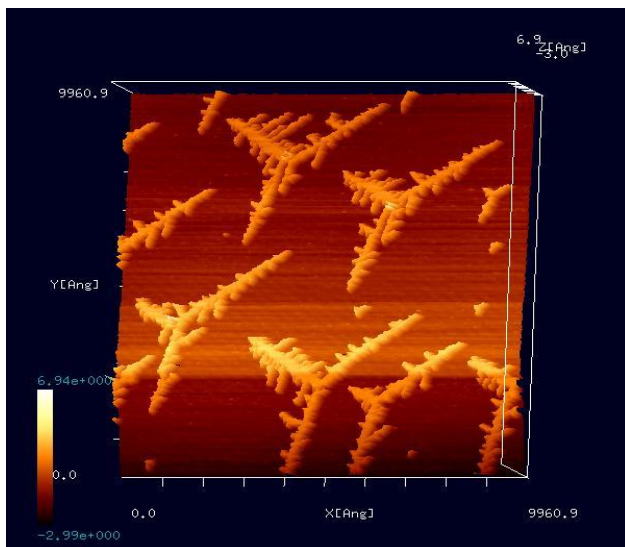
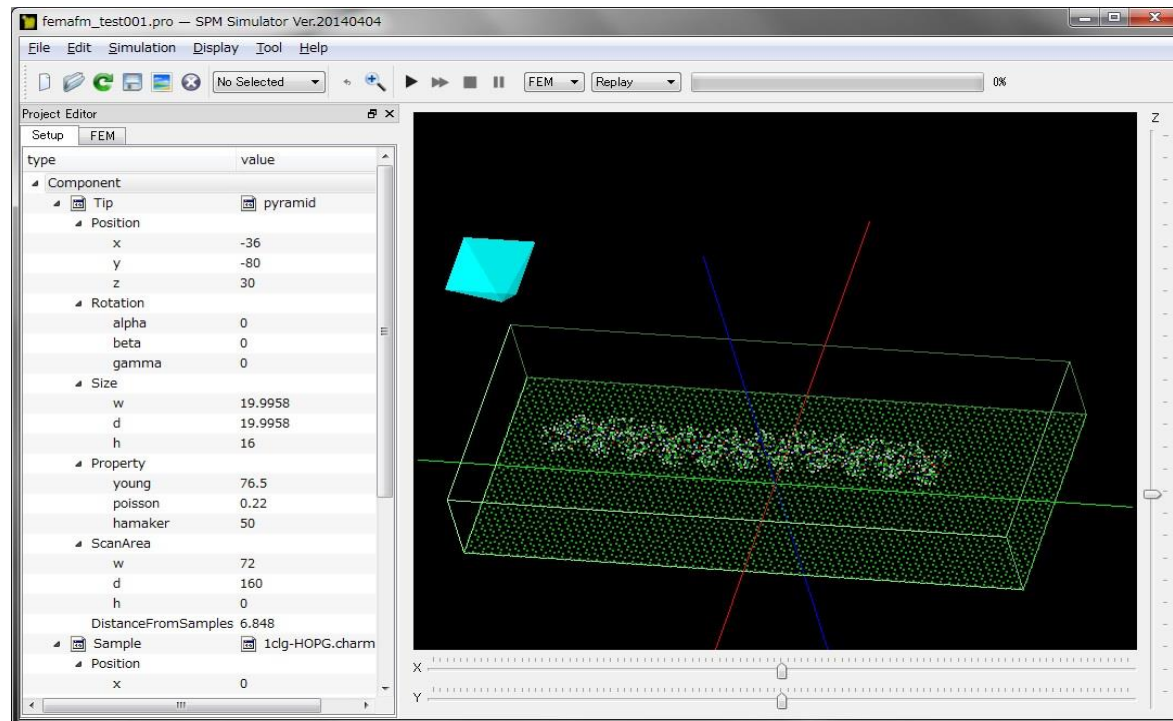


# SPMシミュレータ: 走査型プローブ顕微鏡実験画像シミュレータ 用途別機能紹介資料



[東京大学生産技術研究所 福谷研究室提供  
(Ir結晶表面上にAuを蒸着、アニーリングしてフラクタル島状構造を自己形成させたもの)  
S. Ogura et al., Phys. Rev. B 73, 125442 (2006); S. Ogura and K. Fukutani, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 474210.]



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

## SPM実験画像処理手法イノベーション

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

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

AFM実験画像が、そのまま試料の形状を反映しているとは限りません

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



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

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

# SPMシミュレータ用途別機能紹介

Part1: 高分子の単分子観察

Part2: 液中環境下での高分子の観察

Part3: バイオ関連試料の観察

Part4: 繊維状高分子の観察

Part5: 有機半導体の観察

Part6: 金属・無機半導体の観察

Part7: 触媒物質の観察

Part8: リチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察

## 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

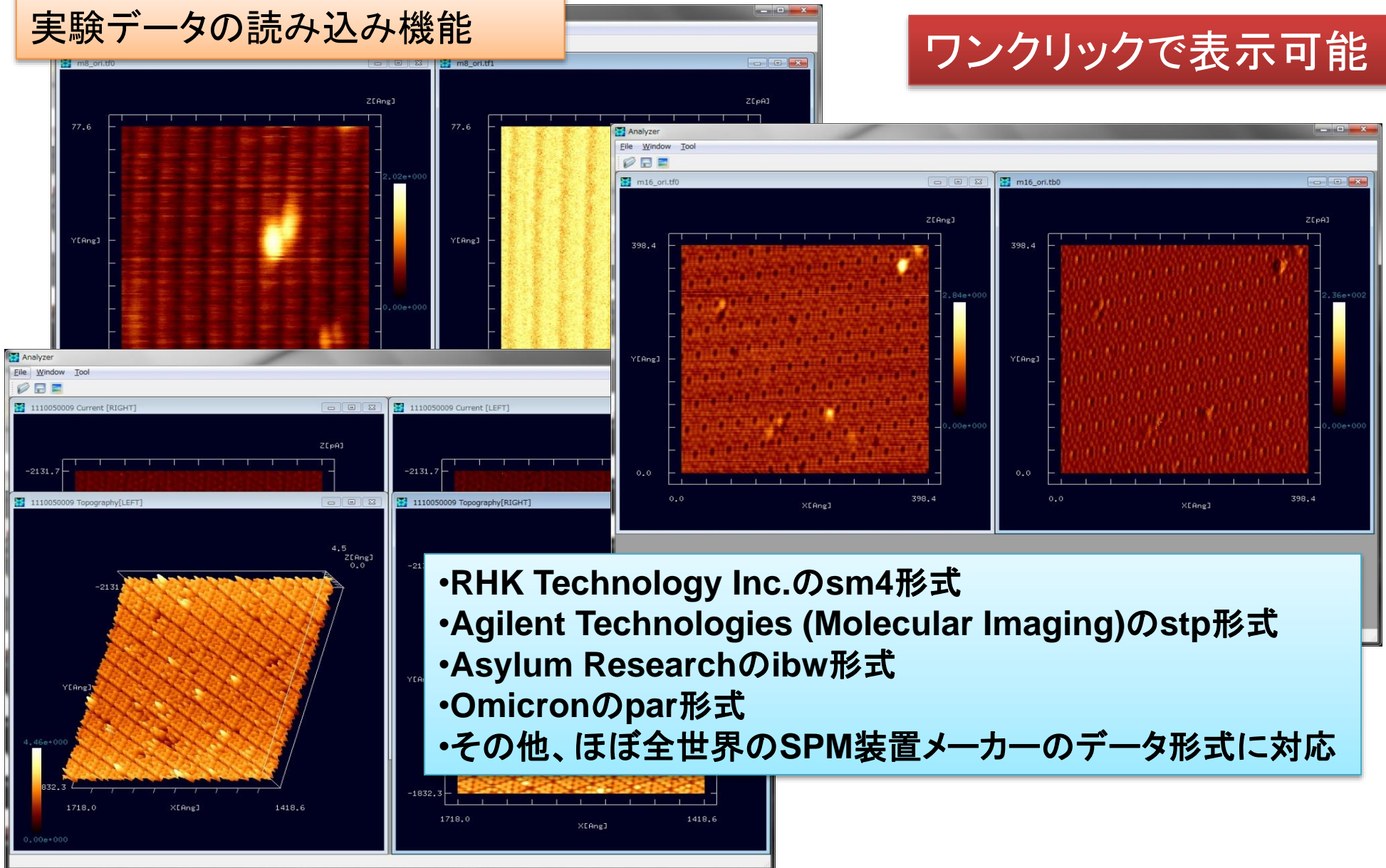
DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

# 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

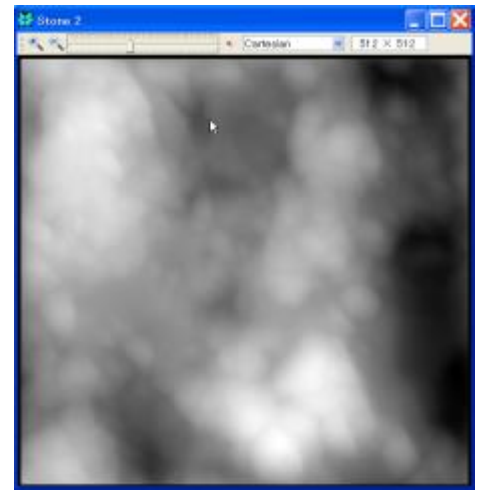
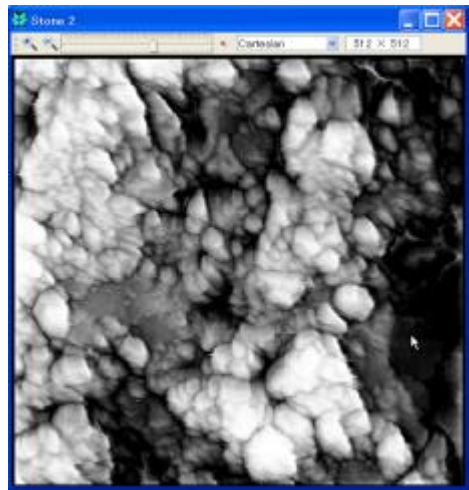
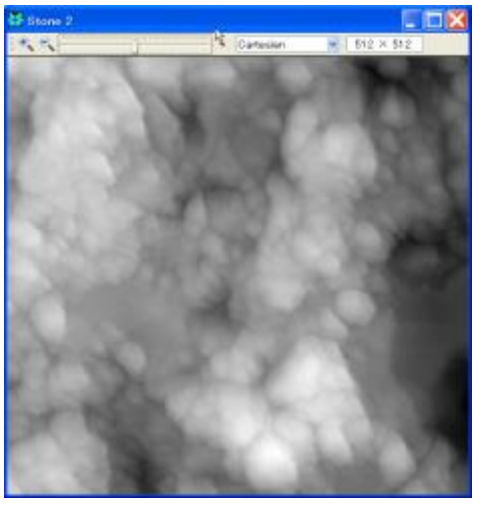


- RHK Technology Inc.のsm4形式
- Agilent Technologies (Molecular Imaging)のstp形式
- Asylum Researchのibw形式
- Omicronのpar形式
- その他、ほぼ全世界のSPM装置メーカーのデータ形式に対応

# 【Analyzer】画像のフーリエ解析・高解像度化(1)

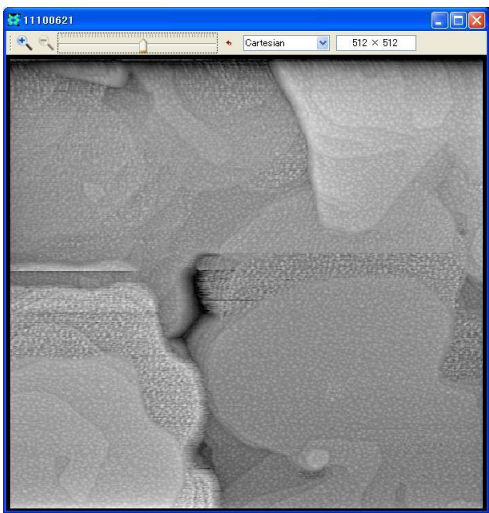
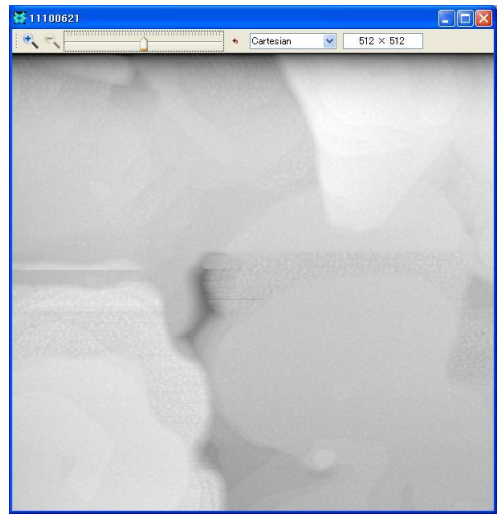
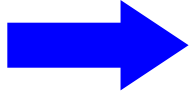
画像のフーリエ解析

強調する周波数を連続的に変化出来ます



高周波を強調

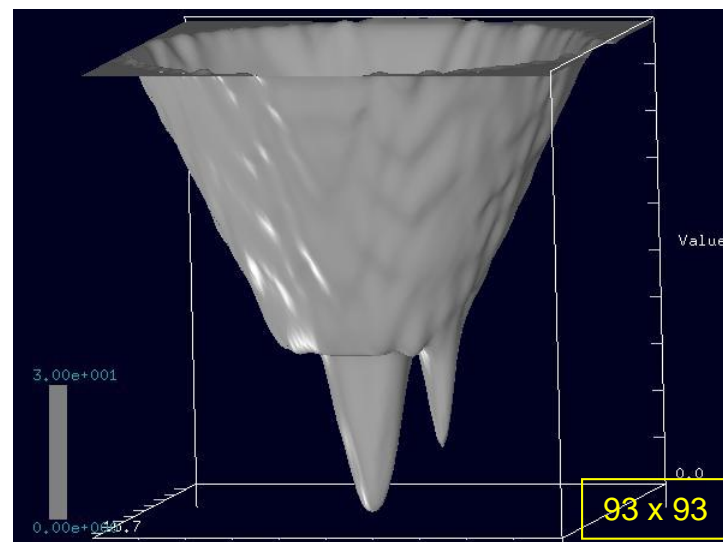
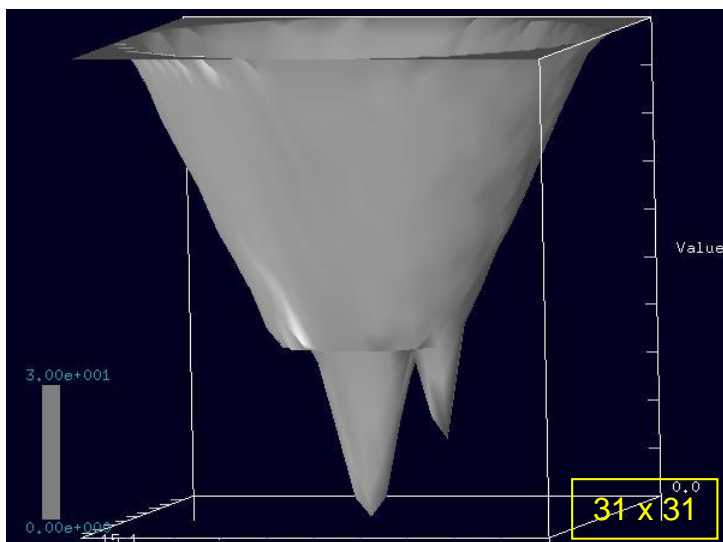
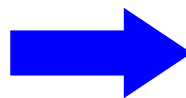
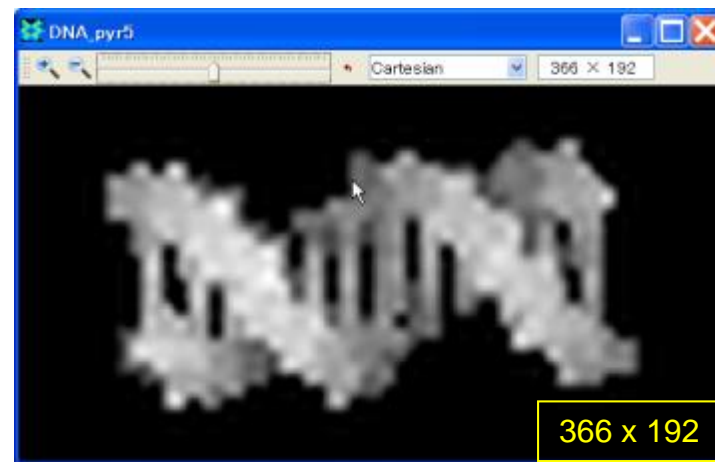
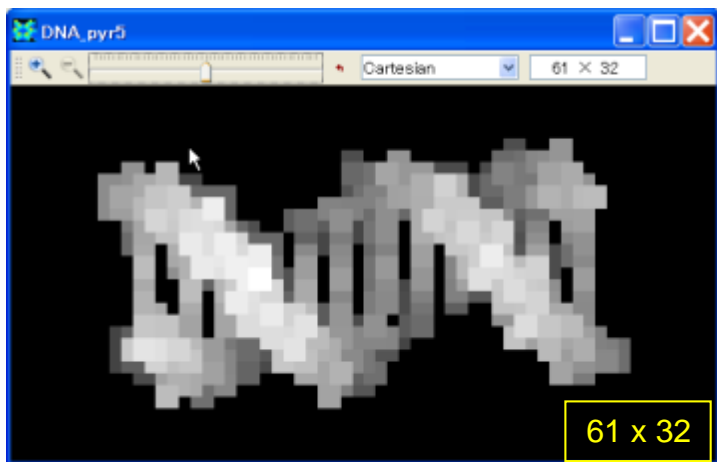
低周波を強調



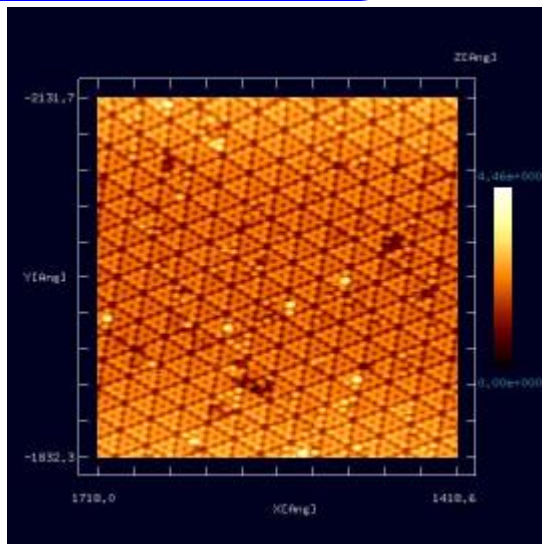
# 【Analyzer】画像のフーリエ解析・高解像度化(2)

画像高解像度化

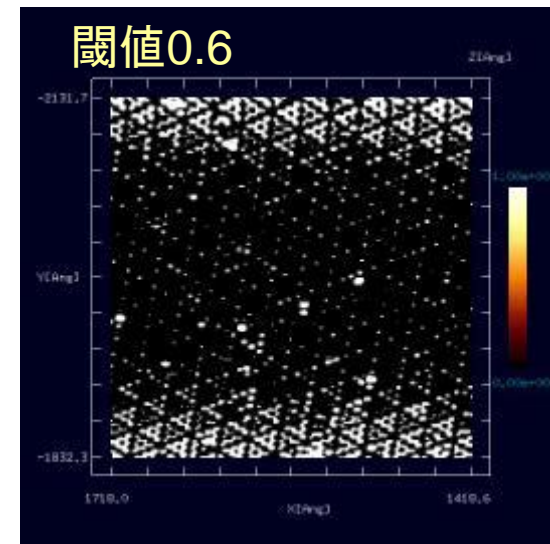
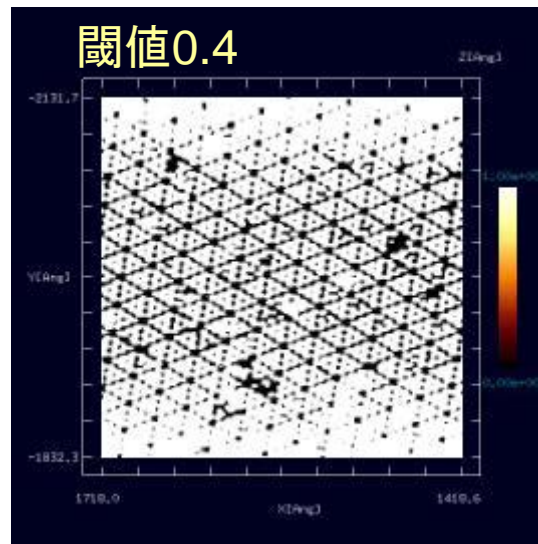
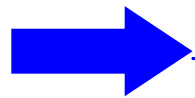
高度な補間技術で高解像度を実現



## 画像データの二値化

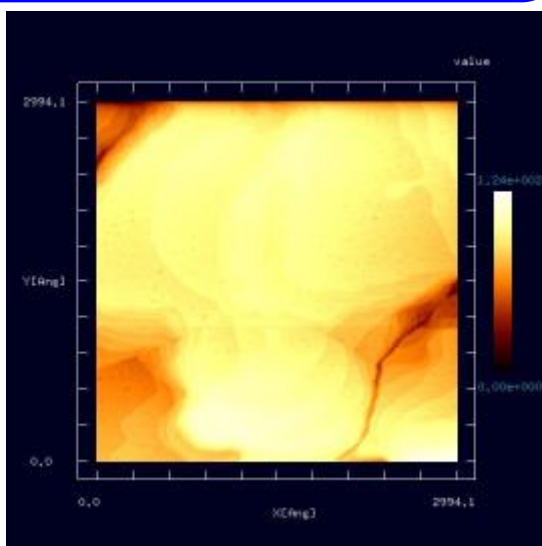


閾値(0.0~1.0)  
を設定して  
白黒画像変換

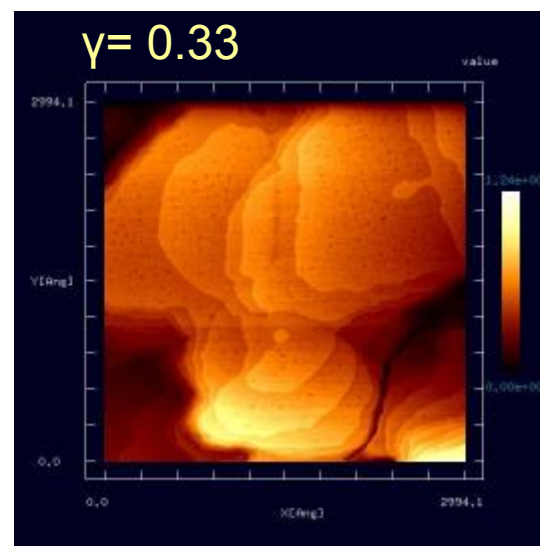
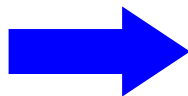


(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

## コントラスト調整(ガンマ補正)



$\gamma$ 値(0.25~4.0)  
を設定

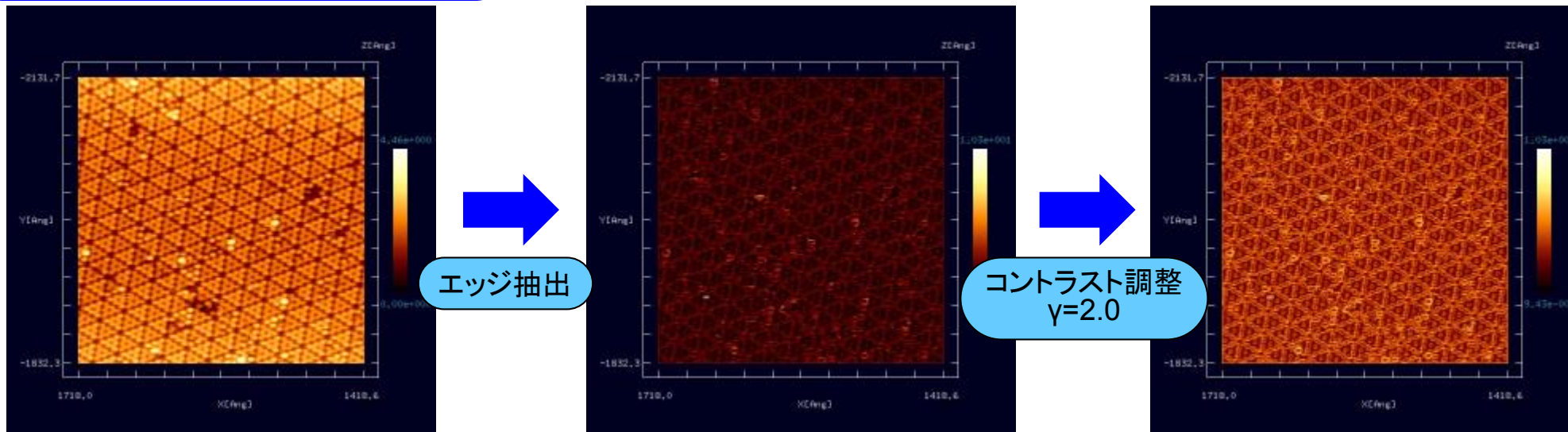


実験画像をより鮮明にできます

(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)

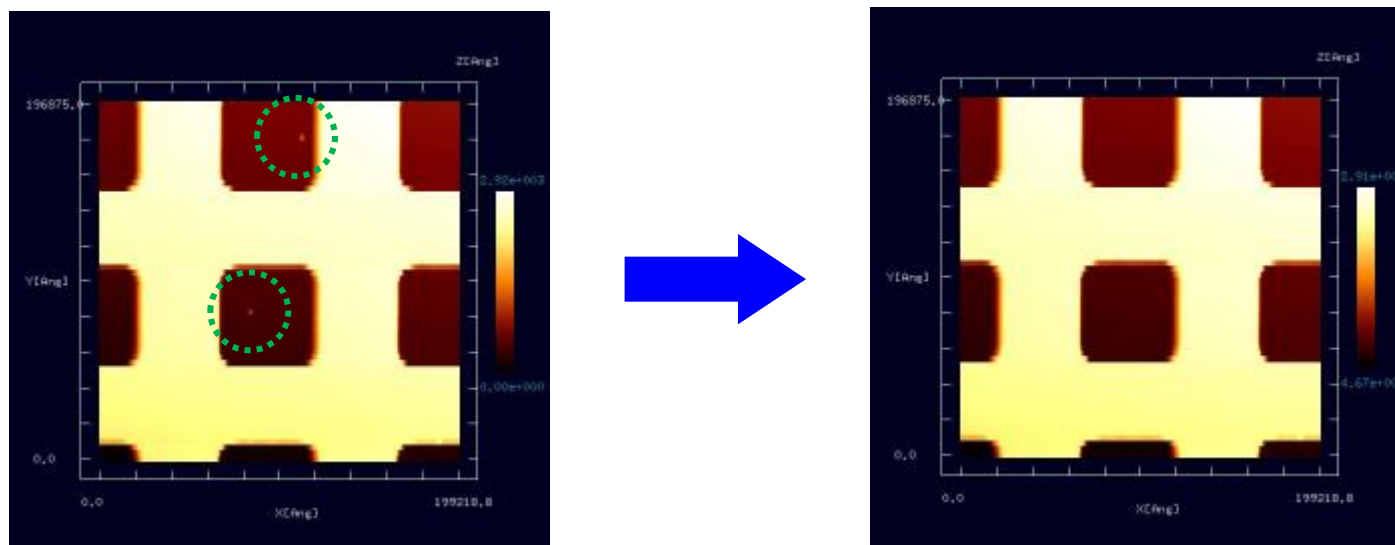


## エッジ抽出(Sobelフィルタ処理)



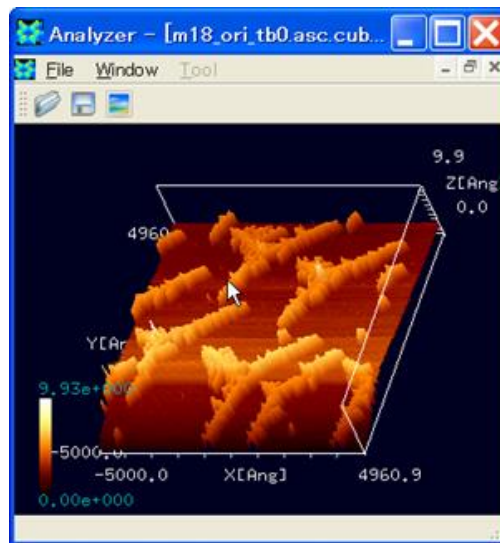
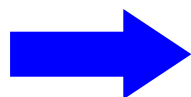
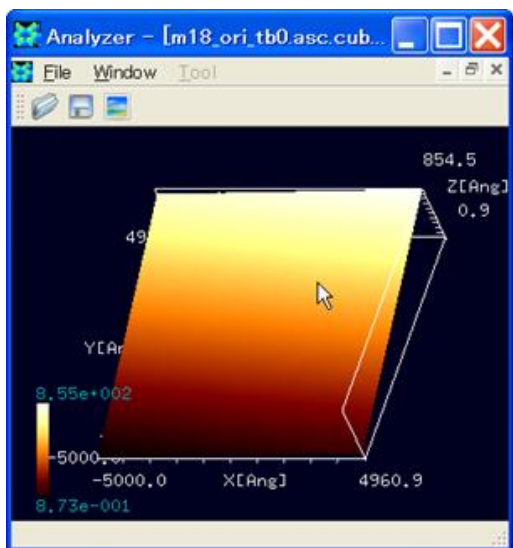
(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

## ノイズ除去(メディアンフィルタ処理)



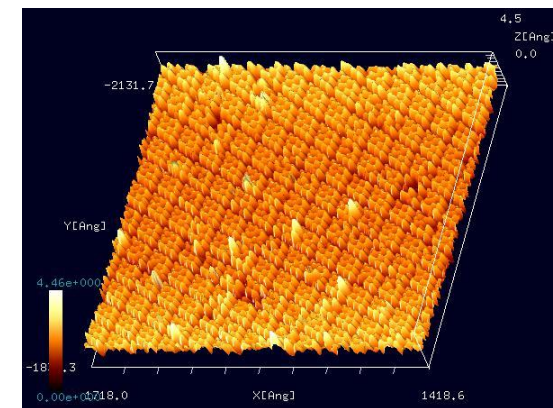
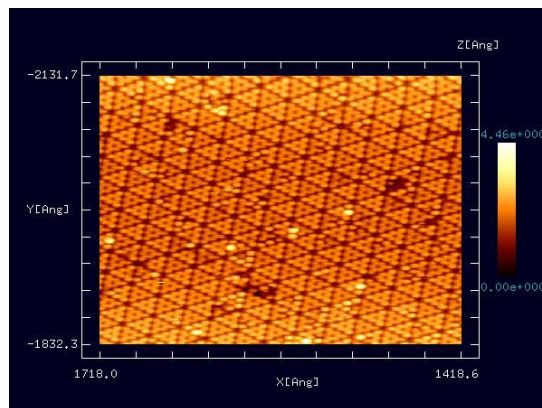
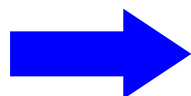
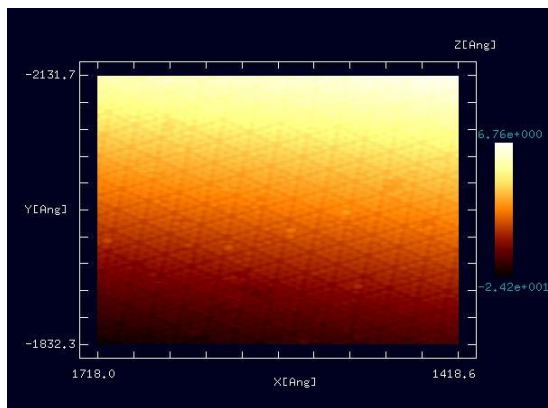
(オリジナル画像は東北大学大学院、理学研究科、橋本克之助教より提供)

## 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)

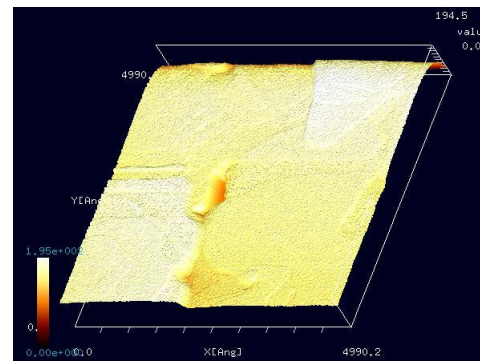
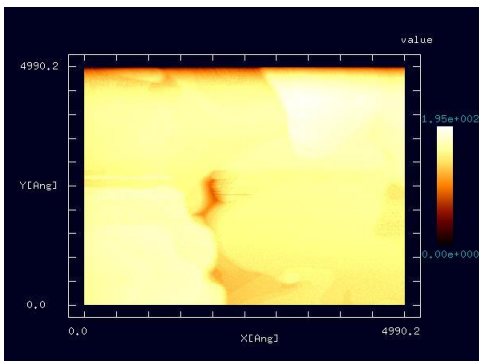
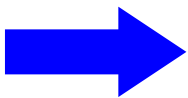
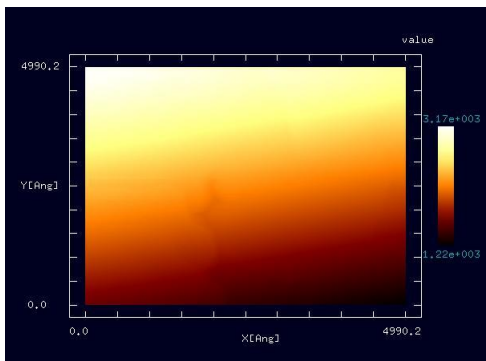


(実験データは、東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、材料物理学専攻、量子表面講座、平山博之教授より提供)

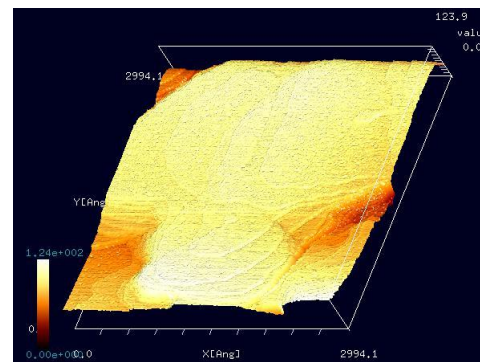
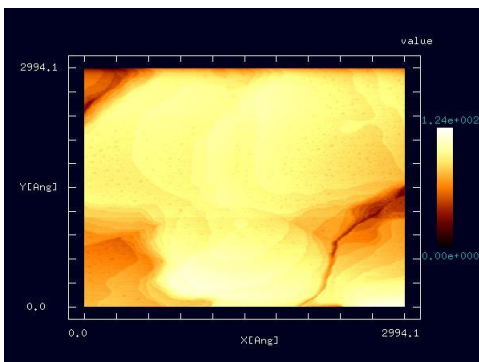
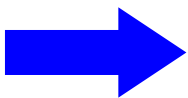
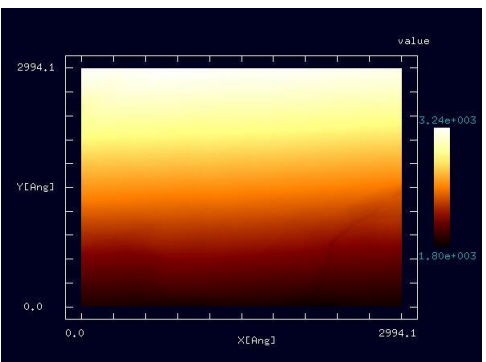
# 【Analyzer】 デジタル画像処理機能 (4)

## 傾き自動補正と立体表示機能

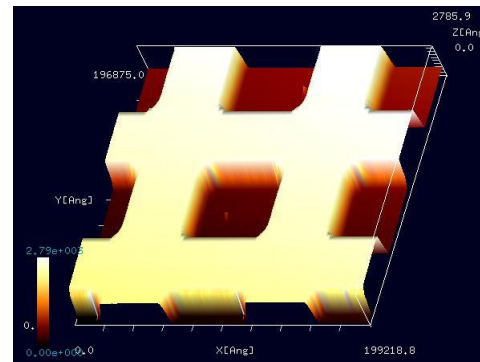
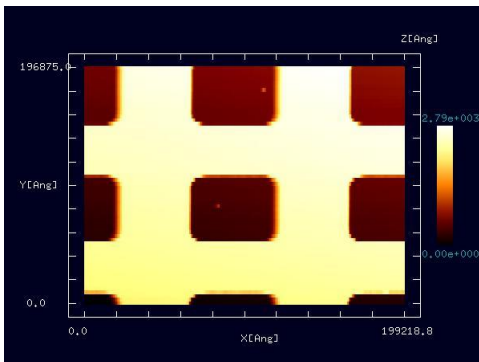
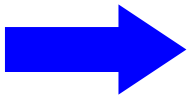
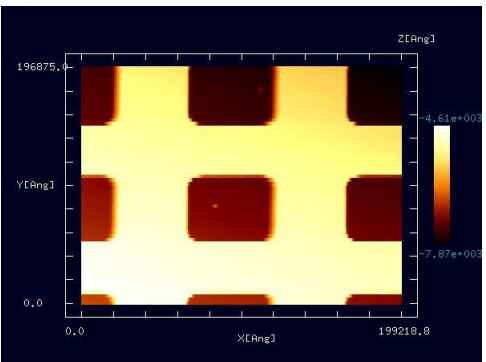
## 3D表示が手軽にできます



(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)



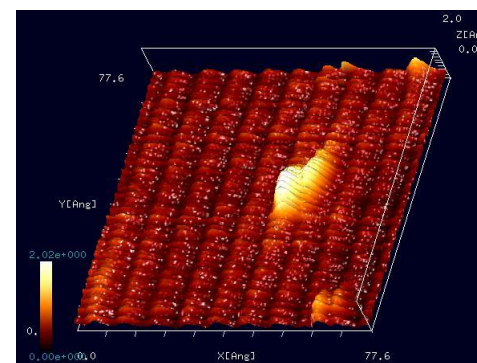
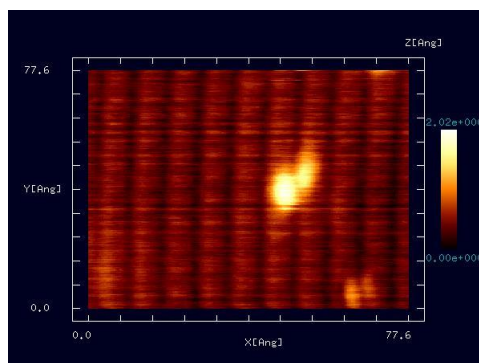
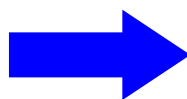
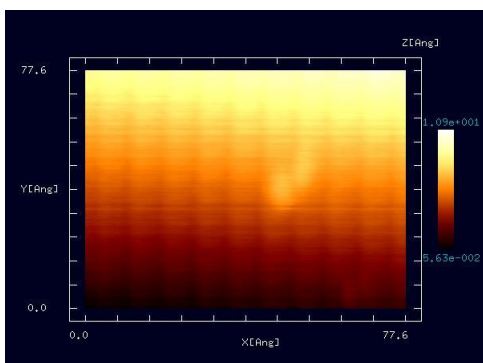
(実験データは、大阪大学・大学院、基礎工学研究科、物質創成専攻、機能物質化学領域、表面・界面機能化学講座、福井賢一教授より提供)



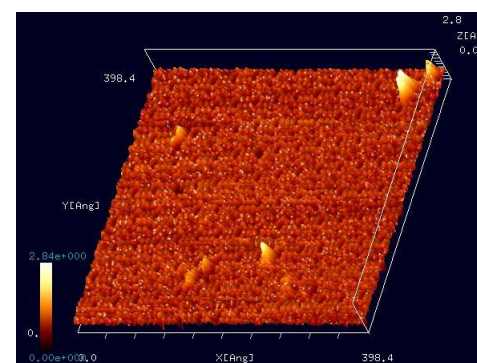
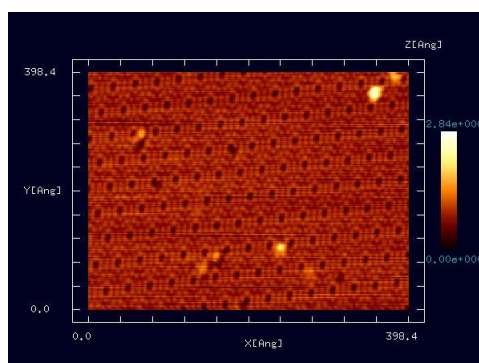
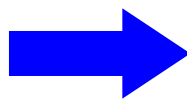
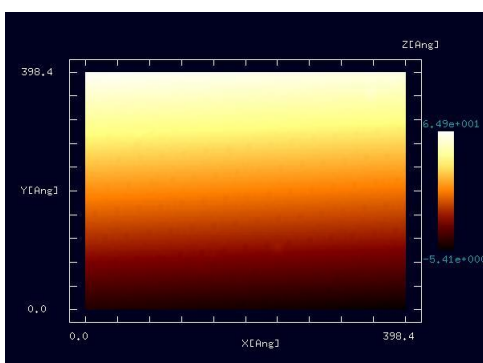
(実験データは、東北大学大学院、理学研究科物理学専攻、量子物性物理学講座、量子伝導物性研究室、橋本克之博士より提供)

## 傾き自動補正と立体表示機能

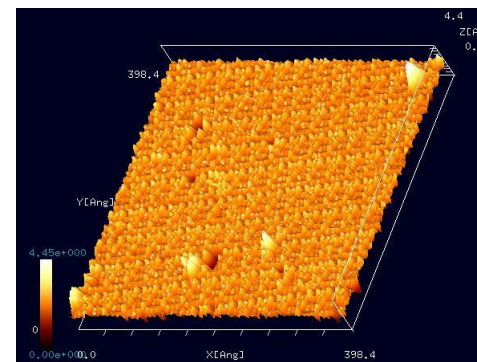
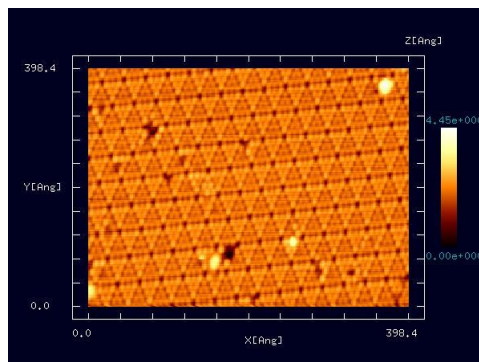
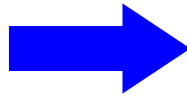
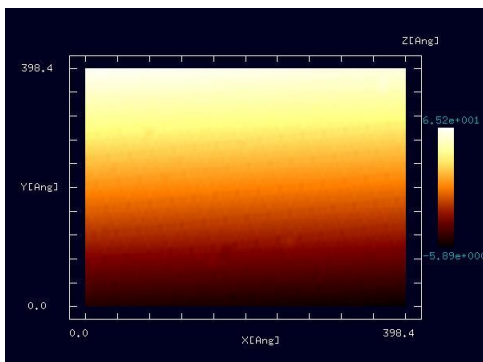
3D表示が手軽にできます



(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)

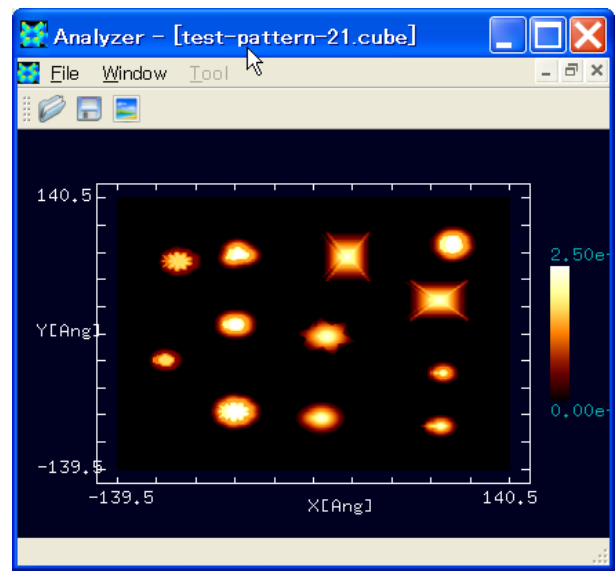


(実験データは、東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供)

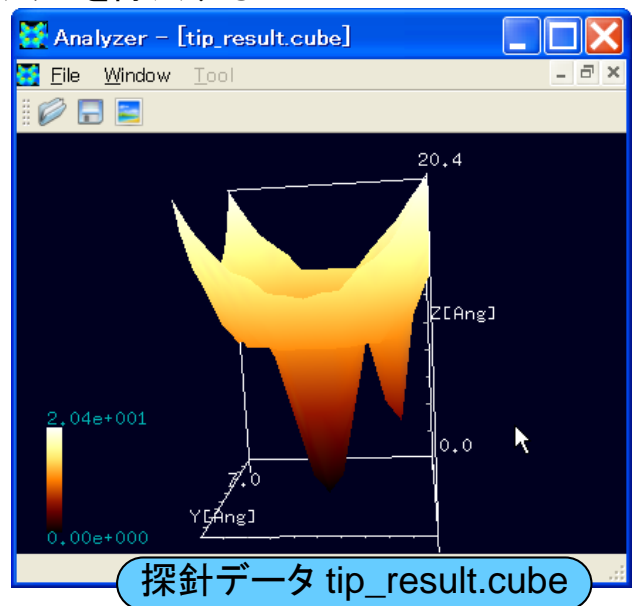
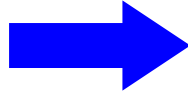
# 【Analyzer】探針形状推定・探針影響除去 (1)

## 探針形状推定

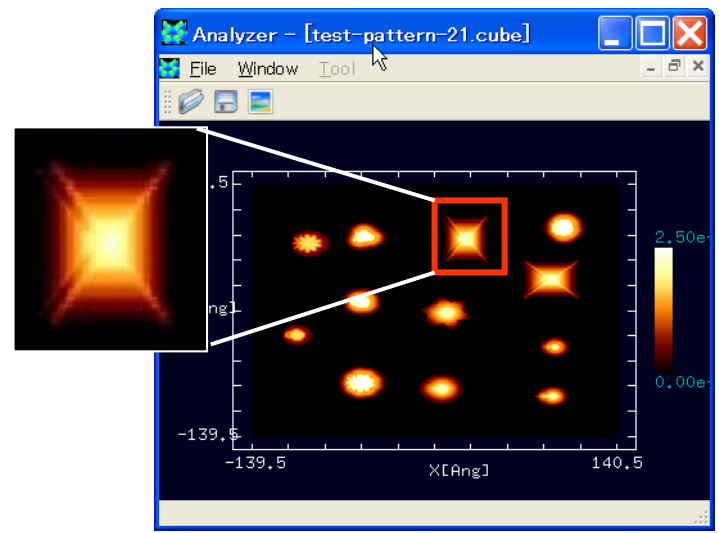
先端が二股になった不完全な探針による人工的な立体構造のAFM像を元にして、探針形状推定を行い、オリジナルAFM像から探針によって生じたアーティファクトを除去する



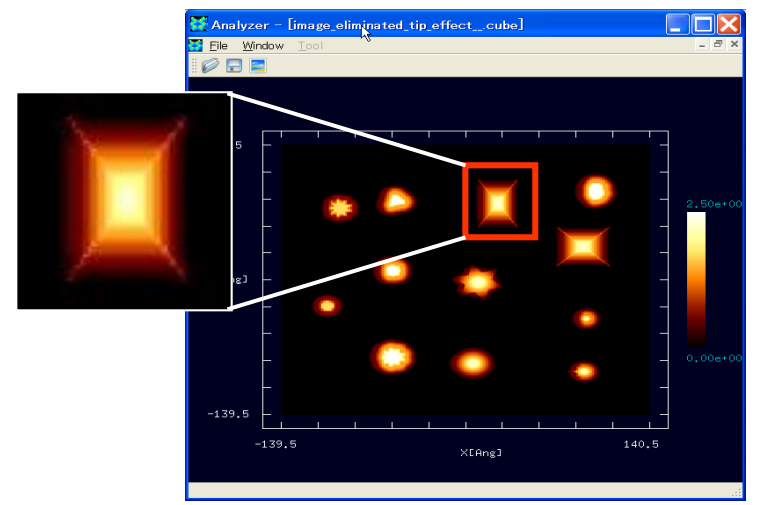
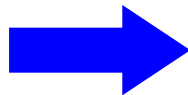
パラメータ(0.0~1.0)  
0.0 : 最大探針  
1.0 : 最小探針  
を設定して探針形状推定



## 探針影響除去



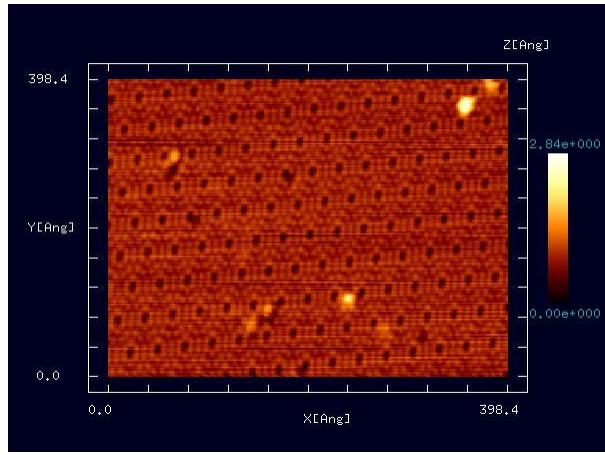
探針データを指定して  
探針影響除去



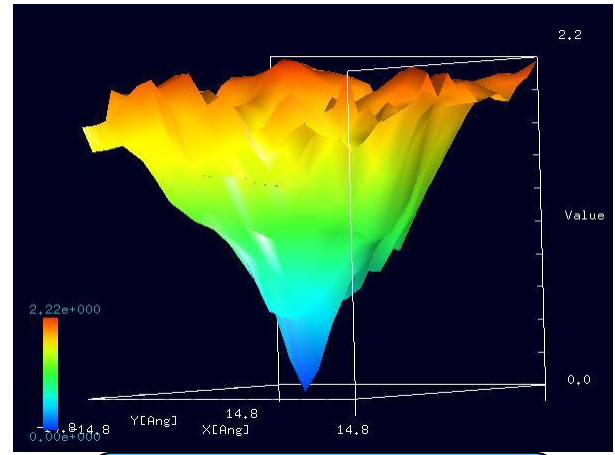
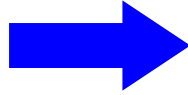
# 【Analyzer】探針形状推定・探針影響除去 (2)

## 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



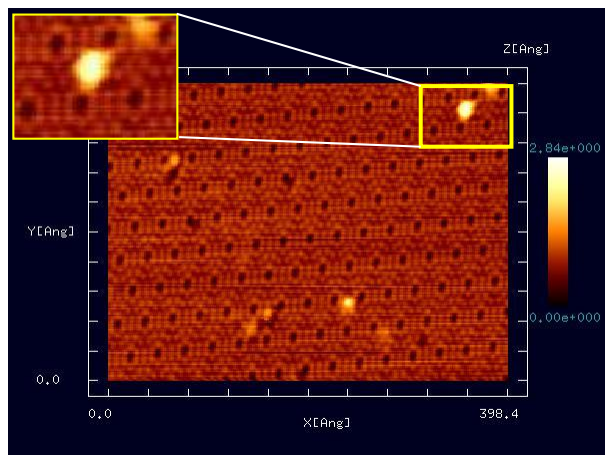
パラメータ(0.0~1.0)  
0.0 : 最大探針  
1.0 : 最小探針  
を設定して探針形状推定



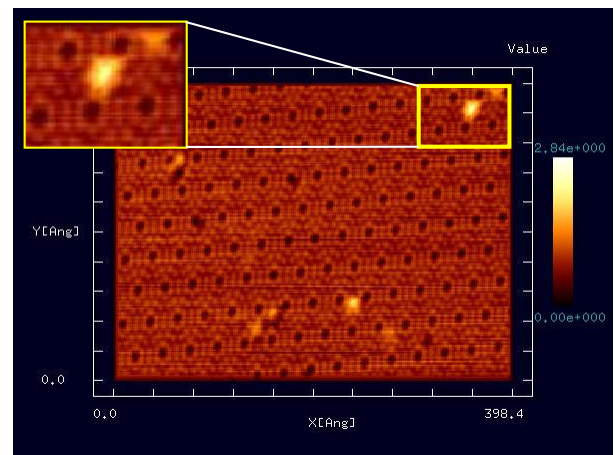
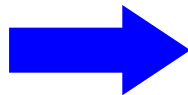
探針データ tip\_result.cube

## 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

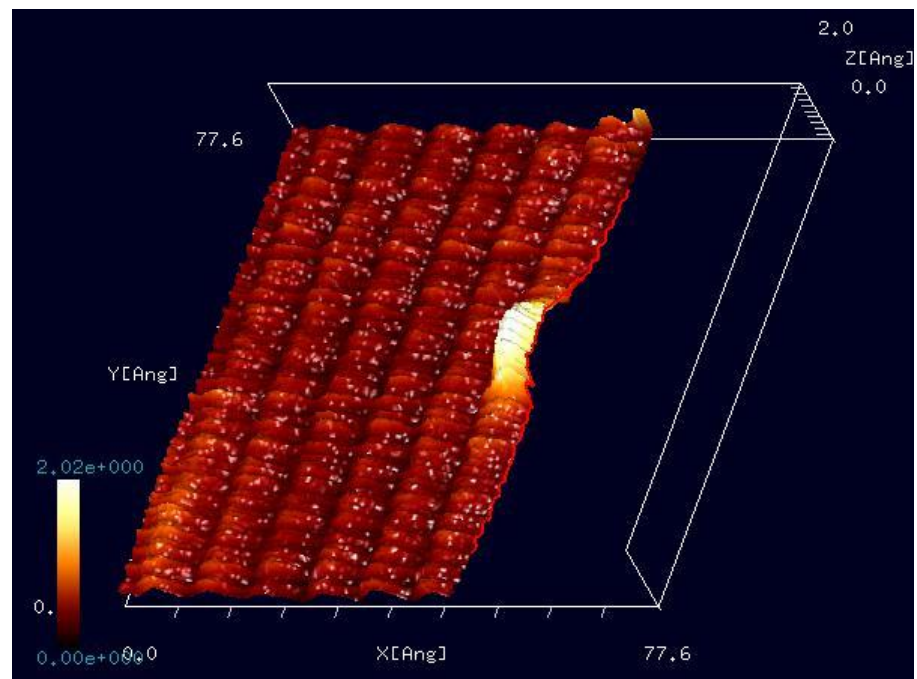
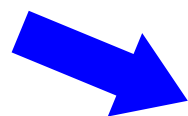
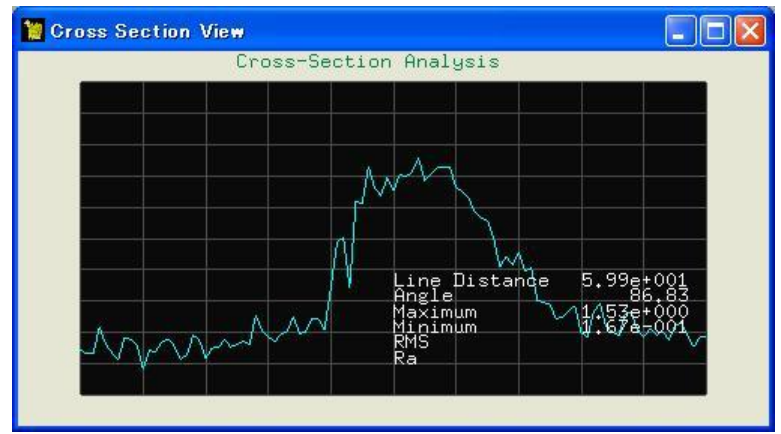
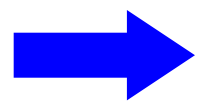
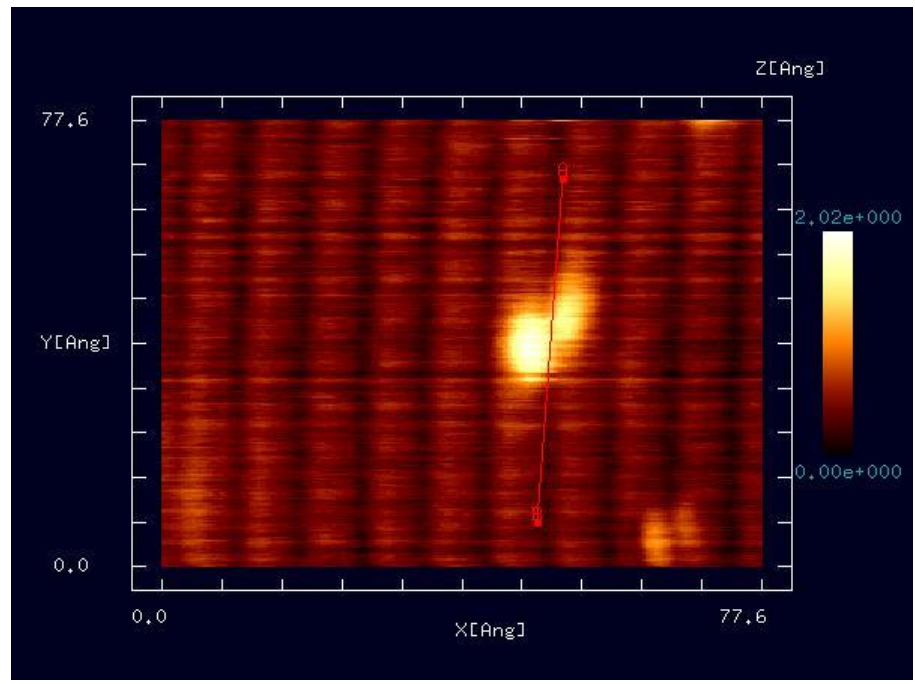


実験データは、東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供

# 【Analyzer】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

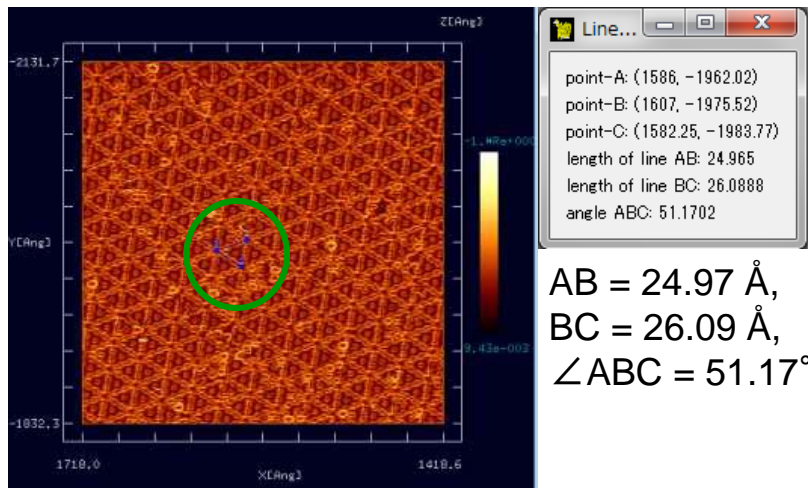


(オリジナルデータは東京大学、生産技術研究所、基礎系部門、マイクロ材料研究群、福谷克之教授より提供)

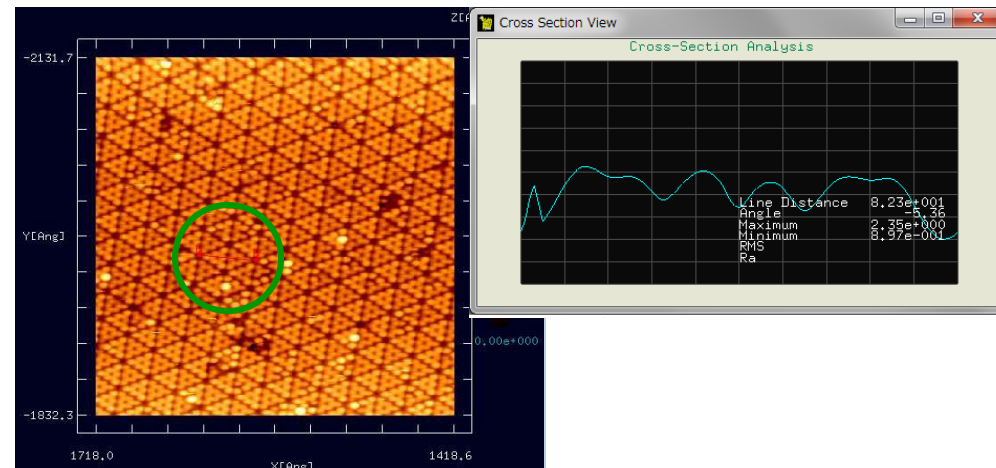
# 【Analyzer】Si(111)-(7x7) DASの実測AFM—計算の比較例

## 格子の長さや角度を比較計測

実測画像

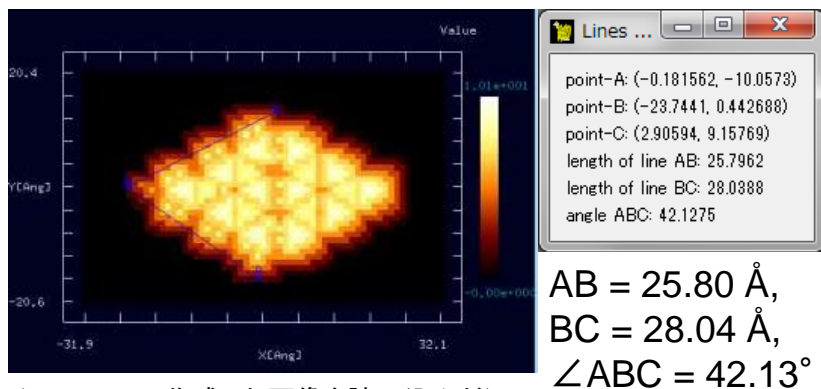


## SPM像の断面図の比較

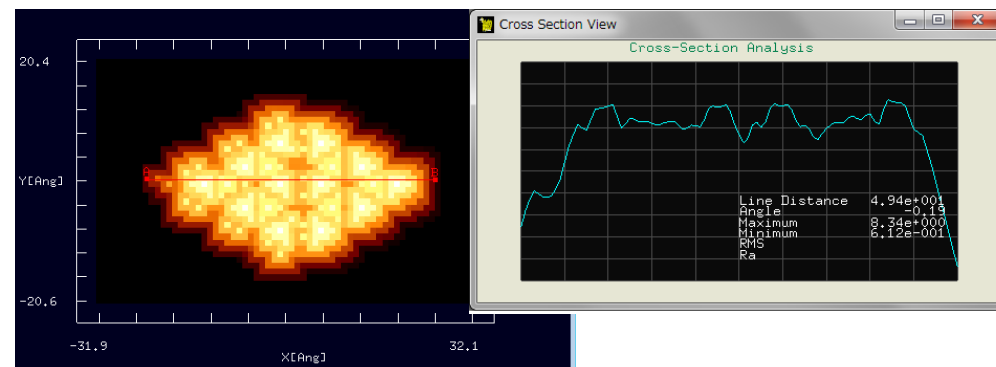


(オリジナル画像は東京工業大学・大学院、総合理工学研究科、平山博之教授より提供)

計算画像



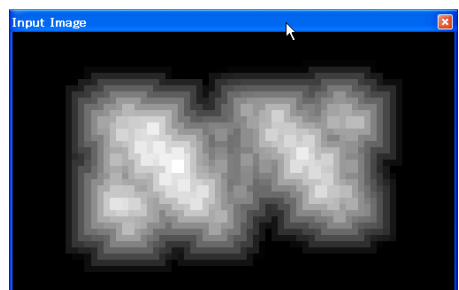
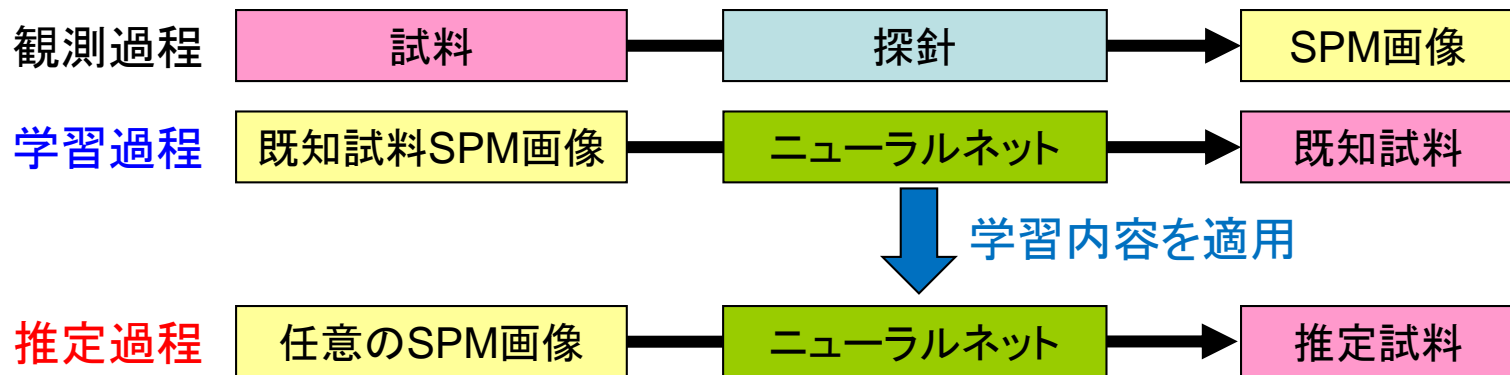
(GeoAFMで作成した画像を読み込んだ)



(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。

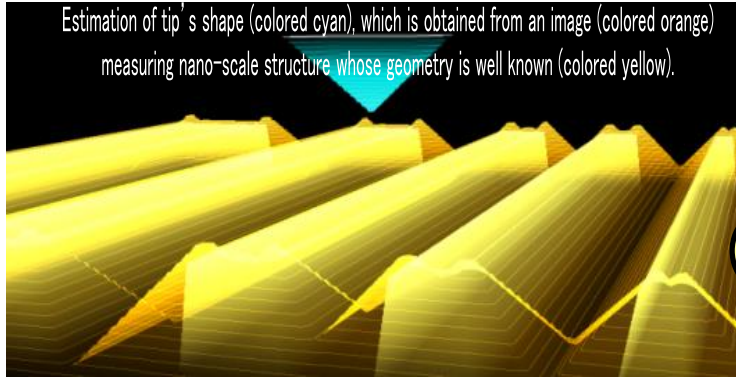
Analyzerを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 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

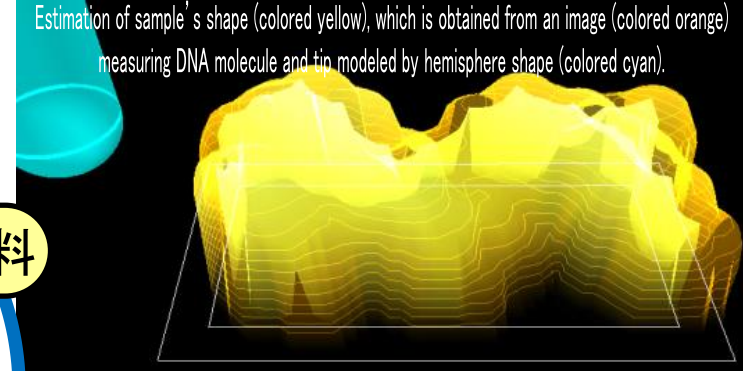
「高速相互予測AFMシミュレータ」は、探針の立体的な形状データ、試料表面の凹凸を表現した形状データ、測定AFM像データ、の三種類のデータのうち、二種類のデータから、残り一種類のデータを高速に予測するシミュレーションを実行する。探針 - 試料間の相互作用は考慮せず、純粹に幾何学的な計算のみ行う。

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).

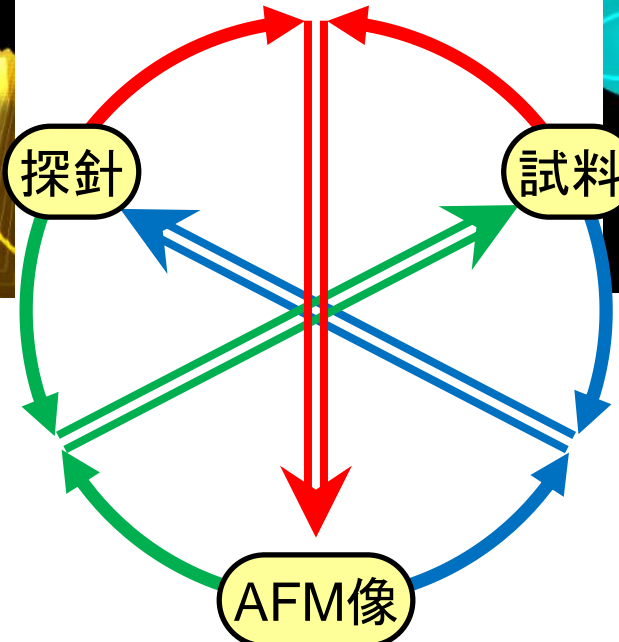


試料とAFM像から探針形状を予測

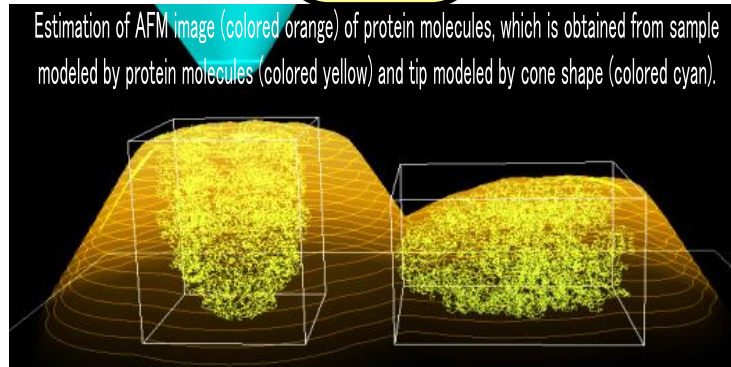
Estimation of sample's shape (colored yellow), which is obtained from an image (colored orange) measuring DNA molecule and tip modeled by hemisphere shape (colored cyan).



AFM像と探針から試料形状を予測



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).

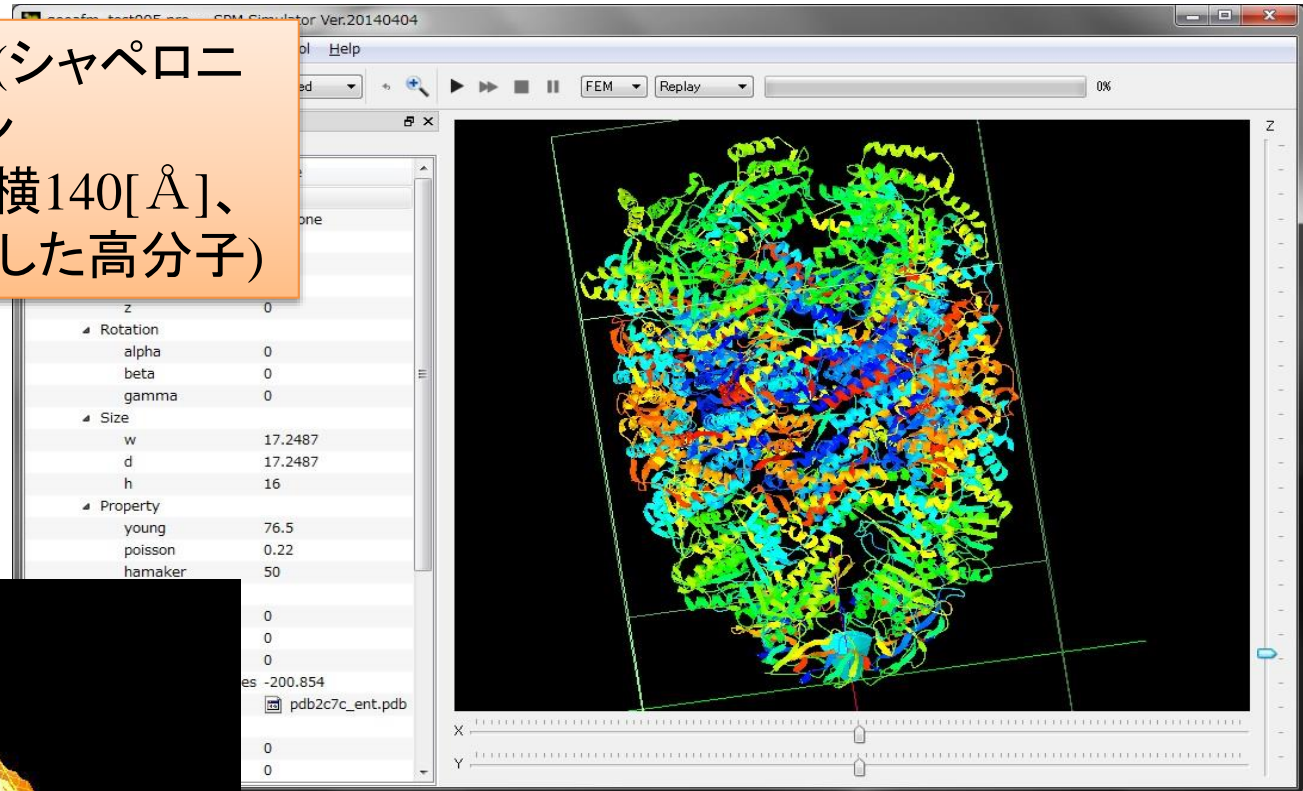
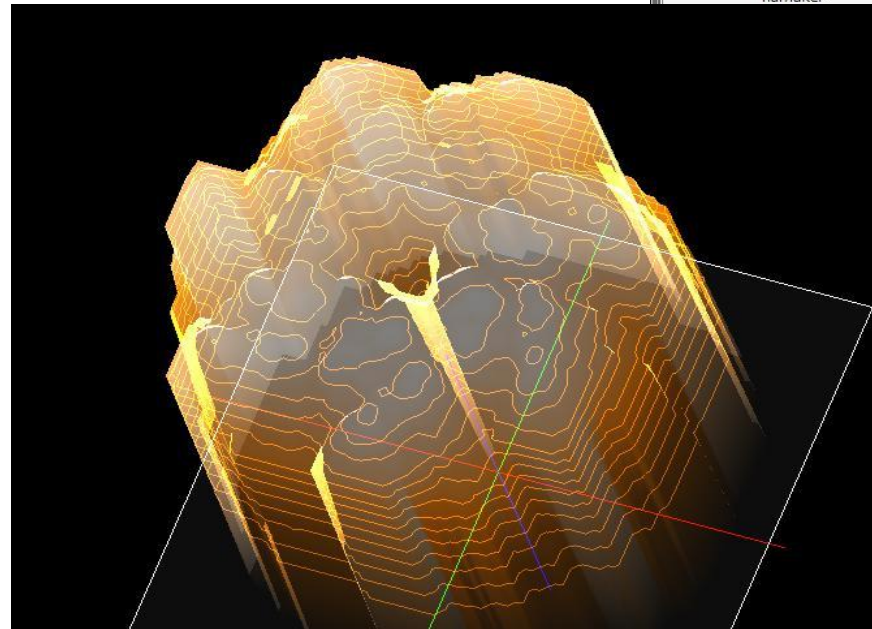


計算時間はWindows PCで十数秒以内です

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)



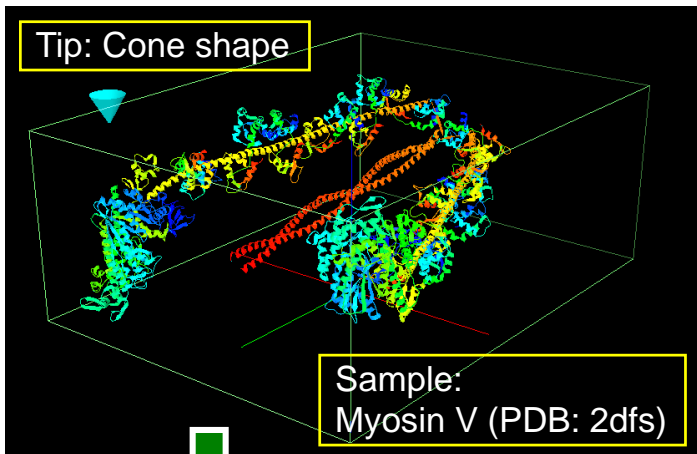
AFM画像によって、籠の上  
部の穴を再現

原子数1万以上の巨大分子でも  
対応可能です

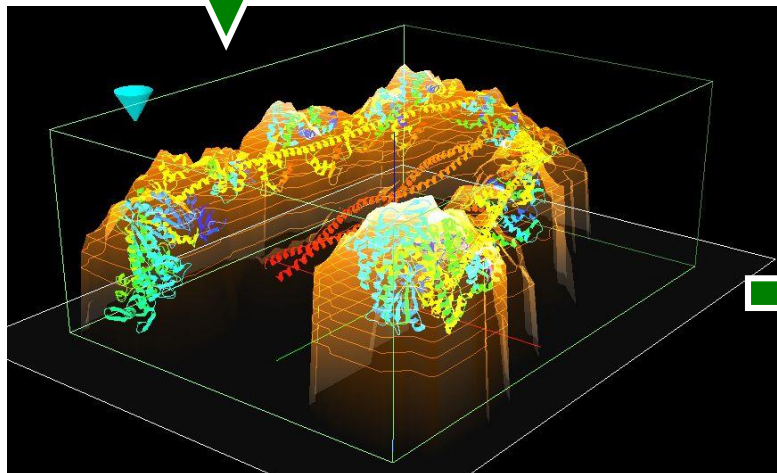
## 【GeoAFM】生体高分子ミオシンVのAFM像シミュレーション

## Simulation

実験を忠実に再現



Result of GeoAFM  
Less than 1 second

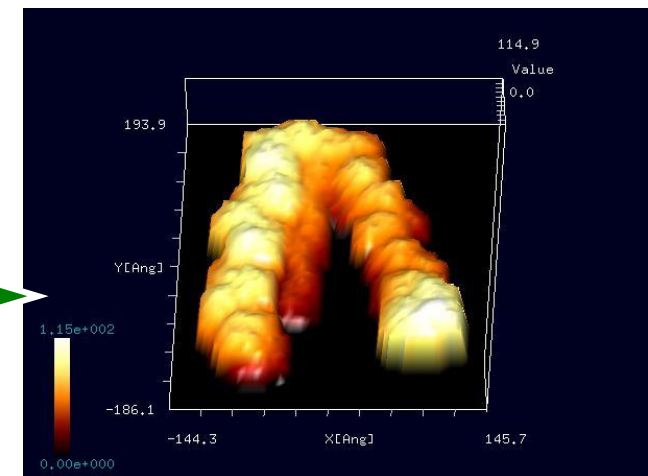
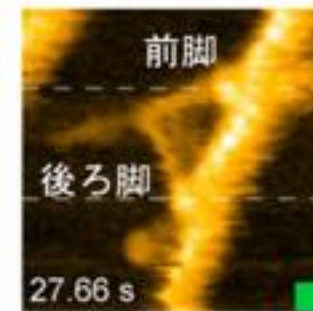


Export to result.cube,  
Import the result.cube to Analyzer.

