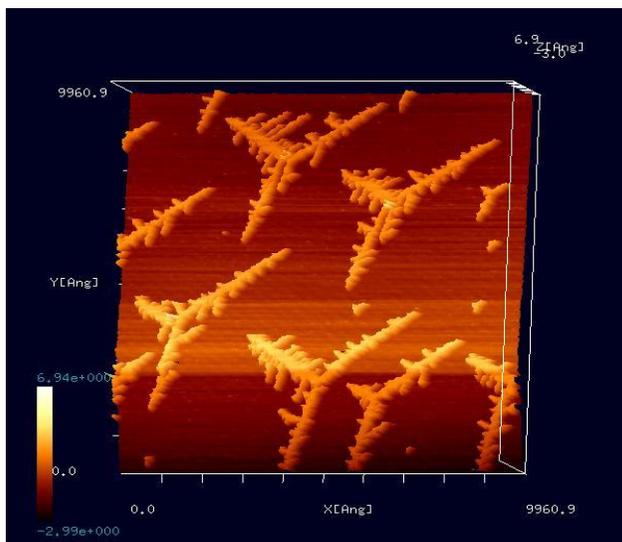
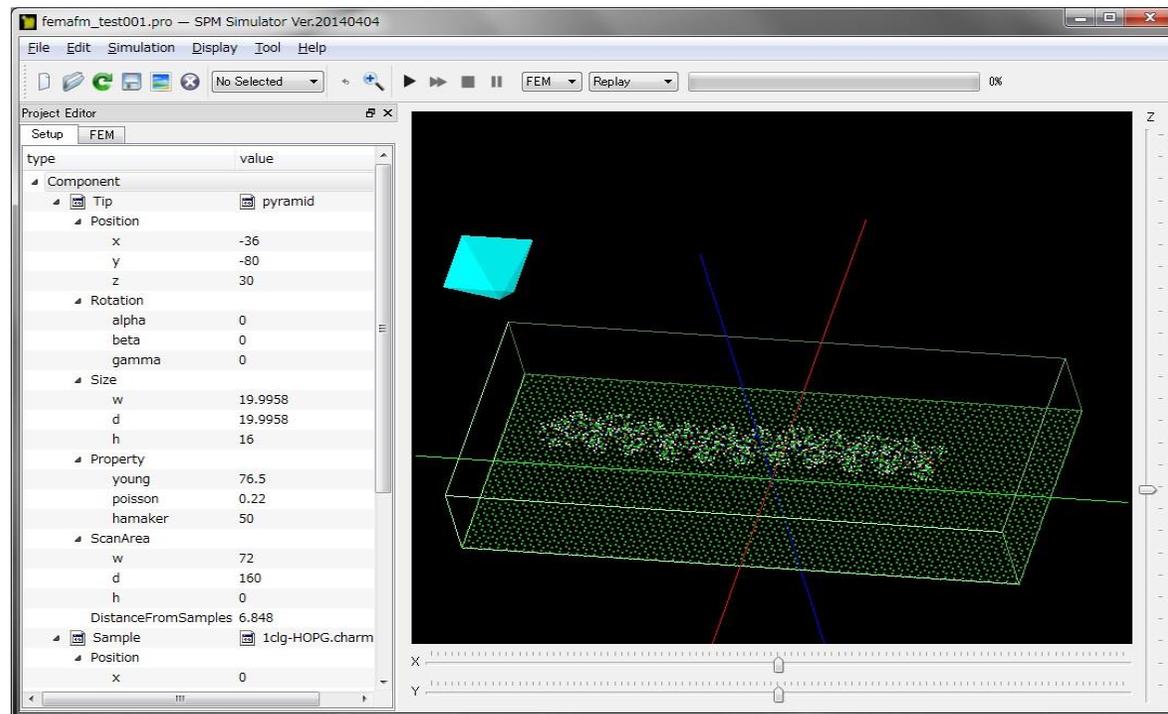


SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ 用途別機能紹介資料: Part2 液中環境下での高分子の観察



[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.]



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あります
- 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

Part2: 液中環境下での高分子の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち液中環境下での高分子観察をシミュレーションできるもの

LiqAFM

液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

流体力学

CG-RISM

構造最適化AFM像シミュレータ

古典論的な力場を仮定

FemAFM_DLVO

連続弾性体AFMシミュレータ

DLVO理論を考慮することによりコロイド溶液中の高分子のAFM像がシミュレーション可能

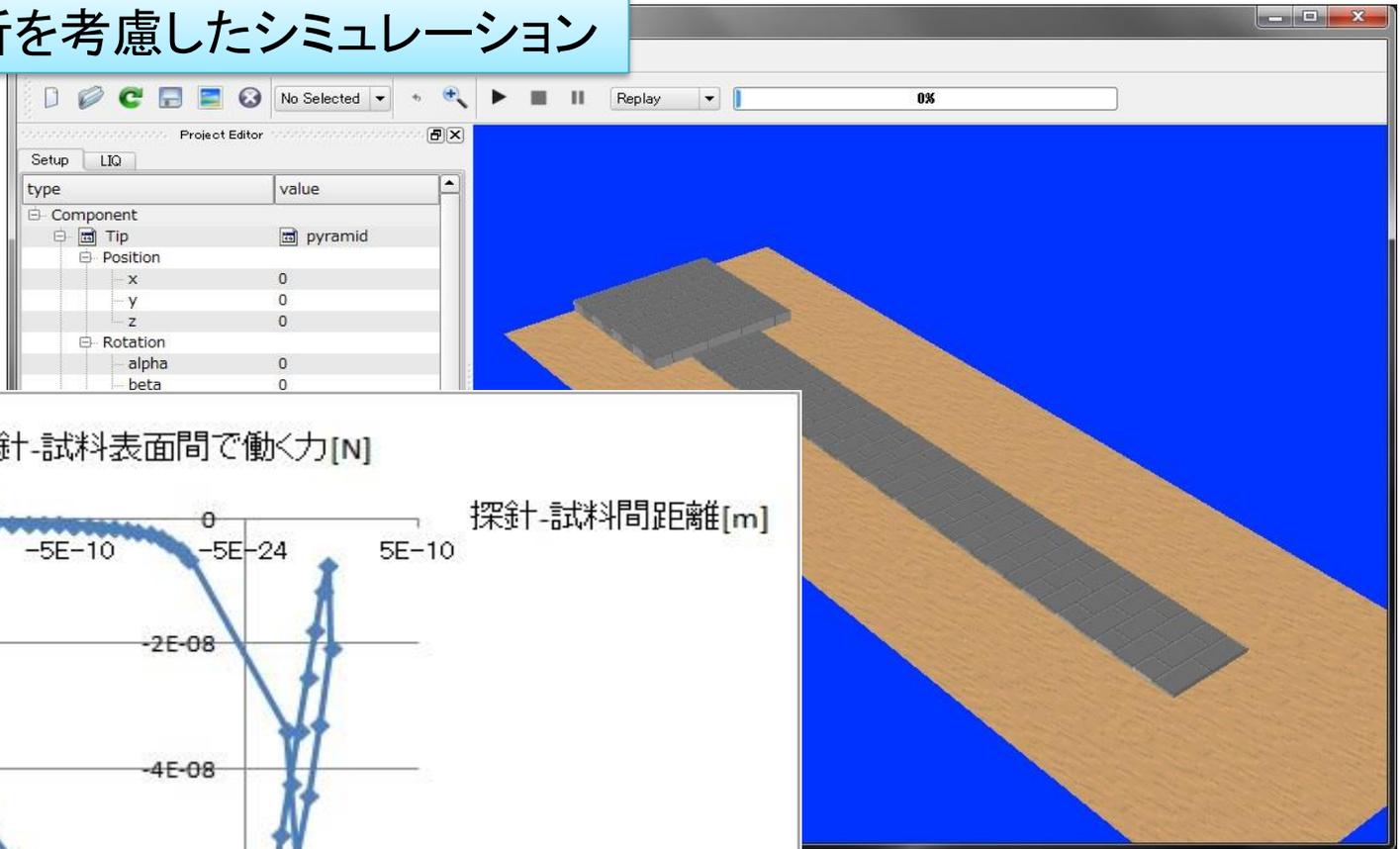
macroKPFM_DLVO

古典電磁気学KPFMシミュレータ

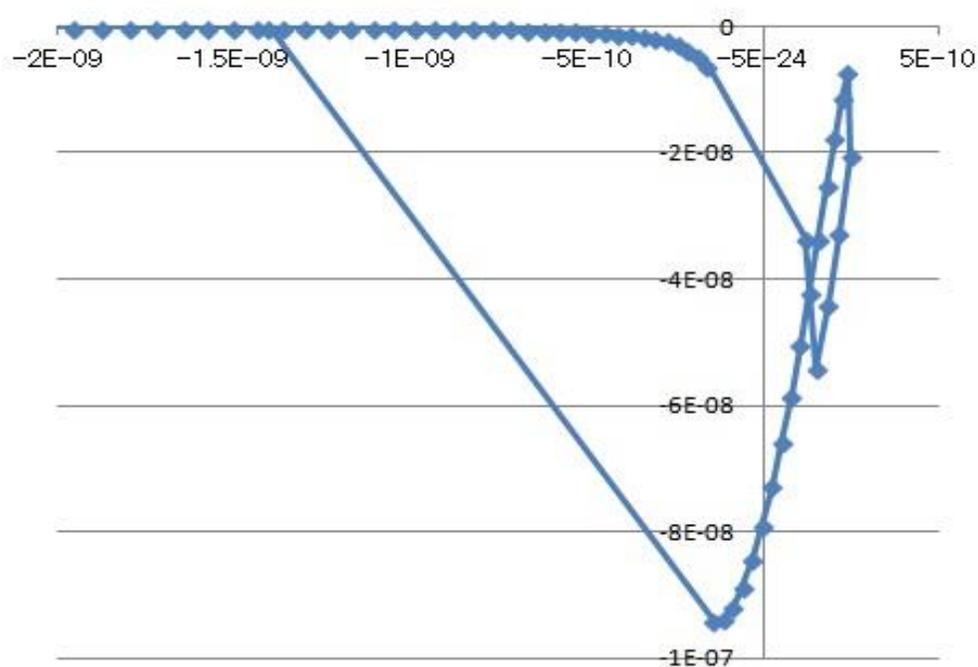
DLVO理論を考慮することによりコロイド溶液中の高分子のAFM像がシミュレーション可能

LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(1)

液体中での粘弾性解析を考慮したシミュレーション



探針-試料表面間で働く力[N]



カンチレバーのフォースカーブのヒステリシスを再現

【LiqAFM】粘弾性接触解析

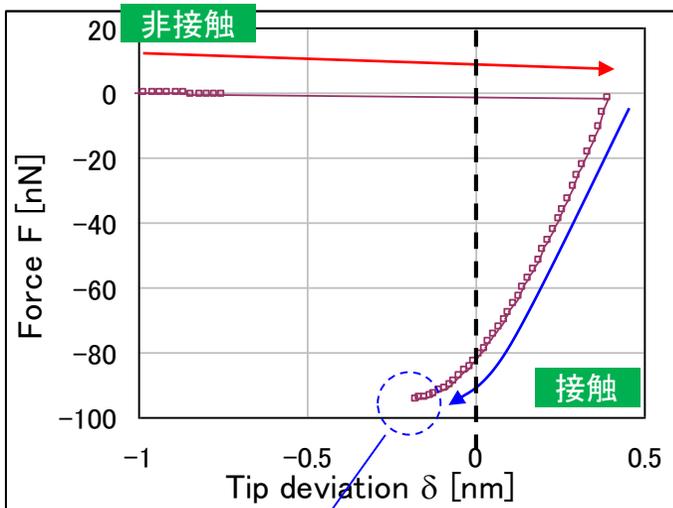
LiqAFM

粘弾性接触解析

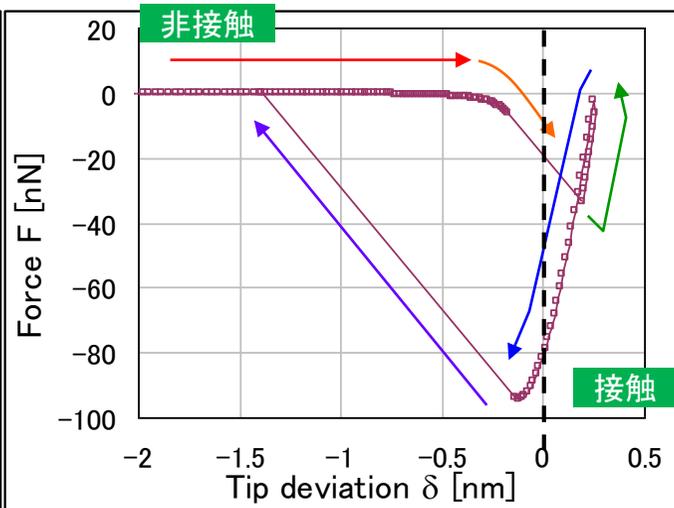
カンチレバーのバネ定数が、フォースカーブのヒステリシスに大きく影響することを再現

