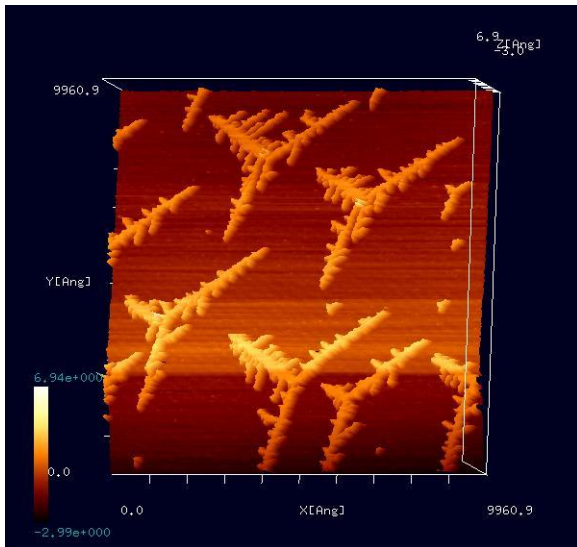


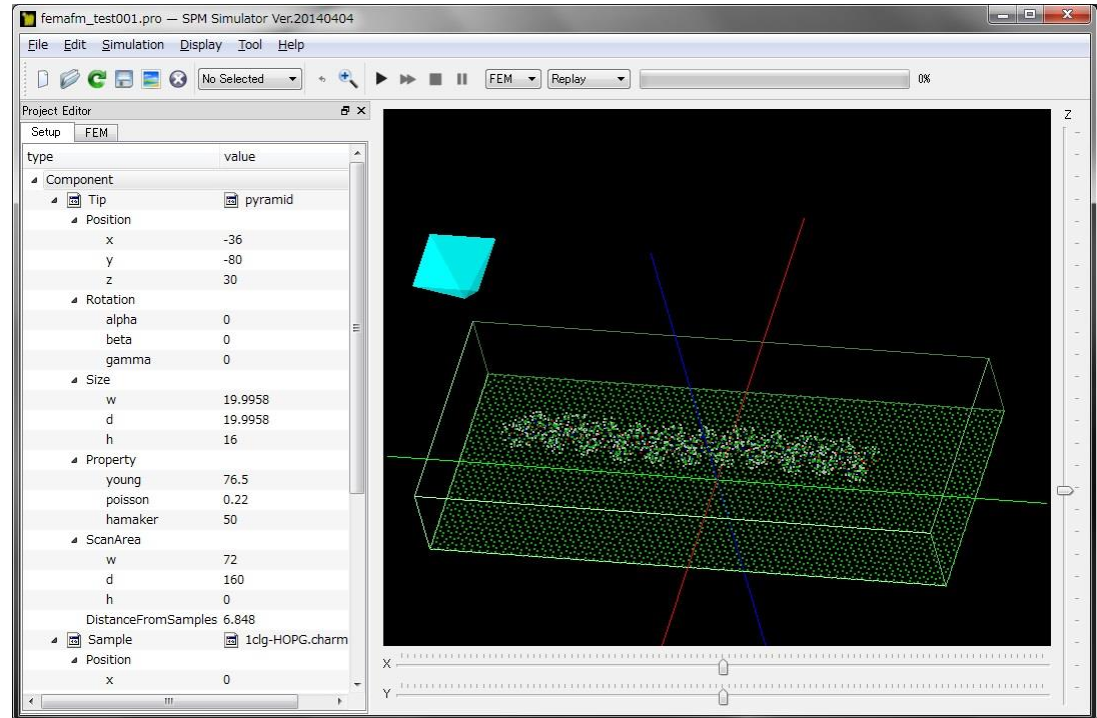
SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ 用途別機能紹介資料



[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28日

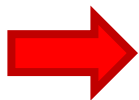
SPM実験画像処理手法イノベーション

これまで、SPM実験画像データの処理ソフトとし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こと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: 繊維状高分子の観察

Part4: 有機半導体の観察

Part5: 金属・無機半導体の観察

Part6: 触媒物質の観察

Part1: 高分子の単分子観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち高分子の単分子観察をシミュレーションできるもの

Analyzer

実験画像データデジタル処理ツール

GeoAFM

高速相互予測AFMシミュレータ

FemAFM

連続弾性体AFMシミュレータ

有限要素法

LiqAFM

液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

流体力学

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

古典論的な力場を仮定

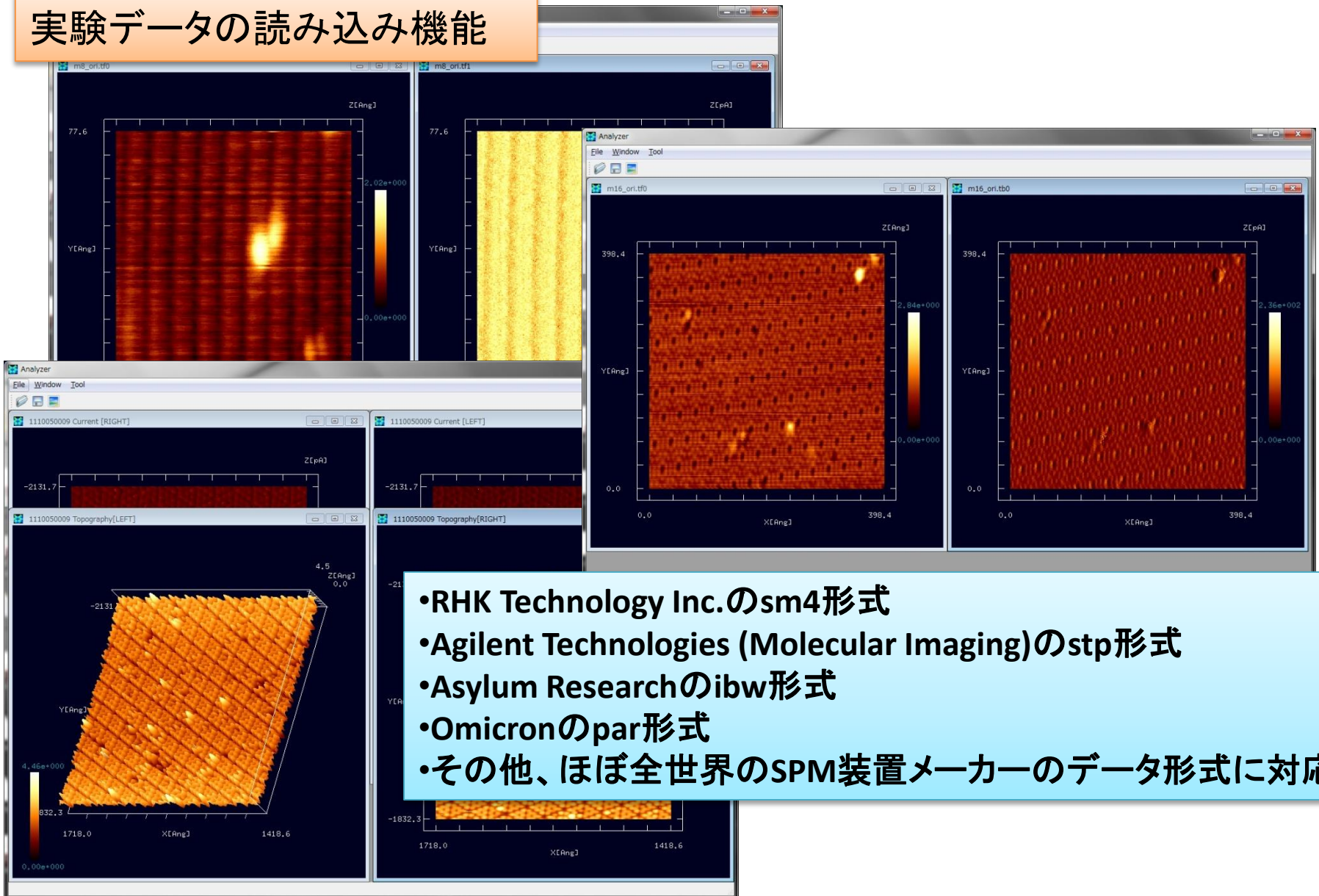
MD

分子動力学AFM像シミュレータ

原子の連立Newton運動方程式

Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(1)

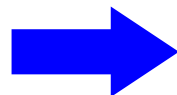
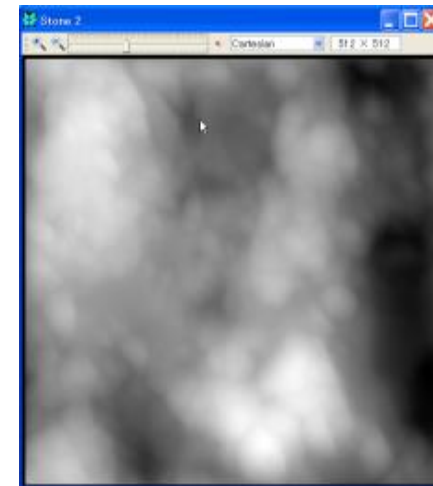
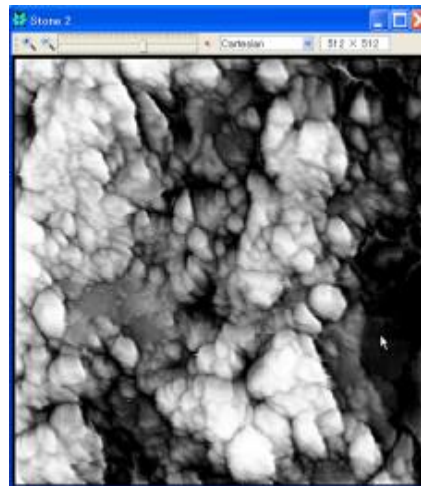
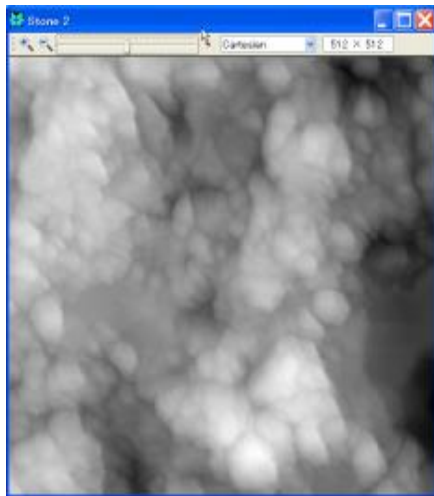
実験データの読み込み機能



- RHK Technology Inc.のsm4形式
- Agilent Technologies (Molecular Imaging)のstp形式
- Asylum Researchのibw形式
- Omicronのpar形式
- その他、ほぼ全世界のSPM装置メーカーのデータ形式に対応

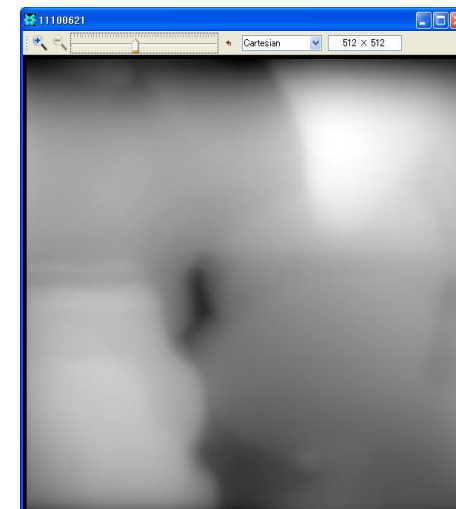
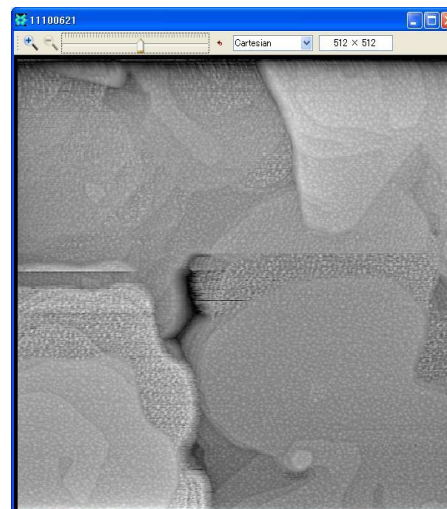
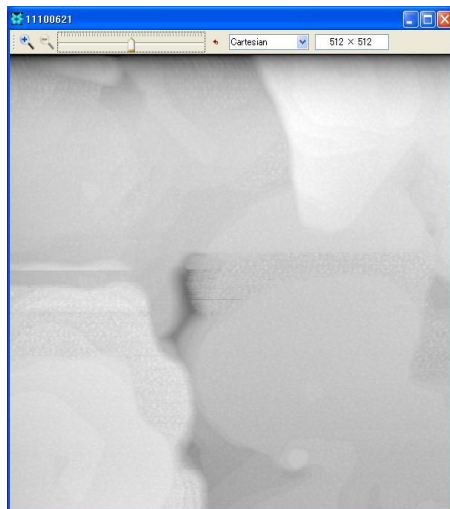
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(2)

画像のフーリエ解析



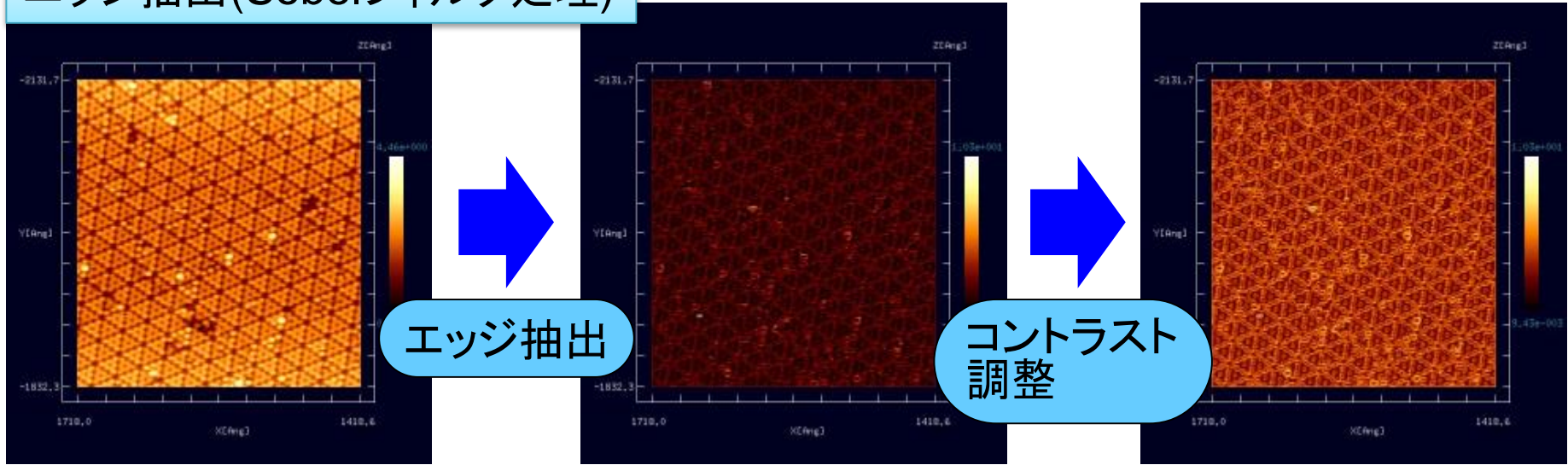
高周波を強調

低周波を強調



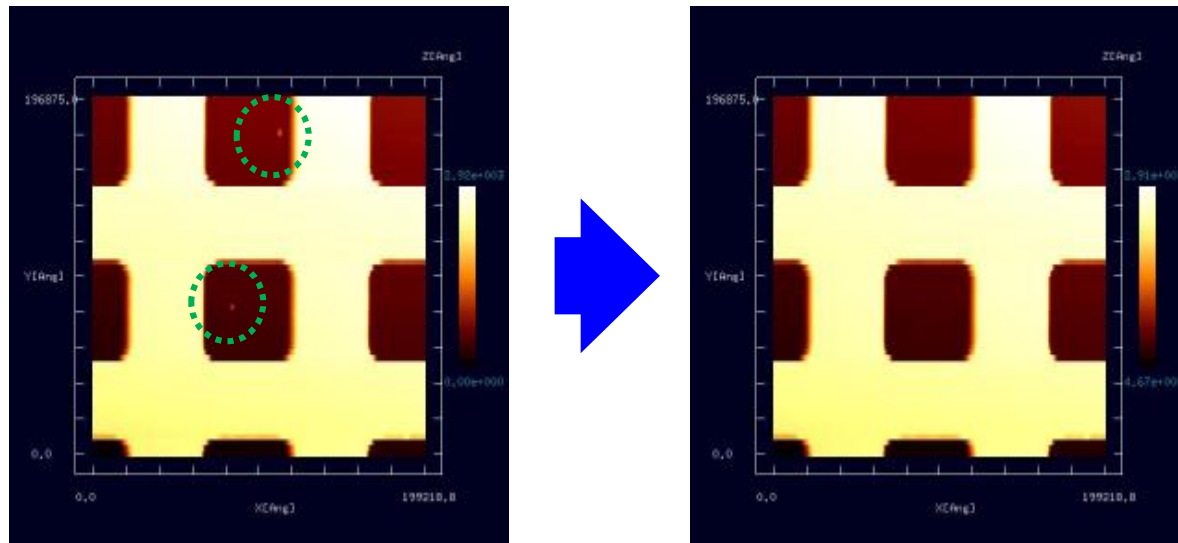
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(3)

エッジ抽出(Sobelフィルタ処理)



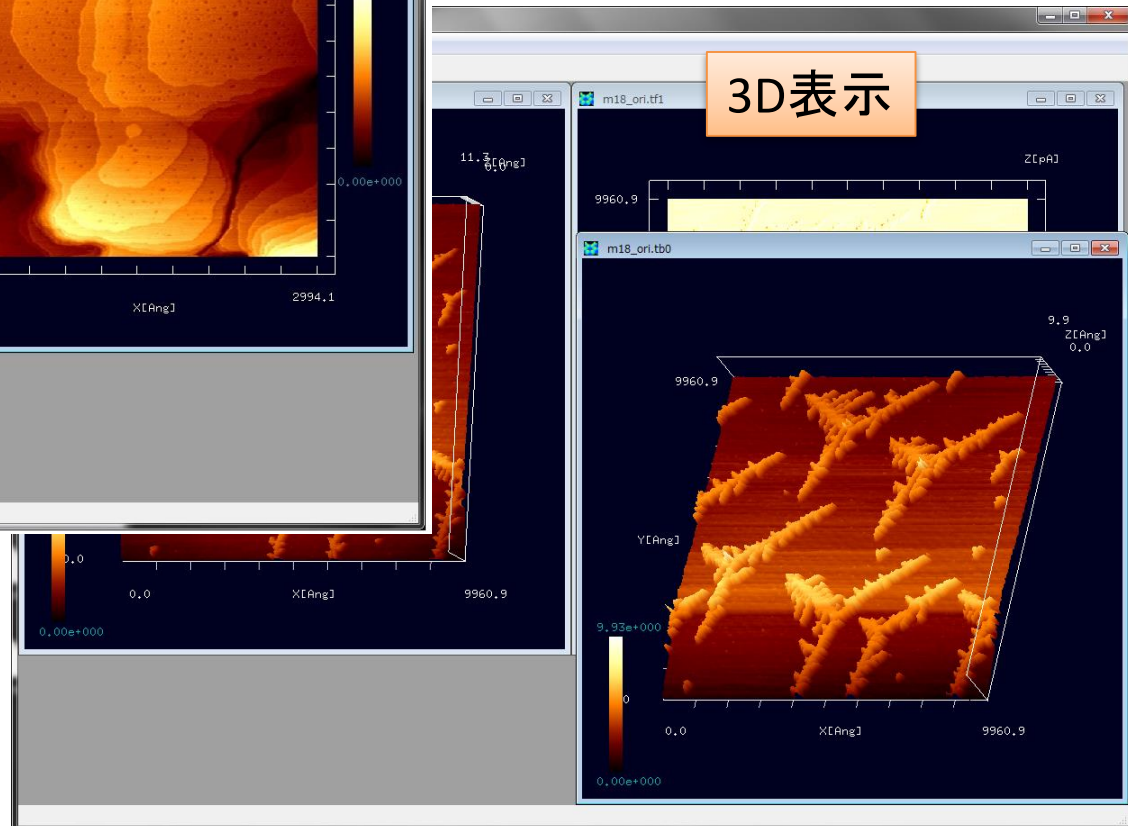
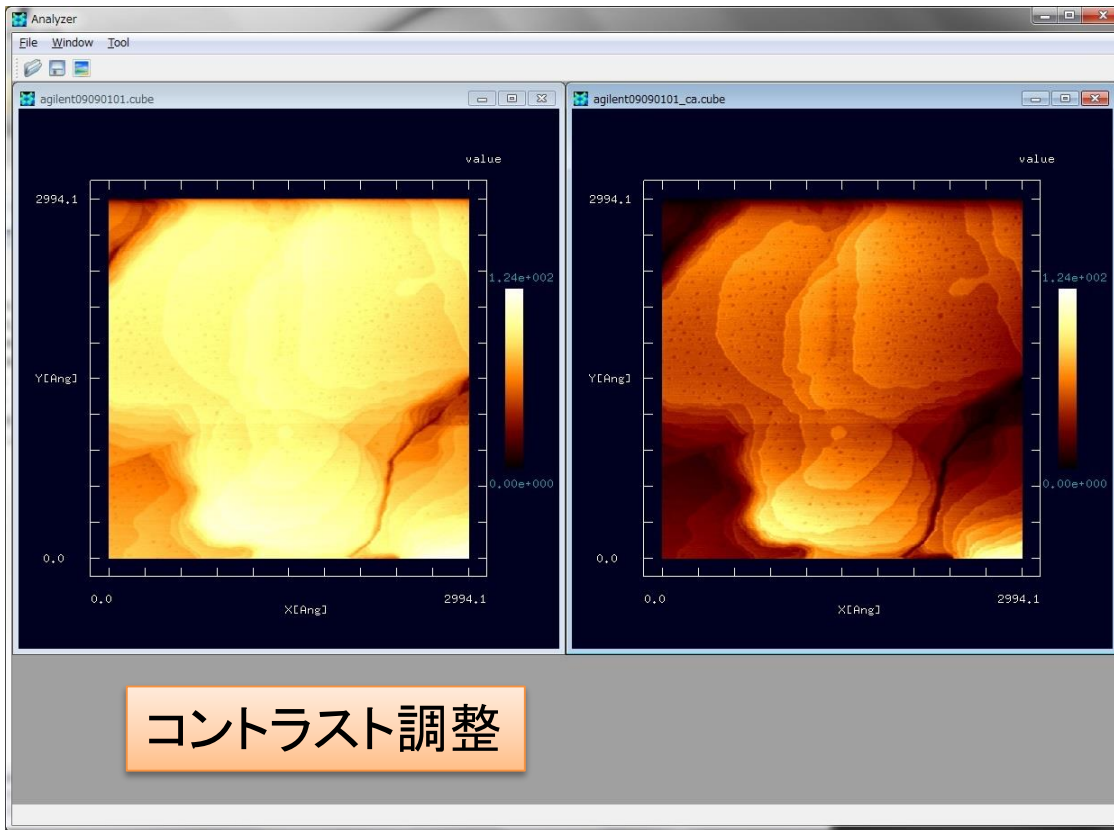
(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

ノイズ除去 (メディアン フィルタ処理)



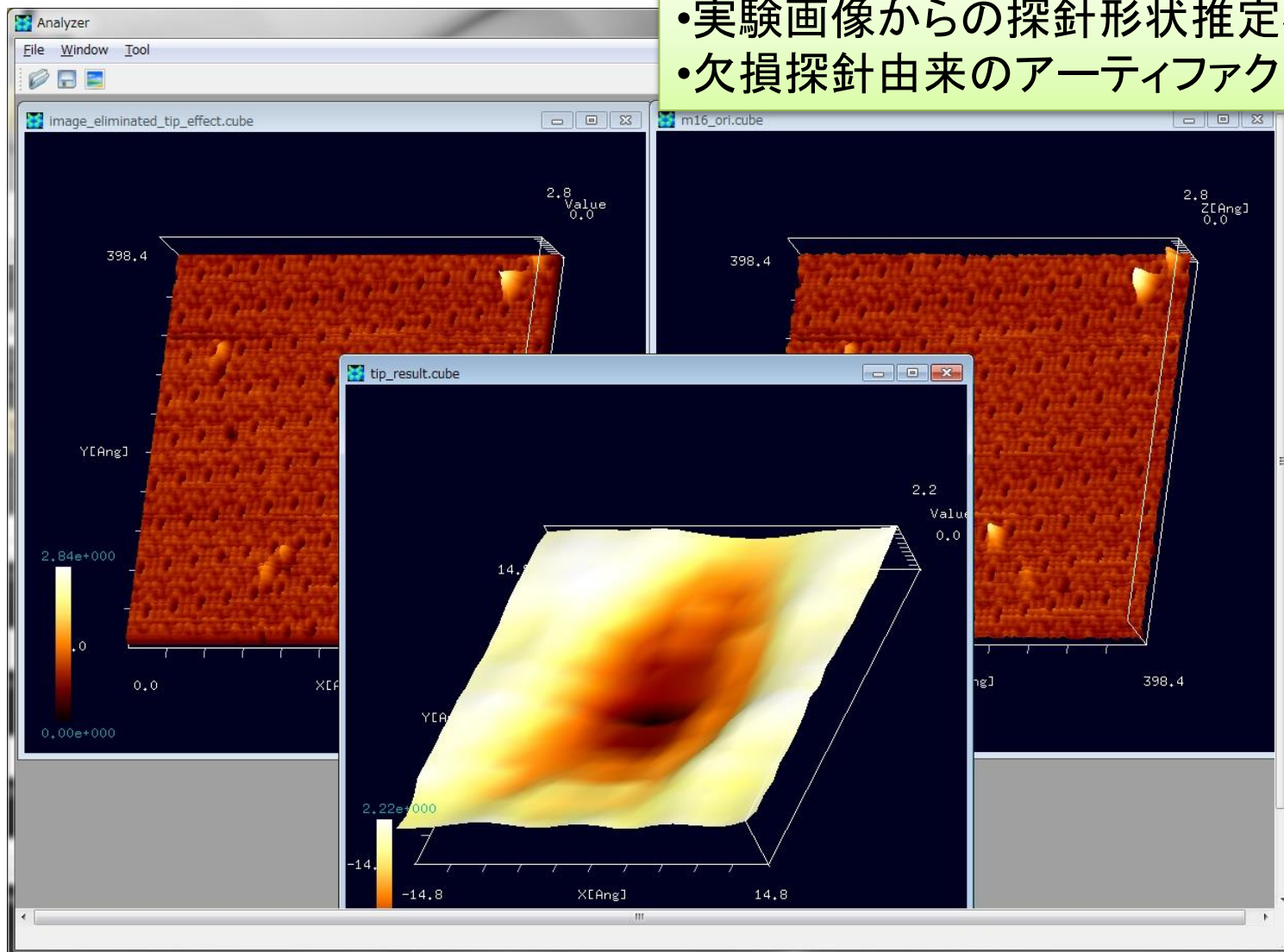
(オリジナル
画像は東北
大学大学院、
理学研究科、
橋本克之助
教より提供)

Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(4)



Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(5a)

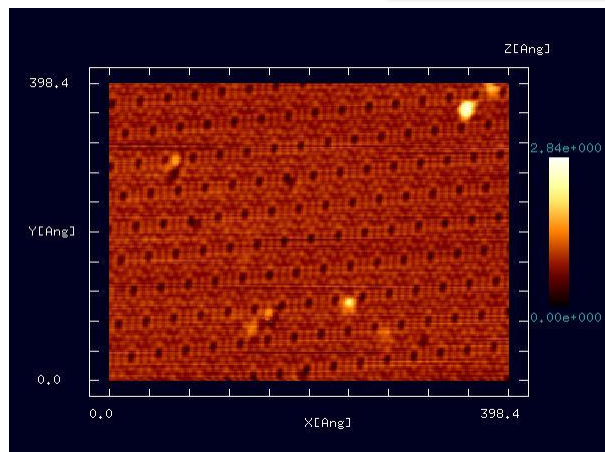
- 実験画像からの探針形状推定機能
- 欠損探針由来のアーティファクト除去機能



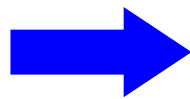
Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)の具体例(5b)

探針形状推定

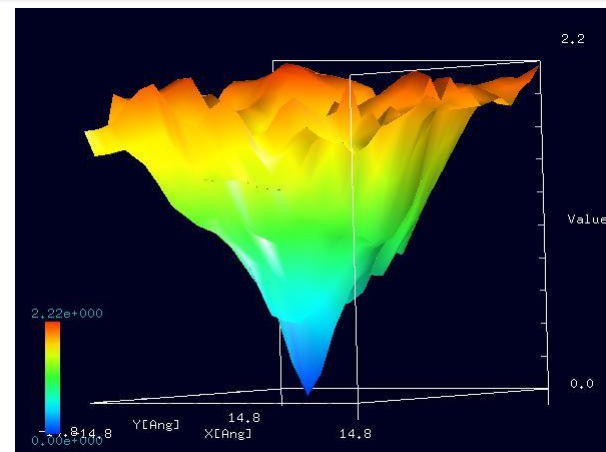
SPM実験画像を元にして、探針形状推定を行い、オリジナルSPM像から探針によって生じたアーティファクトを除去する



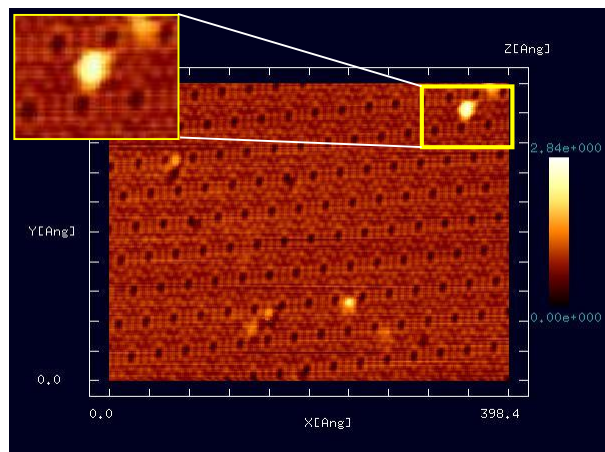
探針形状推定



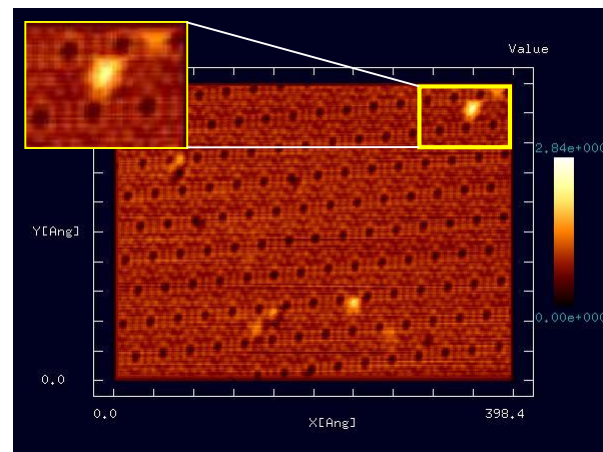
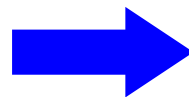
実験データは、東京大学、
生産技術研究所、福谷克
之教授より提供



探針影響除去



探針データを
指定して
探針影響除去



探針データ

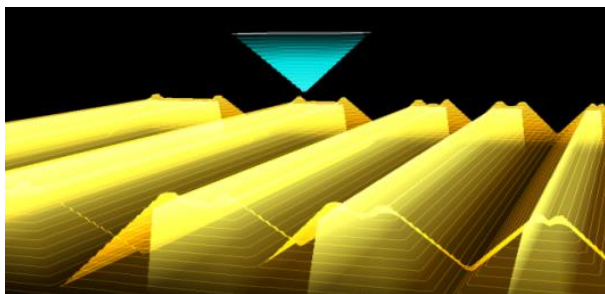


Analyzerを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

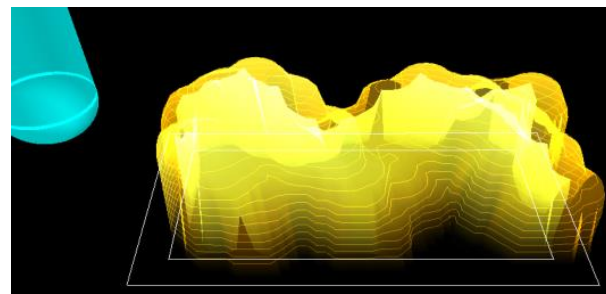
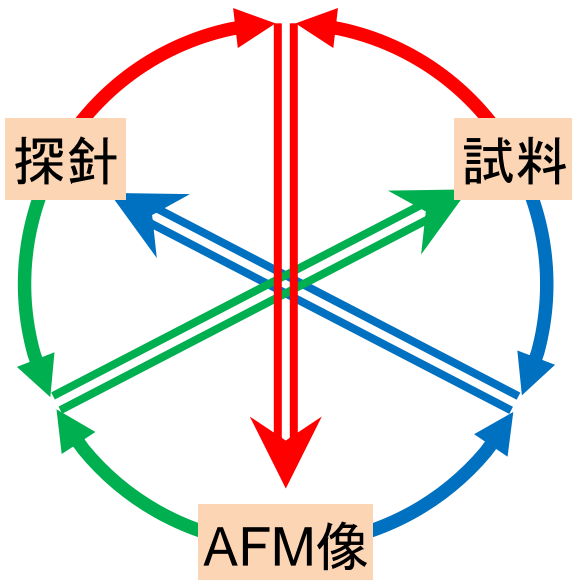
- 実験画像のデジタル処理により、肉眼では見落としがちな情報が得られます
- ニューラルネット学習の原理を応用した、探針形状推定機能を使うことができます
- ノイズ除去、フーリエ画像解析等の高度な画像処理が簡単に行えます
- シミュレーション計算により得られる画像と、実験画像とを直接比較することにより、系を特徴付ける長さ・角度等を推定することが可能です

GeoAFM: 高速相互予測AFMシミュレータ

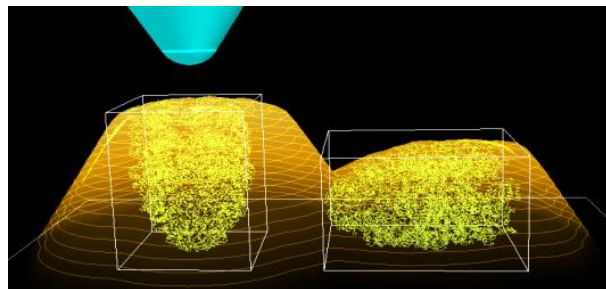
「高速相互予測AFMシミュレータ」は、探針の立体的な形状データ、試料表面の凹凸を表現した形状データ、測定AFM像データの、三種類のデータのうち、二種類のデータから、残り一種類のデータを高速に予測します
探針-試料間の相互作用は考慮せず、純粹に幾何学的な計算のみ行います



試料とAFM像から探針
形状を予測



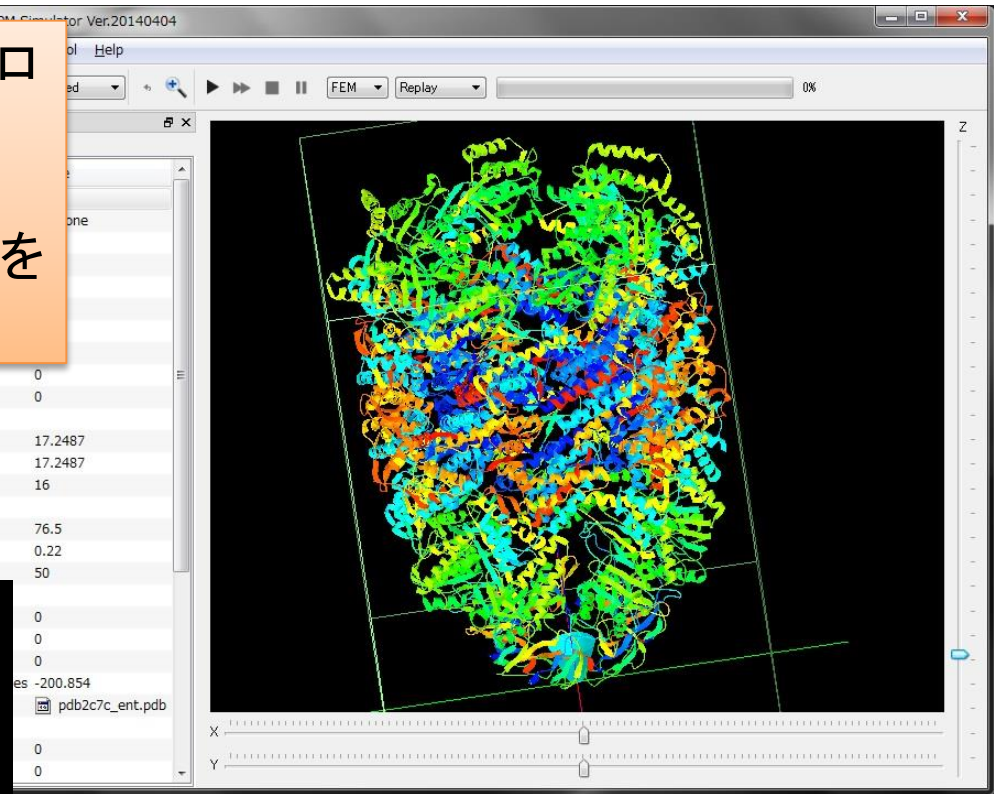
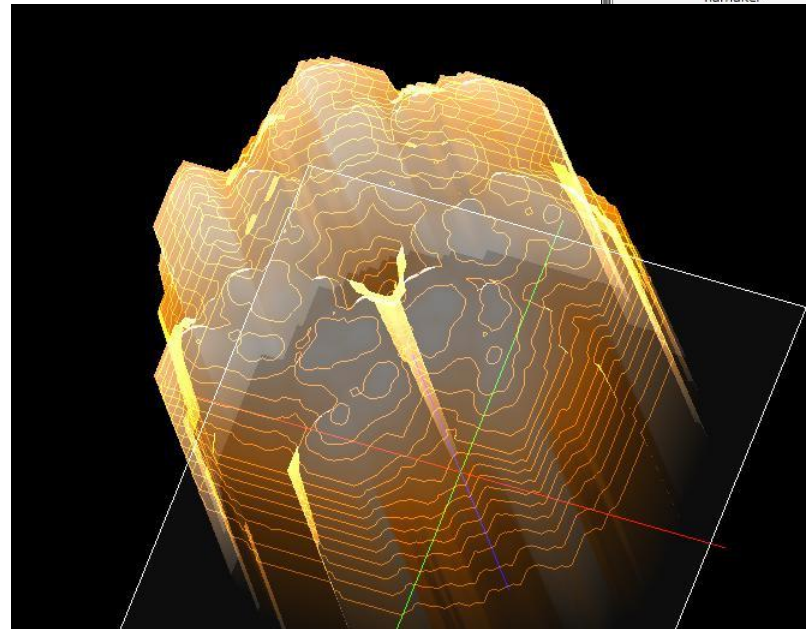
AFM像と探針から試料
形状を予測



探針と試料からAFM
像を予測

GeoAFM(高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(1)

Cone型探針を使った、GroEL(シャペロニン)の、AFM像シミュレーション(シャペロニンは、縦140[Å]、横140[Å]、高さ200[Å]の籠のような形をした高分子)

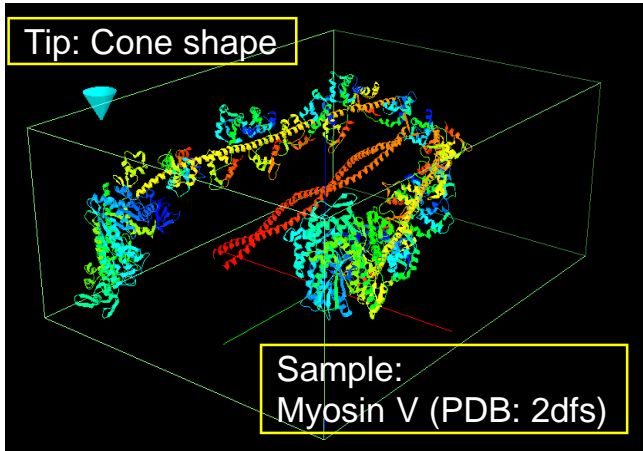


AFM画像によって、籠の上部の穴を再現

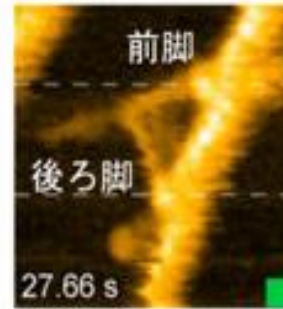
GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(2)

生体高分子ミオシンVのAFM像シミュレーション

Simulation

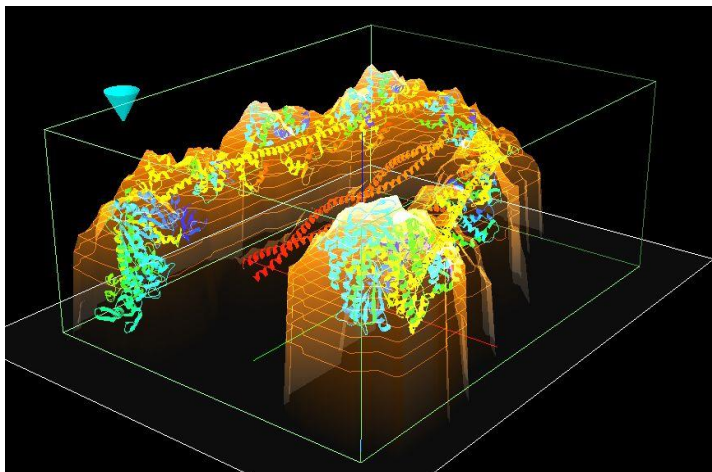


Experiment

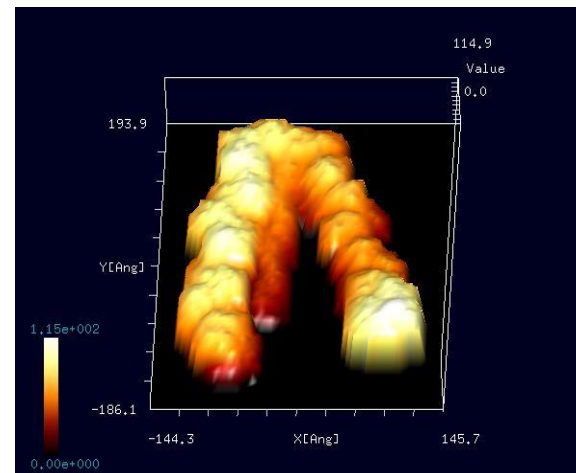


金沢大学 理工研究域数物科学系の安藤敏夫教授と古寺哲幸助教らの研究グループは、世界最高性能の高速原子間力顕微鏡を開発し、アクチンフィラメントに沿って動くミオシンV分子の振舞いを直接高解像撮影することに世界で初めて成功した

