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

Advanced Algorithm & Systems Co., Ltd.
24th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM24)
Hawaii Convention Center
2016年12月14日

概要

本プレゼンテーションでは、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の結果を報告する。

探針が試料表面に接触していないときは、探針−試料間にファンデルワールス力が働いていると仮定する。探針が試料表面に接触しているときは、粘弾性接触を記述するためにJKR(Johnson−Kendall−Roberts)モデルが成立すると仮定する。

探針が試料表面に近付いてから離れるプロセスでのフォース・カーブのヒステリシスを導入するために、探針と試料から成る系を、ファンデルワールス相互作用とJKRモデルの間で、確率的に遷移させる。

探針−試料間の粘弾性動力学の取り扱いと並行して、ナビエ−ストークス方程式を解くことによって、液中環境下でのAFMのカンチレバーの動きを評価する。

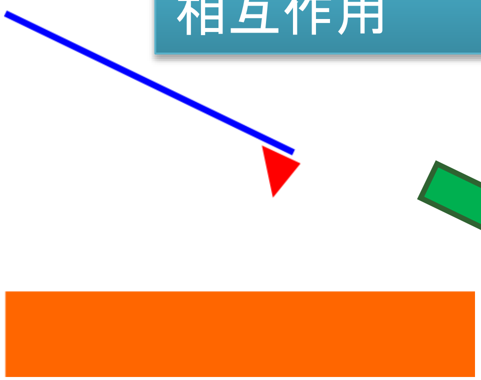
数値計算シミュレーションにおいては、周波数シフトと位相シフトの二つの物理量に注目する。

AFM(原子間力顕微鏡)における、探針−試料間の粘弾性接触

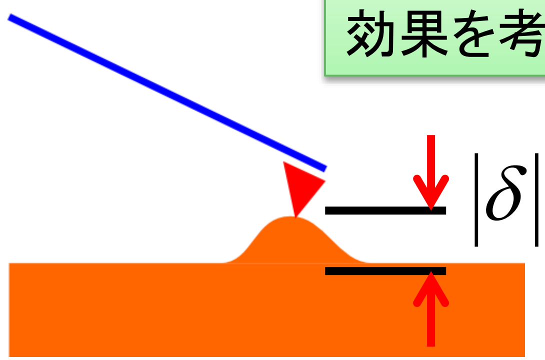
ファンデルワールス相互作用

JKR(Johnson, Kendall, and Roberts)モデル

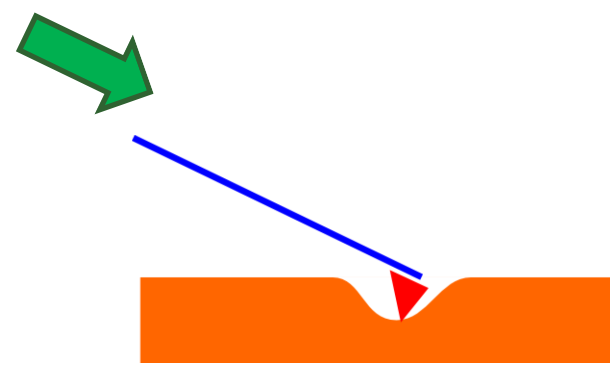
探針と試料を弾性体と見なし、探針と試料の接触において、凝着力の効果を考慮する



探針が試料に接触していないときは、探針−試料間でファンデルワールス力が働くと仮定



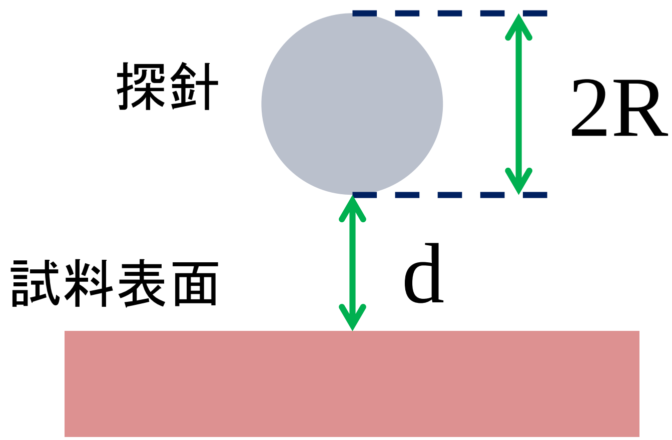
探針が試料に接触する瞬間、試料表面は盛り上がる



探針が試料に接触しているときは、JKRモデルを仮定

参考文献: K.L. Johnson, K. Kendall and A.D. Roberts, Proc. R. Soc. Lond. A. **324**, 301−313 (1971).

ファンデルワールス力



$$F \cong \frac{A}{12}\frac{D}{d^2}$$

$$D = 2R$$

$$A = \sqrt{H_1 H_2}$$

H_1, H_2 ：ハーマーカー定数

試料表面は無限に広がっていると仮定

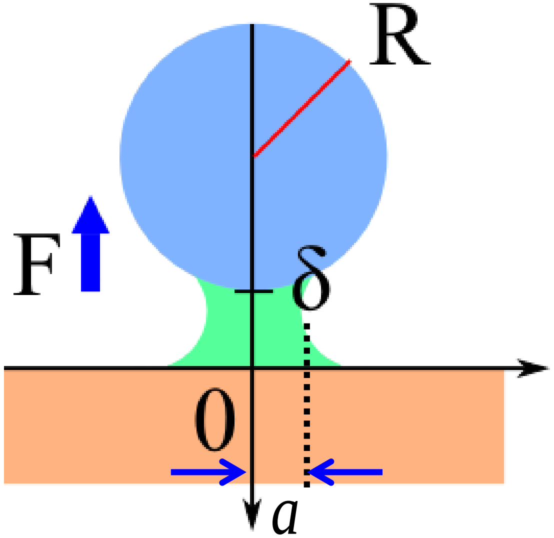
探針は純粋な弾性体であると仮定する

試料は粘弾性体であると仮定する

試料に表面張力を導入したい

探針–試料間にJKRモデルを適用する

JKRモデル(1)