粘弾性を持つ試料と探針の接触の様子をシミュレーションによって調べ、フォースカーブ等を求めることができる。

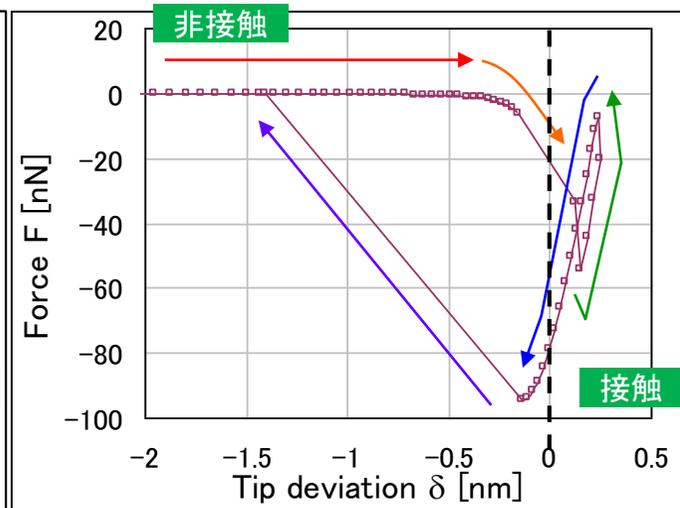
真空中、カンチレバーのばね定数 小



真空中、カンチレバーのばね定数 大



液体中、カンチレバーのばね定数 大



ばね定数が小さ過ぎるため、凝着力に逆らえず、試料から探針が離れない。

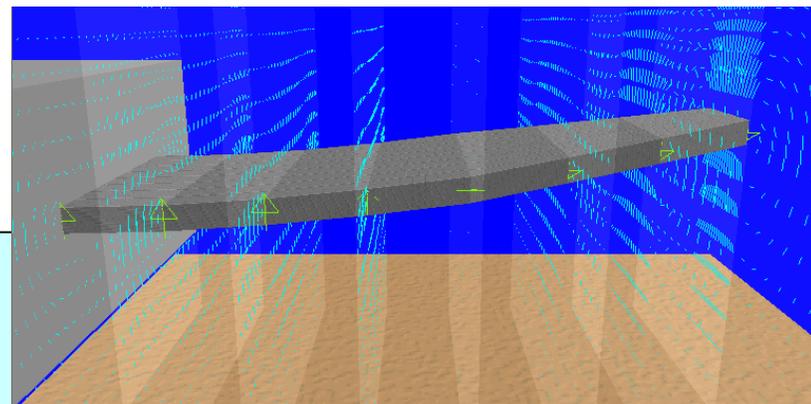
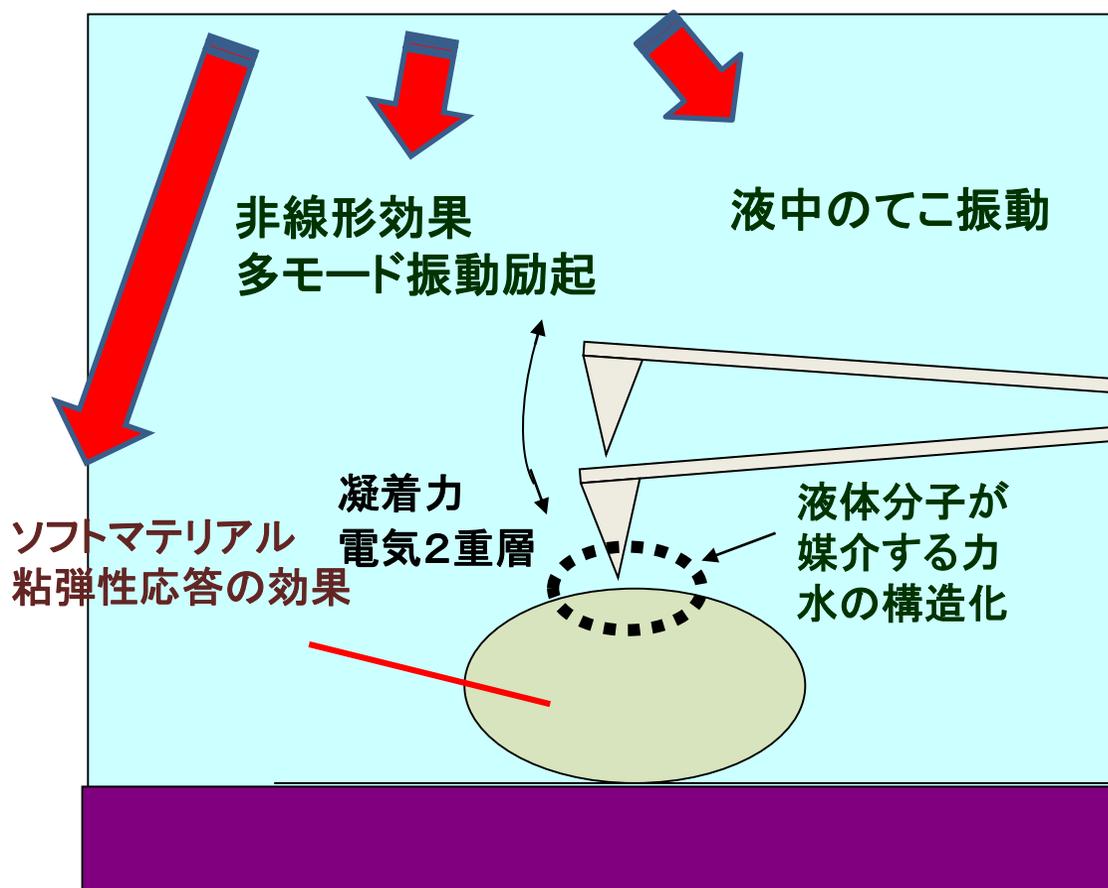
1. 探針が試料表面に近づく。
2. 試料表面から上部に突き出た部分で接触し、試料の内部に押し込まれる。
3. 凝着力がゼロになる位置まで押し込まれる。
4. 試料から離れる方向に引き戻される。
5. 試料から離脱する。

探針が試料に接触する過程で、探針の動きが流体の影響を受けている。

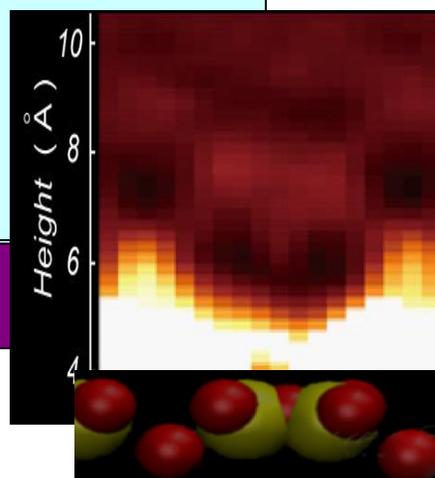
【LiqAFM】液中動的AFMの理論とシミュレーション

LiqAFM

AFM理論の課題



マイカ上の水のAFM像
水の構造化を示す

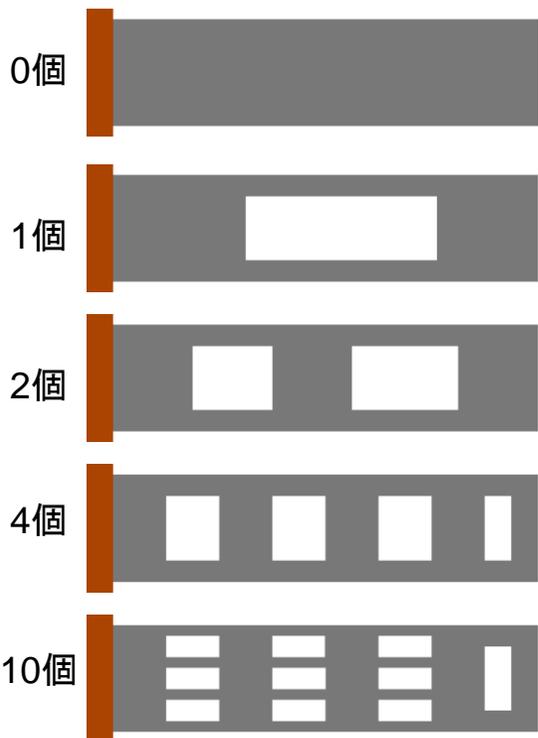


【LiqAFM】液中カンチレバーの固有振動解析

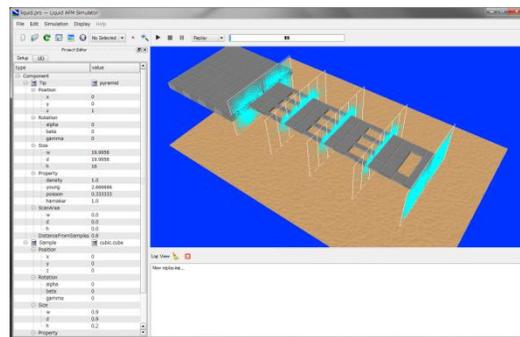
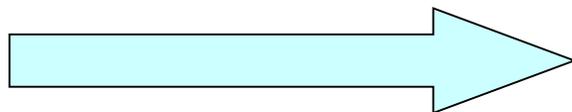
LiqAFM

液中平板状カンチレバーの振動

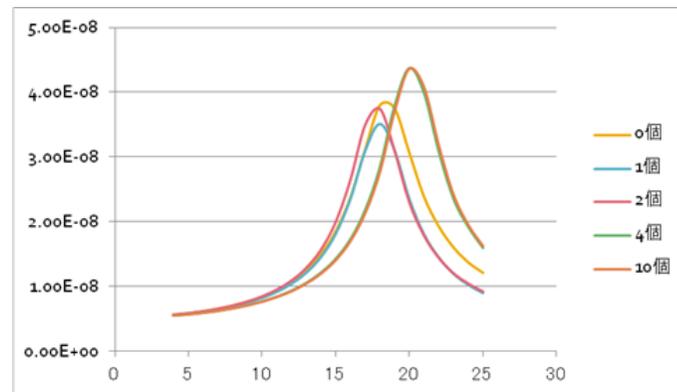
カンチレバーに穴を開ける



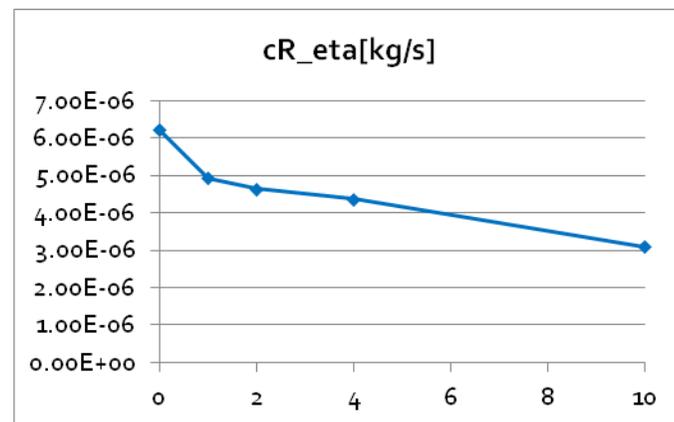
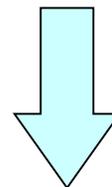
カンチレバーを流体中で強制振動させる。強制振動周波数を変化させて、カンチレバーの振幅の収束値を求める。



シミュレート中の概観



粘性抵抗力係数を求める。



孔の個数が増えると、粘性抵抗力係数が減少することが理解できる。

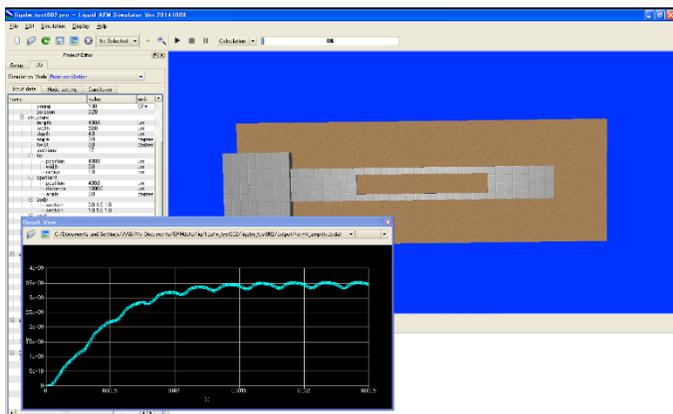
様々な形状のカンチレバーに対応

【LiqAFM】非粘弾性試料解析モード

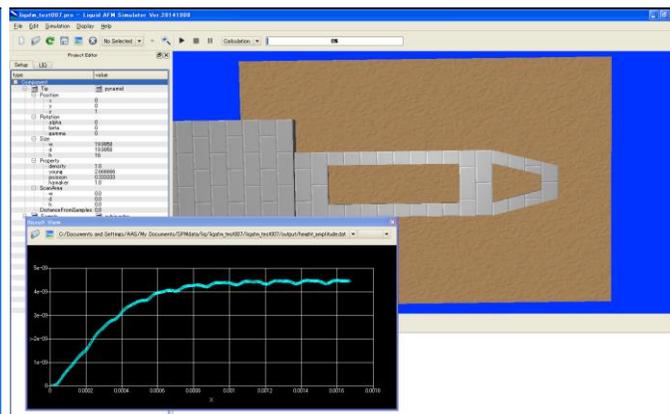
様々な形状のカンチレバーに対応

LiqAFM

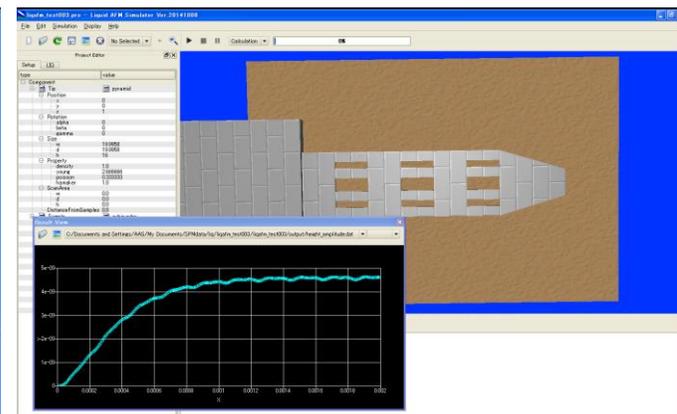
試料表面上の一点において、カンチレバーの根元を外力によって一定の周波数で振動させ、その時間発展を計算します。この際、試料は粘弾性の性質を持っておらず、探針が試料に接触しても凝着力が生じないと仮定します。