GeoAFM 1秒以下の計算時間



Analyzer

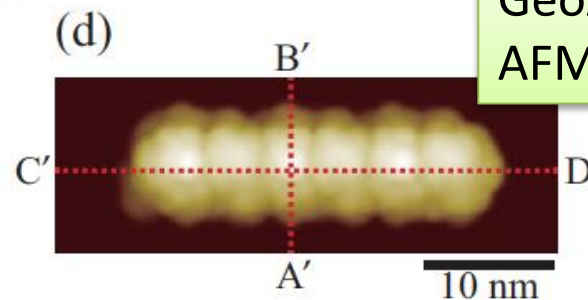
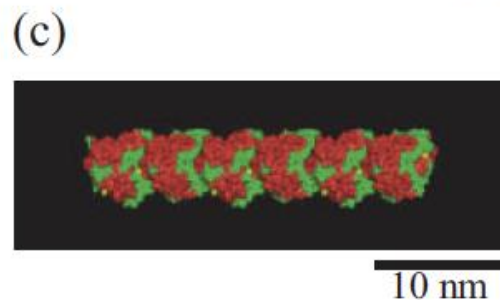
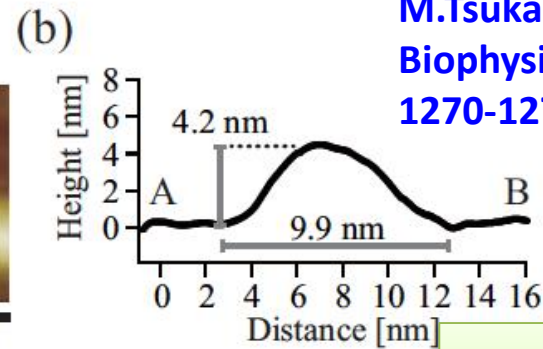
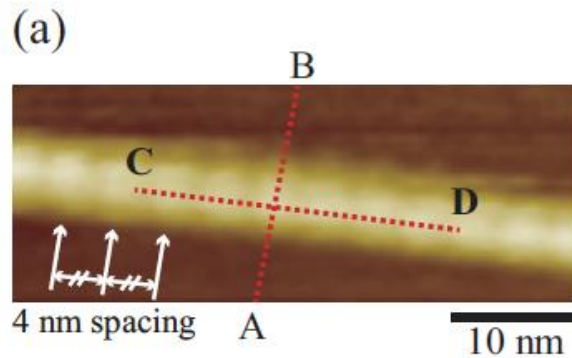


GeoAFM (高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(3)

液中のtubulinのFM-AFM観察とAFMシミュレーション

H.Asakawa, K.Ikegami,
M.Setou, N.Watanabe,
M.Tsukada, T.Fukuma.
Biophysical Journal 101(5),
1270-1276 (2011)

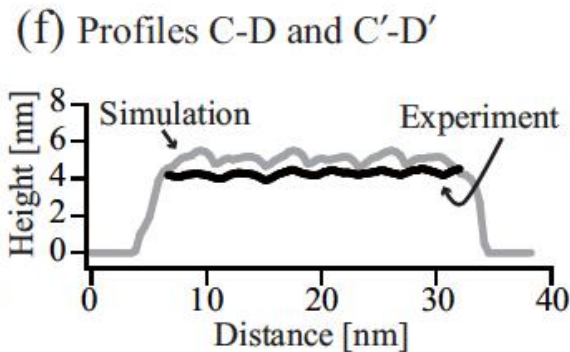
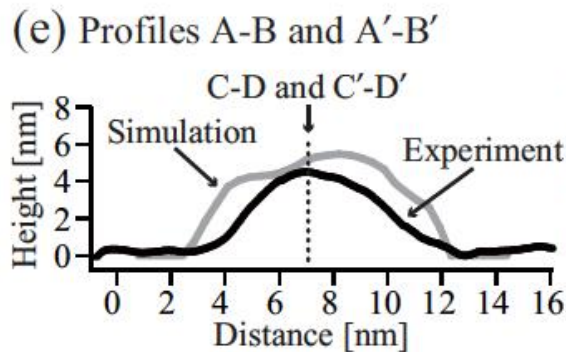
AFM 実験
観察



GeoAFMによる
AFM シミュレーション



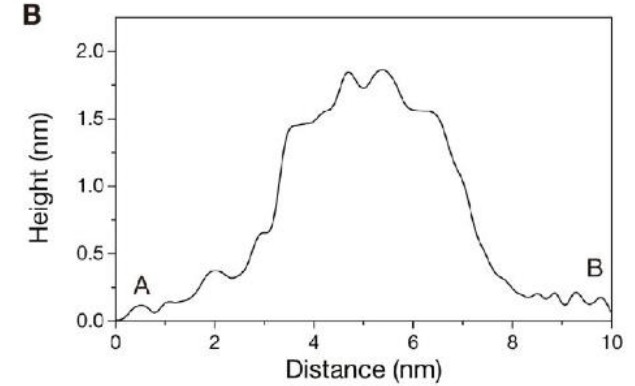
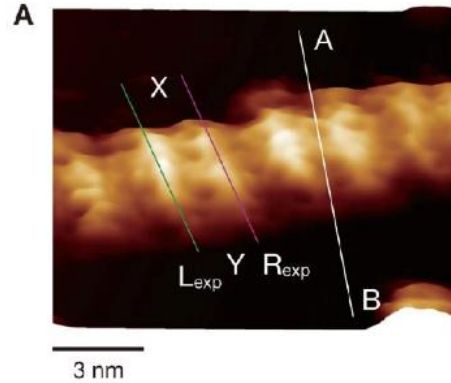
実験・理論の
比較



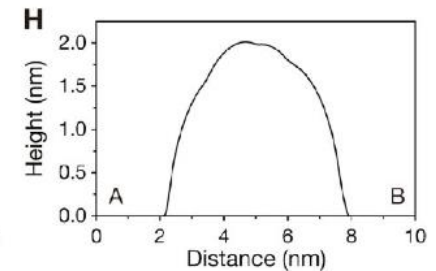
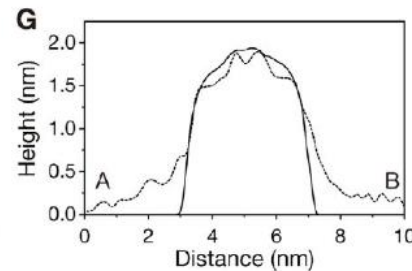
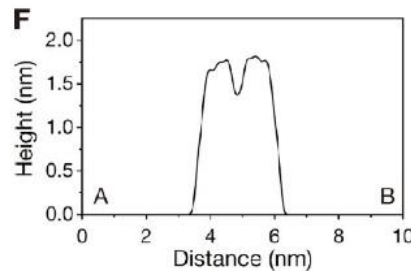
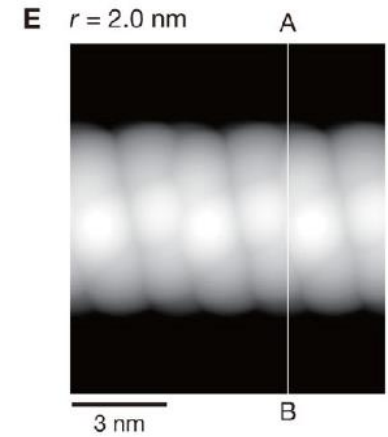
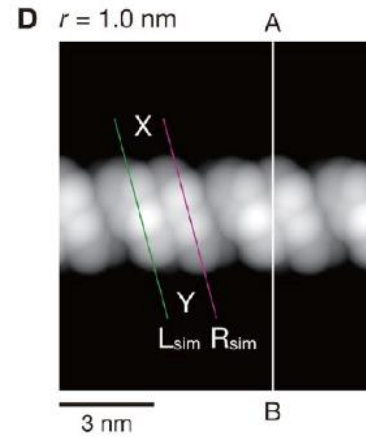
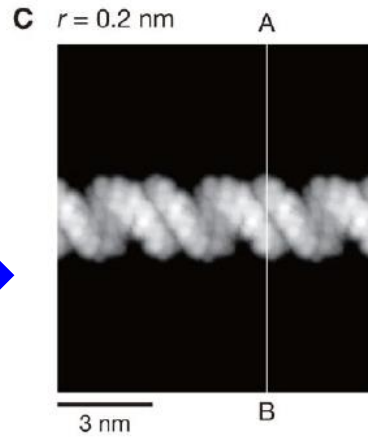
GeoAFM(高速相互予測AFMシミュレータ)の具体例(4)

水溶液中のDNAの直接観察とシミュレーション

FM-AFM実験



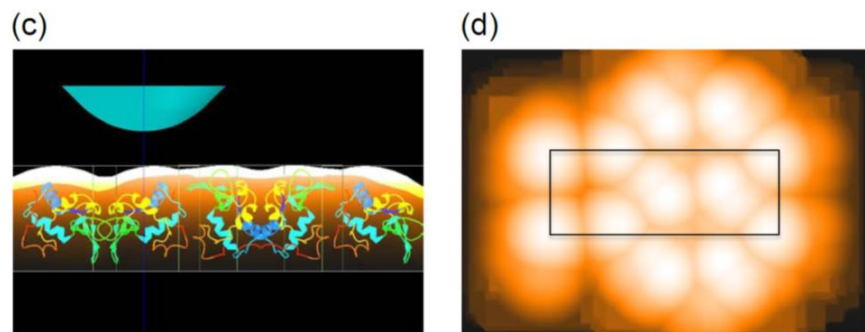
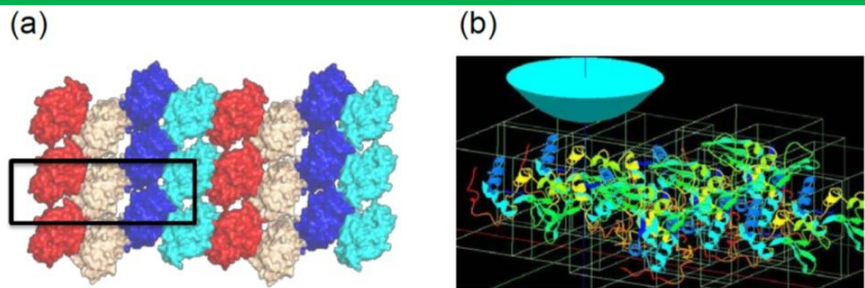
GeoAFMによる
理論シミュレーション



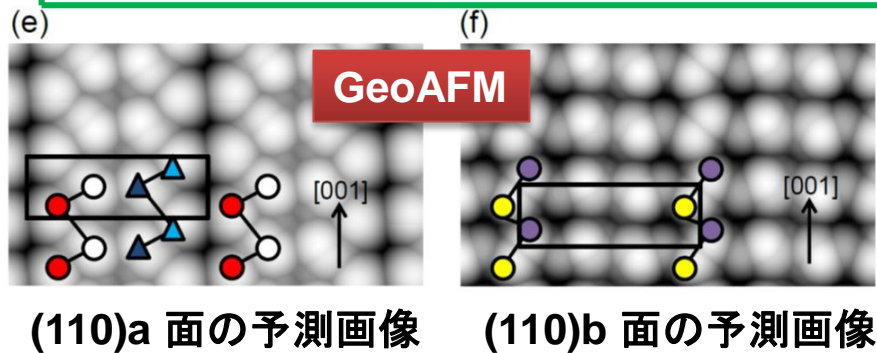
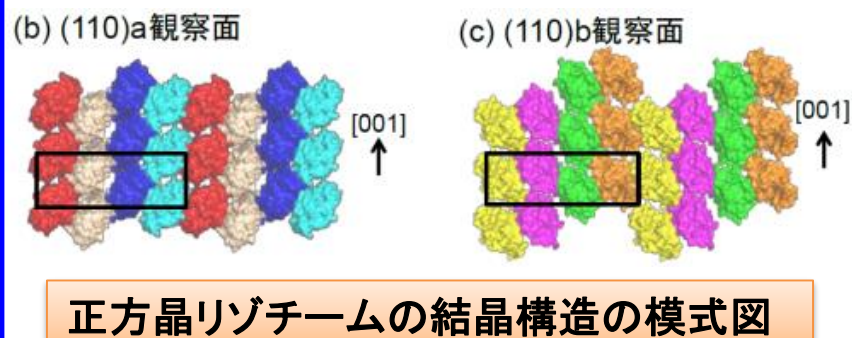
S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu,
K. Kobayashi, M. Tsukada, K.
Matsushige and H. Yamada,
ACS Nano 7(2), 1817-1822
(2013). DOI:
10.1021/nn400071n

GeoAFM(5): 液中の正方晶リゾチーム単結晶(110)表面の決定

正方晶リゾチーム単結晶(110)表面は、二通りの表面構造(110)a面と(110)b面を取る可能性がある

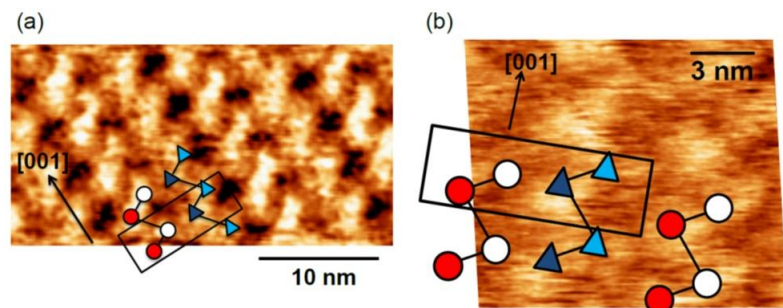


SPMシミュレータ像の作成



実験で得られたAFM像と
SPMシミュレータ像とを比較し、
(110)a面の構造を持つことを裏付けた

(北海道大学低温科学研究所 長嶋
剣 助教より提供)



溶液中での正方晶リゾチーム(110)面のFM-AFM像(実測)

GeoAFM(6): 回転分子モーター F_1 -ATPaseのAFM観察とシミュレーション

AFM観察

シミュレーションに
使った結晶構造

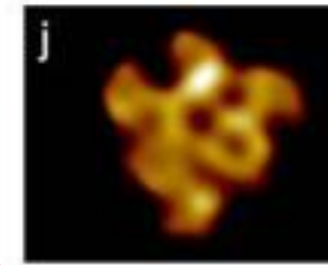
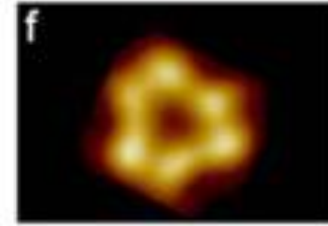
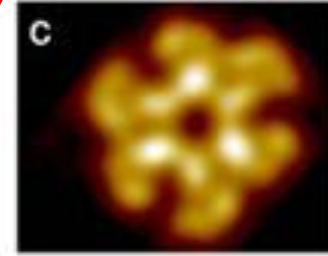
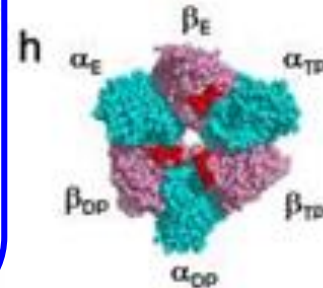
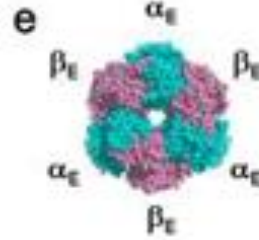
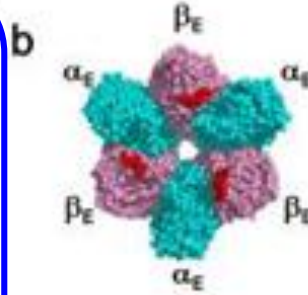
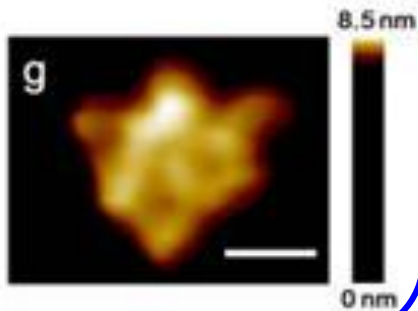
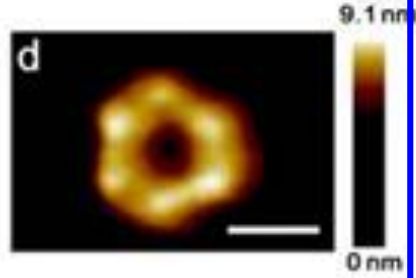
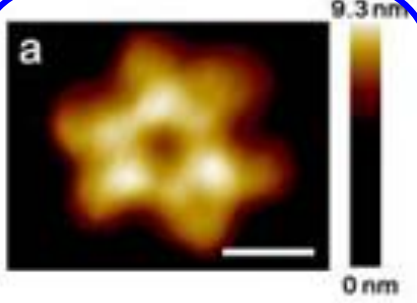
GeoAFM

F_1 -ATPase:
ATPの加水分解
エネルギーを利用
してサブユニット
を一方向に回転
させる回転分子モ
ーター

ATP非存在下
C末側

ATP非存在下
N末側

ATP存在下
C末側



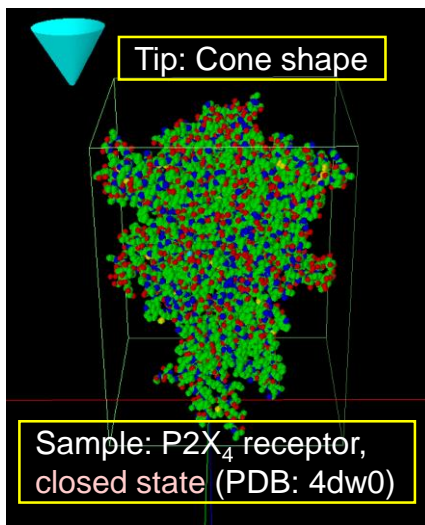
良く一致

(金沢大学 内橋貴之 准教授
より提供)

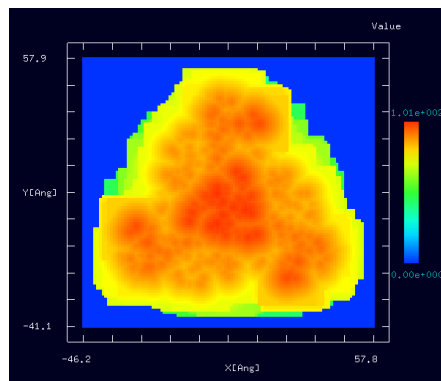
GeoAFM(7): P2X₄受容体のAFM像

P2X₄受容体は細胞表面のイオンチャンネル型ATP受容体で、ATP存在下で構造が変化する

Before activation

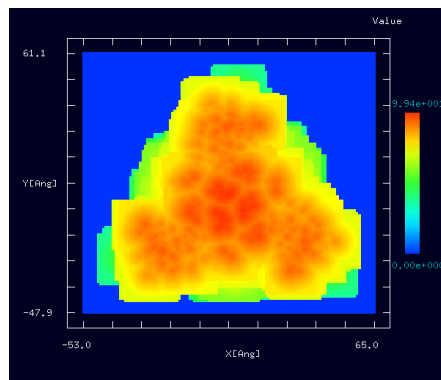
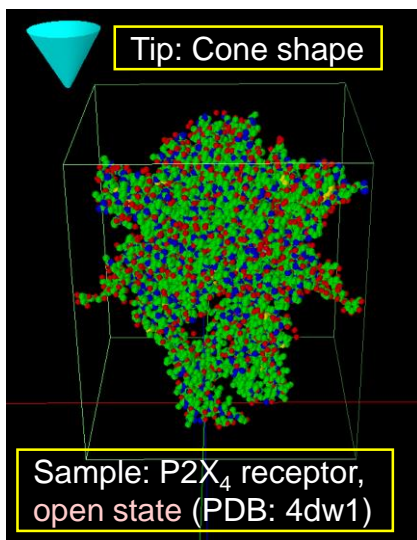


Simulation



obtuse triangular structure

After binding with ATP

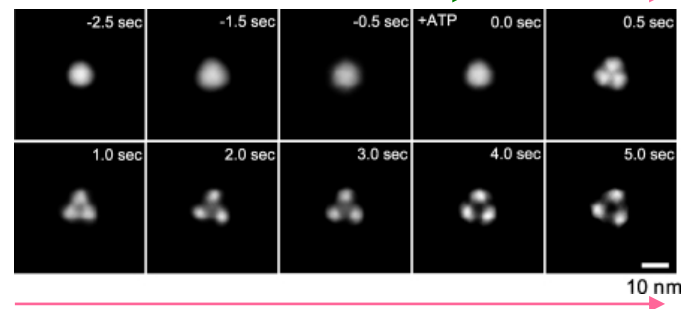


Trimer structure

Experiment

Fast-Scanning AFM
Observations of the ATP-
Induced Structural Changes in
the P2X₄Rs.

Before activation



After binding with ATP

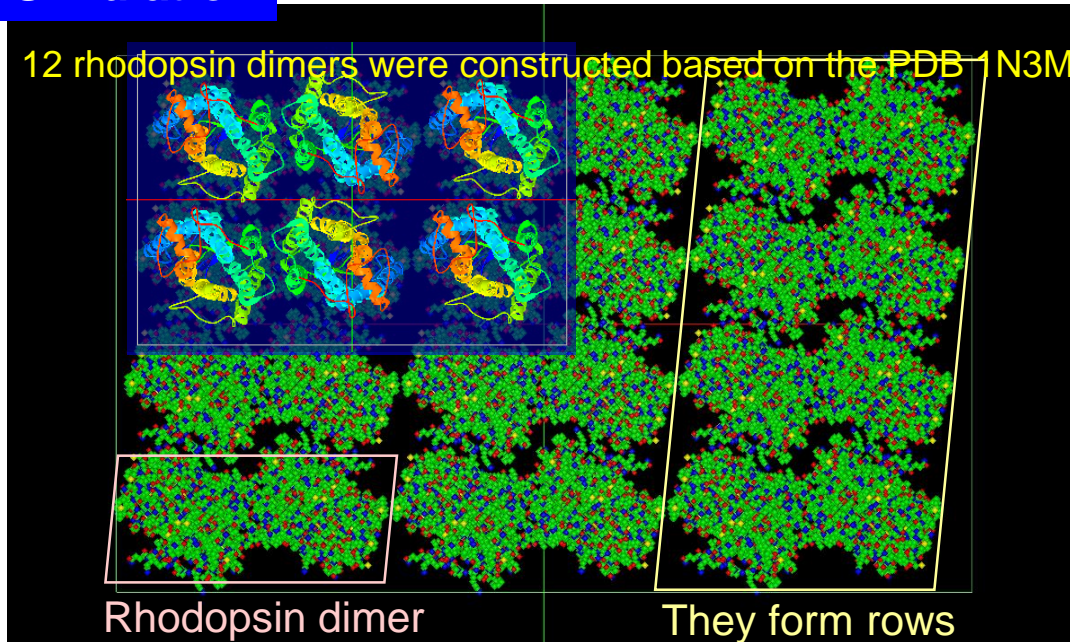
Y. Shinozaki, K. Sumitomo, M. Tsuda,
S. Koizumi, K. Inoue, K. Torimitsu,
PLoS Biol., 5;7(5):e103, 2009.

GeoAFM(8): RhodopsinのAFM像

ロドプシンは眼の網膜に存在し、光を認識するためのタンパク質である。ロドプシンはディスク膜中に大量に埋め込まれており、AFMによる観察が行われている。ロドプシン・ダイマー列が形成する準結晶を想定し12ユニット(水素原子を除いて65904原子)から成るモデルを用意した。

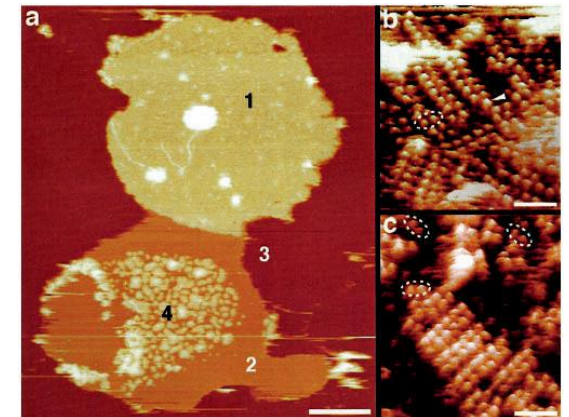
Simulation

12 rhodopsin dimers were constructed based on the PDB 1N3M.

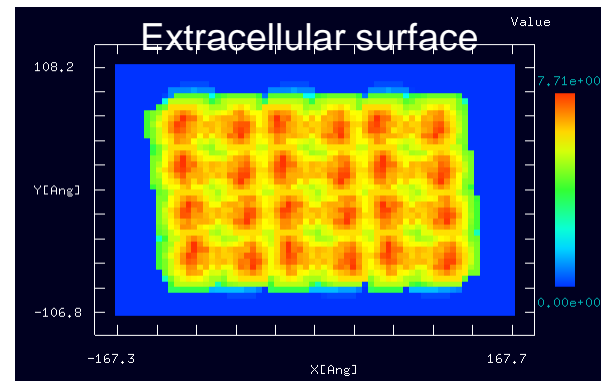
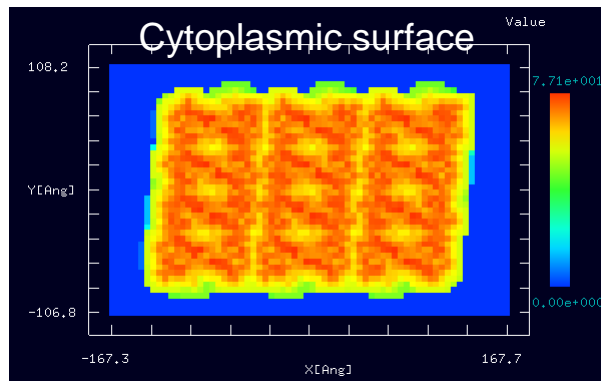


Experiment

Topography of an open, spread-flattened disk adsorbed to mica and imaged in buffer solution.



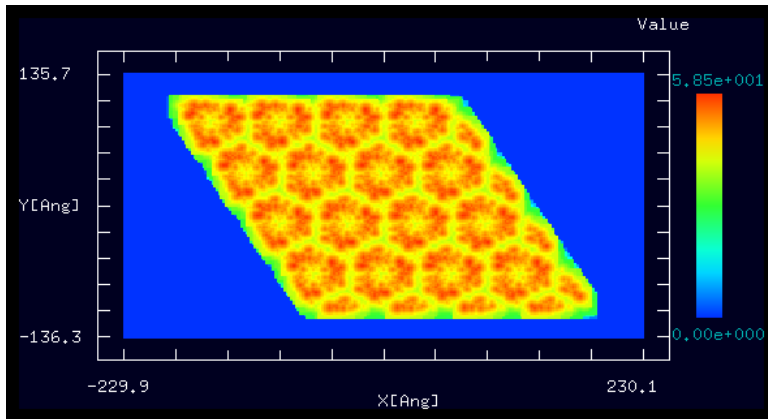
Y. Liang et al., J.Biol.Chem. 278 (2003) 21655-21662.



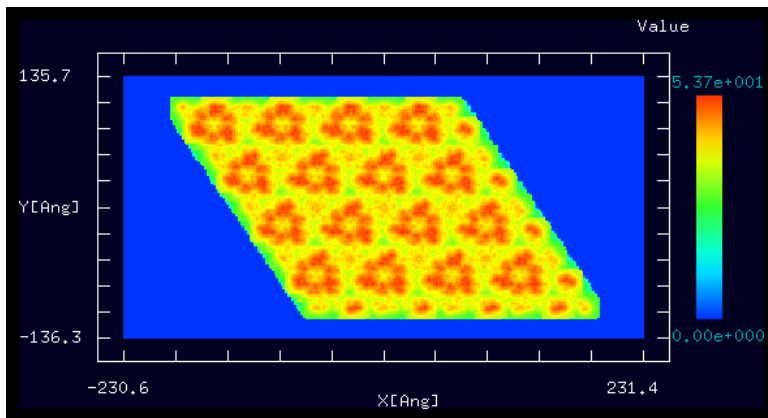
GeoAFM(9): バクテリオロドプシン(bacteriorhodopsin)のAFM像

- バクテリオロドプシンは高度好塩菌の膜タンパク質であり、光駆動プロトンポンプとして、プロトンを細胞質内から外へ輸送する
- ある波長の光を照射されると構造変化する

シミュレーション結果

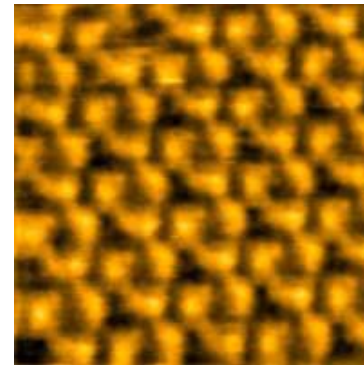


バクテリオロドプシン(1c8r:照射前)

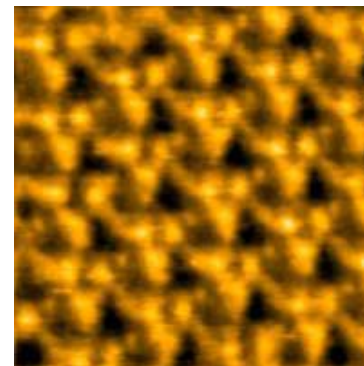


バクテリオロドプシン(1c8s:照射後)

実測画像



照射前

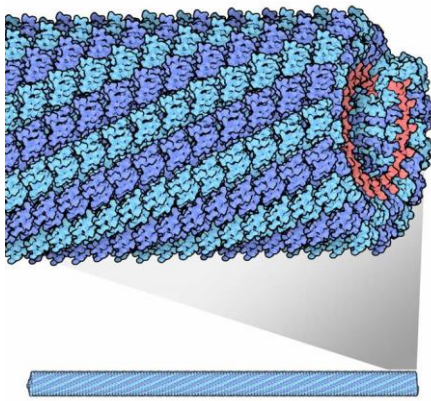


照射後

Shibata, Mikihiro; Yamashita, Hayato; Uchihashi, Tkayuki; Kandori, Hideki; Ando, Toshio; Nature Nanotechnology, 5(3):208-212; 2010-03

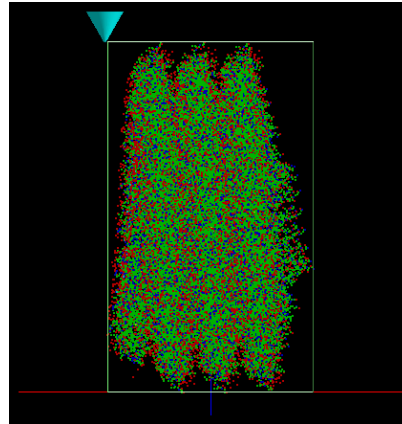
GeoAFM(10): タバコモザイクウイルス(TMV)のAFM像

- タバコモザイクウイルスは、タバコなどの葉にできるタバコモザイク病の原因である
- 1本のRNAを、螺旋状に積み重なり円筒形の形をしたタンパク質が覆っている

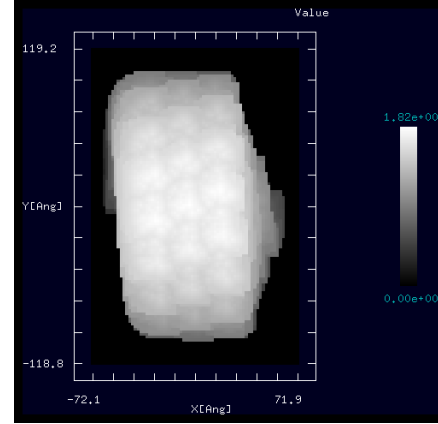


タバコモザイクウイルスの模式図[1]

シミュレーション結果



シミュレーションに用いたモデル



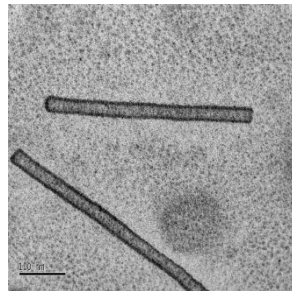
Tobacco mosaic virusのGeoAFM画像

EM、TEM、SEMでタンパク質のサブユニットを見ることは難しいが、AFMならばこのくらいははっきりと輪郭を捉えられる可能性がある

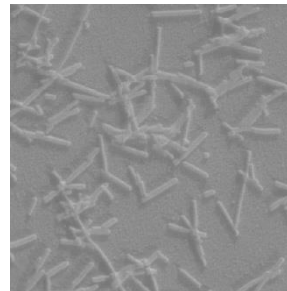
実測画像



Electron Microscopeでの実測画像[2]



Transmission Electron Microscopyでの実測画像[3]



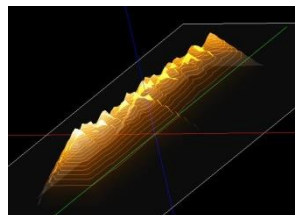
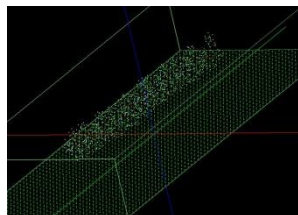
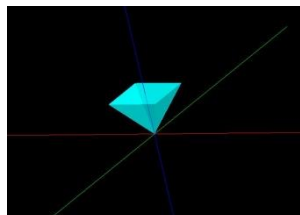
Scanning Electron Microscopeでの実測画像[4]

- [1]: <http://pdj.org/mom/109>
[2]: http://erec.ifas.ufl.edu/plant_pathology_guidelines/module_02.shtml
[3]: http://www.smem.uni-bayreuth.de/en/samples_gallery/Transmission-Electron-Microscopy-TEM/Biological-Samples/virus/index.html
[4]: <http://www.lv-em.com/sem-tobacco-mosaic-virus>

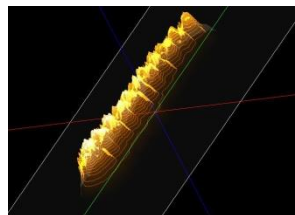
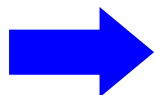
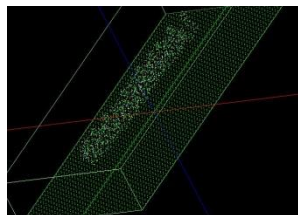
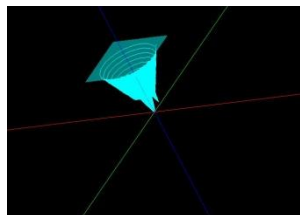
探針

試料

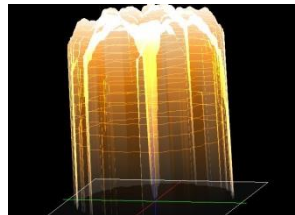
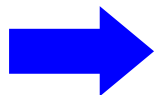
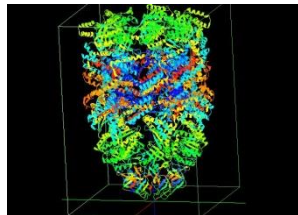
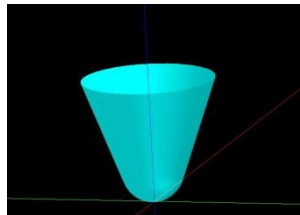
AFM像



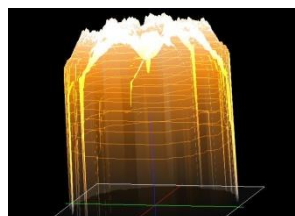
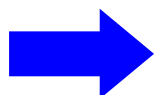
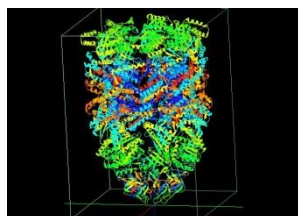
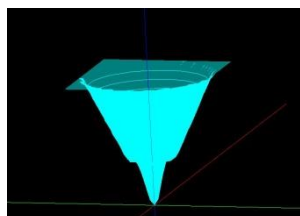
ピラミッド型探針
HOPG上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー



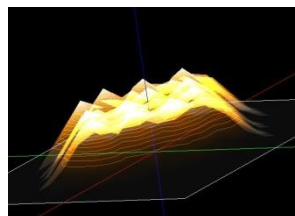
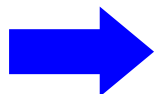
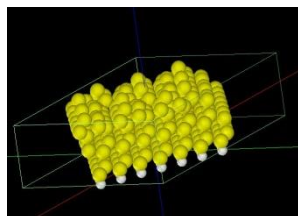
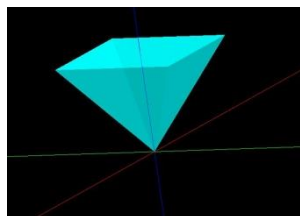
先端が二股の不完全な探針
HOPG上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー



Cone型探針
GroEL(シャペロニン)(縦140[Å]、横140[Å]、高さ200[Å]の籠のような形をした高分子)



先端が二股の不完全な探針
GroEL(シャペロニン)(縦140[Å]、横140[Å]、高さ200[Å]の籠のような形をした高分子)



ピラミッド型探針
Si(111)-(7×7)DAS構造

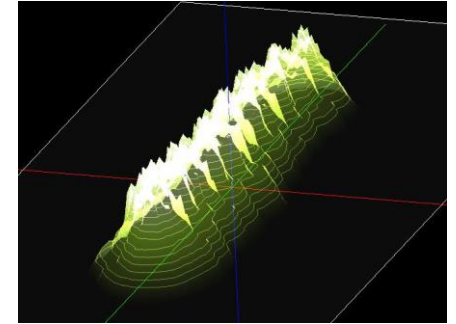
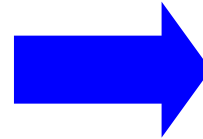
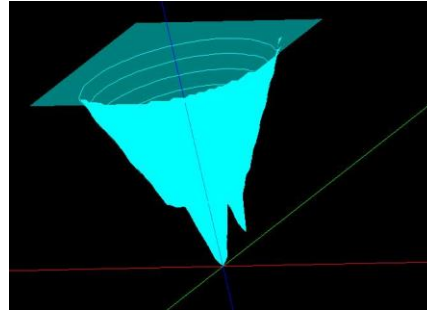
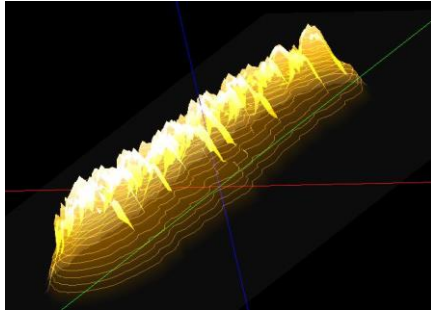
AFM像と探針から試料形状を予測

GeoAFM: 高速相互予測AFMシミュレータ

AFM像

探針

試料



先端が二股の不完全な探針

HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 高配向熱分解黒鉛)上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー(CLG: ϵ カプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)のAFM像

→アーティファクトを除去した試料画像をシミュレーション

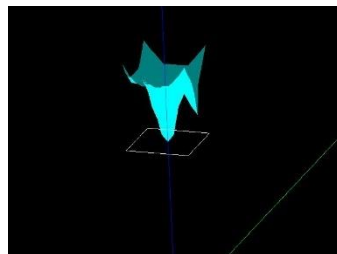
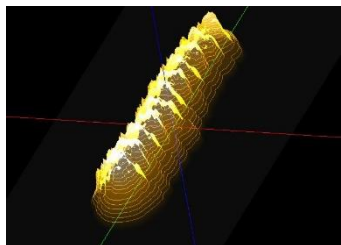
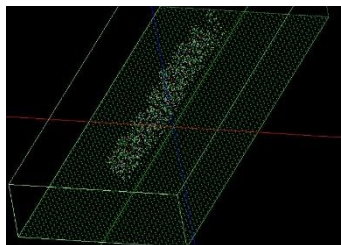
試料とAFM像から探針形状を予測

GeoAFM: 高速相互予測AFMシミュレータ

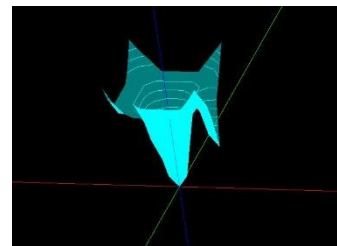
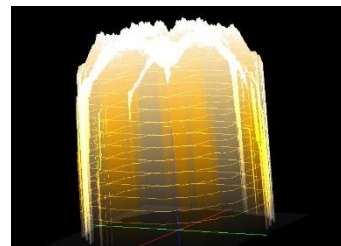
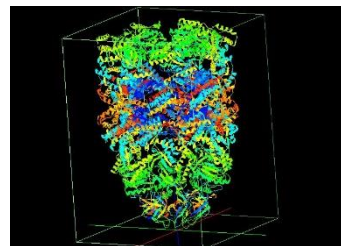
試料

AFM像

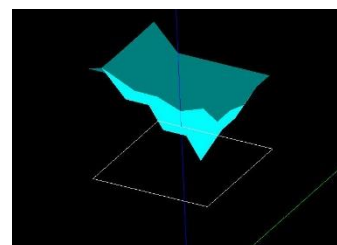
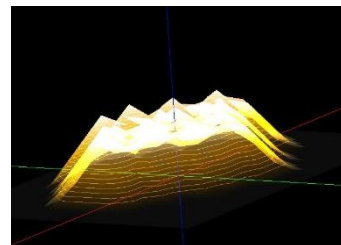
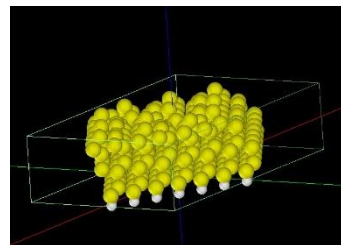
探針



先端が二股の不完全な探針を使って得られた、HOPG上に配置されたラクトン系高分子量ポリマーのAFM像、および、分子構造データから得られる試料画像データから、探針形状を求める



先端が二股の不完全な探針を使って得られた、GroEL(シャペロニン)のAFM像、および、分子構造データから得られる試料画像データから、探針形状を求める

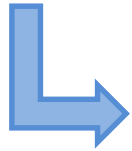


Si(111)-(7×7)DAS構造のAFM像、および、結晶原子構造データから得られる試料画像データから、探針形状を求める

GeoAFM: 標準型および簡易高速型AFMシミュレーションの比較

通常
の力計算法
WS上で2週間

MD

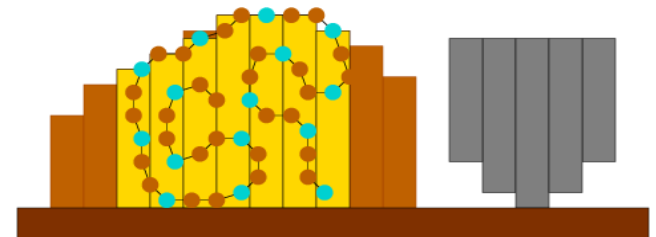
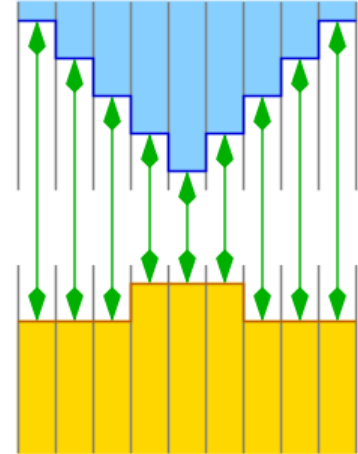