F : 探針、試料の二つの固体の間で働く力
（F は上向きを正とする）

δ : 探針、試料の二つの固体間の距離
（δ は下向きを正とする）

$$F = 4F_c(x^3 - x^{3/2})$$

$$\delta = \delta_0(3x^2 - 2\sqrt{x})$$

a : 接触半径

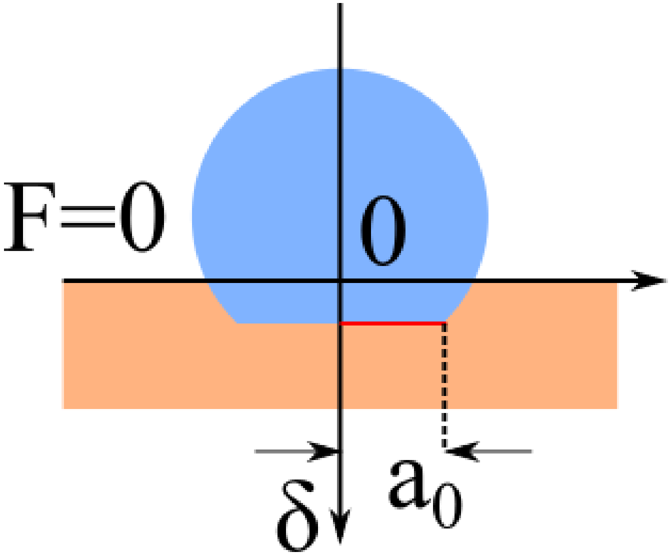
x : 探針、試料の二つの固体の接触半径に比例する無次元量

$$6^{-2/3} \le x \le 1$$

$F_c = 3\pi\gamma R$ （γ : 試料の表面張力）

JKRモデル(2)

$$\delta_0 = \frac{a_0{}^2}{3R}, \quad a_0 = \left(\frac{9\pi\gamma R^2}{E^*} \right)^{1/3}$$



$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\sigma_1{}^2}{E_1} + \frac{1-\sigma_2{}^2}{E_2}$$

E_1, E_2 : ヤング率

σ_1, σ_2 : ポアソン比

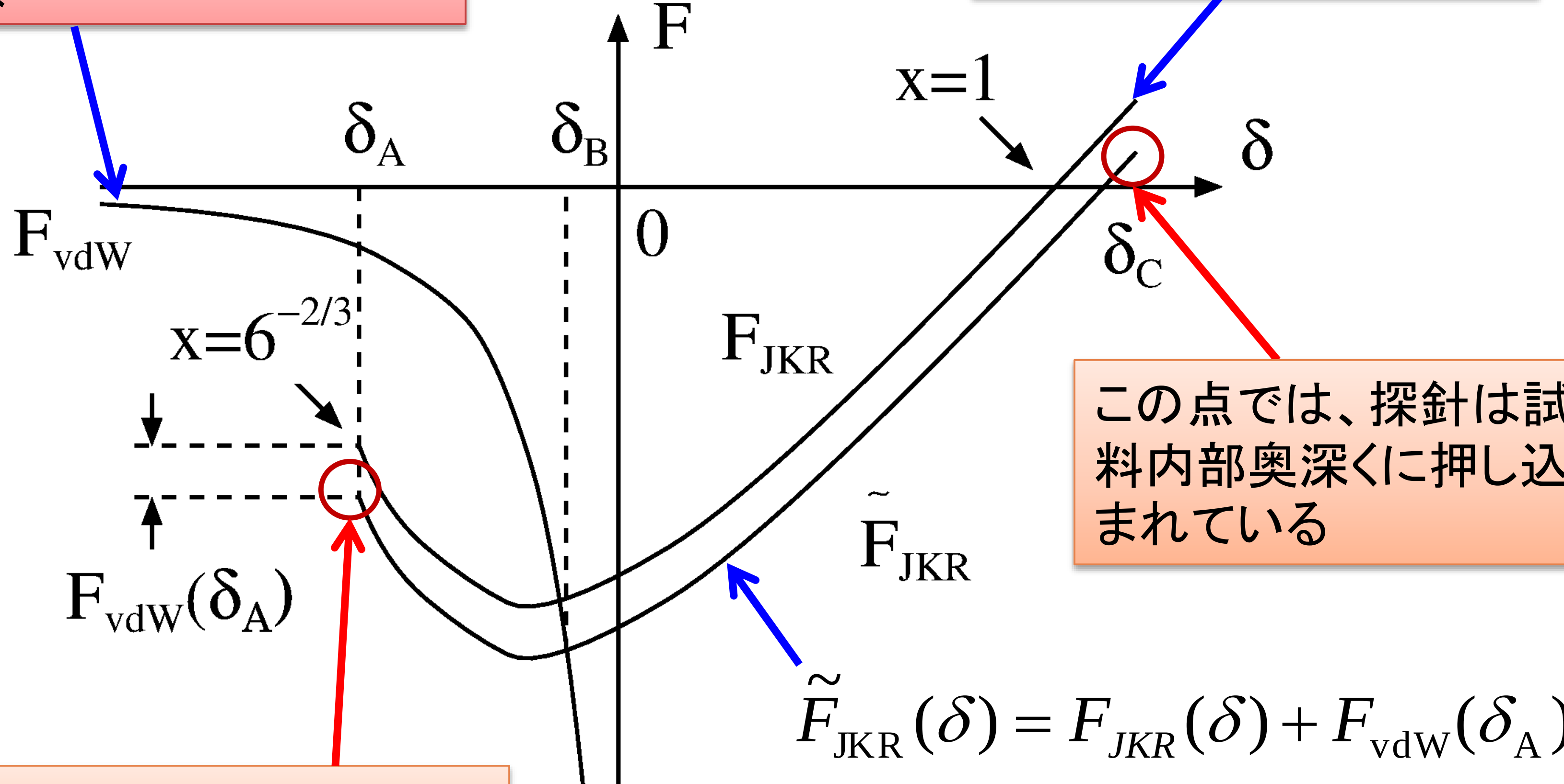
a_0 : 探針を粘弾性物質内部に押し込んだ際、凝着力と弾性反発力が相殺して、探針の試料から受ける力がゼロになる際の、接触半径
探針−試料間に働く力がゼロでも、接触半径はゼロにはならない点に注意