## 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。

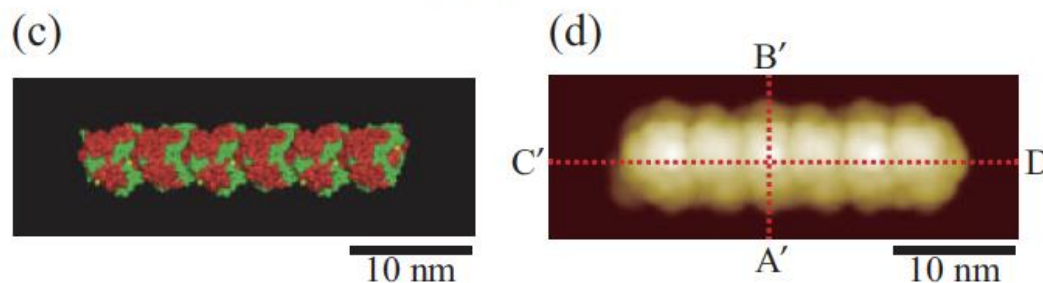
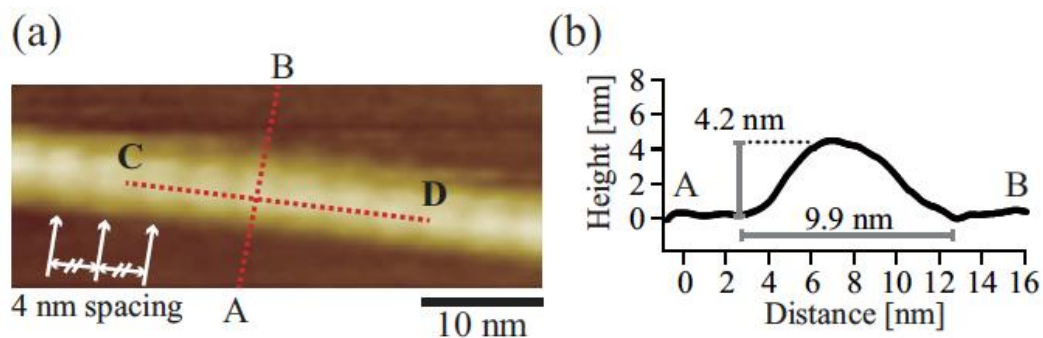
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20101011/>



# 【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

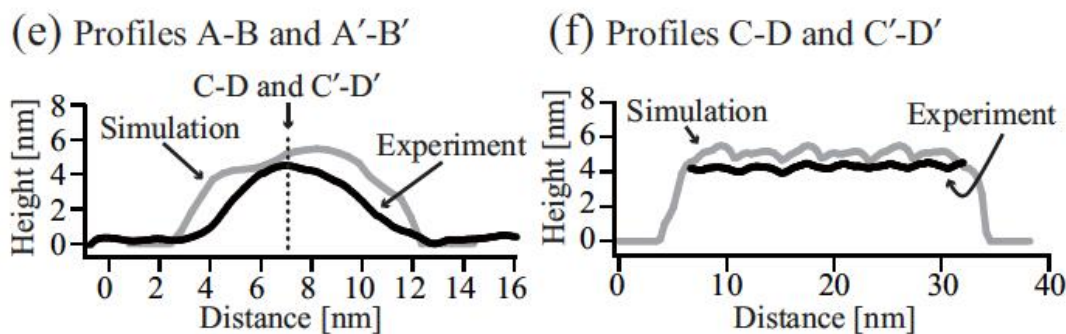


AFM シミュレーション

GeoAFM



実験・理論の比較

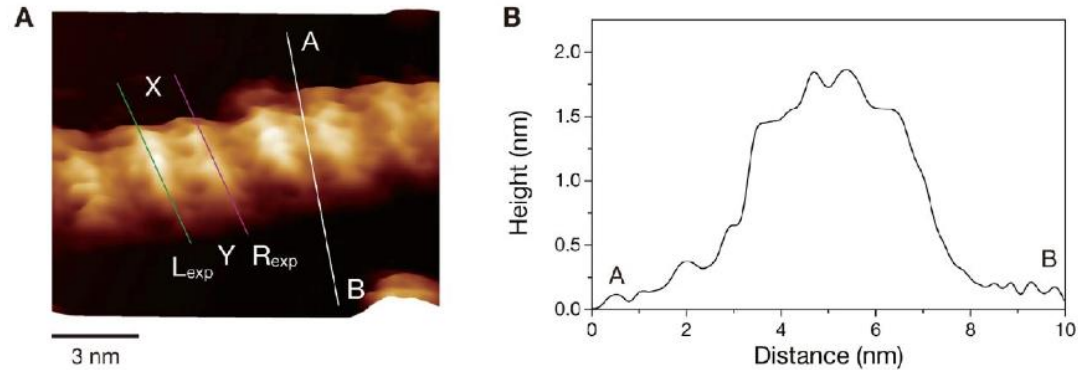


実験とシミュレーションの高いレベルでの一致

# 【GeoAFM】水溶液中のDNAの直接観察とシミュレーション

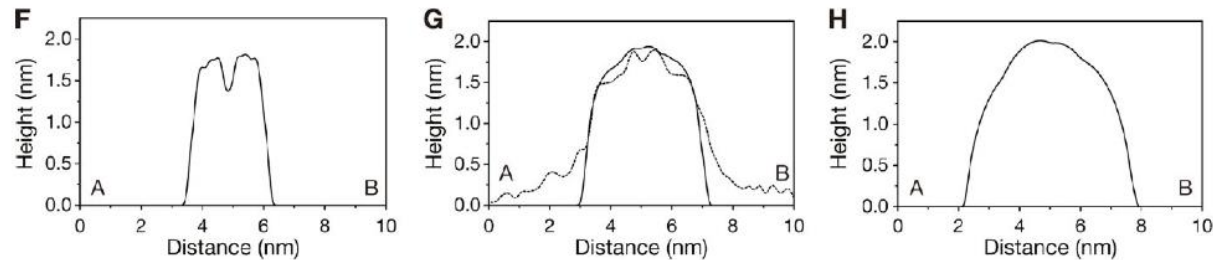
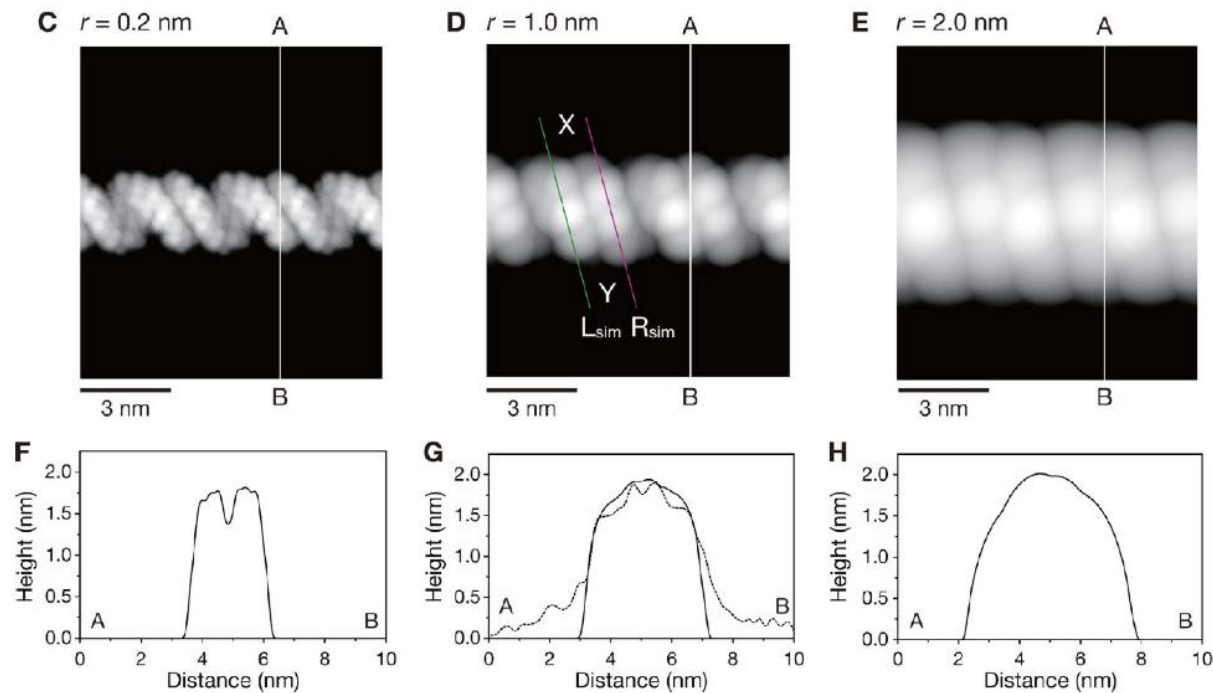
S. Ido, K. Kimura, N. Oyabu, K. Kobayashi, M. Tsukada, K. Matsushige and H. Yamada, ACS Nano 7(2), 1817-1822 (2013). DOI: 10.1021/nn400071n

FM-AFM実験



理論シミュレーション

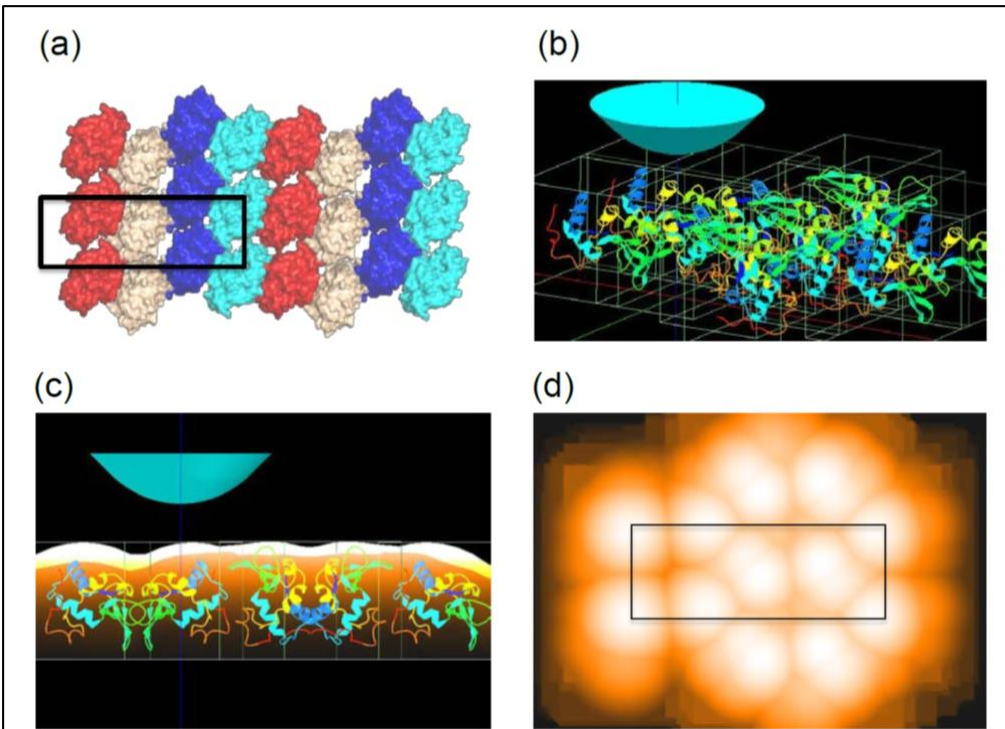
GeoAFM



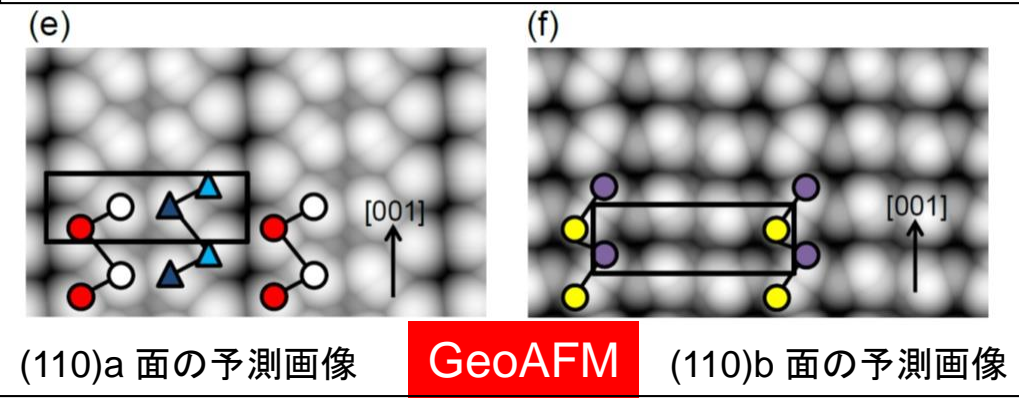
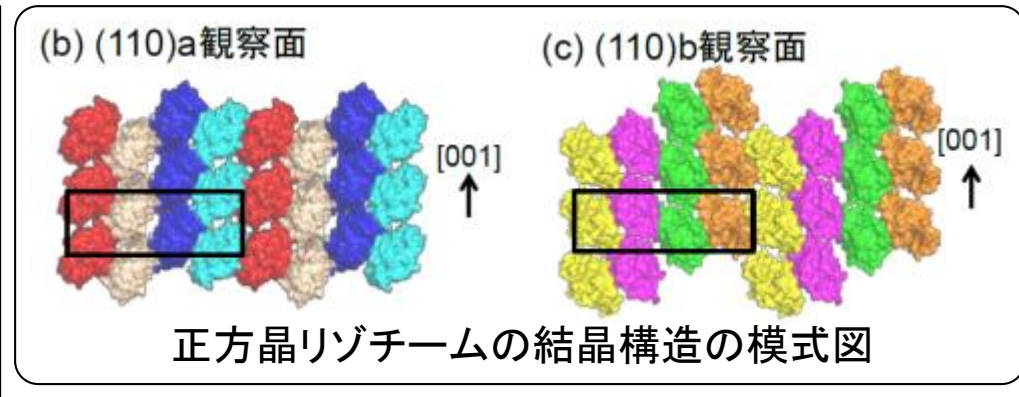
DNAらせんの直径をシミュレーションで再現

# 【GeoAFM】液中の正方晶リゾチーム単結晶(110)表面の決定

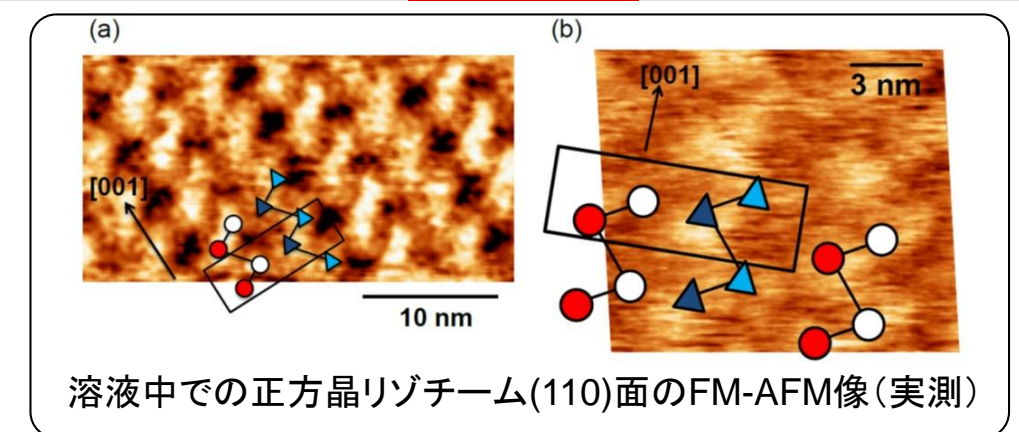
正方晶リゾチーム単結晶(110)表面は、二通りの表面構造(110)a面と(110)b面を取る可能性がある。



SPMシミュレータ像の作成



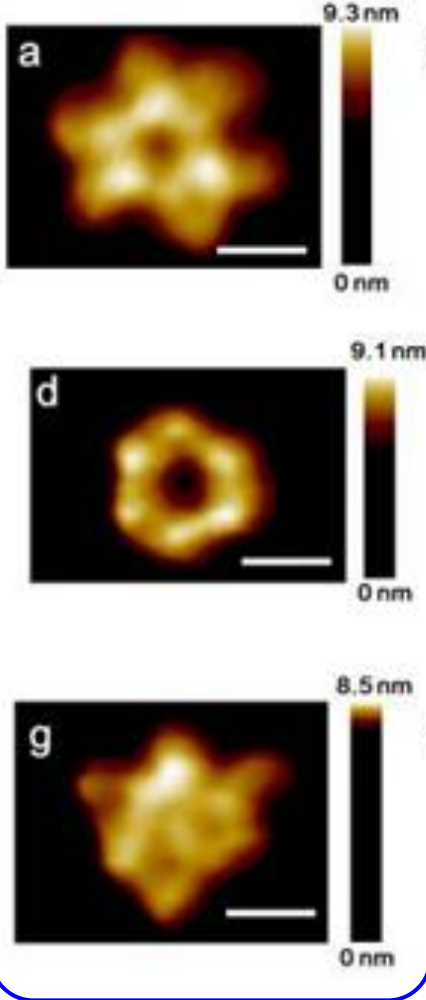
実験で得られたAFM像とSPMシミュレータ像とを比較し、(110)a面の構造を持つことを裏付けた。





# 【GeoAFM】回転分子モーター F<sub>1</sub>-ATPaseのAFM観察とシミュレーション

AFM観察

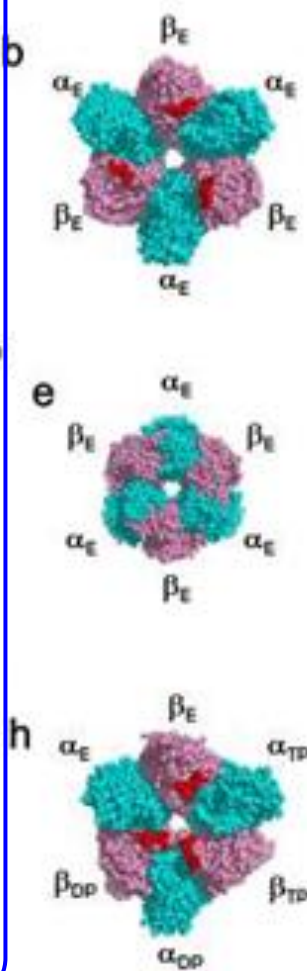


ATP非存在下  
C末側

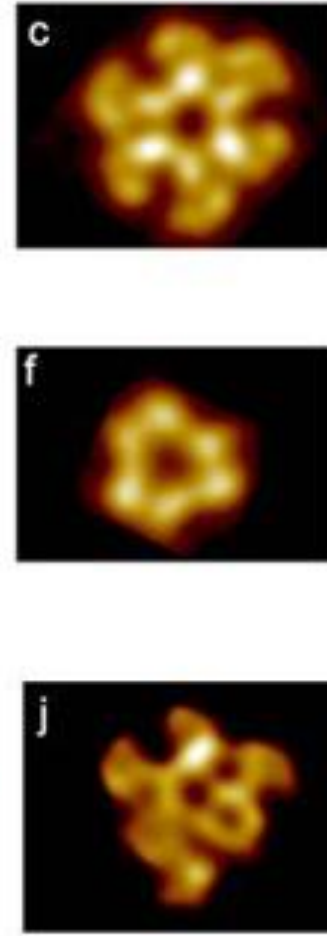
ATP非存在下  
N末側

ATP存在下  
C末側

シミュレーションに  
使った結晶構造



GeoAFM



F<sub>1</sub>-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。

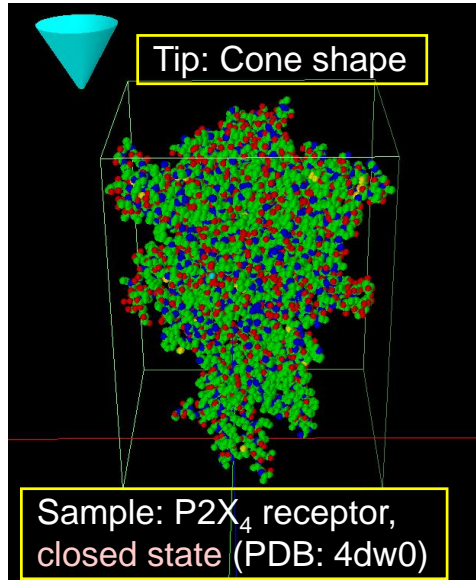
生体分子の回転  
も追跡可能

よく一致

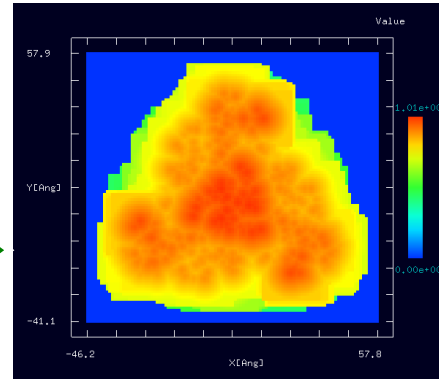
# 【GeoAFM】P2X<sub>4</sub>受容体のAFM像

P2X<sub>4</sub>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

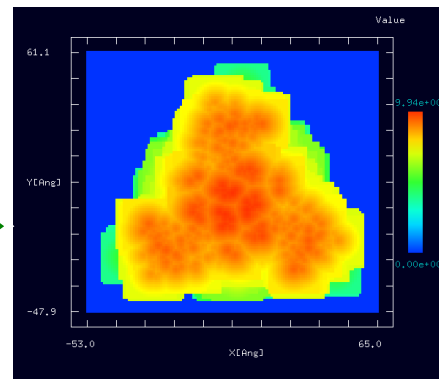


GeoAFM result is imported to Analyzer.



obtuse triangular structure

GeoAFM result is imported to Analyzer.

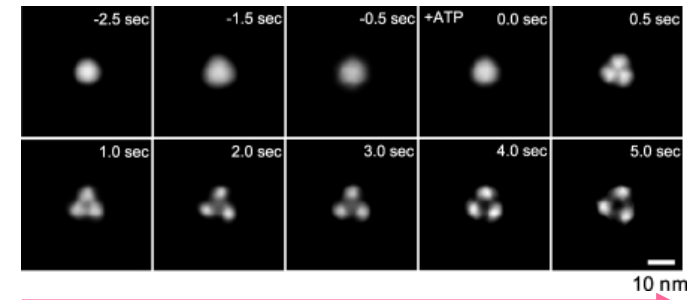


Trimer structure

## Experiment

Fast-Scanning AFM Observations of the ATP-Induced Structural Changes in the P2X<sub>4</sub>Rs.

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

Before activation

After binding with ATP

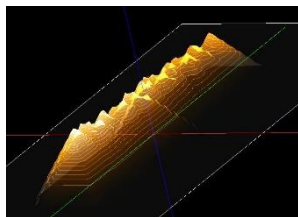
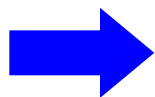
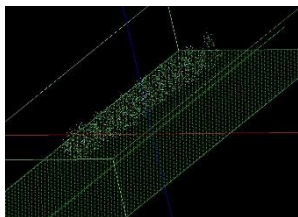
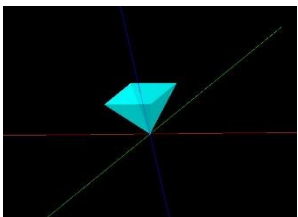
# 【GeoAFM】高速相互予測AFMシミュレータ

探針と試料からAFM像を予測

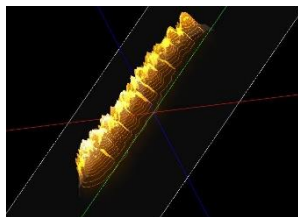
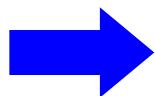
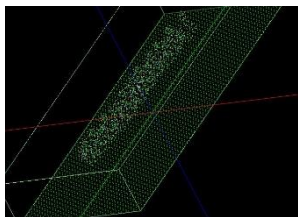
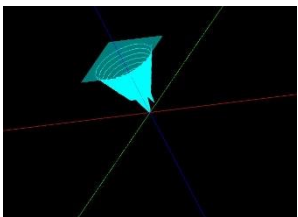
探針

試料

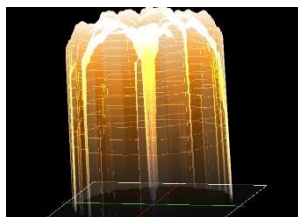
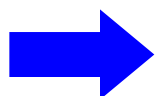
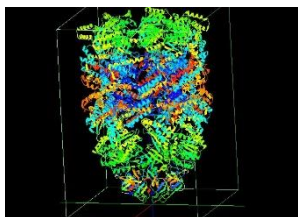
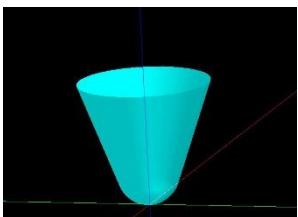
AFM像



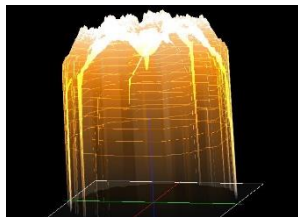
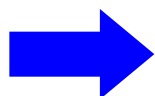
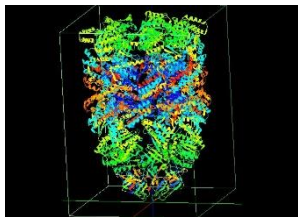
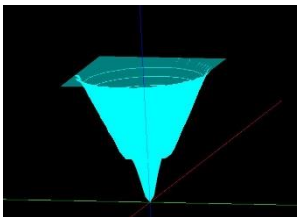
ピラミッド型探針を使用した、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 高配向熱分解黒鉛)上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー(CLG:  $\epsilon$ カプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)のAFM像を、シミュレーションによって求めたものです。



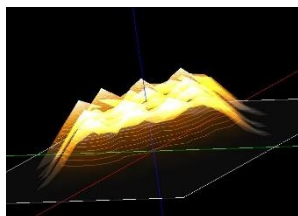
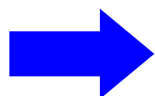
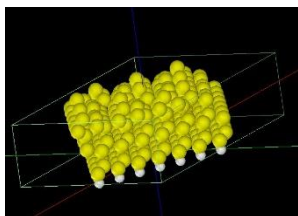
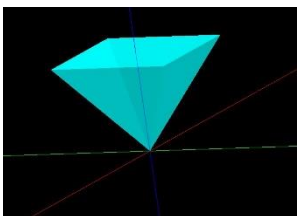
先端が二股になっている不完全な探針を使って、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 高配向熱分解黒鉛)上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー(CLG:  $\epsilon$ カプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)のAFM像をシミュレーションによって求めたものです。



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。)

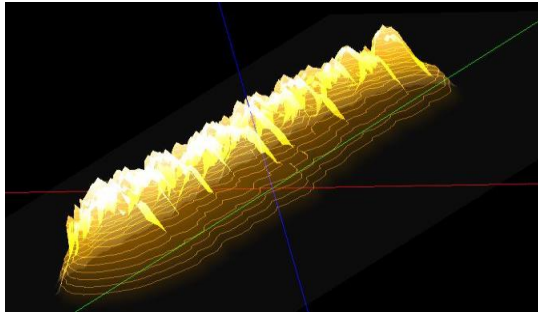


ピラミッド型探針を使用した、Si(111)-(7×7)DAS構造のAFM像を、シミュレーションによって求めたものです。

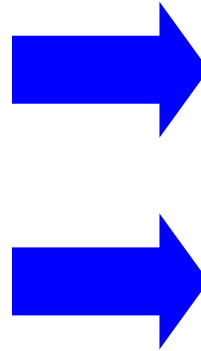
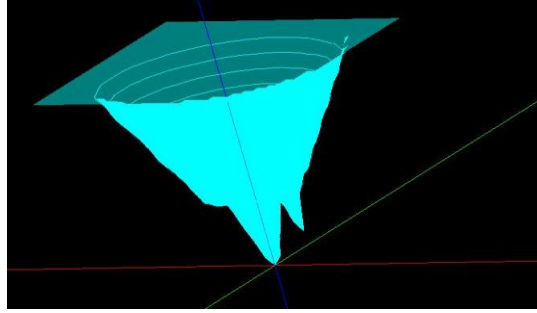
# 【GeoAFM】高速相互予測AFMシミュレータ

AFM像と探針から試料形状を予測

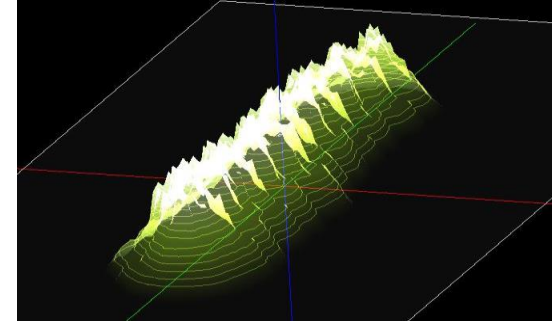
AFM像



探針



試料

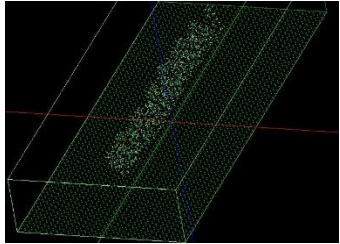


先端が二股になっている不完全な探針を使って得られた、HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 高配向熱分解黒鉛)上に配置されたラクトン系高分子量ポリマー(CLG:εカプロラクトン・(L)ラクチド・グリコリド共重合体)のAFM像から、アーティファクトを除去した試料画像をシミュレーションによって求めたものです。

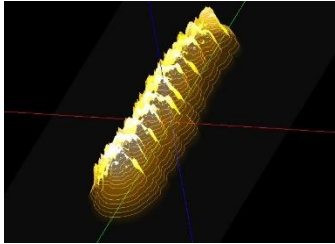
SPM実験画像データと探針の正確な形状が分かれば、  
試料の真の形状が推定できます

## 試料とAFM像から探針形状を予測

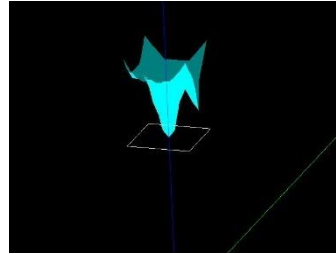
試料



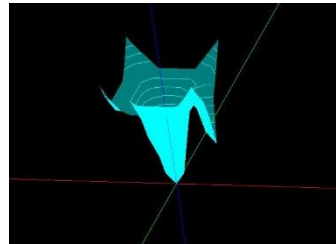
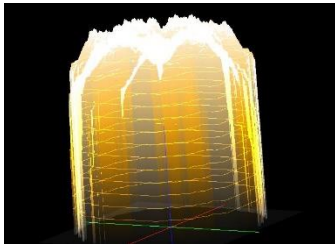
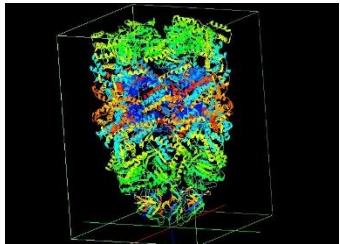
AFM像



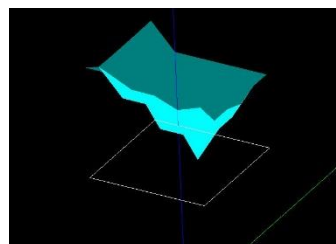
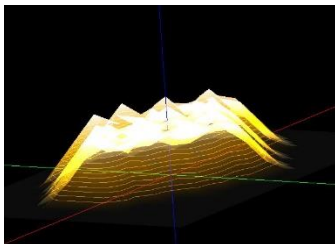
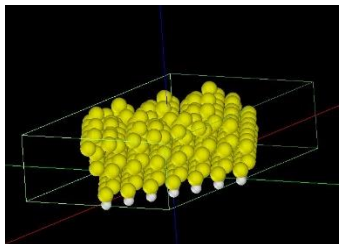
探針



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:  $\epsilon$ 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。

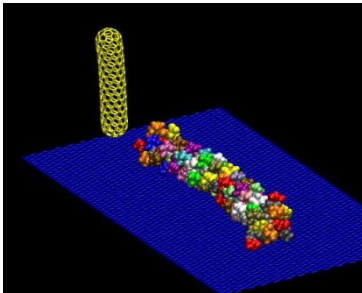
# 【GeoAFM】標準型および簡易高速型AFMシミュレーションの比較

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

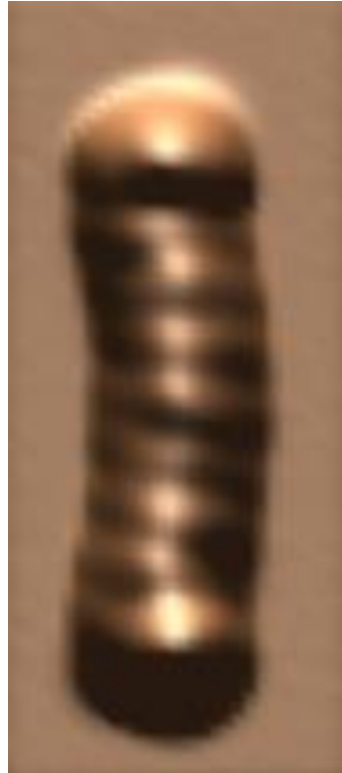
簡易法

MD



実験で観察されるAFM像を良好に再現する。

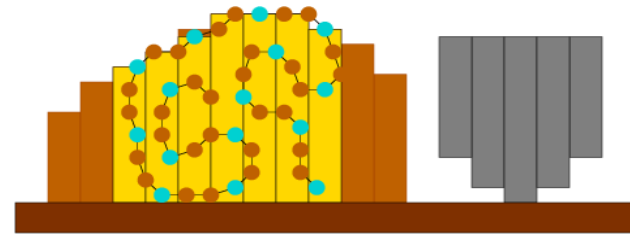
探針はProとGlyの  
高さの違いを認識できる



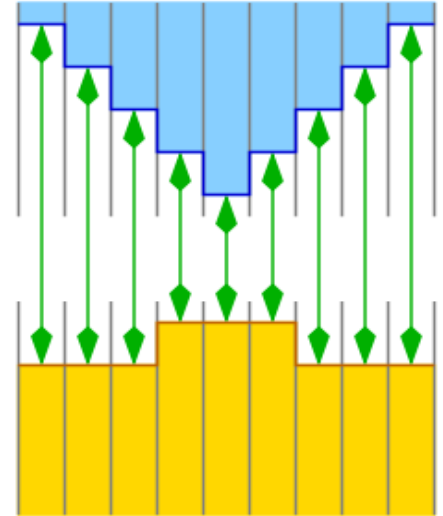
カラーゲン像

By  $2 \times 10^{-8}$  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。

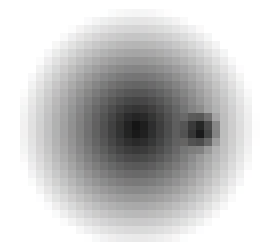


## Step 1. 探針形状を想定した画像データを作る。

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。

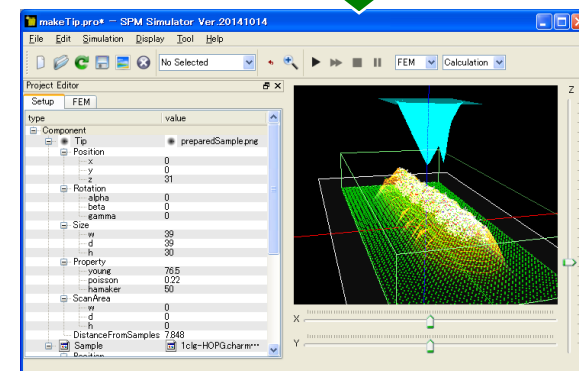
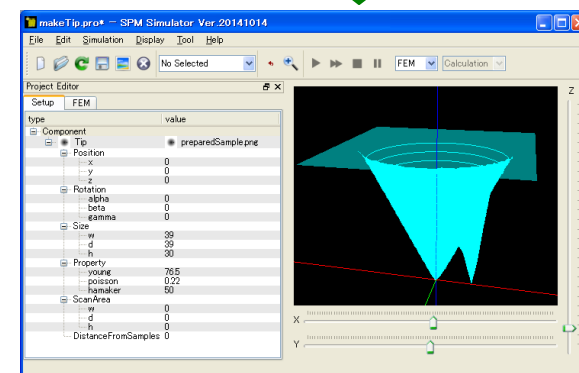


## Step 2A. 画像データを探針形状として利用する。

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。

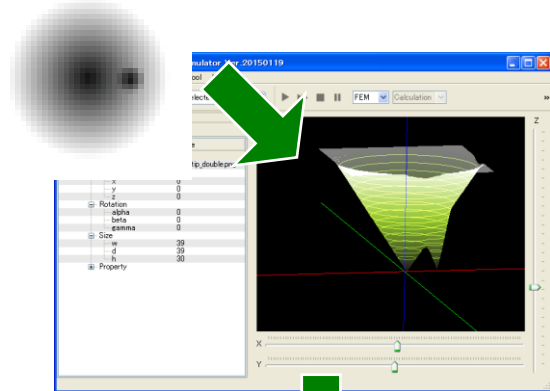


探針形状を自由に設定できます

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。



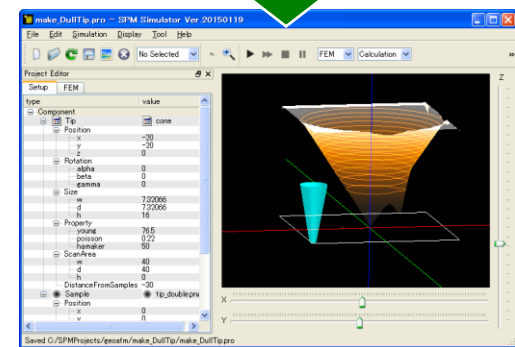
(2) 細く先端の丸い探針を利用して、GeoAFMによりImageをシミュレートする。

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。

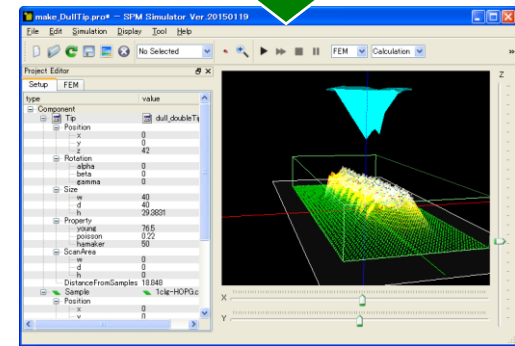


(3) Imageをcubeファイルとしてエクスポートする。

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

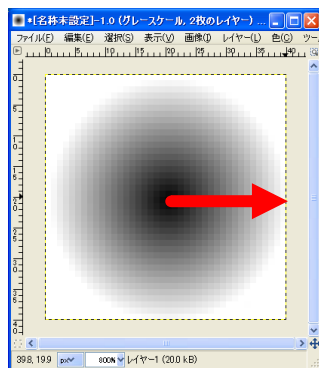
探針形状を想定した画像データを作る。 GIMPを起動。40 x 40 pixelのキャンバスを作成。

## レイヤー1

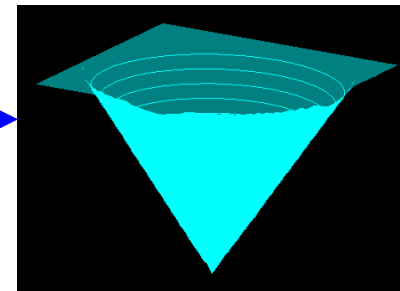
円錐形状を想定した画像を描く。

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。

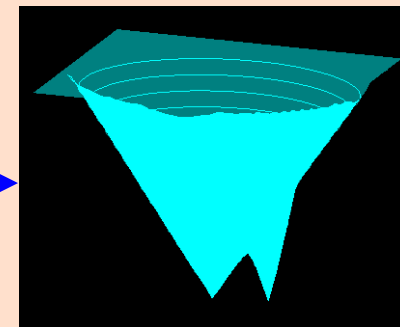
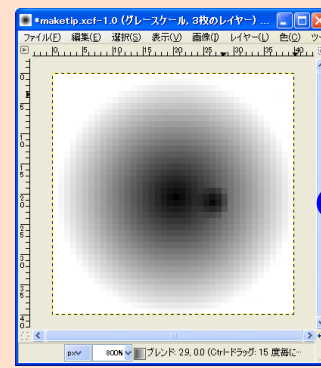
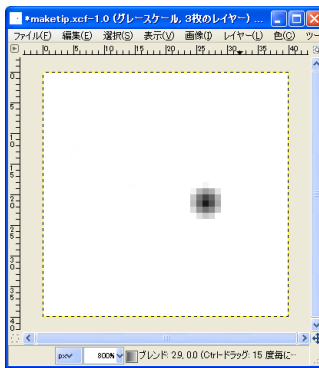


## レイヤー2

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」

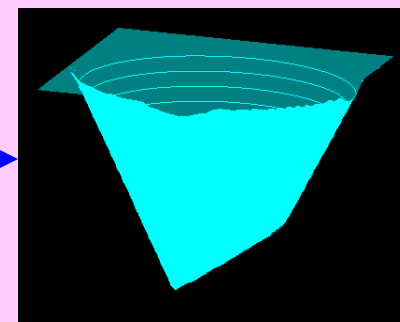
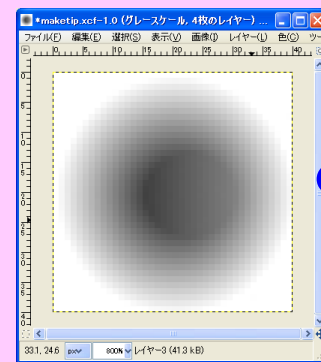
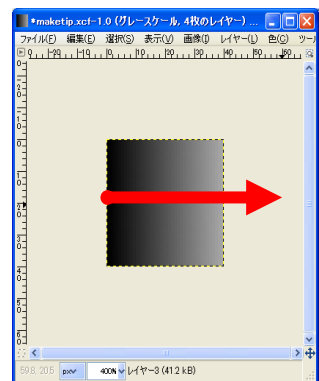


## レイヤー3

円錐の下を斜めにカットする  
ための形状を描く。

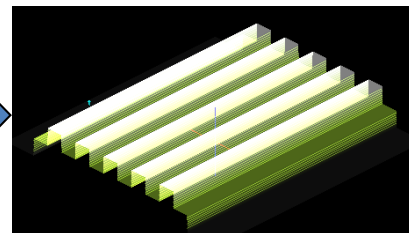
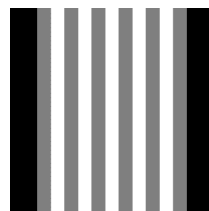
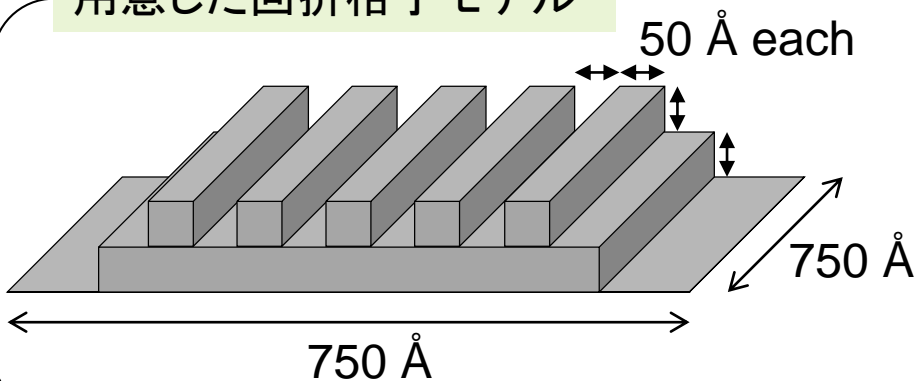
グラデーションツールを選択。  
形状として「線形」を選択。

「モード」→「比較(明)」



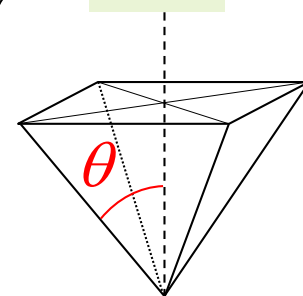
# 【GeoAFM】回折格子のAFM像シミュレーション

用意した回折格子モデル



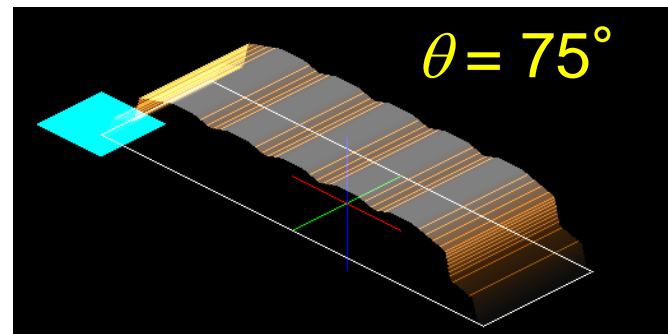
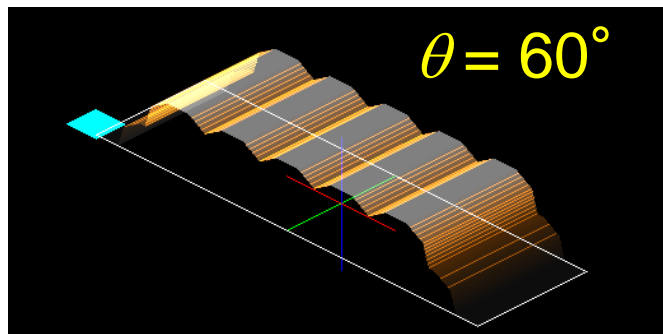
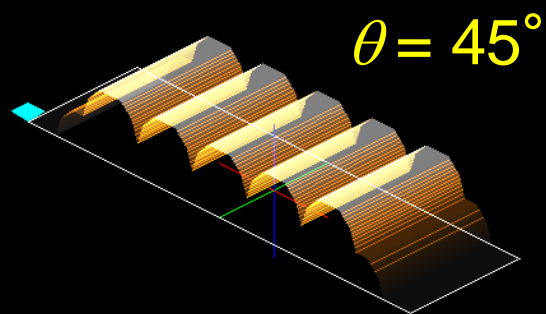
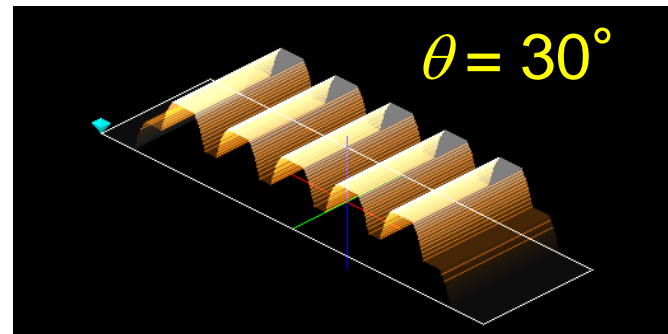
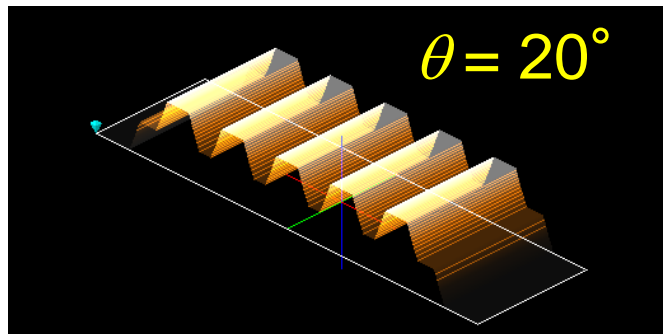
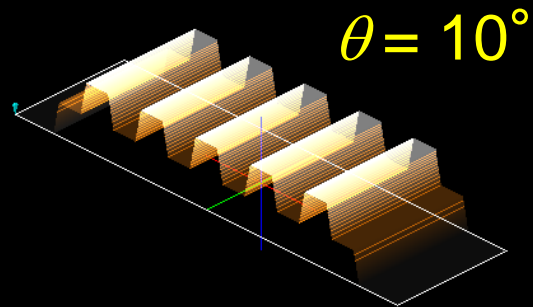
画像ファイルから形状データを作成

探針



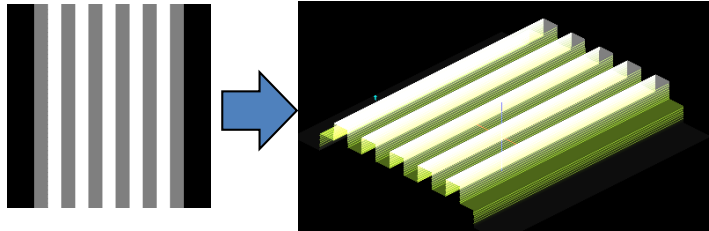
ピラミッド探針

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。

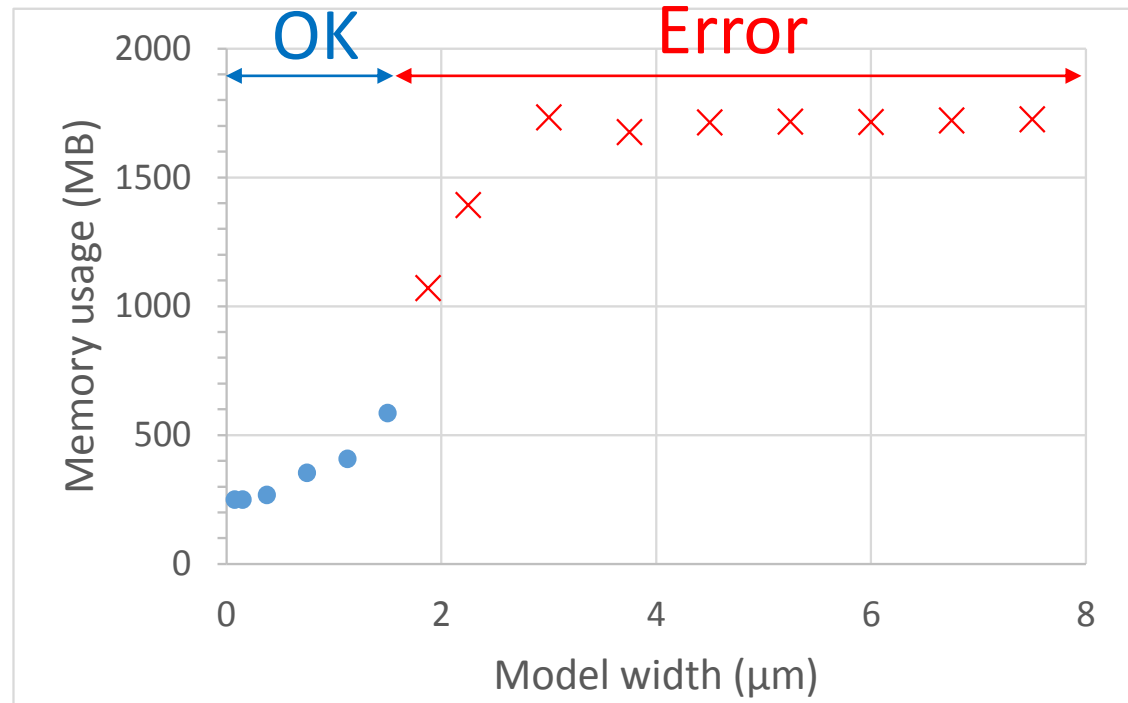


画像ファイルから形状データを作成

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。

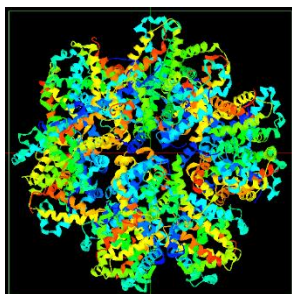
探針は  $\theta = 10^\circ$  のピラミッド形状。

GeoAFMの分解能を10 Å(上限値)に固定した。

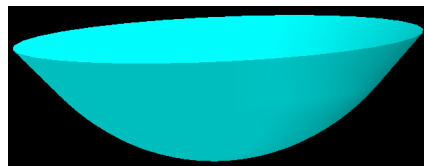


モデルの大きさが1.9 μm以上になると計算不可能。一般的なSEM画像のサイズは5 μm以上なので、残念ながら、SEM像をSPMシミュレータで再現することはできない。

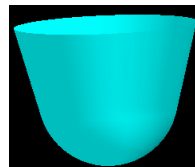
# 【GeoAFM】球状タンパク質の粒径解析



シミュレーションに用いた探針



Cone  
Radius 32.0[Å]  
Angle 45.0[deg]



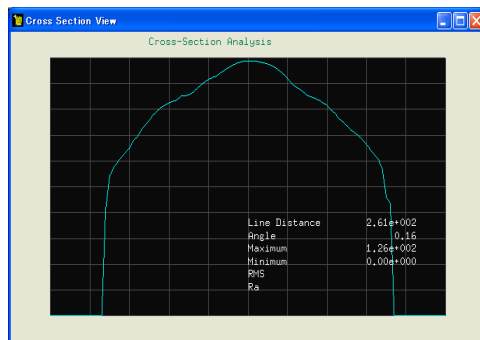
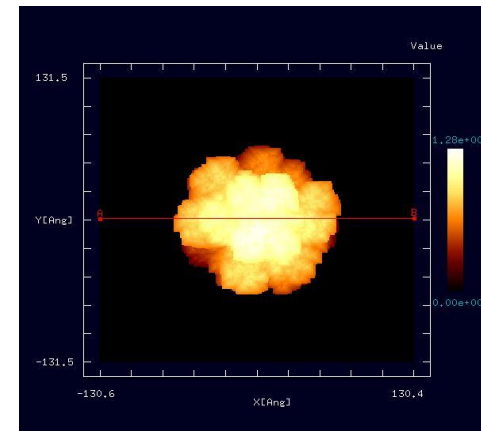
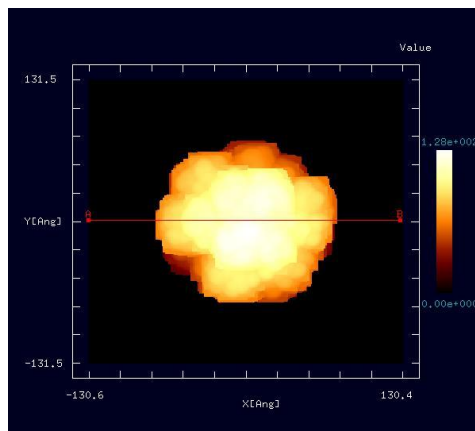
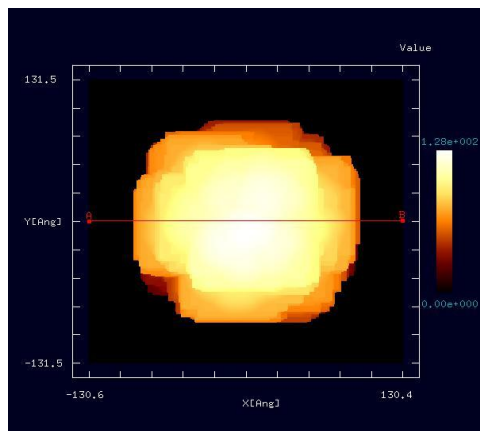
Cone  
Radius 8.0[Å]  
Angle 15.0[deg]



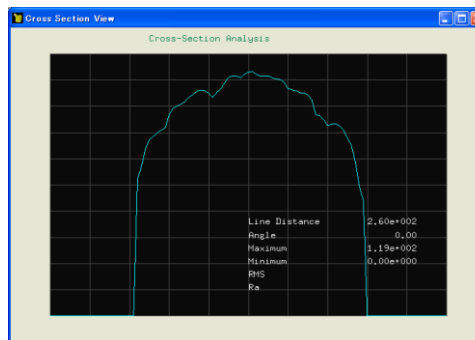
Pyramid  
Angle 16.0[deg]

試料  
ヘモグロビン  
(PDB: 1yhu)  
横幅127.9[Å]

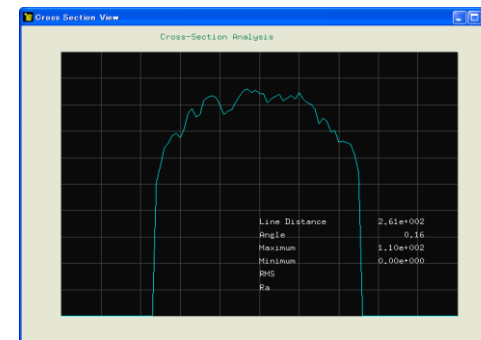
GeoAFM



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。

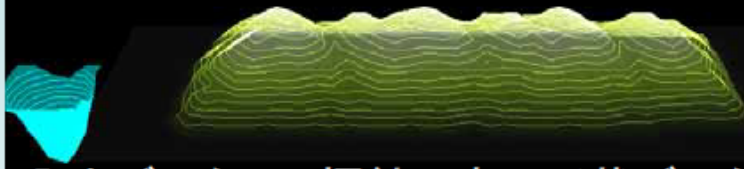
## GeoAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 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

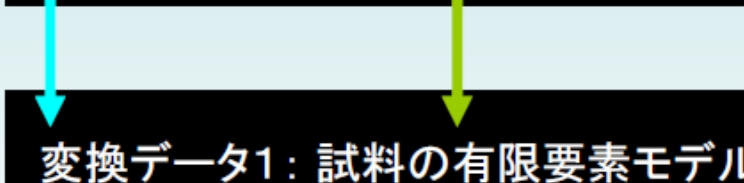
# 【FemAFM】 試料モデルからの相互作用・変形による測定画像の予測

## FemAFM

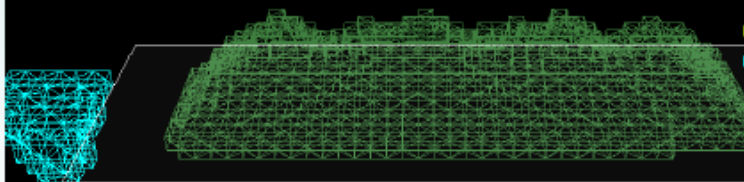
入力データ1: 試料の表面形状データ



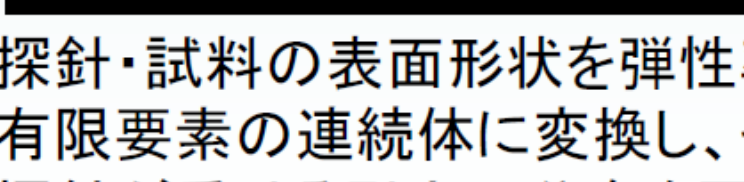
入力データ2: 探針の表面形状データ



変換データ1: 試料の有限要素モデル

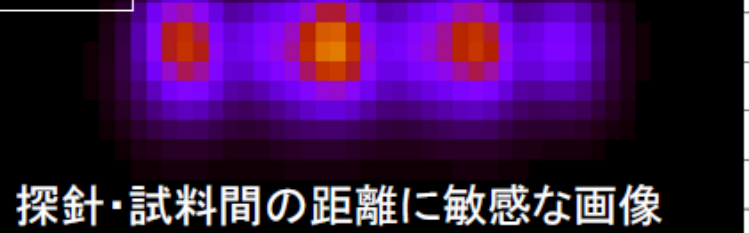


変換データ2: 探針の有限要素モデル



計算結果: 引力分布の画像予測

正面図



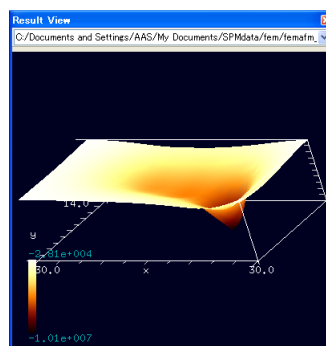
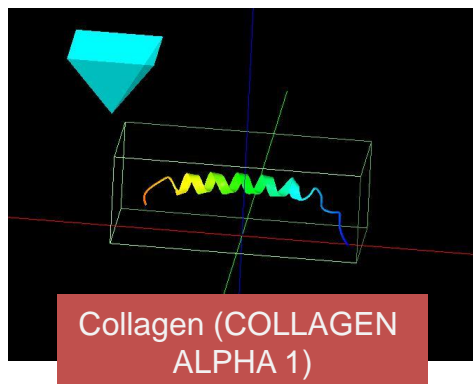
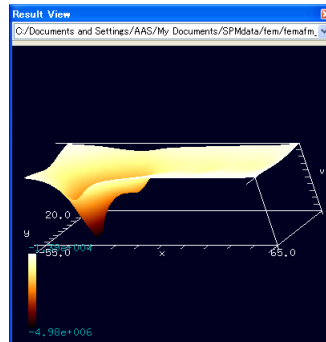
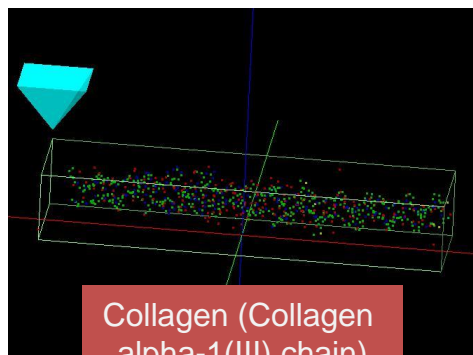
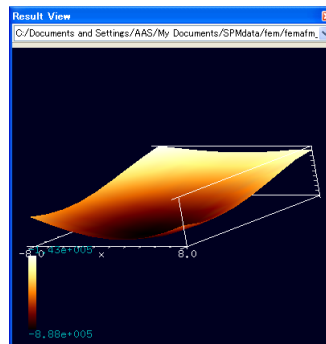
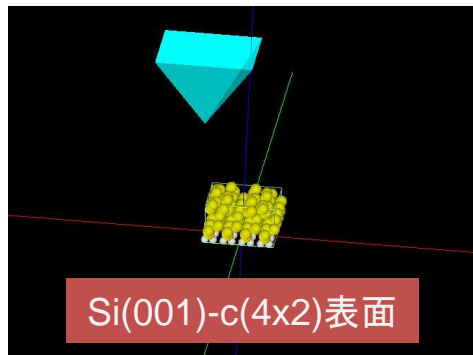
探針・試料間の距離に敏感な画像

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)

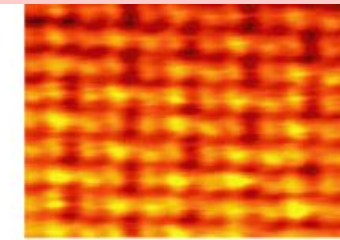
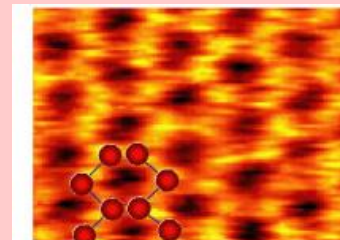


図1: Si(001)表面のNC-AFM像 (40 Å x 30 Å)

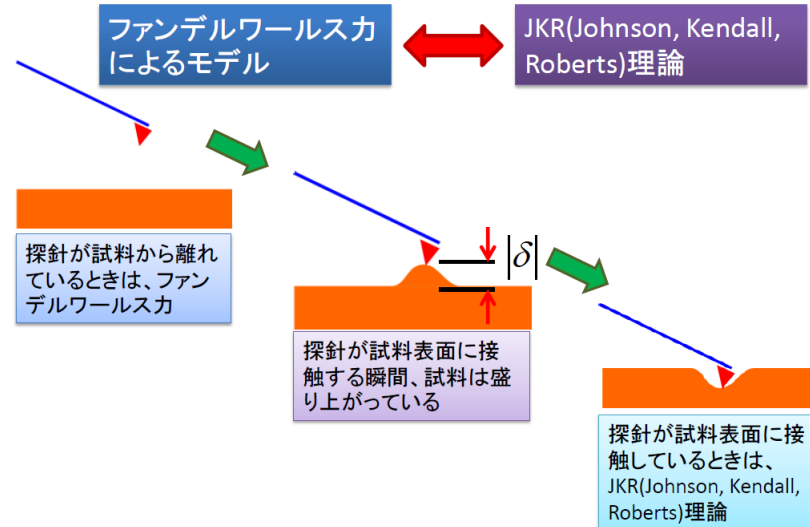
第26回表面科学講演大会(2006) 要旨集2C04

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

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

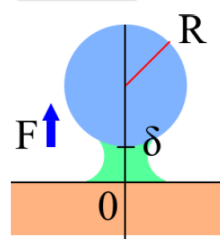
ただし、 $D = 2R$ ,  $A = \sqrt{H_1 H_2}$   
 $H_1, H_2$  : Hamaker定数

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)  
 $\delta$  : 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  
 $6^{-2/3} \leq x \leq 1$   
 $F_c = 3\pi\gamma R$  ( $\gamma$  : 試料の表面張力)

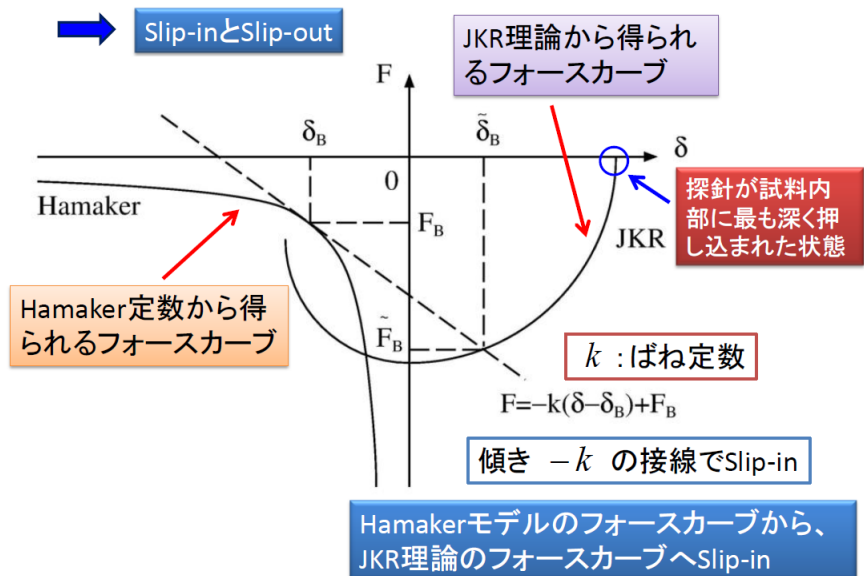
$$\delta_0 = \frac{a_0^2}{3R}, \quad a_0 = \left(\frac{9\pi\gamma R^2}{E^*}\right)^{1/3}, \quad \frac{1}{E^*} = \frac{1-\sigma_1^2}{E_1} + \frac{1-\sigma_2^2}{E_2}$$

$E_1, E_2$  : ヤング率  $\sigma_1, \sigma_2$  : 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





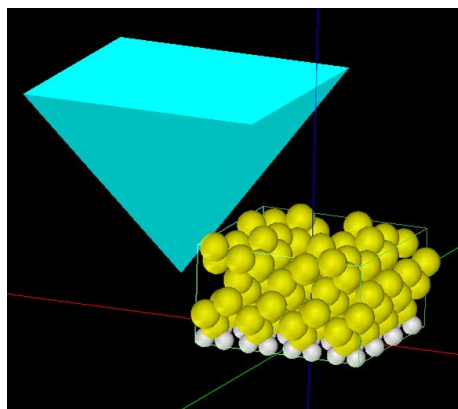
# 【FemAFM】粘弾性接触解析

FemAFM

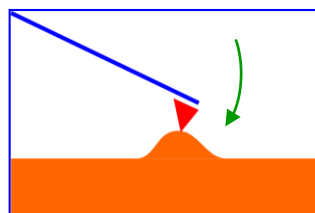
粘弾性接触解析モード

試料表面での探針の凝着をシミュレートできます

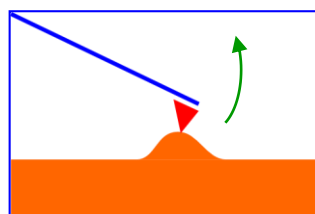
外力によってカンチレバーを一定の周波数で振動させる。探針を試料表面上のある一点に近付けた際の、探針が試料に接触した後、次に試料内部に押し込まれ、最後は引き戻されて試料表面から離脱する直前までの、探針の振る舞いをシミュレートする。



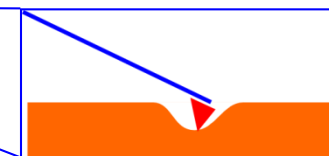
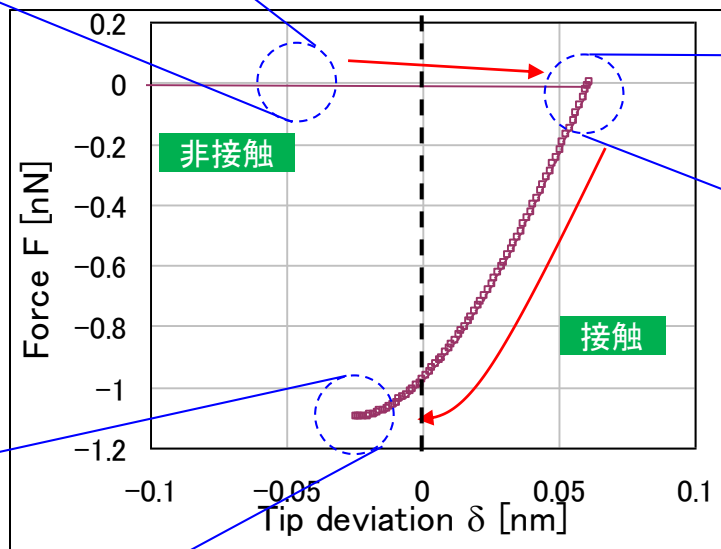
探針: ピラミッド型のSiO<sub>2</sub>  
試料: Si(001)



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

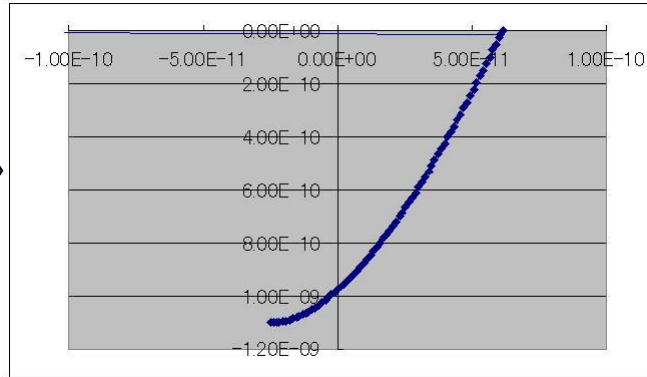
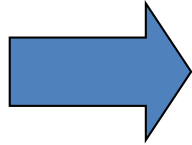
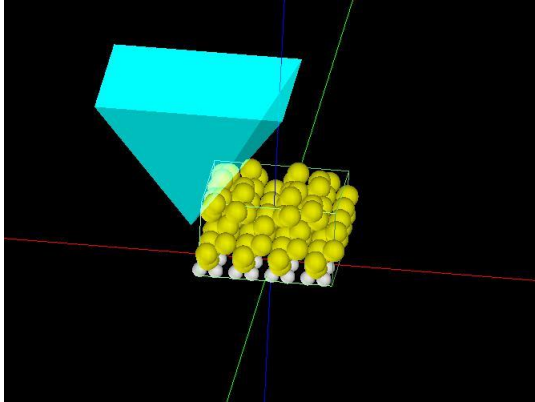


