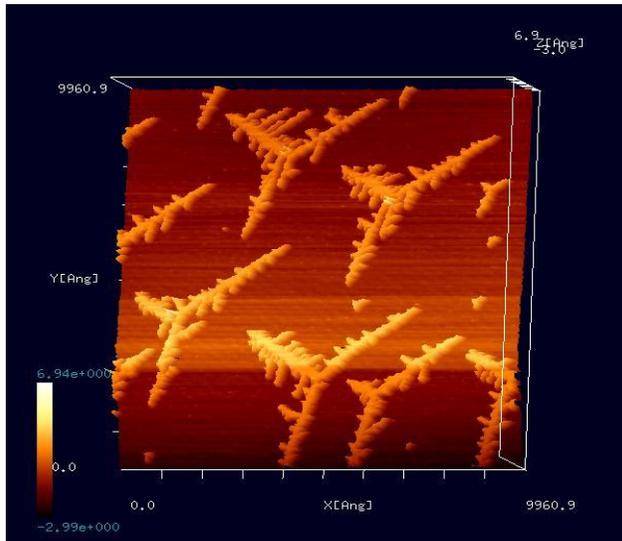
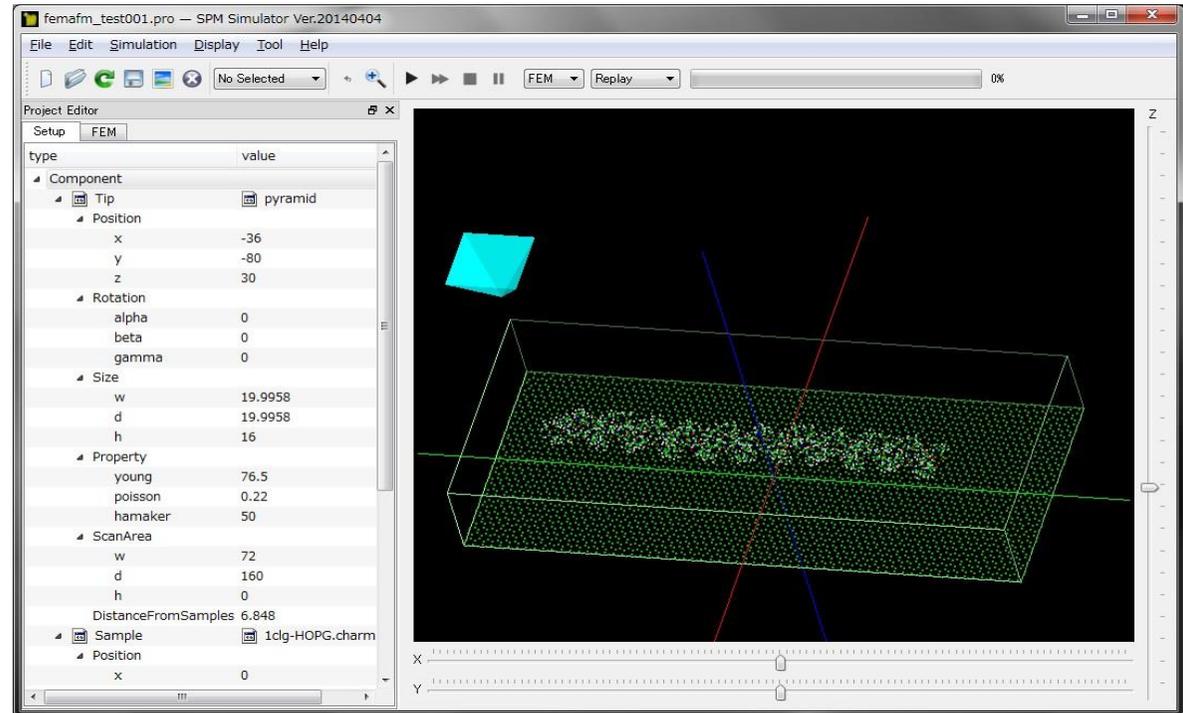


SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ 用途別機能紹介資料: Part4 繊維状高分子の観察



[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.]



株式会社Advanced Algorithm & Systems
2016年9月30日

SPM実験画像処理手法イノベーション

これまで、様々なSPM実験画像データ処理ソフトの代表例として、Image Metrology社のSPIPが有名でしたが、画像から何が見えるのか判別が困難という事実が常に存在していました

SPMシミュレータは、このSPIPを超えるソフトウェアを目指して、実測画像とシミュレーション計算画像を直接比較できるシミュレータとして開発が進められてきました

AFM実験画像が、そのまま試料の形状を反映しているとは限りません

- 探針の形状が、AFM実験画像に影響を与える場合が考えられます
- 探針と試料の間に、水分子が作る薄い被膜が入り込んでいるかもしれません
- 高分子の試料がコロイド溶液中にある場合、電解質の効果が影響します



SPMシミュレータは、実験画像とシミュレーション画像を比較することにより、実際の試料の形状がどのようなものであるかの、ヒントを与えてくれます
8種類の用意されたシミュレーションソルバを、上手く使い分ければ、試料の真の形状を推定することが出来ます

SPMシミュレータは、見かけのSPM実験画像から、原子の真の配置を特定できる、従来とは一線を画すイノベーションです

SPMシミュレータ用途別機能紹介

Part1: 高分子の単分子観察

Part2: 液中環境下での高分子の観察

Part3: バイオ関連試料の観察

Part4: 繊維状高分子の観察

Part5: 有機半導体の観察

Part6: 金属・無機半導体の観察

Part7: 触媒物質の観察

Part8: リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察

Part4: 繊維状高分子の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち繊維状高分子の観察をシミュレーションできるもの

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

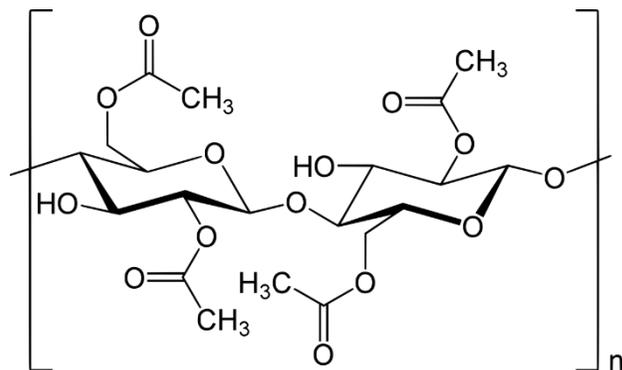
古典論的な力場を仮定

DFTB

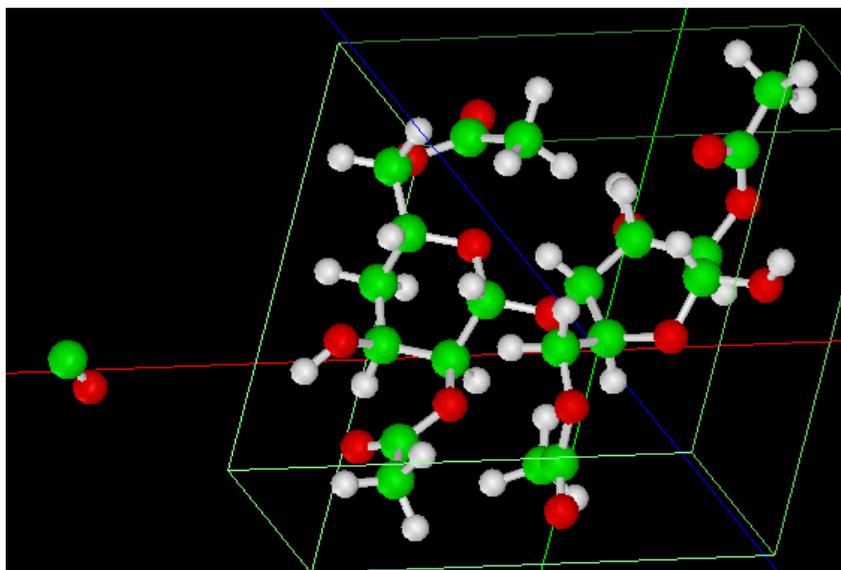
量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

【CG】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]

あらゆる有機材料の構造がフリーソフトChemSketchで作成可能



CO探針を使用
モノマーで計算

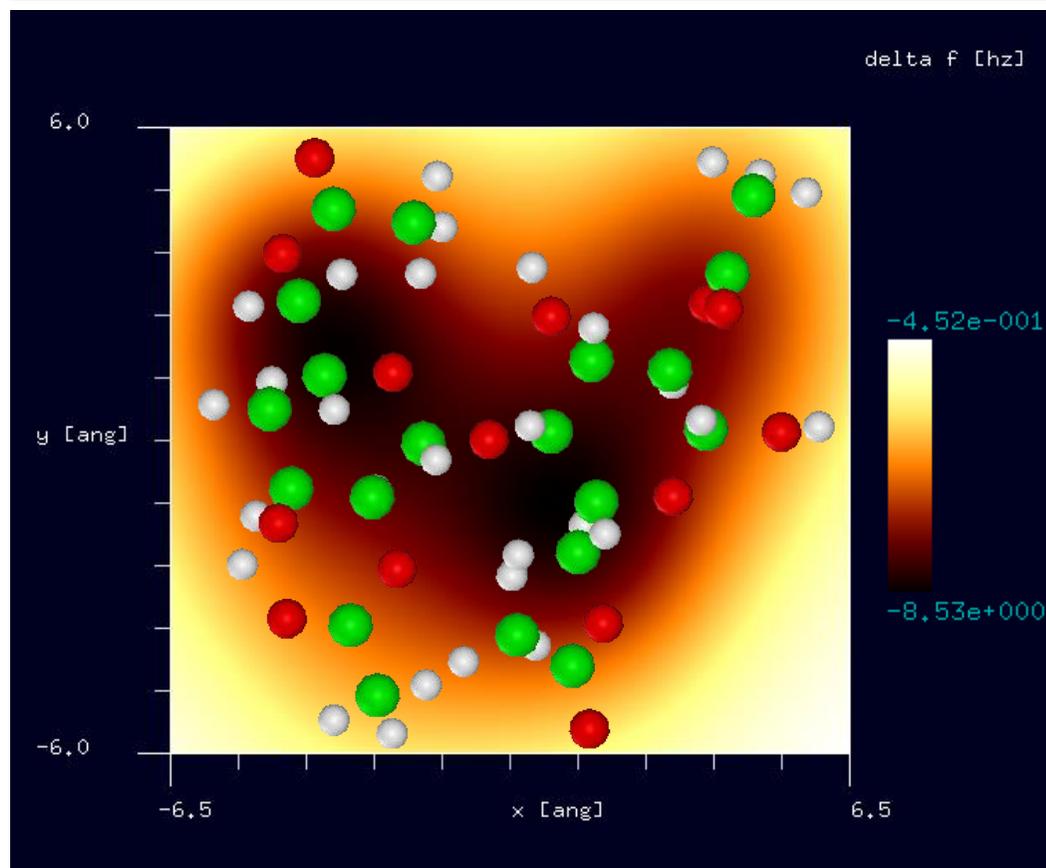


周波数シフトAFM画像:

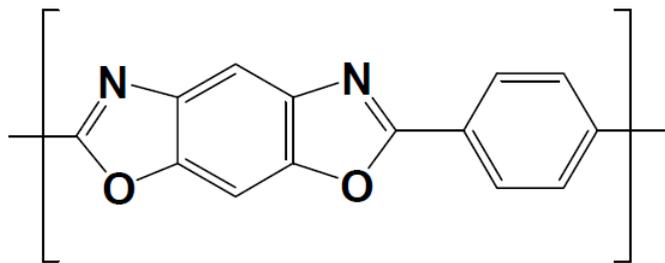
探針振動の共鳴周波数25kHz,

探針と試料の最短距離4.6 Å

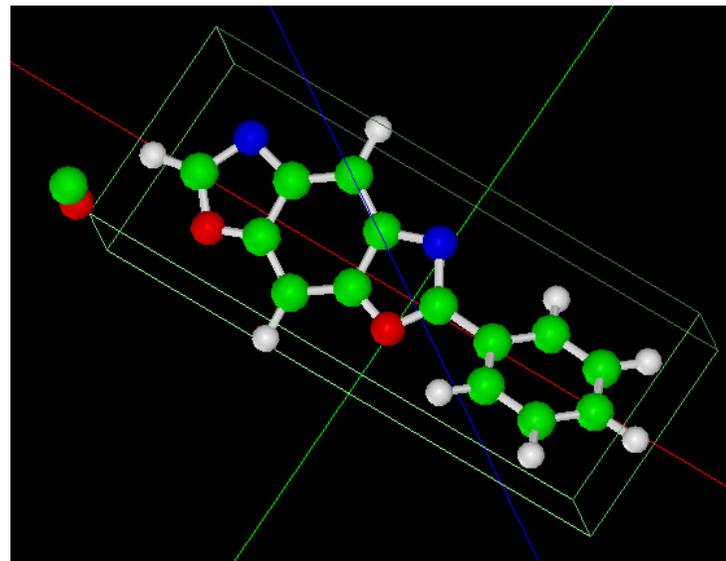
周波数のずれは -8.53 Hzから -4.52×10^{-1} Hz



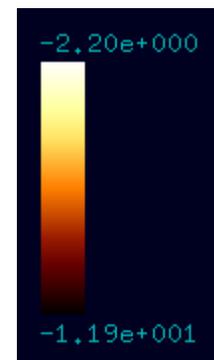
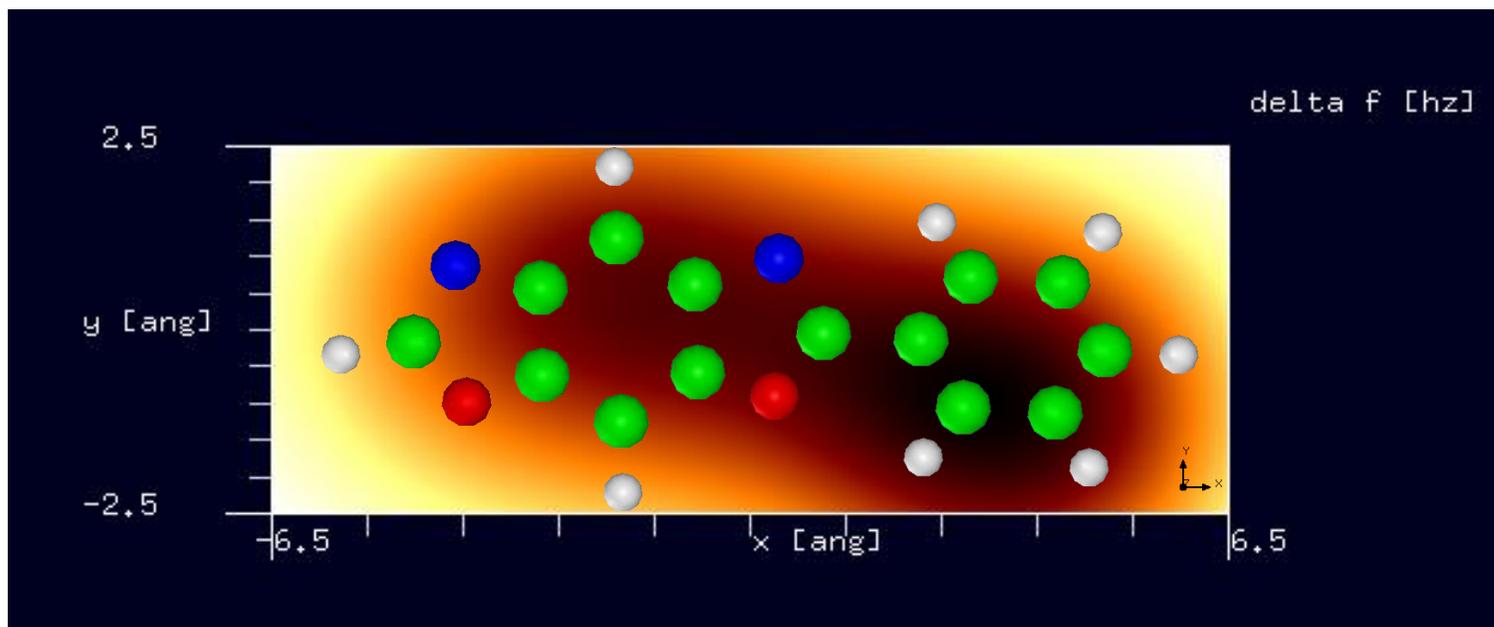
【CG】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



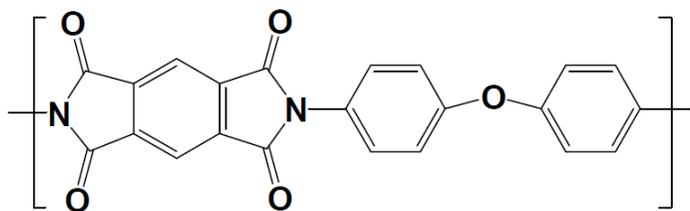
CO探針を使用
モノマーで計算



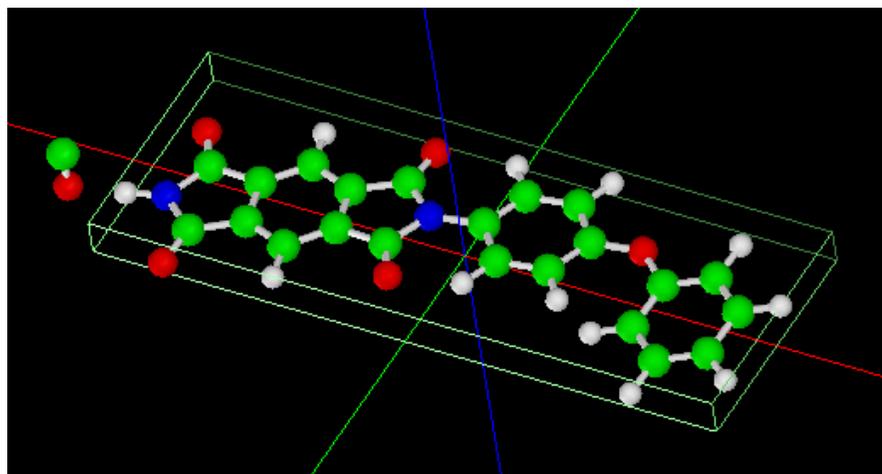
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -1.19×10^1 Hzから -2.20 Hz



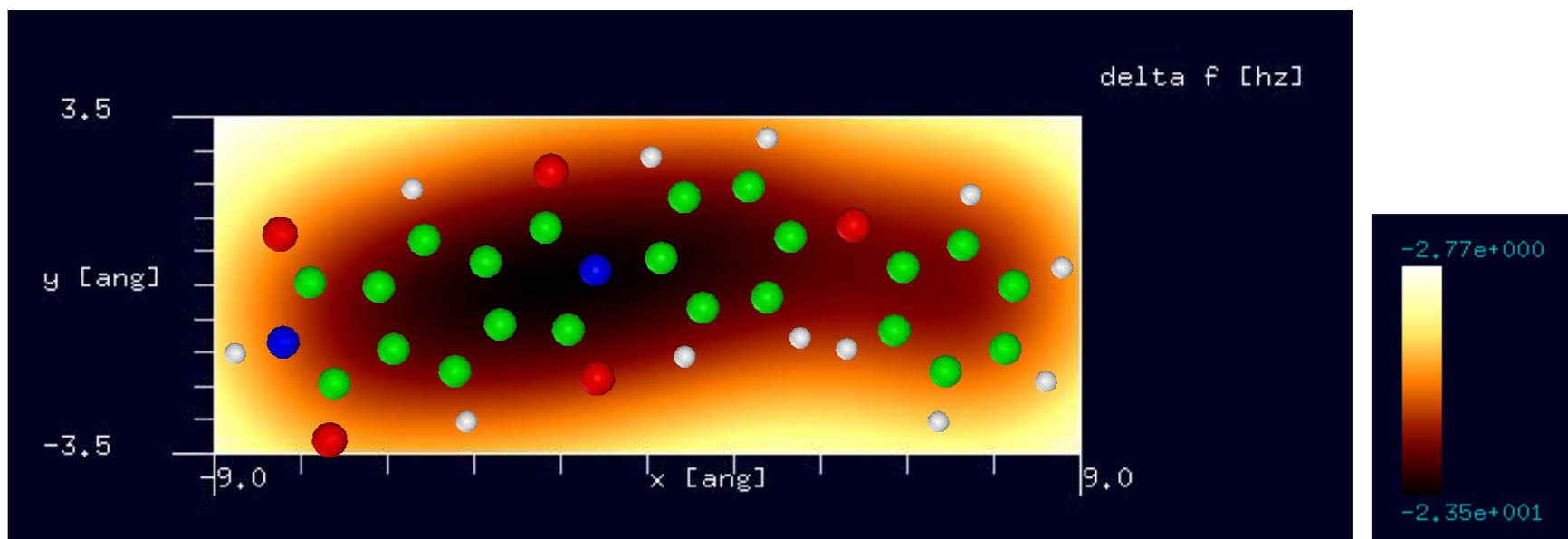
【CG】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



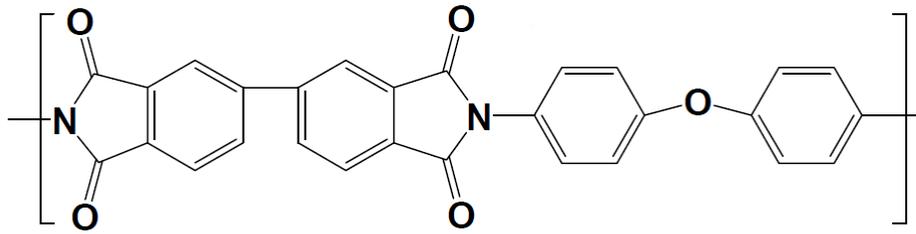
CO探針を使用
モノマーで計算



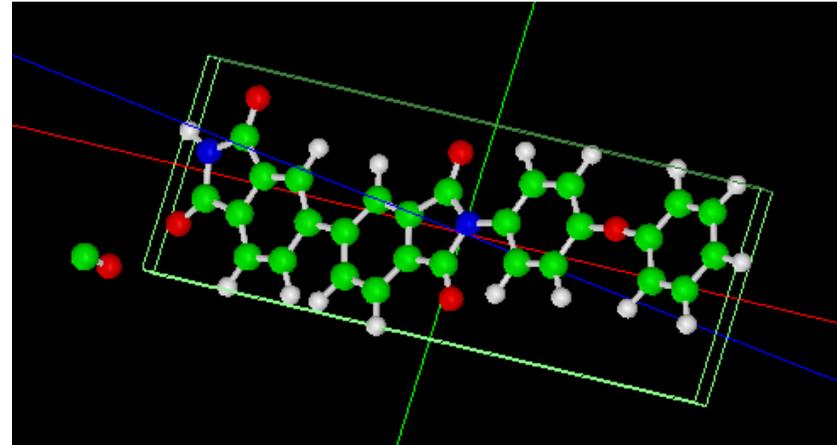
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -2.35×10^1 Hzから -2.77 Hz