$a = a_0 x$: 接触半径

ファンデルワールス力とJKRモデル間の遷移(1)

ファンデルワールス力の曲線

JKRモデルから得られるフォースカーブ



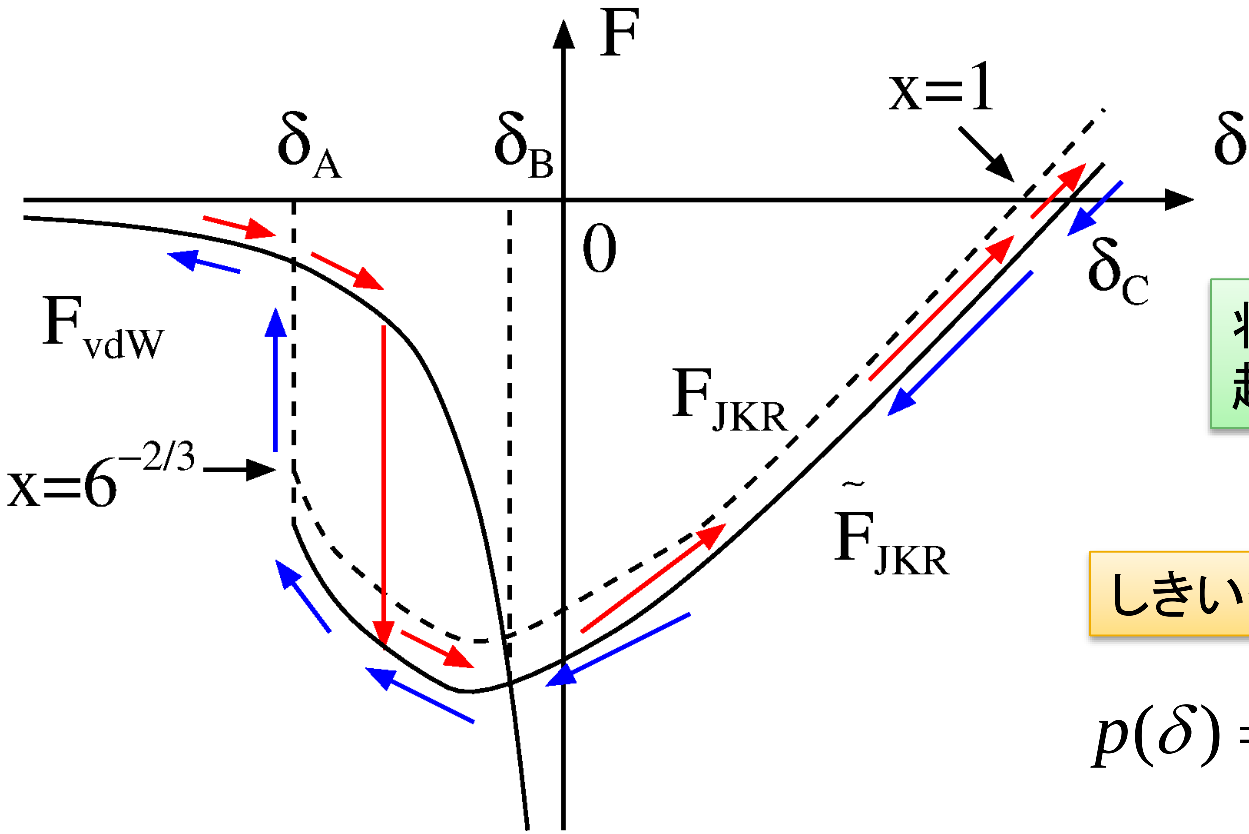
この点では、探針は試料内部奥深くに押し込まれている

この点では、試料表面は盛り上がっている

δ_A と δ_B の間で遷移は起こる

ファンデルワールス力とJKRモデル間の遷移(2)

⇒ フォースカーブにヒステリシスが生じる



状態遷移は確率的に起こると仮定

しきい値確率:

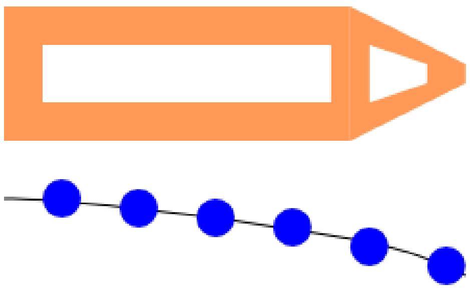
$$p(\delta) = \exp\left(-\frac{\delta_B - \delta}{\delta_B - \delta_A}\right)$$