液体中で振動するカンチレバーの、振幅の時間変化を調べます。カンチレバーは、短冊形状で**1個の孔**が開いているとしています。液体中でカンチレバーの根元を外部から強制的に励振させ、その際の、励振周波数成分の振幅の時間変化を調べます。探針と試料表面の間の距離は十分大きく取られていて、探針は試料に接触しないように設定されています。



液体中で振動するカンチレバーの、振幅の時間変化を調べます。カンチレバーは、短冊形状で**2個の孔**が開いているとしています。液体中でカンチレバーの根元を外部から強制的に励振させ、その際の、励振周波数成分の振幅の時間変化を調べます。探針と試料表面の間の距離は十分大きく取られていて、探針は試料に接触しないように設定されています。

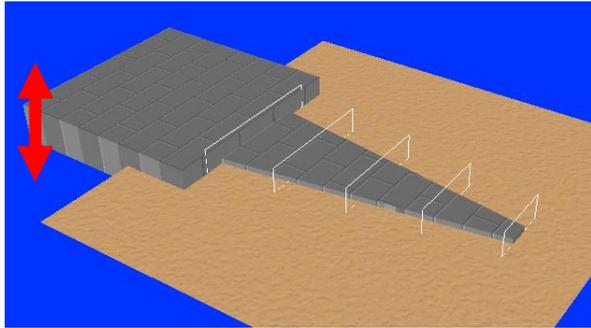


液体中で振動するカンチレバーの、振幅の時間変化を調べます。カンチレバーは、短冊形状で**多数の孔**が開いているとしています。液体中でカンチレバーの根元を外部から強制的に励振させ、その際の、励振周波数成分の振幅の時間変化を調べます。探針と試料表面の間の距離は十分大きく取られていて、探針は試料に接触しないように設定されています。

【LiqAFM】溶媒を変えたときの粘弾性解析の比較

溶媒として水、エタノール、n-ヘキサデカンを選び、カンチレバーの振動の条件を揃えて粘弾性解析のシミュレートを行った。

先端に探針を取り付けたカンチレバー



Condition of the cantilever

- Length: 400 μm
- Width: 150 to 30 μm
- Thickness: 15 μm
- Frequency: 40 kHz
- Amplitude: 10 nm
- 2048 steps/cycle

動粘性係数は、水<エタノール<n-ヘキサデカンの順に大きくなる。
 今回のシミュレートでは、粘弾性解析によって得られたフォースカーブには溶媒による差異がほとんど見られなかった。ただしカンチレバー振動の時間変化にははっきりと違いが現れている。

Water

Kinematic viscosity:
 $0.891 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Density:
 $997.0 \text{ kg}/\text{m}^3$

Ethanol

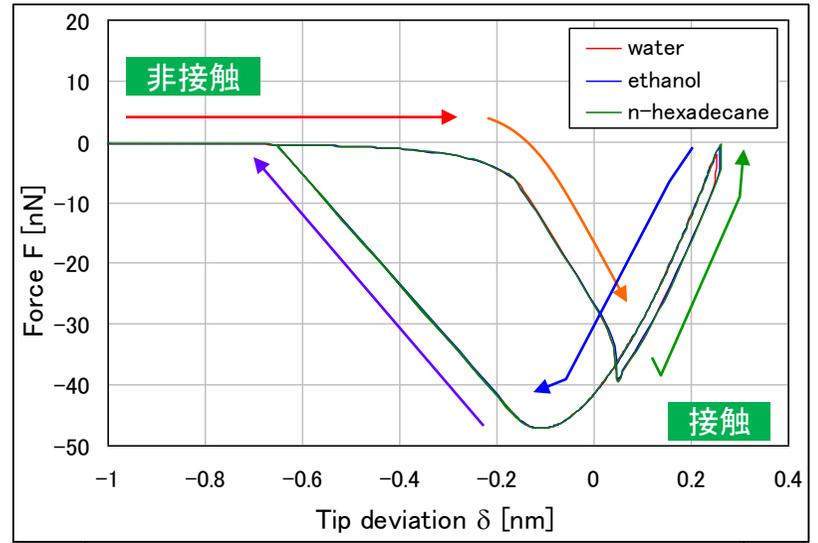
Kinematic viscosity:
 $1.396 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Density:
 $785.0 \text{ kg}/\text{m}^3$

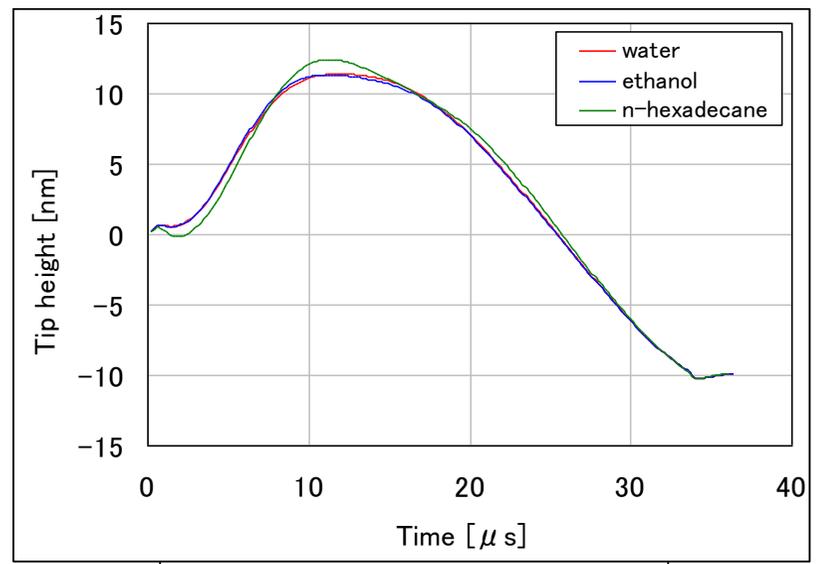
n-hexadecane

Kinematic viscosity:
 $4.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Density:
 $769.99 \text{ kg}/\text{m}^3$



Force to the tip vs. tip deviation



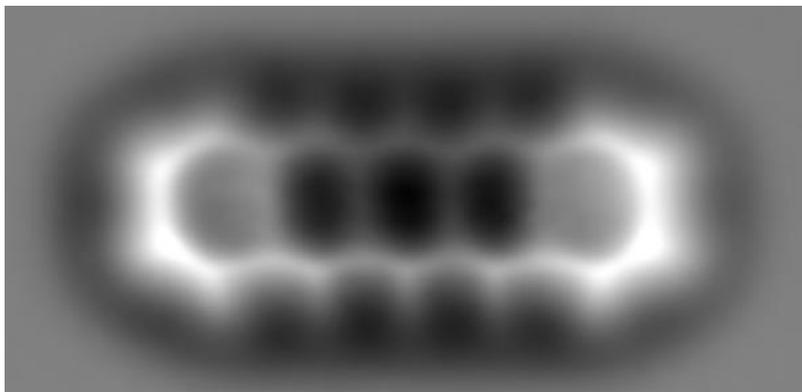
Head height vs. time

LiqAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 試料の表面張力・ヤング率の値を指定することにより、粘弾性接触力学を考慮したシミュレーションが可能で、探針が試料表面に凝着する過程も再現できます
- 探針が試料表面に凝着した際の、探針が感じる凝着力の変化のヒステリシスも再現可能です
- 将来的には、粘弾性接触力学を考慮した上での、液中環境下での、周波数シフトAFM像、位相シフトAFM像のシミュレーションが可能となるよう、計算機能追加が行われる予定です

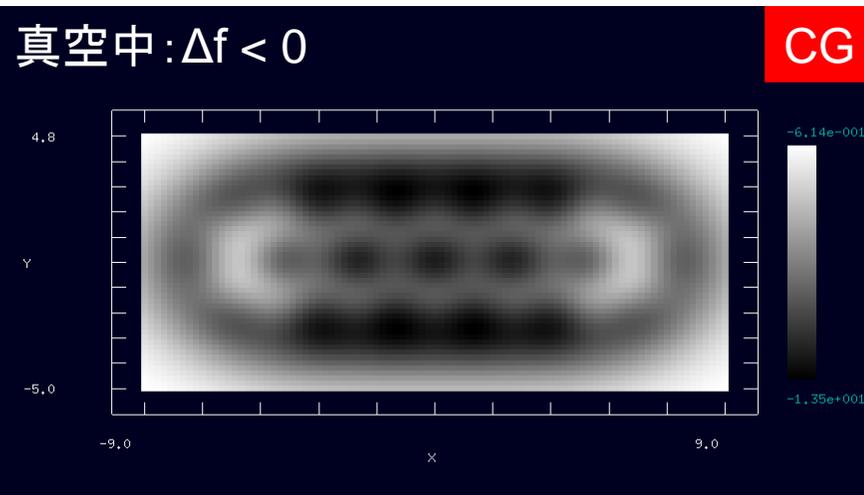
【CG】ペンタセンのAFM(周波数シフト像)観察とシミュレーション

周波数シフト像の実験結果



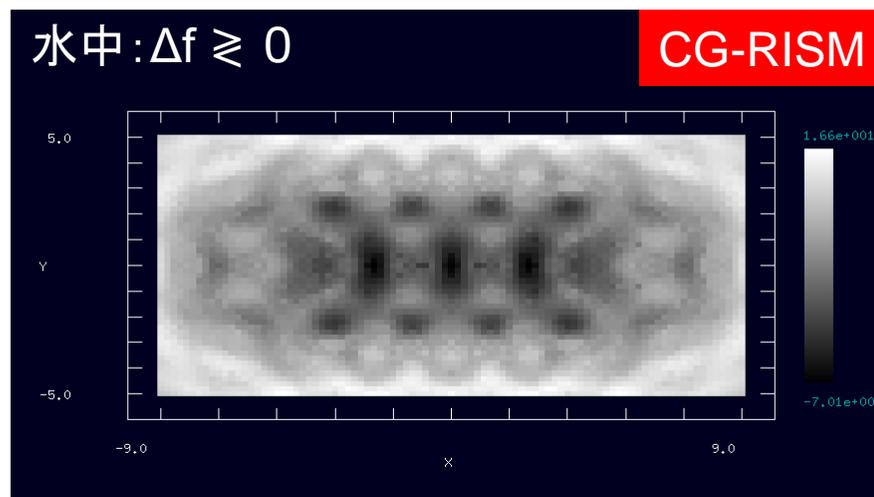
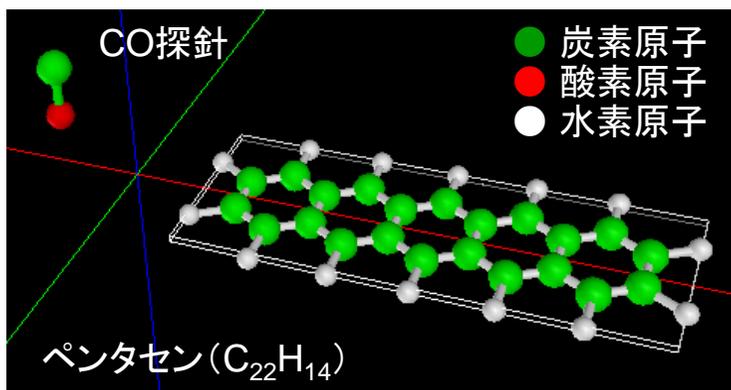
L. Gross *et al.*, Science **325**, 1110-1114 (2009).

周波数シフト像のシミュレーション



Good agreement

水中のシミュレートも可能

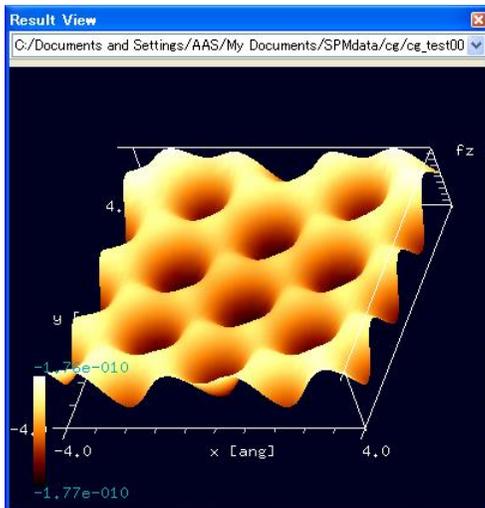
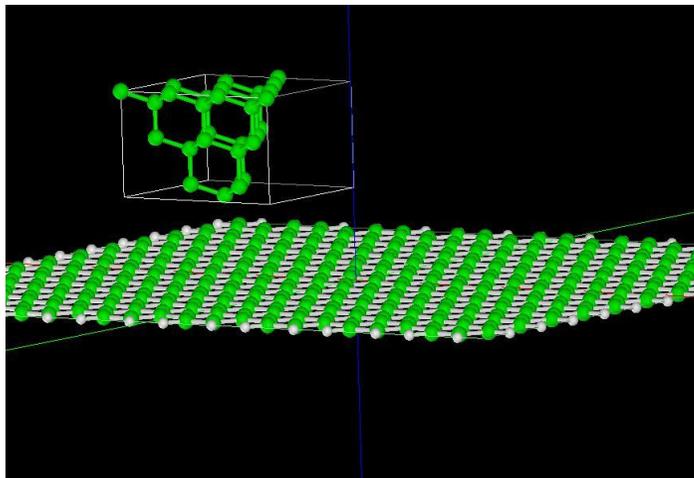