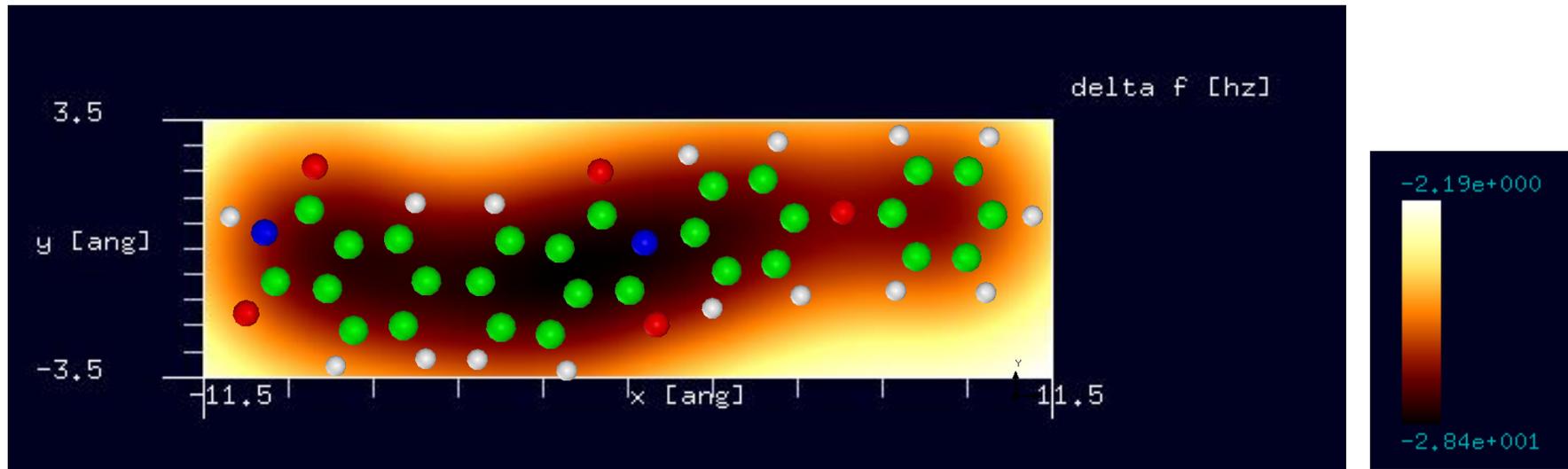
【CG】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]



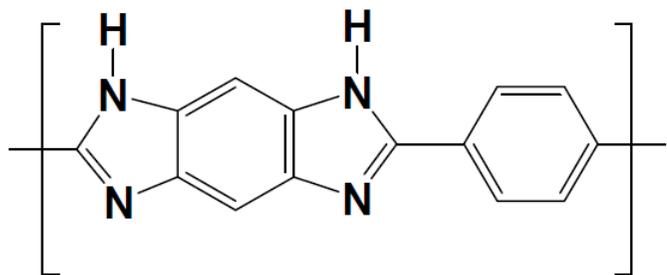
CO探針を使用
モノマーで計算



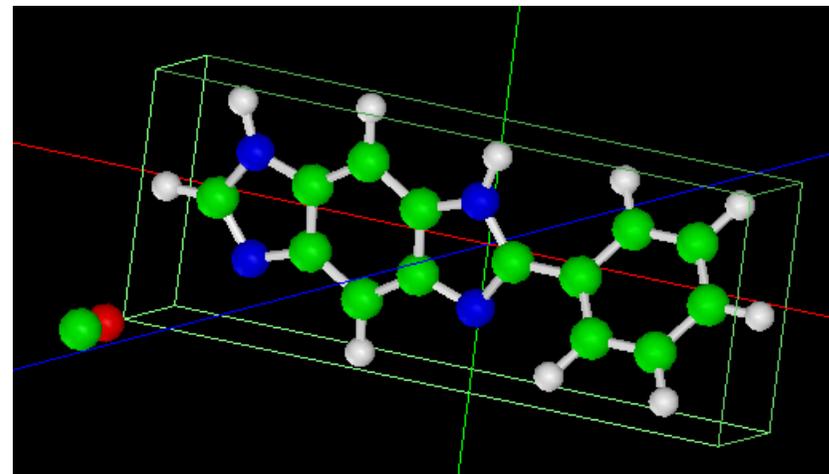
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -2.84×10^1 Hzから -2.19 Hz



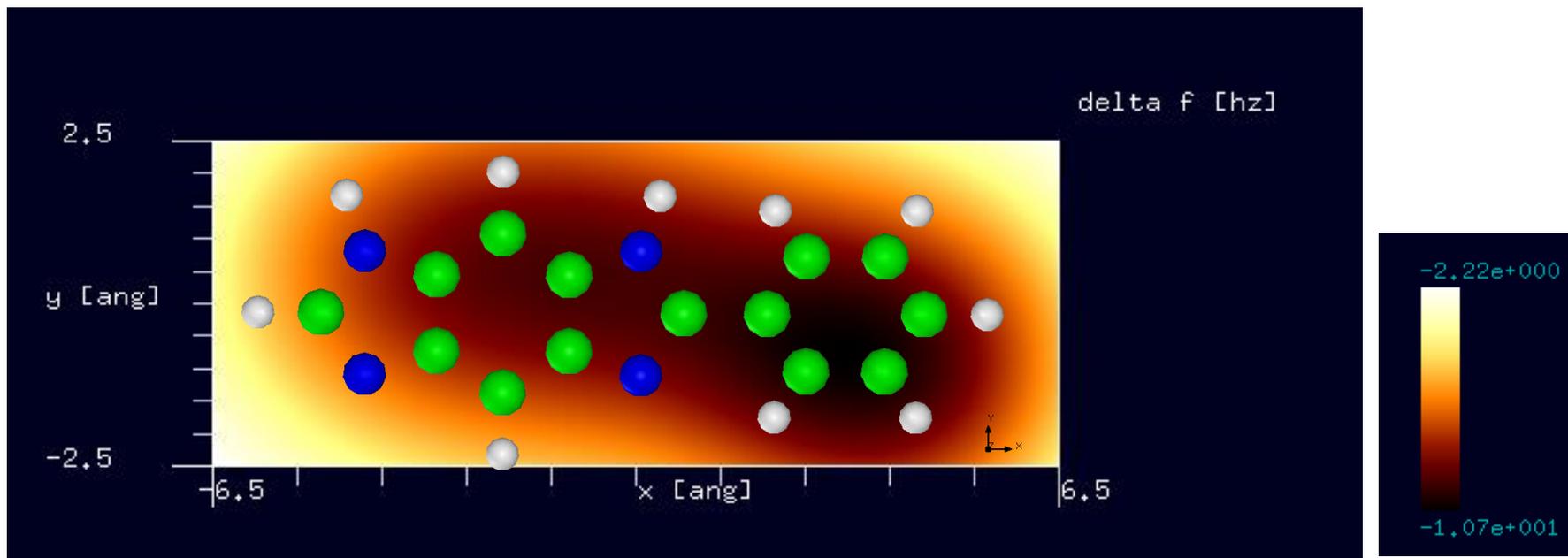
【CG】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



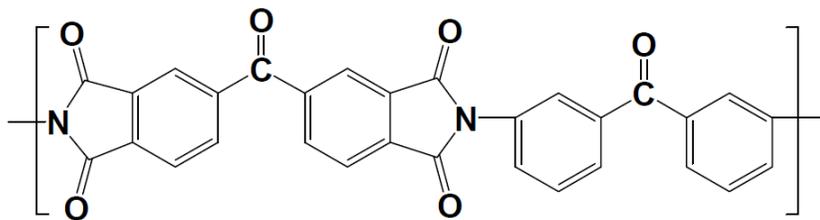
CO探針を使用
モノマーで計算



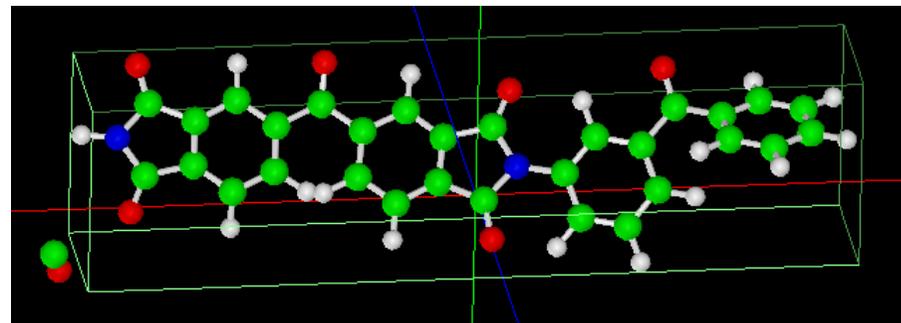
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.7 Å
周波数のずれは -1.07×10^1 Hzから -2.22 Hz



【CG】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI

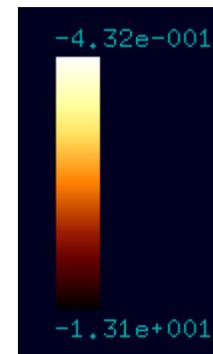
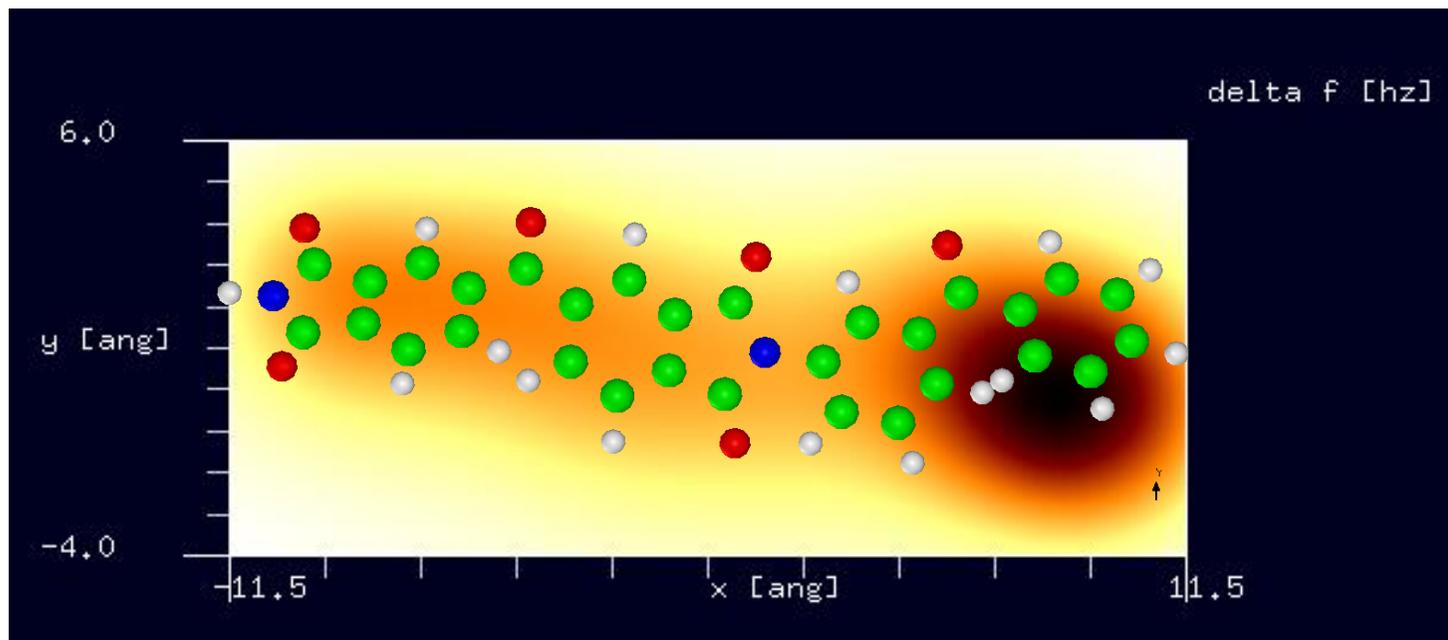


CO探針を使用
モノマーで計算

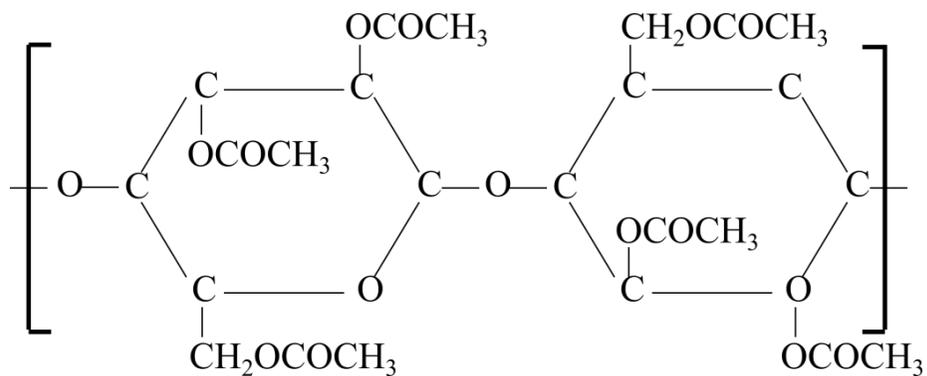


モノマーだけでなく、ポリマーでも計算可能

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å
周波数のずれは -1.31×10^1 Hzから -4.32×10^{-1} Hz



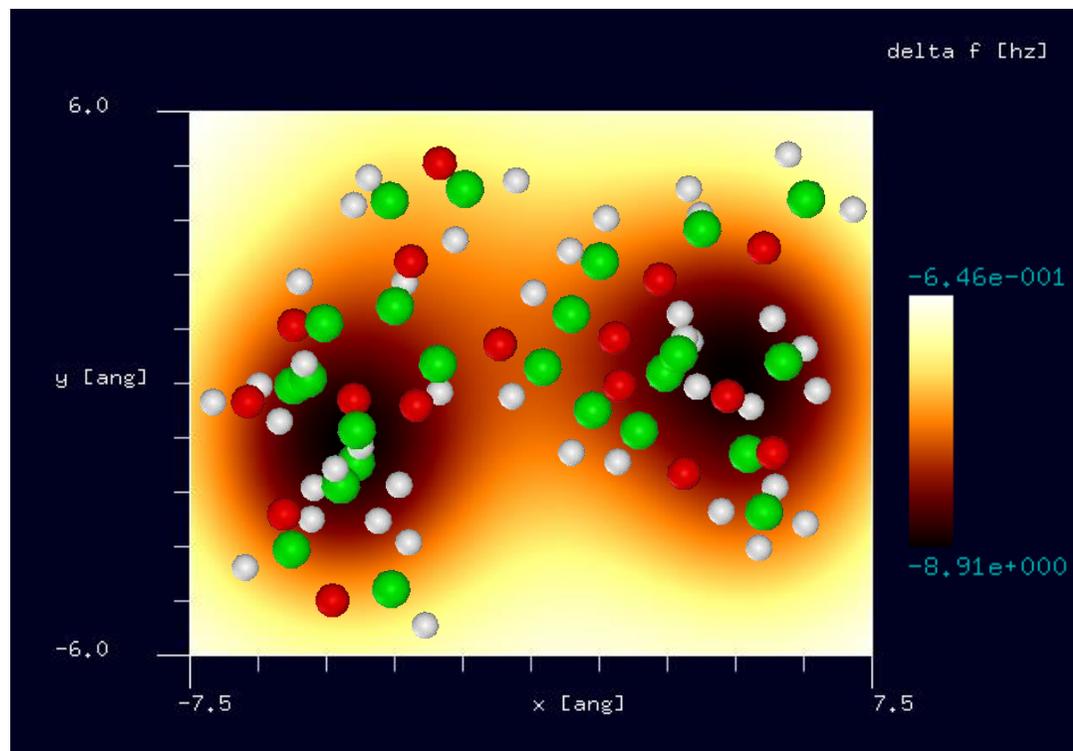
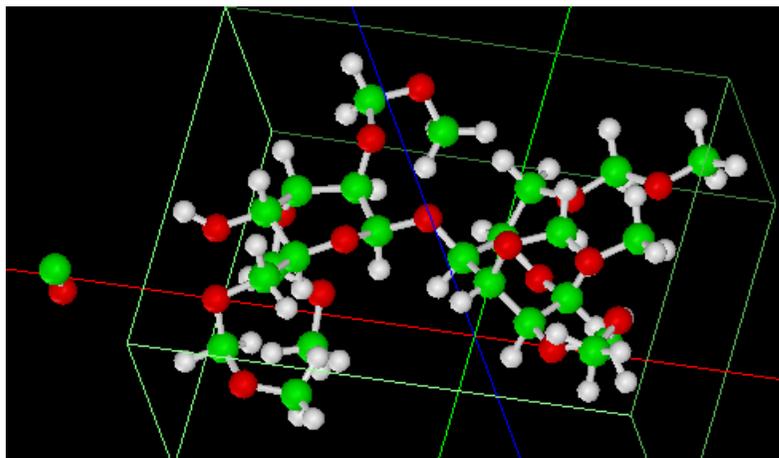
【CG】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



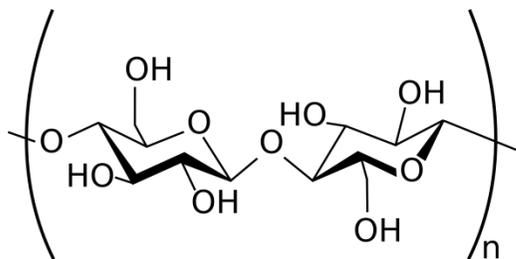
モノマーだけでなく、ポリマーでも計算可能

周波数シフトAFM画像:
探針振動の共鳴周波数25kHz,
探針と試料の最短距離4.3 Å
周波数のずれは -8.91 Hzから -6.46×10^{-1} Hz

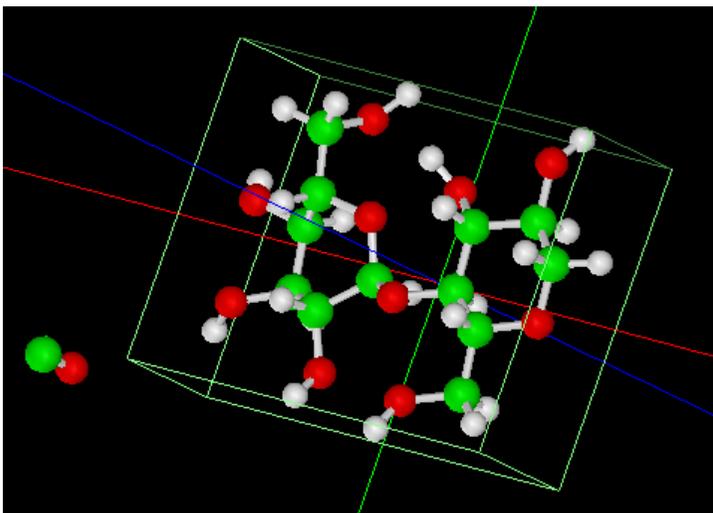
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



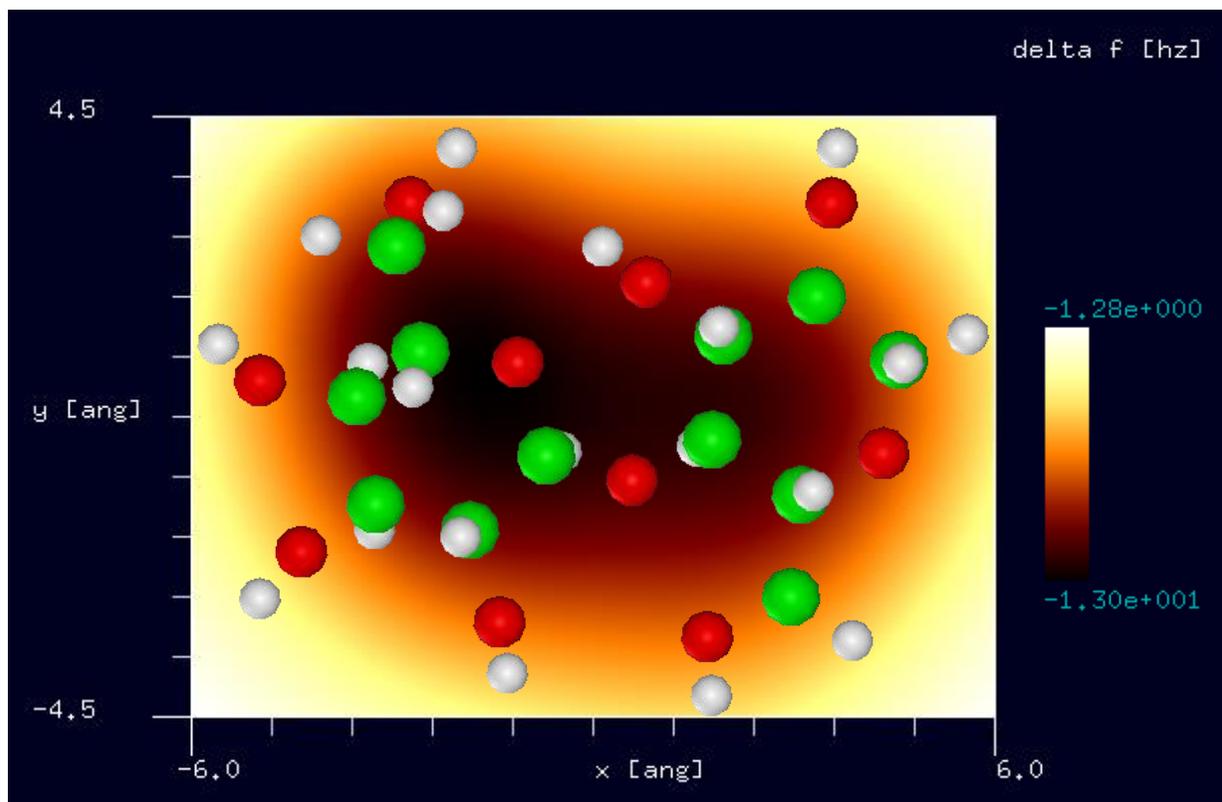
【CG】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



CO探針を使用
モノマーで計算

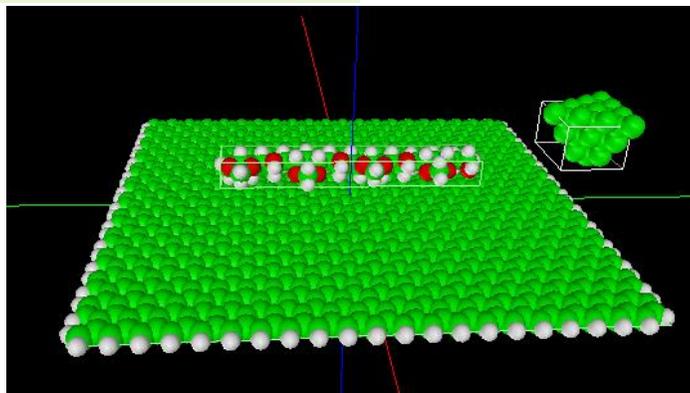


周波数シフトAFM画像:
探針振動の共鳴周波数25kHz,
探針と試料の最短距離4.4 Å
周波数のずれは -1.30×10^1 Hzから1.28 Hz



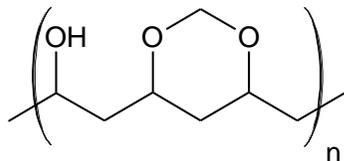
【CG】 Polyvinyl formalのカー一定モードAFM像

シミュレートモデル

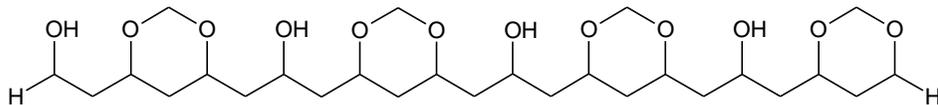


探針: ダイヤモンド
 試料: グラフェンシート上のpolyvinyl formal分子
 スキャンエリア: (w, d, h) = (16, 48, 3) [Å]
 スキャンモード: カー一定モード
 力の設定値: +0.01 nN (微小な斥力)
 解像度: 0.5 Å