探針が試料内部に押し込まれた状態

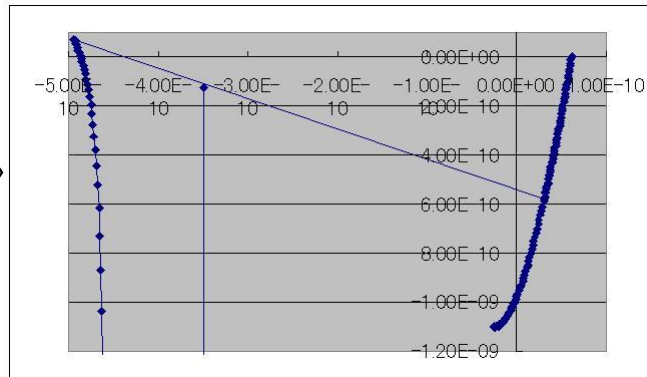
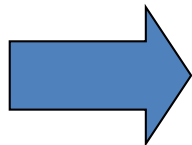
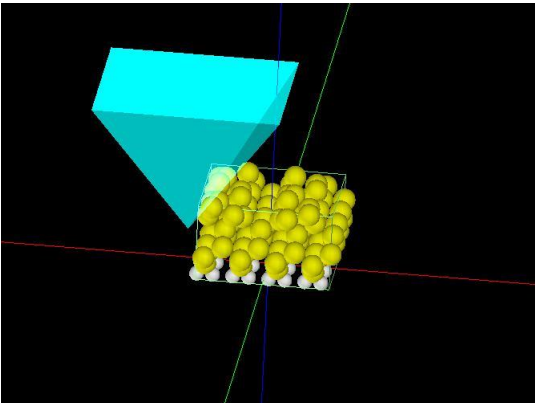
探針が受ける力の向きは、鉛直方向上向きを正とする。

# 【FemAFM】粘弾性接触解析モード

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)

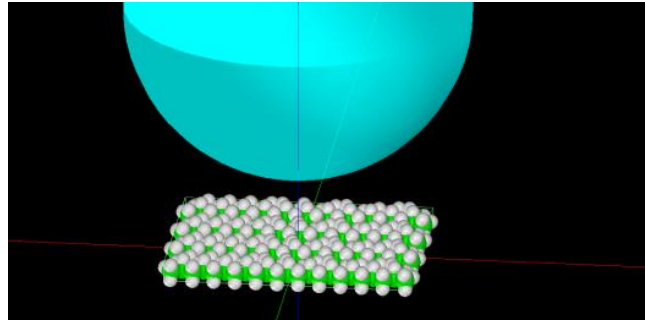


粘弾性のあるSi(001)表面に探針が凝着する際の、探針の垂直方向の変位、および、探針の感じる外力の時間変化をシミュレーションによって求めたもの。(ばね定数が**大きい**場合)

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

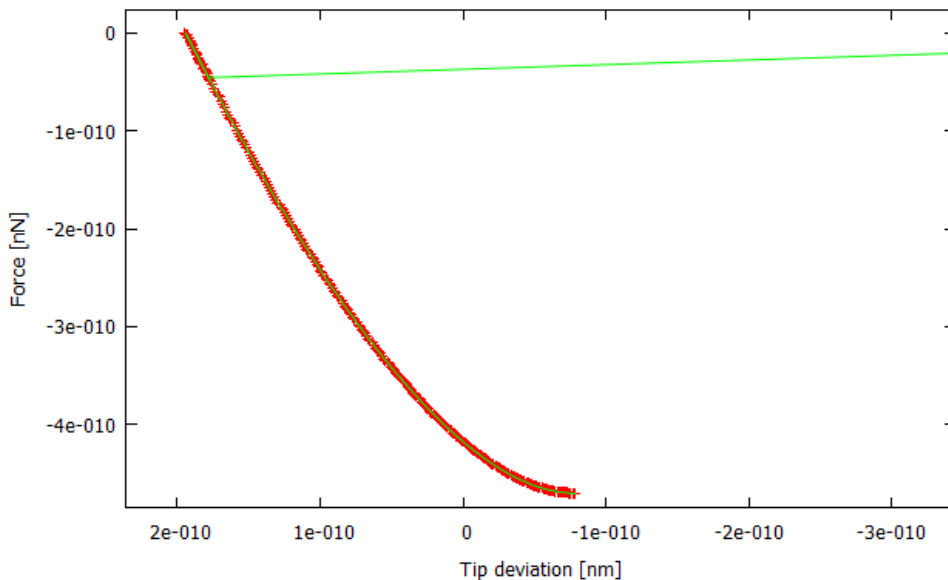
# 【FemAFM】ポリプロピレンの粘弾性接触解析

有機材料の粘弾性も  
解析可能です

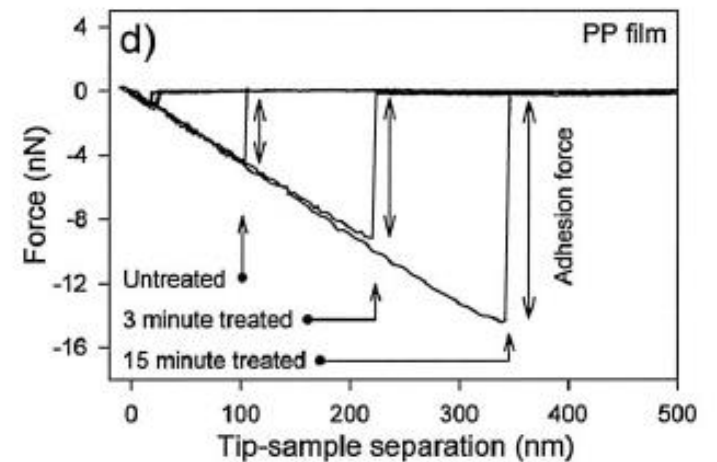


ポリプロピレン試料  
窒化シリコン探針

FEMソルバー  
フォースカーブ  
粘弾性解析



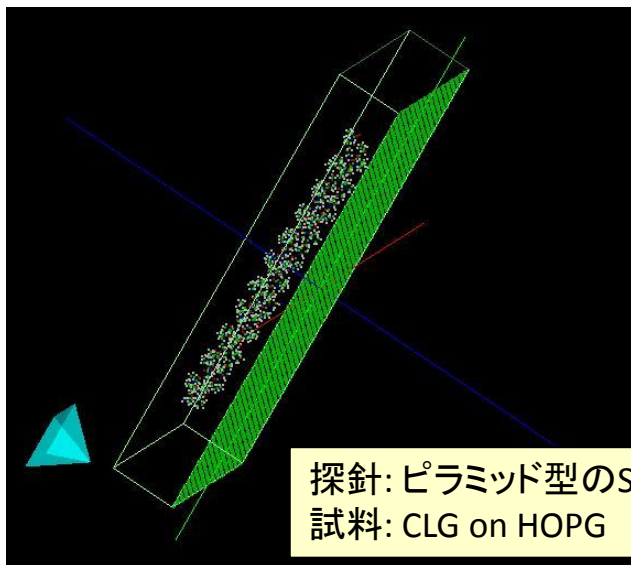
## 実験例



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

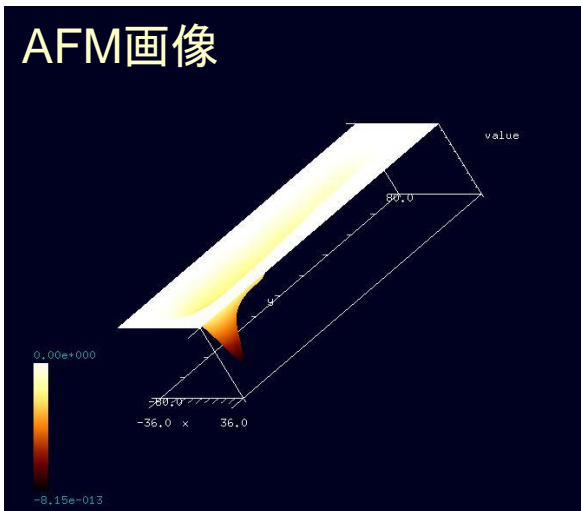


探針: ピラミッド型のSiO<sub>2</sub>  
試料: CLG on HOPG

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

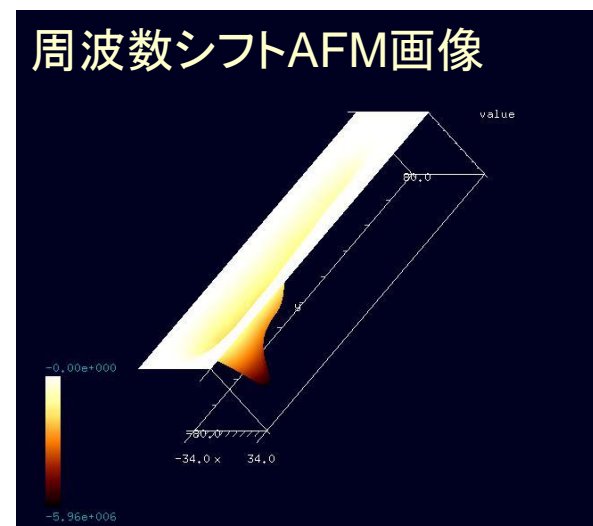
高分子のμmオーダーの  
AFMシミュレーションが手軽  
にできます

Constant height (static) mode



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。

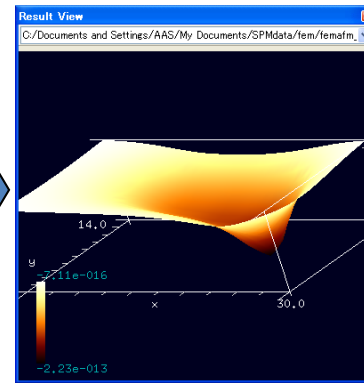
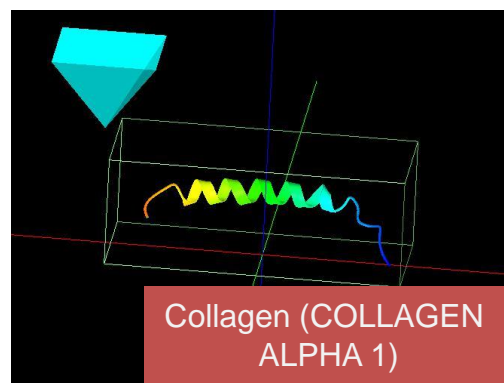
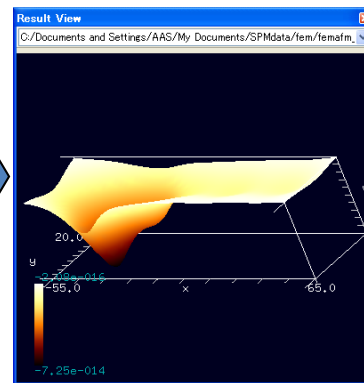
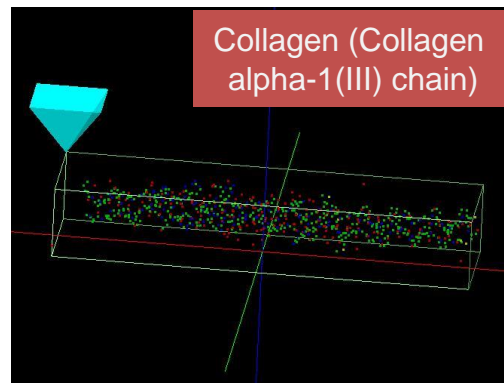
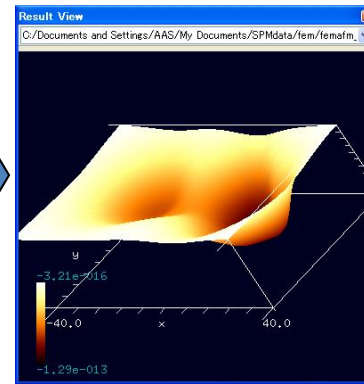
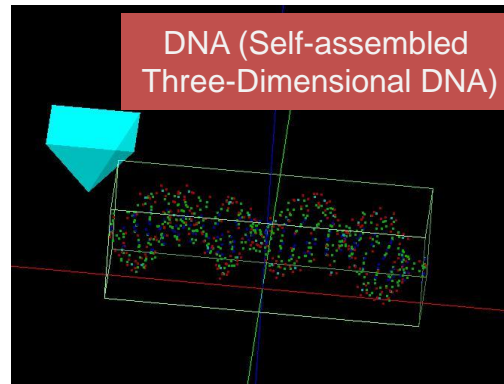
Frequency shift mode



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]

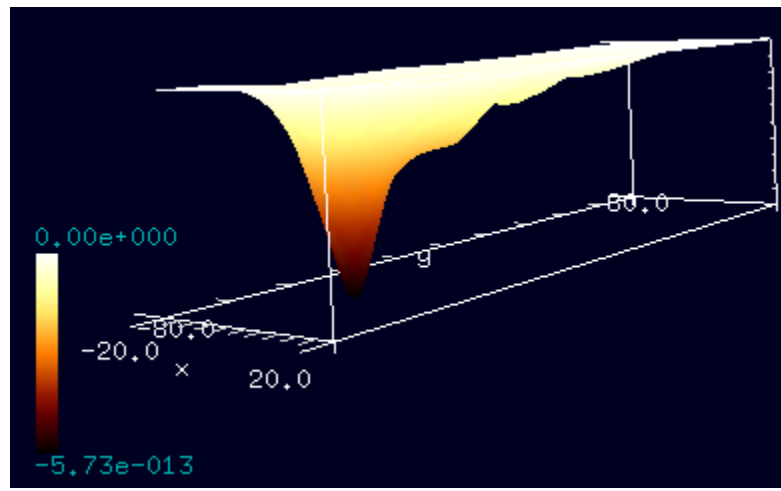
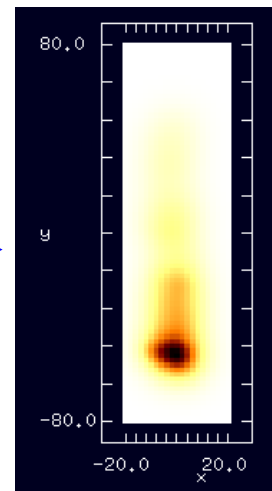
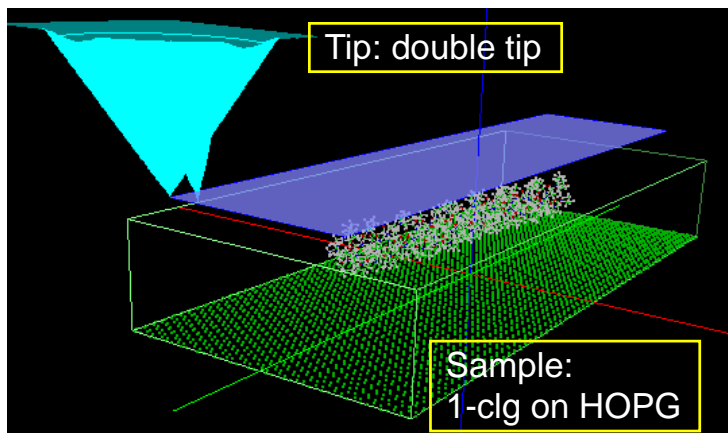
# 【FemAFM】ノンコンタクトモード

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。

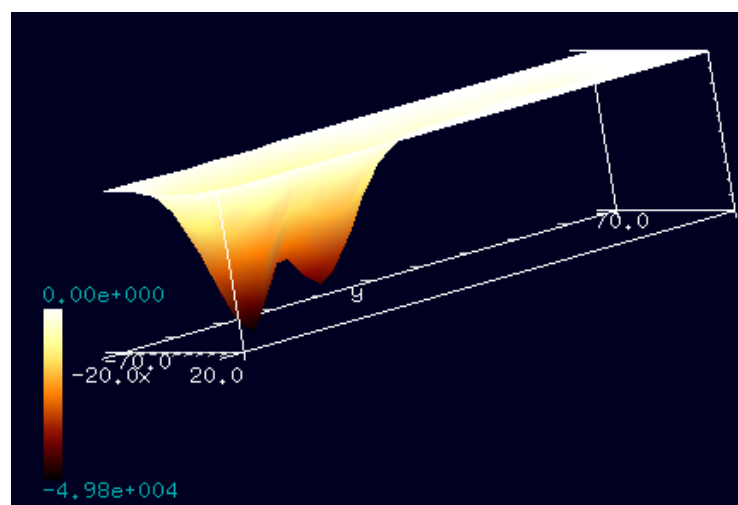
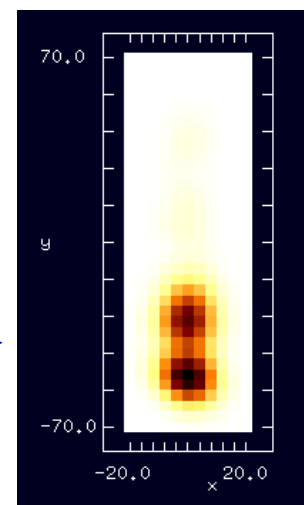


Protein Data Bankから、分子の形状データが得られれば、すぐにAFMシミュレーションが実行可能です

# 【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

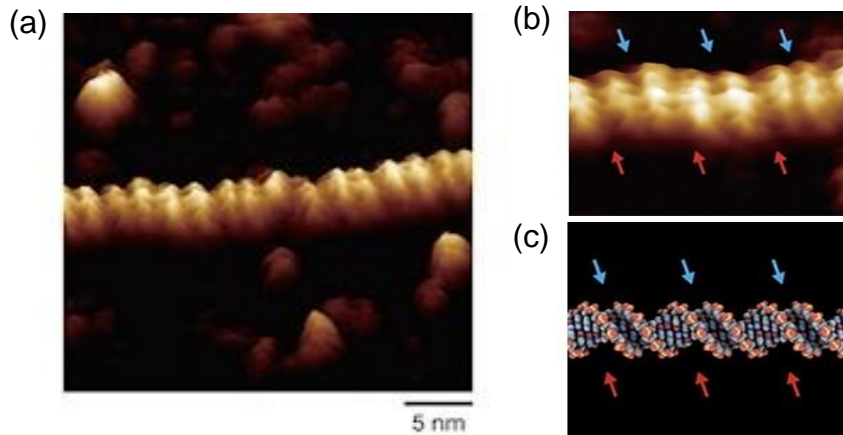


Frequency shift mode

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

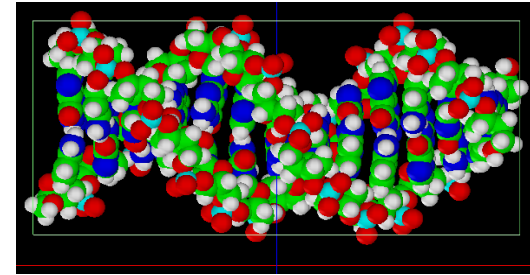


周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) で捉えられた二重らせんDNA分子 (pUC18 プラスミド DNA) の (a) 水溶液中における分子像。 (b) 部分拡大像、(c) 構造モデル。

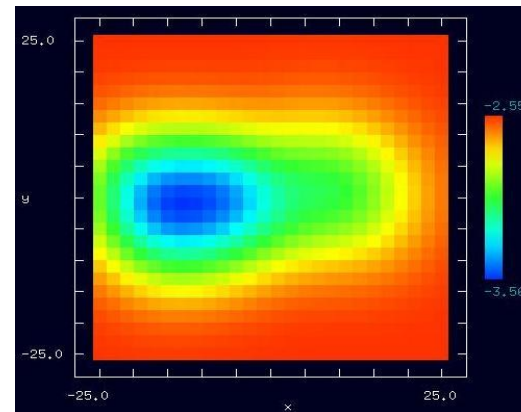
Ido Shinichiro, Kimura Kenjiro, Oyabu Noriaki, Kobayashi Kei, Tsukada Masaru, Matsushige Kazumi, Yamada Hirofumi.

Beyond the Helix Pitch: Direct Visualization of Native DNA in Aqueous Solution. ACS Nano (2013)

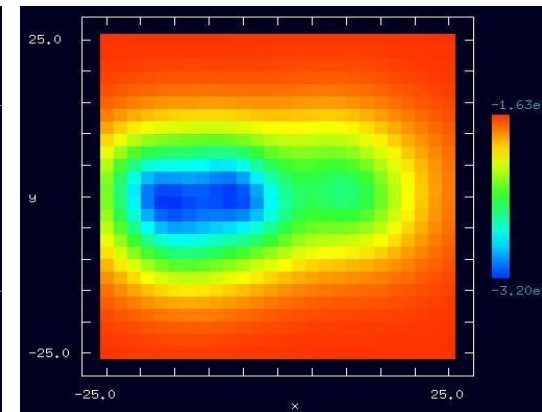
## シミュレーション結果



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。

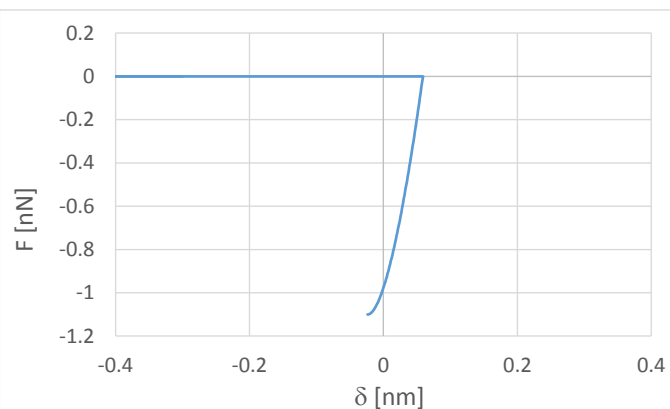
## 【FemAFM】いろいろな材料の粘弾性接触解析

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。

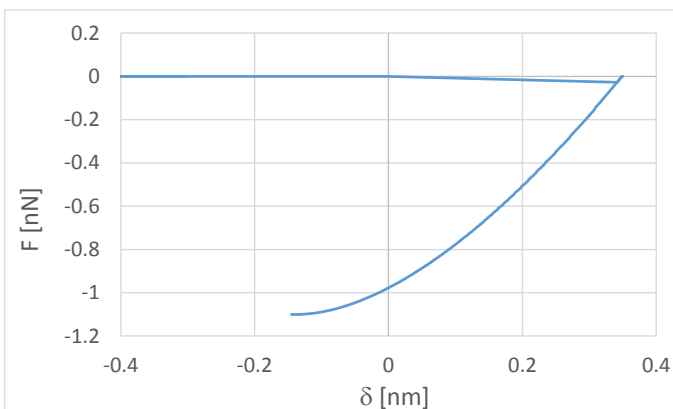
	金	ポリカーボネート	天然ゴム
ヤング率 (GPa)	74	2.6	0.001
ポアソン比	0.42	0.39	0.4999
ハマカー定数 (zJ)	455	50.8	85.8

表面張力はいずれも水の1.5倍の0.108 N/mに固定した。

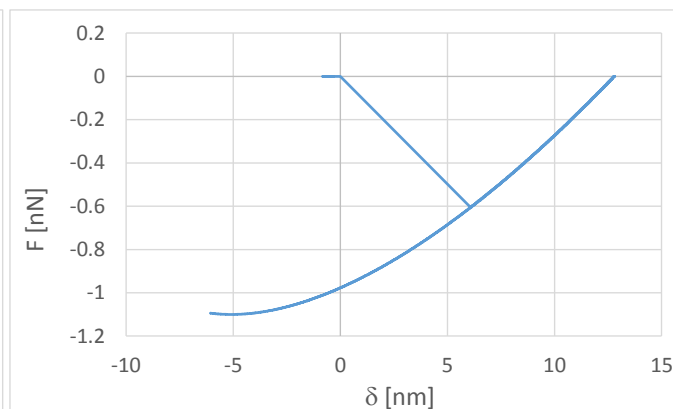
金



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。

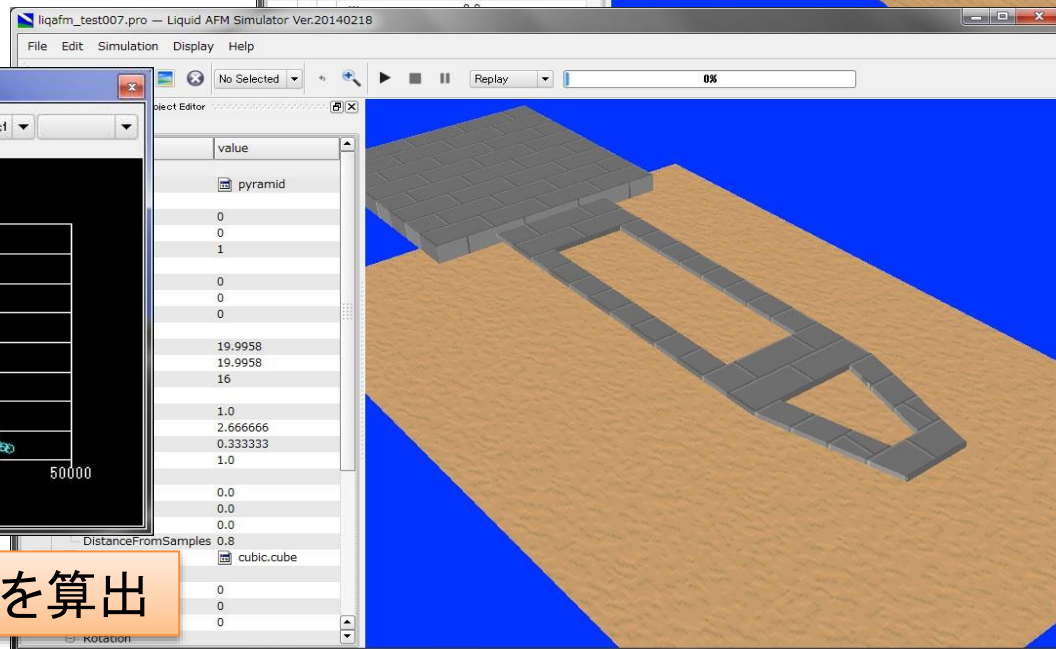
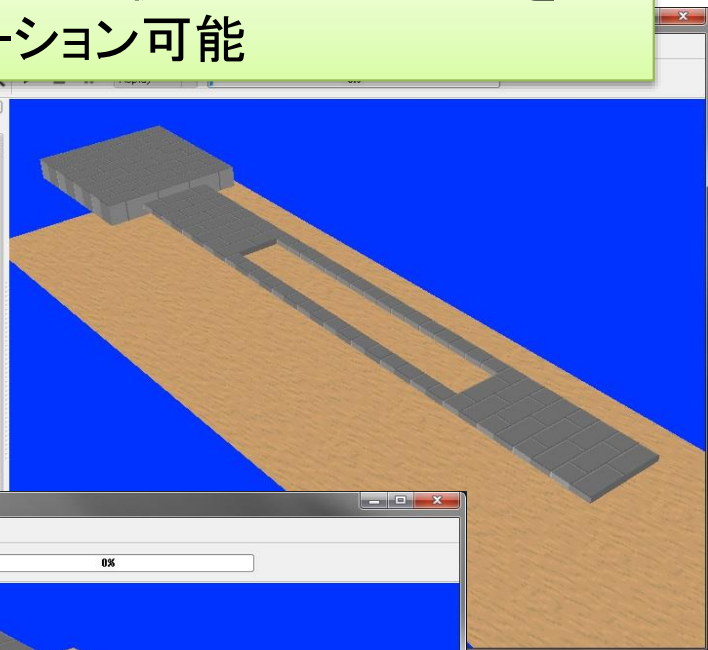
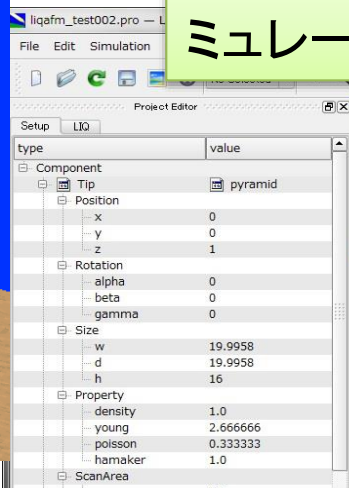
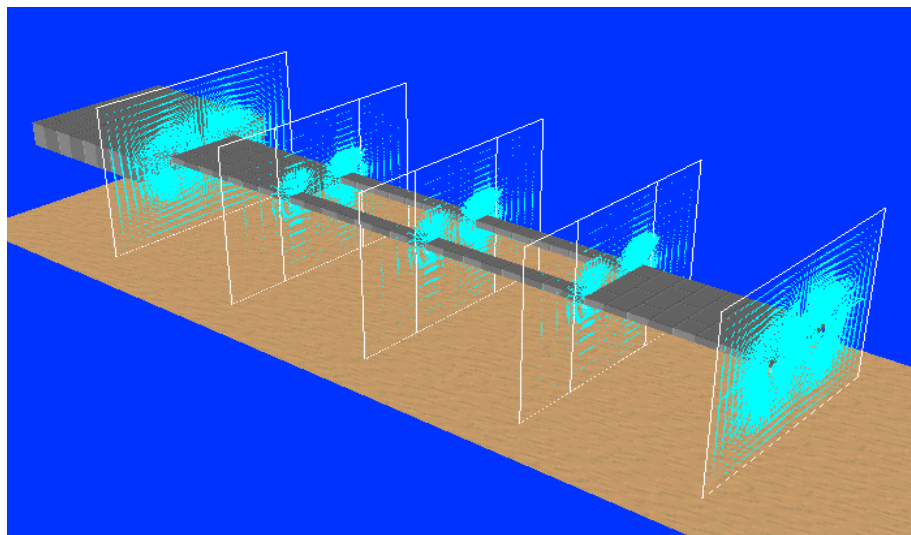
SPMシミュレータでは、試料を複数のエリアに区切って複数の物性データを与えることができない。

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 $\mu\text{m}$ 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

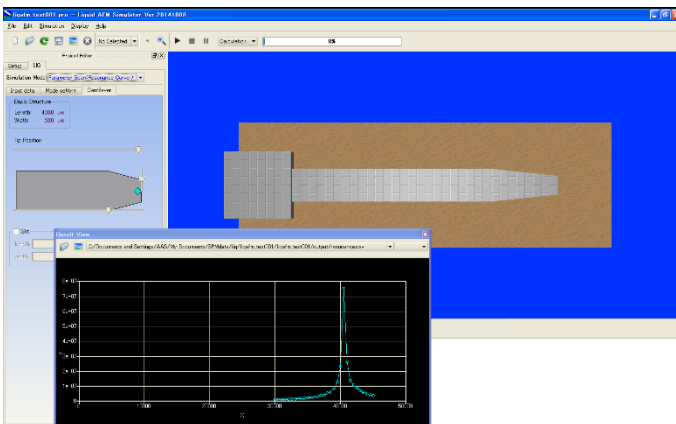


カンチレバーの共鳴周波数を算出

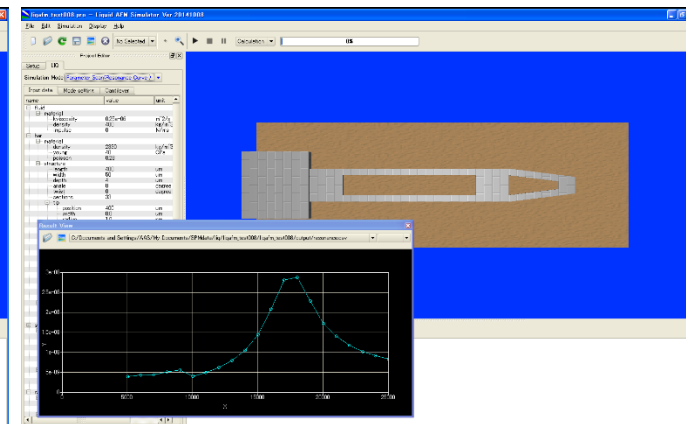
# 【LiqAFM】パラメータ・スキャンモード

## LiqAFM

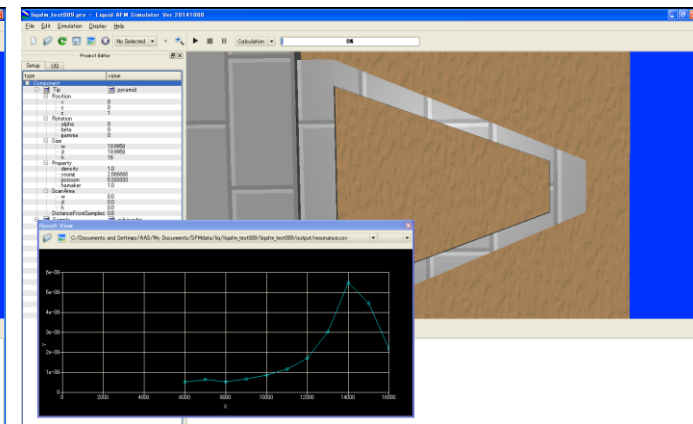
カンチレバーの共鳴曲線を求め、共振周波数を調べます。あらかじめ定められた範囲内において一定間隔で周波数を取り出し、それら各周波数でカンチレバーの根元を外力により励振させ、カンチレバーの動きの時間発展を調べます。最終的には、横軸に周波数、縦軸に対応する周波数成分の振幅とした共鳴曲線を求めます。この曲線から、共振周波数を推定できます。



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。



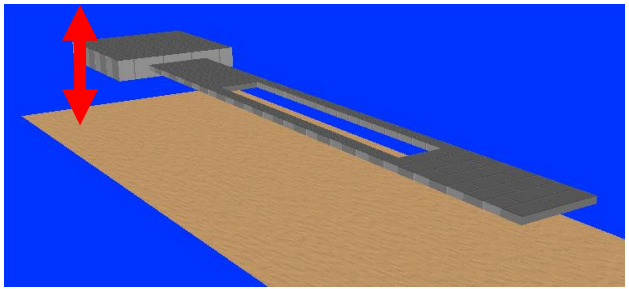
液体中で振動する三角形のカンチレバーの共鳴曲線を求め、共振周波数を決定します。

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。

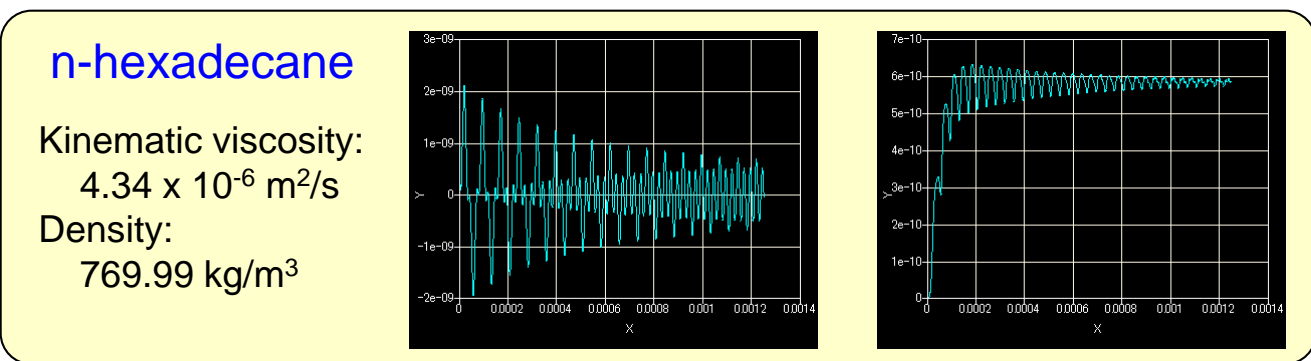
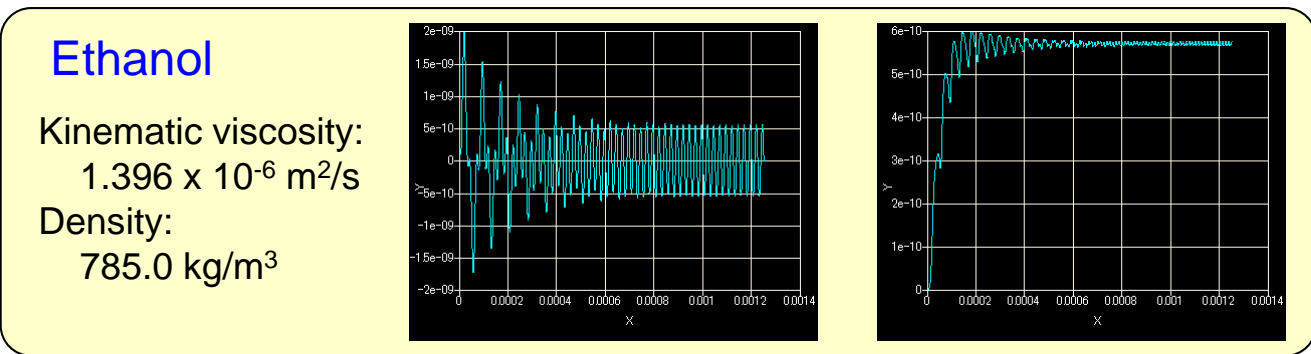
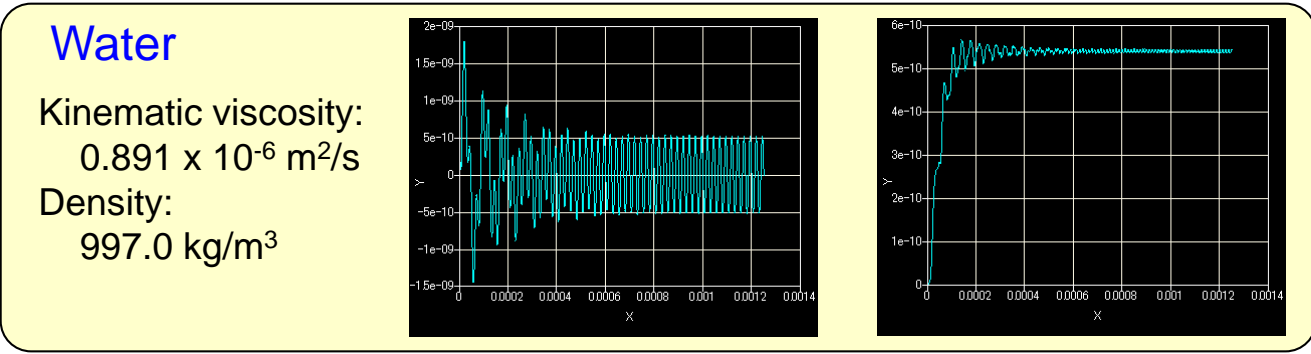
1つ穴の空いたカンチレバー



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。



Head height vs. time

Amplitude vs. time

LiqAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

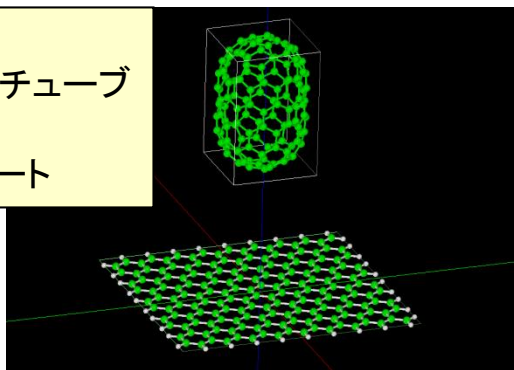
- 液中のカンチレバーの振動の様子をシミュレーションすることができます
- 試料の表面張力・ヤング率の値を指定することにより、粘弾性接触力学を考慮したシミュレーションも可能で、探針が試料表面に凝着する過程も再現できます
- 探針が試料表面に凝着した際の、探針が感じる凝着力の変化のヒステリシスも再現可能です
- 様々な形状のカンチレバーの振動を調べることが可能で、例えば、複雑な形状の孔のあいたカンチレバーもシミュレーションできます

# 【CG】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

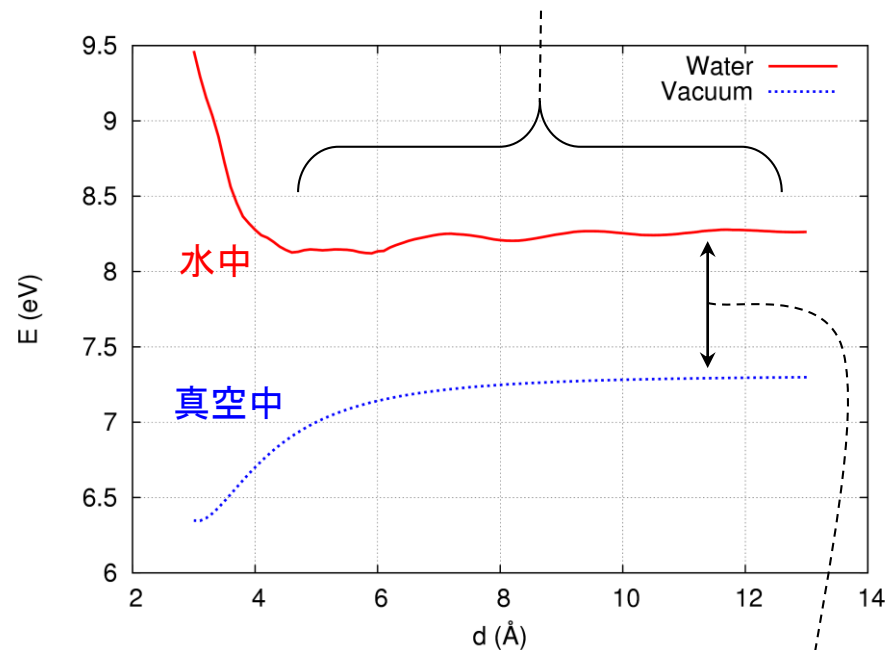
探針：  
カーボンナノチューブ  
試料：  
グラフェンシート



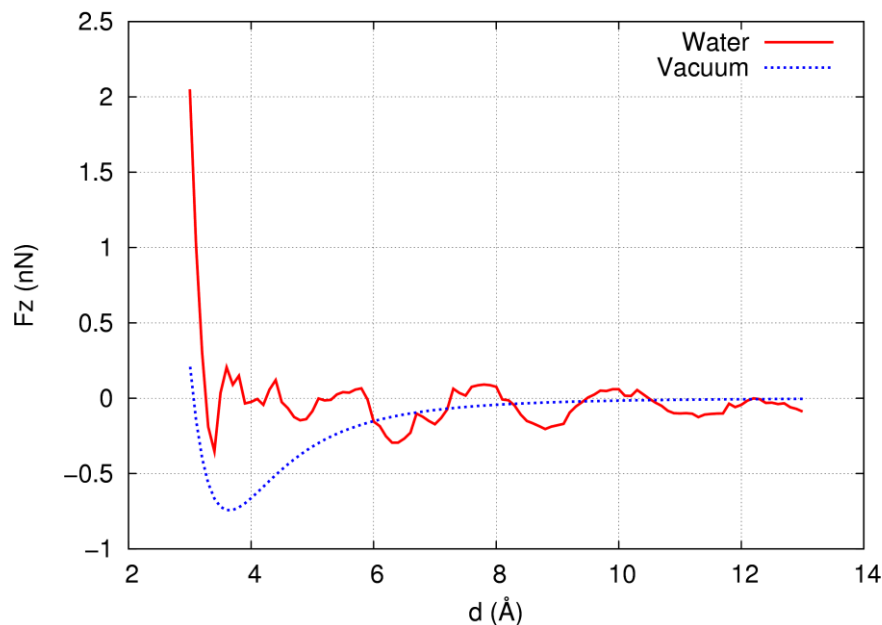
系のエネルギー

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

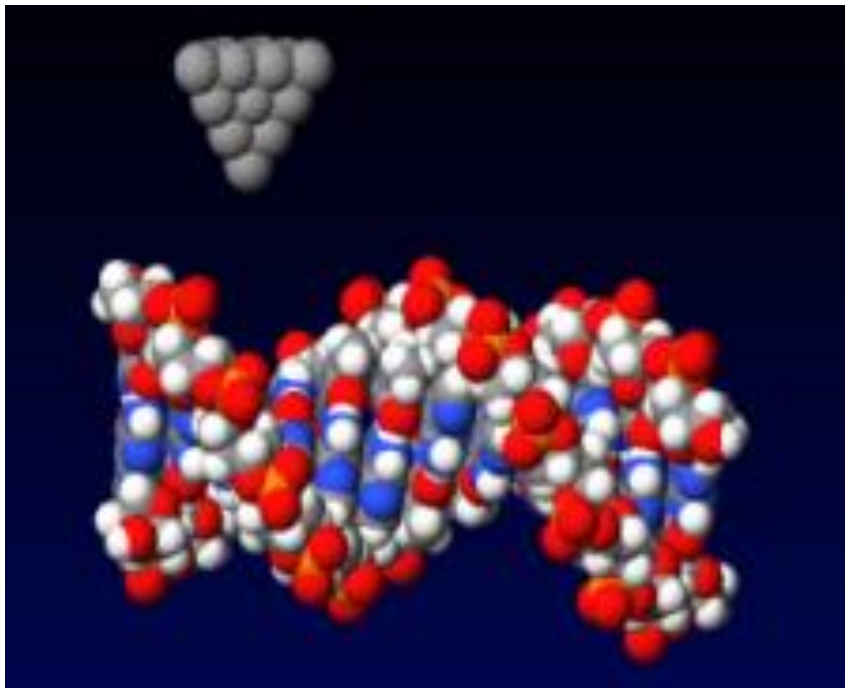
(水中計算側(赤線)は単純な数値微分)



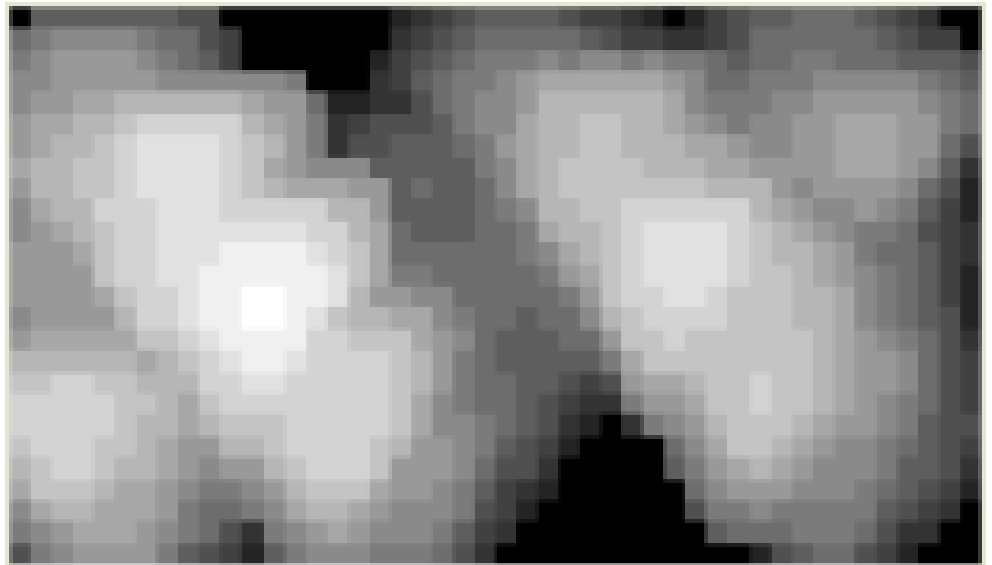
## 【CG】DNAのNC-AFMシミュレーション

### Example of NC-AFM topography image

DNA model



Simulation result

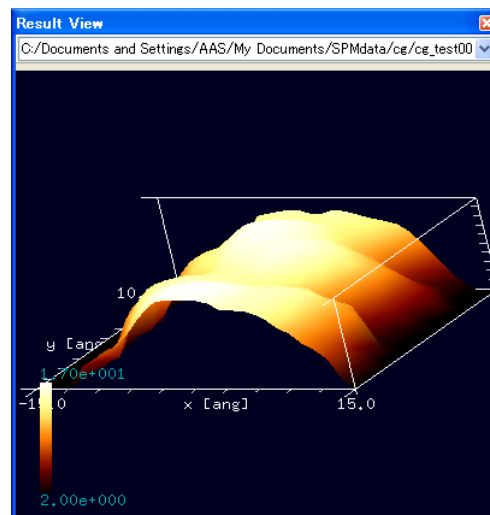
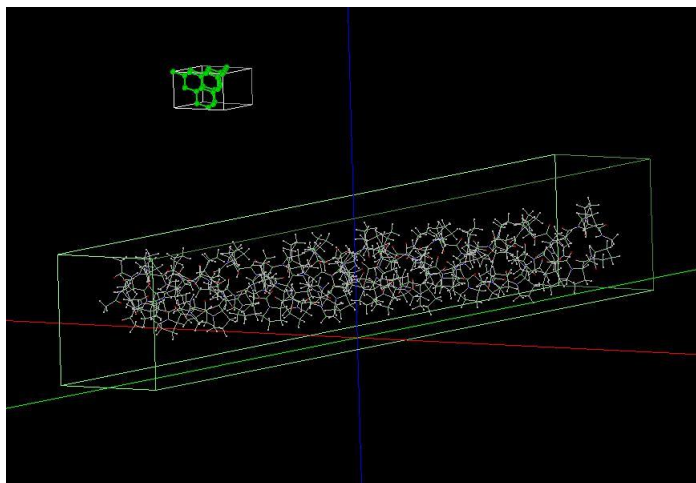


生体高分子のÅオーダーでのAFMシミュレーションが手軽にできます

# 【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

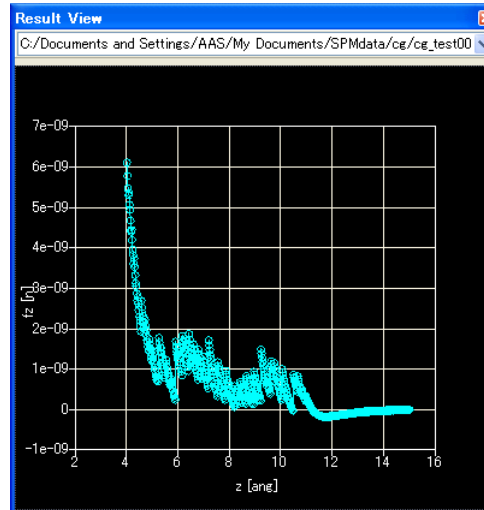
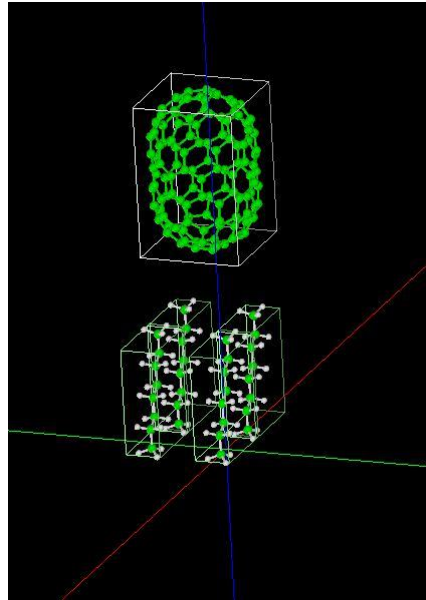
高分子の微細な表面形状をシミュレーションで再現出来ます

# 【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。

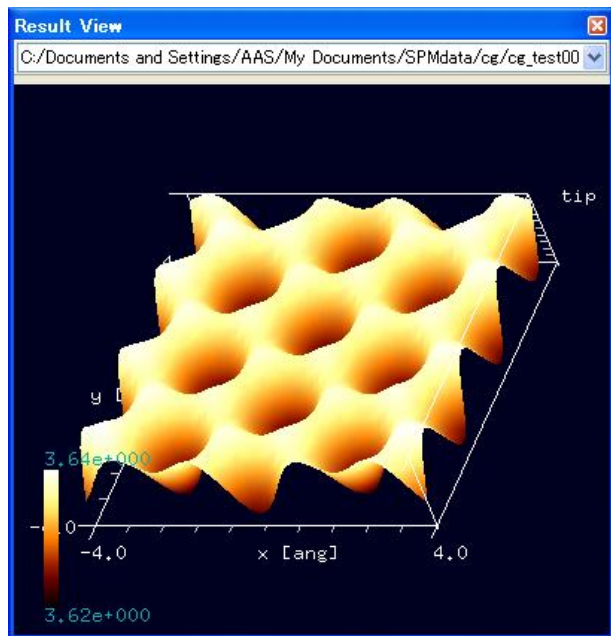
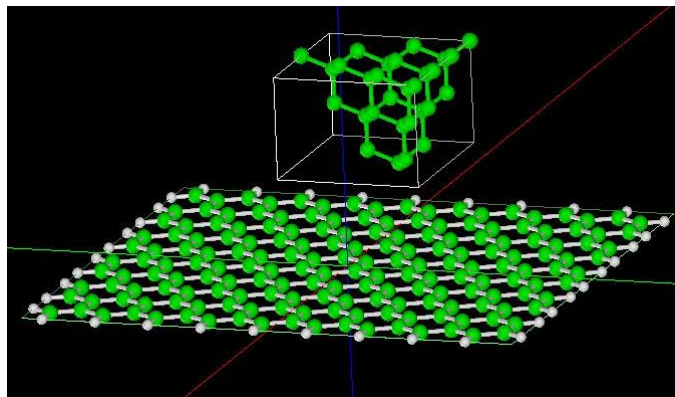
フォースカーブを求める際、探針・試料の構造変形を考慮する点に独自性があります

# 【CG】力最小モード

CG

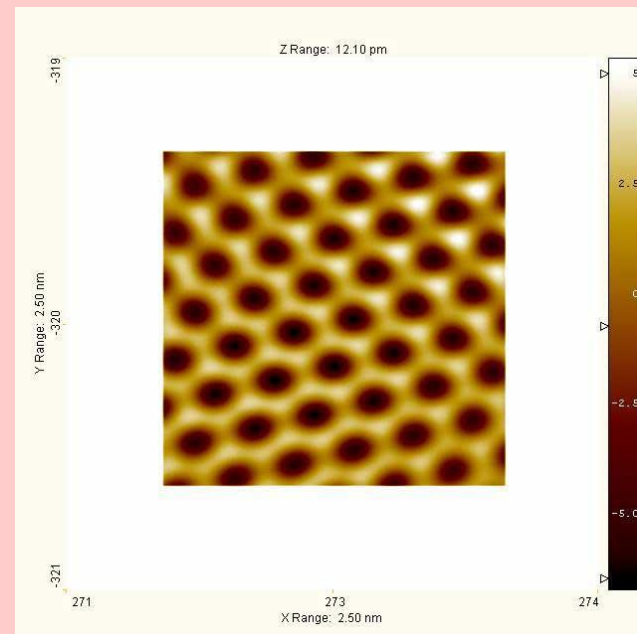
平面上の各位置において、探針に作用する力の値が負の極小になる探針高さを求めます。(水中計算は対応していません。)

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

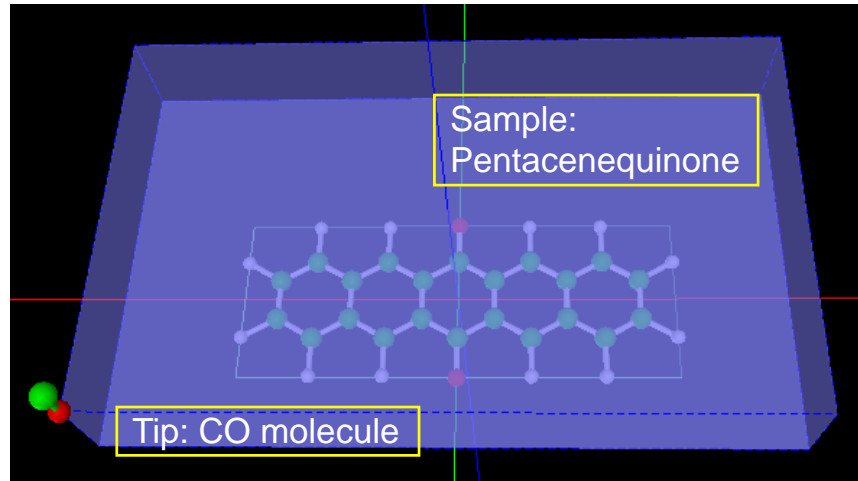
Highly oriented pyrolytic graphite  
AFM contact mode.



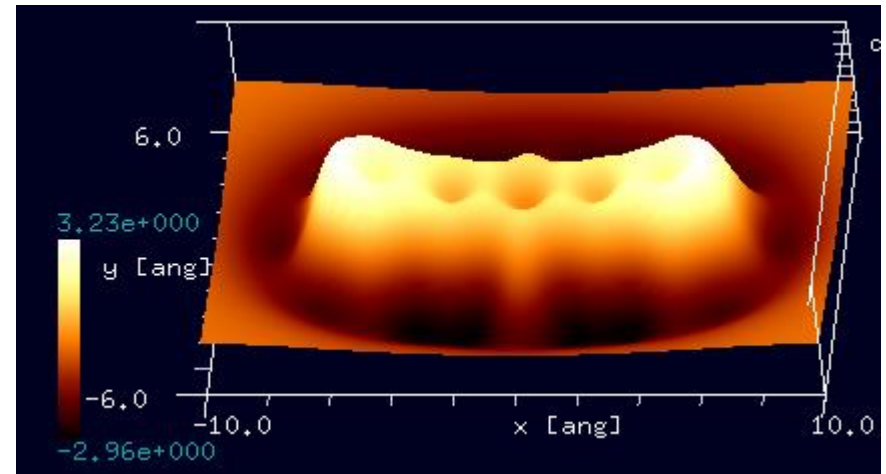
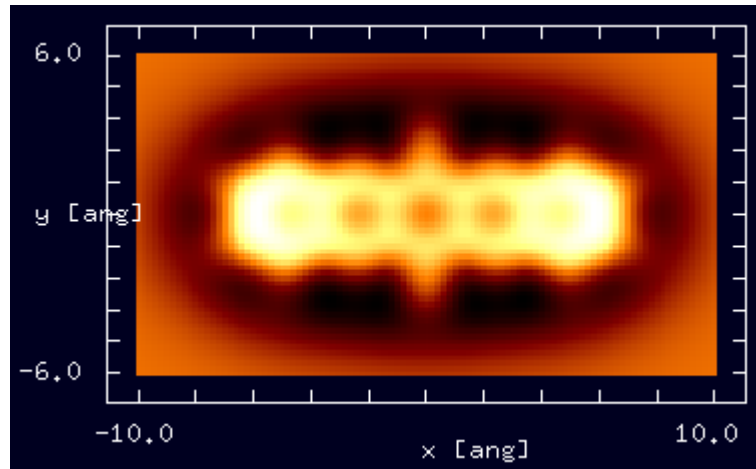
Group for Physics of Ordered Nanostructures and  
New Materials in Photonics  
<http://www.graphene.ac.rs/eq-AFM.html>

# 【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。



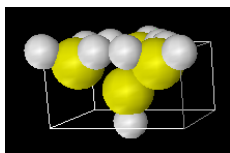
周波数シフト像の計算結果。左:2D表示、右:3D表示。

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。

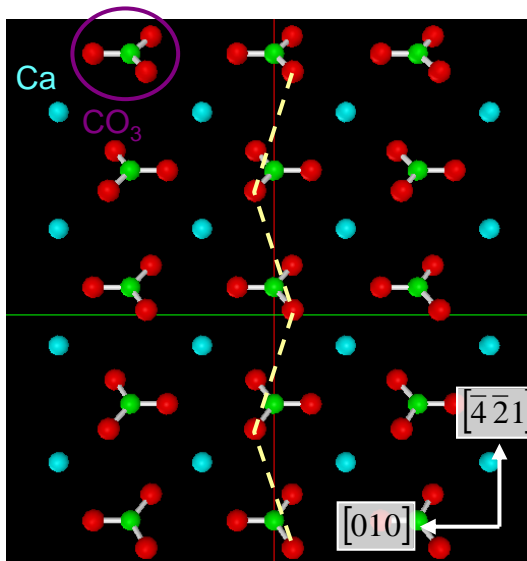
# 【CG】方解石(calcite, $\text{CaCO}_3$ )の周波数シフトAFM像

## Simulation

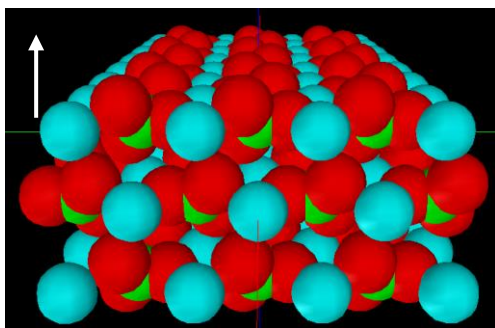
探針: シリコンモデル ( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )



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

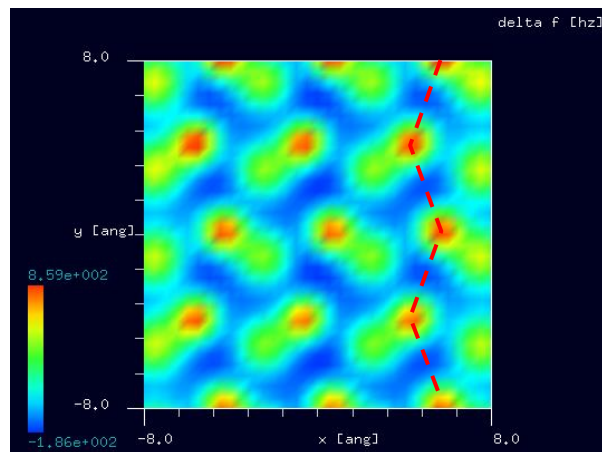
振幅: 6 Å

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

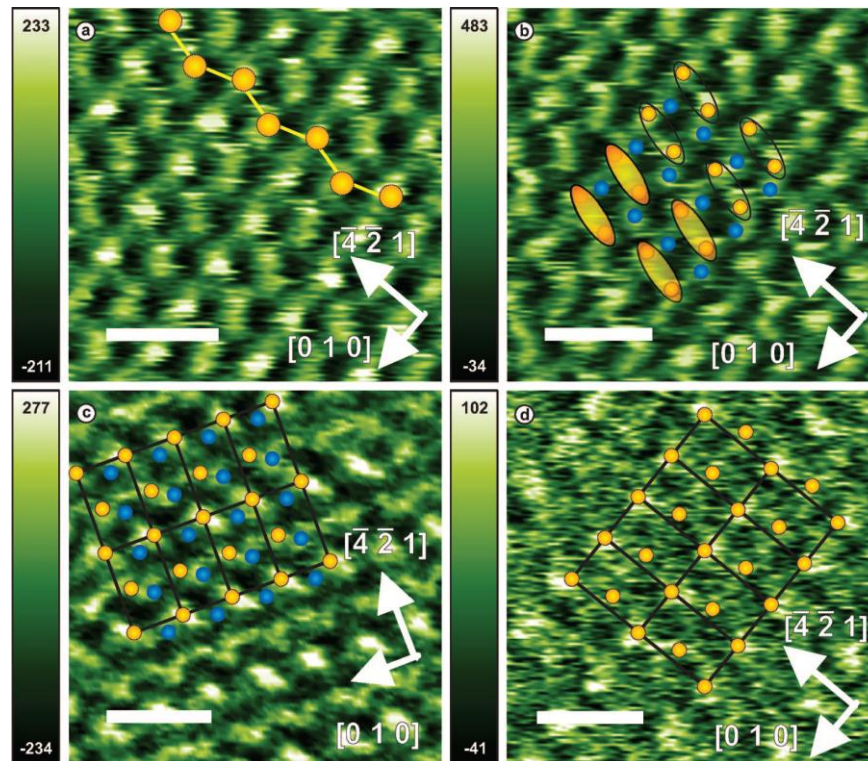
高さ一定・周波数シフト像モード



周波数シフト像

## Experiment

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

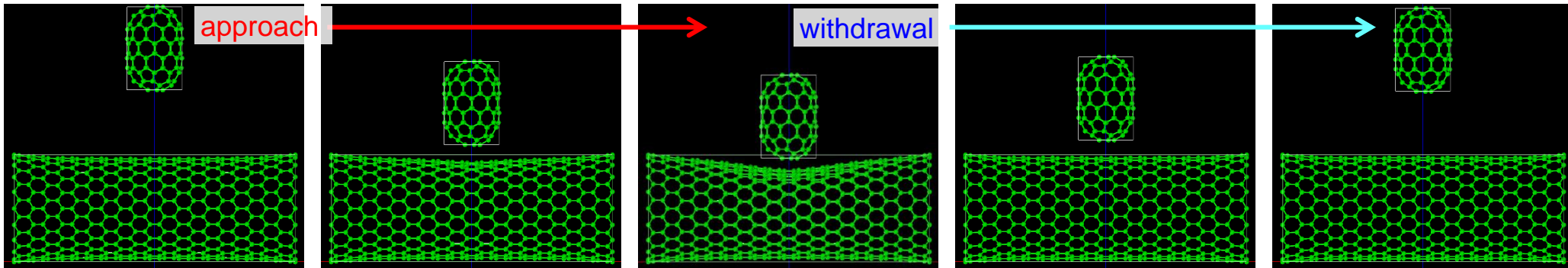


S. Rode, N. Oyabu, K. Kobayashi, H. Yamada, and A. Kuhnle, *Langmuir* **25**, 2850 (2009).

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。

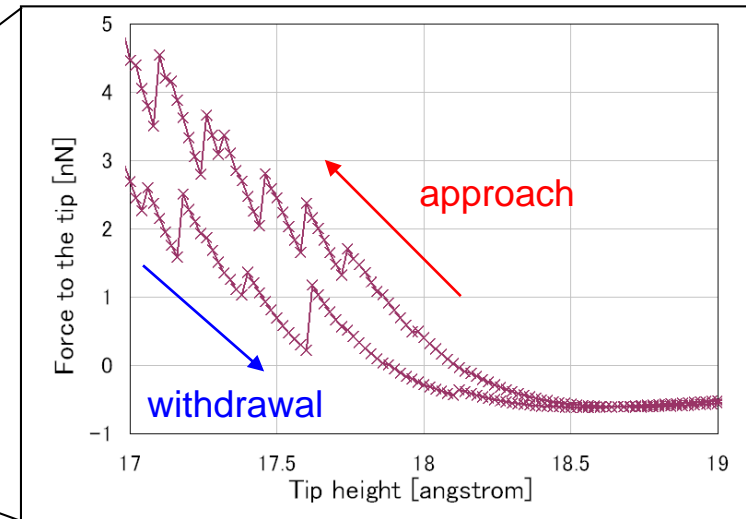
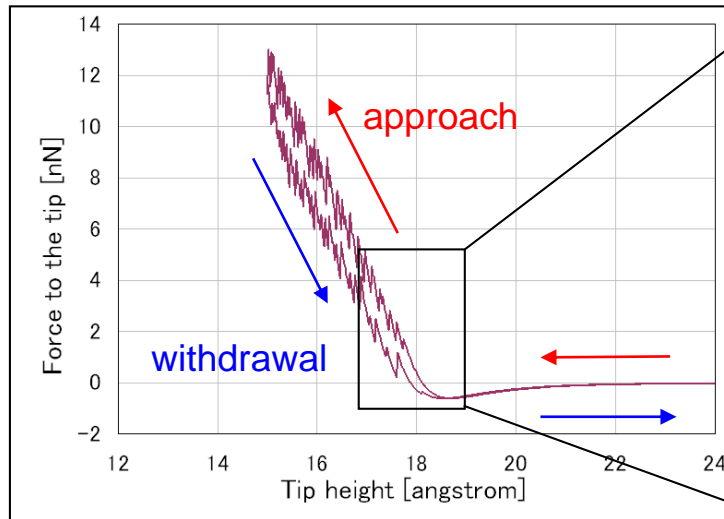
黄色の点はCa原子の位置であり、長方形の格子を形成している。

# 【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.



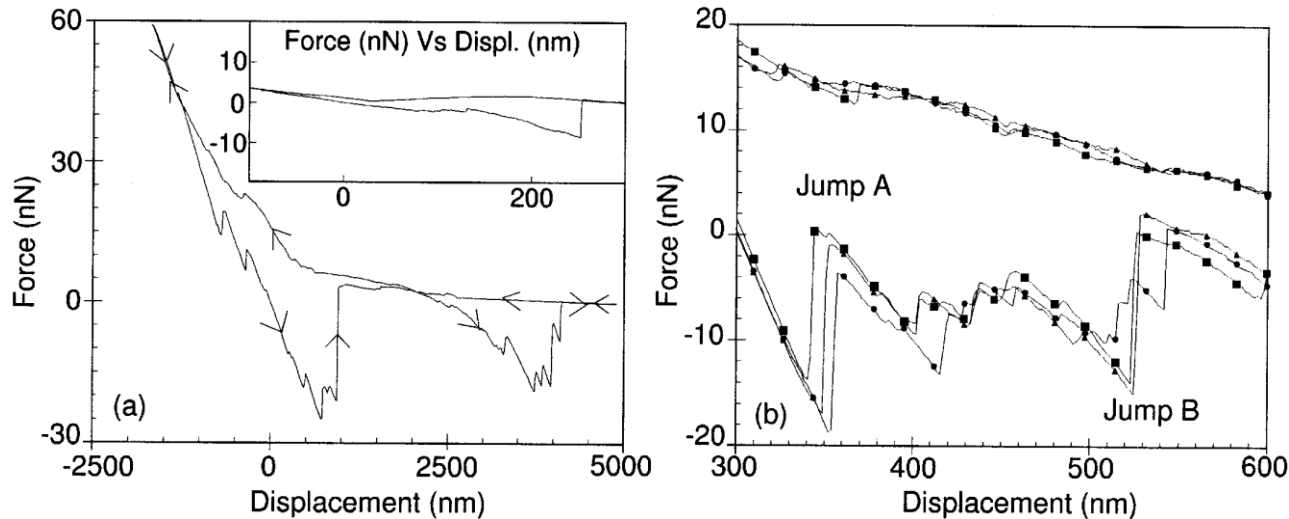
フォースカーブ(右は拡大図)

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:

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 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 $\mu\text{m}$

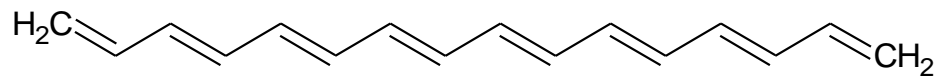
MWCNTカーペットに対して、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 探針によるフォースカーブの測定を行い、粘性や弾性を調査したもの。探針が試料を押し込んでから離れようとするとき、CNTが探針にくっついてくる。1000 nmにおいて、探針が試料から離れるときに力の急激なジャンプが現れる。探針になおくっついていてあるCNTがあり、2000 nm以上のフォースカーブの形状の原因になる。

SPMシミュレータで再現することはできない。

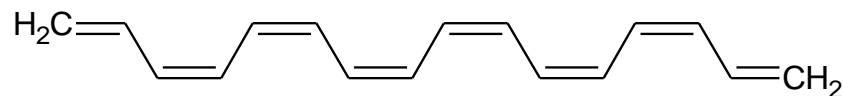
- FemAFMでは試料形状の大きな変化を扱うことができない。
- CG/MDで扱うには系のサイズが大きすぎる; 1000 nmものスケールを扱うのは現実的に不可能。
- 試料の一部が探針にくっついて剥がれることは想定していない。



# 【CG】ポリアセチレン分子の周波数シフトAFM像

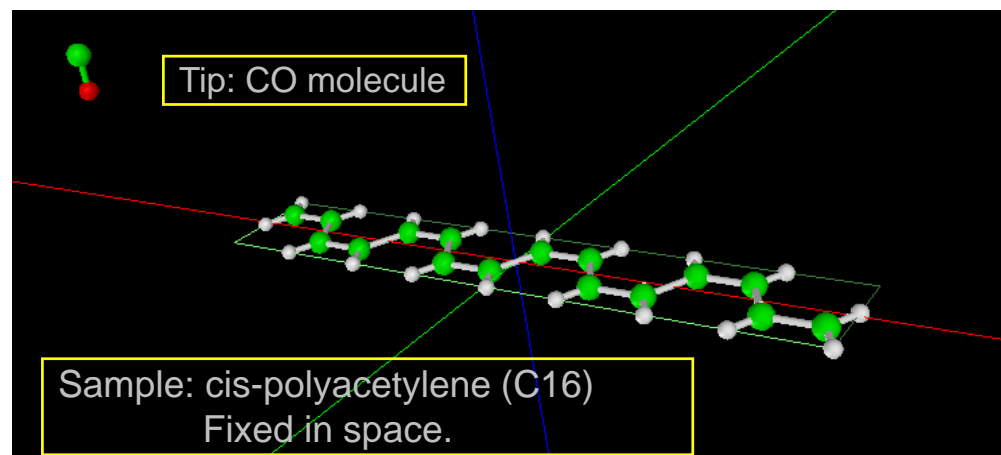
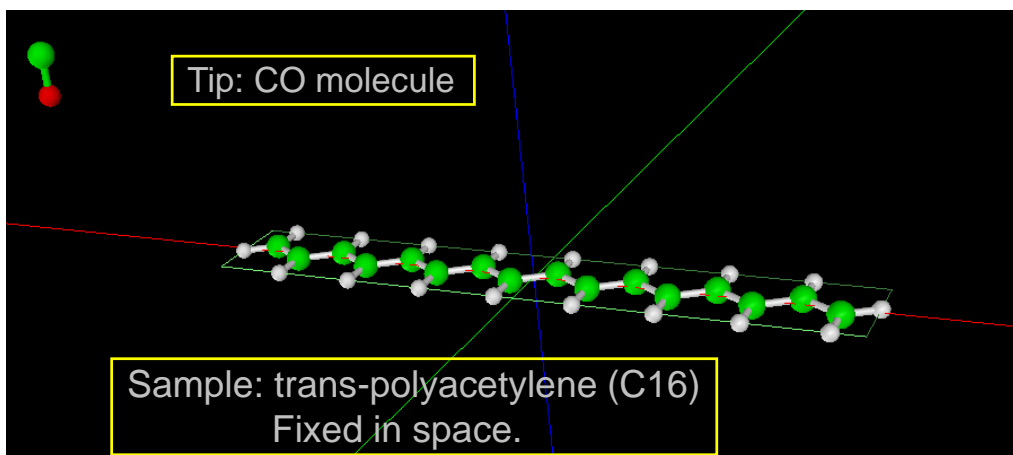


trans-polyacetylene (C16)

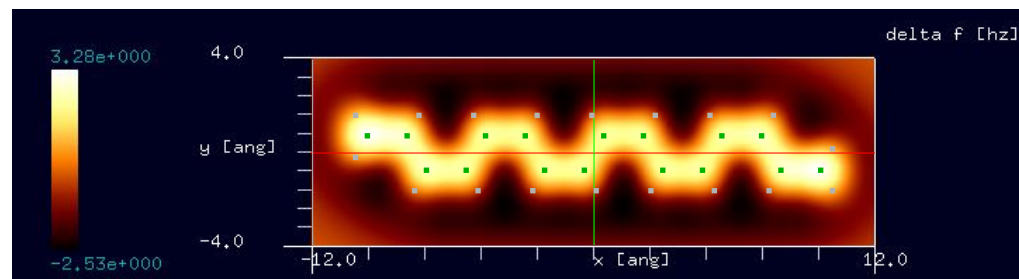
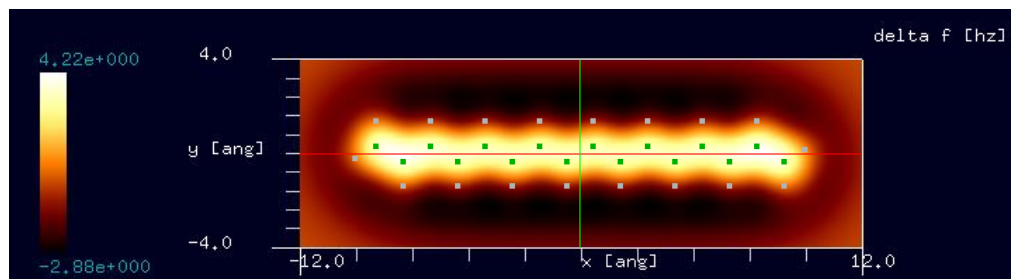


cis-polyacetylene (C16)

