探針と試料、両者のデータが揃わないと計算できないためである。

3.5. トンネル電流算出

トンネルマトリクスエレメント J を求め、その総和を取ることでトンネル電流が求まる。具体的には

$$G_{ip'ip'}^S(E) G_{ip'ip'}^T(E - E_{\mu}) J_{ip'iq}(\mathbf{R}) J_{i'p'j'q'}^*(\mathbf{R})$$

を添え字 $ip'jq'ip'j'q'$ についての Σ を取るため、

基底関数の総数に対して 8 乗のオーダーとなる。さらに、その外側でこれに状態密度 f を乗じて、エネルギー E についての数値積分を行えばトンネル電流 I が求まる。

4. 並列化手法

電子状態を計算する LCAO-DVX α 法の並列化は既に行われている[4]。そのため、主にトンネル電流計算の並列化の検討を行った。

STM だけでなく SPM 全般に言えることだが、試料表面上を探針がスキャンする際に系の状態が保存されていることが多い。その場合にはシミュレーションは測定画素に対応した各メッシュの格子点の探針位置で独立に計算することができる。これは画素毎の並列処理が可能であることを示している。従って、探針がスキャンする領域を分割して各 CPU に分散して並列化し、最後にシミュレーション像を貼り合わせれば良いことになる。これはループの最外もしくは最外に近いところでの並列化となり、非常に粒度の大きい並列化が期待できる。

ただし、状態が保存されない場合、例えば、探針のスキャンに伴って表面の原子が別のサイトに移動する、ないしは試料そのものが変形してしまう場合には上記の方法は適用されないが、当座は実用性を優先させ、画素並列による並列化を実装する予定である。

5. 今後の課題

5.1. 並列化実装

トンネル電流算出部の並列化方法を検討したので、実際に実装して並列化の効果を実測する。また、必要に応じて画素並列以外の並列化方法や並列処理以外的高速化手法の検討も行っていきたい。

5.2. Data Base 化

一種類の探針を用いて多くの試料の像を観測するのが、STM の通常の使用方法である。従って、探針のデータは再利用可能である。Green 関数生成する段階で、探針や試料の相対的な位置や角度を与えて、軌道や原子位置の座標変換を施すため、Green 関数を生成する前の段階のデータを保存するのが適当である。

さらに、DVX α 法の場合、各原子軌道のチャージを初期値の与え方によっては収束回数に大きな差が出るため、予め適当な初期チャージを Data Base 化すべきである。また、GTO に変換する際にも、収束が良かったフィッティングパラメータを保存しておく効果的である。

5.3. GUI

数百を超える原子に対して原子核の座標値を直接入力するのは非効率的である。また、探針や試料の角度のような幾何学的な配置を数値で指定するよりは GUI を用いて入力したほうが効率的である。

バイアス電位のスキャン範囲、探針-試料表面間距離、ライブラリ化した探針の選択など GUI に求められる機能は多い。

5.4. 機能拡張

シミュレータの利便性を考慮するといくつかの点で機能の拡張が必要である。

5.4.1. STS spectra

STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) は、探針を固定して、バイアス電位をスキャンすることにより、着目したポイントにおける Bias 電位に対するトンネル電流スペクトルを計測する。これをシミュレートするには、探針位置を変化させずにバイアス電位だけを変化させれば良い。

5.4.2. Equi-Current mode

通常 STM は等電流 (Equi-Current) モードで使用される。これはトンネル電流値が一定となるように探針-試料間の距離を調整しながら探針をスキャンさせるモードである。

一方、シミュレーションはシミュレーションの容易性から、探針-試料間の距離を一定に保ったまま探針をスキャンさせる等距離 (Equi-Distance) モードで行われる。試料表面の波動関数は真空中では鋭く減衰するため、探針と試料の距離 0.1nm につき電流値は 1 桁程度減少するので、これでも実用上十分な精度は得られるが、より現実に近いシミュレーションを行うことができる。

探針が三次元空間をスキャンし、三次元シミュレーション像から電流面を切り出すことにより、擬似的に等電流モードをシミュレートできる。ただし、スキャンする空間が二次元から三次元になるため、演算時間は著しく増大してしまうという問題点も生ずる。

5.4.3. 修飾探針

探針材料にはタングステンのような金属結晶あるいはシリコンなどを用いることが多いが、近年、タングステンのような金属探針先端にフラーレンを吸着させたものを探針として使用するケースも見られる。これをシミュレートするには二通りの方法が考えられる。簡便に行う場合には、背景となるタングステンを無視してフラーレン単体を探針として見なす方法とタングステンを背景として、探針の電子状態を組み入れてトンネル電流を計算する方法である。

5.4.4. STOM

トンネル電流により励起された試料表面の plasmon による発光現象である [5]。理論的な研究が既に為されているので、プログラムの実装方法を検討していく。

6. まとめ

本稿において、STM およびそのシミュレータについて簡単に紹介した。計算負荷の大きい電子状態計算とトンネル電流算出部はそれぞれ並列処理により高速化すると利便性が高まる。LCAO-DVX α 法による電子状態計算は既に並列化が為されているため、トンネル電流算出の並列化方法の検討に取り組んできたが、STM 像の画素ごとに、独立にトンネル電流が計算できるため、最外に近い部分でループを分割して、複数 CPU の分散処理が可能であるため、非常に粒度の大きな並列化が期待できる。

また、シミュレータとしての利便性を向上させるために、再利用可能なデータの Data Base 化および様々な高度機能の実装、さらには GUI の充実も不可欠である。

謝辞

本研究の一部は平成 16 年度科学技術振興事業団先端計測分析機器・開発事業「汎用走査プローブ顕微鏡シミュレータ」プロジェクトによるものである。

参考文献

- [1] Tsukada, M., Kobayashi, K., Isshiki, N., and Kageyama, H., *Surface Science Reports, Holland*, **13**, (1991) 265.
- [2] Tsukada, M., Shima, N. *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 2875.
- [3] Adachi, H., Tsukada, M., and Satoko, C., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, (1978) 875.
- [4] Sasaki, T., Nagashima, U., *J. Comput. Chem. Jpn.*, Vol. 2, No. 3, (2003) 111.
- [5] Shimizu, T., Kobayashi, K., Tsukada, M., *Applied Surface Science* **60/61**, Holland (1992) 454.