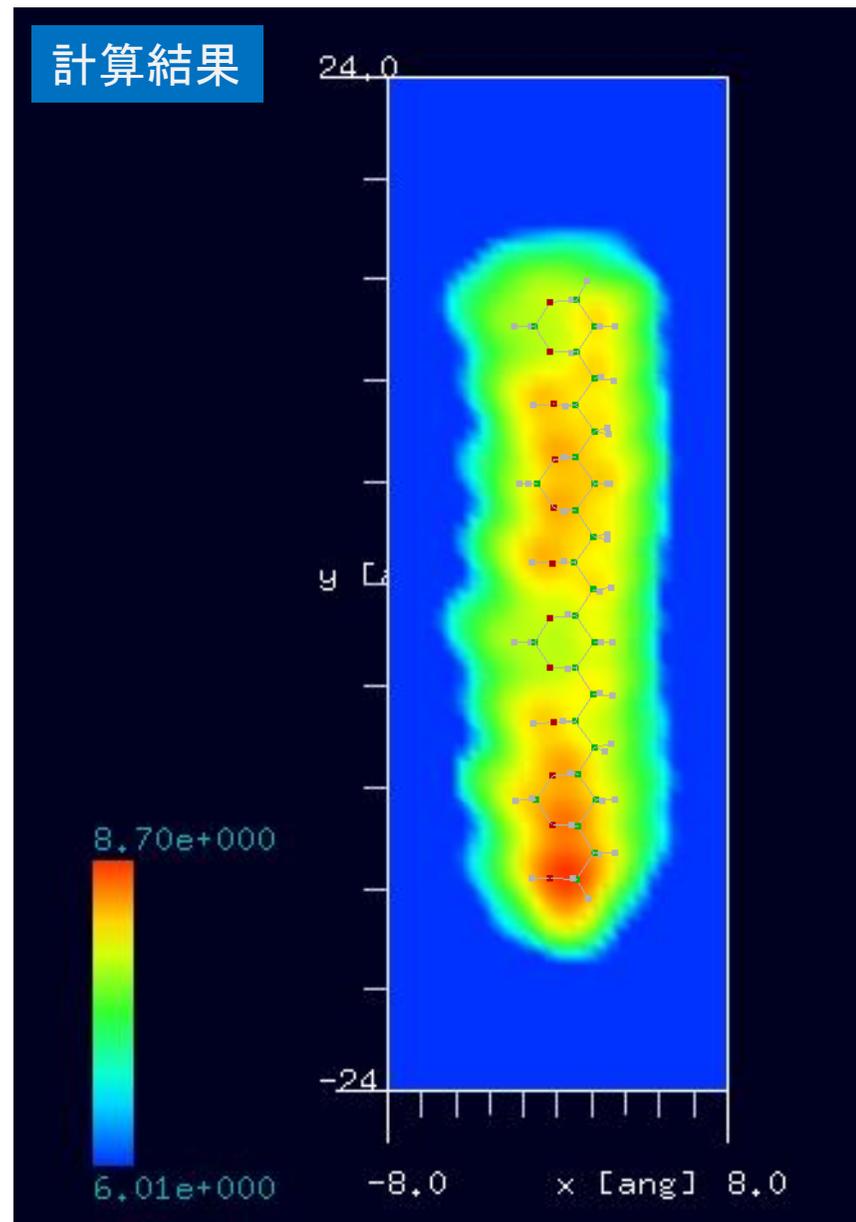
polyvinyl formalの構造



n = 4 のモデル

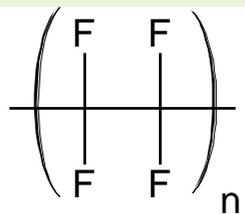


計算結果



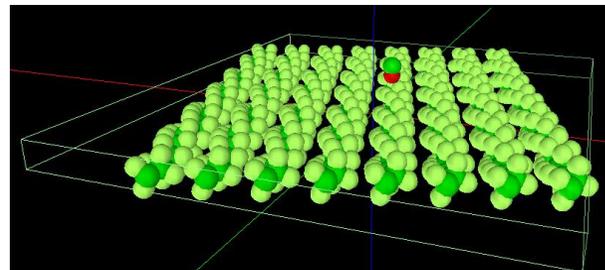
【CG】フッ素系樹脂PTFEのカー定モードAFM像

シミュレートモデル

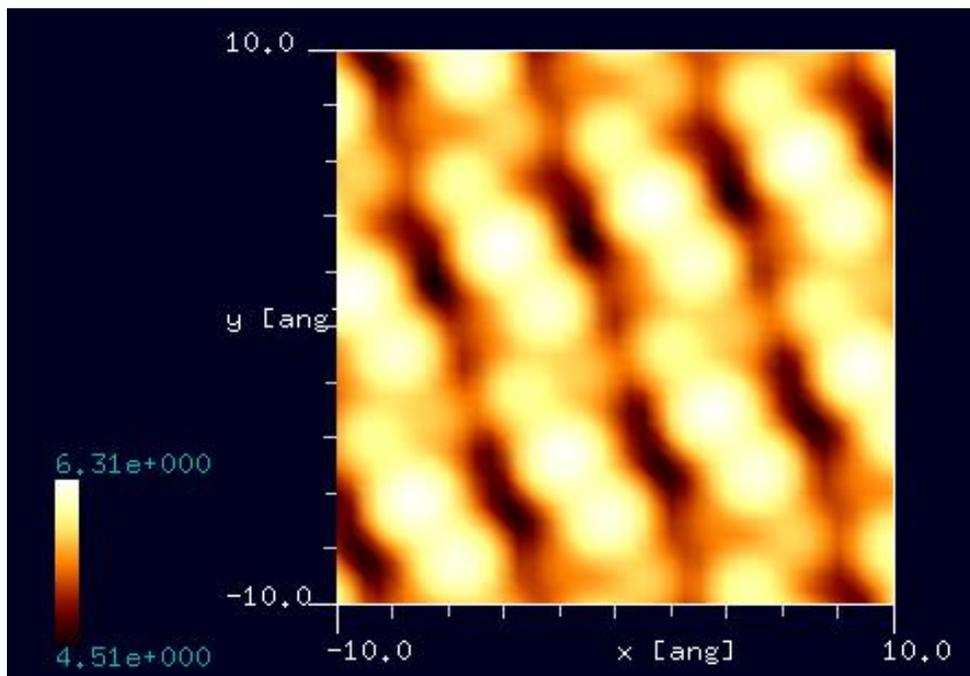


PTFE =
ポリテトラフルオロエチレン

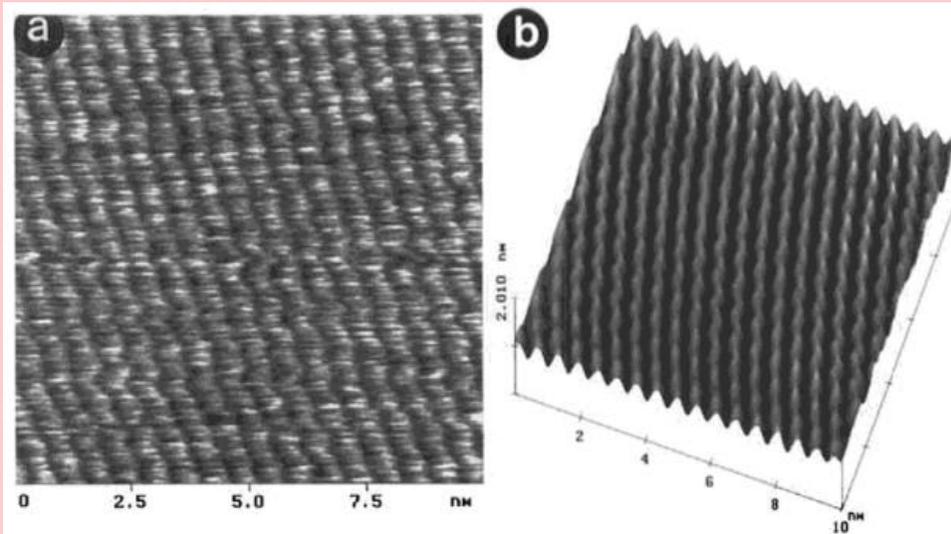
探針: CO
 試料: PTFEの13₆-helix chain, 単層シート
 スキャンエリア: 20 Å x 20 Å
 スキャンモード: カー定モード
 力の設定値: +0.01 nN (微小な斥力)
 解像度: 0.5 Å



計算結果



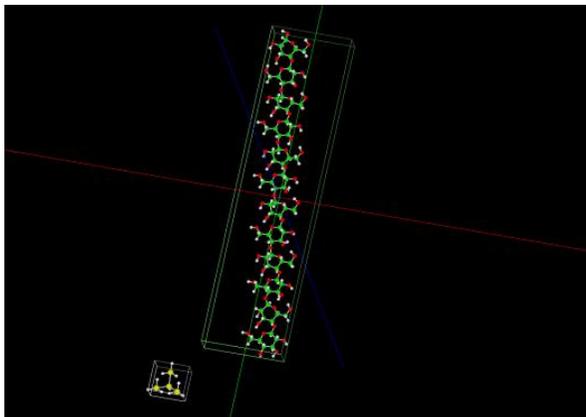
cf. Experiment



(a) Molecular-scale AFM height image of a PTFE layer deposited by rubbing on a hot glass substrate. (b) Surface view of (a) after filtering.

Sergei N. Magonov and Myung-Hwan Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis

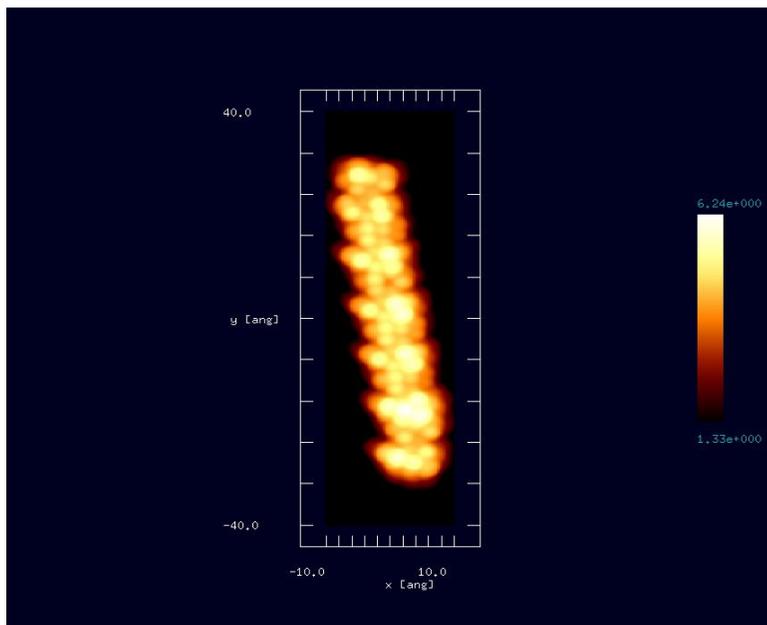
【CG】セルロースのカー定モードAFM像



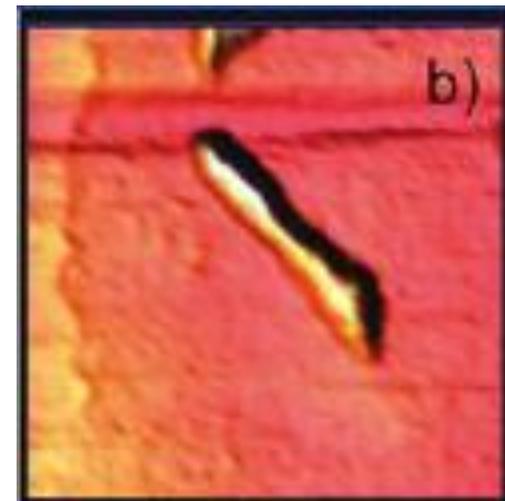
セルロース試料
シリコン探針



CGソルバー
カー定モードAFM像



実験例



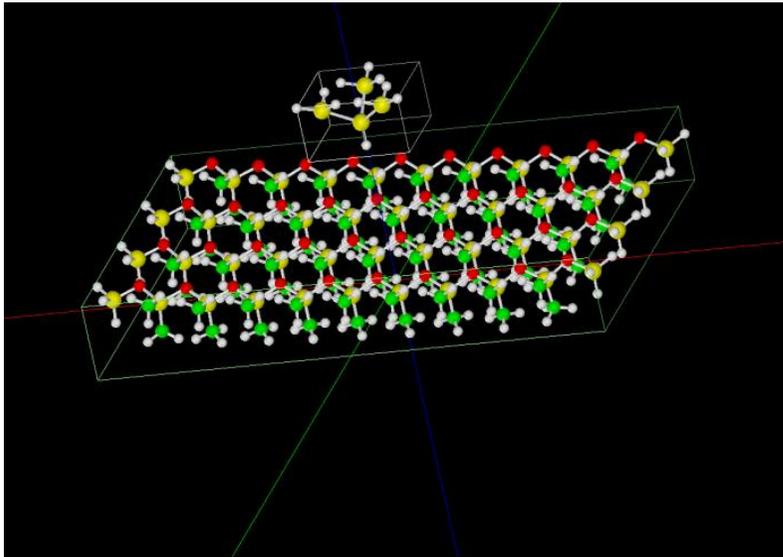
langmuir 26, 6, 4480 (2010)

Tappingモード

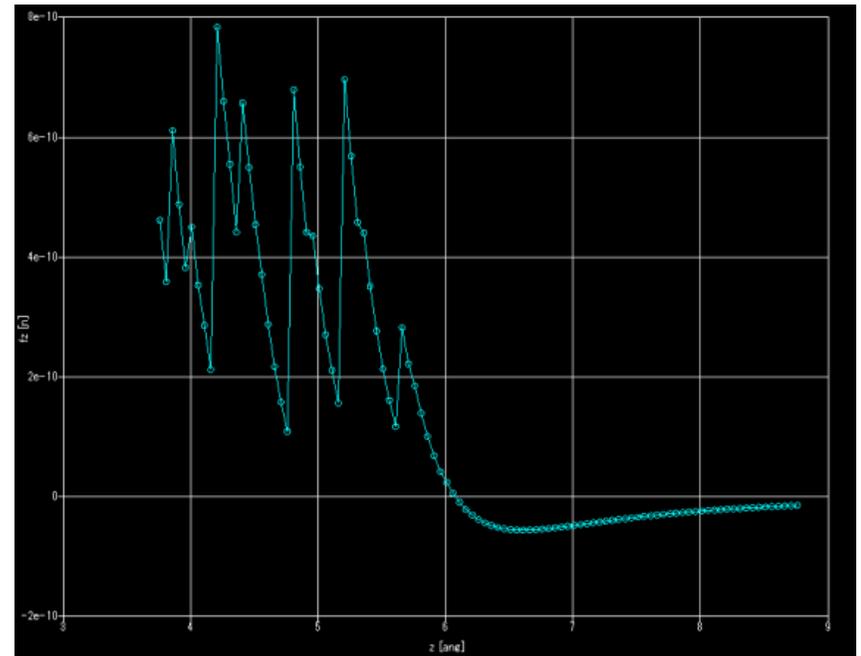
ポリマー材料でもシミュレーション計算可能

【CG】シリコンゴムのフォースカーブ

試料: シリコンゴム
探針: シリコン



CGソルバー
フォースカーブ

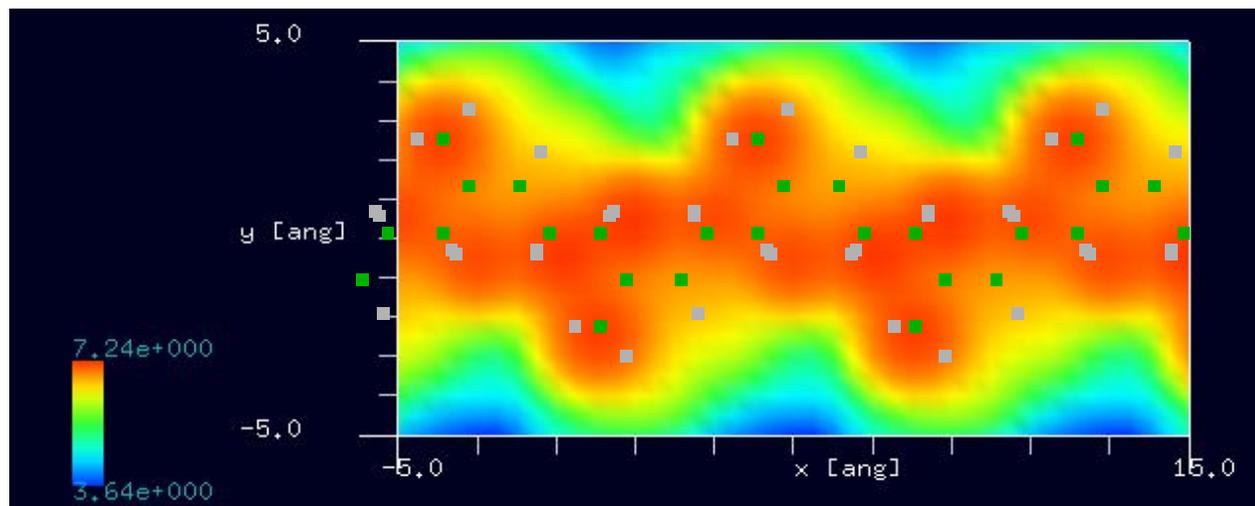


シート状の高分子材料でもシミュレーション計算可能

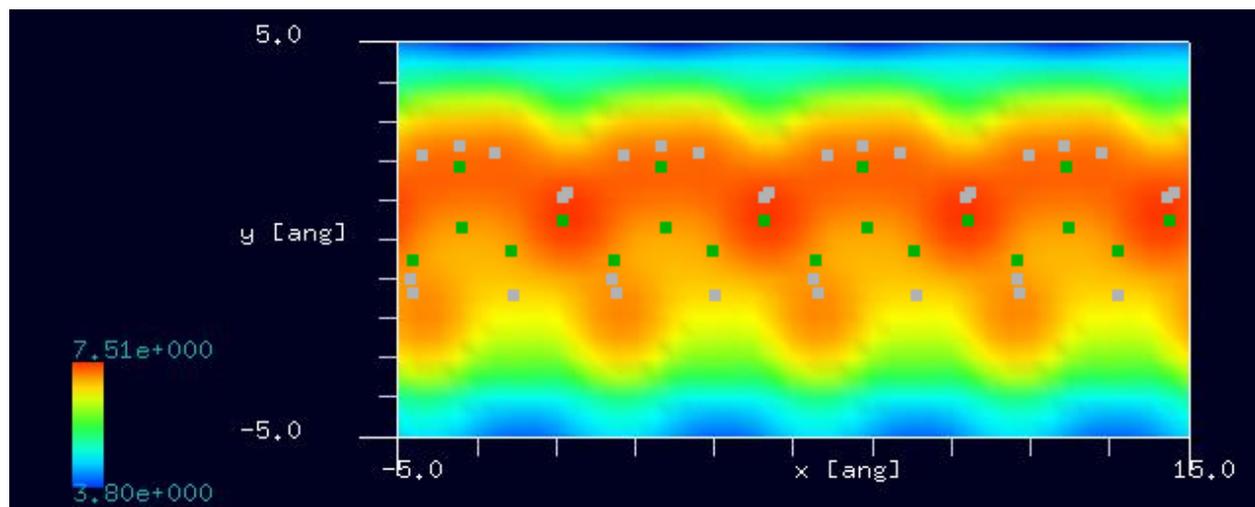
【CG】ポリイソプレンのカー定モードAFM像

ポリマー状の高分子材料でも
シミュレーション計算可能

cis-polyisoprene, constant force, +0.01 nN.



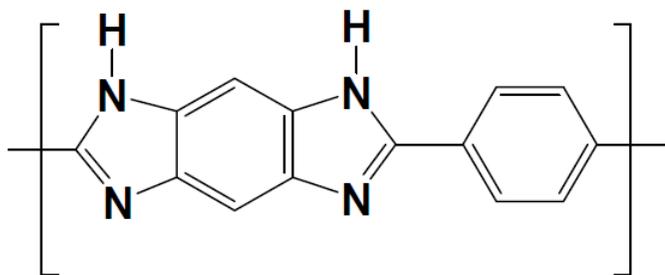
trans-polyisoprene, constant force, +0.01 nN.