【CG】高さ一定モード

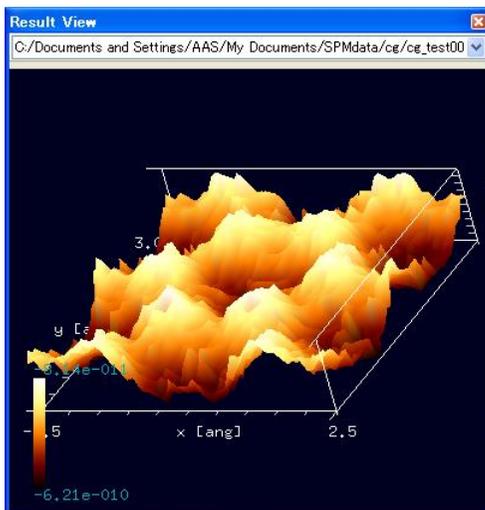
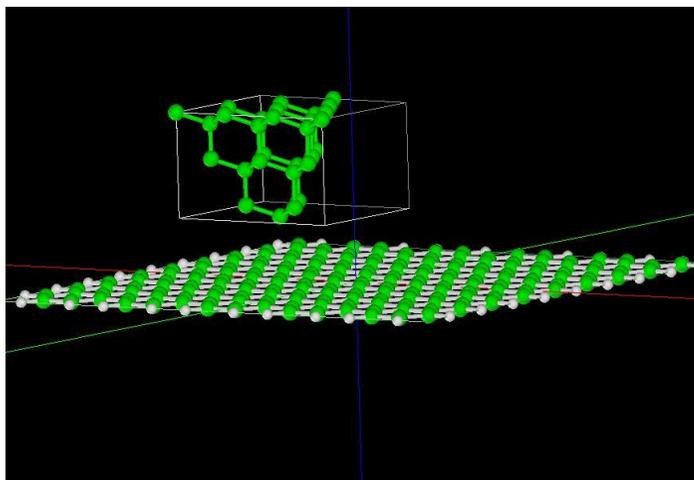
CG

CG-RISM

探針を高さ一定で平面上を走査し、探針に作用する力を計算します。



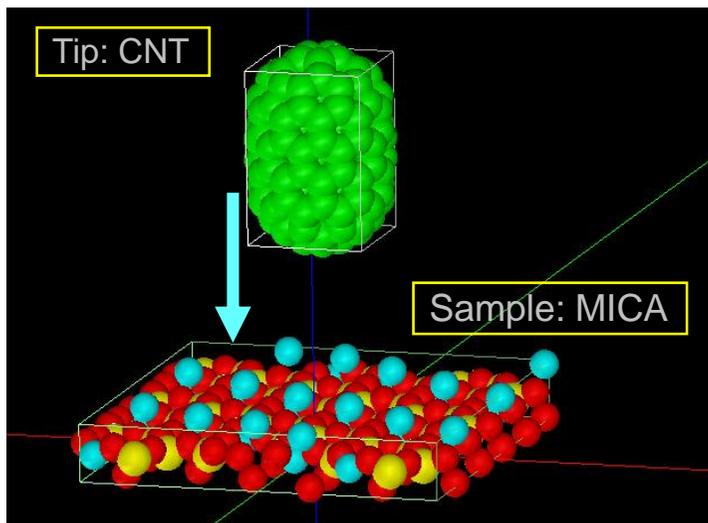
ダイヤモンド探針による、グラフェンシートの高さ一定モード真空中AFMシミュレーション



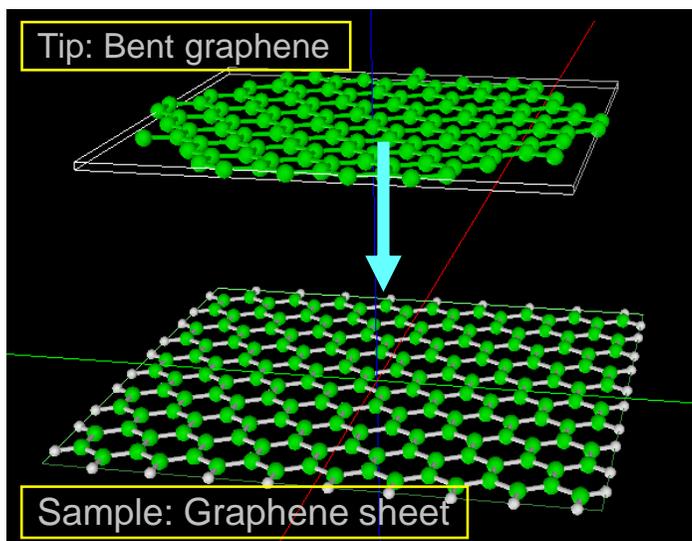
ダイヤモンド探針による、グラフェンシートの高さ一定モード水中AFMシミュレーション

真空中と水中で、AFM像に大きな違いが表れることが確認可能

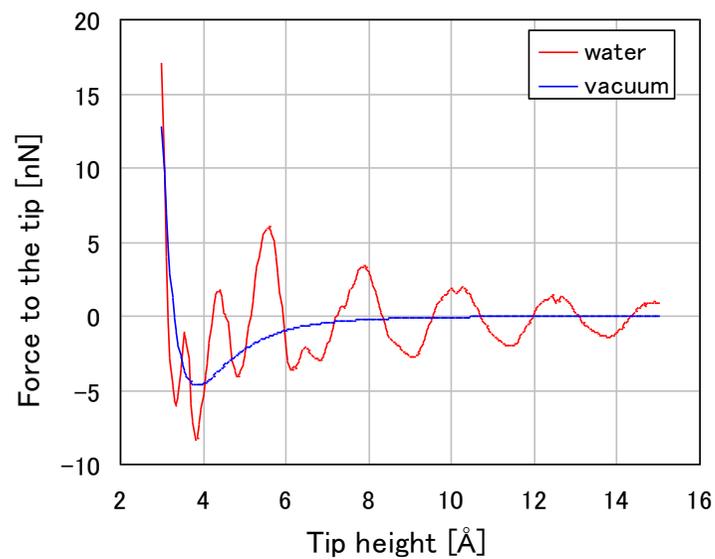
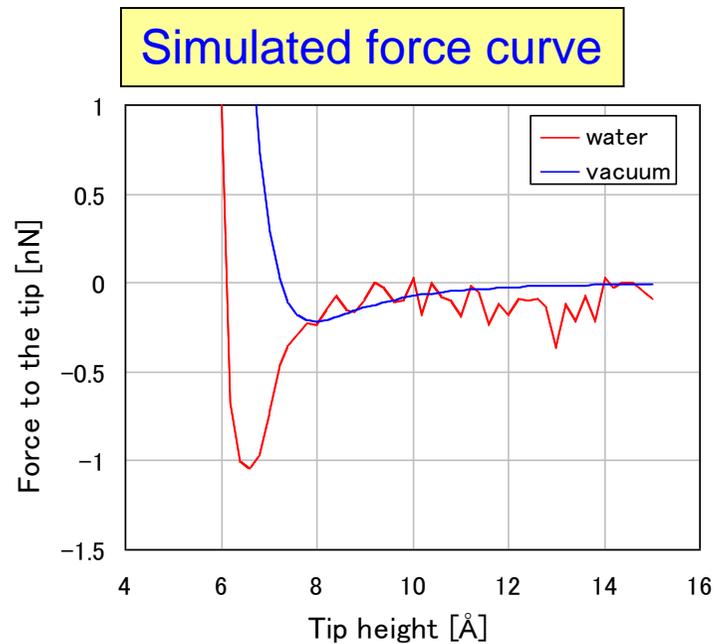
【CG-RISM】水中のフォースカーブシミュレーション



CNT tip approaches a mica in water



Bent graphene approaches a graphene sheet in water



水中の場合、水和構造による振動的振舞いが現れる。

(参考)MICAのフォースカーブ

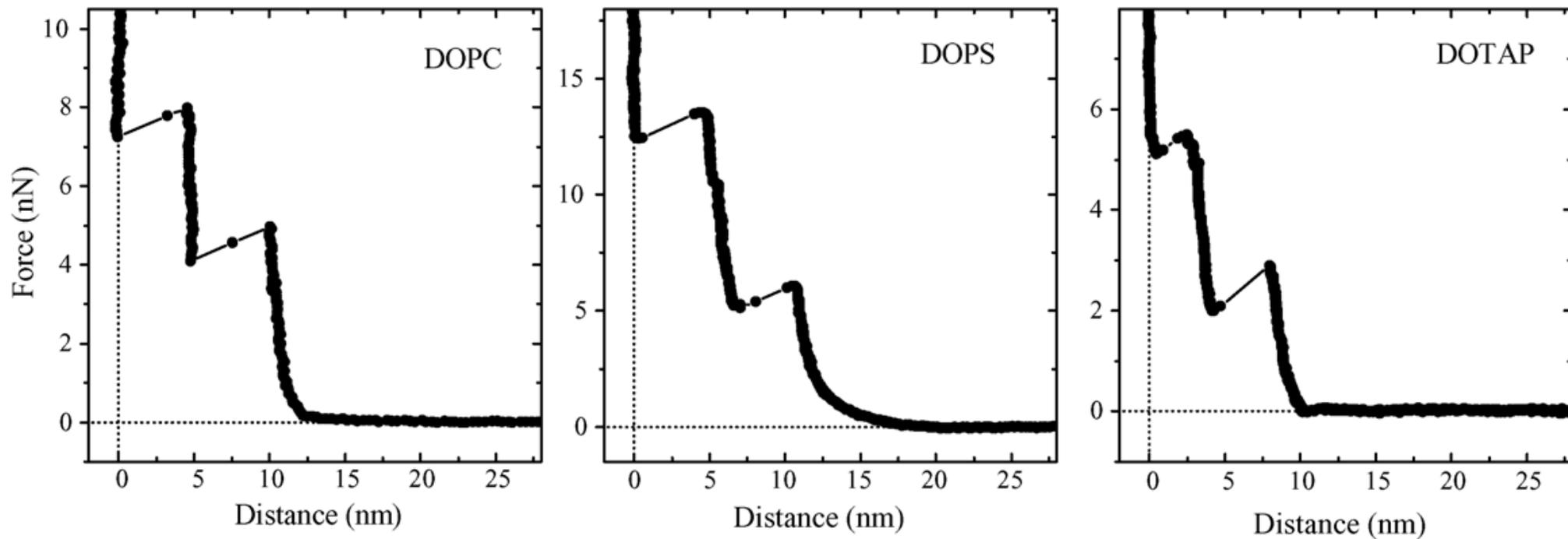


Fig. 36. Typical force-vs.-distance curve measured on a planar mica surface in buffer after exposure to 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC), 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine (DOPS), and 1,2-dioleoyl-3-trimethylammonium-propanechloride (DOTAP) vesicles. The AFM tips were first coated with chromium and gold and then with a monolayer of mercapto undecanol ($\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$). For details see Ref. [738].

Hans-Juergen Butt et. al, Surface Science Reports 59 (2005) 1–152.

Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications

LiqAFMタッピング機能追加

2016.12. ICSPM24_ハワイ応用物理学会ポスターセッション

液中環境下でのAFM(原子間力顕微鏡)における粘弾性 動力学の数値計算シミュレーション

高分子・ソフトマテリアル等の試料に対して、AFM周波数シフト像、位相シフト像を求めることができます。位相シフトの値は、探針－試料間のフォースカーブのヒステリシスを反映した物理量となっており、系の散逸の度合いを表しています。

LiqAFMタッピング機能追加

周波数シフトと位相シフトの値から、試料のヤング率、表面張力、基板からの高さの、三種類のパラメータ値を逆算する機能が追加されました。パラメータ値を求める方法として、パラメータ空間内を大域的に探索する方法と、局所的に探索する方法の、二種類が用意されています。

CG-RISMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 液中環境下での有機材料の周波数シフトAFM像シミュレーションが、Åオーダーで実行可能です
- CGソルバとの併用により、真空中と液中での周波数シフトAFM像の違いを比較検討することが可能です
- 液中環境下でのAFM実験において、試料・探針の分子構造の変形・緩和過程を再現できます

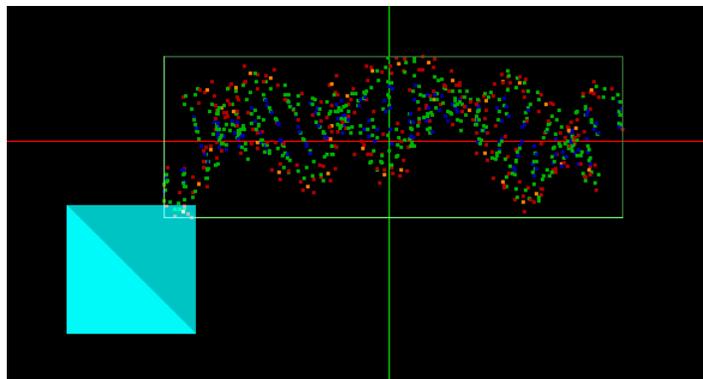
FemAFM(DLVO理論解析モード)

DNA分子のAFM画像シミュレーション

高さ一定モード

ピラミッド型SiO₂探針

探針と試料の最短距離: 7.75[Å]



DNA分子のらせん構造が
良く表れている

イオン溶液濃度: 0.5[M]

イオン電荷: $z = \pm 1$

温度: 300[K]

