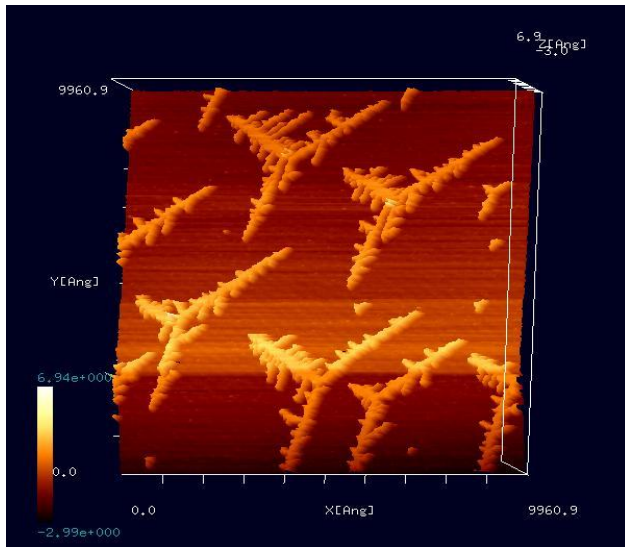


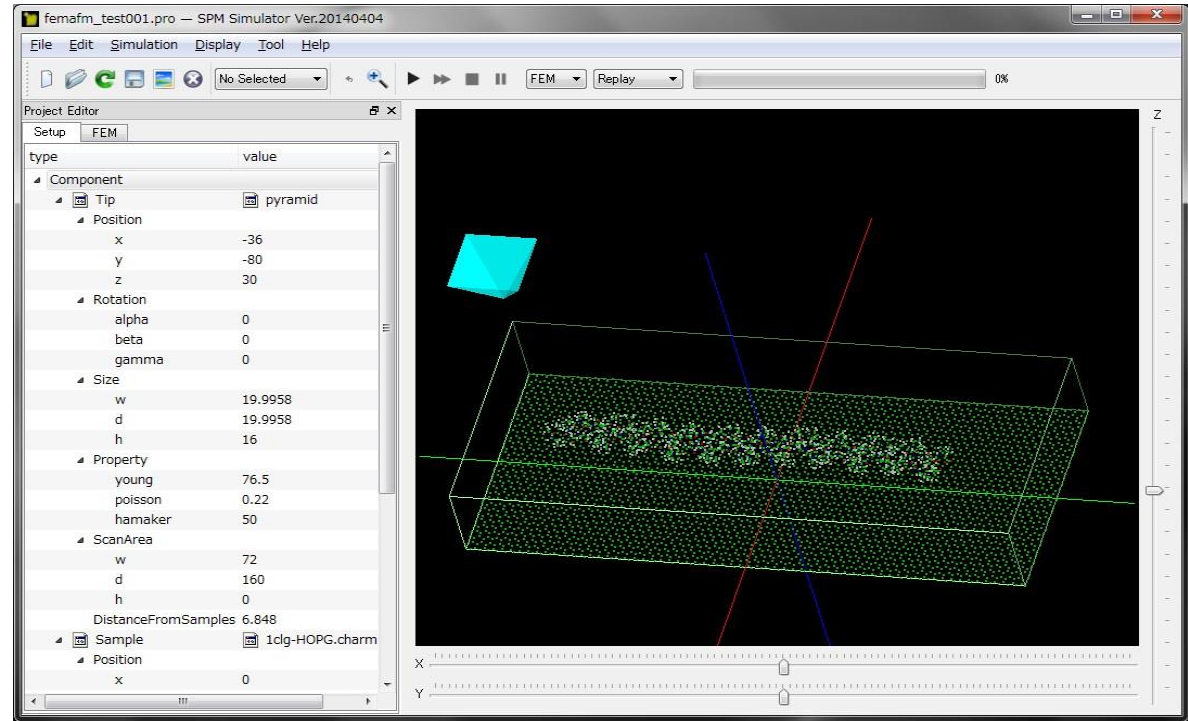
SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ

用途別機能紹介資料: Part1 高分子の単分子観察



[東京大学生産技術研究所 福谷研究室提供
(Ir結晶表面上にAuを蒸着、アニーリングしてフラクタル島状構造を自己形成させたもの)

S. Ogura et al., Phys. Rev. B 73, 125442 (2006); S. Ogura and K. Fukutani, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 474210.]



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

SPM実験画像処理手法イノベーション

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

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

AFM実験画像が、そのまま試料の形状を反映しているとは限りません

- 探針の形状が、AFM実験画像に影響を与える場合があります
- 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

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

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

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

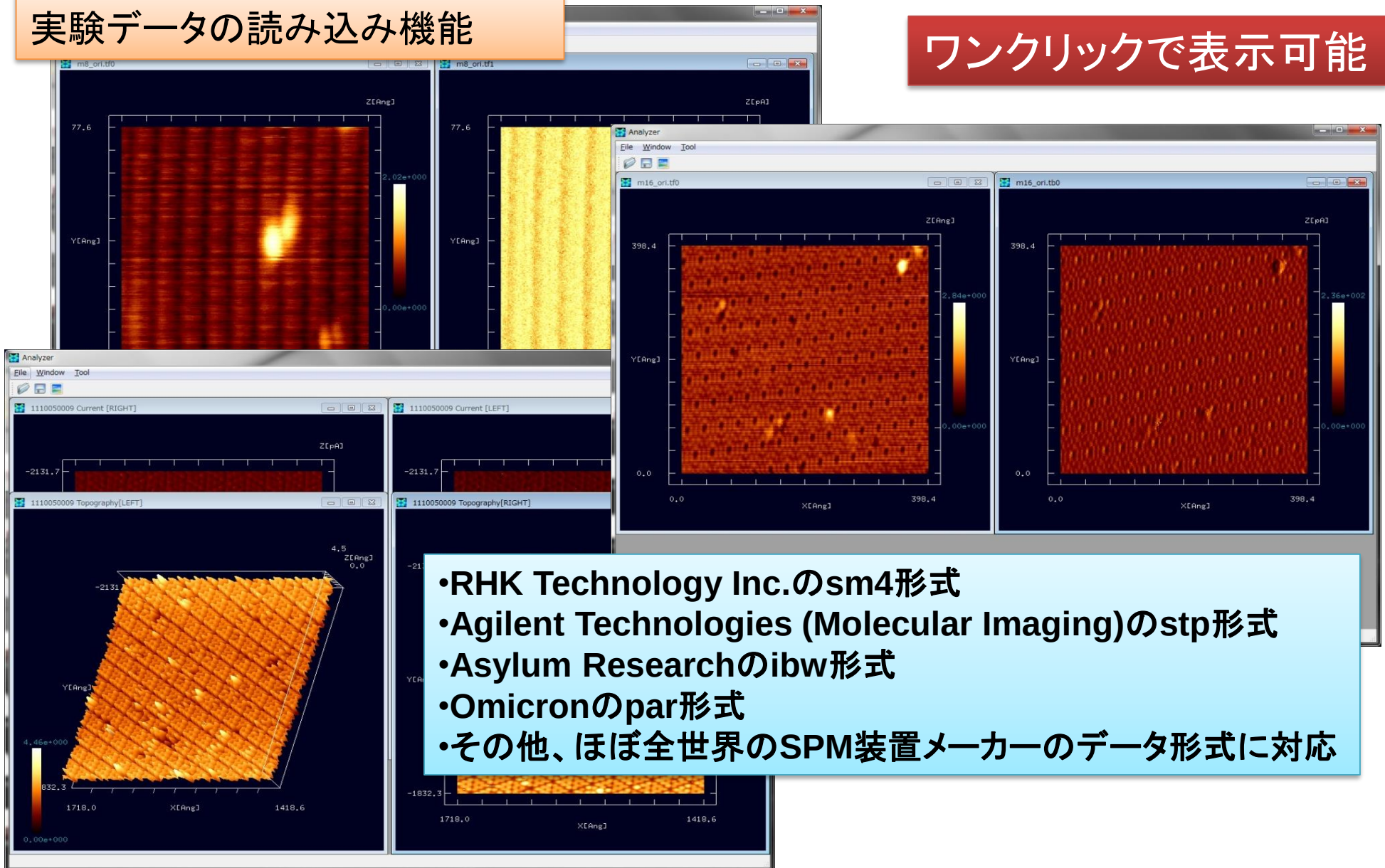
古典電磁気学KPFMシミュレータ

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

Analyzer(実験画像データデジタル処理ツール)

実験データの読み込み機能

ワンクリックで表示可能



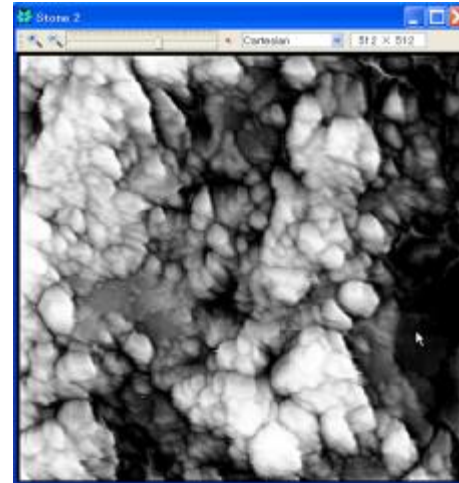
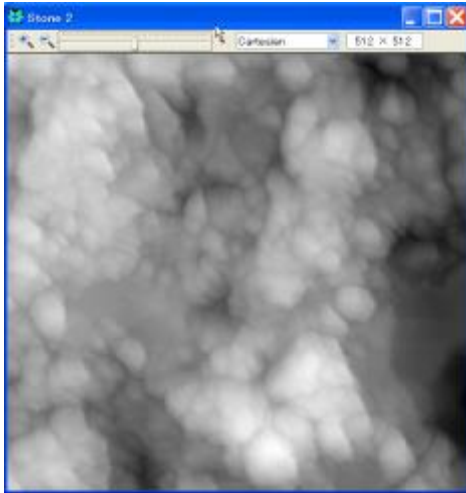
- RHK Technology Inc.のsm4形式
- Agilent Technologies (Molecular Imaging)のstp形式
- Asylum Researchのibw形式
- Omicronのpar形式
- その他、ほぼ全世界のSPM装置メーカーのデータ形式に対応

【Analyzer】画像のフーリエ解析・高解像度化(1)

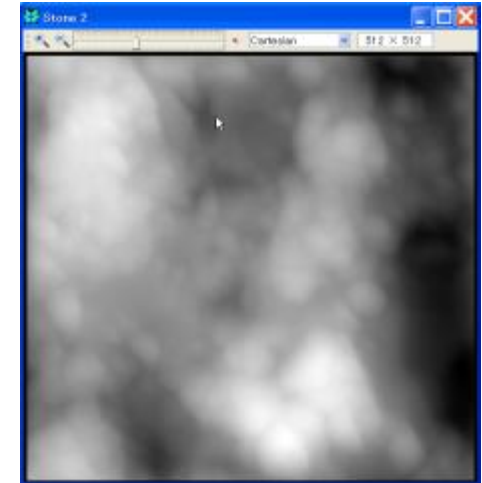
Analyzer

画像のフーリエ解析

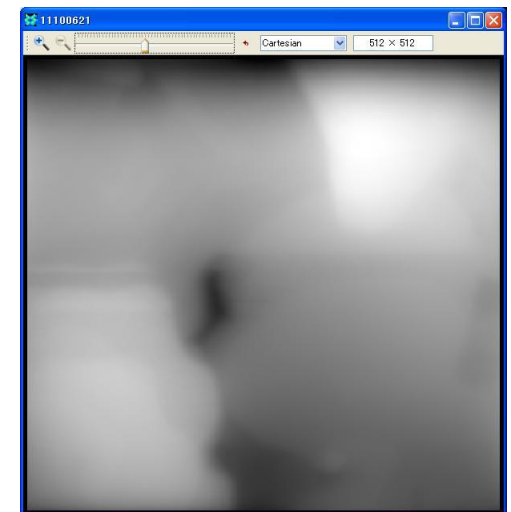
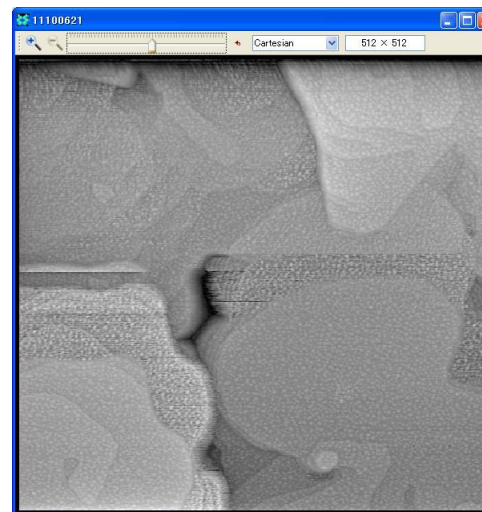
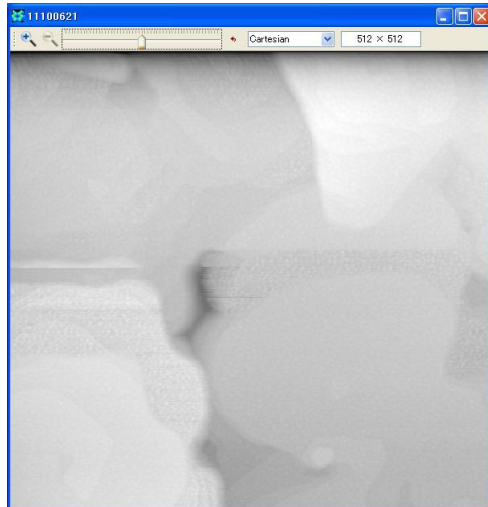
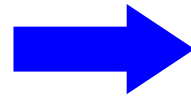
強調する周波数を連続的に変化出来ます



高周波を強調



低周波を強調

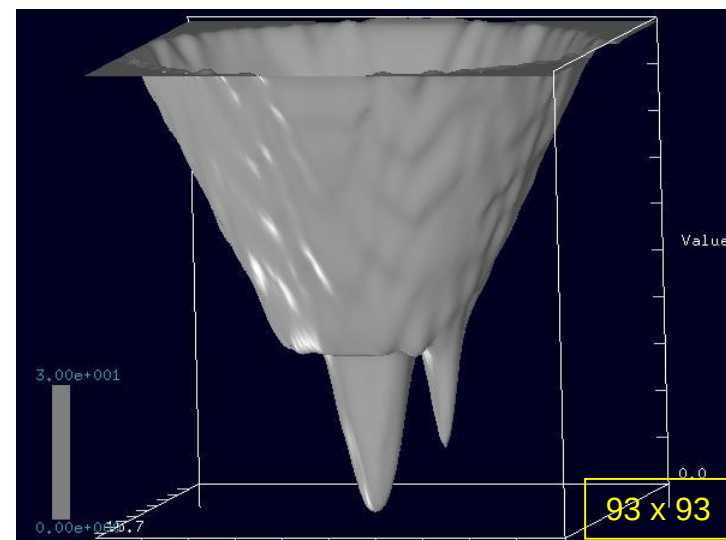
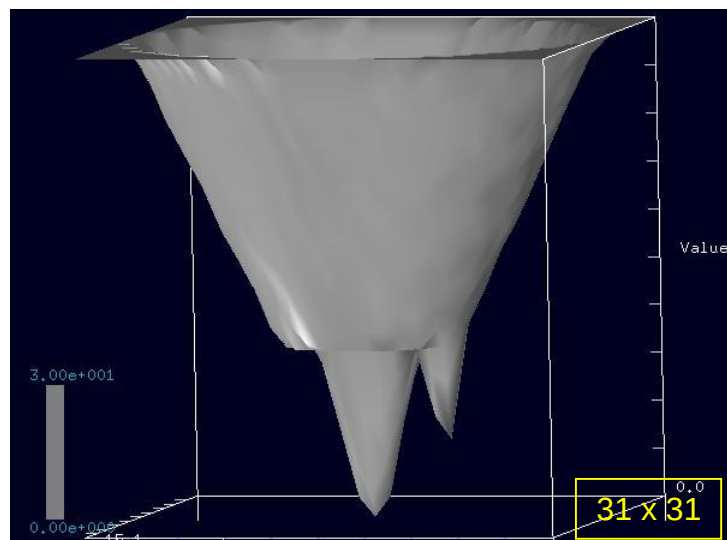
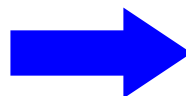
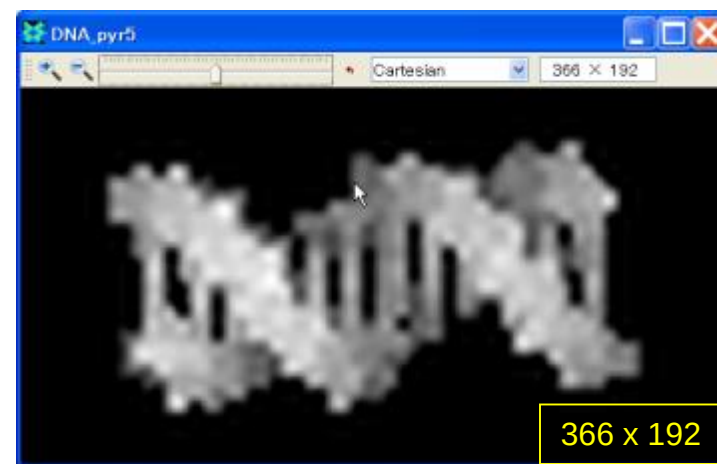
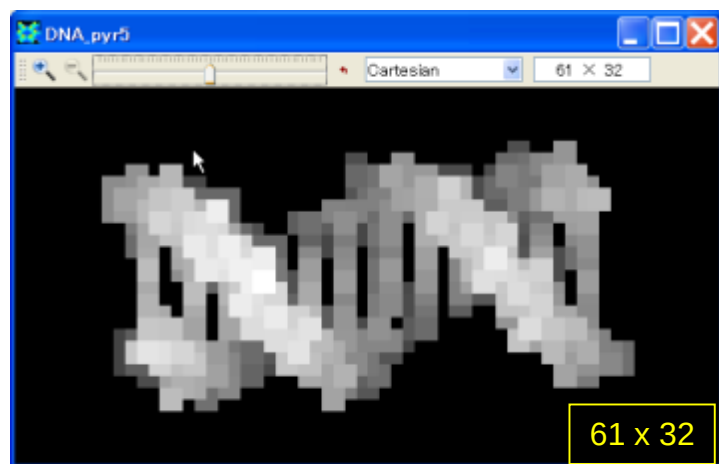


【Analyzer】画像のフーリエ解析・高解像度化(2)

Analyzer

画像高解像度化

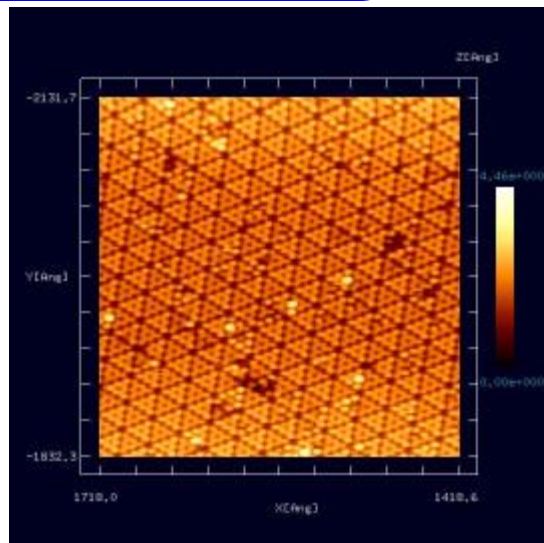
高度な補間技術で高解像度を実現



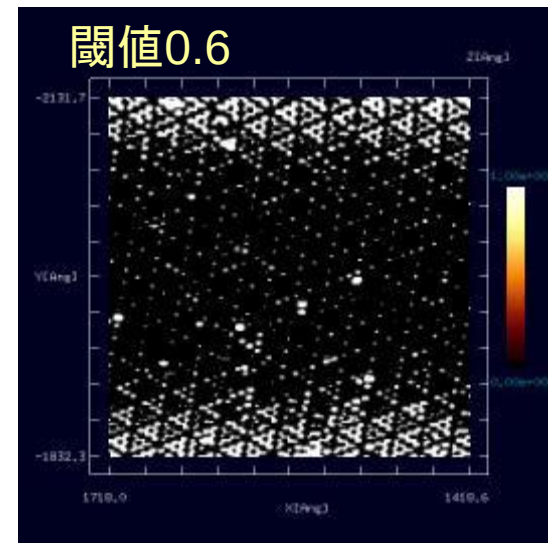
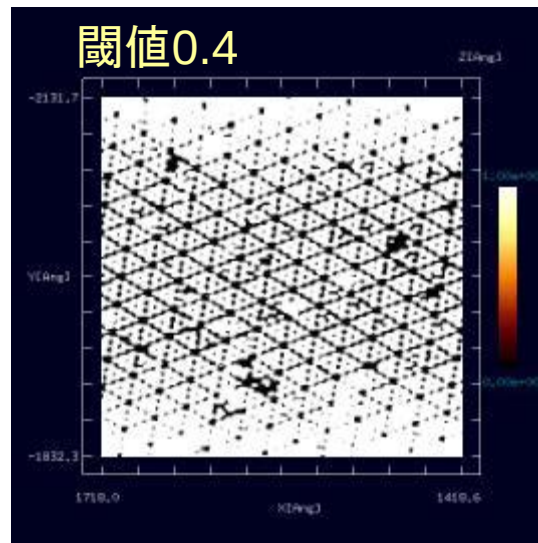
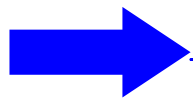
【Analyzer】デジタル画像処理機能（1）

Analyzer

画像データの二値化

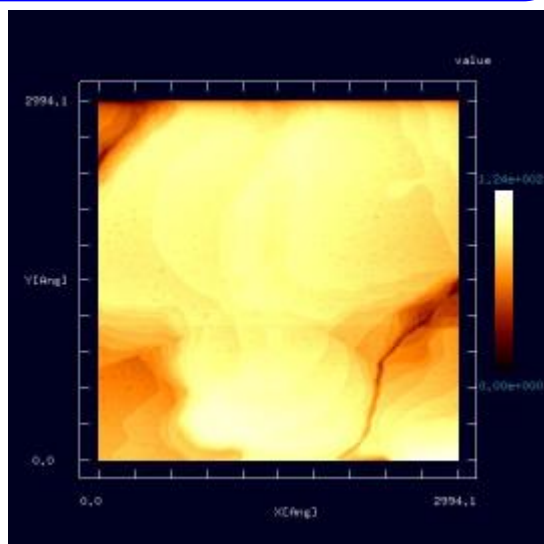


閾値(0.0~1.0)
を設定して
白黒画像変換

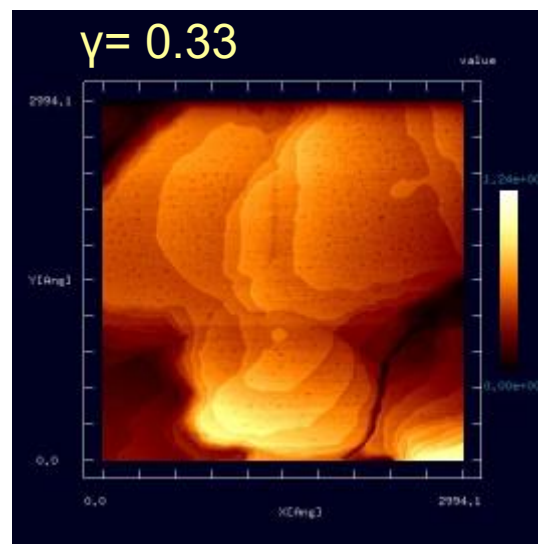
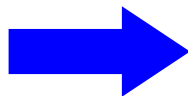


(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

コントラスト調整(ガンマ補正)



γ 値(0.25~4.0)
を設定



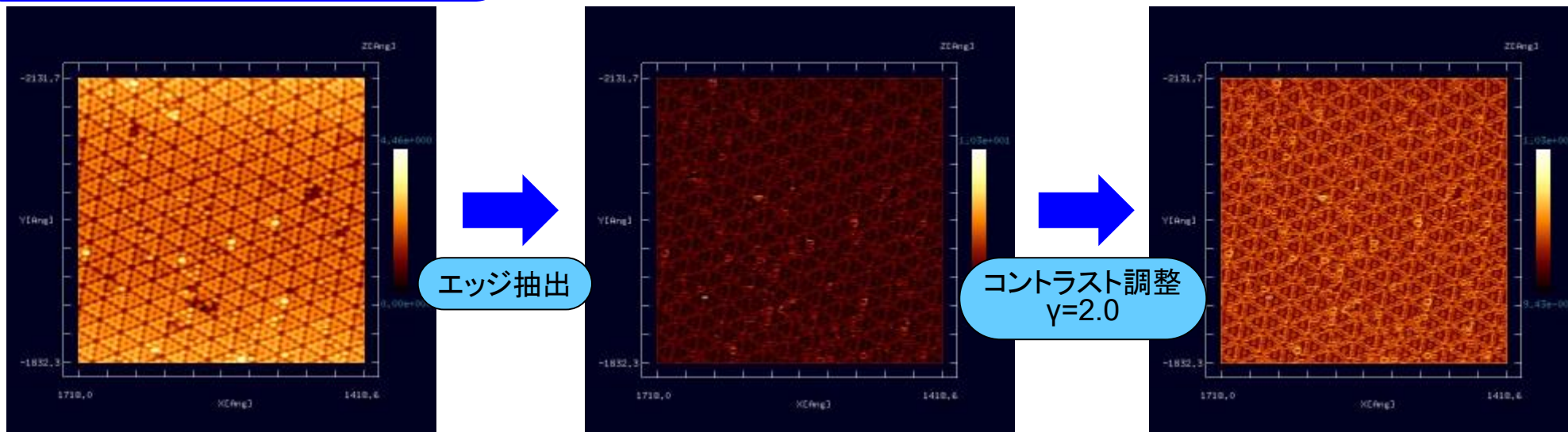
実験画像をより鮮明にできます

(オリジナル画像は大阪大学大学院、基礎工学研究科、福井賢一教授より提供)

【Analyzer】デジタル画像処理機能（2）

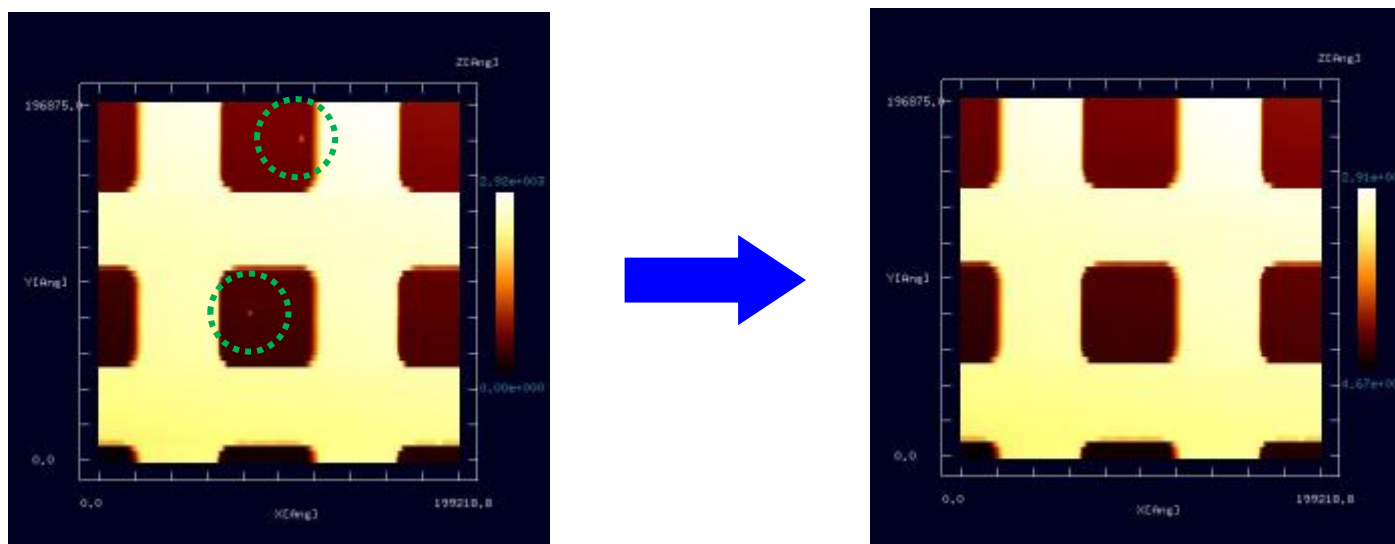
Analyzer

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)

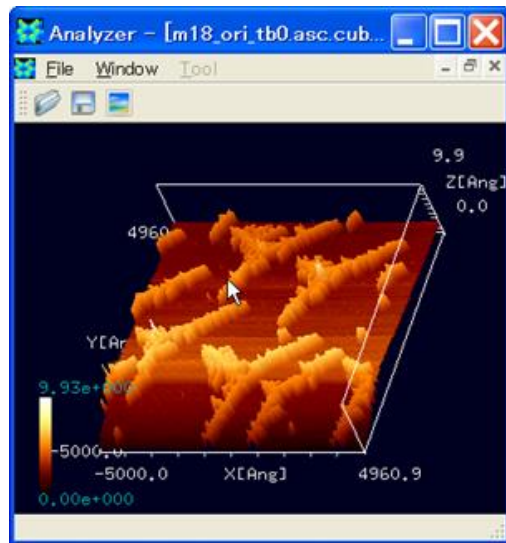
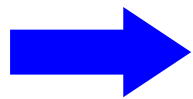
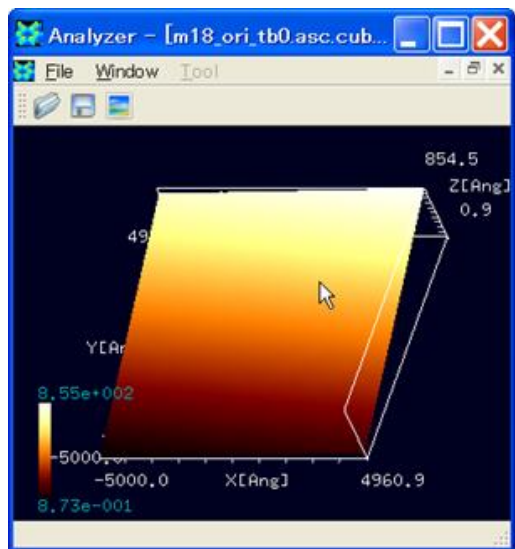


自然なノイズ除去を実現します

(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)

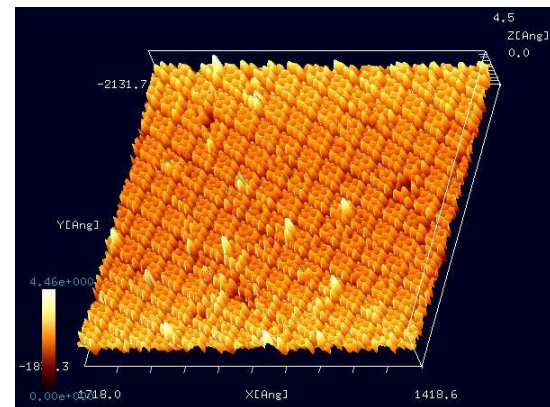
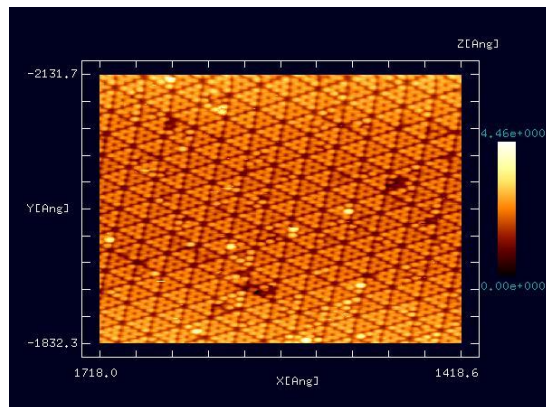
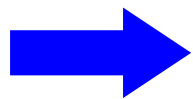
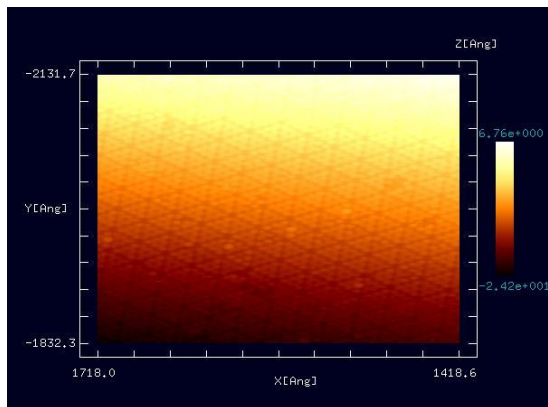
【Analyzer】デジタル画像処理機能（3）

傾き自動補正と立体表示機能



実験時の台座の傾きを補正できます

（オリジナル画像は東京大学、生産技術研究所 福谷研究室提供）



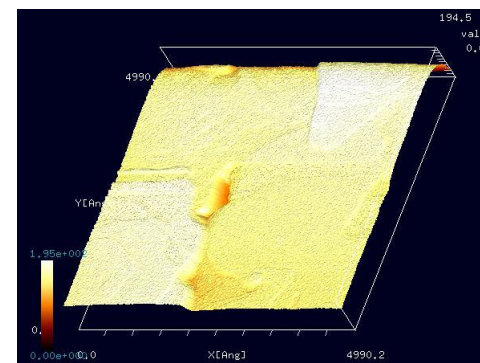
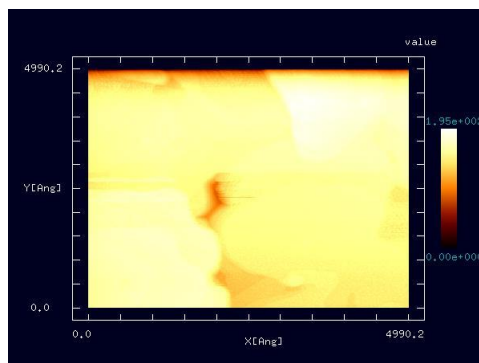
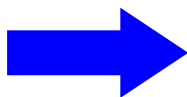
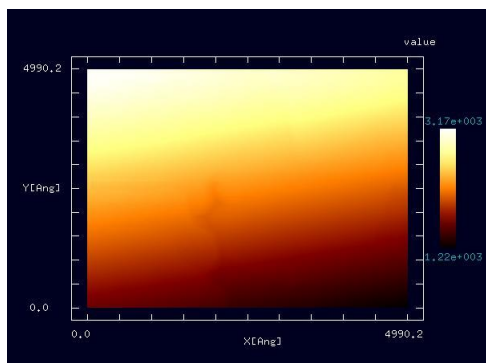
（実験データは、東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、材料物理学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供）

【Analyzer】デジタル画像処理機能（4）

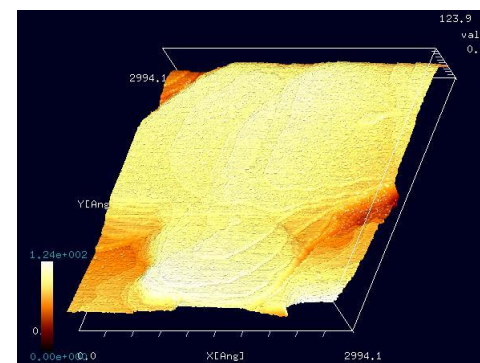
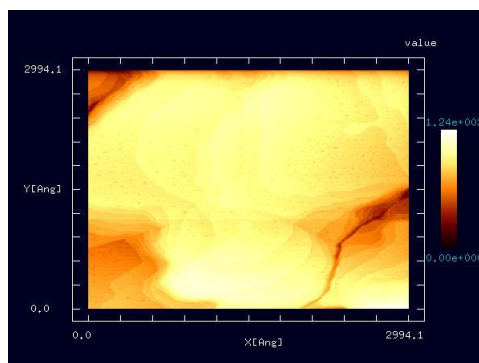
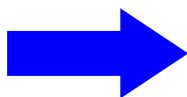
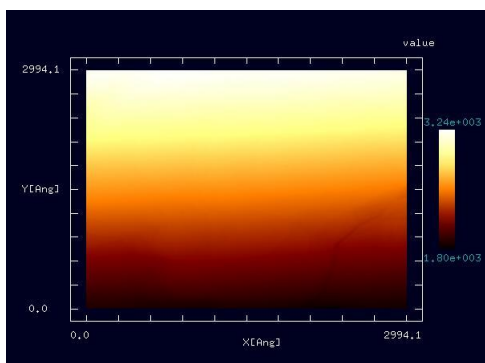
Analyzer

傾き自動補正と立体表示機能

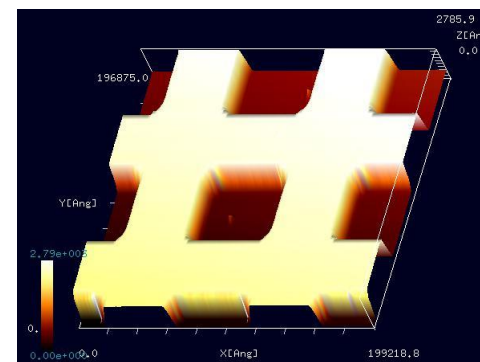
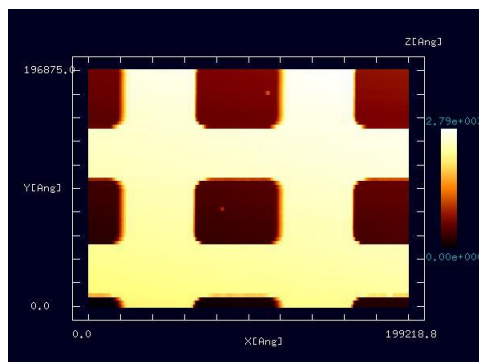
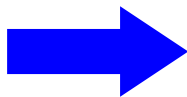
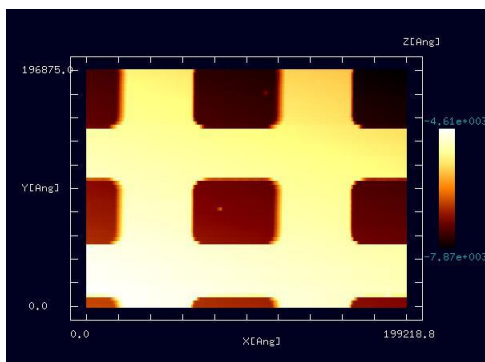
3D表示が手軽にできます



(実験データは、大阪大学・大学院、基礎工学研究科、物質創成専攻、機能物質化学領域、表面・界面機能化学講座、福井賢一教授より提供)



(実験データは、大阪大学・大学院、基礎工学研究科、物質創成専攻、機能物質化学領域、表面・界面機能化学講座、福井賢一教授より提供)



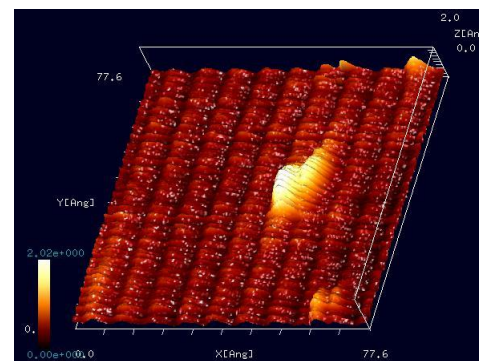
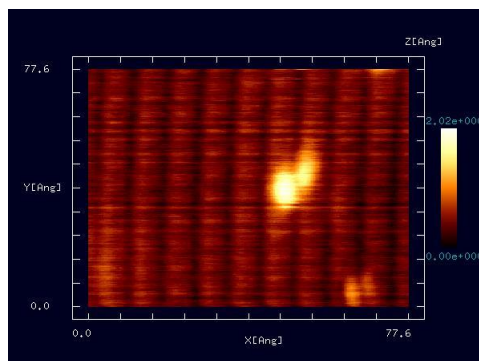
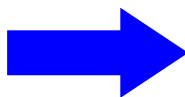
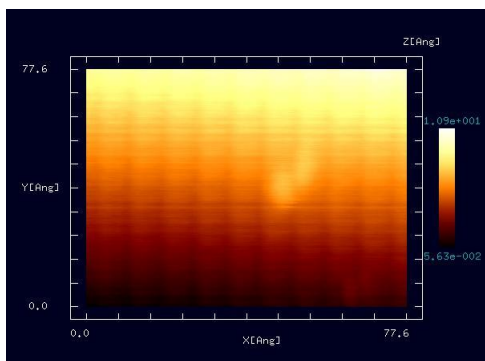
(実験データは、東北大学大学院、理学研究科物理学専攻、量子物性物理学講座、量子伝導物性研究室、橋本克之博士より提供)

【Analyzer】デジタル画像処理機能（5）

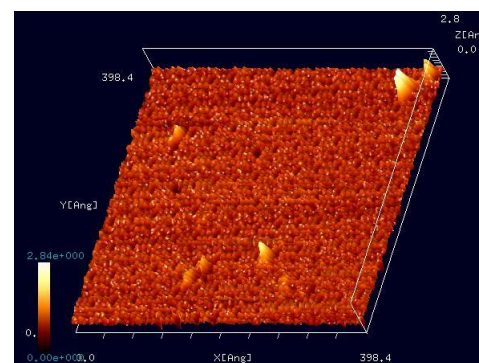
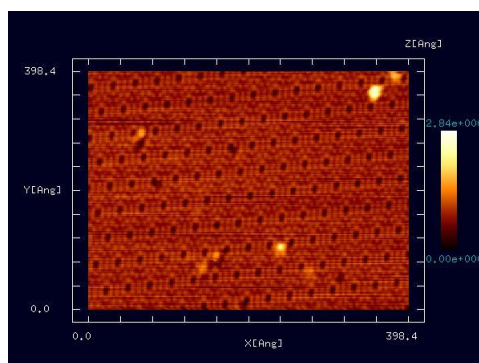
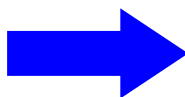
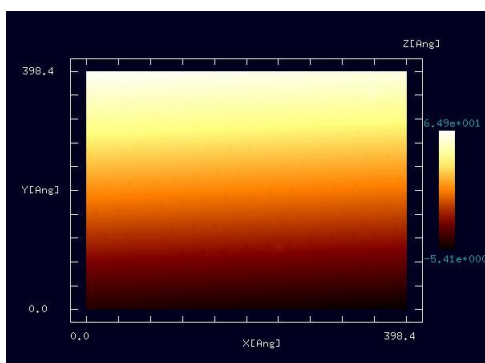
Analyzer

傾き自動補正と立体表示機能

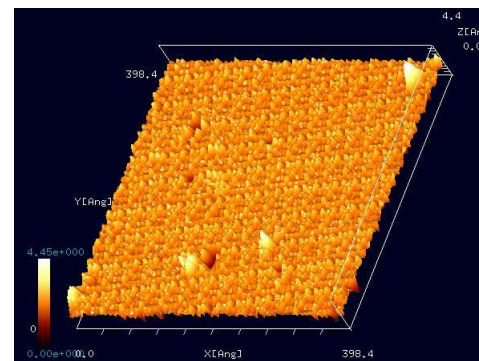
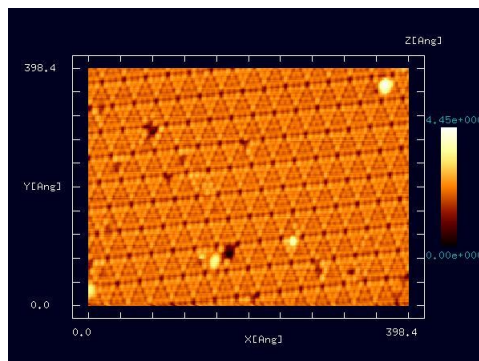
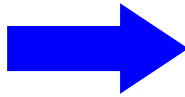
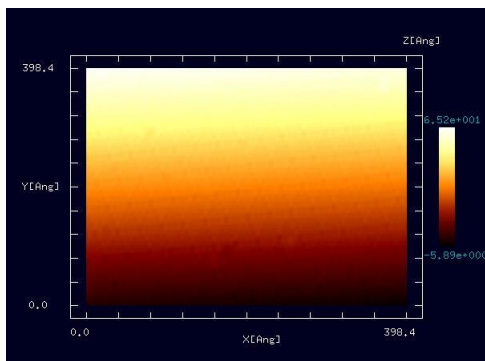
3D表示が手軽にできます



(実験データは、東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供)



(実験データは、東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供)

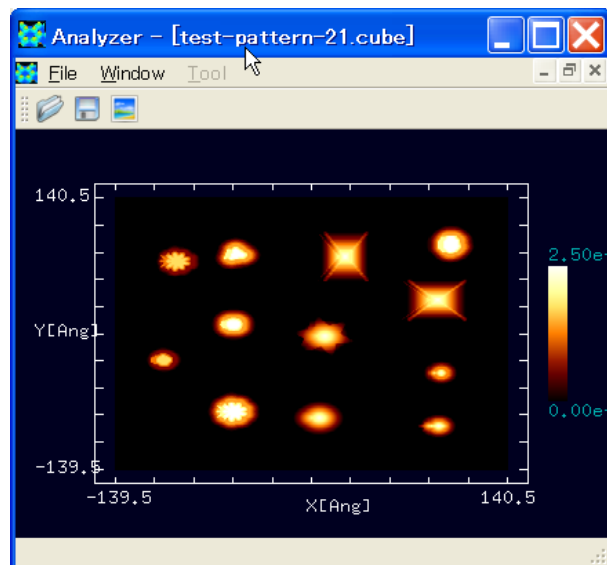


(実験データは、東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供)

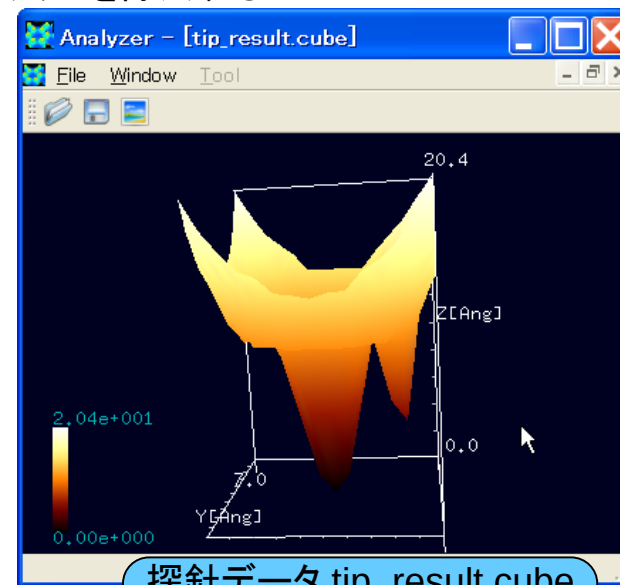
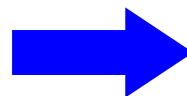
【Analyzer】探針形状推定・探針影響除去（1）

探針形状推定

先端が二股になった不完全な探針による人工的な立体構造のAFM像を元にして、探針形状推定を行い、オリジナルAFM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

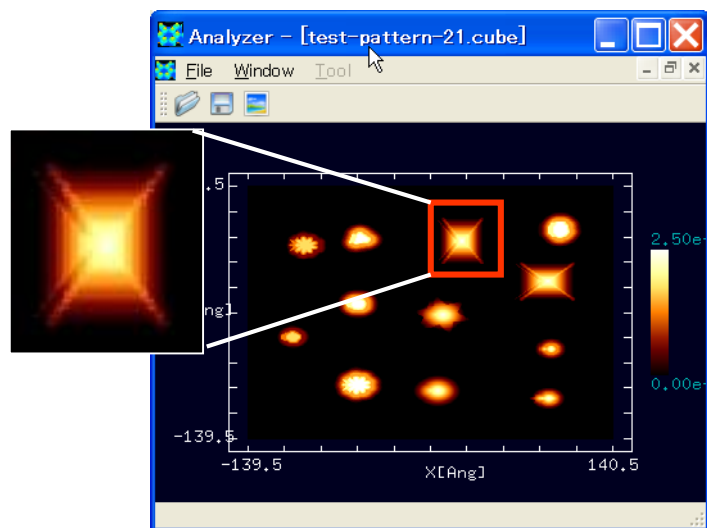


パラメータ(0.0~1.0)
0.0 : 最大探針
1.0 : 最小探針
を設定して探針形状推定

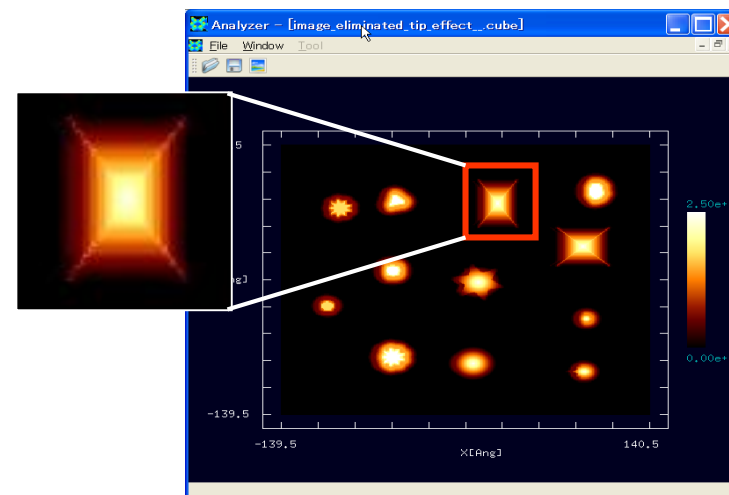
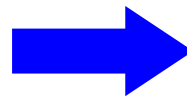


探針データ tip_result.cube

探針影響除去



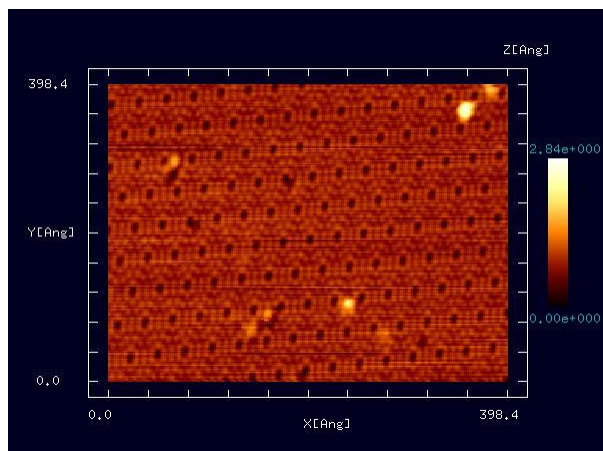
探針データを指定して
探針影響除去



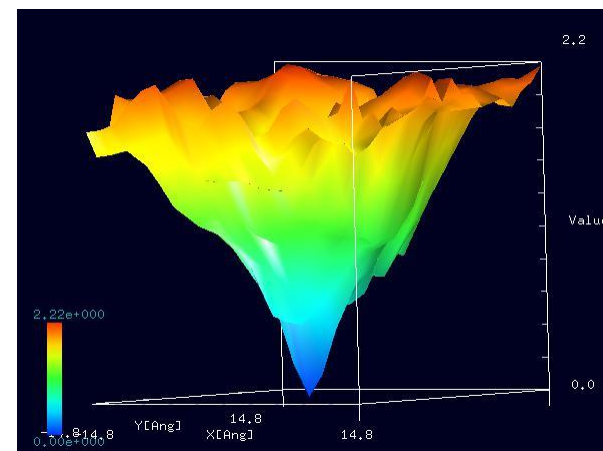
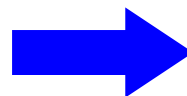
【Analyzer】探針形状推定・探針影響除去 (2)

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



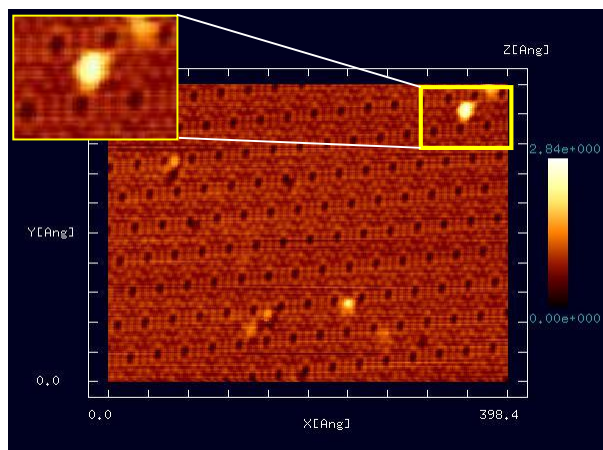
パラメータ(0.0~1.0)
0.0 : 最大探針
1.0 : 最小探針
を設定して探針形状推定



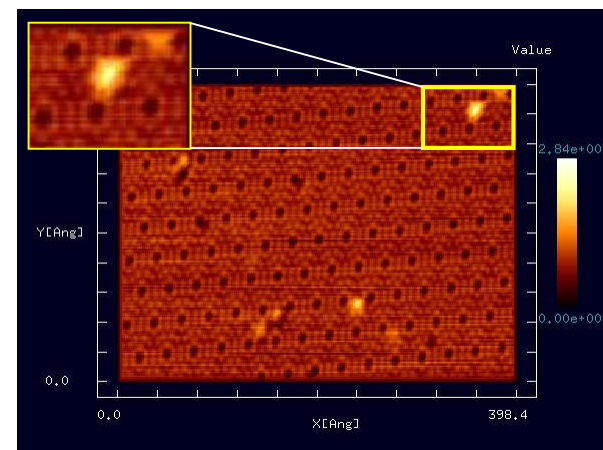
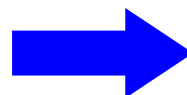
探針データ tip_result.cube

探針影響除去

より真の表面形状に
近付けます



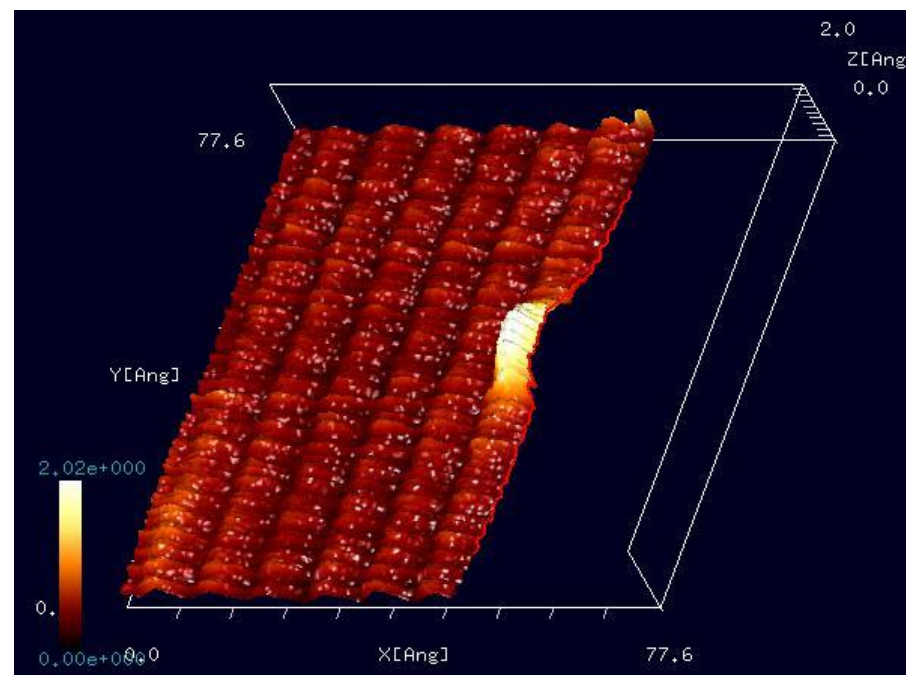
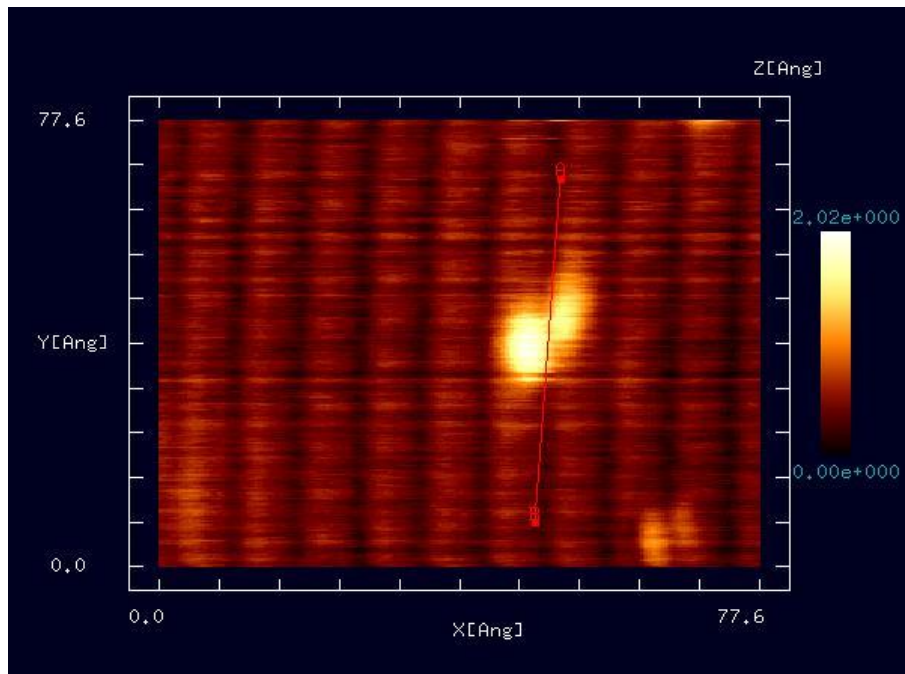
探針データを指定して
探針影響除去