幾何学
法による高速計算法
PC上で1秒

GeoAFM



簡易法



カラーゲン像

計算時間を 2×10^{-8} 倍短縮

- 探針・試料の原子をメッシュ分割
- メッシュごとに最高点原子を決め、高さの差を測定
- 幾何学的な計算のため、計算時間を短縮可能

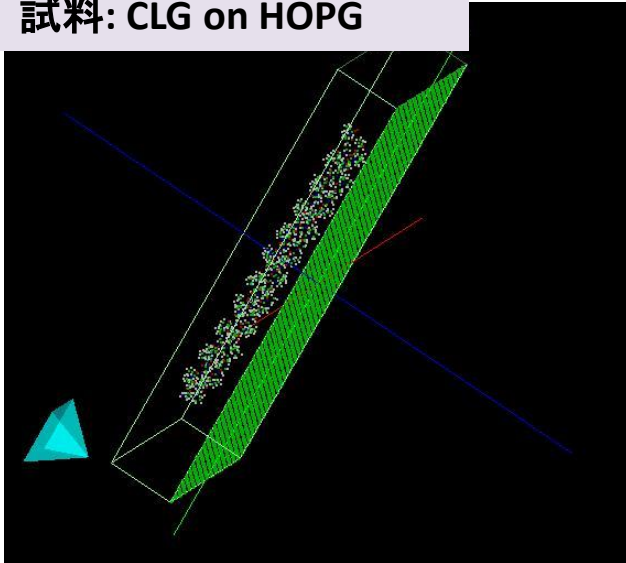
GeoAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 様々な高分子のデータが登録されたサイトであるProtein Data Bankから形状データをダウンロードして、簡単にAFM画像をシミュレートすることができます
- シミュレーション結果と実験結果を比較することで、高分子の複雑な立体形状を確認することができます
- タンパク質の折りたたみの様子も再現可能です
- 鎖状の高分子等では、鎖構造の周期的な太さの変化等、系の特徴的な長さを、実験結果とシミュレーション結果で比較検討可能です
- 探針の形状の違いによるAFM画像の影響度も簡単に評価できます

FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(1)

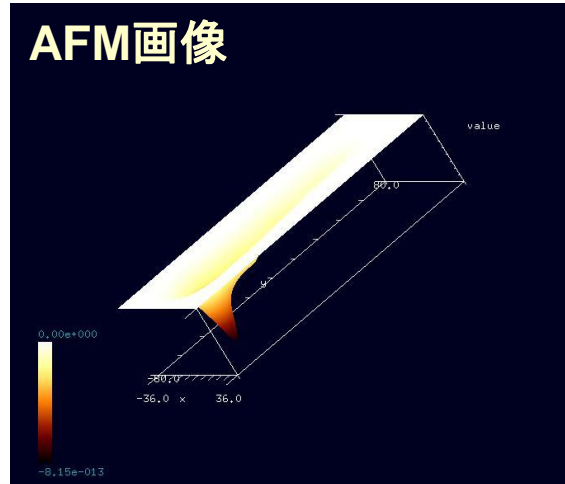
ラクトン系高分子ポリマーの
AFMシミュレーション

探針: ピラミッド型の SiO_2
試料: CLG on HOPG



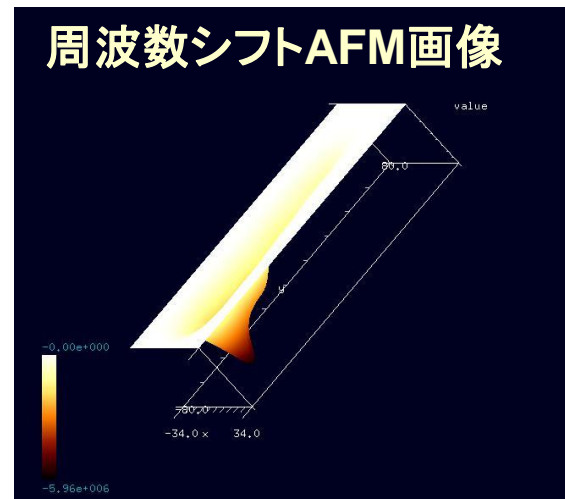
HOPG: 高配向熱分解黒鉛
(Highly Oriented
Pyrolytic Graphite)
CLG:ラクトン系高分子量ポ
リマー(CLG:εカプロラク
トン・(L)ラクチド・グリコリド共
重合体)

Constant height
(static) mode



探針が試料に接近している部分では、逆6乗法則に
従ってファンデルワールス力が急激に増大

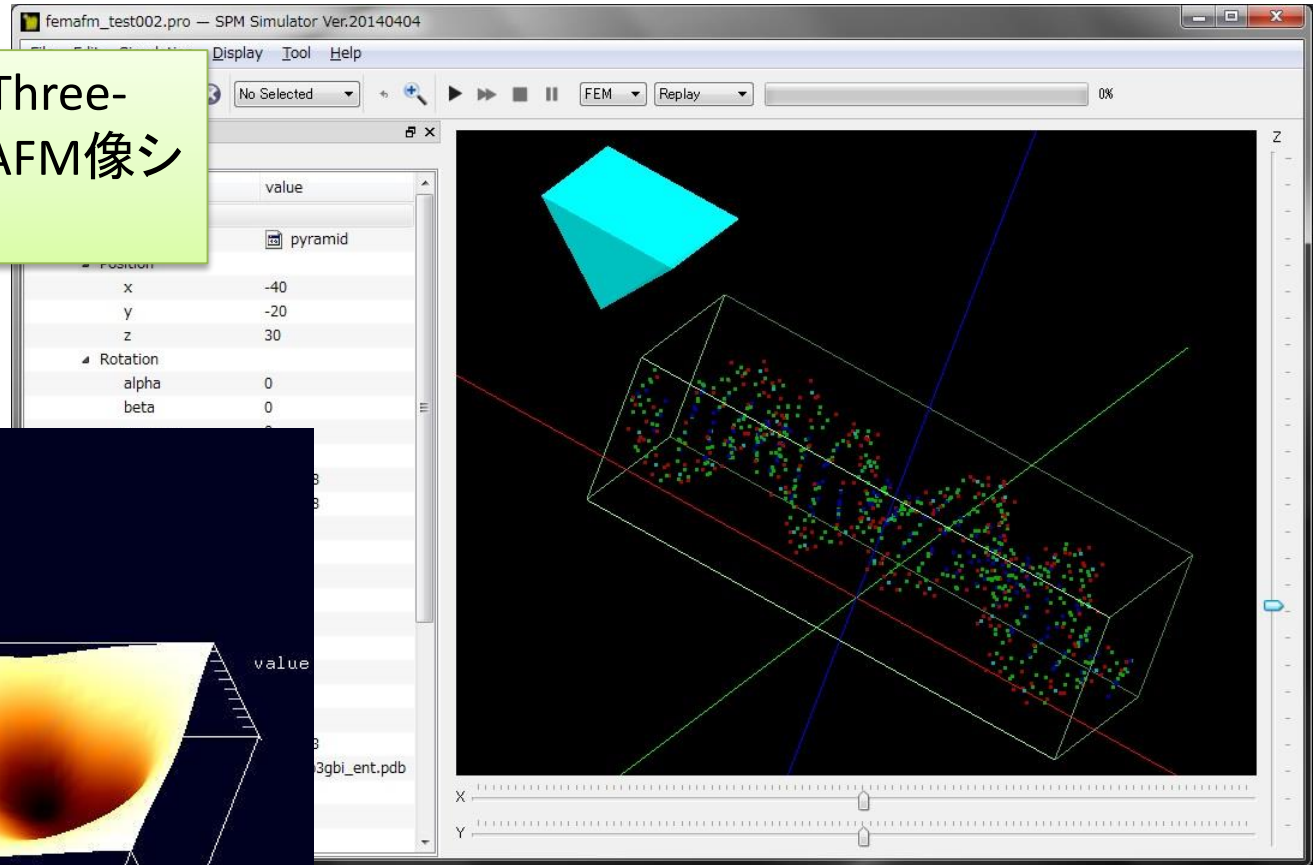
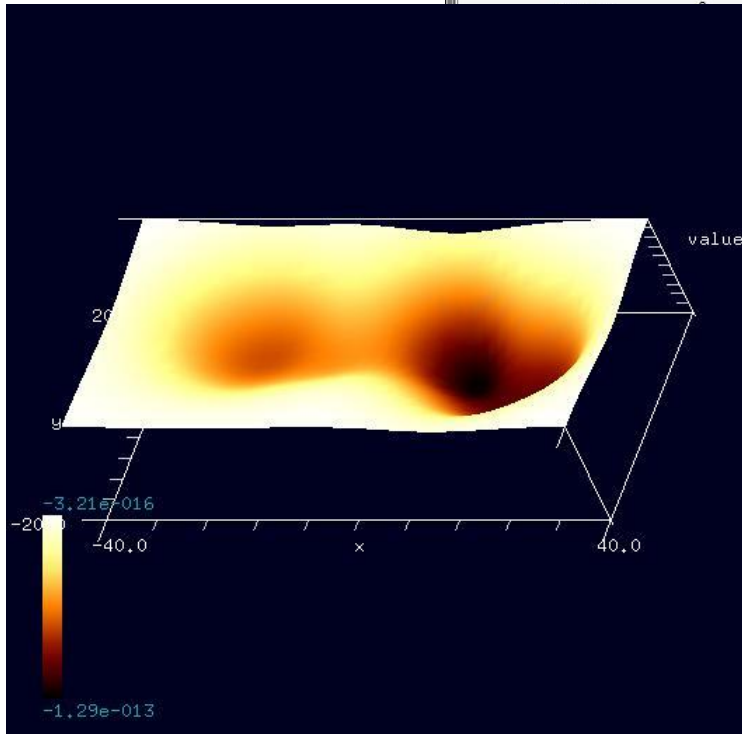
Frequency
Shift mode



カンチレバーを周波数500[MHz]で励振させていて、
周波数のずれは最大で5.96[MHz]

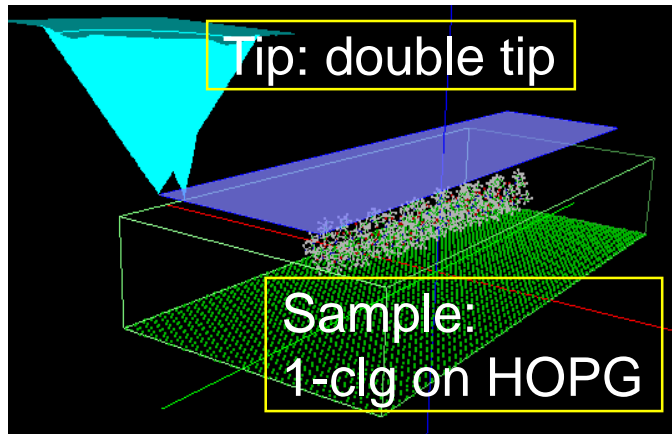
FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(2)

DNA(Self-assembled Three-Dimensional DNA)のAFM像シミュレーション

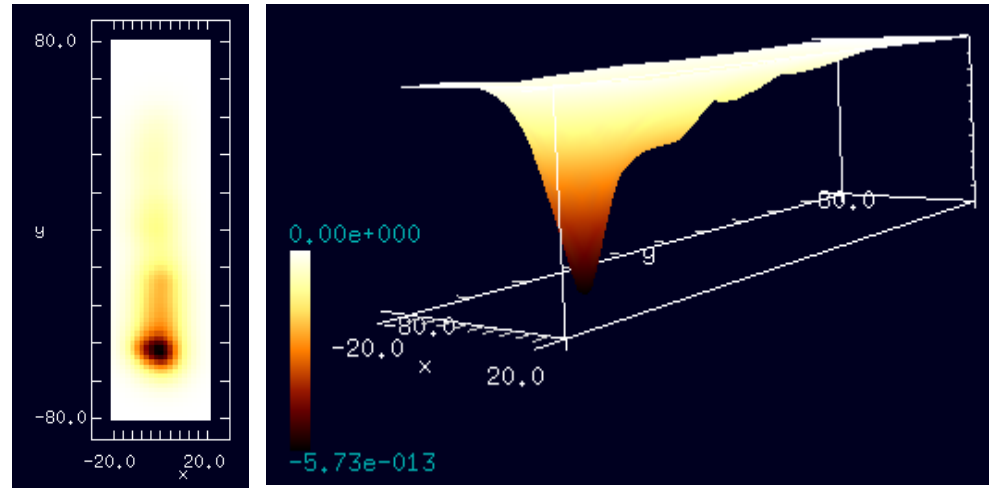


FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(3)

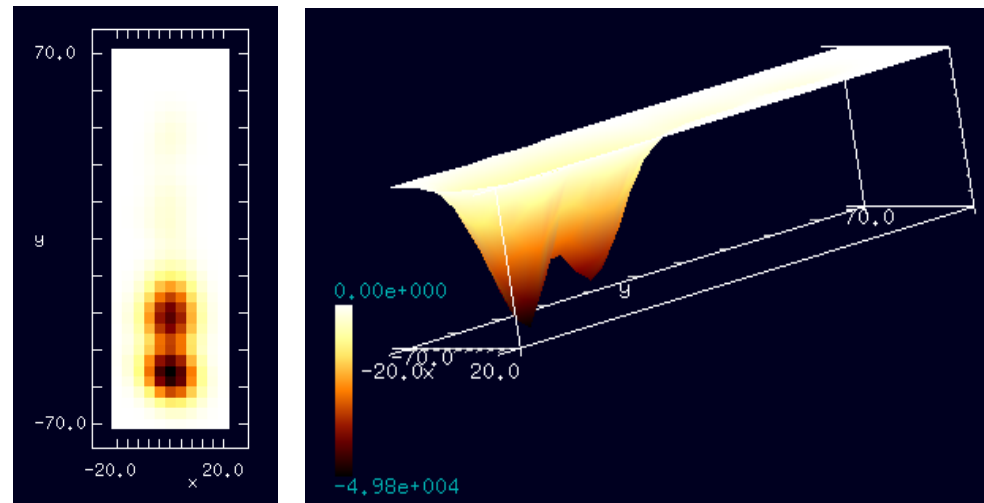
欠損のあるdouble-tipを使った、
HOPG基板上の1-clgのAFM像、周
波数シフトAFM像シミュレーション



チップ先端の形状を自由に作成
AFM画像に対する影響を予測可能



Constant height (static) mode

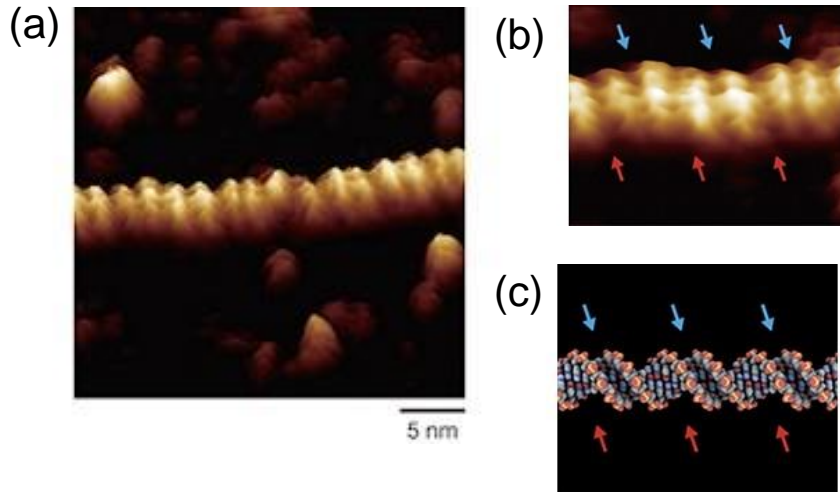


Frequency shift mode

FemAFM(連続弾性体AFMシミュレータ)の具体例(4)

DNAのAFM像、周波数シフトAFM像シミュレーション

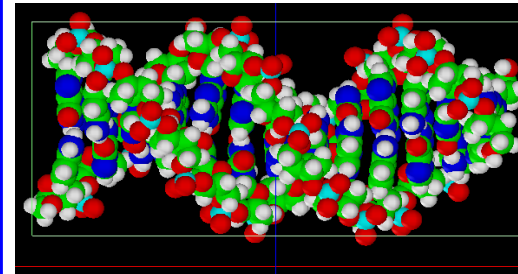
実測画像



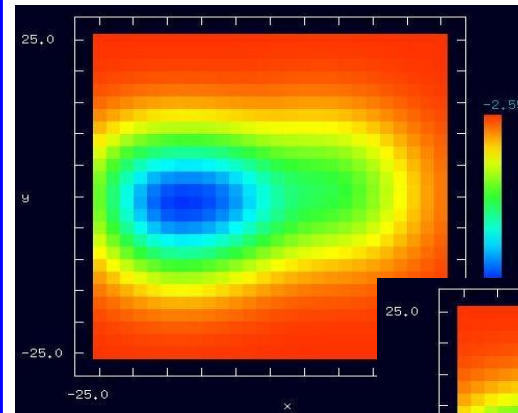
FM-AFMで捉えられた二重らせんDNA分子(pUC18 プラスミドDNA)の(a)水溶液中における分子像(b)部分拡大像(c)構造モデル

Ido Shinichiro, Kimura Kenjiro, Oyabu Noriaki, Kobayashi Kei, Tsukada Masaru, Matsushige Kazumi, Yamada Hirofumi, Beyond the Helix Pitch: Direct Visualization of Native DNA in Aqueous Solution, ACS Nano (2013)

シミュレーション結果

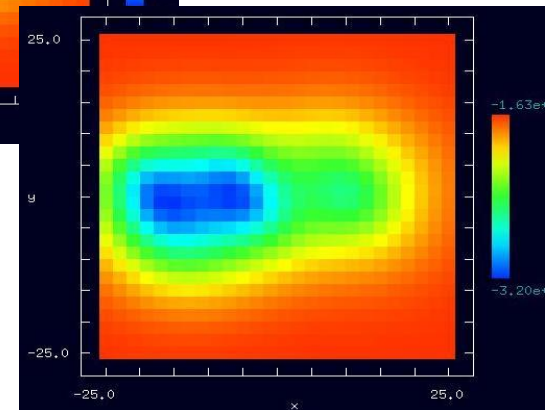


シミュレーションに
用いたモデル



高さ一定モード
AFM像
シミュレーション
結果

周波数シフトAFM
像シミュレーシ
ン結果

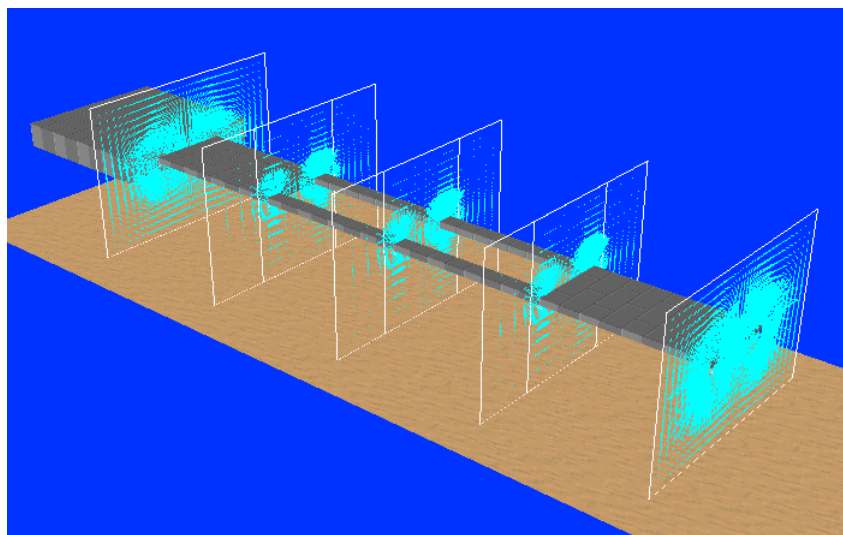


周波数シフトAFM像は、二重螺旋の狭い間隔と広い間隔をシミュレーできている

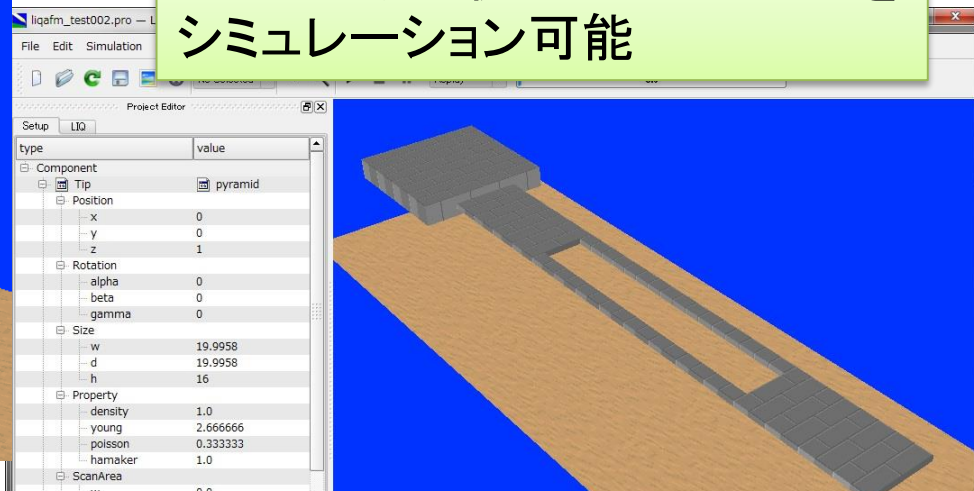
FemAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 通常のAFM画像以外にも、周波数シフトAFM像のシミュレーションが可能です
- 粘弾性接触力学を考慮したシミュレーションも可能で、探針が試料表面に凝着する過程も再現できます
- 試料の表面張力・ヤング率の値を指定することができ、探針と試料表面の間に水の薄い被膜が出来ている様子も、近似的にはありますが考慮可能です
- 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

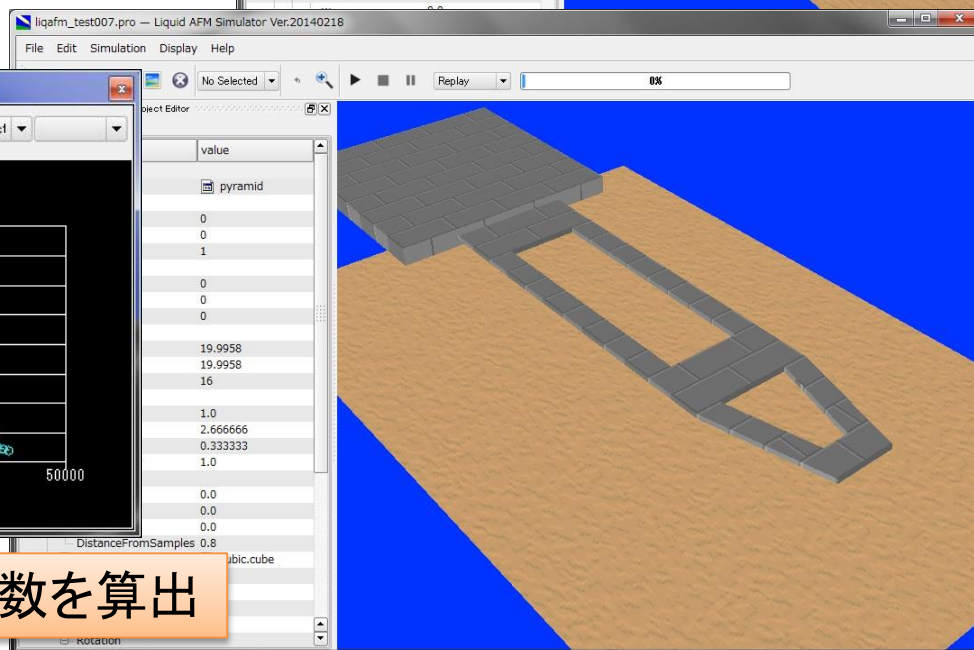
LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(1)



さまざまな形状のカンチレバーをシミュレーション可能



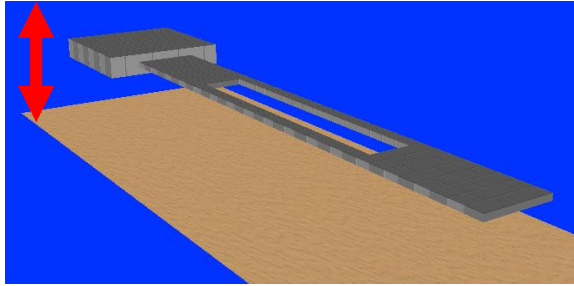
| type | value |
|-----------|----------|
| Component | pyramid |
| Tip | |
| Position | |
| X | 0 |
| Y | 0 |
| Z | 1 |
| Rotation | |
| alpha | 0 |
| beta | 0 |
| gamma | 0 |
| Size | |
| w | 19.9958 |
| d | 19.9958 |
| h | 16 |
| Property | |
| density | 1.0 |
| young | 2.666666 |
| poisson | 0.333333 |
| hamaker | 1.0 |
| ScanArea | |



カンチレバーの共鳴周波数を算出

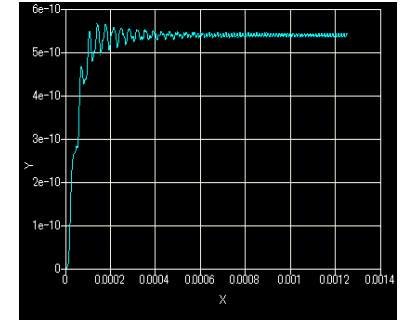
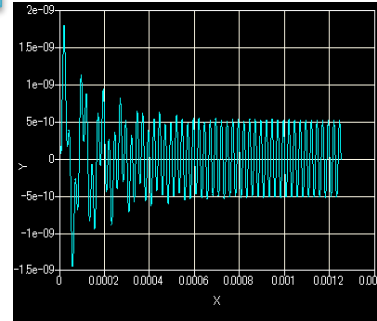
LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(2)

溶媒を変えたときのカンチレバー振動比較



水

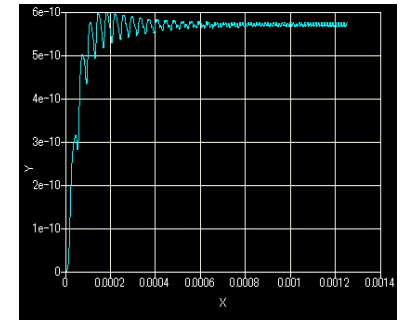
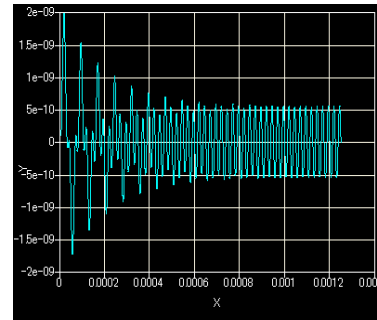
動粘性係数:
 $0.891 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 997.0 kg/m^3



振動開始時はカンチレバー先端の動きは不規則振動を繰り返すにつれて、次第に一定の振動に収束

エタノール

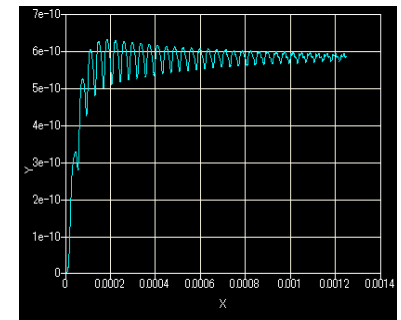
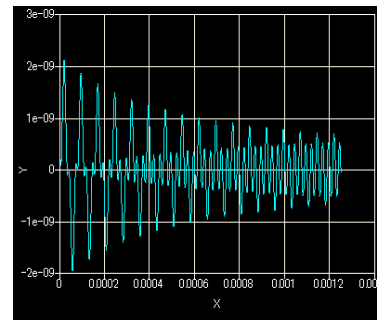
動粘性係数:
 $1.396 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 785.0 kg/m^3



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
動粘性係数が小さいほどカンチレバーの振動の収束が早くなる

n-ヘキサデカン

動粘性係数:
 $4.34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
密度:
 769.99 kg/m^3



Head height vs. time

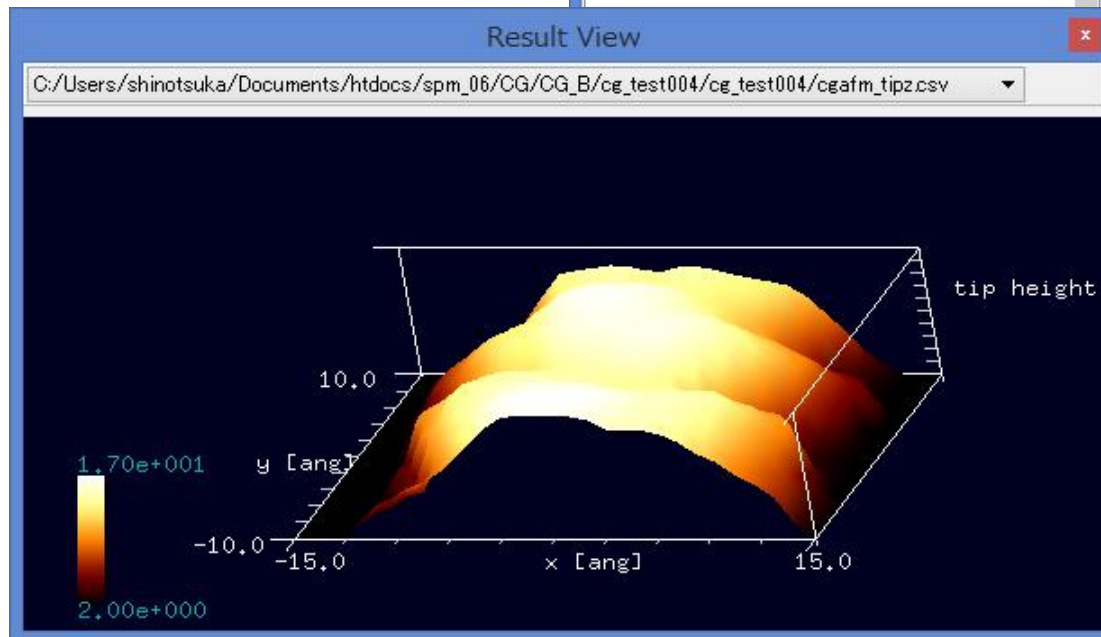
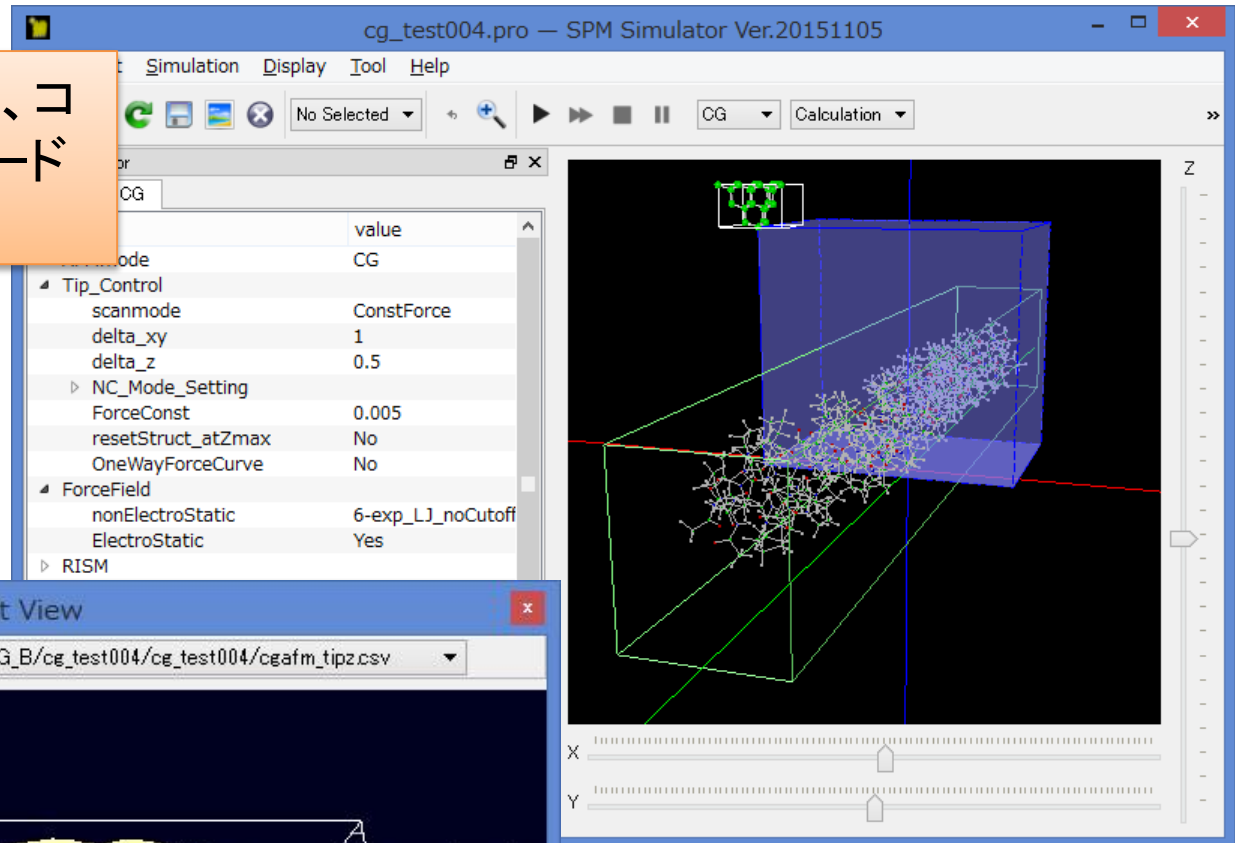
Amplitude vs. time

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

- 液中のカンチレバーの振動の様子をシミュレーションすることができます
- 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も可能で、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
- 様々な形状のカンチレバーの振動を調べることが可能で、例えば、複雑な形状の孔のあいたカンチレバーもシミュレーションできます

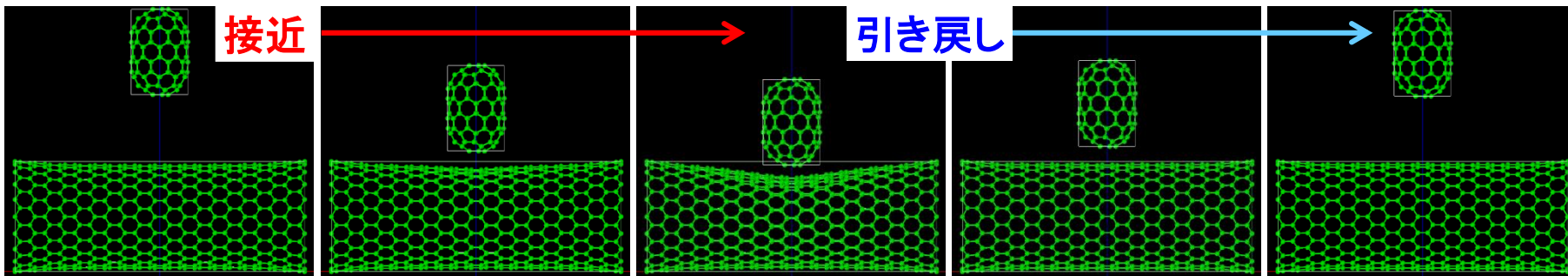
CG (構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(1)

ダイヤモンド探針による、コラーゲン鎖のカー定モードAFM像シミュレーション



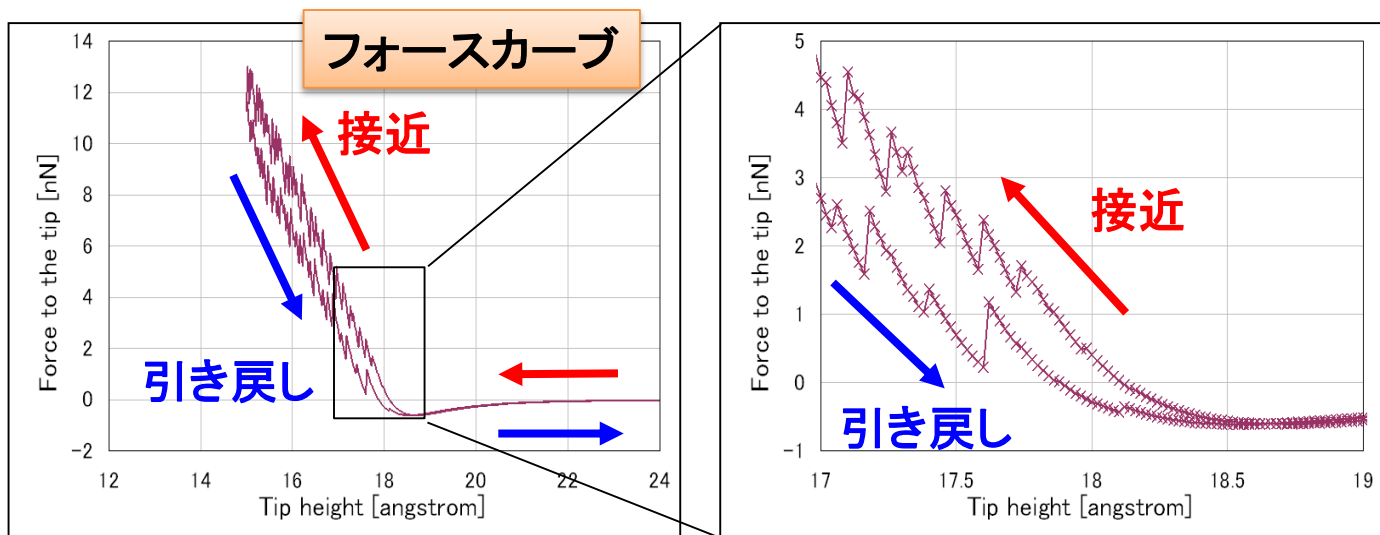
CG (構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(2)

単層カーボンナノチューブ(CNT)に対するフォースカーブのヒステリシス



探針: 単層CNT
直径: 7.99[Å]
長さ: 12.08[Å]
全ての原子は固定

試料: 単層CNT
直径: 15.57[Å]
長さ: 40.95[Å]
両端は固定、他の部分
は緩和変形可能



探針が試料に押し込まれるときと、試料から離れるときでは、フォースカーブが異なる
→ヒステリシスが発現

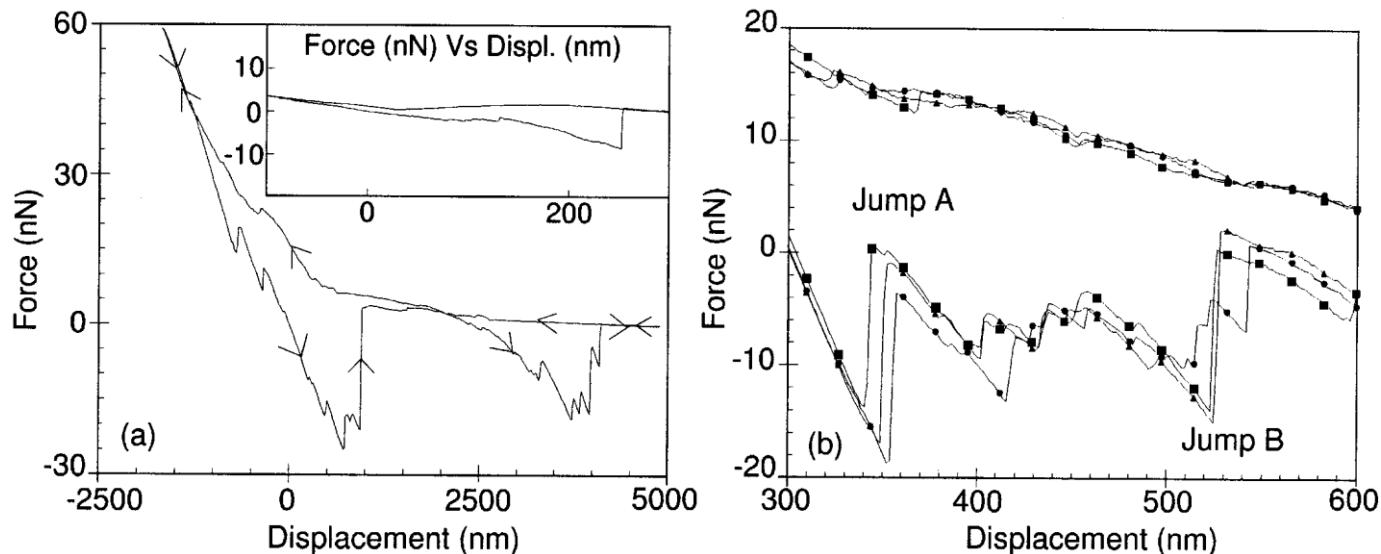
斥力のカーブにはジグザグ構造が見られる

斥力が弱い所では試料のカーボンナノチューブ構造の緩和が起こっていると想定される

(参考)CNTに対するフォースカーブのヒステリシス、実験例

Experiment

S. Decossas et al., Europhys. Lett., **53** (6), pp. 742-748 (2001).



測定環境: 大気中、室温、湿度40%

装置: Digital Dimension 3100 AFM

カンチレバーのばね定数: 0.58 or 0.06 N/m

探針: Si_3N_4 探針、先端の半径20-50nm

試料: 絡まったMWCNTのカーペット、典型的な直径はおよそ25nm、長さは数百nmから数 μm

MWCNT(多層カーボンナノチューブ)カーペットに対して、 Si_3N_4 探針によるフォースカーブの測定を行い、粘性や弾性を調査したもの

探針が試料を押し込んでから離れようとするとき、CNTが探針にくっついてくる

1000 nmにおいて、探針が試料から離れるときに力の急激なジャンプが現れる

探針になおくっついているCNTがあり、2000 nm以上のフォースカーブの形状の原因になる

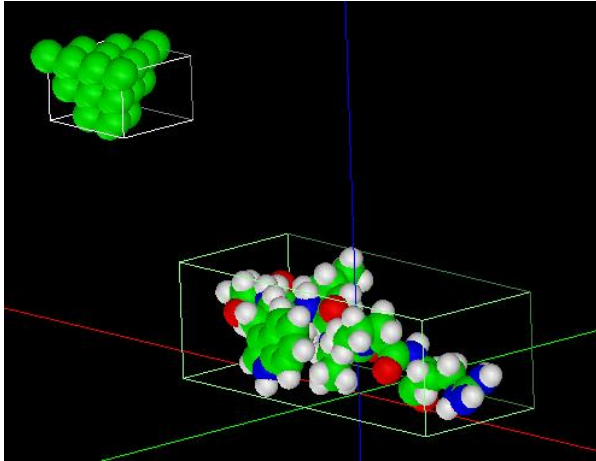
CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 探針を高分子試料に押し付けたときのフォースカーブを求めることができます
- フォースカーブのヒステリシスを再現できる点が強みです
- 探針を試料に近付けてから遠ざけるまでの一連の動作での、試料・探針の形状の変形・緩和過程が調べられます
- 高分子の周波数シフトAFM画像を、Åオーダーでシミュレーション可能です

MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(1)

抗血管新生ペプチドのAFM像シミュレーション

シミュレーション・モデル



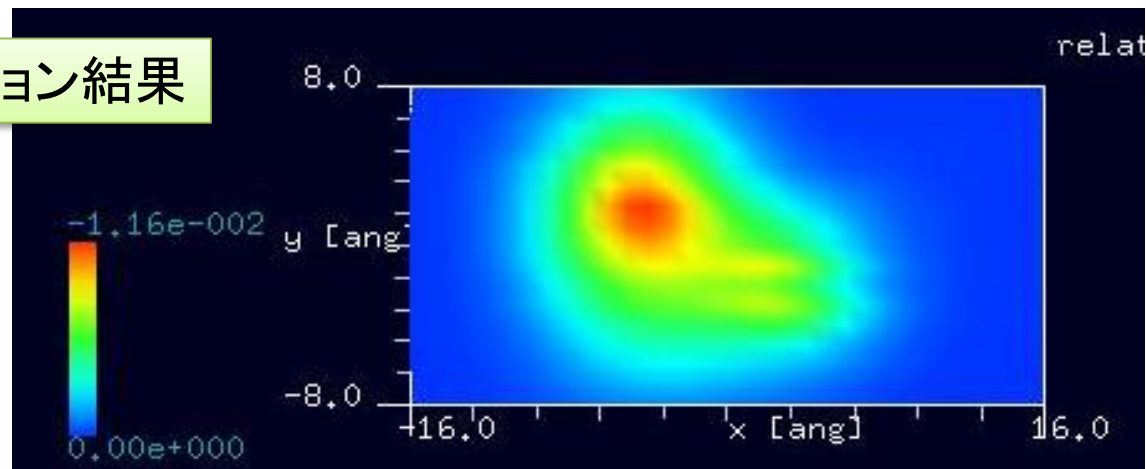
探針: ダイヤモンド探針

試料: ペプチドATWLPPR(PDB: 2jp5)