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



Setup configurations



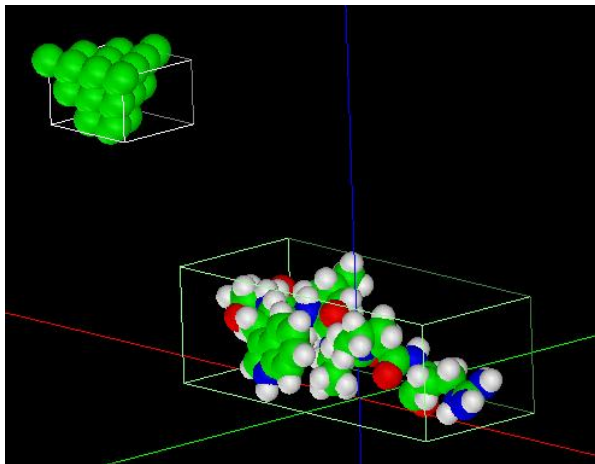
Simulated frequency shift AFM image

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

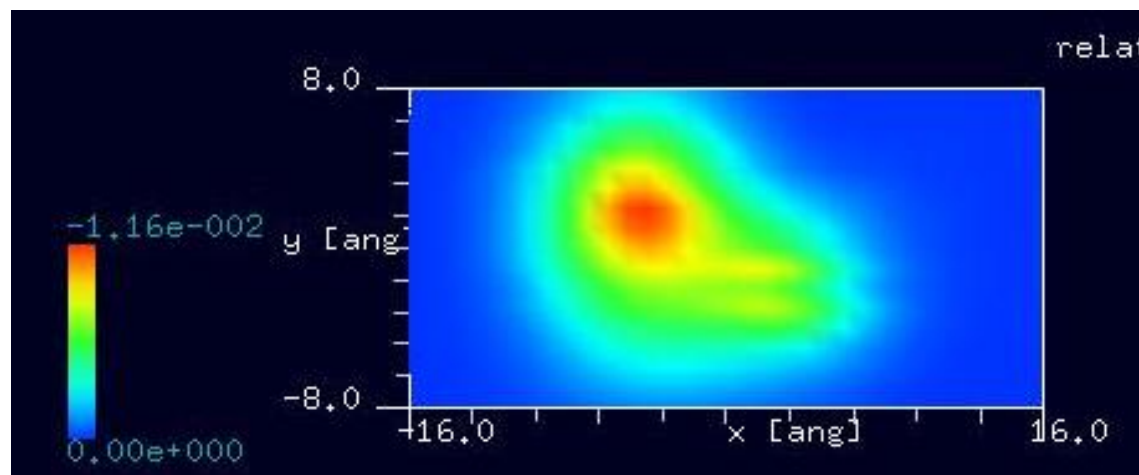
# 【MD】抗血管新生ペプチドのAFM像シミュレーション

## 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 Å x 16 Å x 5 Å

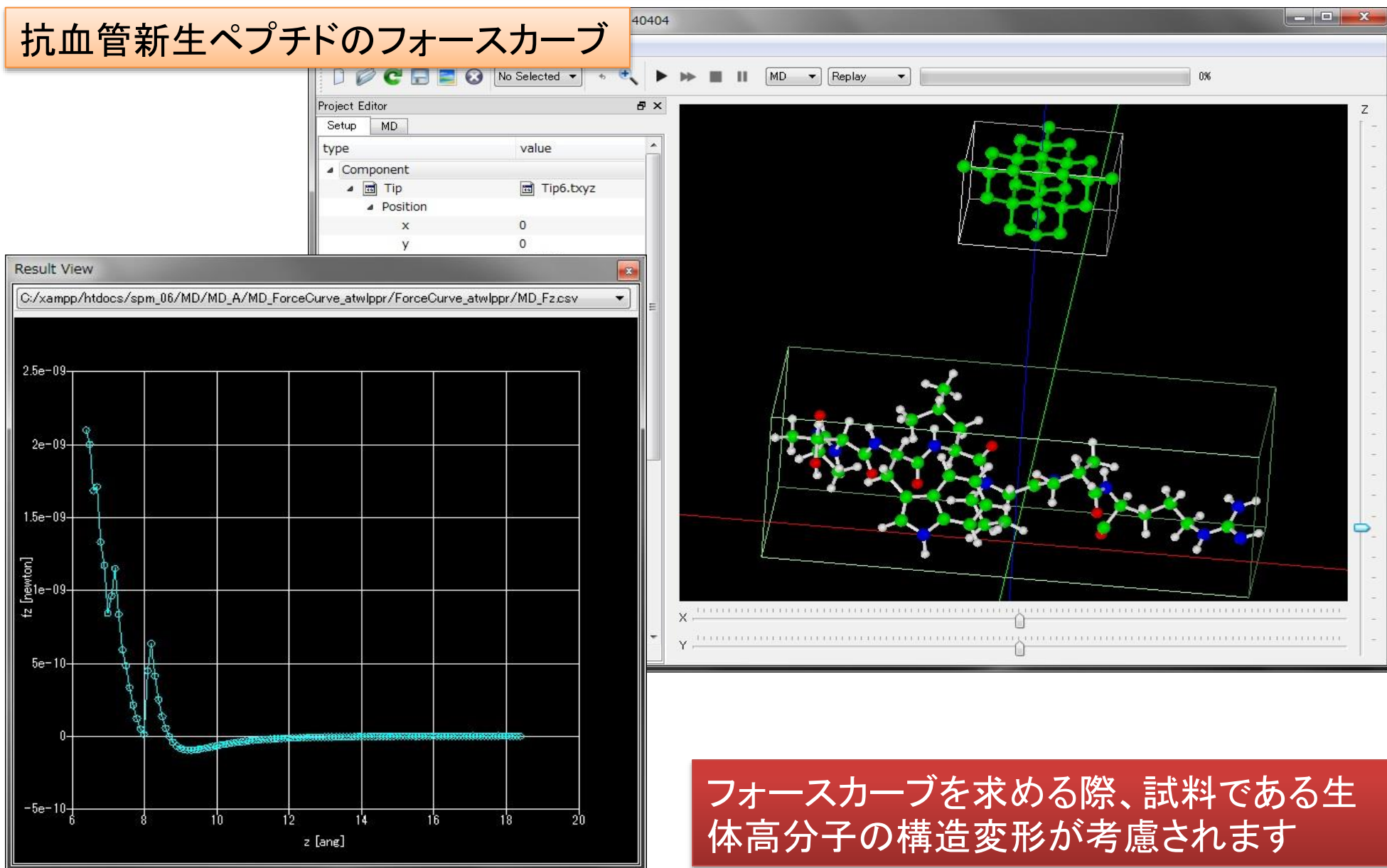
分子の変形を考慮に入れた、  
周波数シフトAFM像シミュレーション  
N端側のA, T残基を固定。他は変形可。



生体分子の  
周波数シフト  
AFM像がÅ  
オーダーで手  
軽に求められ  
ます

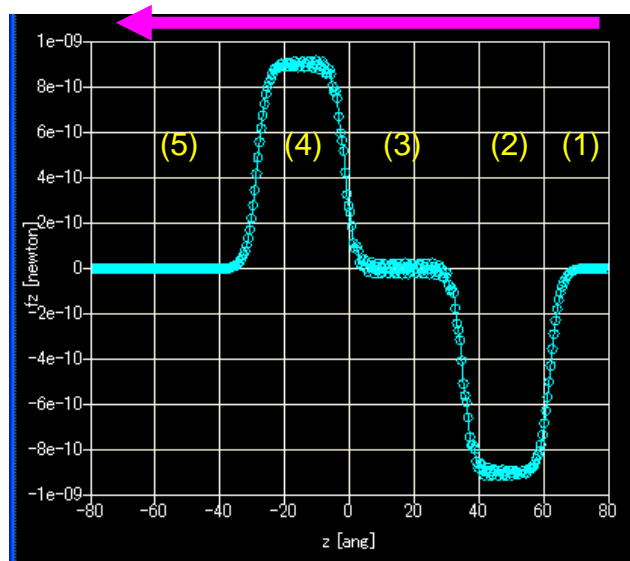
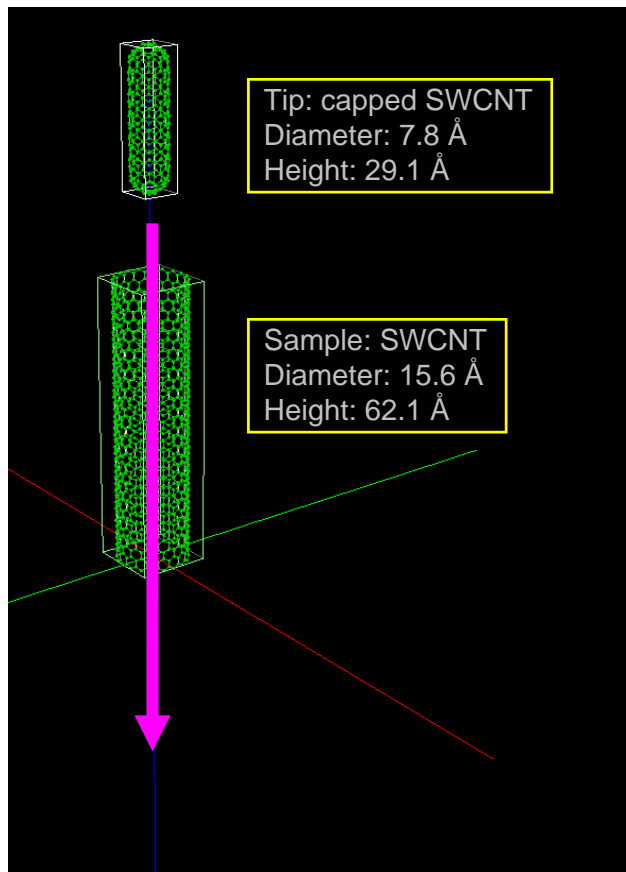
# MD(分子動力学AFM像シミュレータ)

## 抗血管新生ペプチドのフォースカーブ

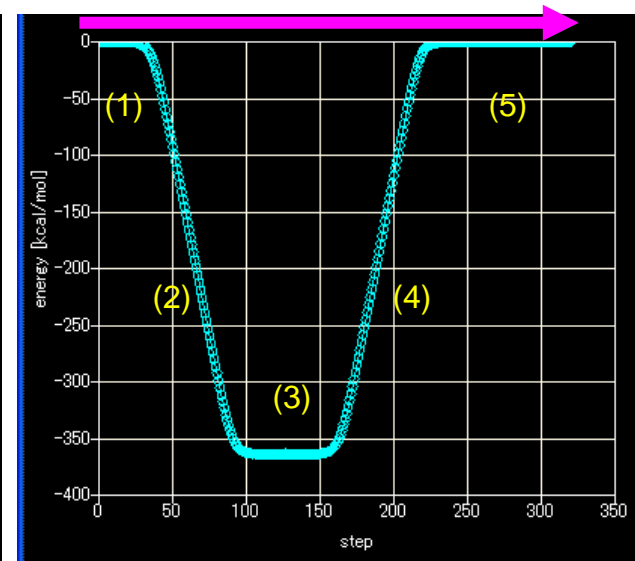


フォースカーブを求める際、試料である生体高分子の構造変形が考慮されます

# 【MD】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。

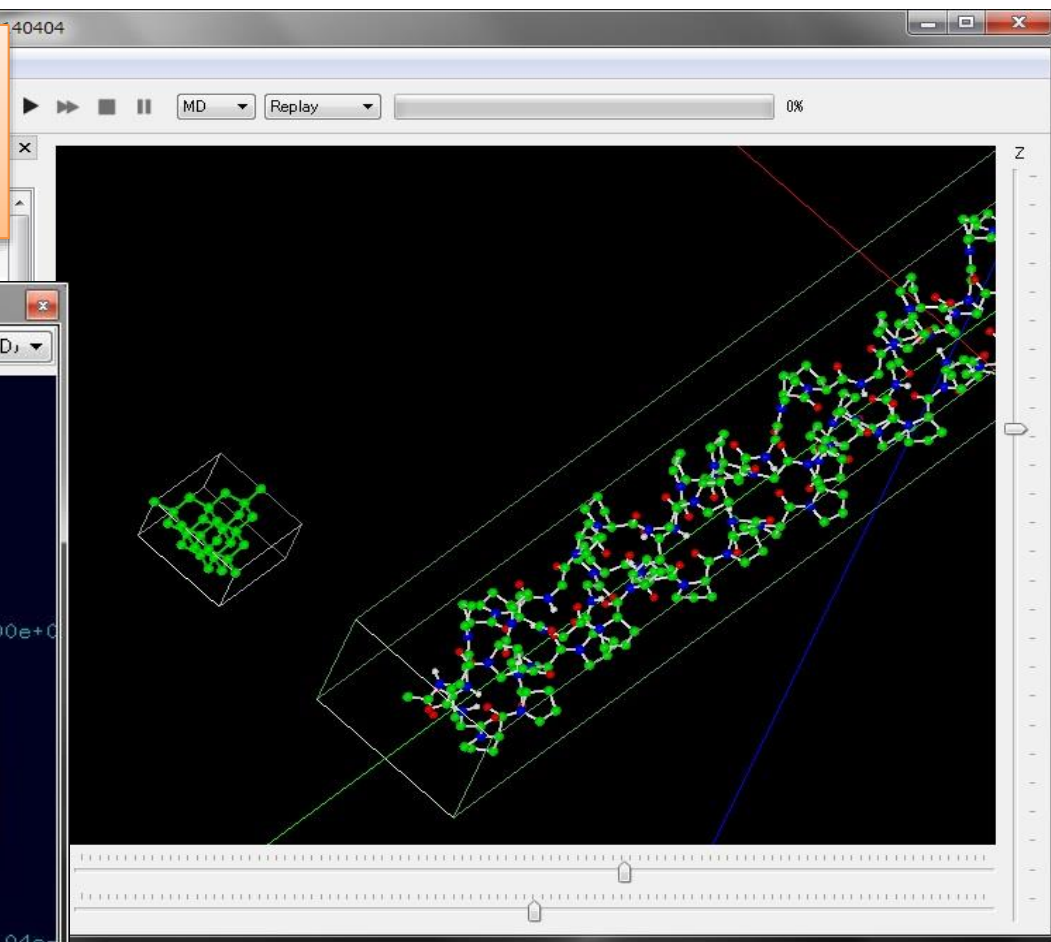
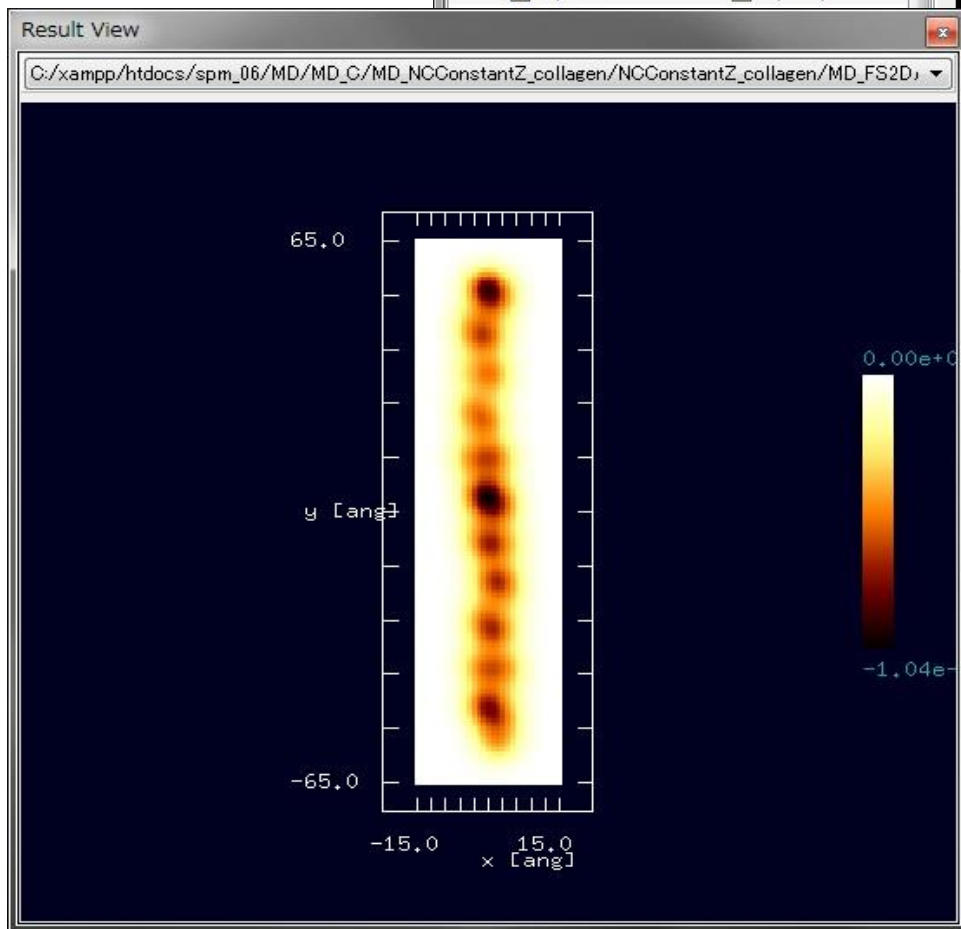
- (1) 細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域。
- (2) 細いCNTが太いCNTに入り込んでいく領域。
- (3) 細いCNTが太いCNTに完全に包まれ、筒の内部を移動している領域。
- (4) 細いCNTが太いCNTから出て行く領域。
- (5) 細いCNTと太いCNTとの間に相互作用がない領域。

(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

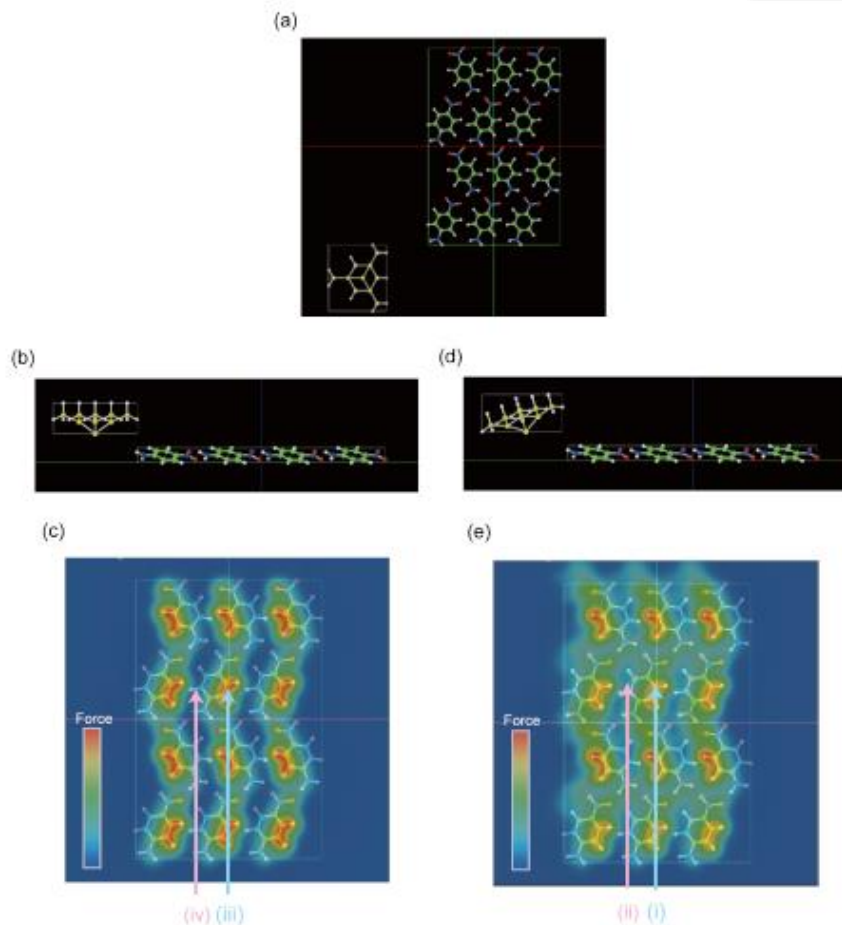
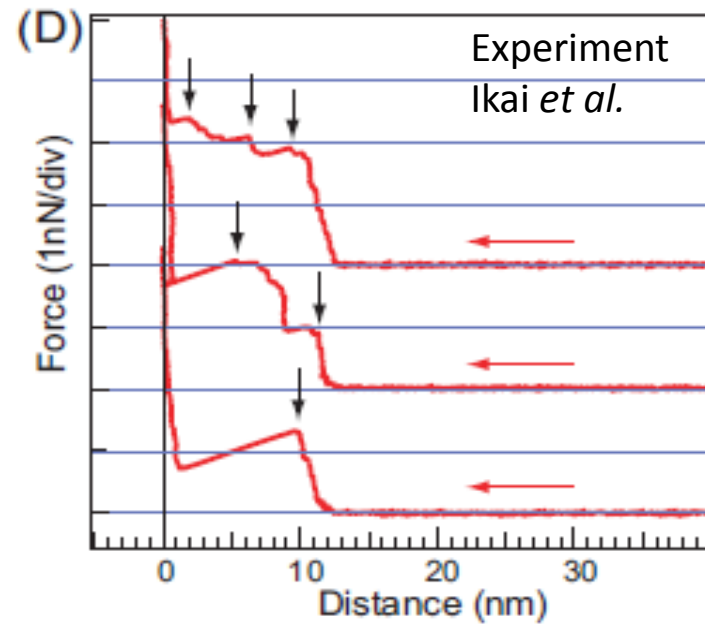
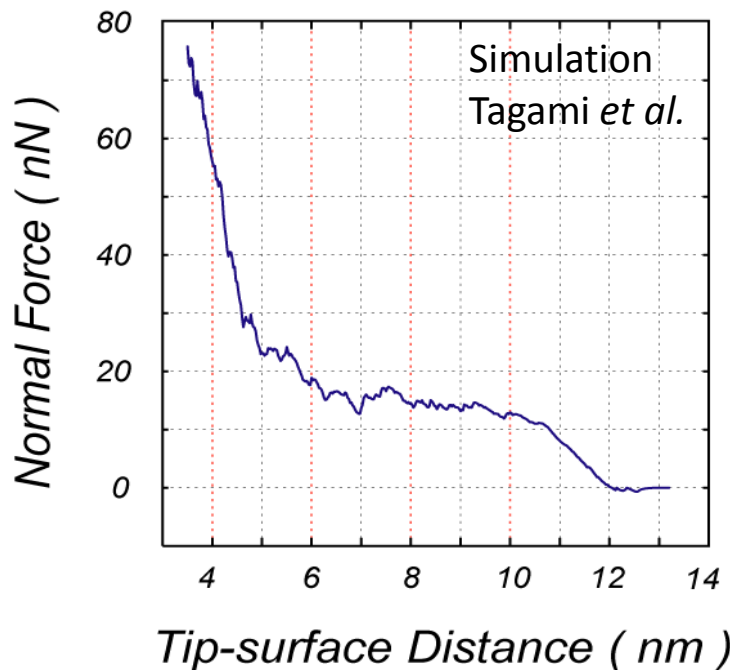
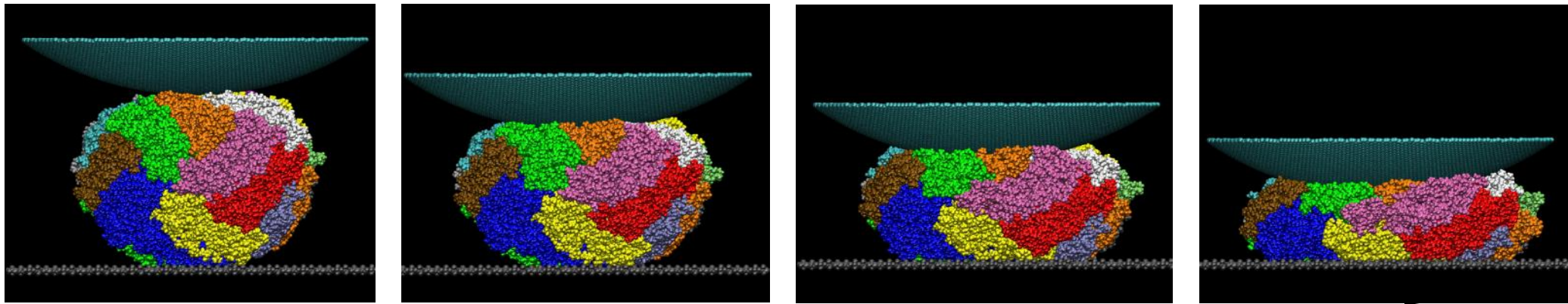


Figure S1. *p*-Nitroaniline (101) surface and Si<sub>10</sub> tip. Top and side views of the symmetric tip are shown in panels a and b. The simulated tip-surface force distribution is in panel c. The tip was tilted by 17° as shown in panel d and the force simulated with the tilted tip is shown in panel 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).



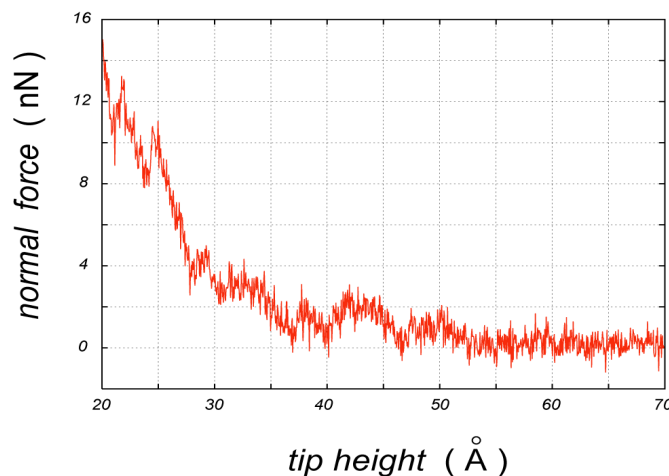
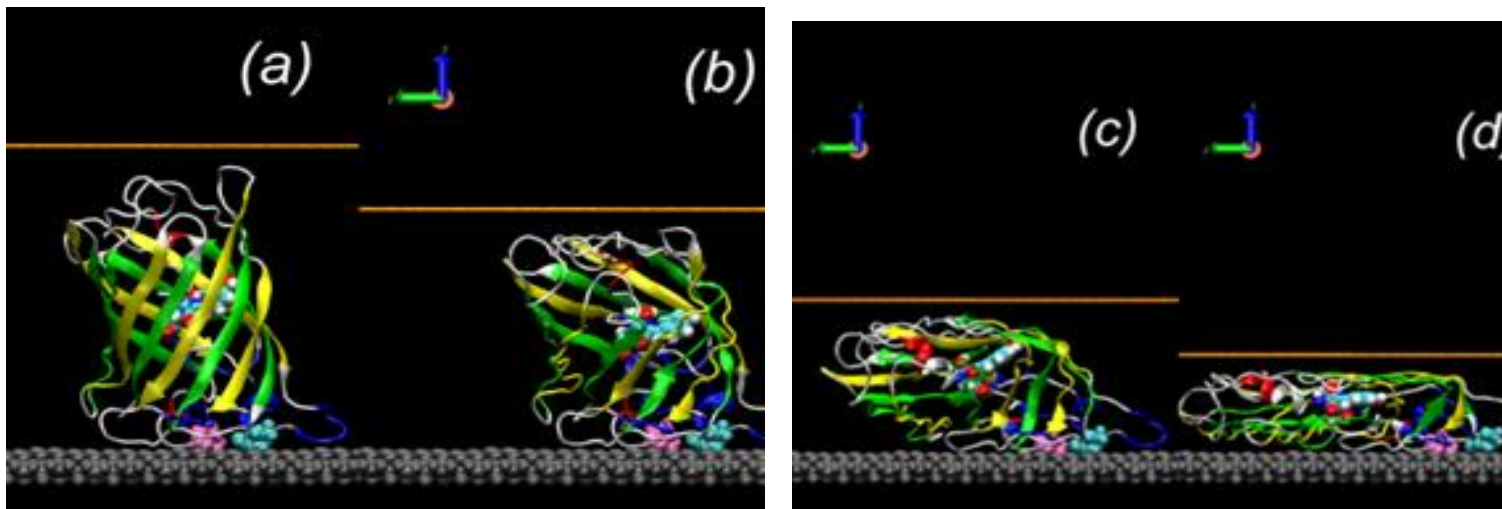
# 【MD】 GFPの圧縮実験

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



たんぱく質分子の  
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

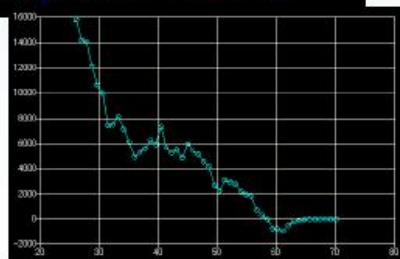
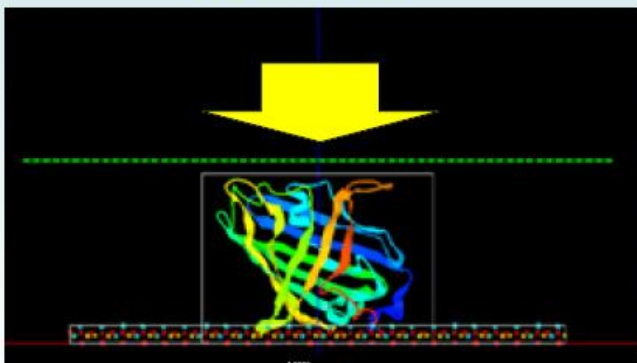
## MD たんぱく質分子に関するナノ力学実験

### 計算例

蛋白質の計算 (MD)

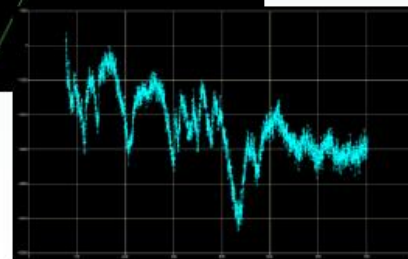
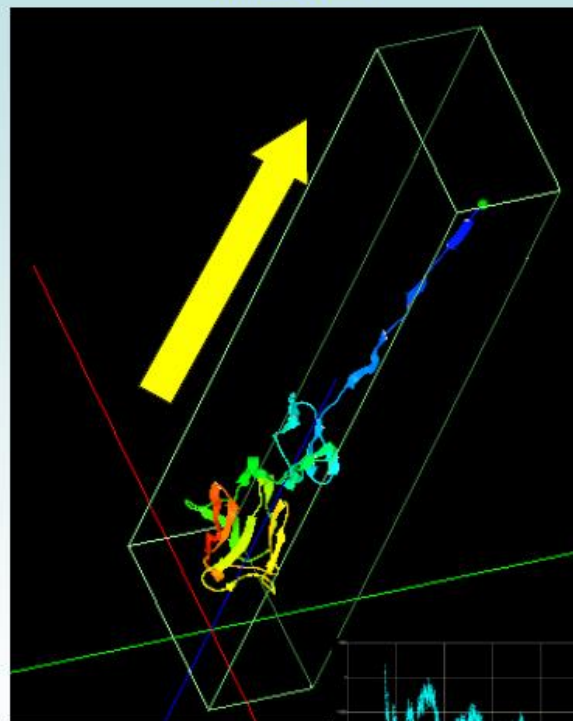
蛋白質を変形させながら  
探針に作用する力を計算

押しつぶす



タンパク質分子の  
構造変形を再現し  
ます

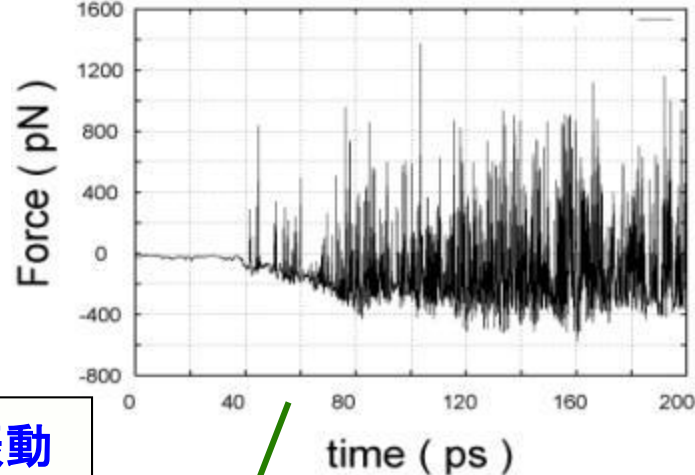
引っ張る



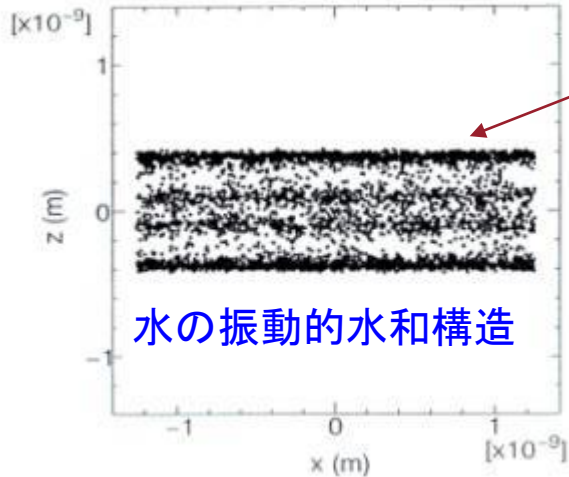
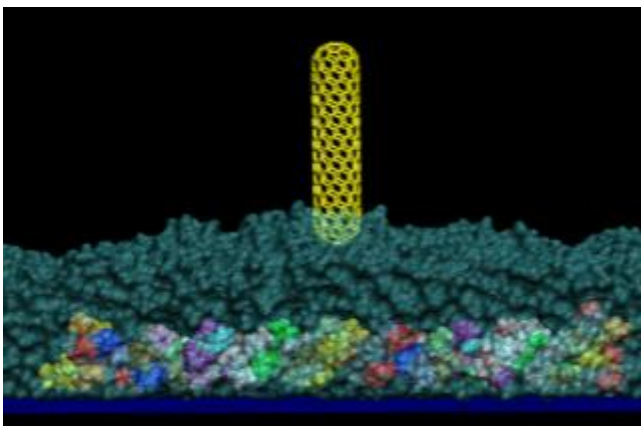
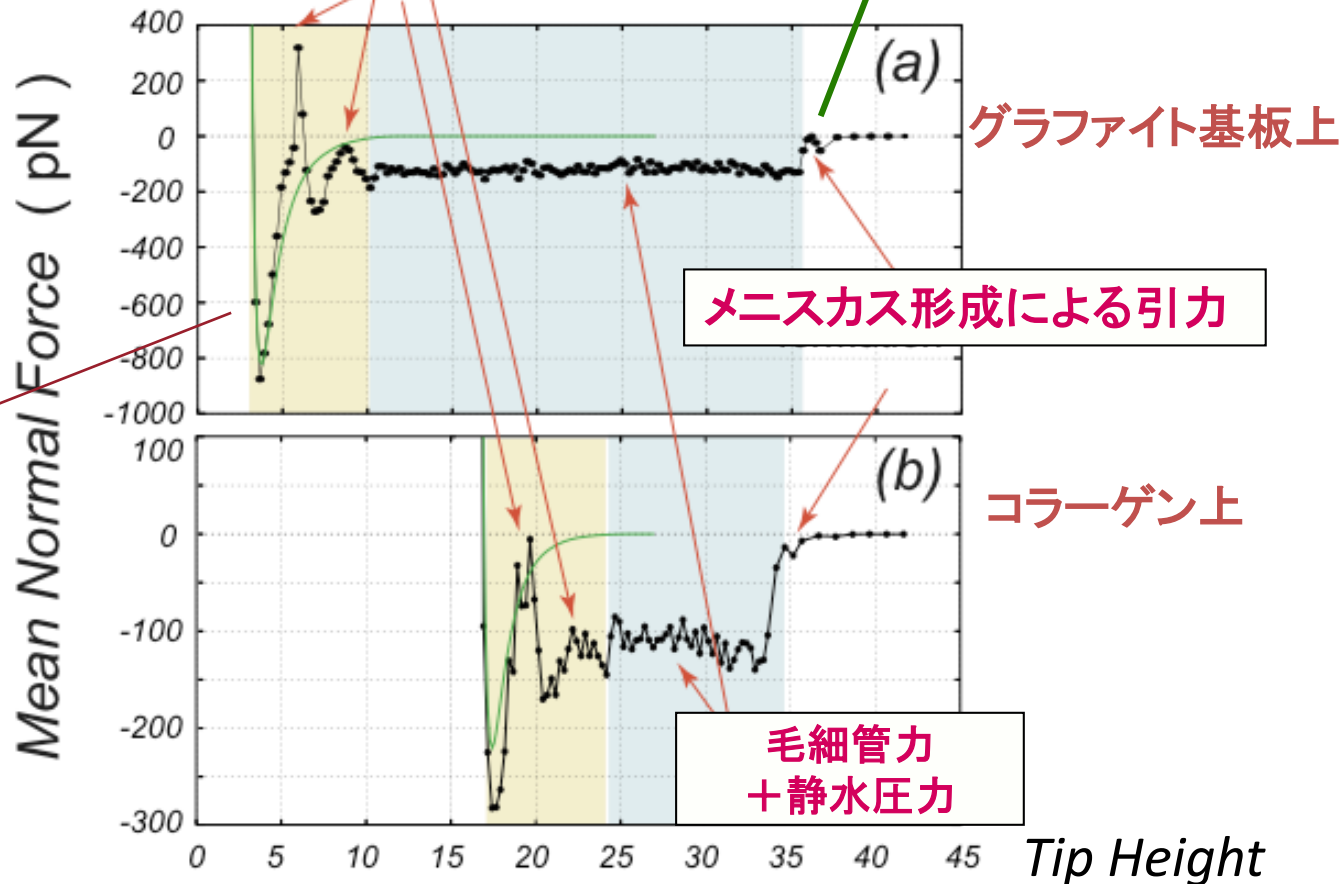
MD法によって、タンパク質分子の探針(グラファイト)による押しつぶし、および引き延ばしをシミュレートしたときのフォースカーブを計算できる。

# 【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

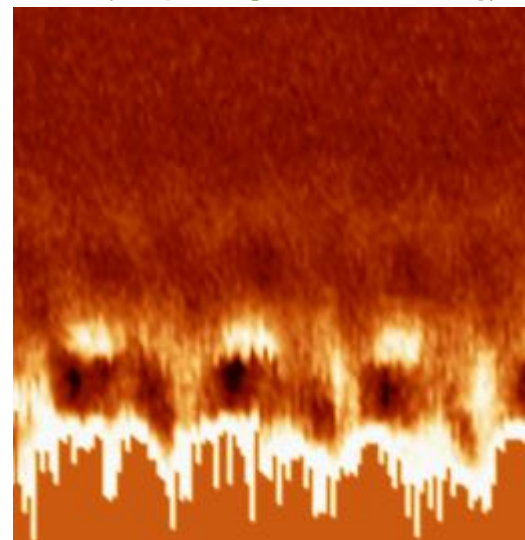
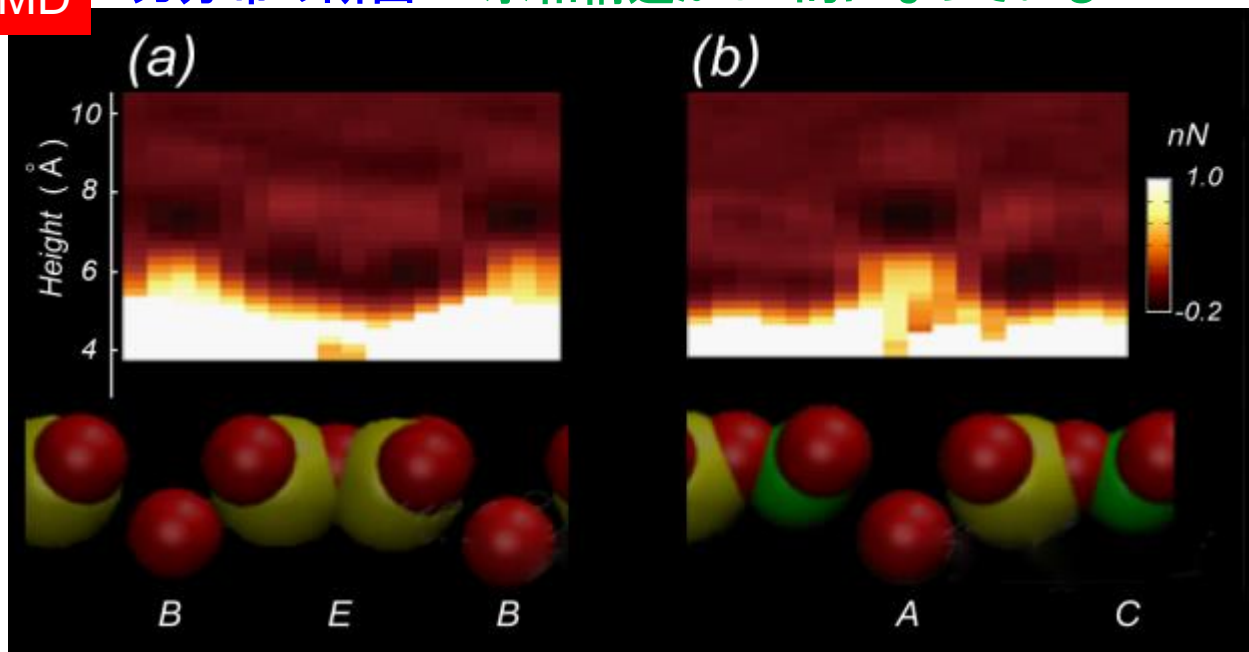


水の振動的水和構造

# 【MD】水とマイカ表面の界面構造

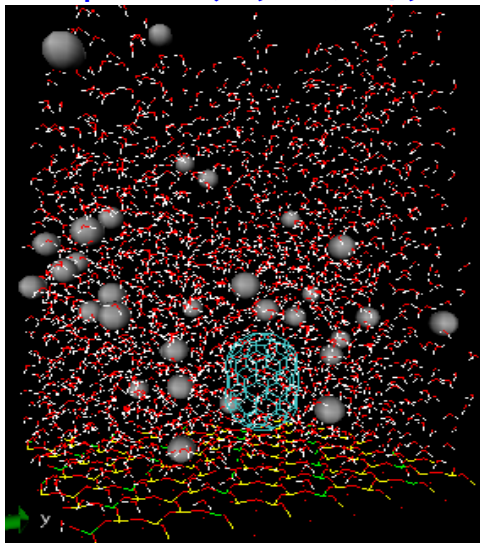
MD カ分布の断面 水和構造が3D的になっている

AFM実験 京大山田教授

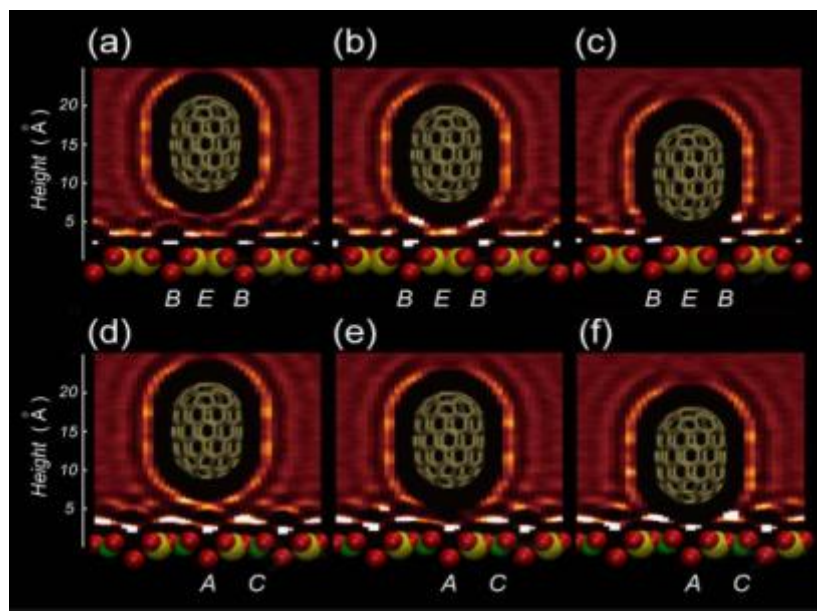
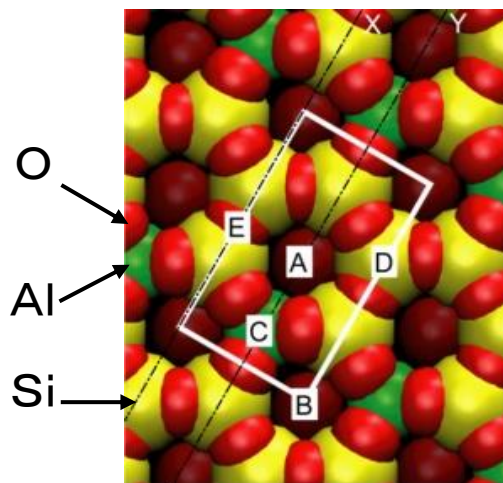


水分子の分布

MD中のスナップショット



マイカ試料モデル

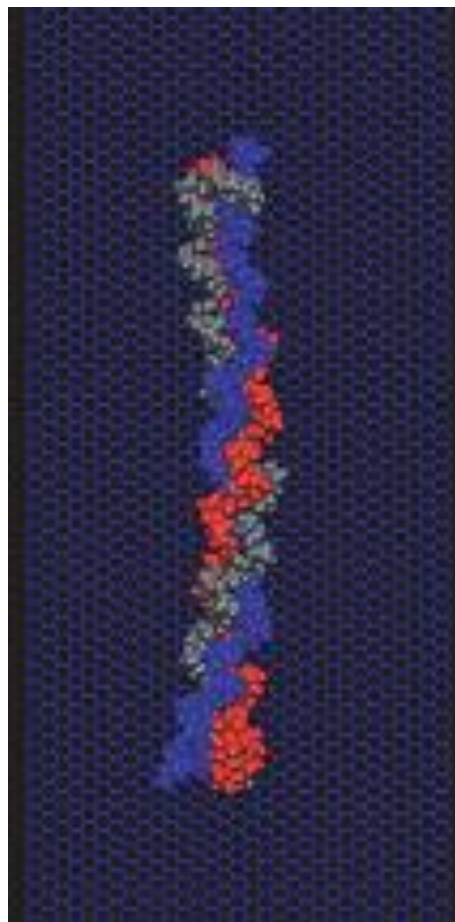


# 【MD】HOPG基板上のコラーゲンのAFMシミュレーション

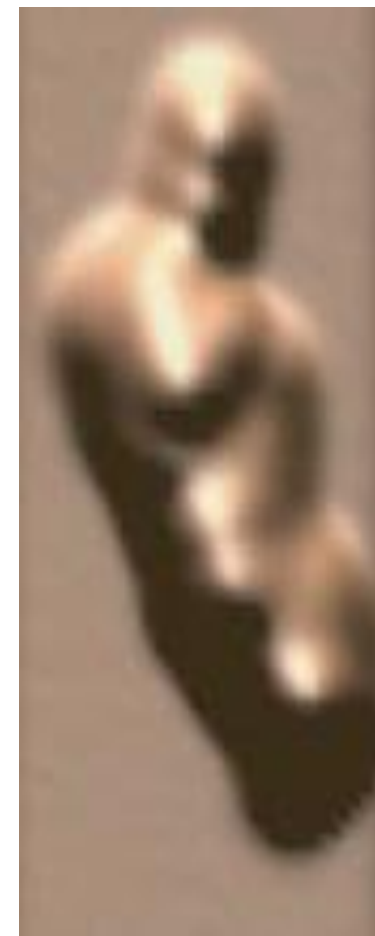
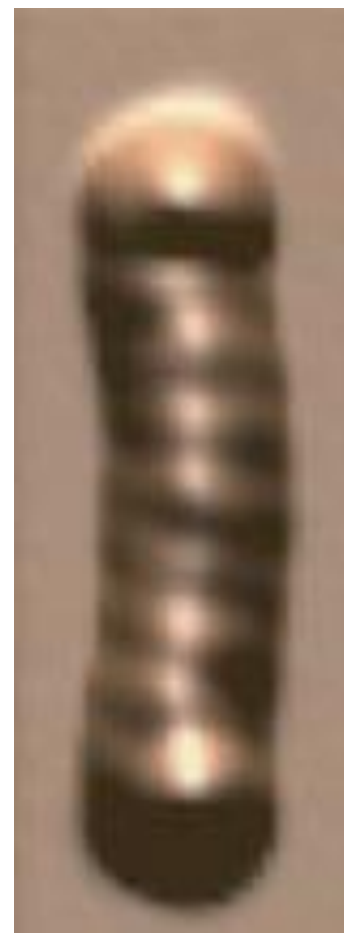
## Example of AFM imaging simulation

AFM imaging of collagen adsorbed to the HOPG substrate

Molecular model



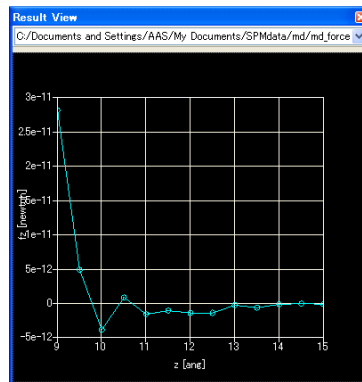
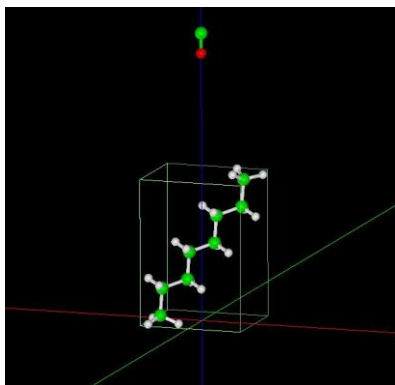
Simulation result



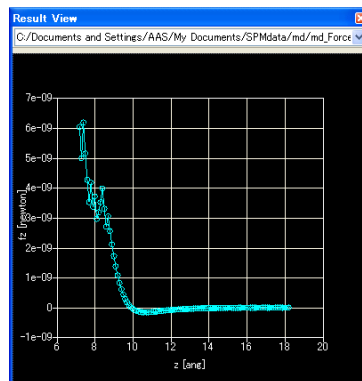
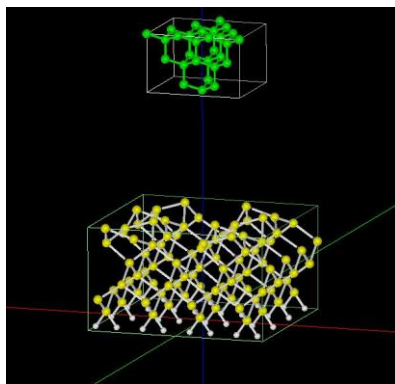
# 【MD】フォースカーブ測定モード

MD

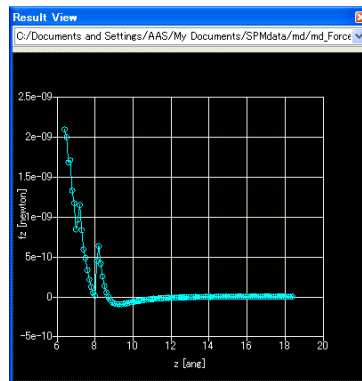
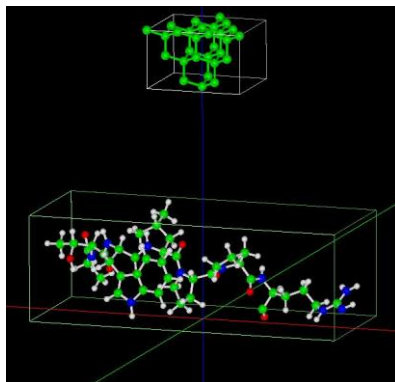
あるxy位置で探針を試料に近づけ、探針に作用する力を計算します。



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



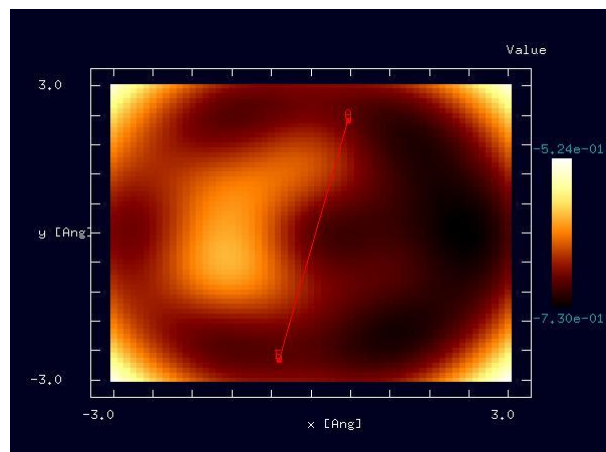
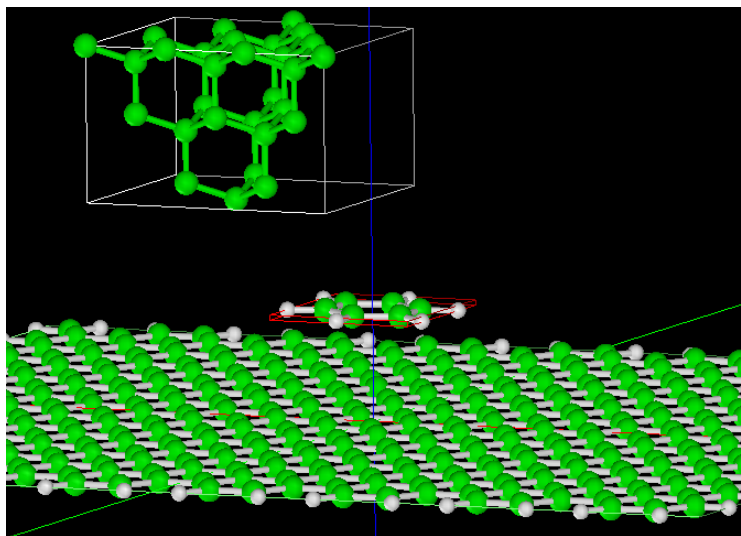
抗血管新生ペプチドのフォースカーブ

生体分子試料のフォースカーブ  
が求められます

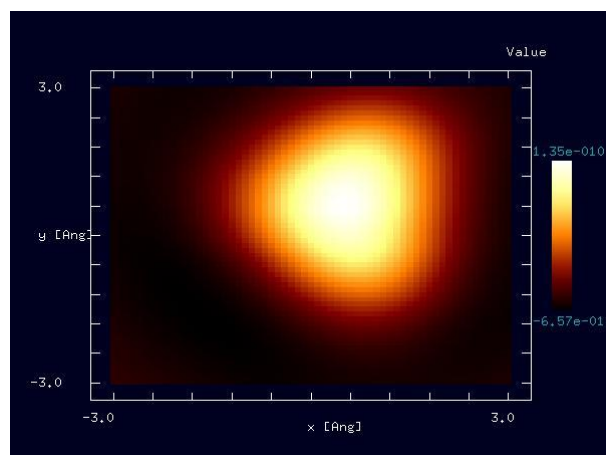
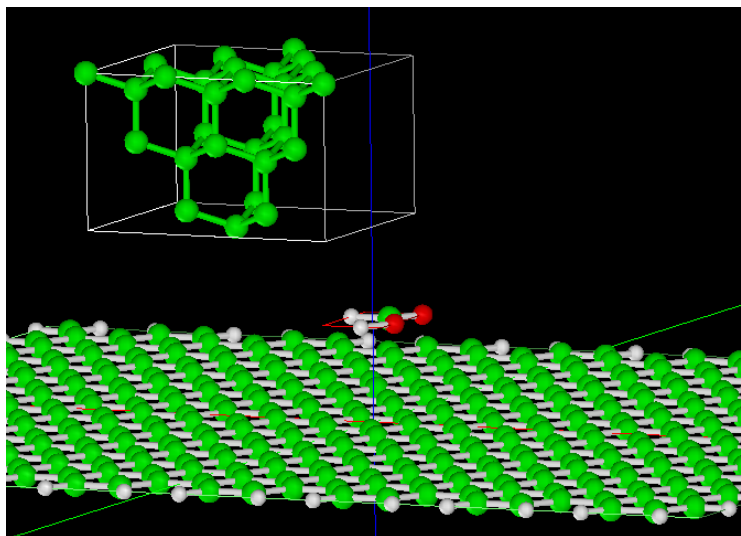
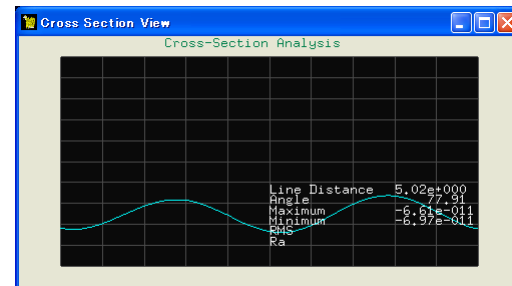
# 【MD】高さ一定モード

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。

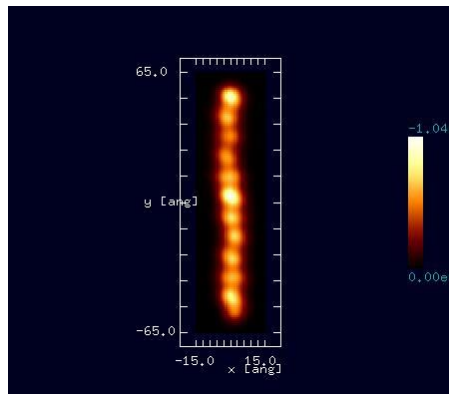
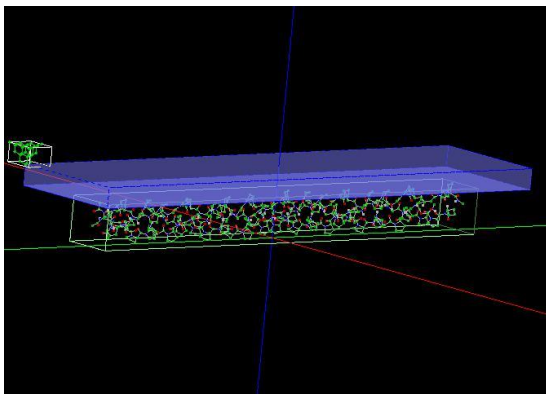


高さ一定モードでHOPG基板上の蟻酸を走査し、探針に作用する力を計算します。

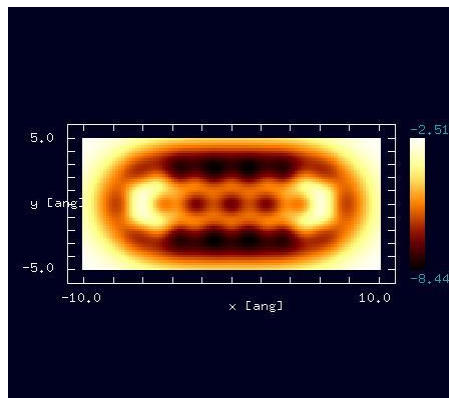
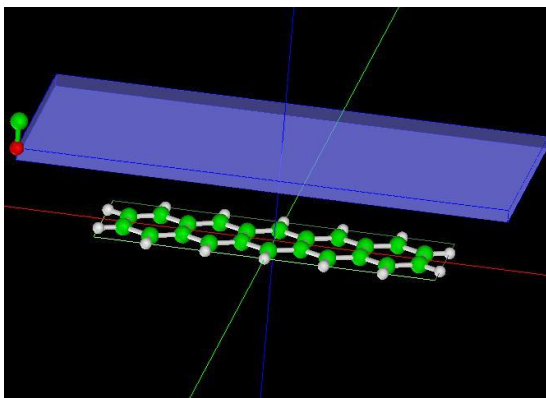
HOPG上に、あらゆる種類の有機分子を配置してシミュレーションができます

# 【MD】高さ一定・ノンコンタクトモード

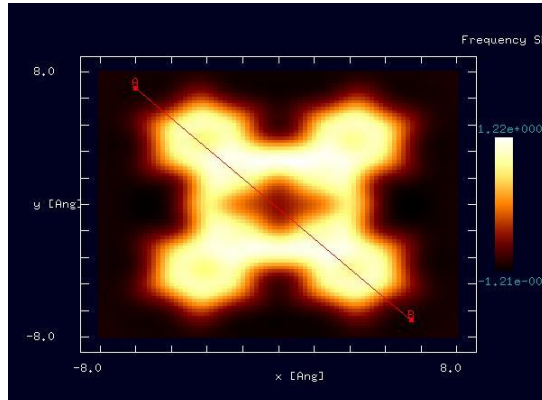
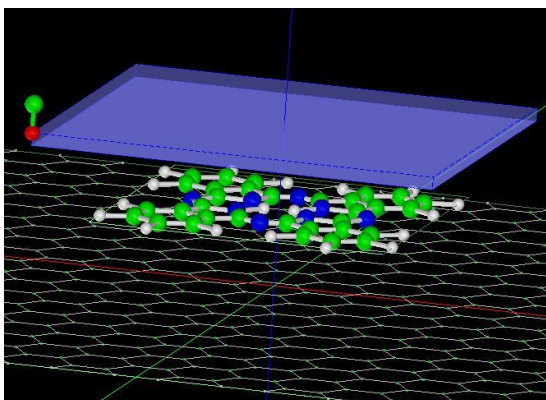
**MD** 探針を振動させながら高さ一定で平面上を走査し、周波数シフトを計算します。



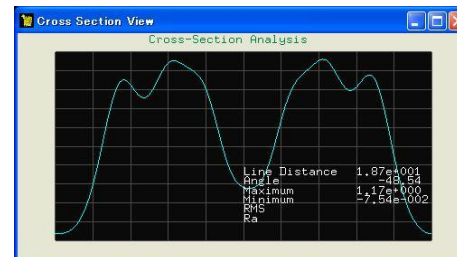
ノンコンタクトモードでコラーゲン分子を走査したときの、周波数シフト像を計算します。



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。



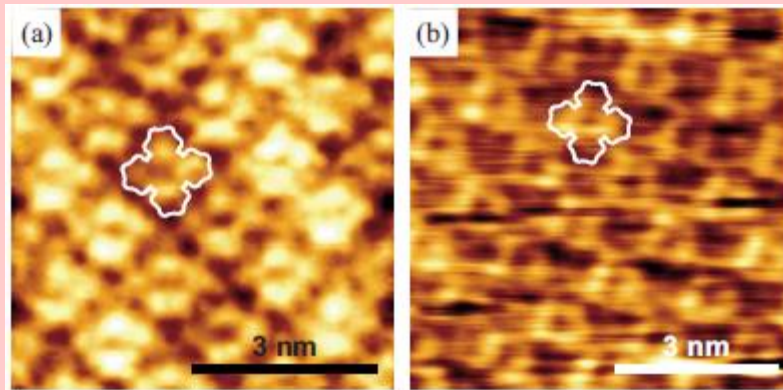
ノンコンタクトモードでフタロシアニン分子を走査したときの、周波数シフト像を計算します。





## 【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 nm<sup>2</sup>,  $\Delta f = -450$  Hz. (b) 7x7 nm<sup>2</sup>,  $\Delta f = -134$  Hz.

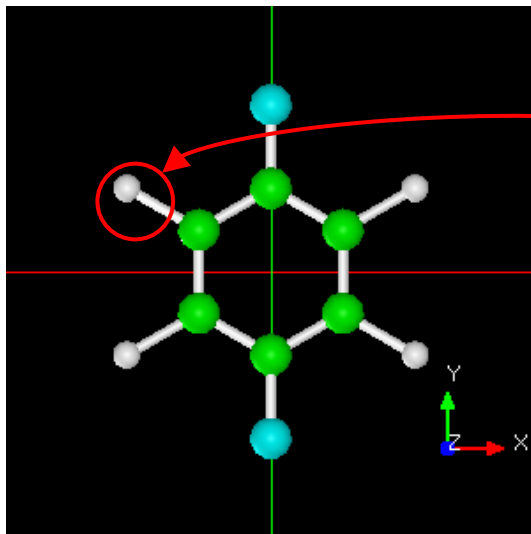
T. Ichii et al, Journal of Applied Physics 107, 024315 (2010).

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

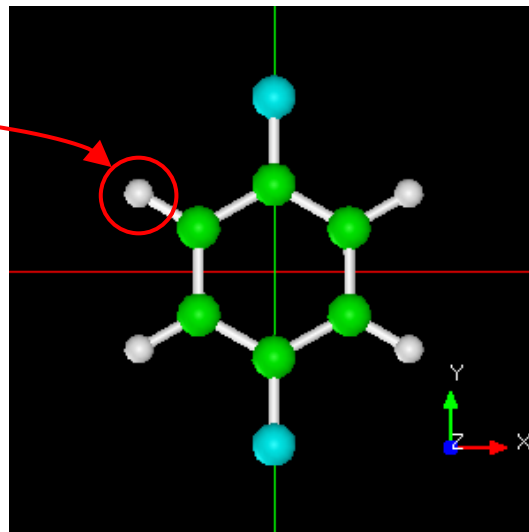
# 【MD】緩和計算

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

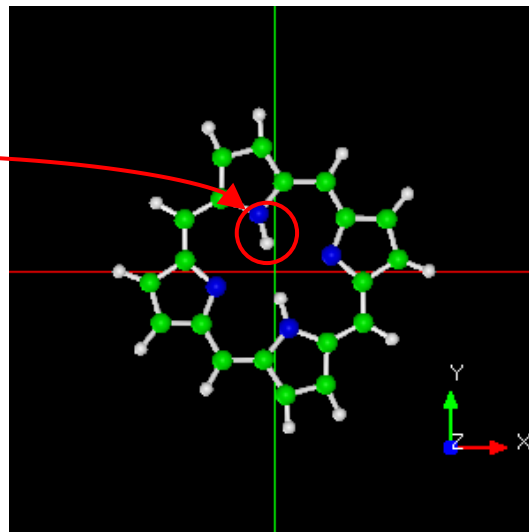
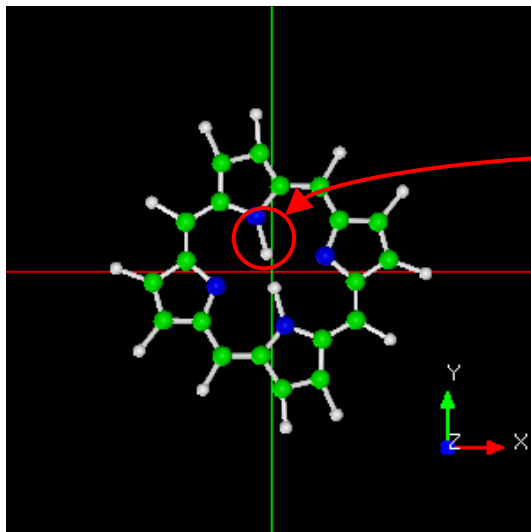


緩和計算後



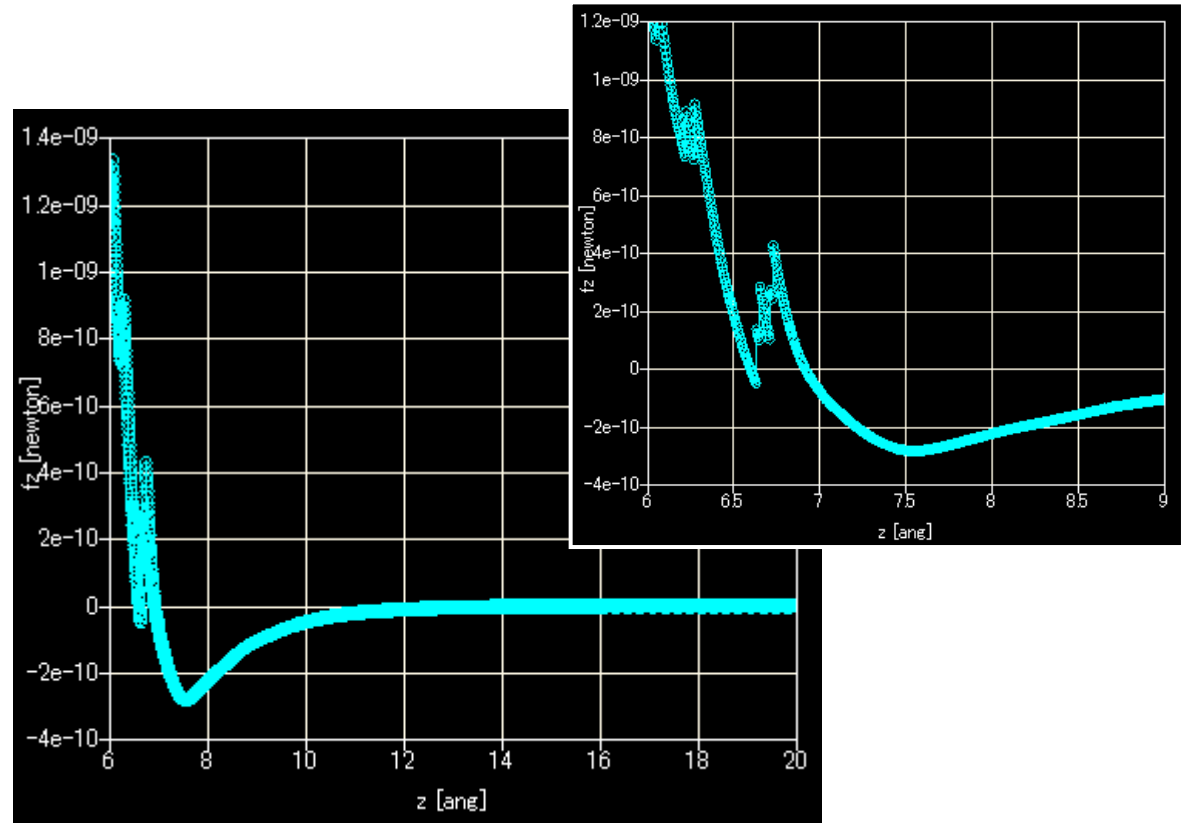
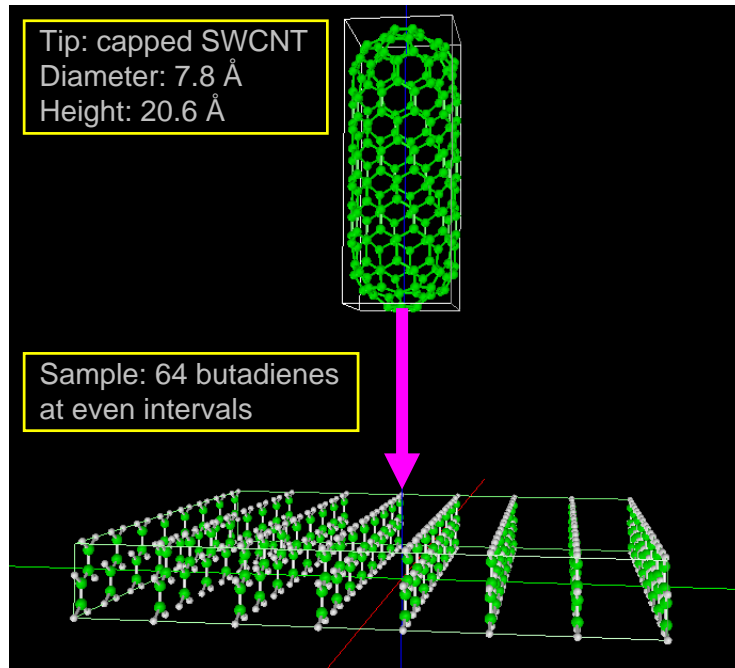
ジクロロベンゼン

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

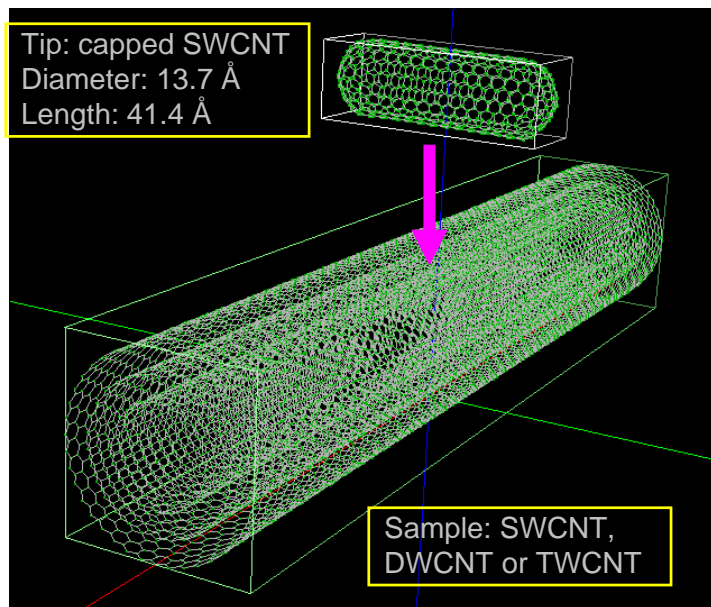
# 【MD】ブタジエン分子を基板上に並べ、CNT探針を接近させてフォース・カーブを測定



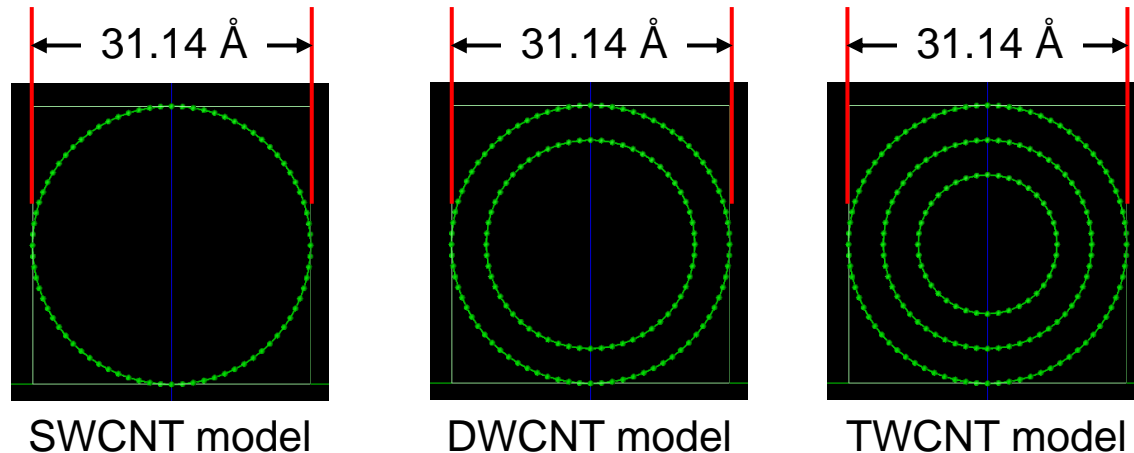
フォースカーブの計算結果。右上は拡大図。  
横軸は探針モデルの底部のz座標、縦軸はz軸上向きを正として探針が受ける力を表す。

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)



## Cross section of sample models



Interlayer distance = 3.89 Å<sup>(\*1)</sup>.