→ : 探針が試料表面に接近するプロセス

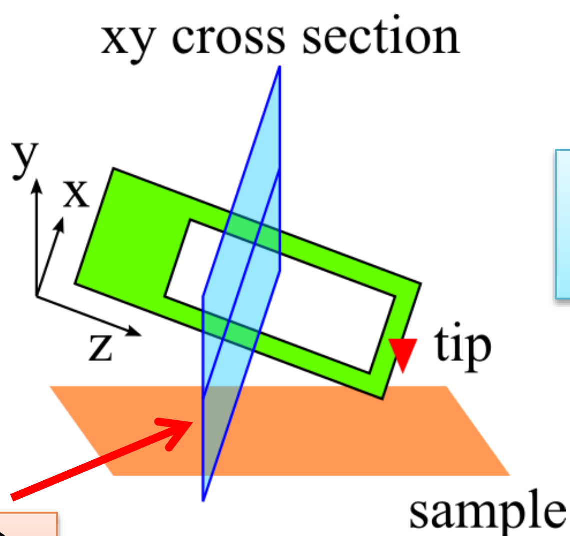
→ : 探針が試料表面から遠ざかるプロセス

カンチレバーは液中環境下にある

流体の動力学を調べる必要あり



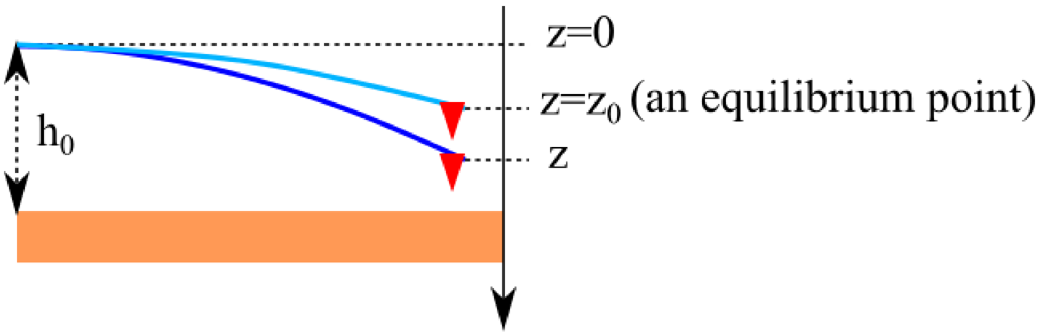
カンチレバーを1次元弾性体ビームモデルで近似



2次元流体が
運動する平面

流体の動きはxy断面2次元問題として
取り扱う

粘性を考慮した
二次元非圧縮性流体



参考文献: N. Sasaki and M. Tsukada, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L1334-L1337 (2000).

周波数シフト

$$\Delta\nu = -\frac{1}{2\pi a k}\frac{\omega_0}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\psi \overbrace{F_{\mathrm{TS}}(h_0 - z)}^{\text{探針−試料間に働く力}} \cos\psi$$

$$z - z_0 = a\cos\psi$$

$$a = (z_{\max} - z_{\min})/2$$

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}$$

位相シフト

探針−試料間に働く力

$$h = \frac{1}{2\pi a k}\frac{\omega_0}{\Omega}\int_0^{2\pi} d\psi \, F_{\mathrm{TS}}(h_0 - z)\sin\psi$$

$$+\frac{1}{\pi\omega_0}\frac{1}{\varepsilon}\int_0^{2\pi} d\psi \, \gamma(h_0 - z)\sin^2\psi$$

散逸流体の抵抗係数

$$\varepsilon = \delta_{\mathrm{A}} / a$$

$$\Phi = -\tan^{-1}\frac{h}{(f / f_0) - 1 + r}$$

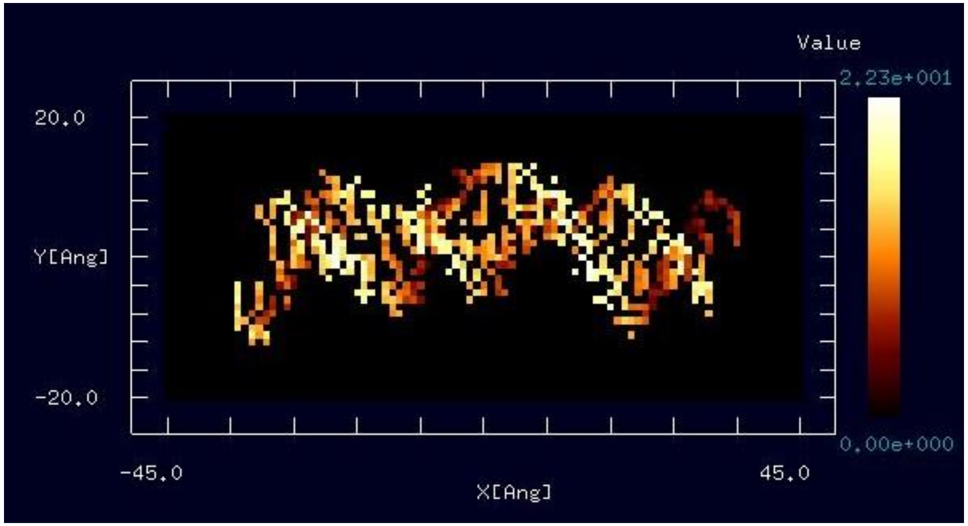
$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$$: カンチレバーの共鳴周波数