溶液の比誘電率: 80.4

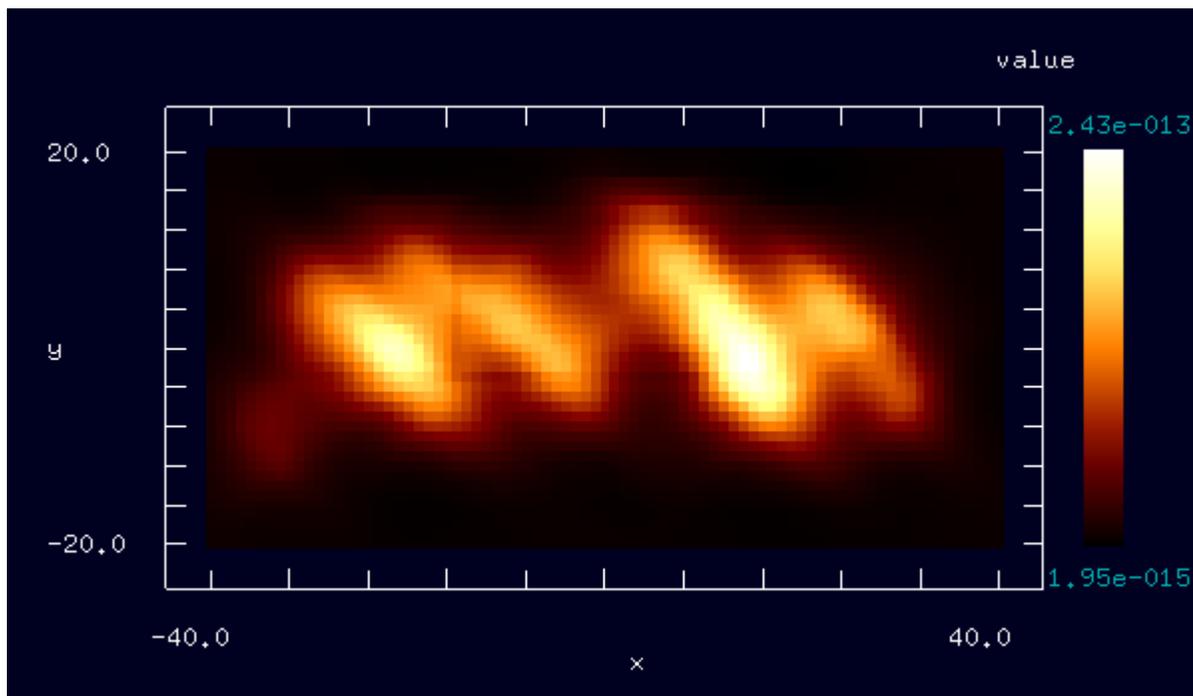
探針の表面電位(バックグラウンド一定値): - 0.025[V]

表面電位に由来する探針の表面電荷密度: -0.0407[C/m²]

試料の表面電位(バックグラウンド一定値): - 0.025[V]

表面電位に由来する試料の表面電荷密度: -0.0407[C/m²]

デバイ長さ: 4.37E-10[m]



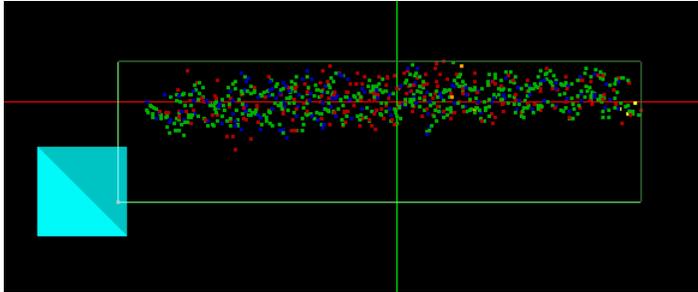
FemAFM(DLVO理論解析モード)

コラーゲン分子のAFM画像シミュレーション

高さ一定モード

ピラミッド型SiO₂探針

探針と試料の最短距離: 8.29[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

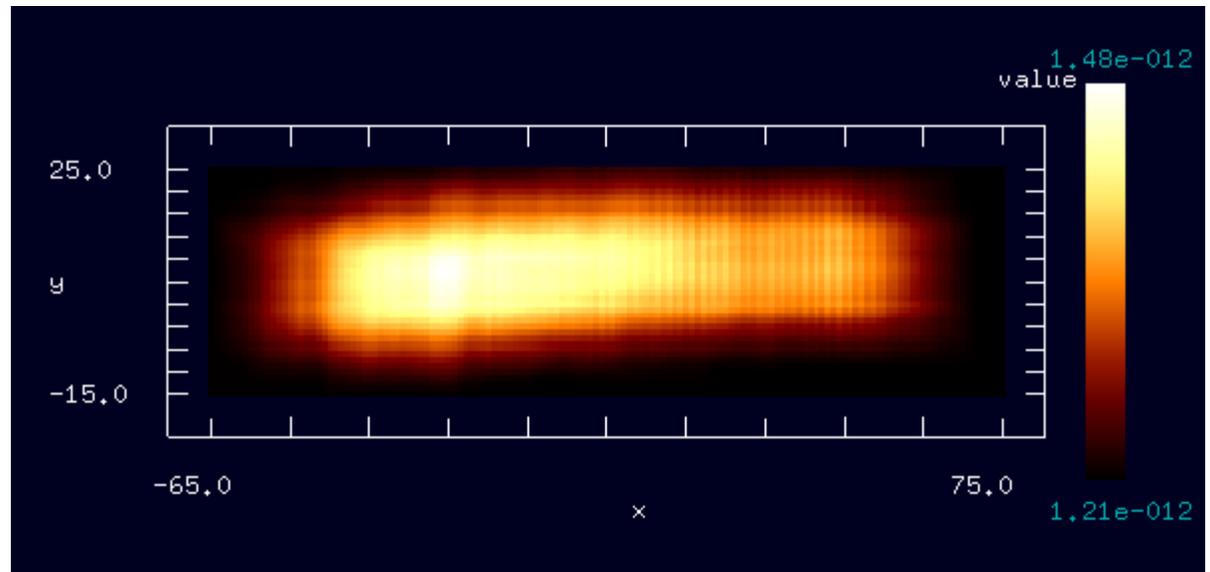
探針の表面電位(バックグラウンド一定値): - 0.05[V]

表面電位に由来する探針の表面電荷密度: -0.0115[C/m²]

試料の表面電位(バックグラウンド一定値): - 0.05[V]

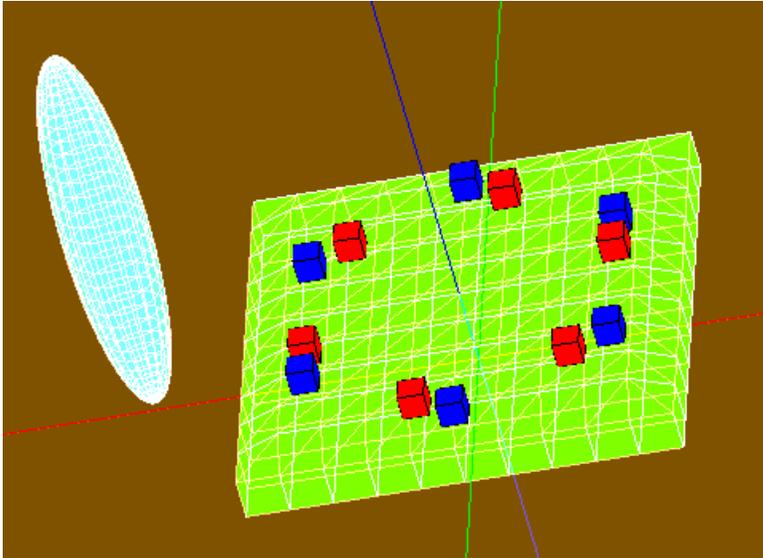
表面電位に由来する試料の表面電荷密度: -0.0115[C/m²]

デバイ長さ: 3.09E-9[m]



FemAFM_DLVOを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- コロイド溶液中の高分子材料のAFM像をミクロンオーダーからナノメートルオーダーで求めることができます
- タンパク質の構造データは、ProteinDataBankと呼ばれる、一般に公開されたWeb上のデータベースから取得できます
- コロイド溶液から生じる電気二重層間の斥力を評価できます



探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 1.0[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: 0.309[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]の有機材料の基板

試料基板のメッシュ幅は1[nm]とした

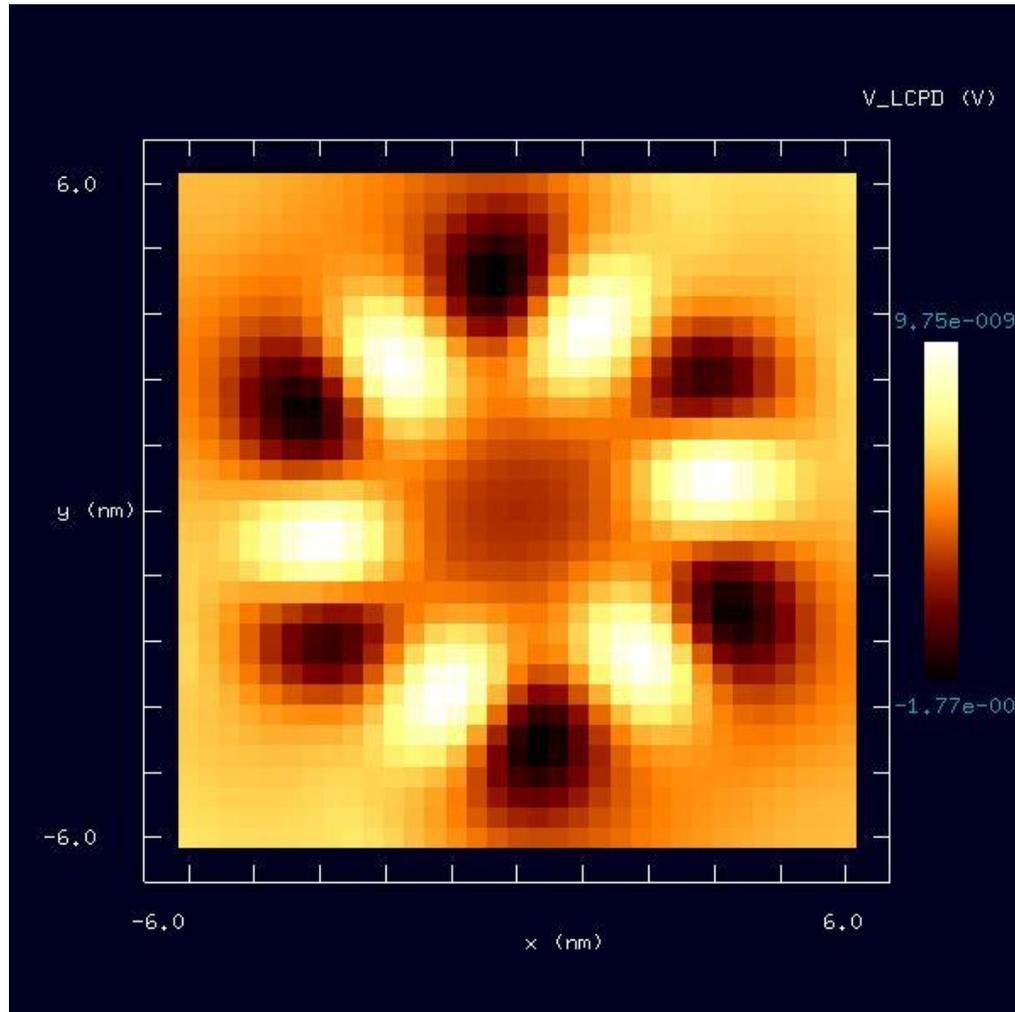
探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

探針は導体とする

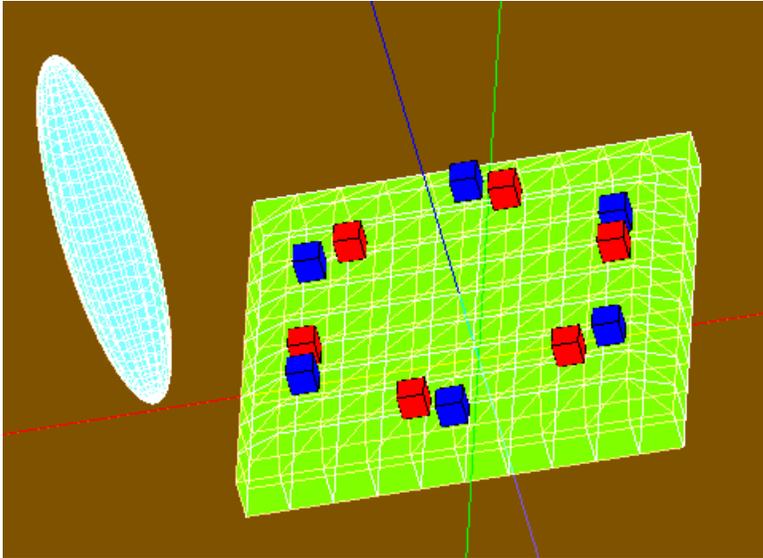
基板は電圧0[V]とする

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

LCPD(局所接触電位差)像



最大值: $9.75E-9[V]$
最小値: $-1.77E-8[V]$



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]の有機材料の基板

試料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]

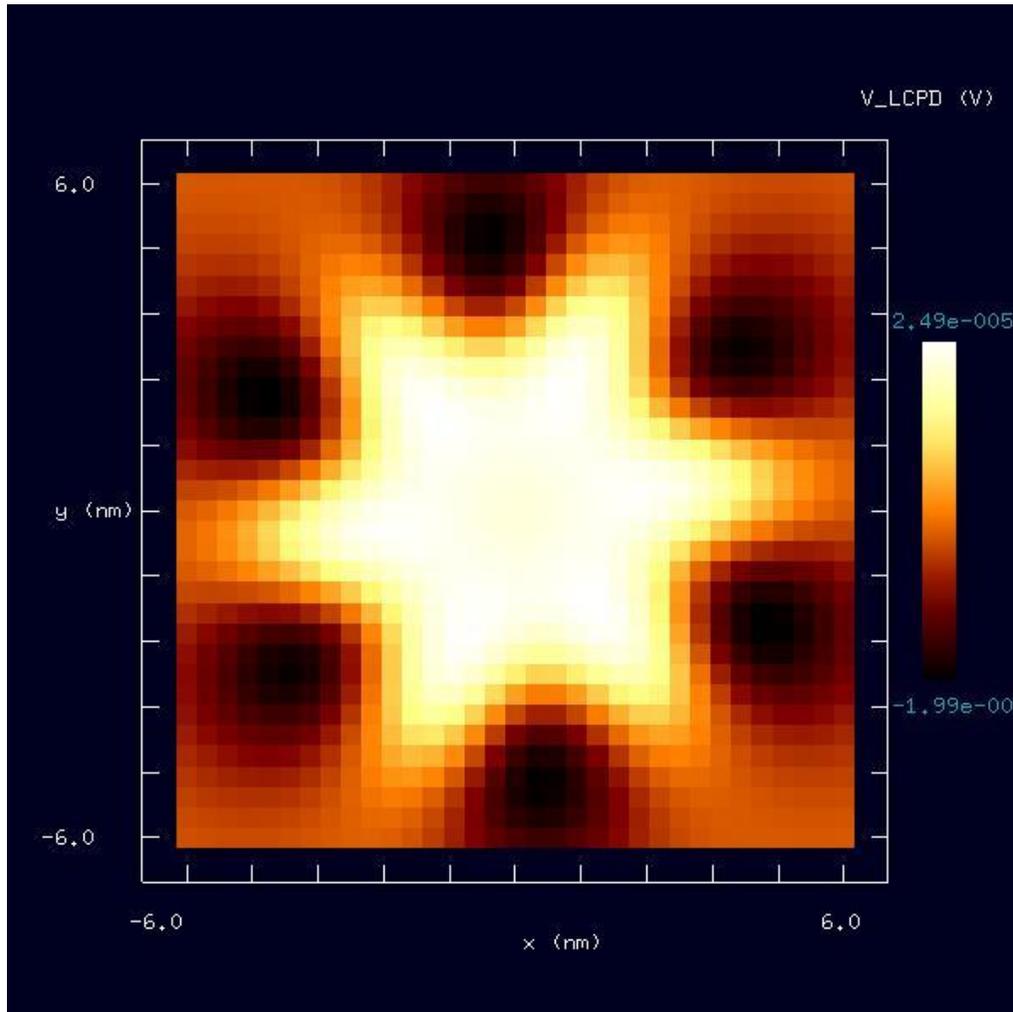
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 0.1[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 0.977[nm]