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

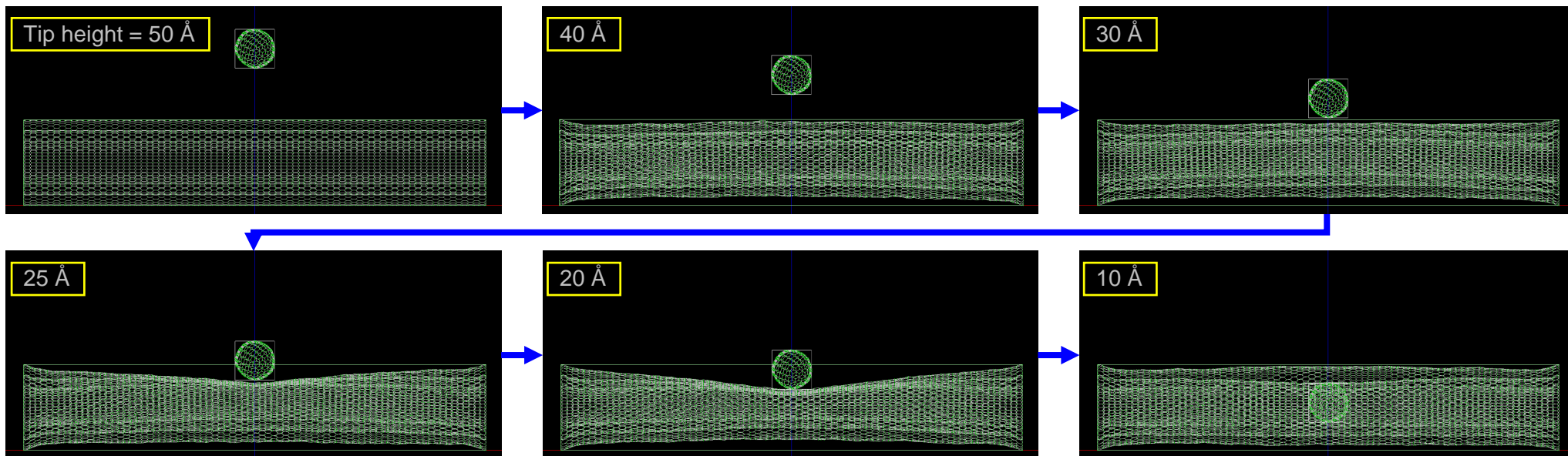
MM3 force field parameter  
Atom ID 2 (C<sub>sp2</sub> alkene) was assigned.

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

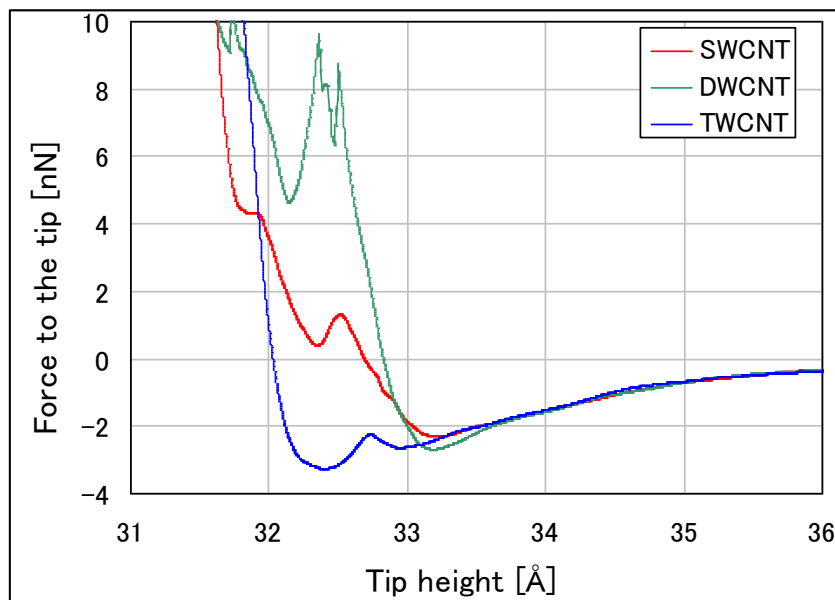
カーボンナノチューブの形状データ作成は、専用ソフト SetModelで簡単に行えます

(\*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)



Bankrupted



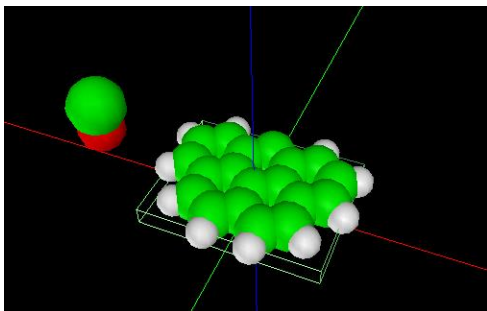
探針が試料に近づくと、探針が受ける力は引力から斥力に転じる。斥力のカーブがSWCNTでは緩やかなのに対してDWCNT, TWCNTでは急激に立ち上がる。つまり、SWCNTは横から押し込まれると弱く反発するのに対して、DWCNTやTWCNTは強く反発する。内側にあるCNTが支えとなって反発力を強めていると推察される。

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

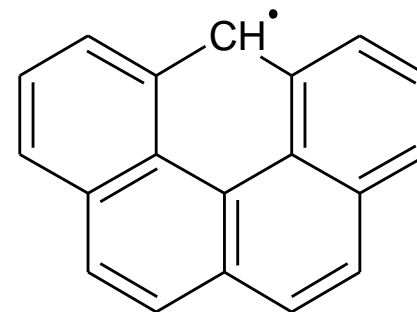
- 分子動力学を考慮したシミュレーションにより、AFM測定過程での、探針・試料の形状変形を求めることが可能です
- 高分子中の、ある原子は固定し、別の原子は変形可能なように指定して、緩和過程を調べることも可能です
- 高分子の周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることが可能です

# 【DFTB】Olympiceneの周波数シフトAFMシミュレーション

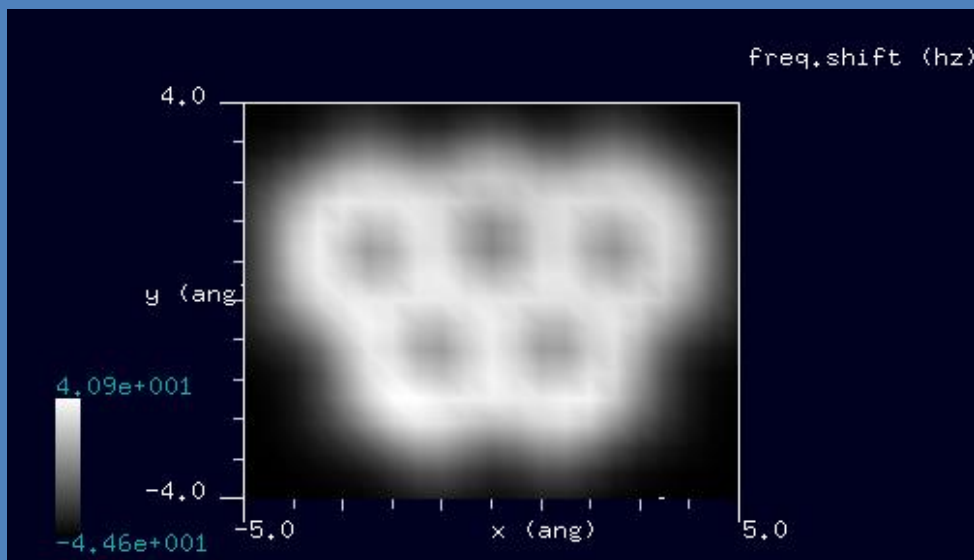
nc-AFM simulation of an Olympicene radical,  $C_{19}H_{12}$



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

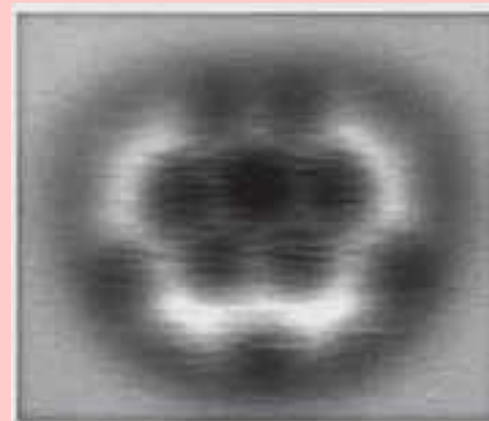


## Simulated result



## cf. Experiment

nc-AFM, Olympicene on Cu(111)

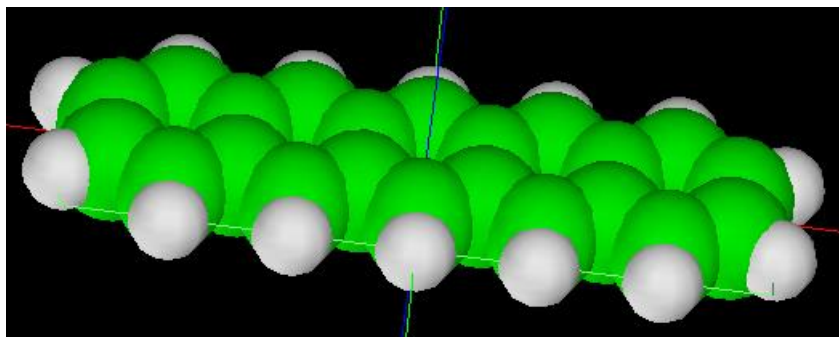


Experiment by Leo Gross et al.

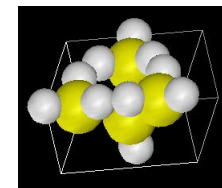
Ed. by Jon Edwards, RSC NEWS, JUNE 2012,  
RSC News editorial office, Thomas Graham House

# 【DFTB】ペンタセン分子のAFM, STM観察とシミュレーション

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$  (AFM, KPFM用)  
または  $\text{Si}_4\text{H}_9$  (STM用)  
試料: ペンタセン分子

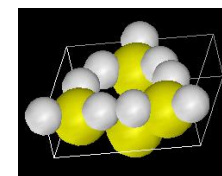


ペンタセン



$\text{Si}_4\text{H}_{10}$

AFM, KPFM用探針



$\text{Si}_4\text{H}_9$

STM用探針

## 実測画像



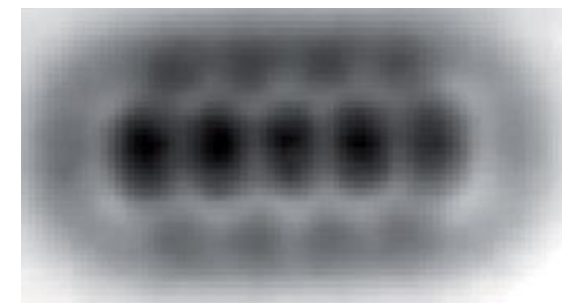
STM HOMO

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



STM LUMO

同左

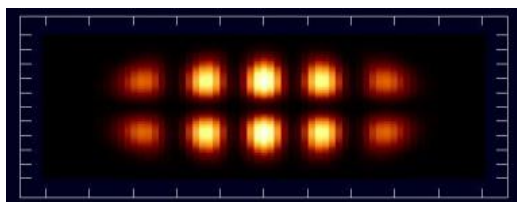


NC-AFM

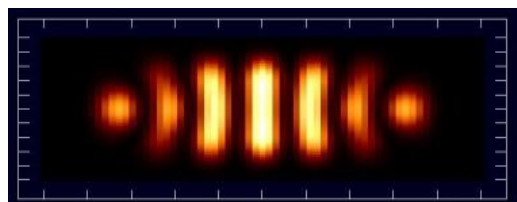
Science 325, 1110–1114 (2009)

## DFTB

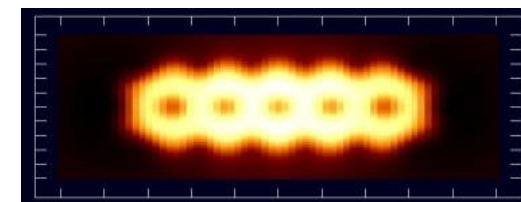
## シミュレーション 結果



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

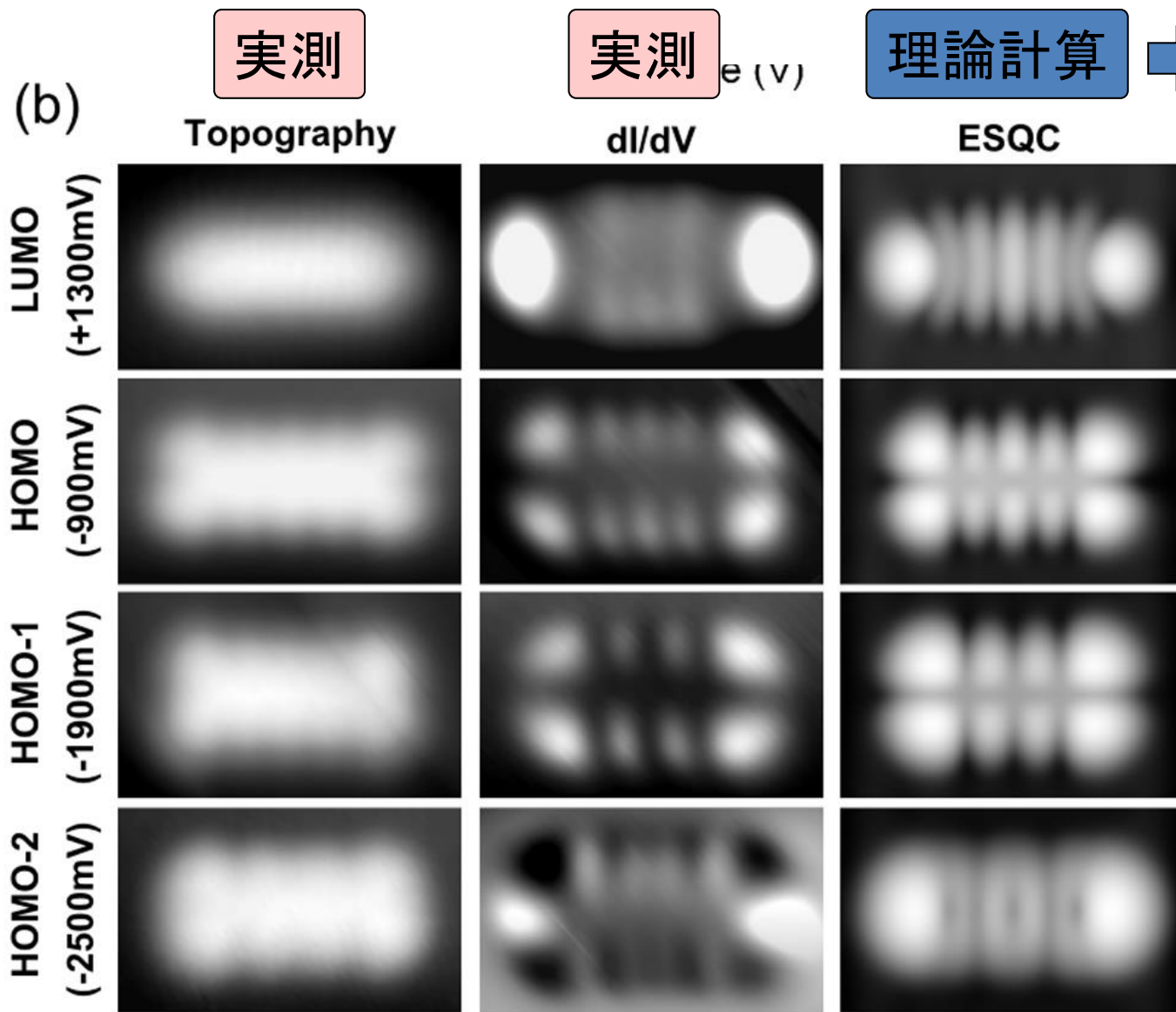


AFM 探針-試料間の距離4.0 Å



## 【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。

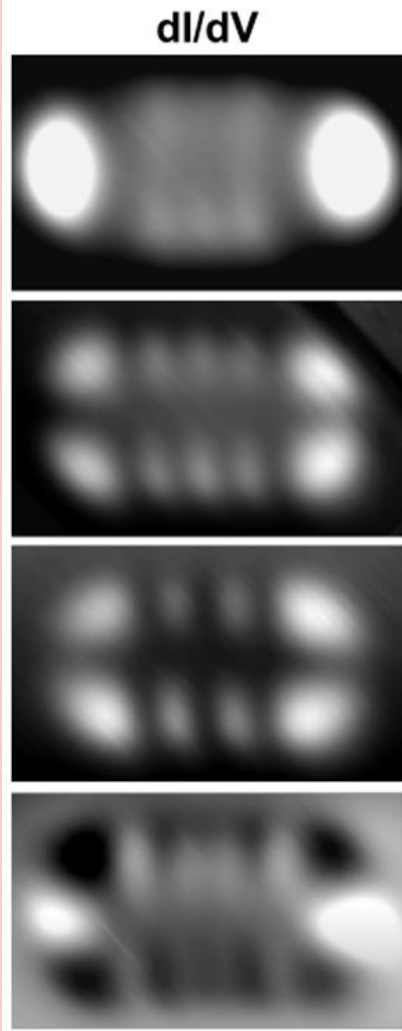
# [DFTB] Constant current STM image of pentacene

Ref. Pentacene on Au(111)

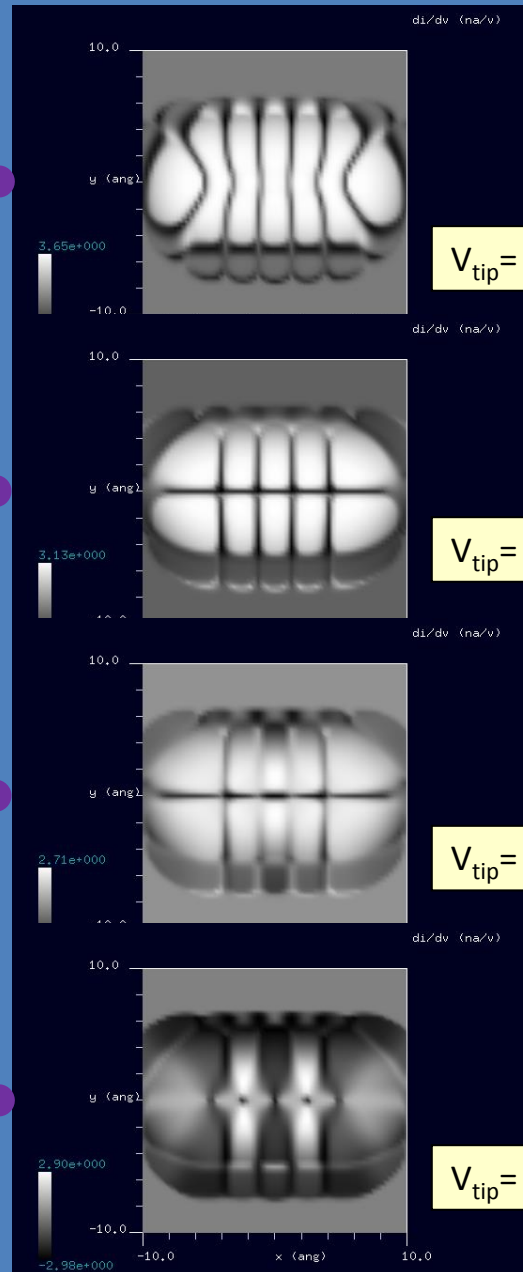
Experiment

(b)

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



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



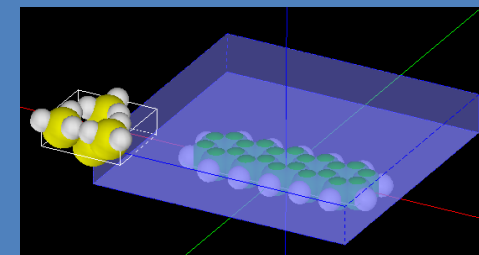
$V_{\text{tip}} = -1.0 \text{ V}$

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

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

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

DFTB dI/dV map



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
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)

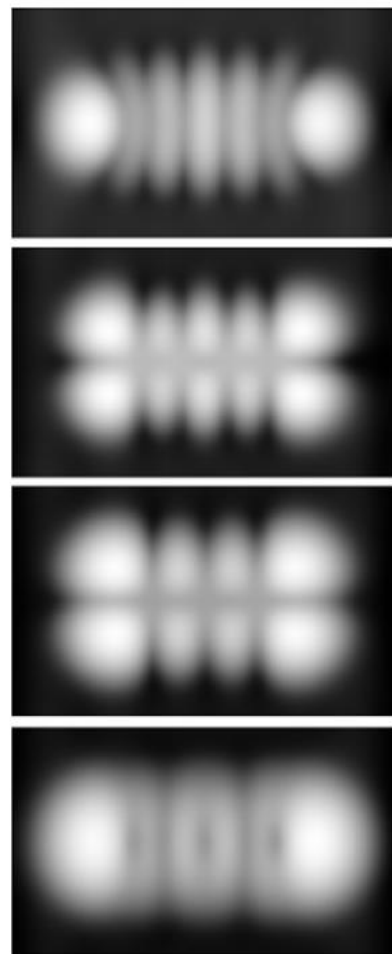
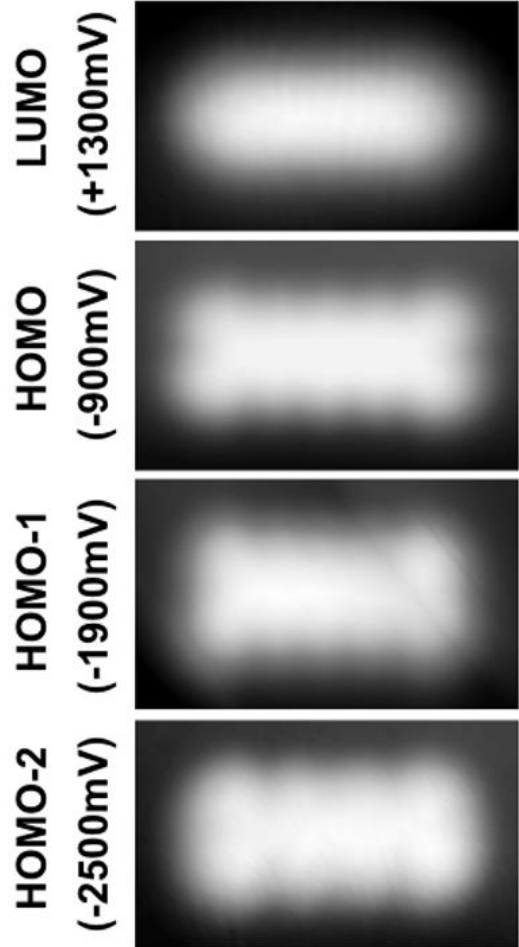
Experiment

Calculation

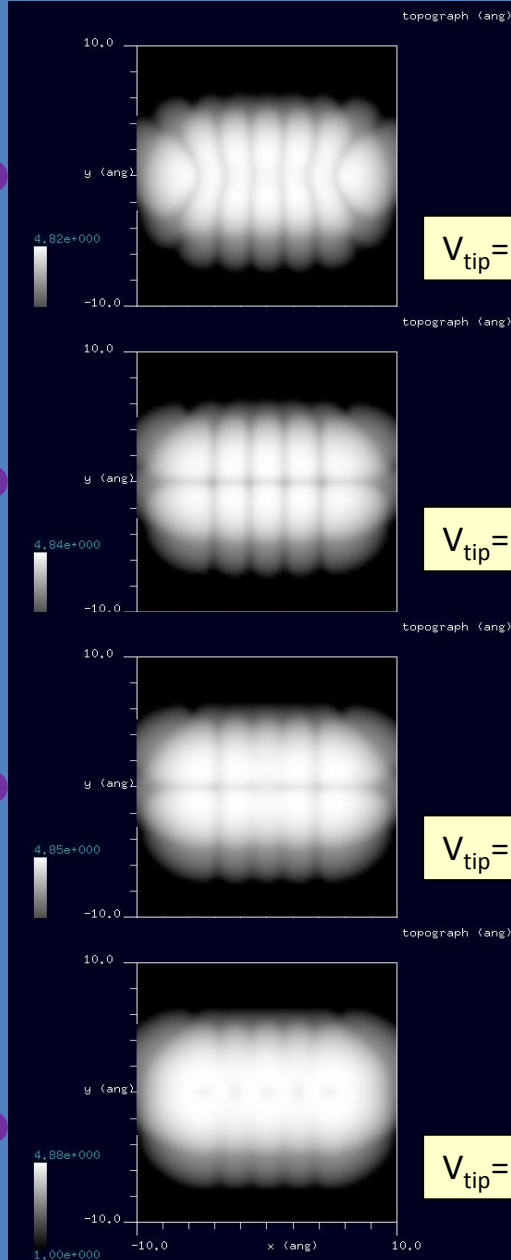
(b)

Topography

ESQC

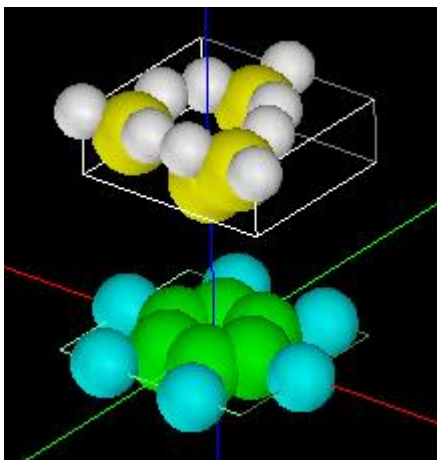


W.-H. Soe *et al.*, PRL 102, 176102 (2009).

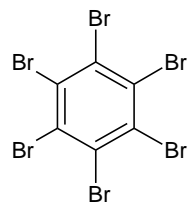


# 【DFTB】グラファイト上のC<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>モノレイヤーのSTMシミュレーション

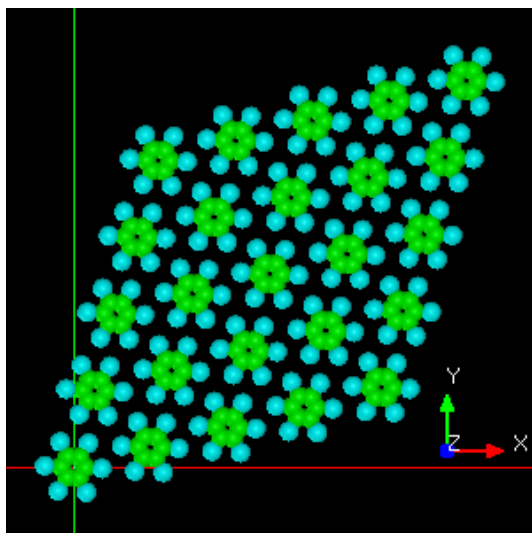
## シミュレートに用いた探針・試料モデル



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> 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

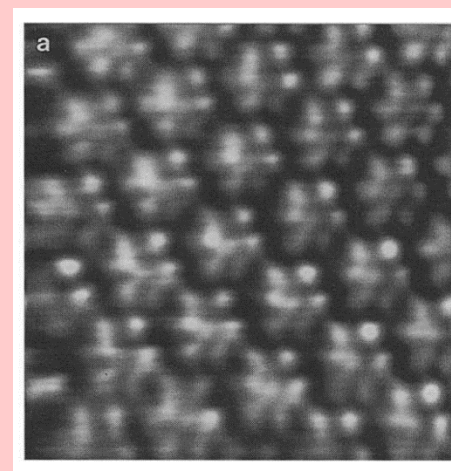


## cf. Experiment

探針: Pt/Ir

試料: C<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> monolayer on graphite

手法: constant current STM



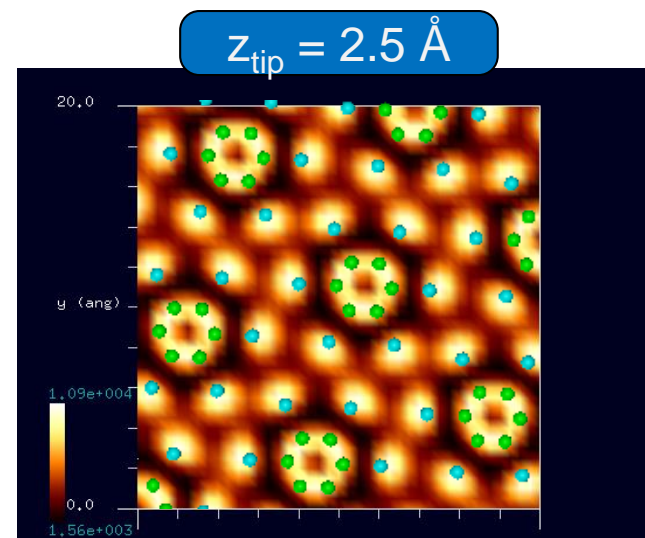
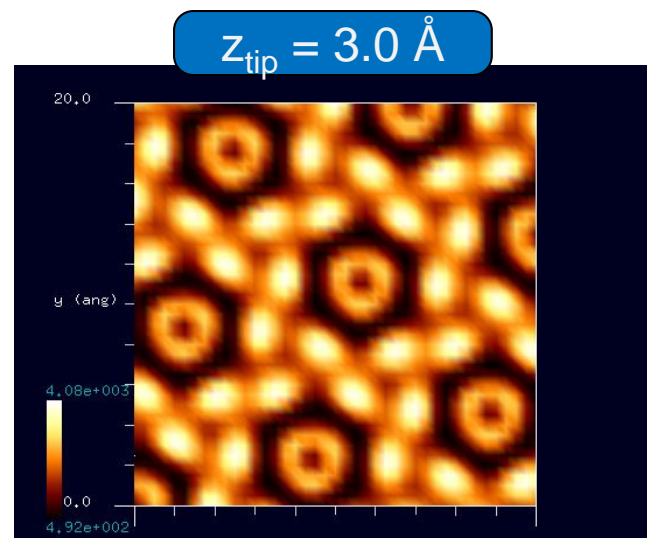
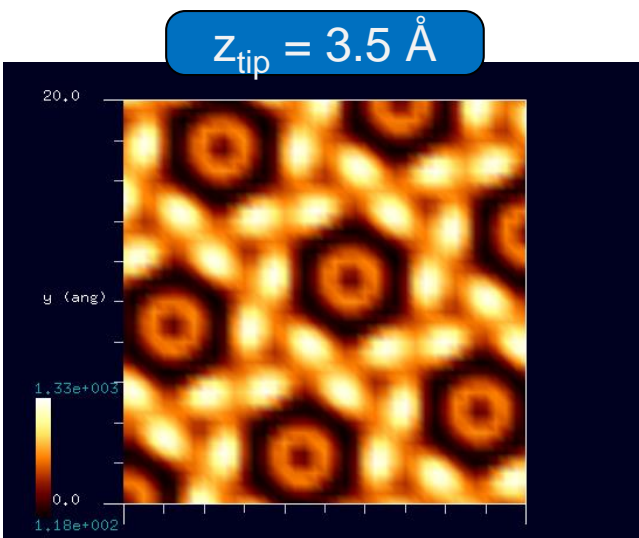
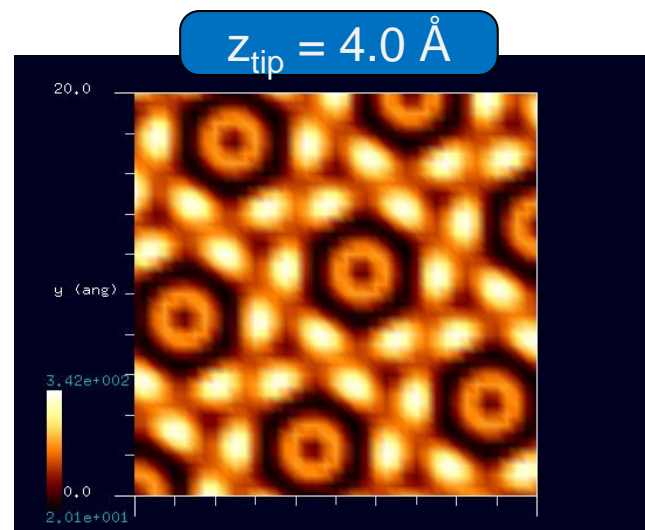
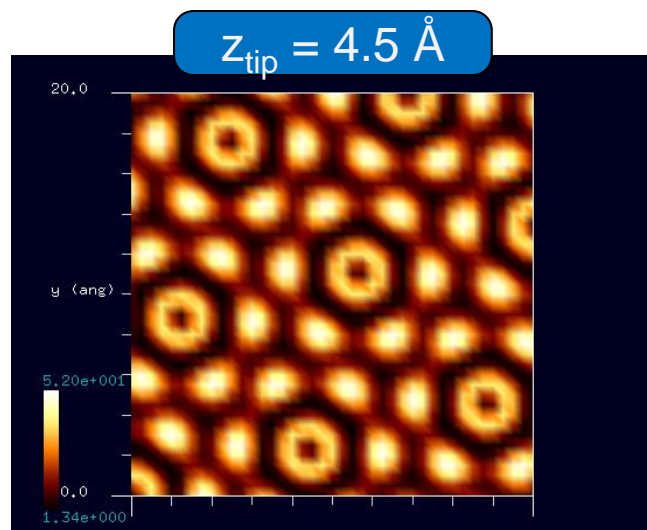
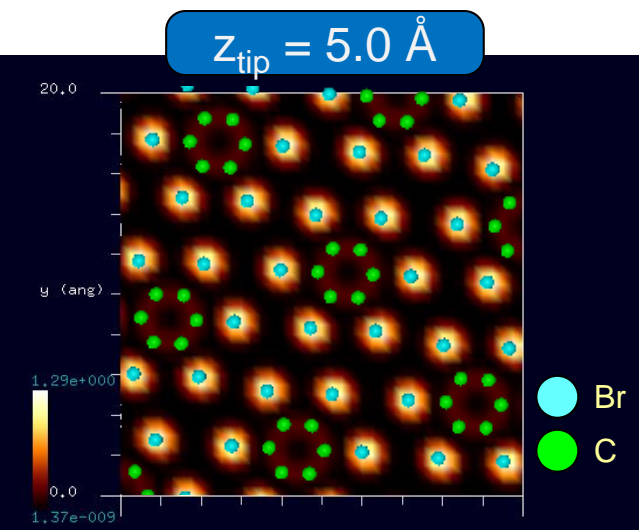
50 Å x 50 Å,  $V_{\text{sample}} = -1.8 \text{ V}$ ,  $I = 1.8 \text{ nA}$ .

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<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>モノレイヤーのconstant height STMシミュレーション

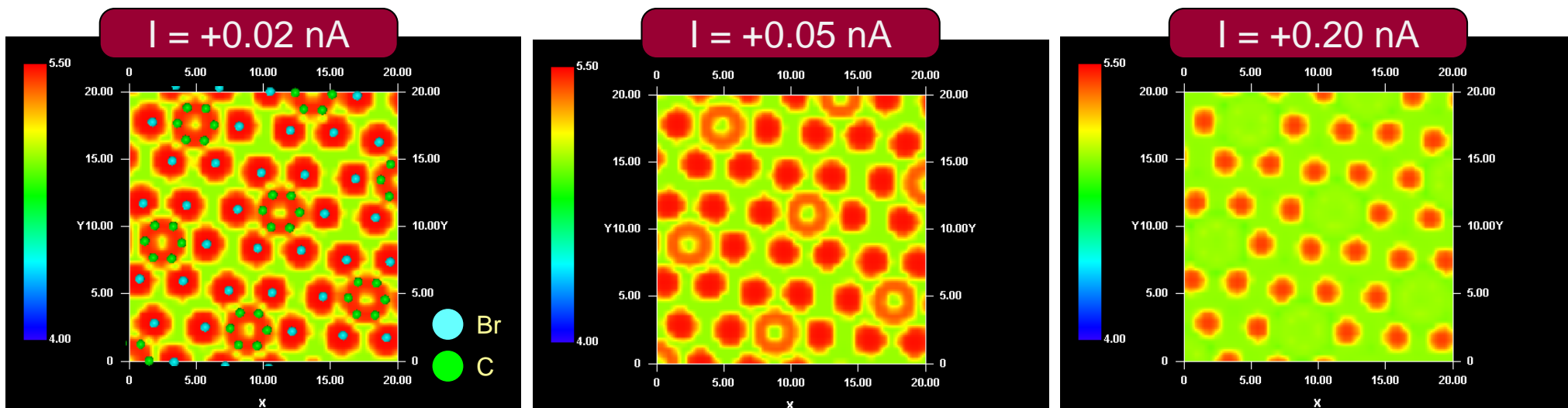
$V_{\text{tip}} = +2.5$  V、高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果。



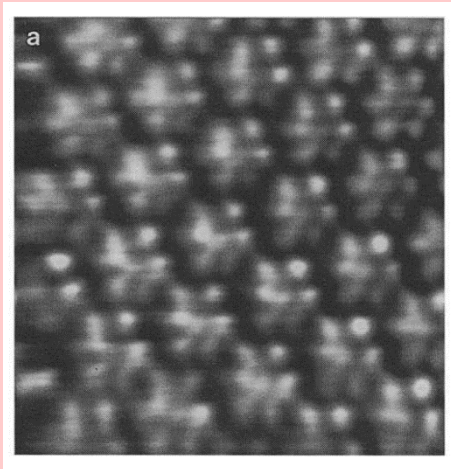
電流の単位 nA. 明るいほど電流の絶対値が大きい。

# 【DFTB】グラファイト上のC<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>モノレイヤーのconstant current STMシミュレーション

$V_{\text{tip}} = +2.5$  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 Å x 50 Å,  $V_{\text{sample}} = -1.8$  V,  $I = 1.8$  nA.

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

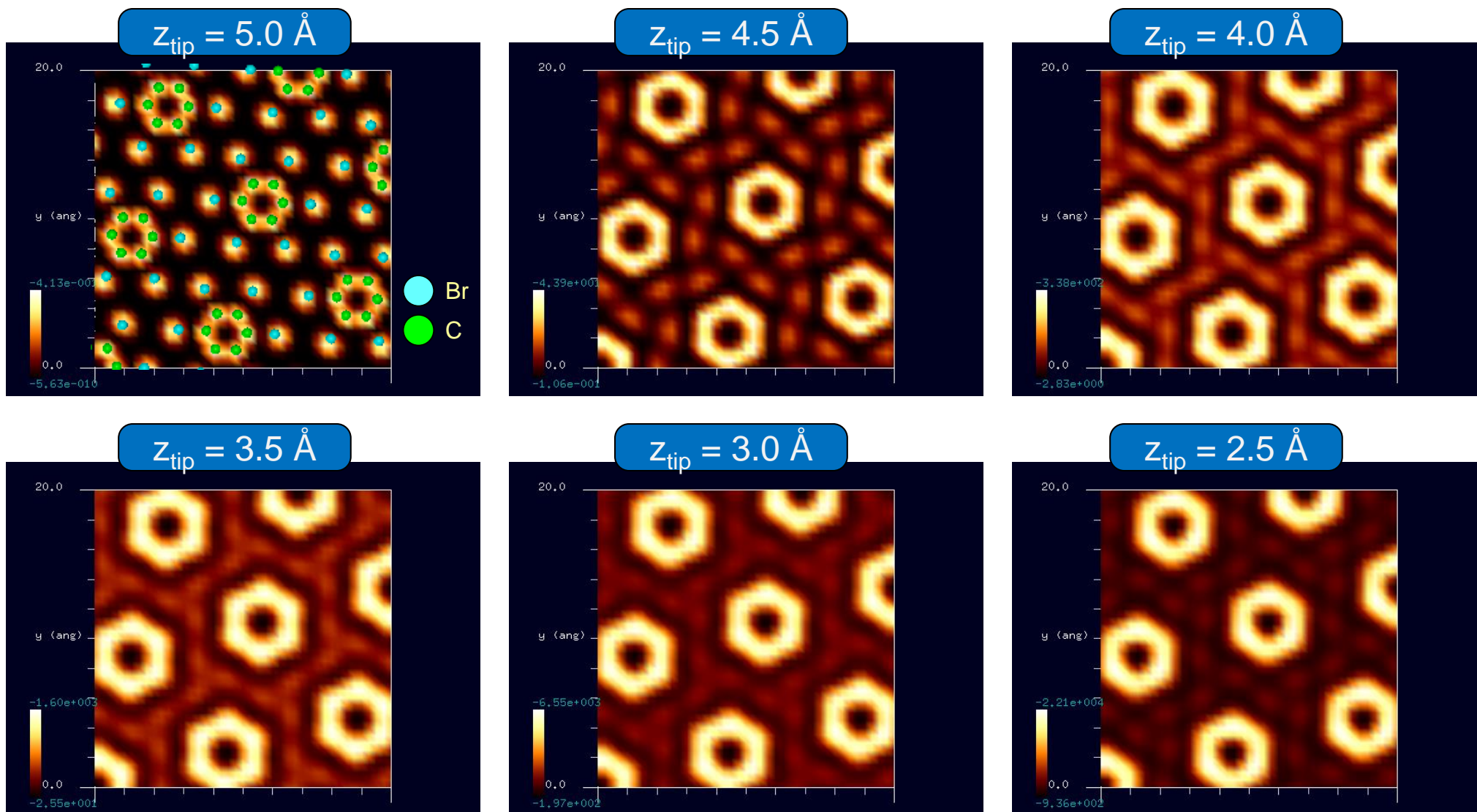
小さな電流値を選んだ場合は分子の形状が現れた。

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<sub>6</sub>Br<sub>6</sub>モノレイヤーのconstant height STMシミュレーション

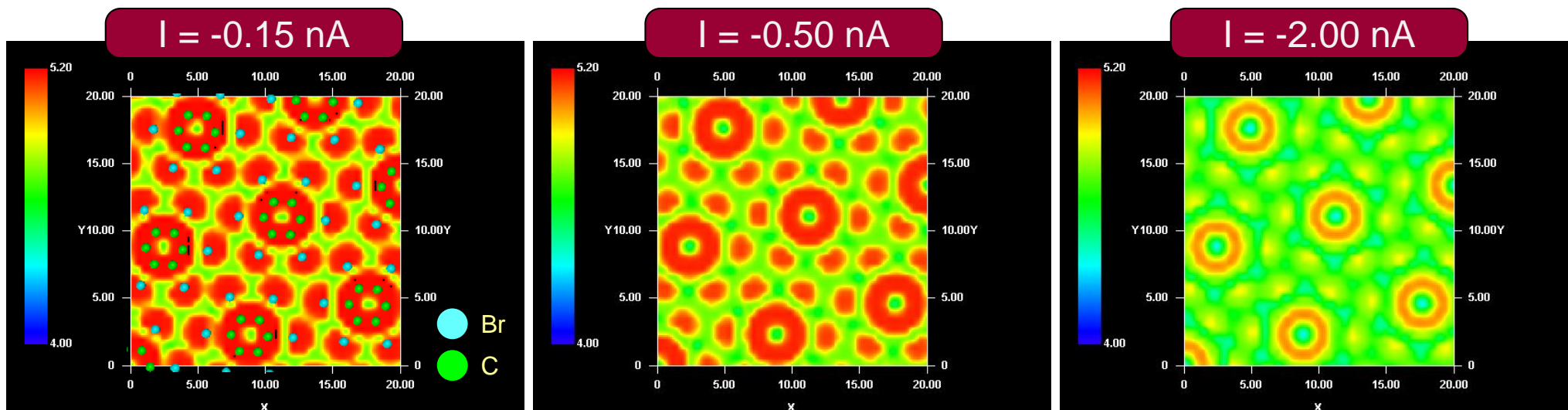
$V_{\text{tip}} = -2.5$  V、高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果。



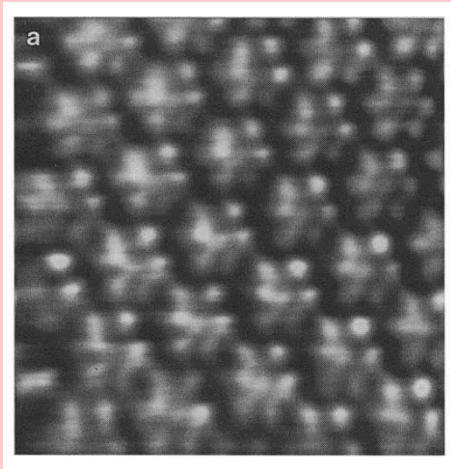
電流の単位 nA. 明るいほど電流の絶対値が大きい。

# 【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

$V_{tip} = -2.5$  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



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

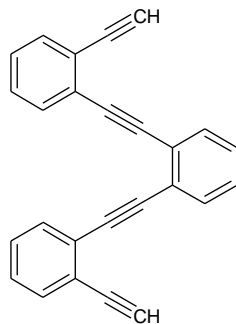
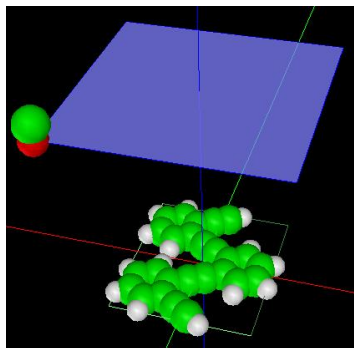
電流値を大きく選ぶとC原子の環が強調された。

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

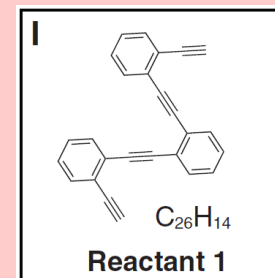
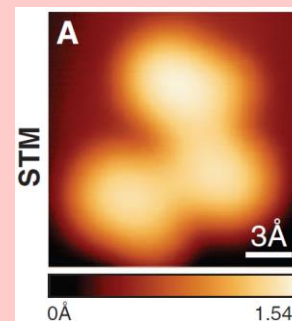
$C_{26}H_{14}$ , 1,2-bis[2-(2-ethynylphenyl)ethynyl]benzene



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

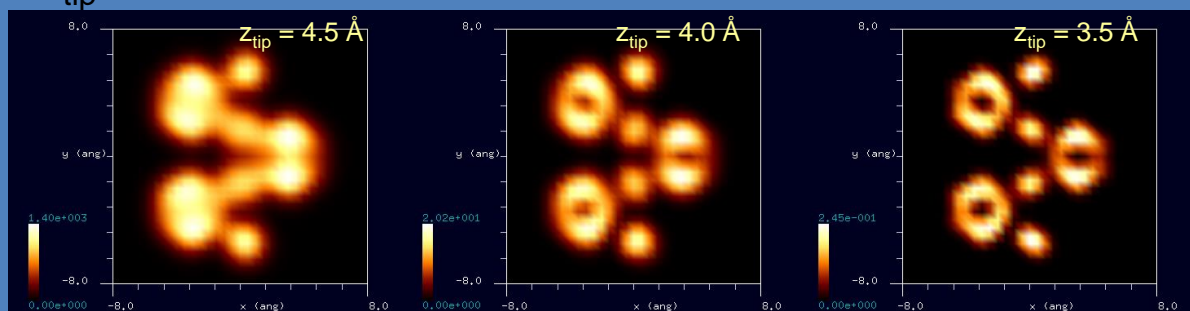
Constant current STM,  $I = 25$  pA,  $V = 0.1$  V



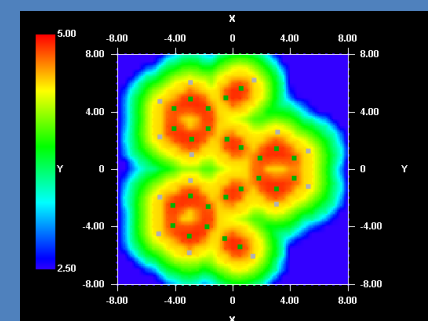
D.G. Oteyza et al., Science 340, 1434-1437 (2013).

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

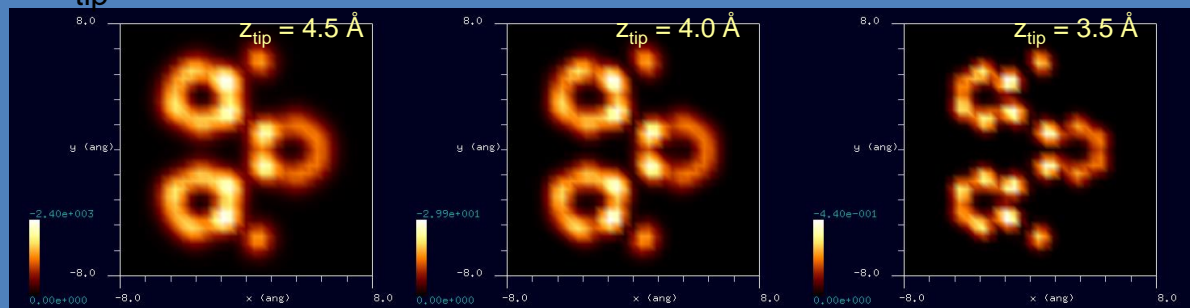
$V_{tip} = +3.0$  V



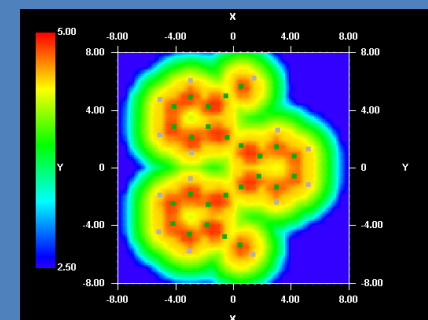
cc-STM for  $I = +0.05$  nA



$V_{tip} = -3.0$  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

## Part2: 液中環境下での高分子の観察

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

LiqAFM

液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

流体力学

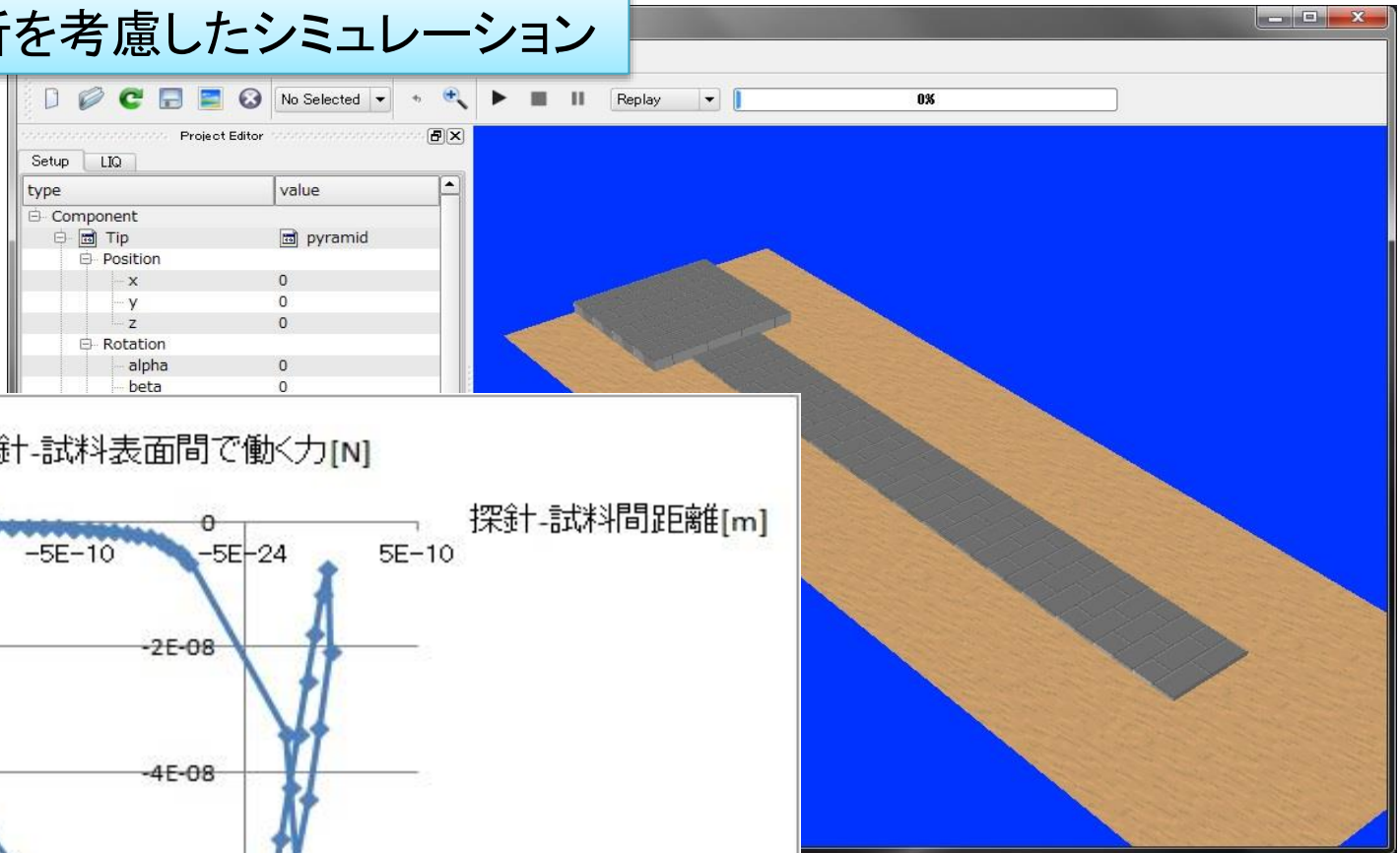
CG-RISM

構造最適化AFM像シミュレータ

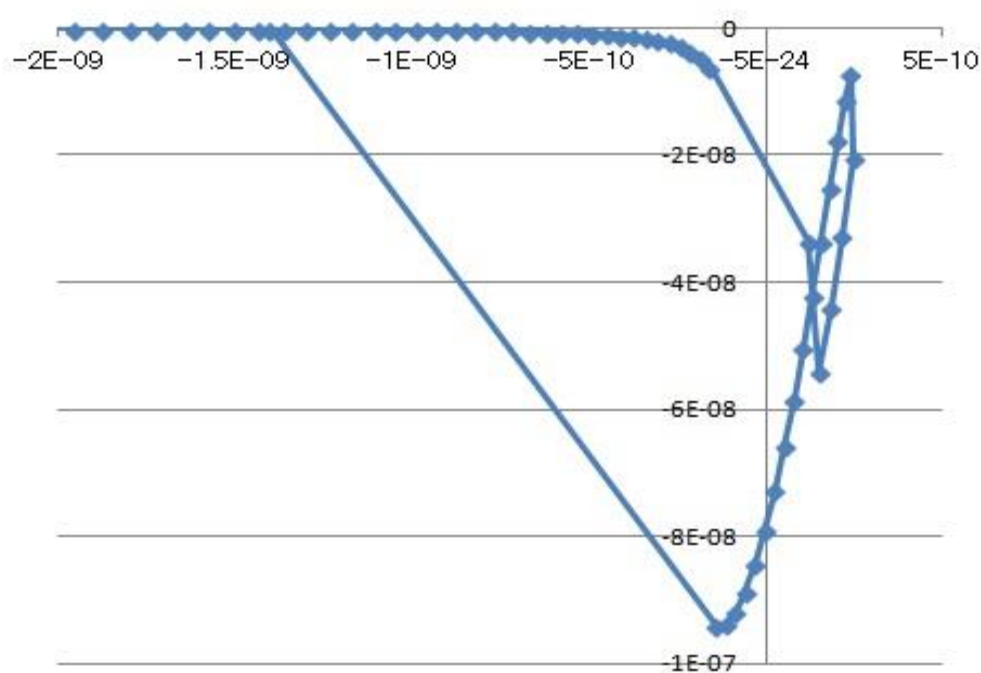
古典論的な力場を仮定

# LiqAFM(液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ)計算例(1)

## 液体中での粘弾性解析を考慮したシミュレーション



探針-試料表面間で働く力[N]



カンチレバーのフォースカーブのヒステリシスを再現

# 【LiqAFM】粘弾性接触解析

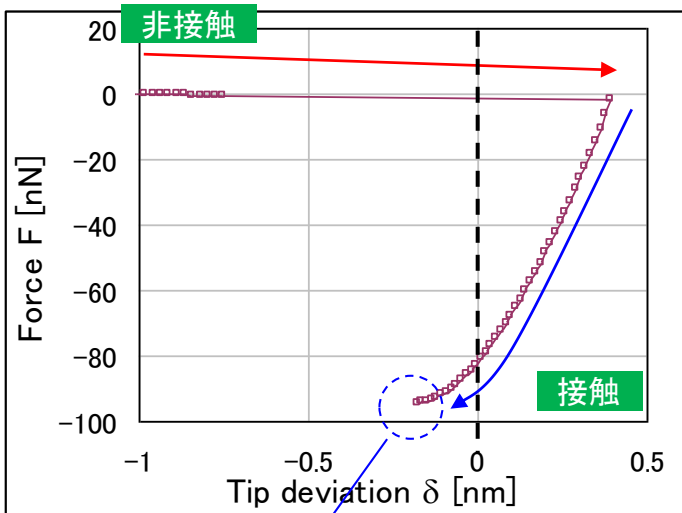
LiqAFM

粘弾性接触解析

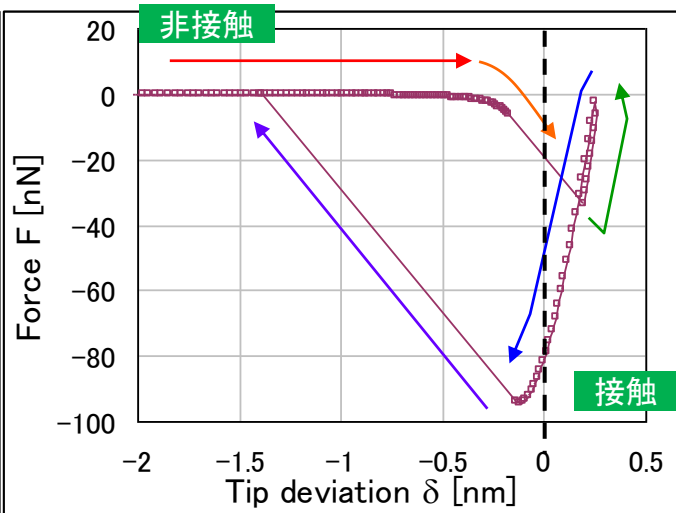
カンチレバーのバネ定数が、フォースカーブのヒステリシスに大きく影響することを再現

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

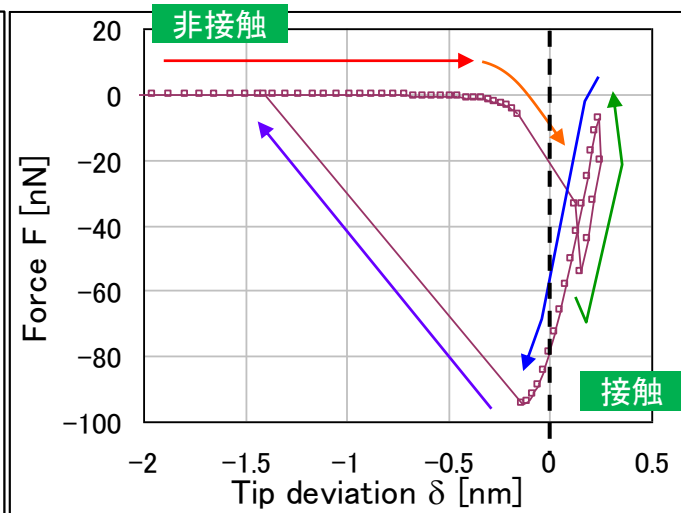
真空中、カンチレバーのばね定数 小



真空中、カンチレバーのばね定数 大



液体中、カンチレバーのばね定数 大



ばね定数が小さ過ぎるため、凝着力に逆らえず、試料から探針が離れない。

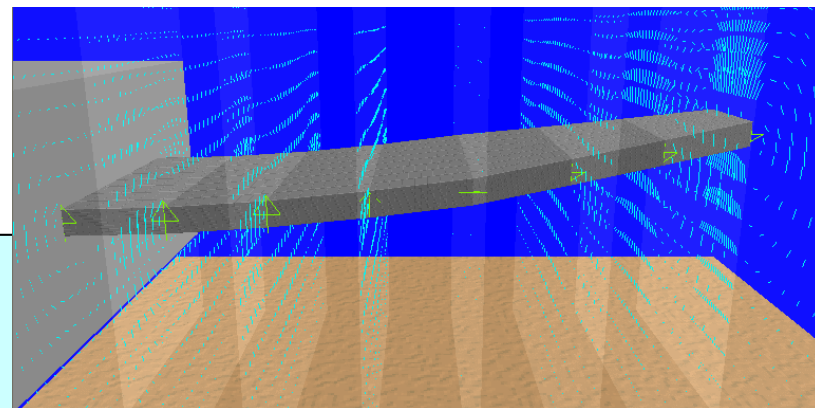
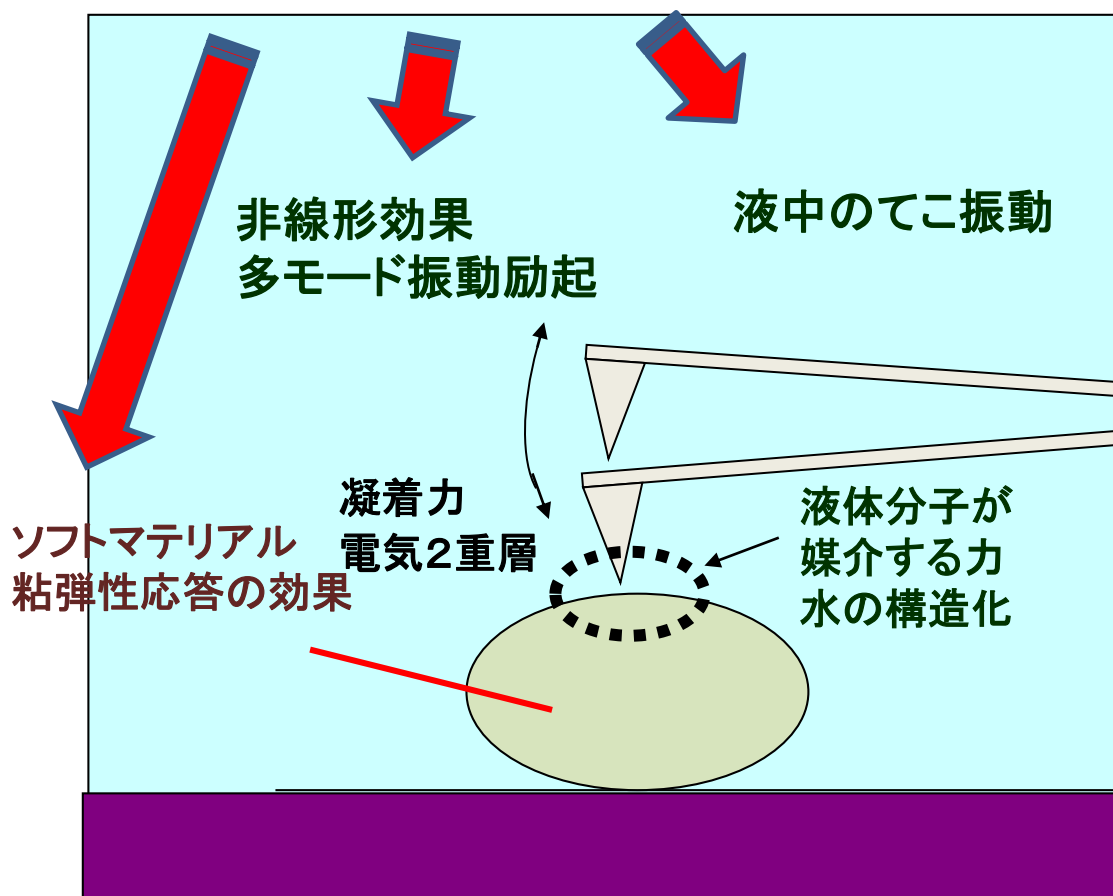
1. 探針が試料表面に近づく。
2. 試料表面から上部に突き出た部分で接触し、試料の内部に押し込まれる。
3. 凝着力がゼロになる位置まで押し込まれる。
4. 試料から離れる方向に引き戻される。
5. 試料から離脱する。

探針が試料に接触する過程で、探針の動きが流体の影響を受けている。

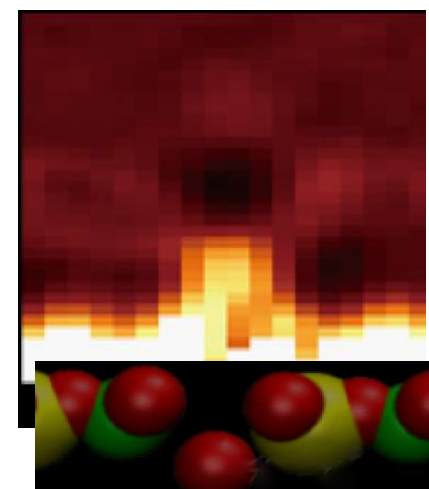
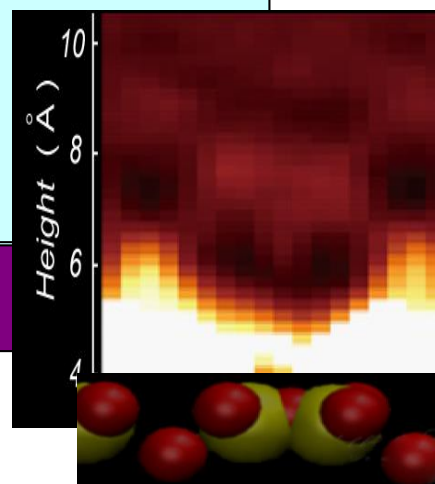
# 【LiqAFM】液中動的AFMの理論とシミュレーション

LiqAFM

## AFM理論の課題



マイカ上の水のAFM像  
水の構造化を示す

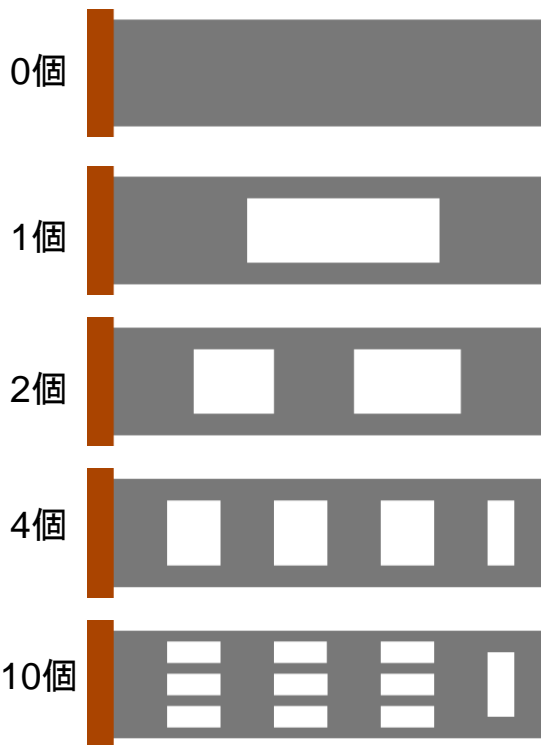


# 【LiqAFM】液中カンチレバーの固有振動解析

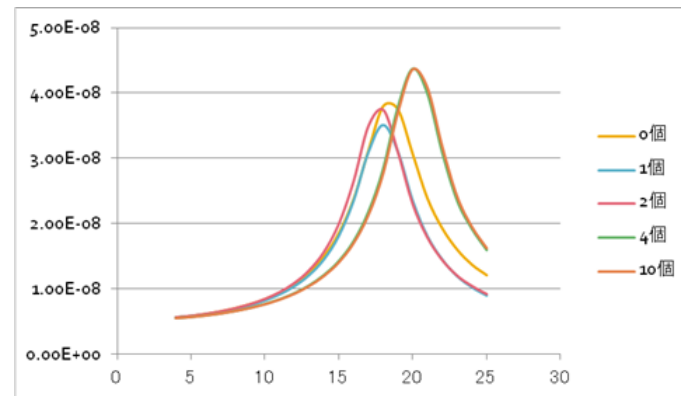
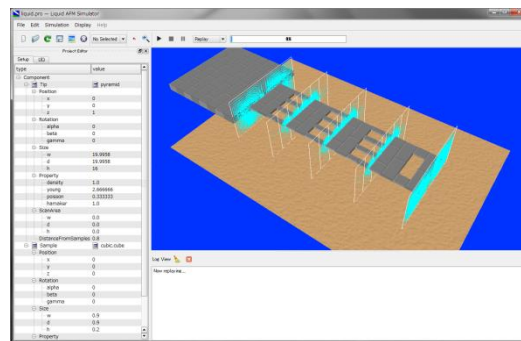
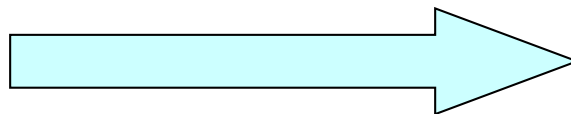
LiqAFM

液中平板状カンチレバーの振動

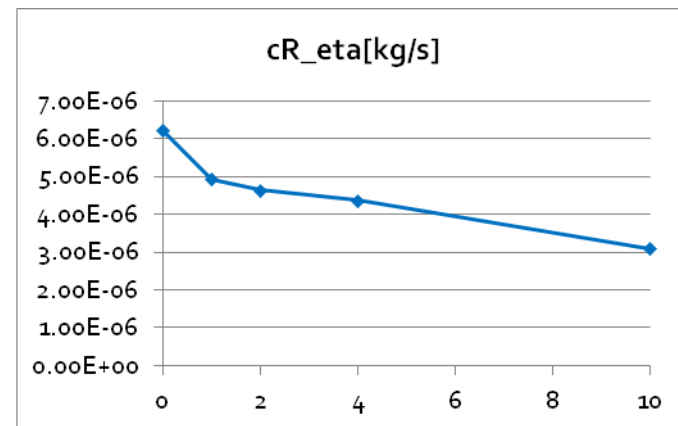
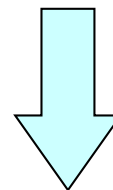
カンチレバーに穴を開ける



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



粘性抵抗力係数を求める。



孔の個数が増えると、粘性抵抗力係数が減少することが理解できる。

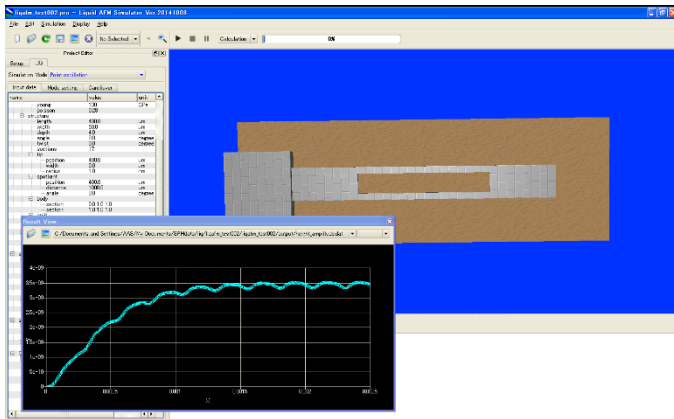
様々な形状のカンチレバーに対応

# 【LiqAFM】非粘弾性試料解析モード

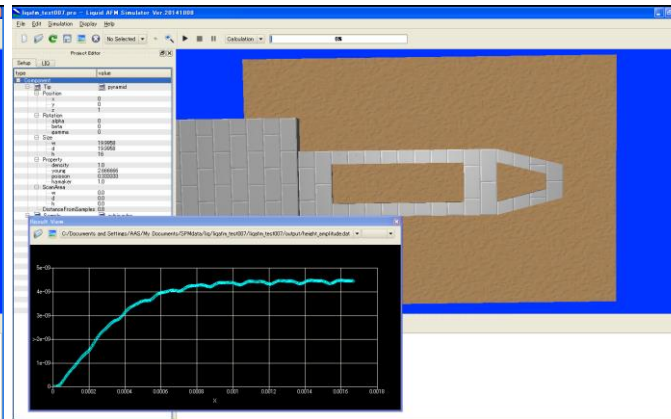
様々な形状のカンチレバーに対応

LiqAFM

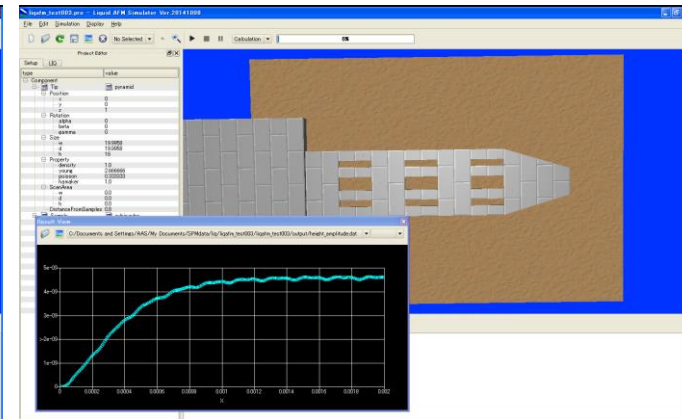
試料表面上の一点において、カンチレバーの根元を外力によって一定の周波数で振動させ、その時間発展を計算します。この際、試料は粘弾性の性質を持っておらず、探針が試料に接触しても凝着力が生じないと仮定します。



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



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



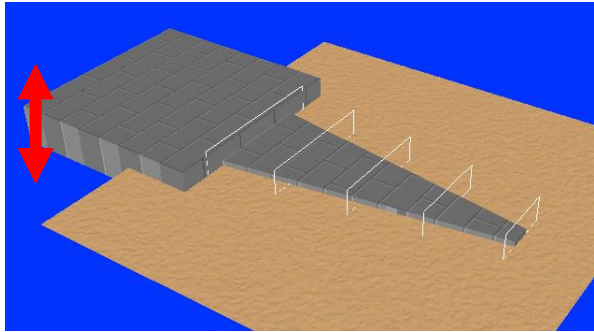
液体中で振動するカンチレバーの、振幅の時間変化を調べます。カンチレバーは、短冊形状で**多数の孔**が開いているとしています。液体中でカンチレバーの根元を外部から強制的に励振させ、その際の、励振周波数成分の振幅の時間変化を調べます。探針と試料表面の間の距離は十分大きく取られていて、探針は試料に接触しないように設定されています。



# 【LiqAFM】溶媒を変えたときの粘弾性解析の比較

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

先端に探針を取り付けたカンチレバー



Condition of the cantilever

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

**Water**

Kinematic viscosity:  
0.891 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s

Density:  
997.0 kg/m<sup>3</sup>

**Ethanol**

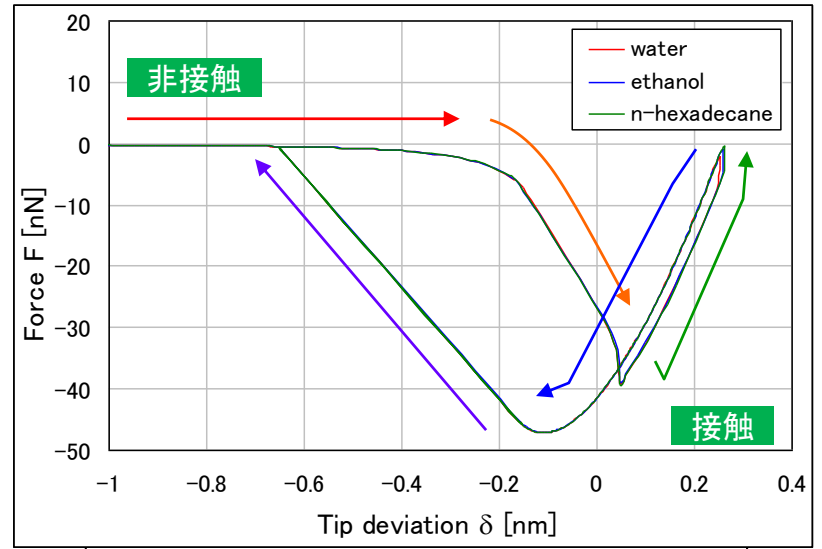
Kinematic viscosity:  
1.396 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s

Density:  
785.0 kg/m<sup>3</sup>

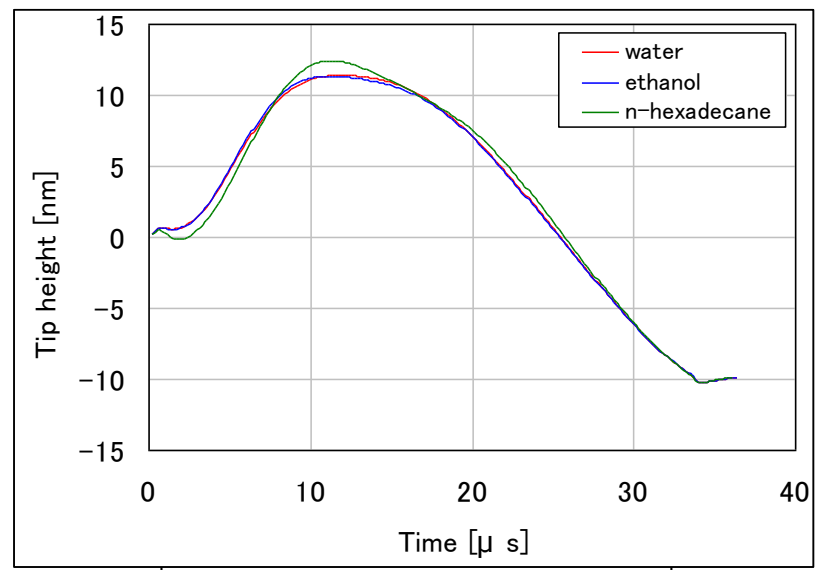
**n-hexadecane**

Kinematic viscosity:  
4.34 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s

Density:  
769.99 kg/m<sup>3</sup>



Force to the tip vs. tip deviation



Head height vs. time

動粘性係数は、水<エタノール<n-ヘキサデカンの順に大きくなる。

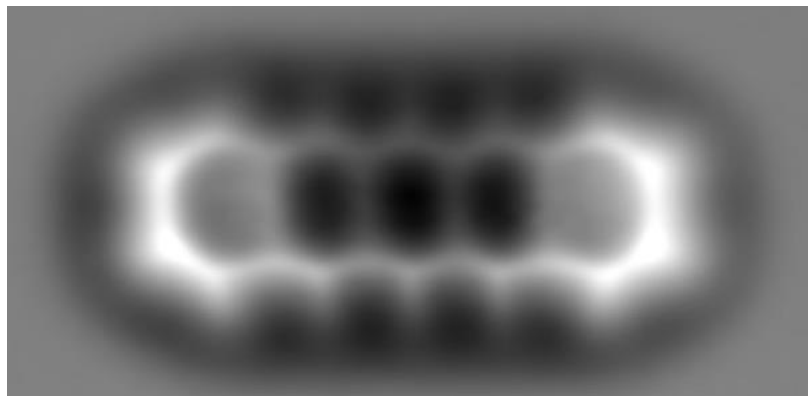
今回のシミュレートでは、粘弾性解析によって得られたフォースカーブには溶媒による差異がほとんど見られなかった。ただしカンチレバー振動の時間変化にははっきりと違いが現れている。

LiqAFMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

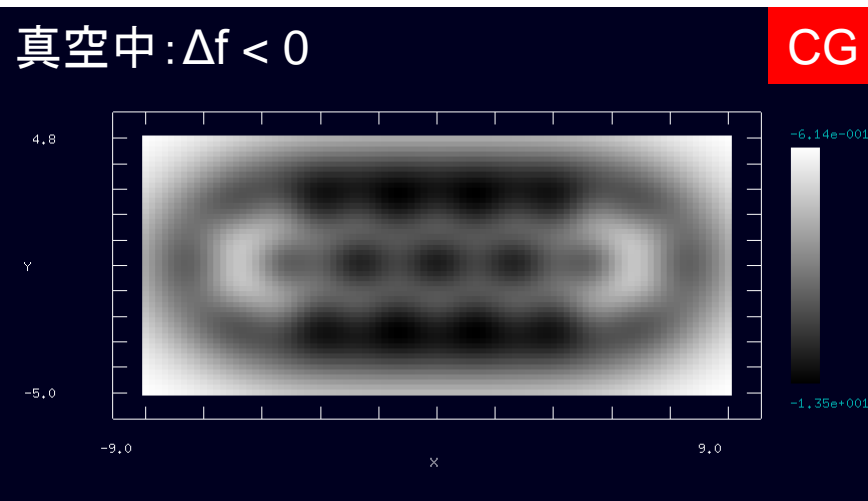
# 【CG】ペンタセンのAFM(周波数シフト像)観察とシミュレーション

## 周波数シフト像の実験結果



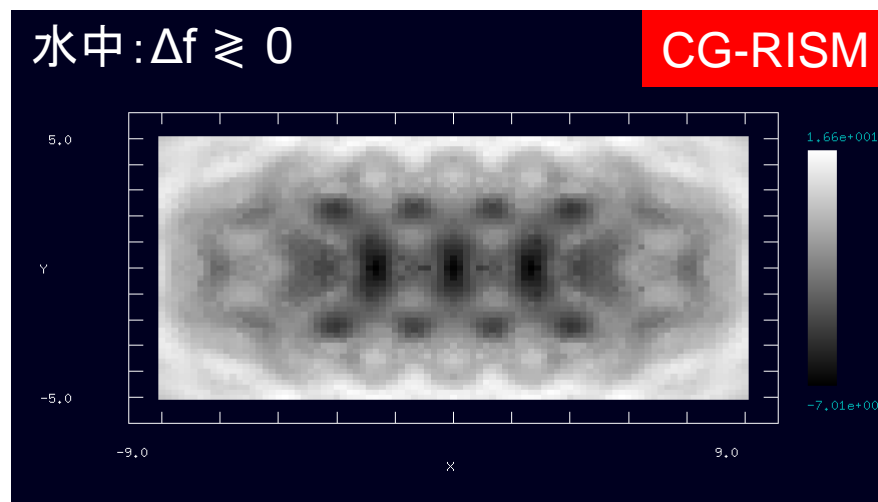
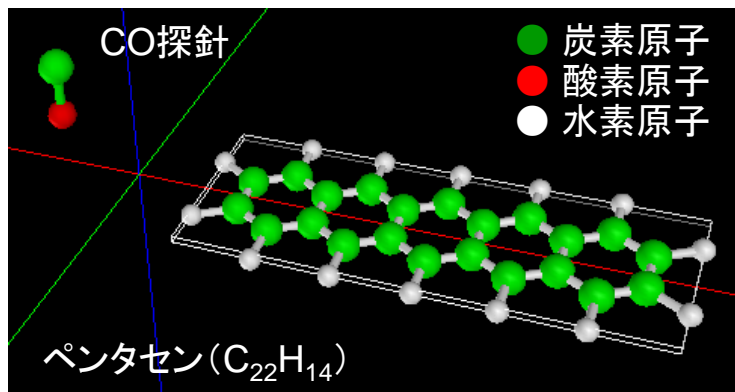
L. Gross *et al.*, Science **325**, 1110-1114 (2009).