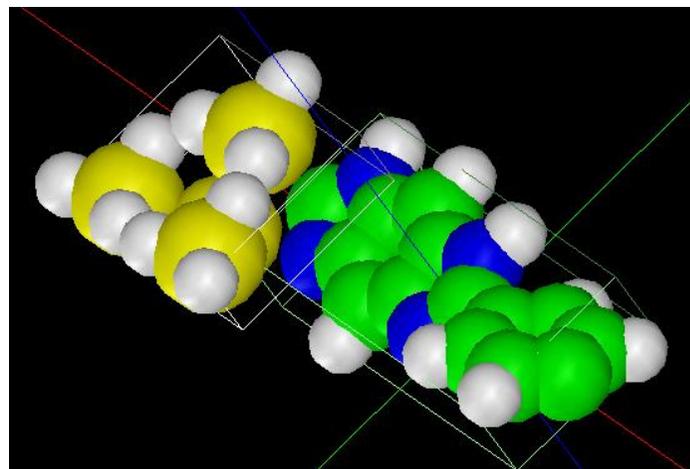
CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 高分子繊維の周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることができます
- ChemSketchと呼ばれるフリーソフトにより、ほとんどあらゆる有機高分子の形状データを作成できます
- ChemSketchには、簡単な分子立体構造の最適化機能が付いています
- 数百個程度の原子からなる有機分子であればシミュレーション可能です

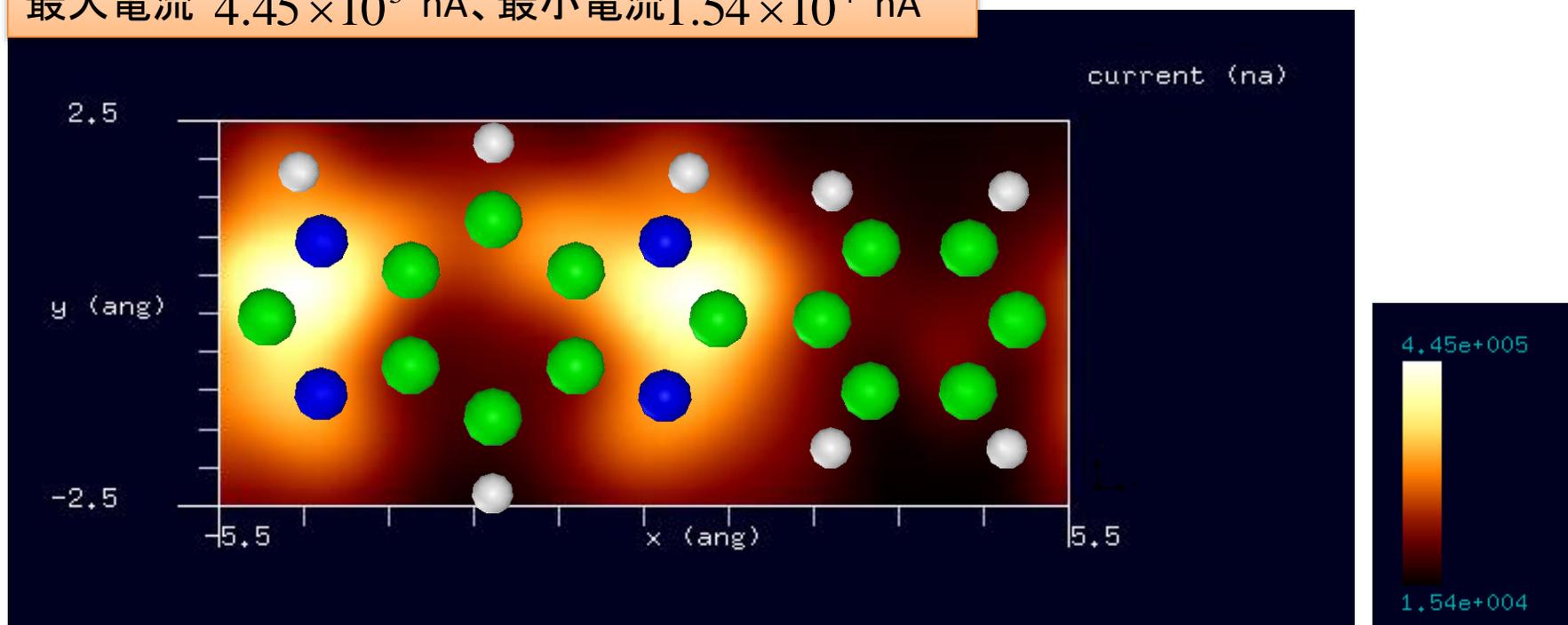
【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



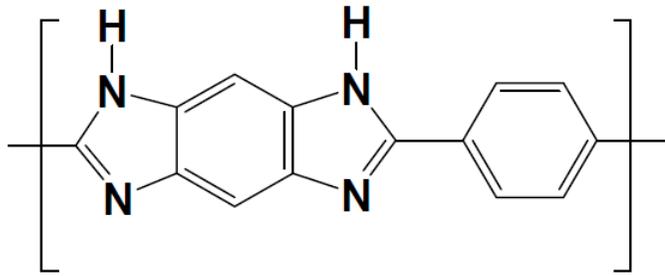
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



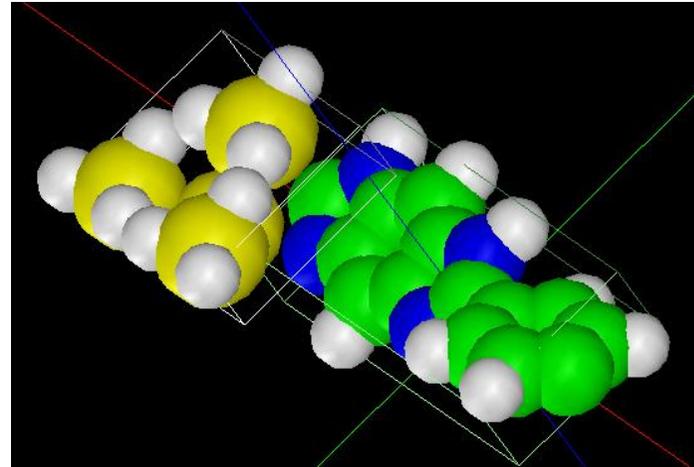
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.7 Å
最大電流 4.45×10^5 nA、最小電流 1.54×10^4 nA



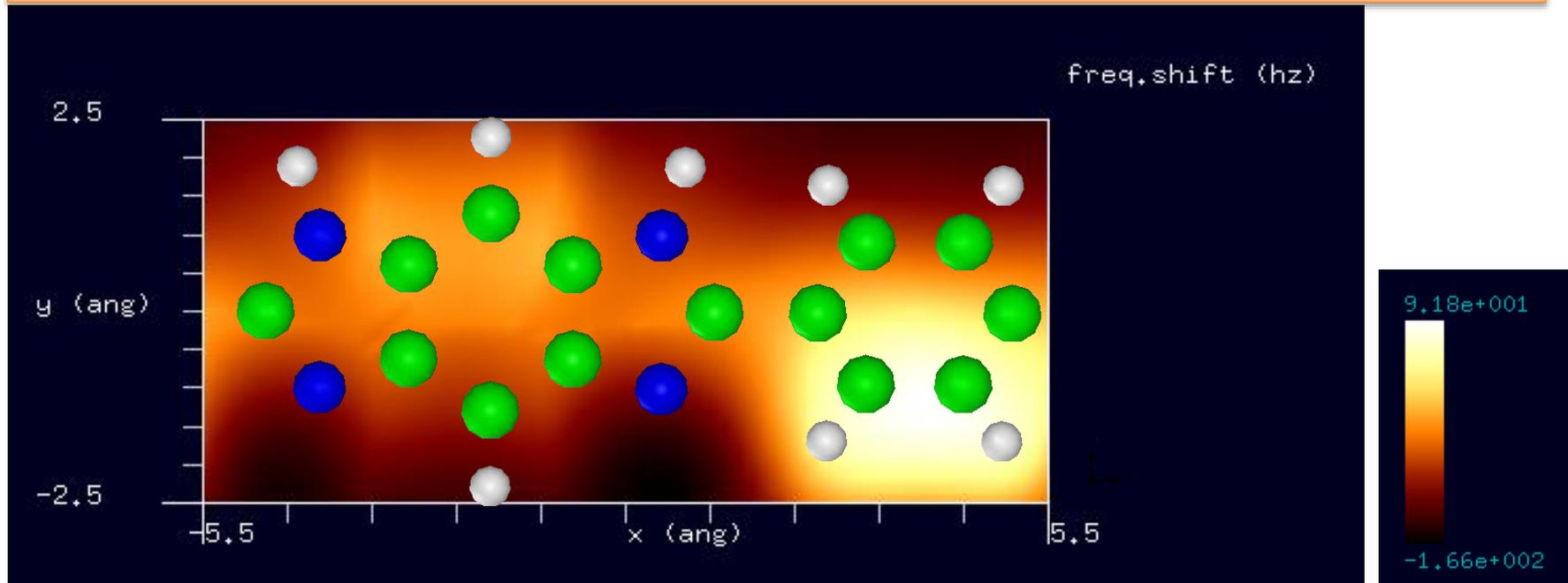
【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



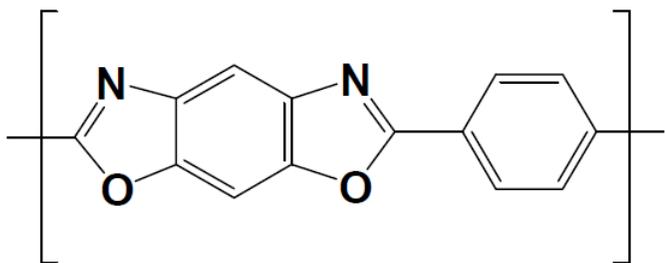
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



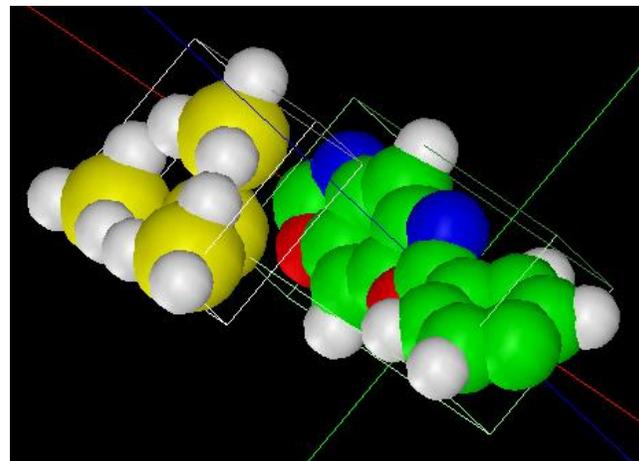
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.7 Å
周波数のずれは -1.66×10^2 Hzから 9.18×10^1 Hz



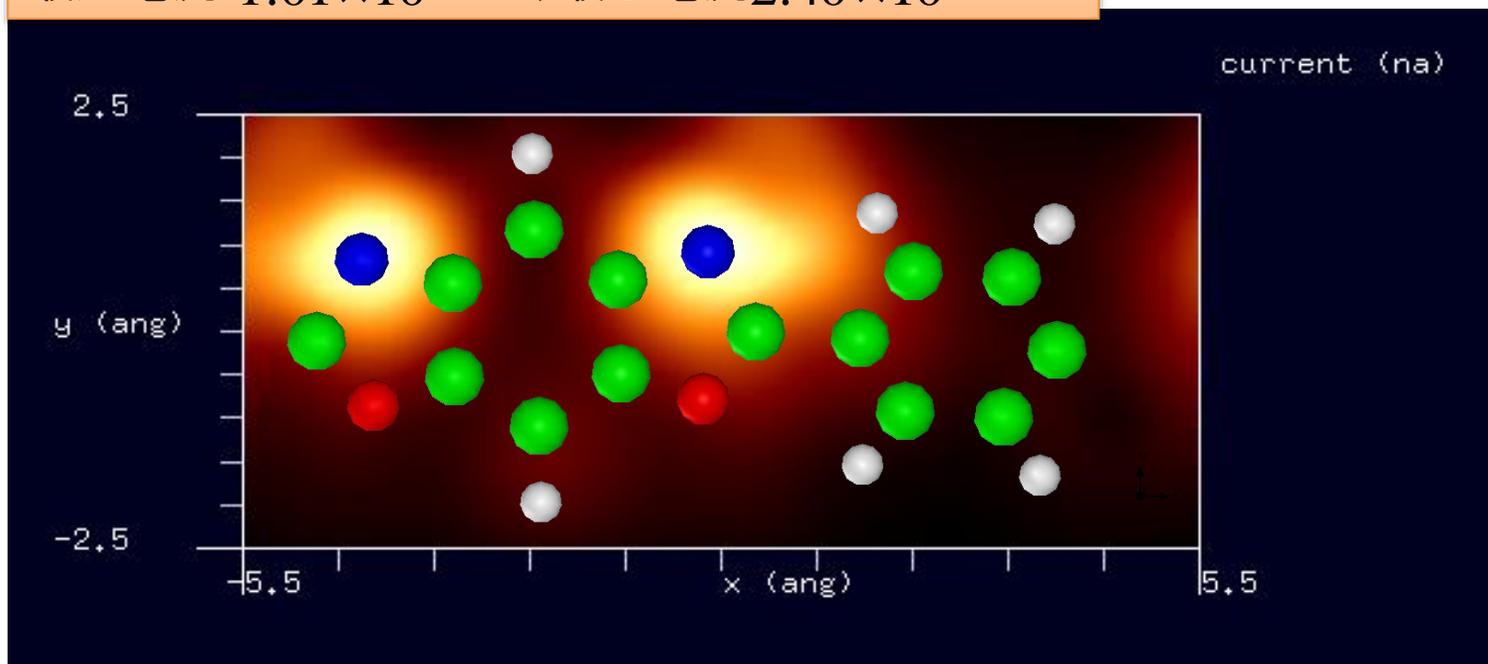
【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



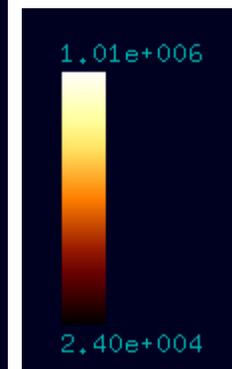
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



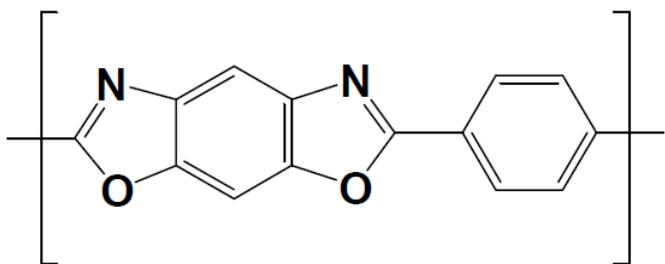
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.5 Å
最大電流 1.01×10^6 nA、最小電流 2.40×10^4 nA



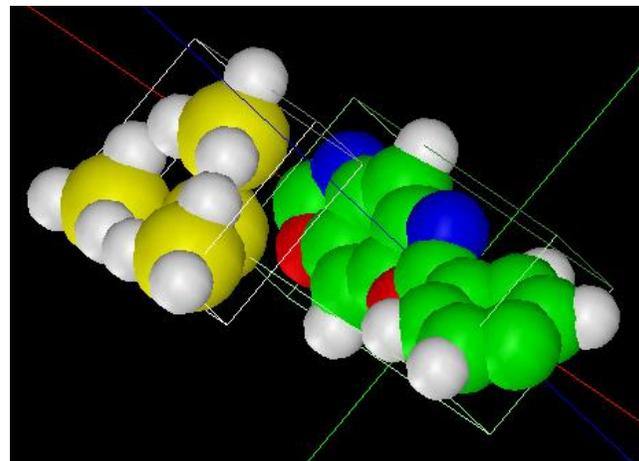
有機材料の形状
データは、フリーソ
フトChemSketch
で作成可能



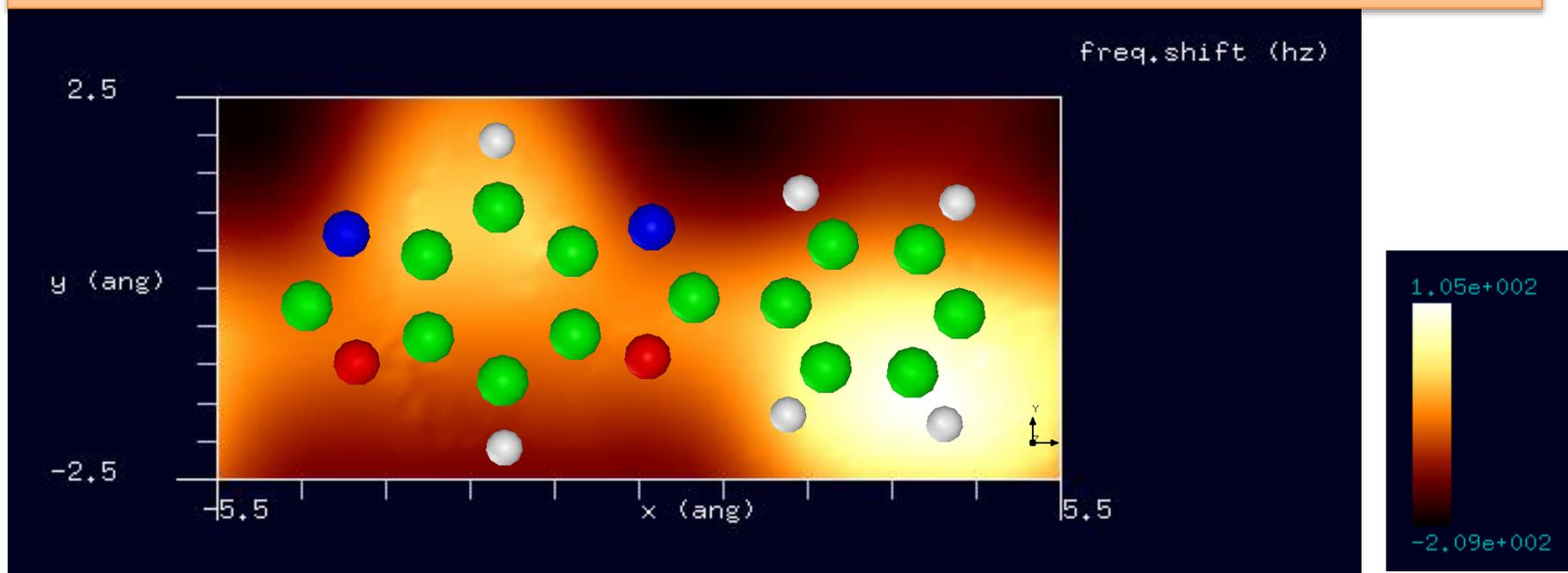
【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



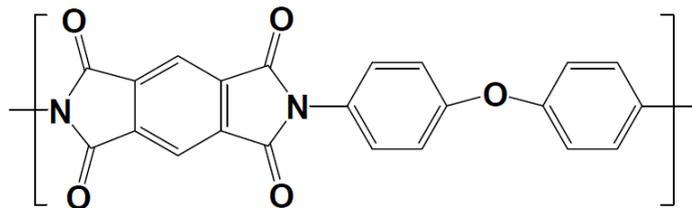
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



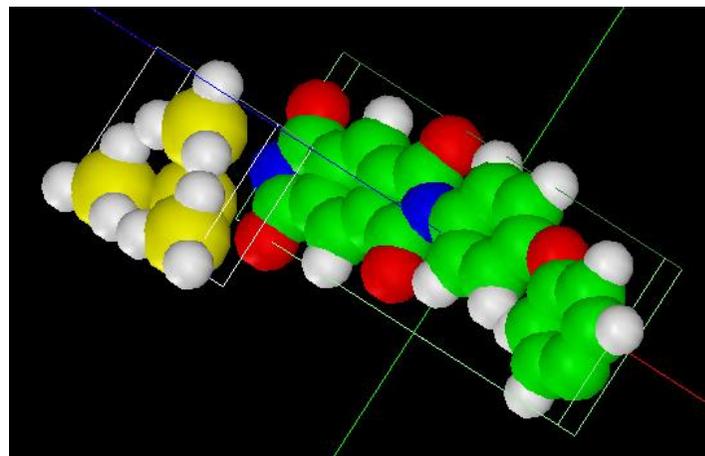
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -2.09×10^2 Hzから 1.05×10^2 Hz



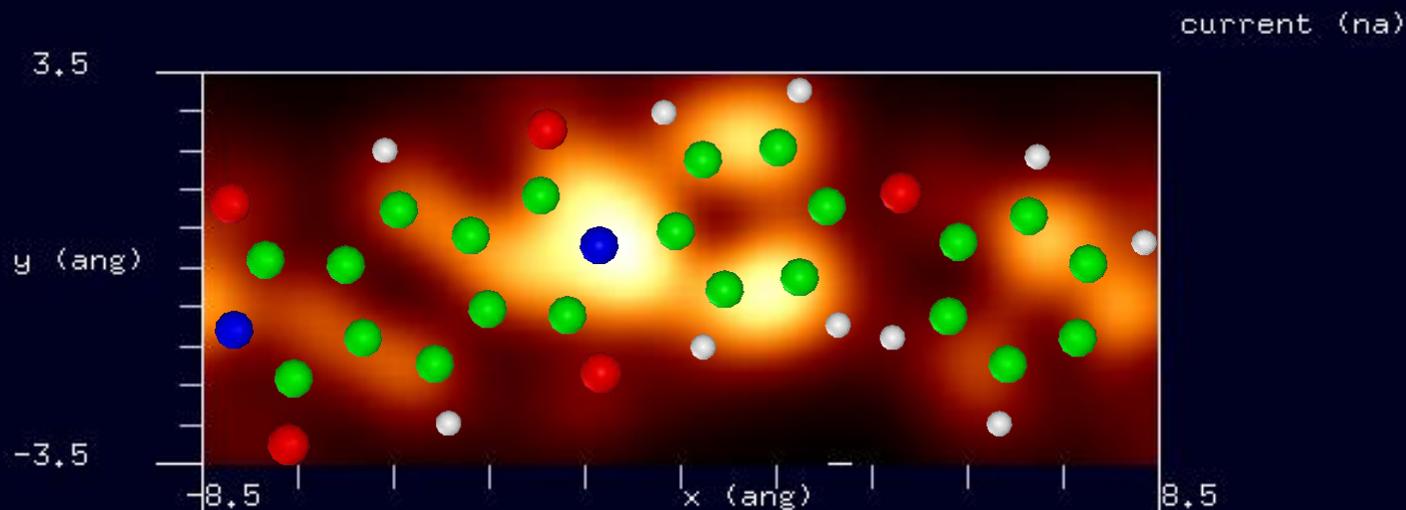
【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.0 Å
最大電流 1.42×10^5 nA、最小電流 1.34×10^3 nA

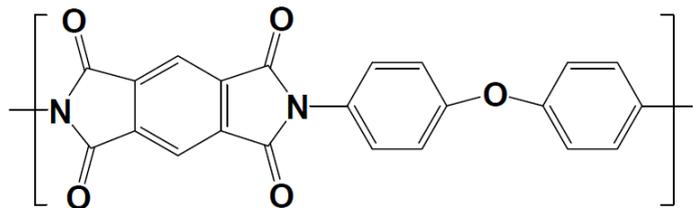


有機材料の形状
データは、フリーソ
フトChemSketch
で作成可能

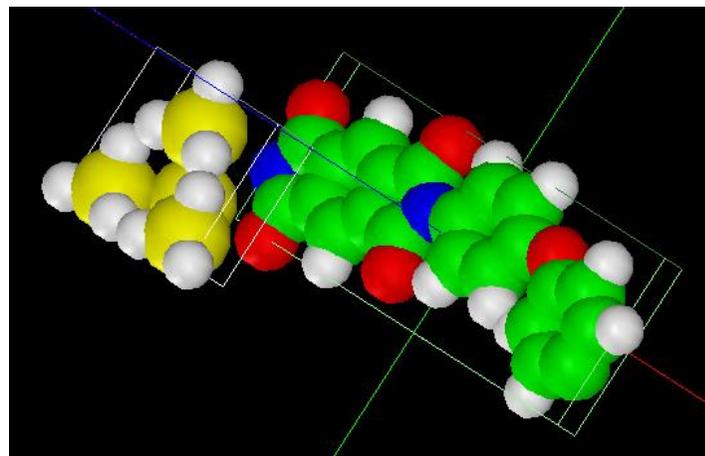
1.42e+005

1.34e+003

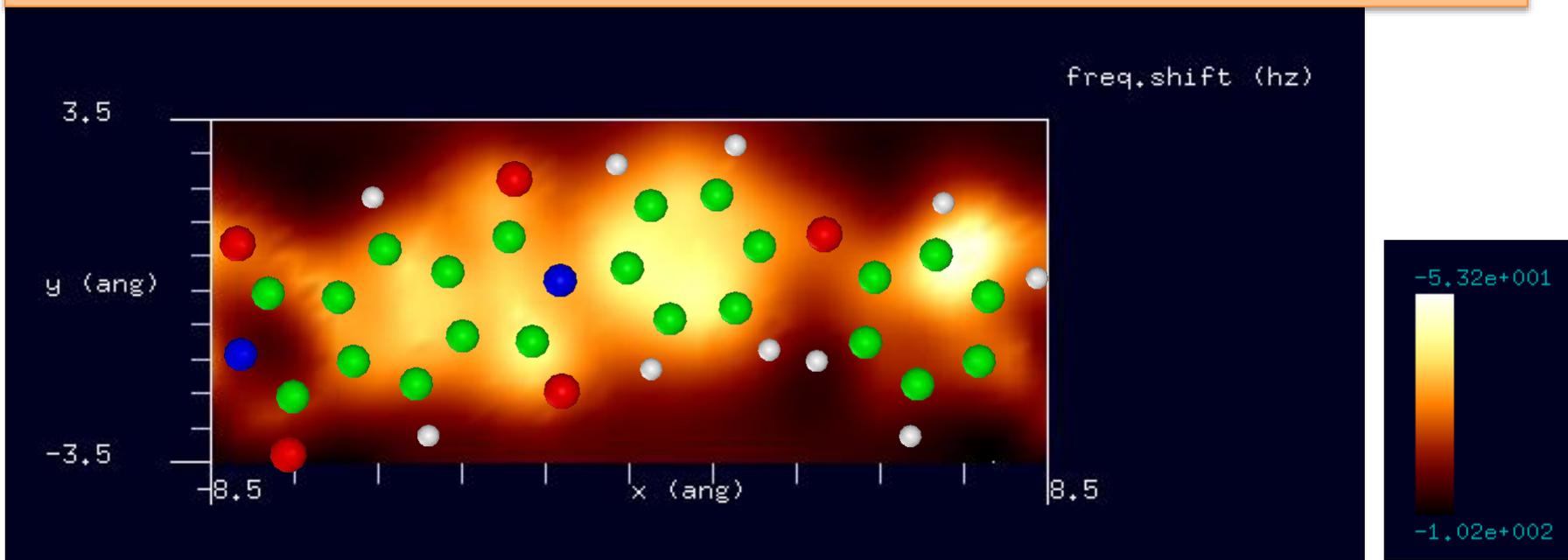
【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