【Analyzer】断面図の表示

断面図の表示

マウスを動かすだけで断面を指定できます

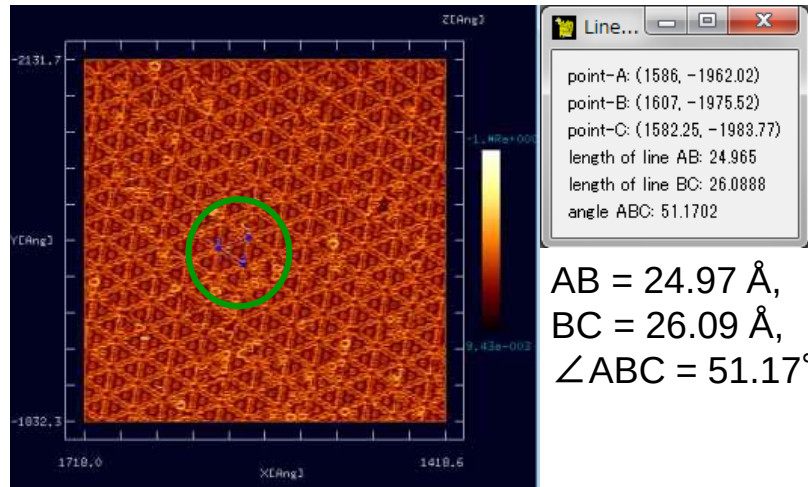


(オリジナルデータは東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供)

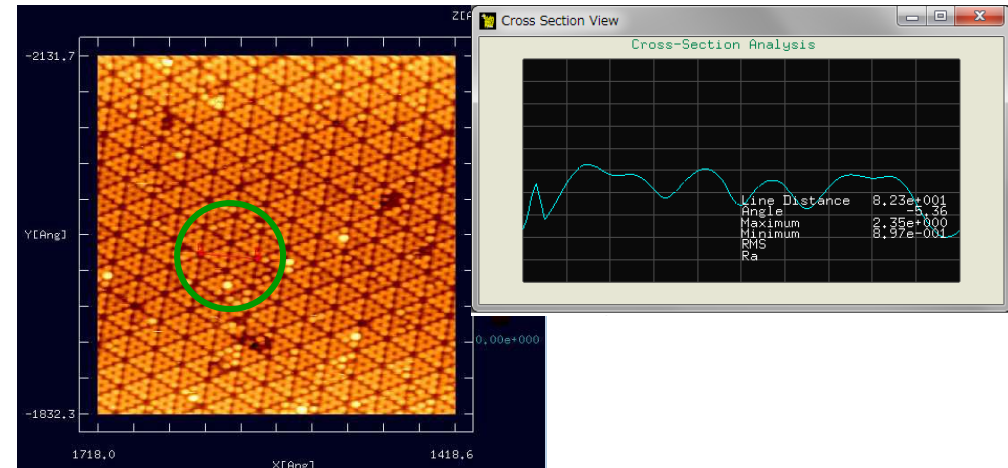
【Analyzer】Si(111)-(7x7) DASの実測AFMー計算の比較例

格子の長さや角度を比較計測

実測画像

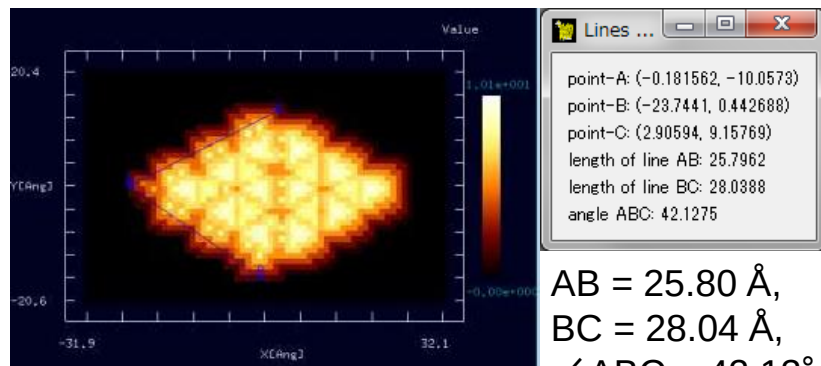


SPM像の断面図の比較

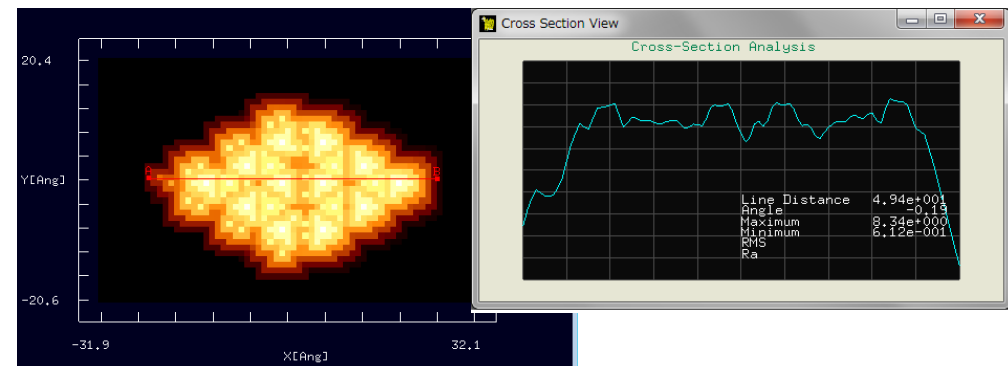


(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

計算画像

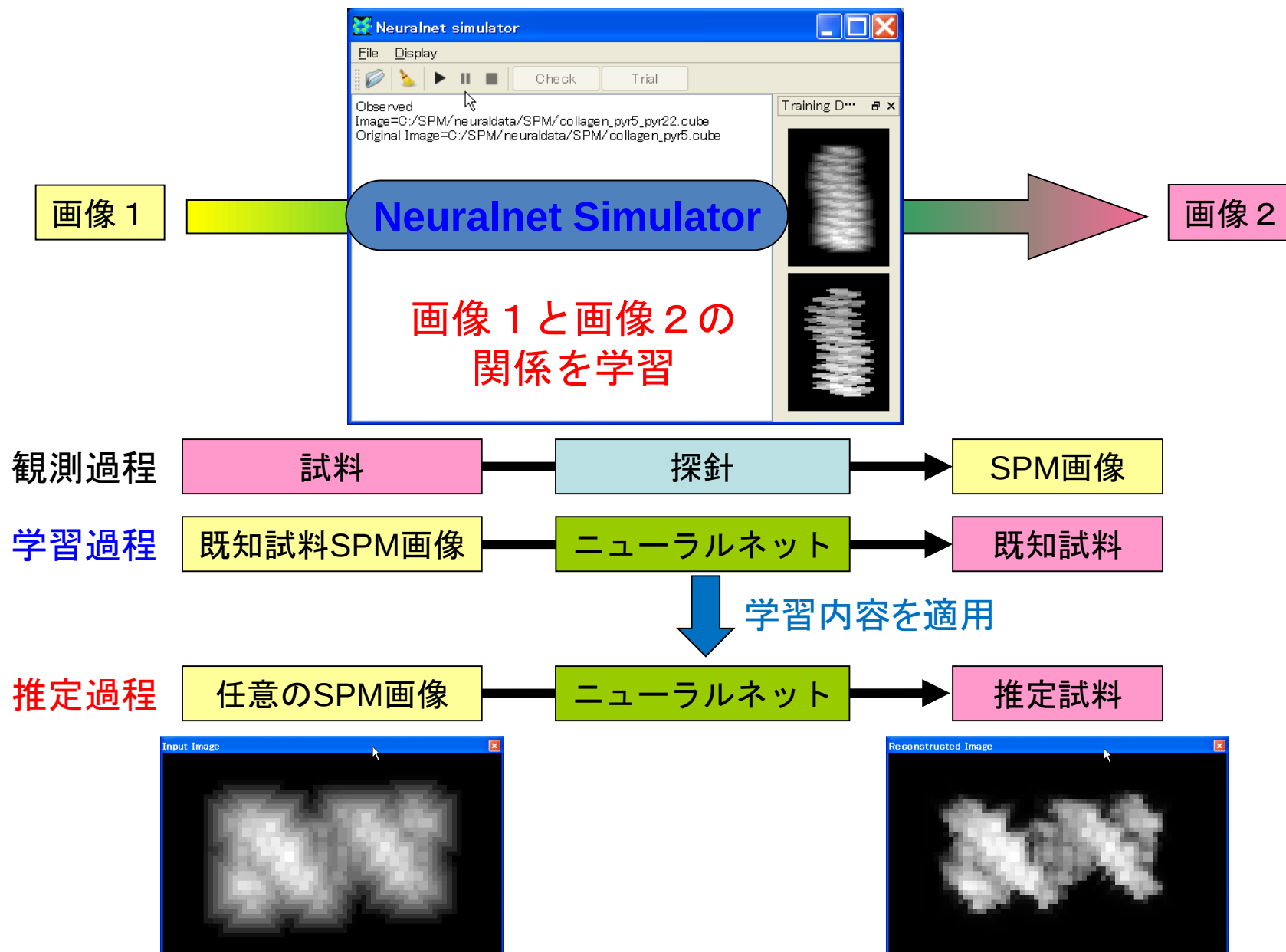


(GeoAFMで作成した画像を読み込んだ)



(GeoAFMで作成した画像を読み込んだ)

これらはすべて同一のプラットフォーム上で行うことができる。
比較によって、より良いシミュレーションを行うための指針が得られる。



探針の影響を取り除いた画像が得られる。

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

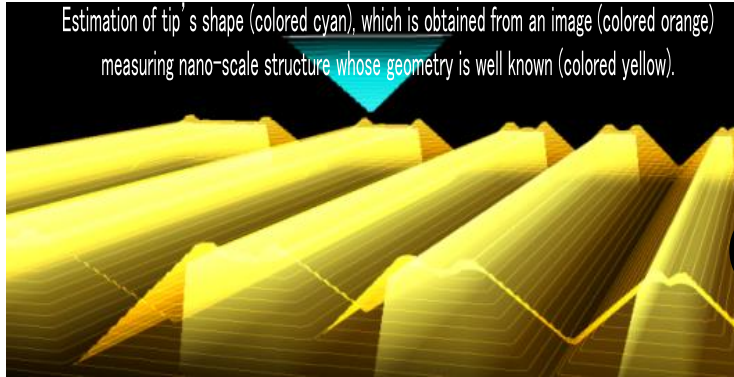
- 実験画像のデジタル処理により、肉眼では見落としがちな情報が得られます
- ニューラルネット学習の原理を応用した、探針形状推定機能を使うことができます
- ノイズ除去、フーリエ画像解析、高解像度化等の高度な画像処理が簡単に行えます
- シミュレーション計算により得られる画像と、実験画像とを直接比較することにより、系を特徴付ける長さ・角度等を推定することが可能です

【GeoAFM】高速相互予測AFMシミュレータ

GeoAFM

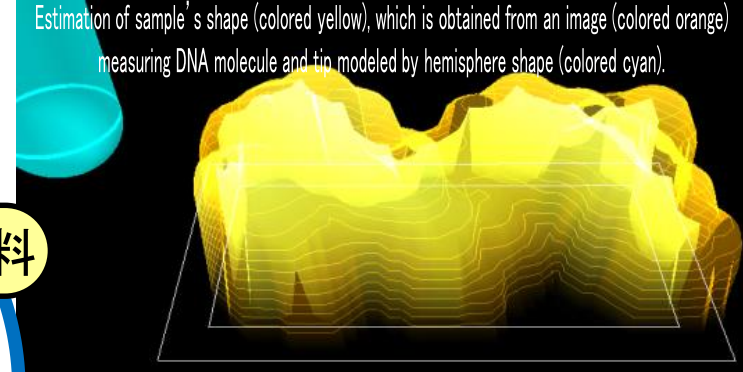
「高速相互予測AFMシミュレータ」は、探針の立体的な形状データ、試料表面の凹凸を表現した形状データ、測定AFM像データ、の三種類のデータのうち、二種類のデータから、残り一種類のデータを高速に予測するシミュレーションを実行する。探針 - 試料間の相互作用は考慮せず、純粹に幾何学的な計算のみ行う。

Estimation of tip's shape (colored cyan), which is obtained from an image (colored orange) measuring nano-scale structure whose geometry is well known (colored yellow).

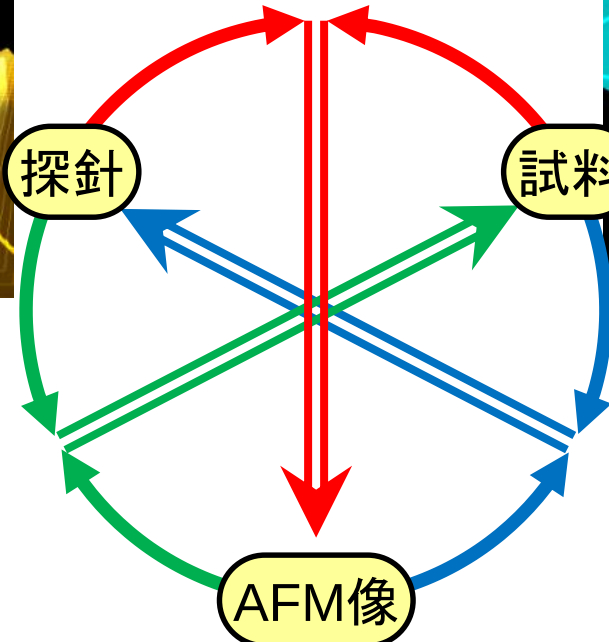


試料とAFM像から探針形状を予測

Estimation of sample's shape (colored yellow), which is obtained from an image (colored orange) measuring DNA molecule and tip modeled by hemisphere shape (colored cyan).

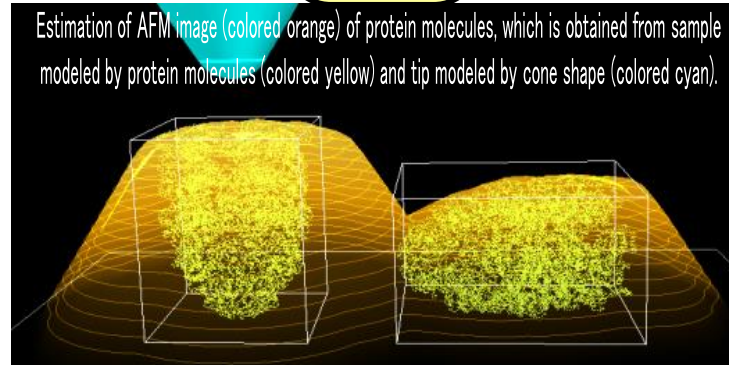


AFM像と探針から試料形状を予測



計算時間はWindows PCで十数秒以内です

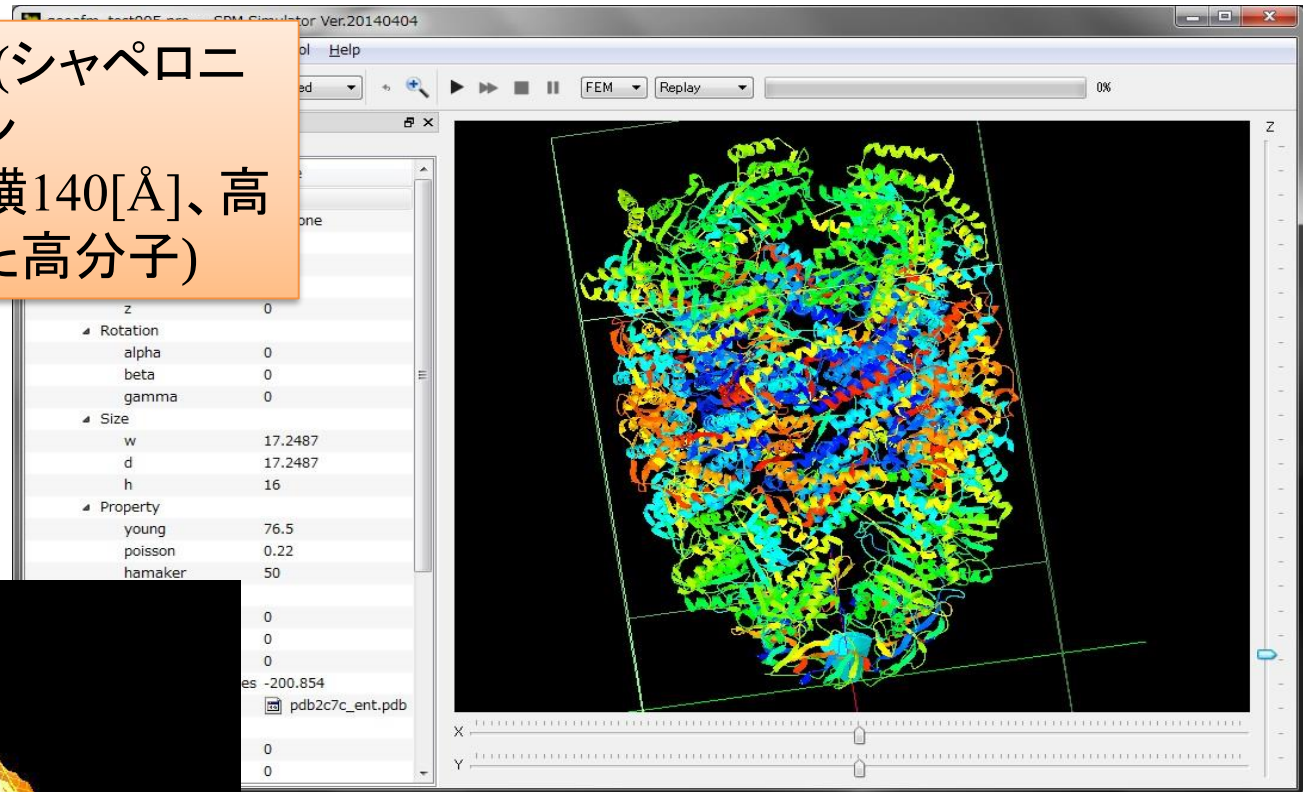
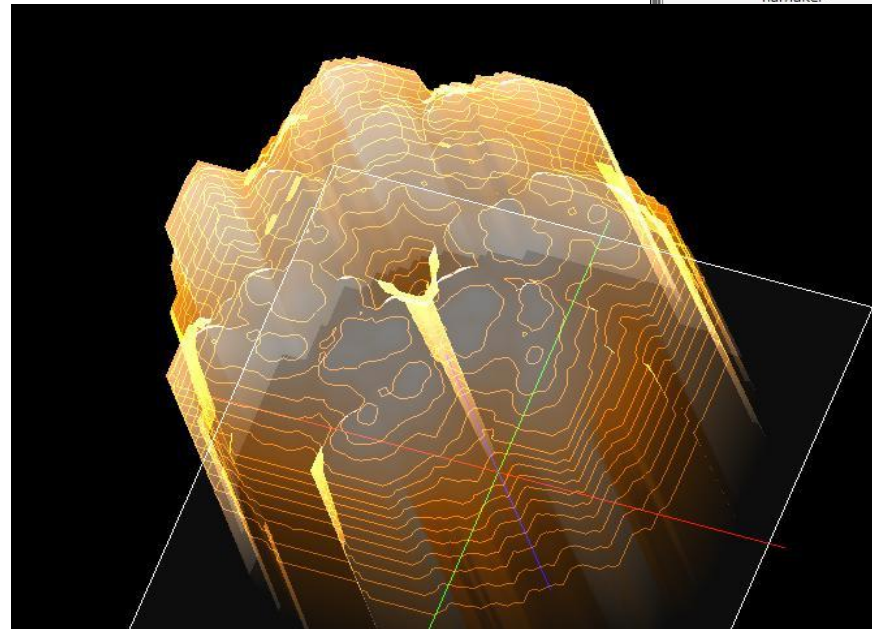
Estimation of AFM image (colored orange) of protein molecules, which is obtained from sample modeled by protein molecules (colored yellow) and tip modeled by cone shape (colored cyan).



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)

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)



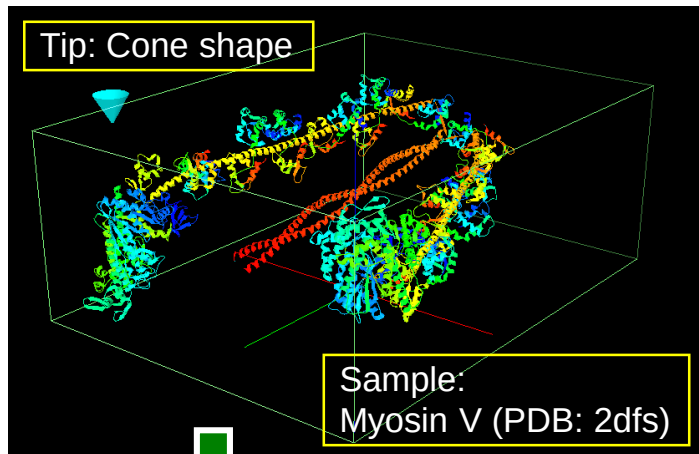
AFM画像によって、籠の上部の穴を再現

原子数1万以上の巨大分子でも対応可能です

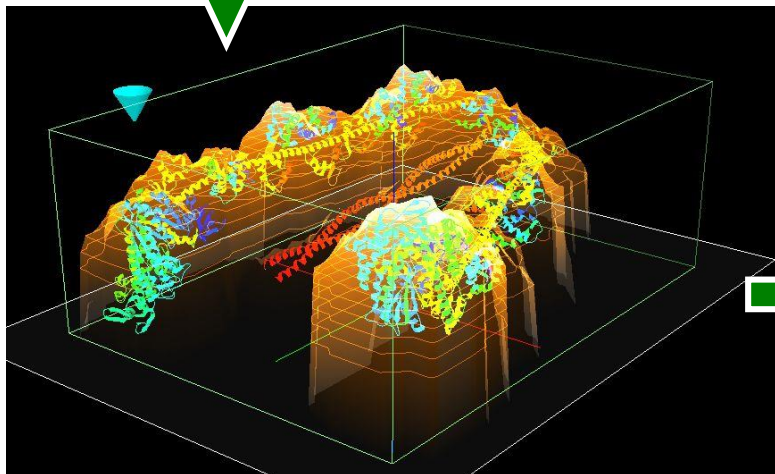
【GeoAFM】生体高分子ミオシンVのAFM像シミュレーション

Simulation

実験を忠実に再現



Result of GeoAFM
Less than 1 second

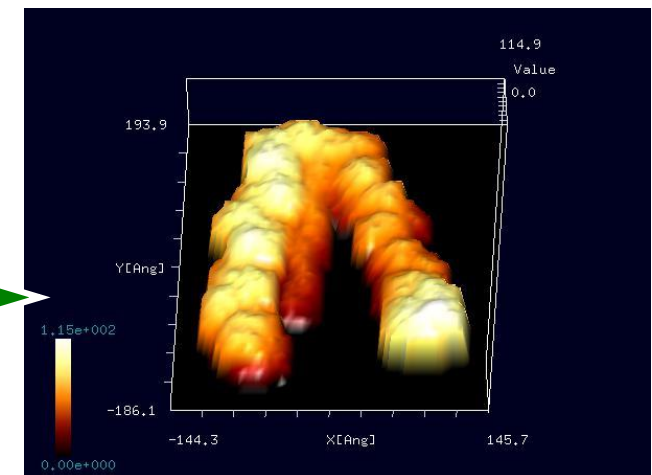
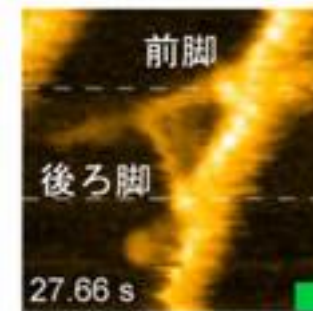


Export to result.cube,
Import the result.cube to Analyzer.

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。

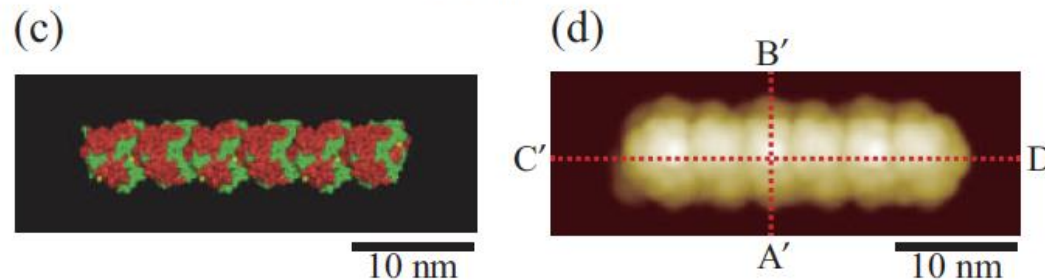
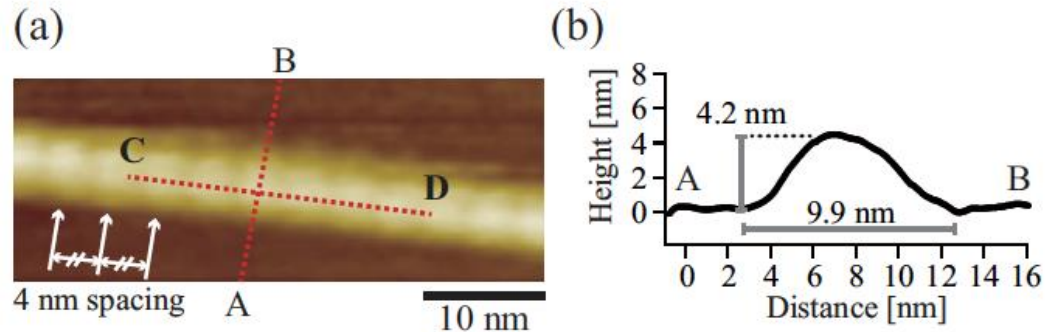
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20101011/>



【GeoAFM】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

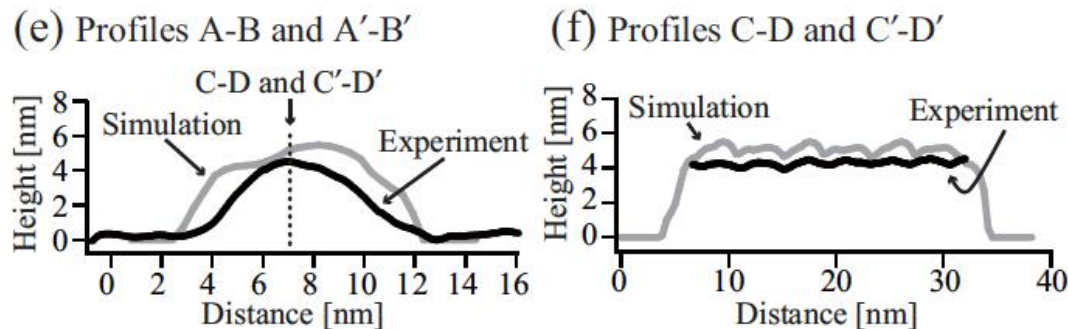


AFM シミュレーション

GeoAFM



実験・理論の比較

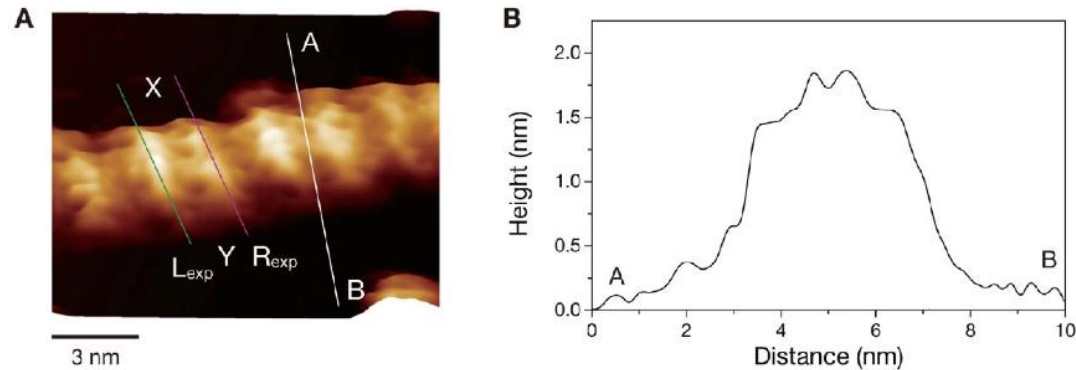


実験とシミュレーションの高いレベルでの一致

【GeoAFM】水溶液中のDNAの直接観察とシミュレーション

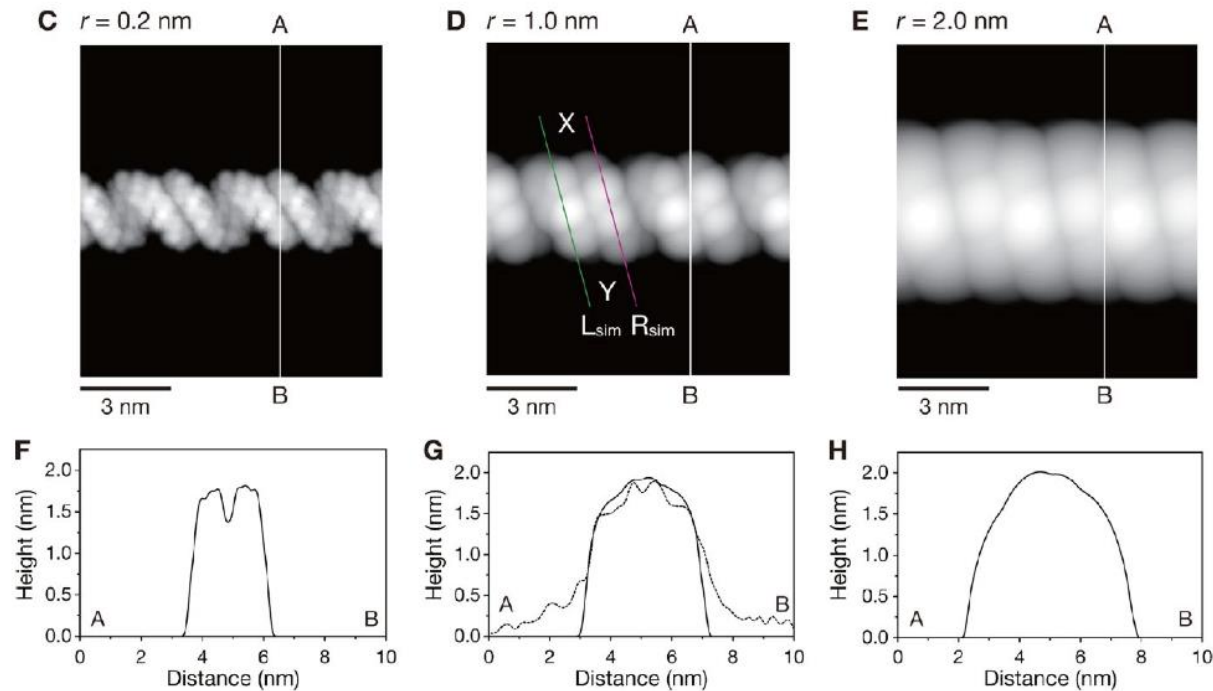
S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu, K. Kobayashi, M. Tsukada, K. Matsushige and H. Yamada, ACS Nano 7(2), 1817-1822 (2013). DOI: 10.1021/nn400071n

FM-AFM実験



理論シミュレーション

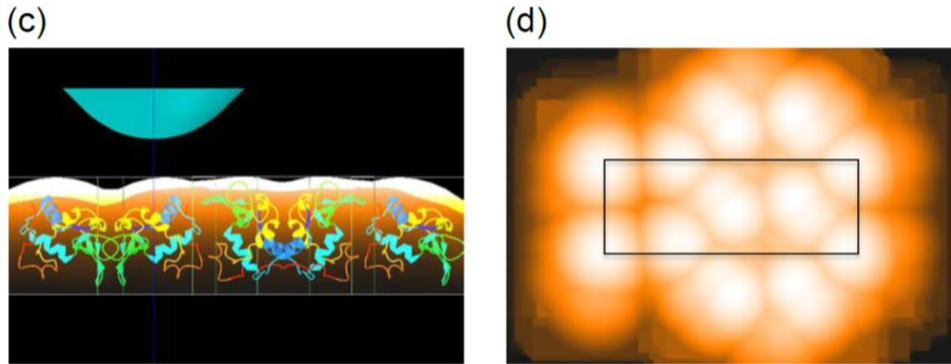
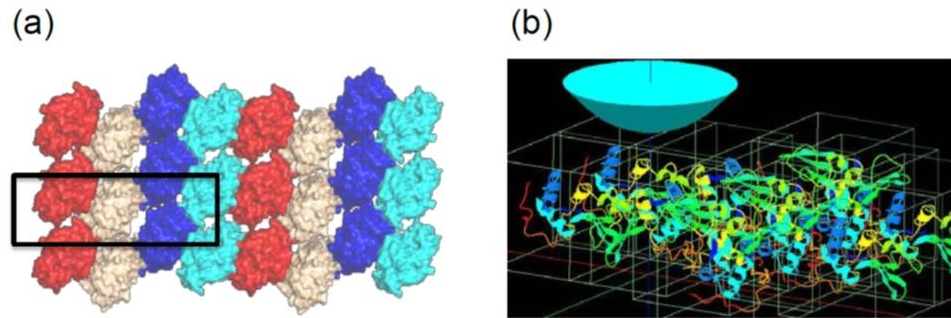
GeoAFM



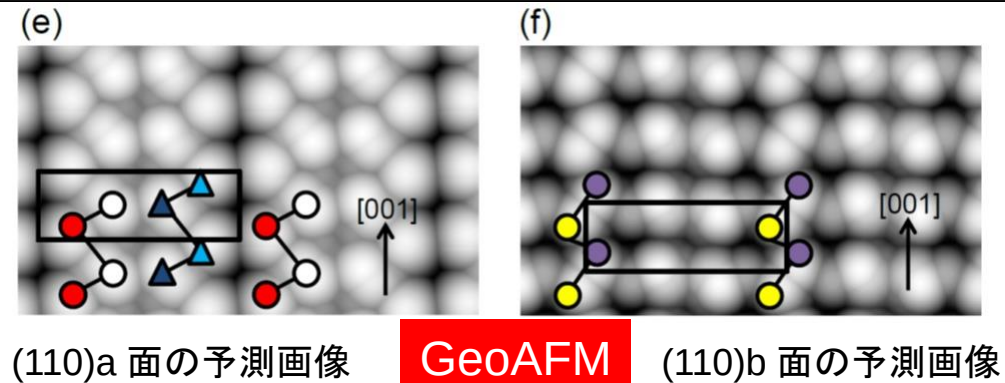
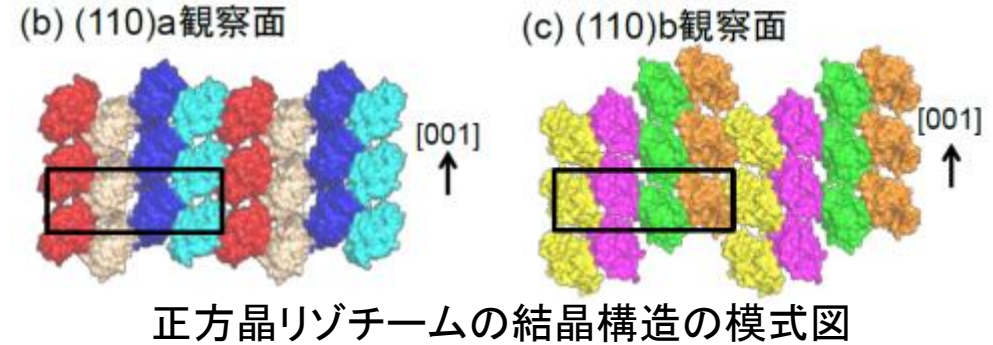
DNAらせんの直
径をシミュレーシ
ョンで再現

【GeoAFM】液中の正方晶リゾチーム単結晶(110)表面の決定

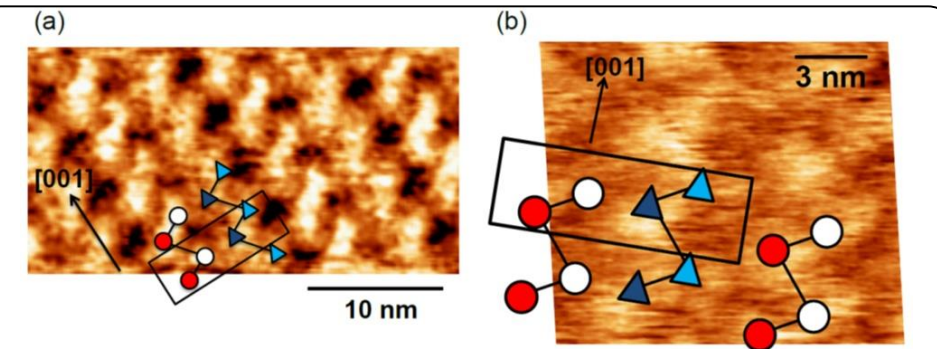
正方晶リゾチーム単結晶(110)表面は、二通りの表面構造(110)a面と(110)b面を取る可能性がある。



SPMシミュレータ像の作成

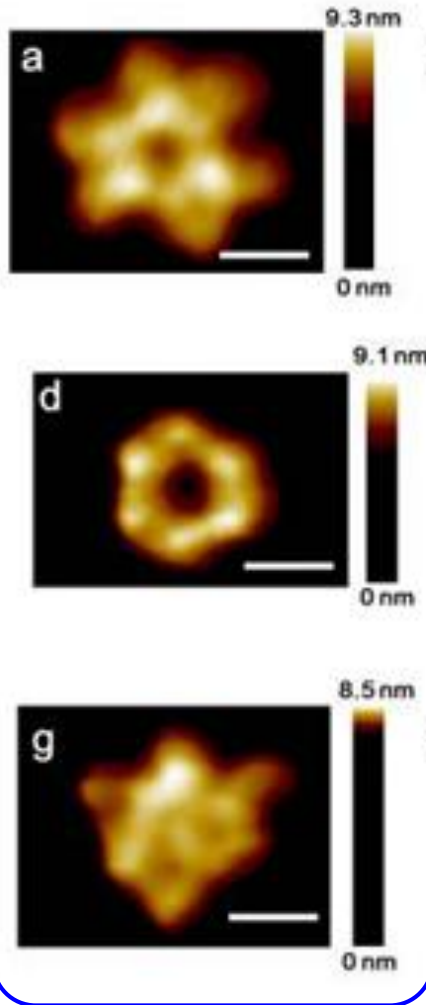


実験で得られたAFM像とSPMシミュレータ像とを比較し、(110)a面の構造を持つことを裏付けた。



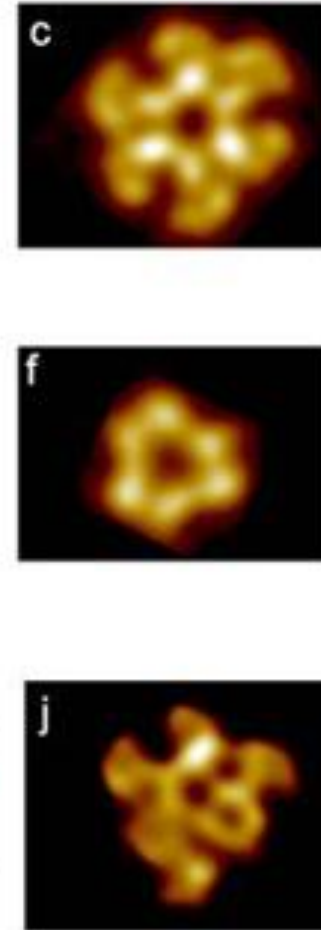
【GeoAFM】回転分子モーター F_1 -ATPaseのAFM観察とシミュレーション

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。

実験で得られたAFM像とSPMシミュレータ像とを比較し、実験の信頼性を裏付けた。

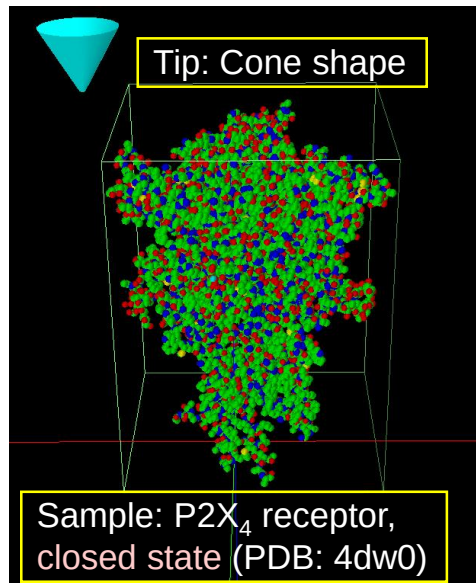
生体分子の回転
も追跡可能

よく一致

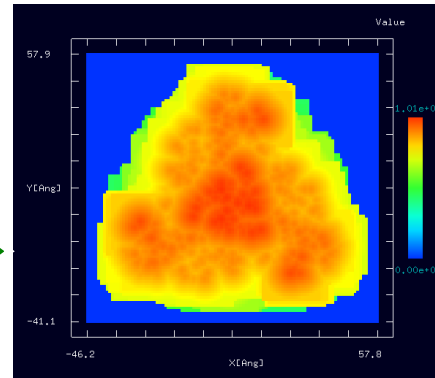
【GeoAFM】P2X₄受容体のAFM 像

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

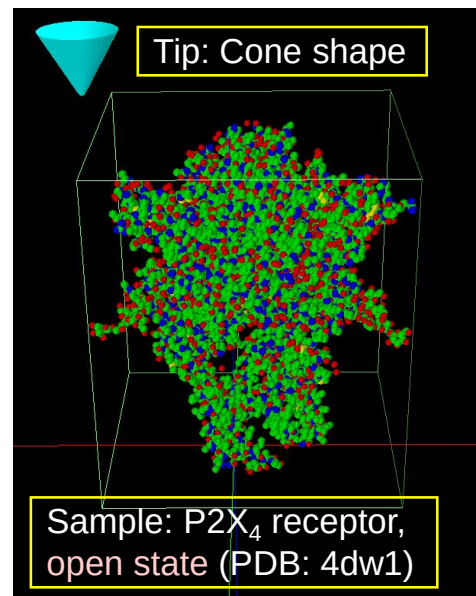
Simulation



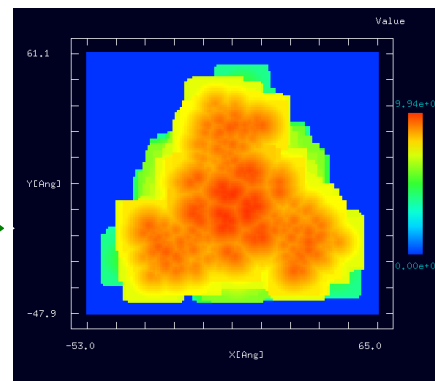
GeoAFM result is imported to Analyzer.



obtuse triangular structure



GeoAFM result is imported to Analyzer.

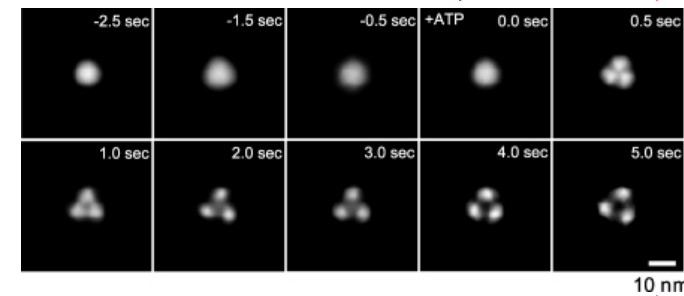


Trimer structure

Experiment

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

Before activation



After binding with ATP

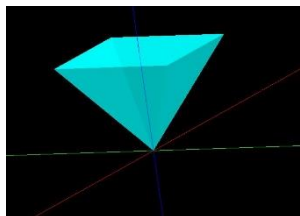
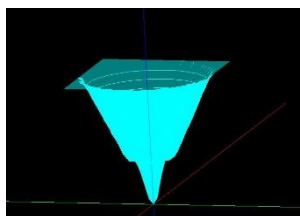
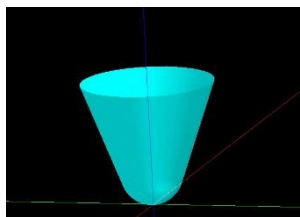
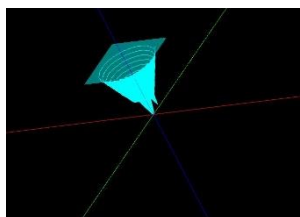
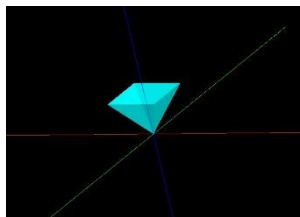
Y. Shinozaki, K. Sumitomo, M. Tsuda, S. Koizumi, K. Inoue, K. Torimitsu, PLoS Biol., 5;7(5):e103, 2009.

生体分子の構造
変化も追跡可能

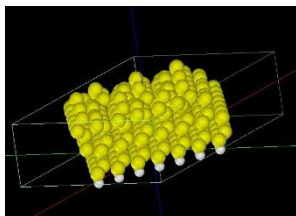
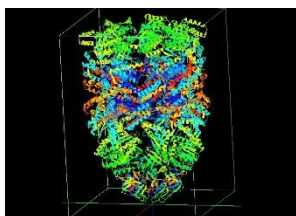
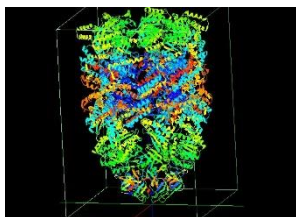
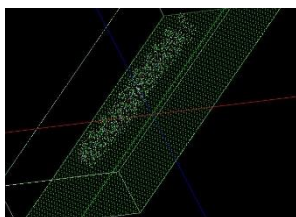
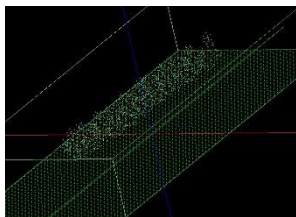
【GeoAFM】高速相互予測AFMシミュレータ

探針と試料からAFM像を予測

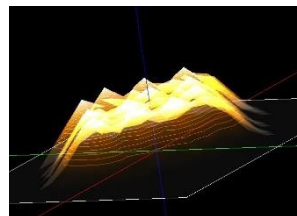
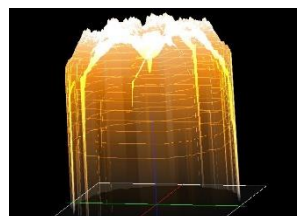
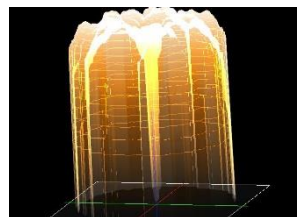
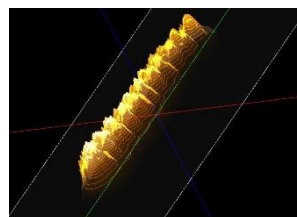
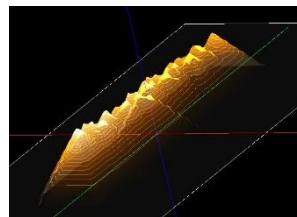
探針



試料



AFM像



ピラミッド型探針を使用した、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像を、シミュレーションによって求めたものです。

先端が二股になっている不完全な探針を使って、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像をシミュレーションによって求めたものです。

Cone型探針を使って、GroEL(シャペロニン)のAFM像をシミュレーションによって求めたものです。(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です。AFM画像によって、籠の上部の穴を再現します。)

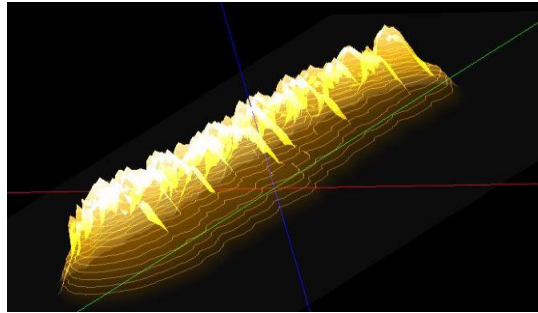
先端が二股になっている不完全な探針を使って、GroEL(シャペロニン)のAFM像をシミュレーションによって求めたものです。(シャペロニンは、縦140[Å]、横140[Å]、高さ200[Å]の籠のような形をした高分子です。AFM画像によって、籠の上部の穴を再現します。)

ピラミッド型探針を使用した、Si(111)-(7×7)DAS構造のAFM像を、シミュレーションによって求めたものです。

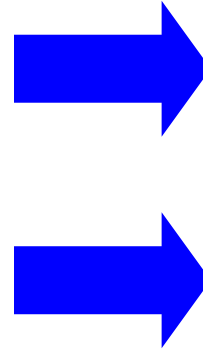
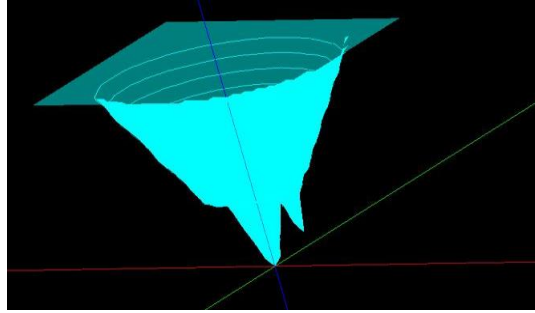
【GeoAFM】高速相互予測AFMシミュレータ

AFM像と探針から試料形状を予測

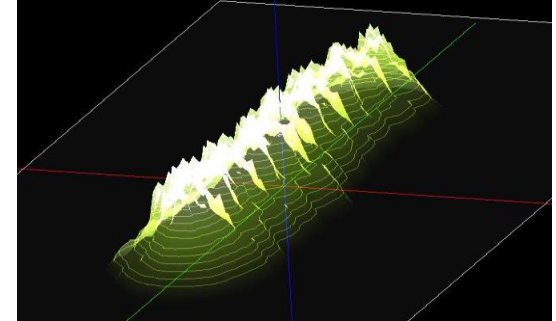
AFM像



探針



試料



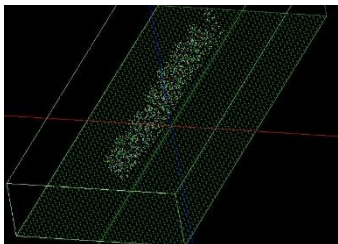
先端が二股になっている不完全な探針を使って得られた、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 高配向熱分解黒鉛) 上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー (CLG: ϵ カプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体) のAFM像から、アーティファクトを除去した試料画像をシミュレーションによって求めたものです。

SPM実験画像データと探針の正確な形状が分かれば、
試料の真の形状が推定できます

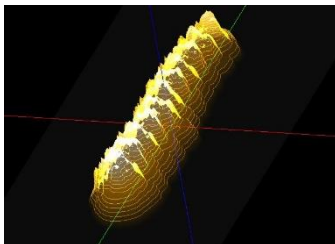
【GeoAFM】高速相互予測AFMシミュレータ

試料とAFM像から探針形状を予測

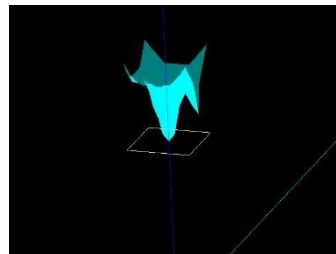
試料



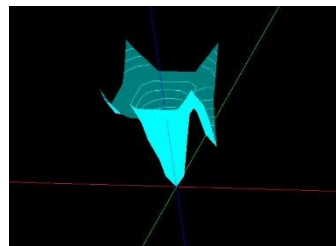
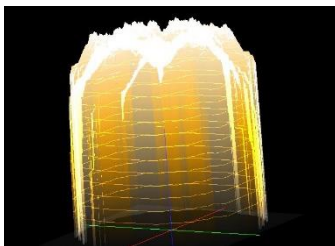
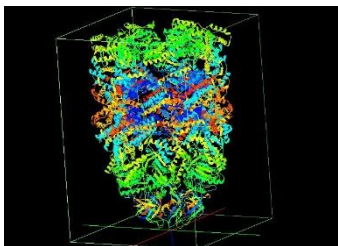
AFM像



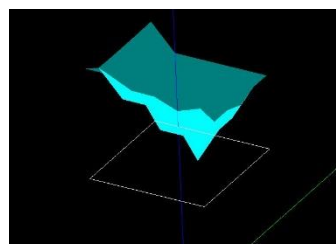
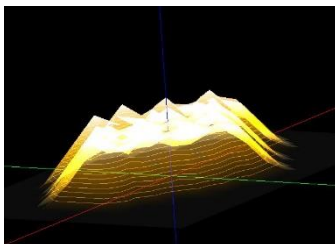
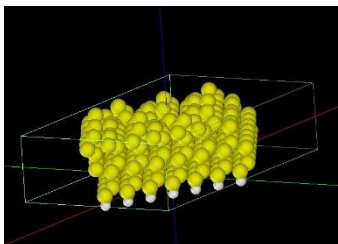
探針



先端が二股になっている不完全な探針を使って得られた、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、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、探針形状画像をシミュレーションによって求めたものです。



先端が二股になっている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、探針形状画像をシミュレーションによって求めたものです。(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です。)



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、探針形状画像をシミュレーションによって求めたものです。

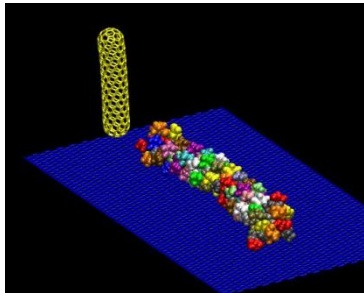
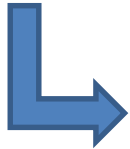
【GeoAFM】標準型および簡易高速型AFMシミュレーションの比較

通常の力計算法
WS上で2週間

幾何学法による高速計算法
PC上で1秒

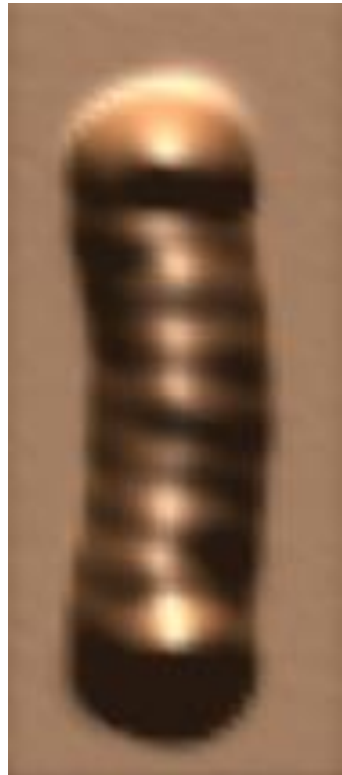
簡易法

MD



実験で観察されるAFM像
を良好に再現する。

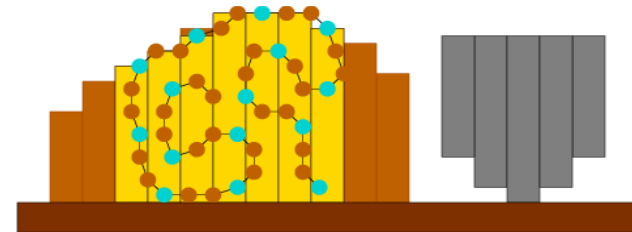
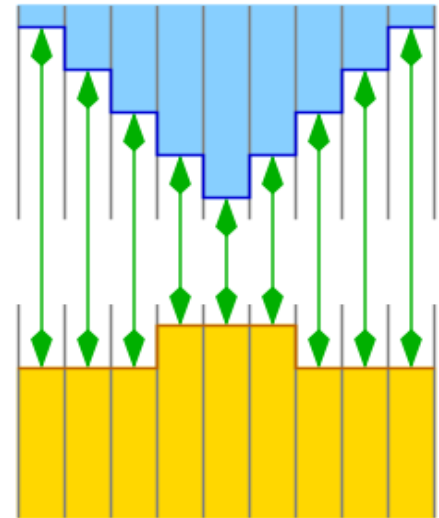
探針は Pro と Gly の
高さの違いを認識できる



コラーゲン像

By 2×10^{-8} shorter !!