分子の変形を考慮に入れた、周波数シフト
AFM像シミュレーション

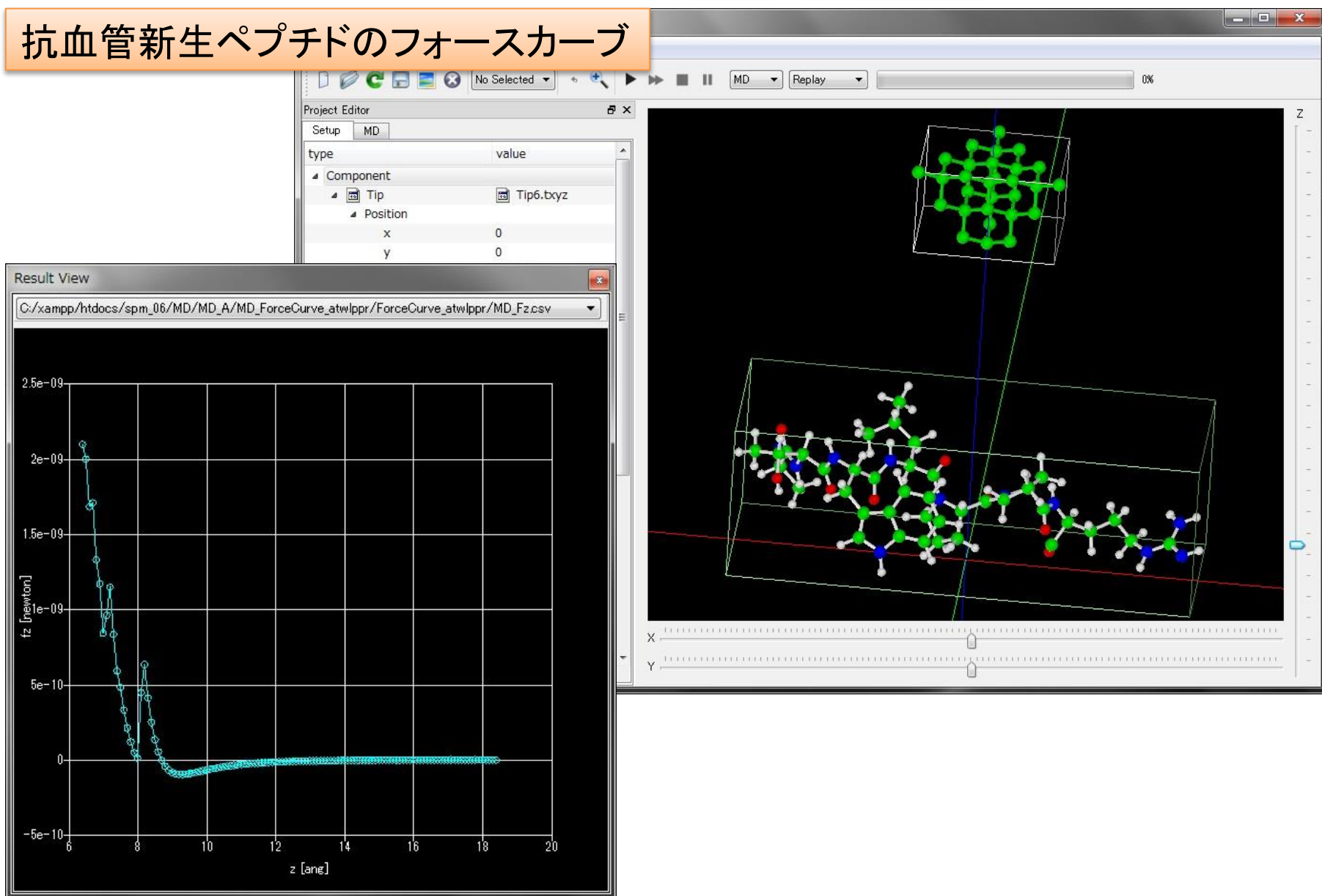
N端側のA, T残基を固定
他は変形可

シミュレーション結果



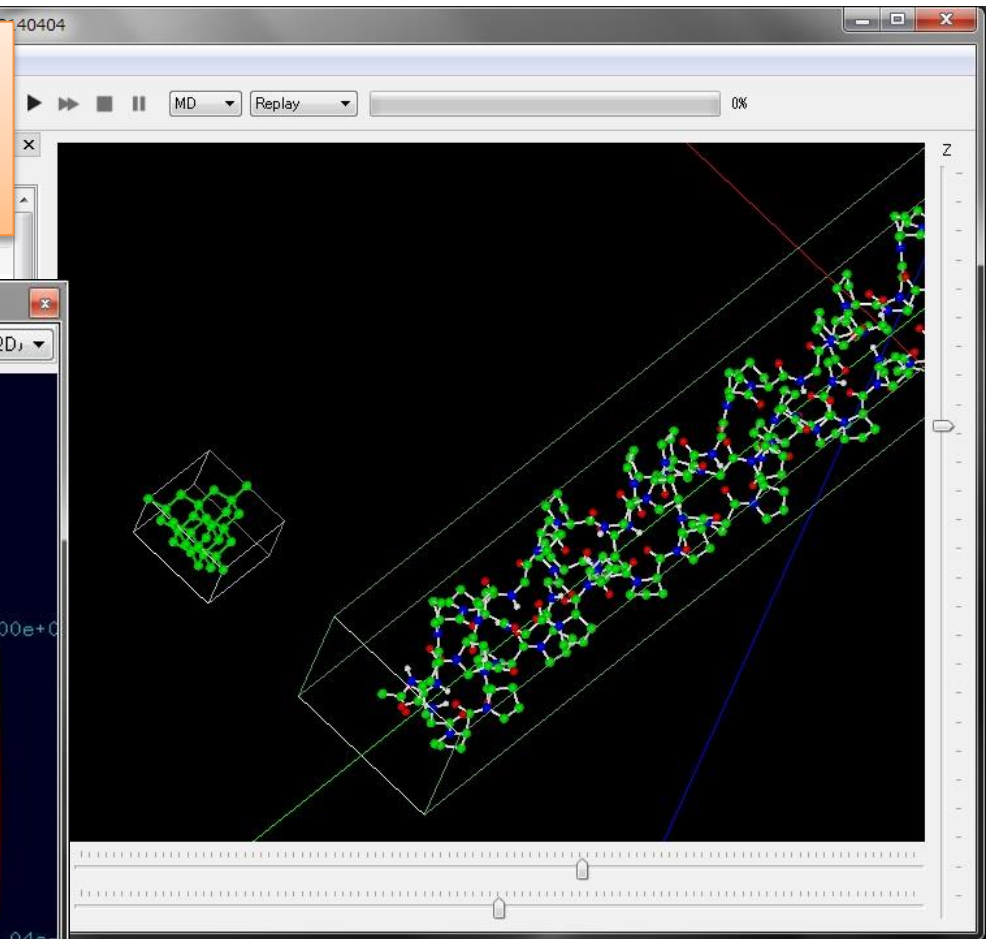
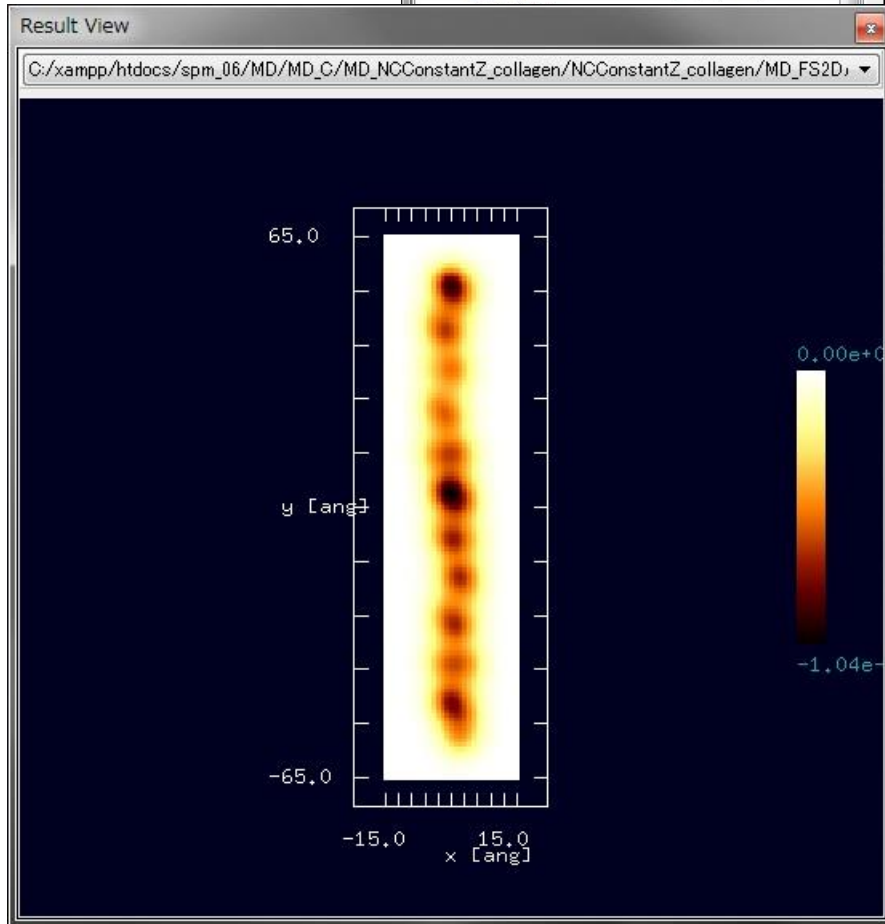
MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(2)

抗血管新生ペプチドのフォースカーブ



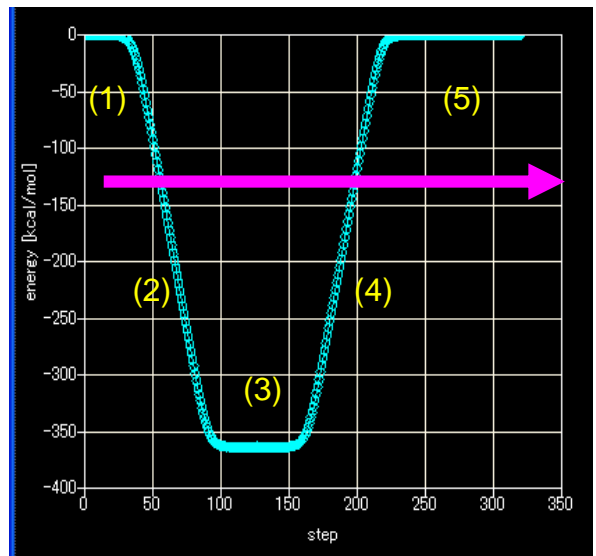
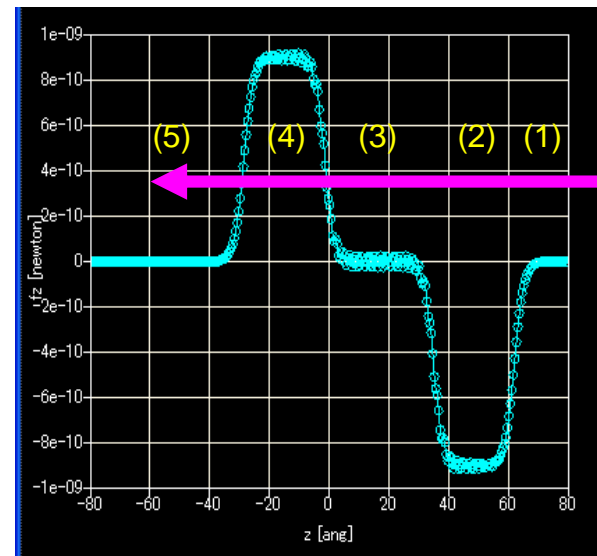
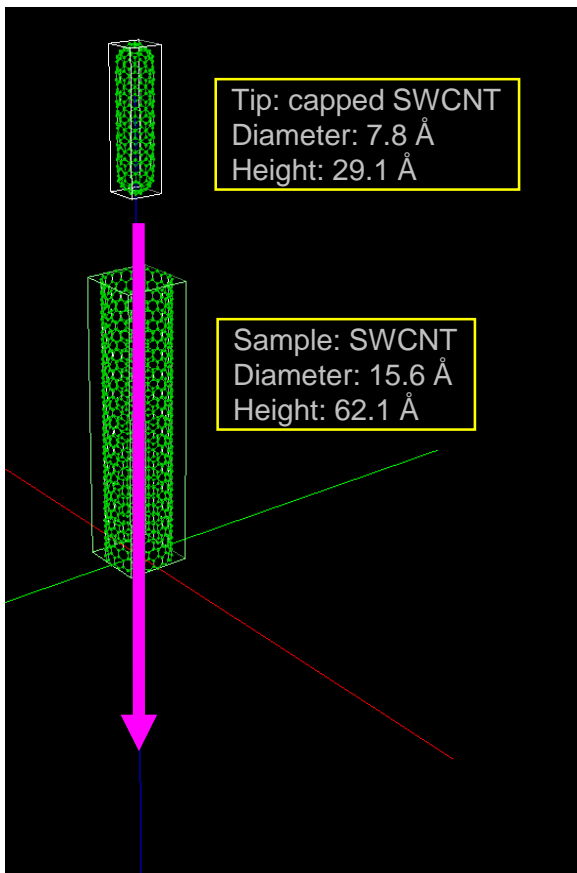
MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(3)

ノンコンタクトモードAFMによる
collagenの周波数シフト像シミュ
レーション



MD(分子動力学AFM像シミュレータ)の具体例(4)

細いCNT探針を太いCNT試料の内部に差し込んで、フォース・カーブを測定



フォースカーブ
横軸は探針モデルの底部のz座標、縦軸はz軸上向きを正として探針が受ける力を表す

エネルギーの変化
横軸はシミュレーションのステップ数、縦軸は系のエネルギーを表す

- (1) 細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域
- (2) 細いCNTが太いCNTに入り込んでいく領域
- (3) 細いCNTが太いCNTに完全に包まれ、筒の内部を移動している領域
- (4) 細いCNTが太いCNTから出て行く領域
- (5) 細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域

(2)と(4)では力の向きが逆転している
どちらの場合も細いCNTを太いCNTへ引き入れようとする力が働いている
→ 細いCNTが太いCNTの内部に存在するほうがエネルギー的に安定で

MDを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 分子動力学を考慮したシミュレーションにより、AFM測定過程での、探針・試料の形状変形を求めることが可能です
- 高分子中の、ある原子は固定し、別の原子は変形可能なように指定して、緩和過程を調べることも可能です
- 高分子の周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることが可能です

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

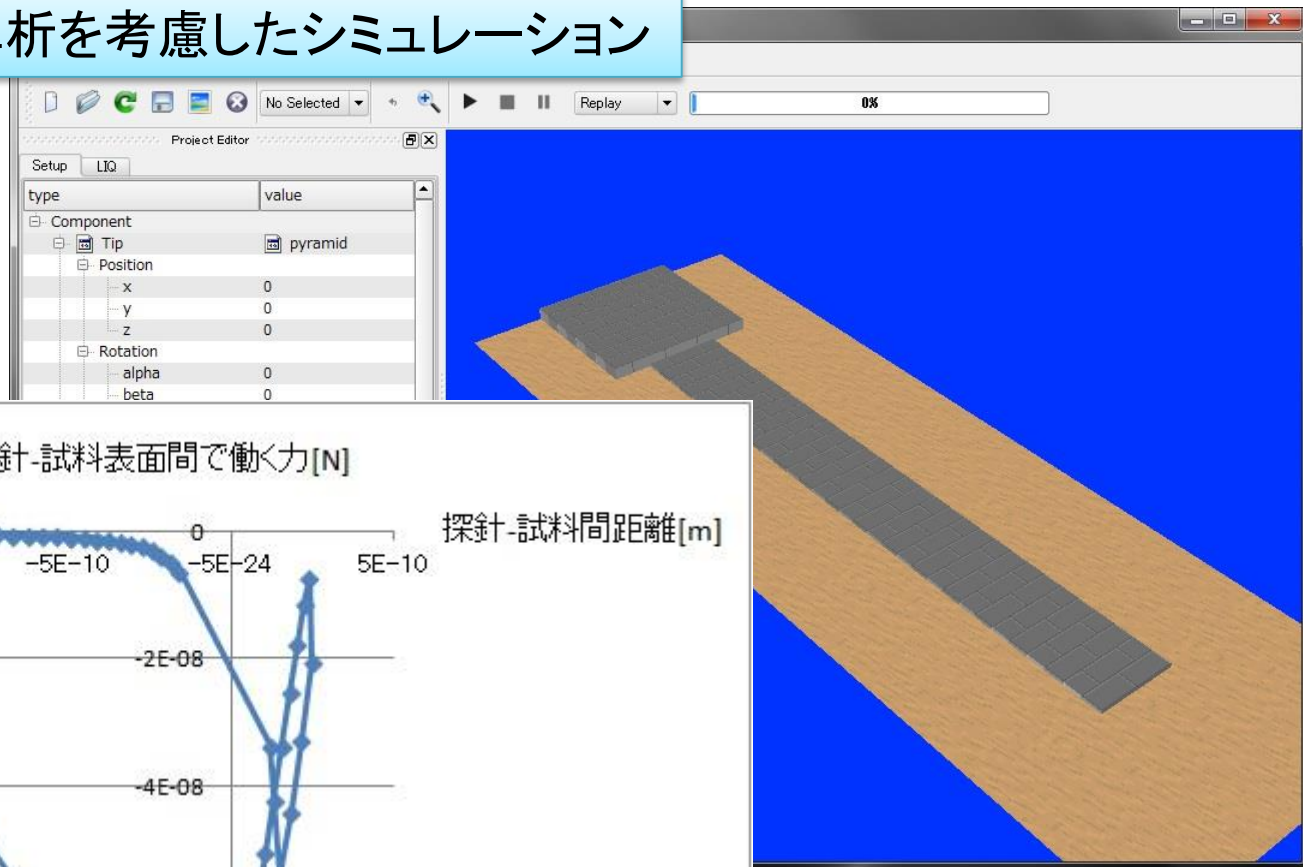
CG-RISM

構造最適化AFM像シミュレータ

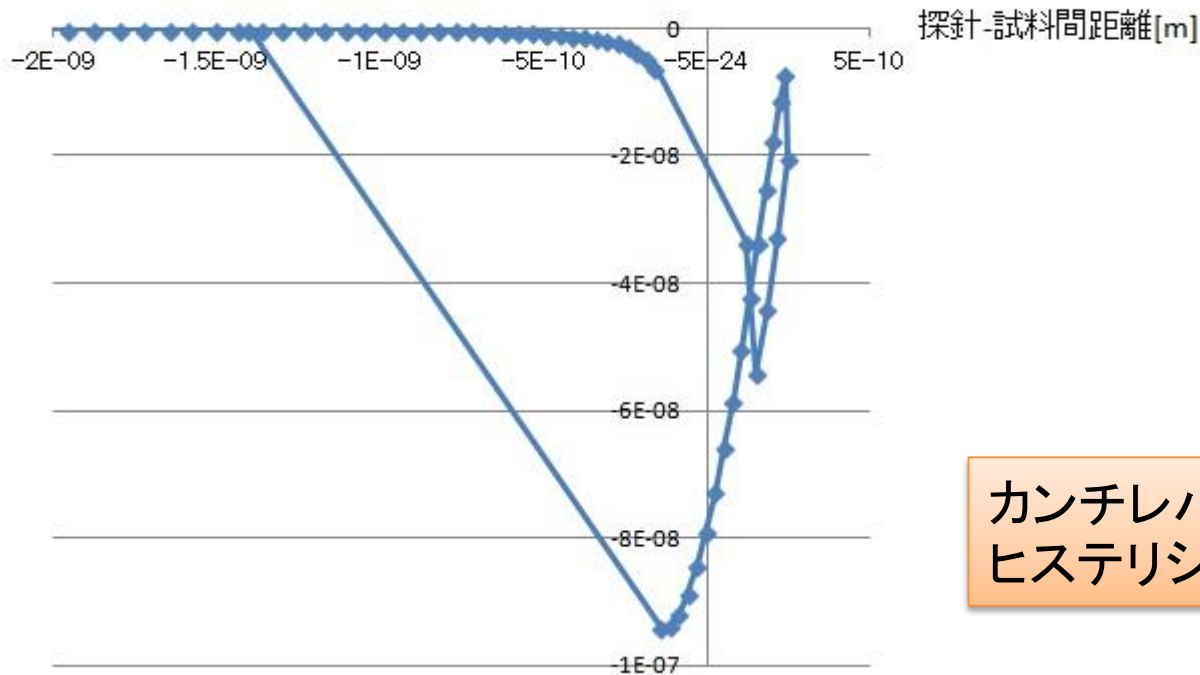
古典論的な力場を仮定

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

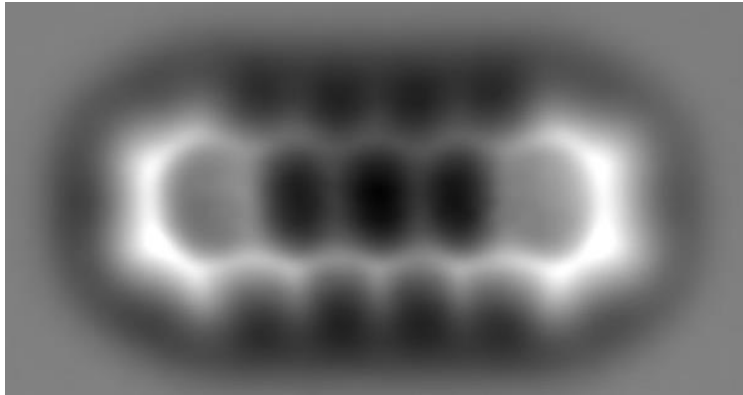
LiqAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 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-RISM(構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(1)

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)

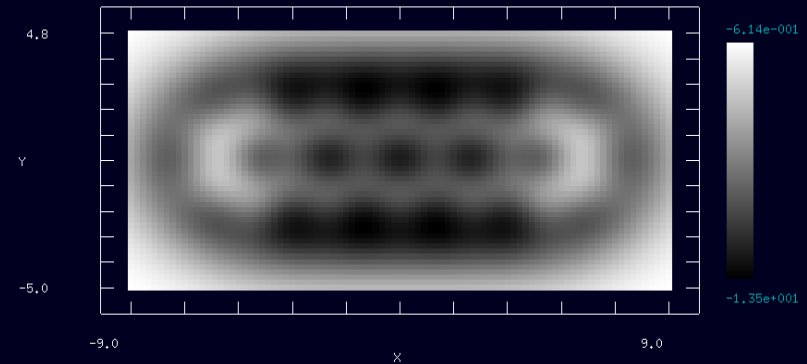
良い一致



周波数シフト像のシミュレーション

真空中: $\Delta f < 0$

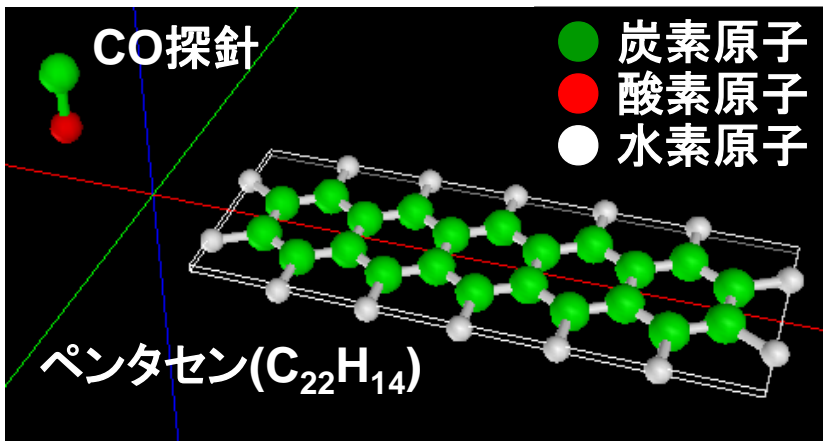
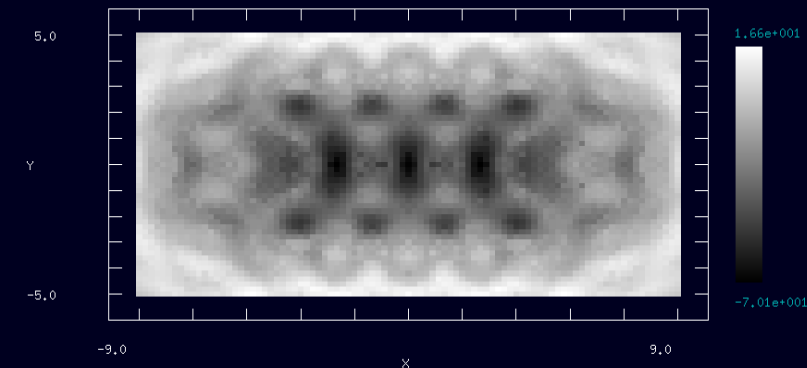
CG



水中のシミュレートも可能

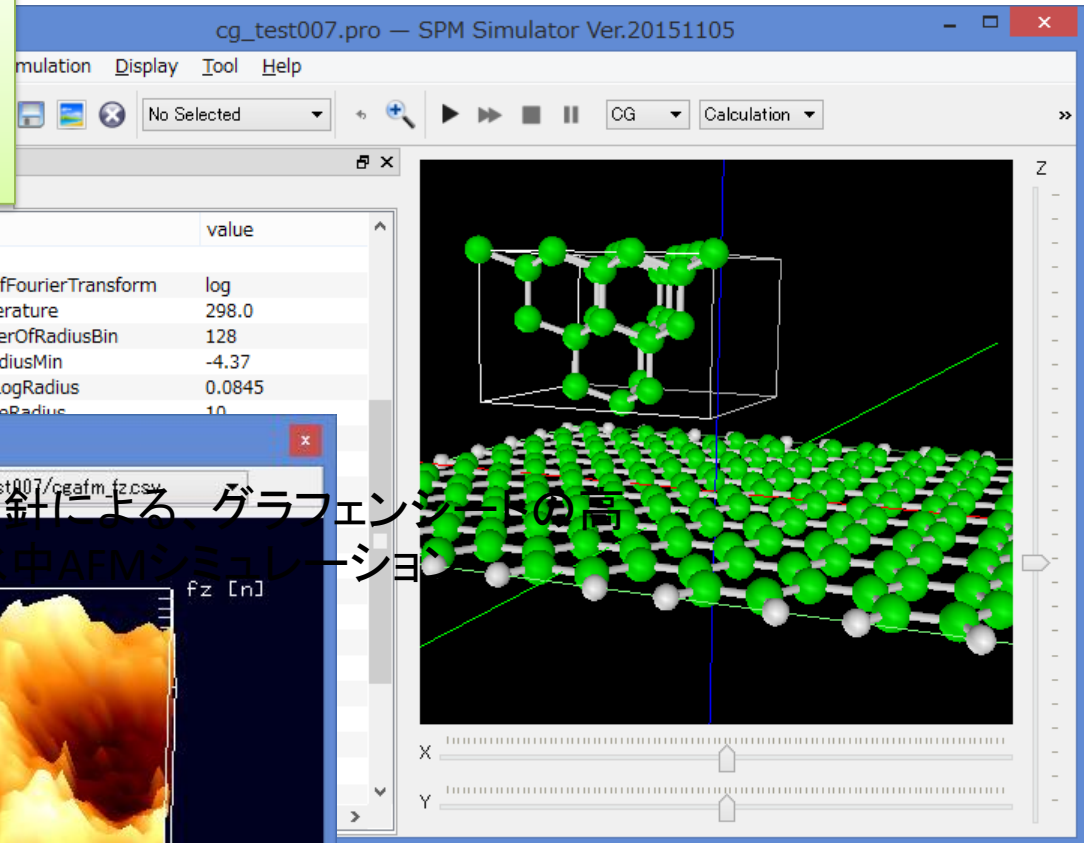
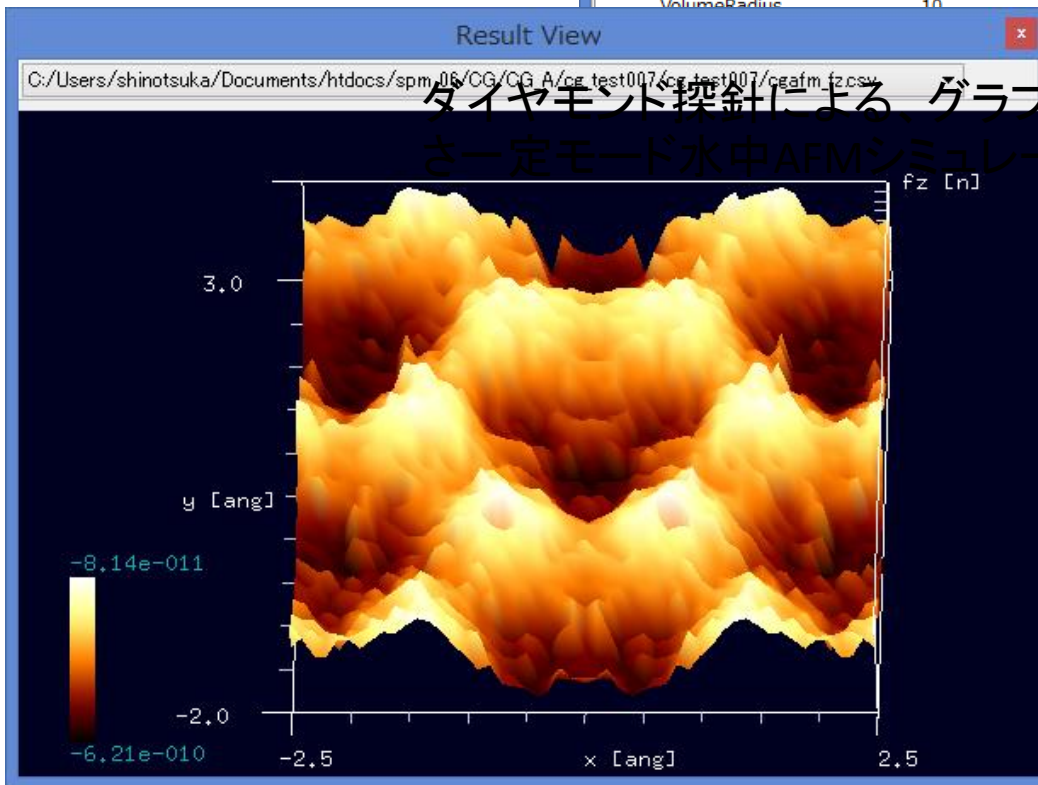
水中: $\Delta f \geq 0$

CG-RISM



CG(構造最適化AFM像シミュレータ)の具体例(2)

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



探針の感じるz方向の力の
2次元分布を再現

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

Part3: 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

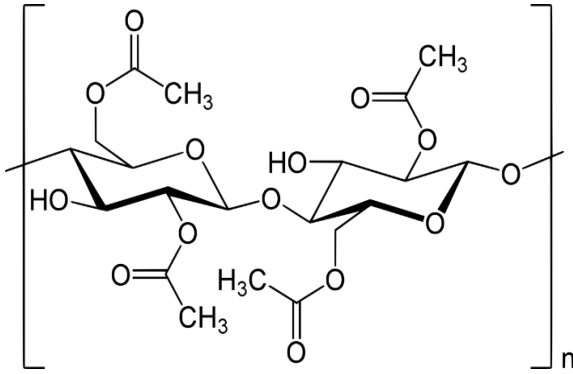
構造最適化AFM像シミュレータ

古典論的な力場を仮定

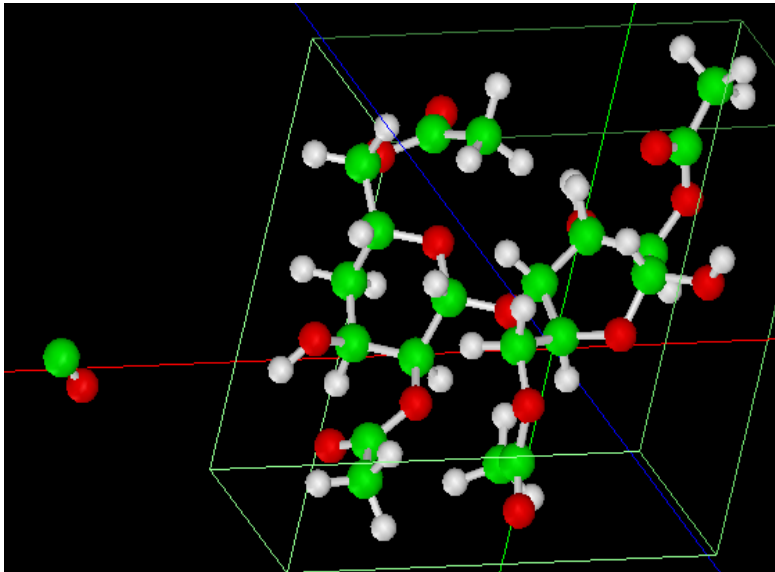
DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

【CG(1)】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]



CO探針を使用
モノマーで計算

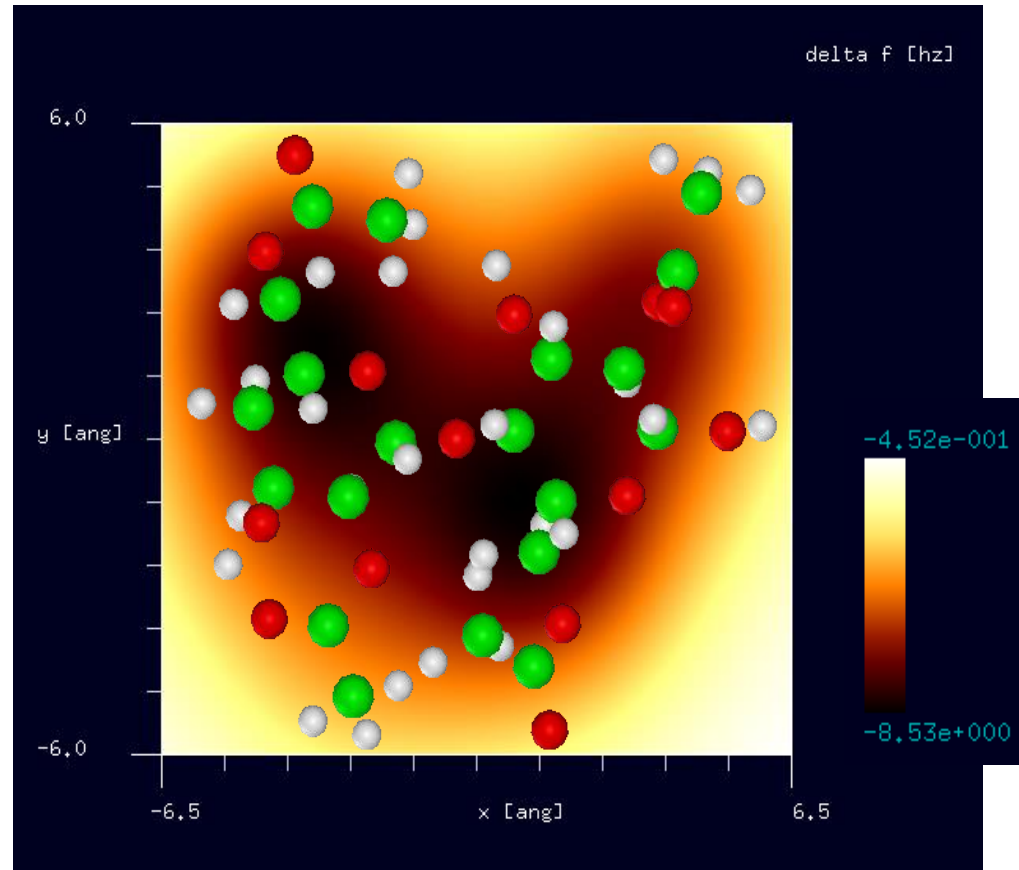


周波数シフトAFM画像:

探針振動の共鳴周波数25kHz,

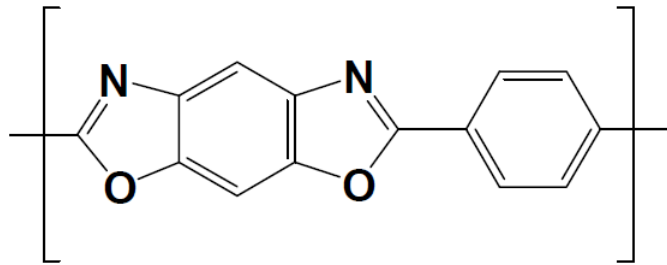
探針と試料の最短距離4.6 Å

周波数のずれは -8.53 Hzから -4.52×10^{-1} Hz

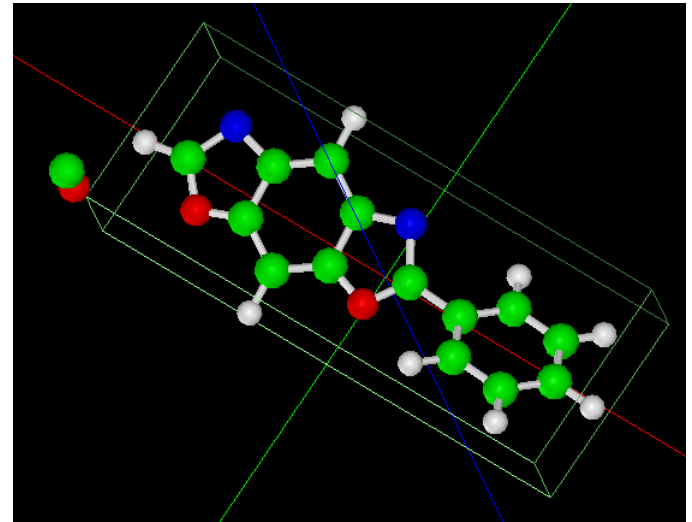


CG(2)

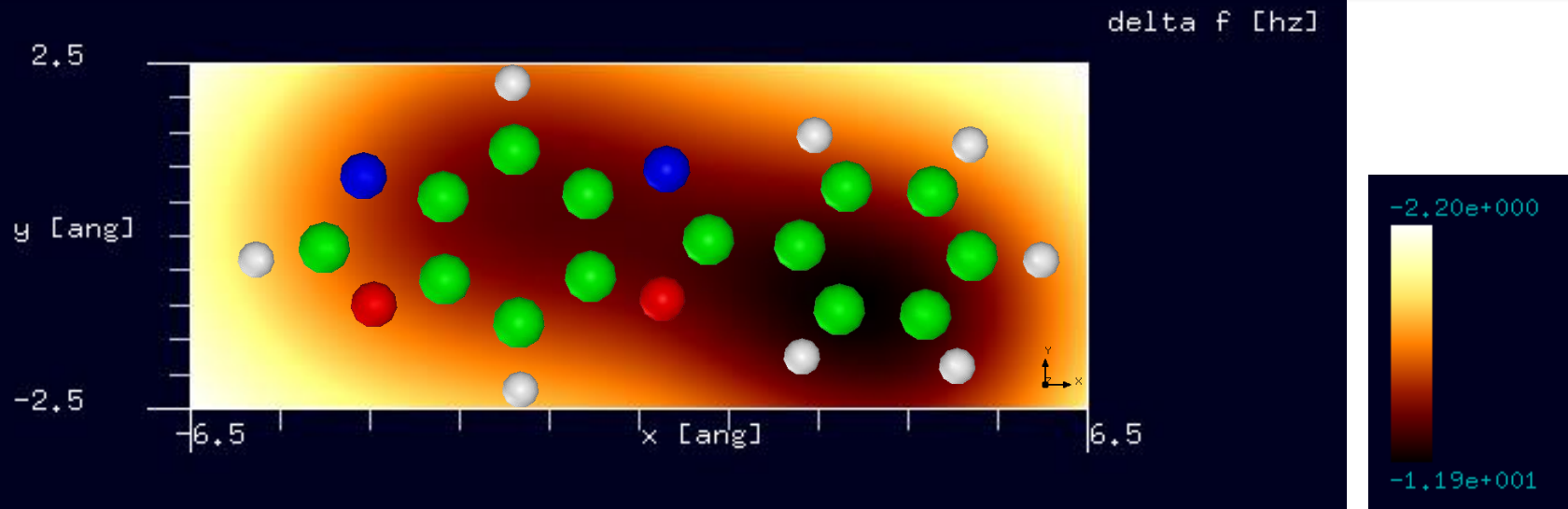
ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



CO探針を使用、モノマーで計算

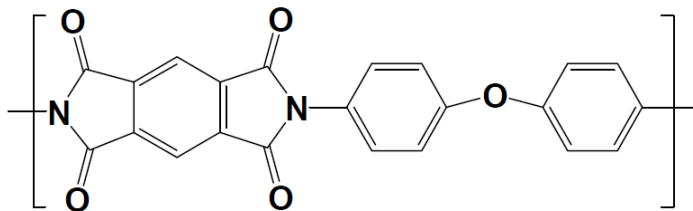


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -1.19×10^1 Hzから -2.20 Hz

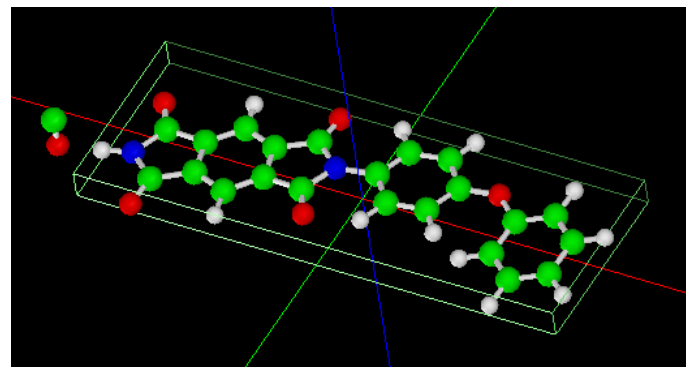


CG(3)