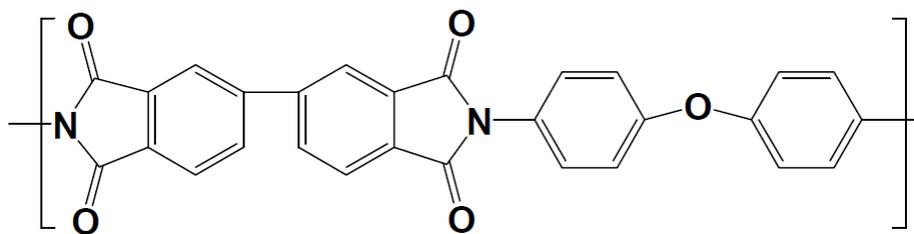
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



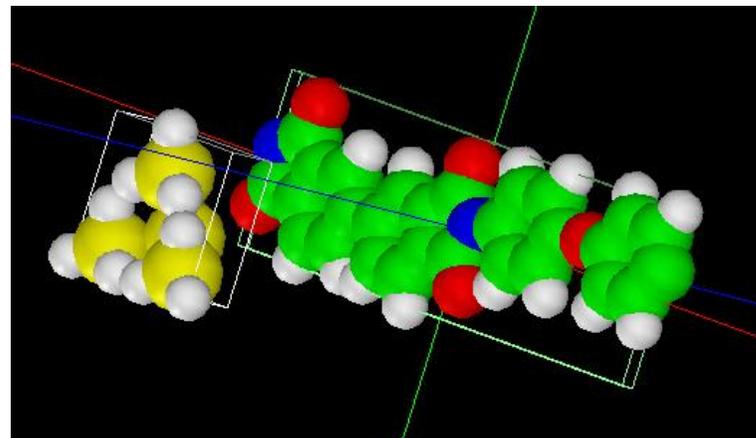
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離6.0 Å
周波数のずれは -1.02×10^2 Hzから -5.32×10^1 Hz



【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]

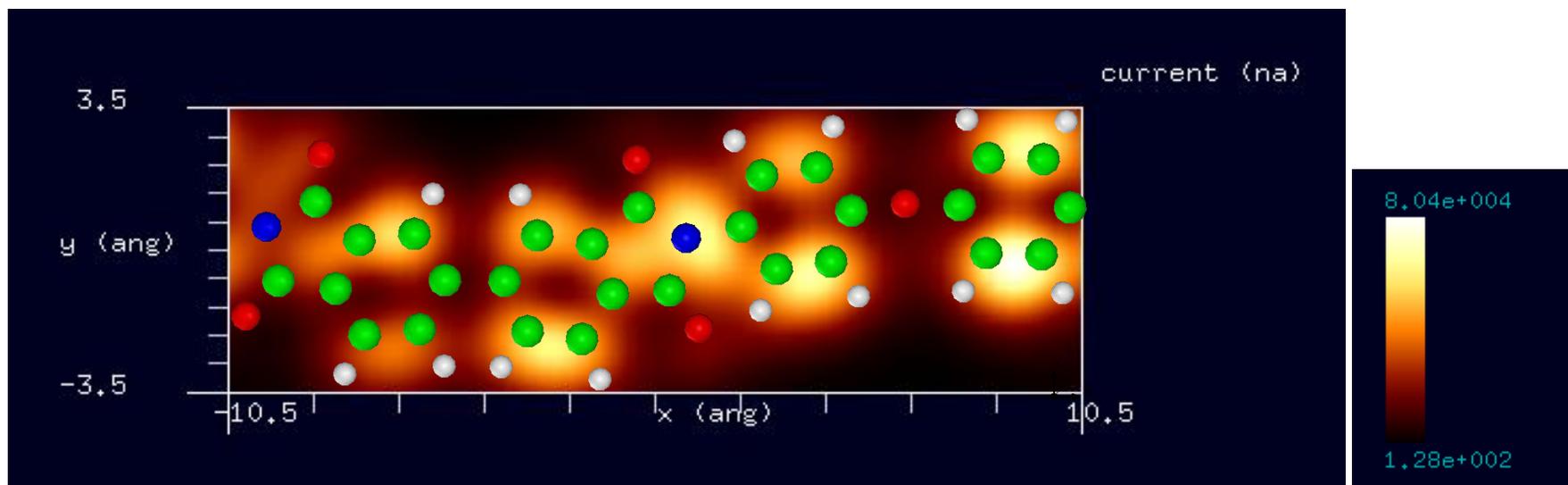


水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

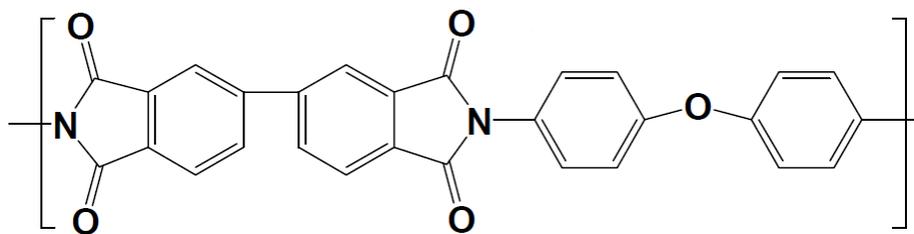


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.5 Å
最大電流 8.04×10^4 nA、最小電流 1.28×10^2 nA

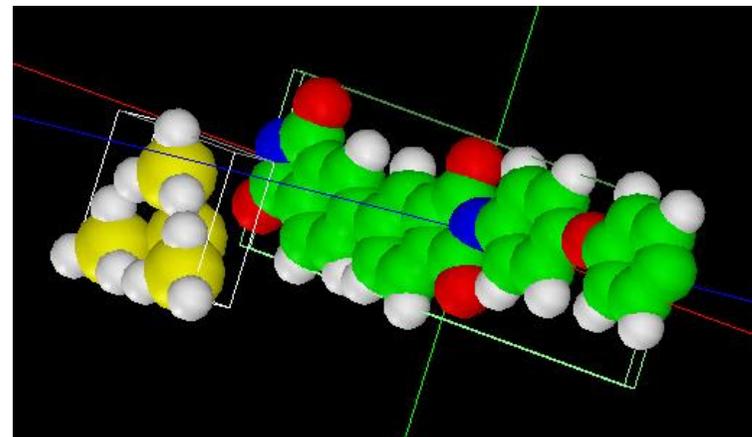
フリーソフトChemSketchにより、
分子の立体構造最適化が可能



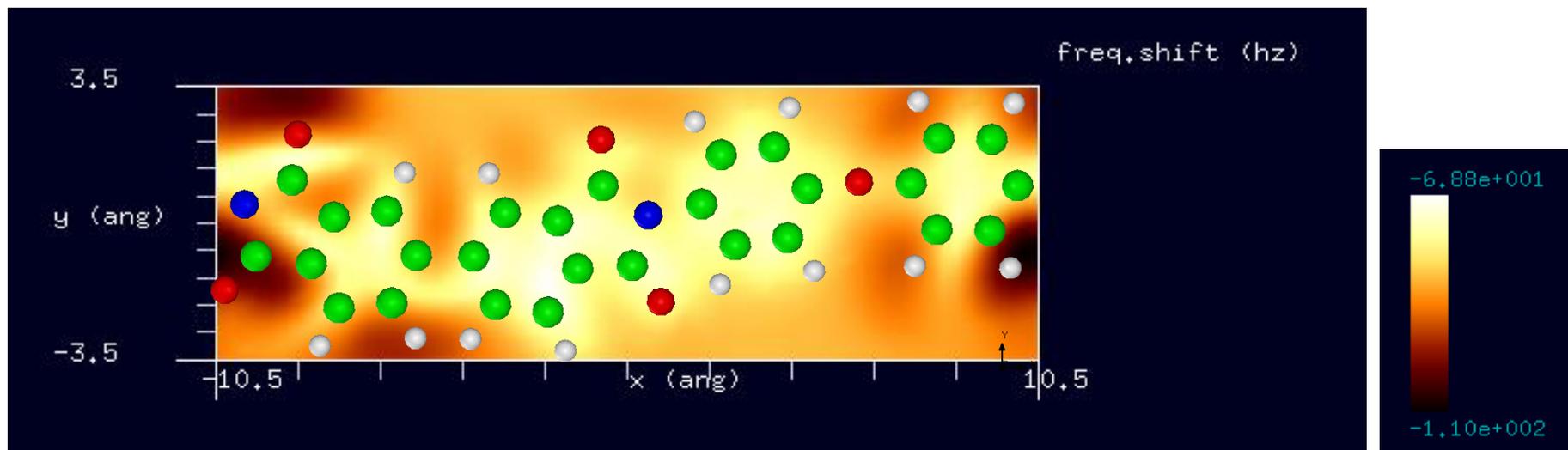
【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]



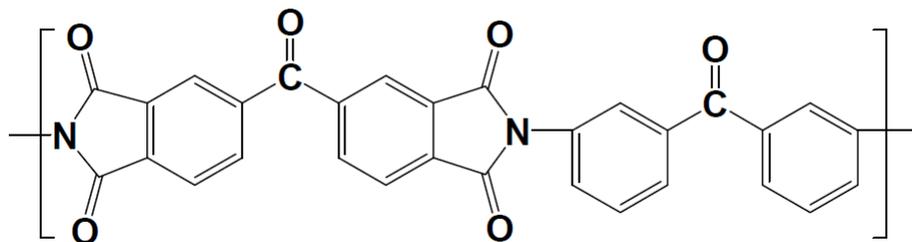
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



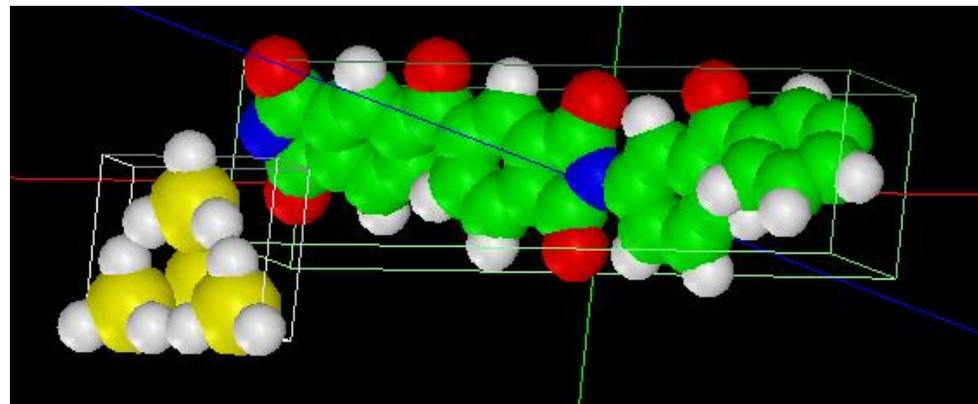
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離6.5 Å
周波数のずれは -1.10×10^2 Hzから -6.88×10^1 Hz



【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI

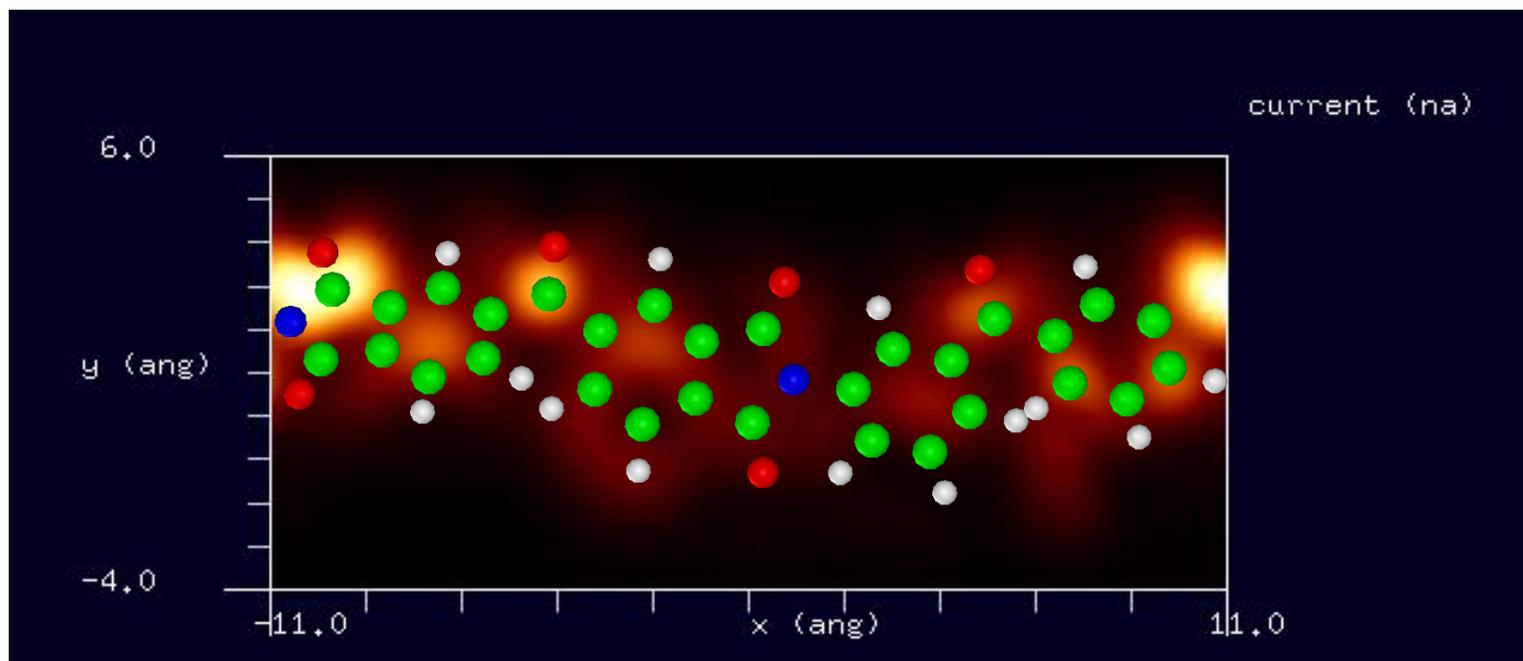


水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

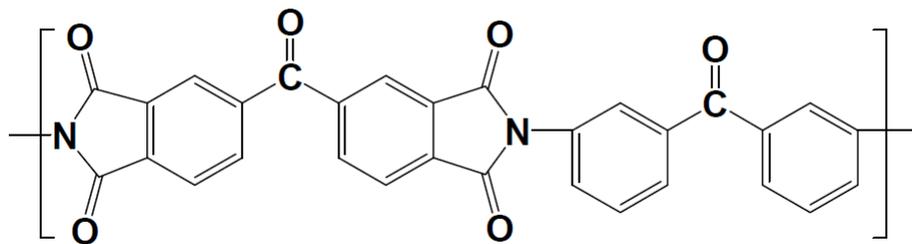


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.3 Å
最大電流 3.96×10^5 nA、最小電流 2.68×10^2 nA

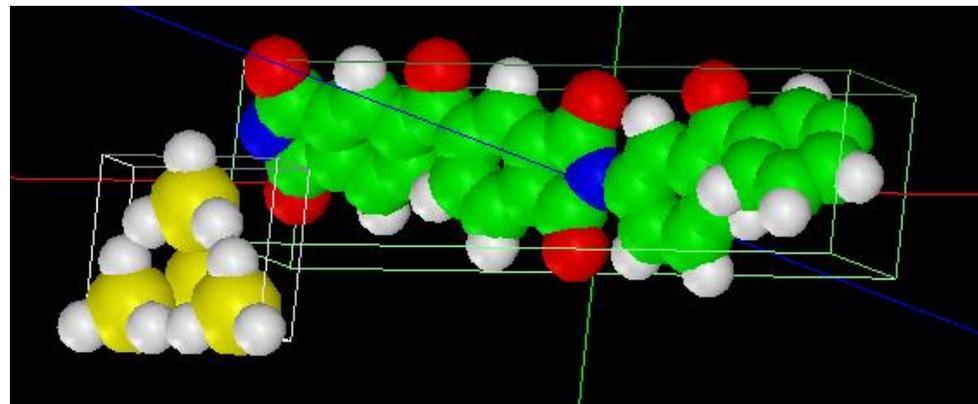
フリーソフトChemSketchにより、
分子の立体構造最適化が可能



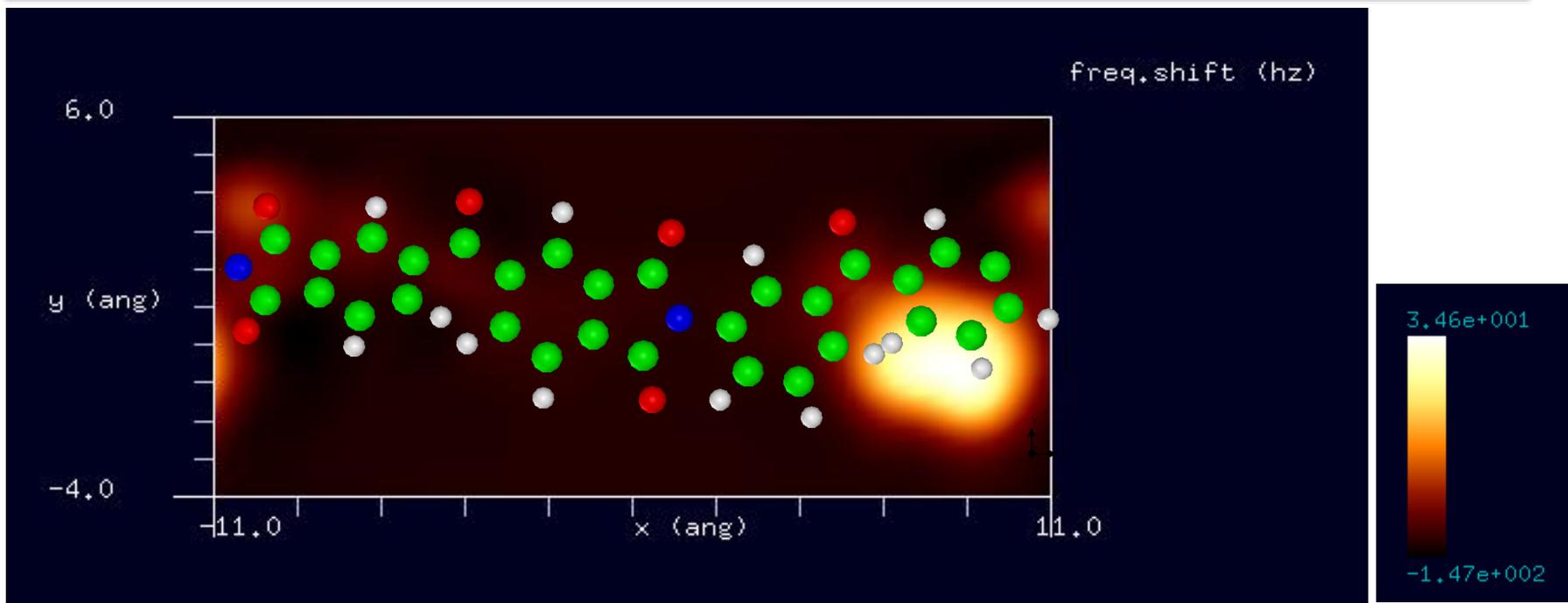
【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算

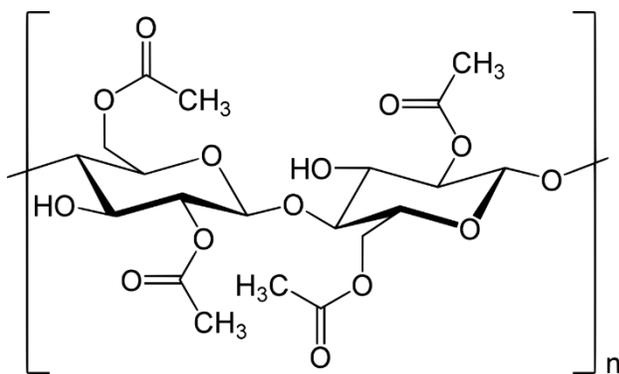


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.8 Å
周波数のずれは -1.47×10^2 Hzから 3.46×10^1 Hz