GeoAFM



探針・試料の原子をメッシュ
に分ける。メッシュごとに最高
点原子を決め、高さの差を測
る。幾何学的な計算で計算量
が少ない。

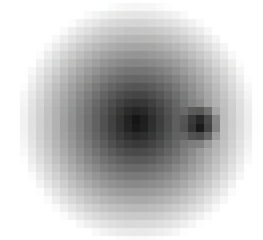
【GeoAFM】オリジナルの探針形状データの作成／使用 1/2

Step 1. 探針形状を想定した画像データを作る。

ペイントツール(例、GIMP)を用いて、探針形状を想定した試料面の画像データを作る。

ペイントツールのグラデーション機能、ブラシ機能、ぼかし機能などを使い、左図のようなグレースケールの画像ファイルを作成する。ここでは縦横サイズをそれぞれ40ピクセルとした。

それをpngまたはbmp形式の画像ファイルとして保存する。
形状データに変換する際、白が高く、黒が低いとみなされる。

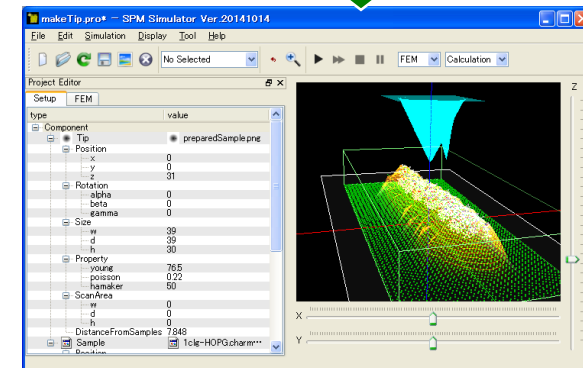
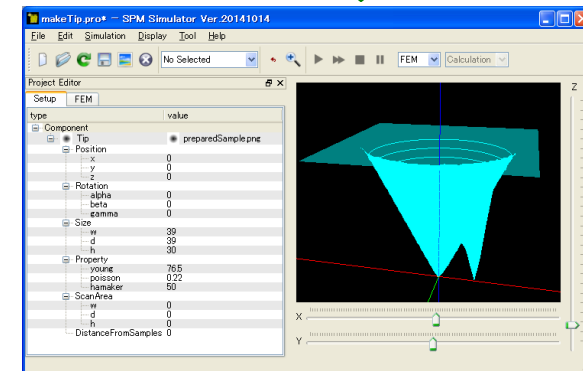


Step 2A. 画像データを探針形状として利用する。

SPMシミュレータは、探針形状または試料形状として、画像データを利用できる。
読み込んだ画像ファイルは、高さ形状のデータに変換される。
探針形状として画像ファイルを利用する場合。

1. Componentを右クリック → Add Tip → Fileをクリックし、上記の画像ファイルを選択する。
2. 1ピクセルあたりの長さを入力する。例えば1 [Å]とする。
3. 高さ方向のサイズを入力する。例えば30 [Å]とすると、画像ファイルの各ピクセルの明度が0～30 [Å]の高さデータに変換される。

読み込んだ形状データは、GeoAFMおよびFemAFMによる計算に利用できる。



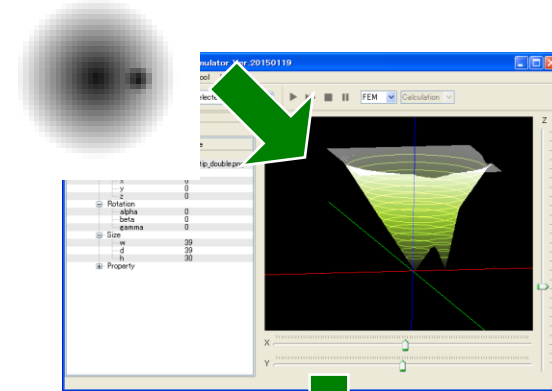
探針形状を自由に設定できます

【GeoAFM】オリジナルの探針形状データの作成／使用 2/2

Step 2B. 画像データに基づき、先端を丸めた探針形状を作成する。

(1) 画像データを試料形状として読み込む。

1. Componentを右クリック → Add Sample → Fileをクリックし、上記の画像ファイルを選択する。
2. 1ピクセルあたりの長さを入力する。例えば1 [Å]とする。
3. 高さ方向のサイズを入力する。例えば30 [Å]とすると、画像ファイルの各ピクセルの明度が0～30 [Å]の高さデータに変換される。



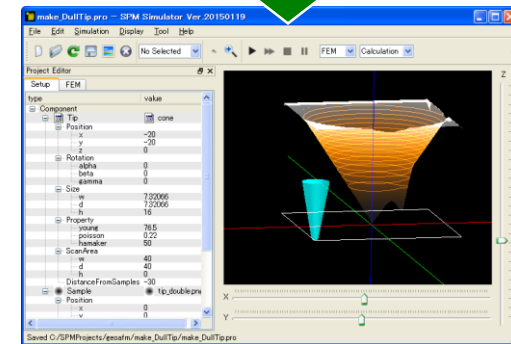
(2) 細く先端の丸い探針を利用して、GeoAFMによりImageをシミュレートする。

Componentを右クリック → Add Tip → Cone をクリックし、先端の半径を1.0 [Å]、頂角を10° とする。

Tip → Position を(-20, -20, 0)、ScanAreaを(40, 40, 0)とする。

画面を右クリック → GeoAFM → Set Resolutionをクリックし、解像度を1 [Å]とする。

画面を右クリック → GeoAFM → Show Simulated Imageをクリックし、Imageをシミュレートする。

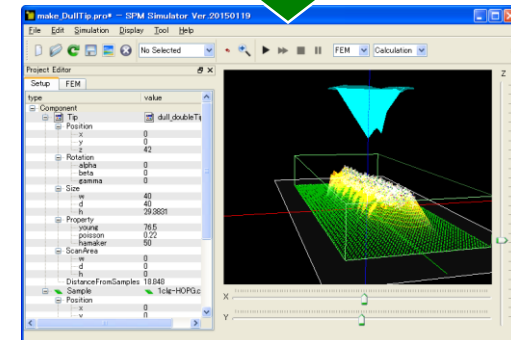


(3) Imageをcubeファイルとしてエクスポートする。

画面を右クリック → GeoAFM → Export Simulated Dataをクリックし、cube形式で保存する。

(4) GeoAFMおよびFemAFMによる計算に利用する。

新しいSPMプロジェクトを用意して、今作成したcubeデータをGeoAFMおよびFemAFMによる計算に利用できる。



【GeoAFM】GIMPによるオリジナルの探針形状画像データの作成

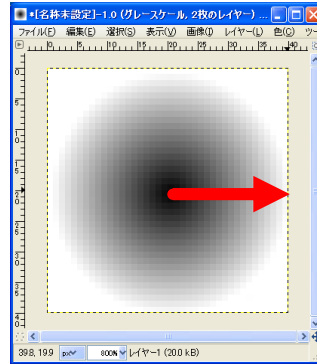
探針形状を想定した画像データを作る。 GIMPを起動。40 x 40 pixelのキャンバスを作成。

レイヤー1

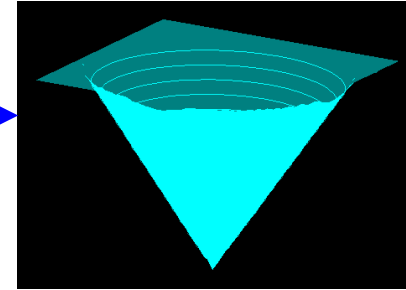
円錐形状を想定した画像を描く。

グラデーションツールを選択。
形状として「放射状」を選択。

「モード」→「標準」



画像ファイルをpng, bmp, jpg形式で保存し、
SPMシミュレータに読み込ませる。

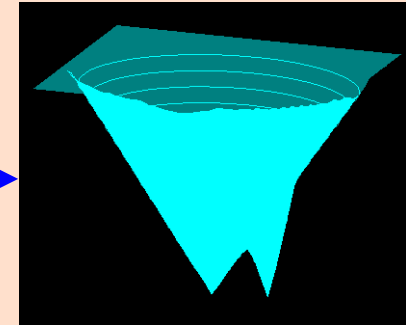
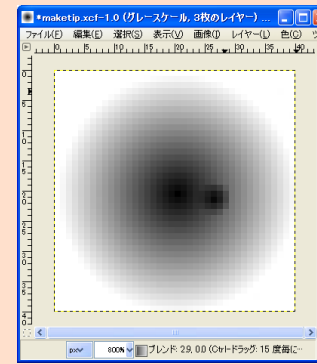
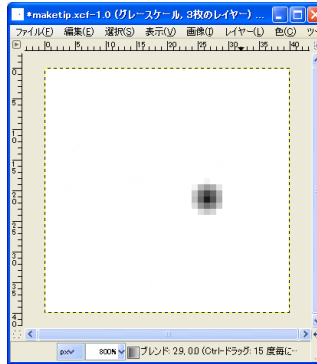


レイヤー2

中心から少し離れた位置に
鋭い円錐形状を描く。

グラデーションツールを選択。
形状として「放射状」を選択。

「モード」→「乗算」

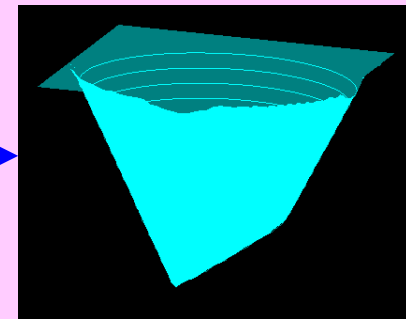
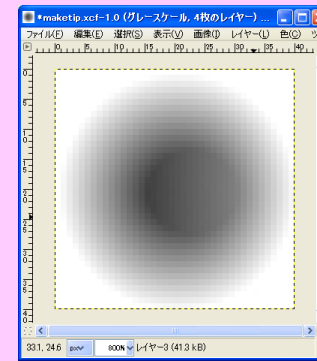
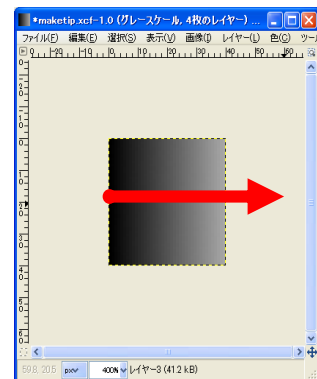


レイヤー3

円錐の下を斜めにカットする
ための形状を描く。

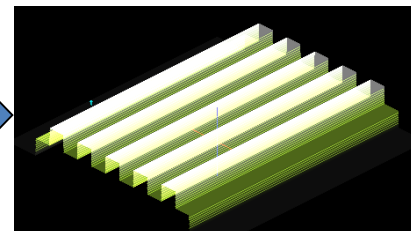
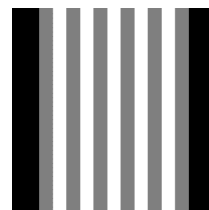
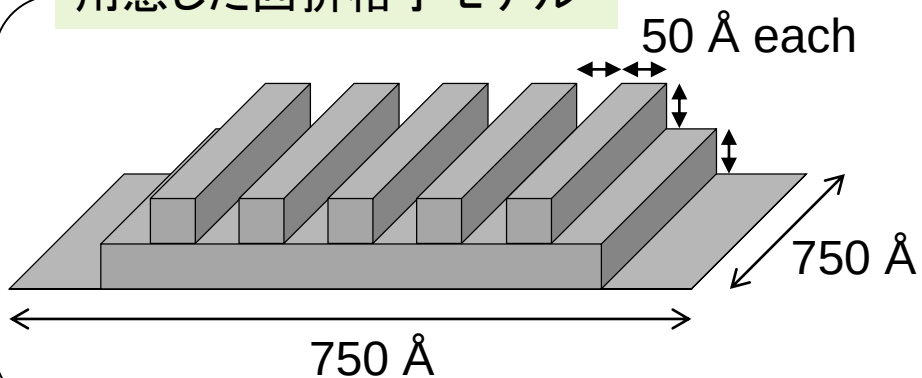
グラデーションツールを選択。
形状として「線形」を選択。

「モード」→「比較(明)」



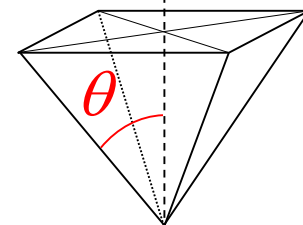
【GeoAFM】回折格子のAFM像シミュレーション

用意した回折格子モデル



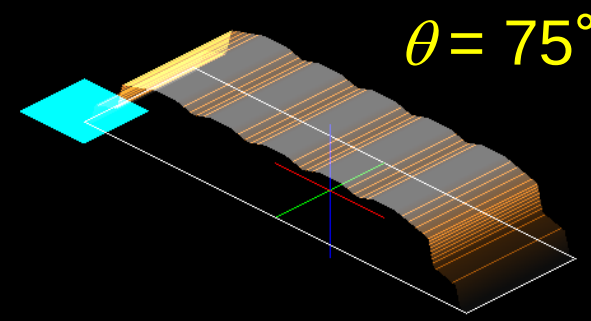
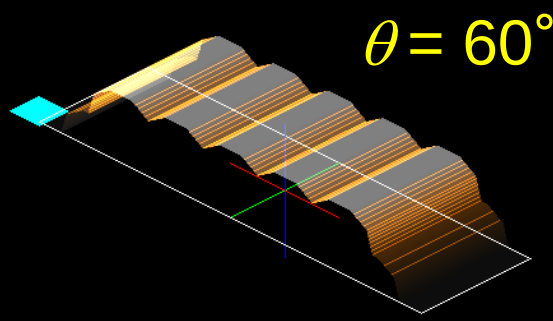
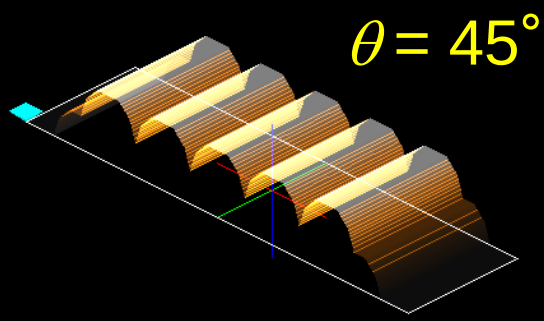
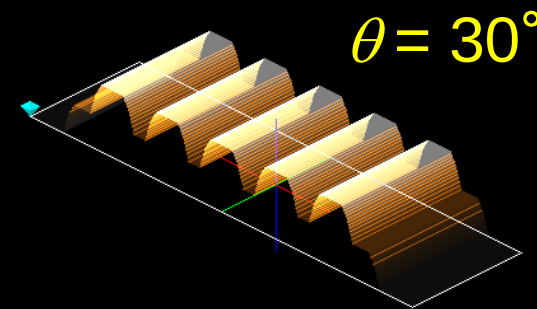
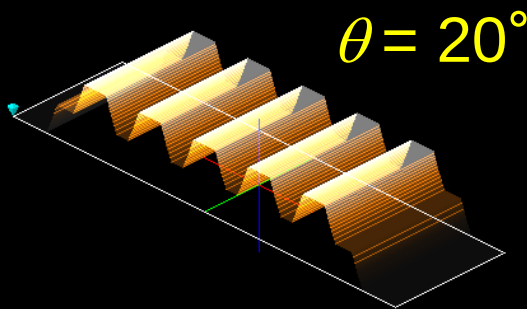
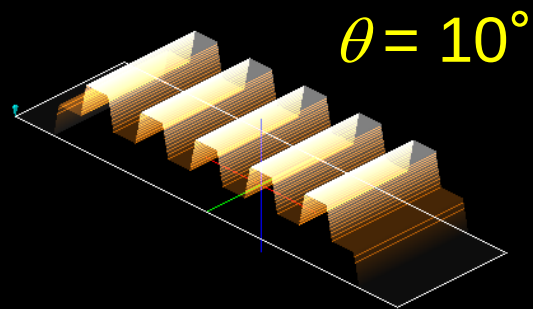
画像ファイルから形状データを作成

探針



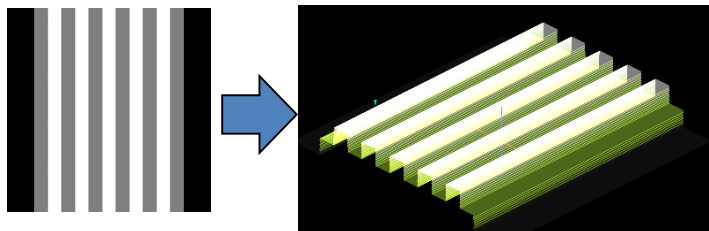
ピラミッド探針

探針の先端を鋭いものからだんだん鈍くしてシミュレートした結果。



【GeoAFM】ベンチマークテスト

計算可能なサイズを調べる。回折格子モデルを大きくしながら、GeoAFMのシミュレートを試みた。

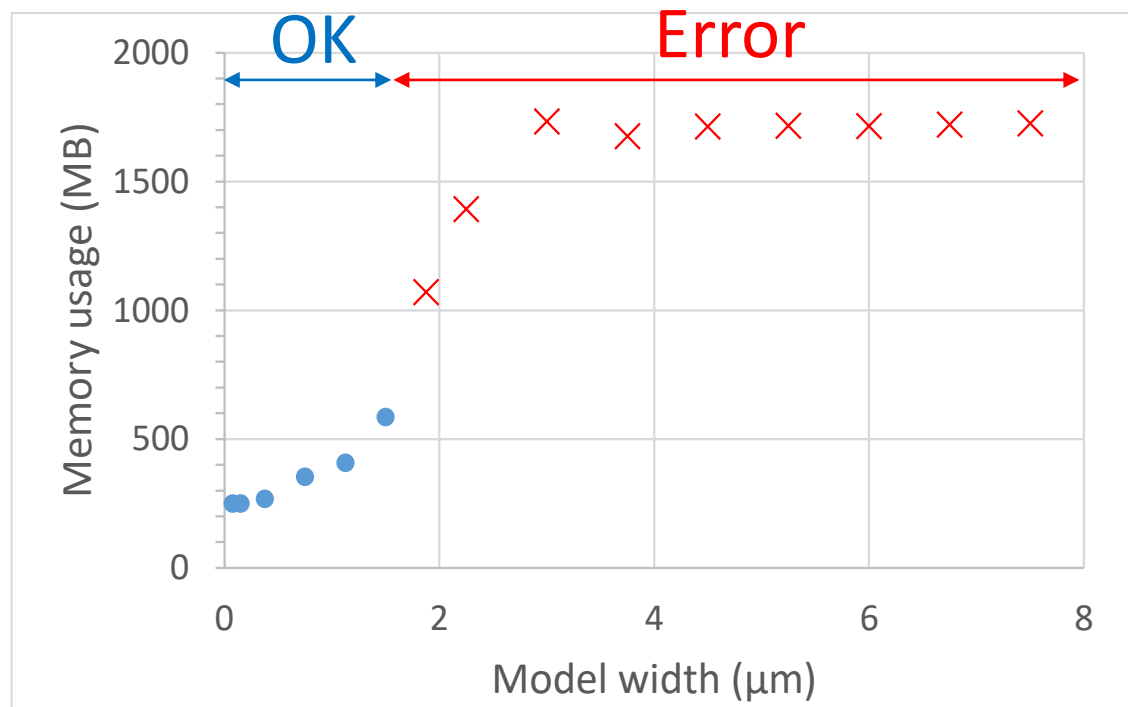


画像ファイルから形状データを作成

SPMシミュレータで画像ファイルをSampleとして読み込む際に、xy方向の縮尺およびz方向の高さを変えられる。

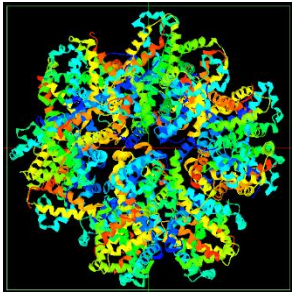
探針は $\theta = 10^\circ$ のピラミッド形状。

GeoAFMの分解能を10 Å(上限値)に固定した。

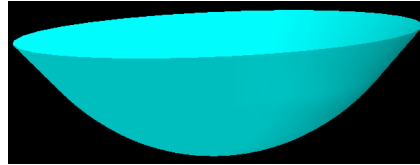


モデルの大きさが1.9 μm以上になると計算不可能。一般的なSEM画像のサイズは5 μm以上なので、残念ながら、SEM像をSPMシミュレータで再現することはできない。

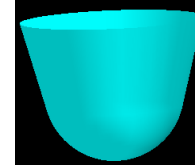
【GeoAFM】球状タンパク質の粒径解析



シミュレーションに用いた探針



Cone
Radius 32.0[Å]
Angle 45.0[deg]



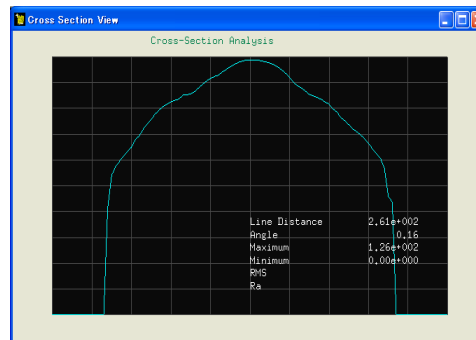
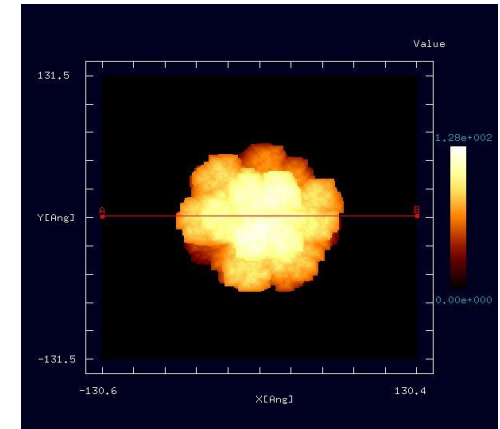
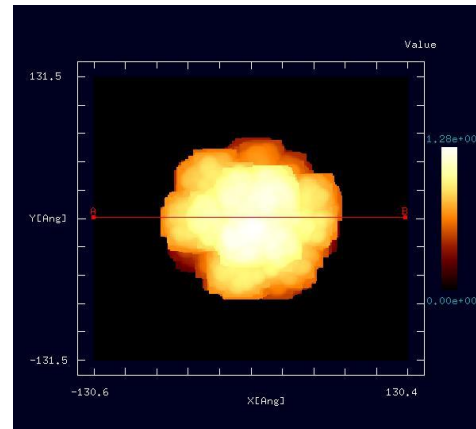
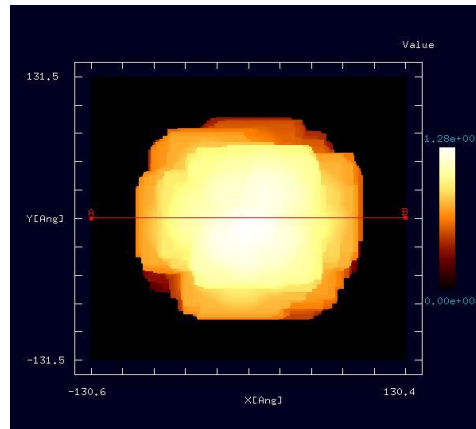
Cone
Radius 8.0[Å]
Angle 15.0[deg]



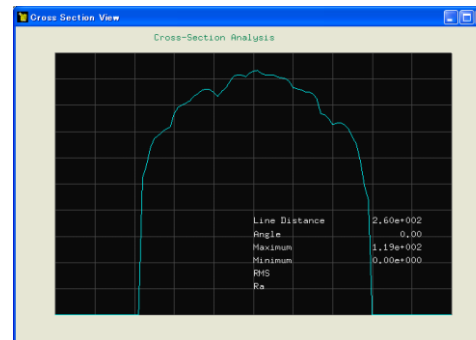
Pyramid
Angle 16.0[deg]

試料
ヘモグロビン
(PDB: 1yhu)
横幅127.9[Å]

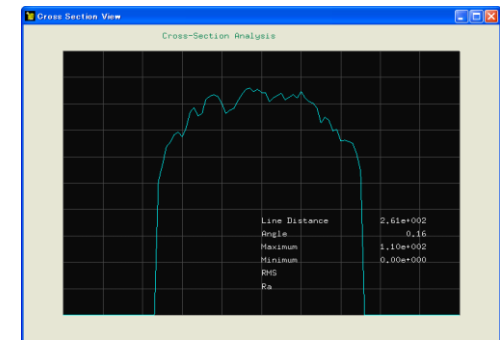
GeoAFM



189[Å]



151[Å]



136[Å]

探針の半径
依存性も確
認できます

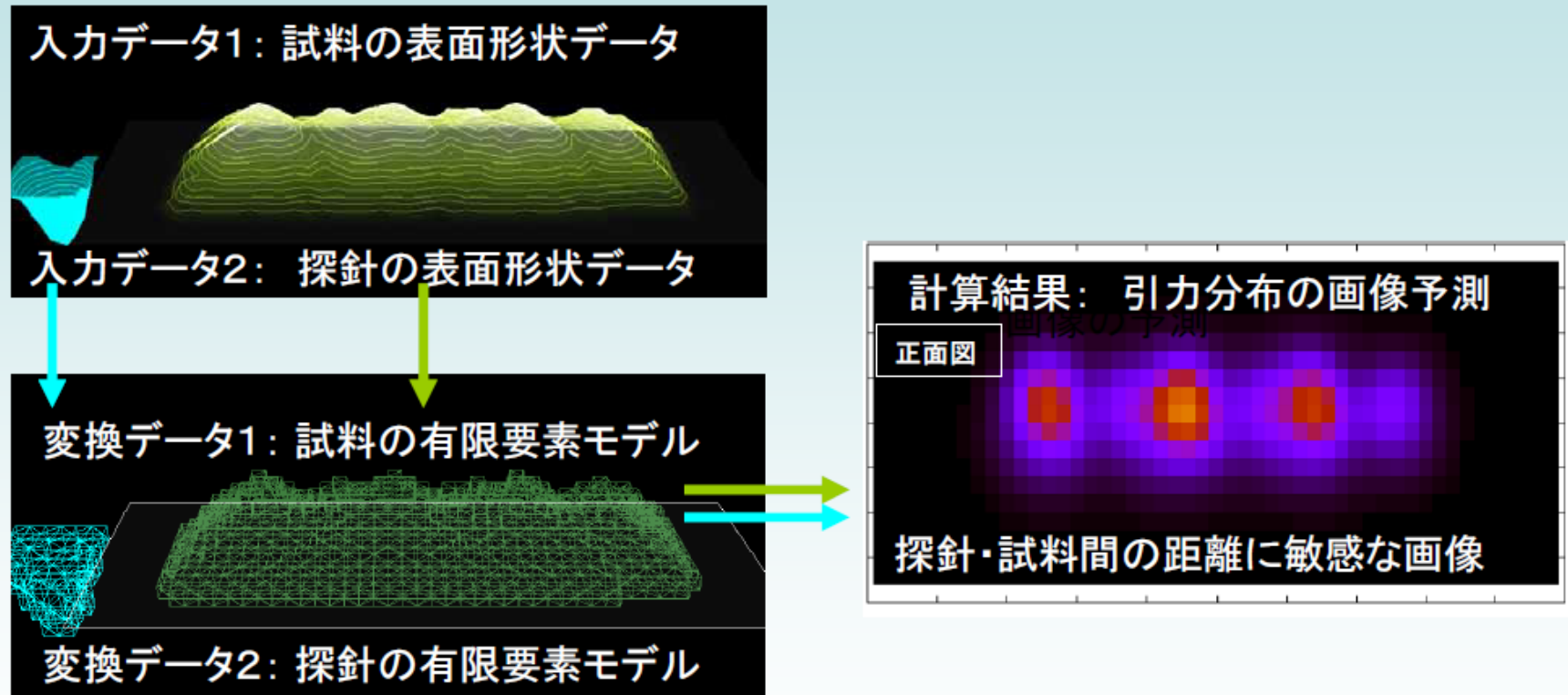
探針形状によって、得られるAFM像が大きく変わる。細い探針ほど実際の大きさに近づく。

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】試料モデルからの相互作用・変形による測定画像の予測

FemAFM

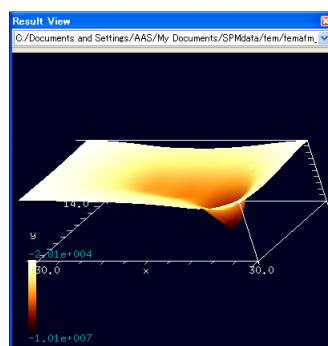
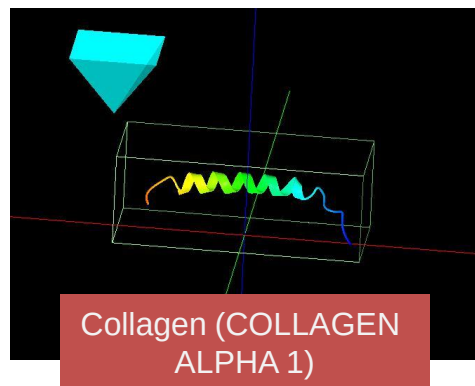
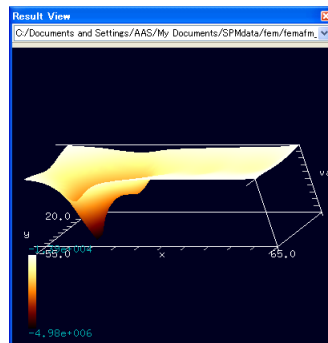
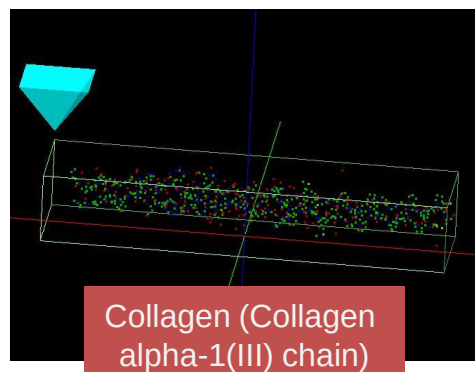
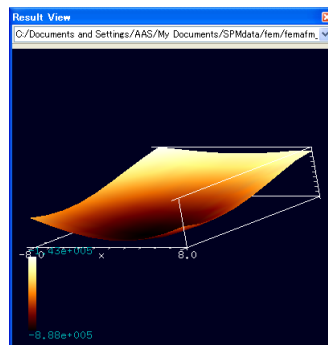
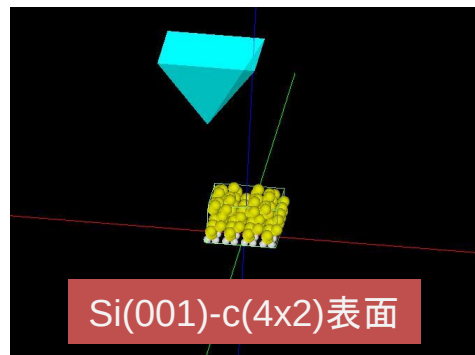


探針・試料の表面形状を弾性率とファンデルワールス力をもつ有限要素の連続体に変換し、その相互作用と弾性変形を計算し、探針が受ける引力の分布を画像化。

連続弾性体AFMシミュレータ(FemAFM)は、有限要素法を使用して、AFM像をシミュレートする。高速相互予測AFMシミュレータ(GeoAFM)とは異なり、試料や探針の形状の変形に対応できる。

【FemAFM】周波数シフト像モード

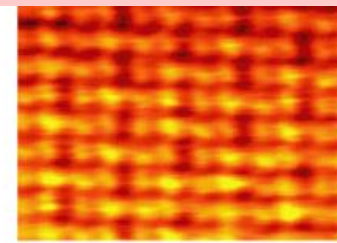
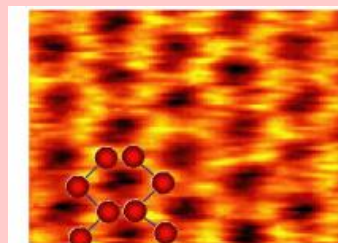
カンチレバーを外力によって一定の周波数で振動させながら、非接触で試料表面に近付け、探針-試料間の相互作用により生じる周波数シフトの分布画像を求める状況に対応しています。



cf. Experiment

Si(001)-c(4x2)

Si(001)-p(2x1)



(a) 弱い相互作用 ($\Delta f = -10\text{Hz}$) (b) 強い相互作用 ($\Delta f = -30\text{Hz}$)

図1: Si (001) 表面のNC-AFM像 (40 Å x 30 Å)

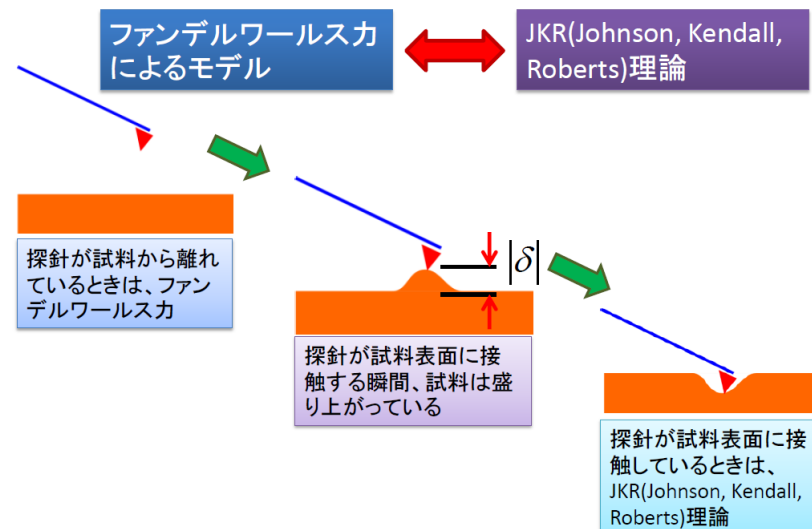
第26回表面科学講演大会(2006) 要旨集2C04

内藤 賀公ら、LT-NC-AFM によるSi(001)ダイマー構造変化の観察

周波数シフトの大きさの
オーダーを確認できます

【FemAFM / LiqAFM】粘弾性接触解析の計算原理(参考)

探針-試料間の粘弾性接触を記述するモデル



ファンデルワールス力

探針先端部 $2R$

試料表面 d

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

ただし、 $D = 2R$, $A = \sqrt{H_1 H_2}$

H_1, H_2 : Hamaker定数

探針先端部 → 純粋な弾性体

試料 → 粘弾性の性質を持たせる → 表面張力の導入

→ JKR理論を使うことにする

JKR理論

F : 二つの固体の間に働く力(上向きを正)

δ : 二つの固体の間の距離(下向きを正)

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

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

x : 二つの固体の接触面積に比例する無次元量

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

$$F_c = 3\pi\gamma R \quad (\gamma : \text{試料の表面張力})$$

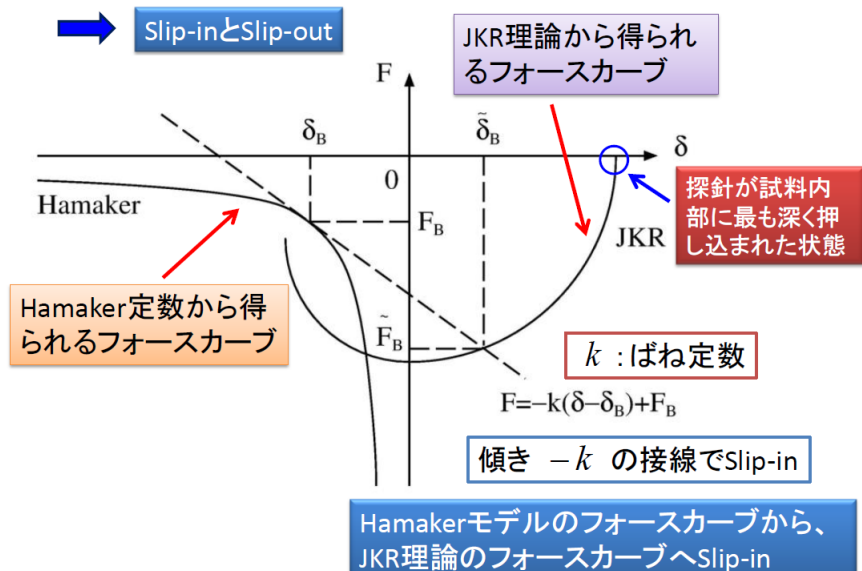
$$\delta_0 = \frac{a_0^2}{3R}, \quad a_0 = \left(\frac{9\pi\gamma R^2}{E^*} \right)^{1/3}, \quad \frac{1}{E^*} = \frac{1-\sigma_1^2}{E_1} + \frac{1-\sigma_2^2}{E_2}$$

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、接触面積

$a = a_0 x$: 接触面積

ファンデルワールス力によるモデルとJKR理論の間の転移



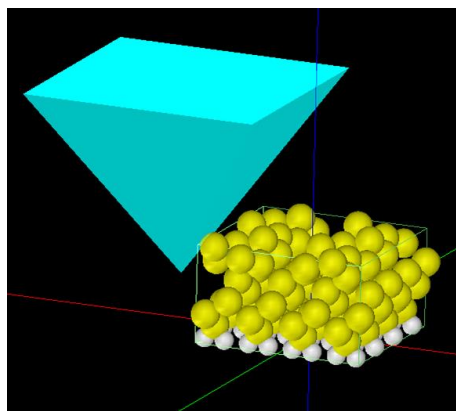
【FemAFM】粘弾性接触解析

FemAFM

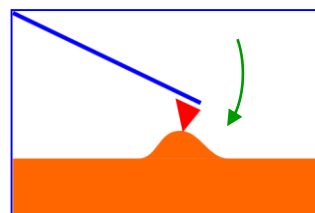
粘弾性接触解析モード

試料表面での探針の凝着をシミュレートできます

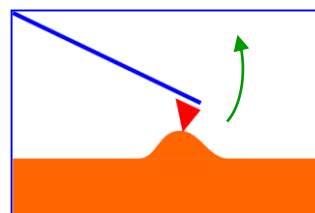
外力によってカンチレバーを一定の周波数で振動させる。探針を試料表面上のある一点に近付けた際の、探針が試料に接触した後、次に試料内部に押し込まれ、最後は引き戻されて試料表面から離脱する直前までの、探針の振る舞いをシミュレートする。



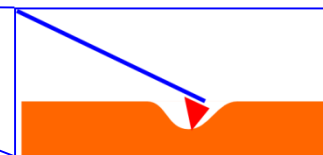
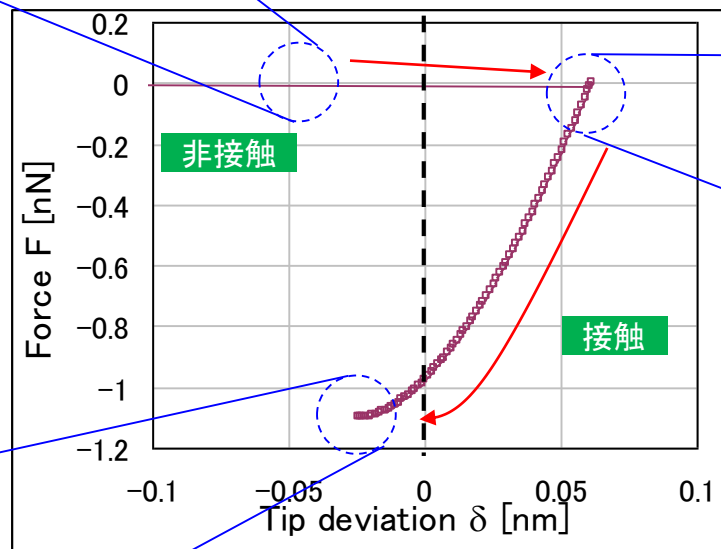
探針: ピラミッド型の SiO_2
試料: $\text{Si}(001)$



探針が試料に接した直後の状態



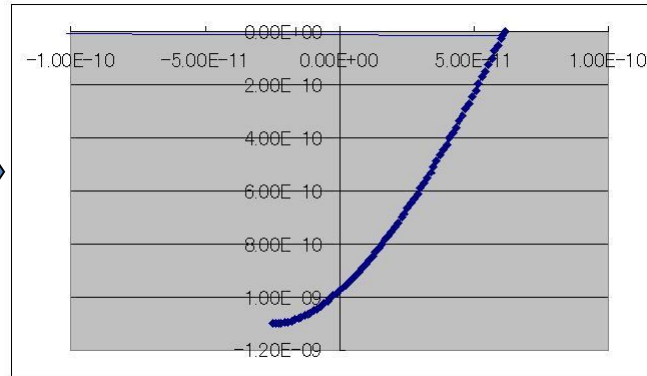
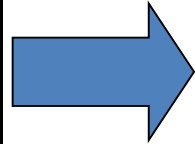
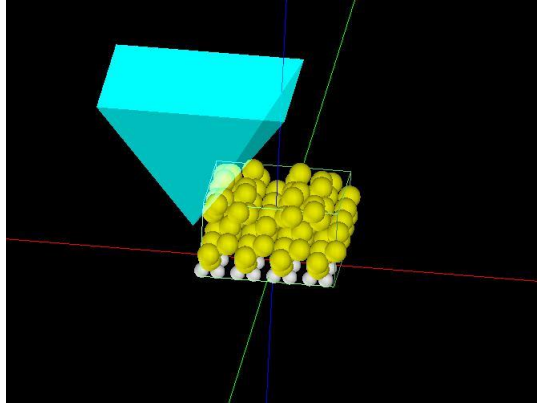
探針が試料から離脱する直前の状態



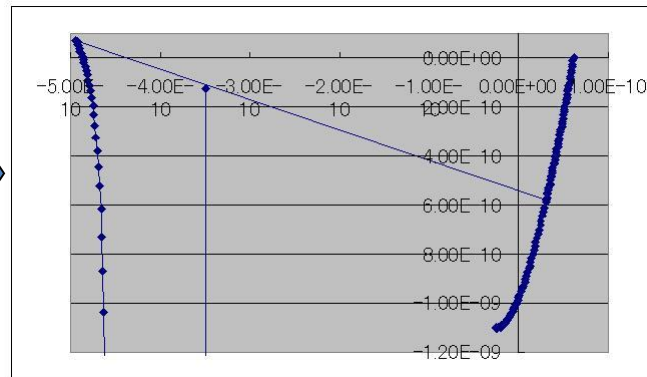
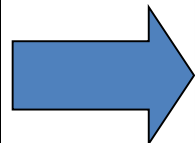
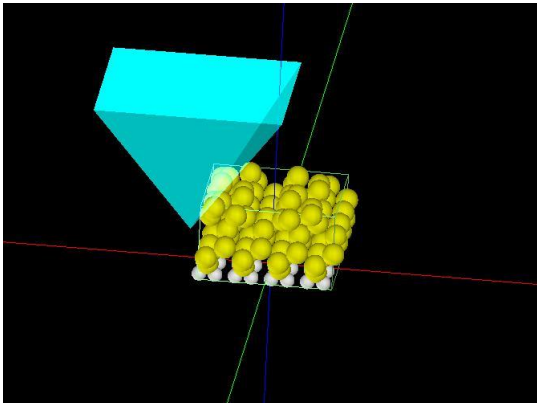
探針が試料内部に押し込まれた状態

探針が受ける力の向きは、鉛直方向上向きを正とする。

試料表面の一点上において、外力によってカンチレバーを一定の周波数で振動させ、探針が試料に接触し、試料内部に押し込まれてから、引き戻されて離脱する直前までの様子を再現します。



粘弾性のあるSi(001)表面に探針が凝着する際の、探針の垂直方向の変位、および、探針の感じる外力の時間変化をシミュレーションによって求めたもの。(ばね定数が**小さい**場合)

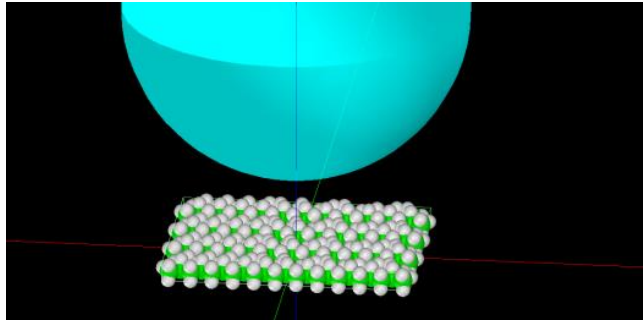


粘弾性のあるSi(001)表面に探針が凝着する際の、探針の垂直方向の変位、および、探針の感じる外力の時間変化をシミュレーションによって求めたもの。(ばね定数が**大きい**場合)

カンチレバーのバネ定数が凝着力のヒステリシスに大きく影響することが確認できます

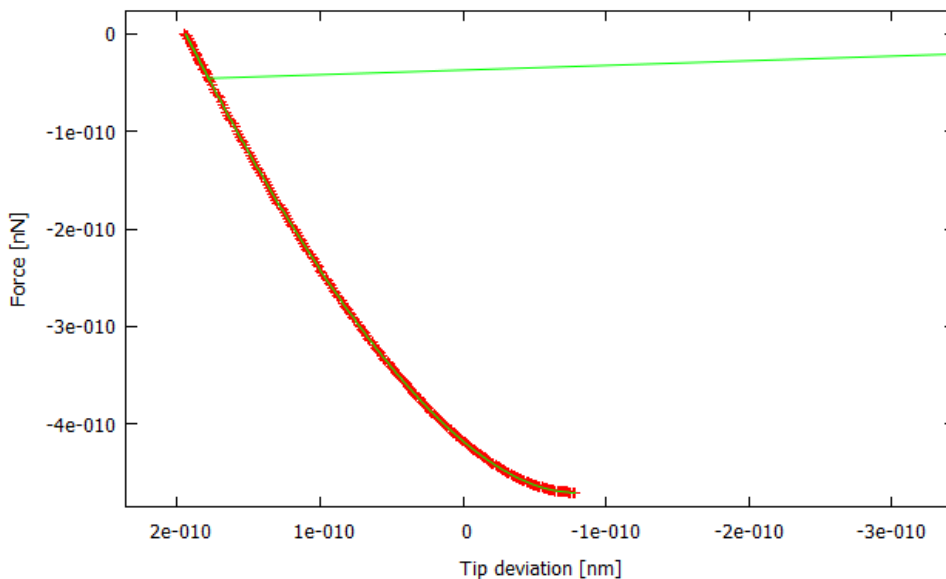
【FemAFM】ポリプロピレンの粘弾性接触解析

有機材料の粘弾性も
解析可能です

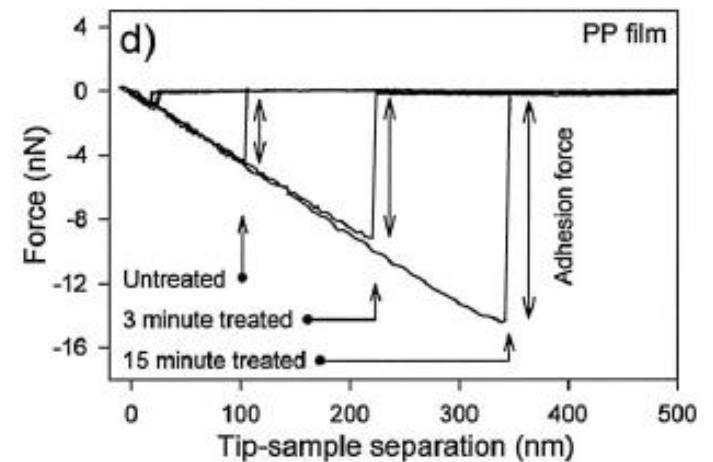


ポリプロピレン試料
窒化シリコン探針

FEMソルバー
フォースカーブ
粘弾性解析



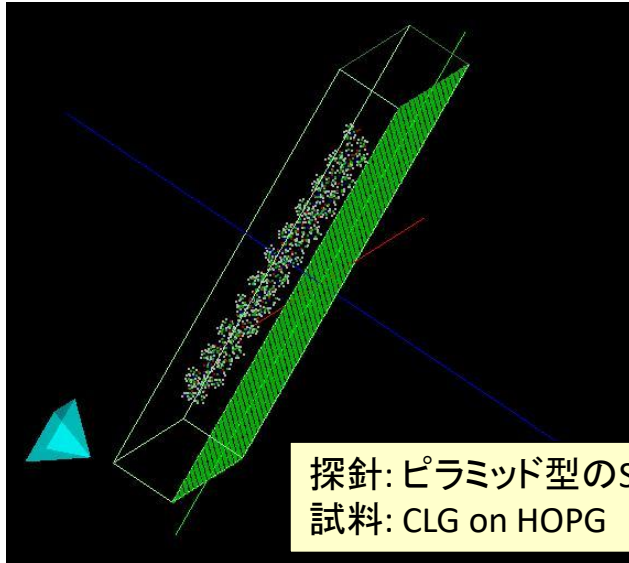
実験例



Appl. Surf. Sci., 144-145, 627 (1999)

【FemAFM】ラクトン系高分子ポリマーのAFMシミュレーション

FemAFM

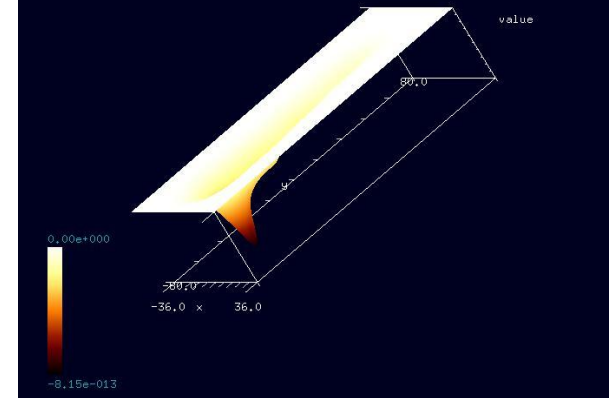


HOPG: 高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
CLG: ラクトン系高分子量ポリマー (CLG: ϵ -カプロラクトン-(L)ラクチド・グリコリド共重合体)

高分子の μm オーダーの
AFMシミュレーションが手軽
にできます

Constant height (static) mode

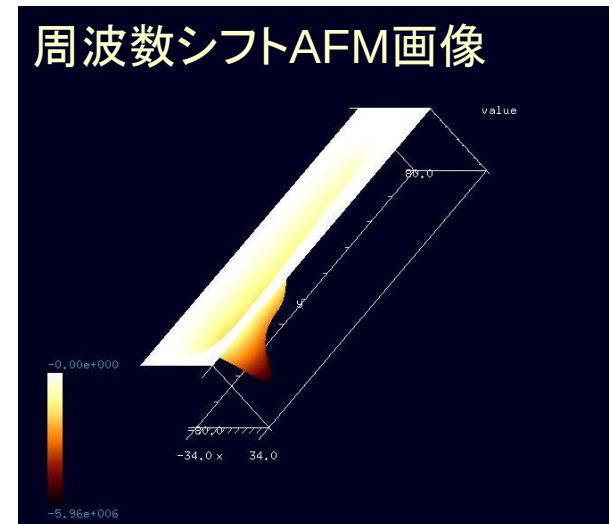
AFM画像



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している。

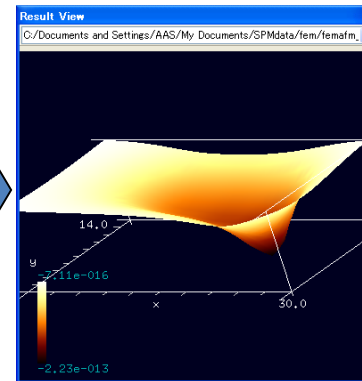
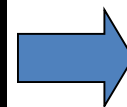
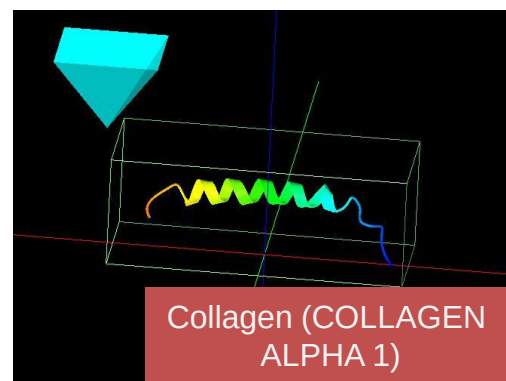
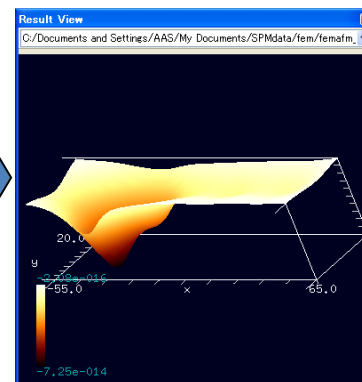
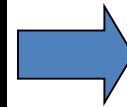
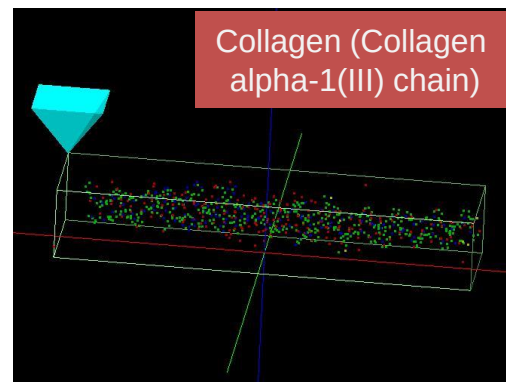
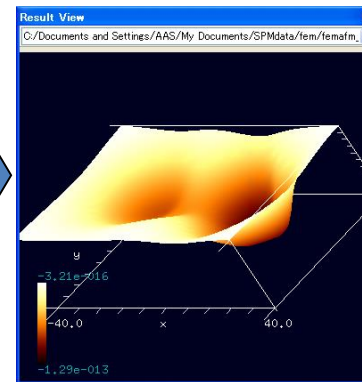
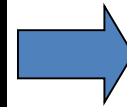
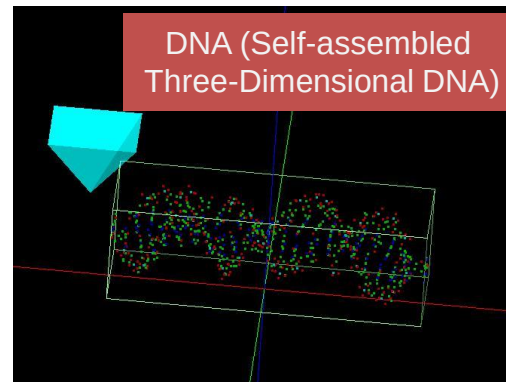
Frequency shift mode

周波数シフトAFM画像



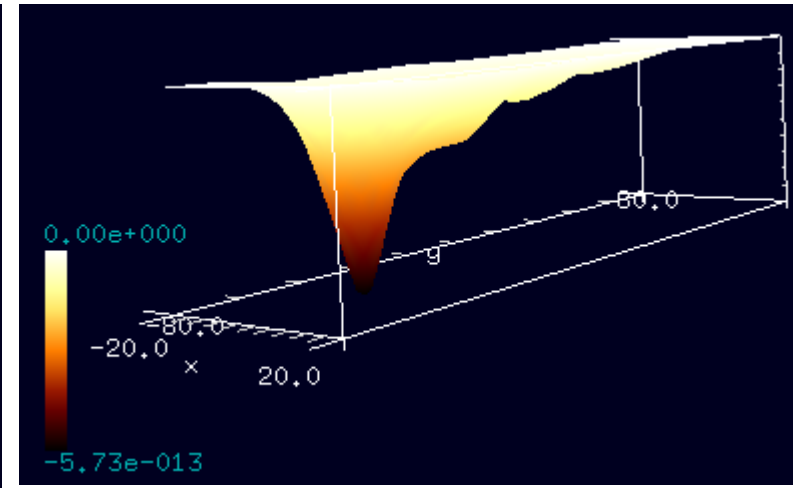
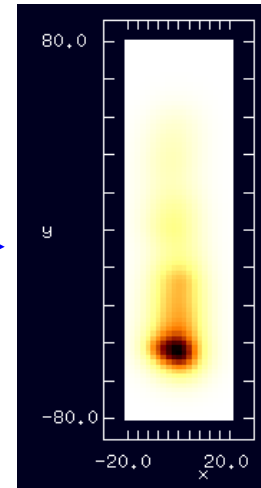
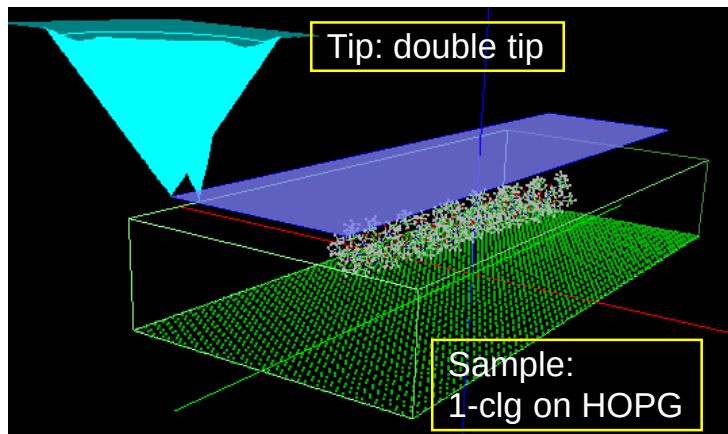
カンチレバーを周波数500[MHz]で励振させており、周波数のずれは最大で5.96[MHz]

カンチレバー先端の探針が、試料表面から数Å離れた状態で原子間に働く相互作用を測定しつつ、試料表面を走査する状況に対応しています。

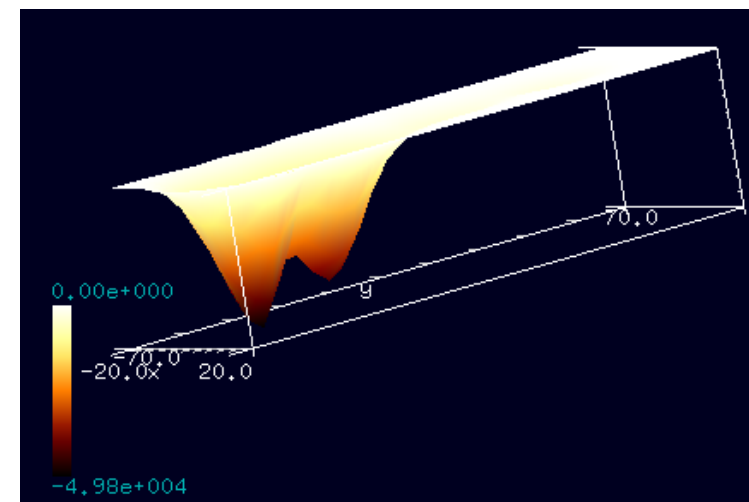
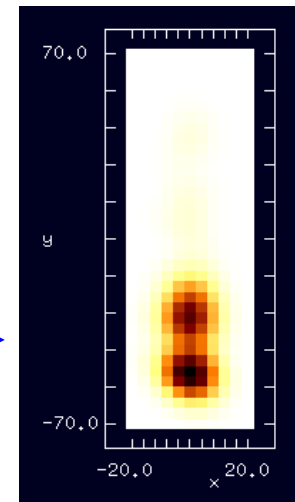


Protein Data Bankから、分子の形状データが得られれば、すぐにAFMシミュレーションが実行可能です

【FemAFM】double-tipを使った、HOPG基板上的の1-clgのAFM像、周波数シフトAFM像シミュレーション



Constant height (static) mode

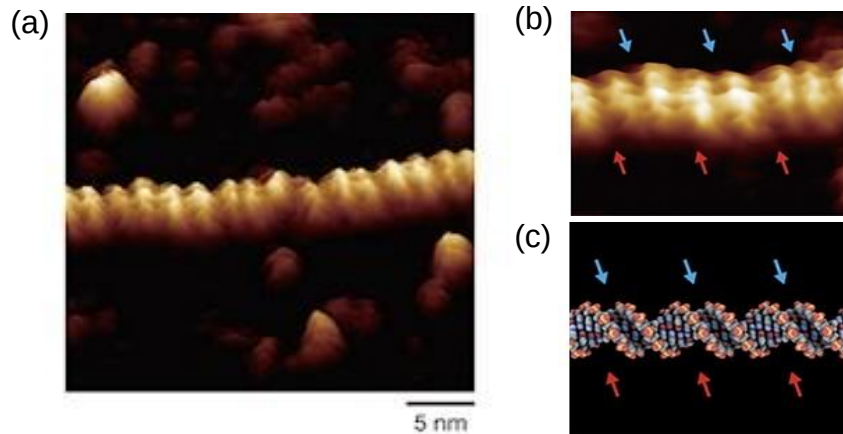


Frequency shift mode

探針のわずかな欠損も、シミュレーションで実験結果への影響が調べられます

【FemAFM】DNAのAFM像、周波数シフトAFM像シミュレーション

実測画像



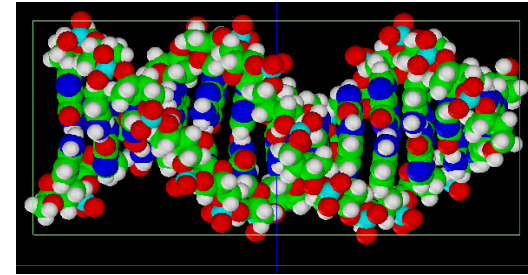
周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)で捉えられた二重らせんDNA分子(pUC18 プラスミド DNA)の(a)水溶液中における分子像。(b)部分拡大像、(c)構造モデル。

Ido Shinichiro, Kimura Kenjiro, Oyabu Noriaki, Kobayashi Kei, Tsukada Masaru, Matsushige Kazumi, Yamada Hirofumi.