## 周波数シフト像のシミュレーション



Good agreement

## 水中のシミュレートも可能

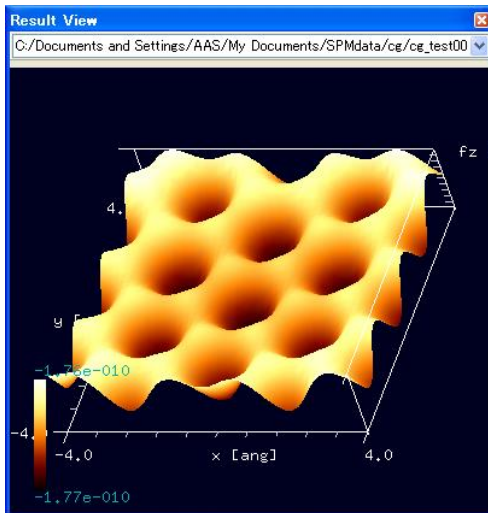
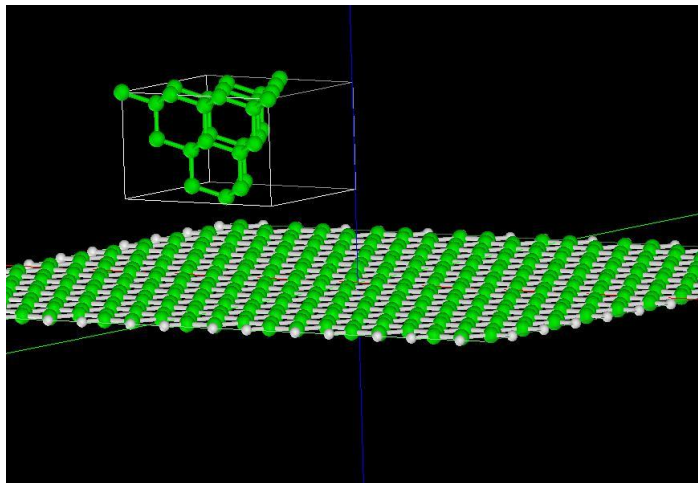


# 【CG】高さ一定モード

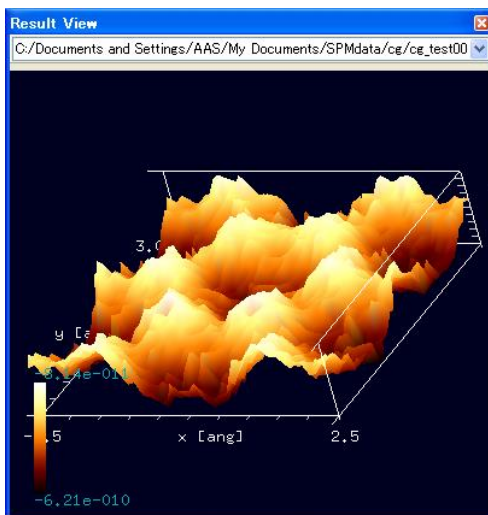
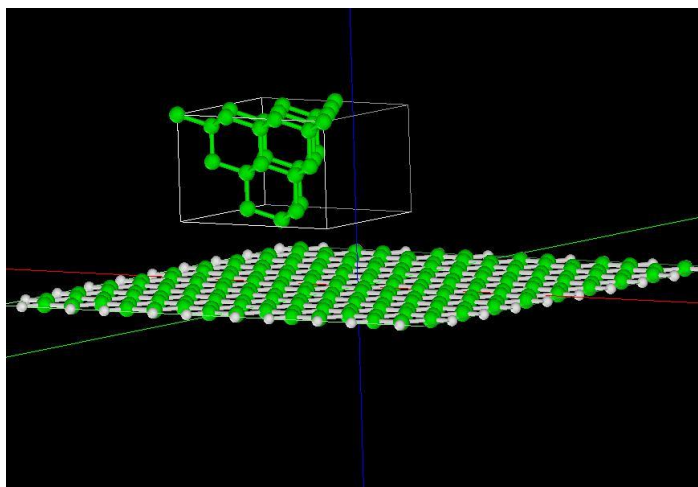
CG

CG-RISM

探針を高さ一定で平面上を走査し、探針に作用する力を計算します。



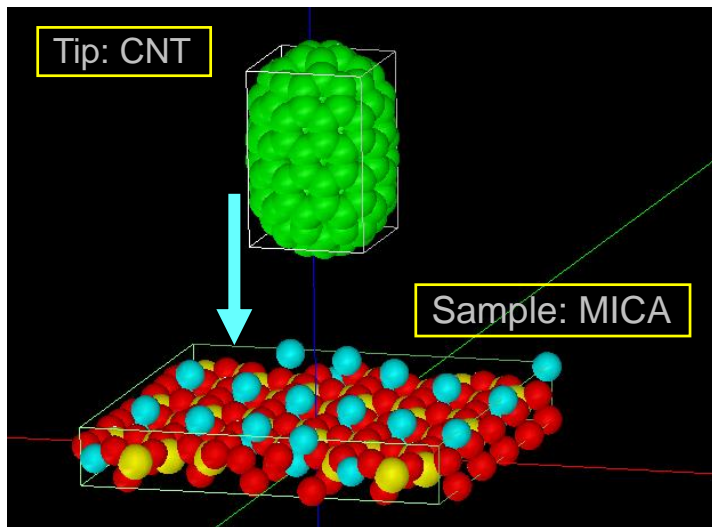
ダイヤモンド探針による、グラフェンシートの高さ一定モード真空中AFMシミュレーション



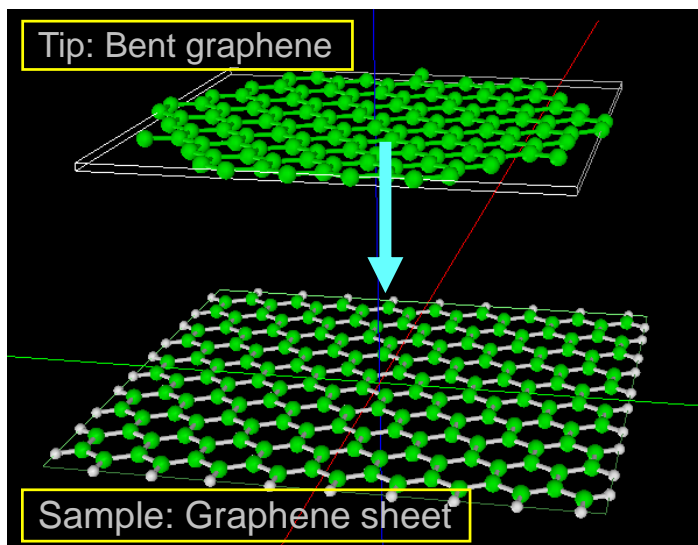
ダイヤモンド探針による、グラフェンシートの高さ一定モード水中AFMシミュレーション

真空中と水中で、AFM像に大きな違いが表れることが確認可能

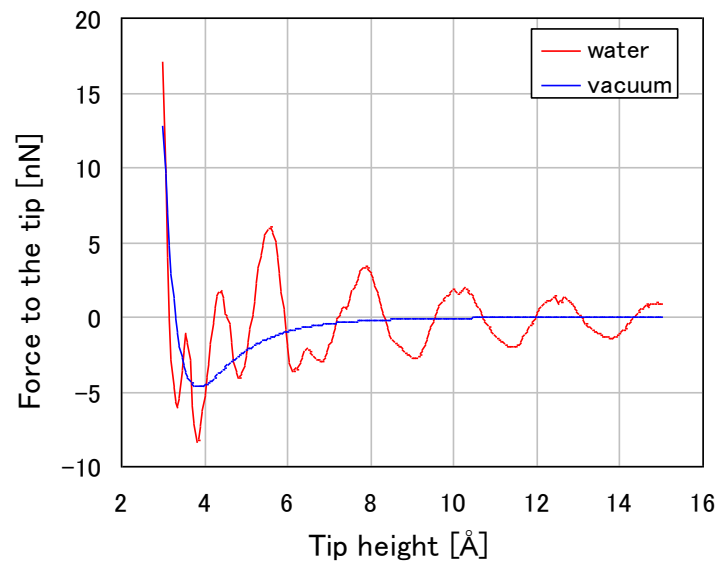
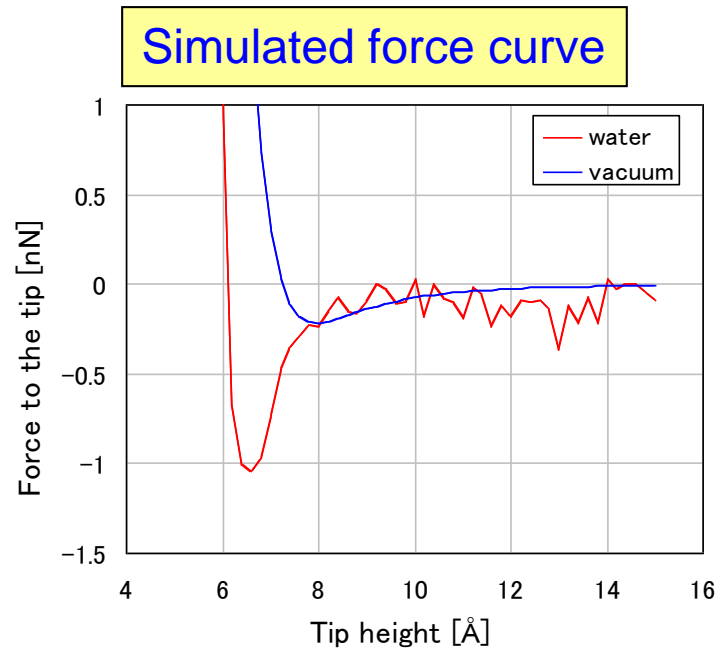
# 【CG-RISM】水中のフォースカーブシミュレーション



CNT tip approaches a mica in water



Bent graphene approaches a graphene sheet in water



水中の場合、水和構造による振動的振舞いが現れる。

## (参考)MICAのフォースカーブ

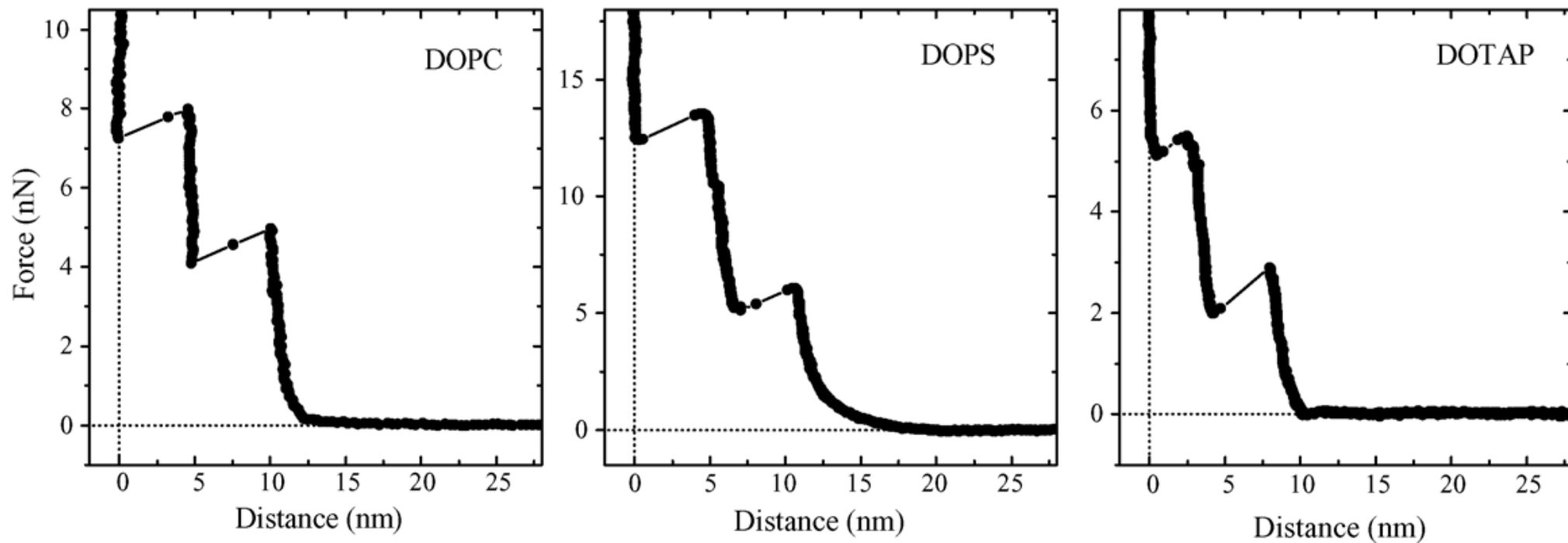


Fig. 36. Typical force-vs.-distance curve measured on a planar mica surface in buffer after exposure to 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DOPC), 1,2-dioleoyl-*sn*-glycero-3-phospho-L-serine (DOPS), and 1,2-dioleoyl-3-trimethylammonium-propanechloride (DOTAP) vesicles. The AFM tips were first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

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

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

CG-RISMを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

## Part3: バイオ関連試料の観察

SPMシミュレータに含まれるソルバのうちバイオ関連試料の観察をシミュレーションできるもの

GeoAFM

高速相互予測AFMシミュレータ

LiqAFM

液中ソフトマテリアルAFMシミュレータ

流体力学

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

結晶構造を作成

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

古典論的な力場を仮定



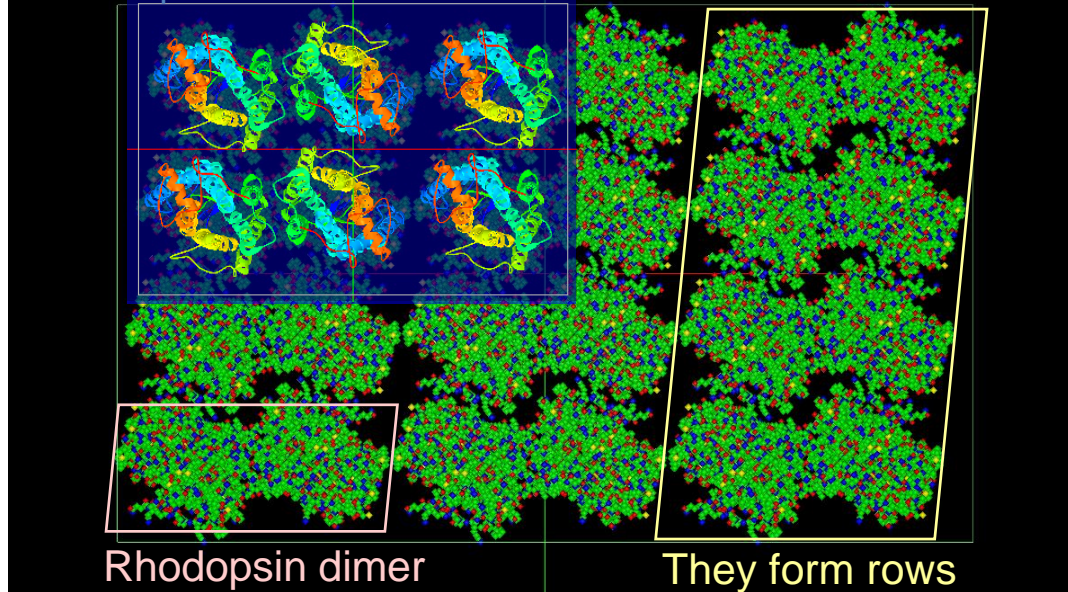
# 【GeoAFM】 Rhodopsin のAFM 像

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

## Simulation

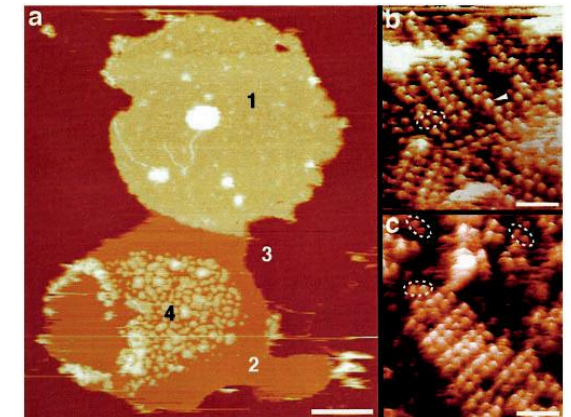
Bird view of the sample.

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



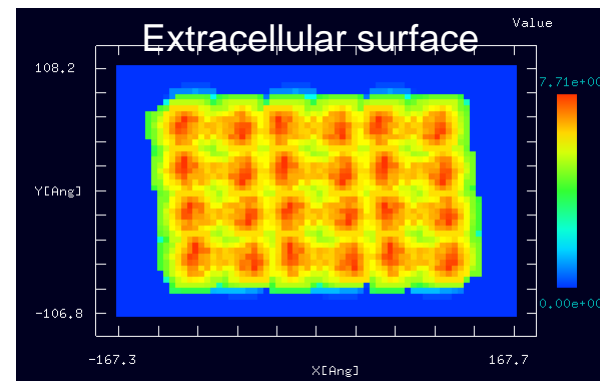
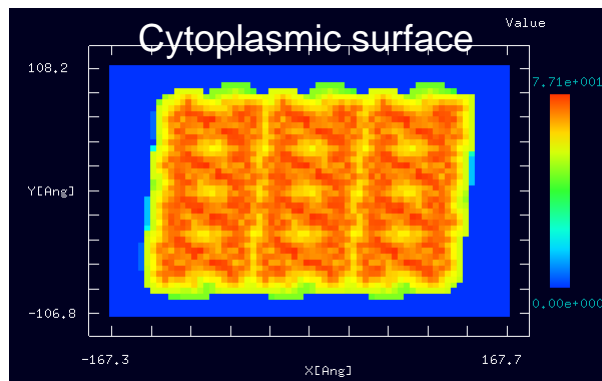
## Experiment

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



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

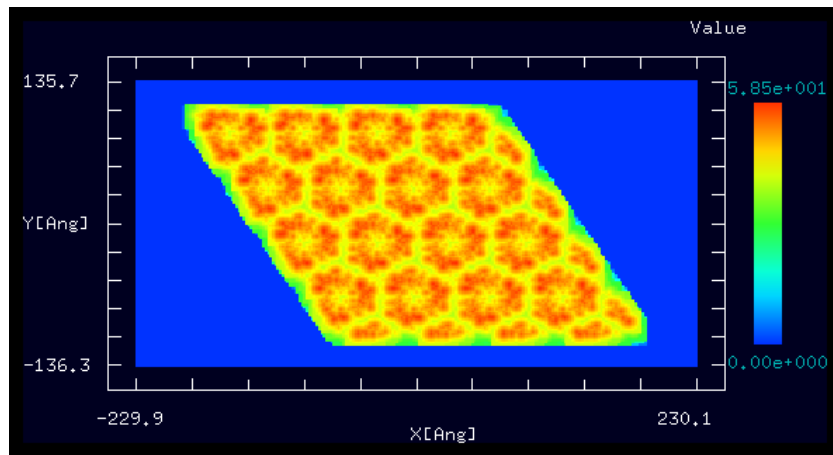
GeoAFM result is imported to Analyzer.



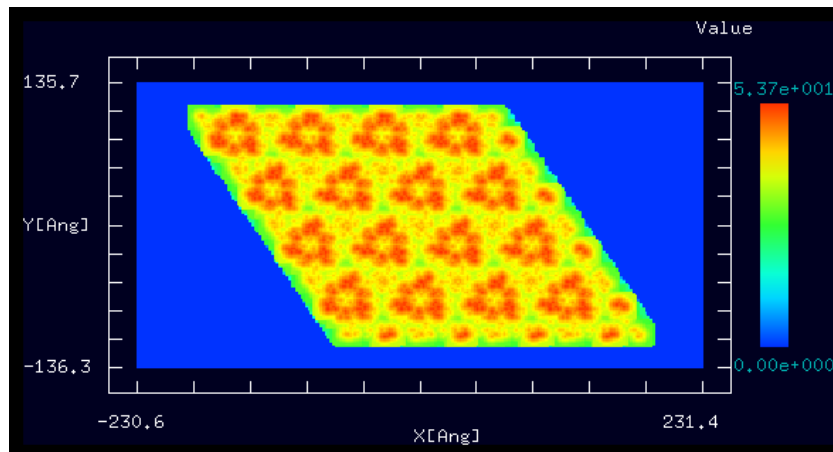
# 【GeoAFM】バクテリオロドプシン(bacteriorhodopsin)のAFM像

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

## シミュレーション結果

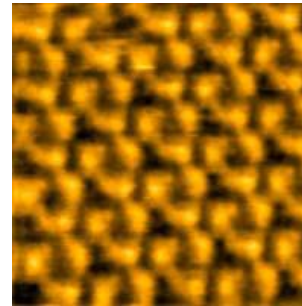


バクテリオロドプシン(1c8r:照射前)

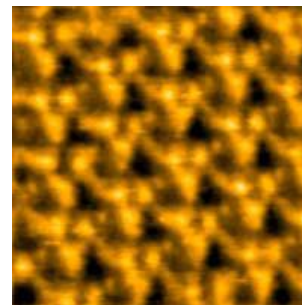


バクテリオロドプシン(1c8s:照射後)

## 実測画像



照射前



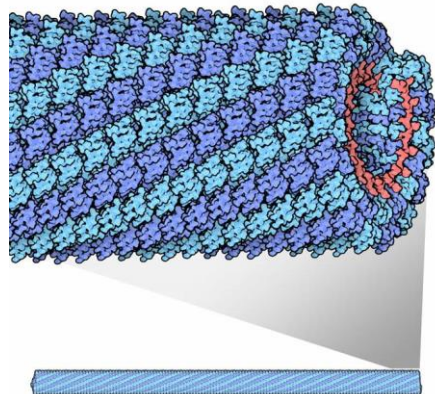
照射後

分子の構造変化を  
シミュレーションで  
再現

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

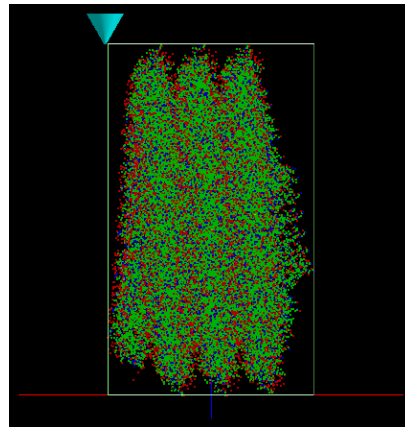
# 【GeoAFM】タバコモザイクウイルス(TMV)のAFM像

- タバコモザイクウイルスは、タバコなどの葉にモザイク状の斑点ができ葉の成長が悪くなるタバコモザイク病の原因である。
- その構造は螺旋状に積み重なり円筒形の形をしたタンパク質の覆いとそれに包まれた1本のRNAからなる。

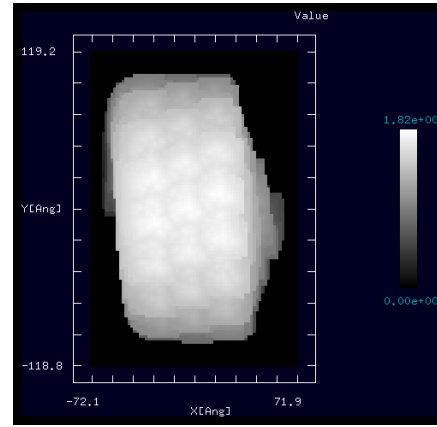


タバコモザイクウイルスの模式図[1]

## シミュレーション結果



シミュレーションに用いたモデル



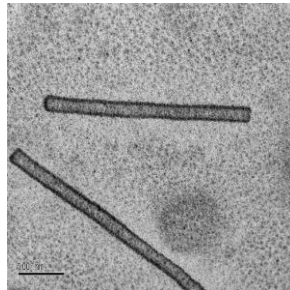
Tobacco mosaic virusのGeoAFMでのシミュレーション画像

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

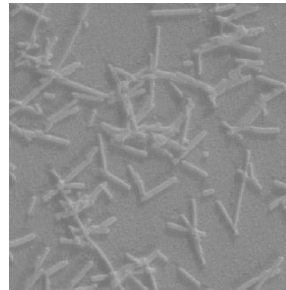
## 実測画像



Electron Microscopeでの実測画像[2]



Transmission Electron Microscopyでの実測画像[3]



Scanning Electron Microscopeでの実測画像[4]

数万個の原子からなる巨大分子にも対応可能

[1]:<http://pdbj.org/mom/109>

[2]:[http://erec.ifas.ufl.edu/plant\\_pathology\\_guidelines/module\\_02.shtml](http://erec.ifas.ufl.edu/plant_pathology_guidelines/module_02.shtml)

[3]:[http://www.smem.uni-bayreuth.de/en/samples\\_gallery/Transmission-Electron-Microscopy-\\_TEM\\_/Biological-Samples/virus/index.html](http://www.smem.uni-bayreuth.de/en/samples_gallery/Transmission-Electron-Microscopy-_TEM_/Biological-Samples/virus/index.html)

[4]:<http://www.lv-em.com/sem-tobacco-mosaic-virus>

バイオ関連

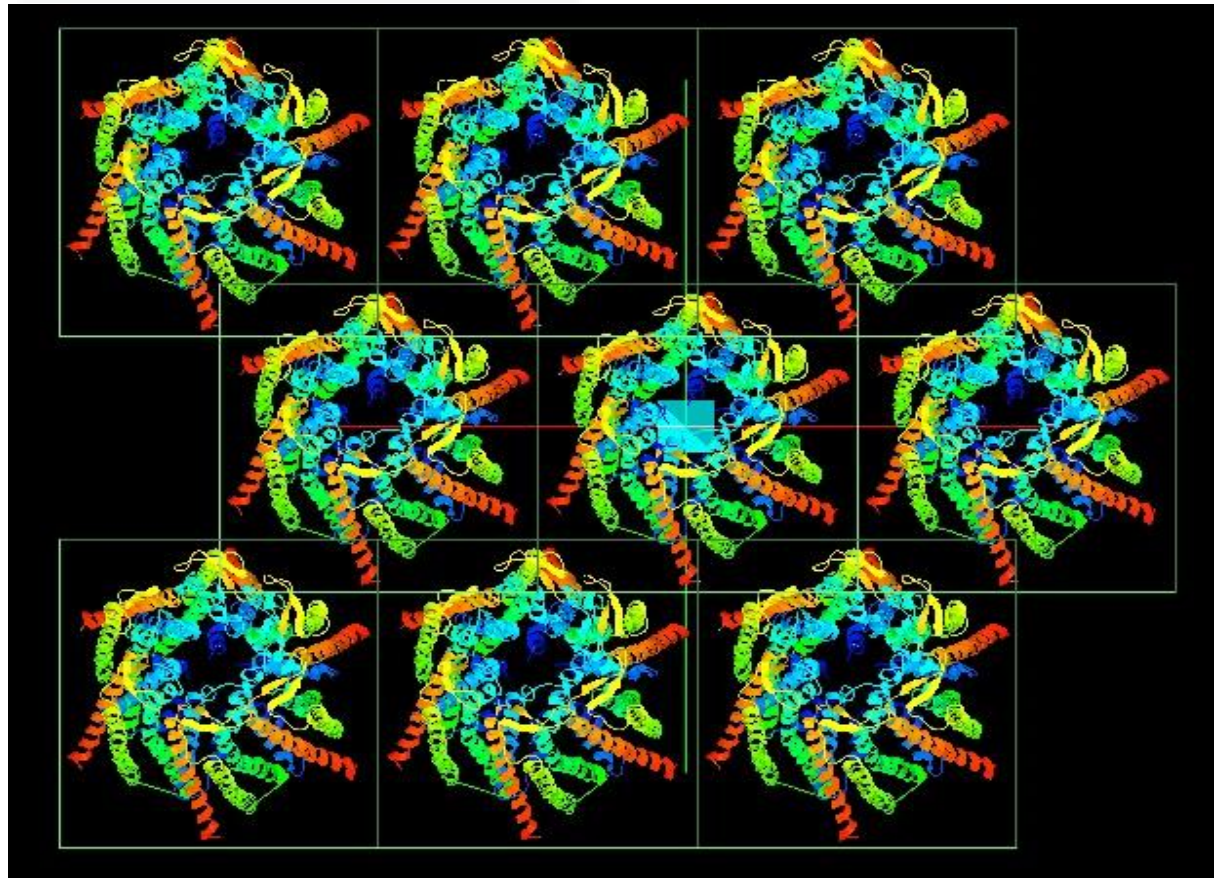
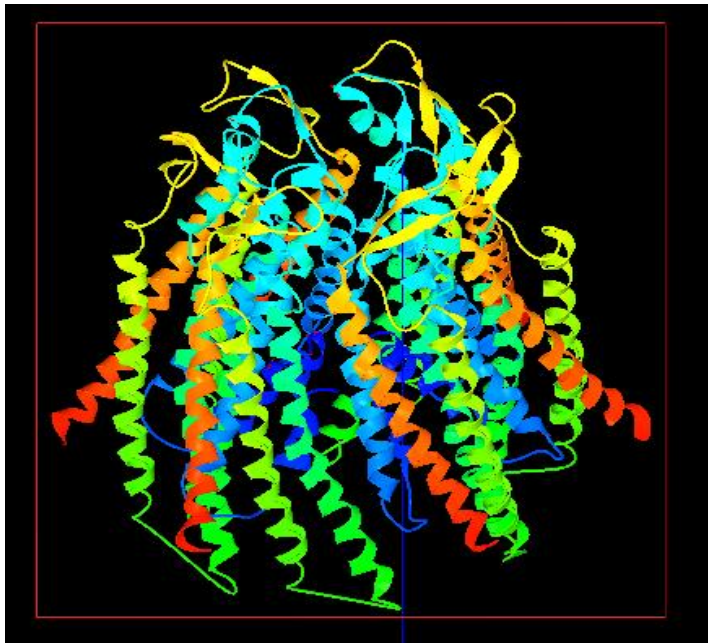
GeoAFM

整列したコネクソン(connexon、タンパク質の複合体で細胞間のチャンネルの働きをする)

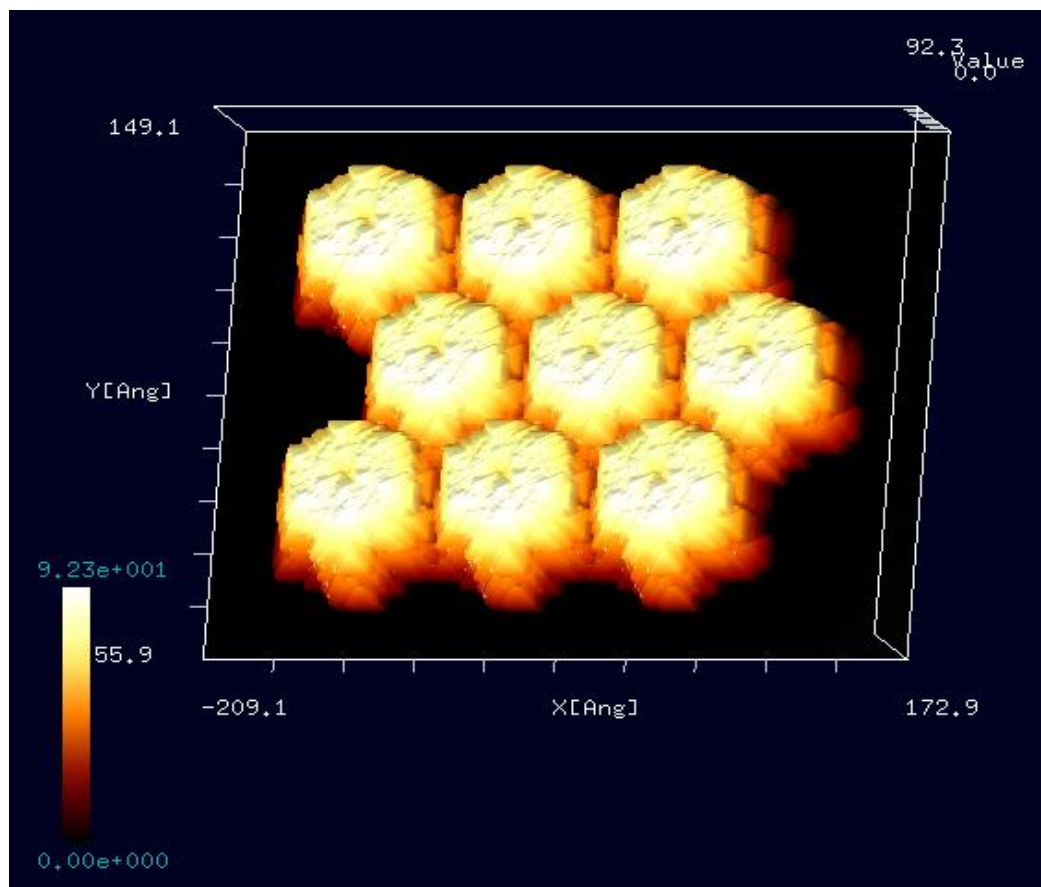
Protein Data Bank (<http://pdj.org/mine/summary/2zw3>)

2ZW3: Structure of the connexin-26 gap junction channel at 3.5 angstrom resolution

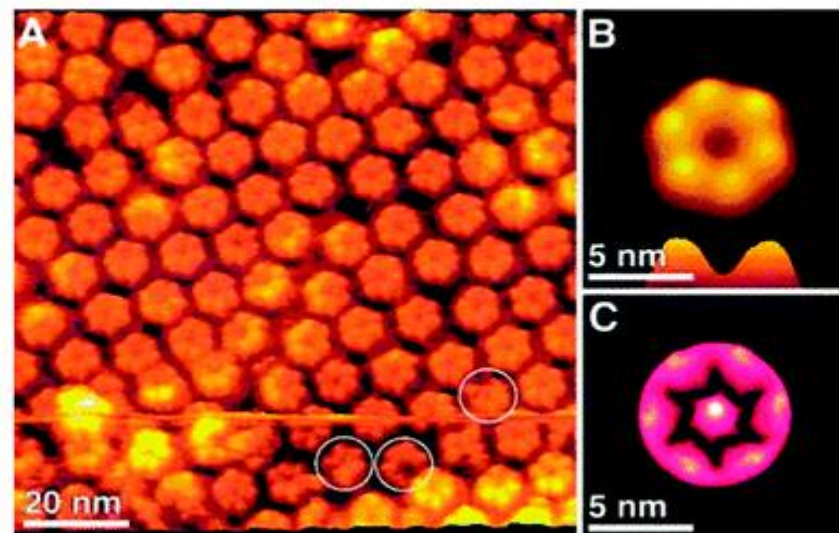
ピラミッド形探針を使用



## GeoAFMによるAFMシミュレーション画像



## AFM実験画像



F. Variola, 'Atomic force microscopy in biomaterials surface science', *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2015, 17, 2950.

実験結果を良く再現

## 生体物質のAFM像

実験例: [http://www.asylumtec.co.jp/gallery/bio\\_new.html](http://www.asylumtec.co.jp/gallery/bio_new.html)

生体物質の $\mu\text{m}$ オーダーのAFM像が多数ある。

### 計算不可能

いずれも $\mu\text{m}$ オーダーあるいはそれ以上の大きさ。

SPMシミュレータは $\mu\text{m}$ オーダーのシミュレートに対応していない。

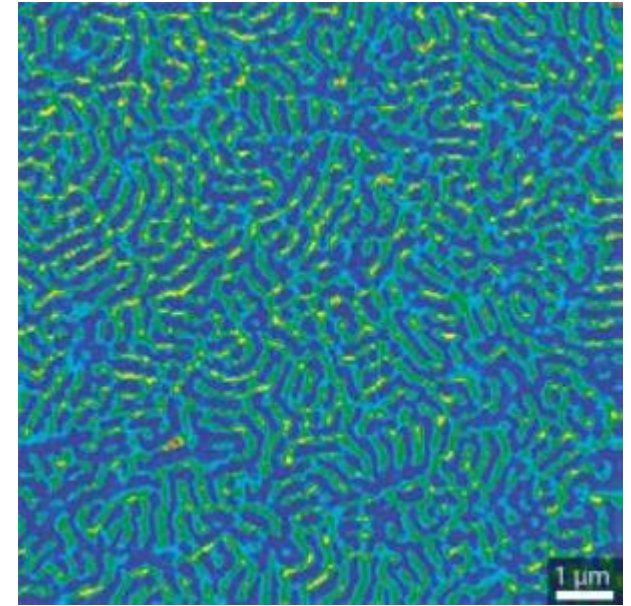
また、生体物質の分子構造データもしくは形状データを得ることができず、シミュレートできない。

## 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

- 様々なバイオ関連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
- タンパク質等の高分子を周期的に整列させた構造のAFM観察もシミュレーションできます
- シミュレーション結果と実験結果を比較することで、バイオ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

## 【LiqAFM】ソフトマテリアル系材料への展望

- ナノバイオ関連分野において、AFMによる実験解析が増加傾向
- DNAなどの生体物質のAFM実験画像を時系列的に測定
- 高分子の粘弾性をAFM測定など



高分子薄膜をAFM観察し、粘弾性を可視化した図  
D. Wang et al., Macromolecules 44, 8693–8697 (2011).

粘弾性接触解析を備えた弊社のシミュレータを発展させることで、  
このような例をシミュレート可能にする。

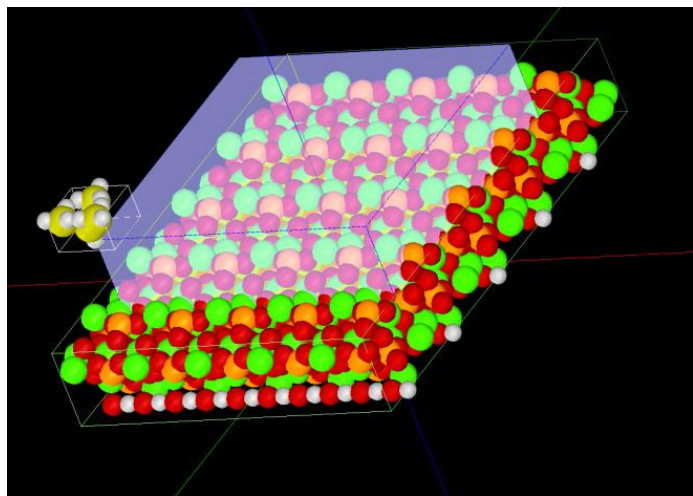
今後、LiqAFMに、粘弾性接触解析による周波数・位相シフト像計算機能を追加予定



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

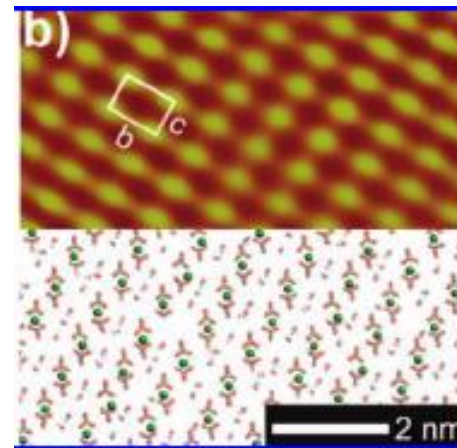
- 溶液中のバイオ試料のAFM観察をシミュレートできます
- 試料の粘弾性・表面張力を考慮したシミュレーションも可能です
- 今後は、試料表面をスキャンして、周波数シフト、位相シフトの分布図を求めるタッピング機能が追加される予定です

# CG: ハイドロキシアパタイト AFM

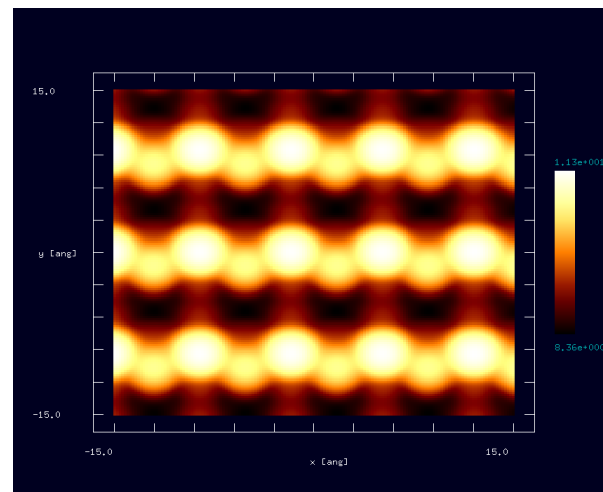


探針: シリコン  
試料表面: HAP(100)

- カルシウムを主体とした結晶構造にも対応可能
- 結晶構造形状データは、専用ソフトSetModelで作成可能



AFM実験結果  
Langmuir, 24, 12446-12451 (2008)



CGAFM 力一定像  
原子位置固定

## 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

- バイオ関連材料の周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることができます
- SetModelを使えば、カルシウム等の生体を構成する原子の配列が簡単に作れます
- ChemSketchと呼ばれるフリーソフトにより、ほとんどあらゆる有機高分子の形状データを作成できます
- ChemSketchには、簡単な分子立体構造の最適化機能が付いています
- 百数十個程度の原子からなる、バイオ関連分子や生物を構成する材料であれば、シミュレーション可能です

## Part4: 繊維状高分子の観察

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

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

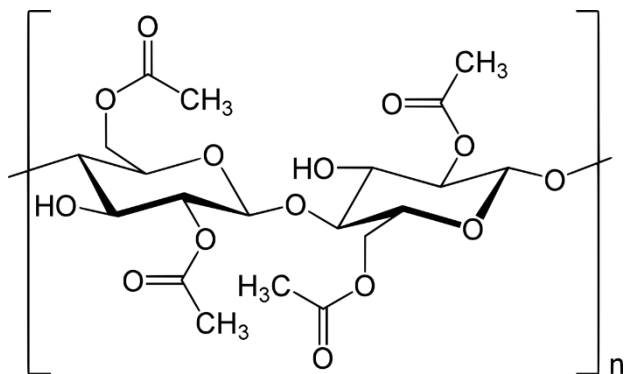
古典論的な力場を仮定

DFTB

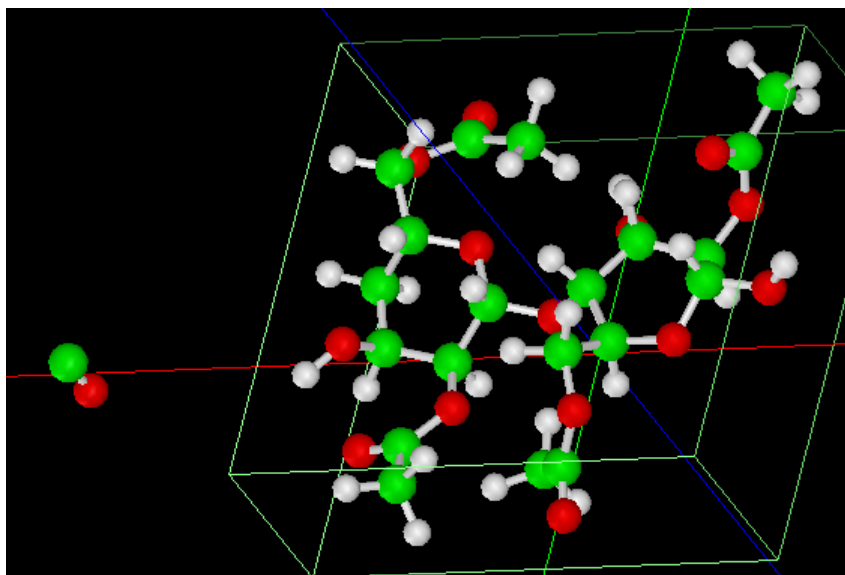
量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

# 【CG】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]

あらゆる有機材料の構造がフリーソフトChemSketchで作成可能



CO探針を使用  
モノマーで計算

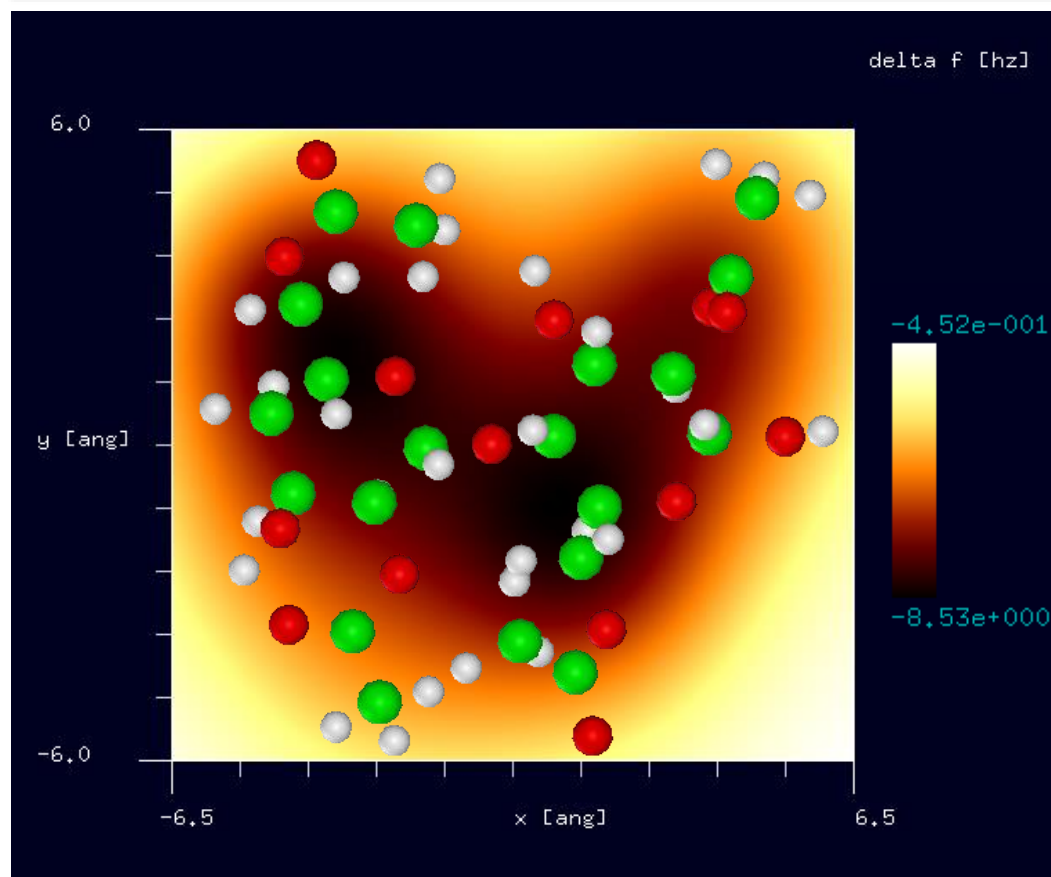


周波数シフトAFM画像:

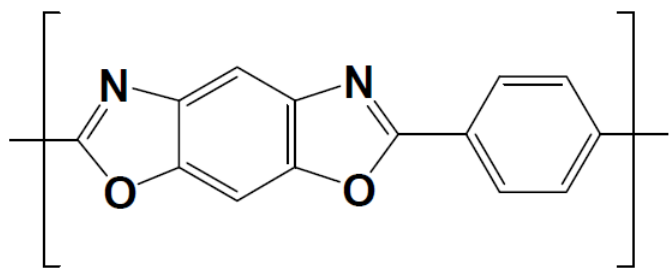
探針振動の共鳴周波数25kHz,

探針と試料の最短距離4.6 Å

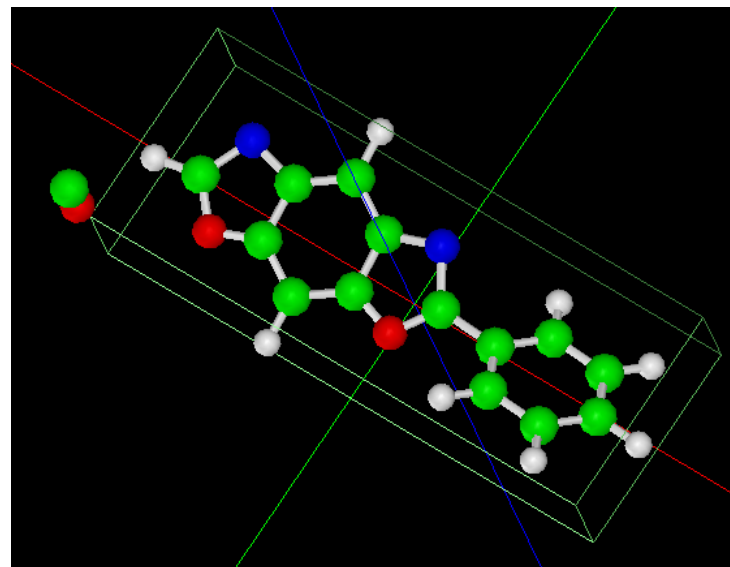
周波数のずれは  $-8.53$  Hzから  $-4.52 \times 10^{-1}$  Hz



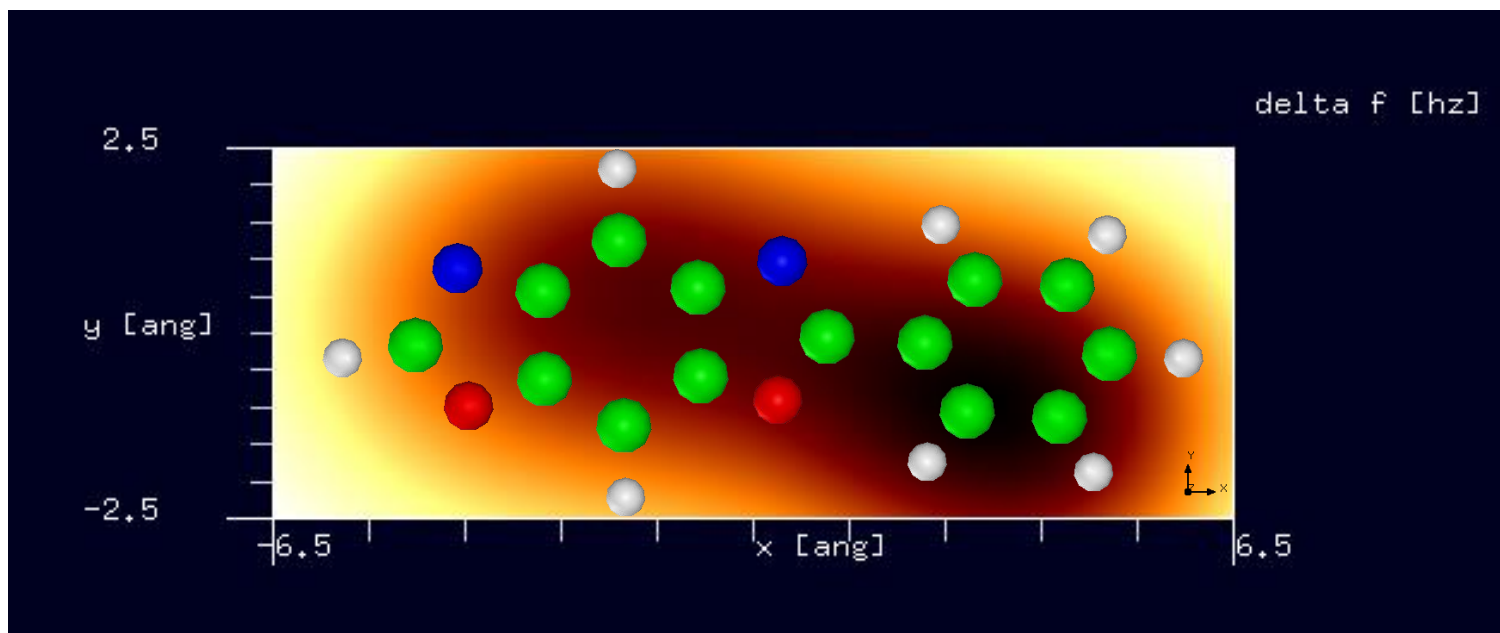
# 【CG】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



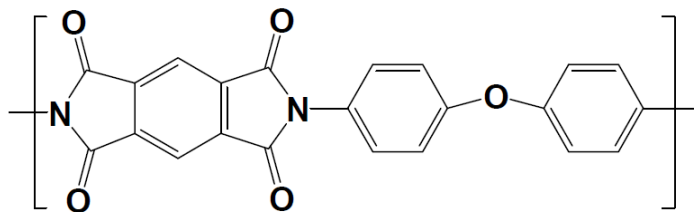
CO探針を使用  
モノマーで計算



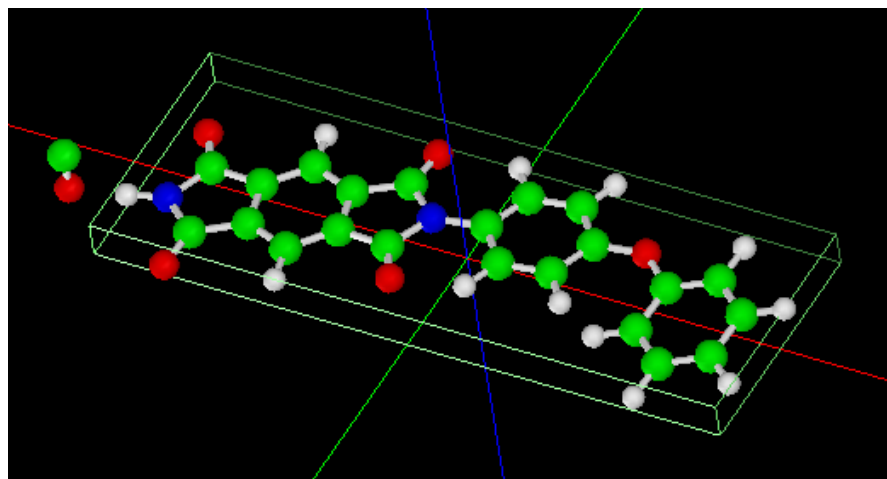
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å  
周波数のずれは  $-1.19 \times 10^1$  Hzから  $-2.20$  Hz



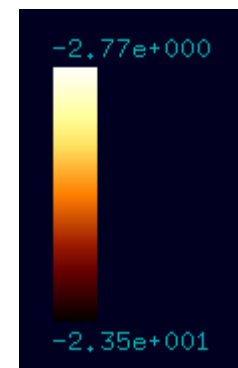
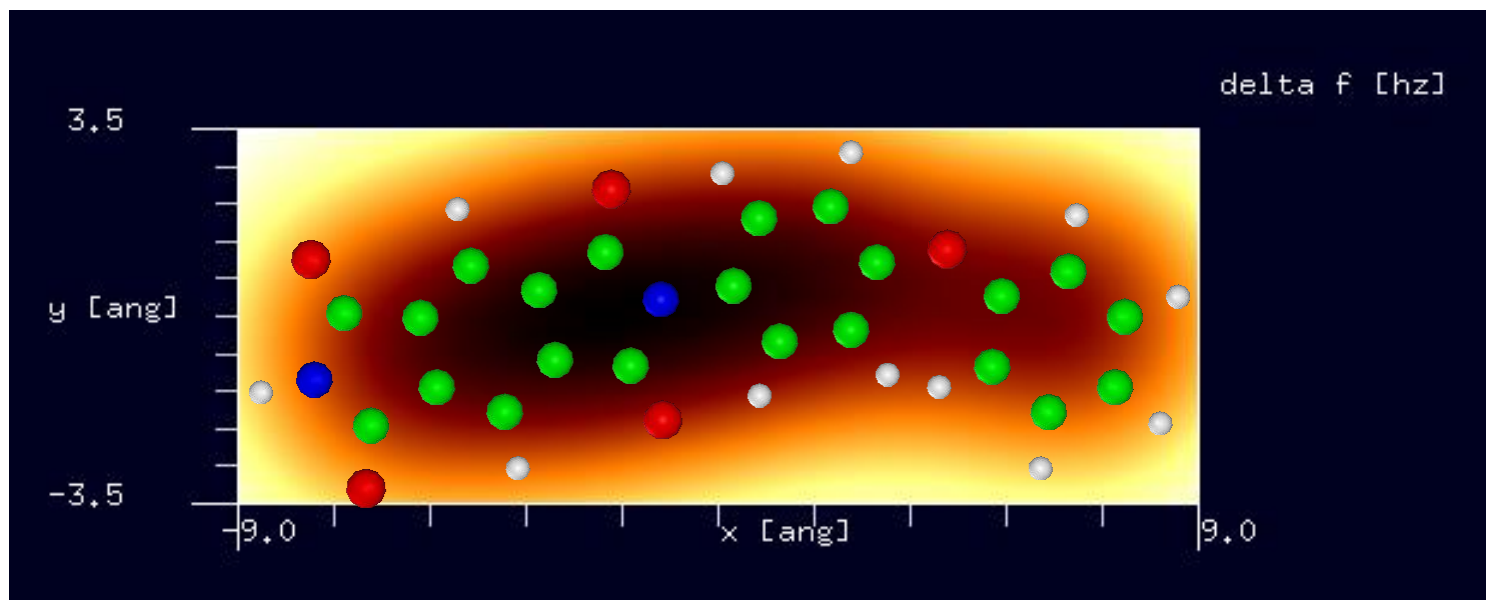
# 【CG】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



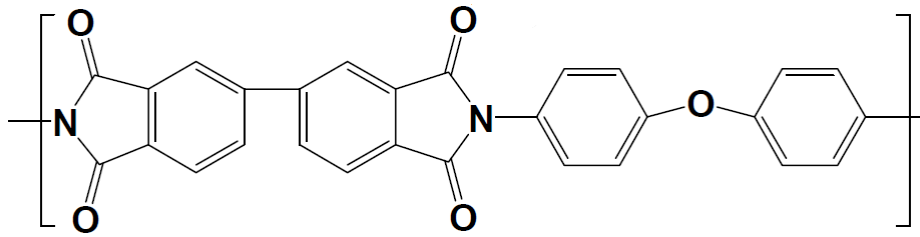
CO探針を使用  
モノマーで計算



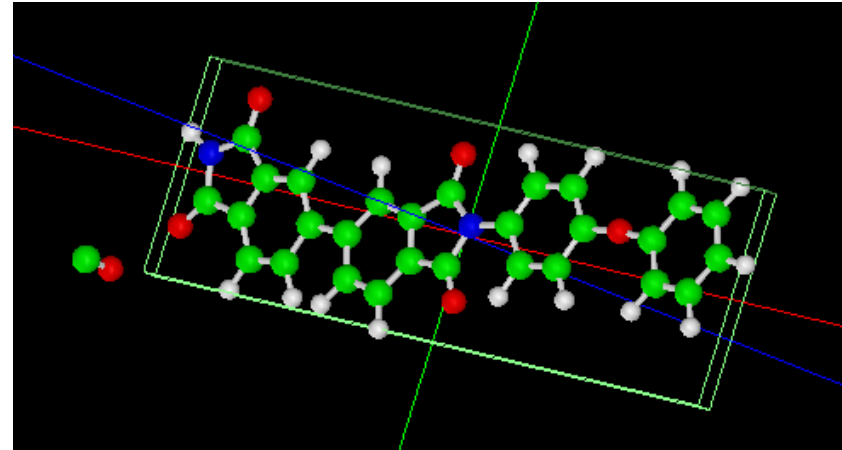
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å  
周波数のずれは  $-2.35 \times 10^1$  Hzから  $-2.77$  Hz



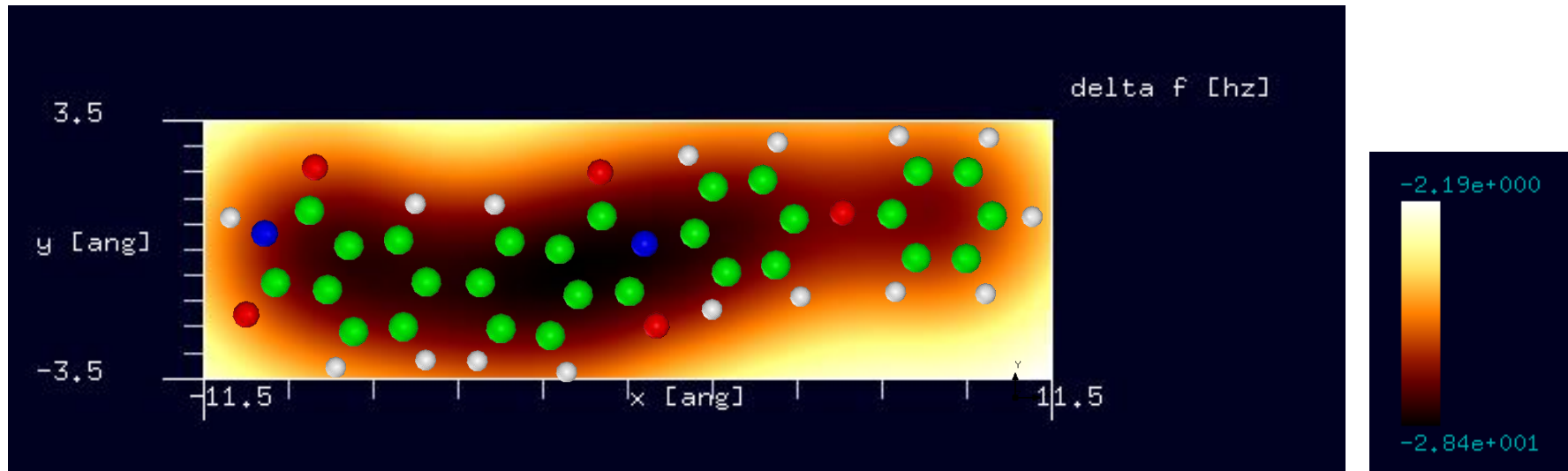
# 【CG】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]



CO探針を使用  
モノマーで計算

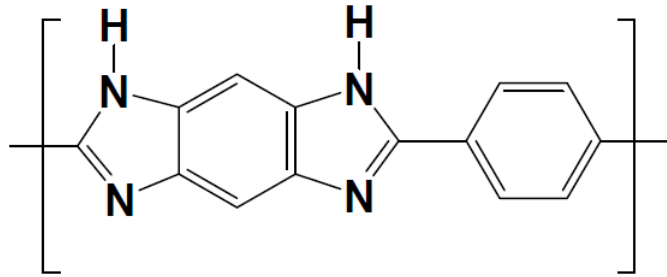


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å  
周波数のずれは  $-2.84 \times 10^1$  Hzから  $-2.19$  Hz

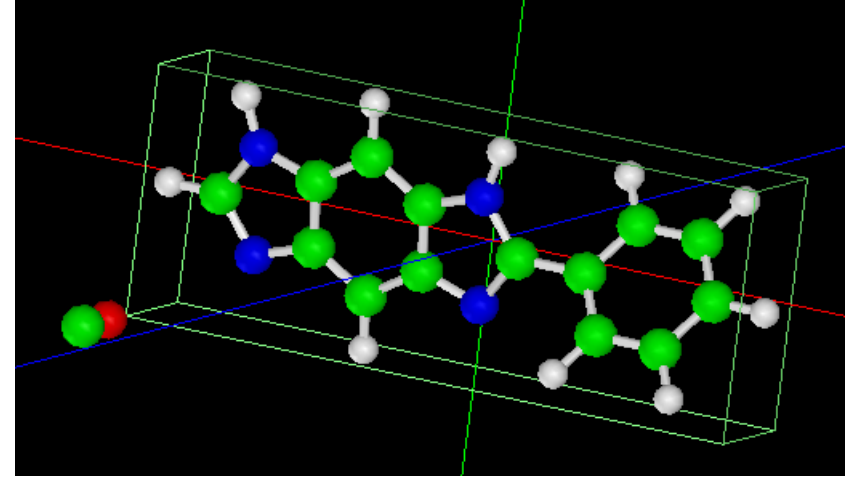




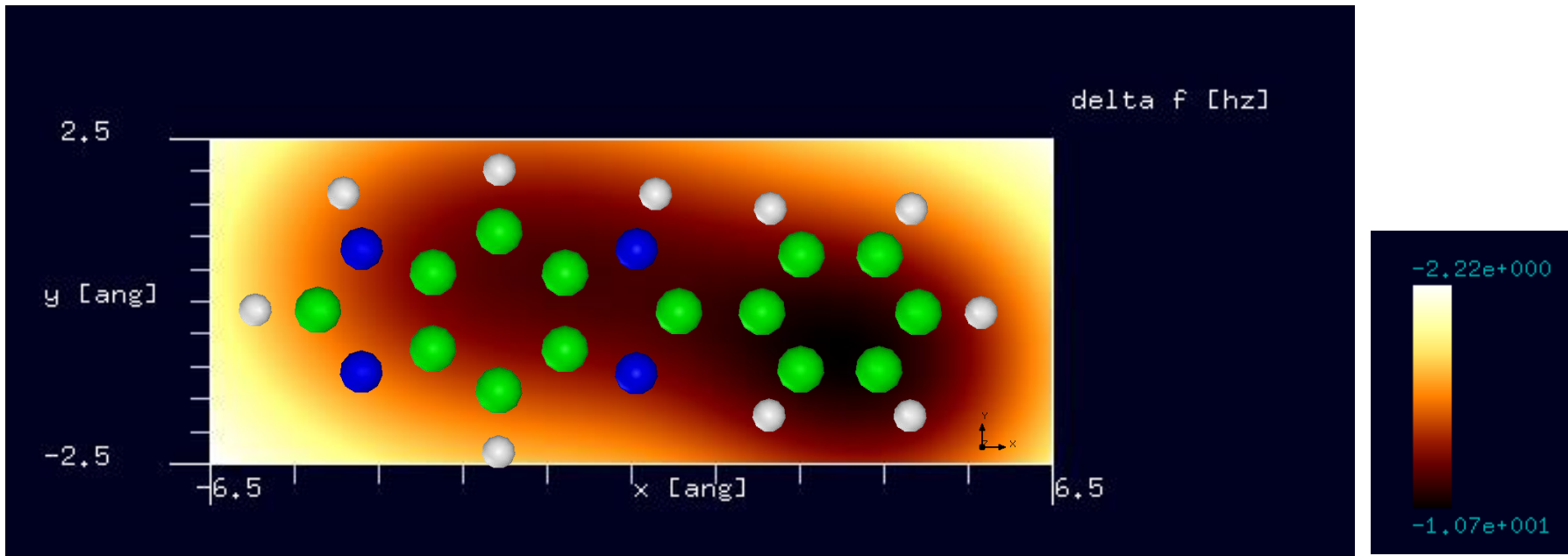
# 【CG】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



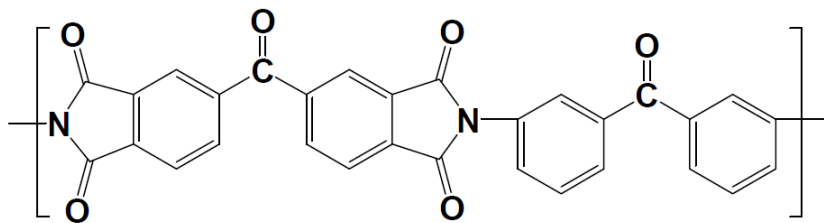
CO探針を使用  
モノマーで計算



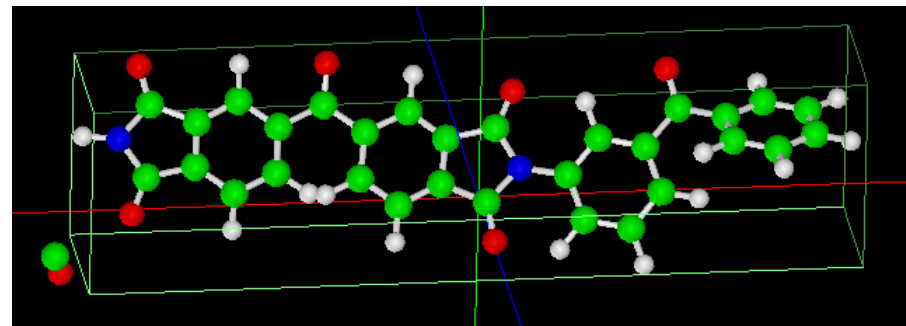
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.7 Å  
周波数のずれは  $-1.07 \times 10^1$  Hzから  $-2.22$  Hz



# 【CG】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI

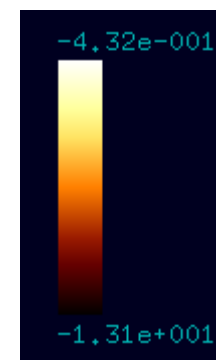
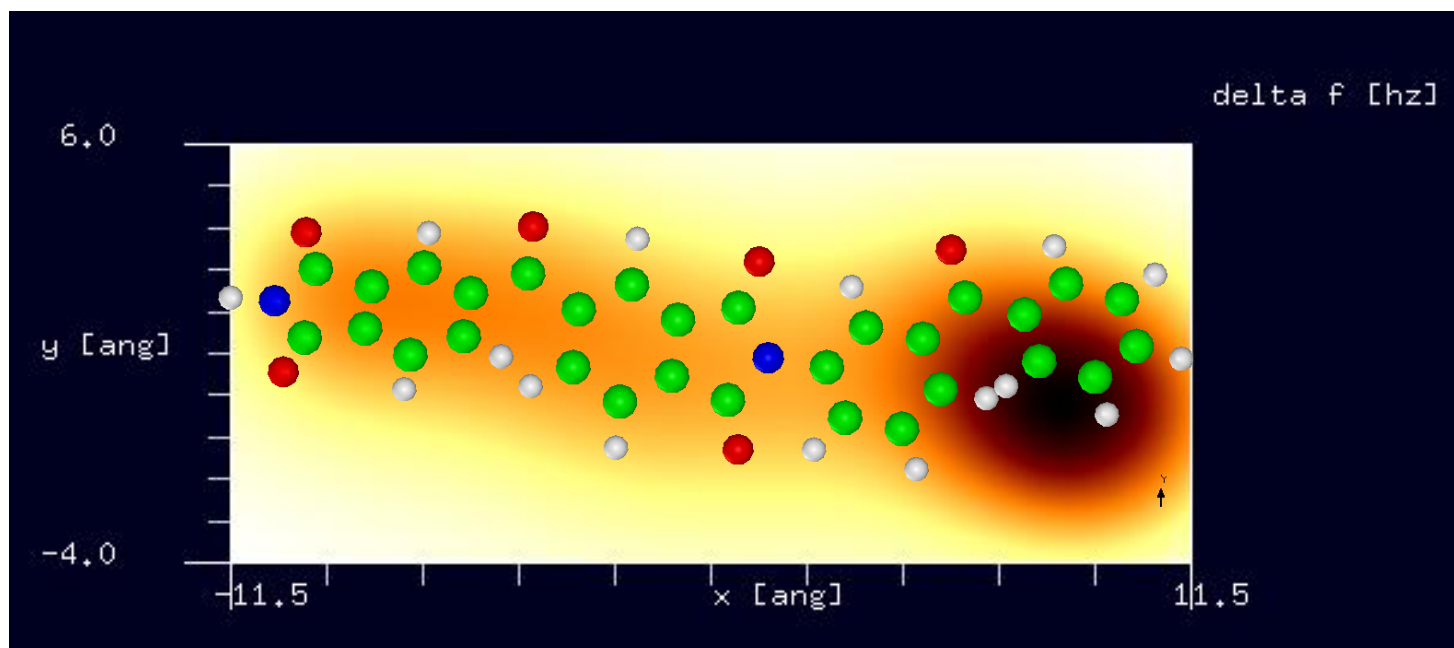