$$f = \frac{\Omega}{2\pi}$$: カンチレバーの周波数

$$r = \frac{\Delta \nu}{f_0}$$

シミュレーション例

DNA分子



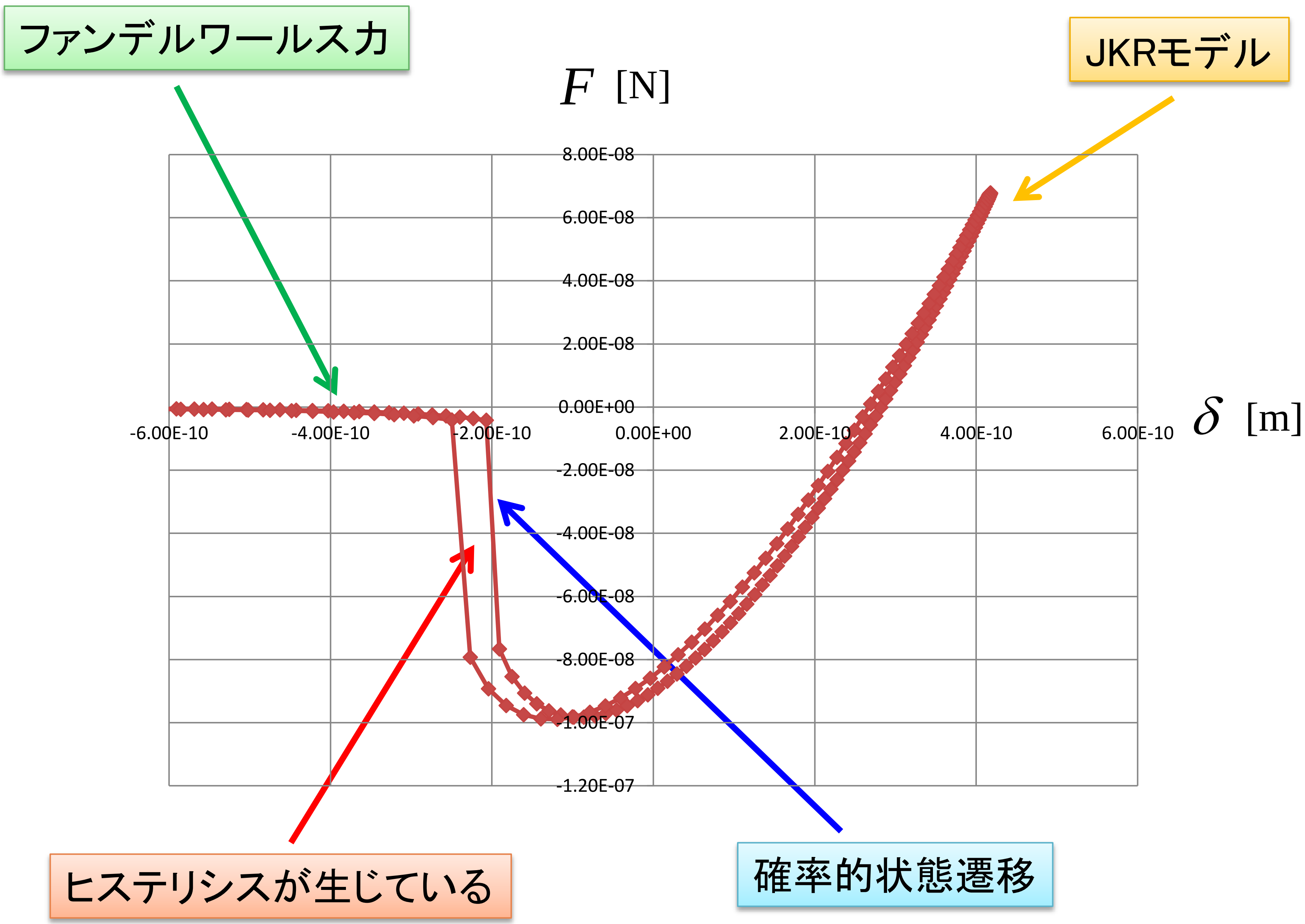
流体:
動粘性係数: 0.25e-6[m^2/s]
密度: 200.0[kg/m^3]

カンチレバー:
密度: 2200.0 [kg/m^3]
ヤング率: 6000.0[GPa]
ポアソン比: 0.22
長さ、幅、深さ:
400.0, 50.0, and 4.0[μ m]
ばね定数: 75.0[N/m]

探針のハーマーカー定数:
5.0e-20[J]

カンチレバーの振動:
周波数: 20.0[kHz]
振幅: 30.0[nm]

試料:
ヤング率: 76.5[GPa]
ポアソン比: 0.22
ハーマーカー定数: 5.0e-20[J]
表面張力: 0.4[N/m]
粘性抵抗: 10.0[Pa s]