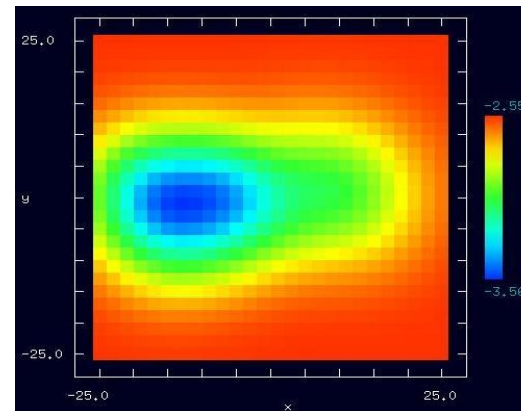
Beyond the Helix Pitch: Direct Visualization of Native DNA in Aqueous Solution.

ACS Nano (2013)

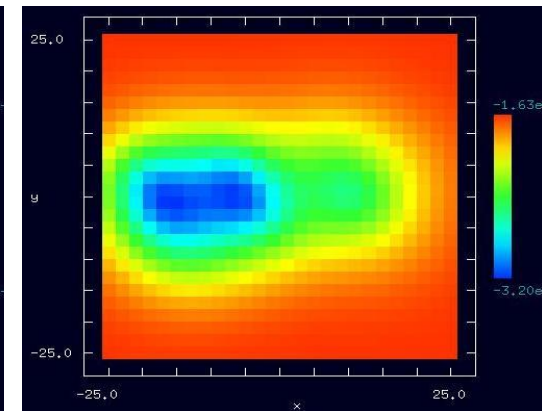
シミュレーション結果



シミュレーションに用いたモデル(横から見た図)



高さ一定モードによるAFM像のシミュレーション結果



周波数シフトAFM像のシミュレーション結果

- 周波数シフトAFM像では、二重螺旋の狭い間隔と広い間隔をおおよそシミュレートできた。

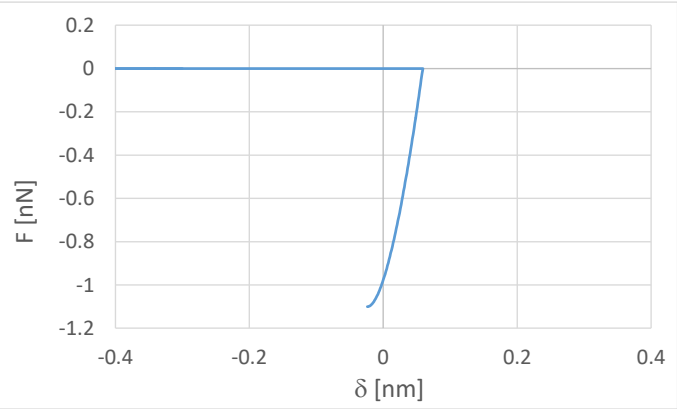
【FemAFM】いろいろな材料の粘弾性接触解析

以下の3種類の物質の物性値を用いて、粘弾性接触解析を行った。

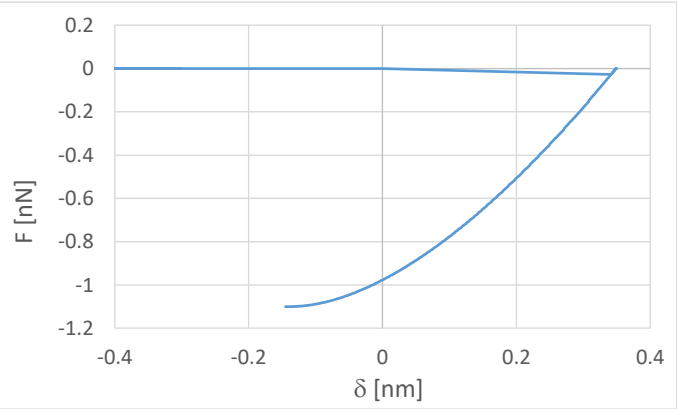
	金	ポリカーボネート	天然ゴム
ヤング率 (GPa)	74	2.6	0.001
ポアソン比	0.42	0.39	0.4999
ハマカー一定数 (zJ)	455	50.8	85.8

表面張力はいずれも水の1.5倍の0.108 N/mに固定した。

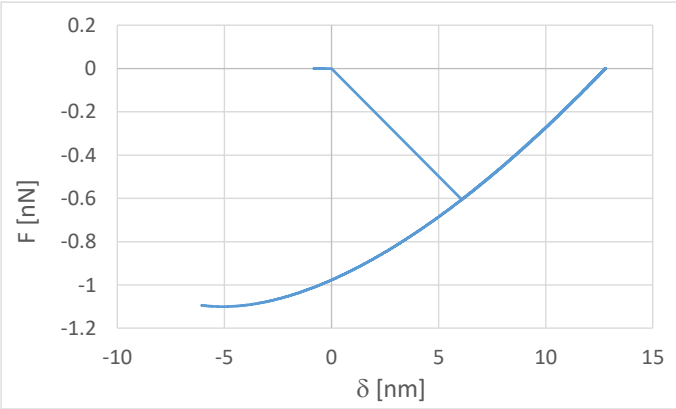
金



ポリカーボネート



天然ゴム



イソプレンゴムとスチレン-ブタジエンゴムのAFM像

実験例: <https://research.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ja/research/736>

計算不可能

実験は、非相溶性ゴムの力学的損失マップ。

SPMシミュレータでは、力学的損失マップを計算することができない。

SPMシミュレータでは、試料を複数のエリアに区切って複数の物性データを与えることができない。

合成ゴムのAFMシミュレーション

計算不可能

実験は、非相溶性ゴムの力学的損失マップ。

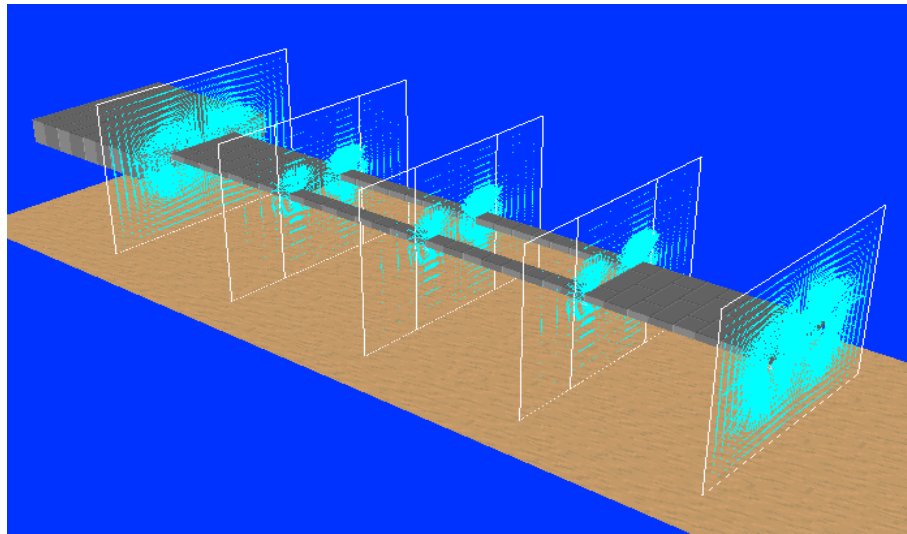
SPMシミュレータでは、力学的損失マップを計算することができない。

SPMシミュレータでは、試料を複数のエリアに区切って複数の物性データを与えることができない。

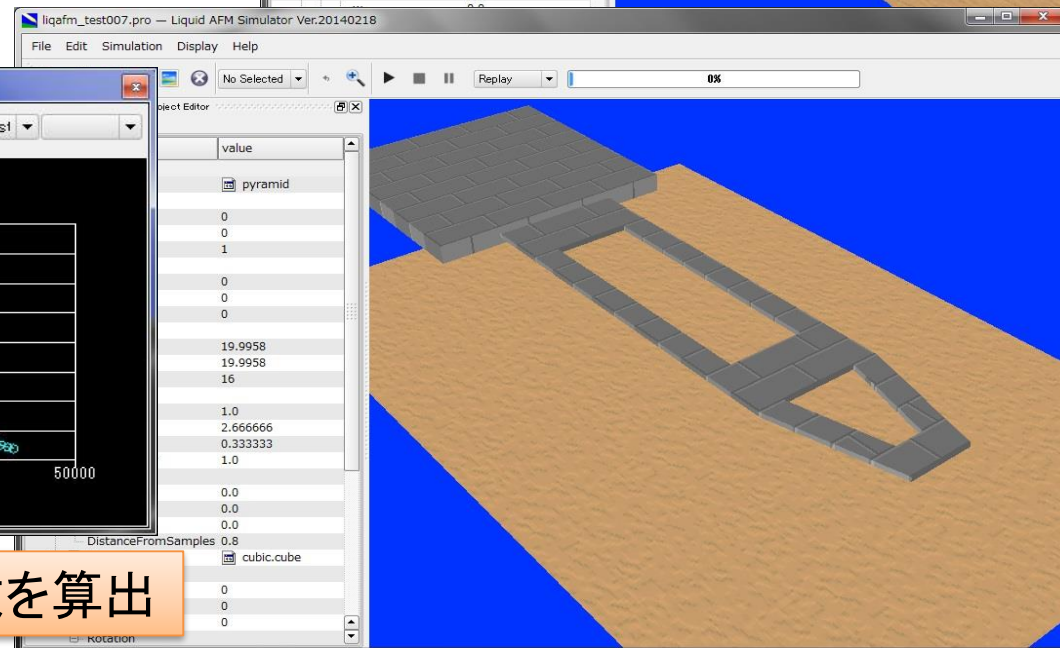
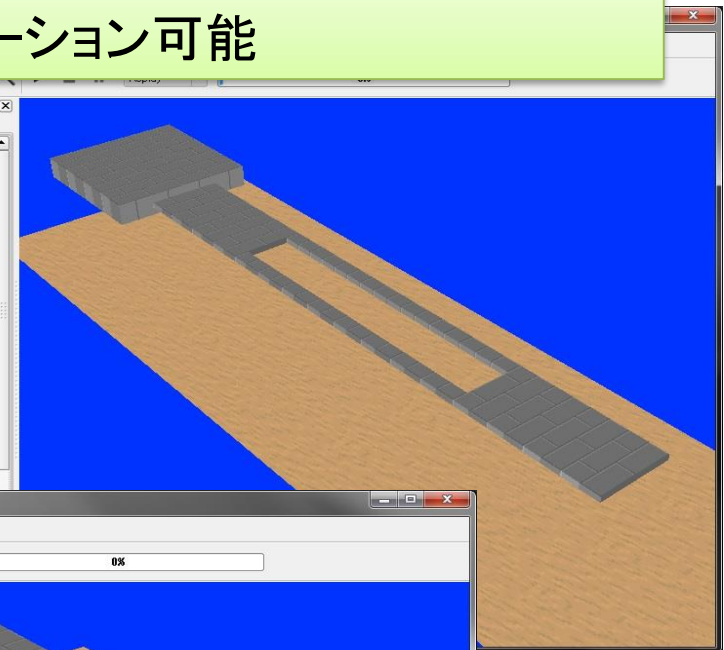
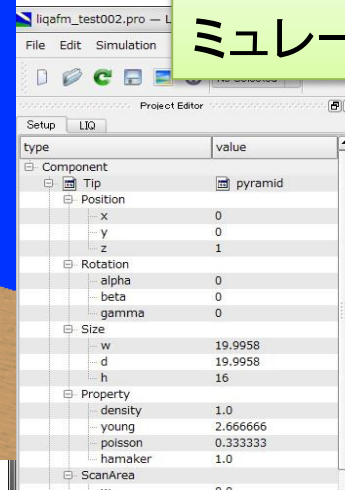
FemAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 高分子のAFM像を μm オーダーでシミュレーションするのに適しています
- 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)



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

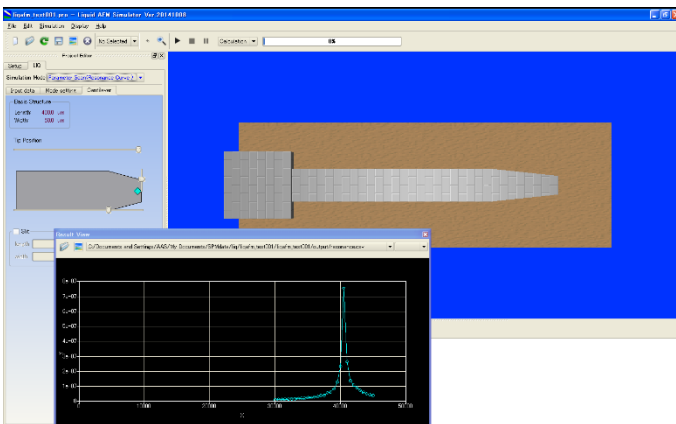


カンチレバーの共鳴周波数を算出

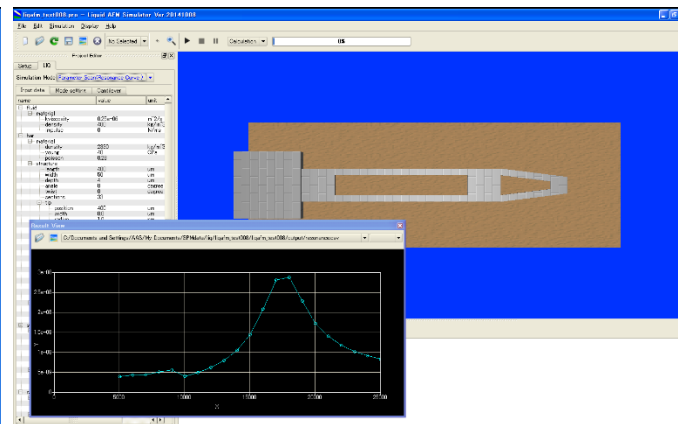
【LiqAFM】パラメータ・スキャンモード

LiqAFM

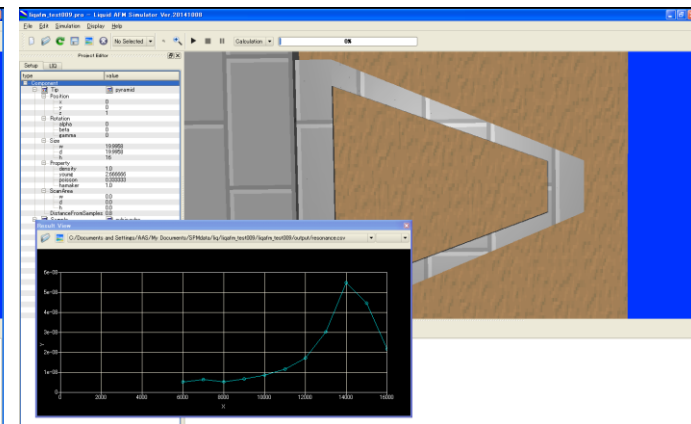
カンチレバーの共鳴曲線を求め、共振周波数を調べます。あらかじめ定められた範囲内において一定間隔で周波数を取り出し、それら各周波数でカンチレバーの根元を外力により励振させ、カンチレバーの動きの時間発展を調べます。最終的には、横軸に周波数、縦軸に対応する周波数成分の振幅とした共鳴曲線を求めます。この曲線から、共振周波数を推定できます。



真空中で振動するカンチレバーの共鳴曲線を求め、共振周波数を決定します。カンチレバーは孔の無い短冊形状としています。



液体中で振動するカンチレバーの共鳴曲線を求め、共振周波数を決定します。カンチレバーは孔の2個開いた短冊形状としています。



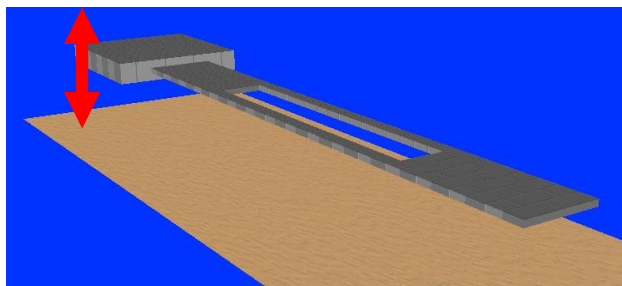
液体中で振動する三角形形状のカンチレバーの共鳴曲線を求め、共振周波数を決定します。

複雑な形状のカンチレバーの共振周波数が簡単に求められます

【LiqAFM】溶媒を変えたときのカンチレバー振動の比較

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シミュレートを行った。

1つ穴の空いたカンチレバー



Frequency: 40 kHz

Amplitude: 1 nm

50 cycles

4096 steps/cycle

振動開始時はカンチレバー先端の動きは不規則である。振動を繰り返すにつれて、次第に一定の振動に収束していく様子が分かる。

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。特に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、直感的な予想とも合致する。このように、溶媒の違いがカンチレバーの振動に与える影響をシミュレートすることができる。

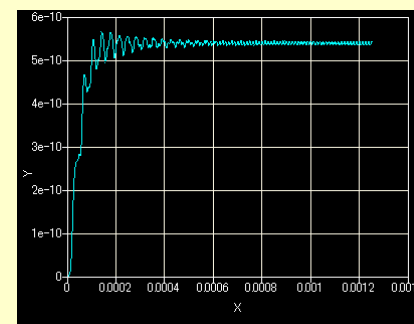
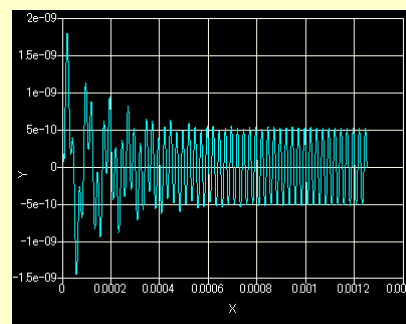
Water

Kinematic viscosity:

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

Density:

997.0 kg/m^3



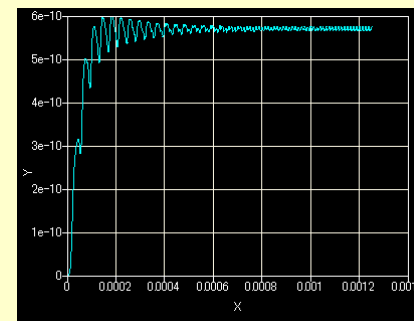
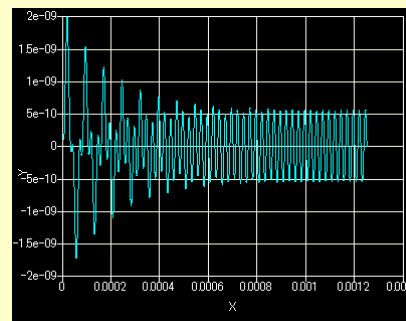
Ethanol

Kinematic viscosity:

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

Density:

785.0 kg/m^3



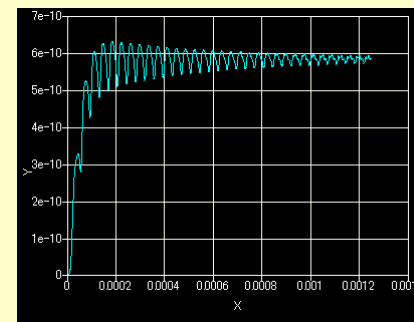
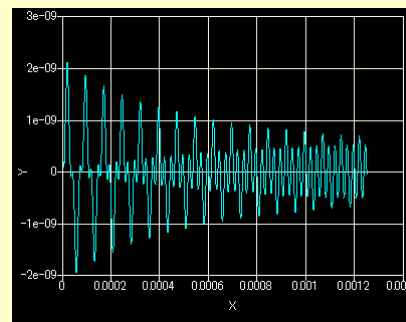
n-hexadecane

Kinematic viscosity:

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

Density:

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

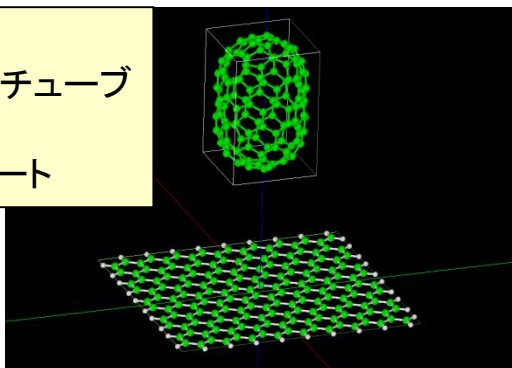
- 液中のカンチレバーの振動の様子をシミュレーションすることができます
- 試料の表面張力・ヤング率の値を指定することにより、粘弾性接触力学を考慮したシミュレーションも可能で、探針が試料表面に凝着する過程も再現できます
- 探針が試料表面に凝着した際の、探針が感じる凝着力の変化のヒステリシスも再現可能です
- 様々な形状のカンチレバーの振動を調べる事が可能で、例えば、複雑な形状の孔のあいたカンチレバーもシミュレーションできます

【CG】真空中／液中の系のエネルギーカーブおよびフォースカーブ

CG

CG-RISM

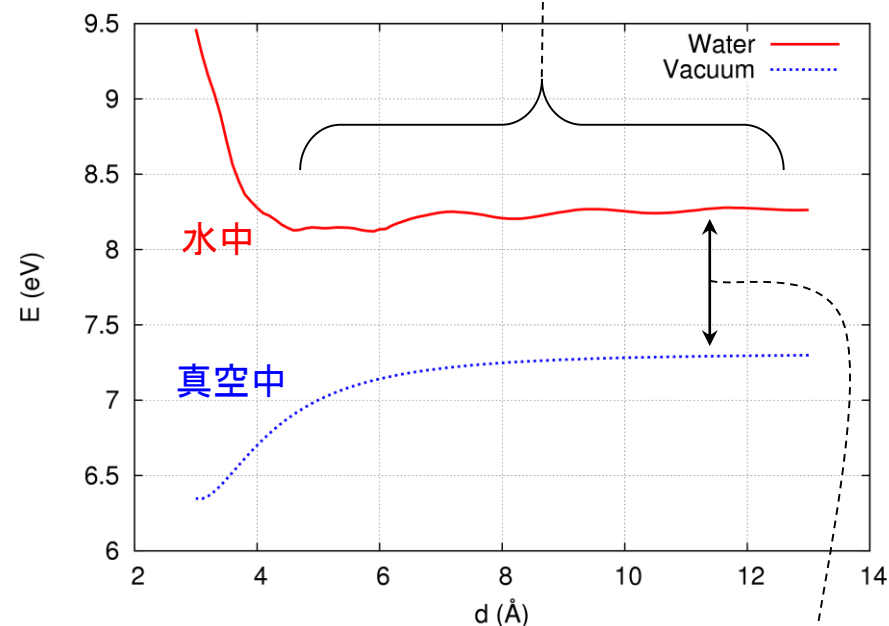
探針:
カーボンナノチューブ
試料:
グラフェンシート



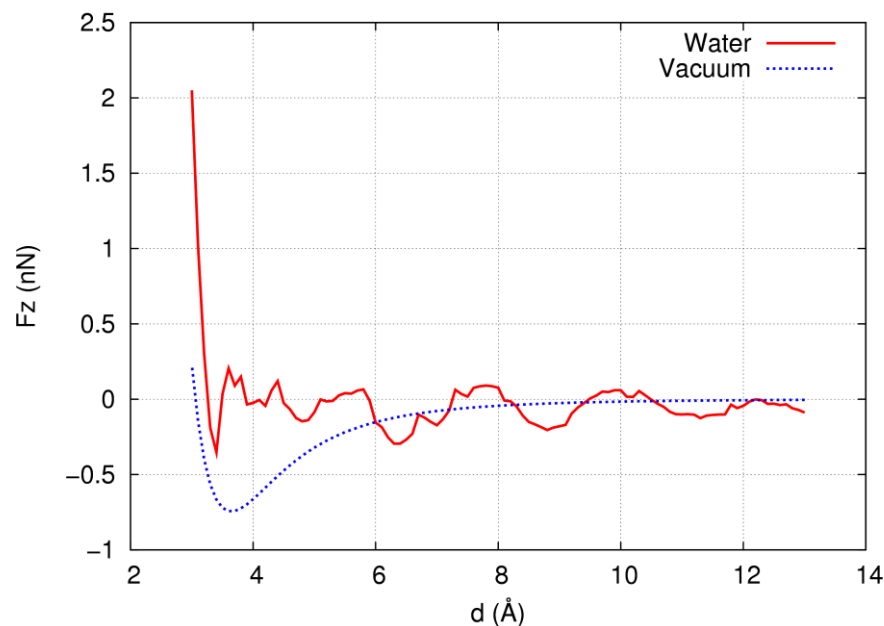
系のエネルギー

探針－試料間の距離 d を変化させ、
系のエネルギーを算出

水和構造による振動的振舞い



フォースカーブ



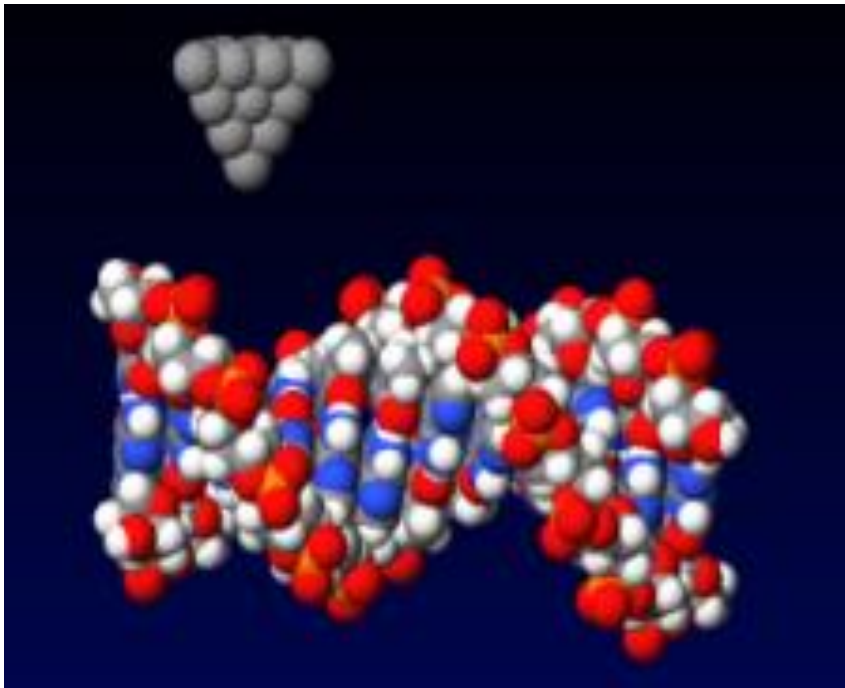
水中環境によるオフセット

(水中計算側(赤線)は単純な数値微分)

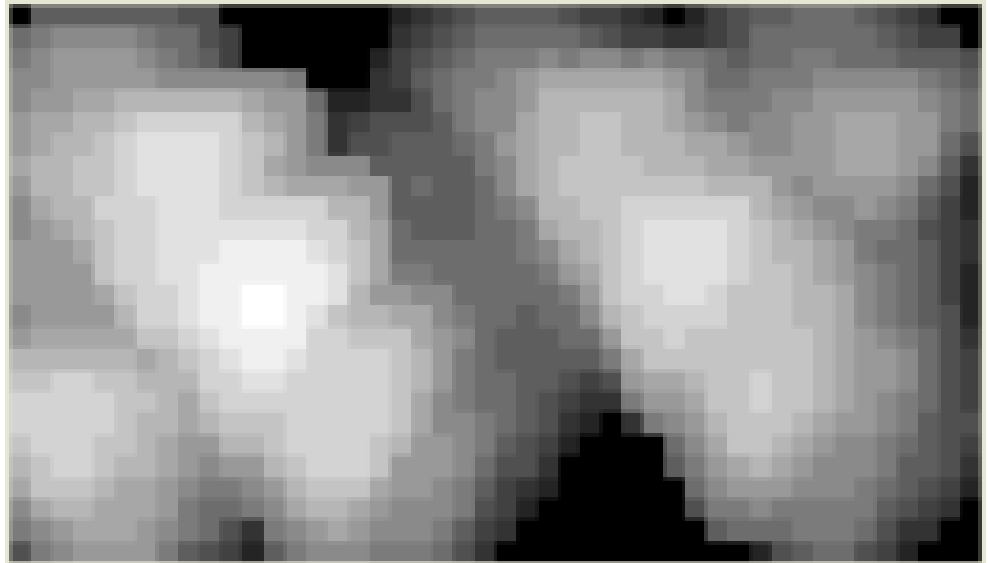
【CG】DNAのNC-AFMシミュレーション

Example of NC-AFM topography image

DNA model



Simulation result

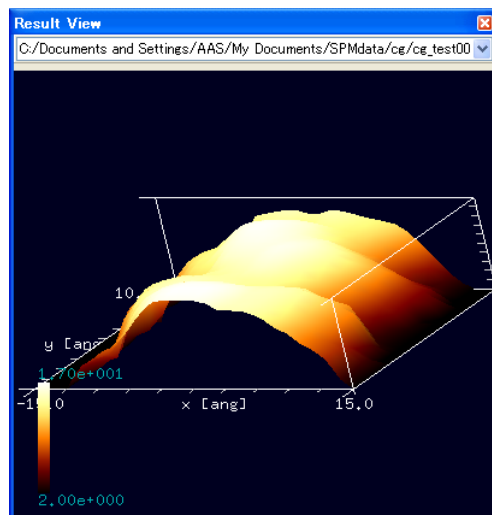
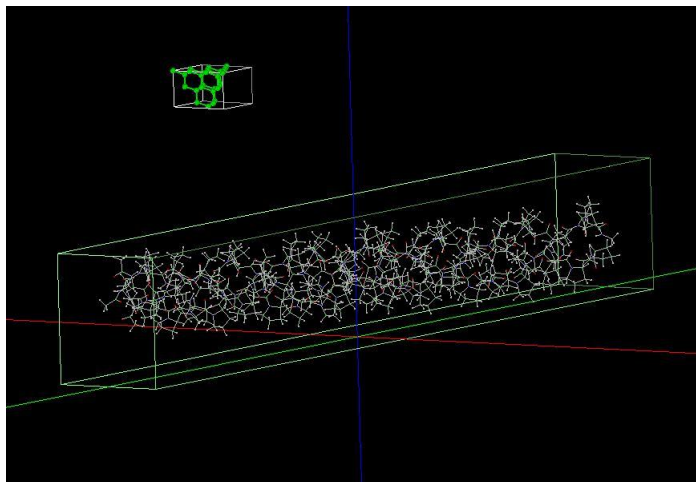


生体高分子のÅオーダーでのAFM
シミュレーションが手軽にできます

【CG】カー定モード

CG

平面上の各位置において、探針に作用する力が設定した値と近くなる探針高さを求めます。（水中計算は対応していません。）



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

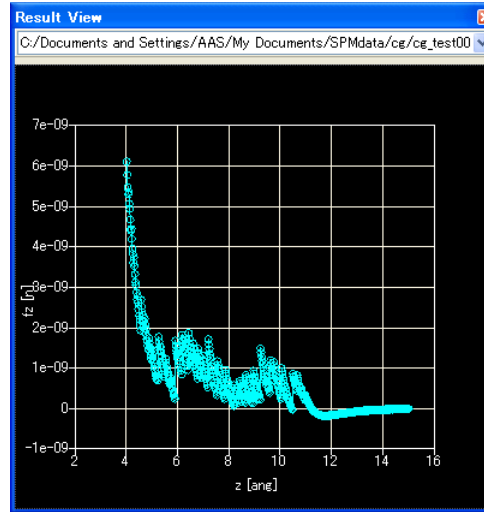
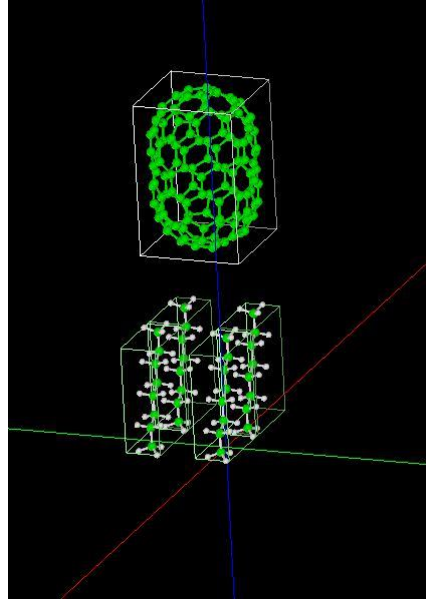
高分子の微細な表面形状をシミュレーションで再現出来ます

【CG】フォースカーブ測定モード

CG

CG-RISM

あるxy位置で探針を試料に近づけ、探針に作用する力を計算します。



カーボンナノチューブ探針による、4つのオクタン分子鎖の構造最適化AFMフォースカーブシミュレーション
この例では試料構造の変形を考慮に入れた計算を行います。

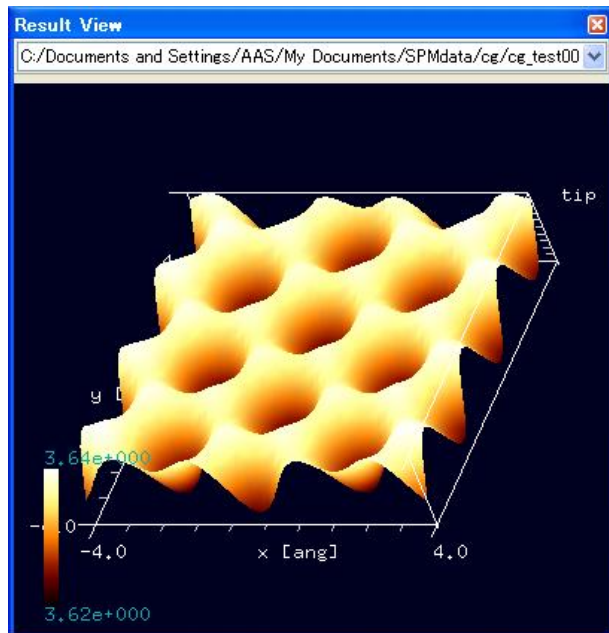
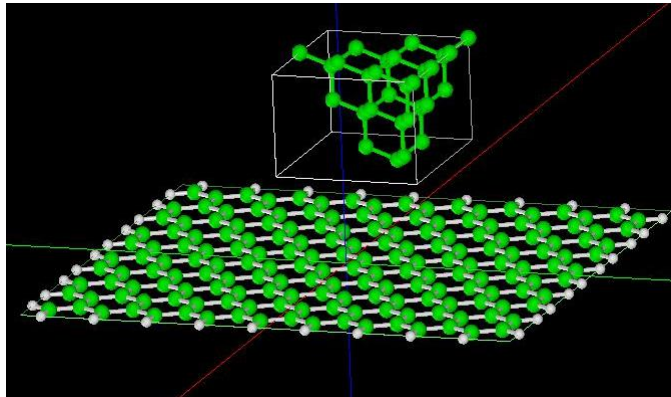
フォースカーブを求める際、探針・試料の構造変形を考慮する点に独自性があります

【CG】力最小モード

CG

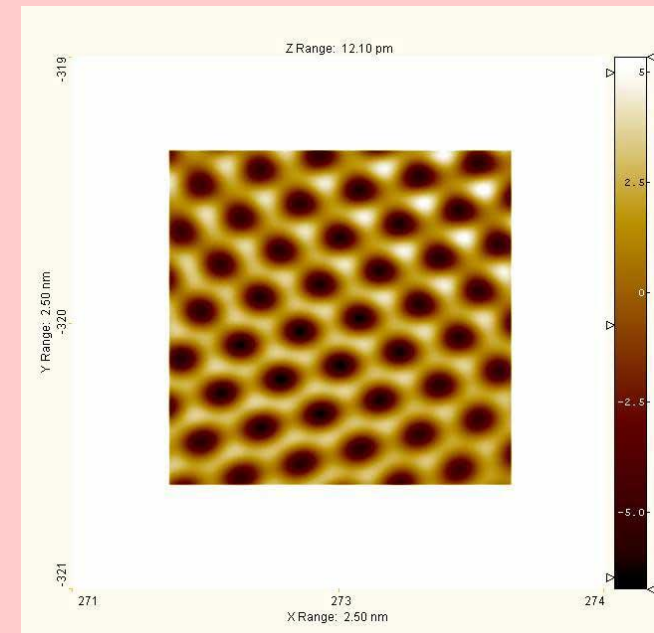
平面上の各位置において、探針に作用する力の値が負の極小になる探針高さを求めます。(水中計算は対応していません。)

ダイヤモンド探針による、グラフェンシートの力最小モードAFMシミュレーション



cf. Experiment

Highly oriented pyrolytic graphite
AFM contact mode.

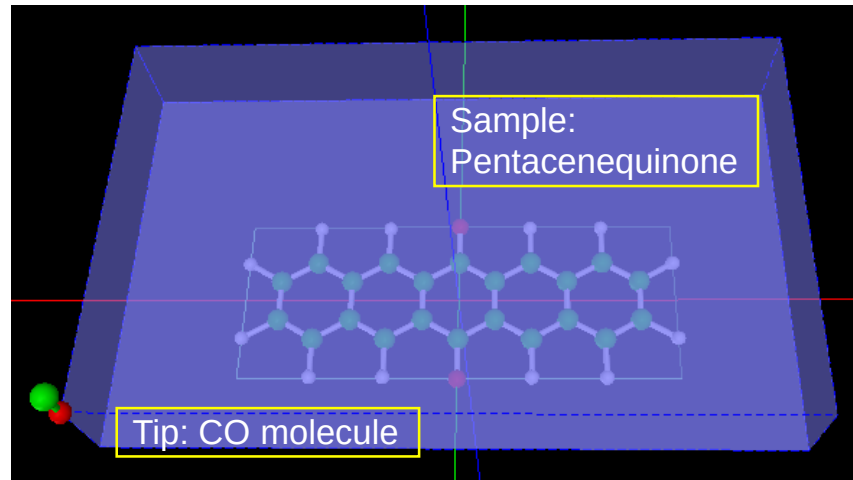


Group for Physics of Ordered Nanostructures and
New Materials in Photonics

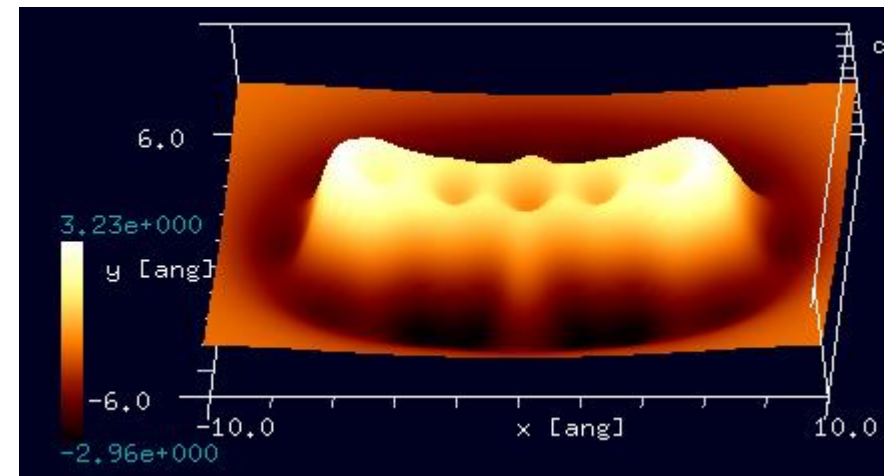
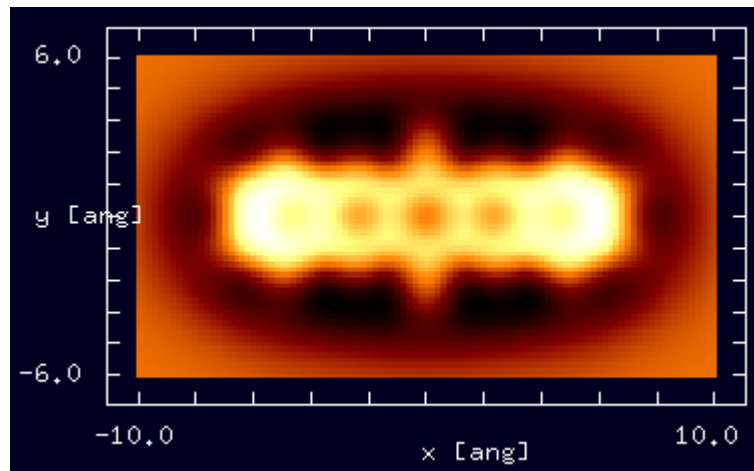
<http://www.graphene.ac.rs/eq-AFM.html>

【CG】ペンタセンキノン分子の周波数シフトAFM像シミュレーション

有機材料分子
の周波数シフト
AFM像がÅオ
ーダーで手軽に
求められます



試料モデルを空間に固定。



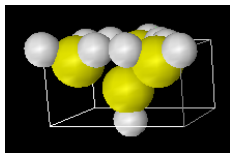
周波数シフト像の計算結果。左:2D表示、右:3D表示。

ペンタセン骨格が見える。また、中央の二つの酸素原子の位置にも形状が見られる。

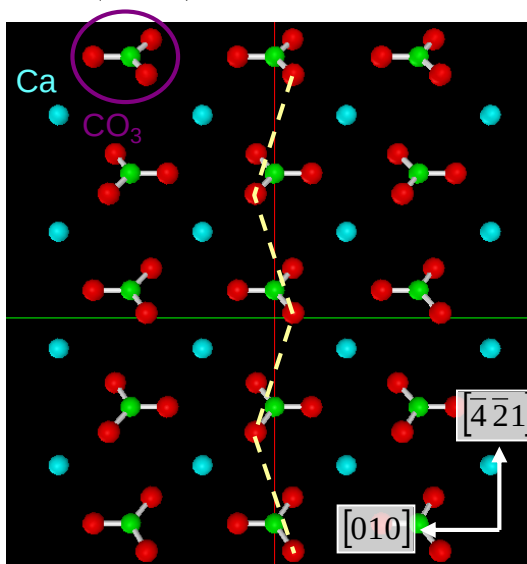
【CG】方解石(calcite, CaCO_3)の周波数シフトAFM像

Simulation

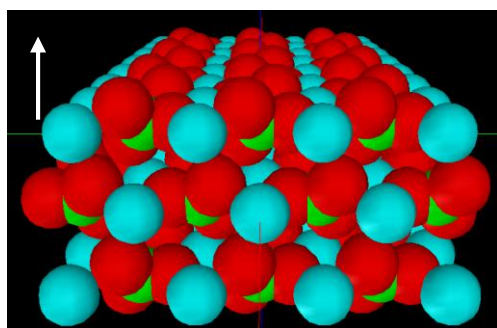
探針: シリコンモデル (Si_4H_{10})



Calcite ($10\bar{1}4$) 面の第1層を上から見た図



点線のように、ジグザグ状に酸素原子が突き出ている。



試料: Calcite ($10\bar{1}4$) 面モデル

カンチレバー

ばね定数: 40 N/m

周波数: 160 kHz

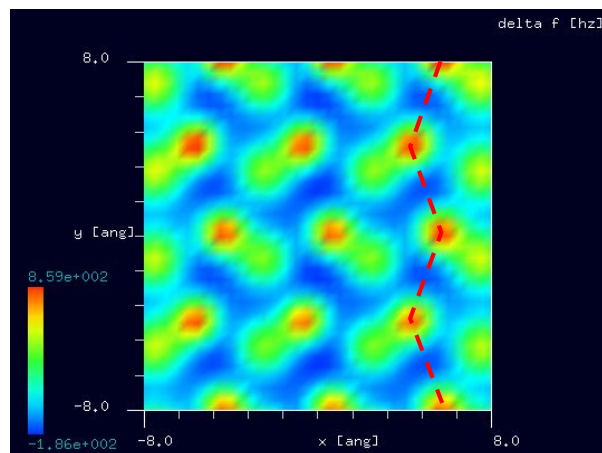
振幅: 6 Å

計算した高さの範囲:

試料表面から測り1.8 ~ 4.8 Å

真空中計算

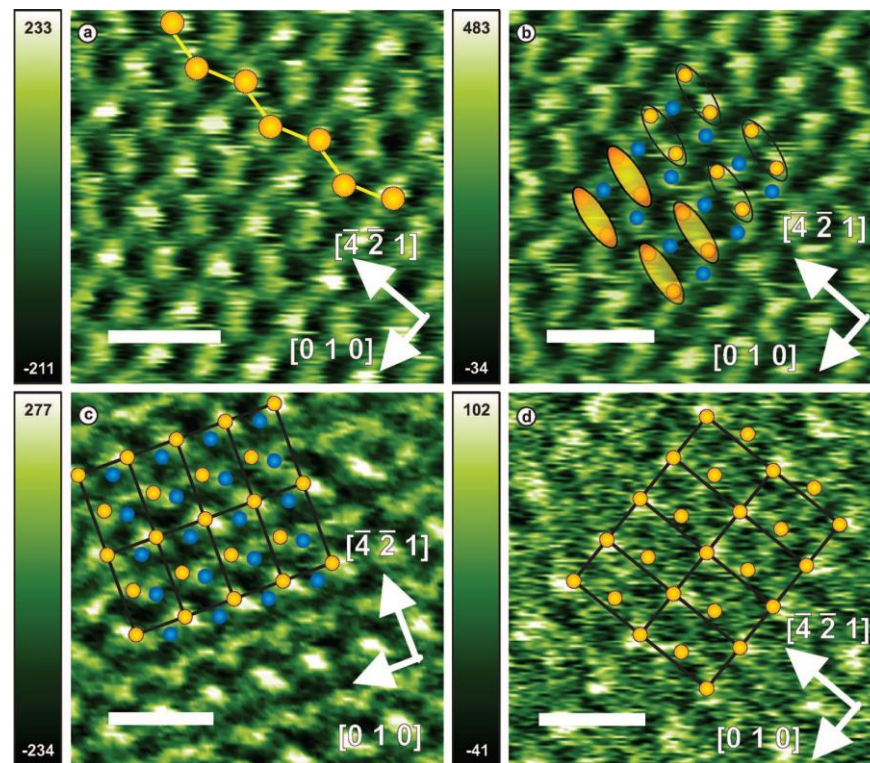
高さ一定・周波数シフト像モード



周波数シフト像

Experiment

FM-AFM of calcite ($10\bar{1}4$) in 1 M KCl solution.

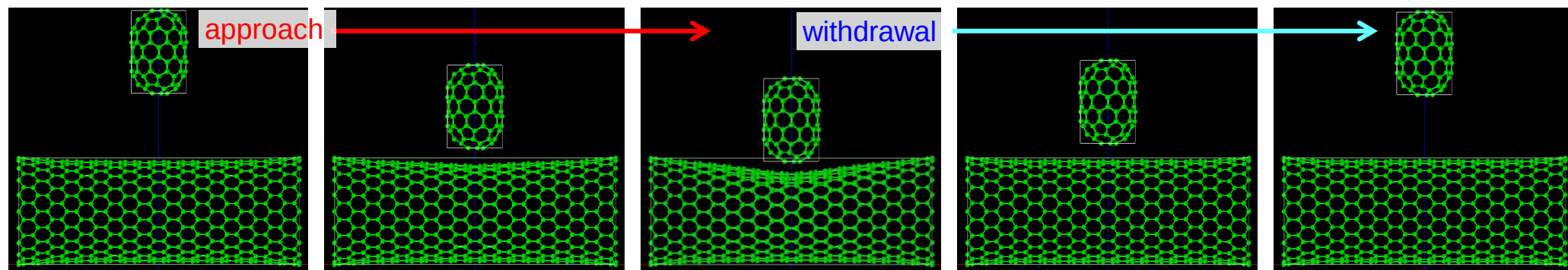


S. Rode, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, and A. Kuhnle, *Langmuir* **25**, 2850 (2009).

赤色の点は酸素原子の位置であり、これらを縦に結ぶと酸素原子のジグザグ構造が現れる。

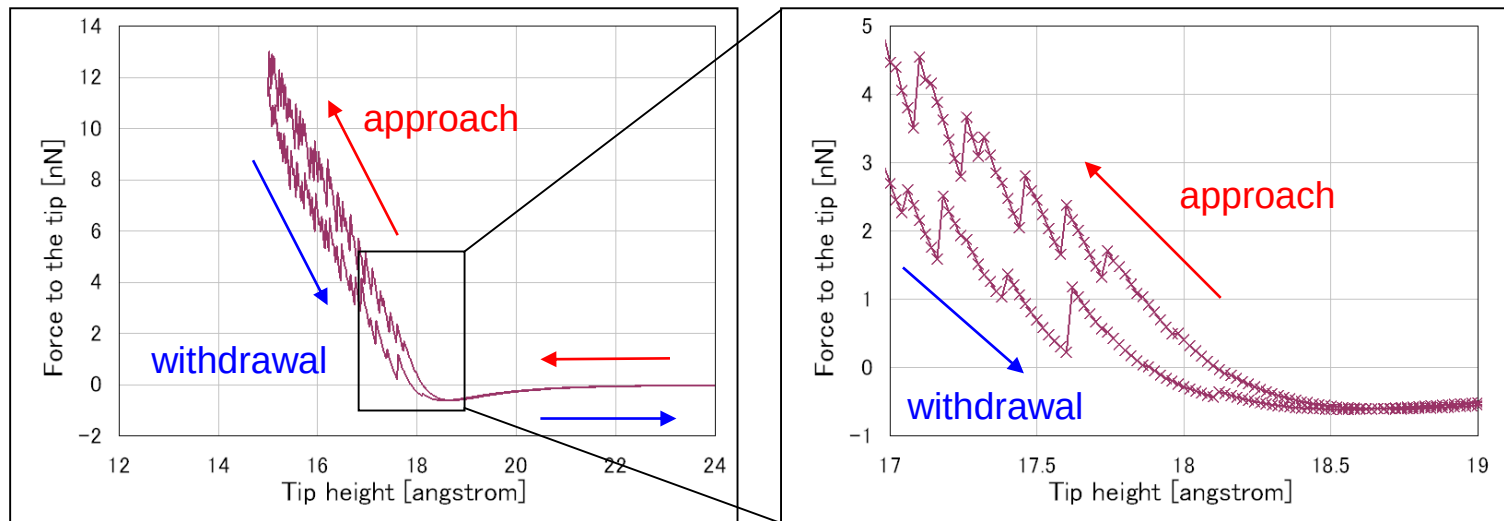
黄色の点はCa原子の位置であり、長方形の格子を形成している。

【CG】CNTに対するフォースカーブのヒステリシス



Tip: capped SWCNT,
diameter = 7.99 Å,
length = 12.08 Å,
Atomic configuration is fixed.

Sample: SWCNT,
diameter = 15.57 Å,
length = 40.95 Å,
both edges are fixed in space,
the others can be relaxed.



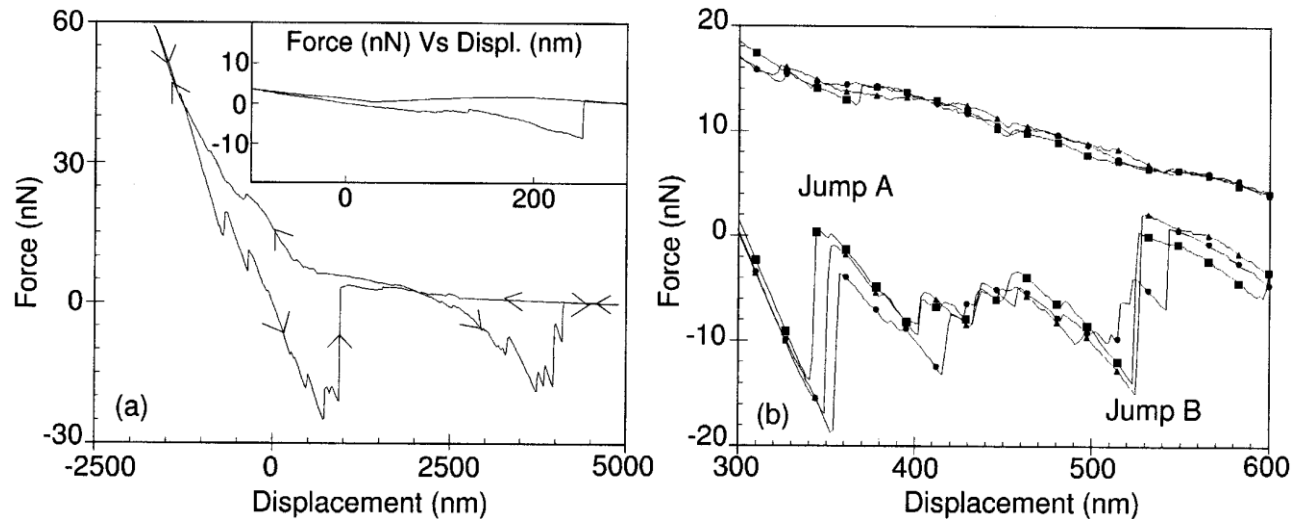
フォースカーブ(右は拡大図)

探針が試料を押し込むときのフォースカーブと、試料から離れるときのフォースカーブが異なる。すなわちヒステリシスが発現した。斥力のカーブにはジグザグ構造が見られる。接近させるときは斥力が少しずつ高くなり、あるところで急激に斥力が弱くなる。これが繰り返される。斥力が弱くなる場所では試料のCNT構造の緩和が起こっていると想定される。ただし、具体的にどのような構造変化が斥力の緩和をもたらしているか、そこまではリプレイ動画を見ても分からなかった。

(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25 nm

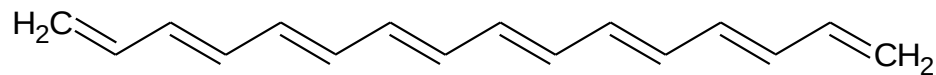
長さは数百nmから数 μm

MWCNT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てある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。

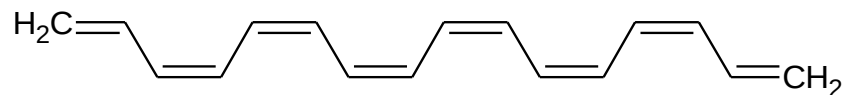
SPMシミュレータで再現することはできない。

- FemAFMでは試料形状の大きな変化を扱うことができない。
- CG/MDで扱うには系のサイズが大きすぎる; 1000 nmものスケールを扱うのは現実的に不可能。
- 試料の一部が探針にくっついて剥がれることは想定していない。

【CG】ポリアセチレン分子の周波数シフトAFM像

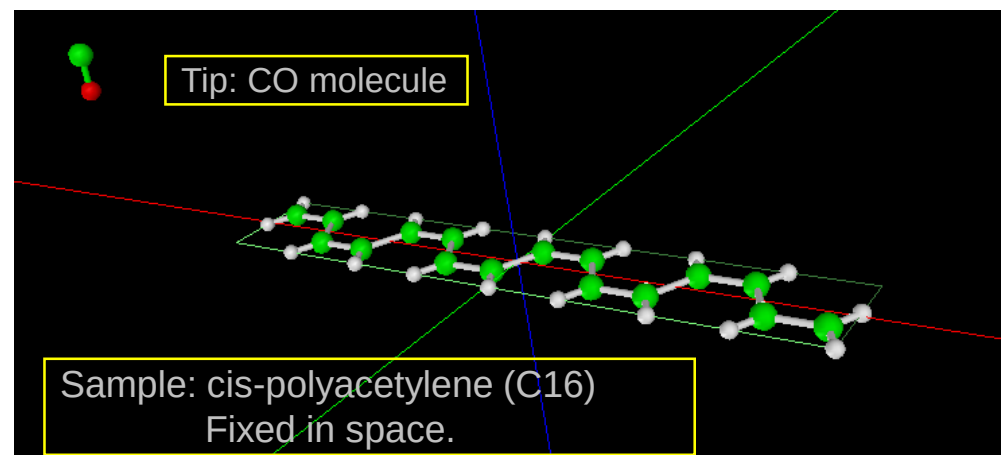
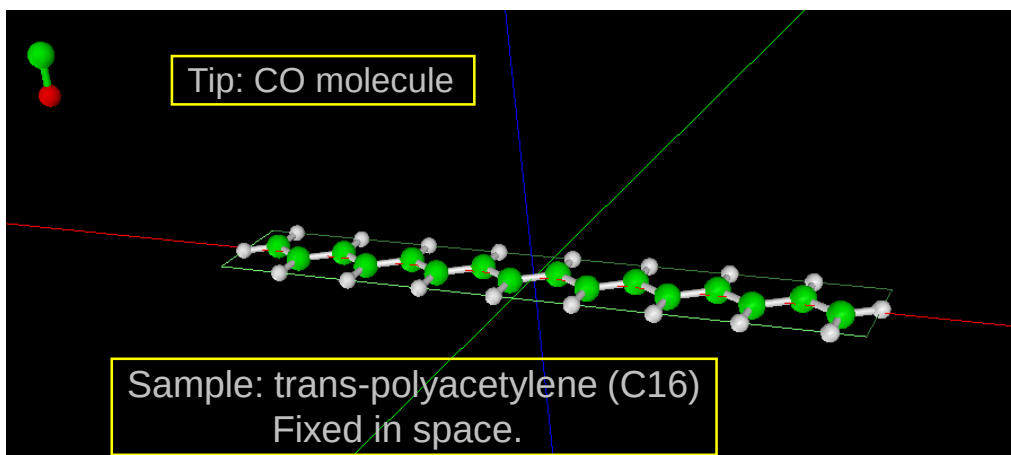


trans-polyacetylene (C16)

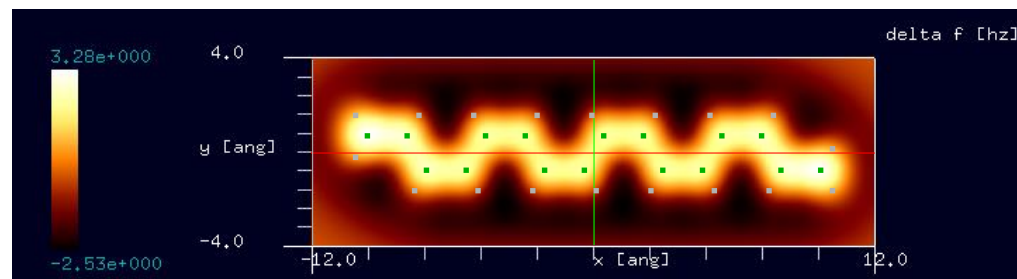
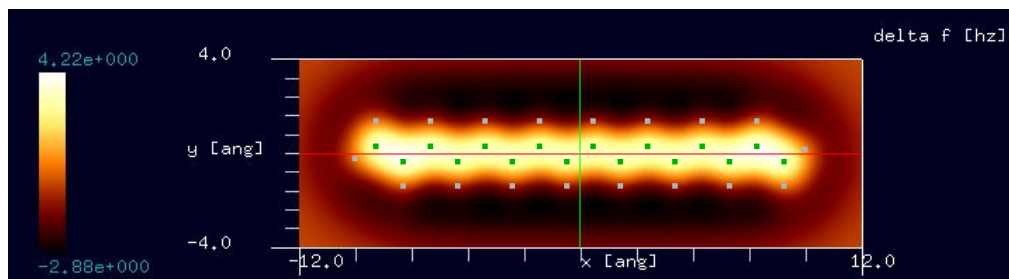


cis-polyacetylene (C16)

(We assumed the same C-C bond lengths for both model.)