CO探針を使用  
モノマーで計算

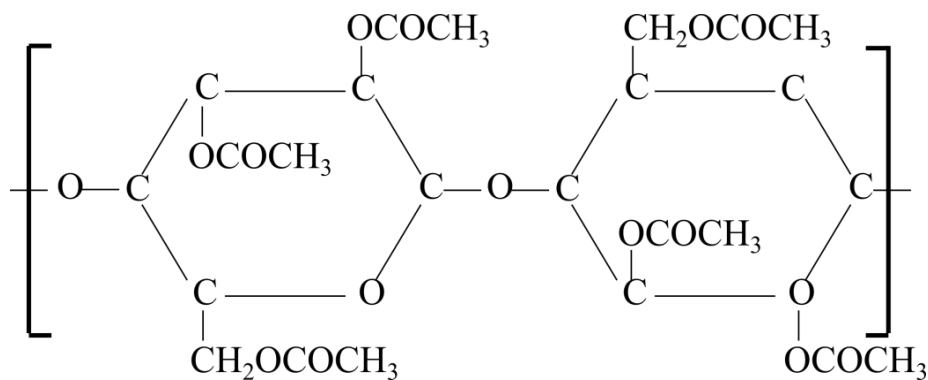


モノマーだけでなく、ポリマーでも計算可能

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



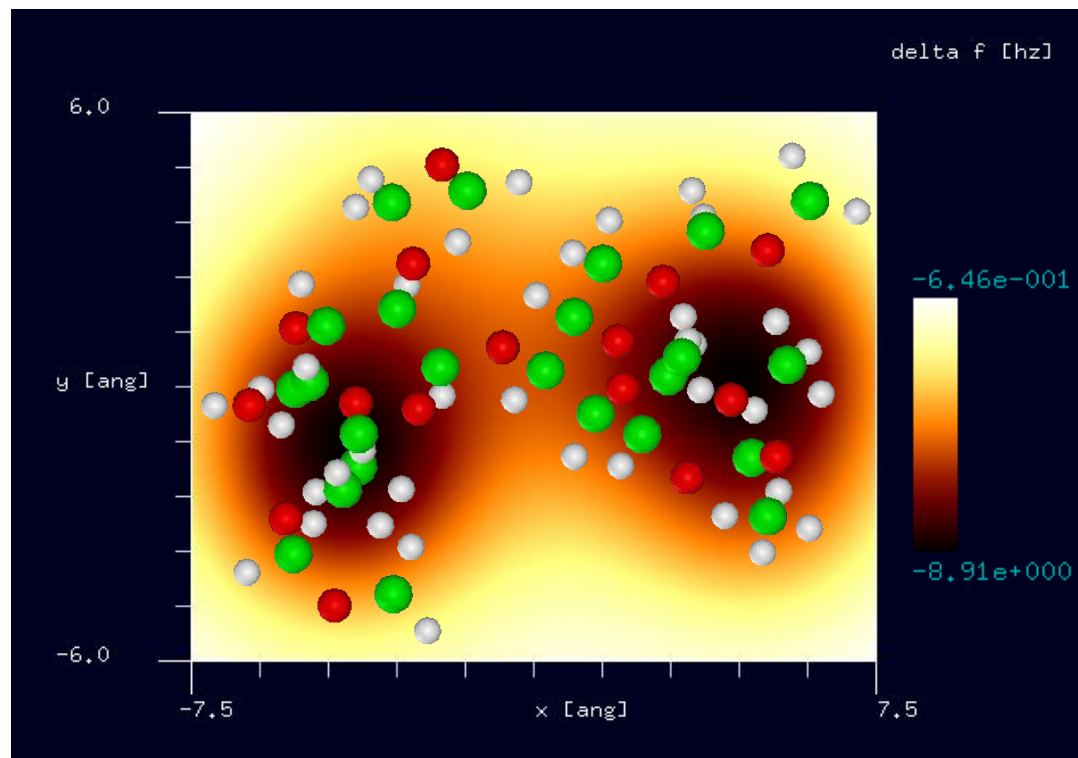
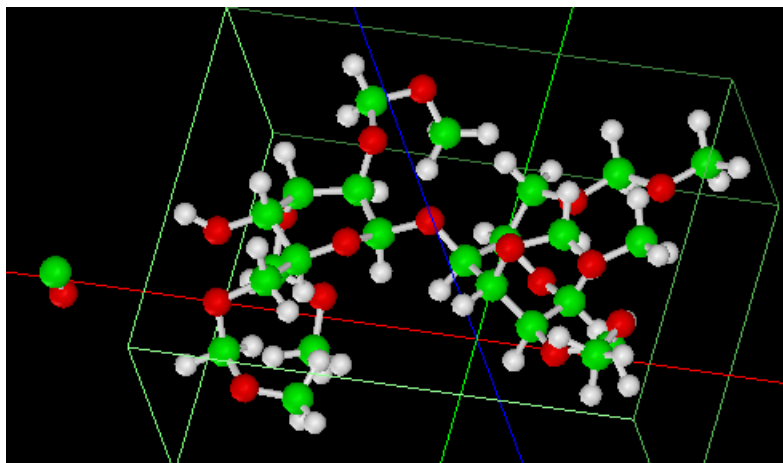
# 【CG】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



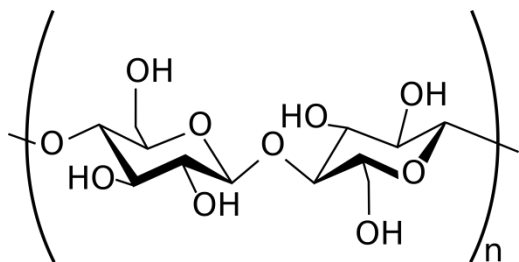
モノマーだけでなく、ポリマーでも計算可能

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

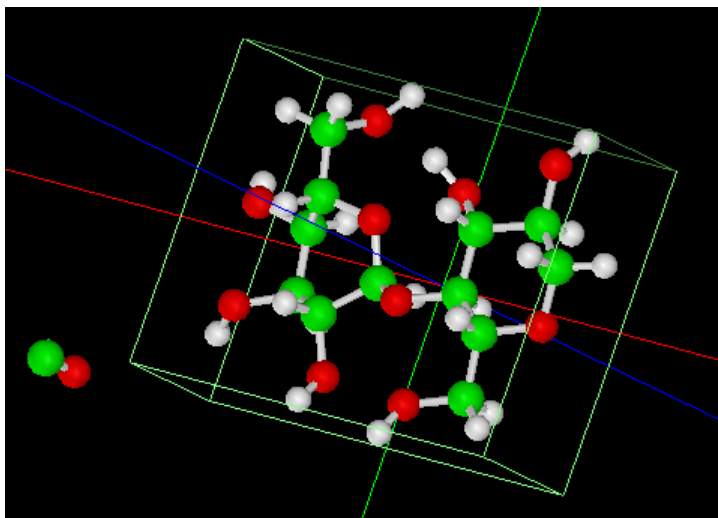
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算



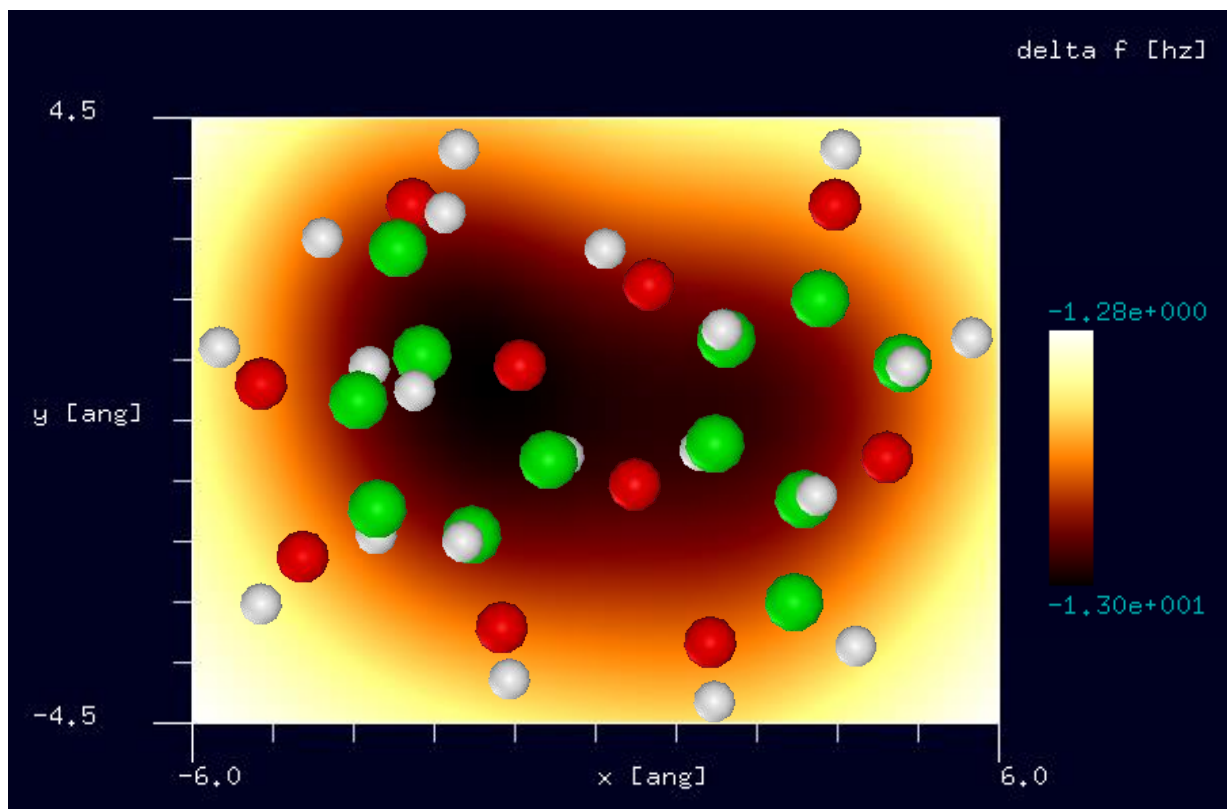
# 【CG】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



CO探針を使用  
モノマーで計算

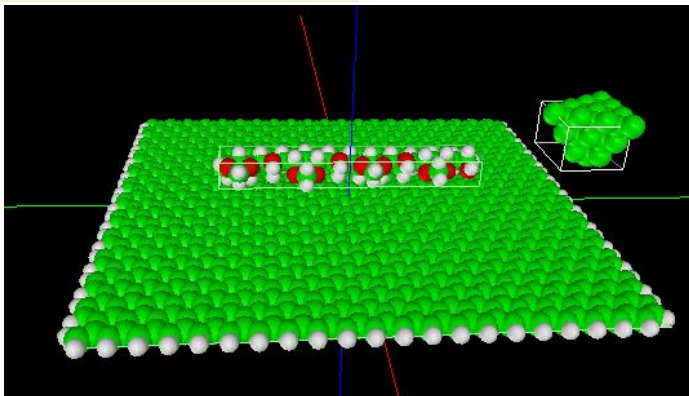


周波数シフトAFM画像:  
探針振動の共鳴周波数25kHz,  
探針と試料の最短距離4.4 Å  
周波数のずれは  $-1.30 \times 10^1$  Hzから1.28 Hz



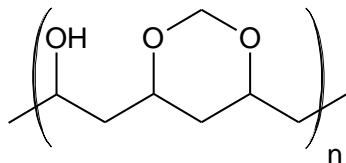
# 【CG】Polyvinyl formalのカー一定モードAFM像

シミュレートモデル

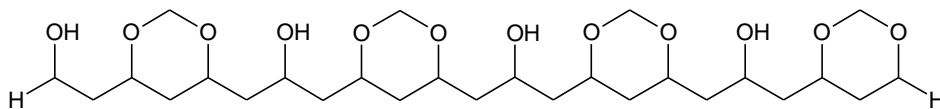


探針: ダイヤモンド  
 試料: グラフェンシート上のpolyvinyl formal分子  
 スキャンエリア: (w, d, h) = (16, 48, 3) [Å]  
 スキャンモード: カー一定モード  
 力の設定値: +0.01 nN (微小な斥力)  
 解像度: 0.5 Å

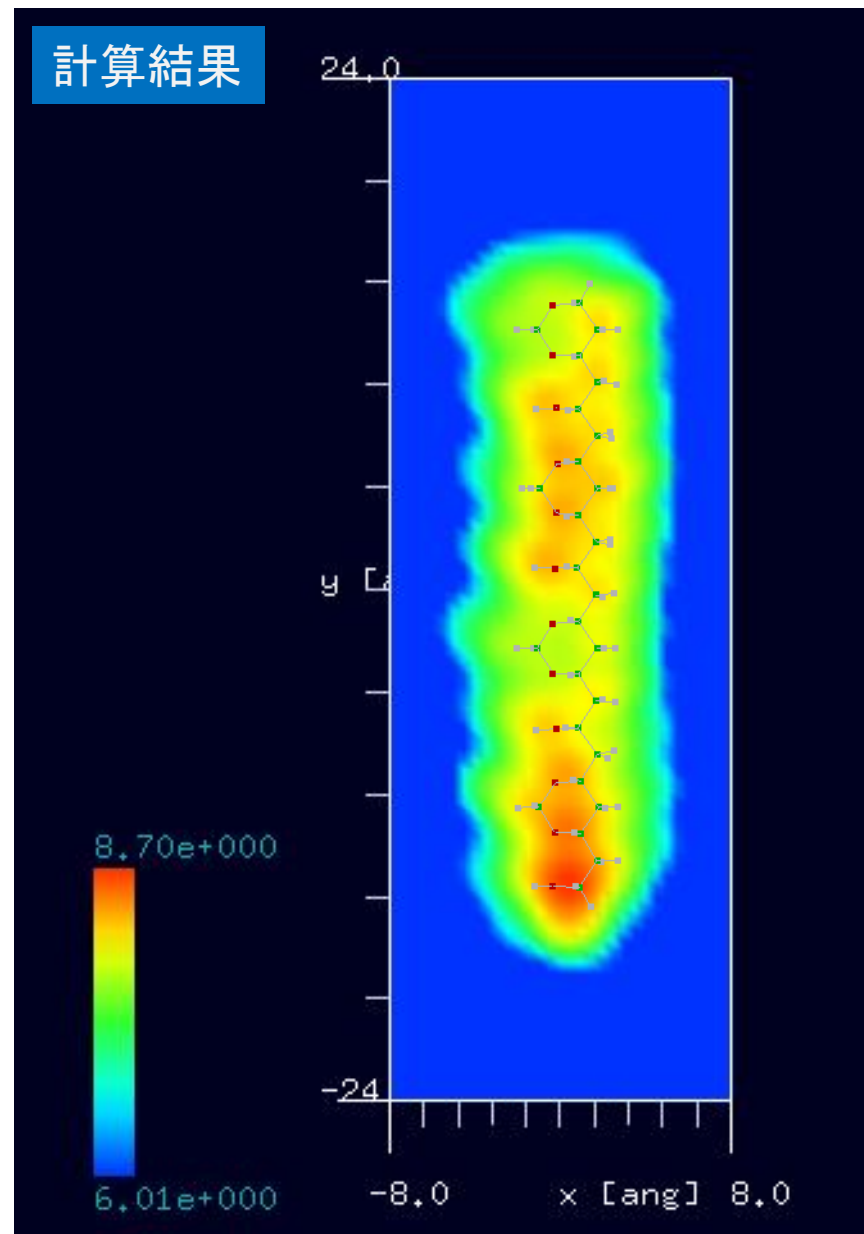
polyvinyl formalの構造



n = 4 のモデル

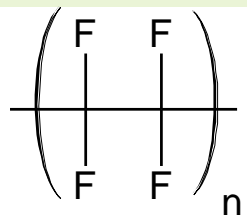


計算結果



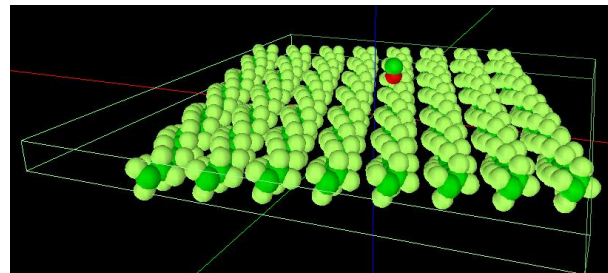
# 【CG】フッ素系樹脂PTFEのカー定モードAFM像

## シミュレートモデル

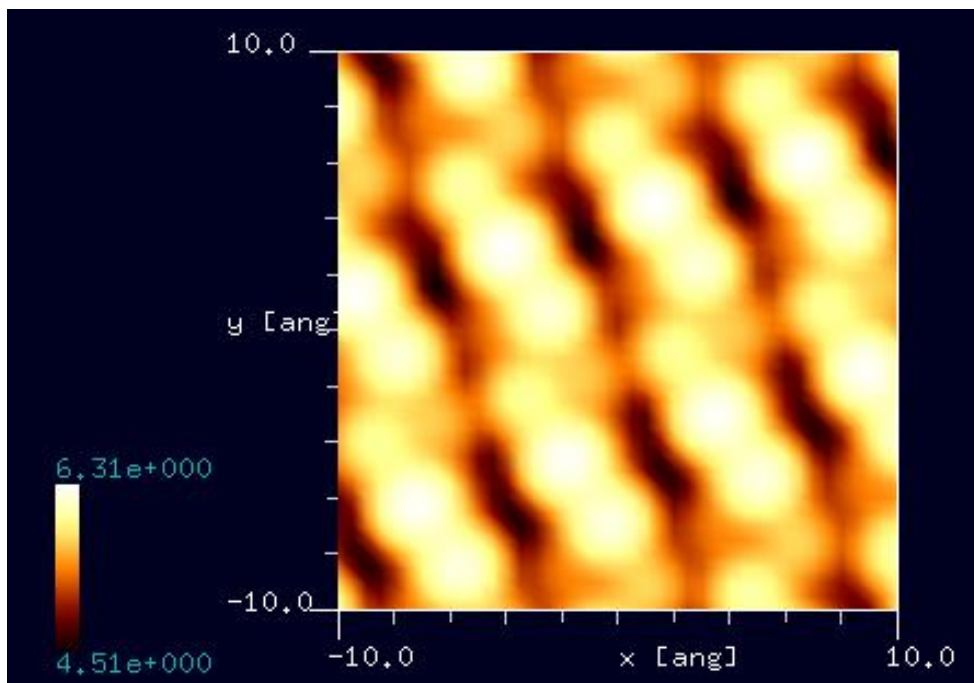


PTFE =  
ポリテトラフルオロエチレン

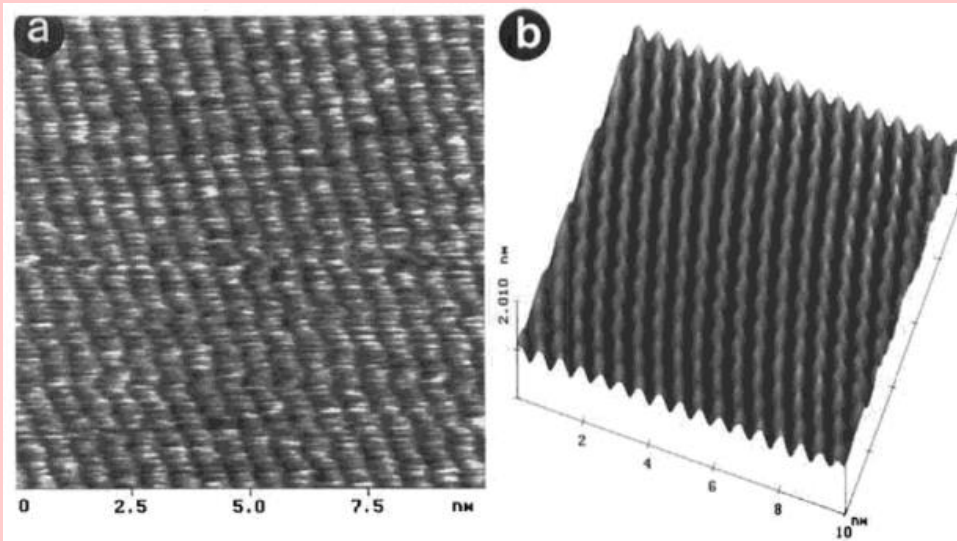
探針: CO  
 試料: PTFEの13<sub>6</sub>-helix chain, 単層シート  
 スキャンエリア: 20 Å x 20 Å  
 スキャンモード: カー定モード  
 力の設定値: +0.01 nN (微小な斥力)  
 解像度: 0.5 Å



## 計算結果



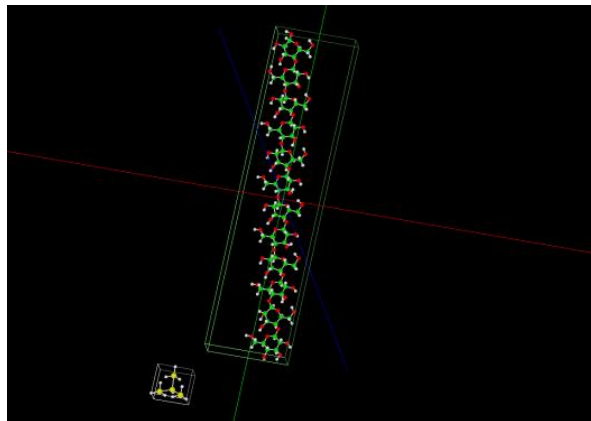
## cf. Experiment



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

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

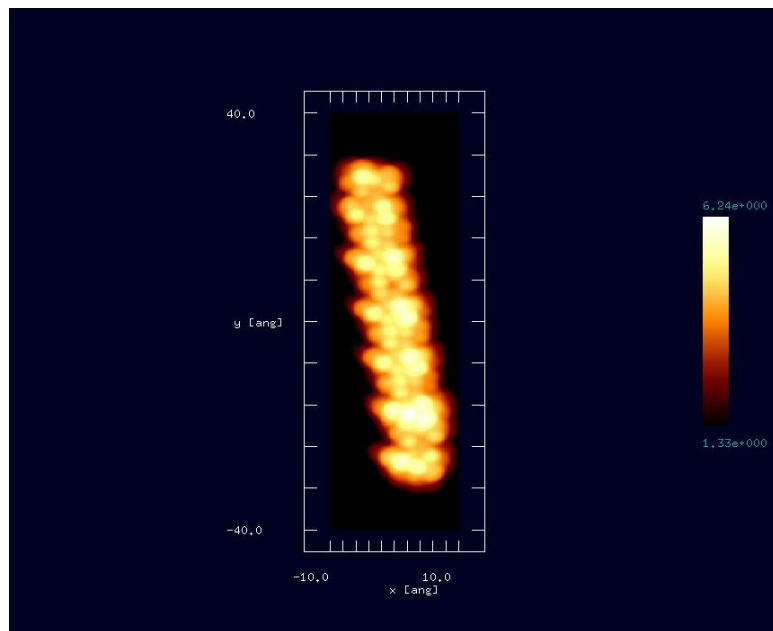
# 【CG】セルロースのカー定モードAFM像



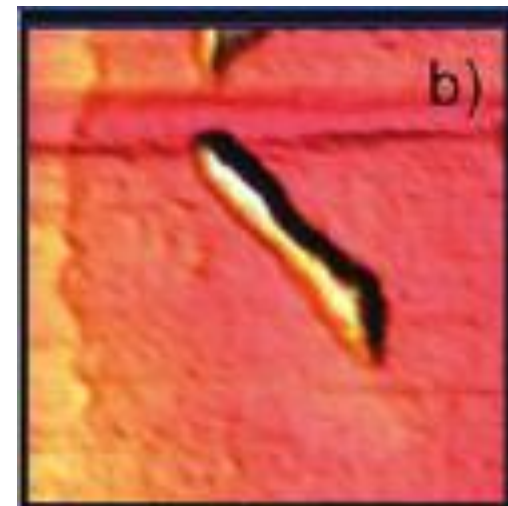
セルロース試料  
シリコン探針



CGソルバー  
カー定モードAFM像



実験例



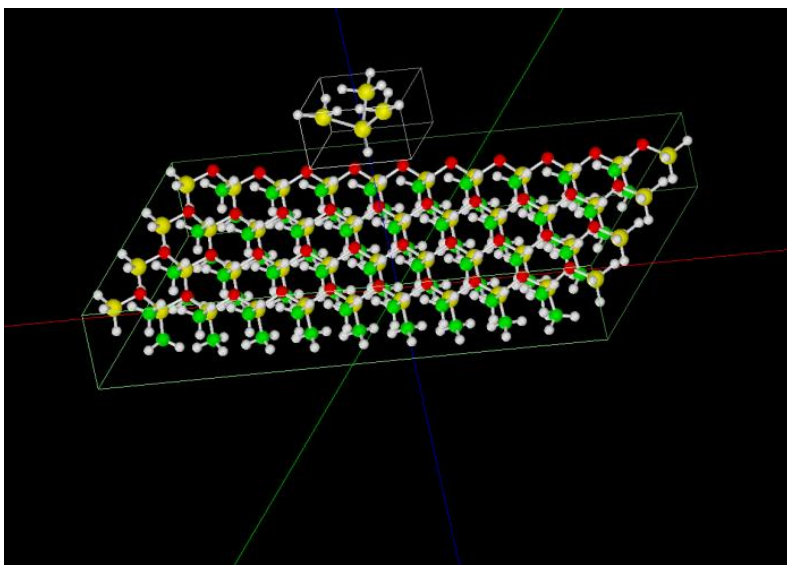
langmuir 26, 6, 4480 (2010)

Tappingモード

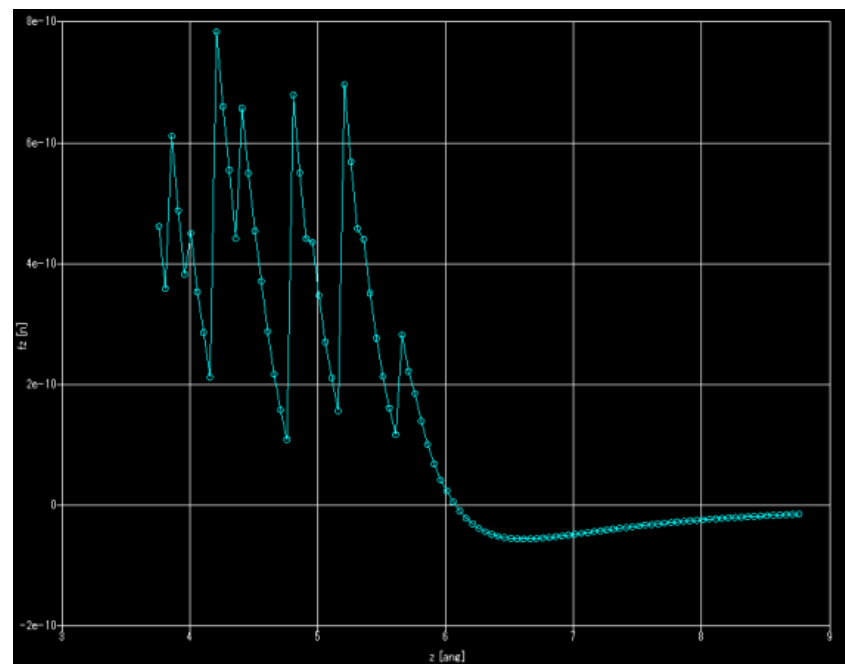
ポリマー材料でもシミュレーション計算可能

# 【CG】シリコンゴムのフォースカーブ

試料: シリコンゴム  
探針: シリコン



CGソルバー  
フォースカーブ



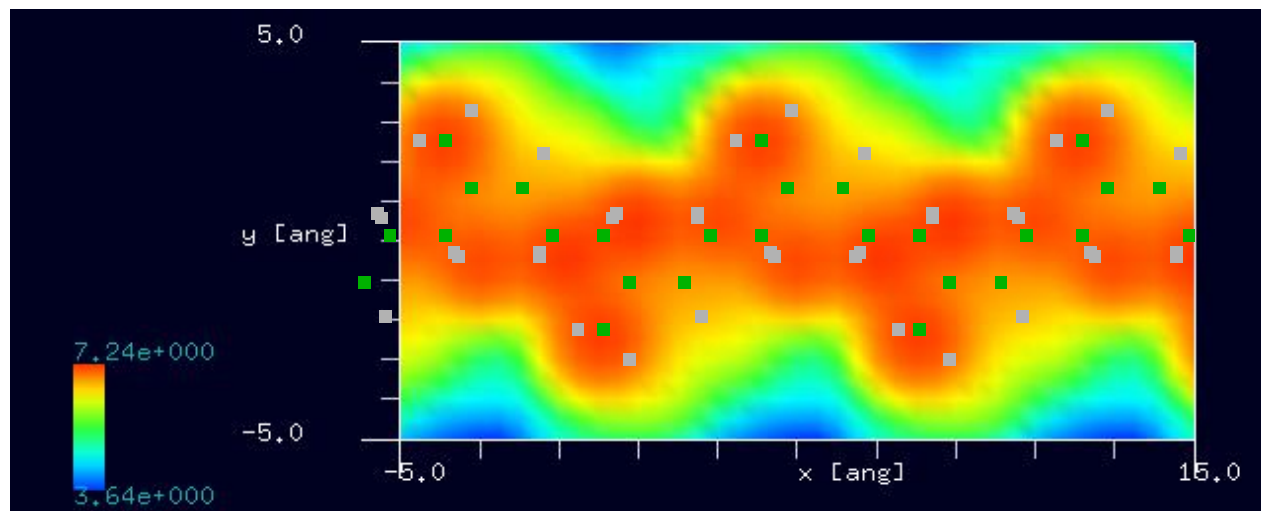
シート状の高分子材料でもシミュレーション計算可能



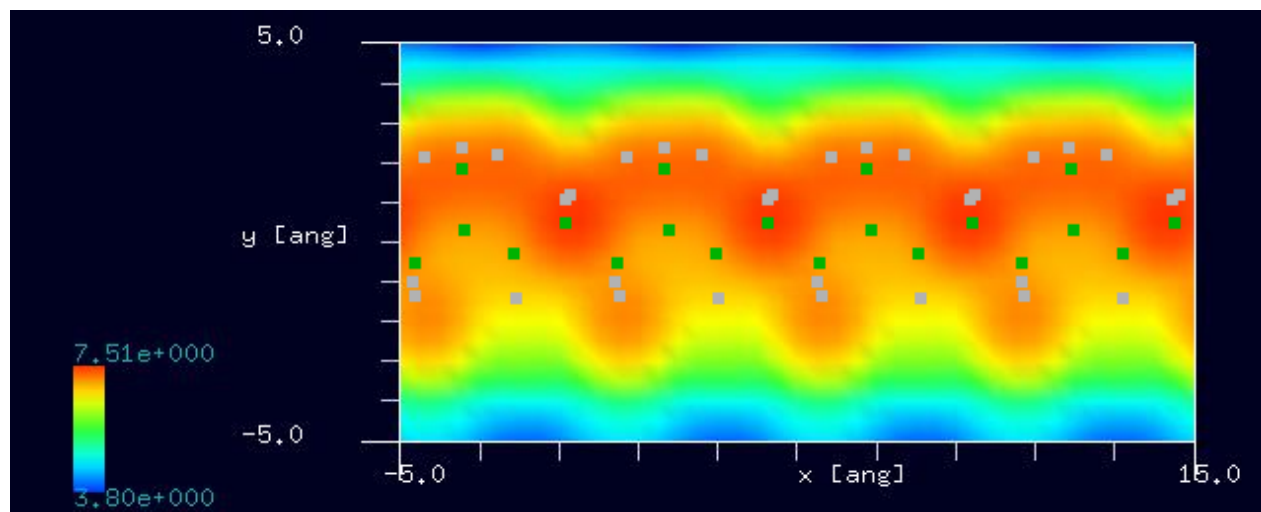
# 【CG】ポリイソプレンのカー定モードAFM像

ポリマー状の高分子材料でも  
シミュレーション計算可能

cis-polyisoprene, constant force, +0.01 nN.



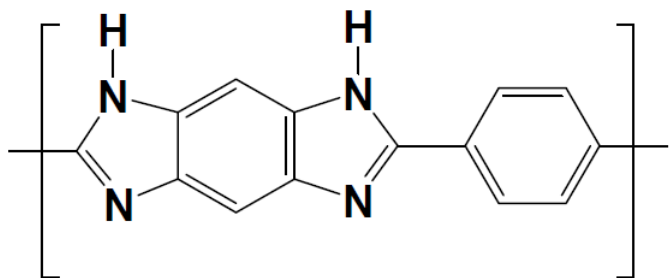
trans-polyisoprene, constant force, +0.01 nN.



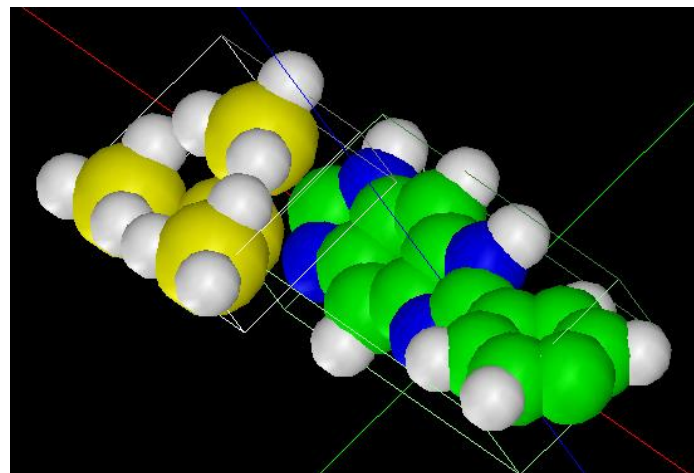
CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

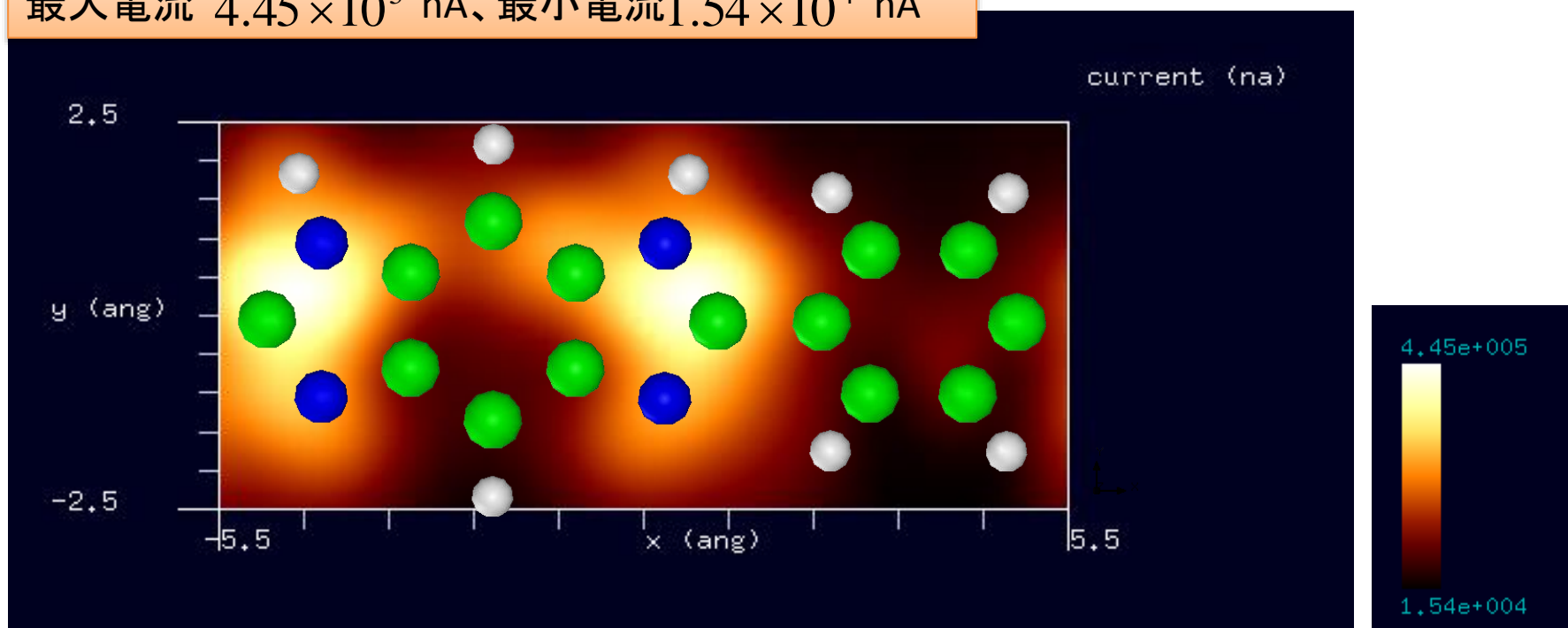
# 【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



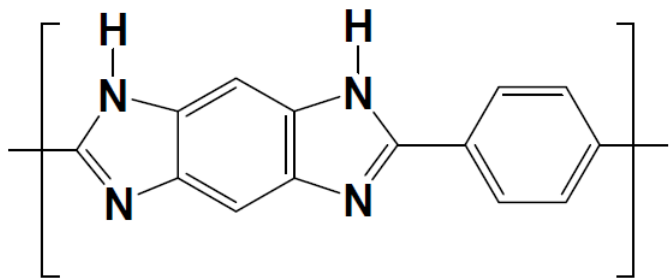
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算



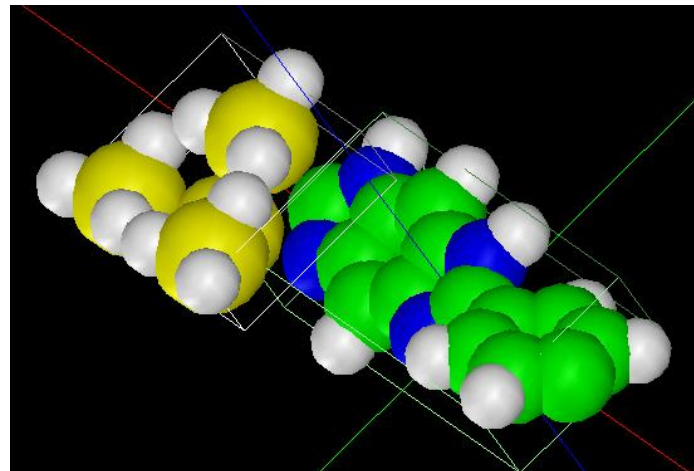
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.7 Å  
最大電流  $4.45 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.54 \times 10^4$  nA



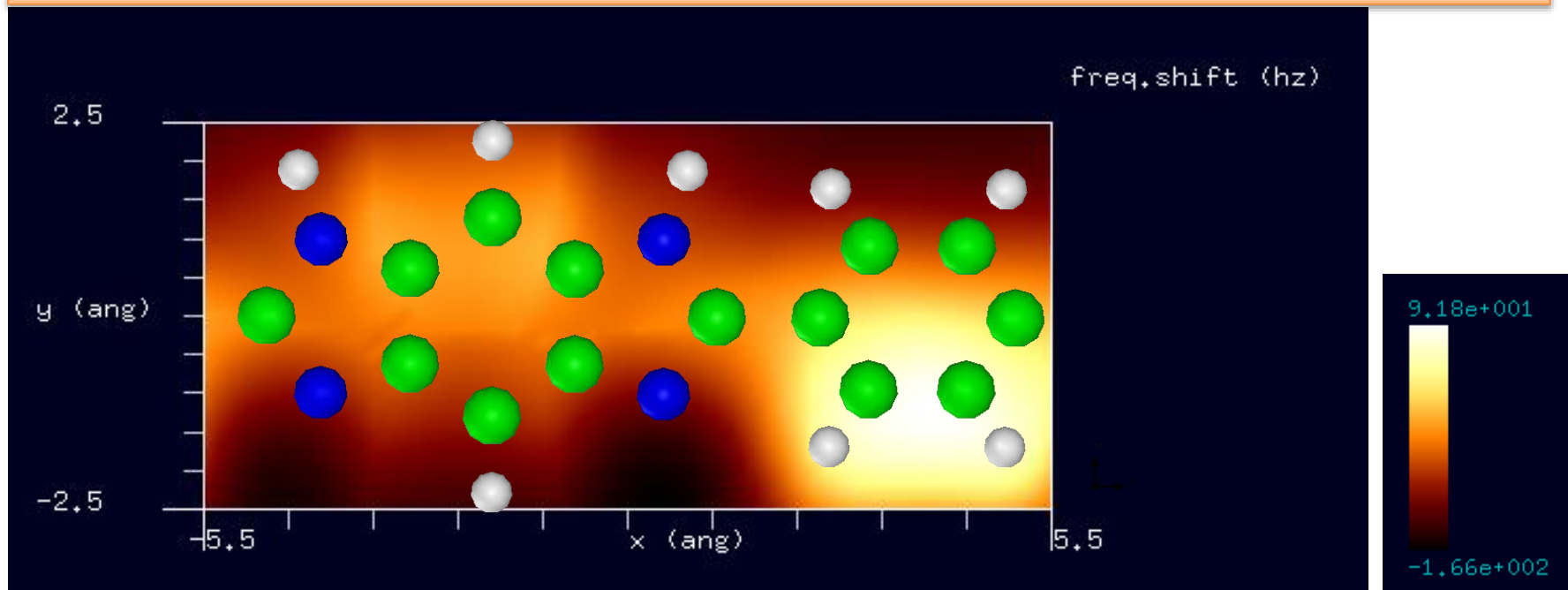
# 【DFTB】ポリベンゾイミダゾール(PBI)[合成繊維の一種]



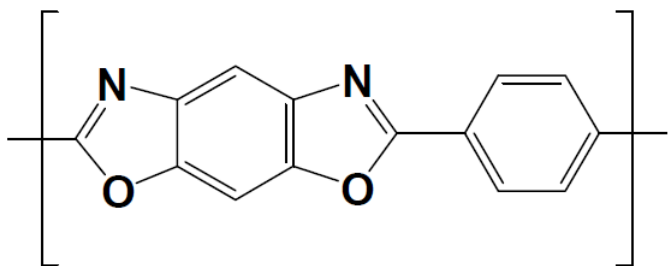
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算



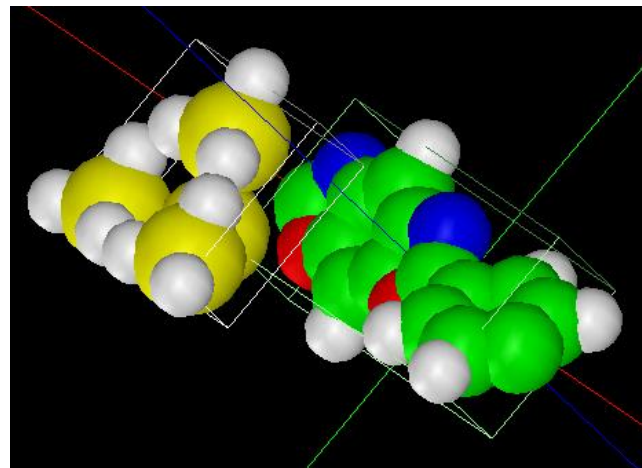
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.7 Å  
周波数のずれは  $-1.66 \times 10^2$  Hzから  $9.18 \times 10^1$  Hz



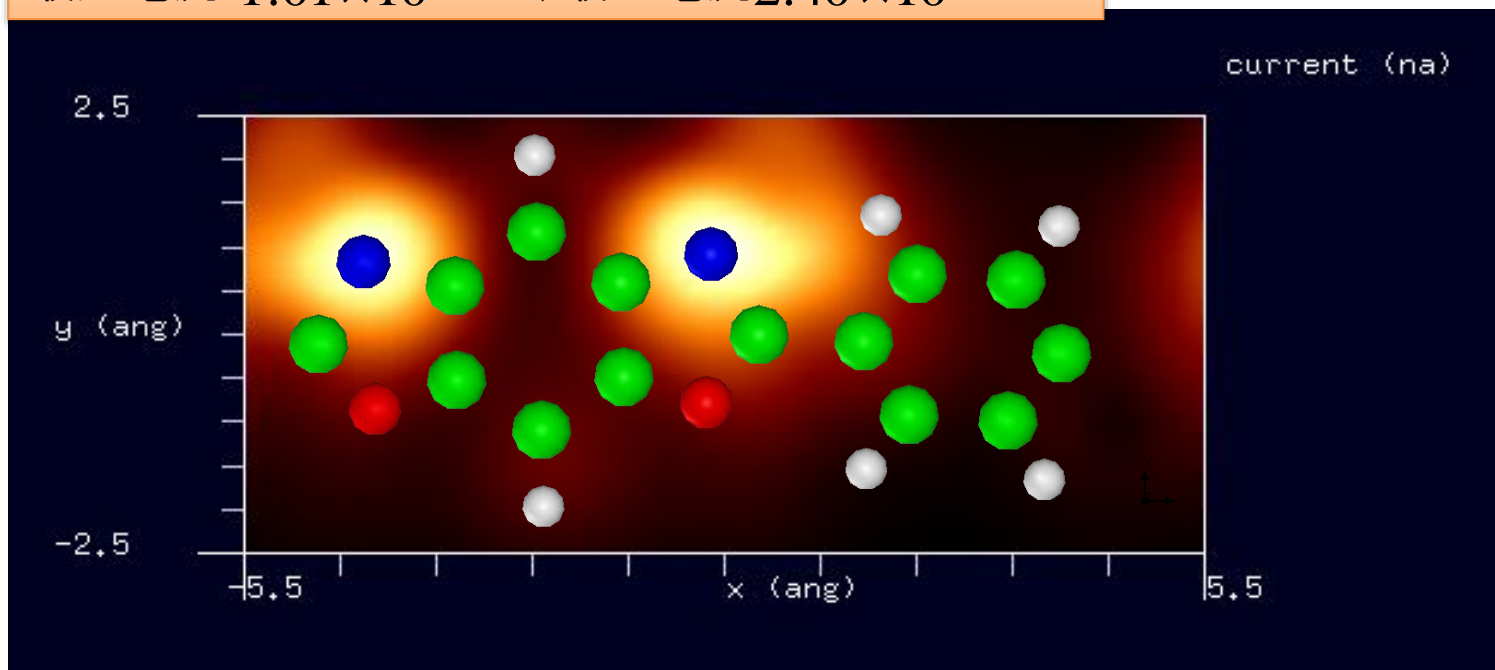
# 【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



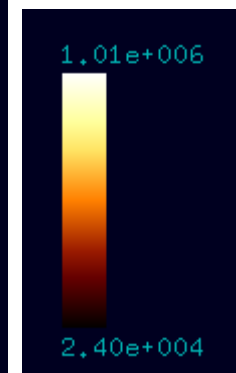
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算



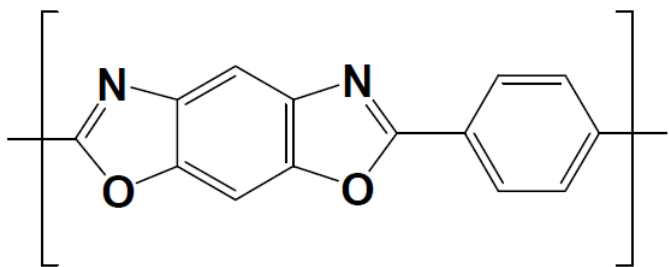
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.5 Å  
最大電流  $1.01 \times 10^6$  nA、最小電流  $2.40 \times 10^4$  nA



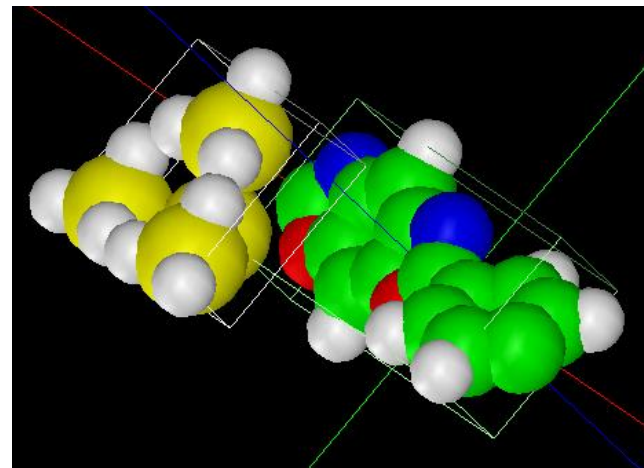
有機材料の形状  
データは、フリーソ  
フトChemSketch  
で作成可能



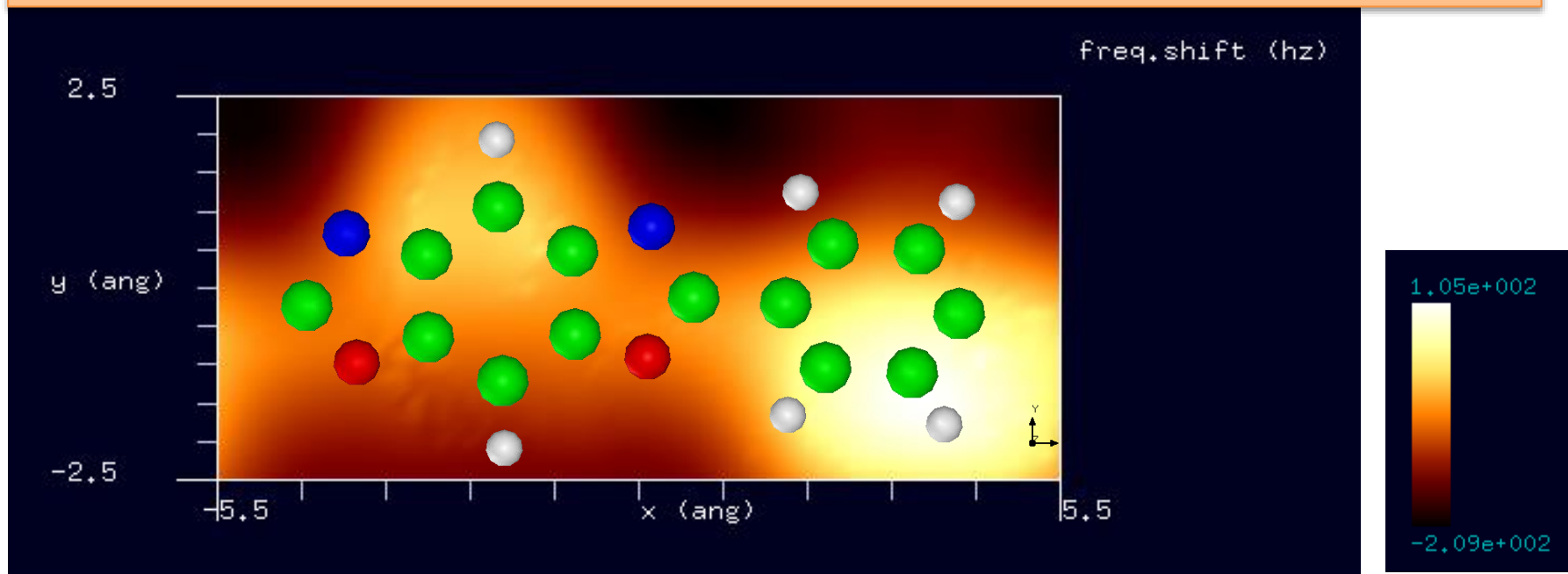
# 【DFTB】ザイロン(Zylon)[合成繊維の一種]



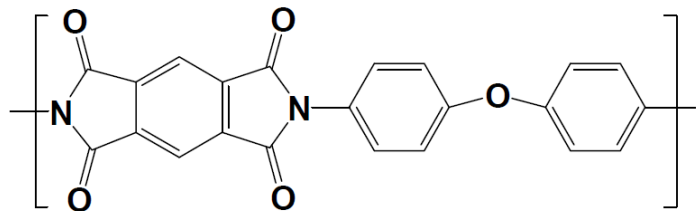
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算



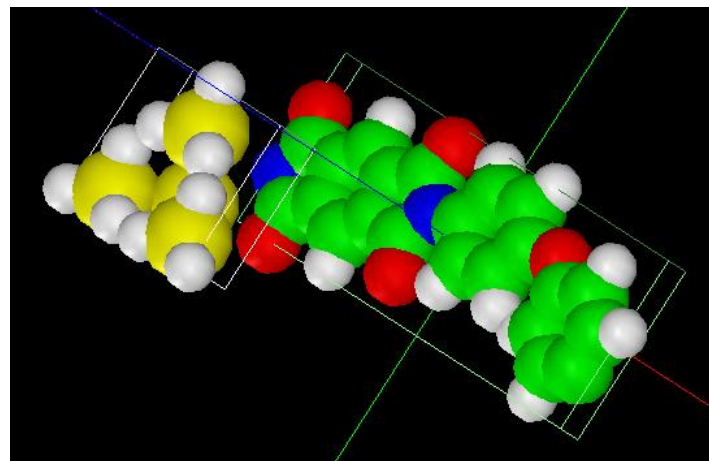
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.5 Å  
周波数のずれは  $-2.09 \times 10^2$  Hzから  $1.05 \times 10^2$  Hz



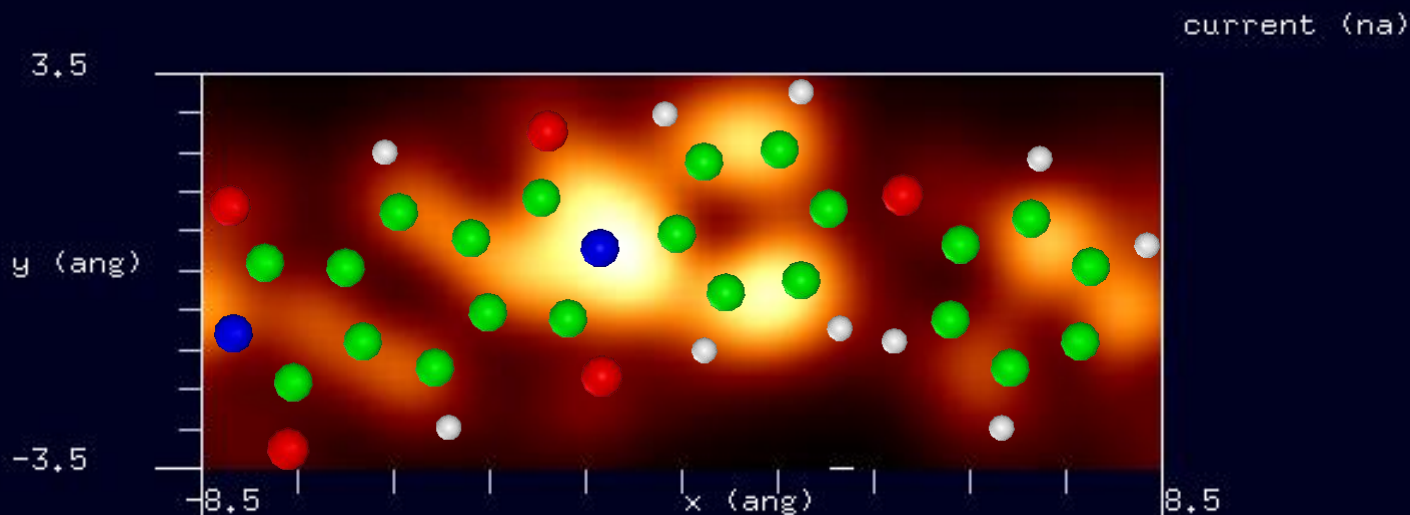
# 【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算



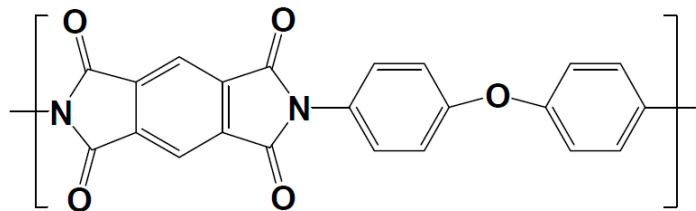
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.0 Å  
最大電流  $1.42 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.34 \times 10^3$  nA



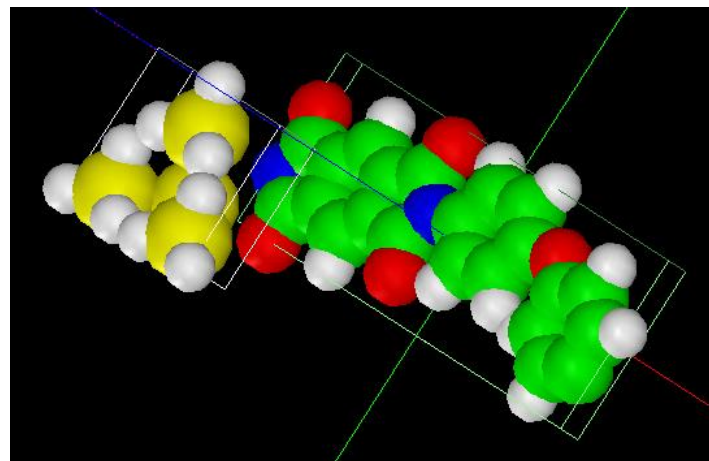
有機材料の形状  
データは、フリーソ  
フトChemSketch  
で作成可能



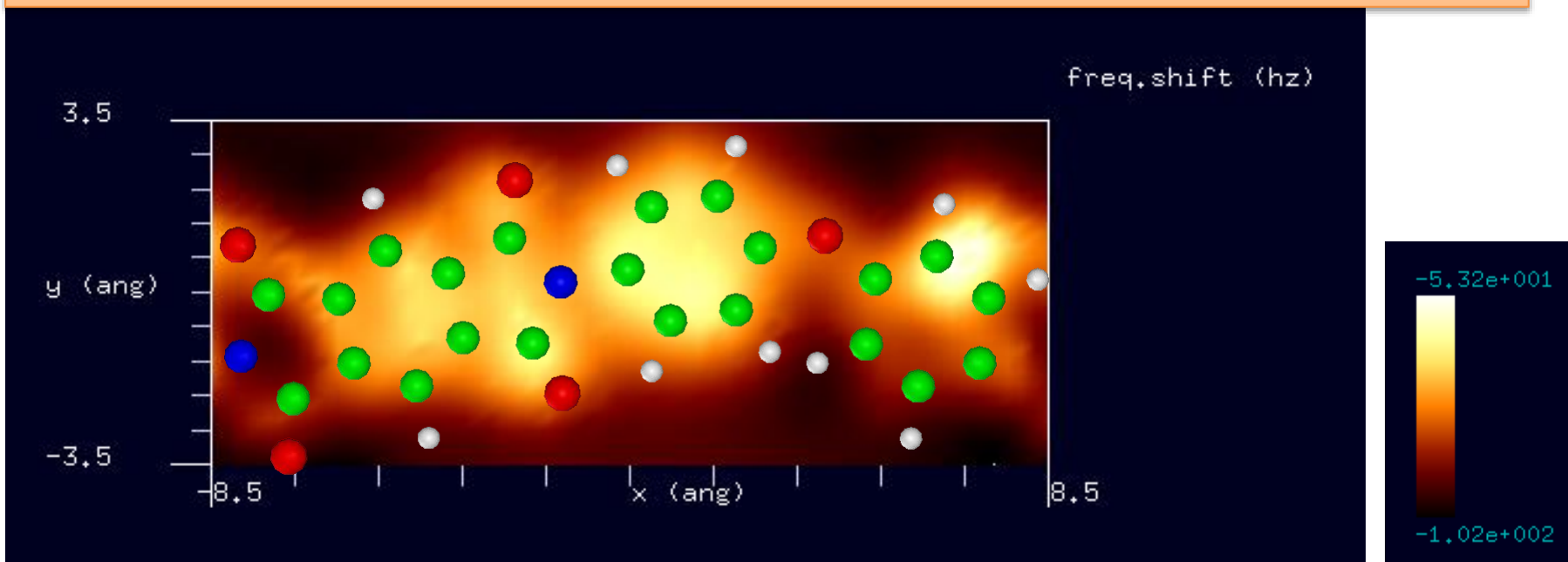
# 【DFTB】カプトン(Kapton)[ポリイミド(polyimide)の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算

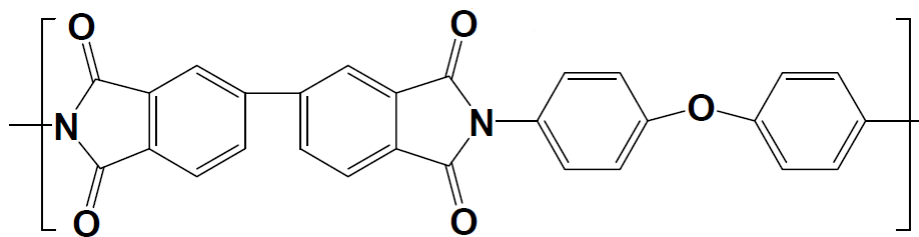


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離6.0 Å  
周波数のずれは  $-1.02 \times 10^2$  Hzから  $-5.32 \times 10^1$  Hz

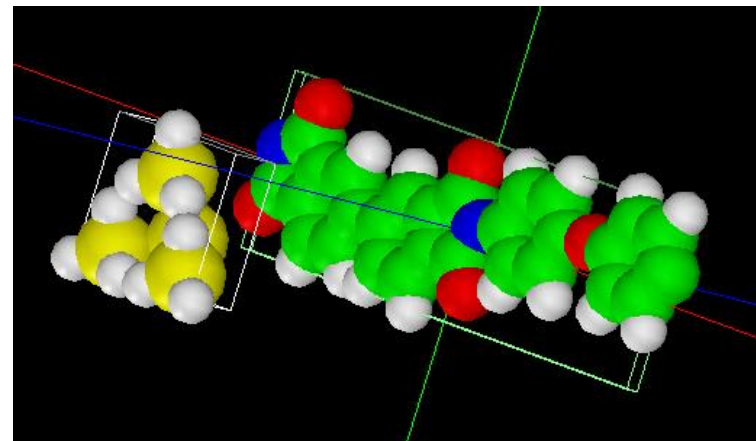




# 【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]

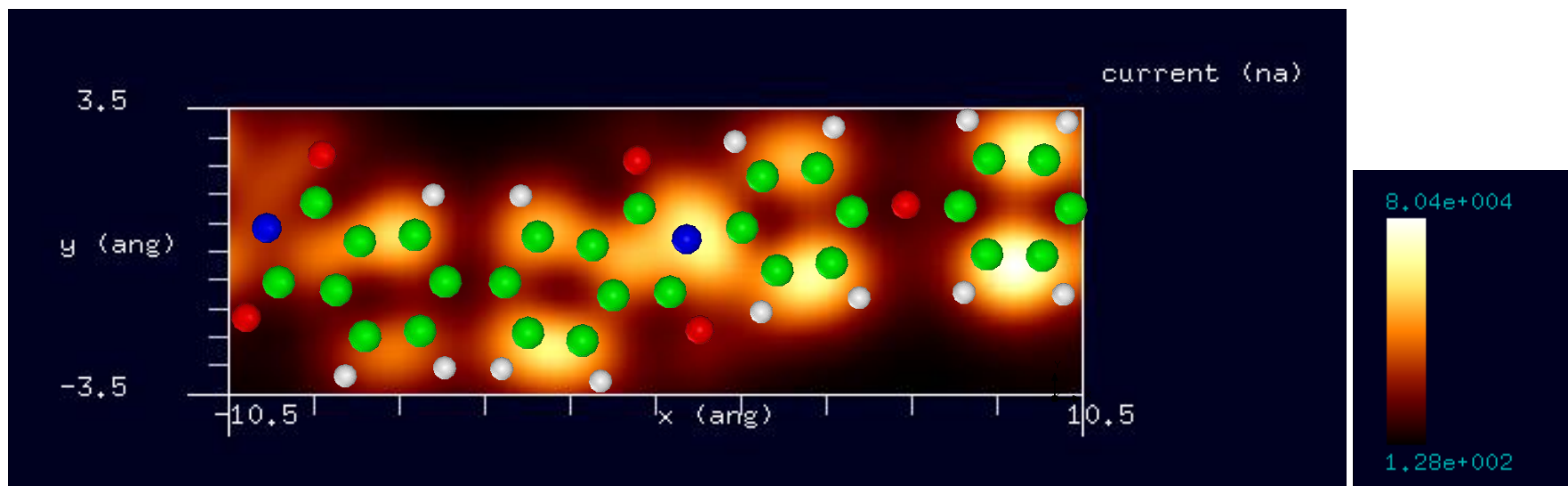


水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算

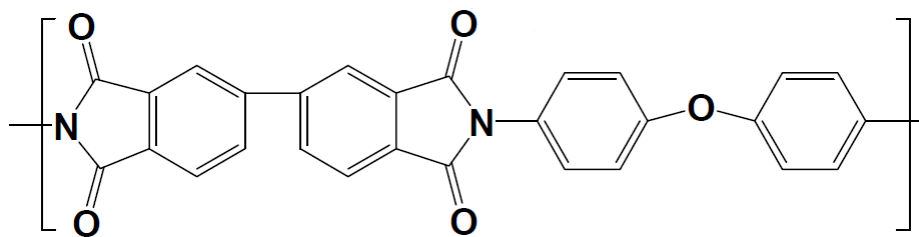


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離2.5 Å  
最大電流  $8.04 \times 10^4$  nA、最小電流  $1.28 \times 10^2$  nA

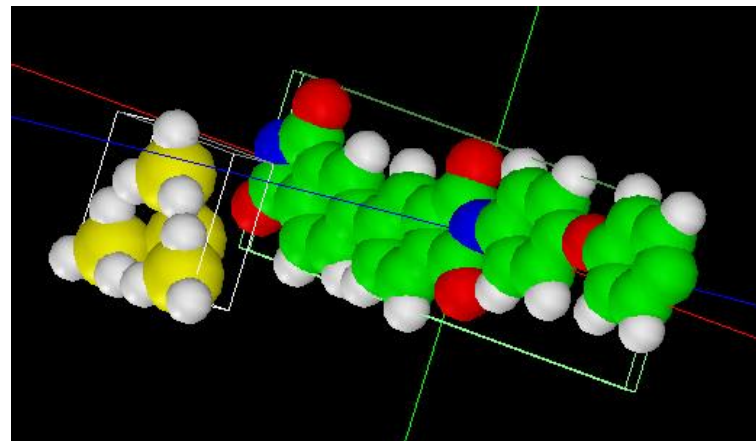
フリーソフトChemSketchにより、  
分子の立体構造最適化が可能



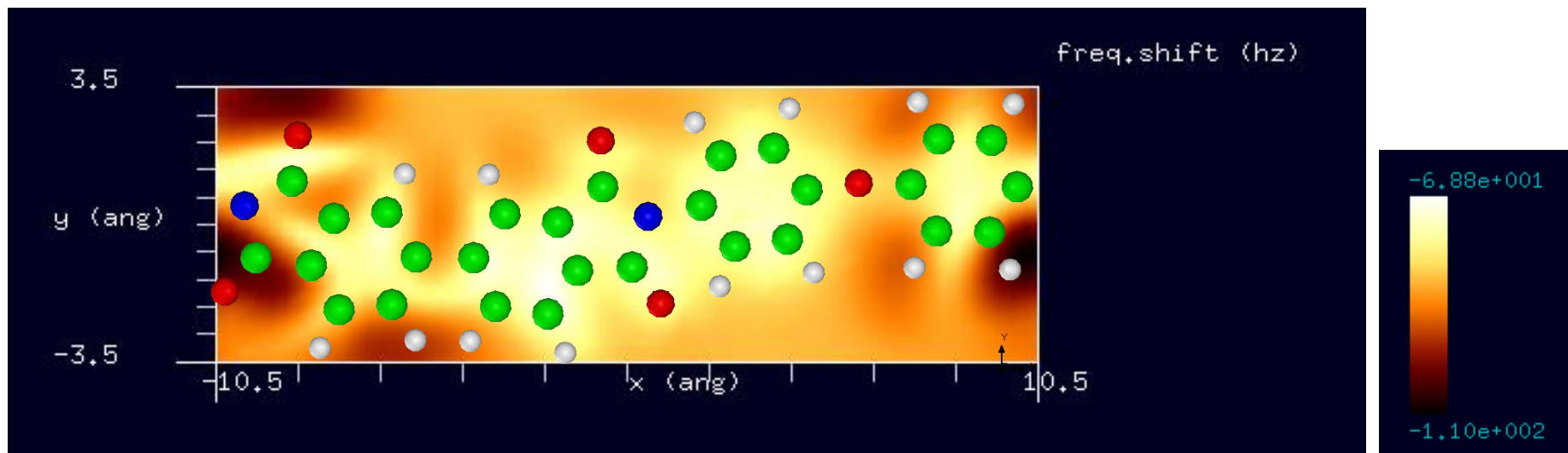
# 【DFTB】ユーピレックス-RN(Upilex-RN)[ポリイミド(polyimide)の一種]



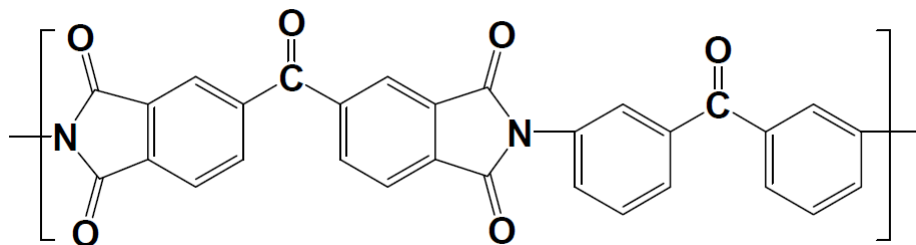
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算



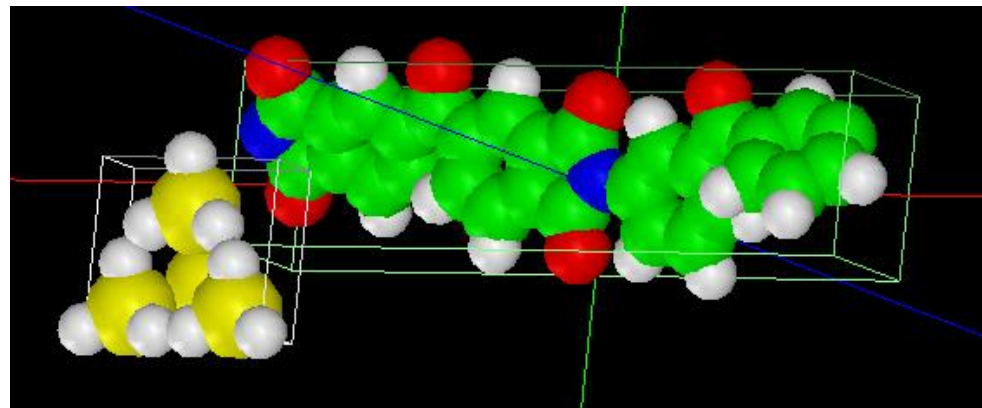
周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離6.5 Å  
周波数のずれは  $-1.10 \times 10^2$  Hzから  $-6.88 \times 10^1$  Hz



# 【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI

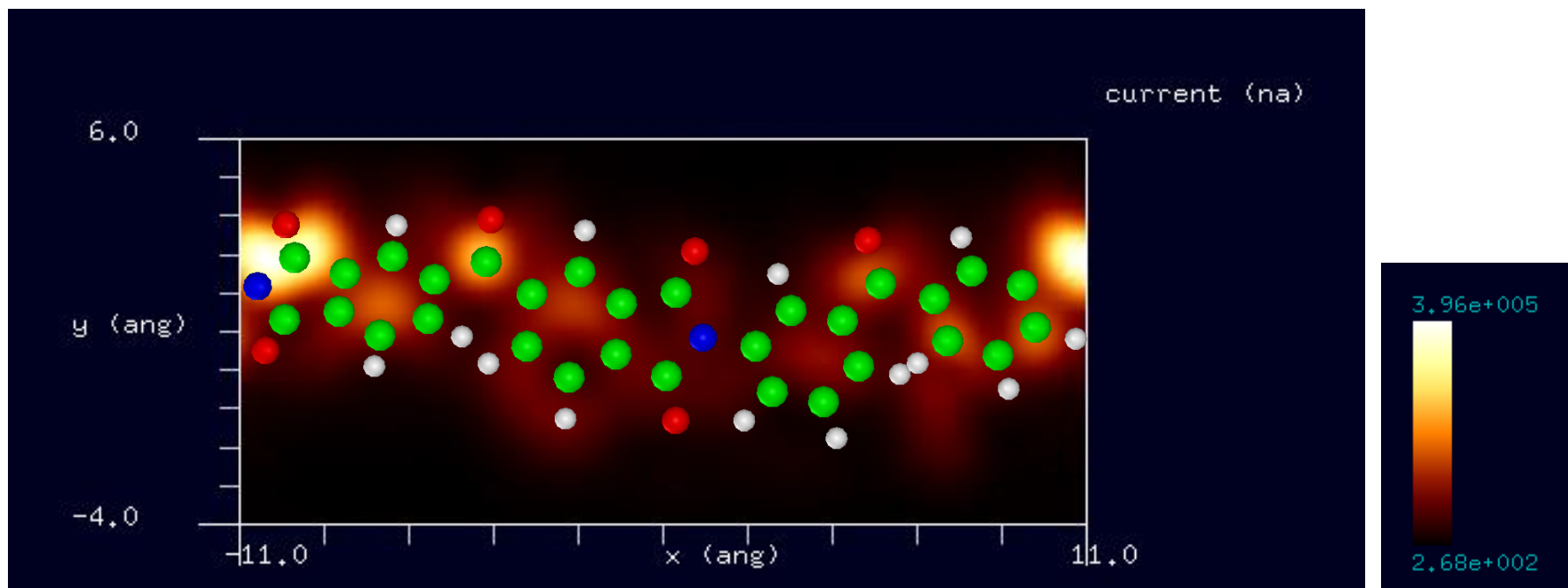


水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算

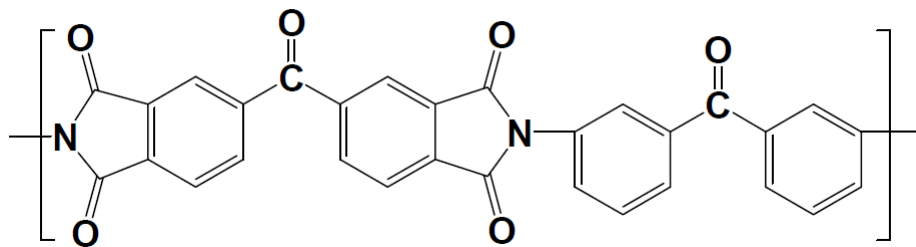


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.3 Å  
最大電流  $3.96 \times 10^5$  nA、最小電流  $2.68 \times 10^2$  nA