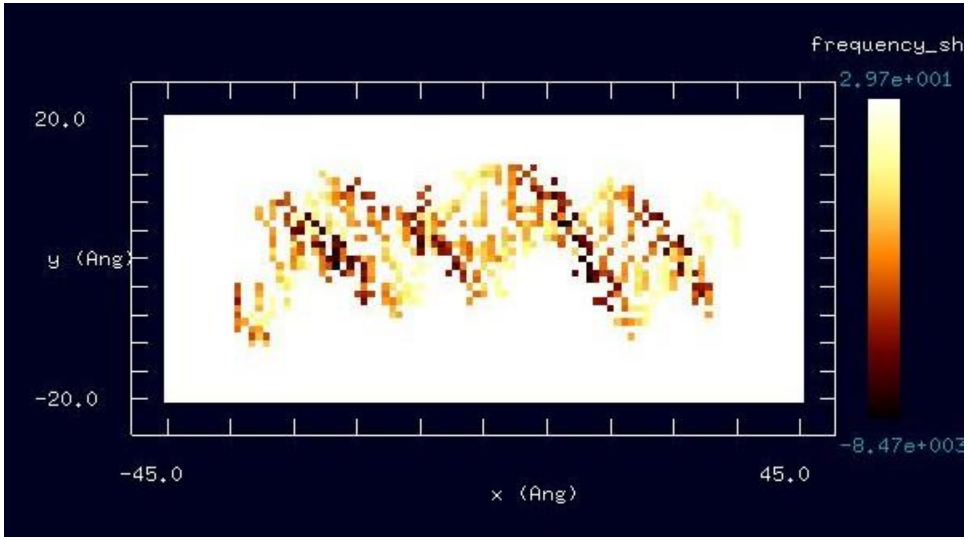


ファンデルワールス力
JKRモデル
F [N]
8.00E-08
6.00E-08
4.00E-08
2.00E-08
0.00E+00
-2.00E-08
-4.00E-08
-6.00E-08
-8.00E-08
-1.00E-07
-1.20E-07
-6.00E-10
-4.00E-10
-2.00E-10
0.00E+00
2.00E-10
4.00E-10
6.00E-10
δ [m]
ヒステリシスが生じている
確率的状態遷移

液中環境下でのシミュレーション

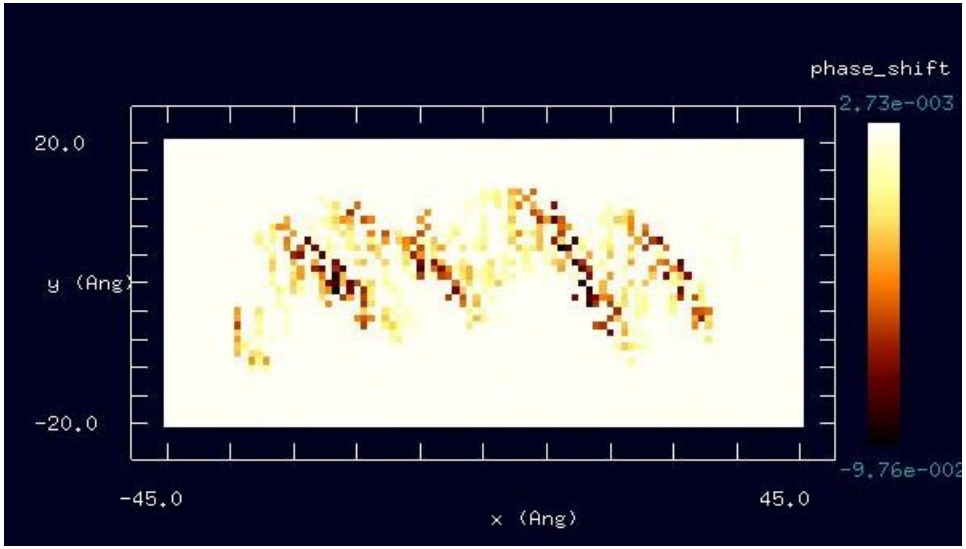
周波数シフト

最大値: 0.0297[kHz]
最小値: −8.47[kHz]



位相シフト

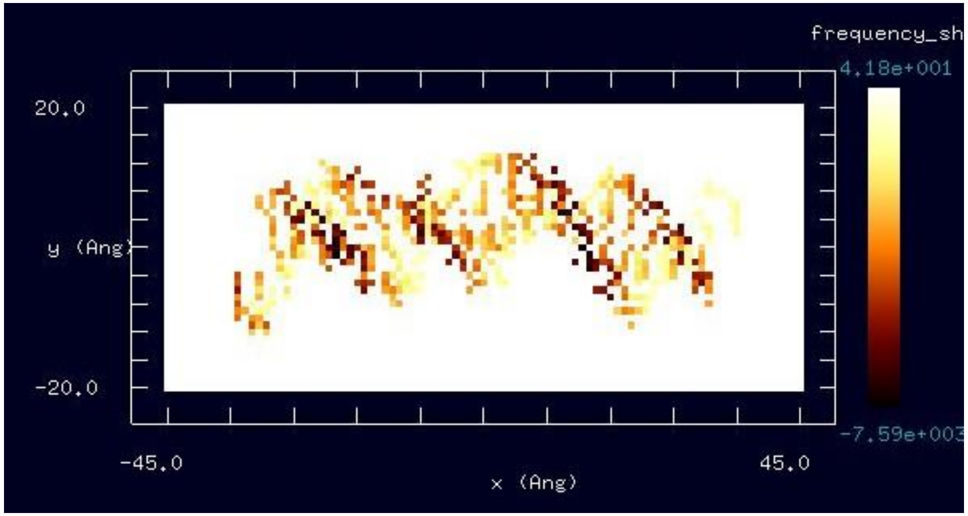
最大値: 2.73e−3[radian]
最小値: −9.76e−2[radian]



真空中でのシミュレーション

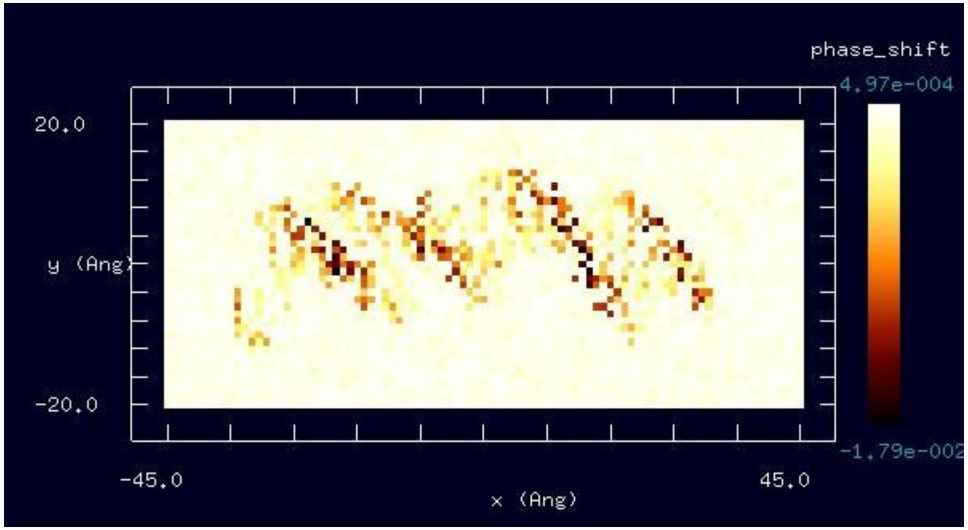
周波数シフト

最大値: 0.0418[kHz]
最小値: −7.59[kHz]