Setup configurations



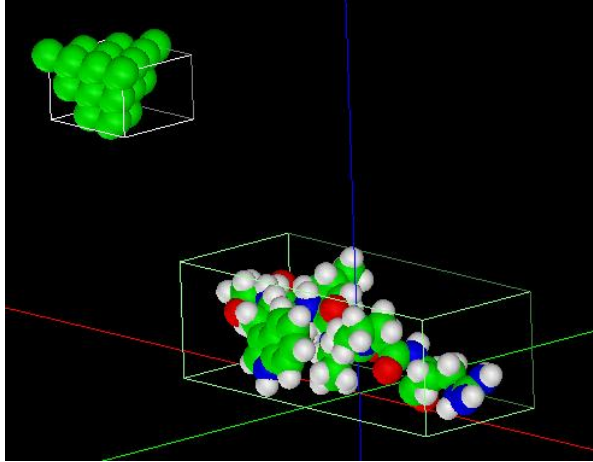
Simulated frequency shift AFM image

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

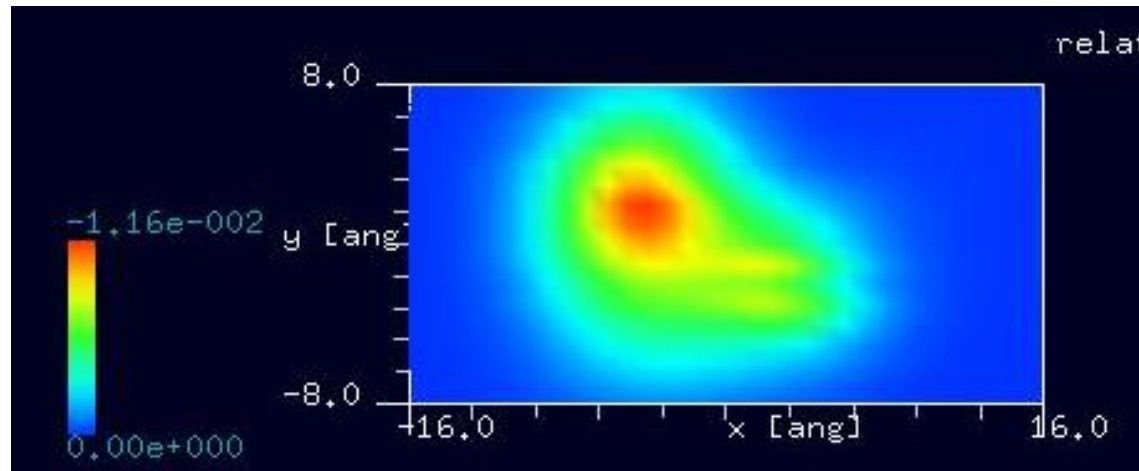
【MD】抗血管新生ペプチドのAFM像シミュレーション

シミュレートモデル



探針: ダイヤモンド探針
試料: ペプチドATWLPPR
(PDB: 2jp5)
スキャンエリア: $32 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$

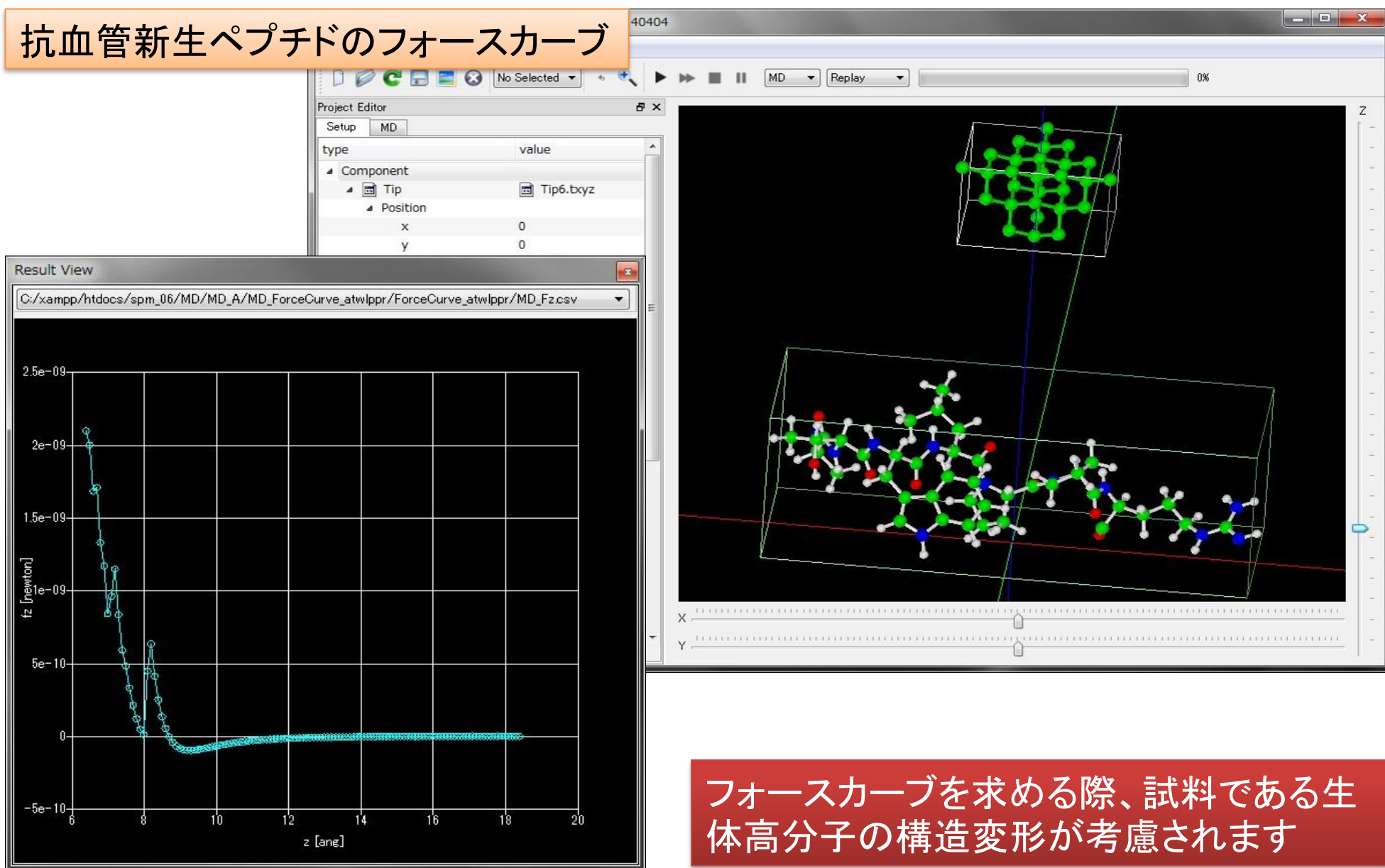
分子の変形を考慮に入れた、
周波数シフトAFM像シミュレーション
N端側のA, T残基を固定。他は変形可。



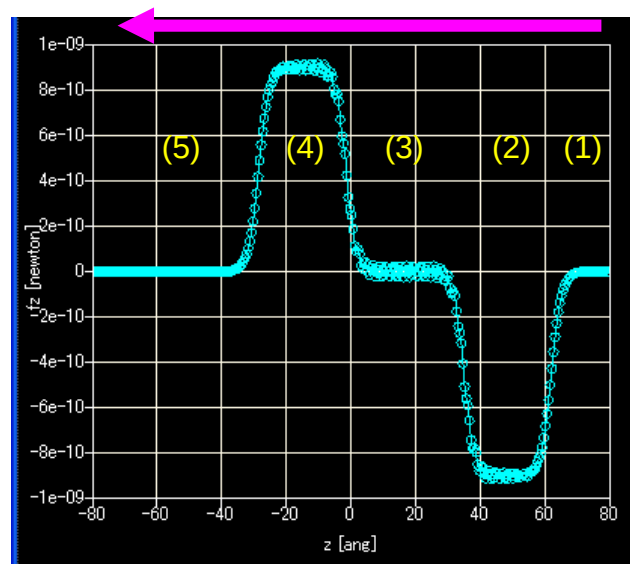
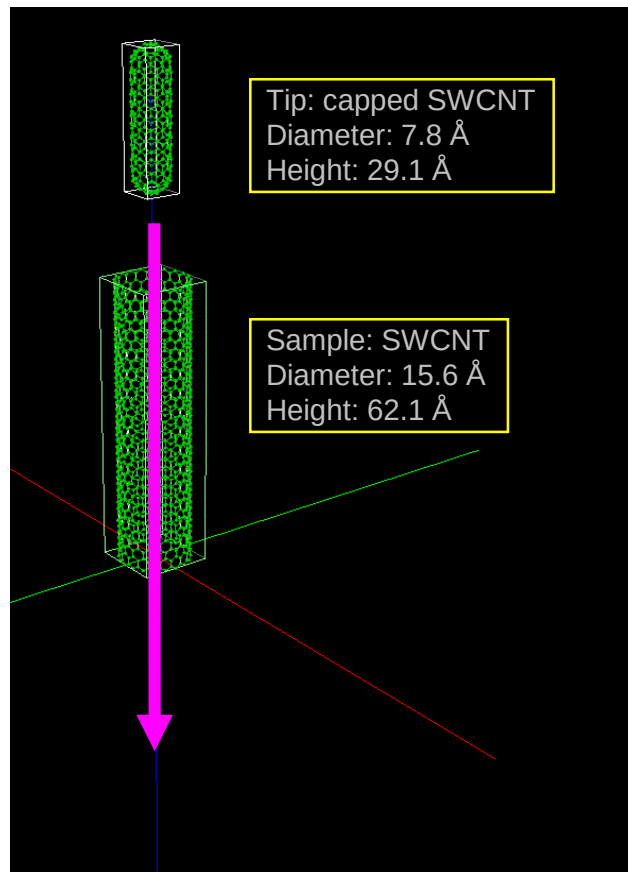
生体分子の
周波数シフト
AFM像が $\text{\AA}$
オーダーで手
軽に求められ
ます

MD(分子動力学AFM像シミュレータ)

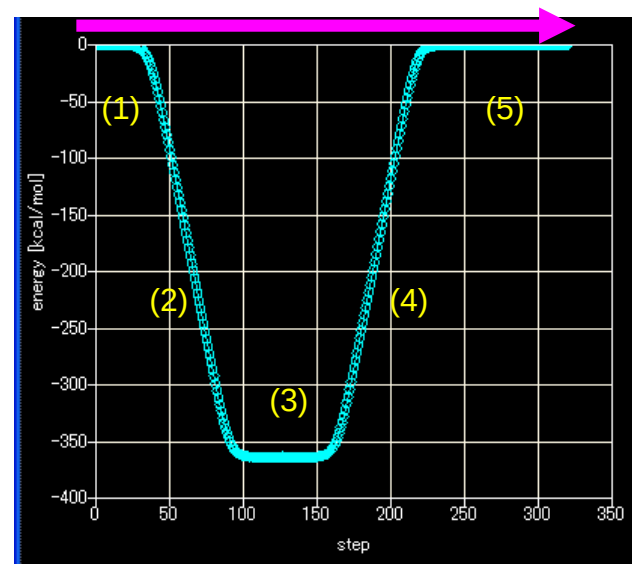
抗血管新生ペプチドのフォースカーブ



【MD】細いCNT探針を太いCNT試料の内部に差し込んで、フォース・カーブを測定する



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。

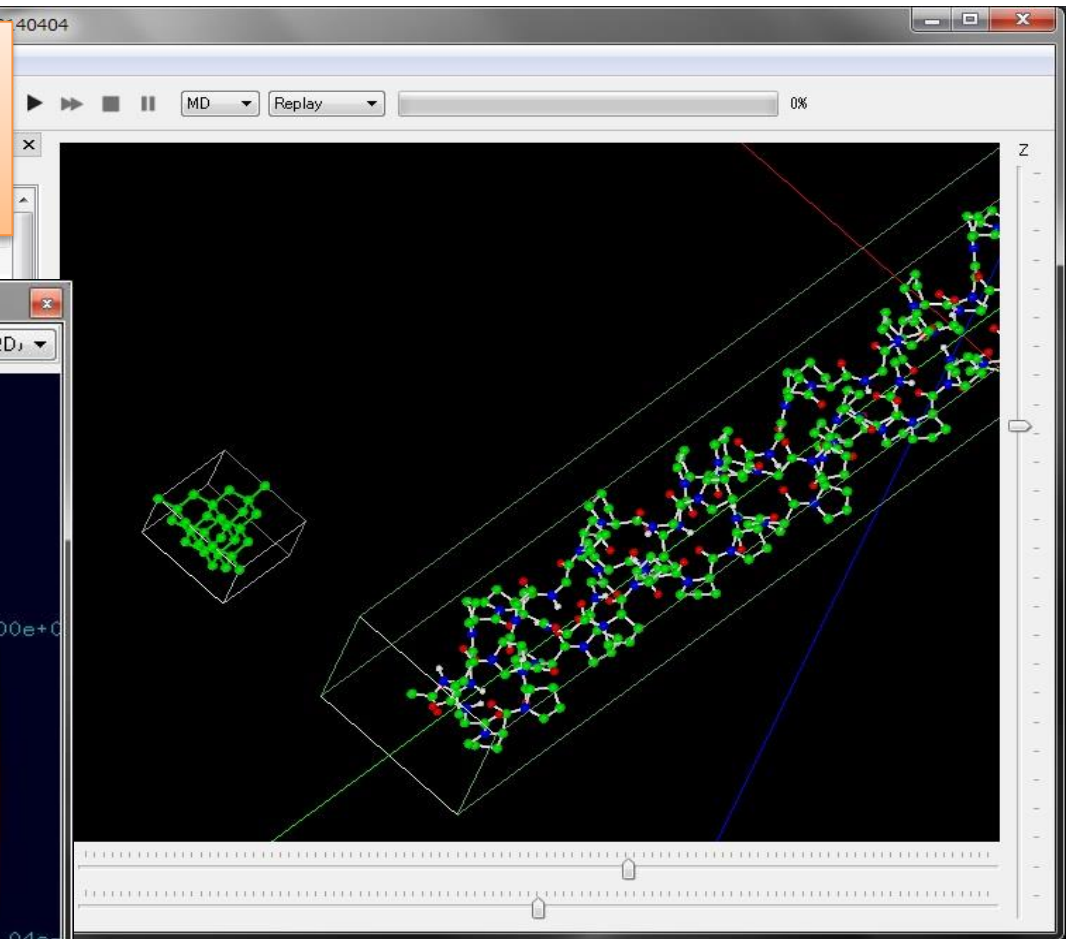
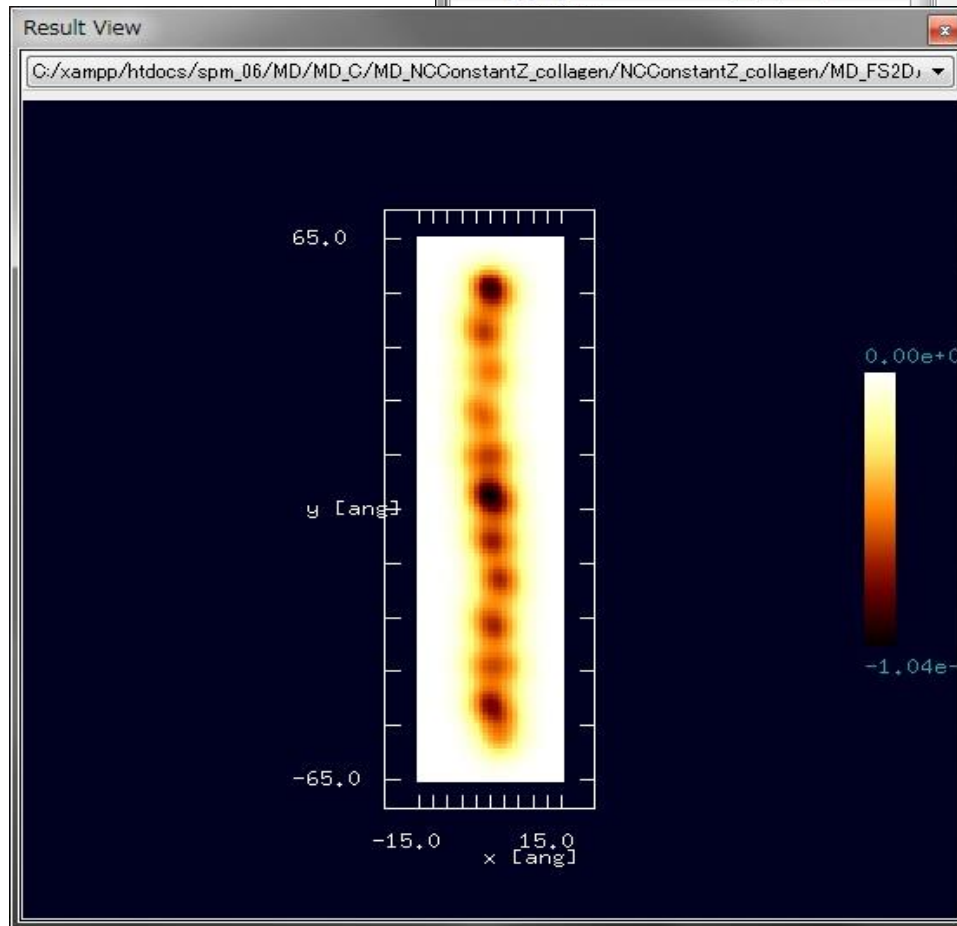
- (1) 細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域。
- (2) 細いCNTが太いCNTに入り込んでいく領域。
- (3) 細いCNTが太いCNTに完全に包まれ、筒の内部を移動している領域。
- (4) 細いCNTが太いCNTから出て行く領域。
- (5) 細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域。

(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。つまり、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あることを意味している。

(3)の領域では、細いCNTが筒の内部を移動している間、探針が受ける z 方向の力が非常に小さい。つまり、筒の内部にいる限り z 方向には自由に動きやすいことを意味している。

MD(分子動力学AFM像シミュレータ)

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



周波数シフトAFM像を求める際、
試料である生体高分子の構造変
形が考慮されます

【MD】原子分子ナノ材料AFM像シミュレータの活用事例

MD

シミュレーション結果が論文に掲載されました

神戸大学大学院理学研究科化学専攻
大西・木村研究室にて活用

(Nishioka et al., J. Phys. Chem. C **117**, 2939-2943 (2013).)

左下：弊社「分子動力学AFM像シミュレータ」による、**p-ニトロアニリン結晶表面のフォースマップ**

(上記論文のSupporting Informationに掲載)

測定された一定周波数シフト形状像の解釈を行う場面で用いられ、形状像を大きく変える主な原因が探針先端の傾きによるものであるという考察に理論的な支持を与えた

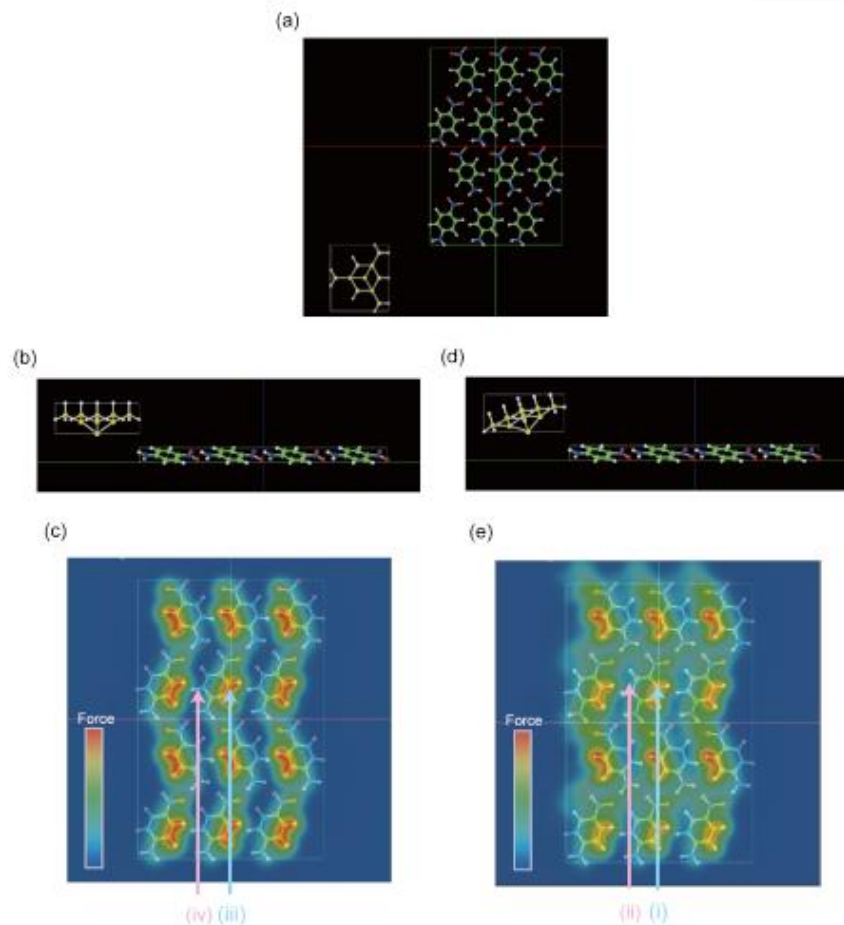
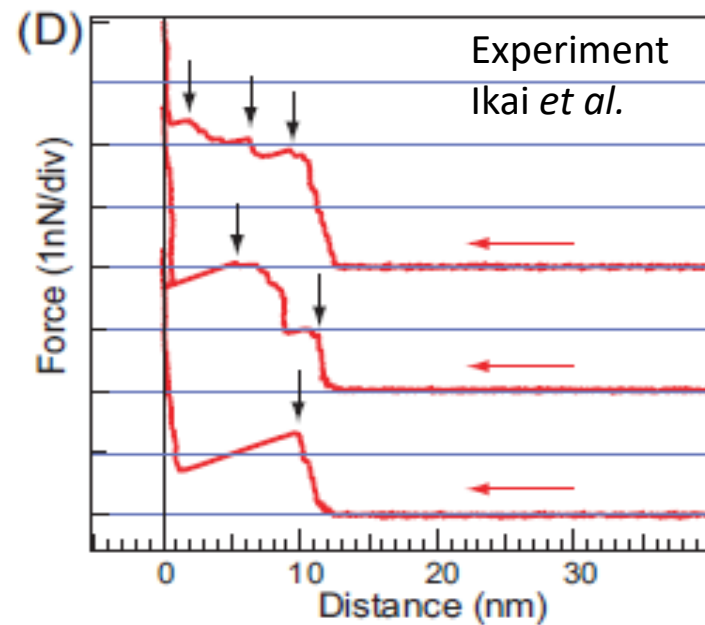
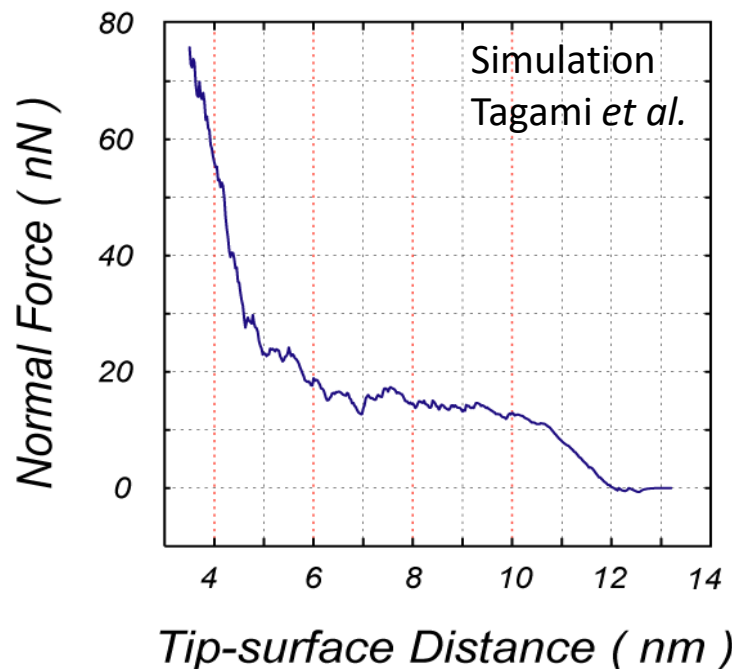
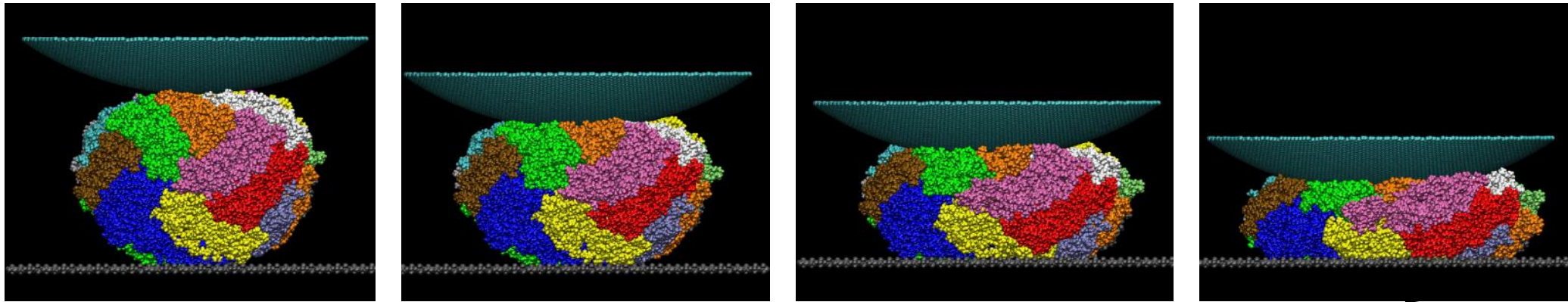


Figure S1. *p*-Nitroaniline (101) surface and Si₁₀ tip. Top and side views of the symmetric tip are shown in panels a and b. The simulated tip-surface force distribution is in panel c. The tip was tilted by 17° as shown in panel d and the force simulated with the tilted tip is shown in panel e.

【MD】 apo-ferritinの圧縮実験

タンパク質分子の圧縮過程が再現されます

MD たんぱく質分子に関するナノ力学実験



K. Tagami, M. Tsukada, R. Afrin, H. Sekiguchi and A. Ikai,
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 4, 552-558 (2006).

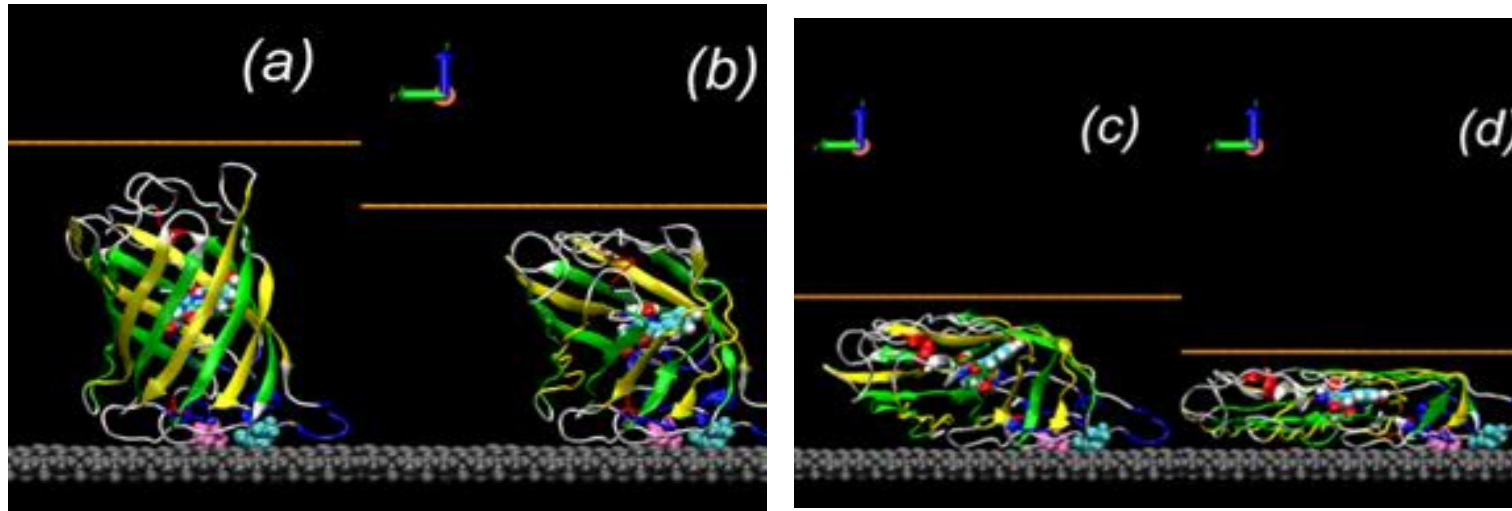
【MD】 GFPの圧縮実験

MD

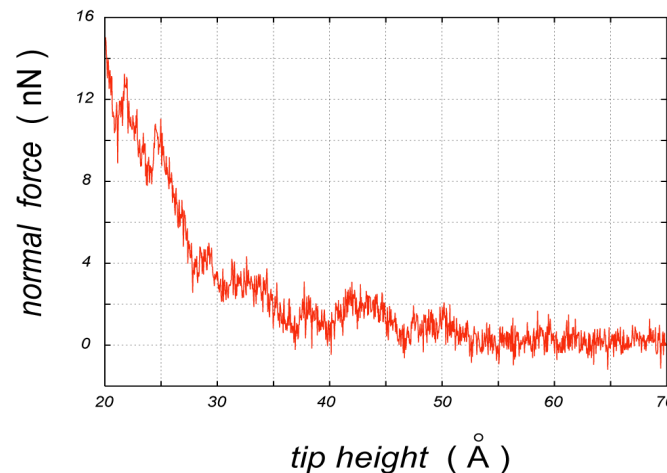
たんぱく質分子に関するナノ力学実験

GFP = Green Fluorescent Protein

圧縮のMDシミュレーション



タンパク質分子の
圧縮過程での変形
とフォースカーブが
再現されます



Q. Gao, K. Tagami, M. Fujihira and M. Tsukada,
Jpn. J. Appl. Phys., 45, L929 (2006).

【MD】MD法によるタンパク質分子の圧縮・伸長実験

MD

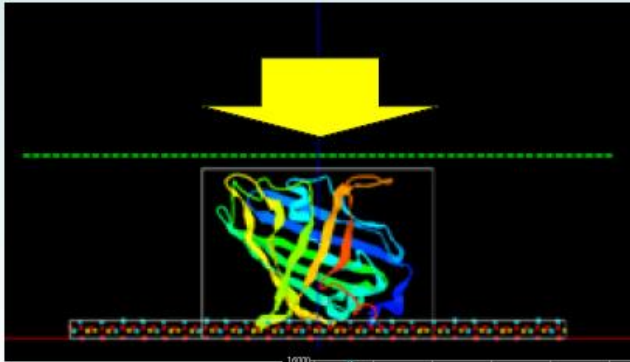
たんぱく質分子に関するナノ力学実験

計算例

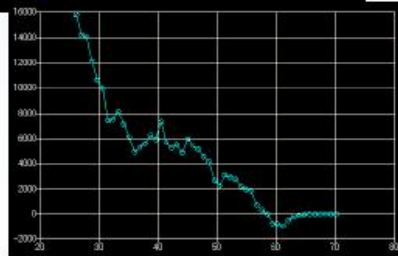
蛋白質の計算 (MD)

蛋白質を変形させながら
探針に作用する力を計算

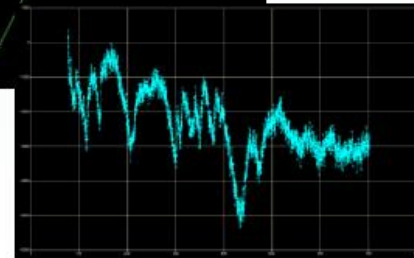
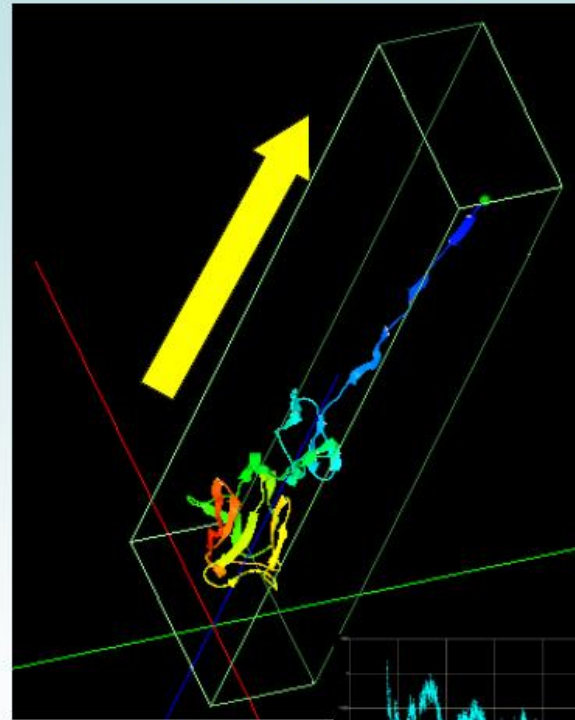
押しつぶす



タンパク質分子の
構造変形を再現し
ます



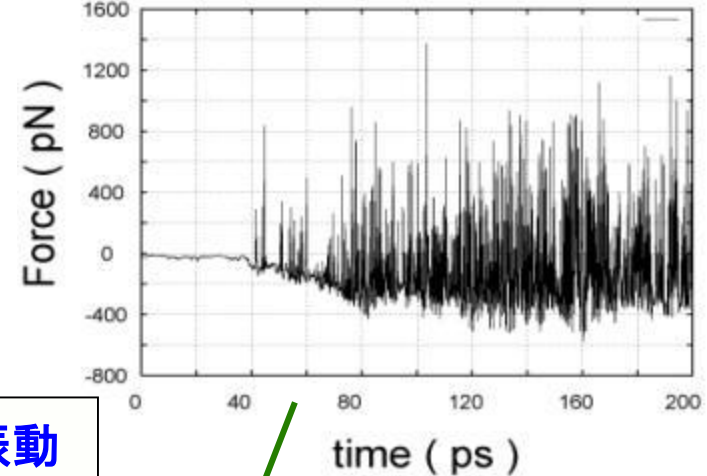
引っ張る



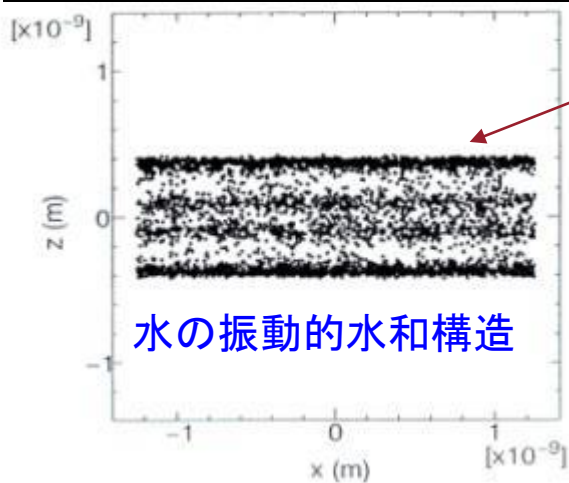
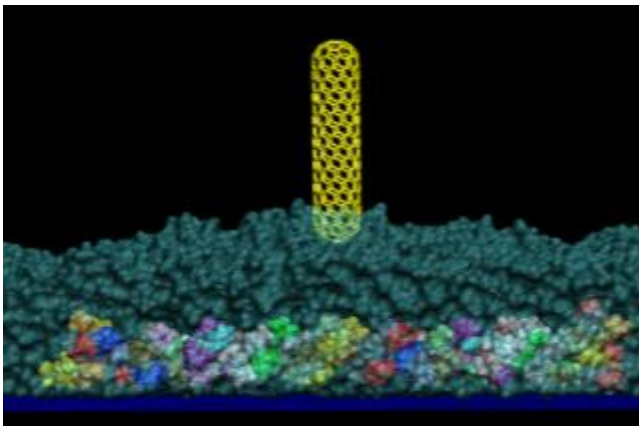
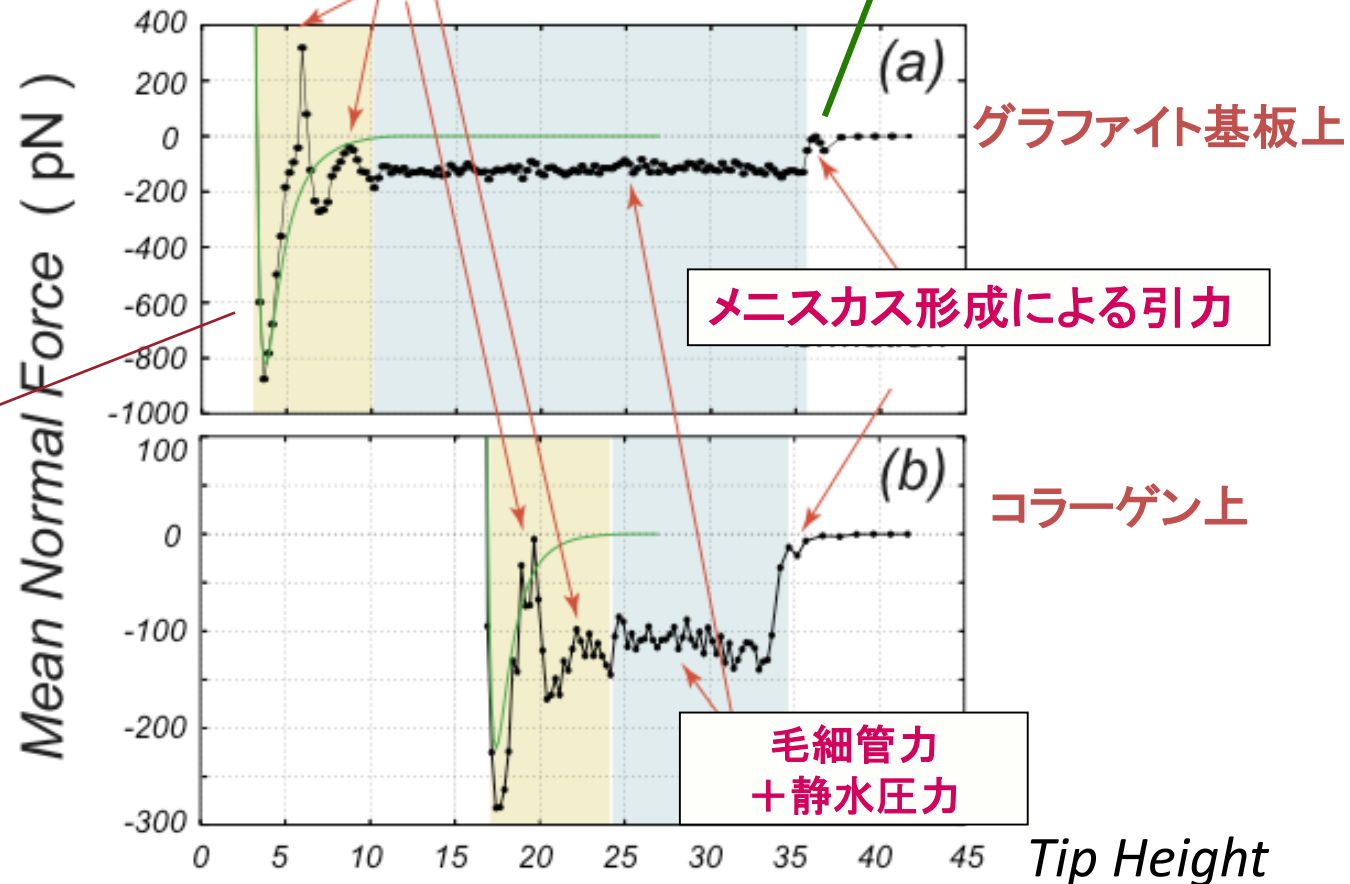
MD法によって、タンパク質分子の探針(グラファイト)による押しつぶし、および引き延ばしをシミュレートしたときのフォースカーブを計算できる。

【MD】物体近傍での水の微視的構造

MD コラーゲン@グラファイトの場合 古典分子動力学法によるAFMシミュレーション(CNT探針)



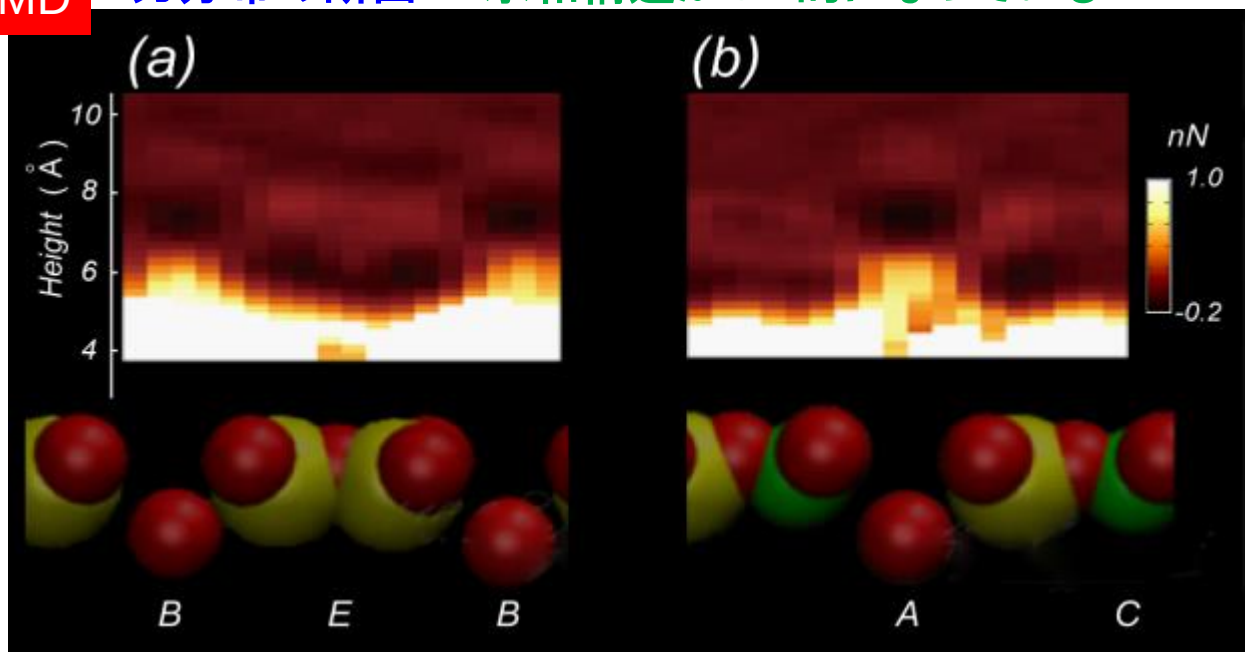
水和構造を反映した力の振動



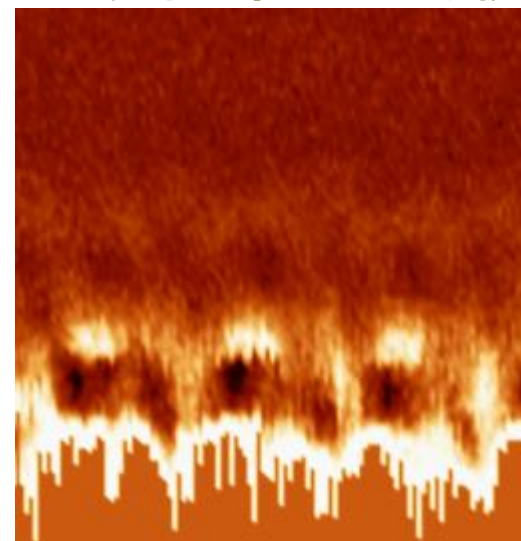
【MD】水とマイカ表面の界面構造

MD

力分布の断面 水和構造が3D的になっている

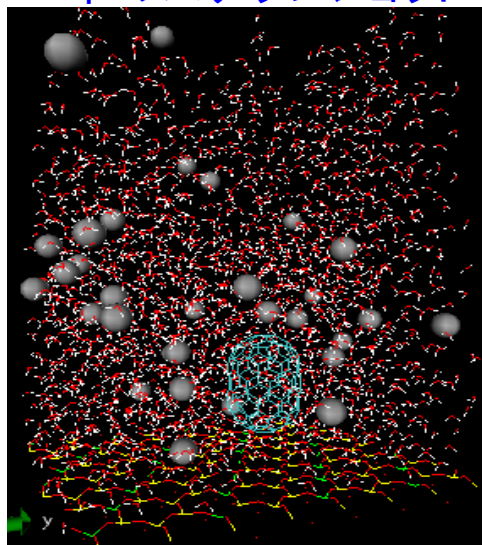


AFM実験 京大山田教授

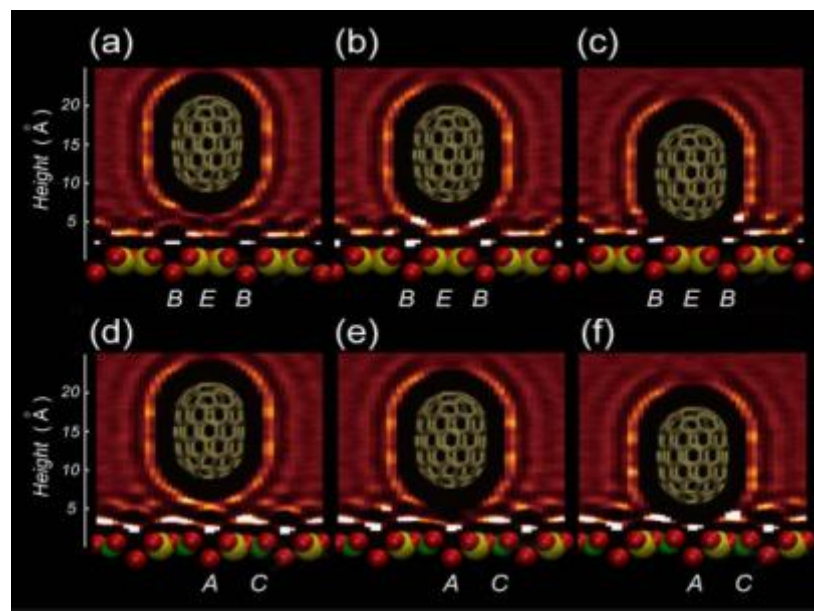
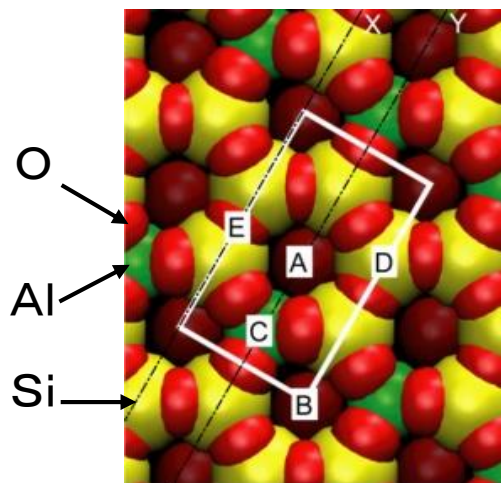


水分子の分布

MD中のスナップショット



マイカ試料モデル

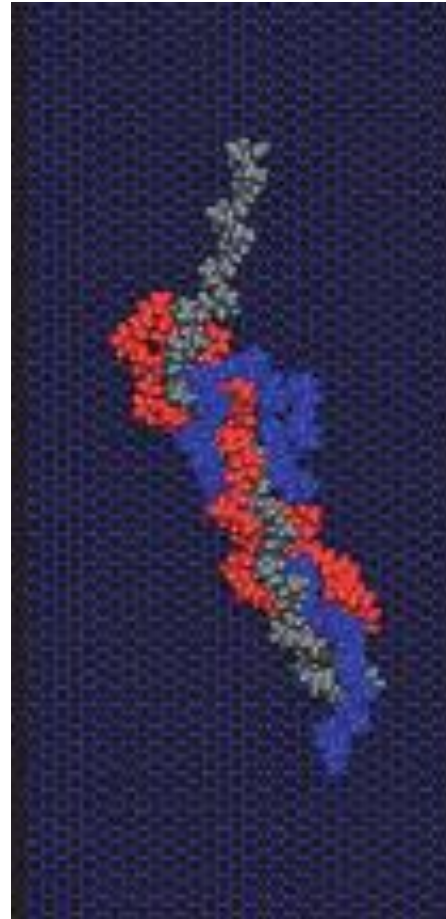
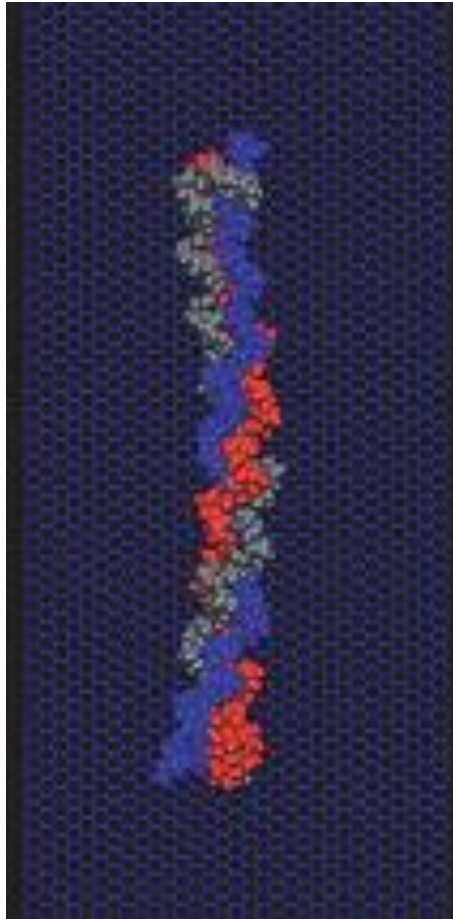


【MD】HOPG基板上のコラーゲンのAFMシミュレーション

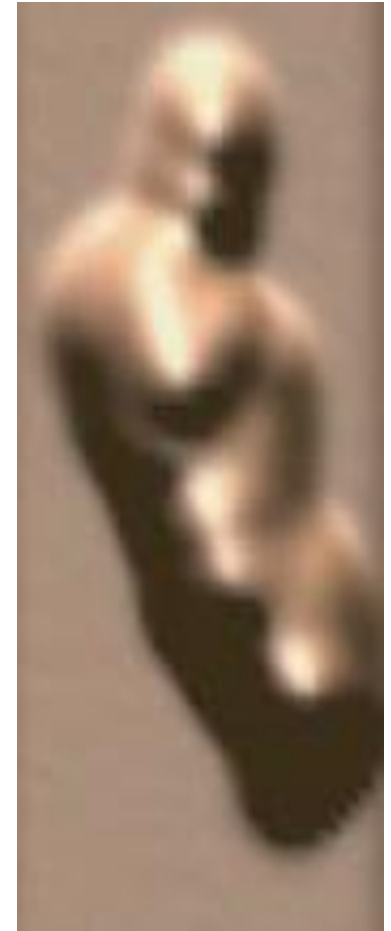
Example of AFM imaging simulation

AFM imaging of collagen adsorbed to the HOPG substrate

Molecular model



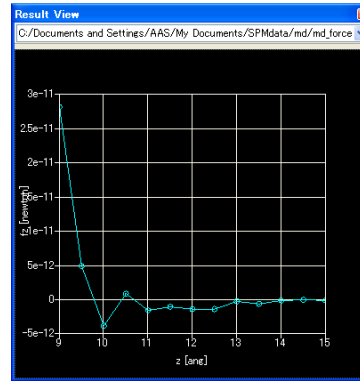
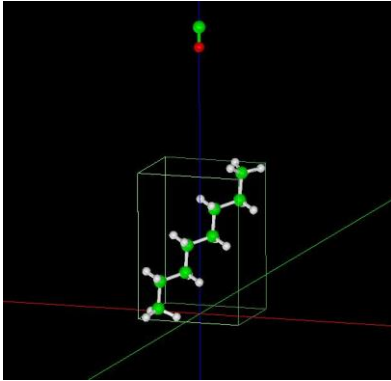
Simulation result



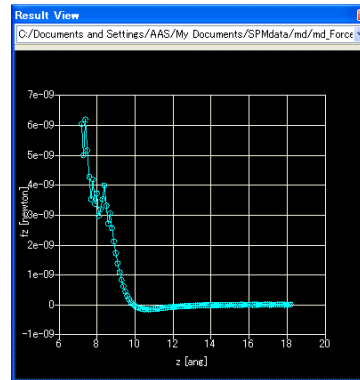
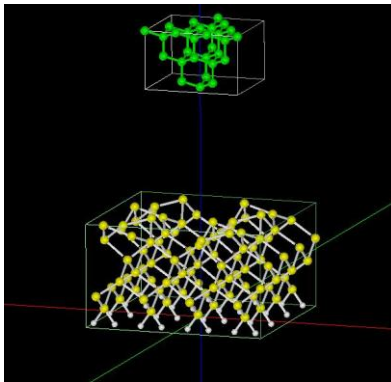
【MD】フォースカーブ測定モード

MD

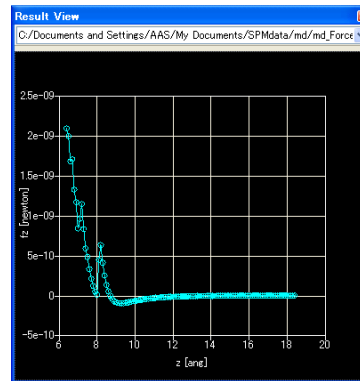
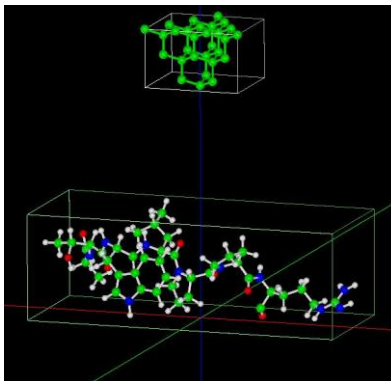
あるxy位置で探針を試料に近づけ、探針に作用する力を計算します。



オクタン分子のフォースカーブ



Si(001)表面のフォースカーブ



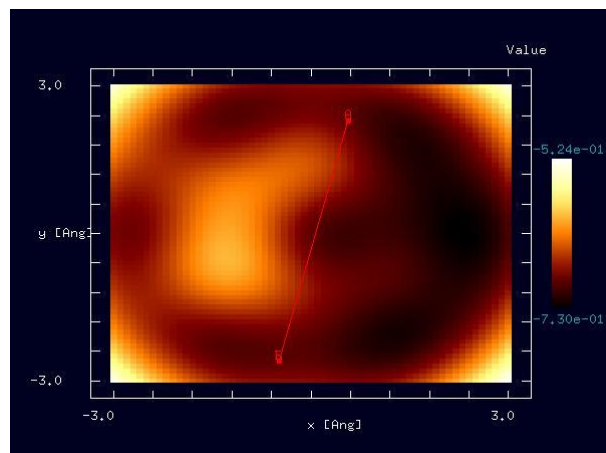
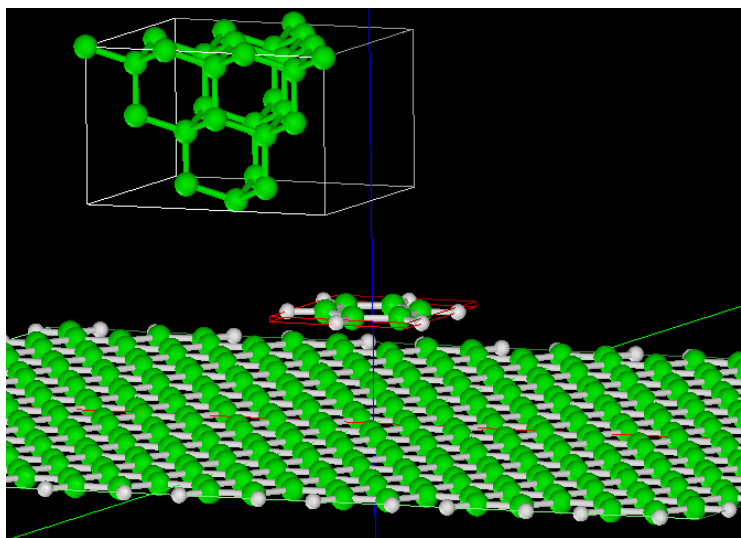
抗血管新生ペプチドのフォースカーブ

生体分子試料のフォースカーブ
が求められます

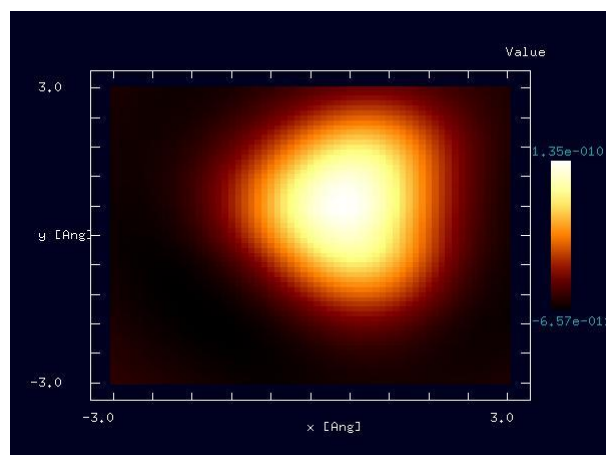
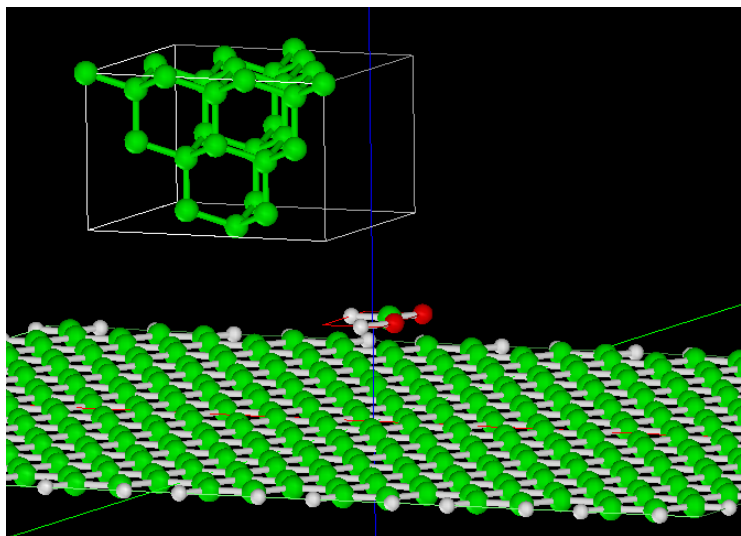
【MD】高さ一定モード

MD

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。



高さ一定モードでHOPG基板上のベンゼンを走査し、探針に作用する力を計算します。

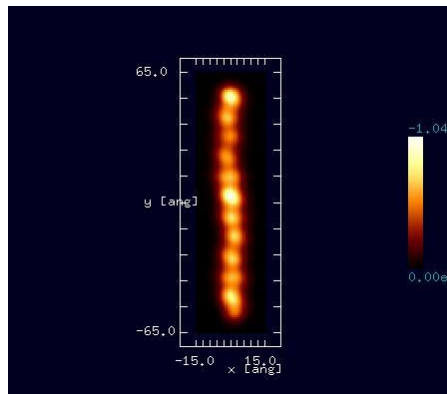
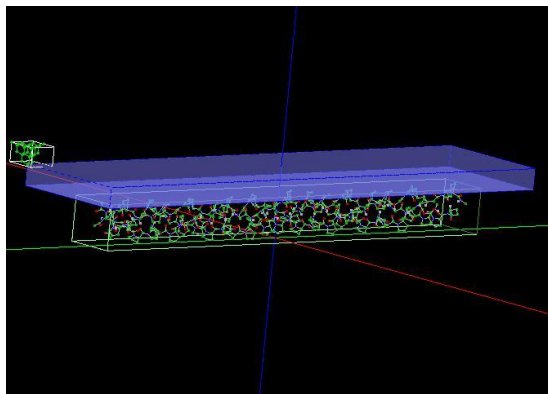


高さ一定モードでHOPG基板上の蟻酸を走査し、探針に作用する力を計算します。

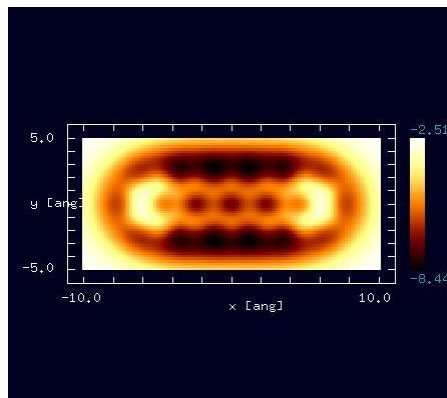
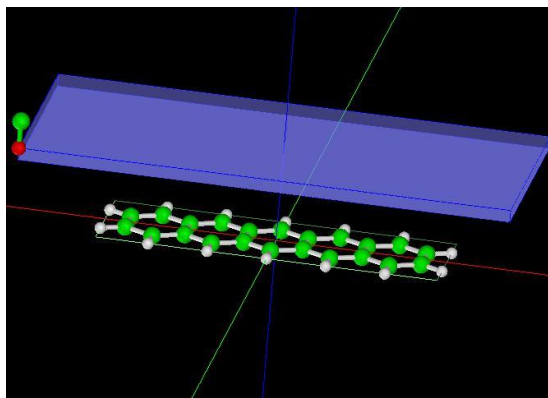
HOPG上に、あらゆる種類の有機分子を配置してシミュレーションができます

【MD】高さ一定・ノンコンタクトモード

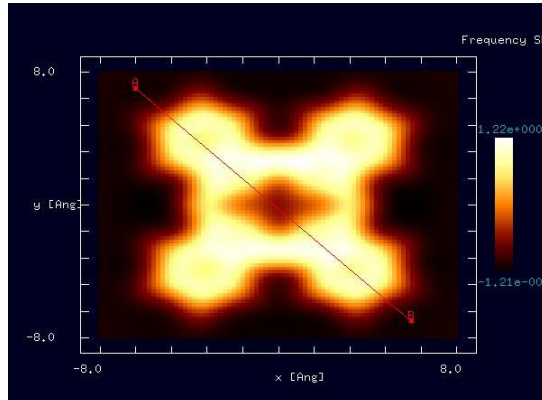
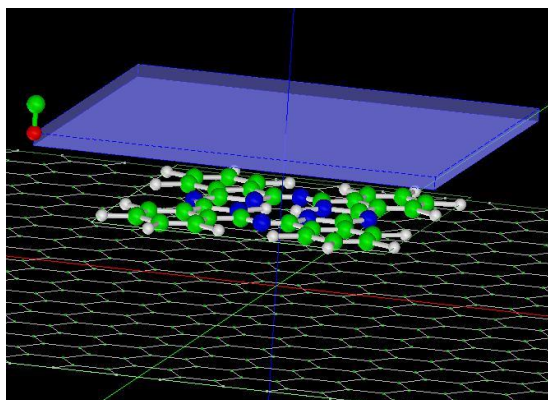
MD 探針を振動させながら高さ一定で平面上を走査し、周波数シフトを計算します。



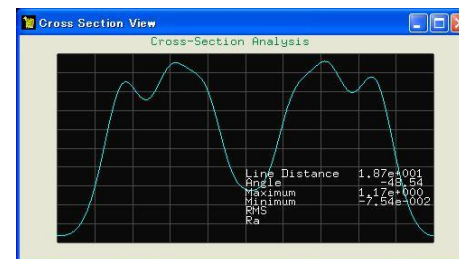
ノンコンタクトモードでコラーゲン分子を走査したときの、周波数シフト像を計算します。



ノンコンタクトモードでペンタセン分子を走査したときの、周波数シフト像を計算します。

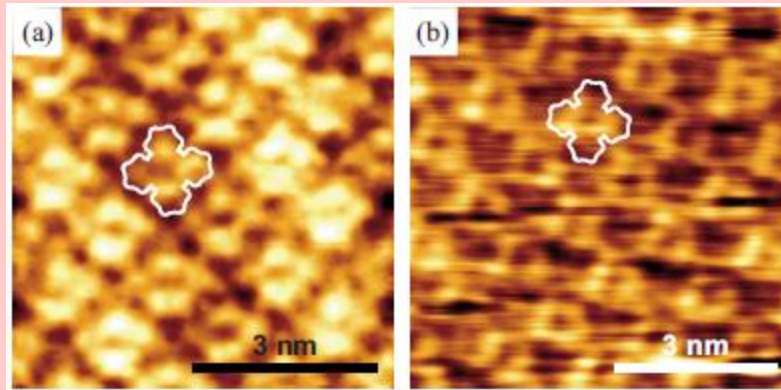


ノンコンタクトモードでフタロシアニン分子を走査したときの、周波数シフト像を計算します。



【MD】高さ一定・ノンコンタクトモード(参考)

cf. Experiment



Topographic images of CuPc monolayers on Au(111) surfaces obtained by FM-AFM. (a) 6x6 nm², $\Delta f = -450$ Hz. (b) 7x7 nm², $\Delta f = -134$ Hz.