探針は導体とする

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

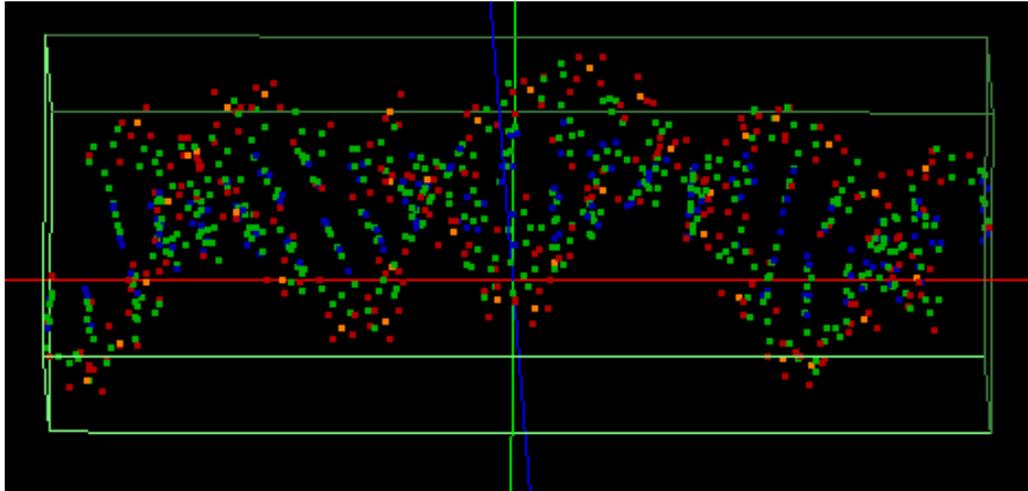
LCPD(局所接触電位差)像



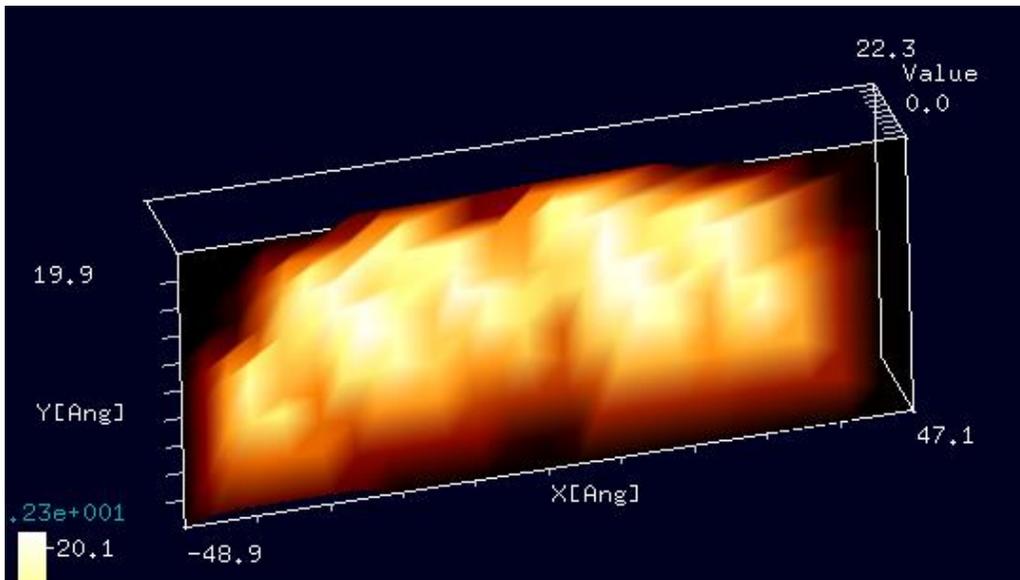
最大值: 2.49E-5[V]
最小值: -1.99E-5[V]

macroKPFM_DLVO

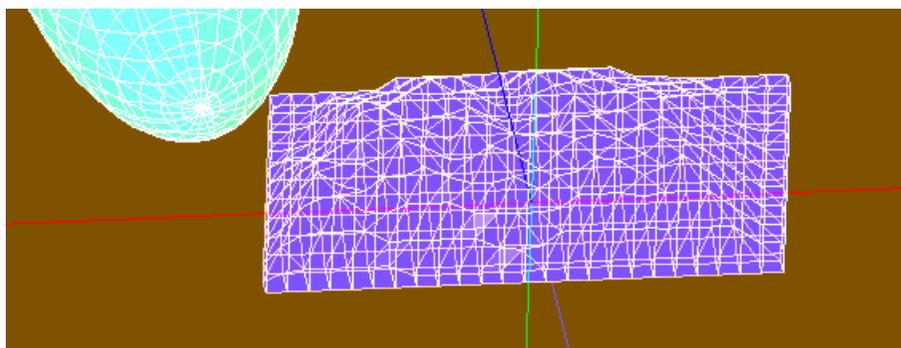
DNA分子表面に均一電荷を分布させた場合のLCPD像



DNAの分子構造図



DNA分子に対して、0.4[nm]の分解能で得られたAFM像



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:4.87[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

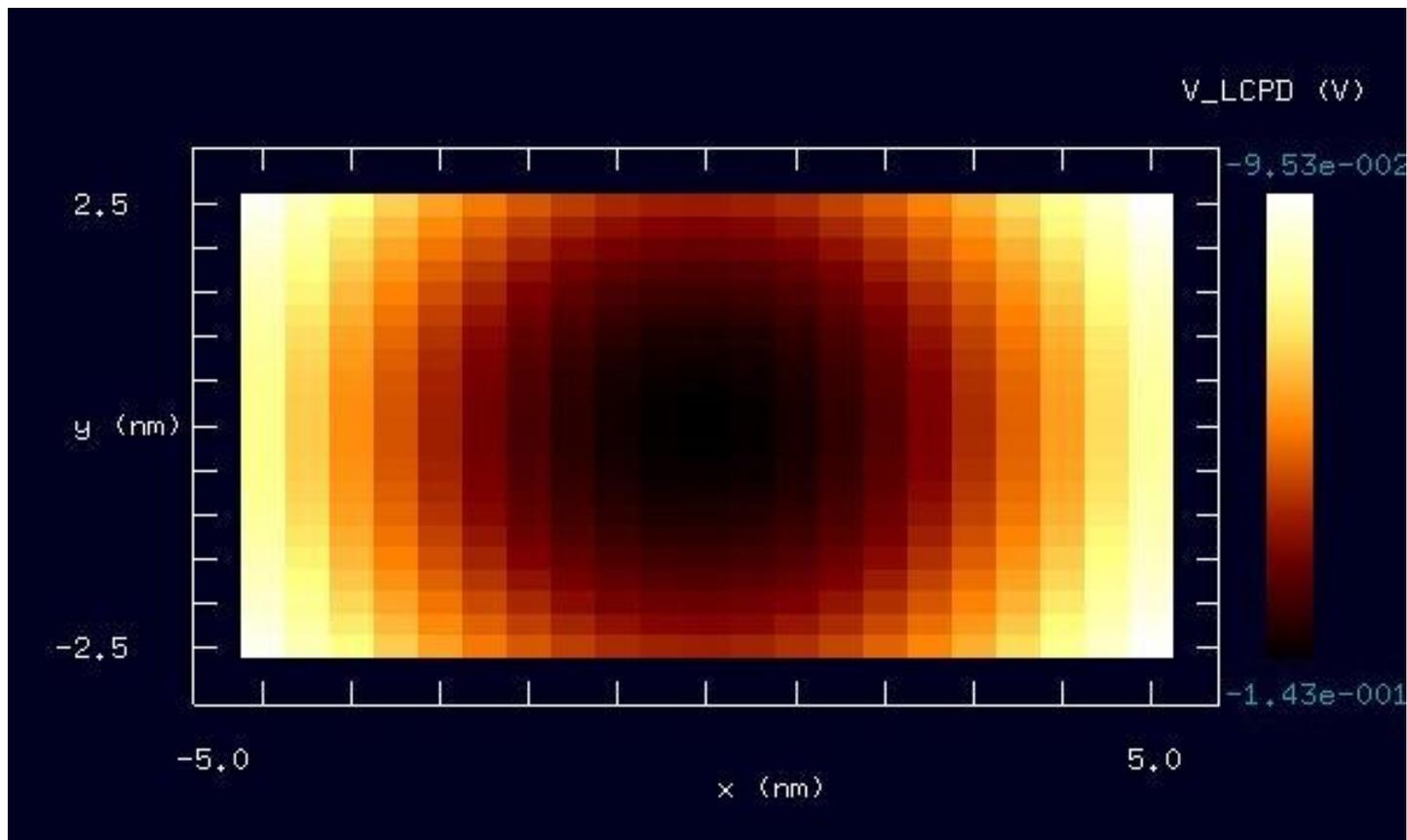
デバイ長さ:3.09[nm]

探針は導体とする

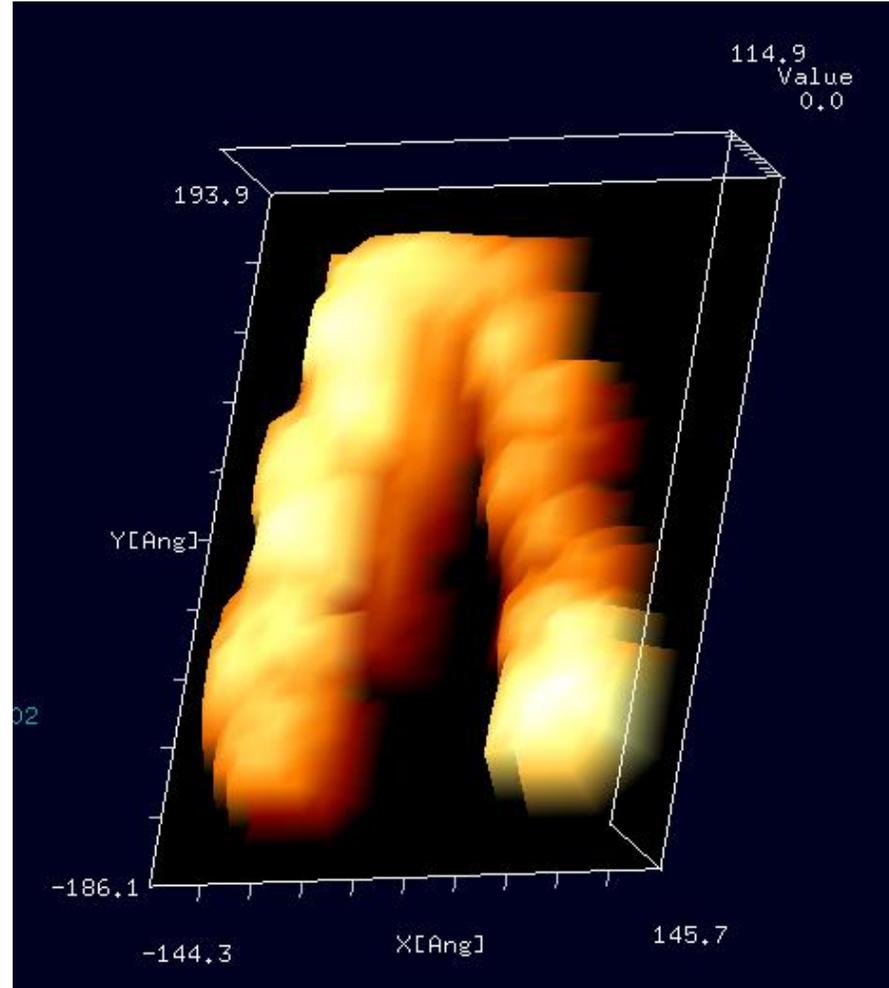
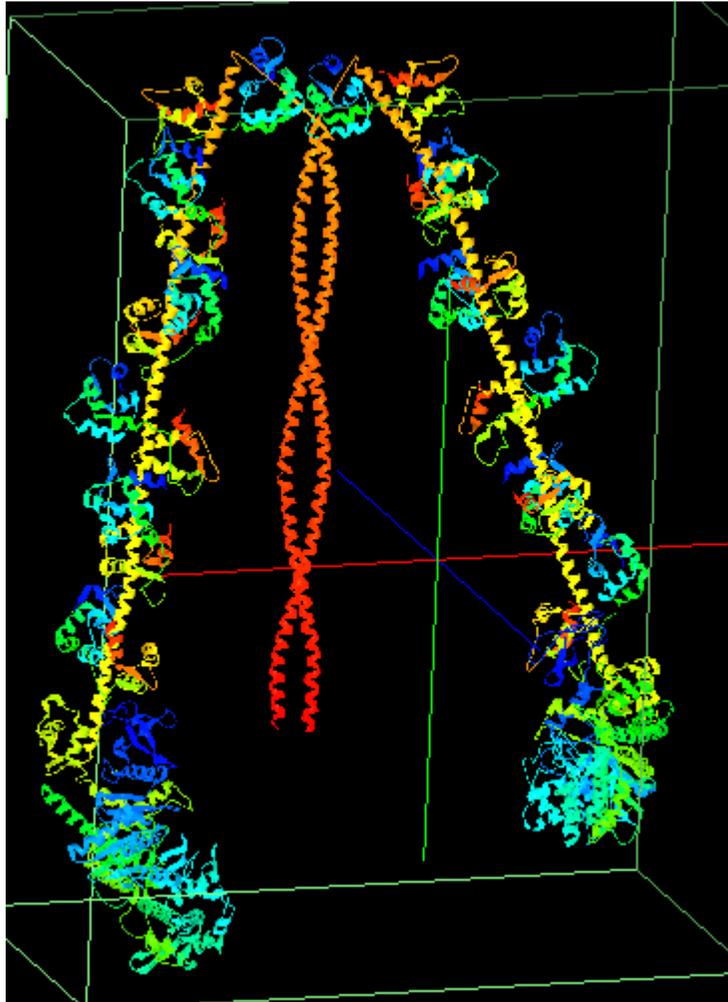
基板は電圧0[V]とする