位相シフト

最大値: 4.97e−4[radian]
最小値: −1.79e−2[radian]



今後の展開

逆問題へのアプローチ

周波数シフト、位相シフトの値を実験結果により既知として、それらの値から、試料のヤング率、表面張力等の物性値を逆算する

LiqAFMのタッピング機能は、以下のシミュレーションを実現します

•試料の高さ分布情報から、AFM周波数シフト像を得ることができます
•試料の高さ分布情報から、AFM位相シフト像を得ることができます
•実験によって得られた周波数シフト、位相シフト情報から、試料のヤング率、表面張力等の物性値を逆算できます
•真空環境下、液中環境下でのAFM実験の観測値の違いを予測できます

液中環境下で、粘弾性接触力学を考慮したAFM実験がシミュレーションで再現できます

LiqAFM tapping逆問題の難しさ

- 周波数シフト観測値：30.9799Hz]
- カンチレバー振動周波数：20[kHz]
- 位相シフト観測値：-0.00166969[radian]

- 観測値を再現するヤング率：76.5[Gpa]
- 観測値を再現するポアソン比：0.22
- 観測値を再現する表面張力：0.4[N/m]
- 観測値を再現する粘性率：10.0[Pasec]
- 観測値を再現する高さ:0.0[nm]

計算量の負担を減らすため、真空中での場合とした液中環境の計算だと十数時間程度かかる

周波数シフト、位相シフトのずれ関数

$$f = \sqrt{\left(\frac{\Delta\nu - \Delta\nu_{\mathrm{obs}}}{\omega_0/(2\pi)}\right)^2 + \left(\frac{\Phi - \Phi_{\mathrm{obs}}}{\pi}\right)^2}$$