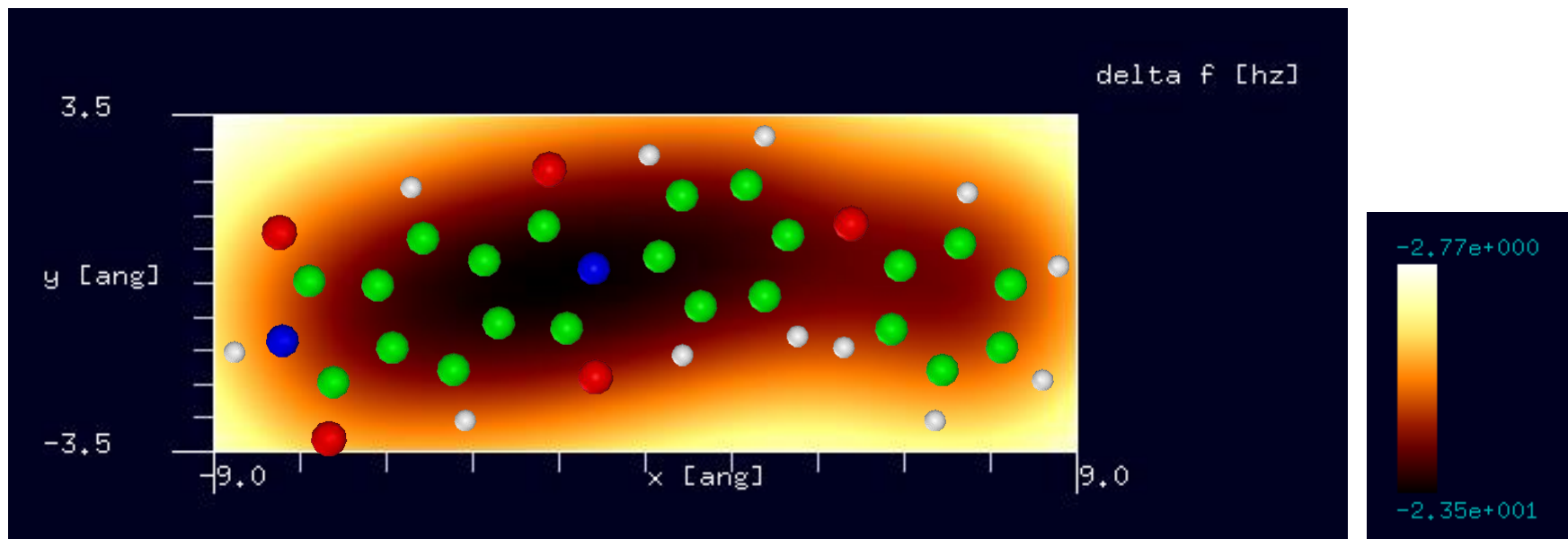
カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



CO探針を使用、モノマーで計算



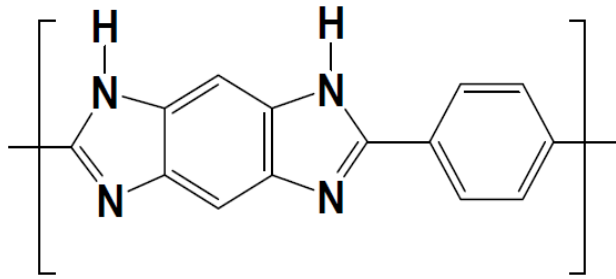
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -2.35×10^1 Hzから -2.77 Hz



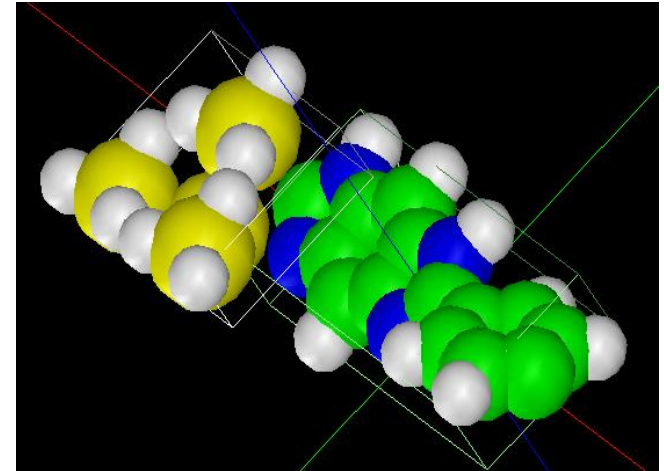
CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 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

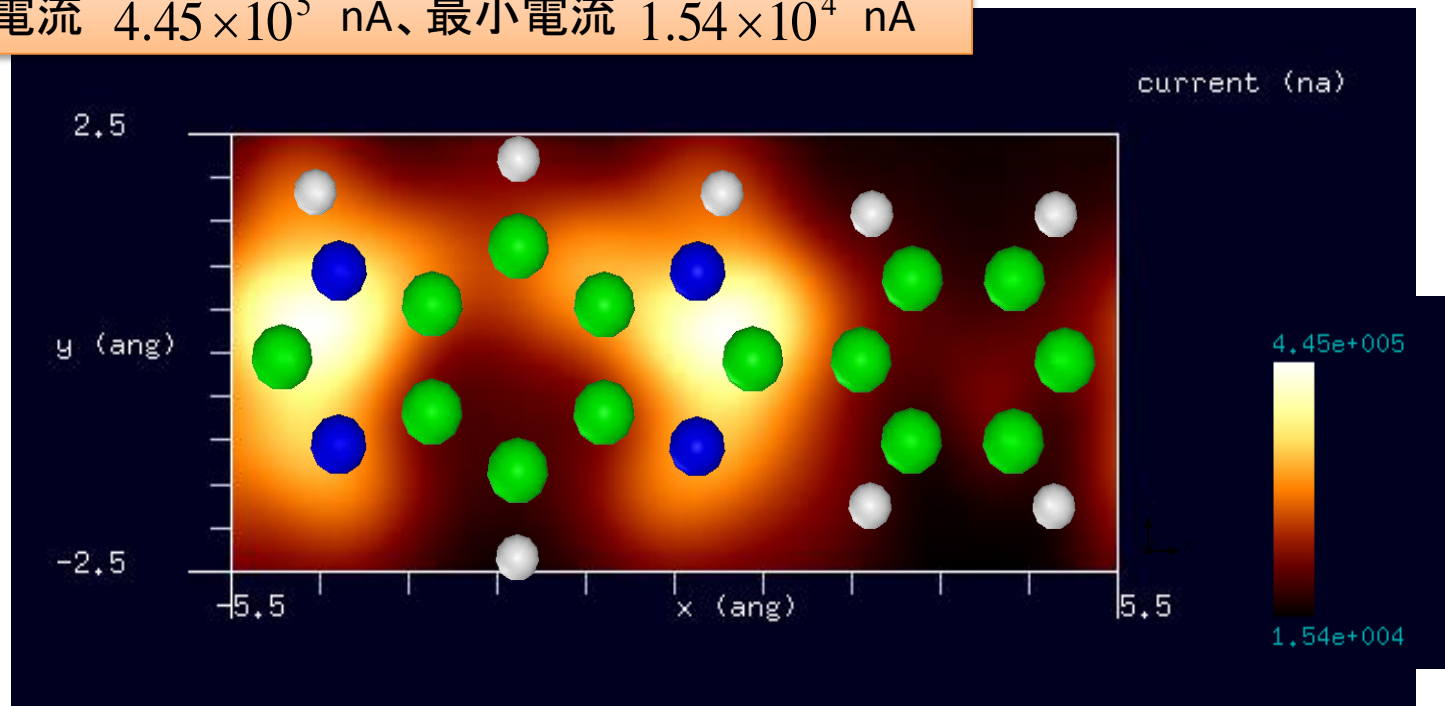
【DFTB(1)】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



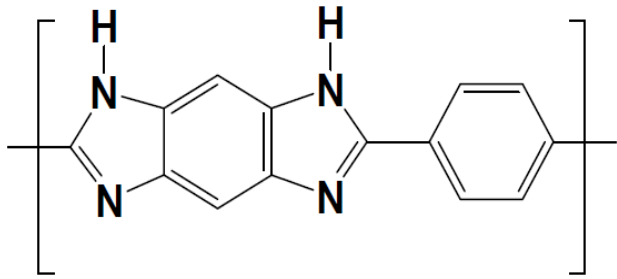
水素終端されたシリコン探針を使用
モノマーに周期的境界条件を課して計算



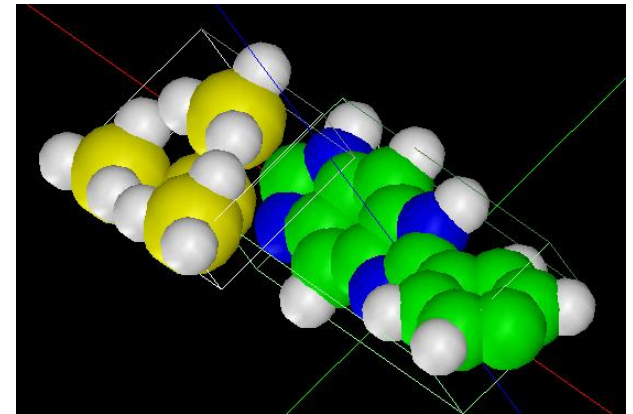
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.7 Å
最大電流 4.45×10^5 nA、最小電流 1.54×10^4 nA



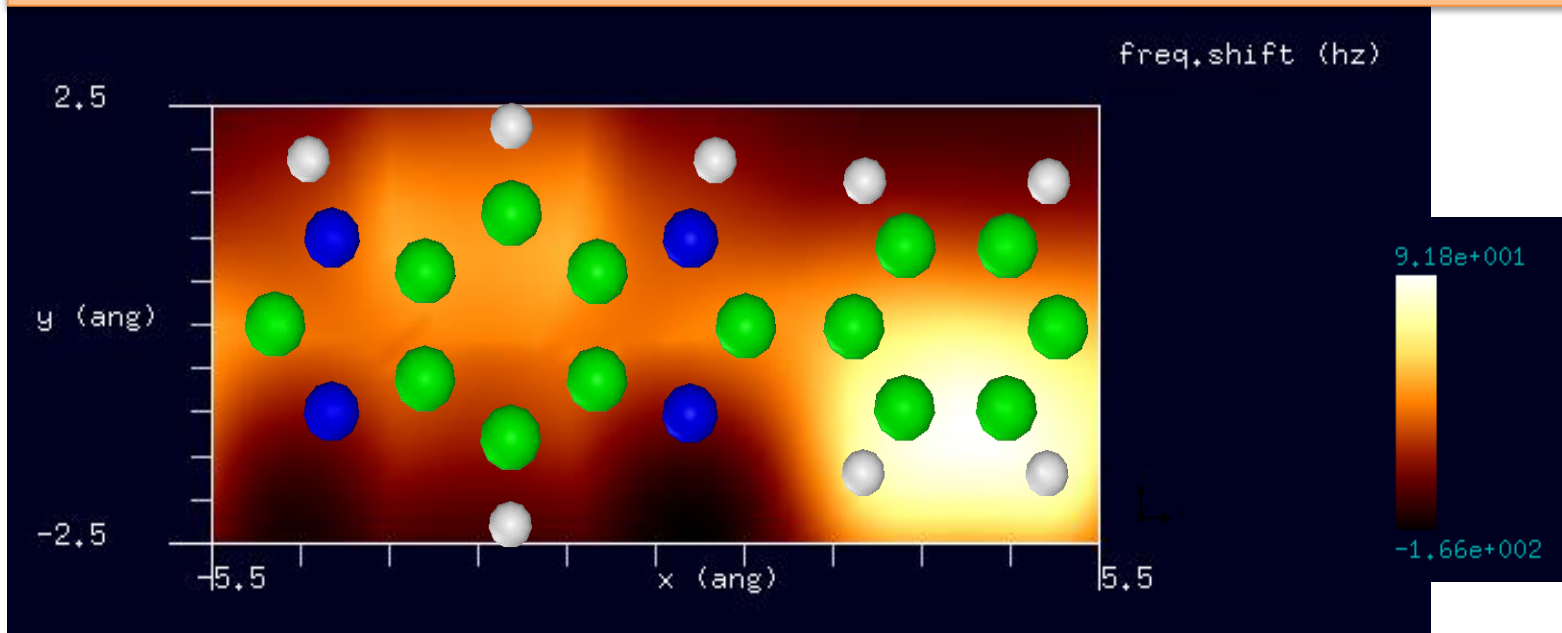
【DFTB(2)】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



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

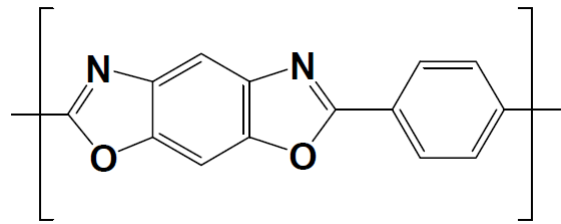


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.7 Å
周波数のずれは -1.66×10^2 Hzから 9.18×10^1 Hz

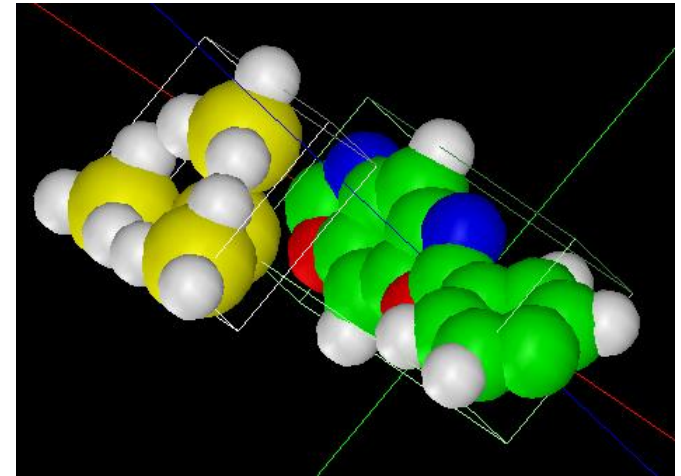


DFTB(3)

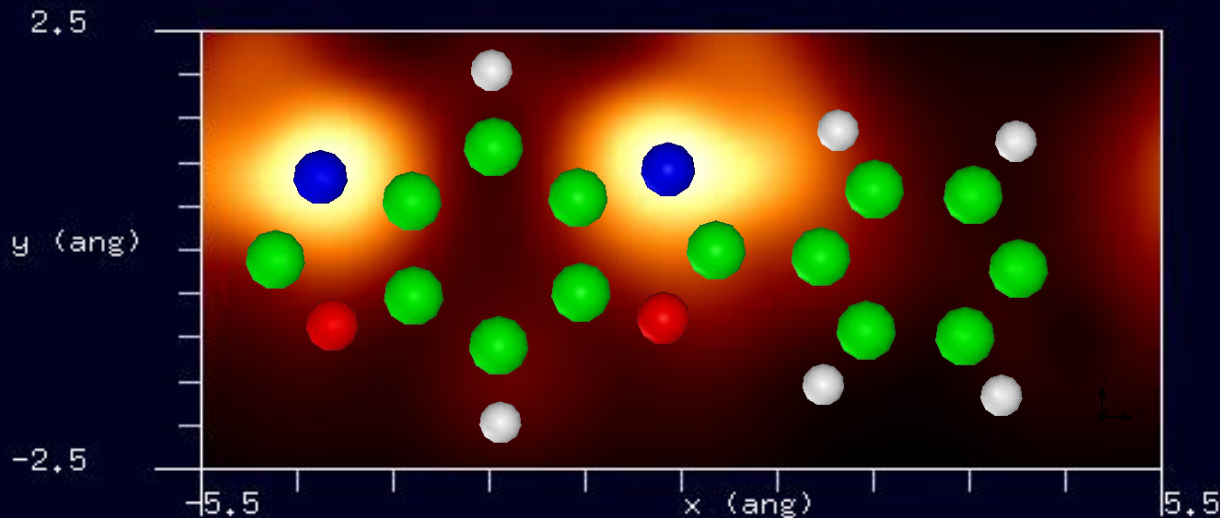
ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



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



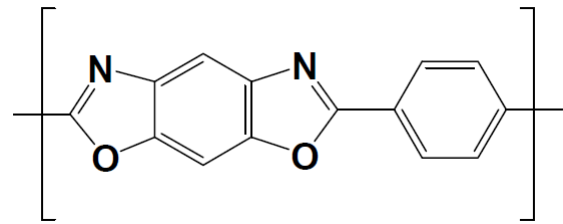
current (na)

$1.01e+006$

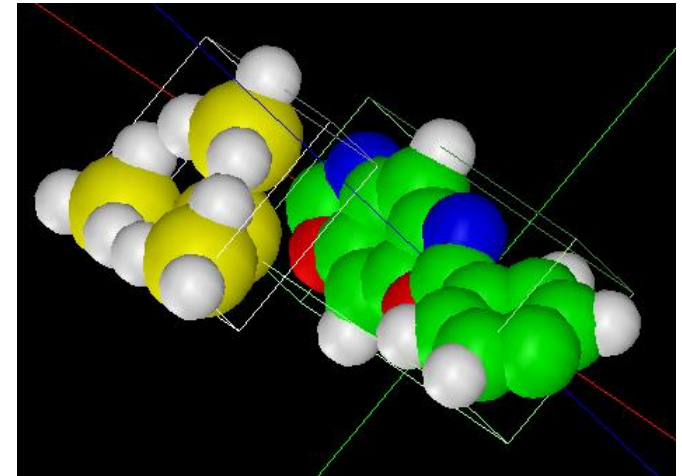
$2.40e+004$

DFTB(4)

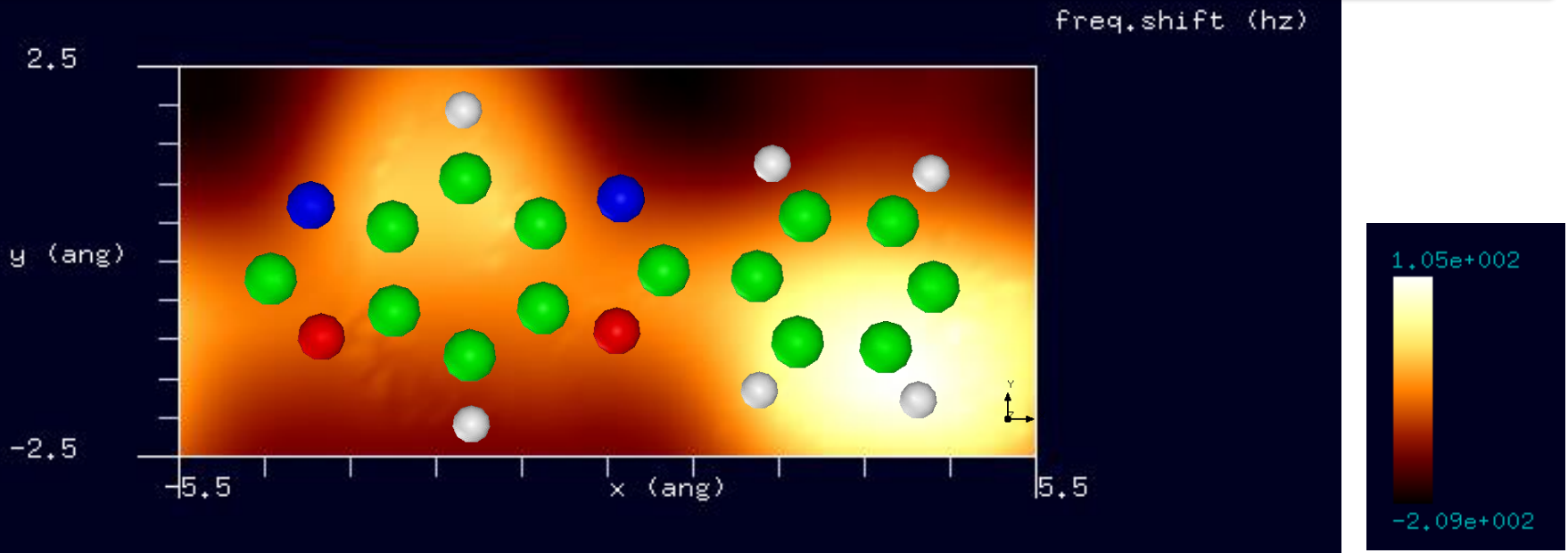
ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



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

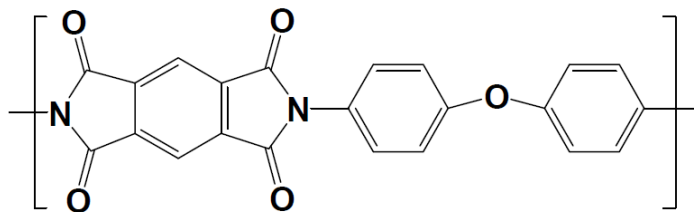


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å
周波数のずれは -2.09×10^2 Hzから 1.05×10^2 Hz

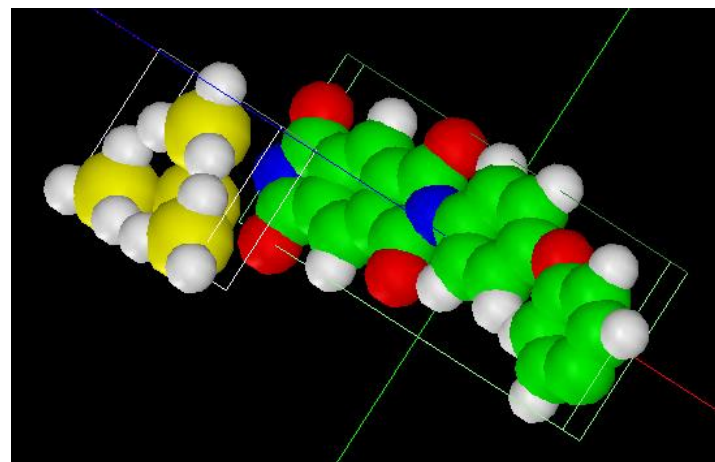


DFTB(5)

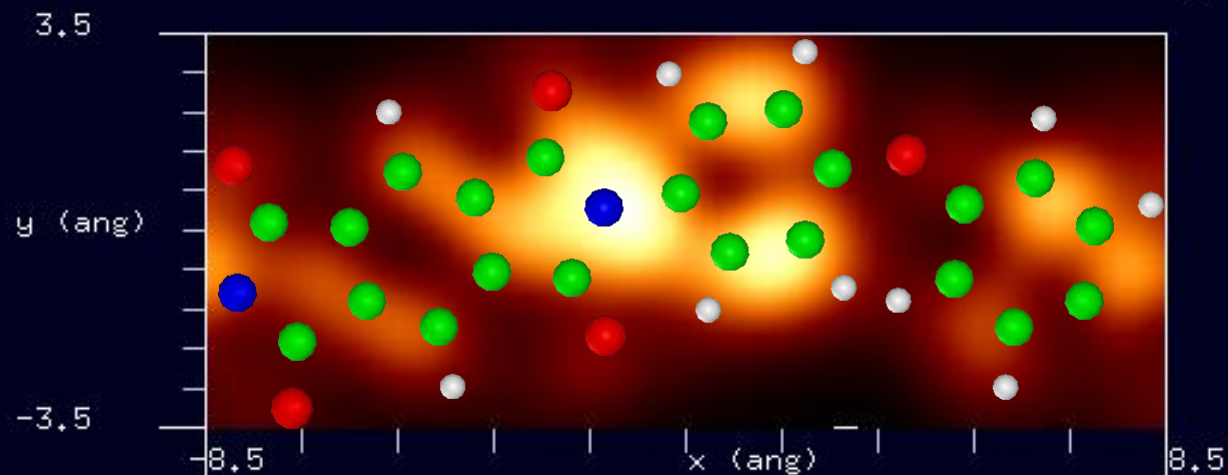
カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



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



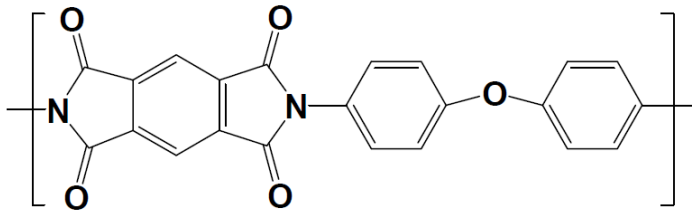
current (na)

$1.42e+005$

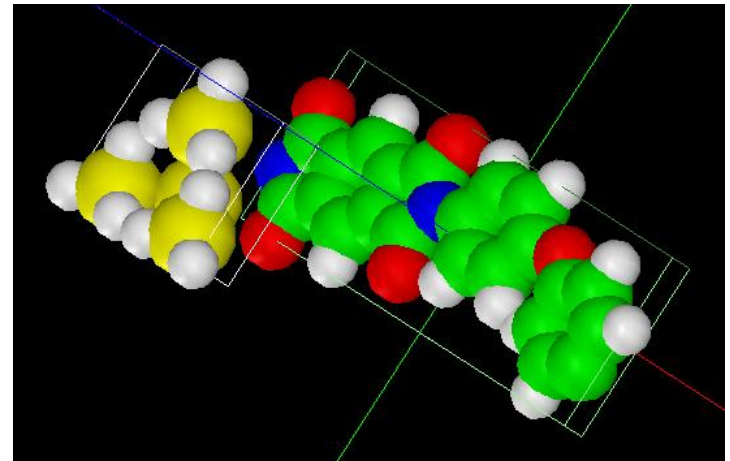
$1.34e+003$

DFTB(6)

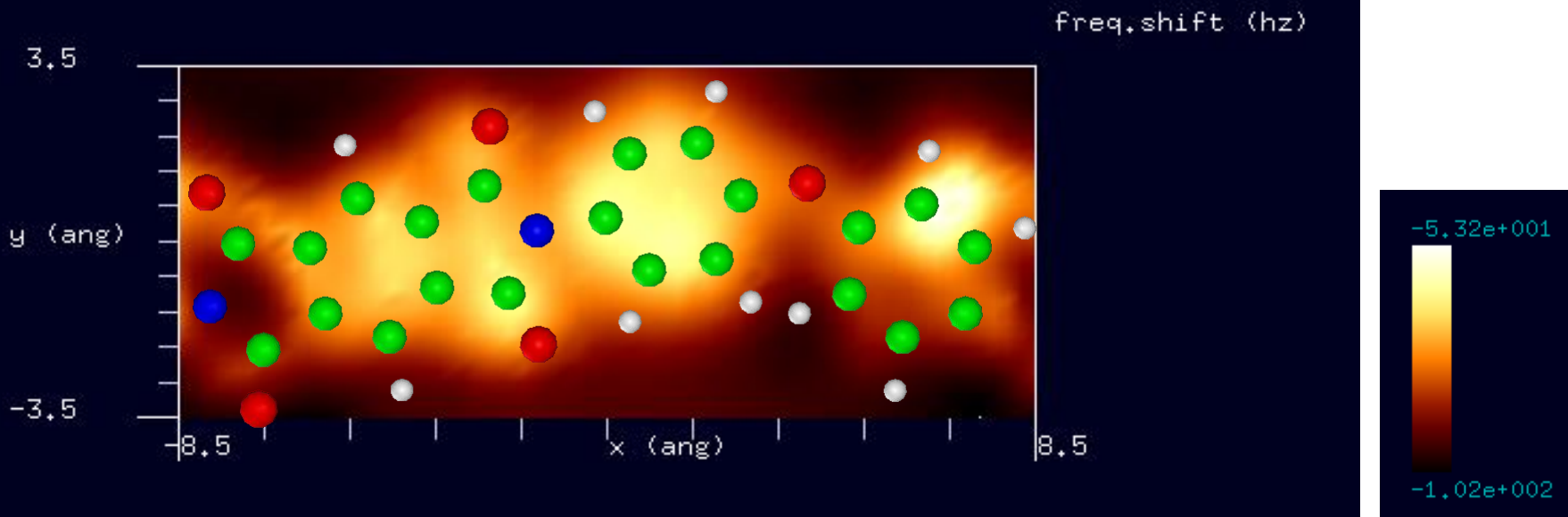
カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



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

Part4: 有機半導体の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち有機半導体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

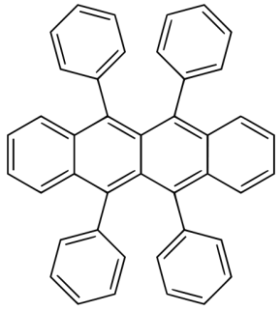
古典論的な力場を仮定

DFTB

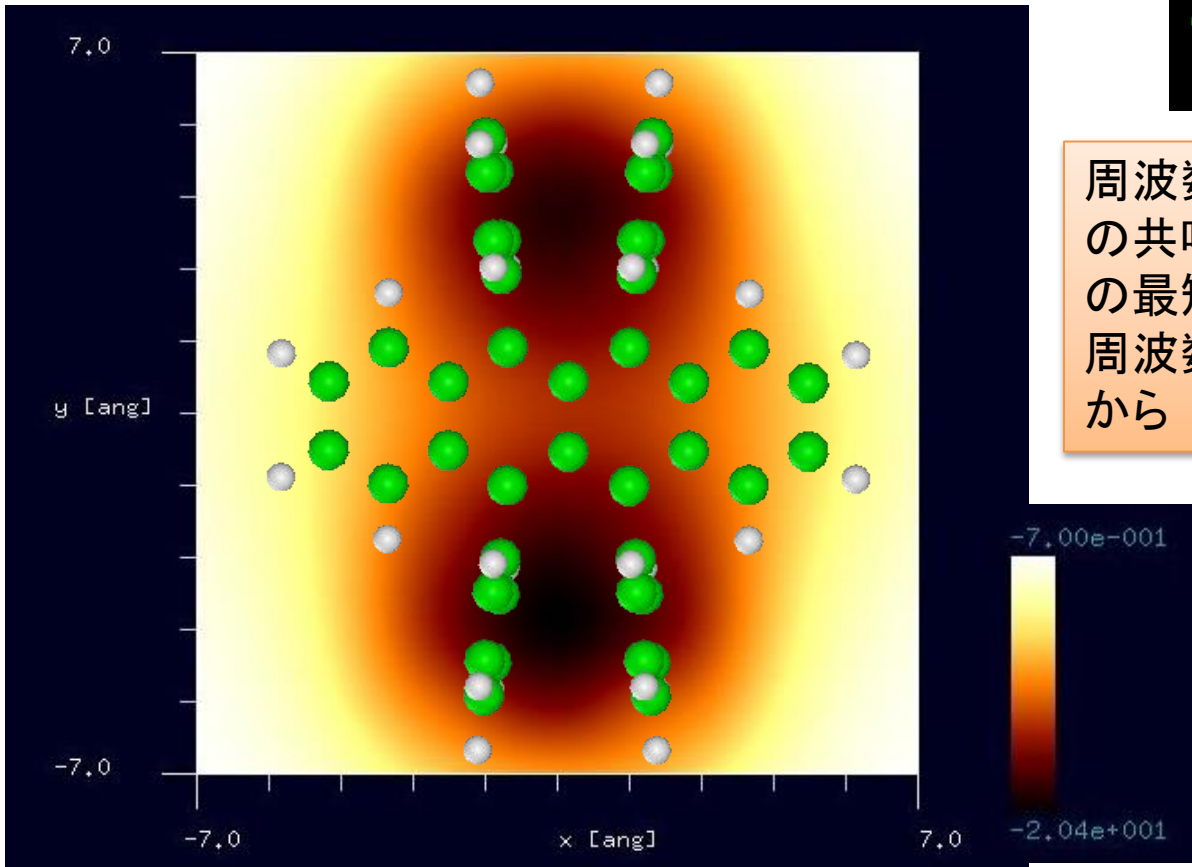
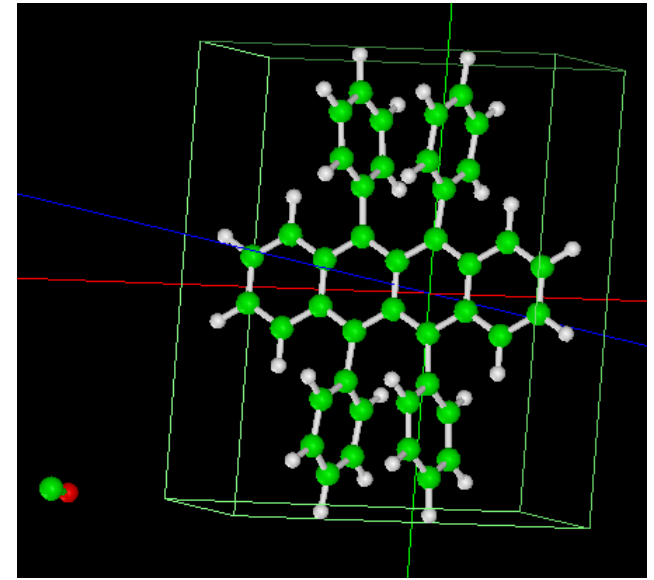
量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

CG(1)

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



CO探針を使用

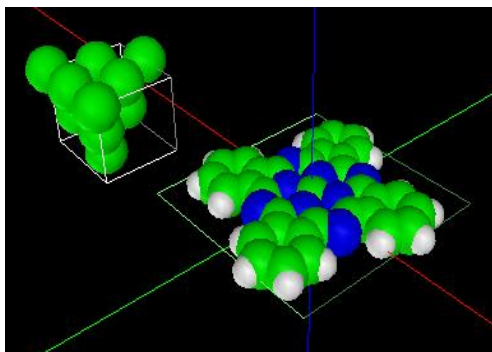


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離3.9 Å
周波数のずれは -2.04×10^1 Hz から -7.00×10^{-1} Hz

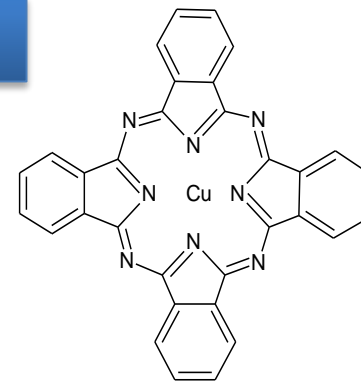
CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 有機半導体分子の周波数シフト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(1)】銅フタロシアニンのトンネル電流像シミュレート

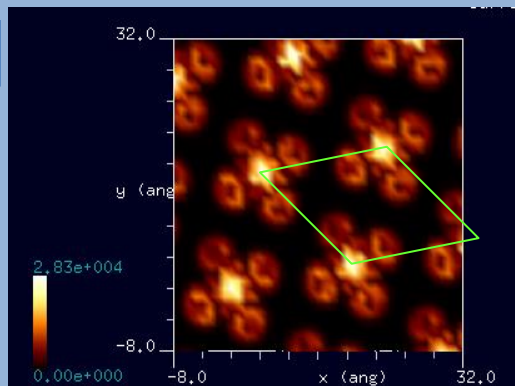


探針: Cu_{10}
試料: Cu Phthalocyanine, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$.
基板は無視
手法: 高さ一定STM
探針高さ: 2.8 \AA
探針バイアス: $+6.0 \text{ V}$

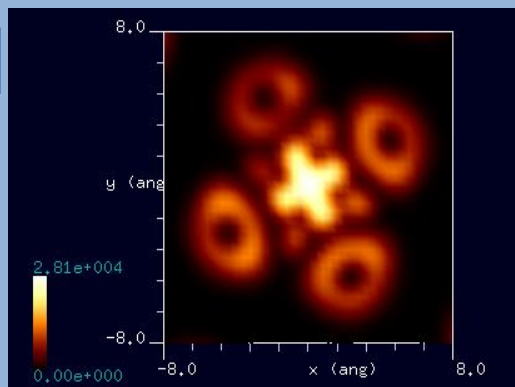


トンネル電流像のシミュレート結果

$40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$

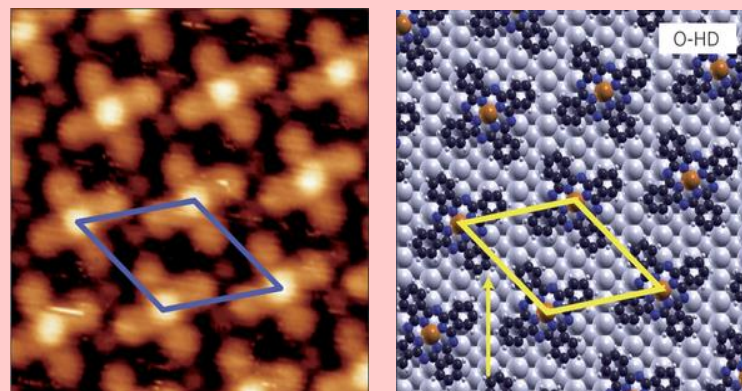


$16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$



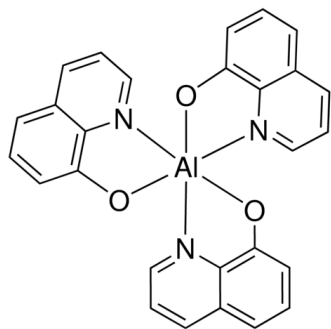
cf. Experiment

探針: Pt/Ir
試料: Iron phthalocyanine on Ag (110)
手法: constant current STM

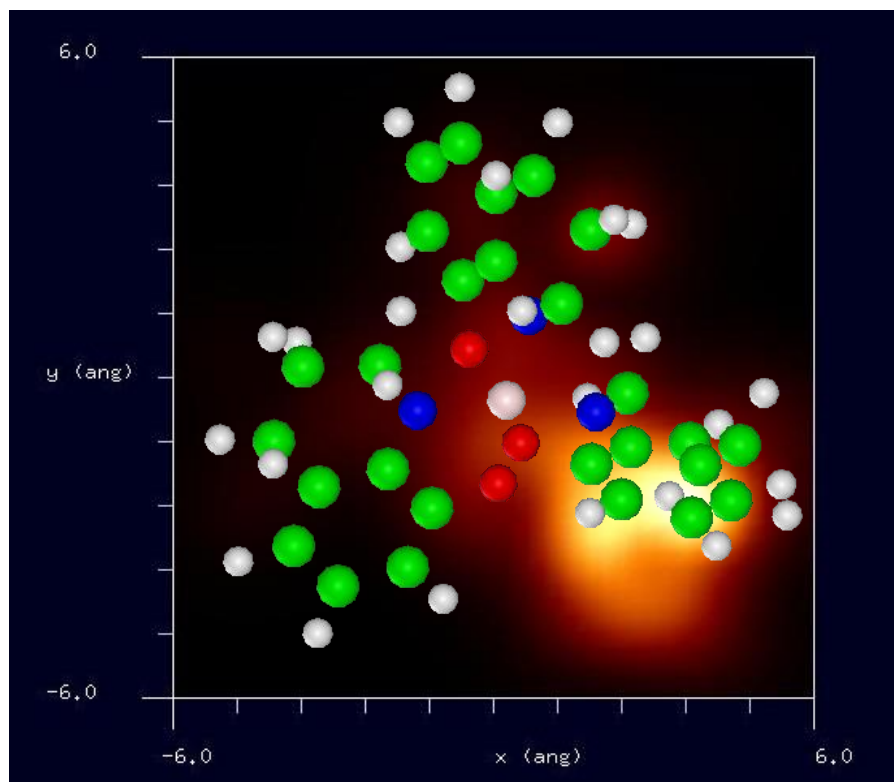
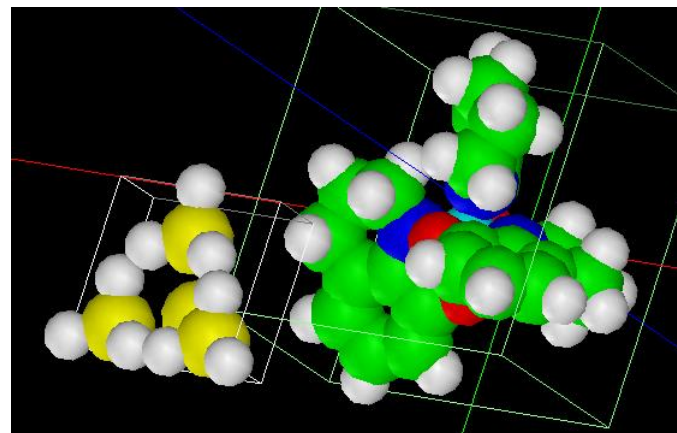


$52 \text{ \AA} \times 52 \text{ \AA}$, $V_{\text{sample}} = -0.029 \text{ V}$, $I = 0.15 \text{ nA}$.