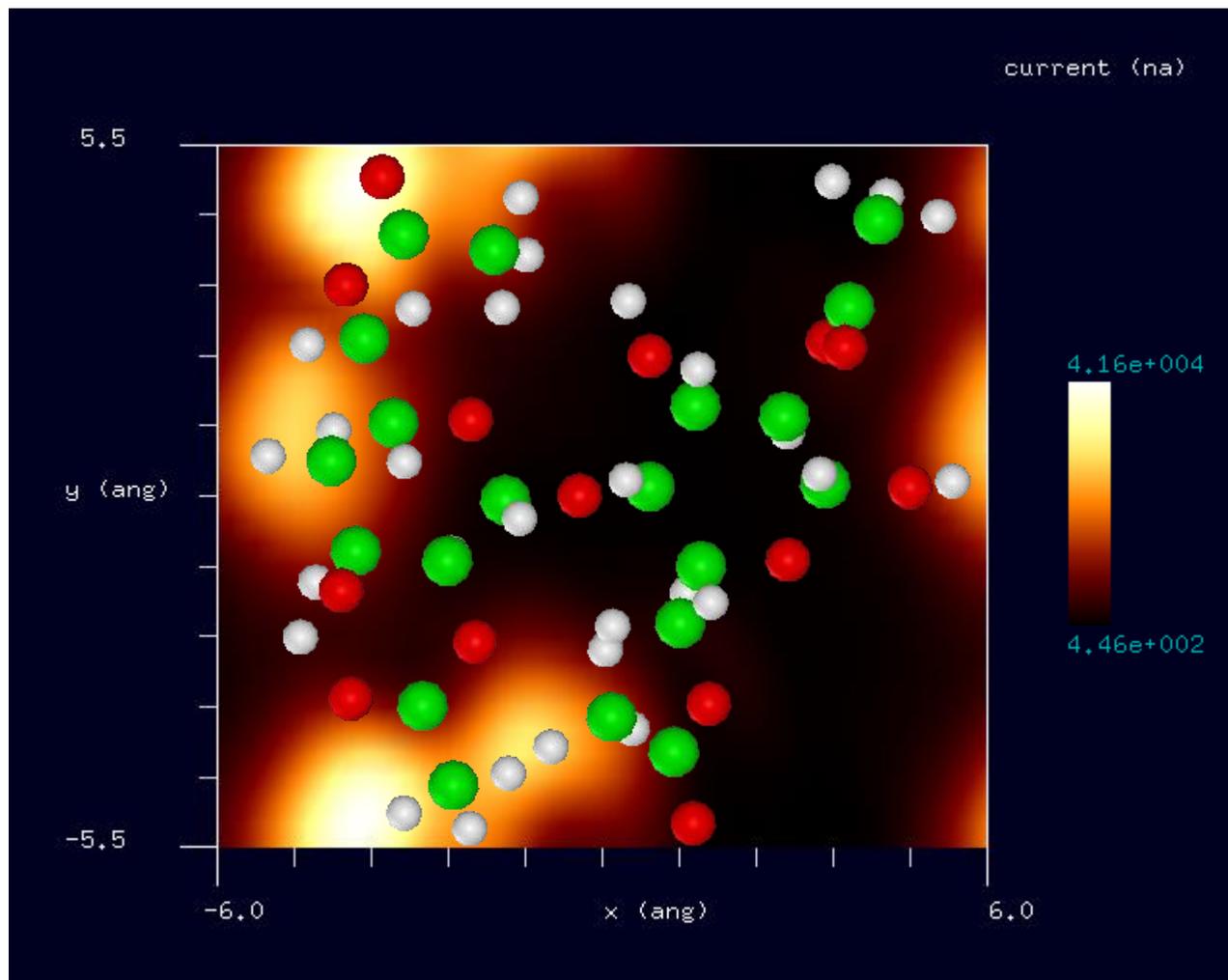
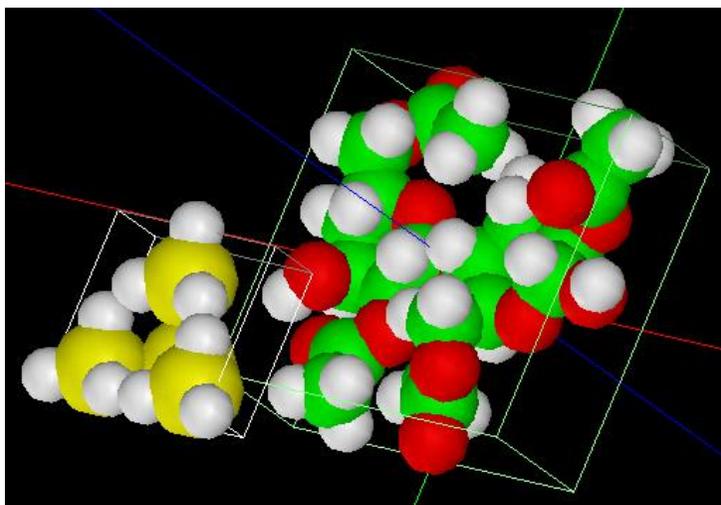


【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]

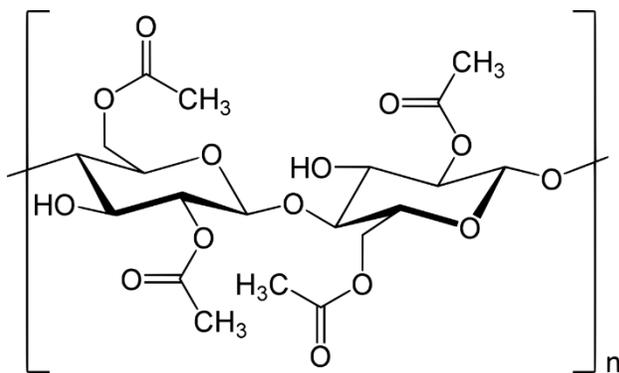
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.8 Å
最大電流 4.16×10^4 nA、最小電流 4.46×10^2 nA



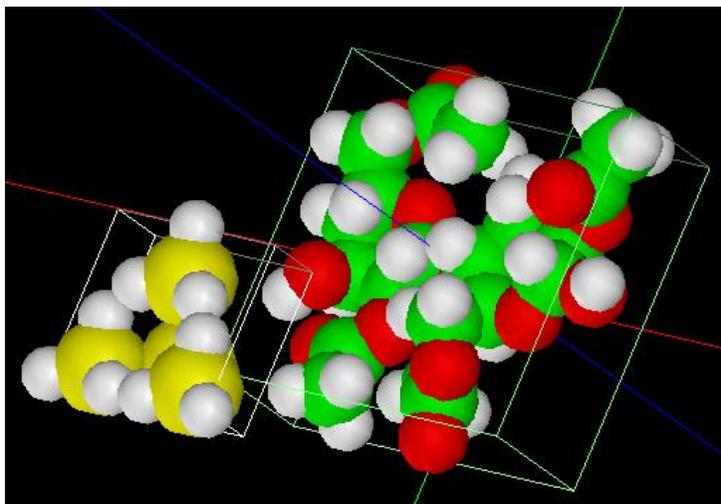
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算



【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

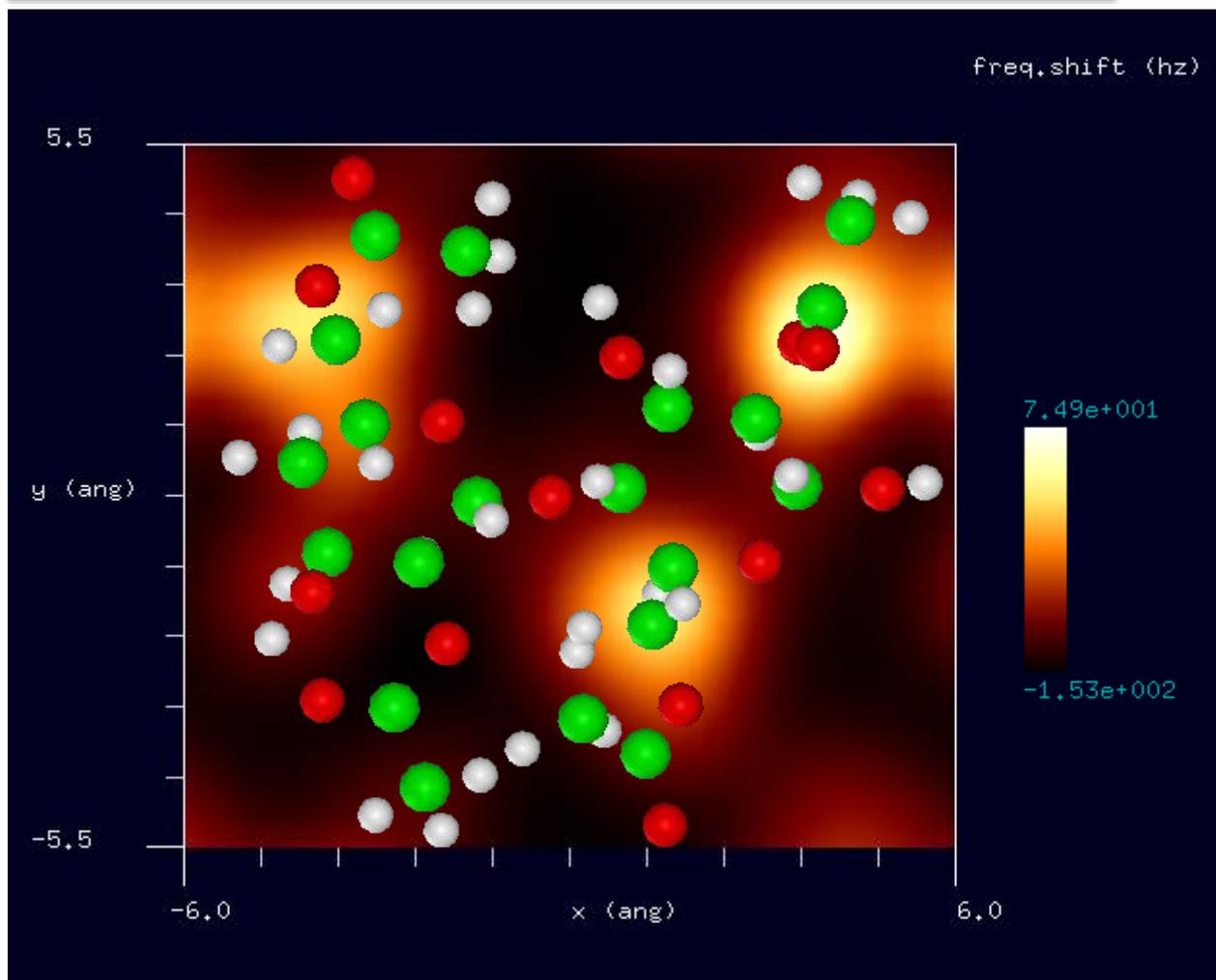


周波数シフトAFM画像:

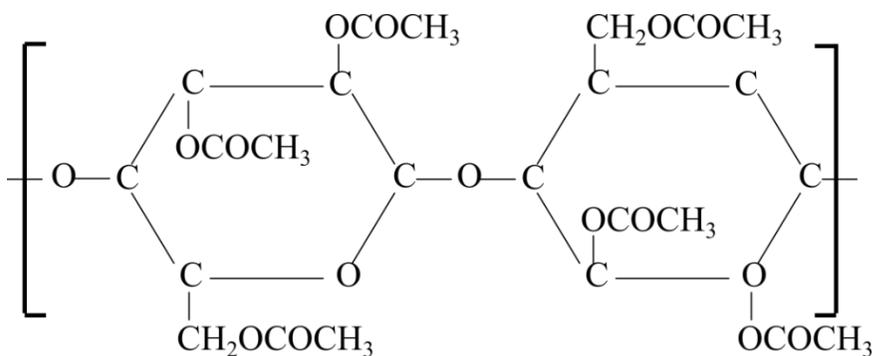
探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.8 Å

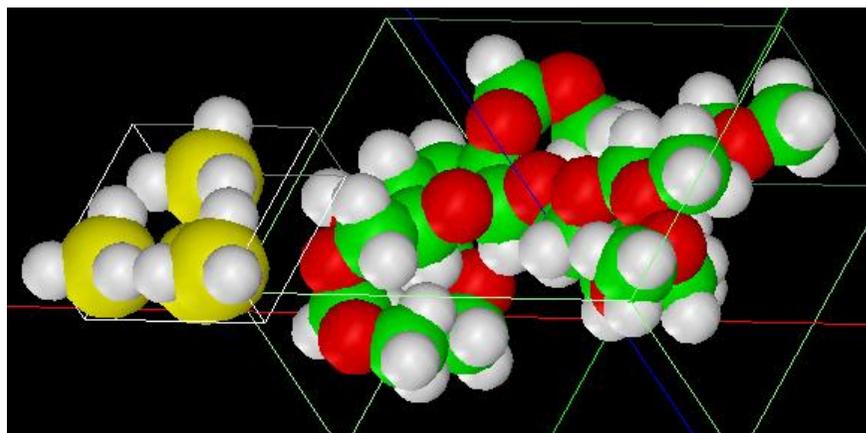
周波数のずれは -1.53×10^2 Hzから 7.49×10^1 Hz



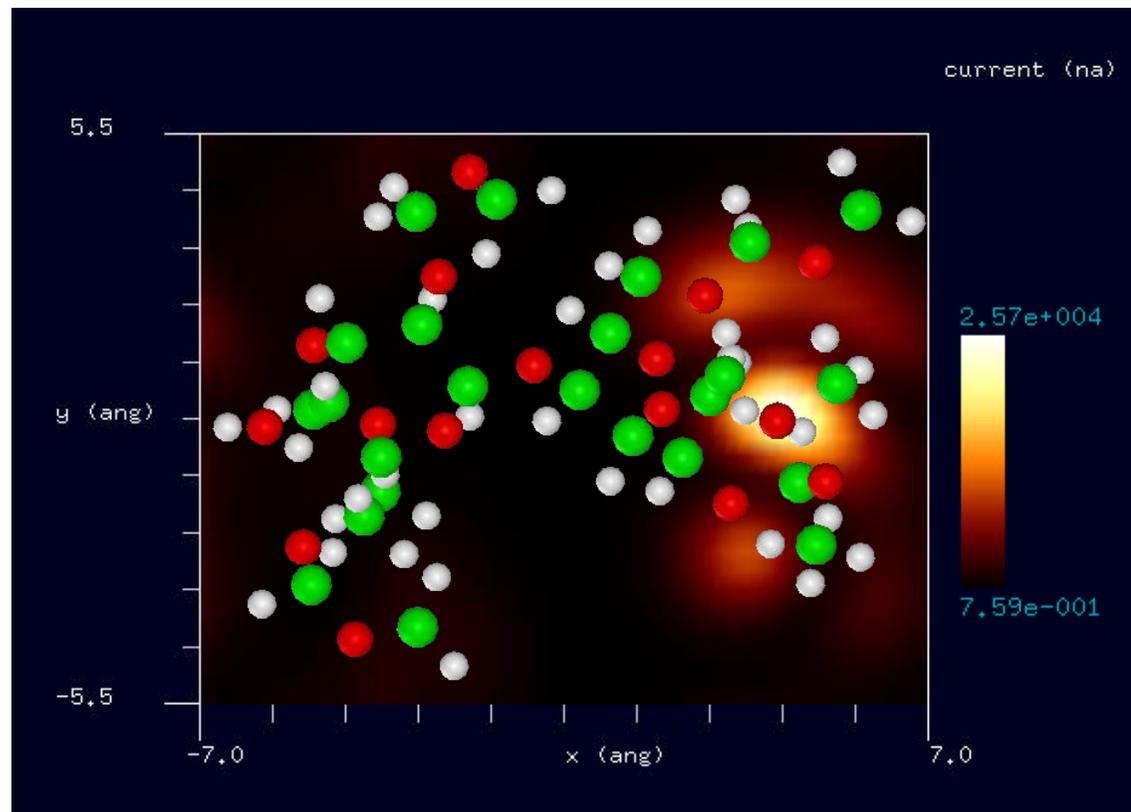
【DFTB】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

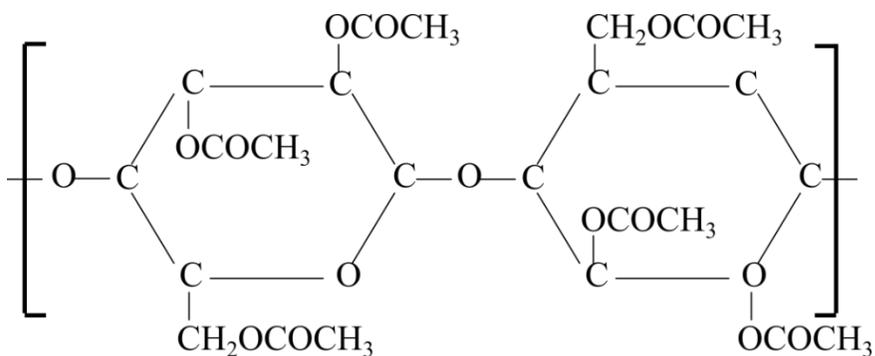


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.3 Å
最大電流 2.57×10^4 nA、最小電流 7.59×10^{-1} nA

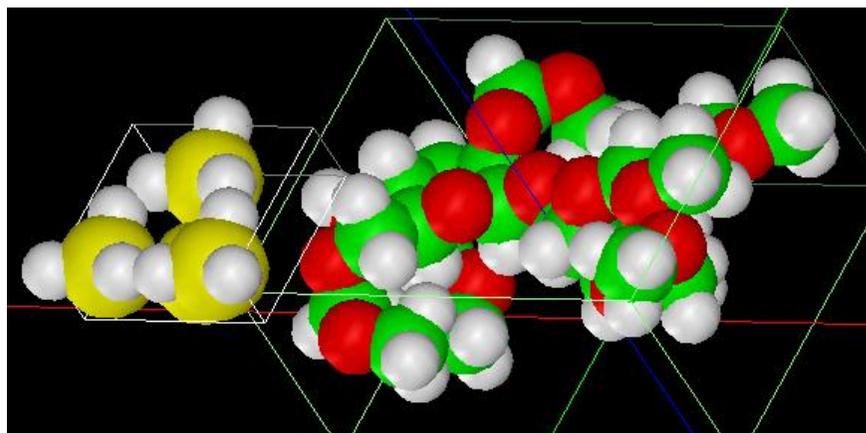


フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の
立体構造を最適化してくれます

【DFTB】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

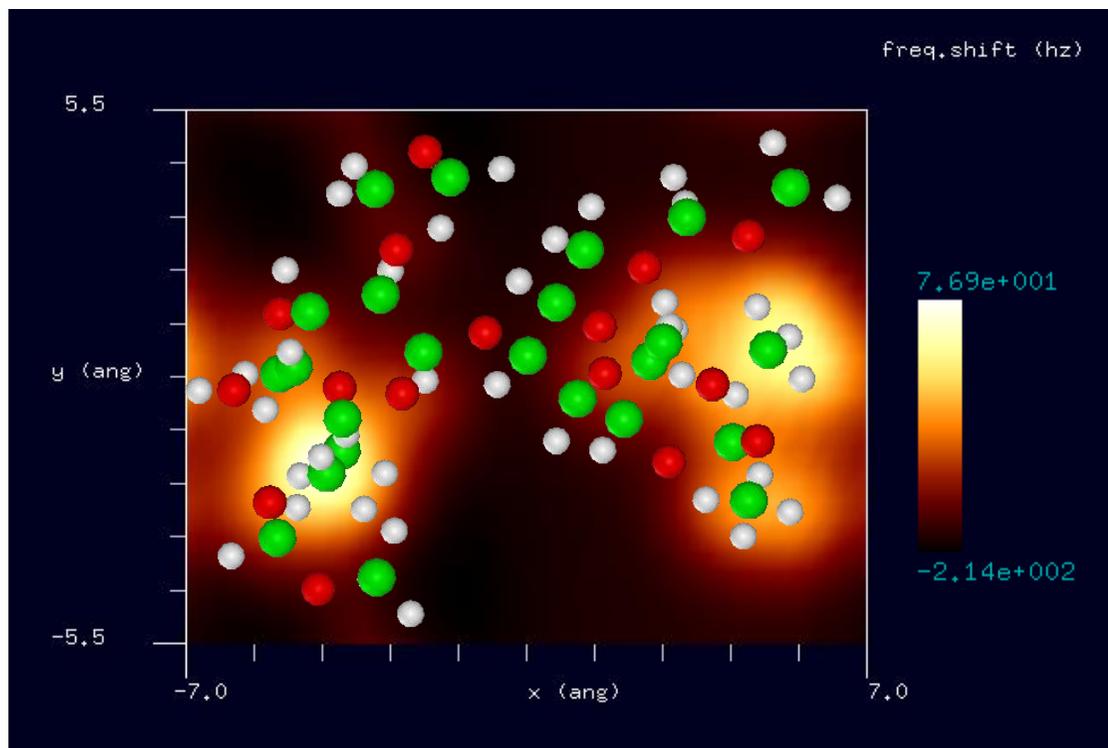


周波数シフトAFM画像:

探針振動の共鳴周波数170kHz,

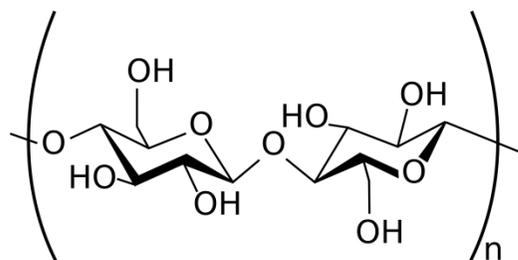
探針と試料の最短距離4.3 Å

周波数のずれは -2.14×10^2 Hzから 7.69×10^1 Hz

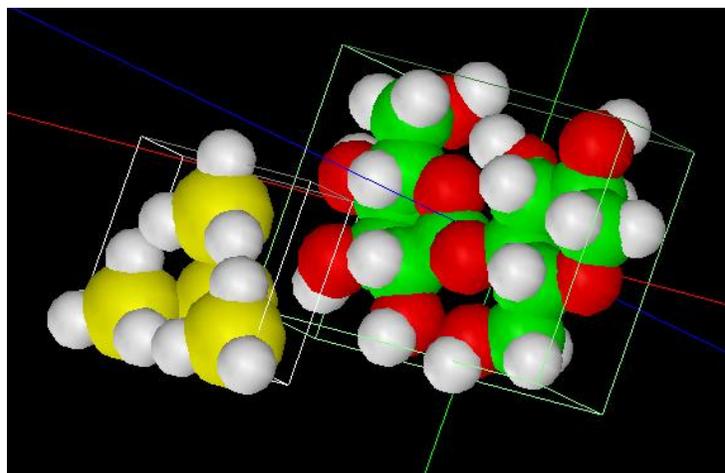


フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の
立体構造を最適化してくれます

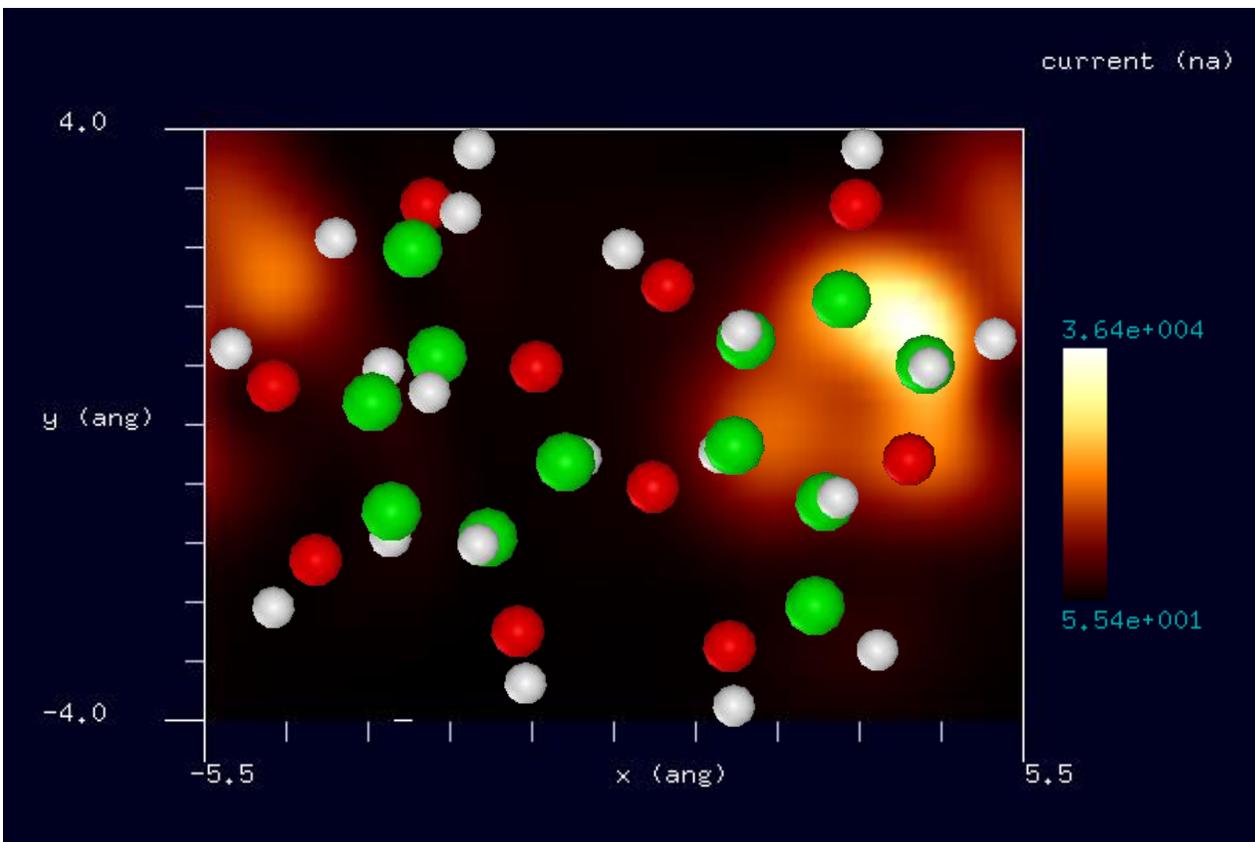
【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