試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、 $-3.0E-1$ [C/m²]の電荷を分
布させる

LCPD(局所接触電位差)像

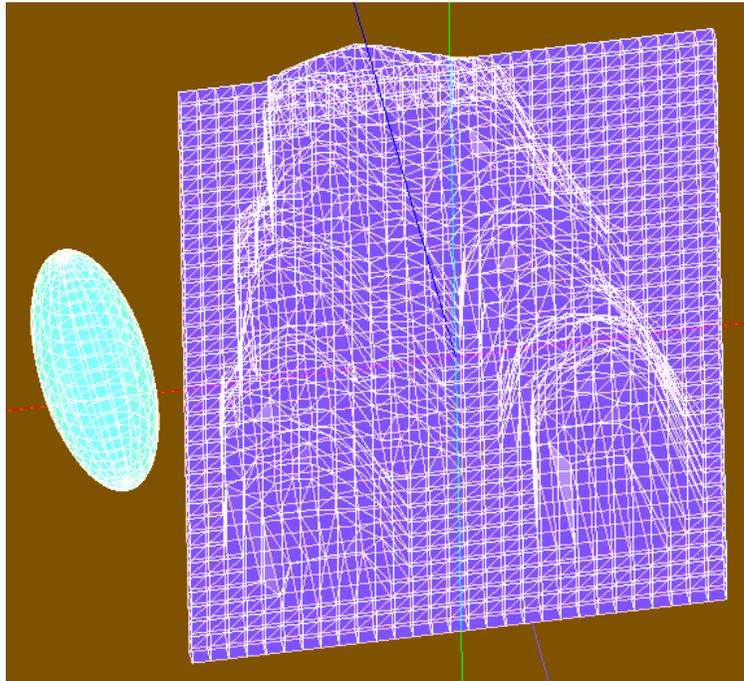


最大值: $-9.53\text{E-}2[\text{V}]$
最小値: $-1.43\text{E-}1[\text{V}]$



DNAの分子構造図

DNA分子に対して、1.0[nm]の分解能で得られたAFM像



探針: 幅6[nm]、深さ6[nm]、高さ20[nm]の
回転楕円体

試料: 幅29[nm]、深さ38[nm]、高さ12.5[nm]の
ミオシン分子

試料のメッシュ幅は1.0[nm]とした

探針先端と試料の最短距離: 5.01[nm]

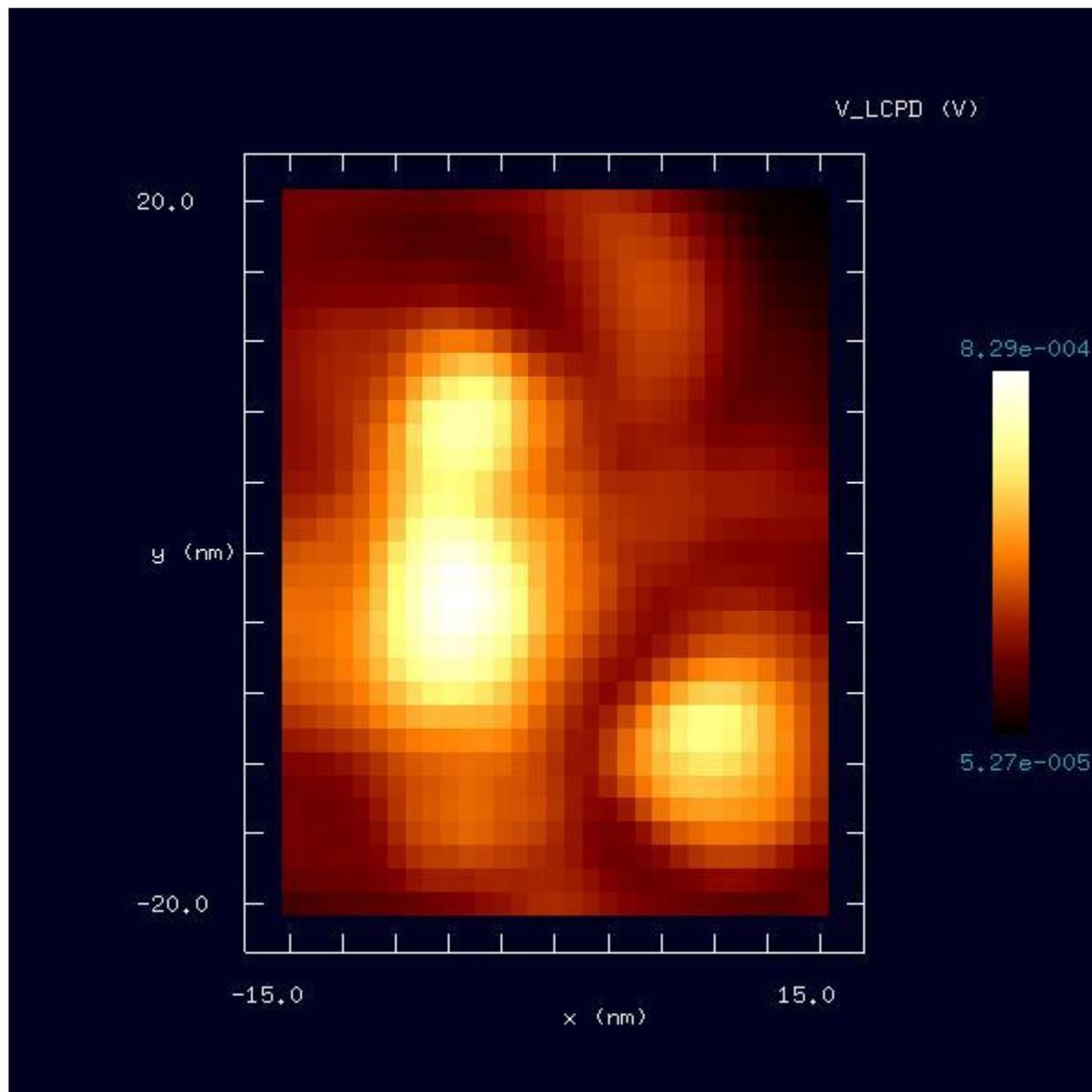
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 10.0[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 0.0977[nm]

探針は導体とする

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、 $-1.0E-4$ [C/m²]の電荷を分
布させる

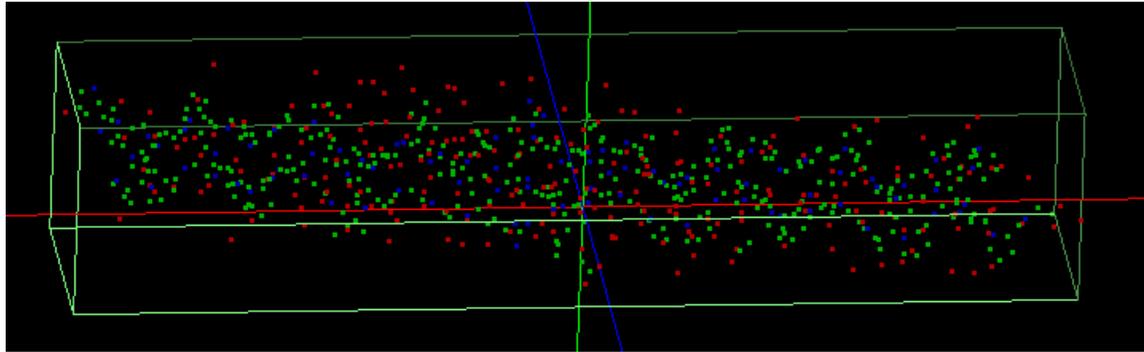
LCPD(局所接触電位差)像



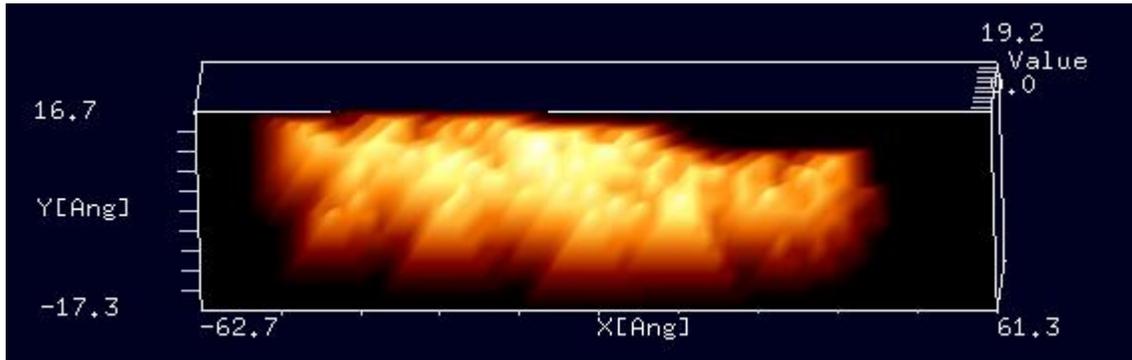
最大值: 8.29E-4[V]
最小値: 5.27E-5[V]

macroKPFM_DLVO

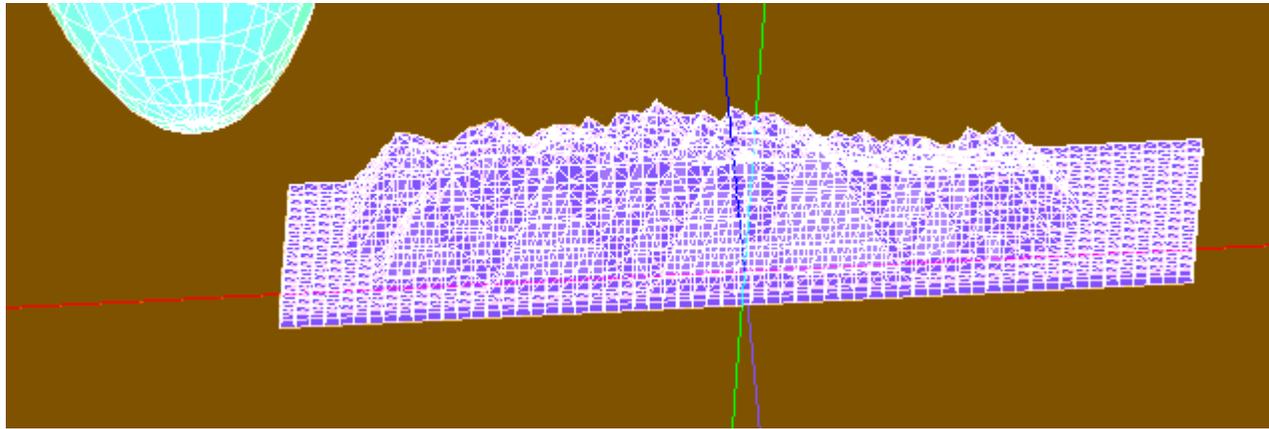
コラーゲン分子表面に均一電荷を分布させた場合のLCPD像



コラーゲンの分子構造図



コラーゲン分子に対して、0.2[nm]の分解能で得られたAFM像



試料: 幅12.4[nm]、深さ3.4[nm]、高さ2.12[nm]の
コラーゲン分子

探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 0.1[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: 0.977[nm]