F. Sedona et al., Nature Materials 11, 970–977 (2012).

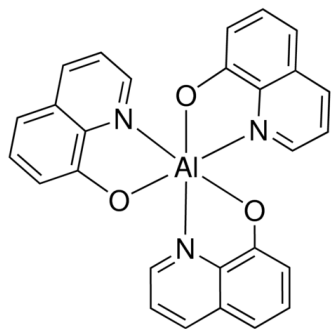


水素終端されたシリコン探針を使用

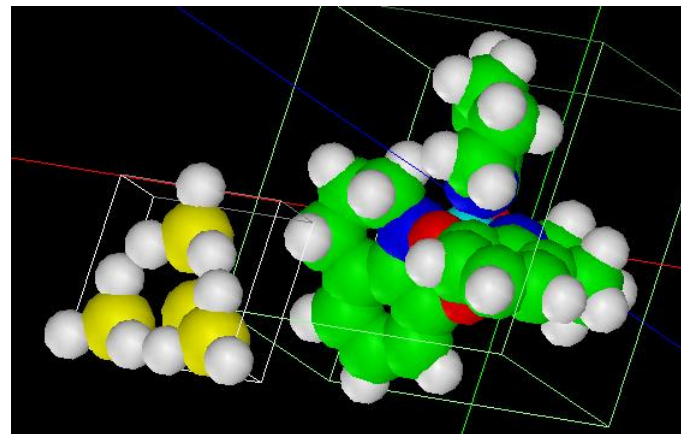


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.46 Å
 最大電流 2.21×10^5 nA、
 最小電流 0.00×10^0 nA

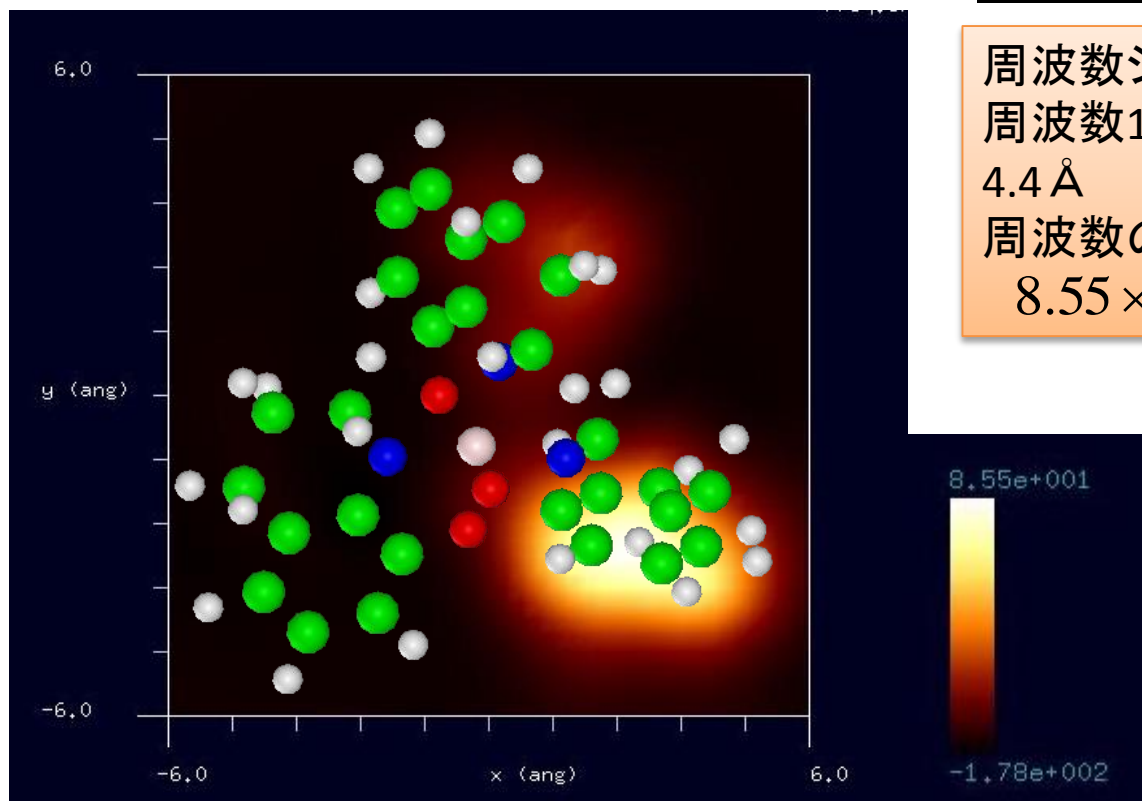




水素終端されたシリコン探針を使用



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 -1.78×10^2 Hzから
 8.55×10^1 Hz

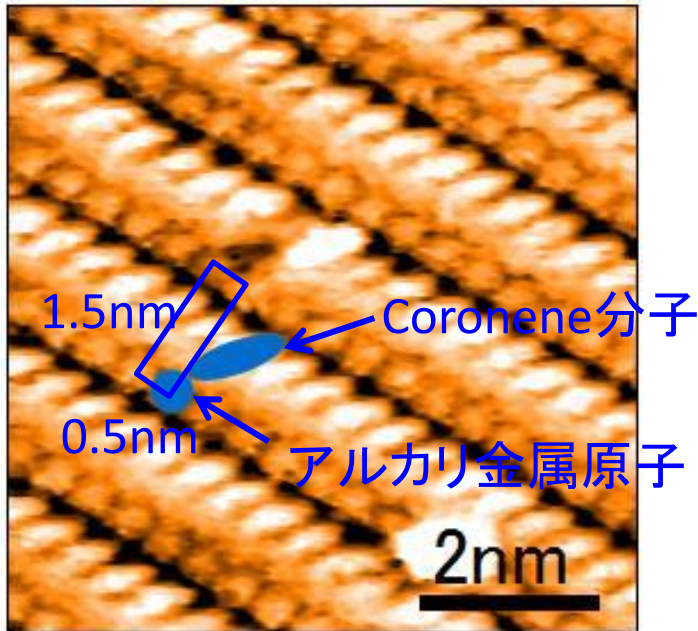


DFTB計算の具体例(4)

Au(111)面上でのcoronene分子吸着構造のSTMシミュレーション

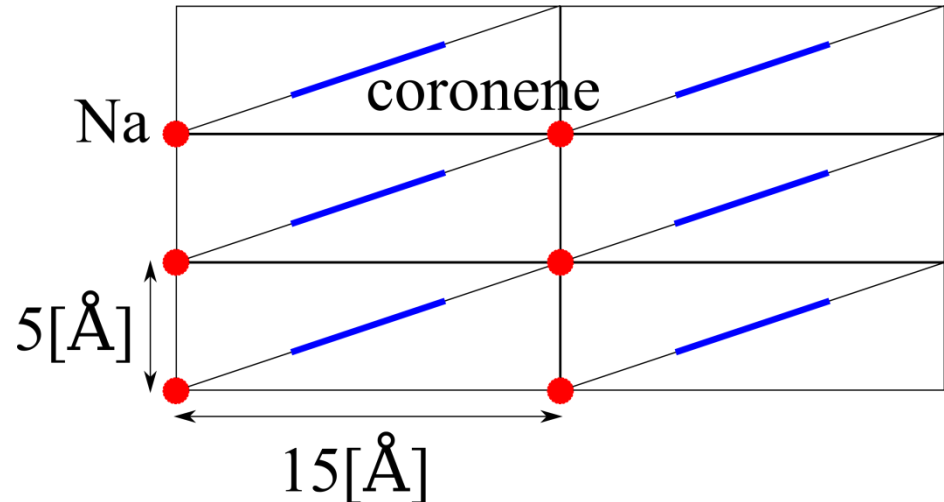
日本原子力研究開発機構 朝岡秀人先生からのご依頼

STM実験画像

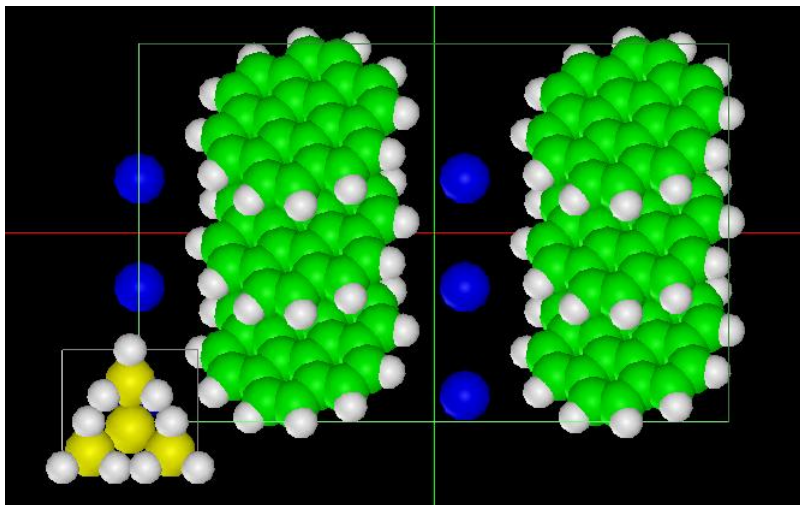


Coronene分子は、Au(111)面に対して 40° 傾いているとする

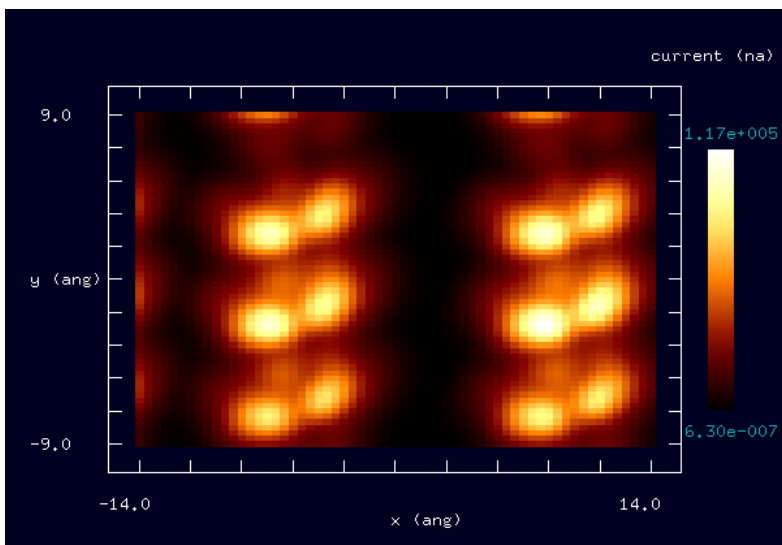
Coronene分子およびNa原子の位置関係



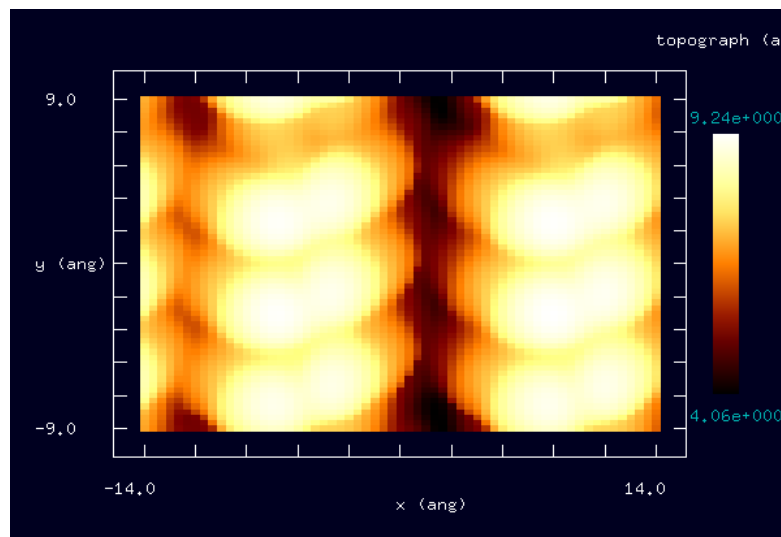
このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う



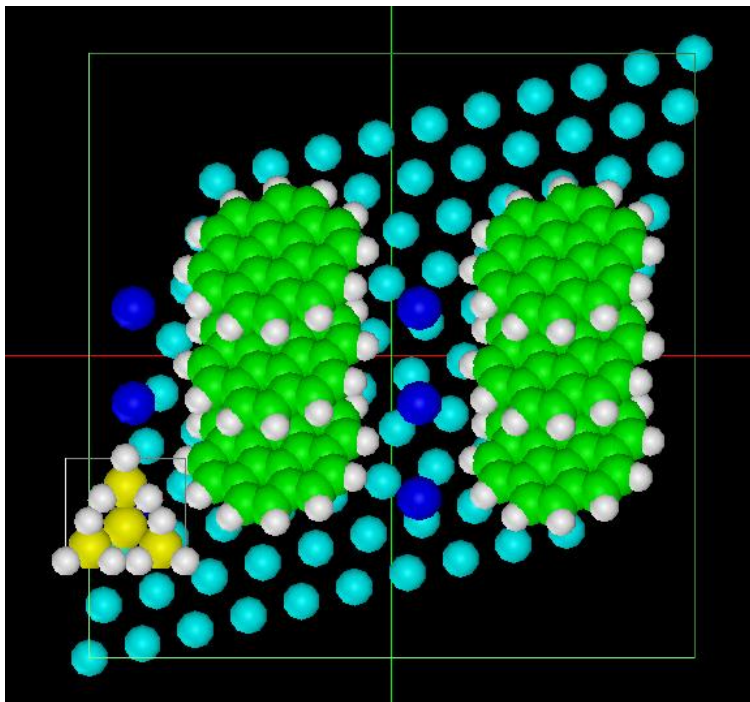
Coronene分子、Na原子を配置した図：
 Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
 H原子で終端されたSi探針を使用する。



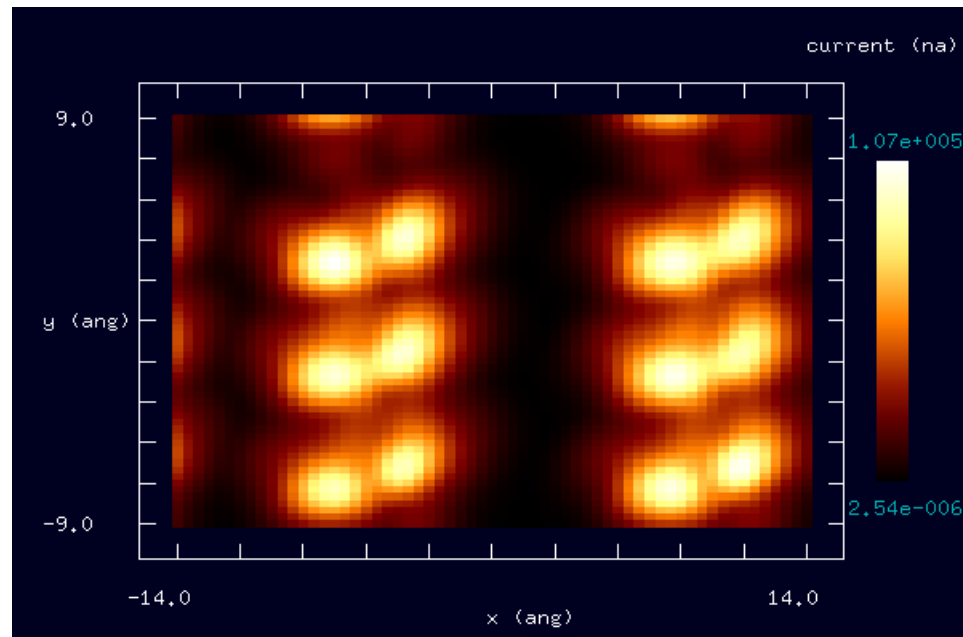
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

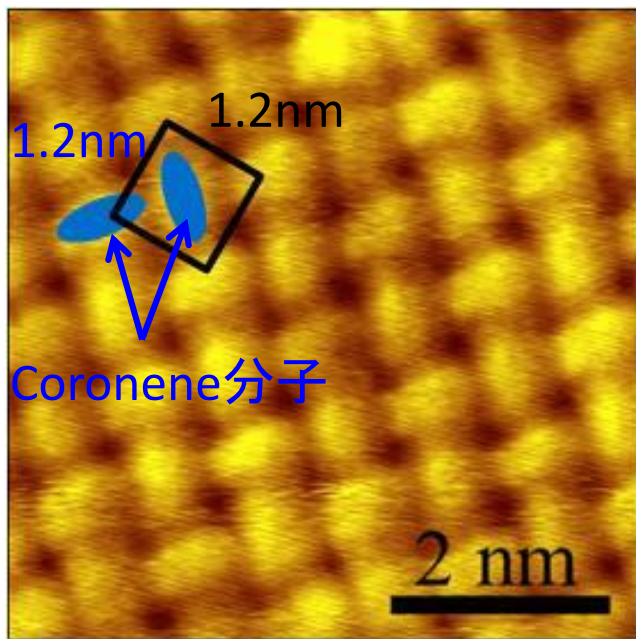


Au(111)面上にCoronene分子、
Na原子を配置した図：
H原子で終端されたSi探針を
使ってSTMシミュレーションを実
行するとする



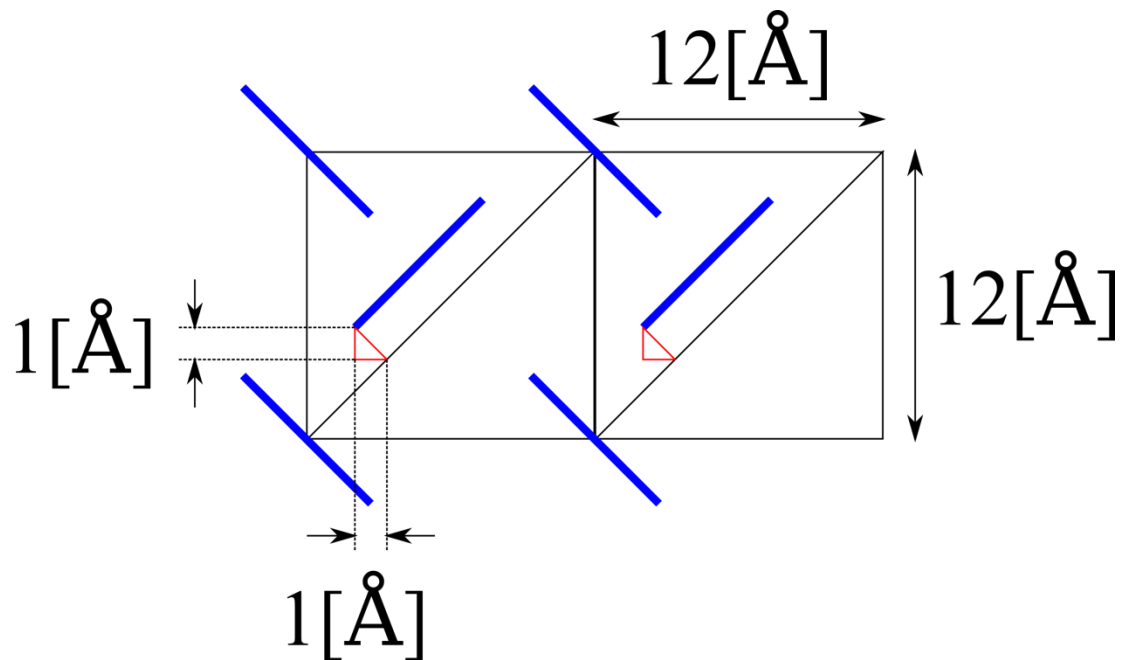
高さ一定モードでのSTMシミュレーション
画像

STM実験画像



Coronene分子は、Au(111)面に対して 40° 傾いているとする。Coronene分子の下にアルカリ金属原子が配置されているとする。

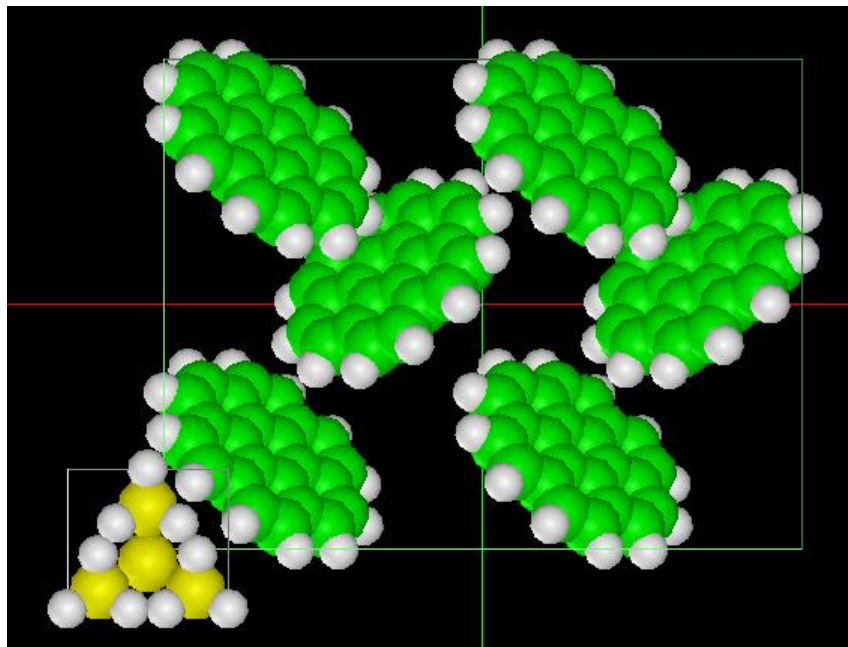
Coronene分子の位置関係



このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

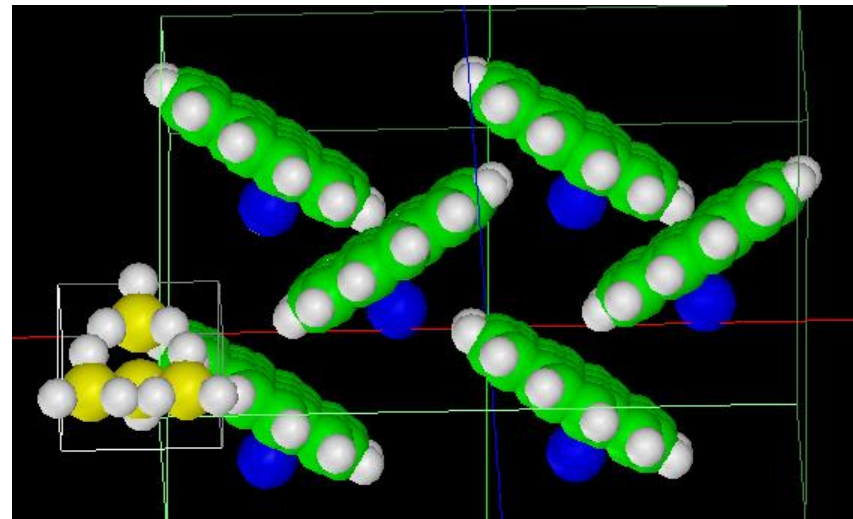
Coronene分子、Na原子を配置した図：
Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。
H原子で終端されたSi探針を使用する。

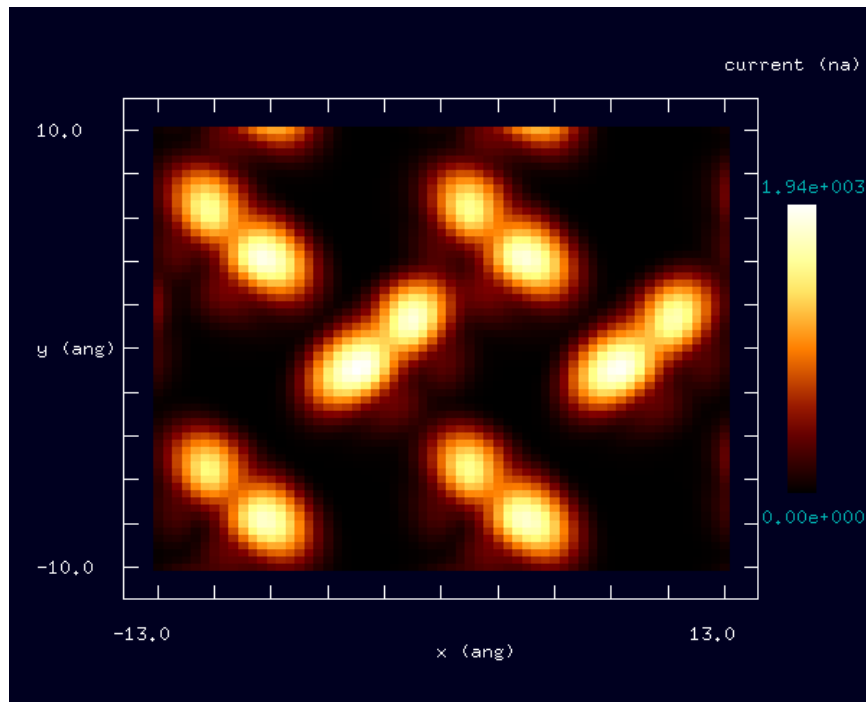
真上から見た図



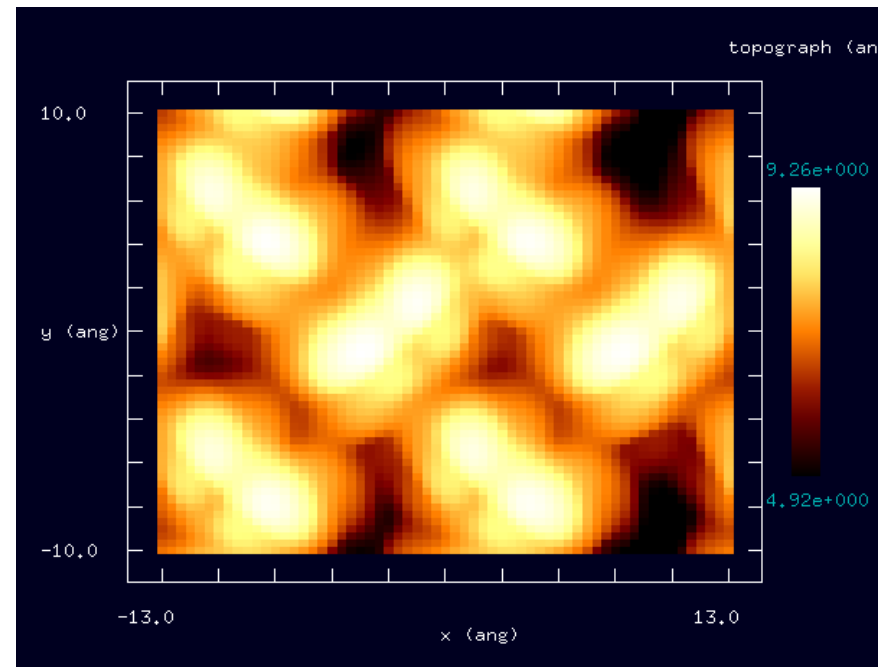
斜めから見た図

Coronene分子の下にNa原子が見えて
いる





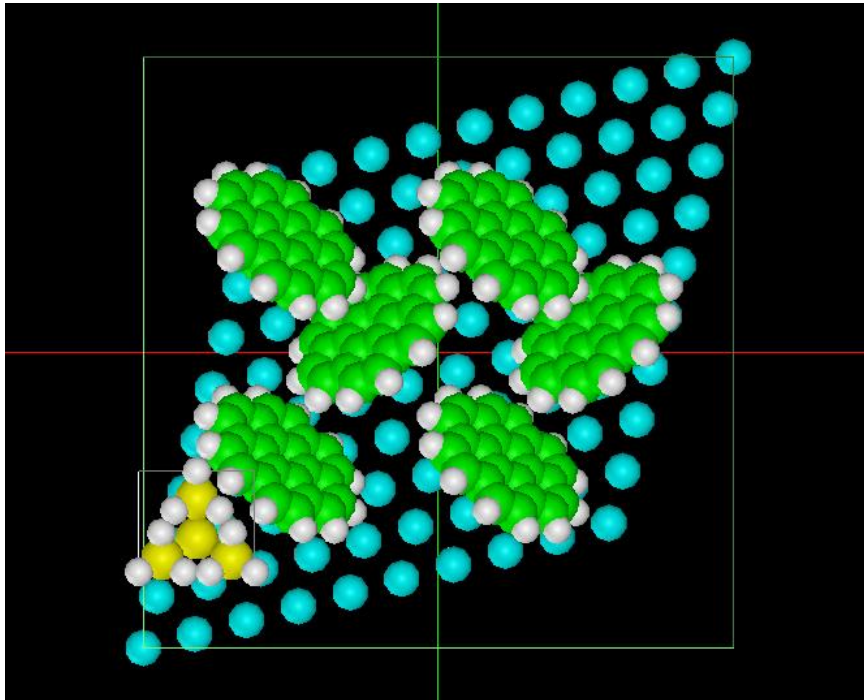
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



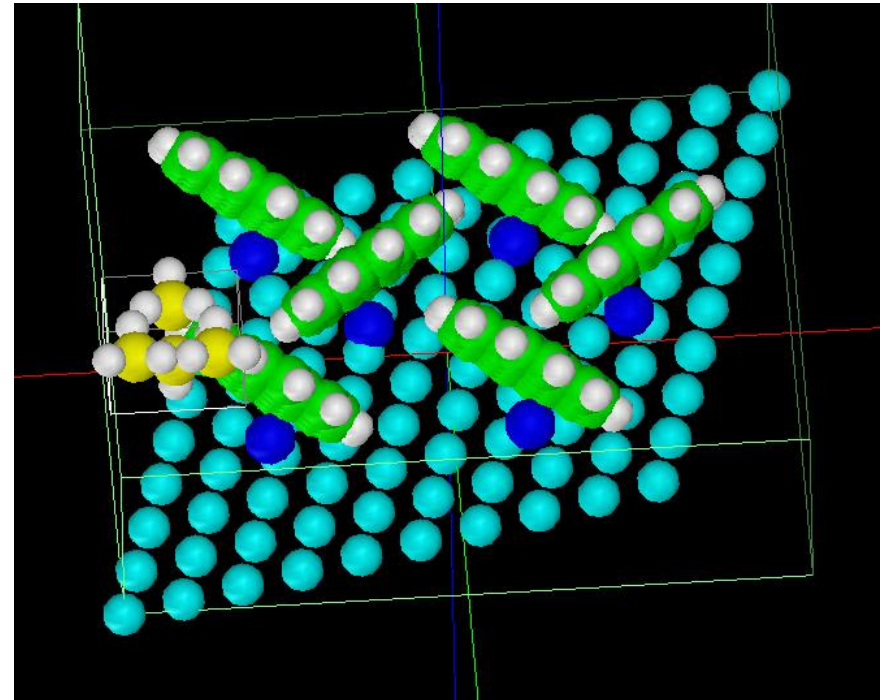
トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

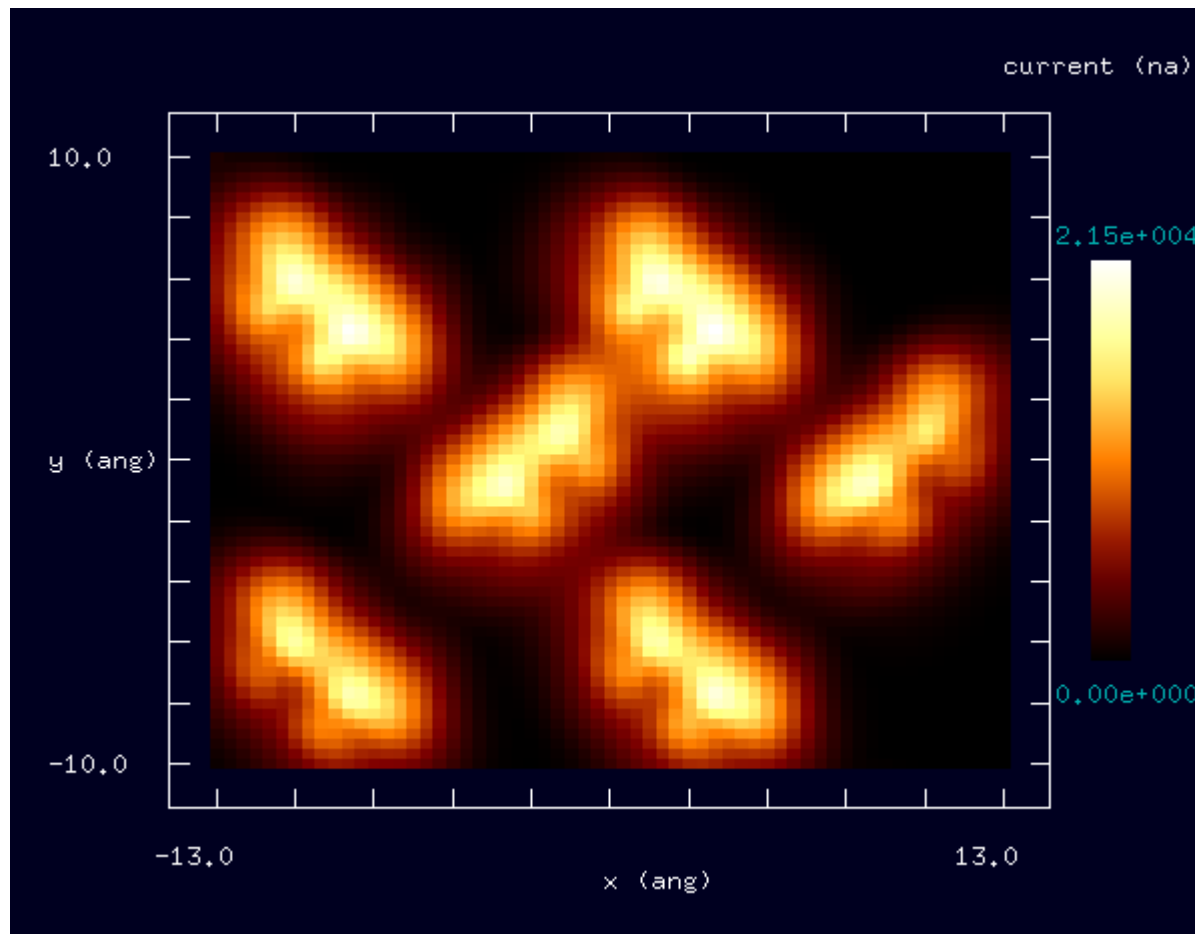
Au(111)面上にCoronene分子、Na原子を配置した図：
H原子で終端されたSi探針を使ってSTMシミュレーションを実行するとする

真上から見た図



斜めから見た図
Coronene分子の下にNa原子が見えている

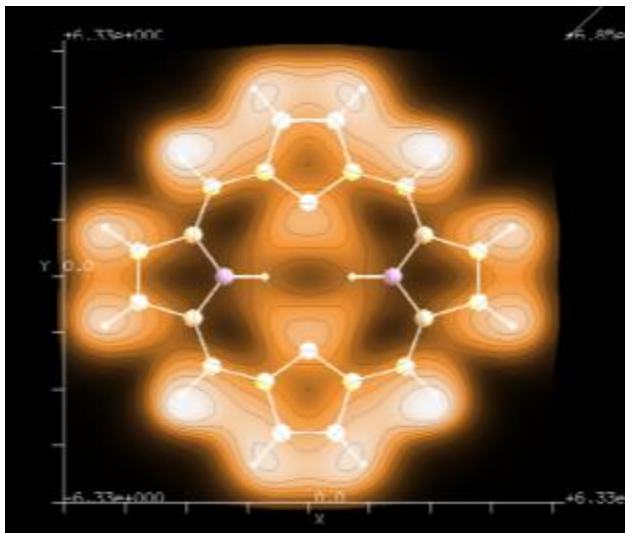
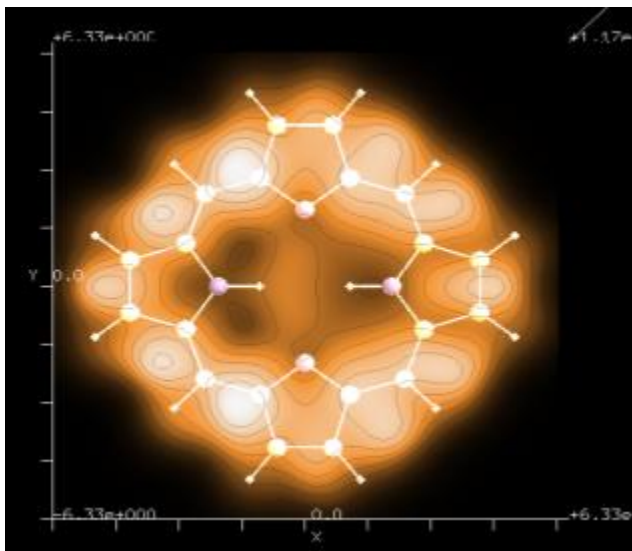




高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

DFTB(5): ポルフィリンのSTM像

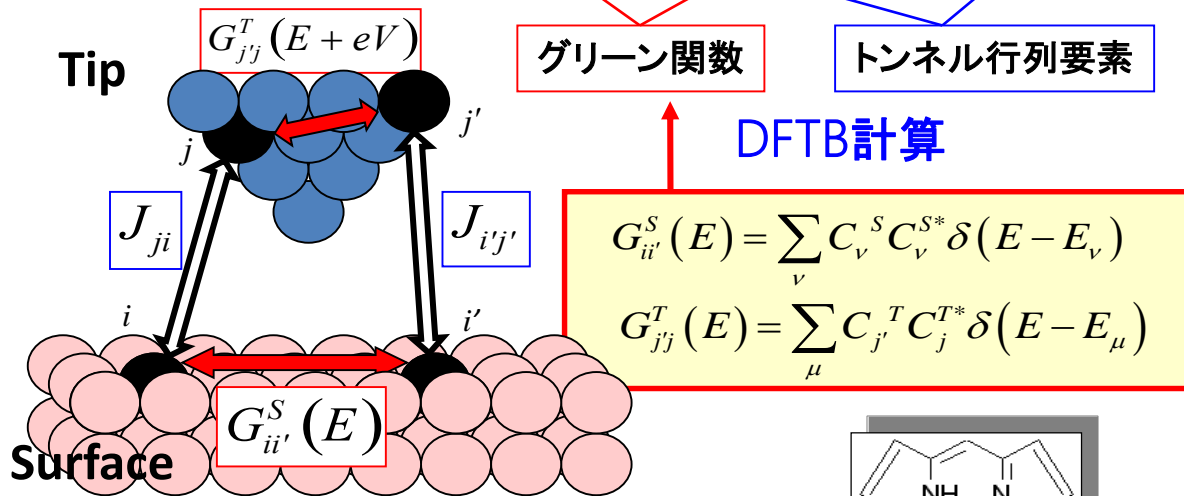
(タングステン・チップ: 6s,5d軌道)



(タングステン・チップ: 6s軌道)

トンネル電流公式

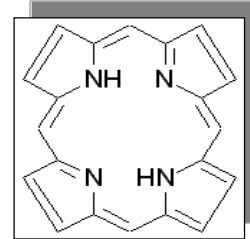
$$I(\mathbf{R}, V) = \frac{2\pi e}{\hbar} \int_{E_F^L}^{E_F^R} \sum_{ii'jj'} \underline{G_{ii'}^S(E)} \underline{J_{ij'}} \underline{G_{jj'}^T(E+eV)} \underline{J_{ji}} dE$$



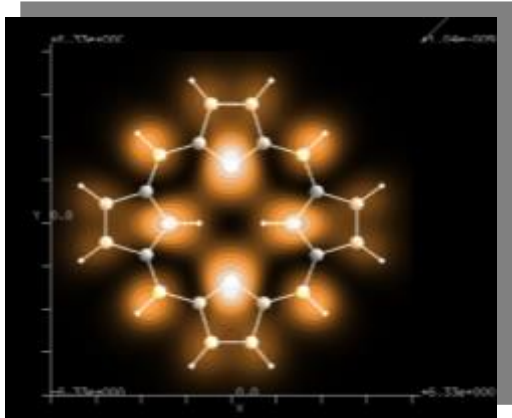
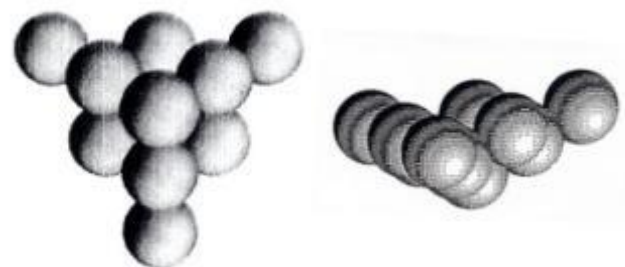
DFTB計算

$$G_{ii'}^S(E) = \sum_{\nu} C_{\nu}^S C_{\nu}^{S*} \delta(E - E_{\nu})$$

$$G_{jj'}^T(E) = \sum_{\mu} C_{j'}^T C_j^{T*} \delta(E - E_{\mu})$$



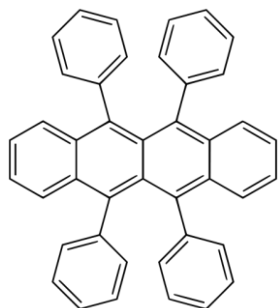
W₁₀[111] 探針模型



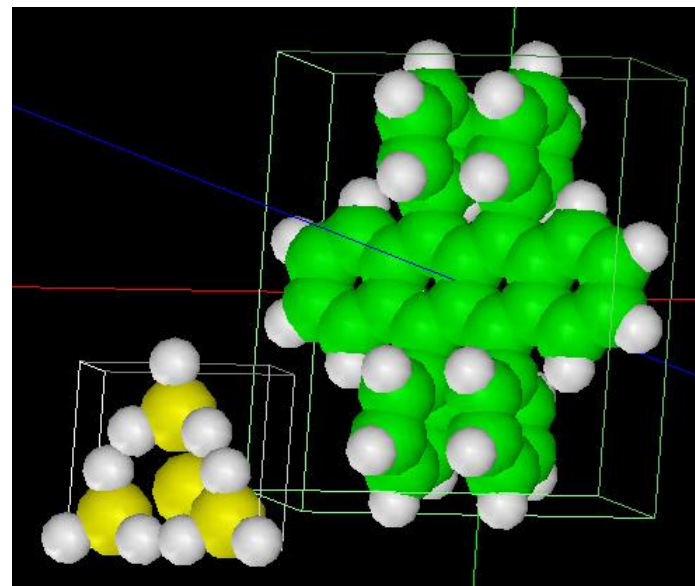
LDOS(局所状態密度)

DFTB(6)

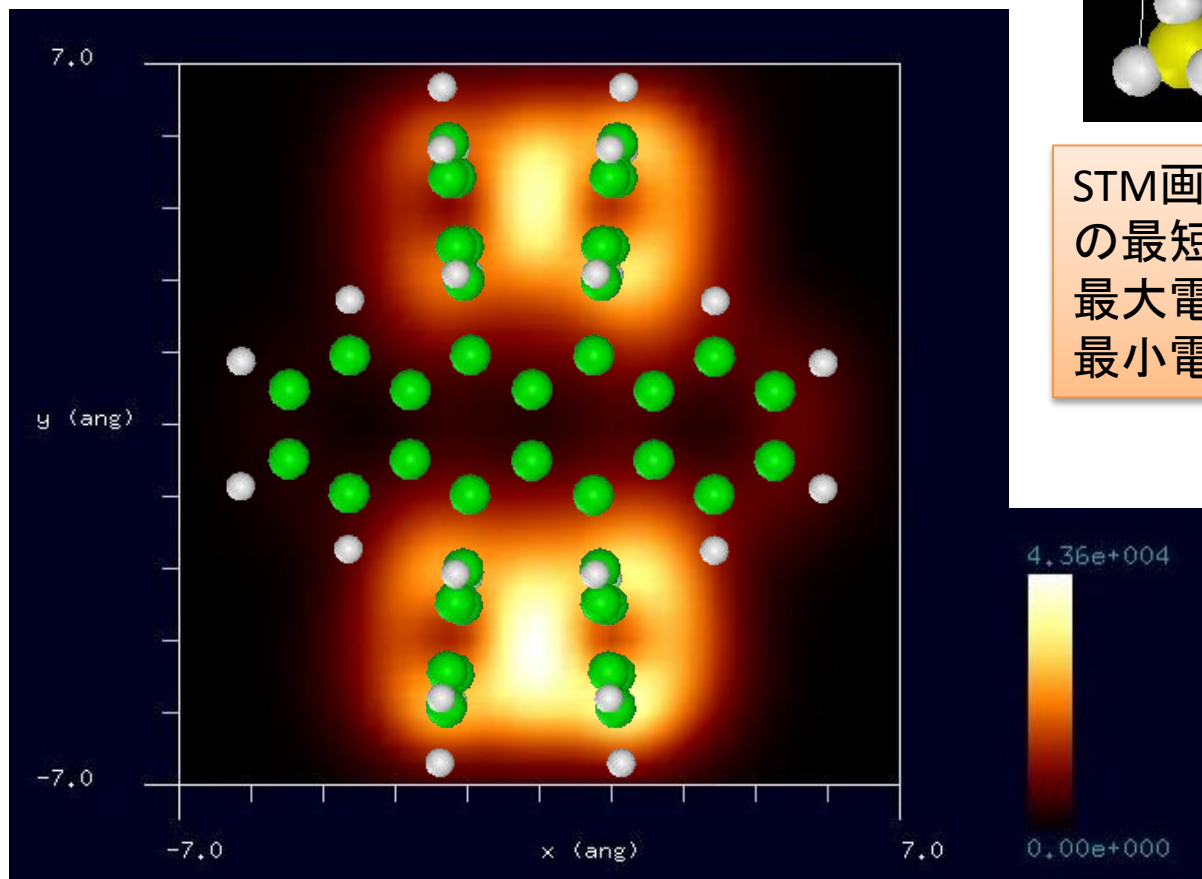
ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



水素終端されたシリコン探針を使用

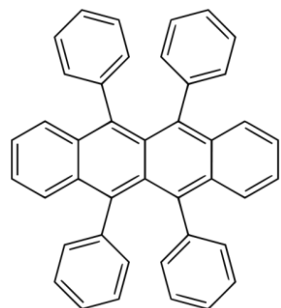


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料
の最短距離1.4 Å
最大電流 4.36×10^4 nA、
最小電流 0.00×10^0 nA