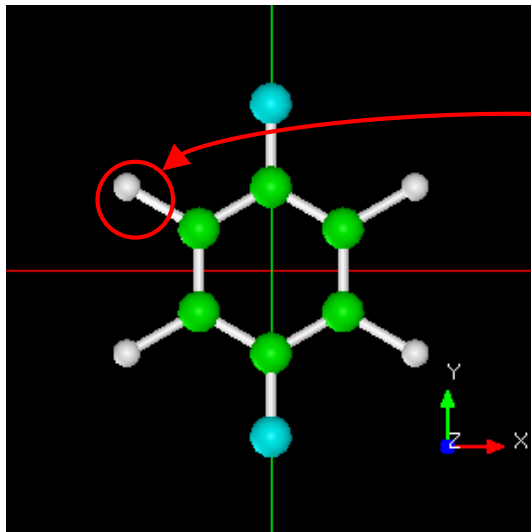
T. Ichii et al, Journal of Applied Physics 107, 024315 (2010).

実験結果とシミュレーション結果は、良く一致しています

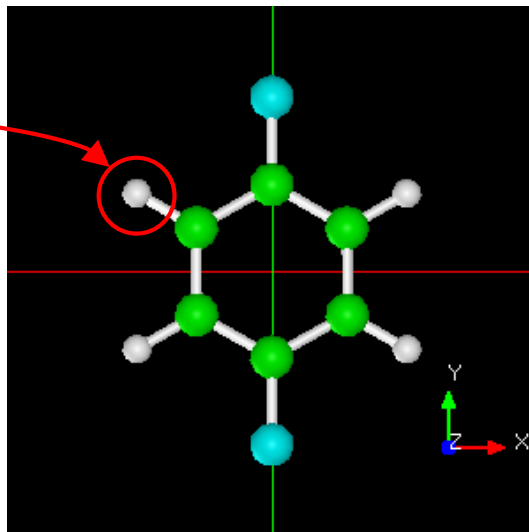
【MD】緩和計算

MD シミュレーションの前準備として試料分子の構造の緩和計算を行います。

緩和計算前

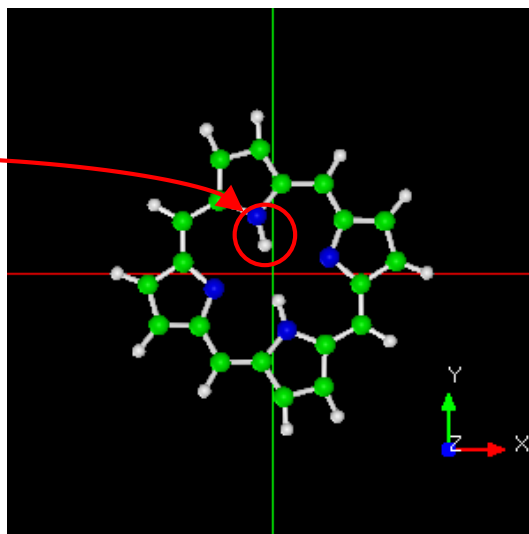
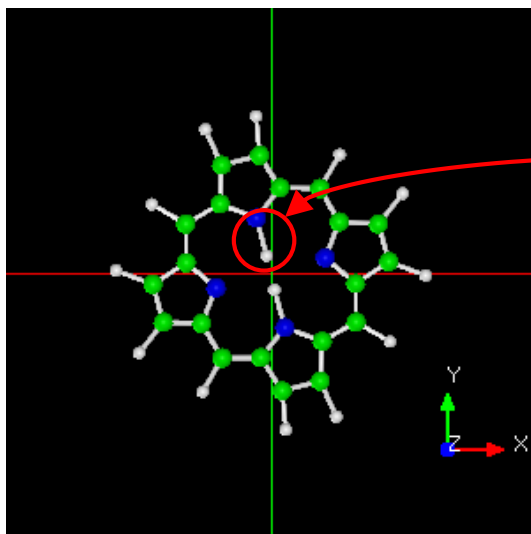


緩和計算後



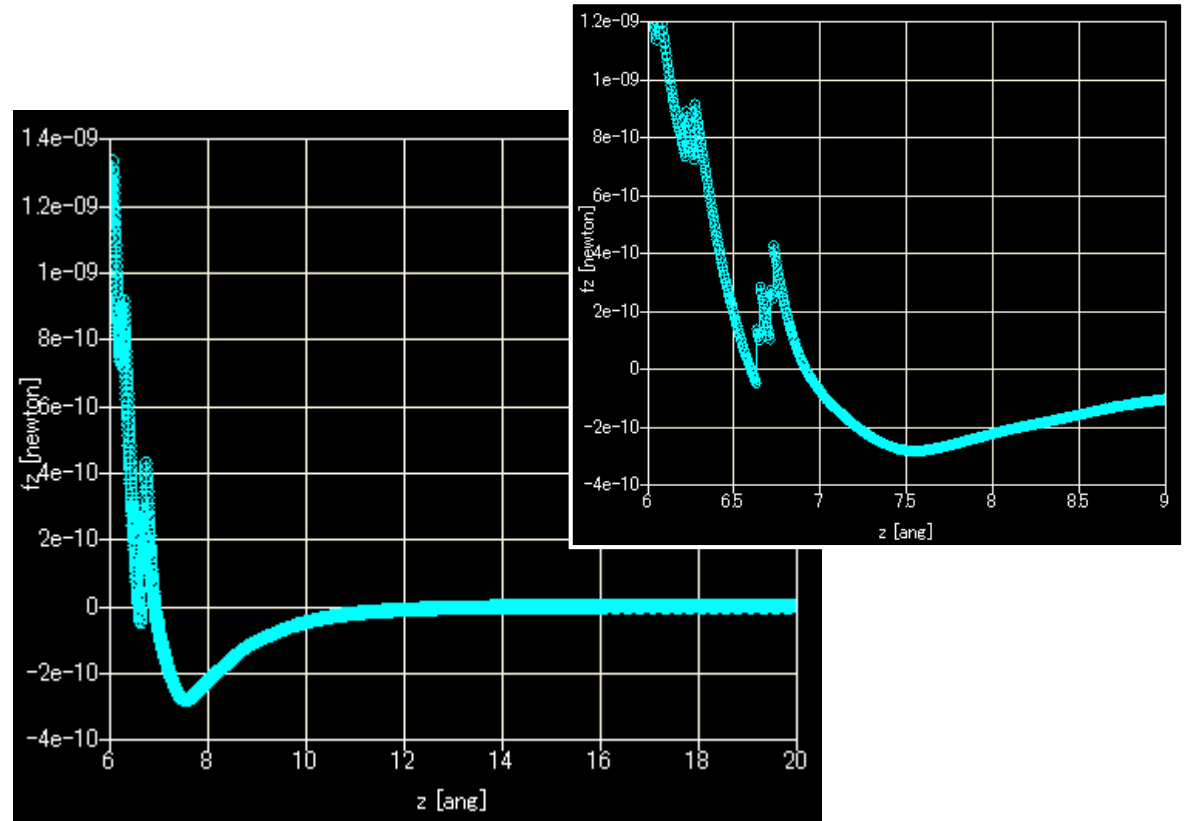
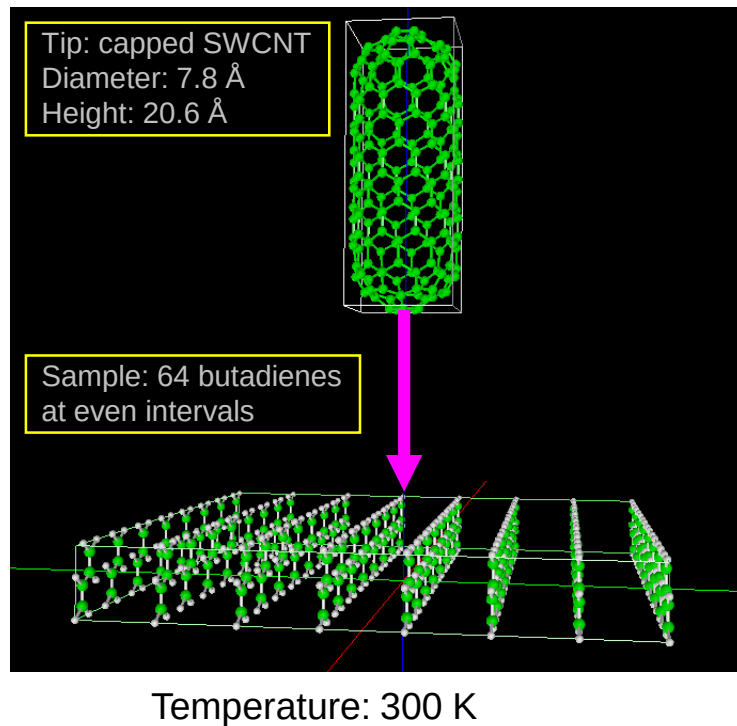
ジクロロベンゼン

特定の原子を固定し、別の特定の原子の動きだけ調べることも可能です



ポルフィリン

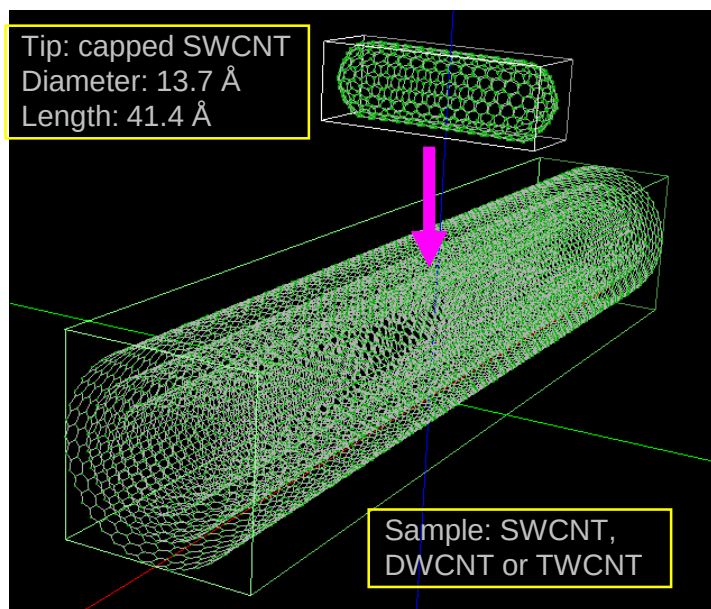
【MD】ブタジエン分子を基板上に並べ、CNT探針を接近させてフォース・カーブを測定



フォースカーブの計算結果。右上は拡大図。
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。

探針の高さが7.5 Å付近で最も引力が高くなるようなフォースカーブが得られた。さらに接近させると探針－試料間の斥力が強くなっていく。所々にその斥力が急激に弱くなる箇所が見られる。これは、探針からの強い斥力によって試料の分子構造が変形したためと考えられる。

【MD】1層、2層、3層カーボンナノチューブの側面を押し込んでフォース・カーブを測定(1/2)

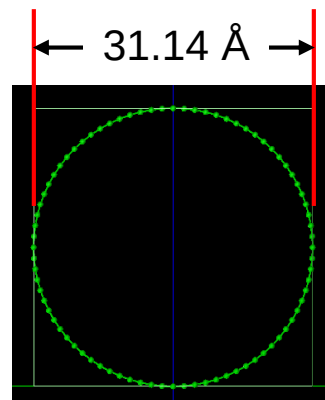


The sample models can be deformed, but the atoms at both edges can not. The tip model can not be deformed.

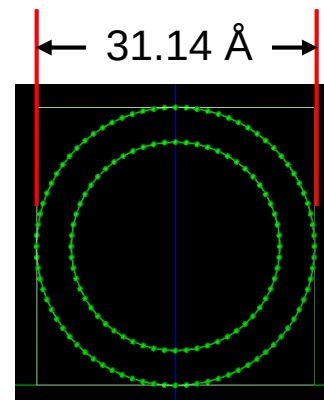
MM3 force field parameter
Atom ID 2 (C_{sp2} alkene) was assigned.

カーボンナノチューブの形状データ作成は、専用ソフト SetModelで簡単に行えます

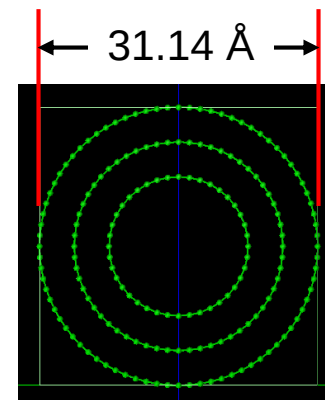
Cross section of sample models



SWCNT model



DWCNT model



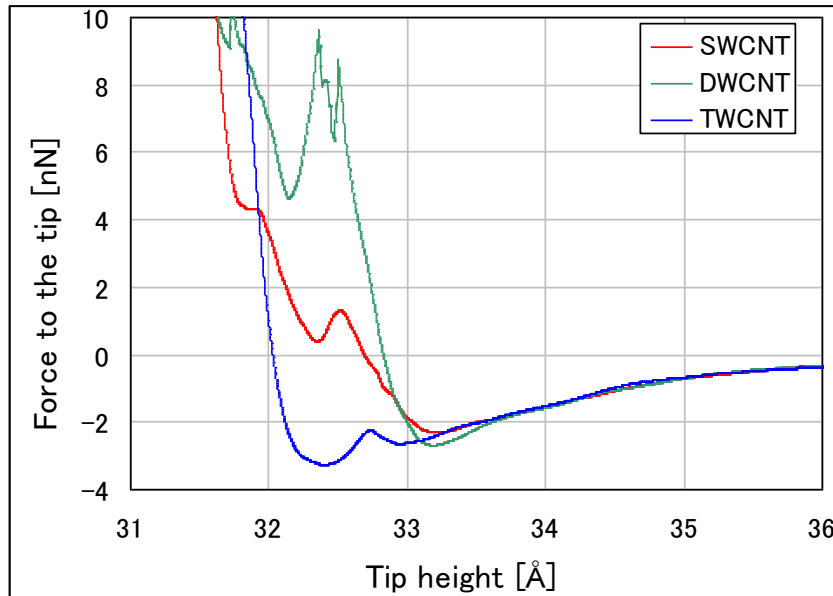
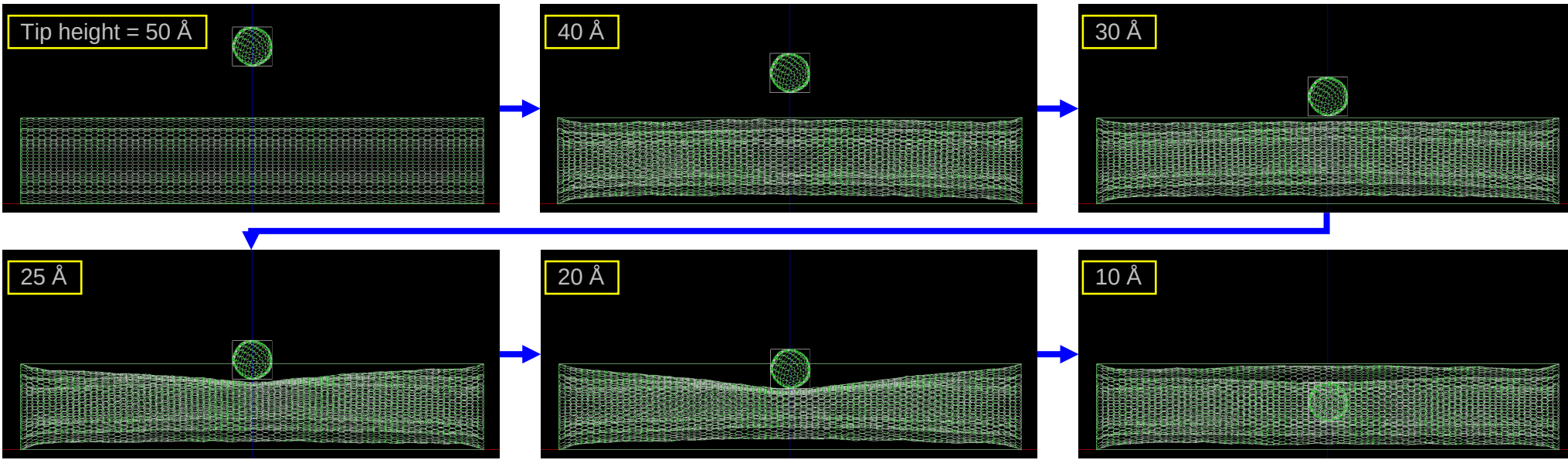
TWCNT model

Interlayer distance = 3.89 Å^(*1).

	Chiral Vector	Diameter(Å)	Length (Å)
1 st CNT (Outermost)	(40, 0)	31.14 Å	168.03 Å
2 nd CNT	(30, 0)	23.35 Å	168.03 Å
3 rd CNT (Innermost)	(20, 0)	15.57 Å	168.03 Å

(*1) A little larger than the measured distance 3.4 Å [1].
[1] Sumio Iijima, Nature 354 (1991) 56.

【MD】1層、2層、3層カーボンナノチューブの側面を押し込んでフォース・カーブを測定(2/2)



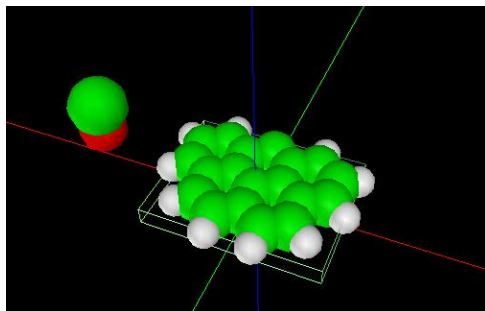
探針が試料に近づくと、探針が受ける力は引力から斥力に転じる。斥力のカーブがSWCNTでは緩やかなのに対してDWCNT, TWCNTでは急激に立ち上がる。つまり、SWCNTは横から押し込まれると弱く反発するのに対して、DWCNTやTWCNTは強く反発する。内側にあるCNTが支えとなって反発力を強めていると推察される。

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

【DFTB】Olympiceneの周波数シフトAFMシミュレーション

nc-AFM simulation of an Olympicene radical, $C_{19}H_{12}$



探針: CO

試料: Olympicene radical, $C_{19}H_{11}$

基板は無視

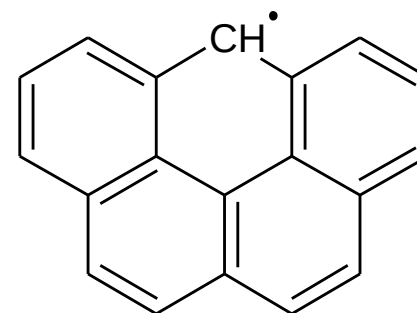
手法: 周波数シフトAFM

探針高さ: 3.4 – 6.4 Å

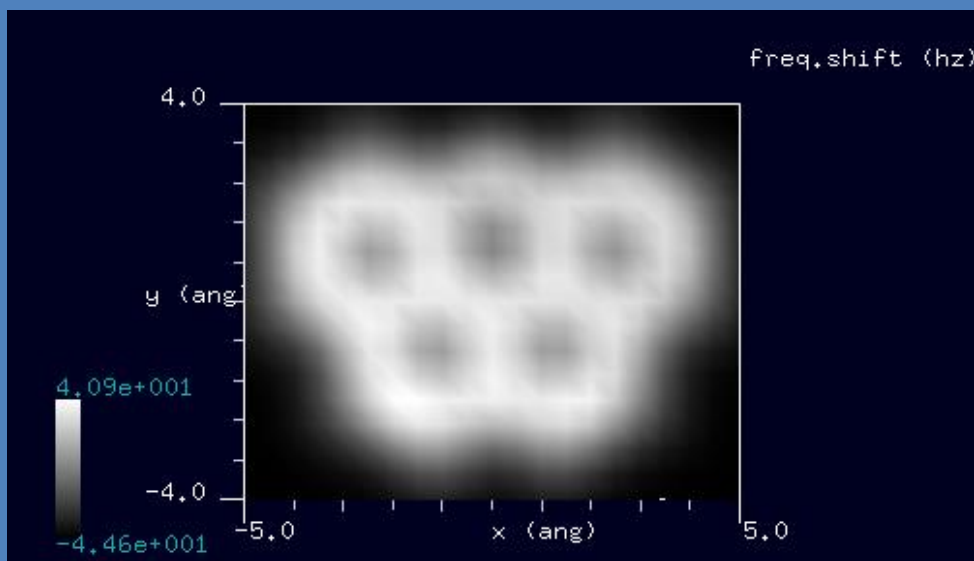
カンチレバーの振幅: 150 Å

ばね定数: 10 N/m

共鳴周波数: 200 kHz

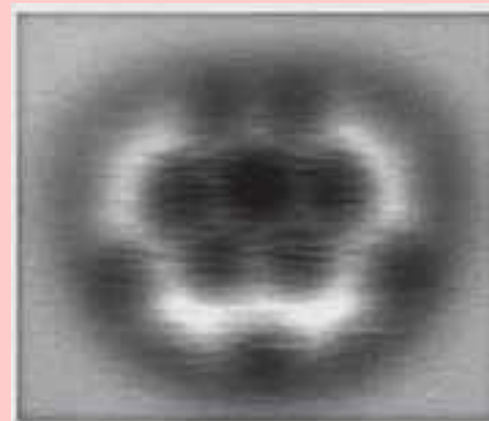


Simulated result



cf. Experiment

nc-AFM, Olympicene on Cu(111)

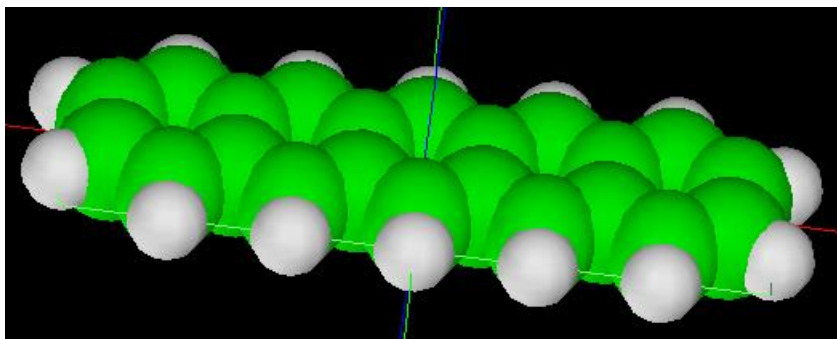


Experiment by Leo Gross et al.

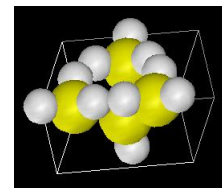
Ed. by Jon Edwards, RSC NEWS, JUNE 2012,
RSC News editorial office, Thomas Graham House

【DFTB】ペンタセン分子のAFM, STM観察とシミュレーション

探針: Si_4H_{10} (AFM, KPFM用)
または Si_4H_9 (STM用)
試料: ペンタセン分子

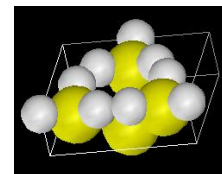


ペンタセン



Si_4H_{10}

AFM, KPFM用探針



Si_4H_9

STM用探針

実測画像



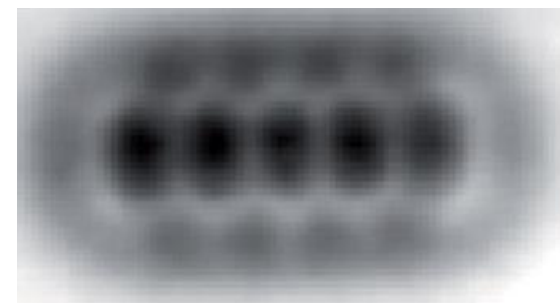
STM HOMO

Phys. Rev. Lett. 94, 026803 (2005)



STM LUMO

同左

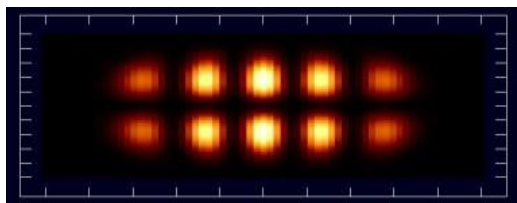


NC-AFM

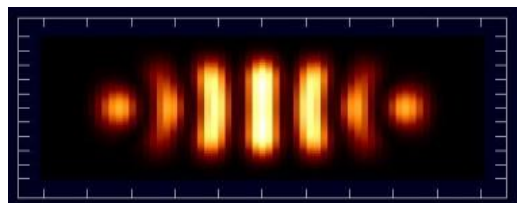
Science 325, 1110–1114 (2009)

DFTB

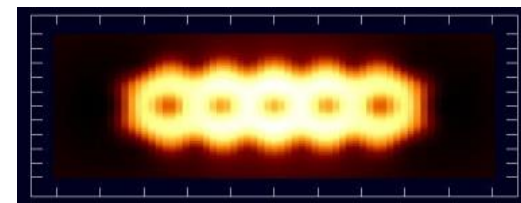
シミュレーション 結果



STM 探針-試料間の距離4.0 Å
探針のバイアス+1.0V



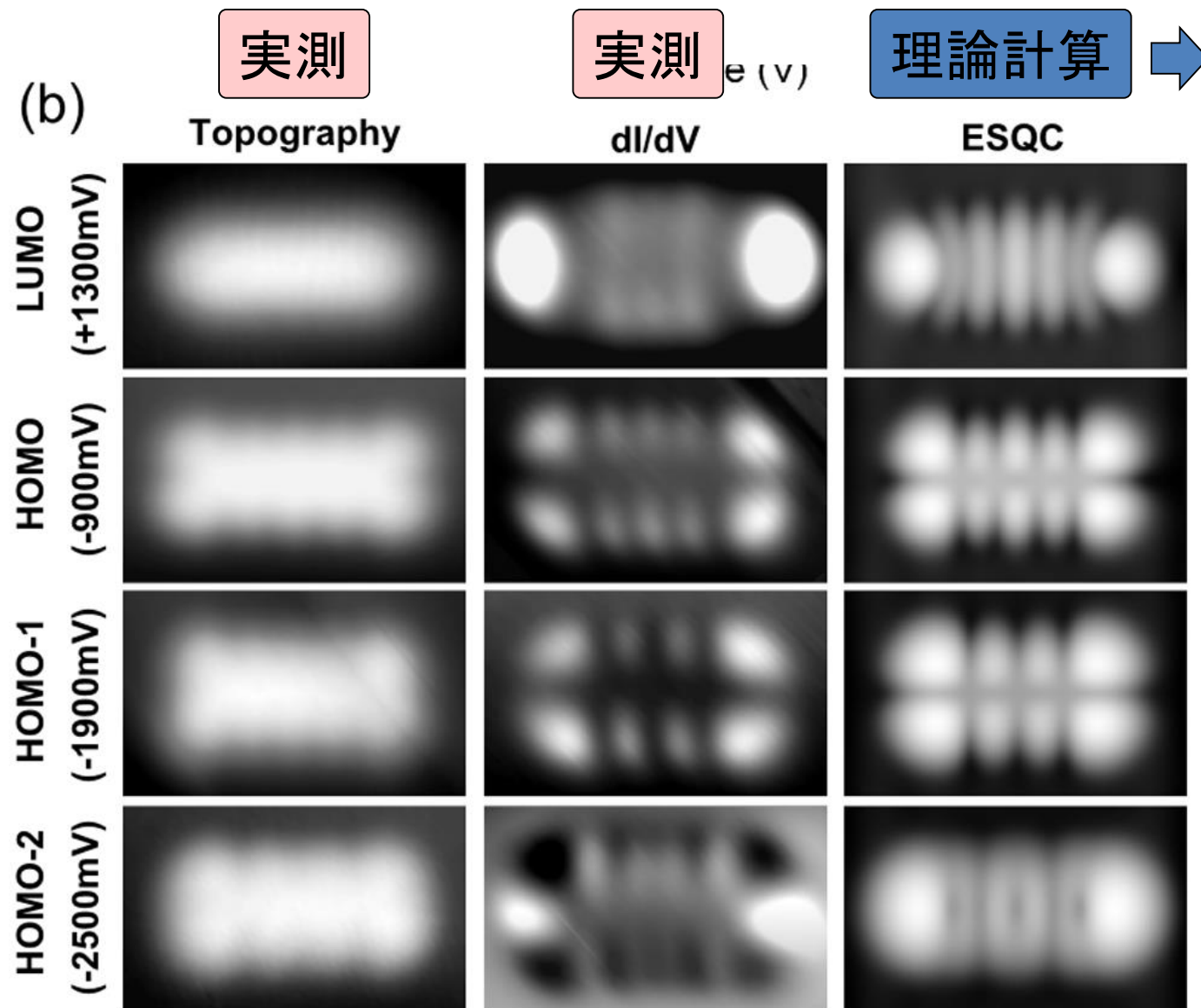
STM 探針-試料間の距離4.0 Å
探針のバイアス-1.0V



AFM 探針-試料間の距離4.0 Å

【DFTB】 Constant current STM image of pentacene

文献より、Pentacene on Au(111)のSTM topography像およびdI/dV像



STM-elastic scattering quantum chemistry (ESQC) 分子軌道を使ったconstant current topography 計算。探針効果を含めると実測像と一致する。

【DFTB】 Constant current STM image of pentacene

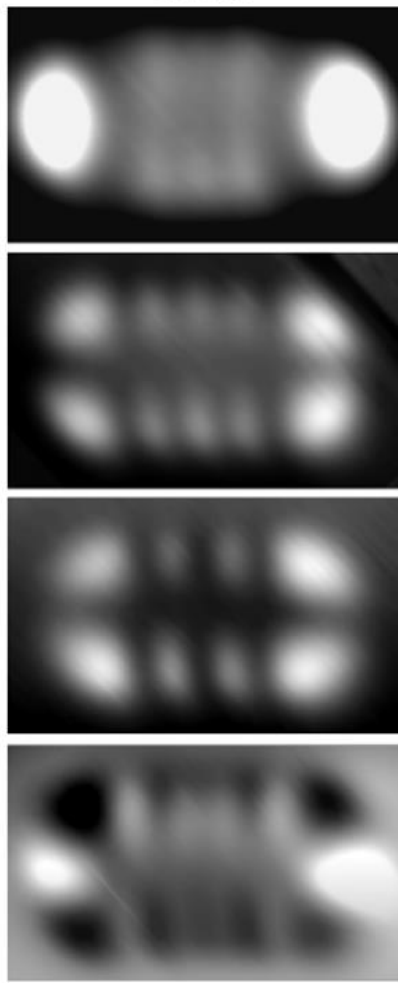
Ref. Pentacene on Au(111)

Experiment

(b)

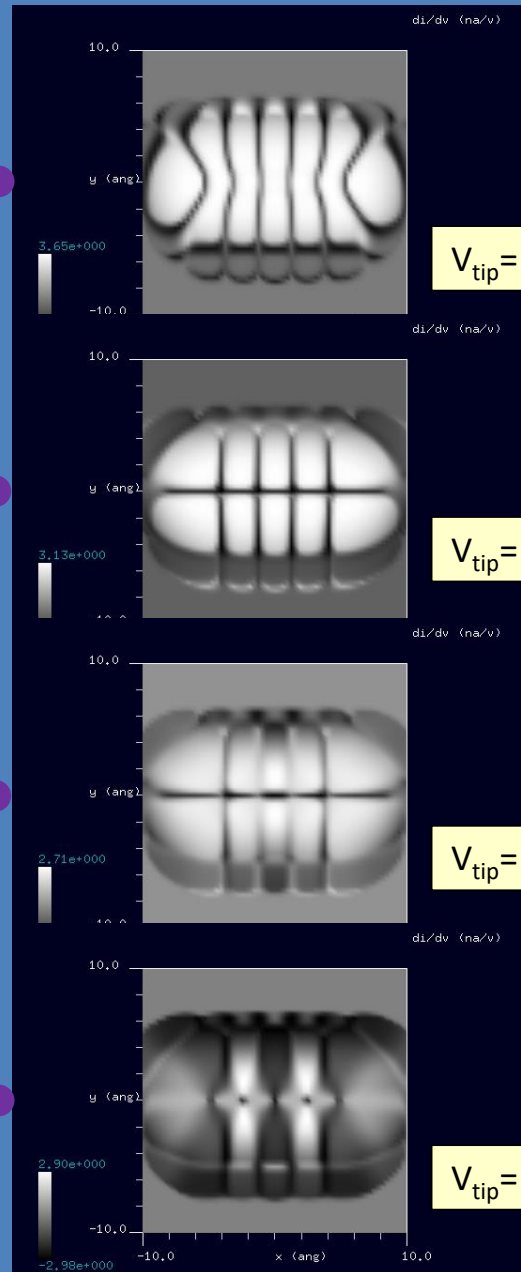
LUMO (+1300mV)
HOMO (-900mV)
HOMO-1 (-1900mV)
HOMO-2 (-2500mV)

dl/dV



W.-H. Soe *et al.*, PRL 102, 176102 (2009).

DFTB dl/dV map

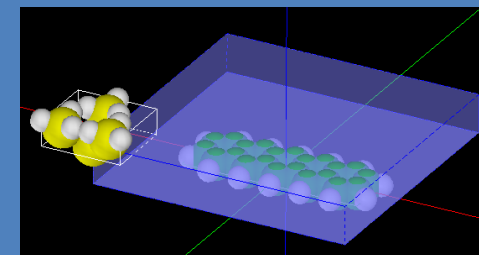


$V_{\text{tip}} = -1.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +1.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +2.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +2.8 \text{ V}$



探針: Si_4H_9
試料: Pentacene molecule.
Without substrate.
Current = 5 nA
for all calculations

【DFTB】 Constant current STM image of pentacene

DFTB constant current topography

Ref. Pentacene on Au(111)

Experiment

Calculation

(b)

Topography

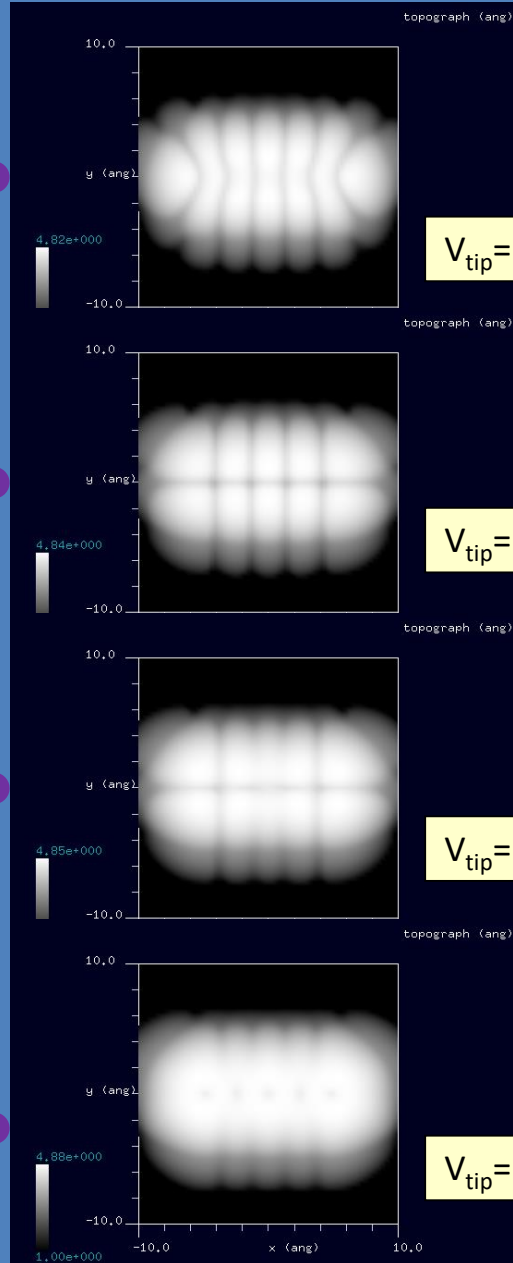
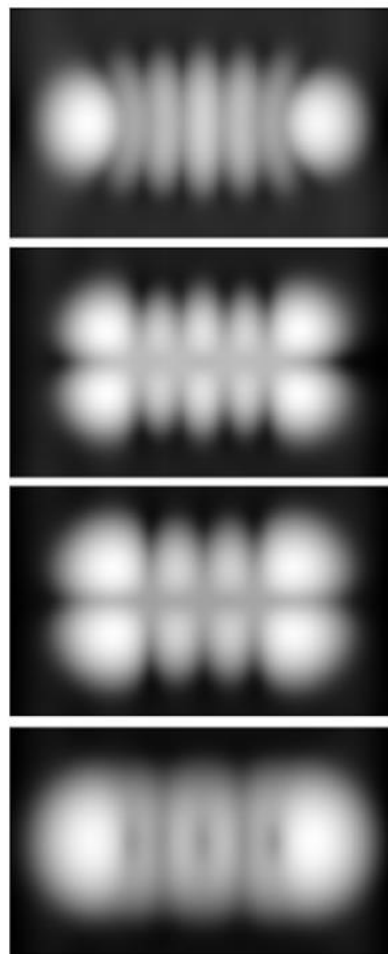
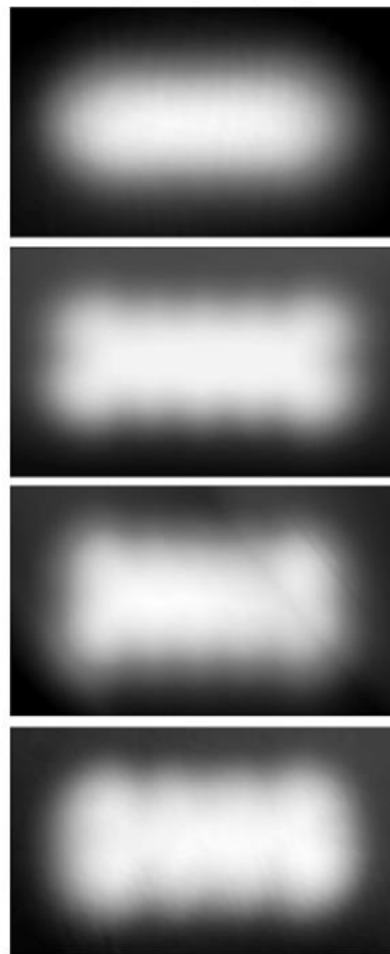
ESQC

LUMO
(+1300mV)

HOMO
(-900mV)

HOMO-1
(-1900mV)

HOMO-2
(-2500mV)



$V_{\text{tip}} = -1.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +1.0 \text{ V}$

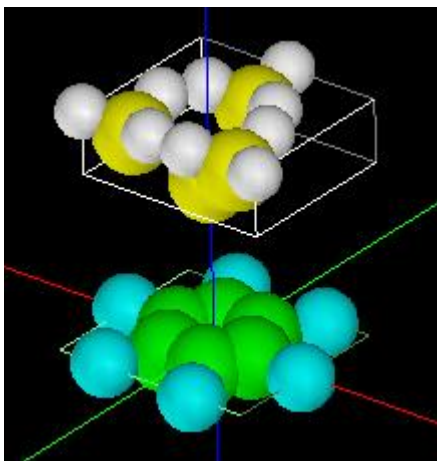
$V_{\text{tip}} = +2.0 \text{ V}$

$V_{\text{tip}} = +2.8 \text{ V}$

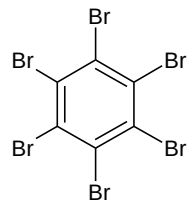
W.-H. Soe *et al.*, PRL 102, 176102 (2009).

【DFTB】グラファイト上のC₆Br₆モノレイヤーのSTMシミュレーション

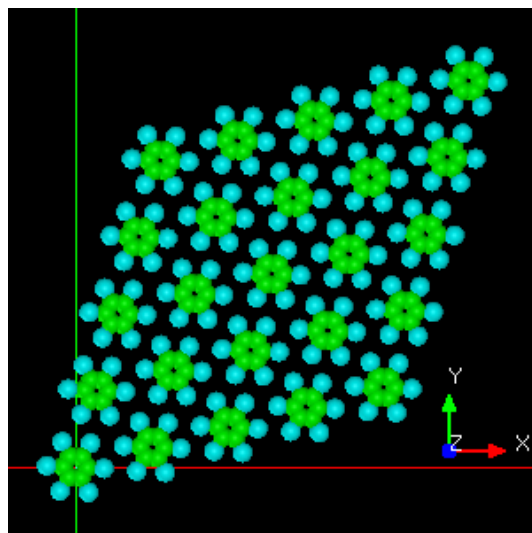
シミュレートに用いた探針・試料モデル



探針: Si₄H₉
試料: C₆Br₆ monolayer
手法: 高さ一定STM および
constant current STM
探針高さ: 2.5 – 5.5 Å
探針バイアス: +2.5 V and -2.5 V



並進対称性を踏まえて拡張した試料モデル

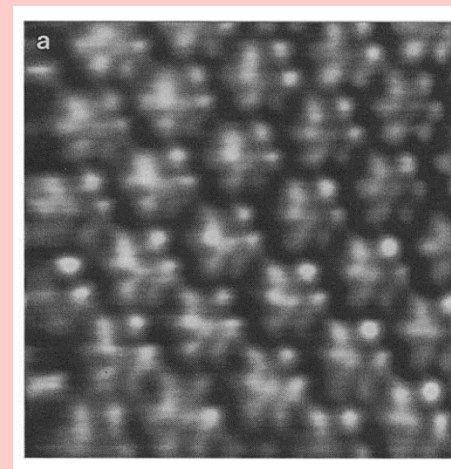


cf. Experiment

探針: Pt/Ir

試料: C₆Br₆ monolayer on graphite

手法: constant current STM



50 Å x 50 Å, $V_{\text{sample}} = -1.8$ V, $I = 1.8$ nA.

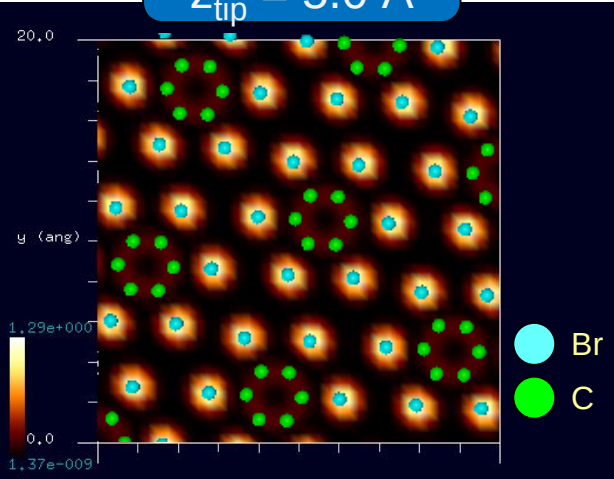
R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

計算では基板のグラファイトを除外。Pt/Irの代わりにSi探針を使用。
Constant current モードは開発予定。ここではconstant height STM像を
複数枚用意して、数値処理によってconstant current STM像を計算した。

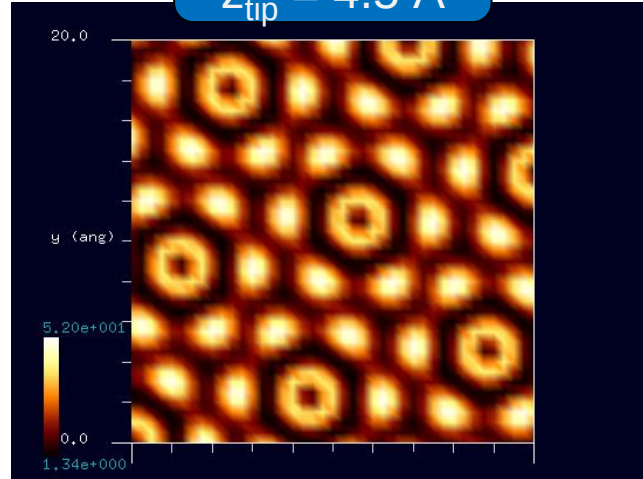
【DFTB】グラファイト上の C_6Br_6 モノレイヤーのconstant height STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = +2.5$ V、高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果。

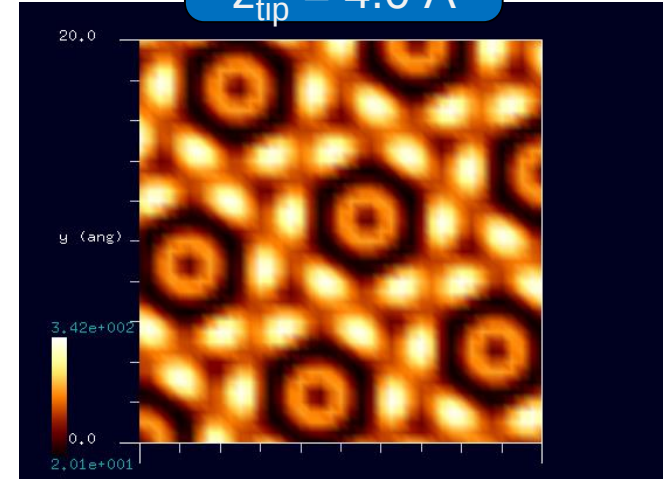
$z_{\text{tip}} = 5.0 \text{ \AA}$



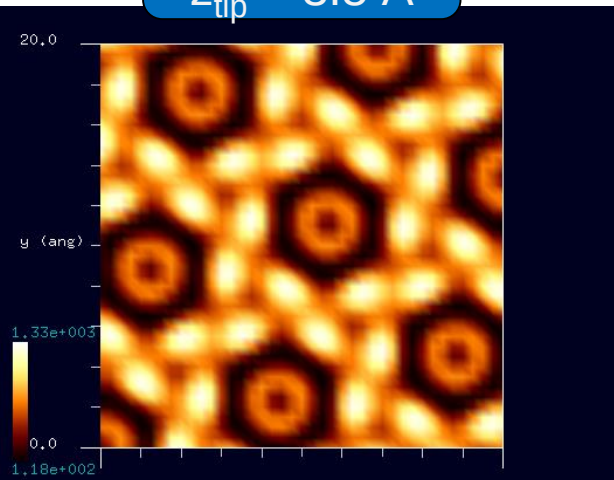
$z_{\text{tip}} = 4.5 \text{ \AA}$



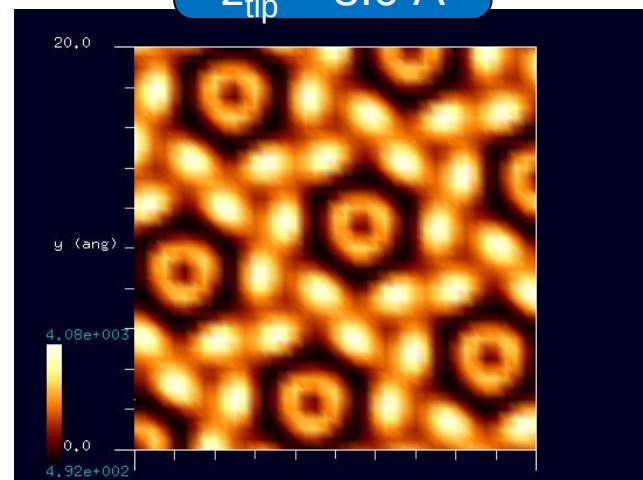
$z_{\text{tip}} = 4.0 \text{ \AA}$



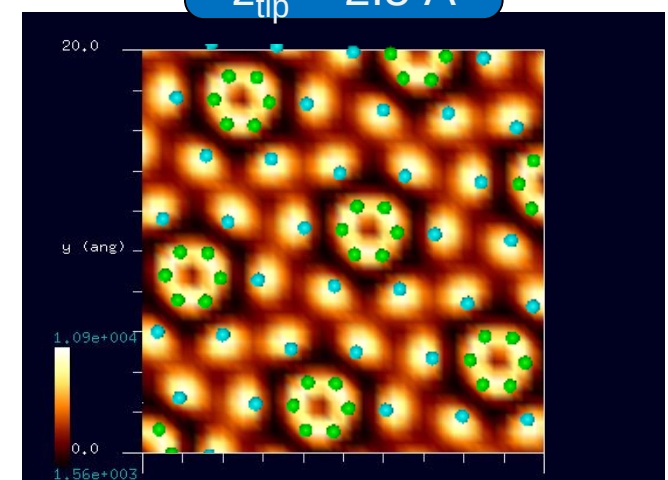
$z_{\text{tip}} = 3.5 \text{ \AA}$



$z_{\text{tip}} = 3.0 \text{ \AA}$



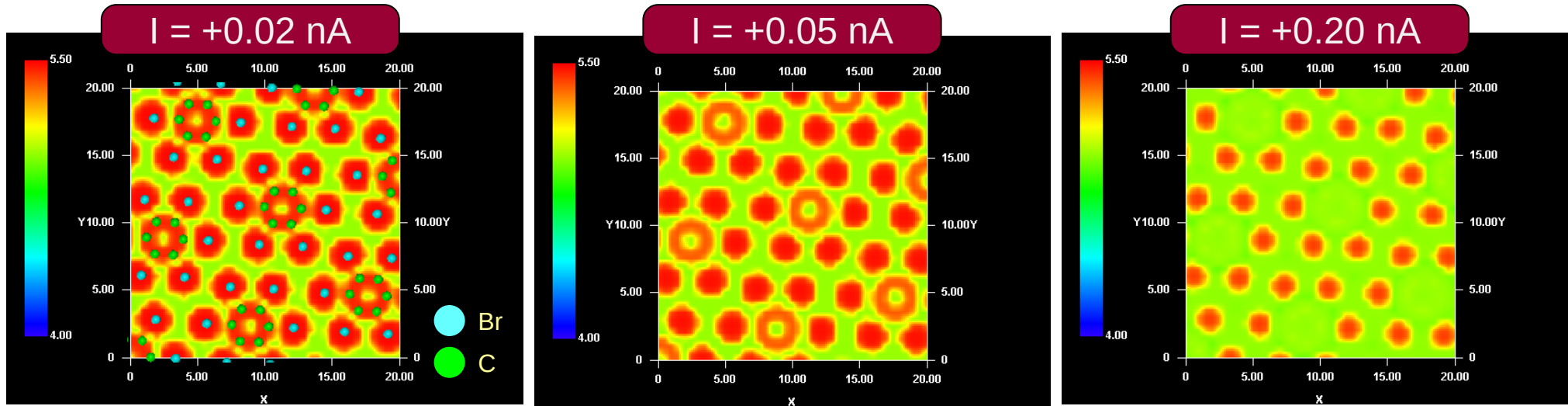
$z_{\text{tip}} = 2.5 \text{ \AA}$



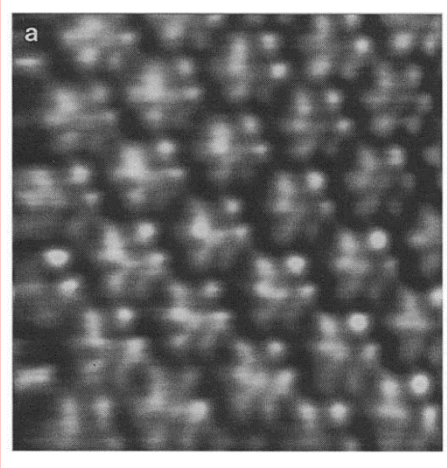
電流の単位 nA. 明るいほど電流の絶対値が大きい。

【DFTB】グラファイト上の C_6Br_6 モノレイヤーのconstant current STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = +2.5 \text{ V}$ のとき、電流値をいくつか選んでconstant current STM像を計算した。



cf. Experiment



$50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$, $V_{\text{sample}} = -1.8 \text{ V}$, $I = 1.8 \text{ nA}$.