$\Delta\nu$ ：**シミュレーション計算で得た周波数シフト**

$\Delta\nu_{\mathrm{obs}}$：**観測値として得られた周波数シフト**

ω_0：**カンチレバーの共鳴振動周波数**

Φ ：**シミュレーション計算で得た位相シフト**

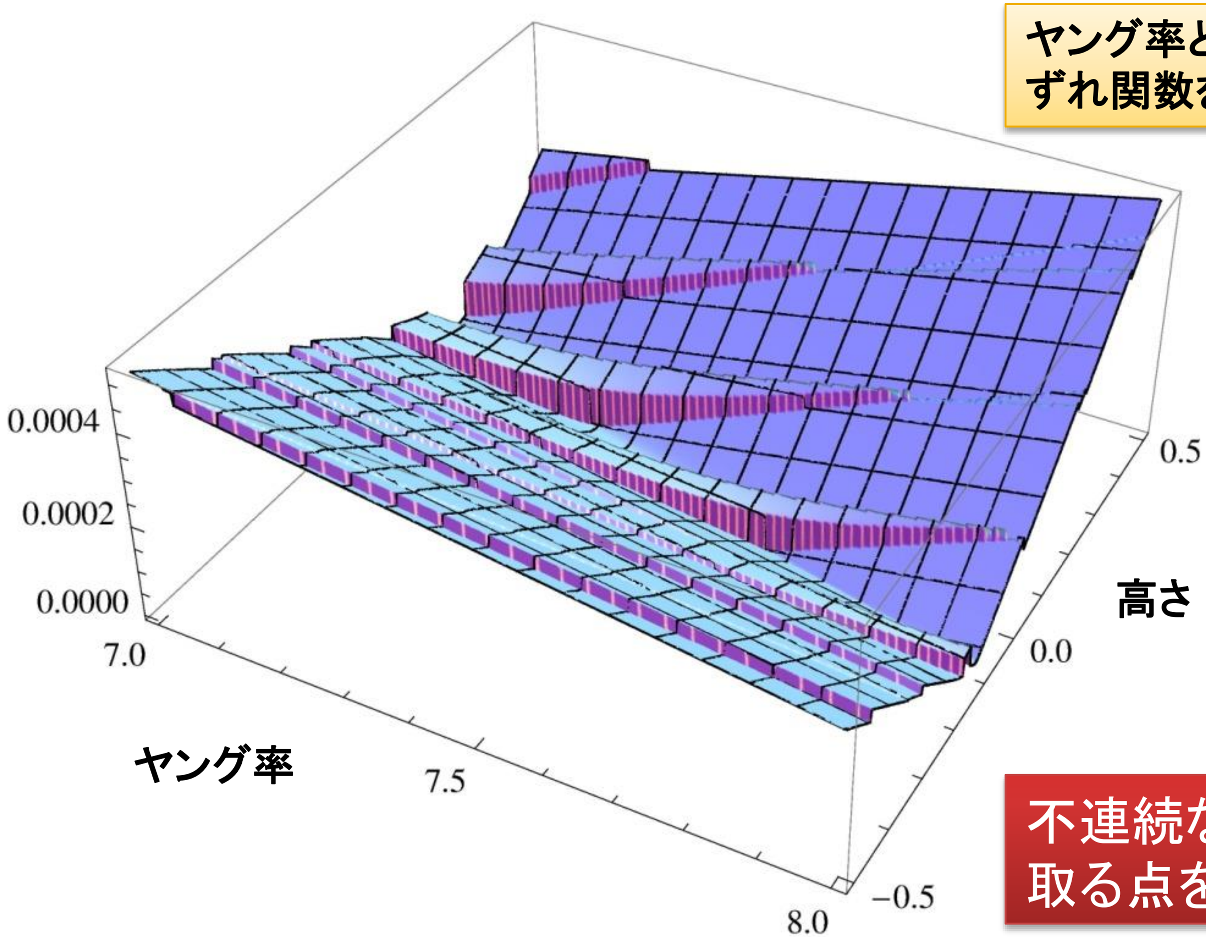
Φ_{obs} ：**観測値として得られた位相シフト**

(1)ヤング率と高さの2種類のパラメータによるずれ関数値の分布

ヤング率：70.0～80.0[Gpa]を400等分割
高さ：-0.05～0.05[nm]を400分割

ずれ関数を最小にするパラメータの組は、
ヤング率：76.5[Gpa]
高さ：0.0[nm]
ずれ関数値： 7.37050e-010

ヤング率と高さのパラメータ平面上に、ずれ関数をプロットしたグラフ



ずれ関数値の分布は不連続
→
時間変数を離散化した際に不連続性が生じる

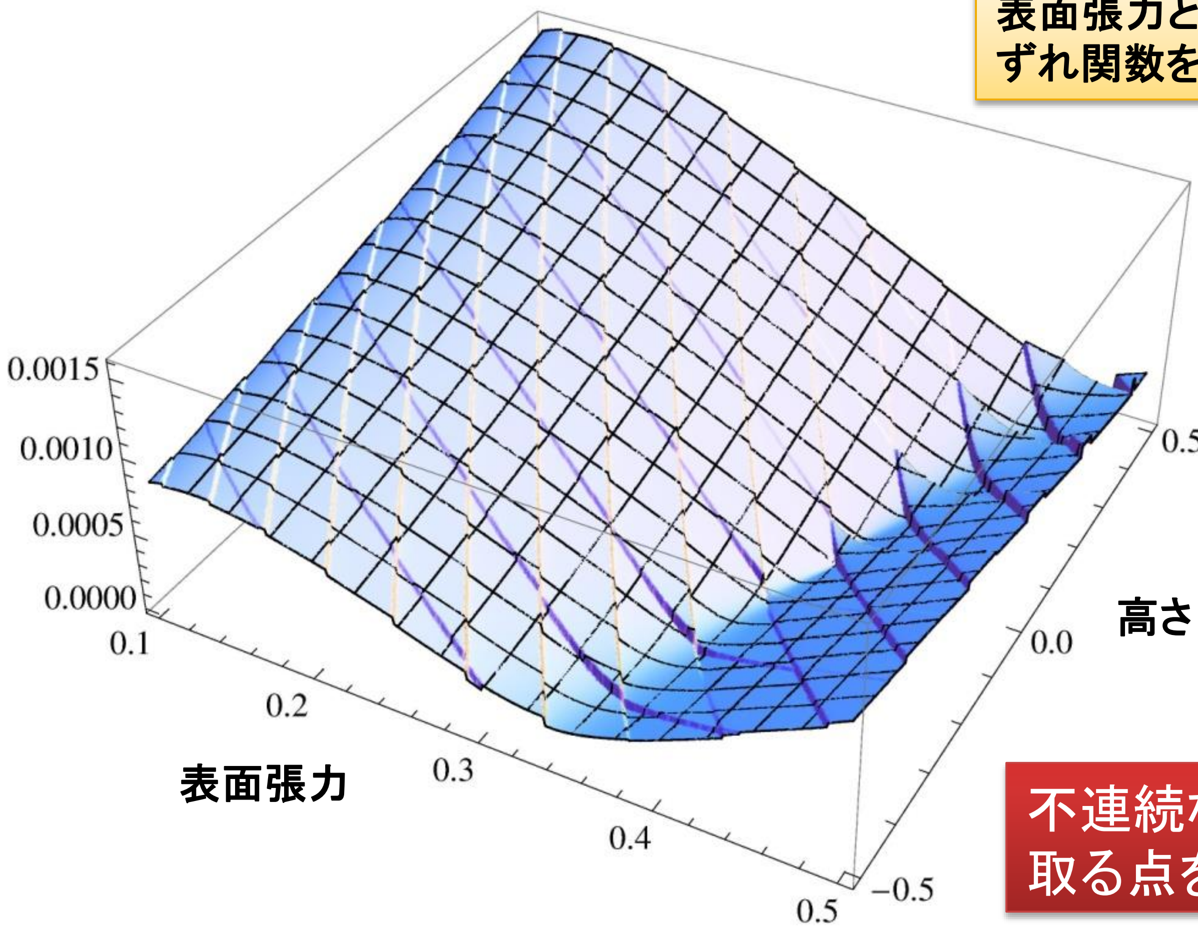
不連続な点が多数あり、極小値を取る点を探し出すのが困難

(2)表面張力と高さの2種類のパラメータによるずれ関数値の分布

表面張力:0.1〜0.5[N/m]を400等分割
高さ:-0.05〜0.05[nm]を400分割

ずれ関数を最小にするパラメータの組は、
表面張力:0.4[N/m]
高さ:0.0[nm]
ずれ関数値: 7.37050e-010

表面張力と高さのパラメータ平面上に、
ずれ関数をプロットしたグラフ



ずれ関数値の分布は
不連続
→
時間変数を離散化した
際に不連続性が生じる

不連続な点が多数あり、極小値を
取る点を探し出すのが困難