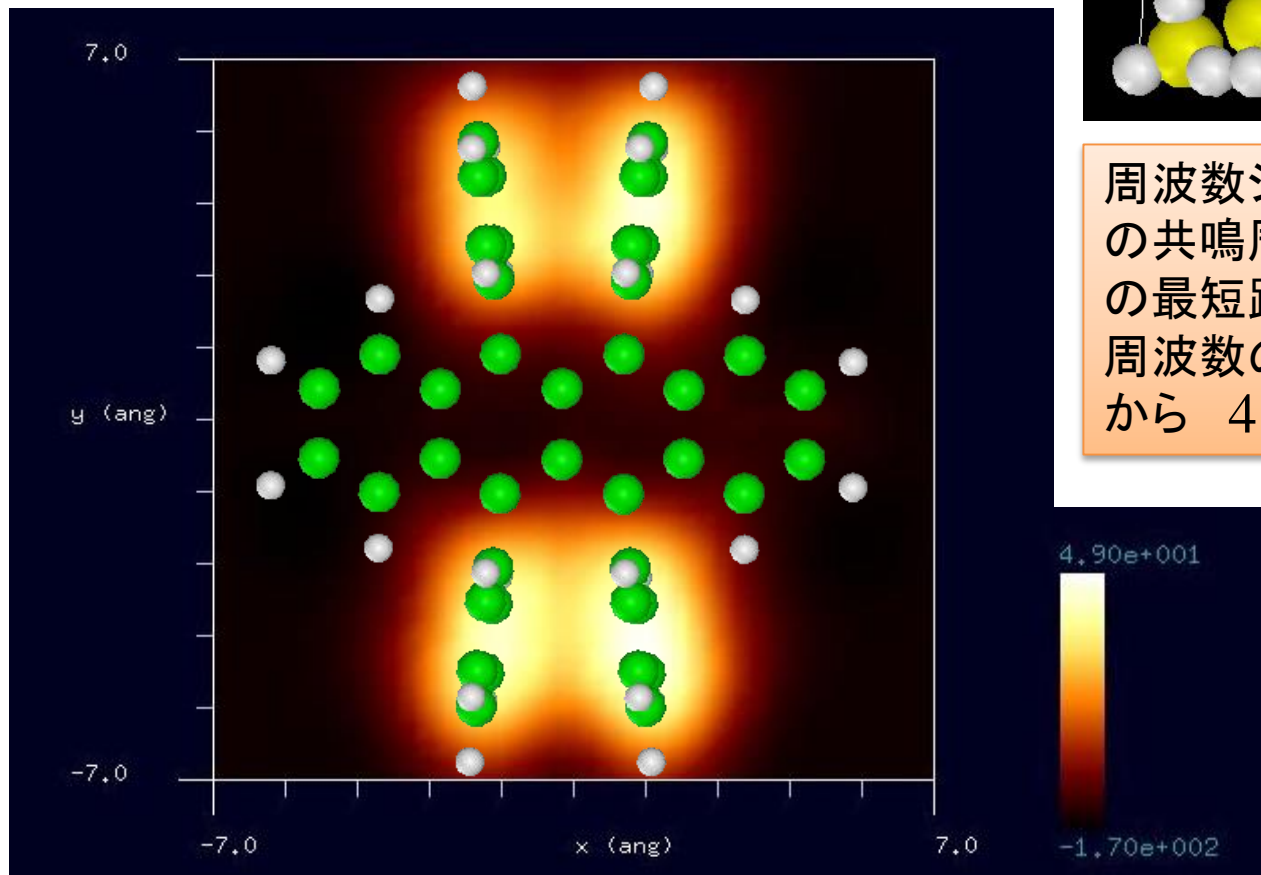
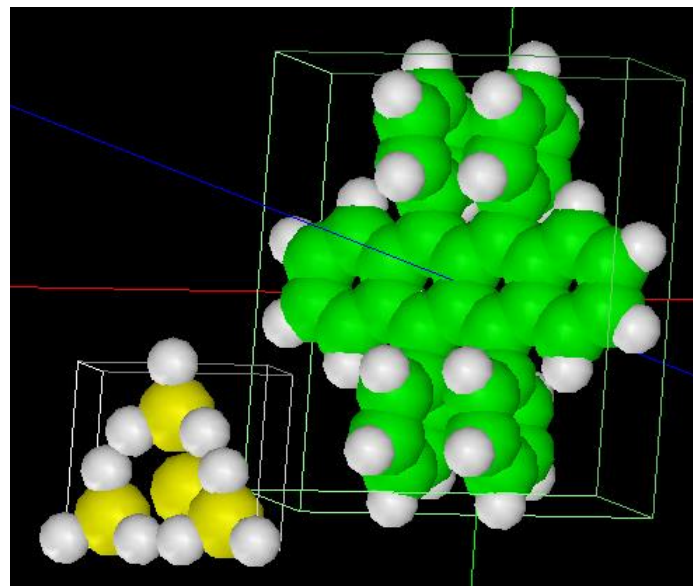


DFTB(7)

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



水素終端されたシリコン探針を使用



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 -1.70×10^2 Hz から 4.90×10^1 Hz

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

- 有機半導体分子を周期的境界条件で配列した際のSTM像・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半導体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

Part5: 金属・無機半導体の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち金属・無機半導体の観察をシミュレーションできるもの

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

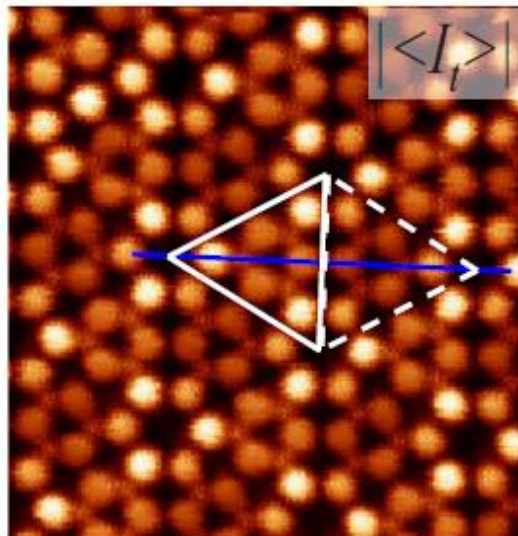
結晶構造を作成

DFTB

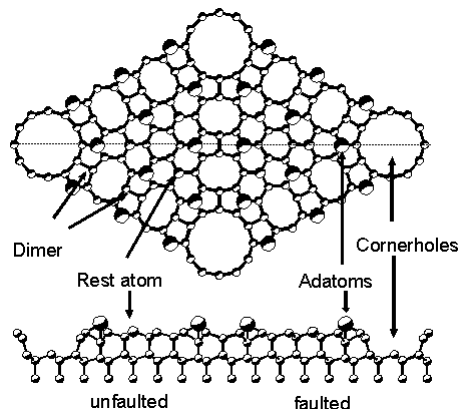
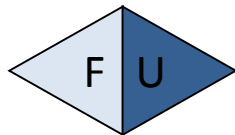
量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

DFTB(密度汎関数)ソルバ

手軽に使えて信頼できる結果

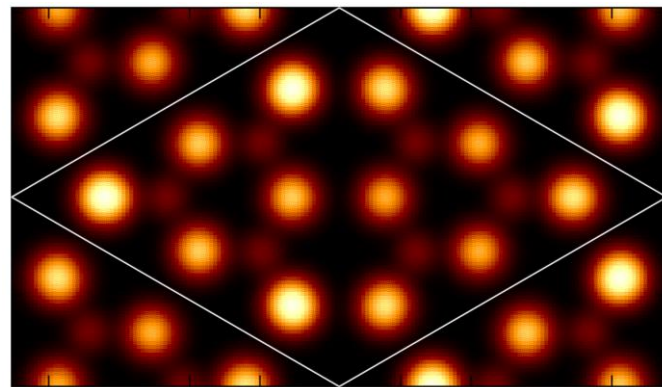


Si(111)-7x7 DAS (dimer-
adatom-stacking fault)構造
のSTM実験画像
(大阪大学森田研究室提供、
2009)



stacking-faultedとstacking-unfaultedの三角形領域部分で
明るさに違い

DFTBソルバは、明る
さの違いを再現可能



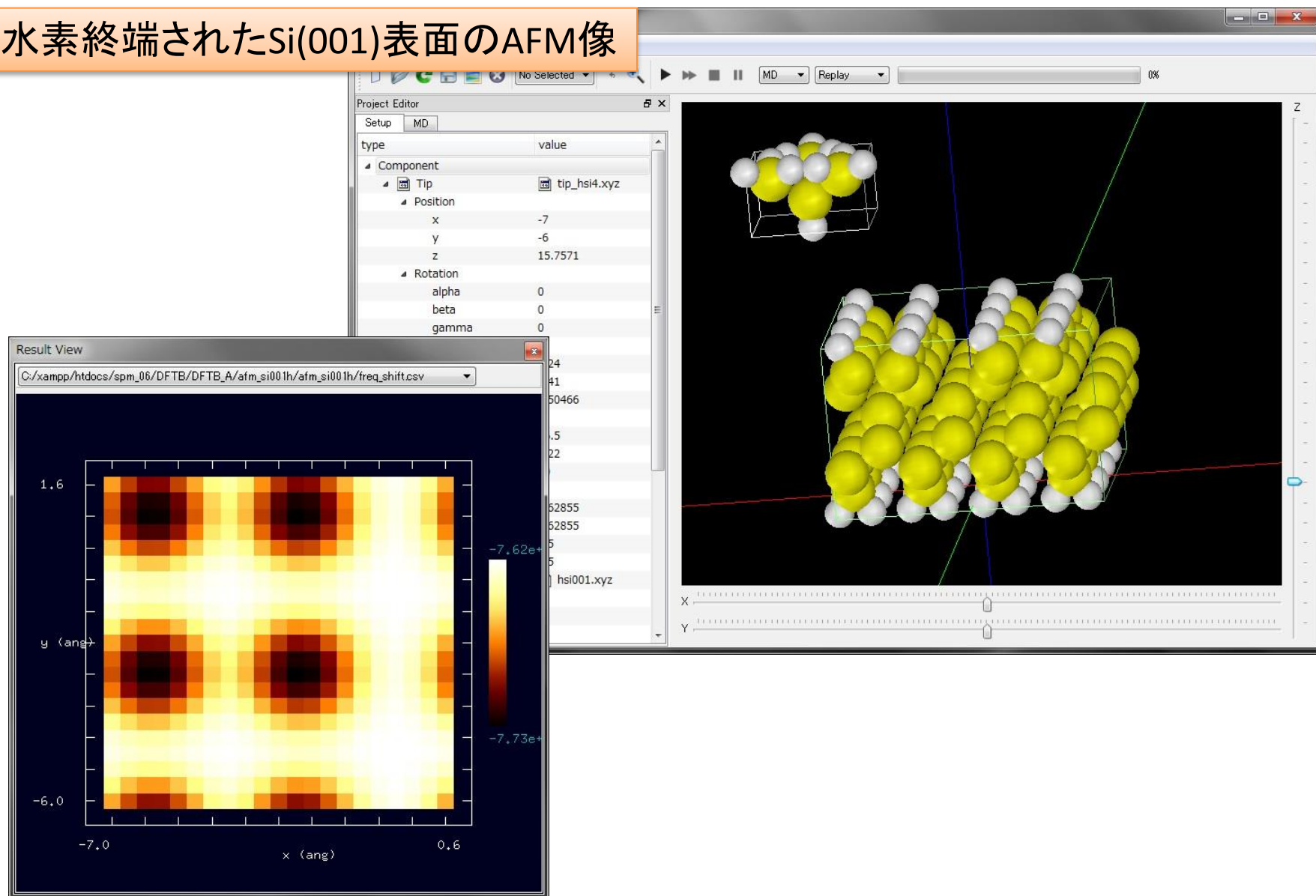
DFTBソルバによるSi(111)-7x7
DAS構造のSTMシミュレーション画
像

SPMシミュレータは実験画像の物理
的解釈のヒントを与えてくれる

このような詳細な分析が、69種類の元素につい
て可能

DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(1)

水素終端されたSi(001)表面のAFM像



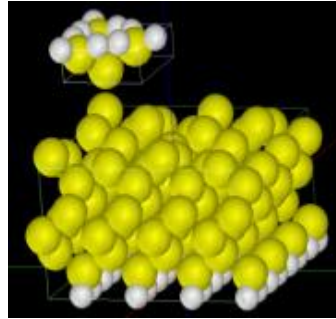
DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(2a)

Si(001)-c(4x2)表面のSTM観察とシミュレーション

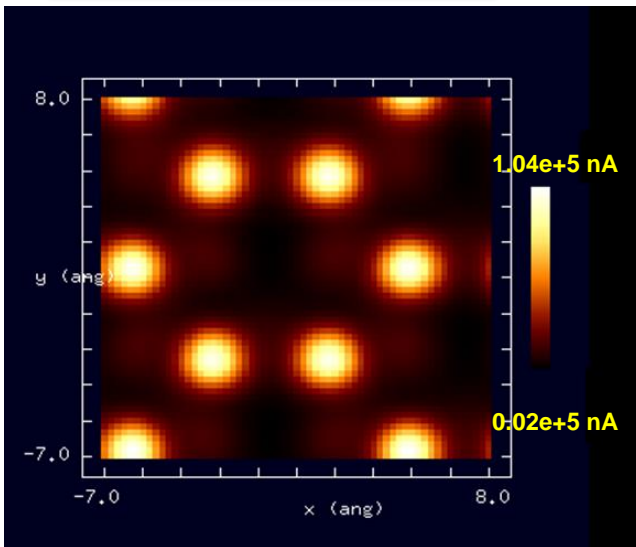
探針: Si_4H_9

試料表面: Si(001)-c(4x2)

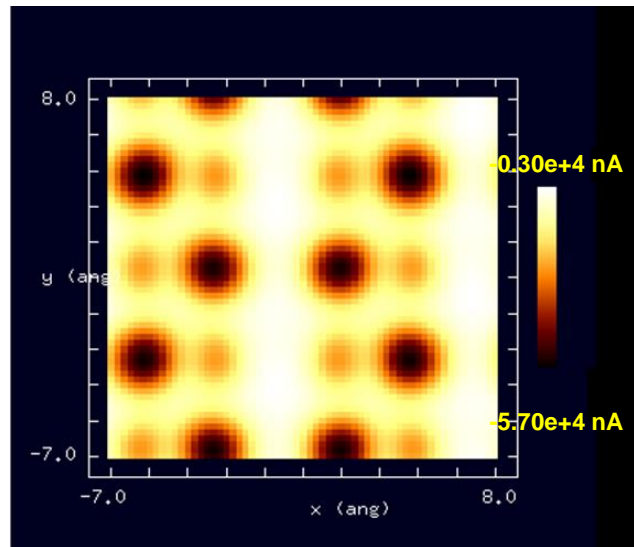
探針-試料間の距離: 2.32 Å



STM像の計算結果



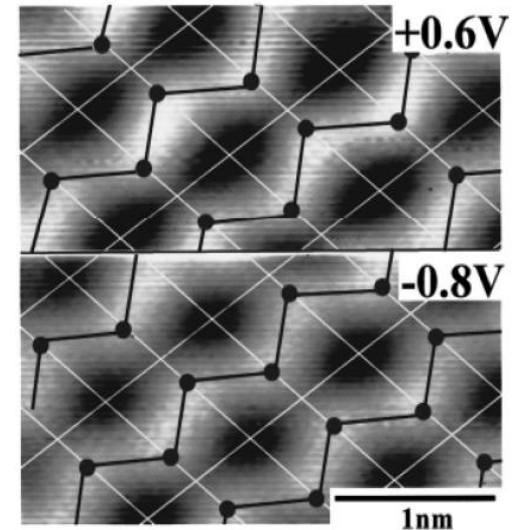
バイアス電圧 +1.0V



バイアス電圧 -1.0V

バイアスによって、蜂の巣構造が反転

実験

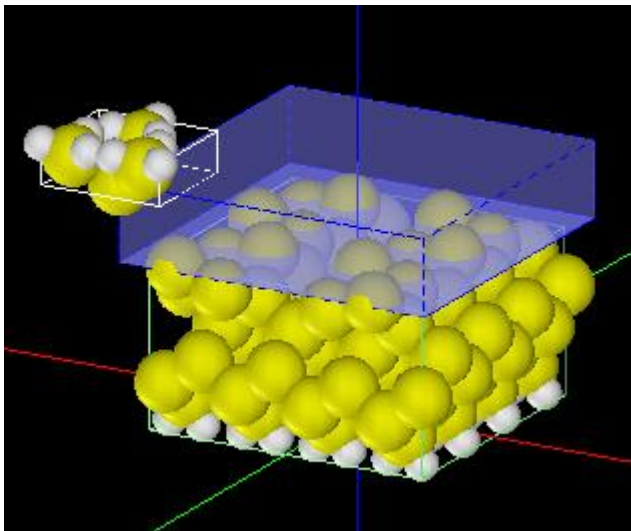


Si(001) 表面のトンネル電流像

バイアスの正負によって蜂の巣構造が反転することが知られている

K. Hata, S. Yasuda, and H. Shigekawa, Phys. Rev. B **60**, 8164 (1999).

DFTB(2b): 高さ一定モード STM image Si(001)-c(4x2)



探針: Si_4H_9

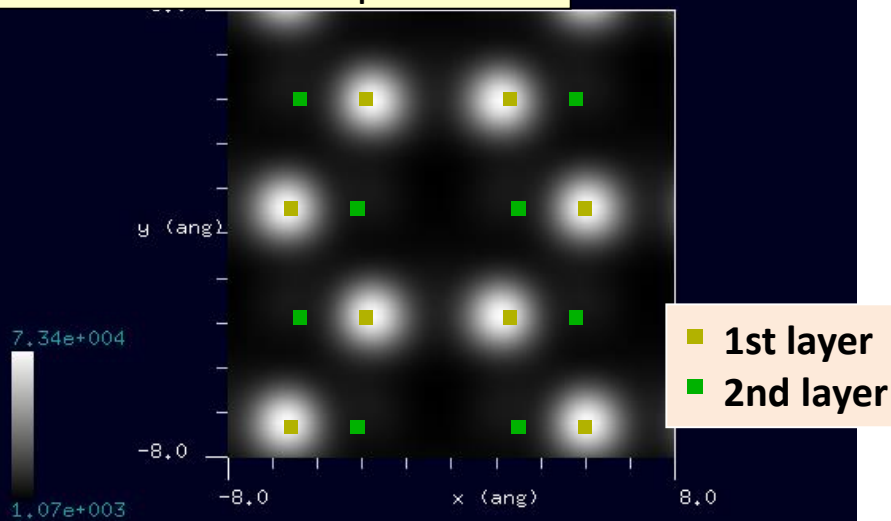
試料: Si(001)-c(4x2)結晶表面

探針高さ: 2.6 Å

六角形のハニカム構造
がバイアスの正負によっ
て反転している

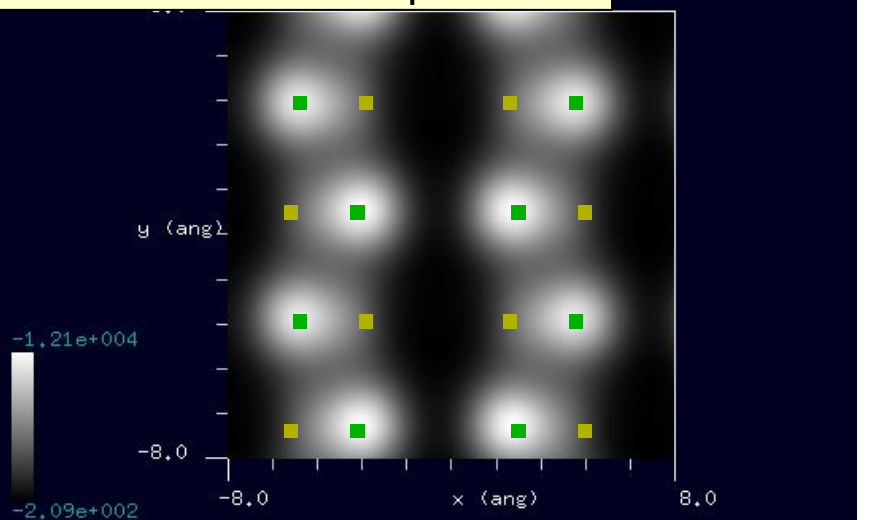
Occupied state. $V_{\text{tip}} = +0.8 \text{ V}$

current (na)



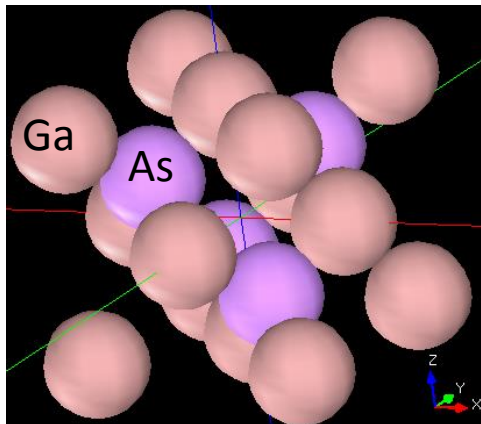
Unoccupied state. $V_{\text{tip}} = -0.5 \text{ V}$

current (na)

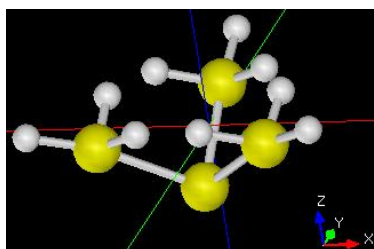


DFTB(量子論的SPM像シミュレータ[密度汎関数法])の具体例(3)

GaAs(100)表面のSTMシミュレーション

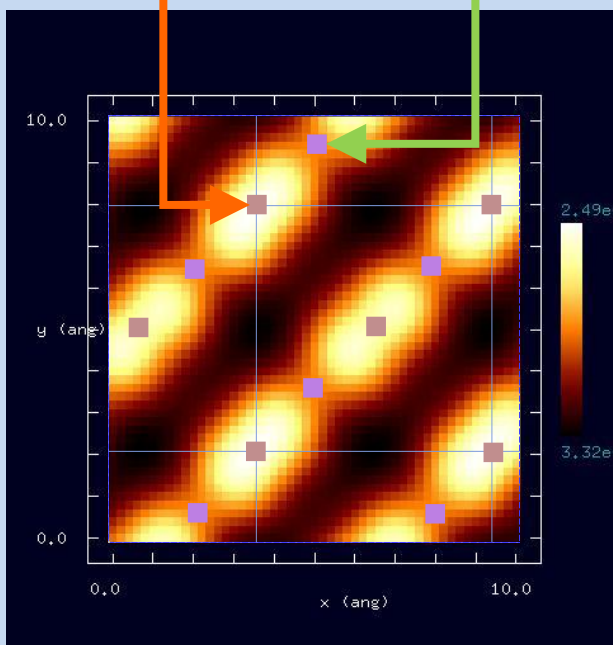


試料:GaAs(100)の単位格子



探針:Si₄H₉

Ga (1st layer) As (2nd layer)



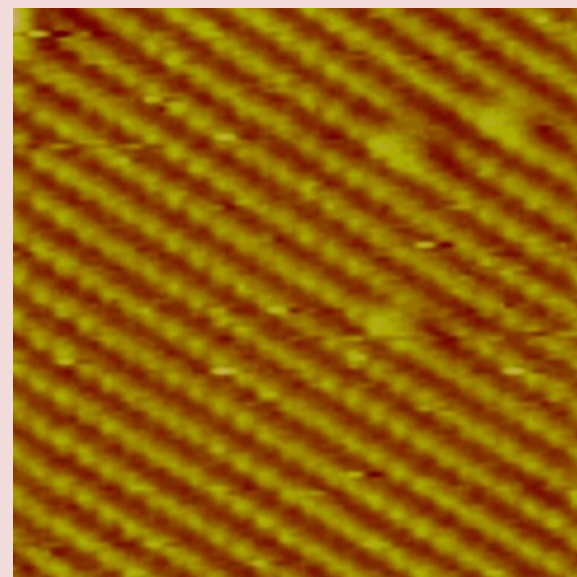
シミュレーション結果

探針-試料間の距離:3.0[Å]

探針バイアス: +2.0[V]

高さ一定STM計算

実験結果



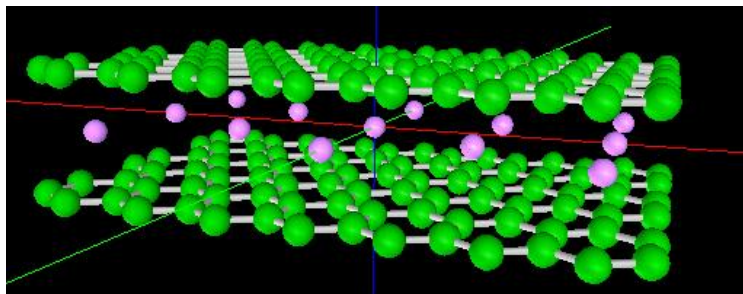
GaAs (100) surface
cleaved in UHV
(7.2 nm x 7.2 nm) (STM)

<http://info.ifpan.edu.pl/~wawro/subframes/Surfaces.htm>

第2層目のAsの影響で電流値の高い領域が斜めになった

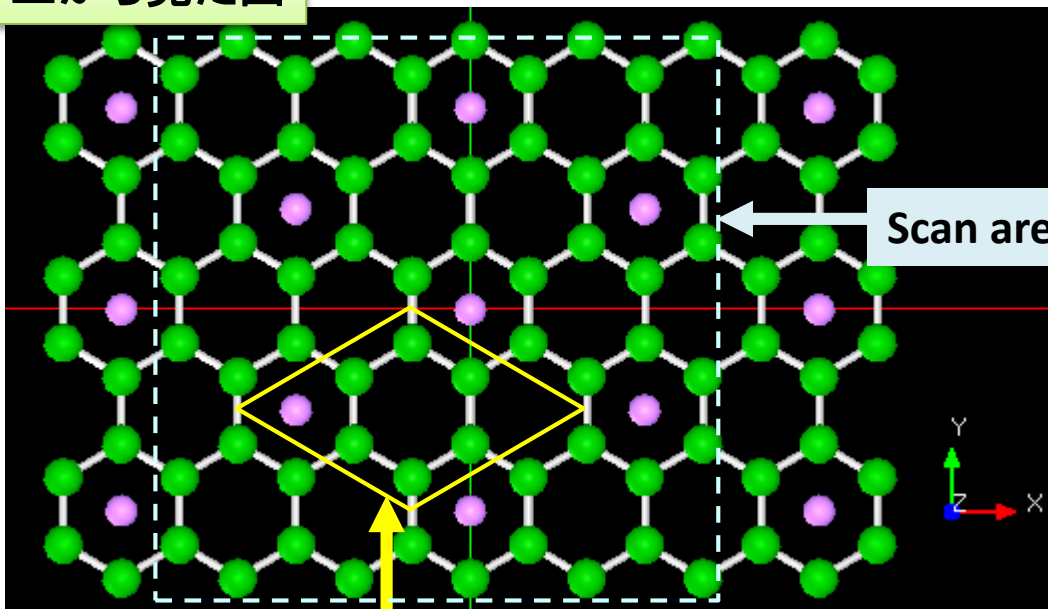
DFTB(4a): Li-GICのSTM像シミュレーション

Li-GIC: Liイオンのグラファイト層間化合物



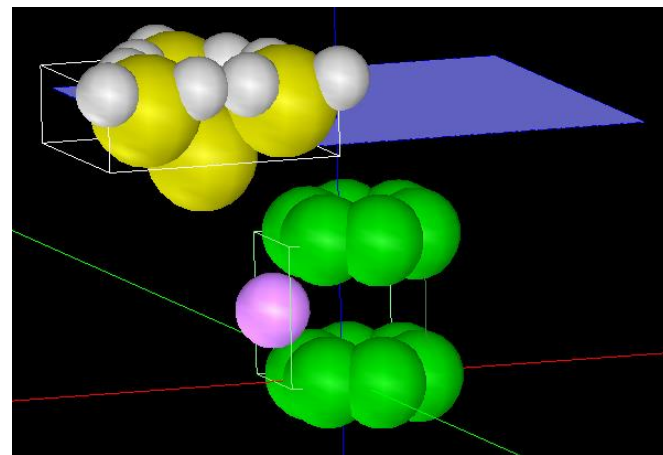
2層のグラフェンシート内にLi原子を配置
層間距離: 3.70Å

上から見た図



Unit cell

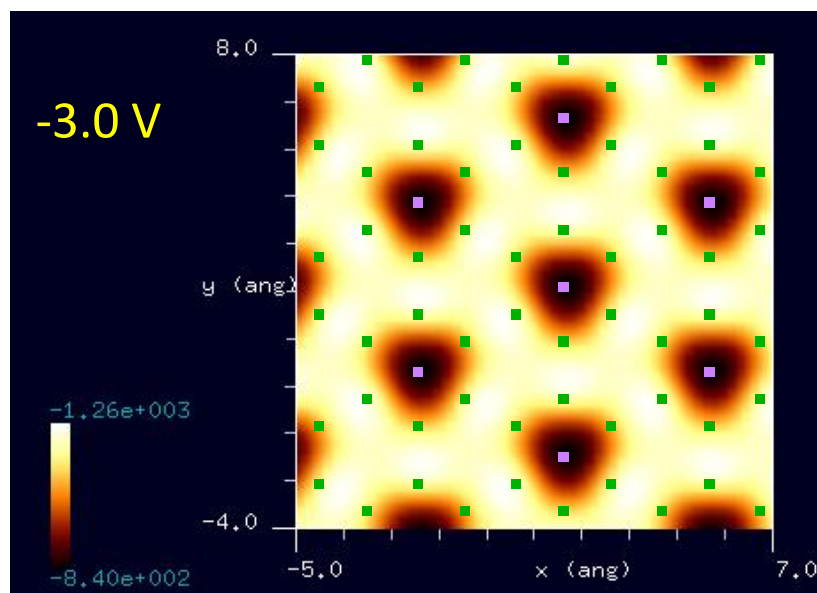
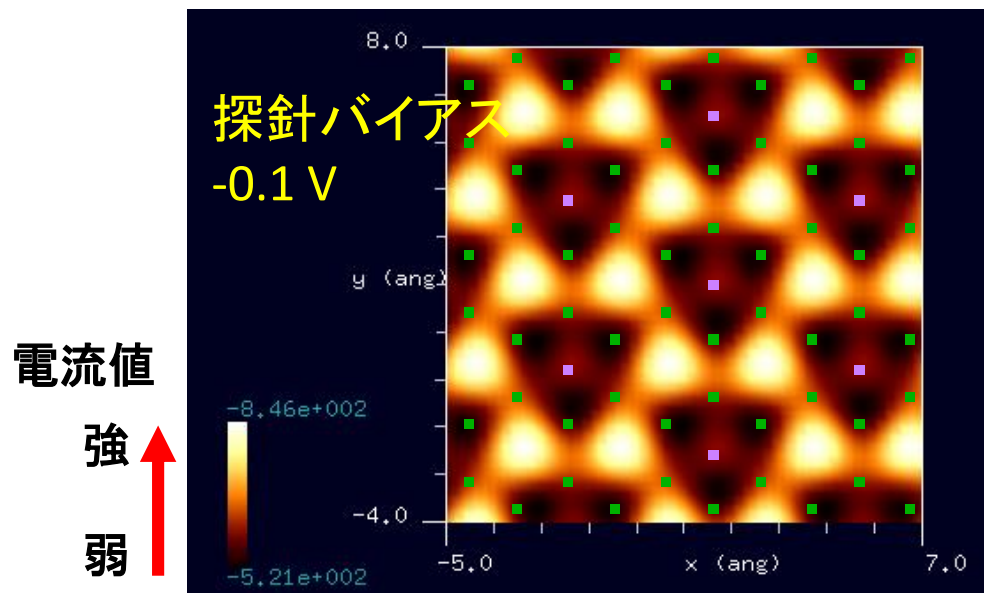
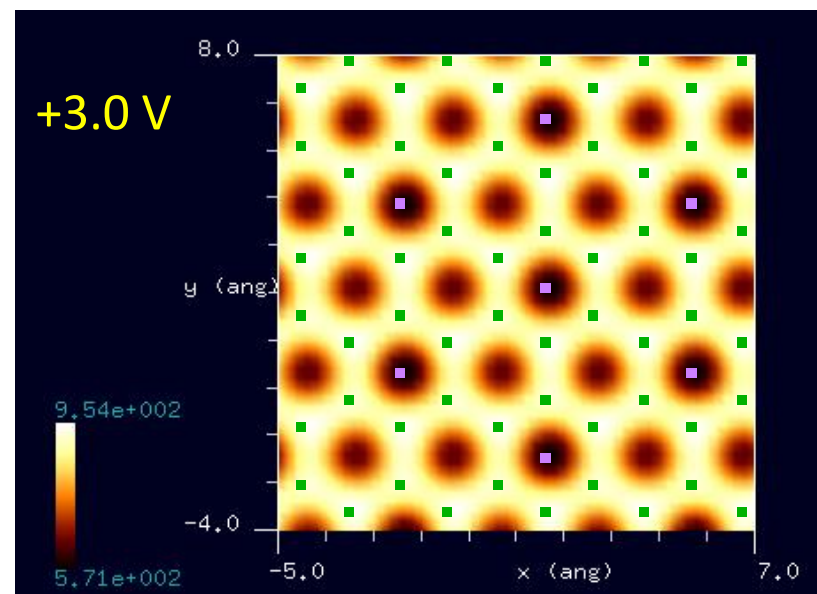
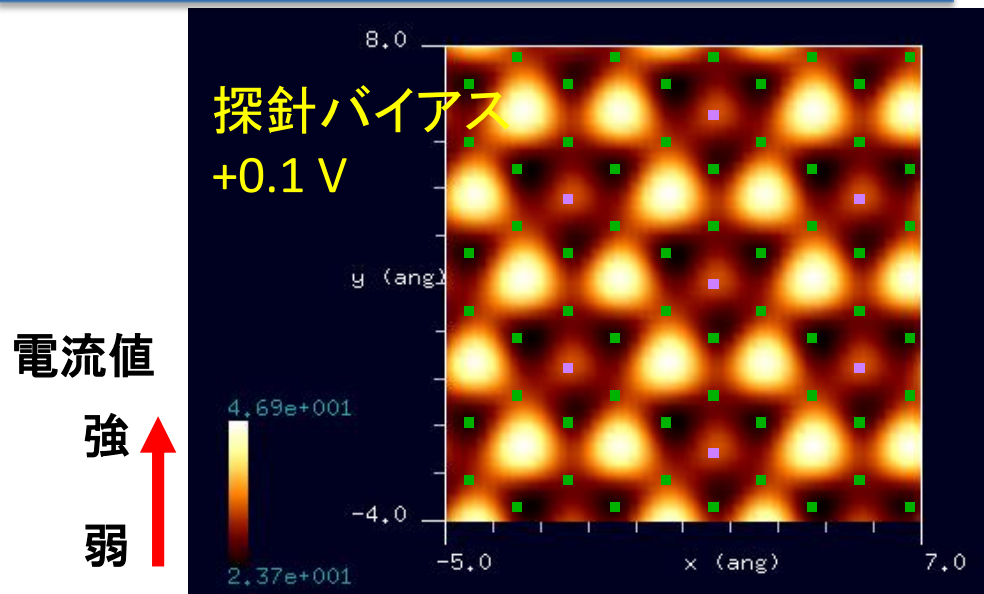
シミュレーションモデル



探針: Si_4H_9
試料: Li-GIC
探針高さ: 3.0 Å
スキャンエリア: 12 Å x 12 Å

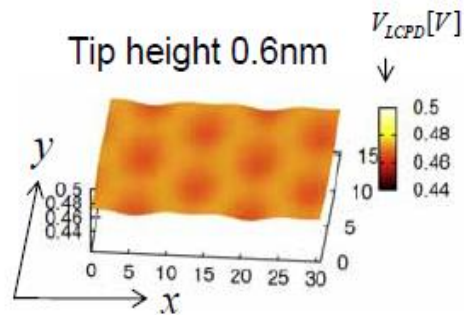
探針のバイアスを変えて、
高さ一定STM像をシミュレート

DFTB(4b): Li-GICのSTM像シミュレーション

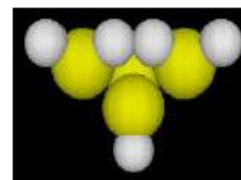
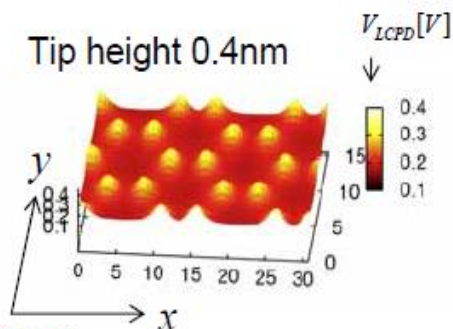


表面から2層目にあるLi原子の位置を敏感に反映したSTM像となっている

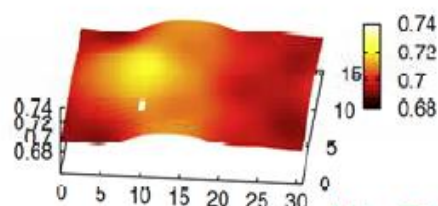
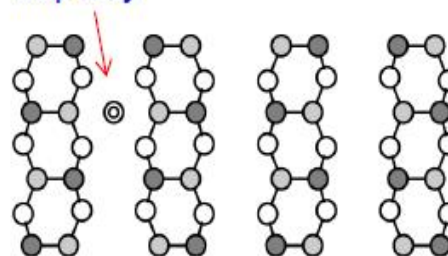
-局所接触電位差の分布像-



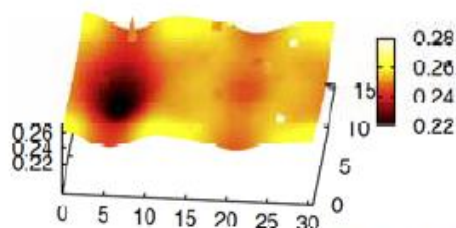
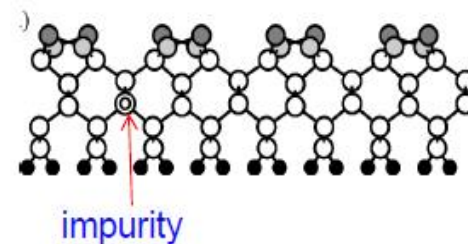
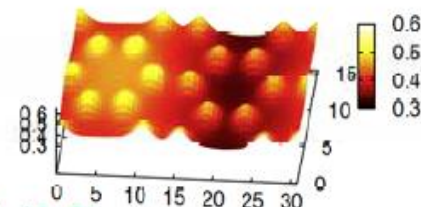
Si(100)c(4x2)

Si₄H₉ tip

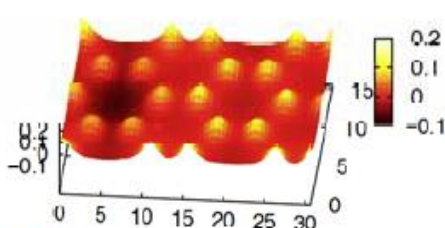
impurity



Al in Si(100)c(4x2)



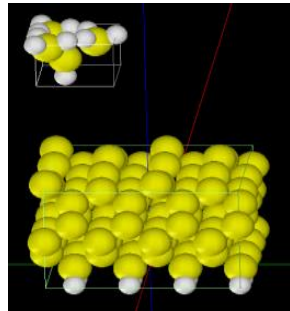
P in Si(100)c(4x2)



A.Masago et al, Phys. Rev. B 82 (2010)195433

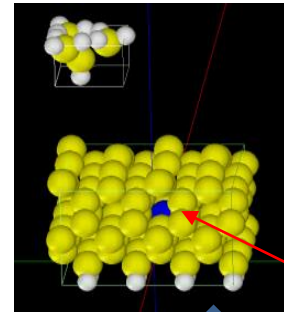
試料表面のごく浅い部分に不純物を持っているとしたシリコン表面を、KPFMで走査したときのシミュレーション結果。不純物の表面位置に原子スケールよりもやや大きいスポットが現れている。また、試料表面の原子によるスポットも確認することができる。

【DFTB(5)】 Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物(N原子)のKPFM像



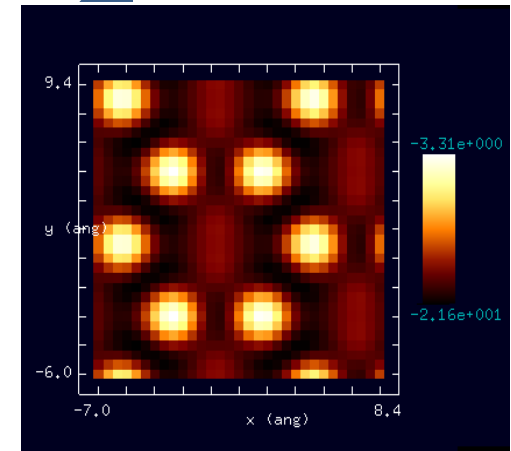
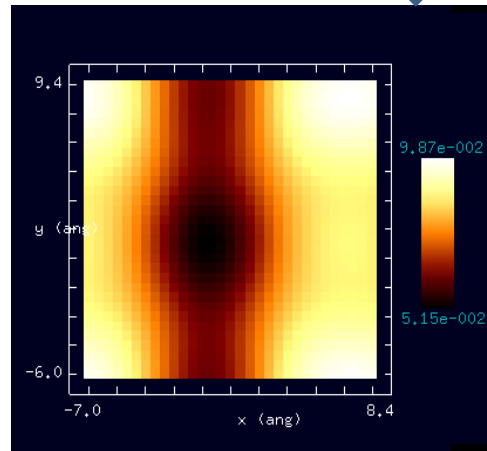
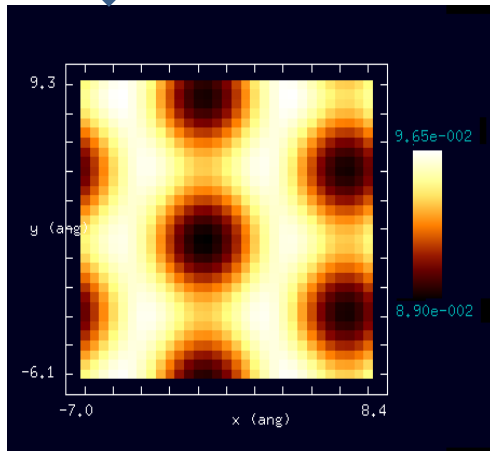
探針: H-Si₄H₁₀
試料表面: Si(001)-c(4x2)

探針-試料間の距離: 6 Å



探針: H-Si₄H₁₀
試料表面:
Si(001)-c(4x2)に
窒素原子をドーピングしたもの

窒素原子



KPFM 局所接触電位差像
窒素原子ドーピングなし

KPFM 局所接触電位差像
窒素原子ドーピングあり

窒素をドーピングすることで、
局所接触電位差が
マイナスにシフトしている

。

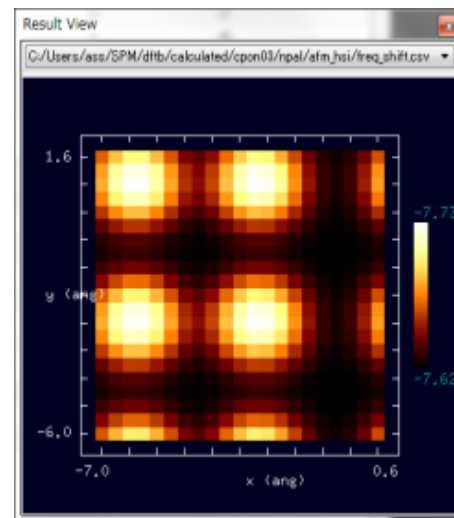
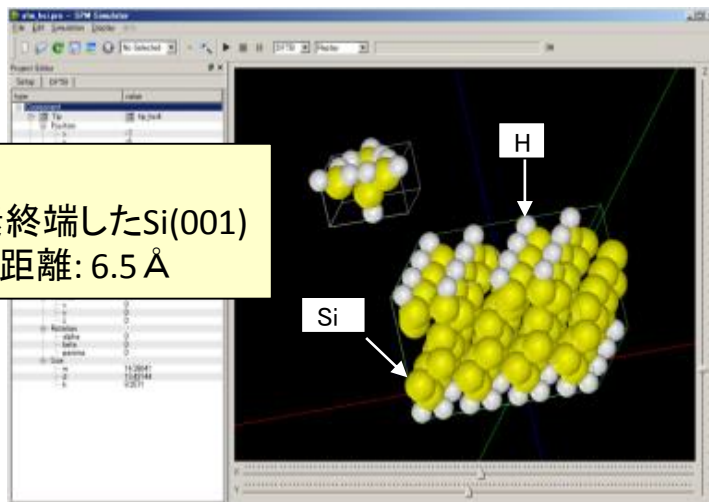
AFM 周波数シフト像
窒素原子ドーピングあり