探針: 幅6[nm]、深さ6[nm]、
高さ20[nm]の回転楕円体

試料のメッシュ幅は0.2[nm]
とした

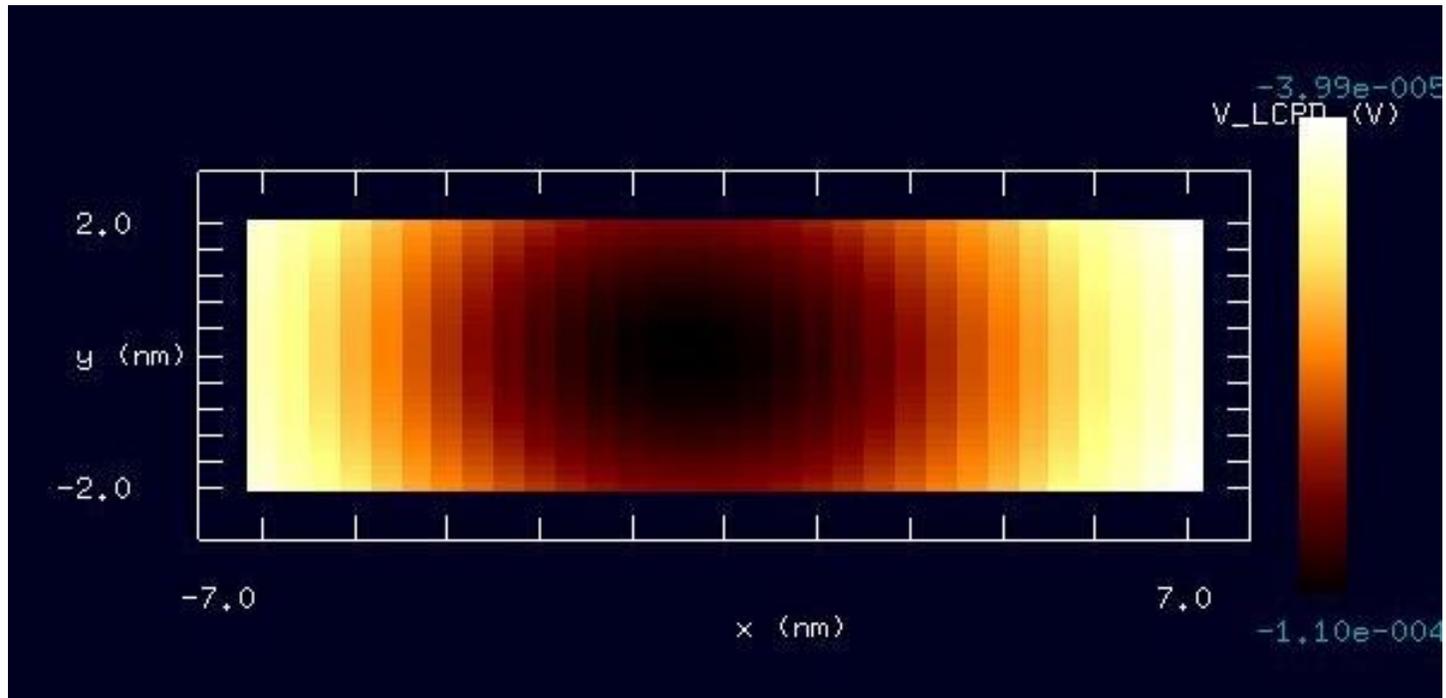
探針先端と試料の最短距離:
1.38[nm]

探針は導体とする

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、 -1.0×10^{-4} [C/m²]の電荷を
分布させる

LCPD(局所接触電位差)像

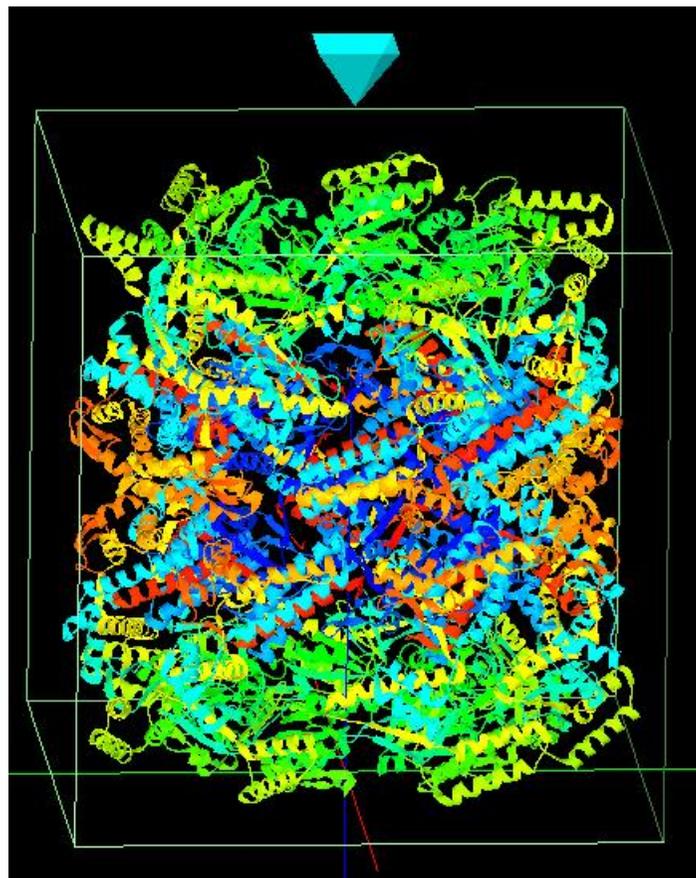


最大值: $-3.99E-5[V]$

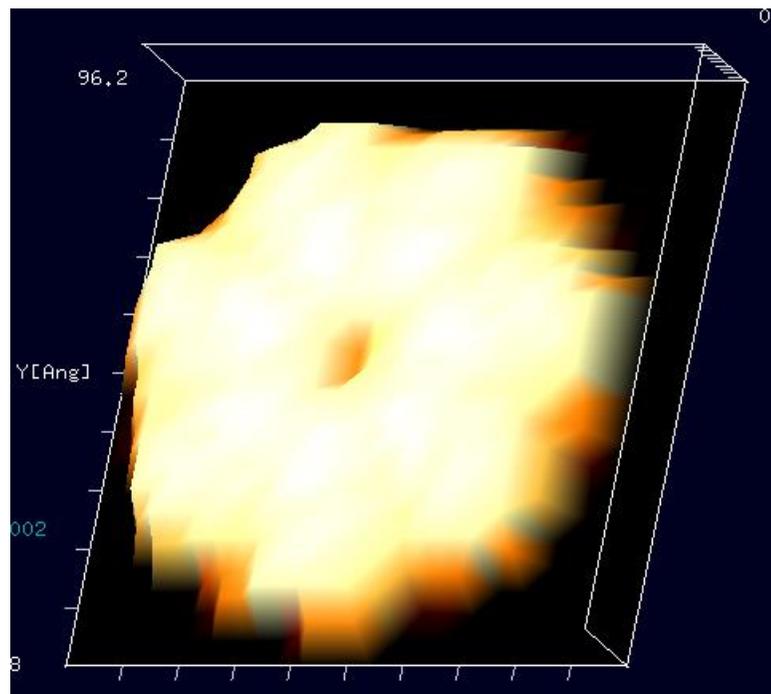
最小値: $-1.10E-4[V]$

macroKPFM_DLVO

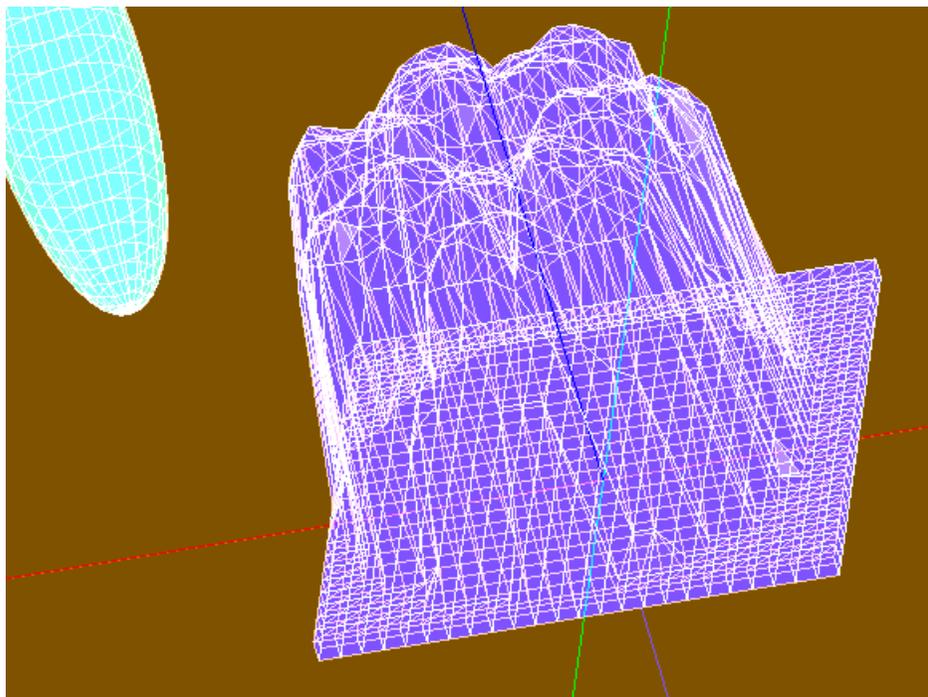
シャペロニンGroEL分子表面に均一電荷を分布させた場合の
LCPD像



シャペロニンGroELの分子構造図



シャペロニンGroEL分子に対して、
0.8[nm]の分解能で得られたAFM像



探針:幅6[nm]、深さ6[nm]、高さ20[nm]の
回転楕円体

試料のメッシュ幅は0.8[nm]とした

探針先端と試料の最短距離:2.02[nm]

探針は導体とする

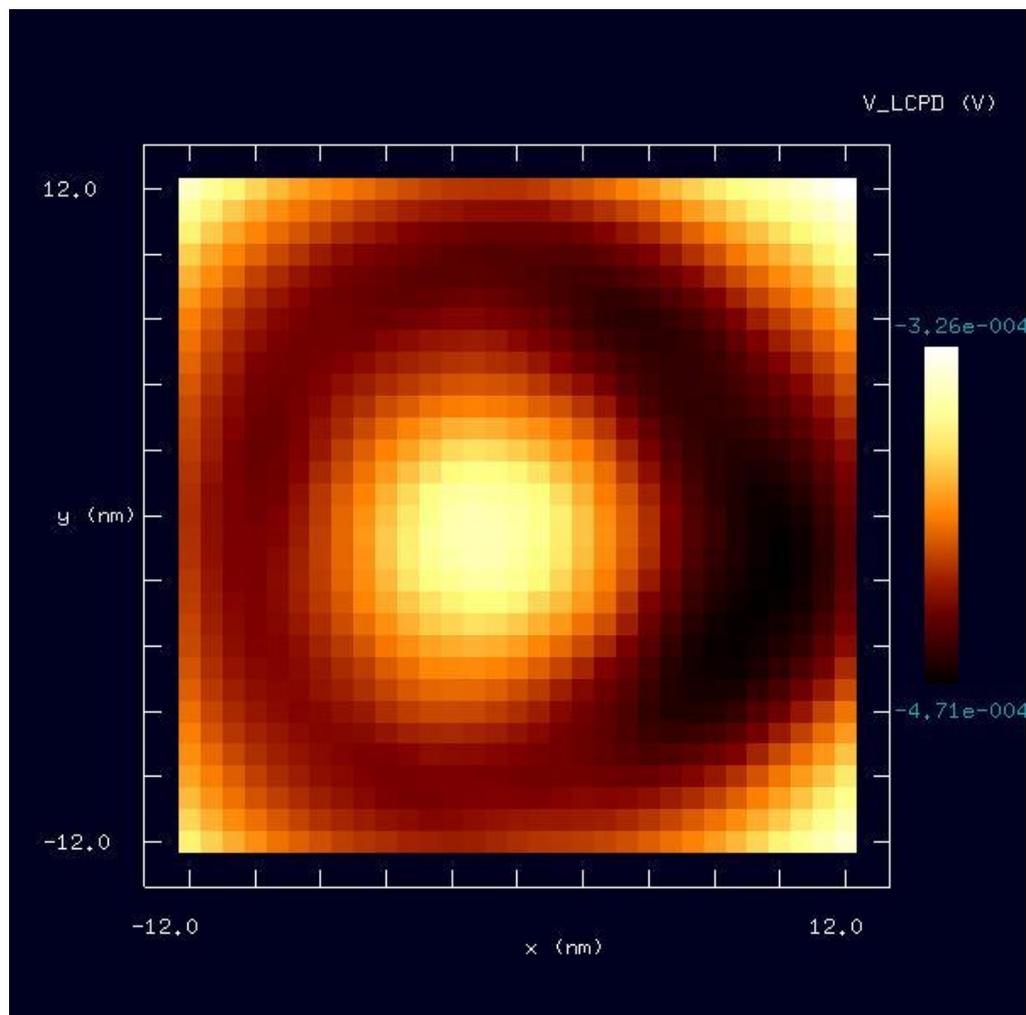
基板は電圧0[V]とする

試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、 $-1.0E-4[C/m^2]$ の電荷を分
布させる

探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度:0.1[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:0.977[nm]

試料:幅19.2[nm]、深さ19.2[nm]
、高さ15.5[nm]のコラーゲン分子

LCPD(局所接触電位差)像



最大值: $-3.26E-4[V]$
最小値: $-4.71E-4[V]$

macroKPFM_DLVOを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- コロイド溶液中の高分子材料のLCPD像をミクロンオーダーからナノメートルオーダーで求めることができます
- タンパク質の構造データは、ProteinDataBankと呼ばれる、一般に公開されたWeb上のデータベースから取得できます
- コロイド溶液から生じる電気二重層間の斥力を評価できます

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

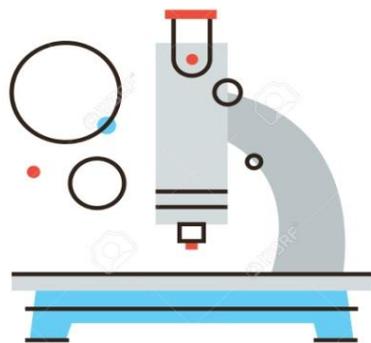
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

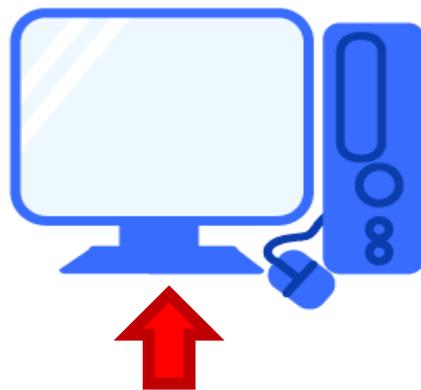
SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- 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