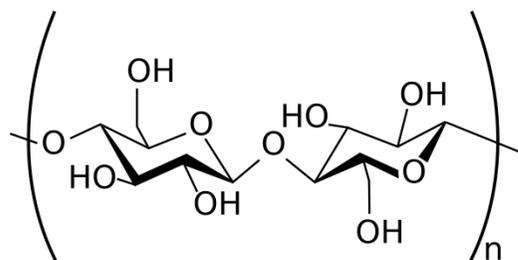


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.9 Å
最大電流 3.64×10^4 nA、最小電流 5.54×10^1 nA

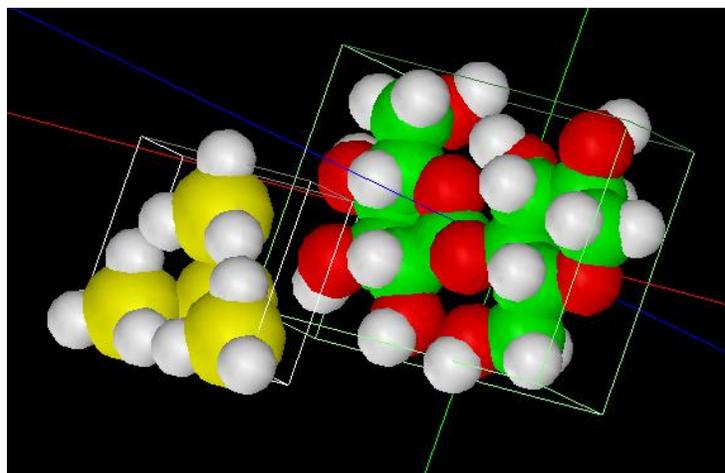


フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の
立体構造を最適化してくれます

【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーで計算

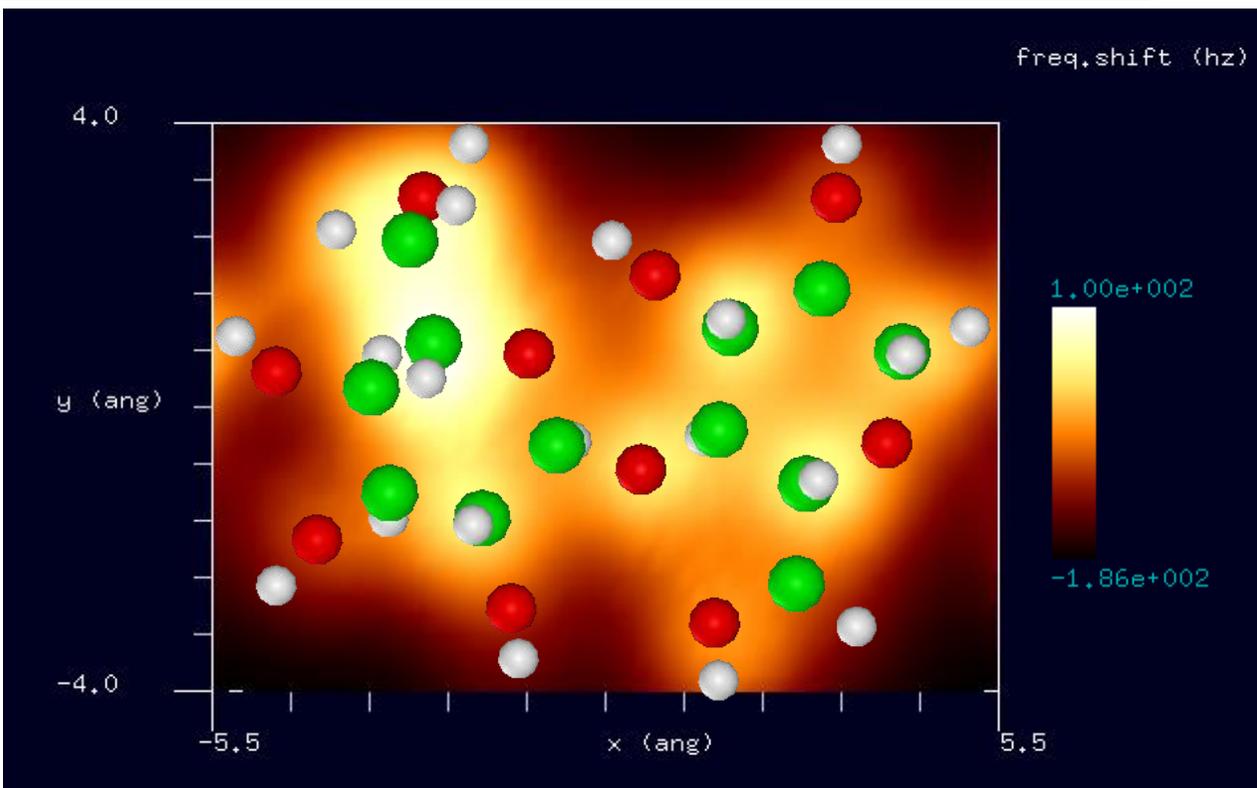


周波数シフトAFM画像:

探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.4 Å

周波数のずれは -1.86×10^2 Hzから 1.00×10^2 Hz



フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の
立体構造を最適化してくれます

【DFTB】ポリイソプレンのconstant current STM像

シミュレートモデル

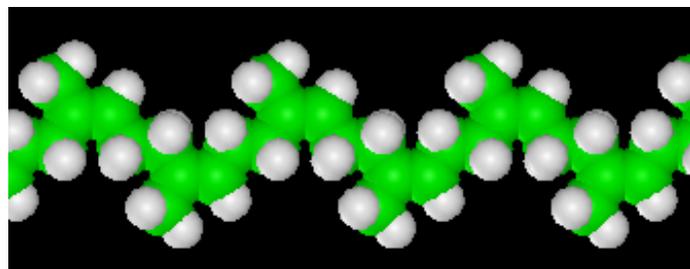
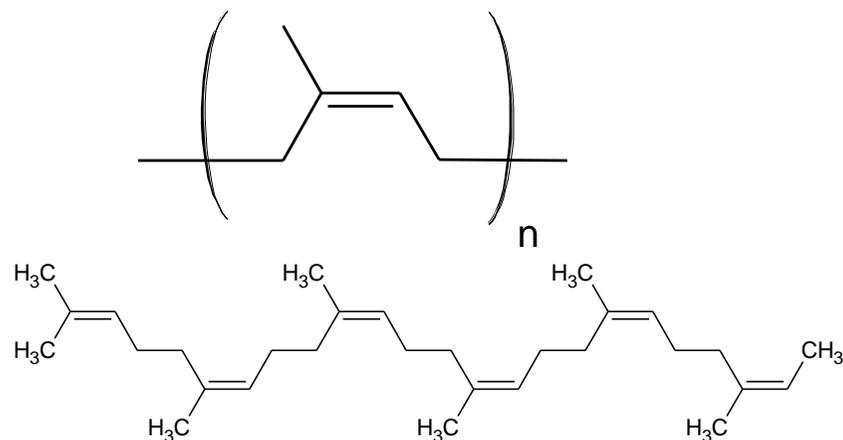
探針: Si_4H_9 探針

試料: cis-ポリイソプレン(天然ゴム)、およびtrans-ポリイソプレン(グタペルカ)

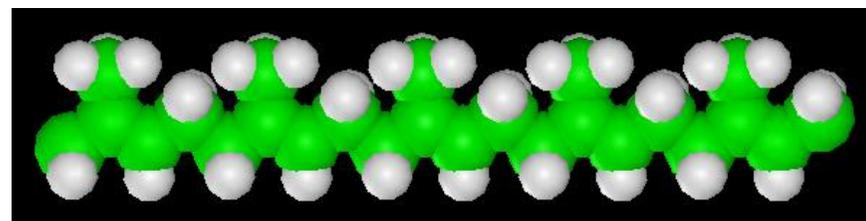
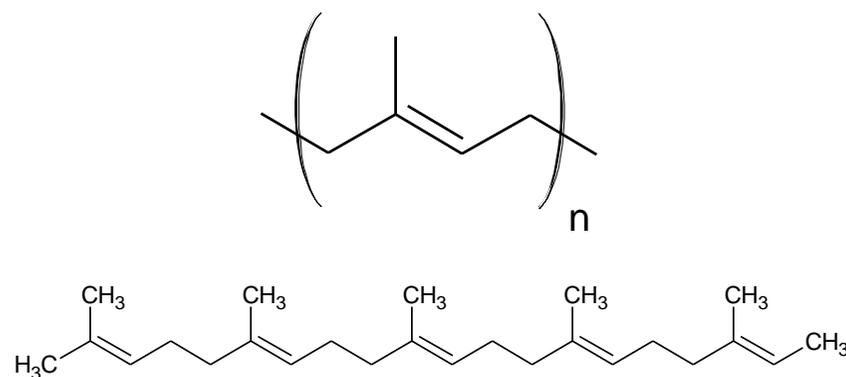
スキャンエリア: $20 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$

スキャンモード: Constant current STM

cis-ポリイソプレン(天然ゴム)



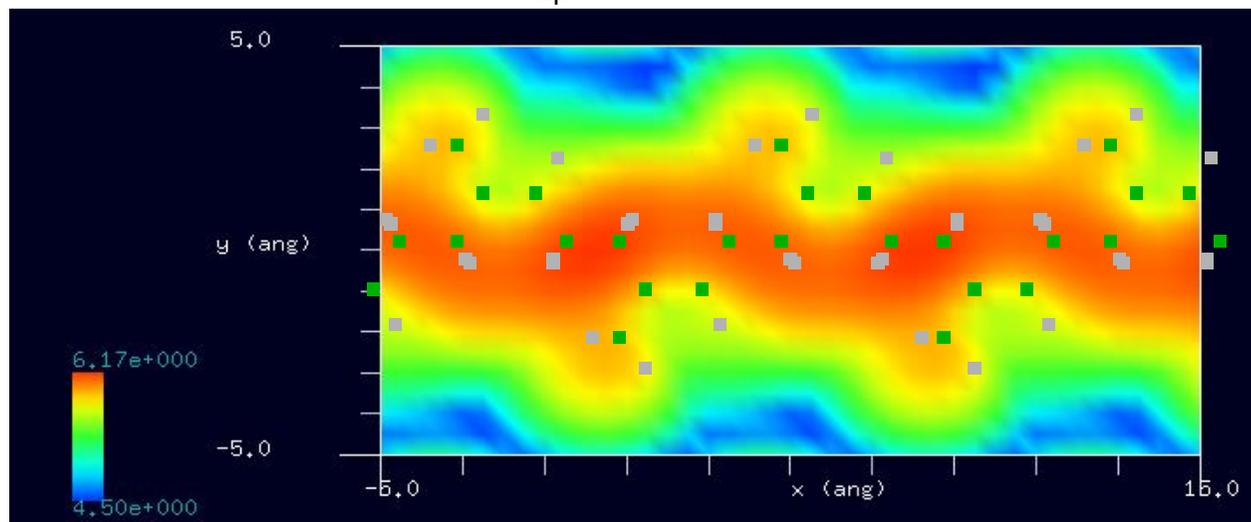
trans-ポリイソプレン(グタペルカ)



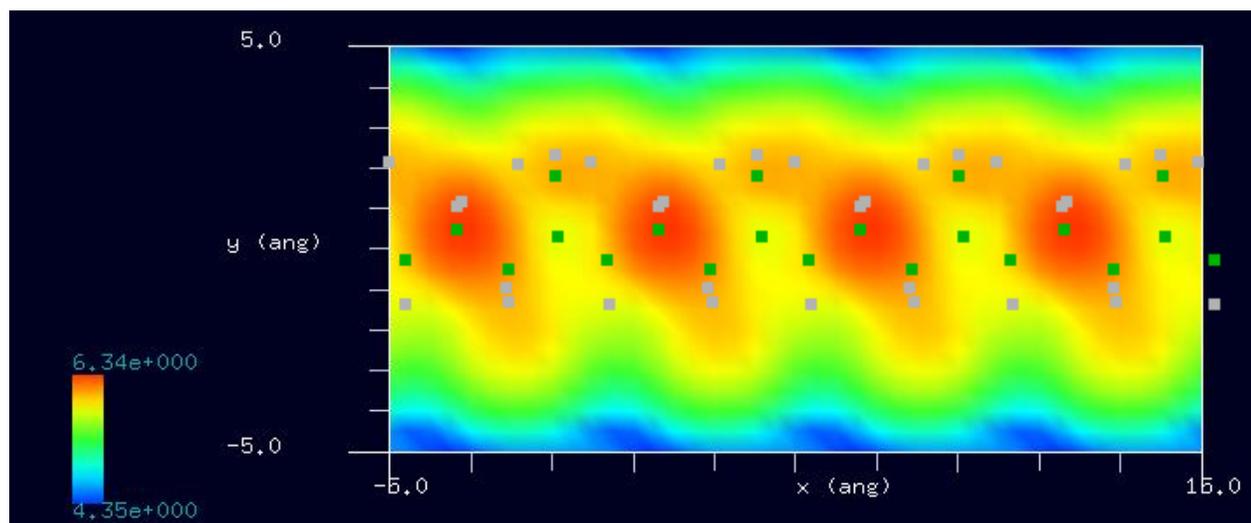
【DFTB】ポリイソプレンのconstant current STM像

ポリマーのSTMシミュレーションが可能です

cis-polyisoprene, constant current STM, $V_{\text{tip}} = +5.0 \text{ V}$, $I = 10 \text{ nA}$.



trans-polyisoprene, constant current STM, $V_{\text{tip}} = +5.0 \text{ V}$, $I = 10 \text{ nA}$.

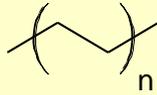


【DFTB】ポリエチレンの周波数シフトAFM像シミュレーション

シミュレートモデル

探針: CO探針

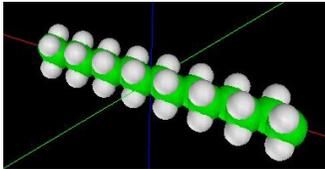
試料: ポリエチレン



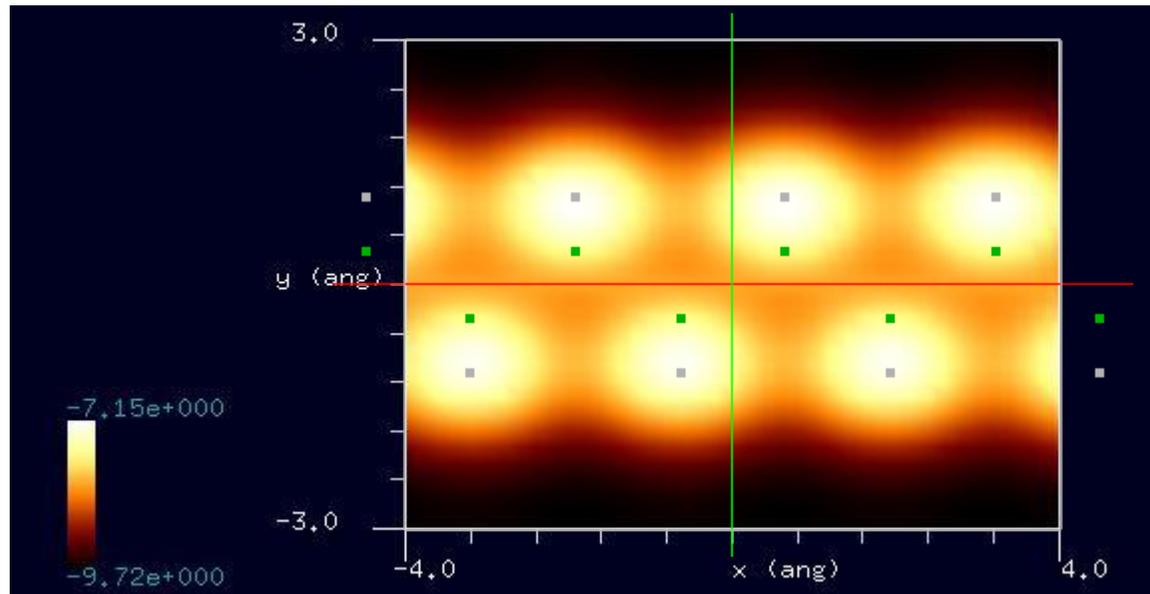
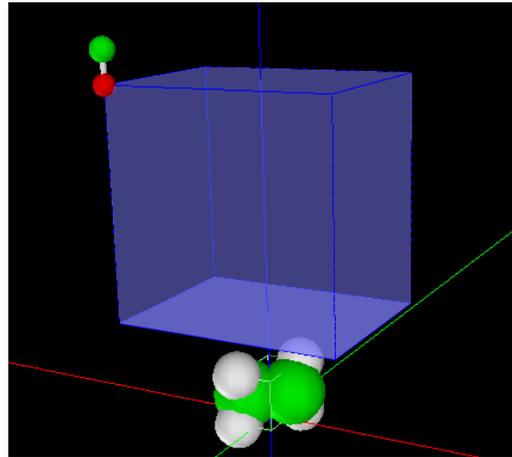
スキャンエリア: $8 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$

スキャンモード: 周波数シフトAFM

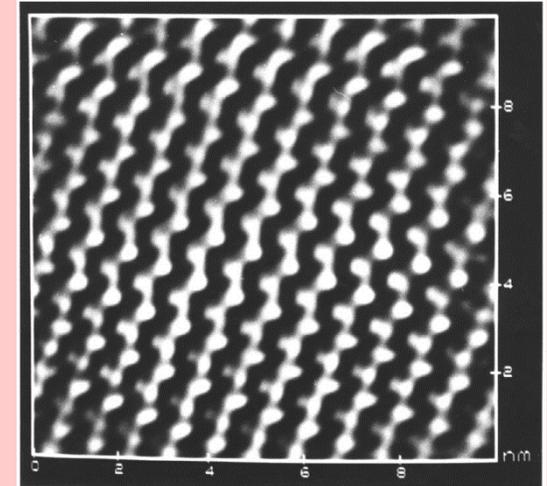
共振周波数: 172 kHz



周期的境界条件を課した
ポリエチレンモデル



cf. Experiment



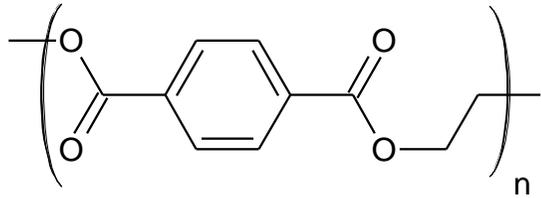
環状アルカン $C_{48}H_{96}$ のAFM force像。
コントラストは力の変化を相対スケールでカバーする。

環状 $C_{48}H_{96}$ はポリエチレンに対応するモデル化合物である。周期的な明るいスポットは $-(CH_2)-(CH_2)-$ 基と帰属できる。

Sergei N. Magonov and Darrell H. Reneker, Annu. Rev. Mater. Sci. 27, 175-222 (1997). Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy.