R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

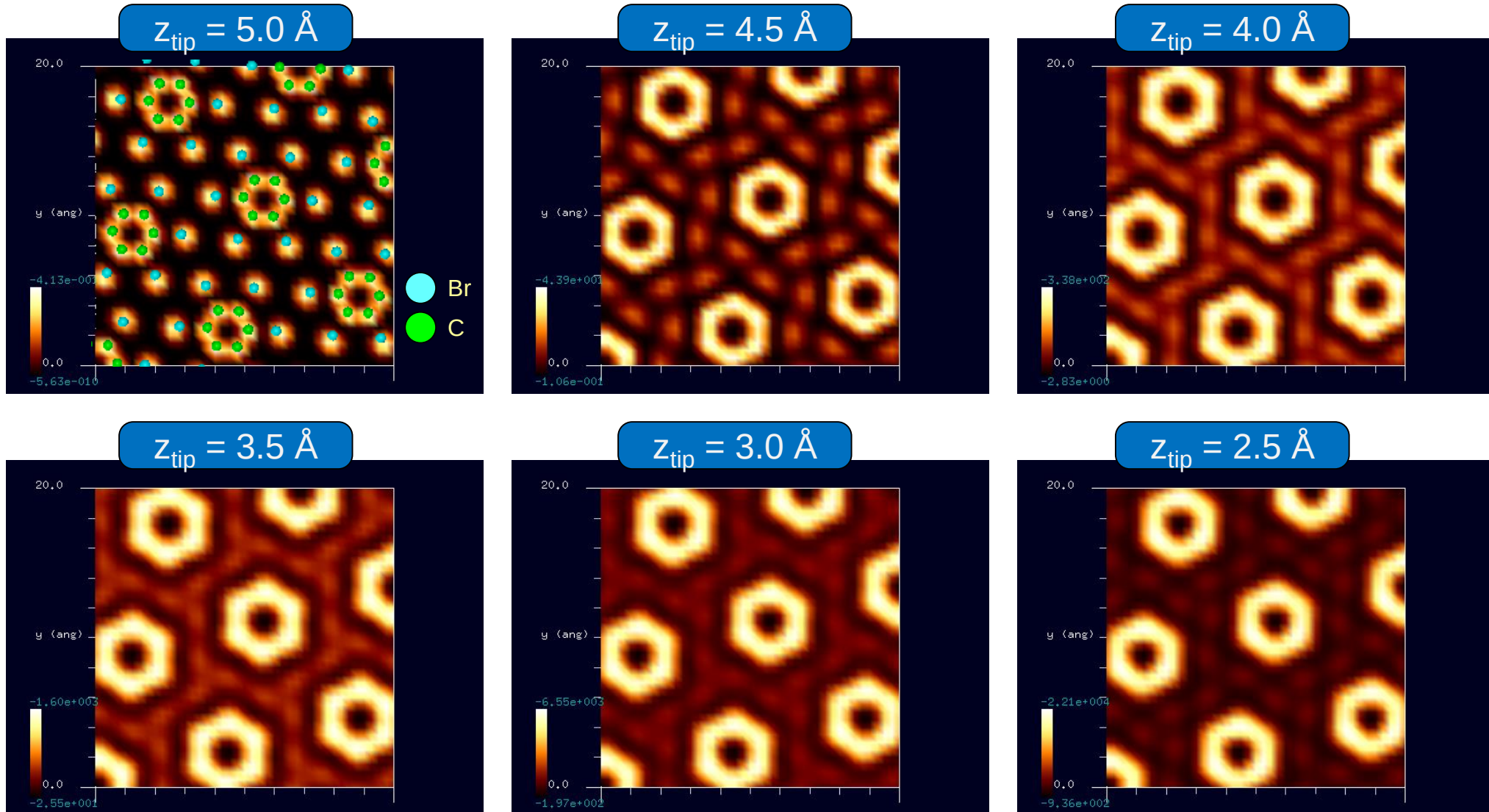
小さな電流値を選んだ場合は分子の形状が現れた。

電流値を大きく選ぶとBr原子が強調された。

トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーションに対応しています

【DFTB】グラファイト上の C_6Br_6 モノレイヤーのconstant height STMシミュレーション

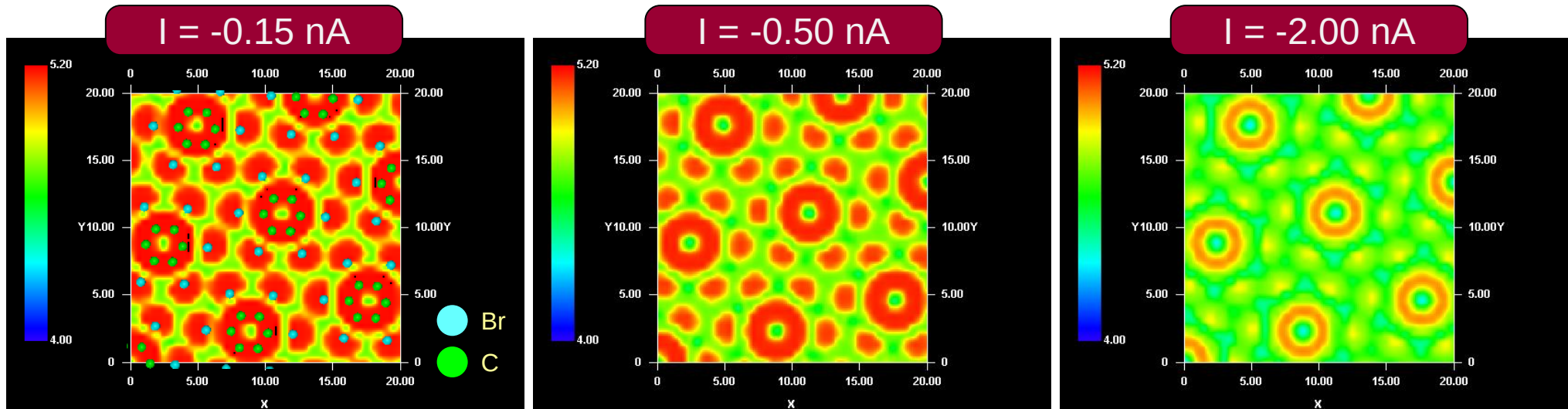
$V_{\text{tip}} = -2.5 \text{ V}$ 、高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果。



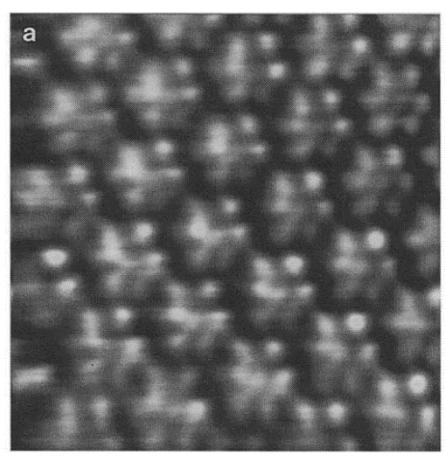
電流の単位 nA. 明るいほど電流の絶対値が大きい。

【DFTB】グラファイト上の C_6Br_6 モノレイヤーのconstant current STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = -2.5 \text{ V}$ のとき、電流値をいくつか選んでconstant current STM像を計算した。



cf. Experiment



$50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$, $V_{\text{sample}} = -1.8 \text{ V}$, $I = 1.8 \text{ nA}$.

R. Strohmaier et al., Surface Science 318, L1181-L1185 (1994).

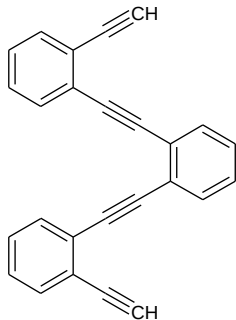
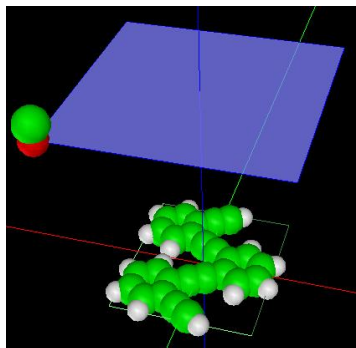
小さな電流値を選んだ場合は分子の形状が現れた。

電流値を大きく選ぶとC原子の環が強調された。

トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーションに対応しています

【DFTB】炭化水素 $C_{26}H_{14}$ のSTMシミュレーション

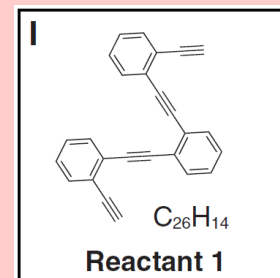
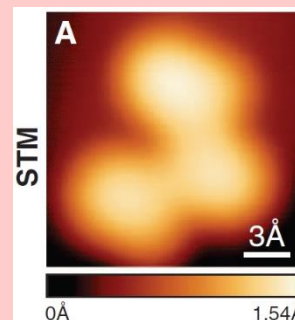
$C_{26}H_{14}$, 1,2-bis[2-(2-ethynylphenyl)ethynyl]benzene



探針: CO
試料: $C_{26}H_{14}$ molecule
基板は無視
探針高さ: 2.5 – 5.0 Å
探針バイアス: +3.0 V and -3.0 V

cf. Experiment

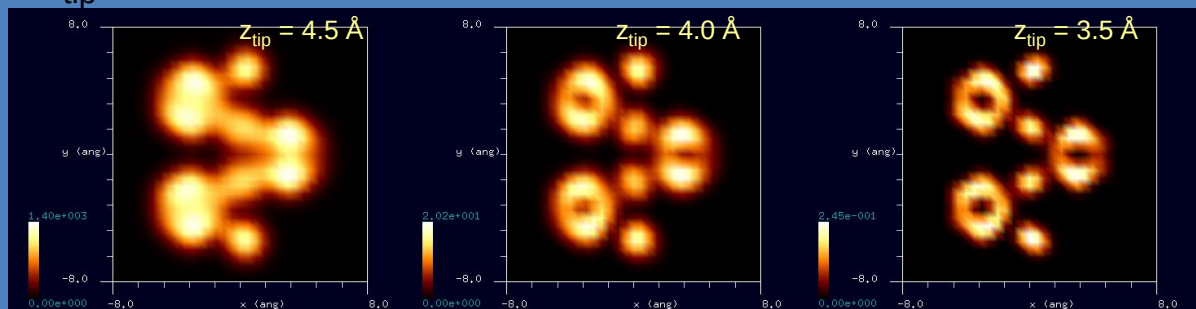
Constant current STM, $I = 25$ pA, $V = 0.1$ V



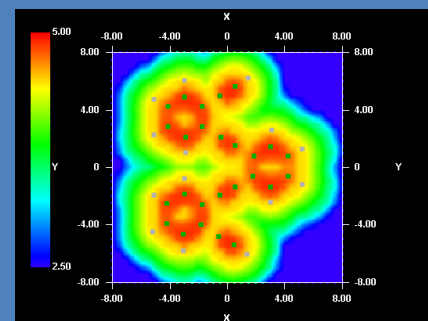
D.G. Oteyza et al., Science 340, 1434-1437 (2013).

Tunneling current images and constant current STM images for positive and negative biases.

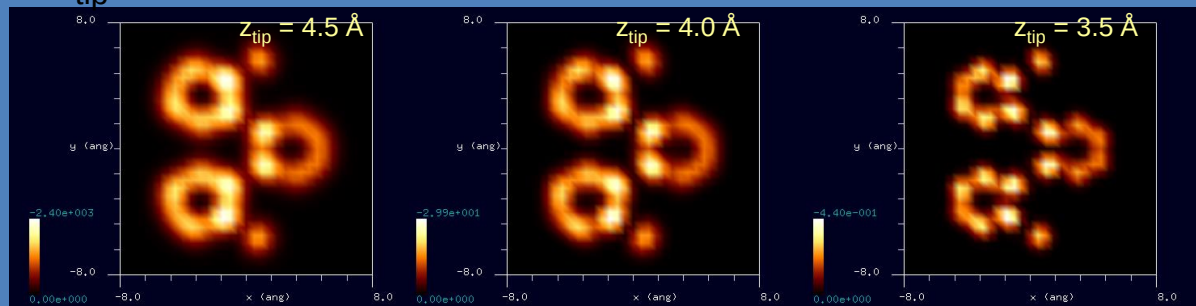
$V_{tip} = +3.0$ V



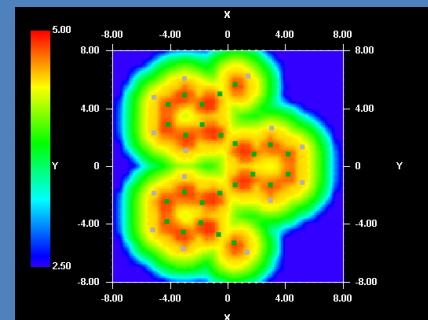
cc-STM for $I = +0.05$ nA



$V_{tip} = -3.0$ V



cc-STM for $I = -0.10$ nA



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

- 有機化合物分子のSTM像、周波数シフトAFM像をシミュレーションできます
- 有機化合物の入力形状データは、ChemSketchというフリーソフトで作成可能です
- ChemSketchには、簡単な立体構造形状最適化機能が付いています
- 百数十個程度までの原子を含む分子のシミュレーションに対応しています

FemAFM(DLVO理論解析モード)

酸化シリコン基板上に付着している分極した水分子のAFM画像シミュレーション

水分子の電気双極子モーメント

$$p = 6.1 \times 10^{-30} [\text{C} \cdot \text{m}]$$

水分子の大きさを1.0[Å]とする

電荷の値は

$$6.1 \times 10^{-20} [\text{C}] = 0.38 |e| \rightarrow \text{素電荷の0.38倍}$$

探針・試料間の、ファンデルワールス力と、DLVO理論による電気二重層間斥力とを、同時に考慮してAFM画像をシミュレートする。

SiO₂基板試料: 縦・横10.0[Å]、高さ0.4[Å]

SiO₂球形の探針: 直径2.0[Å]

高さ一定モード

探針と試料の最短距離: 3.6[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):

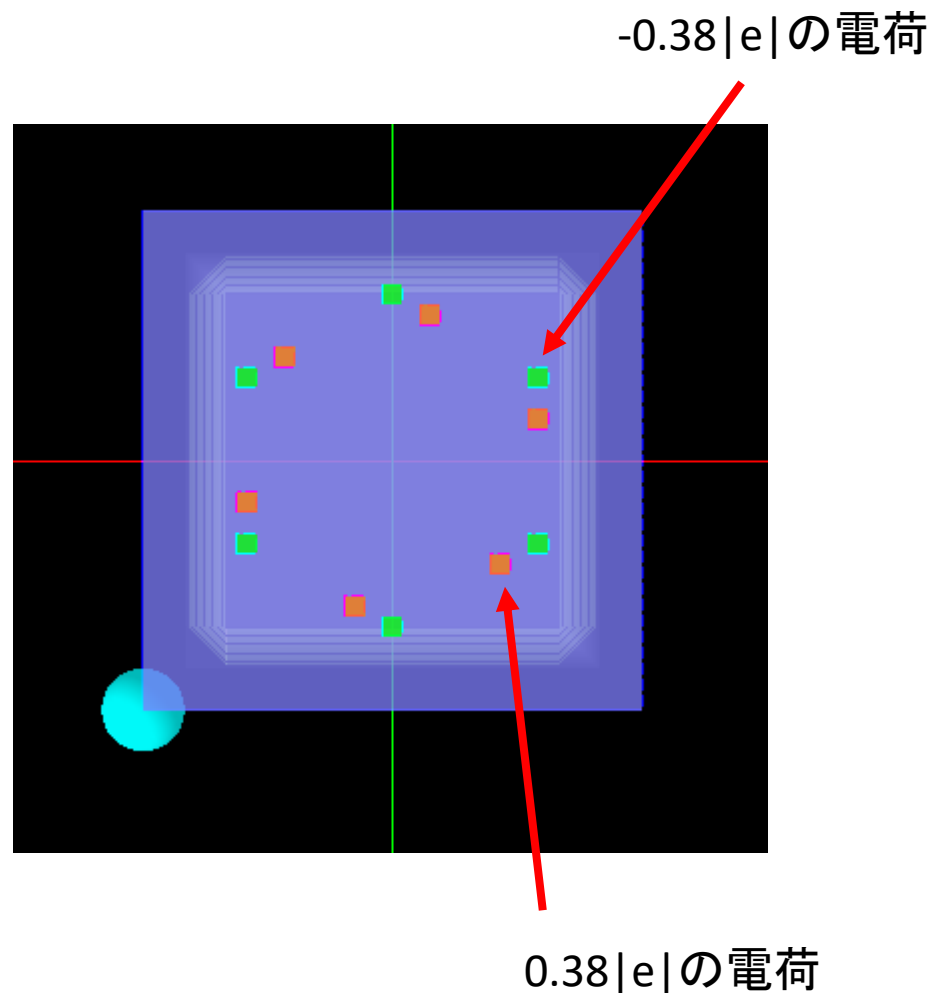
- 0.05[V]

表面電位に由来する試料の表面電荷密度:

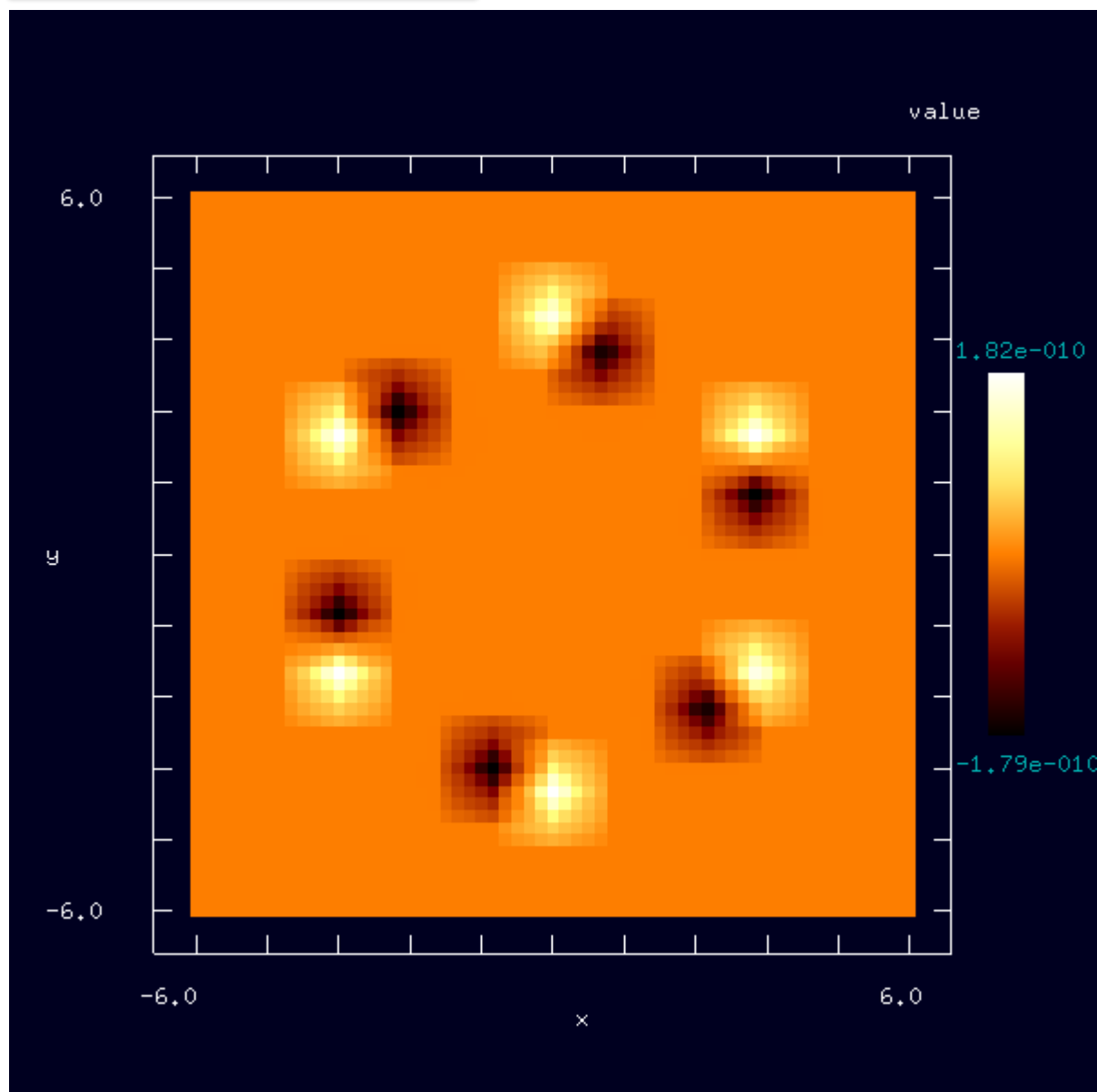
-0.0115[C/m²]

デバイ長さ: 3.09E-9[m]

基板試料の中央に、一辺が4[Å]の正六角形を考え、その六角形の各辺上に、長さ1[Å]、電荷が0.38|e|と-0.38|e|の電気双極子を置く



DLVO理論によるAFM画像



FemAFM(DLVO理論解析モード)

酸化シリコン基板上に付着している分極した水分子のAFM画像シミュレーション

水分子の電気双極子モーメント

$$p = 6.1 \times 10^{-30} [\text{C} \cdot \text{m}]$$

水分子の大きさを1.0[Å]とする

電荷の値は

$$6.1 \times 10^{-20} [\text{C}] = 0.38 |e| \rightarrow \text{素電荷の0.38倍}$$

探針・試料間の、ファンデルワールス力と、DLVO理論による電気二重層間斥力とを、同時に考慮してAFM画像をシミュレートする。

SiO₂基板試料: 縦・横2.0[Å]、高さ0.4[Å]

SiO₂球形の探針: 直径2.0[Å]

高さ一定モード

探針と試料の最短距離: 3.6[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: $-0.0115[\text{C}/\text{m}^2]$

試料の表面電位(バックグラウンド一定値): -0.2[V]

表面電位に由来する試料の表面電荷密度: $-0.0461[\text{C}/\text{m}^2]$

デバイ長さ: $3.09\text{E}-9[\text{m}]$

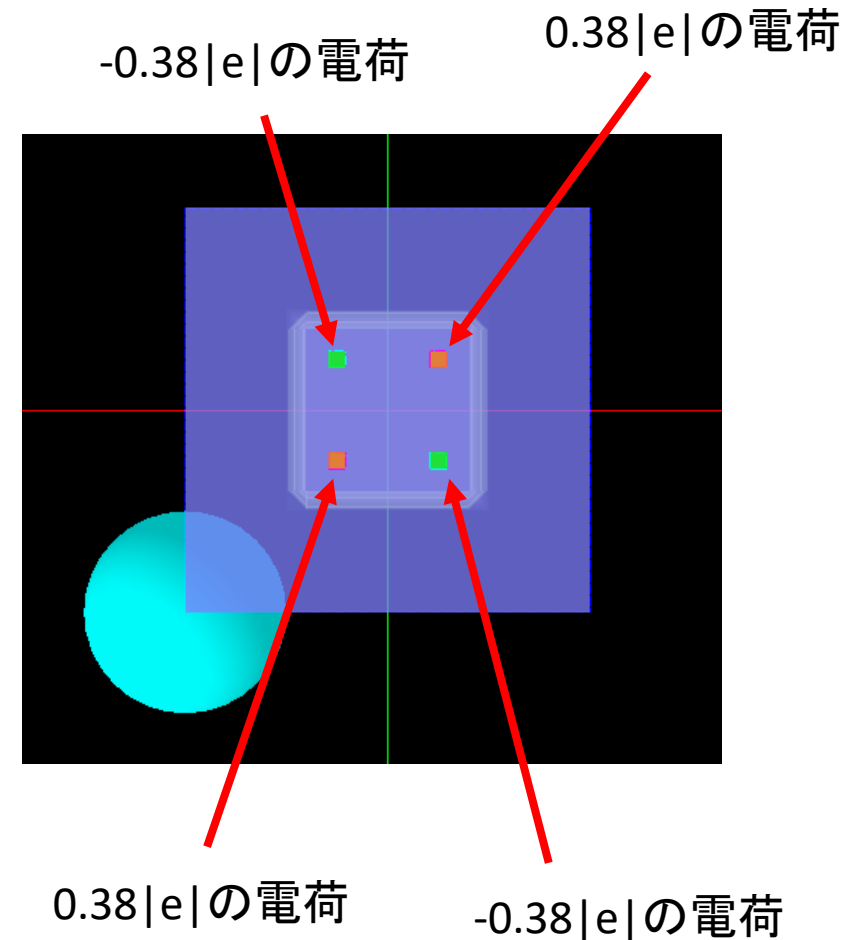
基板試料の中心を原点として、

$(x,y)=(0.5[\text{Å}], 0.5[\text{Å}])$ に $0.38|e|$ 、

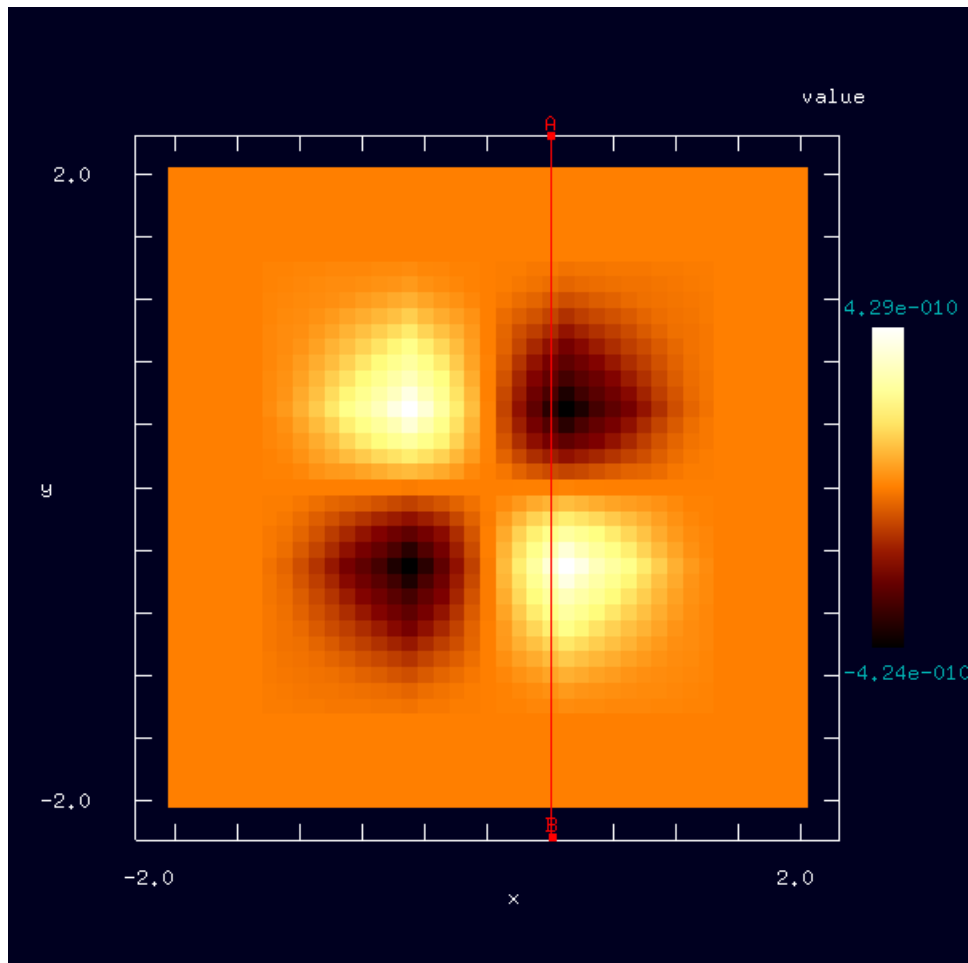
$(x,y)=(0.5[\text{Å}], -0.5[\text{Å}])$ に $-0.38|e|$ 、

$(x,y)=(-0.5[\text{Å}], 0.5[\text{Å}])$ に $-0.38|e|$ 、

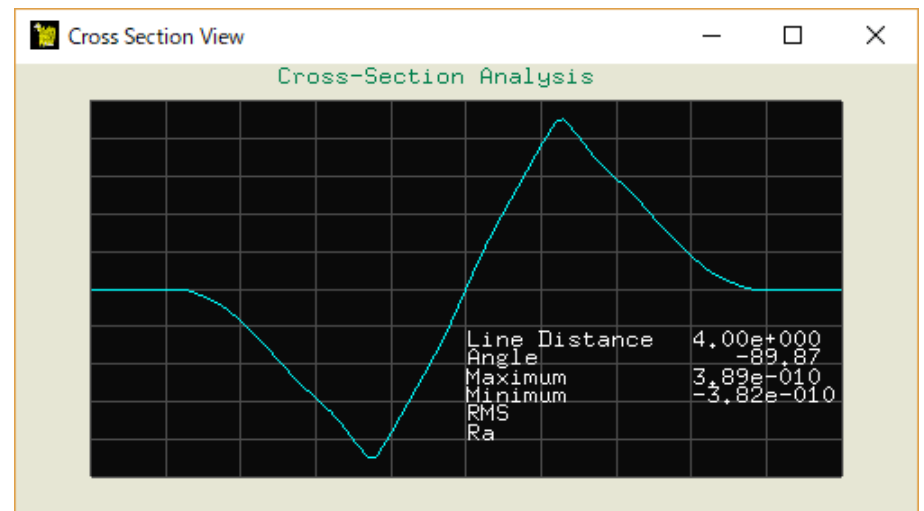
$(x,y)=(-0.5[\text{Å}], -0.5[\text{Å}])$ に $0.38|e|$ の電荷を置く



DLVO理論によるAFM画像



直線ABに沿った断面図



FemAFM(DLVO理論解析モード)

酸化シリコン基板上に付着している電気双極子のAFM画像シミュレーション

SiO₂基板試料: 縦・横40.0[Å]、高さ4.0[Å]

SiO₂球形の探針: 直径24.0[Å]

高さ一定モード

探針と試料の最短距離: 6.0[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

探針の表面電荷密度(バックグランド一定値):

- 0.05[C/m²]

一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位:

-0.217[V]

試料の表面電荷密度(バックグランド一定値):

- 0.06[C/m²]

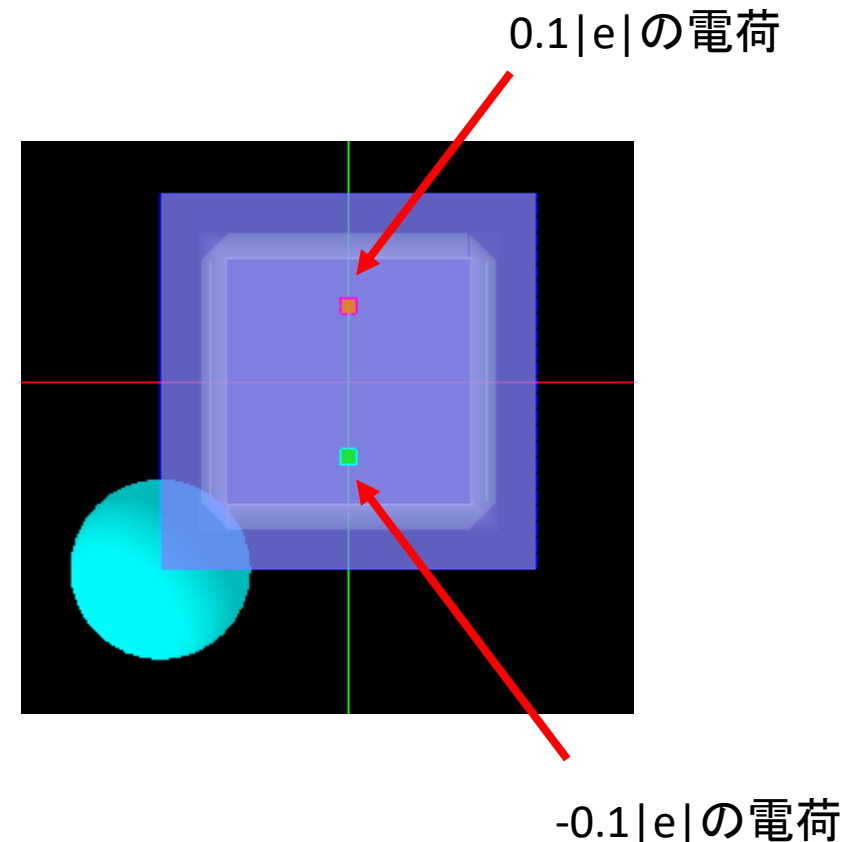
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位:

-0.260[V]

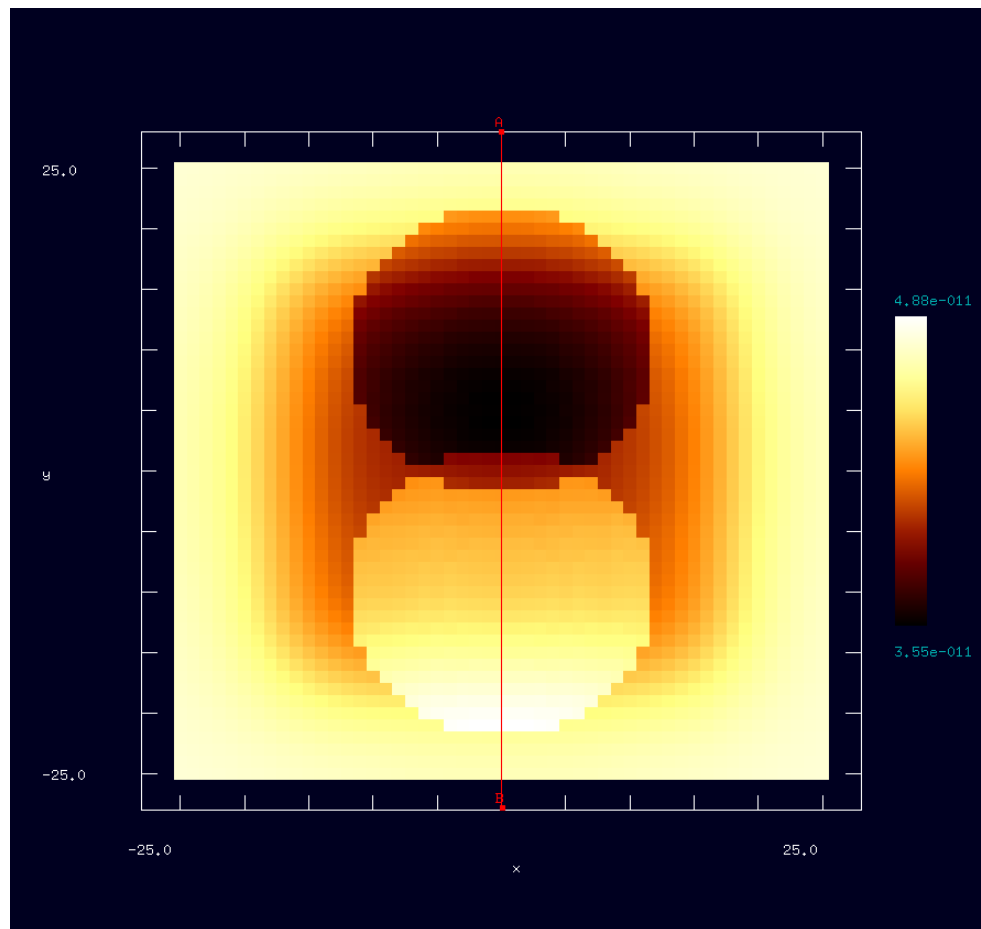
デバイ長さ: 3.09E-9[m]

試料の中心からy軸方向に10[Å]と - 10[Å]の二か所の位置の表面上に、それぞれ、 $0.1|e|$ と $-0.1|e|$ の電荷を置く

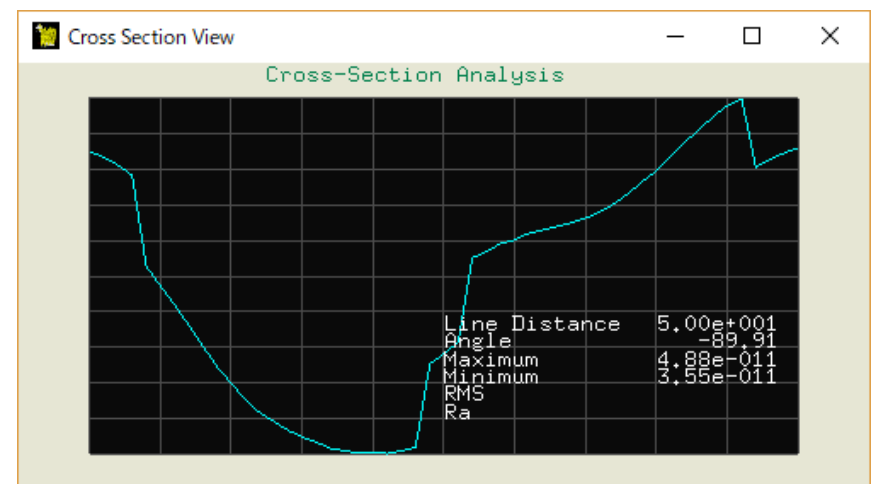
電気双極子を、分極した分子と見立てている



DLVO理論によるAFM画像



直線ABに沿った断面図

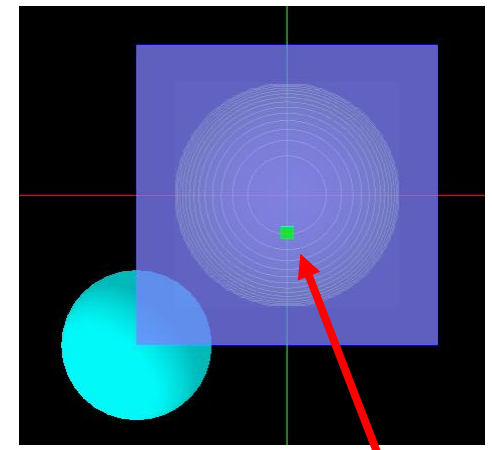
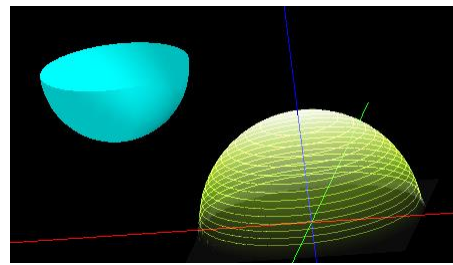


FemAFM(DLVO理論解析モード)

酸化シリコンの球面上に付着している電荷のAFM画像シミュレーション

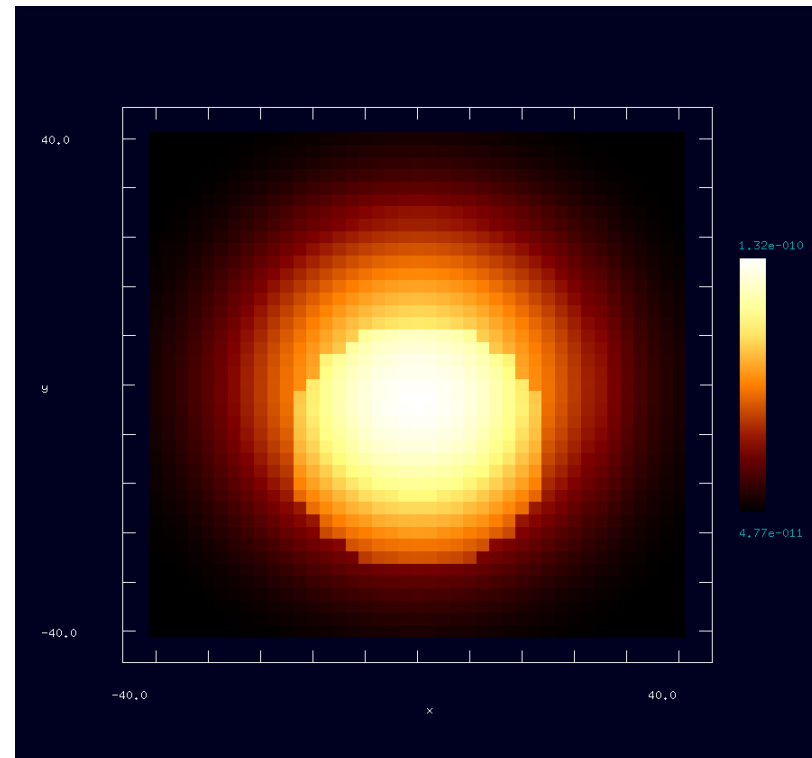
SiO₂球形の試料: 直径60.0 [Å]
SiO₂球形の探針: 直径40.0 [Å]
高さ一定モード
探針と試料の最短距離: 10.0 [Å]

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
探針の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)
: - 0.05[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する探針の表面電位: -0.217[V]
試料の表面電荷密度(バックグラウンド一定値)
: - 0.06[C/m²]
一定値の表面電荷密度に由来する試料の表面電位: -0.260[V]
デバイ長さ: 3.09E-9[m]
試料の中心からy軸方向に - 10 [Å]の位置
の表面上に、-0.5|e|の電荷を置く



-0.5|e|の電荷

DLVO理論によるAFM画像

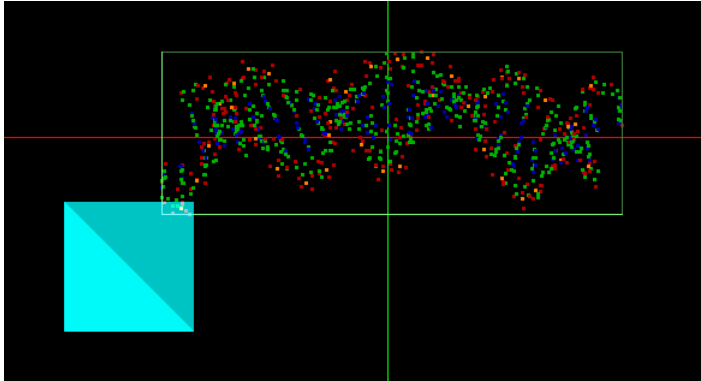


FemAFM(DLVO理論解析モード)

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

DNA分子のAFM画像シミュレーション

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

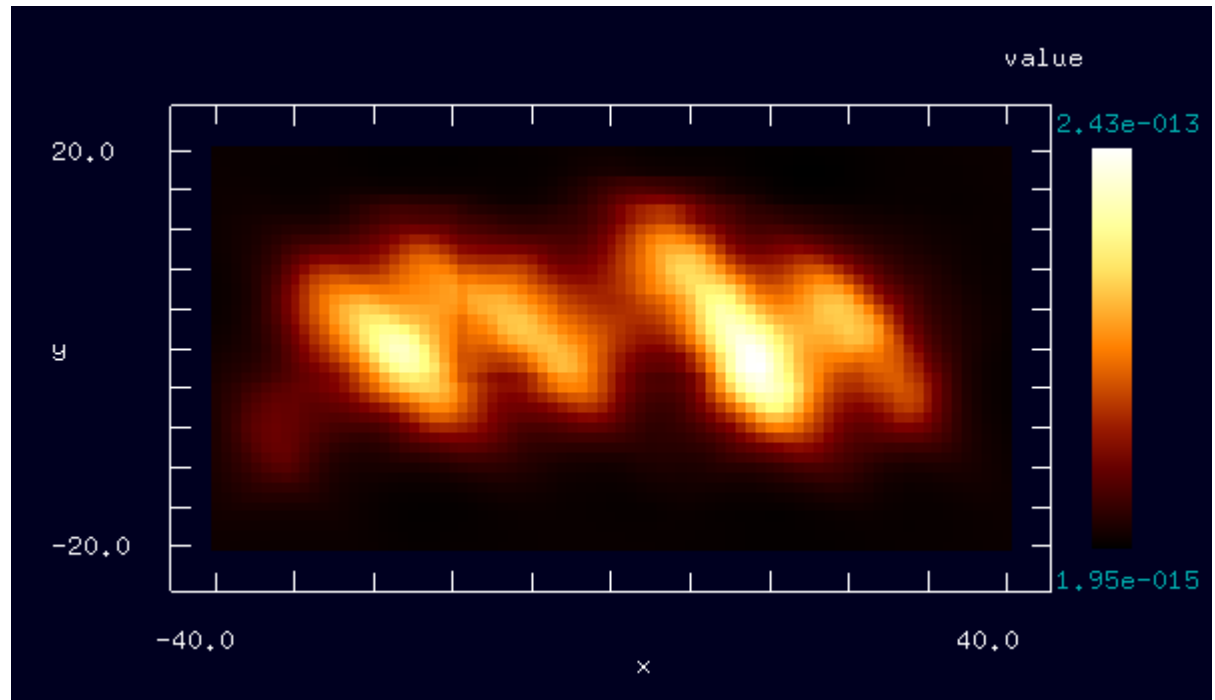
探針の表面電位(バックグラウンド一定値): - 0.025[V]

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]

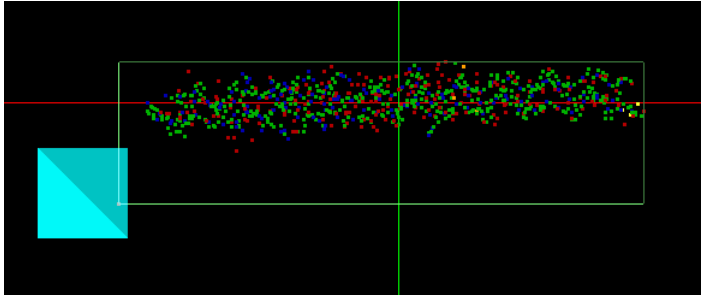
表面電位に由来する試料の表面電荷密度: -0.0407[C/m²]

デバイ長さ: 4.37E-10[m]



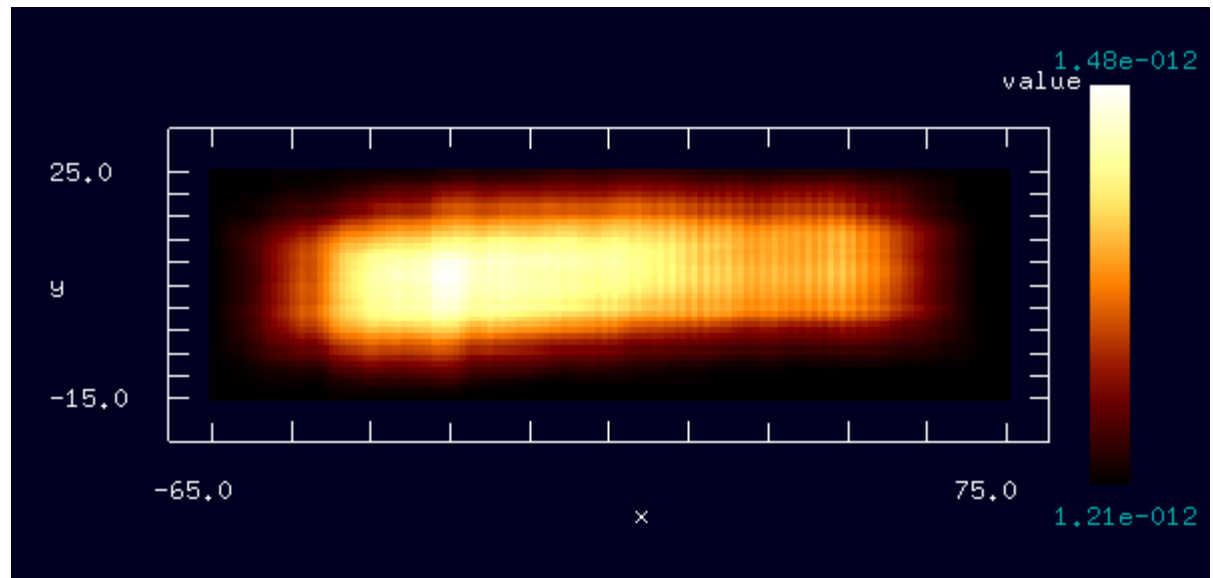
FemAFM(DLVO理論解析モード)

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]



コラーゲン分子のAFM画像シミュレーション

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]

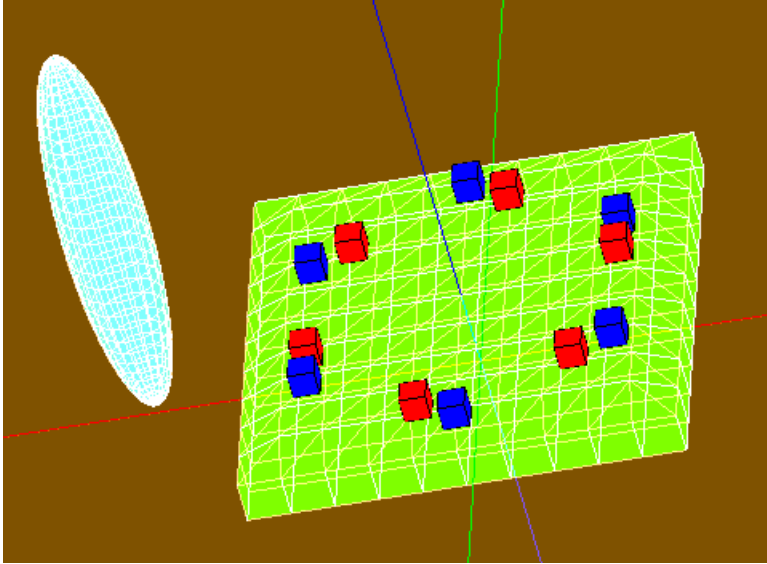


FemAFM_DLVOを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 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

macroKPFM_DLVO

酸化ケイ素基板の上に12個の電荷を置いた場合のLCPD像



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]の酸化ケイ素の基板

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]

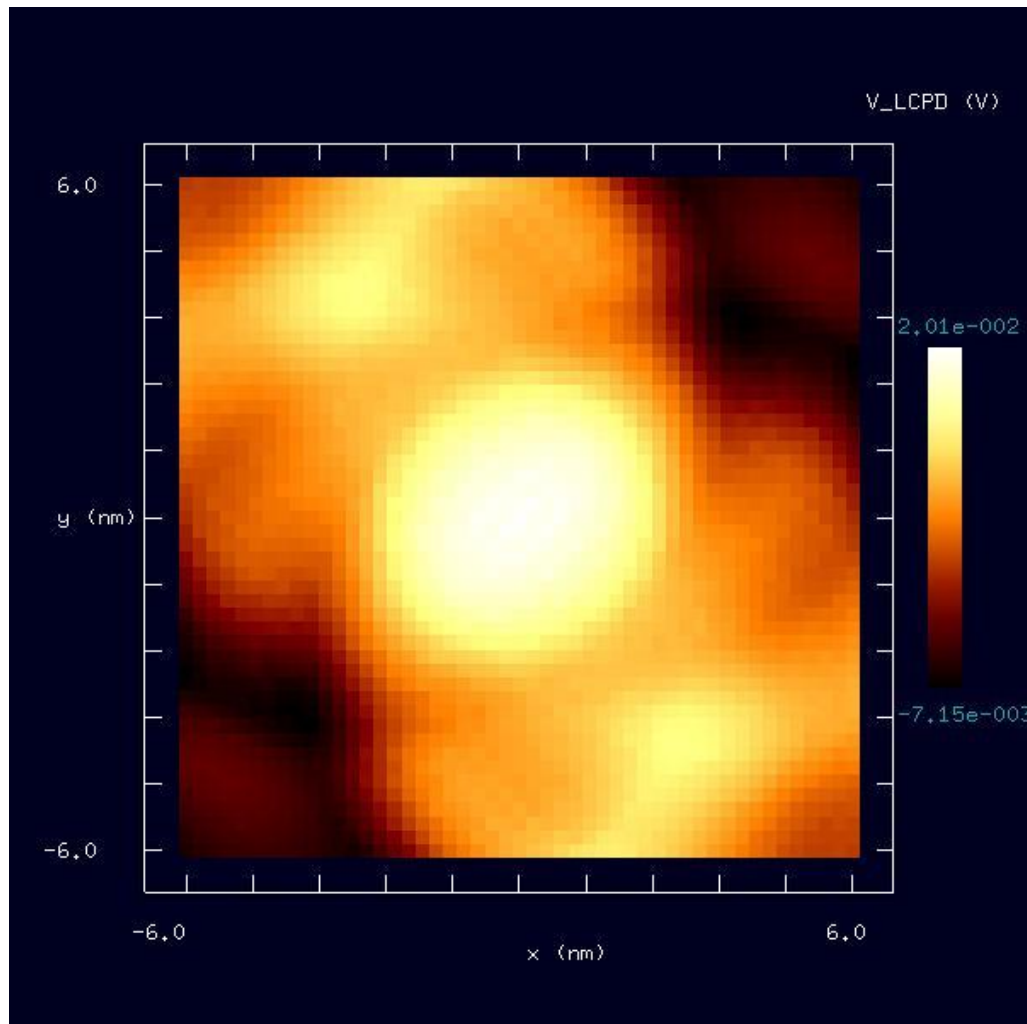
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 1.0[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 0.309[nm]

探針は導体とする

基板は電圧0[V]とする

試料は、比誘電率3.8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

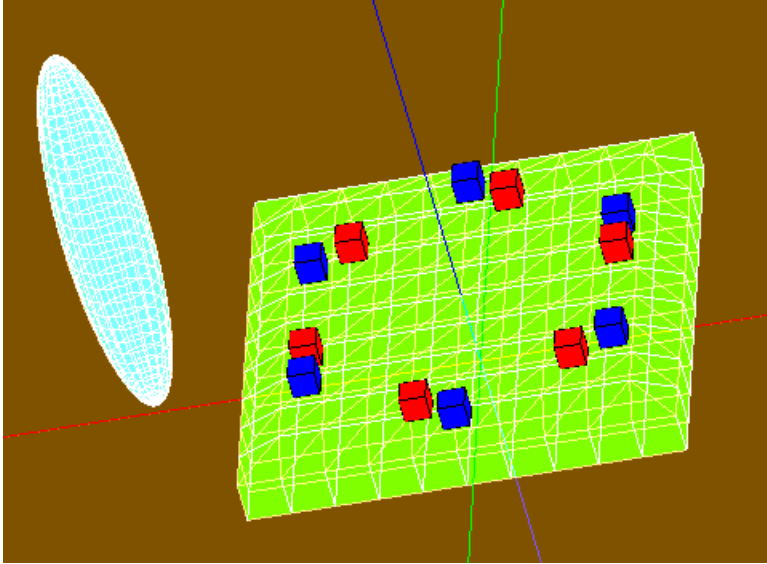
LCPD(局所接触電位差)像



最大值: 2.01×10^{-2} [V]
最小値: -7.15×10^{-3} [V]

macroKPFM_DLVO

酸化ケイ素基板上に12個の電荷を置いた場合のLCPD像



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]の酸化ケイ素の基板

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]

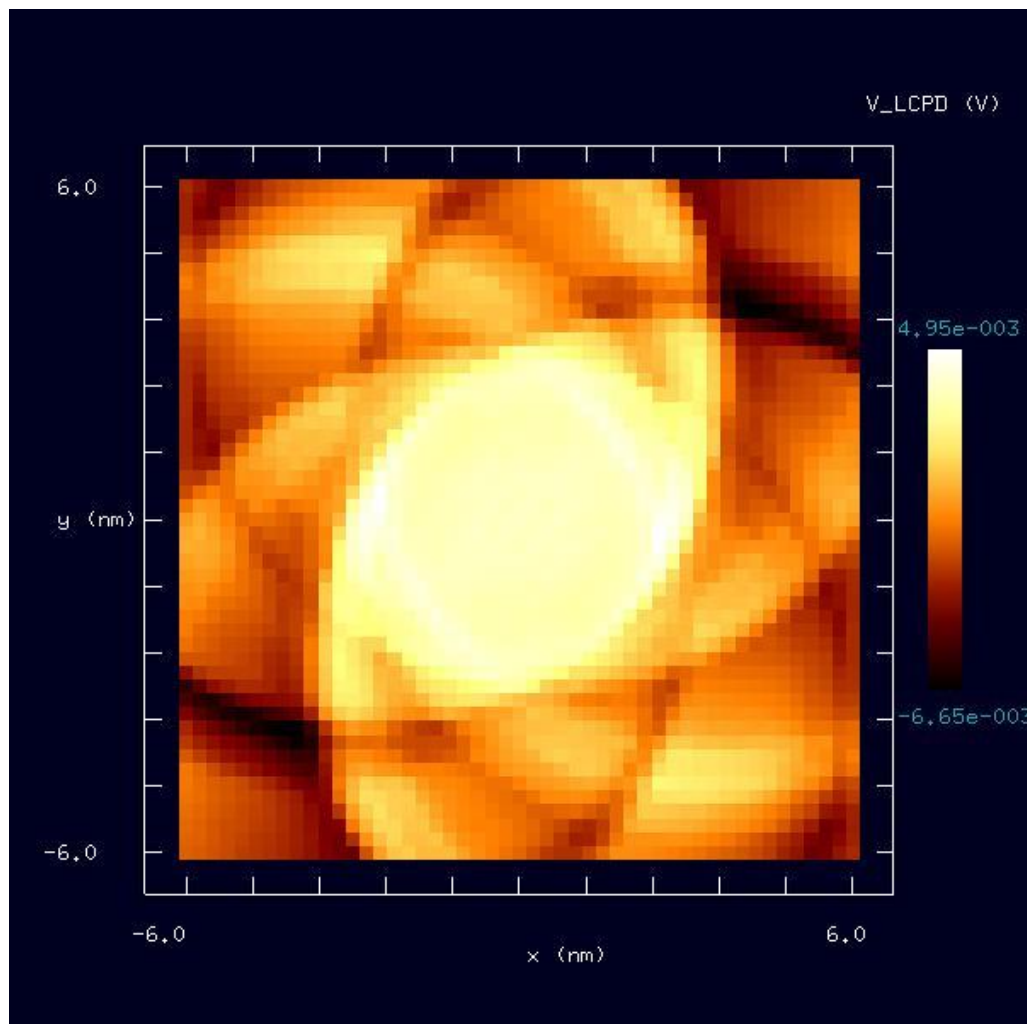
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 0.1[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 0.977[nm]