周波数シフト像では
原子の高さを反映した像が
得られている。

【DFTB(6)】周波数シフトAFM像、KPFM像の計算例

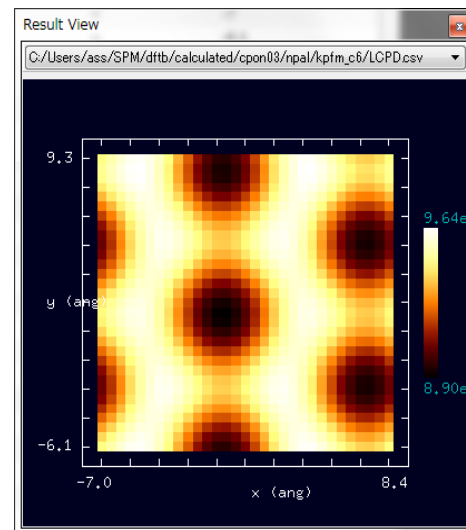
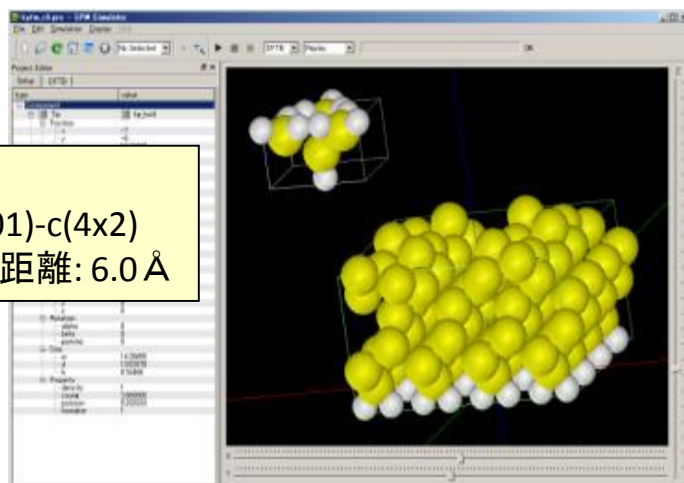
DFTB 周波数シフト像のシミュレーション

探針: Si_4H_{10}
試料表面: 水素終端したSi(001)
探針-試料間の距離: 6.5 Å



DFTB 接触電位差像のシミュレーション

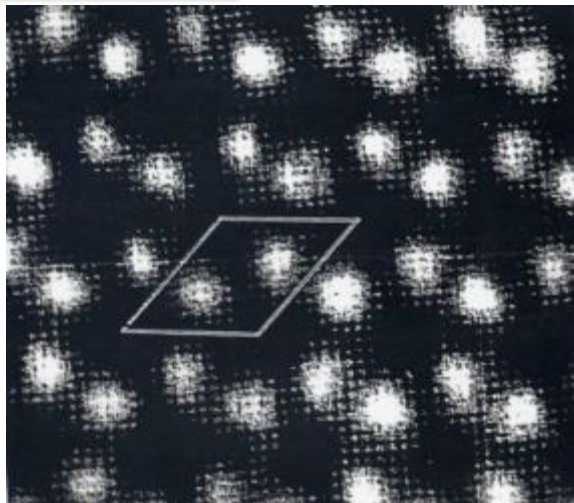
探針: Si_4H_{10}
試料表面: Si(001)-c(4x2)
探針-試料間の距離: 6.0 Å



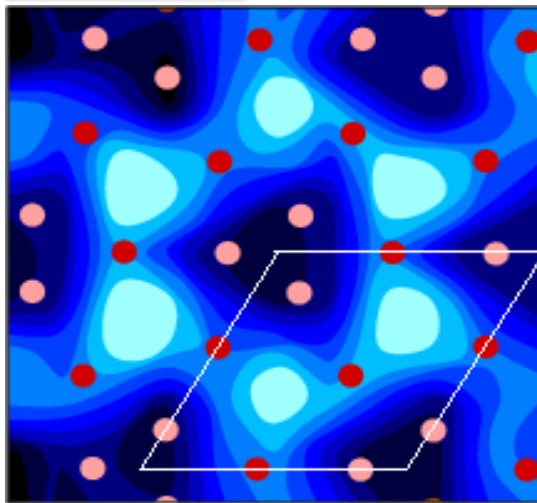
表面のアップダイマーを繋ぐようにした電位差の大きい領域が見られる。

DFTB(7): SPMは対象の何をどう見るのか?(Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合)

STM実験



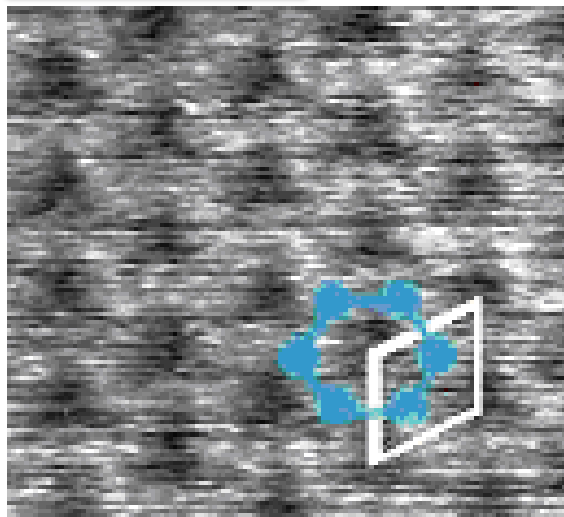
STM理論



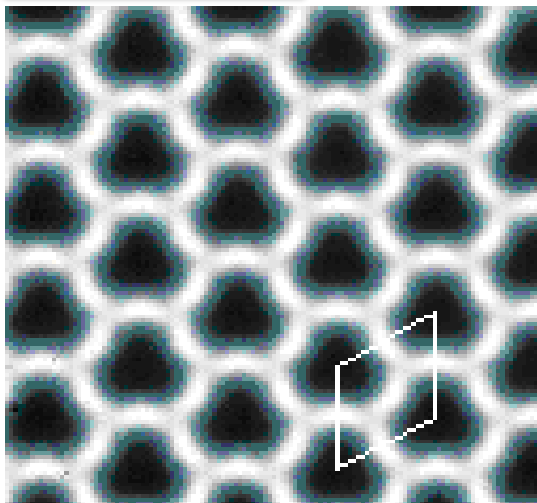
S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada, Phys. Rev. B 44, 8330 (1991)

同じ表面だが
STM像とAFM像は
全く異なる??

ncAFM実験



ncAFM理論

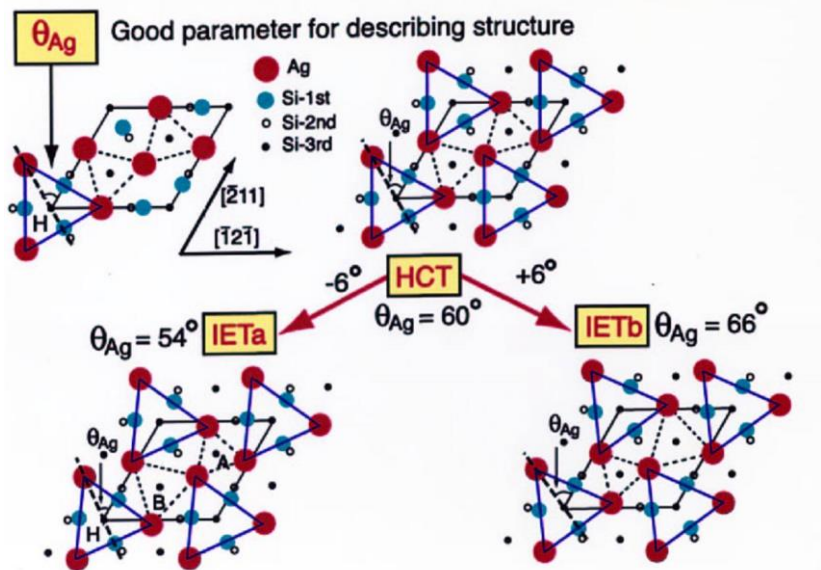


STM 像は、非占有波動関数の
振幅を見ている

N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. 88, 046106 (2002)

DFTB(8): Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面のncAFM像の温度依存性

N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada,
Phys. Rev. Lett. 88, 046106 (2002)



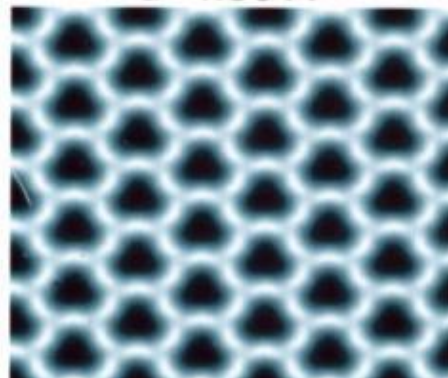
温度依存性は最外層銀原子の構造揺らぎによって説明できる



実験と理論の良い一致が見られた

理論

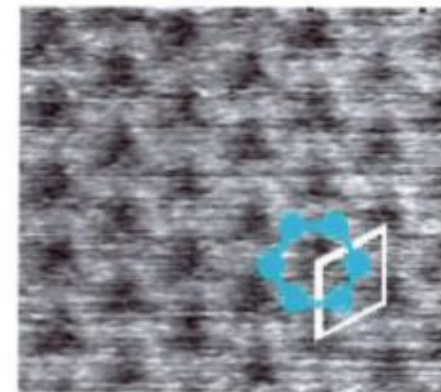
$d=4.50 \text{ \AA}$



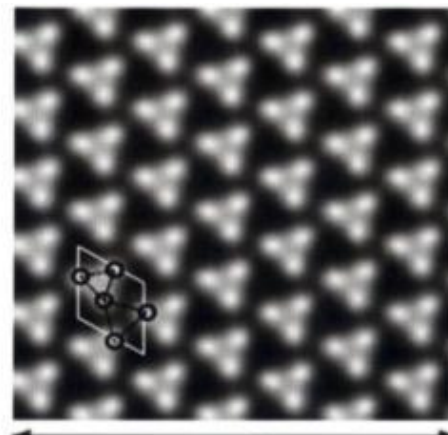
実験

By Prof. Morita

$T=300K$



理論

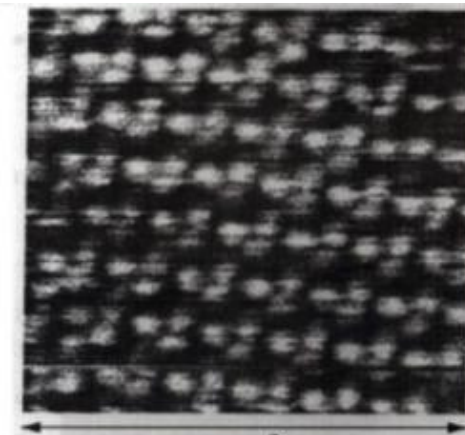


40 \AA

実験

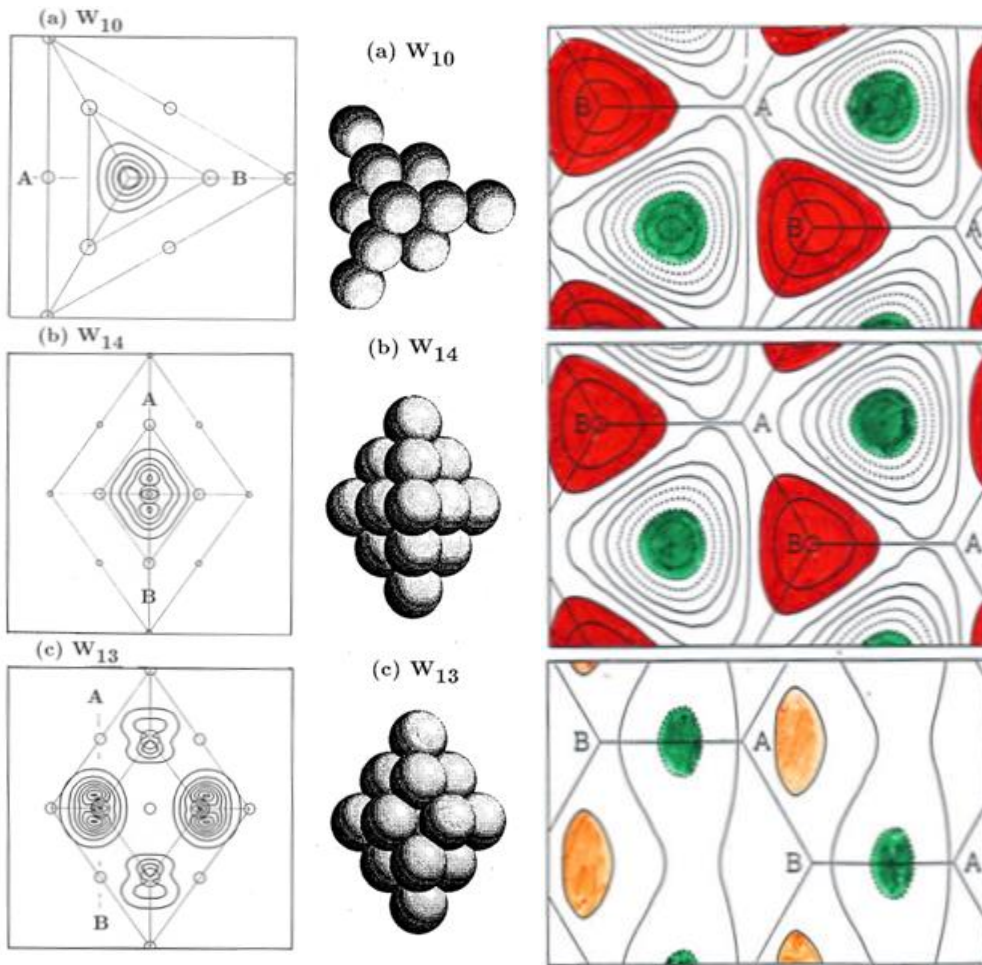
By Prof. Morita

$T=6.2K$

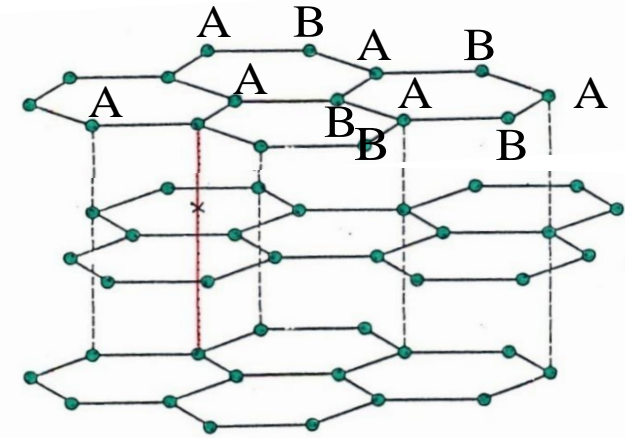


46 \AA

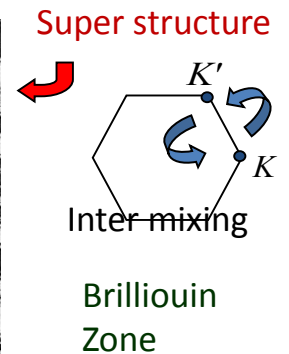
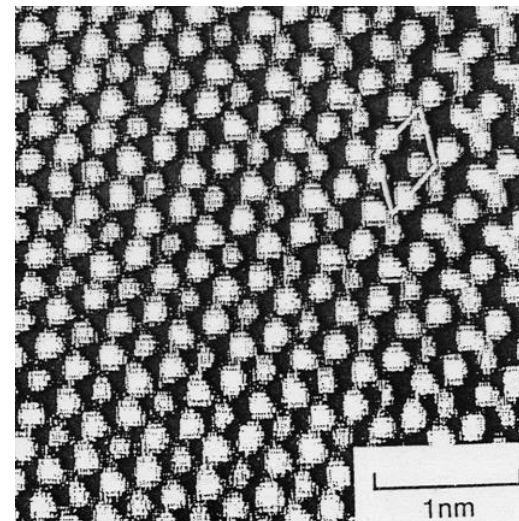
DFTB: 探針形状の効果 グラファイトのSTM像の場合



N. Isshiki, K. Kobayashi, M. Tsukada,
 J. Vac. Sci. Technol. B 9(2), 475 (1991)



Nakagawa et al., Proc. Ann. Meeting of
 The Phys. Soc. Jpn, (1989) 374



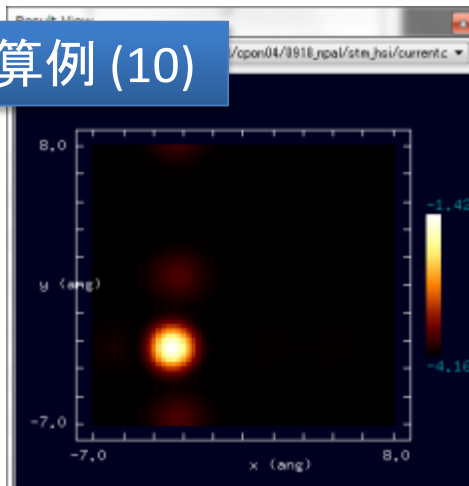
DFTB:トンネル電流像、トンネル電流スペクトルの計算例 (10)

トンネル電流像(STM)のシミュレーション

探針: Si_4H_9

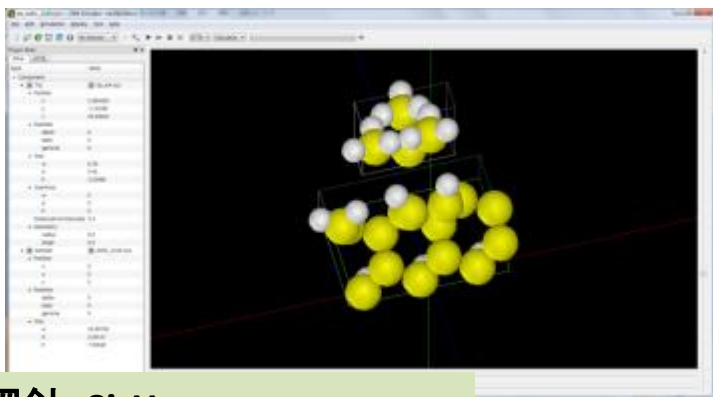
試料表面: 水素終端した $\text{Si}(001)$
表面から水素を一つ除く

探針-試料間の距離: 3.8 \AA



水素が抜けている位置にダングリング
ボンドが有ることにより、電流値が大
きくなる

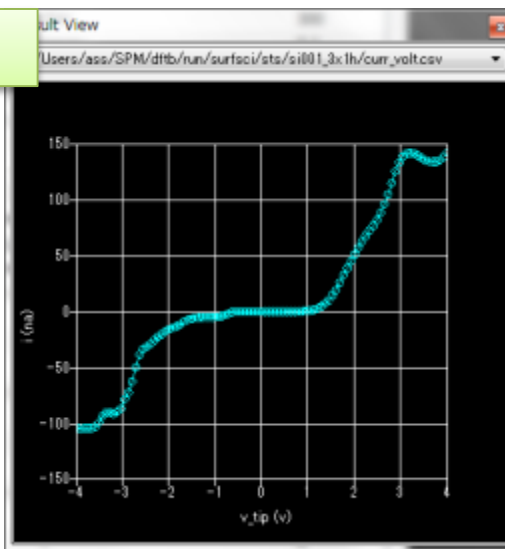
トンネル電流スペクトル(STS)の計算



探針: Si_4H_9

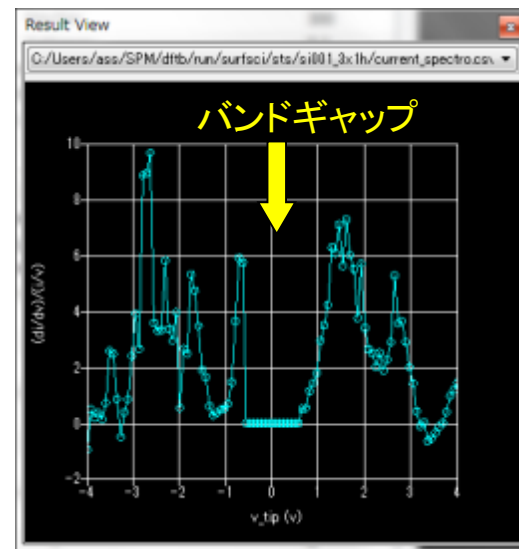
試料表面: $\text{Si}(001)\text{-}3\times 1\text{:H}$

探針-試料間の距離: 3.4 \AA



I-V特性曲線

横軸は試料に対する探針の電圧

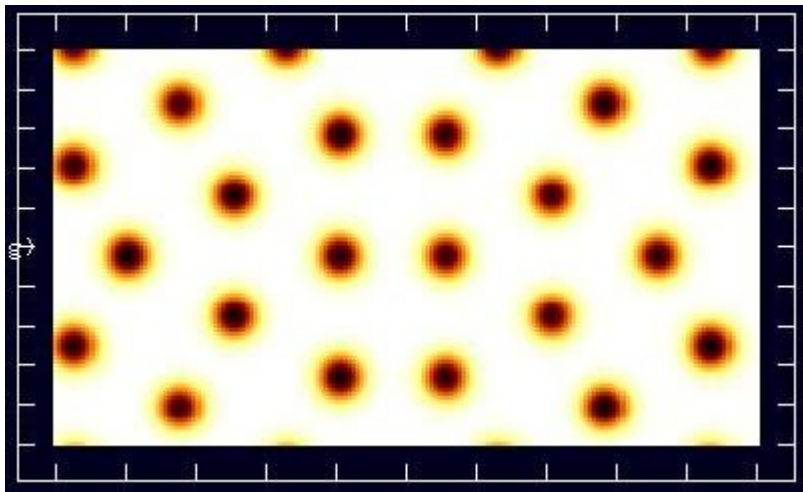


$(dI/dV)/(I/V)$ vs. V

DFTBソルバの特徴

DFTBソルバは、実験が専門の研究者でも気軽に理論シミュレーションが行えるように設計されています

特に、大胆な近似法を採用することで計算時間を大幅に短縮しており、実験作業と並行してシミュレーションが行えるように配慮されています

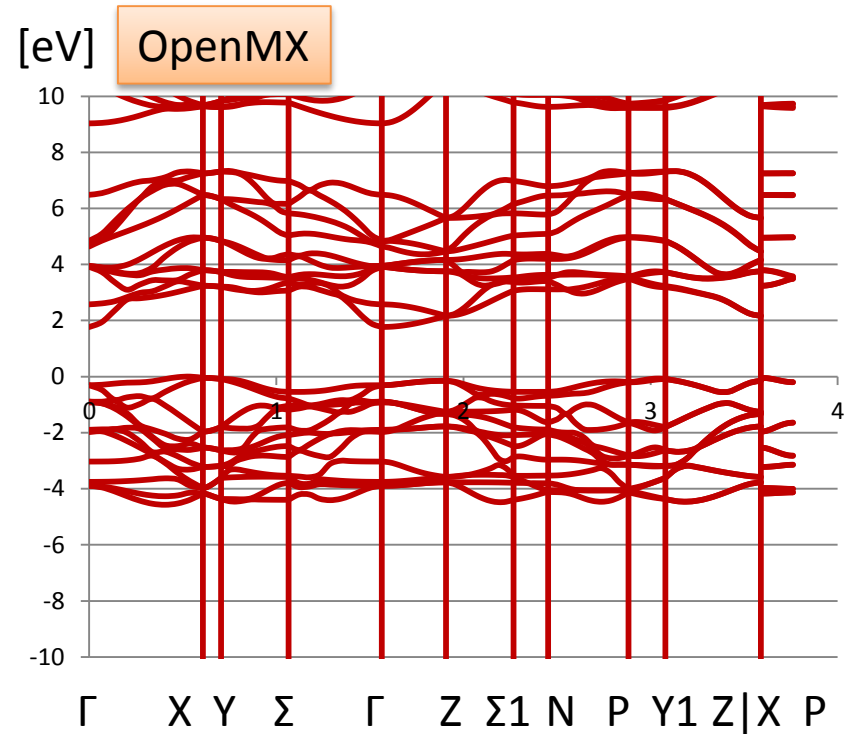
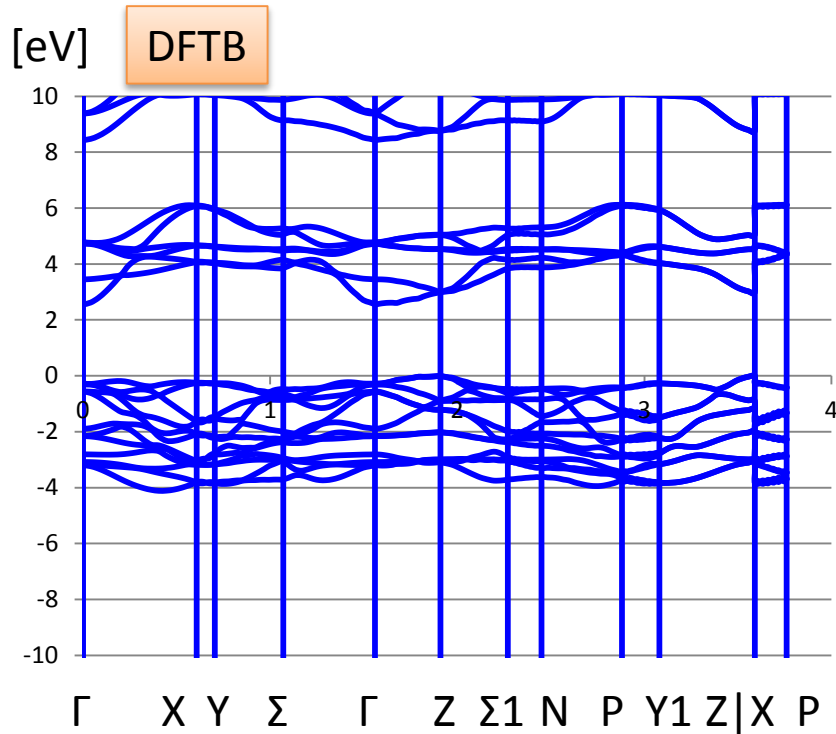


DFTBソルバによる、Si(111)表面
(7×7)DAS構造のSTM(走査型トンネル
顕微鏡)画像のシミュレーション結果

このように、DFTBソルバは計算精度を犠牲にしている面があるのですが、それでも、一般的な第一原理計算ソフトによる電子状態シミュレーションの計算精度と比較して、遜色のない性能を持っています

DFTBソルバのベンチマークテスト

DFTBソルバとOpenMXで、酸化チタン(TiO_2)のバンド構造を計算した結果の比較



DFTBソルバは、本来、走査型プローブ顕微鏡画像のシミュレーションを行うためのソフトですが、計算途中の過程で密度汎関数法によるバンド構造計算を行います。このDFTBのバンド計算機能と、OpenMXによるバンド計算の結果を比較したのが上の図です。両者は良く一致していることが分かります。(実際に販売されるDFTBソルバには、バンド構造を出力する機能は付与されていません。)

OpenMXは、東京大学物性研究所の尾崎泰助教授が中心となって開発された、フリーの第一原理計算ソフトです。信頼性の高いソフトであることが、広く認められています。

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

- 周期的境界条件下での、金属・無機半導体結晶のSTM像をÅオーダーで求めることができます
- SetModellにより、ほとんどあらゆる金属・無機半導体結晶の形状データを作成できます
- STM像をシミュレーションする際、探針高さ一定モードとトンネル電流値一定モードが選べます
- 燃料電池等のシミュレーションにも対応しています
- KPFM像も求めることができます
- STS(トンネル分光顕微鏡)シミュレーションも可能です
- 今後、金属・無機化合物の結晶の、エネルギー・バンド構造を計算する機能を追加する予定です

Part6: 触媒物質の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうち触媒物質の観察をシミュレーションできるもの

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

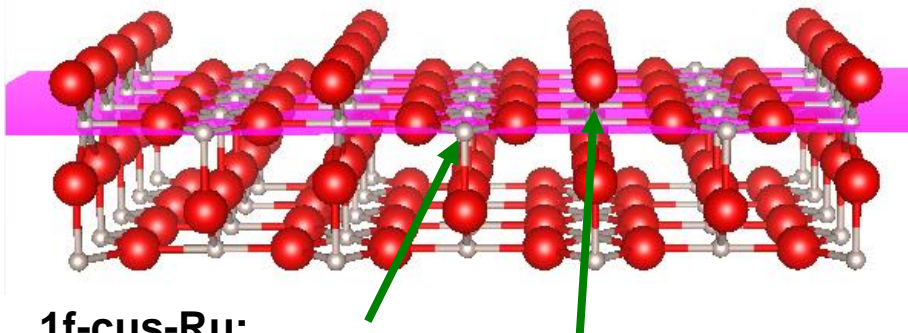
結晶構造を作成

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

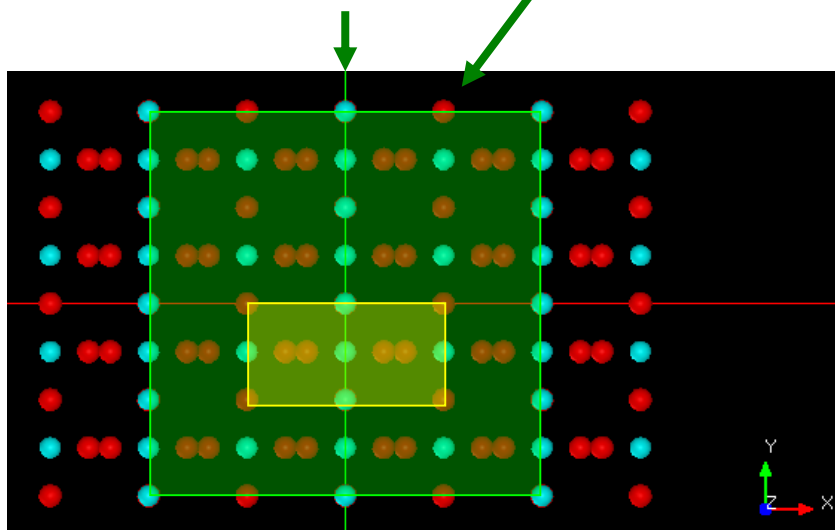
DFTB(1): 高さ一定モードによるRuO₂(110)表面のSTMシミュレーション

試料表面: RuO₂(110)



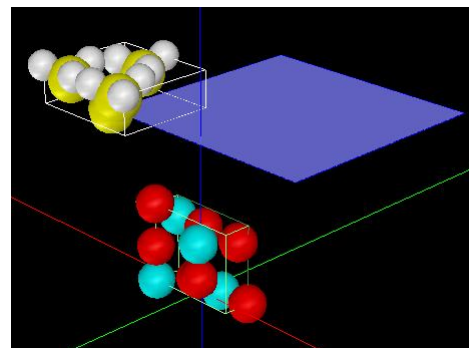
1f-cus-Ru:
(1-fold coordinatively
unsaturated sites)

O_{br}: bridging oxygen



試料モデルを上から見た図
黄色の枠が単位格子、緑色の枠が走査範囲

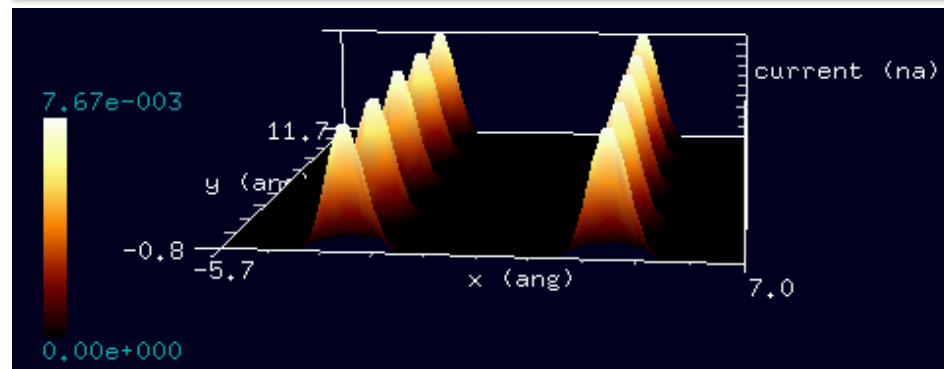
探針・試料モデル



探針: Si₄H₉
試料表面: RuO₂(110)
探針高さ: 8.5 Å
探針バイアス: +0.01 V

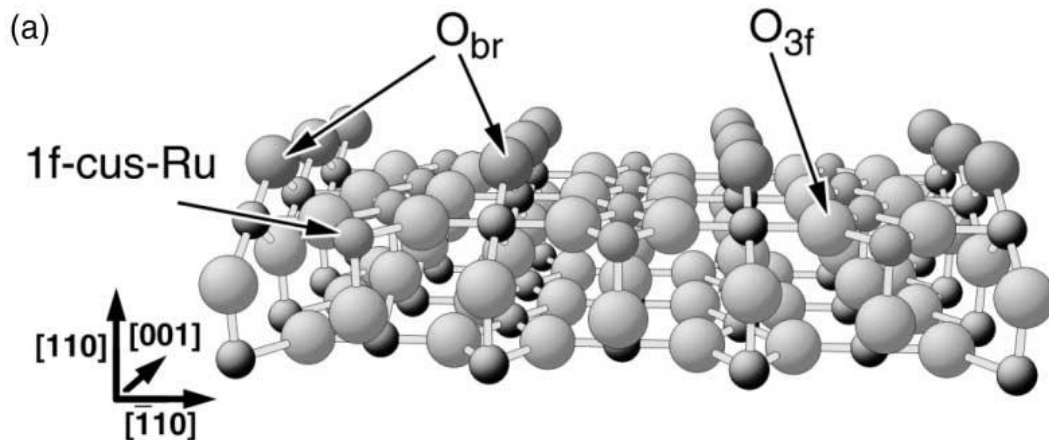
試料の原子構造として最小ユニットだけ用意
xy方向へは並進ベクトルで拡張する

高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果

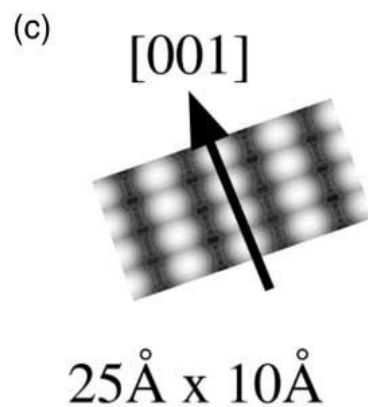
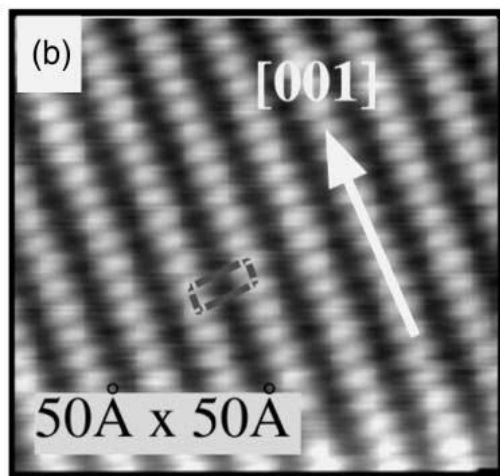


電流値: 0.0~0.00767[nA]

Experiment



H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid and P. Varga, *Surface Science* 515 (2002) 143–156

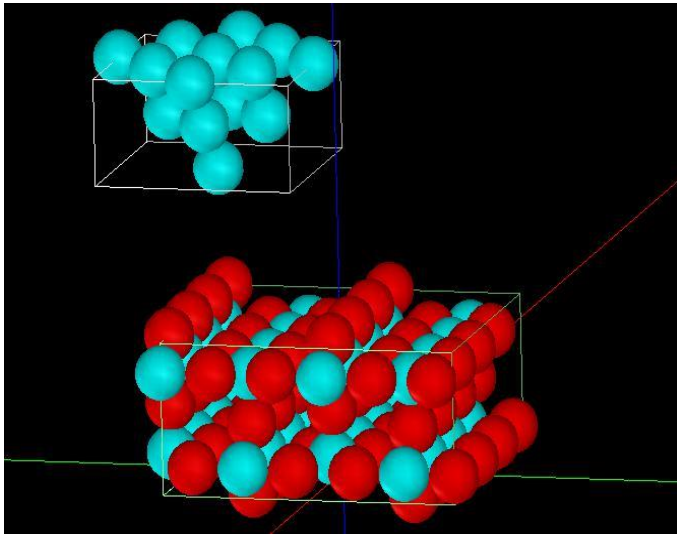


Experimental STM image (constant current mode, taken at RT) of a stoichiometric RuO₂(1 1 0) surface: 50 Å x 50 Å, U = -0.01 V, I = 0.46 nA

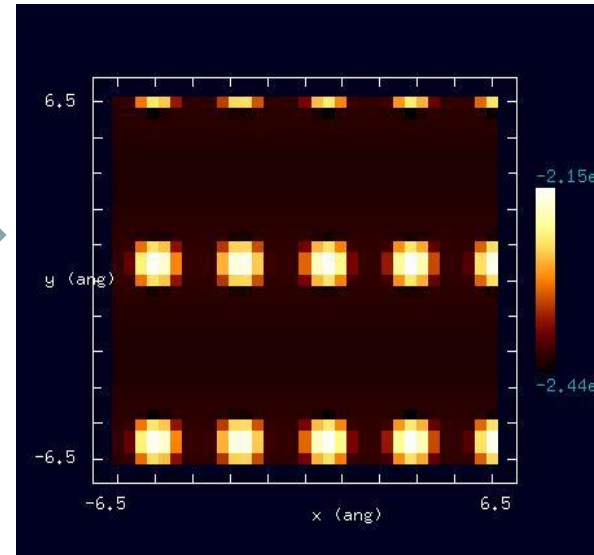
KPFMを用いて、TiO₂(110)表面のLCPD像を計算

TiO₂は光触媒として注目されている物質

探針: Pt₁₄
試料表面: TiO₂(110)



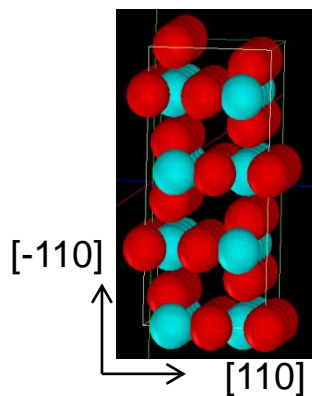
探針・試料モデル



LCPD像のシミュレーション結果

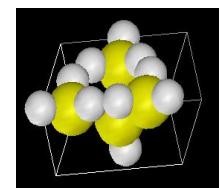
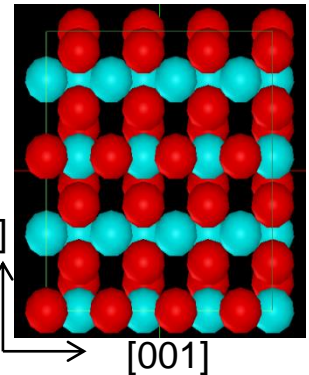
【DFTB(3)】TiO₂(110)面のAFM, KPFM観察とシミュレーション

探針: Si₄H₁₀
試料: TiO₂(110)-(1x1)



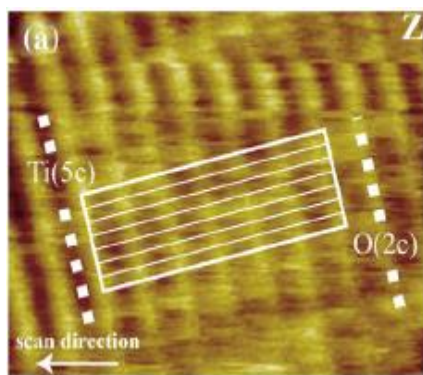
TiO₂(110)-(1x1)

← 一番高い位置の酸素 →



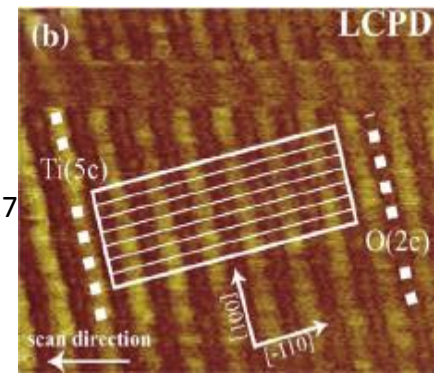
Si₄H₁₀
探針

実測画像



← AFM

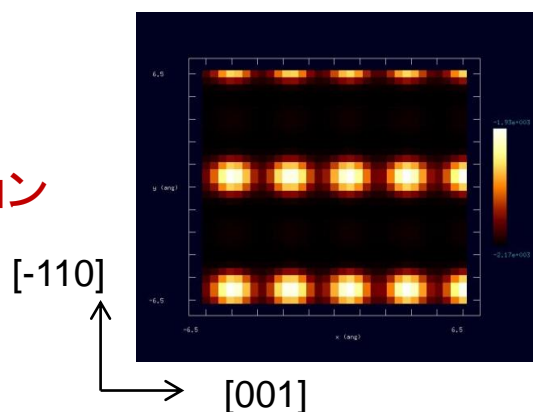
Surface Science Reports, 66, (2011),1-27



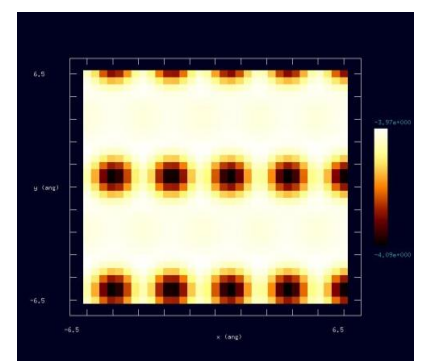
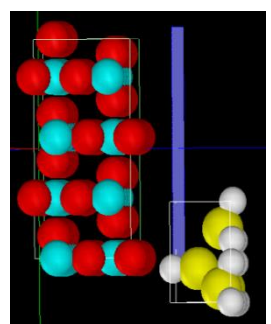
→ KPFM

DFTB

シミュレーション結果



AFM 探針-試料間の距離3.5 Å



KPFM 探針-試料間の距離2.5 Å

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

- 周期的境界条件下で、触媒物質の結晶のSTM像をÅオーダーで求めることができます
- 触媒物質結晶表面上に、特定の分子を配置した際のSTM像も求められます
- KPFMシミュレーションにより、触媒物質表面の局所接触電位差(LCPD)を求めることができます
- SetModellにより、ほとんどあらゆる触媒物質結晶の形状データを作成できます

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: SiO₂, 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

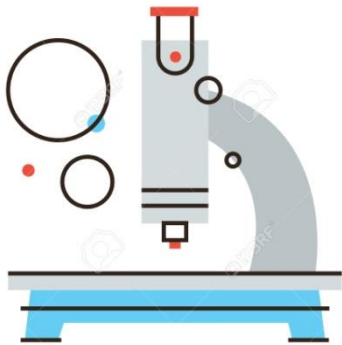
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

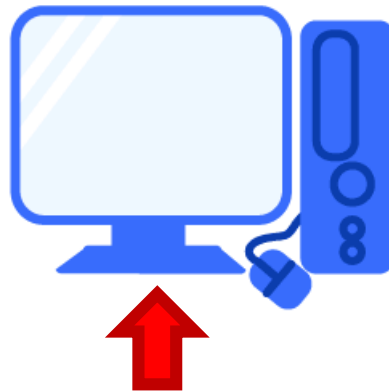
SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- 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