【DFTB】ポリエチレンテレフタレート(PET)のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル



探針: Si_4H_9 探針

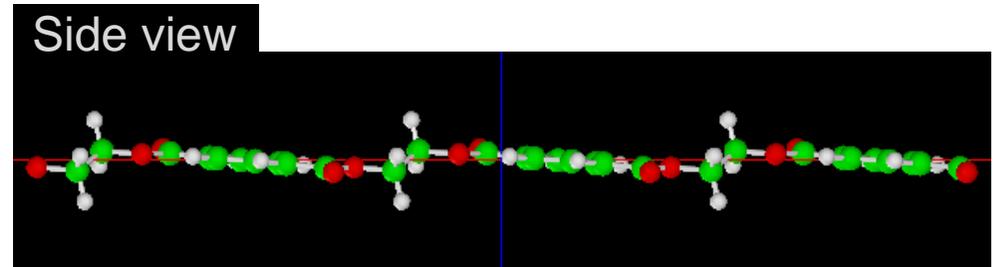
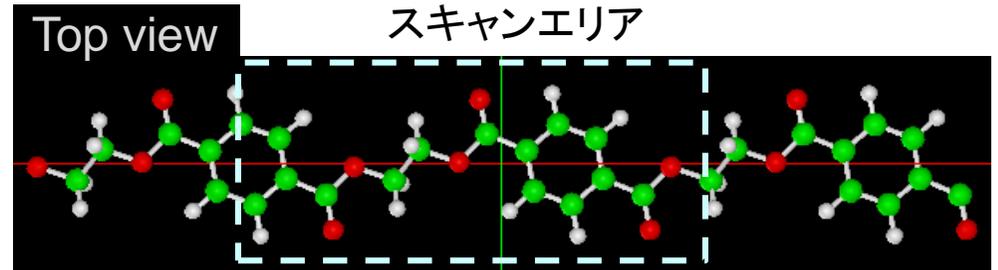
試料: ポリエチレンテレフタレート(PET)

スキャンエリア: $16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$

スキャンモード: constant current STM

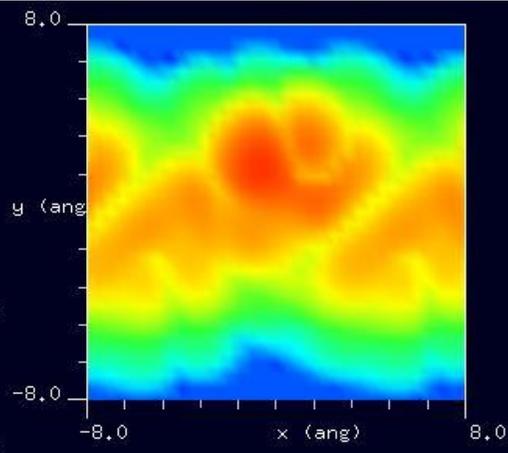
探針バイアス: $+2.0 \text{ V}$, -2.0 V

電流値: 10, 100, 1000 nA

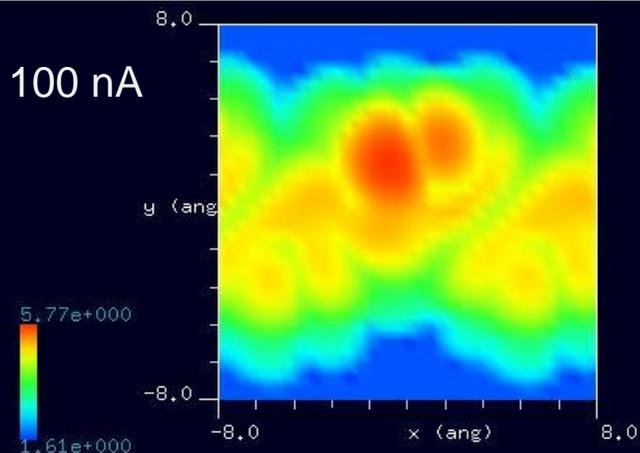


探針バイアス: $+2.0 \text{ V}$

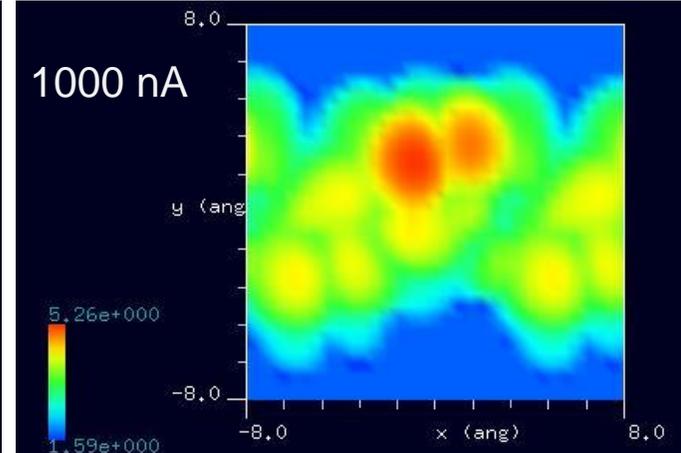
10 nA



100 nA

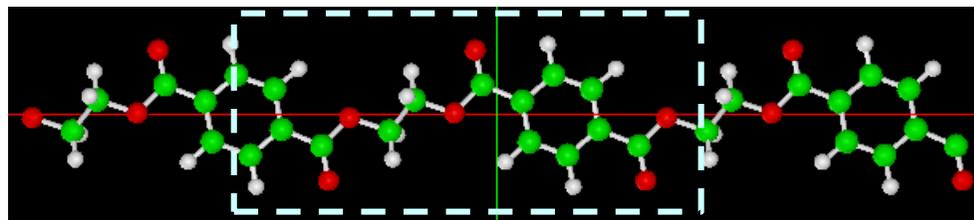


1000 nA



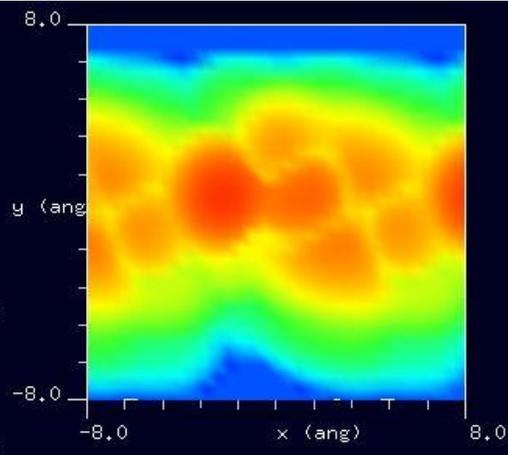
【DFTB】ポリエチレンテレフタレート(PET)のconstant current STMシミュレーション

スキャンエリア

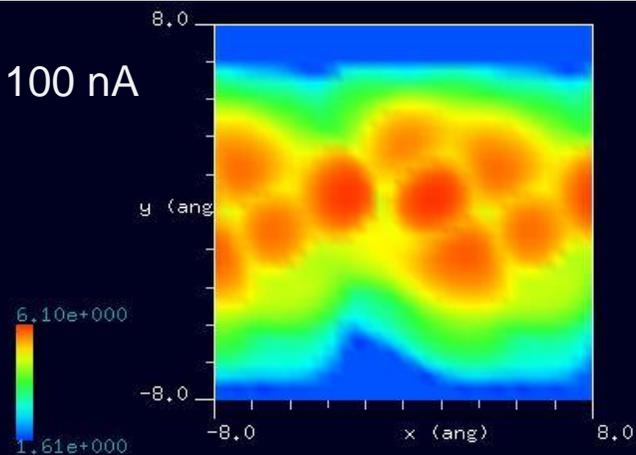


探針バイアス: -2.0 V

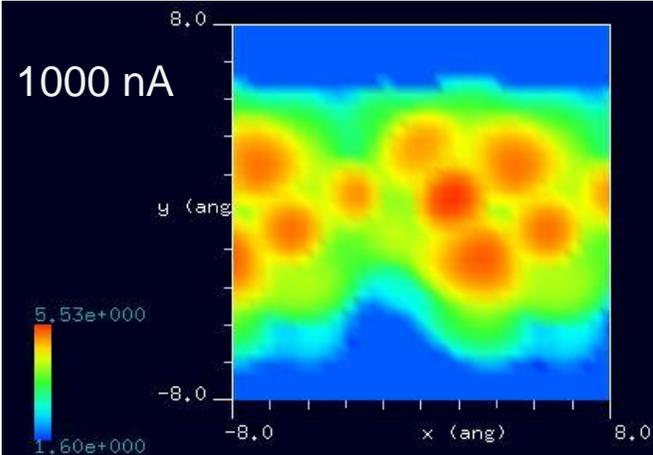
10 nA



100 nA



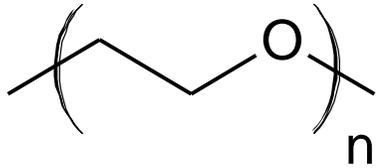
1000 nA



ポリマーに対して周期的境界条件を課して、STMシミュレーションが可能です

【DFTB】ポリエチレングリコール(PEG)のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル



探針: Si_4H_9 探針

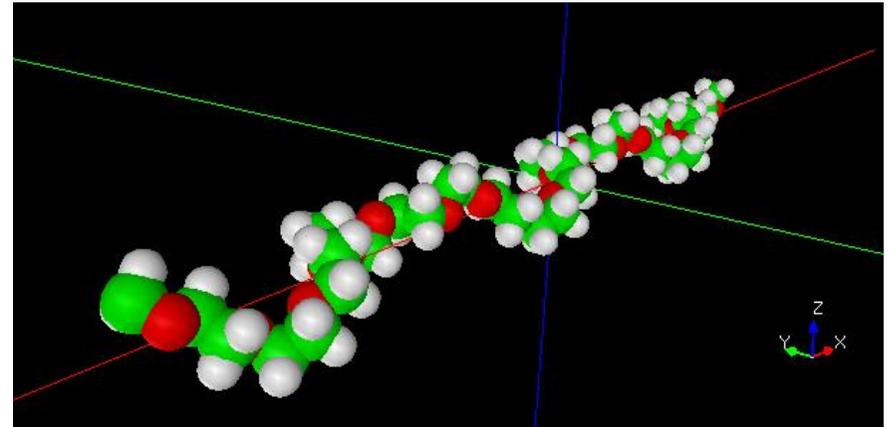
試料: ポリエチレングリコール(PEG)

スキャンエリア: $30 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$

スキャンモード: constant current STM

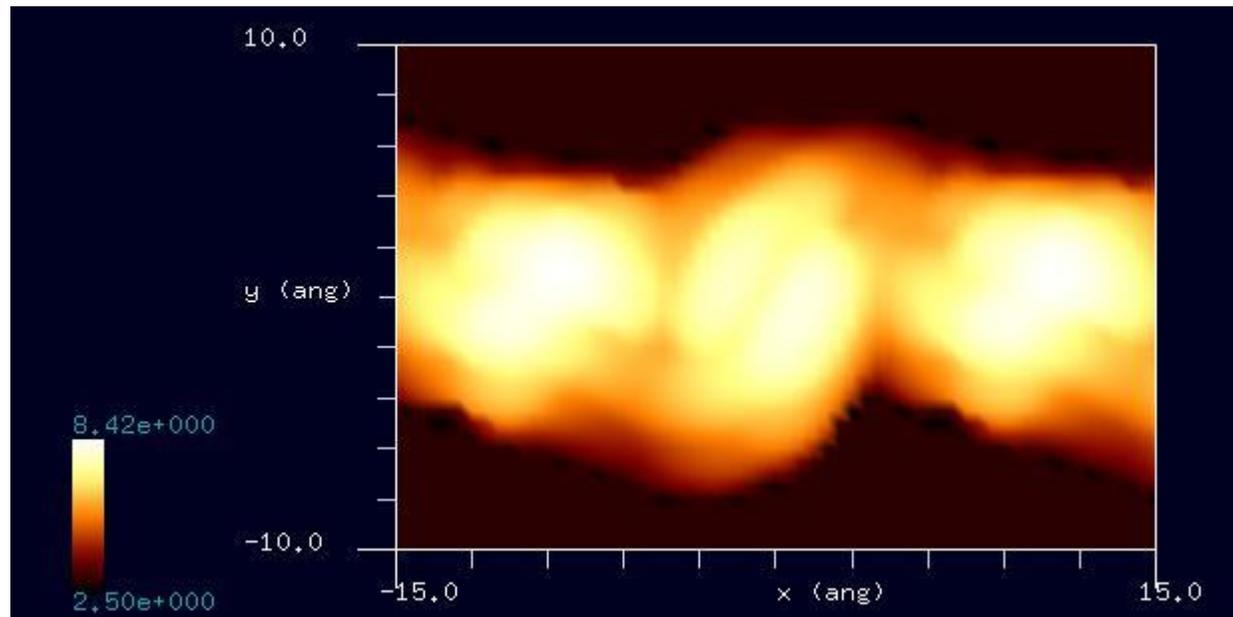
探針バイアス: $+5.0 \text{ V}$

電流値: 1000 nA



$n=7$ で1周期のらせん構造。

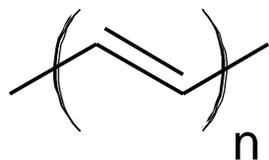
図は $n=21$ (3周期のらせん)のPEGモデル。



ポリマーに
対して周期的
境界条件
を課して、
STMシミュ
レーションが
可能です

【DFTB】ポリアセチレンのconstant height STMシミュレーション

シミュレートモデル



探針: Si_4H_9 探針

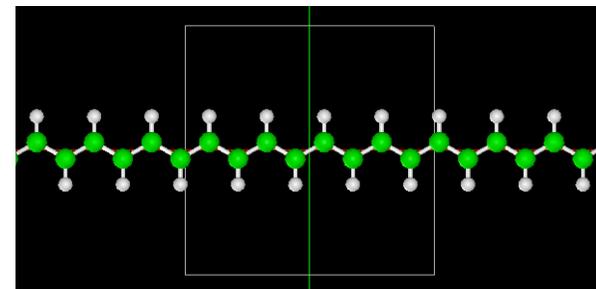
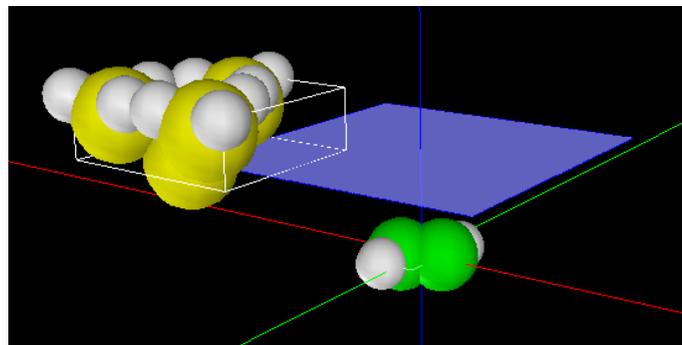
試料: trans-polyacetylene

スキャンエリア: $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$

スキャンモード:

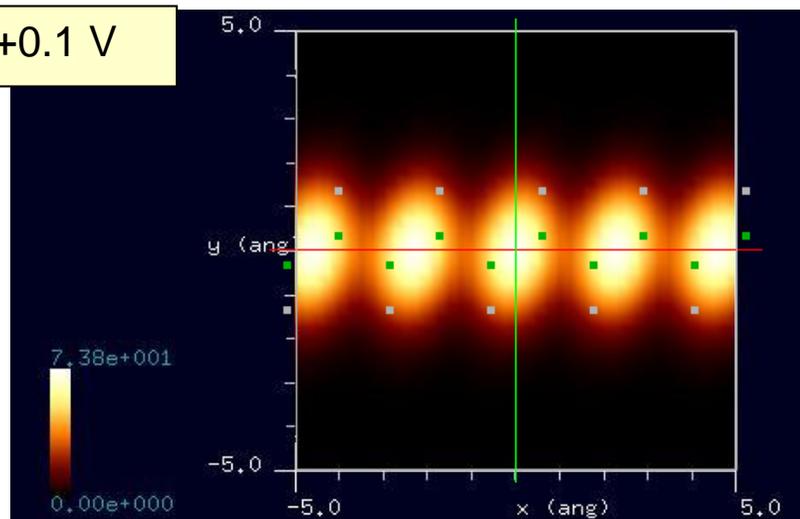
constant height STM

探針-試料間距離: 3.5 \AA

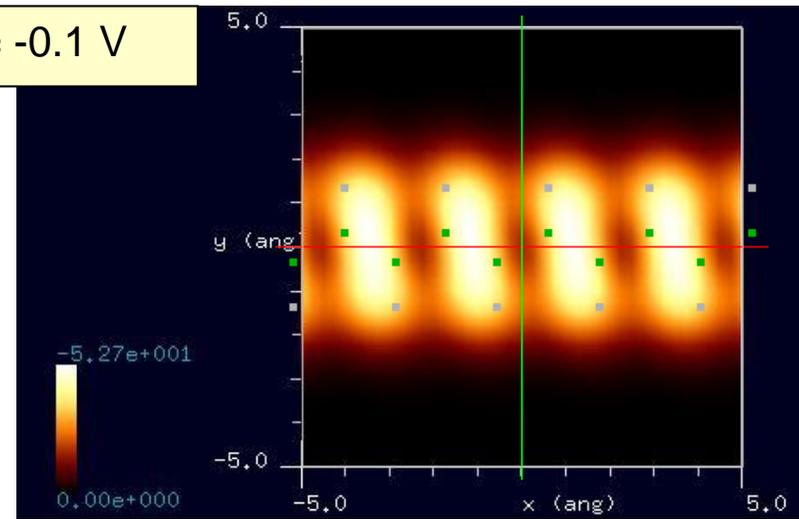


周期的境界条件を課した
trans-polyacetyleneモデル

$V_{\text{tip}} = +0.1 \text{ V}$

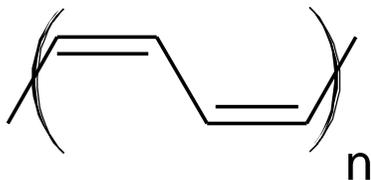


$V_{\text{tip}} = -0.1 \text{ V}$

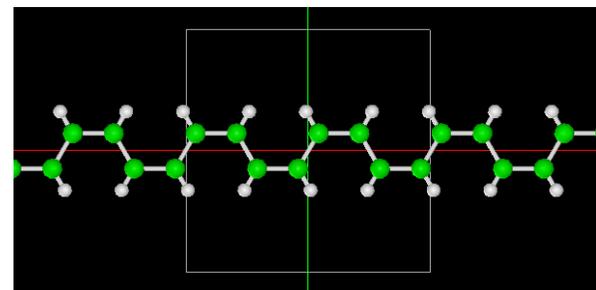
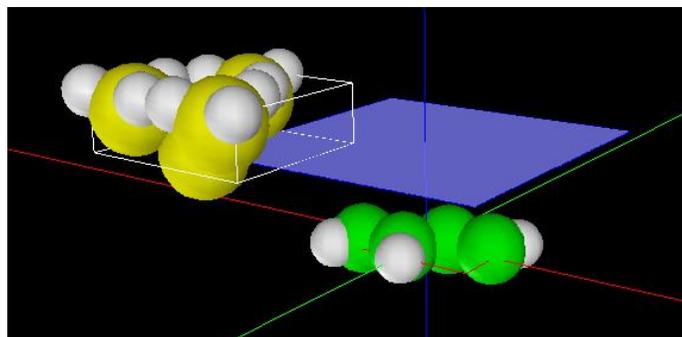


【DFTB】ポリアセチレンのconstant height STMシミュレーション

シミュレートモデル

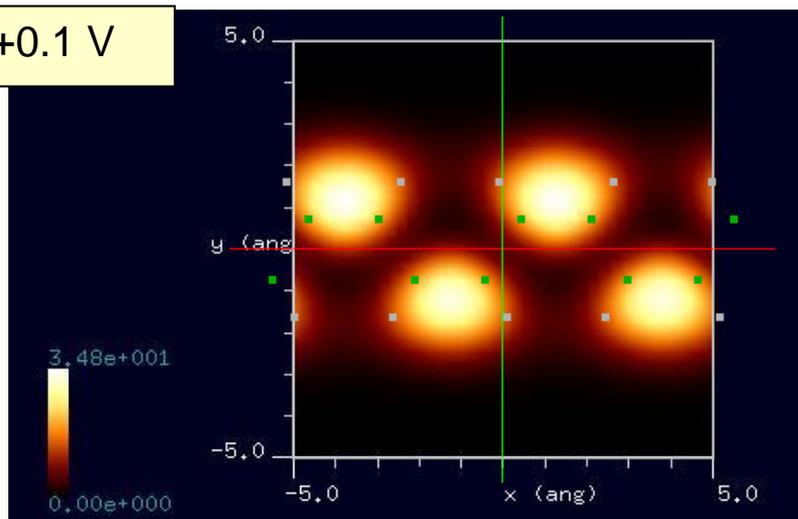


探針: Si_4H_9 探針
試料: cis-polyacetylene
スキャンエリア: $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$
スキャンモード:
constant height STM
探針-試料間距離: 3.5 \AA

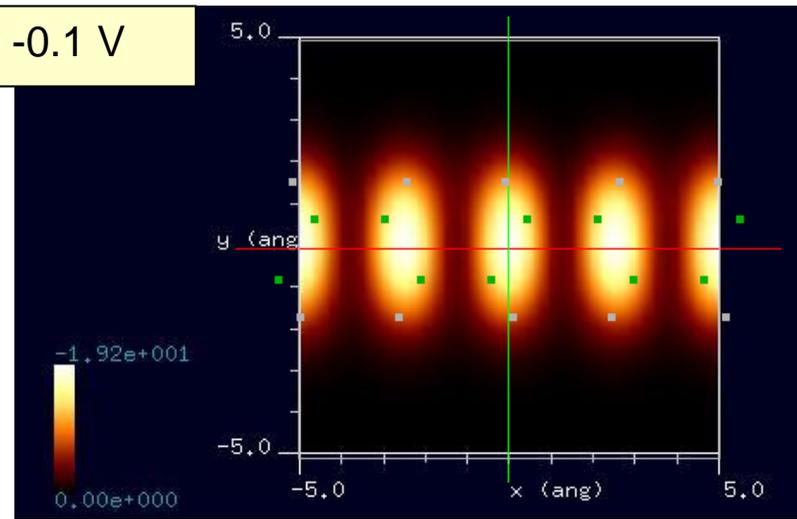


周期的境界条件を課した
cis-polyacetyleneモデル

$V_{\text{tip}} = +0.1 \text{ V}$



$V_{\text{tip}} = -0.1 \text{ V}$



DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 高分子繊維のSTM像と周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることができます
- ChemSketchと呼ばれるフリーソフトにより、ほとんどあらゆる有機高分子の形状データを作成できます
- ChemSketchには、簡単な分子立体構造の最適化機能が付いています
- 百数十個程度の原子からなる有機分子であればシミュレーション可能です

今後の開発予定

μm オーダーの系でのKPFMシミュレーションを要望する声が多い

(具体例)基板: SiO_2 , SiC , Cu

基板の上に乗せるもの: グラフェン(単層、二層、多層)、 Pt

探針: Rh (ロジウム)コートされたもの

メゾスコピックな系でのKPFMシミュレーションを行いたい
DFTBソルバは、 nm オーダーなので実現は難しい



マクロKPFMシミュレータの開発

過去に、このようなソフトウェアを企画し、諸般の事情で途中で開発を中止してしまった経緯があり

境界要素法と古典電磁気学の理論を組み合わせて実現

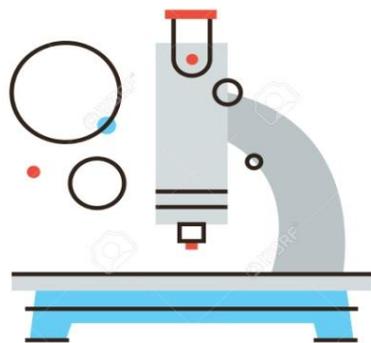
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

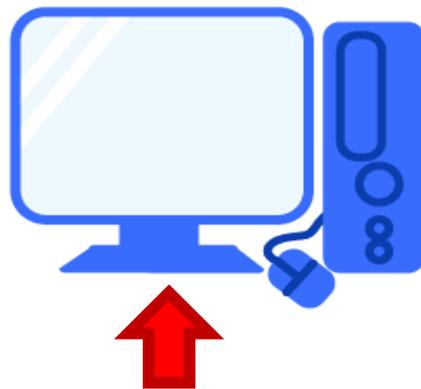
SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- SPM実験装置をお買い上げの顧客に、SPMシミュレータの実行ファイルを収めたDVD-ROMを同時提供します
- SPM実験装置ユーザーは、すぐに、お手元のWindowsパソコンにSPMシミュレータをインストールして使用できます
- ライセンスもインターネットで簡単に登録できます

- SPMシミュレータを使えば、SPM実験装置で得られた生データを、お手元のWindowsパソコン上でデジタル処理できます
- シミュレーション計算もWindowsパソコン上で簡単操作できます



SPM実験装置



Linux, GPUにも対応しています
(ただし、Linuxにはグラフィックユーザーインターフェースが付属していません)

SPM実験装置のすぐそばのPCにSPMシミュレータをインストール