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3.8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

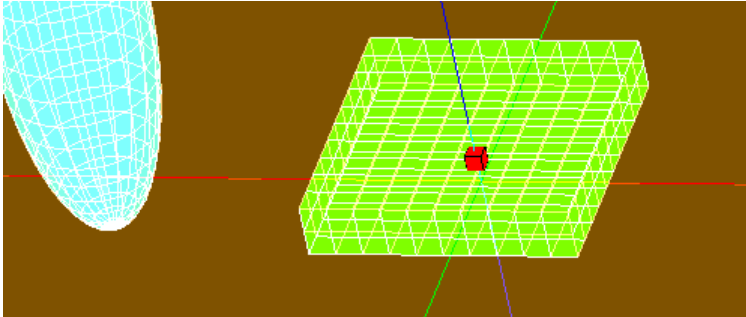
LCPD(局所接触電位差)像



最大值: 4.95×10^{-3} [V]
最小値: -6.65×10^{-3} [V]

macroKPFM_DLVO

酸化ケイ素基板内部に1個の電荷を置いた場合のLCPD像



探針: 幅6[nm]、深さ6[nm]、高さ20[nm]の回転楕円体

試料: 幅10[nm]、深さ10[nm]、高さ2[nm]の酸化ケイ素の基板

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]

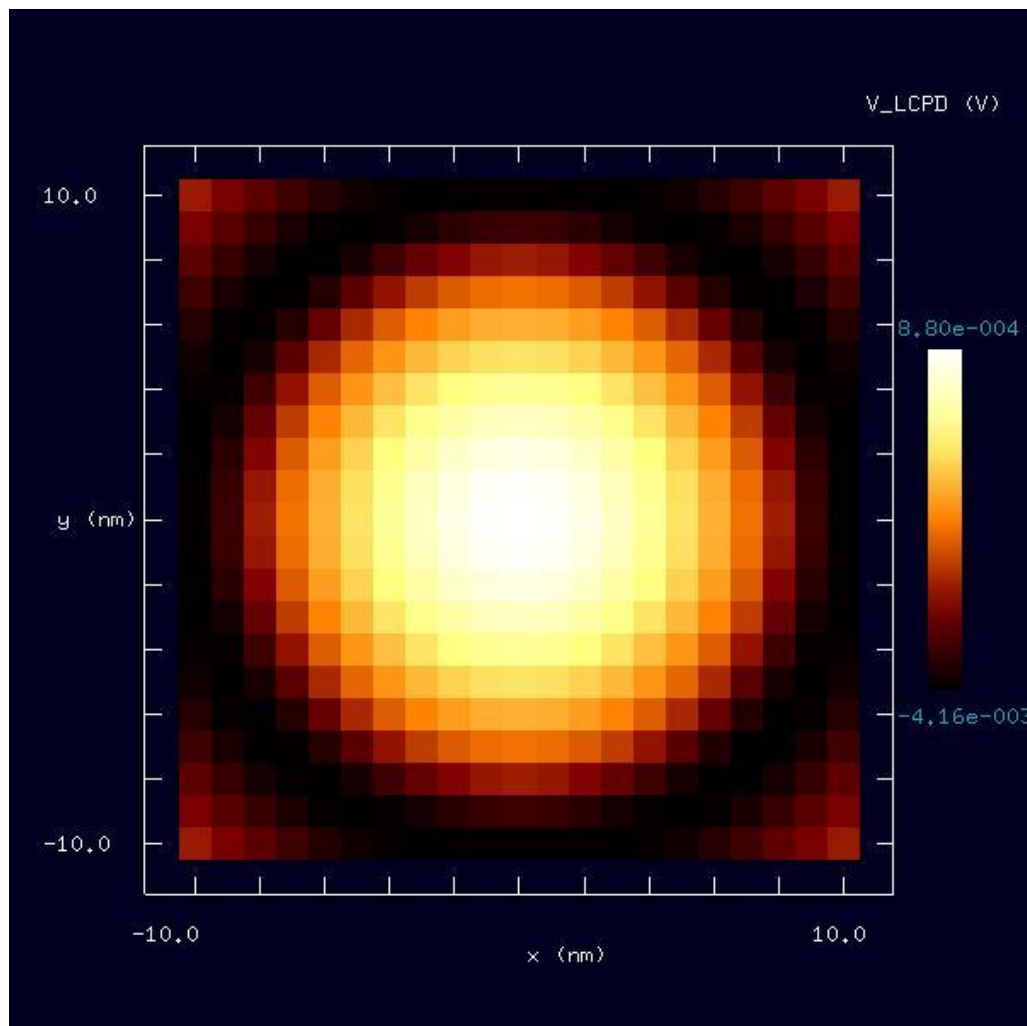
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 0.01[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 3.09[nm]

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3.8の誘電体とする
試料表面に、1.0|e|の電荷を1個、配置した

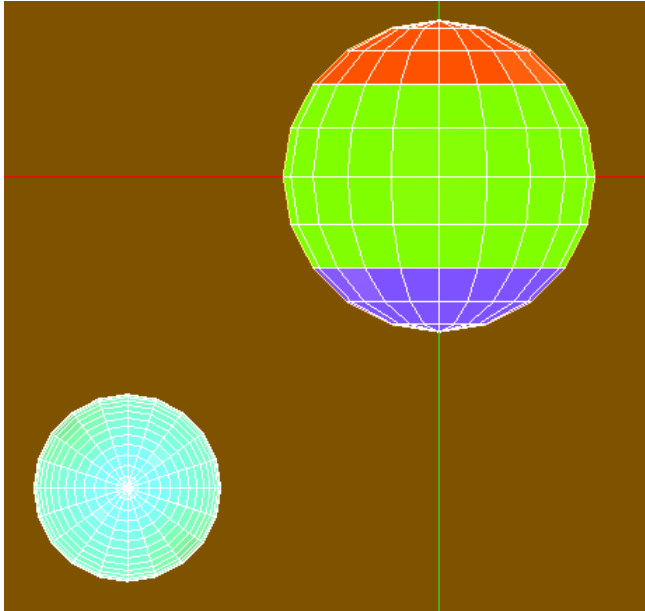
LCPD(局所接触電位差)像



最大值: $8.80 \times 10^{-4} \text{ V}$
最小値: $-4.16 \times 10^{-3} \text{ V}$

macroKPFM_DLVO

酸化ケイ素球体上に正負の電荷を分布させた場合のLCPD像



探針: 幅6[nm]、深さ6[nm]、高さ20[nm]の回転楕円体

試料: 直径10[nm]の酸化ケイ素の球体

探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

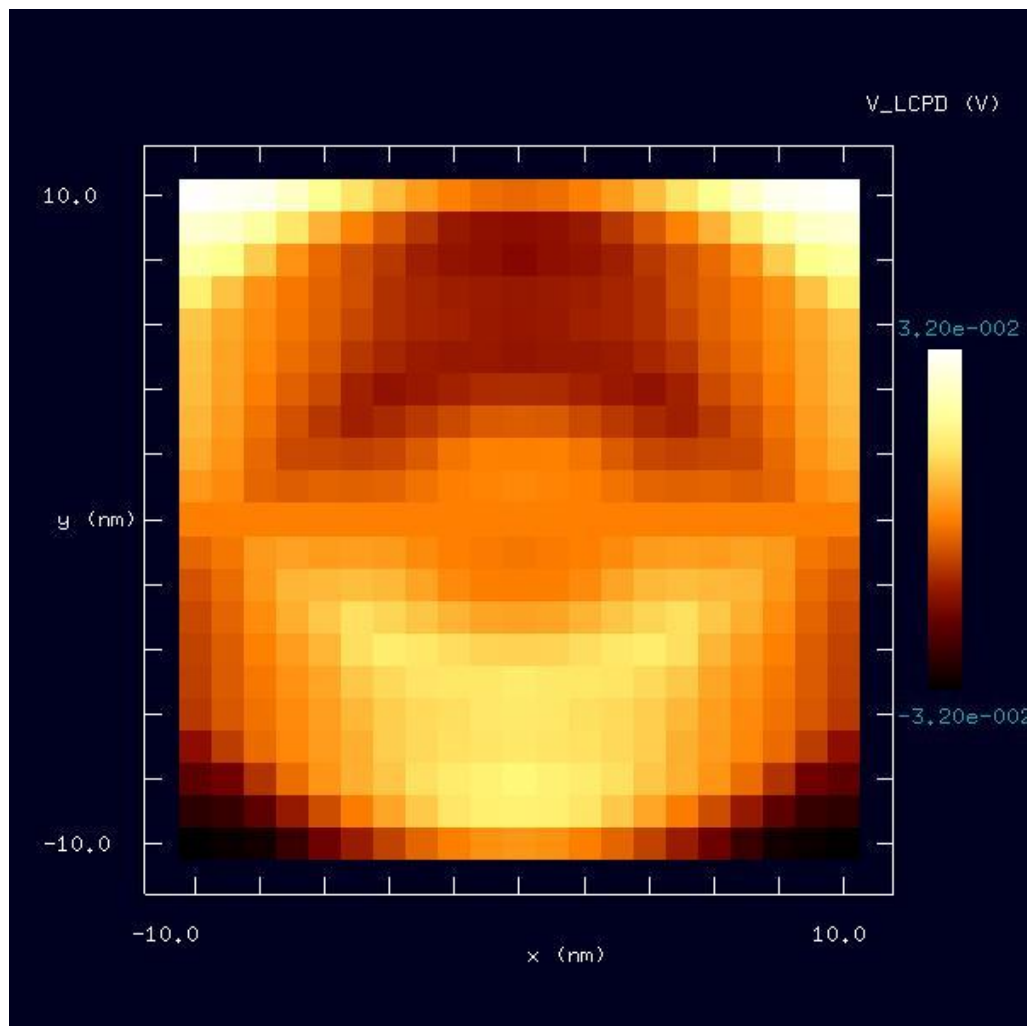
探針は導体とする

基板は電圧0[V]とする

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]

試料は、比誘電率3.8の誘電体とする
試料球体表面の、y軸方向の正の側に
3.0E-1[C/m²]、負の側に-3.0E-1[C/m²]
の電荷を分布させた

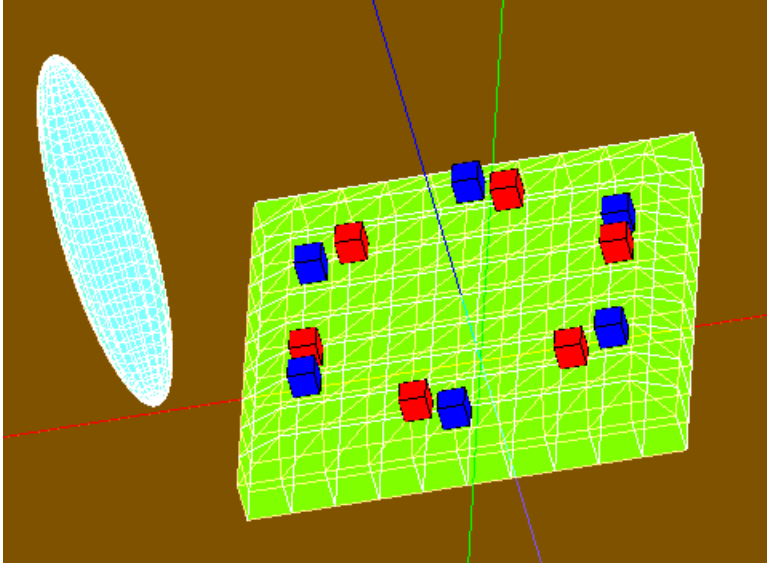
LCPD(局所接触電位差)像



最大値: $3.20 \times 10^{-2} \text{ V}$
最小値: $-3.20 \times 10^{-2} \text{ V}$

macroKPFM_DLVO

有機材料基板上に12個の電荷を置いた場合のLCPD像



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

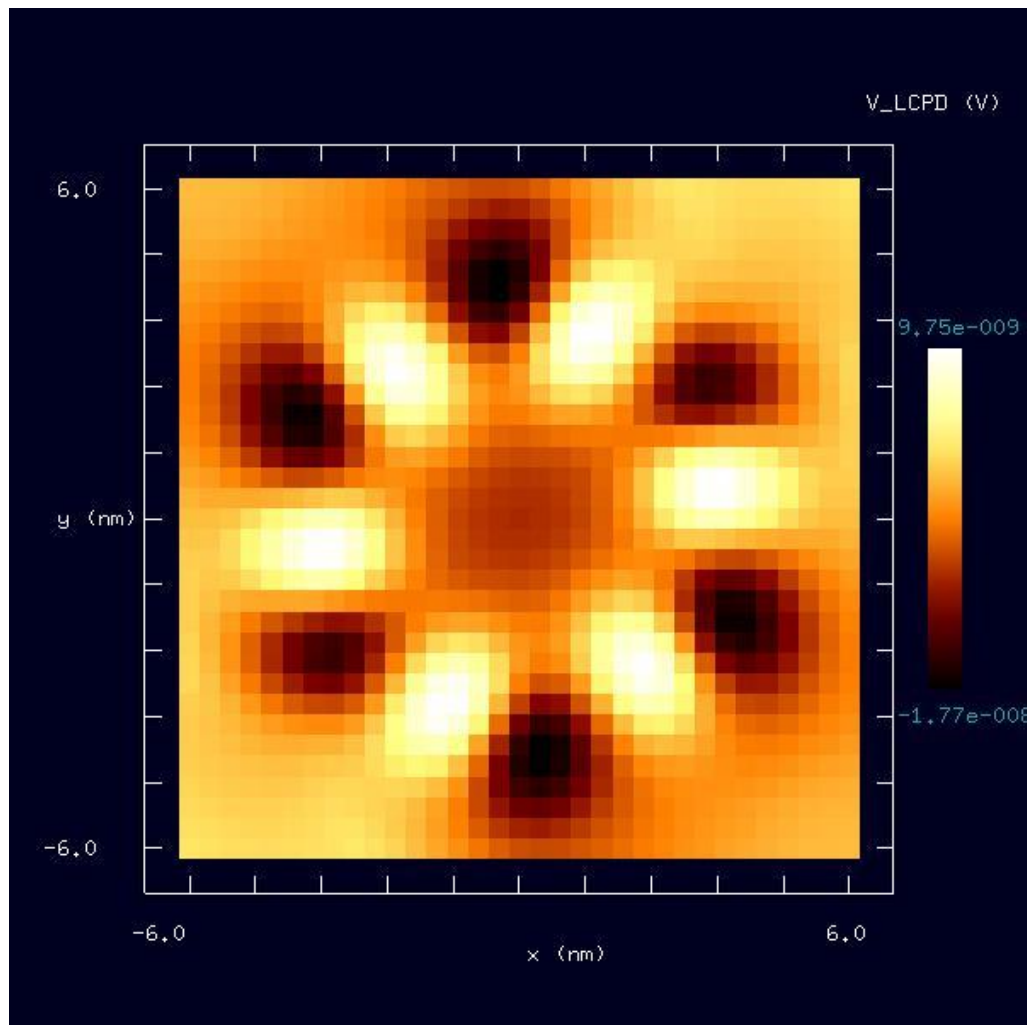
探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

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

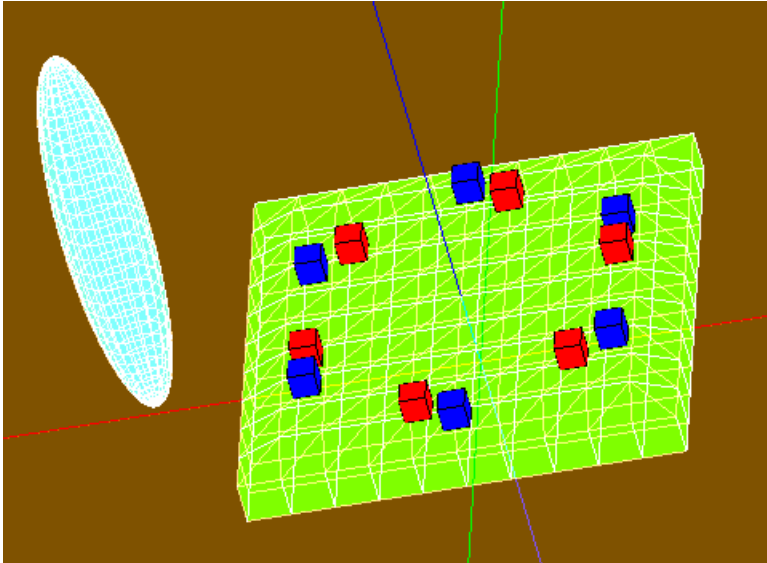
LCPD(局所接触電位差)像



最大值: 9.75×10^{-9} [V]
最小値: -1.77×10^{-8} [V]

macroKPFM_DLVO

有機材料基板上に12個の電荷を置いた場合のLCPD像



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

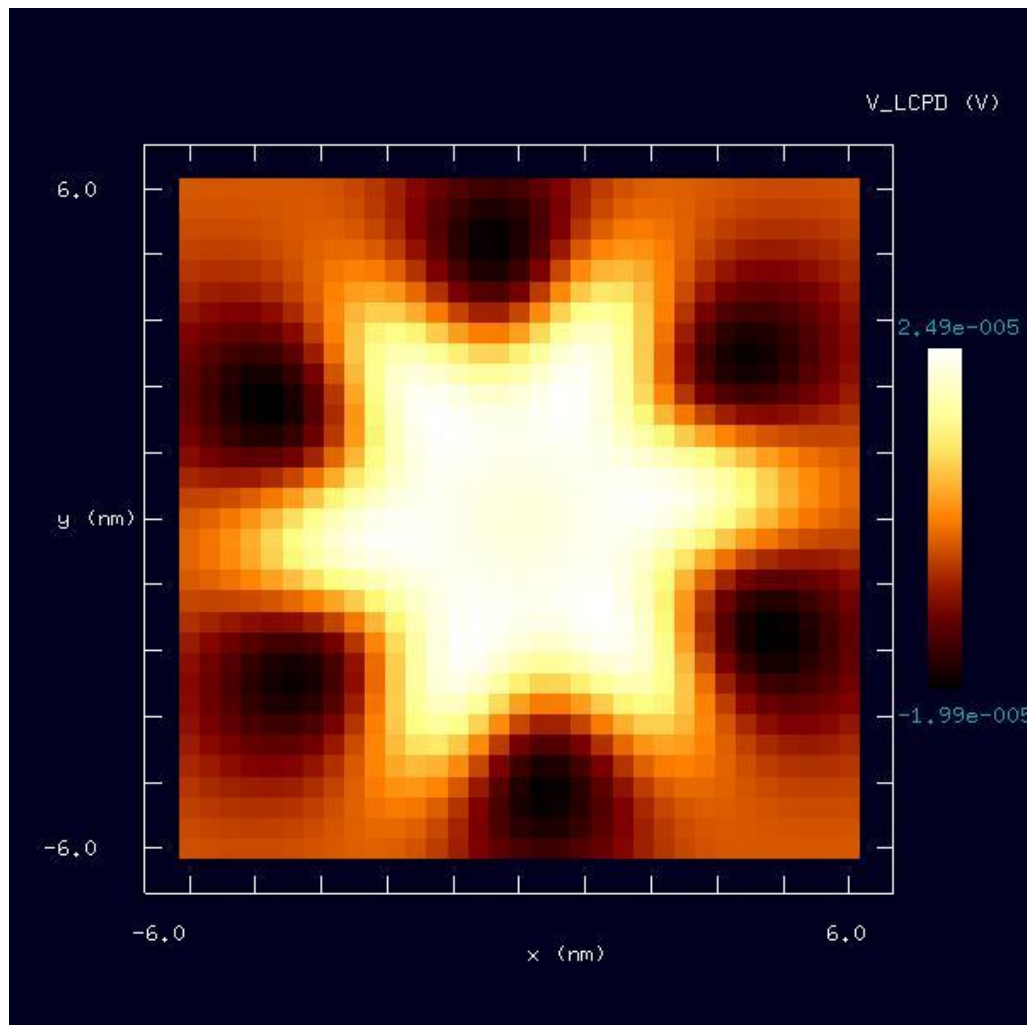
探針先端と試料の最短距離: 3[nm]

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

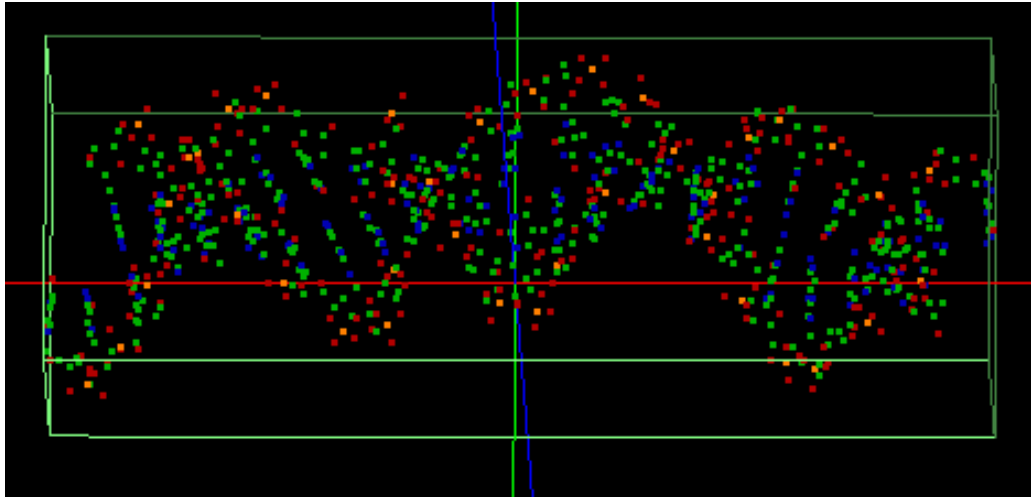
LCPD(局所接触電位差)像



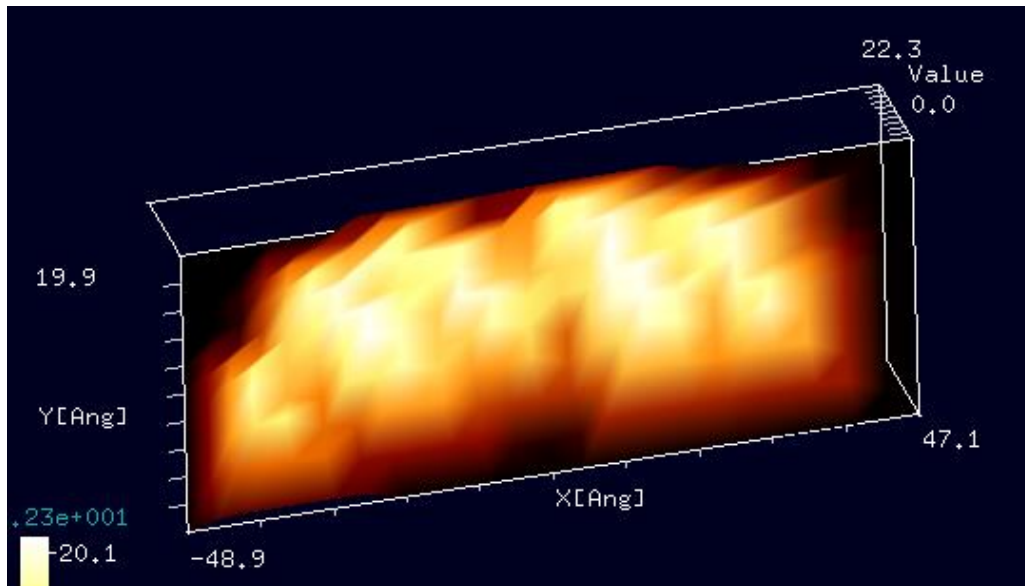
最大值: $2.49 \times 10^{-5} \text{ [V]}$
最小値: $-1.99 \times 10^{-5} \text{ [V]}$

macroKPFM_DLVO

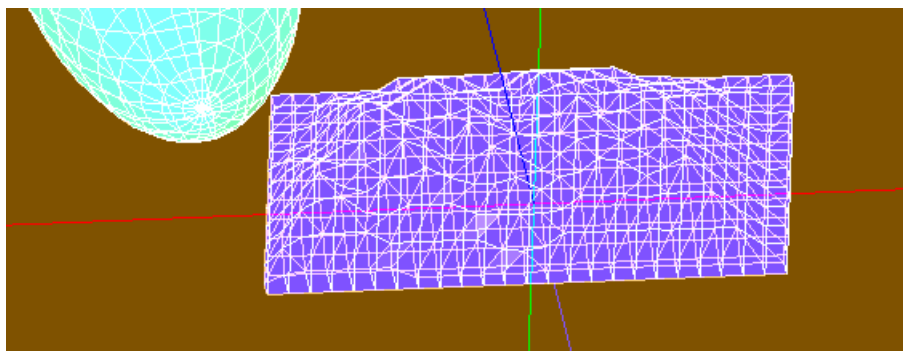
DNA分子表面に均一電荷を分布させた場合のLCPD像



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

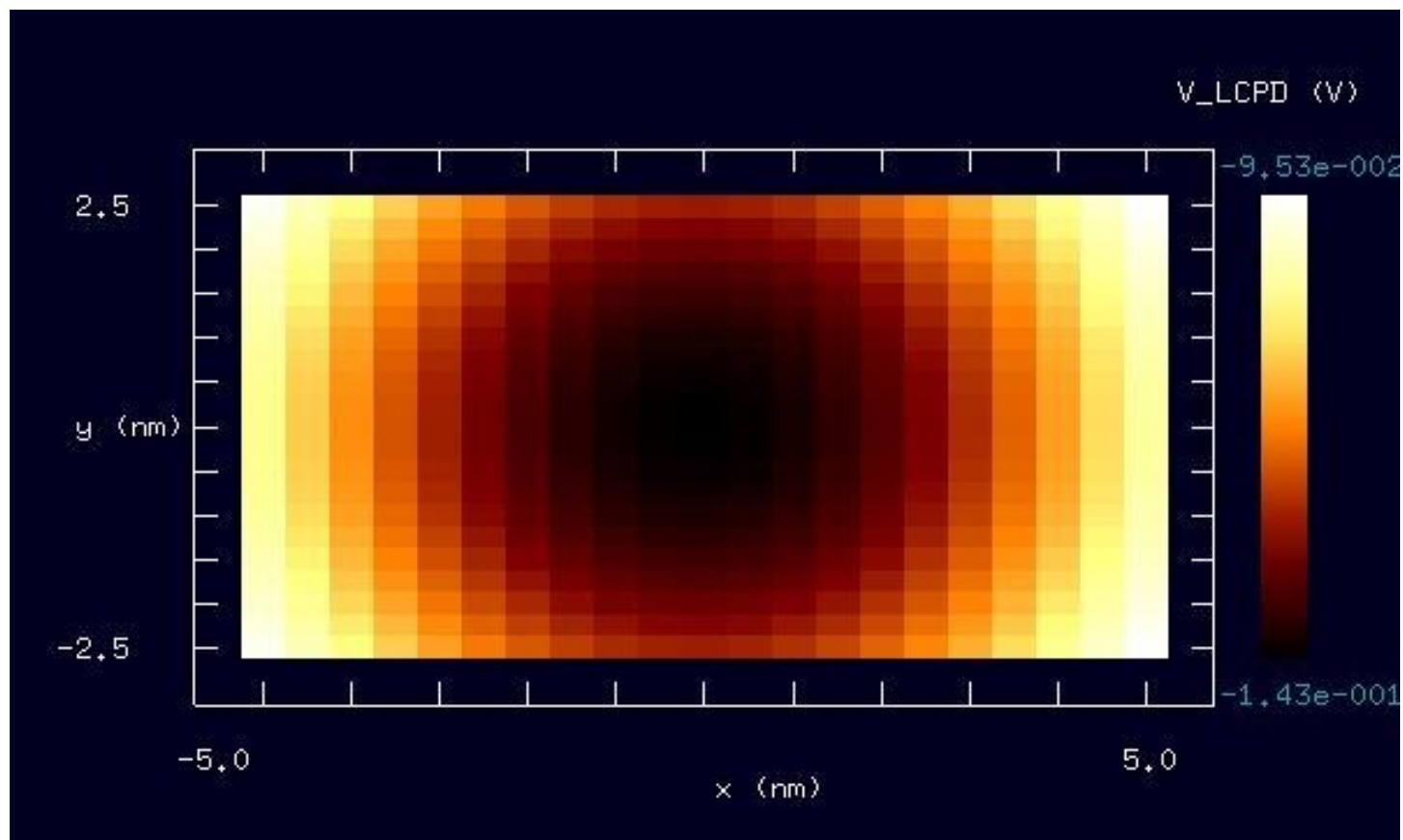
デバイ長さ: 3.09[nm]

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、 -3.0×10^{-1} [C/m²]の電荷を分
布させる

LCPD(局所接触電位差)像

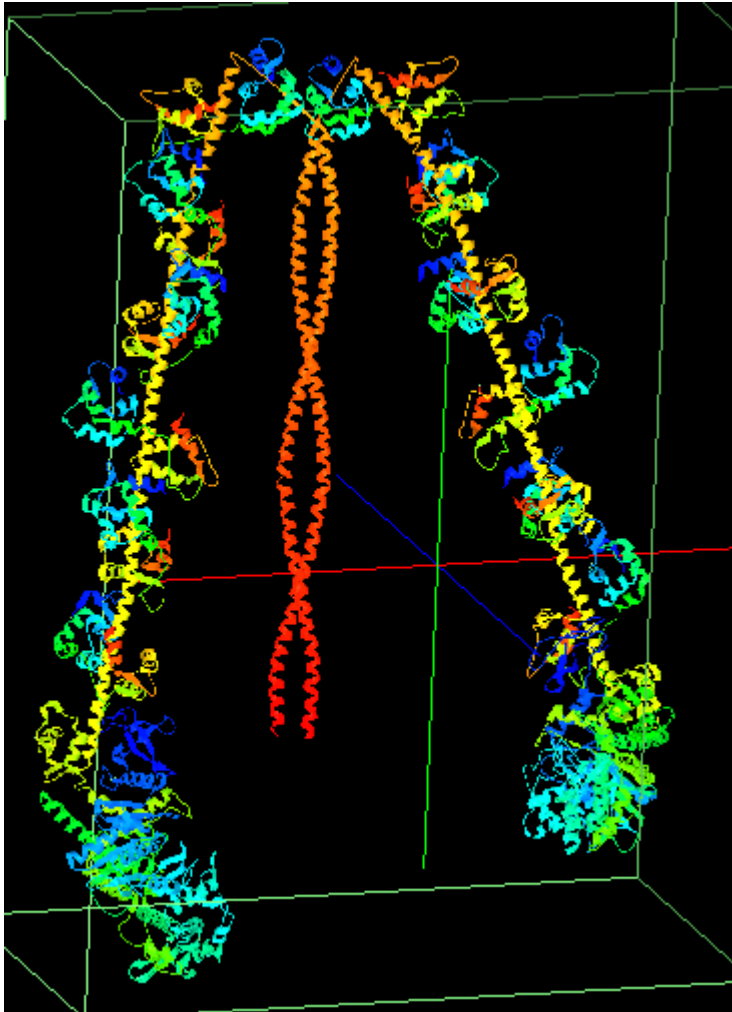


最大値:-9.53E-2[V]

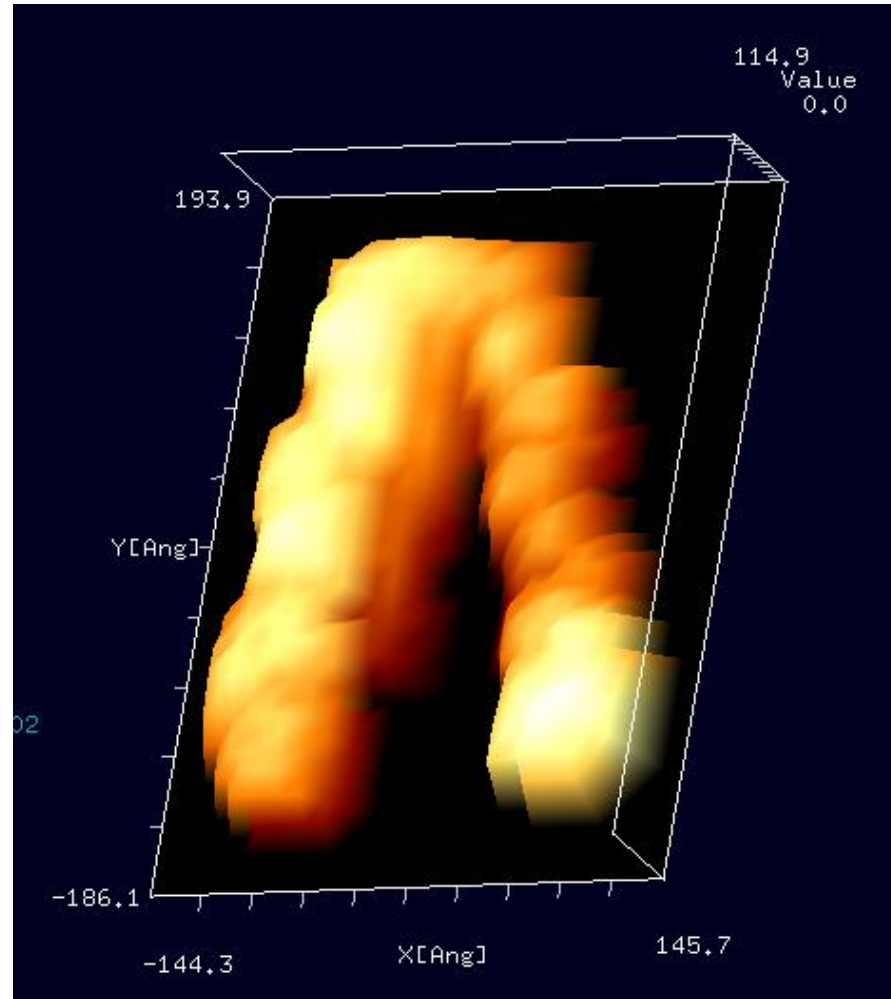
最小値:-1.43E-1[V]

macroKPFM_DLVO

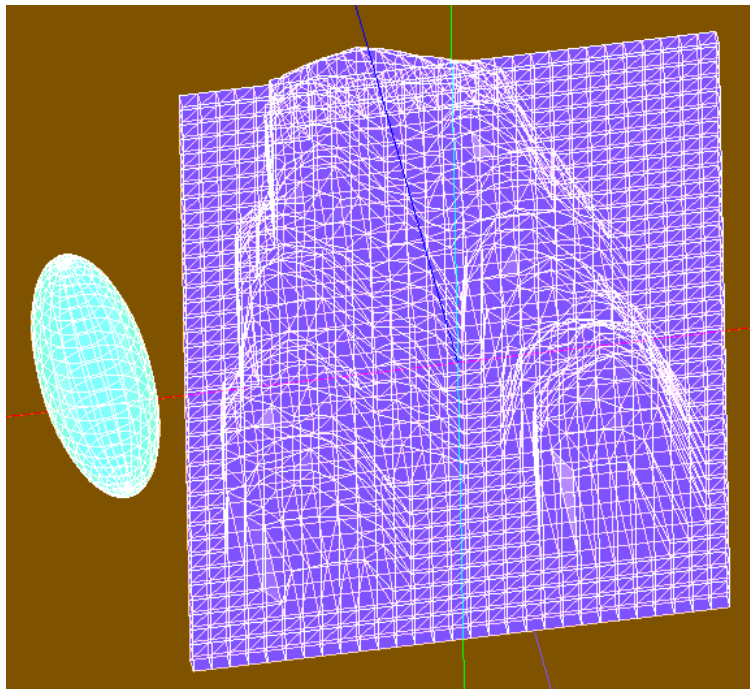
ミオシン分子表面に均一電荷を分布させた場合のLCPD像



DNAの分子構造図



DNA分子に対して、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]

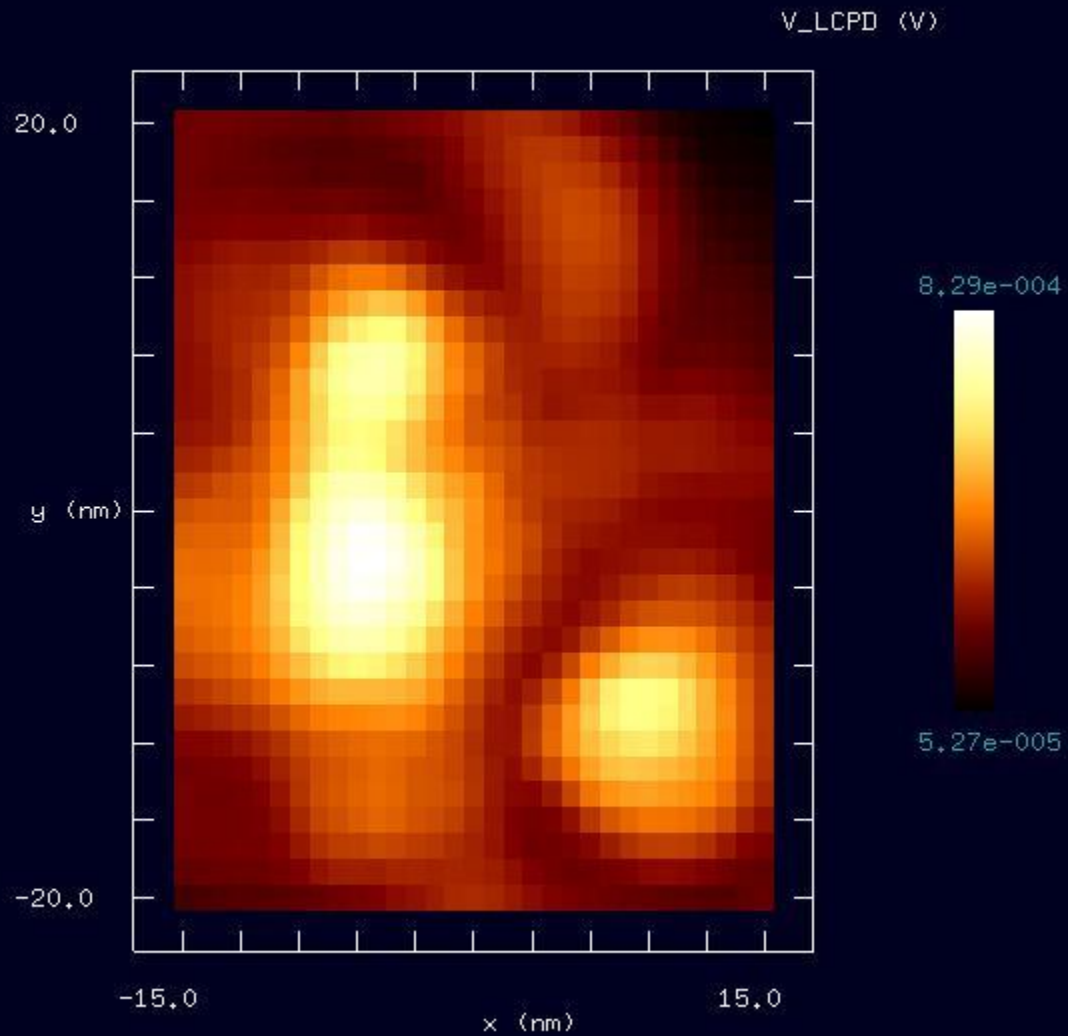
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 10.0[M] ただし、 $[M] = [\text{mol}/\text{dm}^3]$
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 0.0977[nm]

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、 $-1.0\text{E}-4[\text{C}/\text{m}^2]$ の電荷を分
布させる

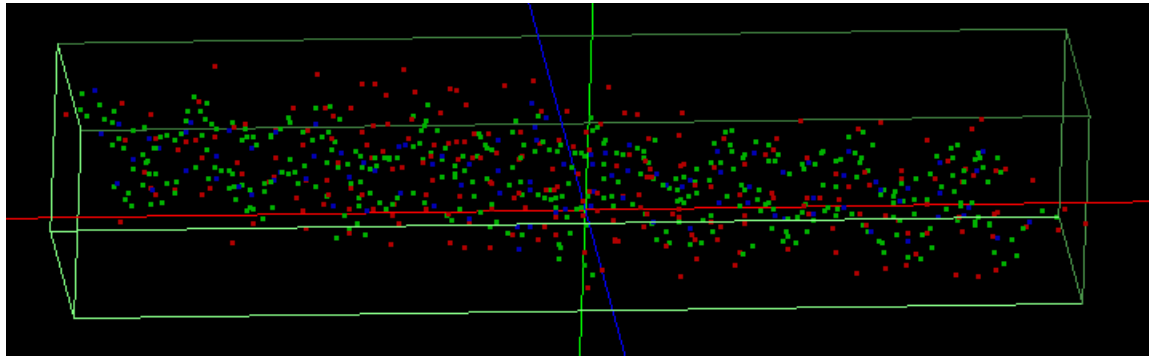
LCPD(局所接触電位差)像



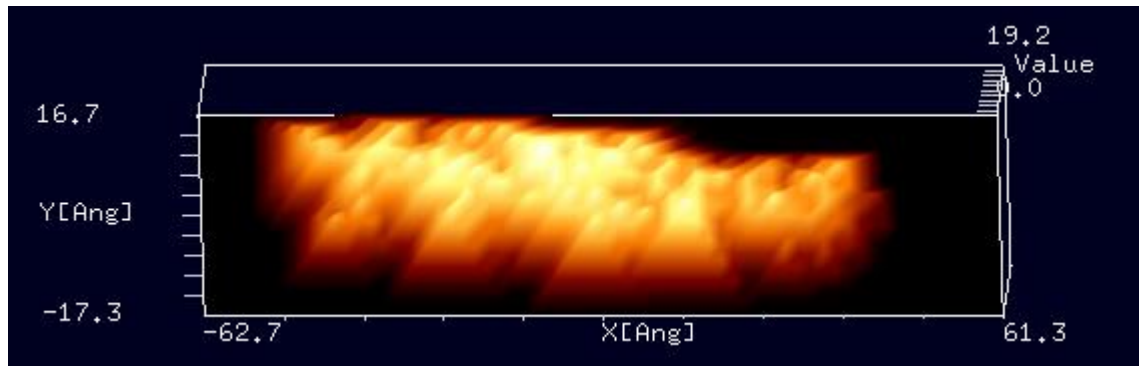
最大值: 8.29E-4[V]
最小値: 5.27E-5[V]

macroKPFM_DLVO

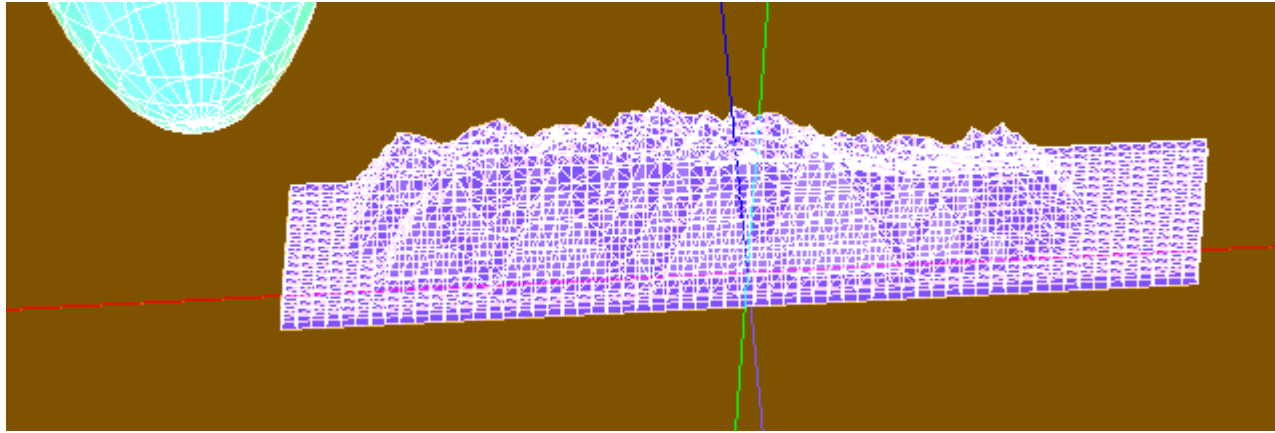
コラーゲン分子表面に均一電荷を分布させた場合のLCPD像



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



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]

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

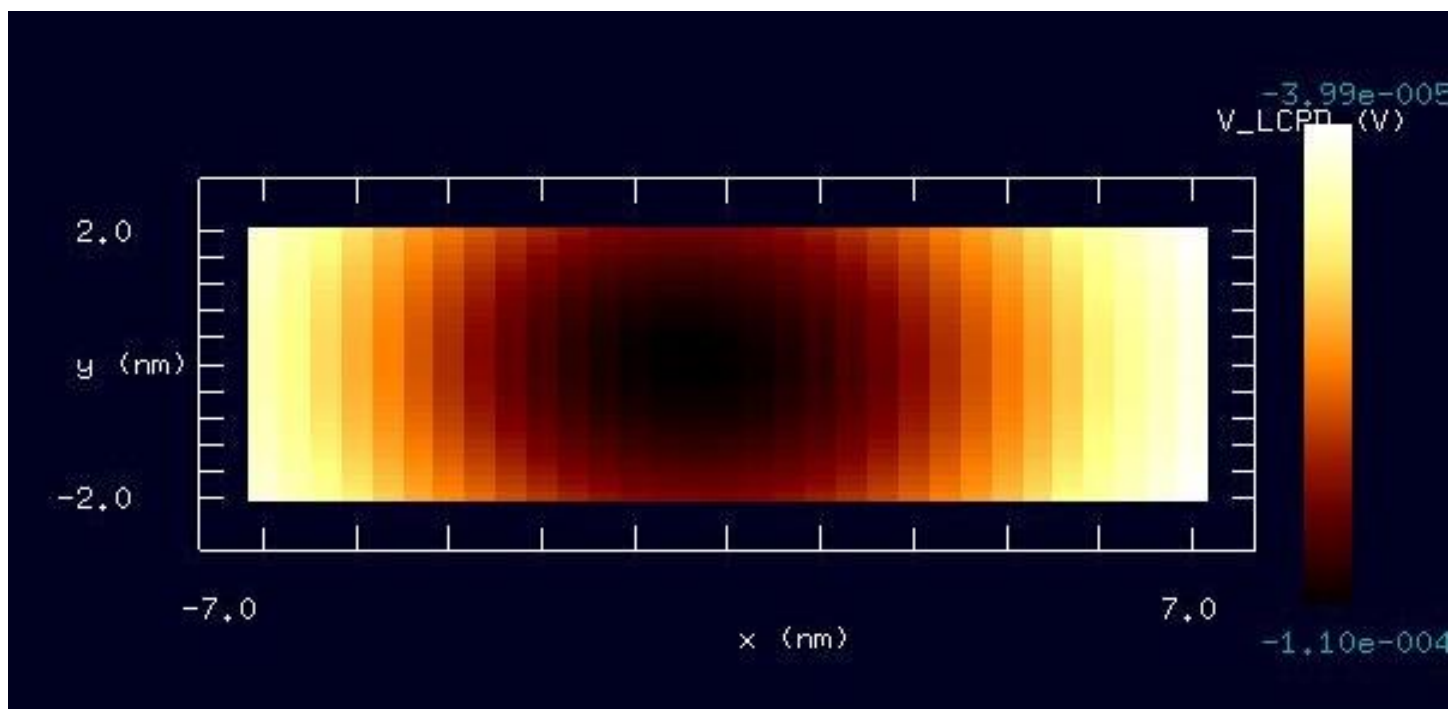
探針と試料を取り巻く電解質溶液
イオン濃度: 0.1[M] ただし、[M]=[mol/dm³]
イオン電荷: +1
温度: 300[K]
比誘電率: 80.4
デバイ長さ: 0.977[nm]

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

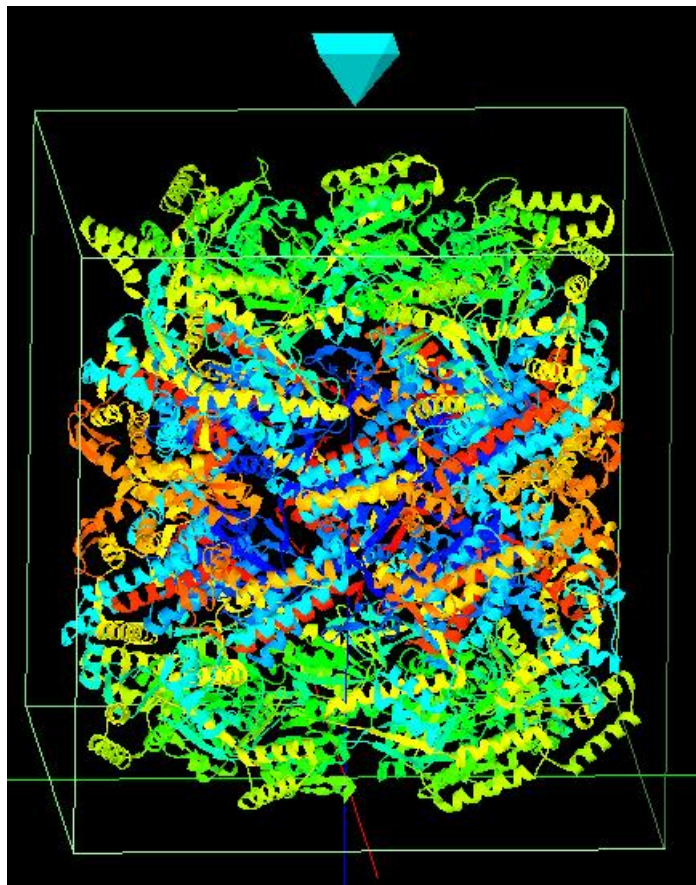


最大値: -3.99×10^{-5} [V]

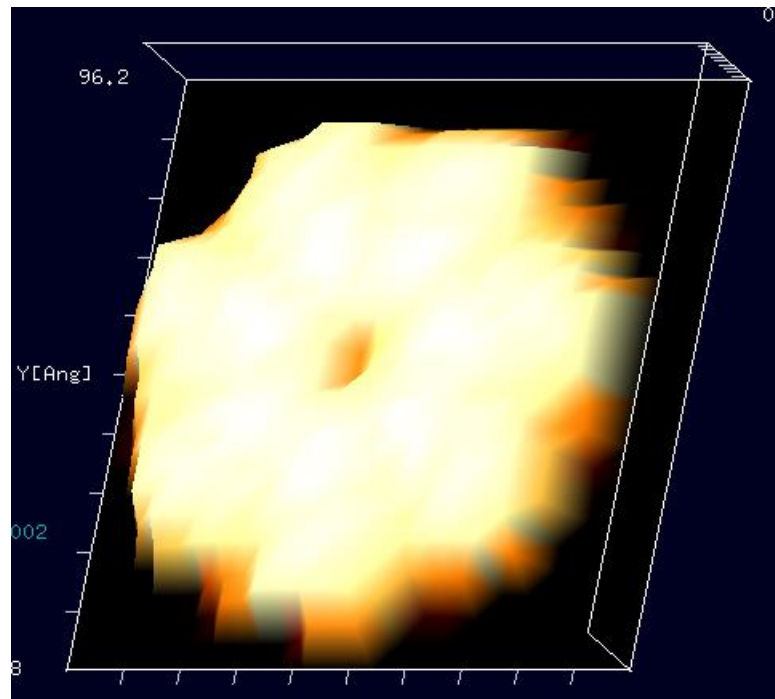
最小値: -1.10×10^{-4} [V]

macroKPFM_DLVO

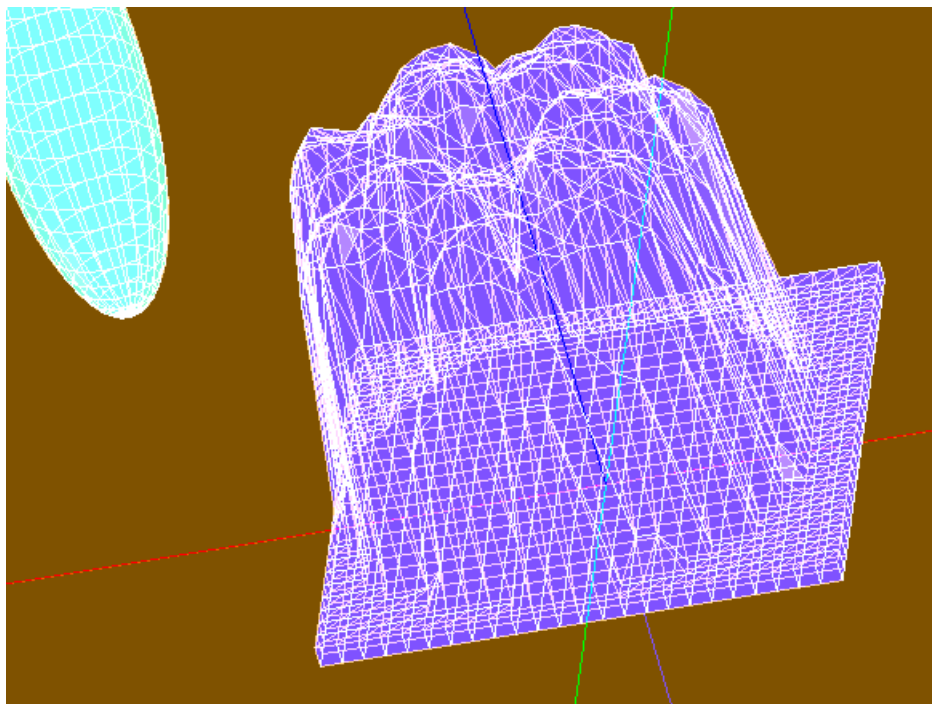
シャペロニンGroEL分子表面に均一電荷を分布させた場合の
LCPD像



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

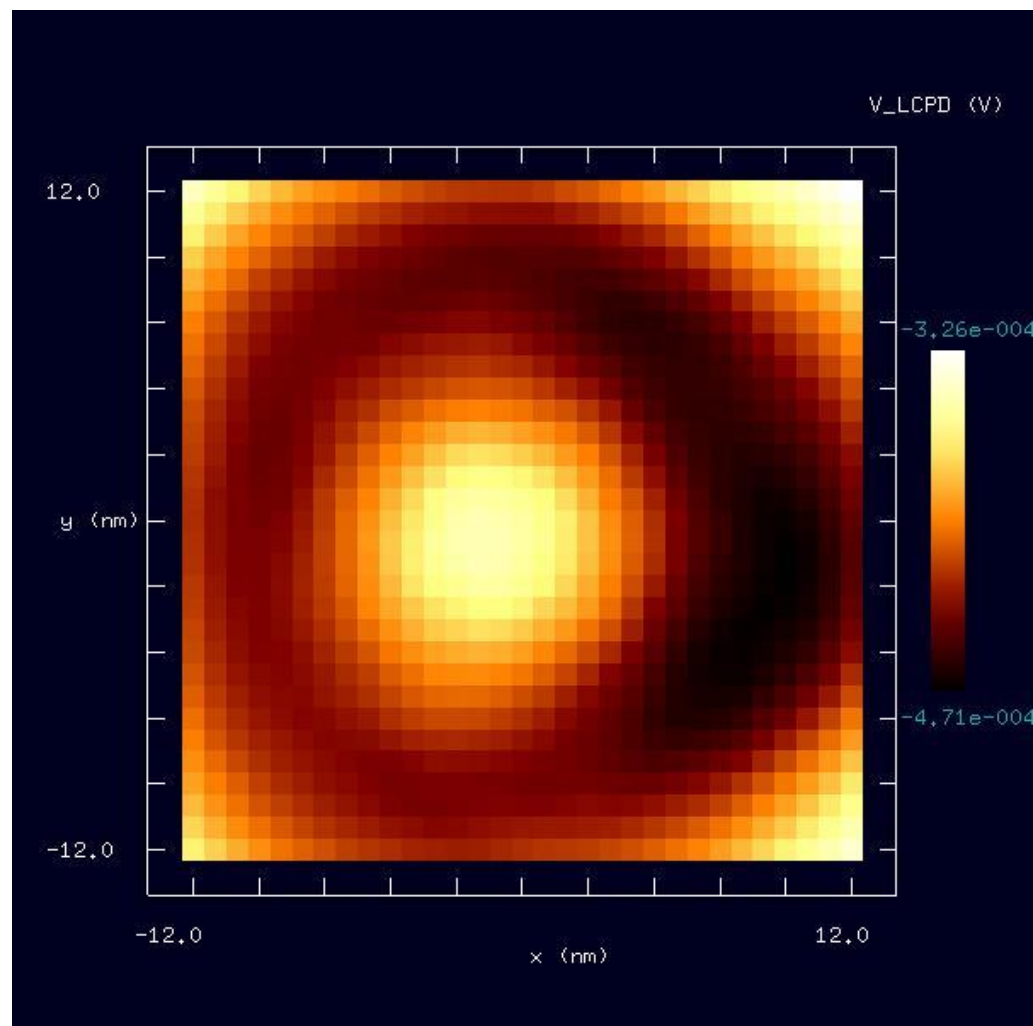
基板は電圧0[V]とする

試料は、比誘電率80.4の誘電体とする
試料表面に、 $-1.0\text{E-}4[\text{C/m}^2]$ 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、 $[\text{M}]=[\text{mol/dm}^3]$
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: $-3.26 \times 10^{-4} \text{ [V]}$
最小値: $-4.71 \times 10^{-4} \text{ [V]}$

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: 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

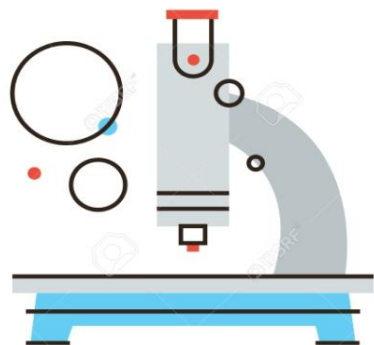
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

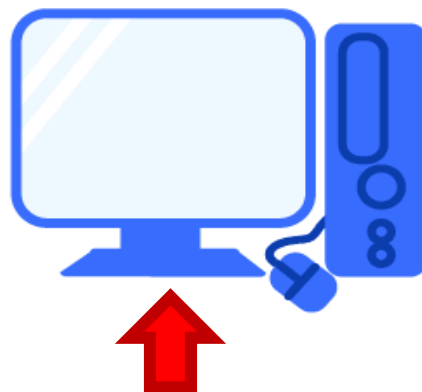
SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- 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