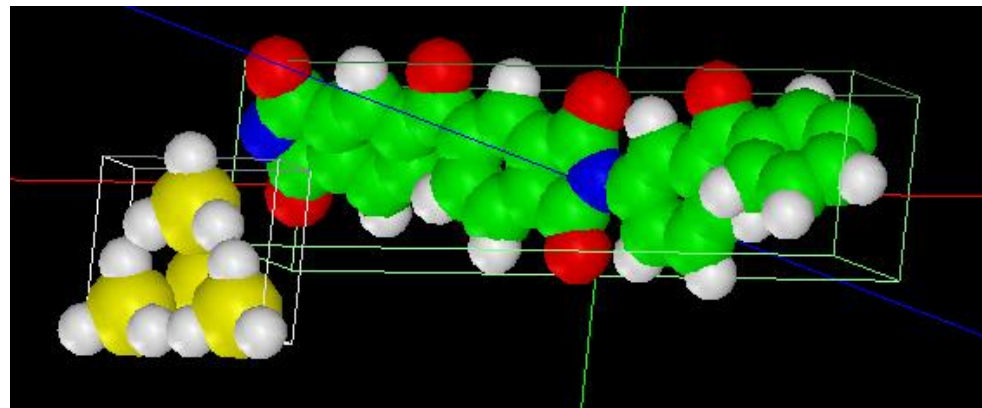
フリーソフトChemSketchにより、  
分子の立体構造最適化が可能



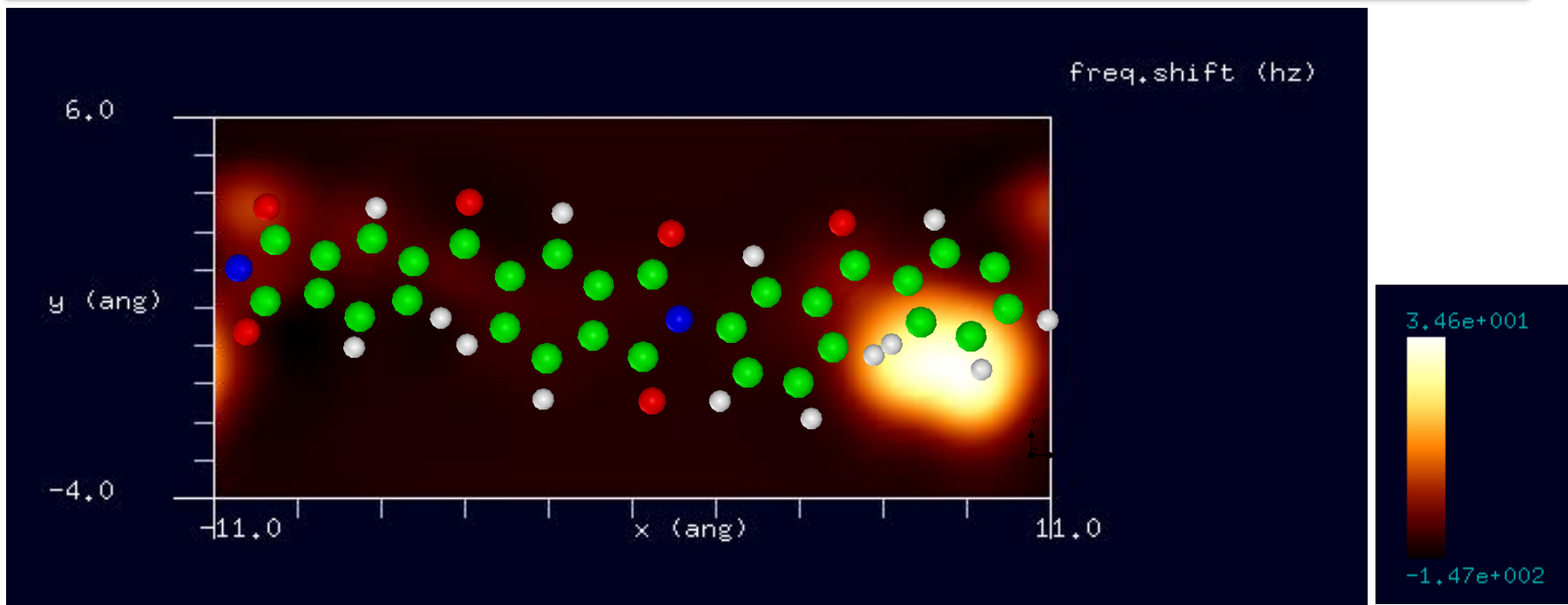
# 【DFTB】高耐熱性ポリイミド接着剤Larc-TPI



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーに周期的境界条件を課して計算

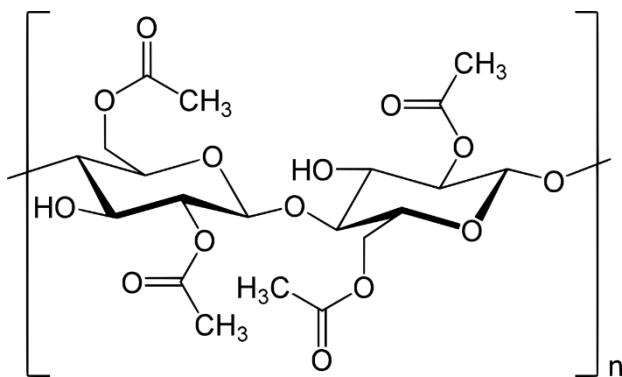


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.8 Å  
周波数のずれは  $-1.47 \times 10^2$  Hzから  $3.46 \times 10^1$  Hz

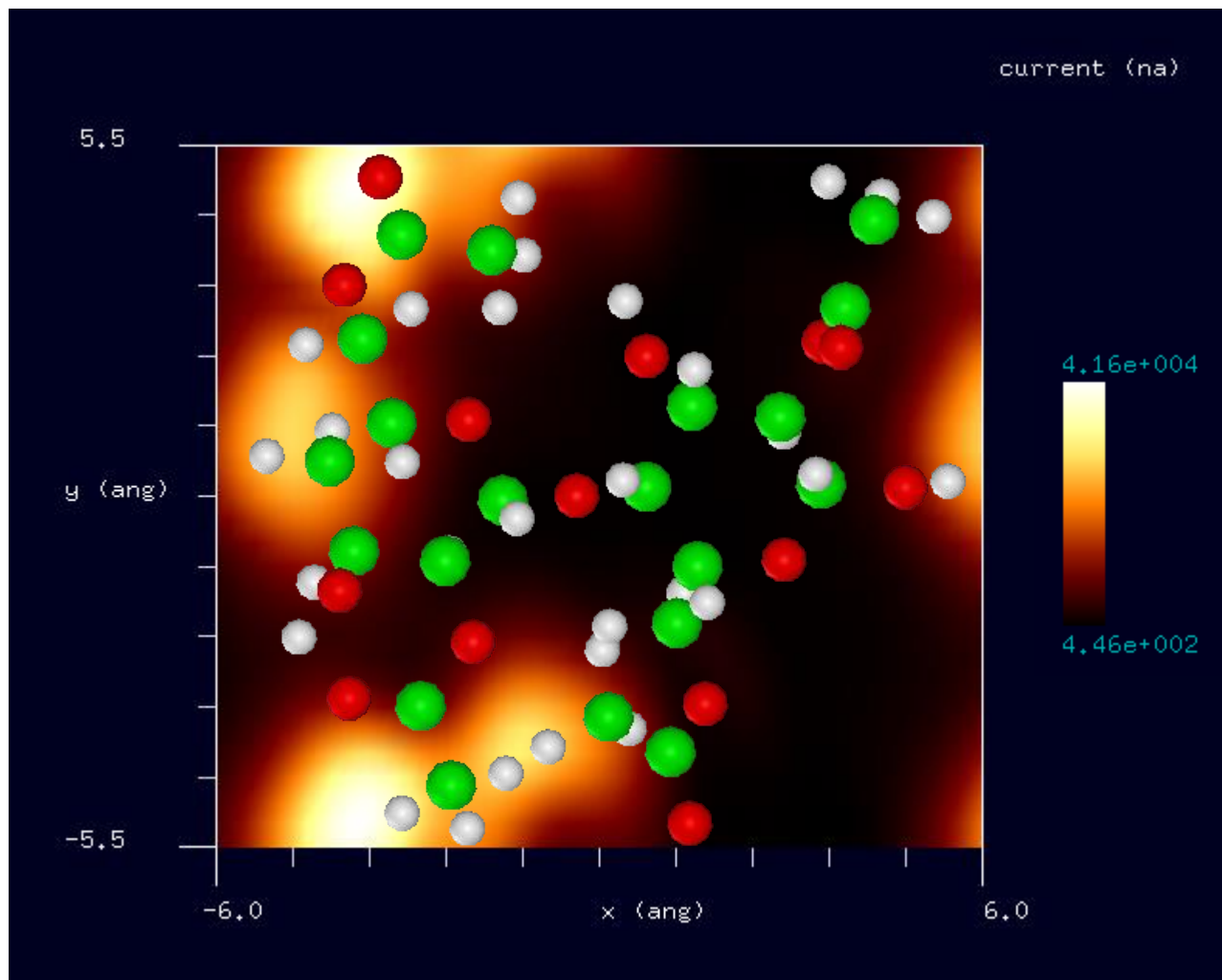
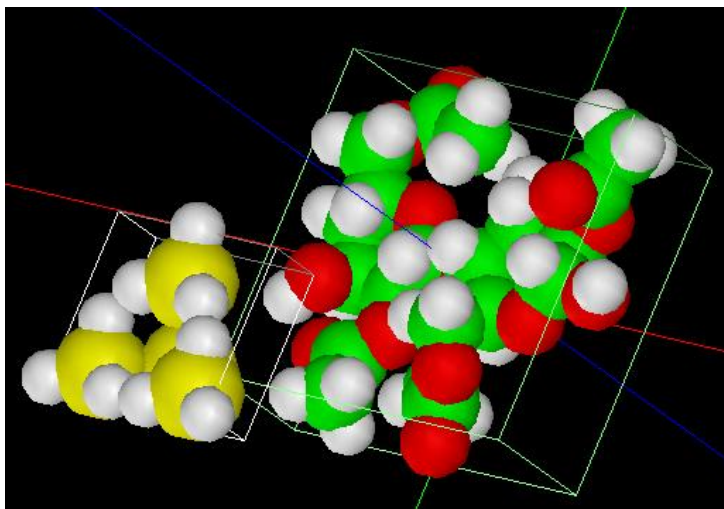


# 【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]

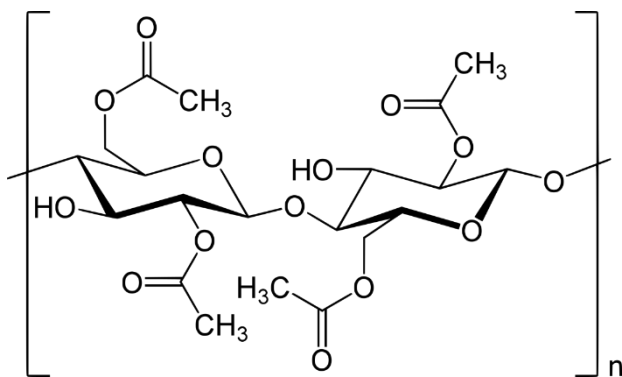
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.8 Å  
最大電流  $4.16 \times 10^4$  nA、最小電流  $4.46 \times 10^2$  nA



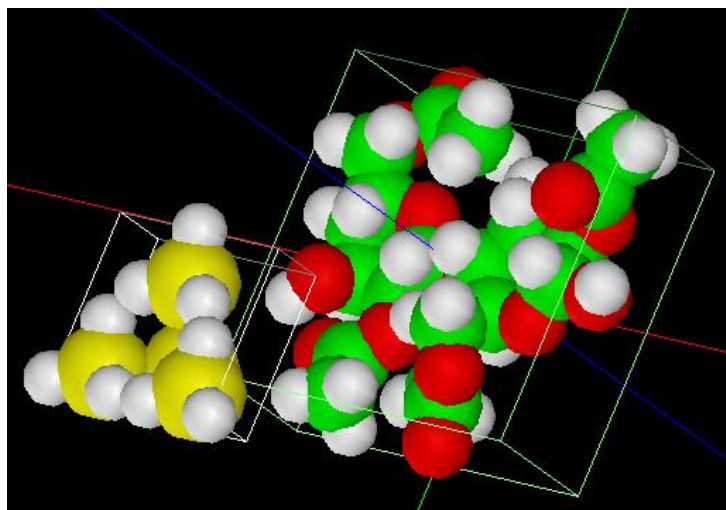
水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算



# 【DFTB】ジアセテート(diacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算

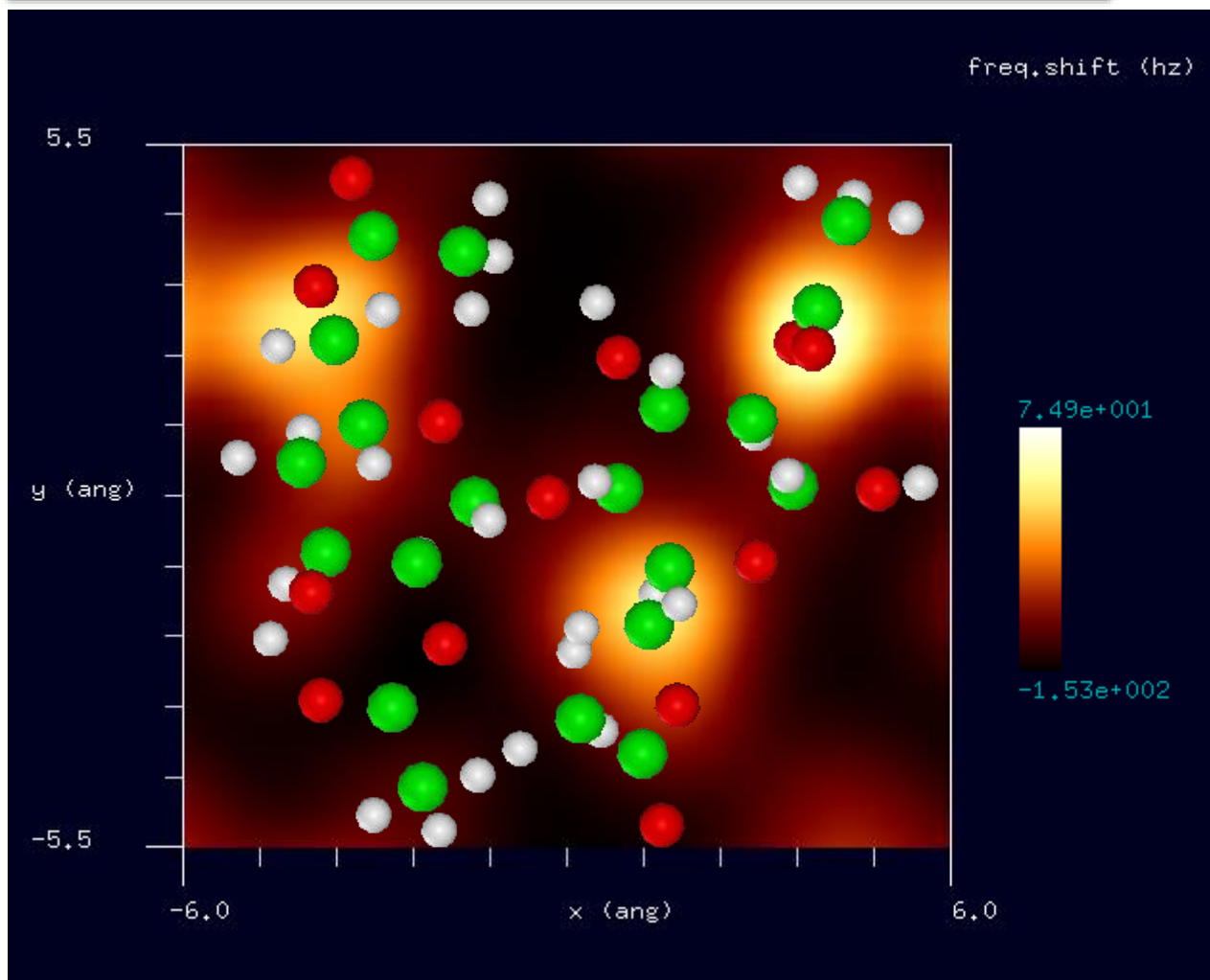


周波数シフトAFM画像:

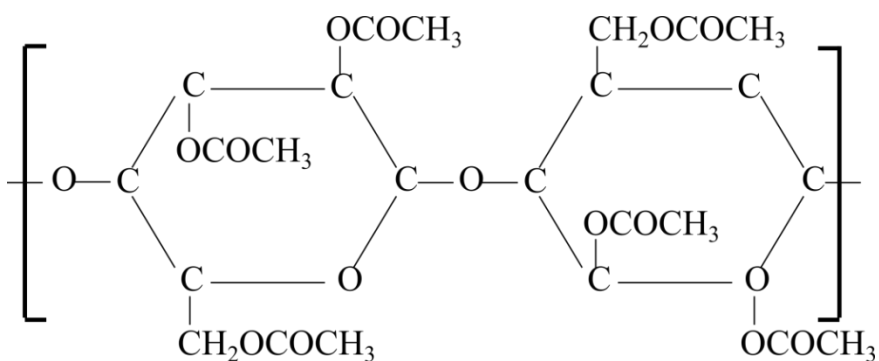
探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.8 Å

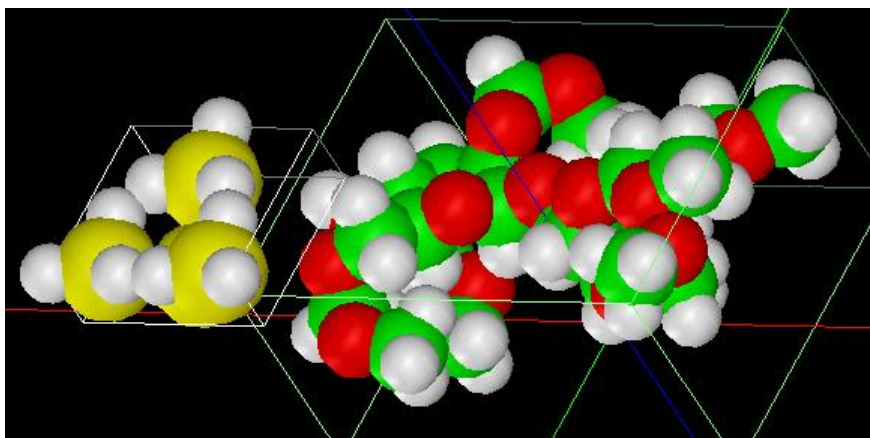
周波数のずれは  $-1.53 \times 10^2$  Hzから  $7.49 \times 10^1$  Hz



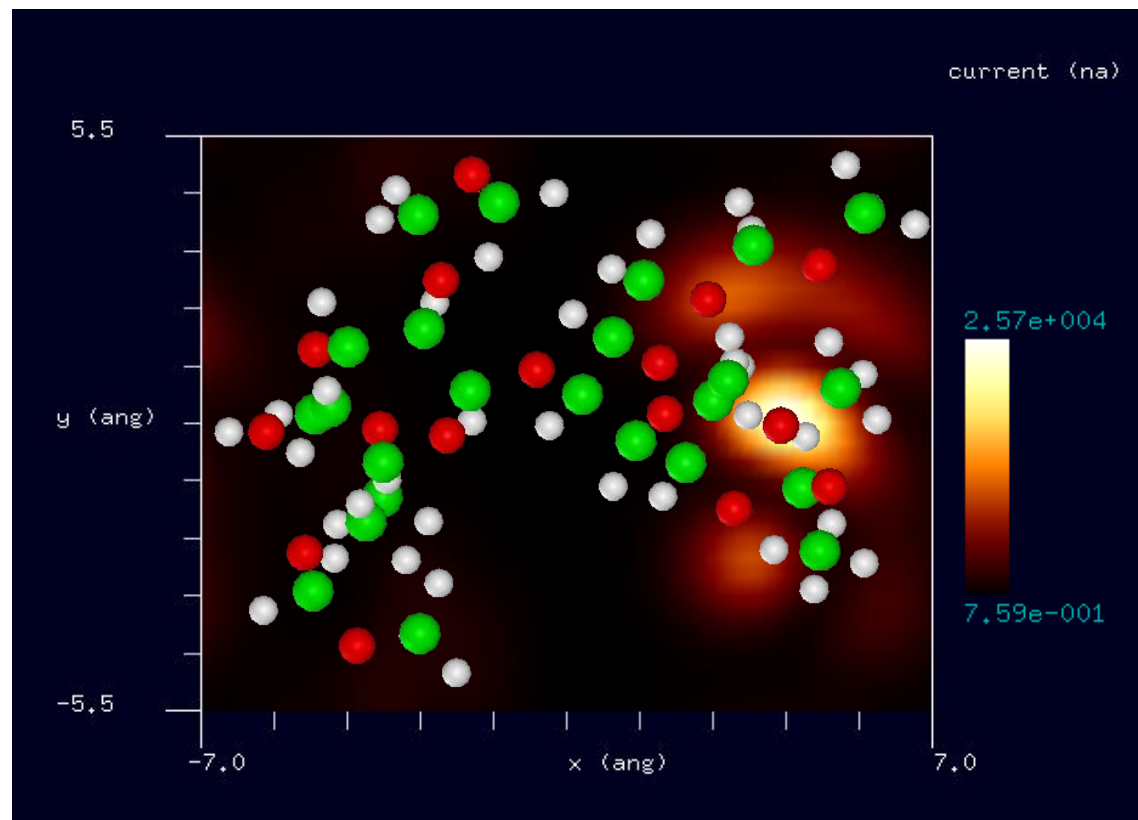
# 【DFTB】トリアセテート(triacetate)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算

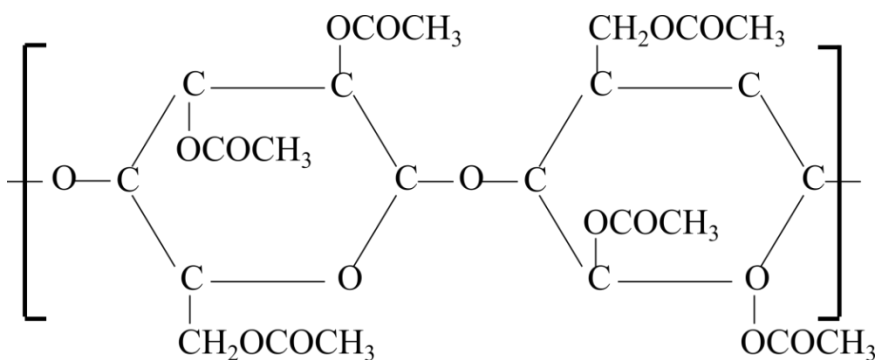


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.3 Å  
最大電流  $2.57 \times 10^4$  nA、最小電流  $7.59 \times 10^{-1}$  nA

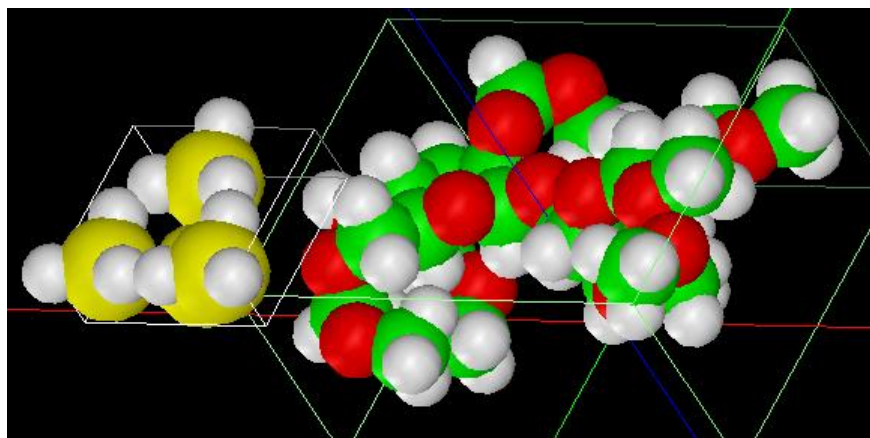


フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の  
立体構造を最適化してくれます

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



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算

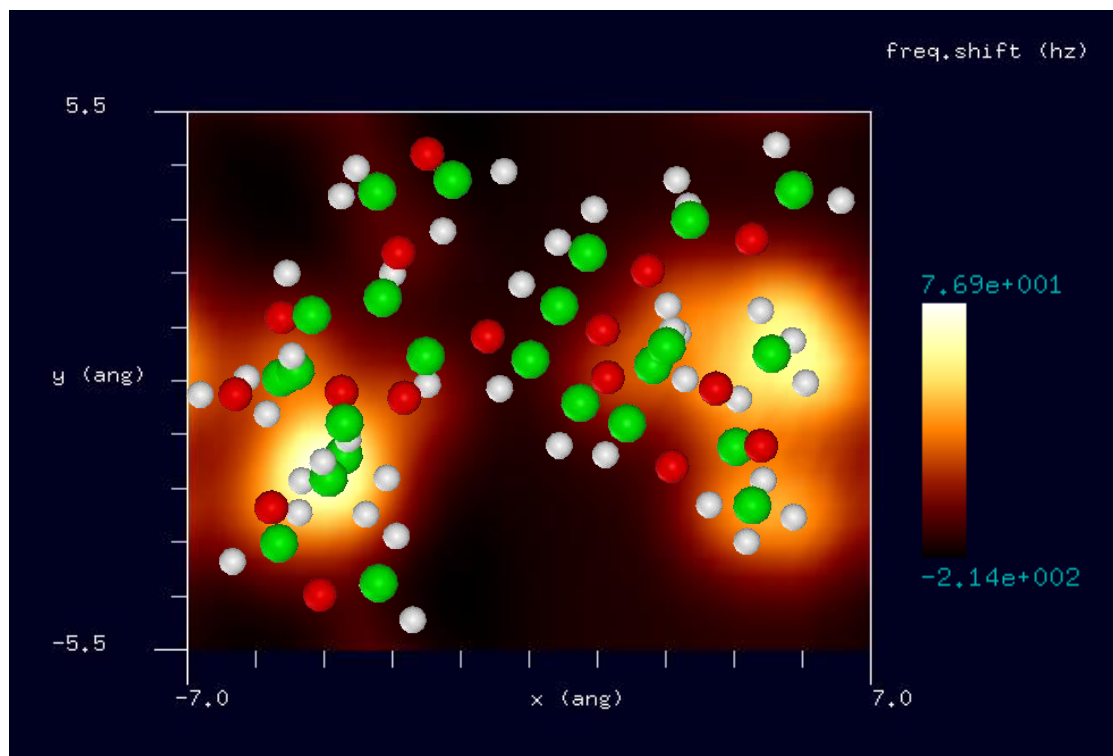


周波数シフトAFM画像:

探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.3 Å

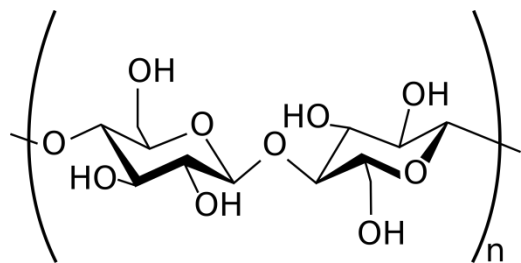
周波数のずれは  $-2.14 \times 10^2$  Hzから  $7.69 \times 10^1$  Hz



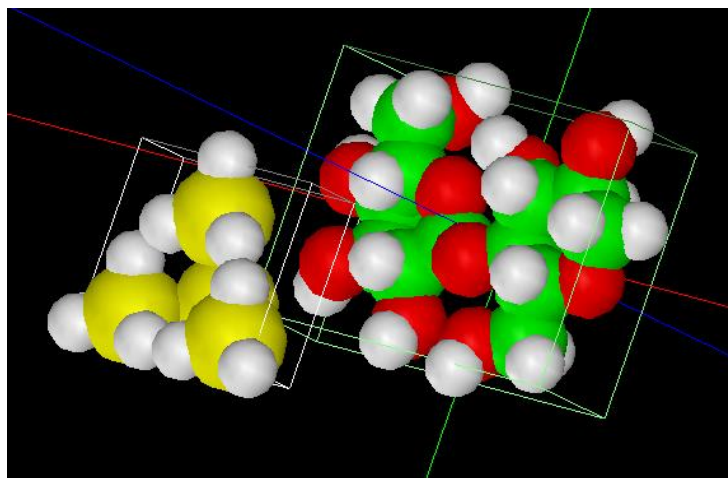
フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の  
立体構造を最適化してくれます



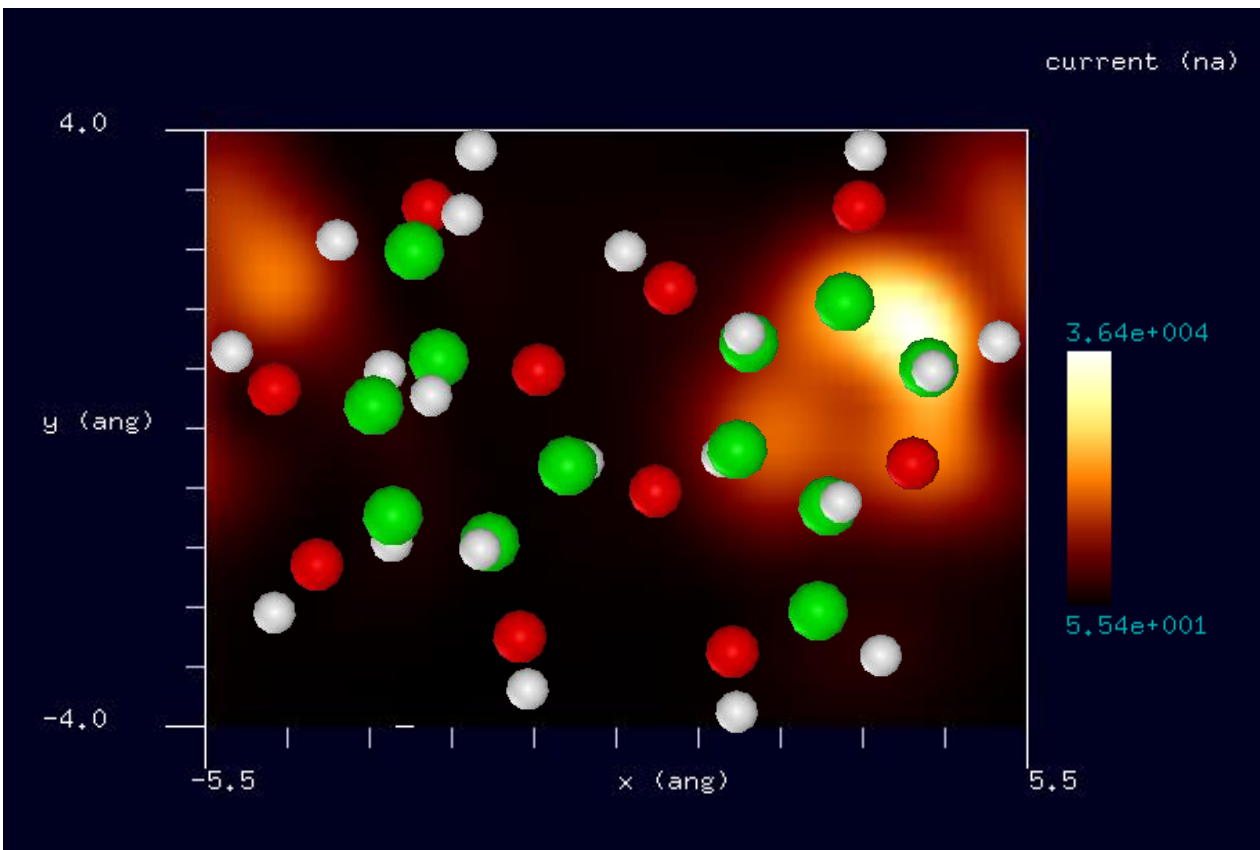
# 【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算

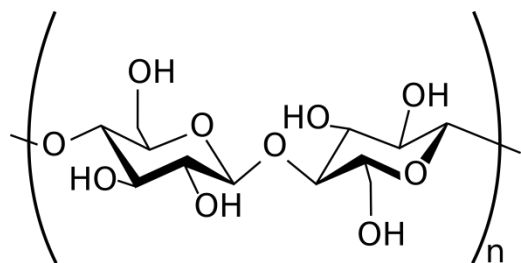


STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.9 Å  
最大電流  $3.64 \times 10^4$  nA、最小電流  $5.54 \times 10^1$  nA

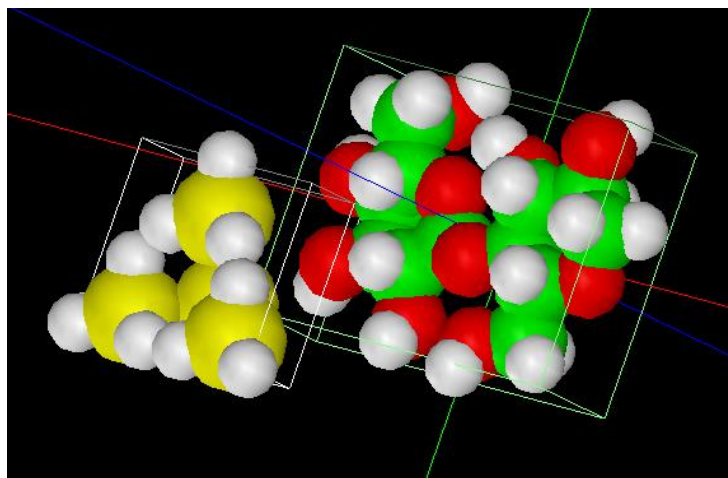


フリーソフトChemSketchは、このような複雑な有機分子の  
立体構造を最適化してくれます

# 【DFTB】セルロース(cellulose)[アセテート繊維の一種]



水素終端されたシリコン探針を使用  
モノマーで計算

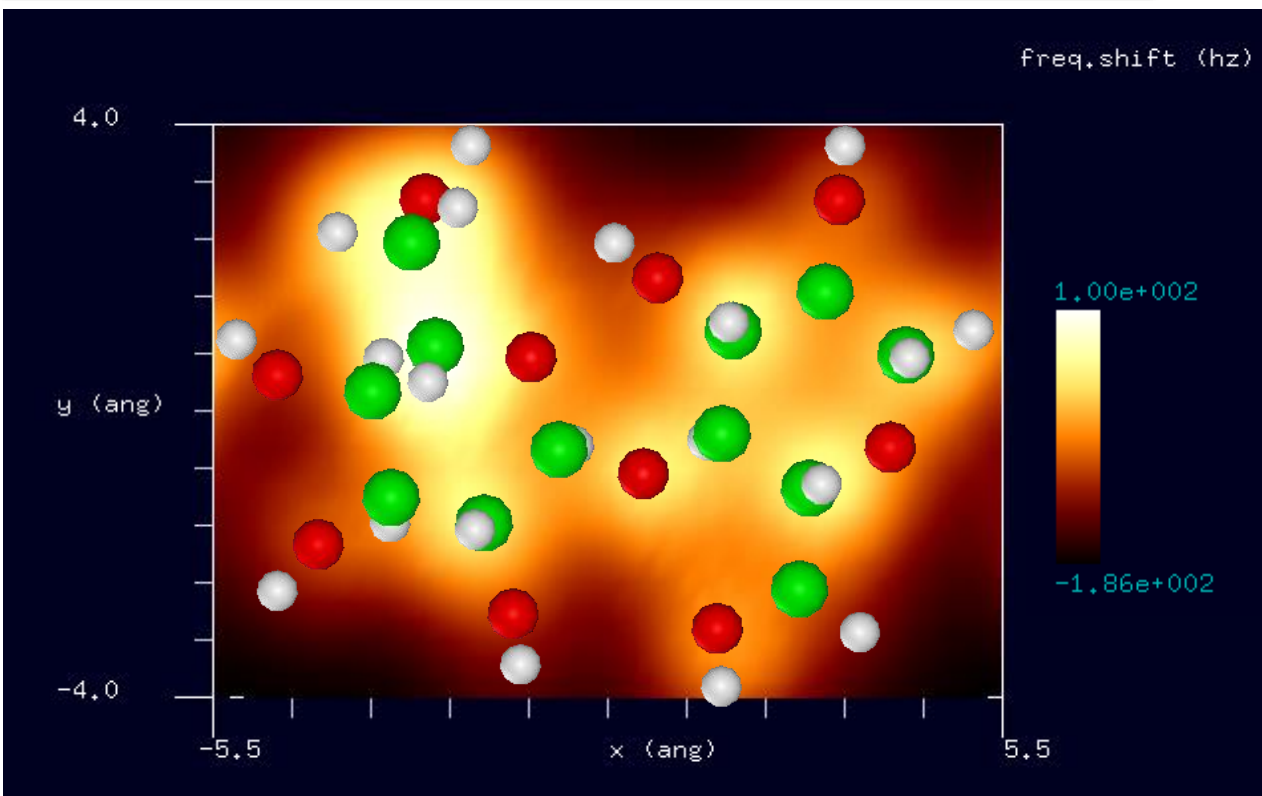


周波数シフトAFM画像:

探針振動の共鳴周波数170kHz,

探針と試料の最短距離4.4 Å

周波数のずれは  $-1.86 \times 10^2$  Hzから  $1.00 \times 10^2$  Hz



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

# 【DFTB】ポリイソプレンのconstant current STM像

## シミュレートモデル

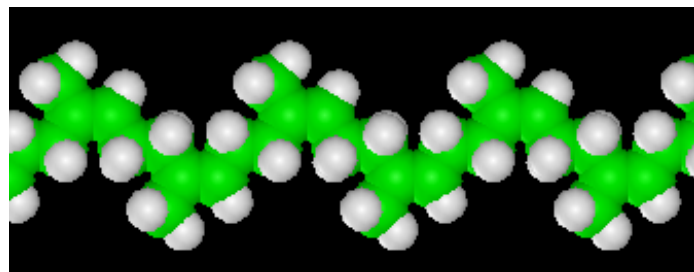
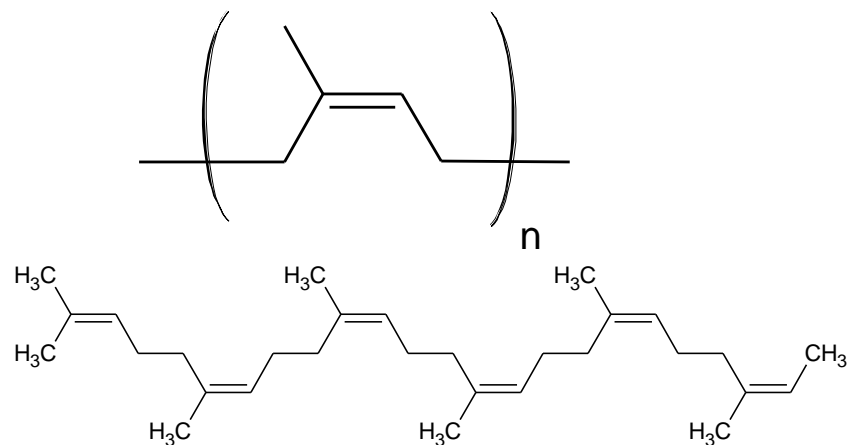
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$ 探針

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

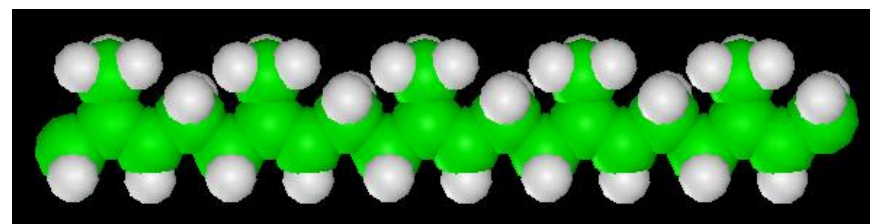
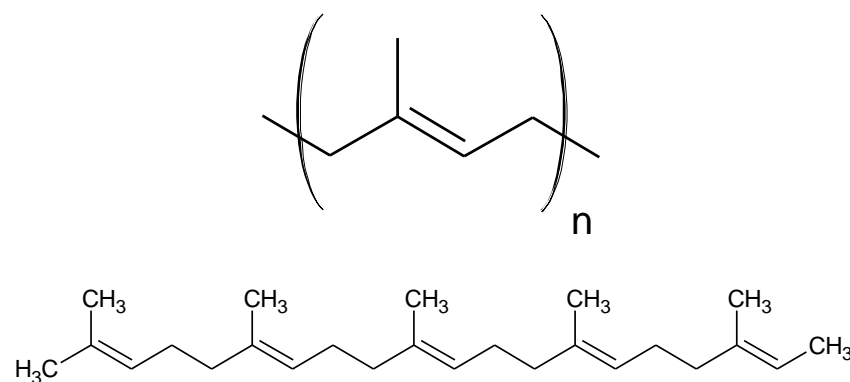
スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$

スキャンモード: Constant current STM

cis-ポリイソプレン(天然ゴム)



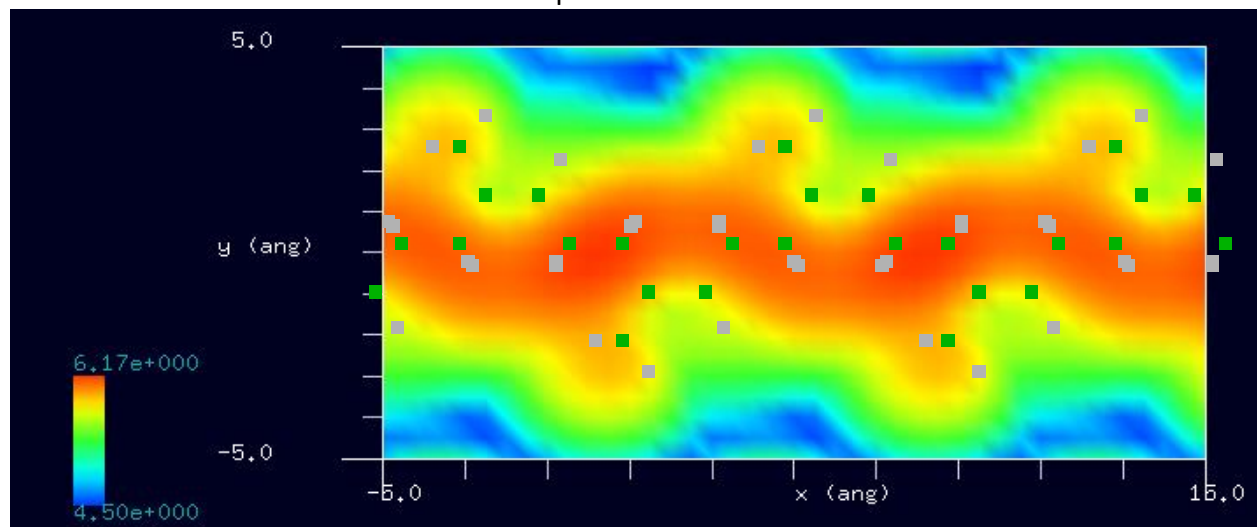
trans-ポリイソプレン(グタペルカ)



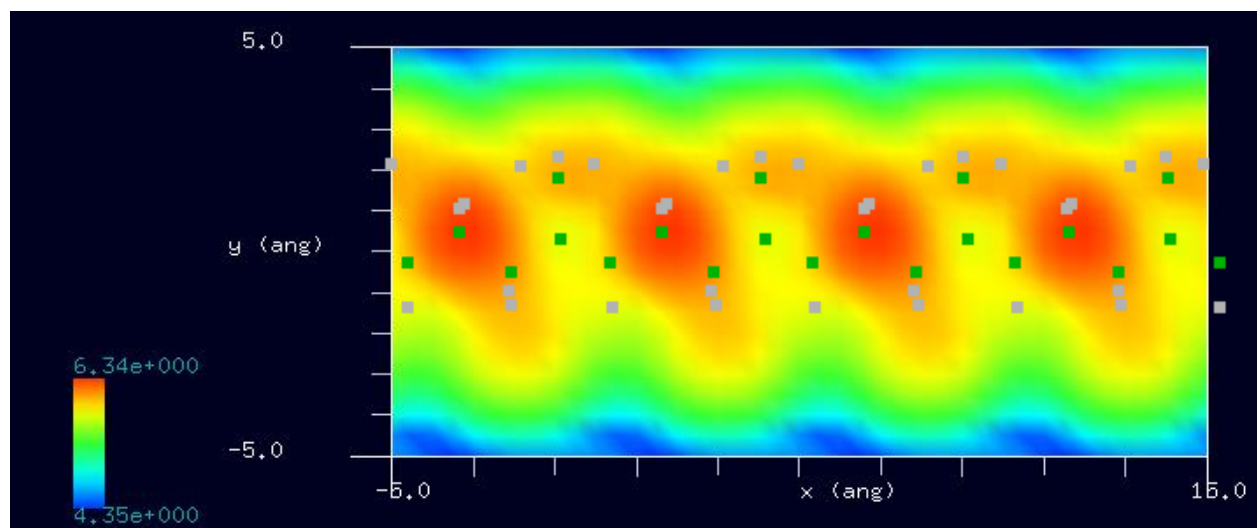
# 【DFTB】ポリイソプレンのconstant current STM像

ポリマーのSTMシミュレーションが可能です

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



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

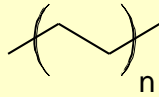


# 【DFTB】ポリエチレンの周波数シフトAFM像シミュレーション

## シミュレートモデル

探針: CO探針

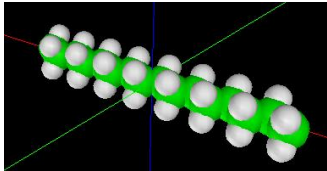
試料: ポリエチレン



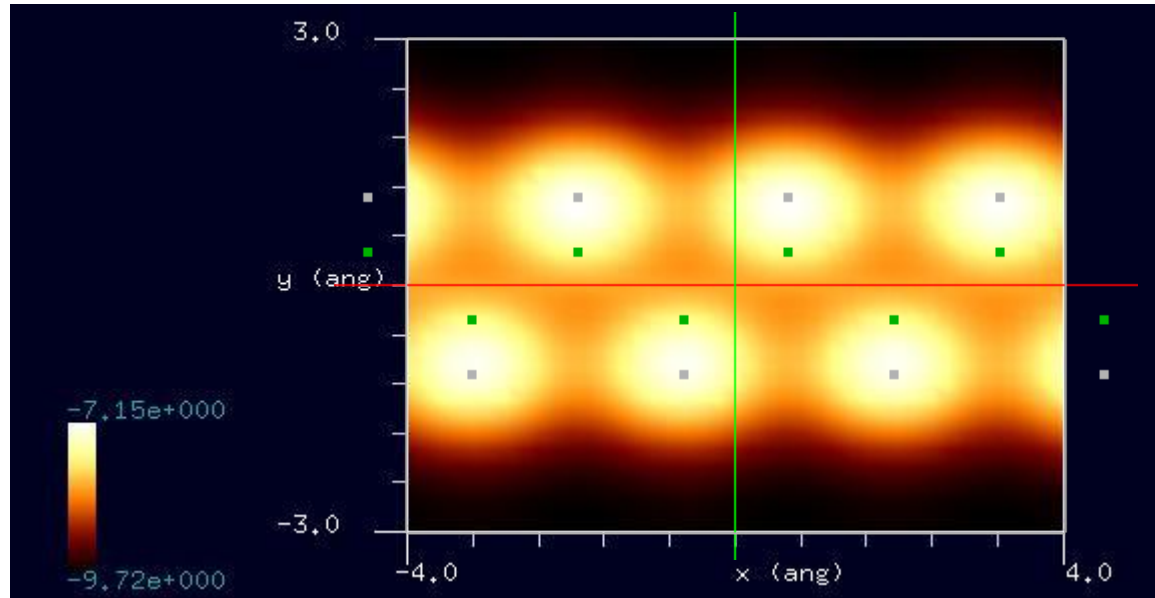
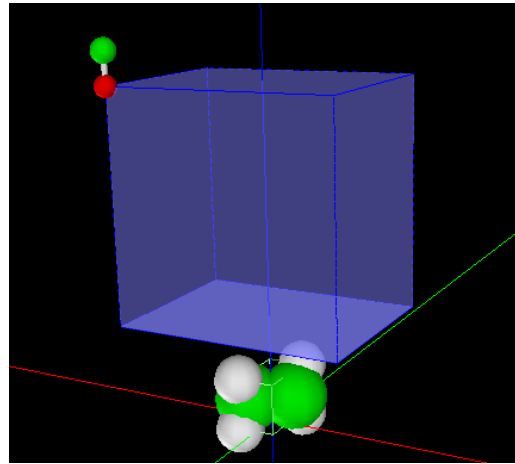
スキャンエリア:  $8 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$

スキャンモード: 周波数シフトAFM

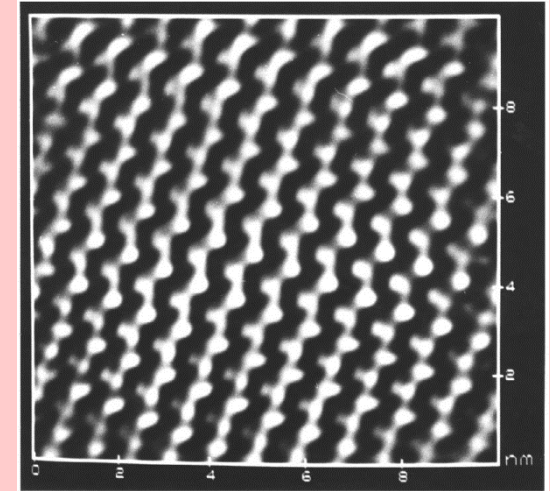
共振周波数: 172 kHz



周期的境界条件を課した  
ポリエチレンモデル



## cf. Experiment



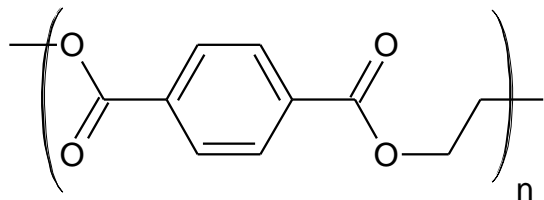
環状アルカン $C_{48}H_{96}$ のAFM force像。  
コントラストは力の変化を相対スケールでカバーする。

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

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

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

## シミュレートモデル



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$  探針

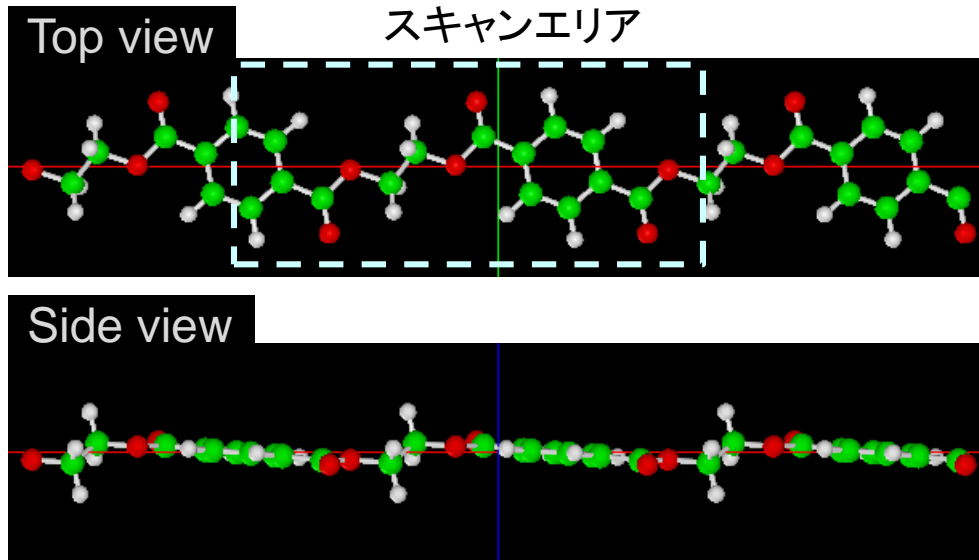
試料: ポリエチレンテレフタレート(PET)

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

スキャンモード: constant current STM

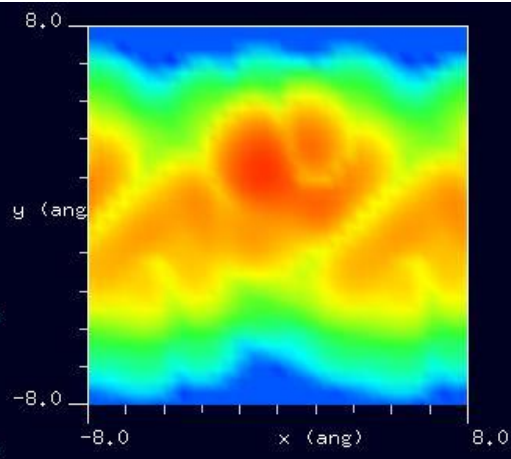
探針バイアス:  $+2.0 \text{ V}$ ,  $-2.0 \text{ V}$

電流値: 10, 100, 1000 nA

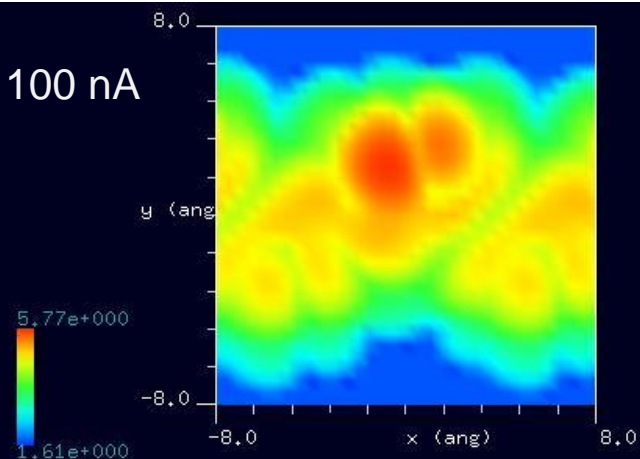


探針バイアス:  $+2.0 \text{ V}$

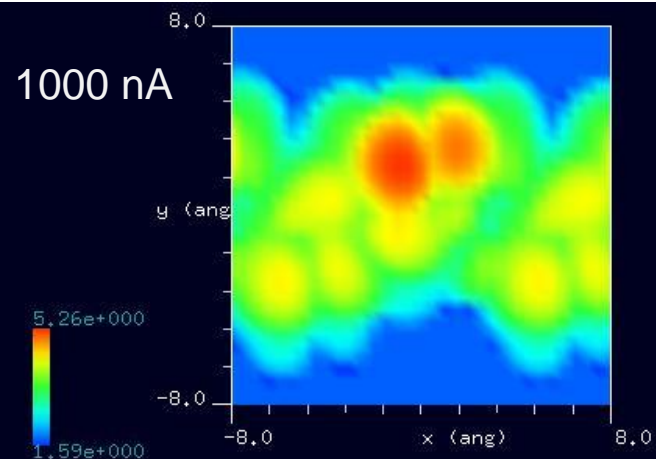
10 nA



100 nA

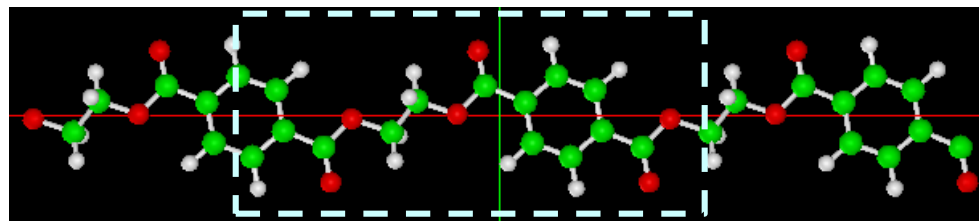


1000 nA



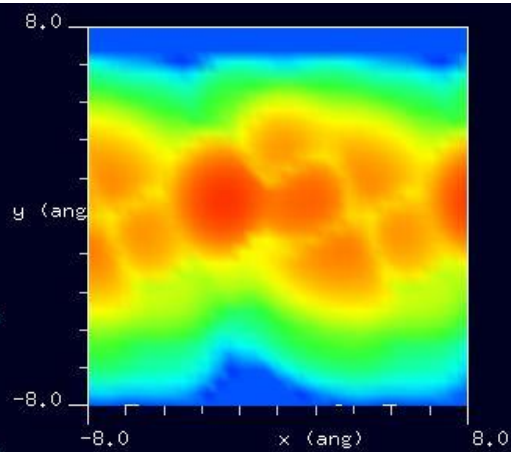
# 【DFTB】ポリエチレンテレフタレート(PET)のconstant current STMシミュレーション

スキャンエリア

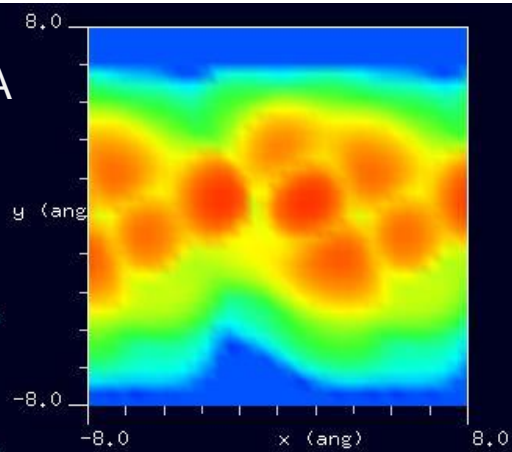


探針バイアス: -2.0 V

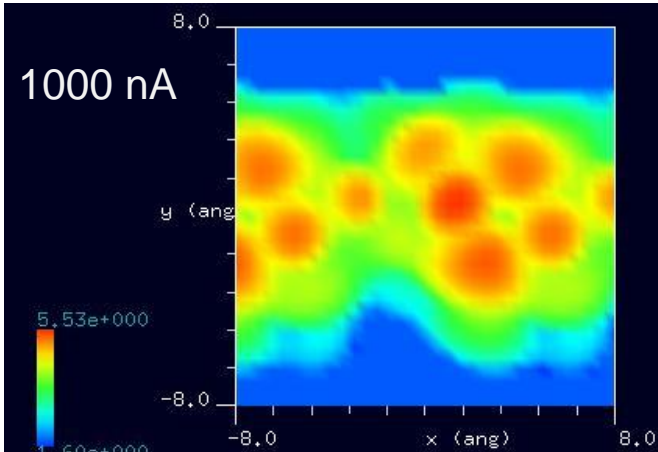
10 nA



100 nA



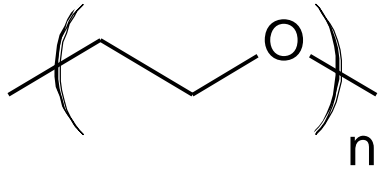
1000 nA



ポリマーに対して周期的境界条件を課して、STMシミュレーションが可能です

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

## シミュレートモデル



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$ 探針

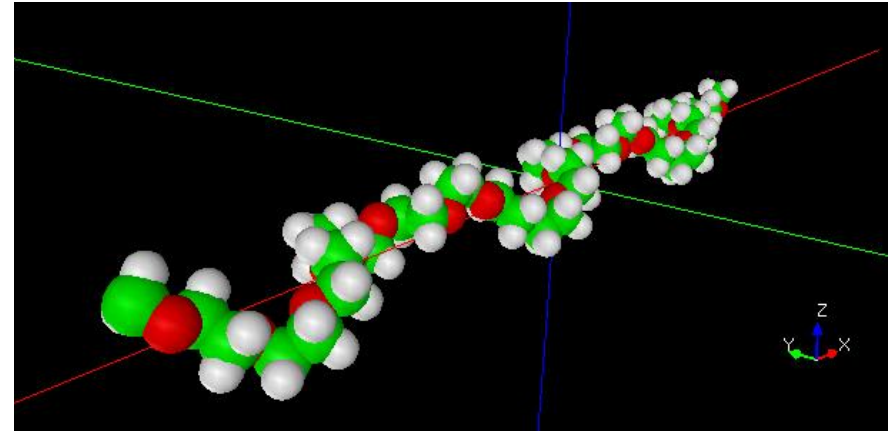
試料: ポリエチレングリコール(PEG)

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

スキャンモード: constant current STM

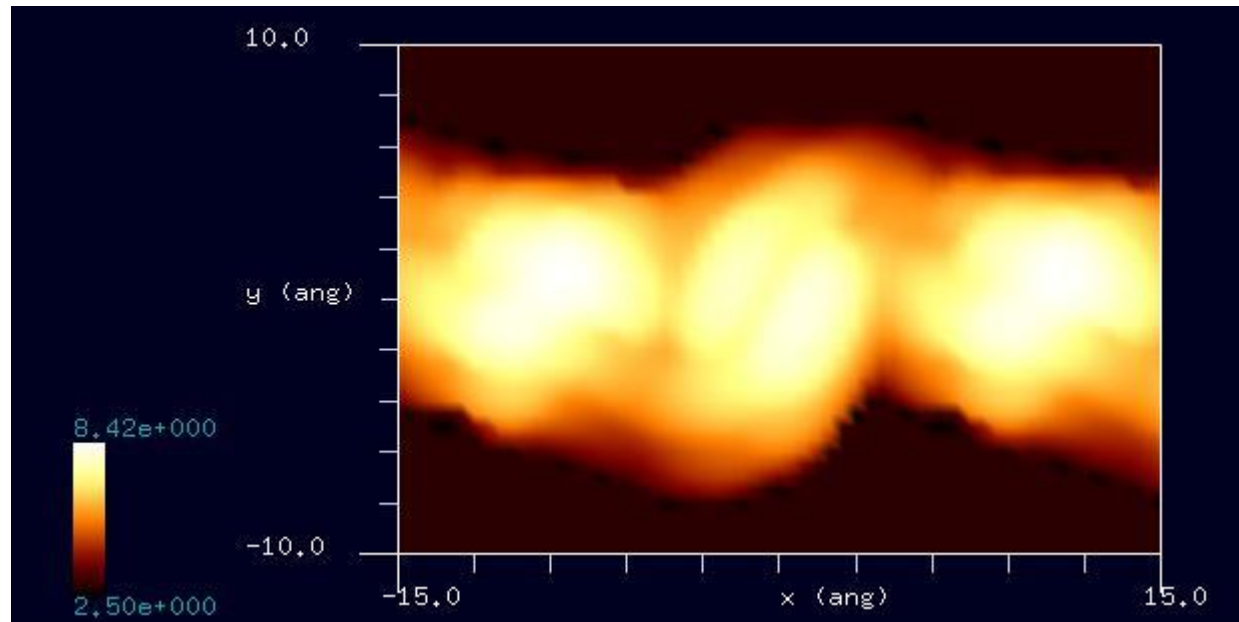
探針バイアス:  $+5.0 \text{ V}$

電流値:  $1000 \text{ nA}$



$n=7$  で1周期のらせん構造。

図は $n=21$  (3周期のらせん)のPEGモデル。

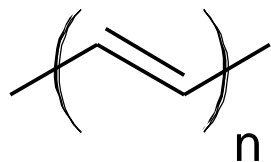


ポリマーに  
対して周期的  
境界条件  
を課して、  
STMシミュ  
レーションが  
可能です



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

## シミュレートモデル



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$  探針

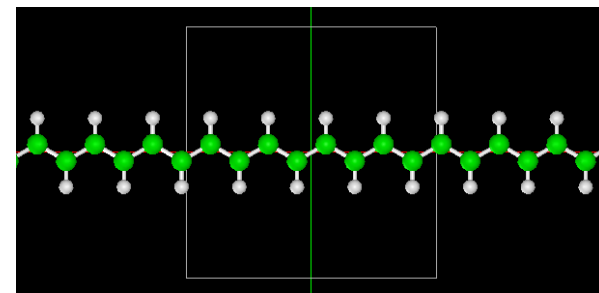
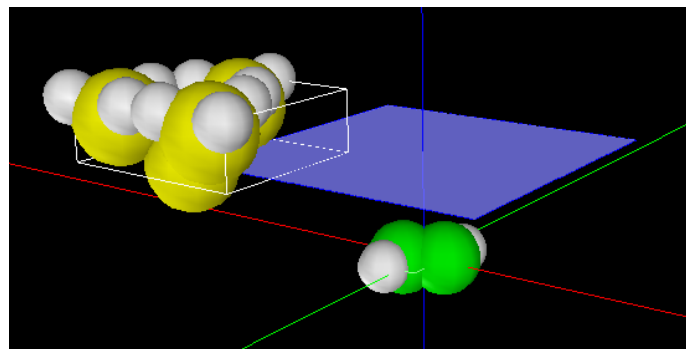
試料: trans-polyacetylene

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

スキャンモード:

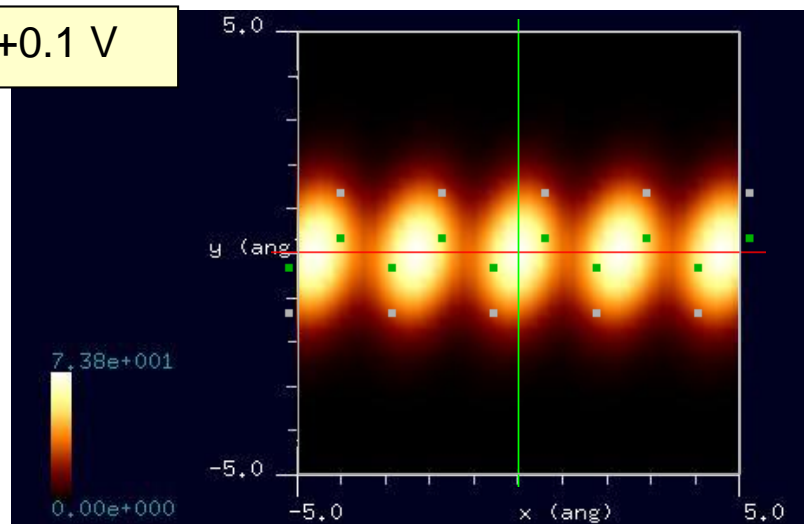
constant height STM

探針-試料間距離:  $3.5 \text{ \AA}$

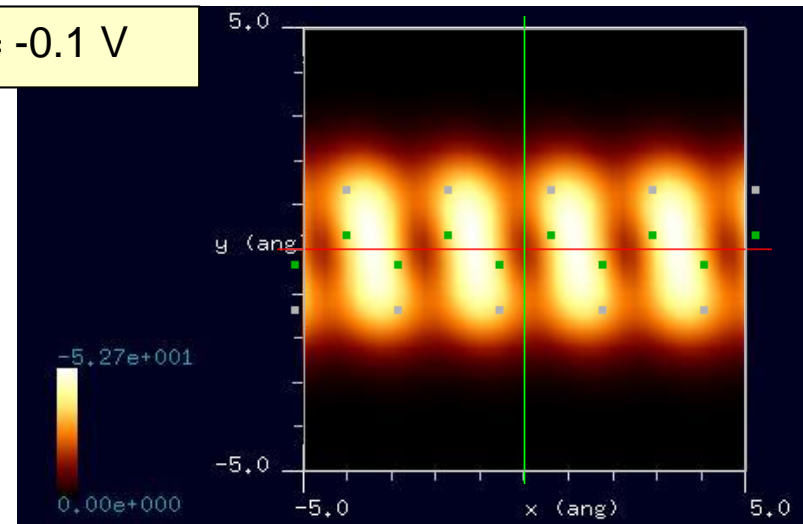


周期的境界条件を課した  
trans-polyacetyleneモデル

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

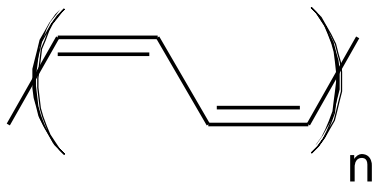


$V_{\text{tip}} = -0.1 \text{ V}$

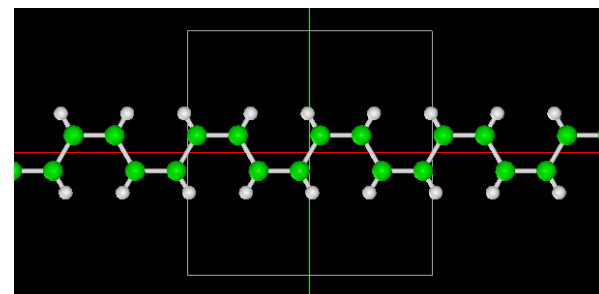
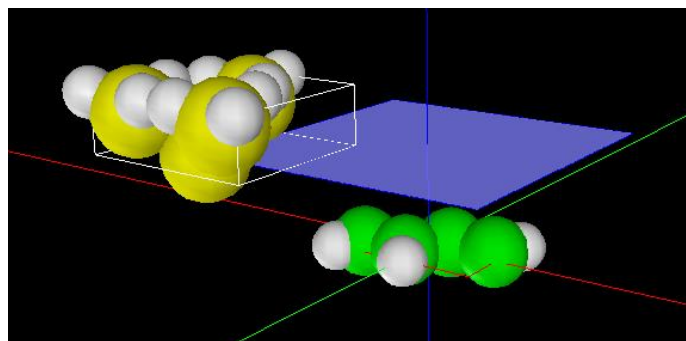


# 【DFTB】ポリアセチレンのconstant height STMシミュレーション

## シミュレートモデル

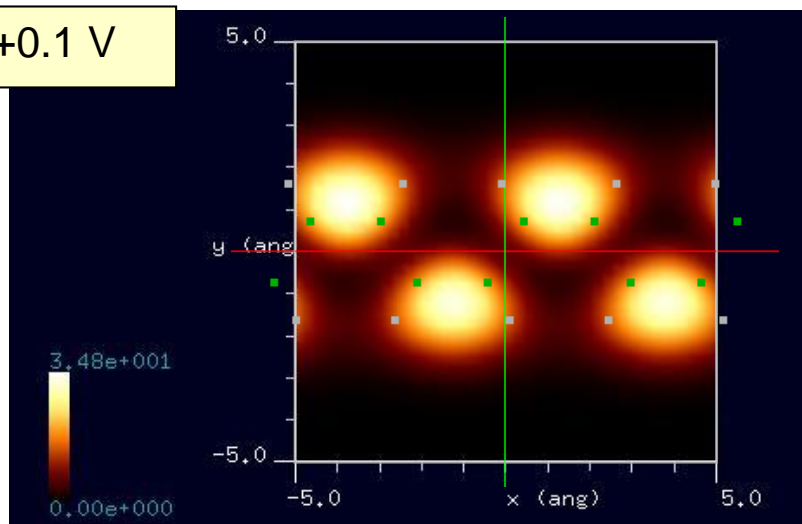


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$  探針  
試料: cis-polyacetylene  
スキャンエリア:  $10 \text{ \AA} \times 10 \text{ \AA}$   
スキャンモード:  
constant height STM  
探針-試料間距離:  $3.5 \text{ \AA}$

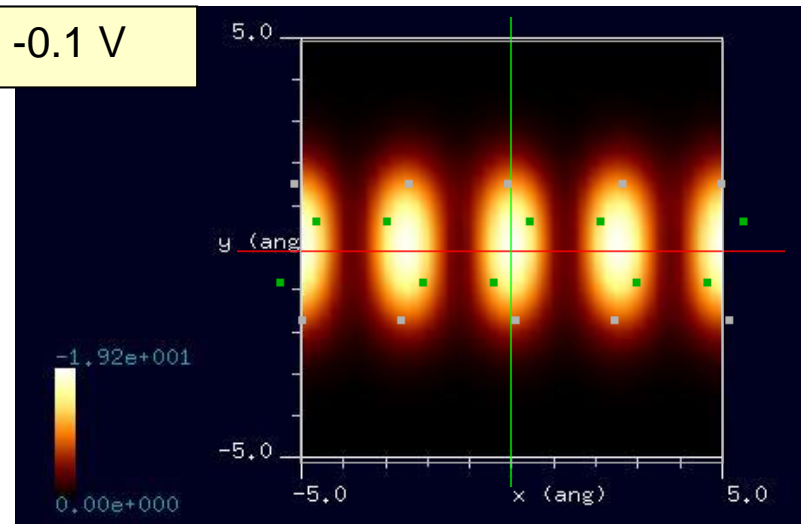


周期的境界条件を課した  
cis-polyacetyleneモデル

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



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



DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

## Part5: 有機半導体の観察

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

CG

構造最適化AFM像シミュレータ

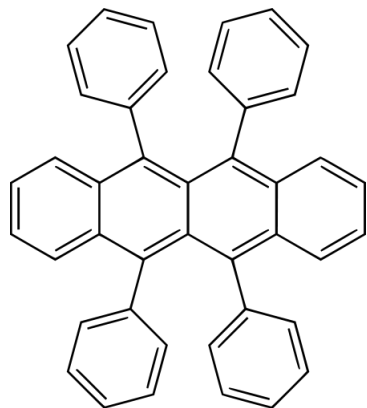
古典論的な力場を仮定

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

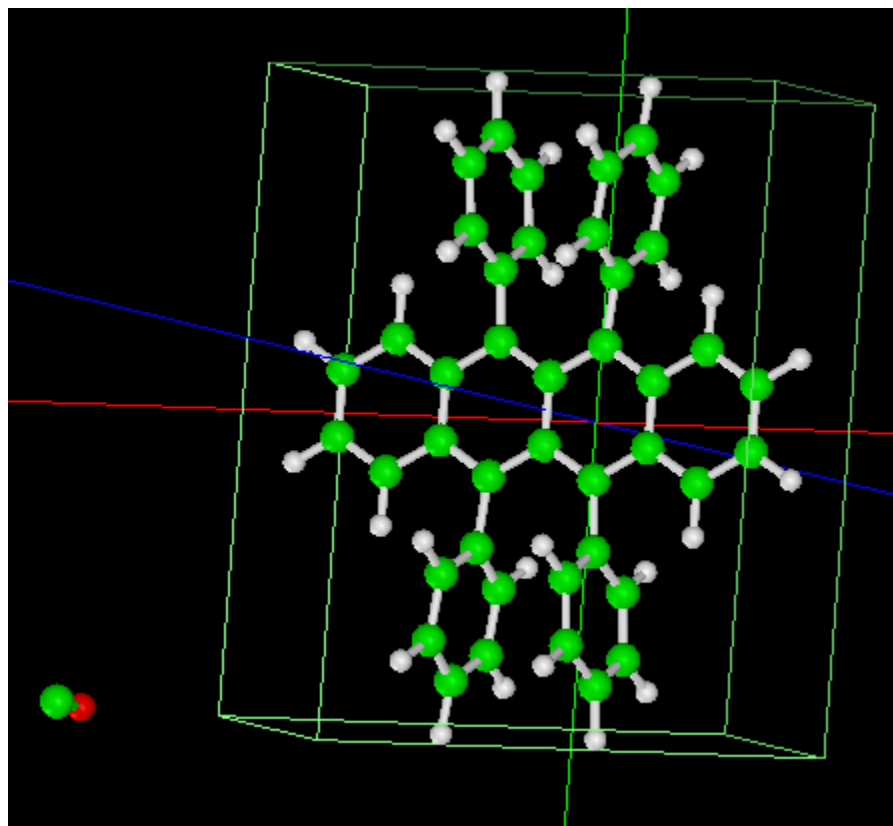
## 【CG】ルブレン分子の周波数シフトAFM像

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



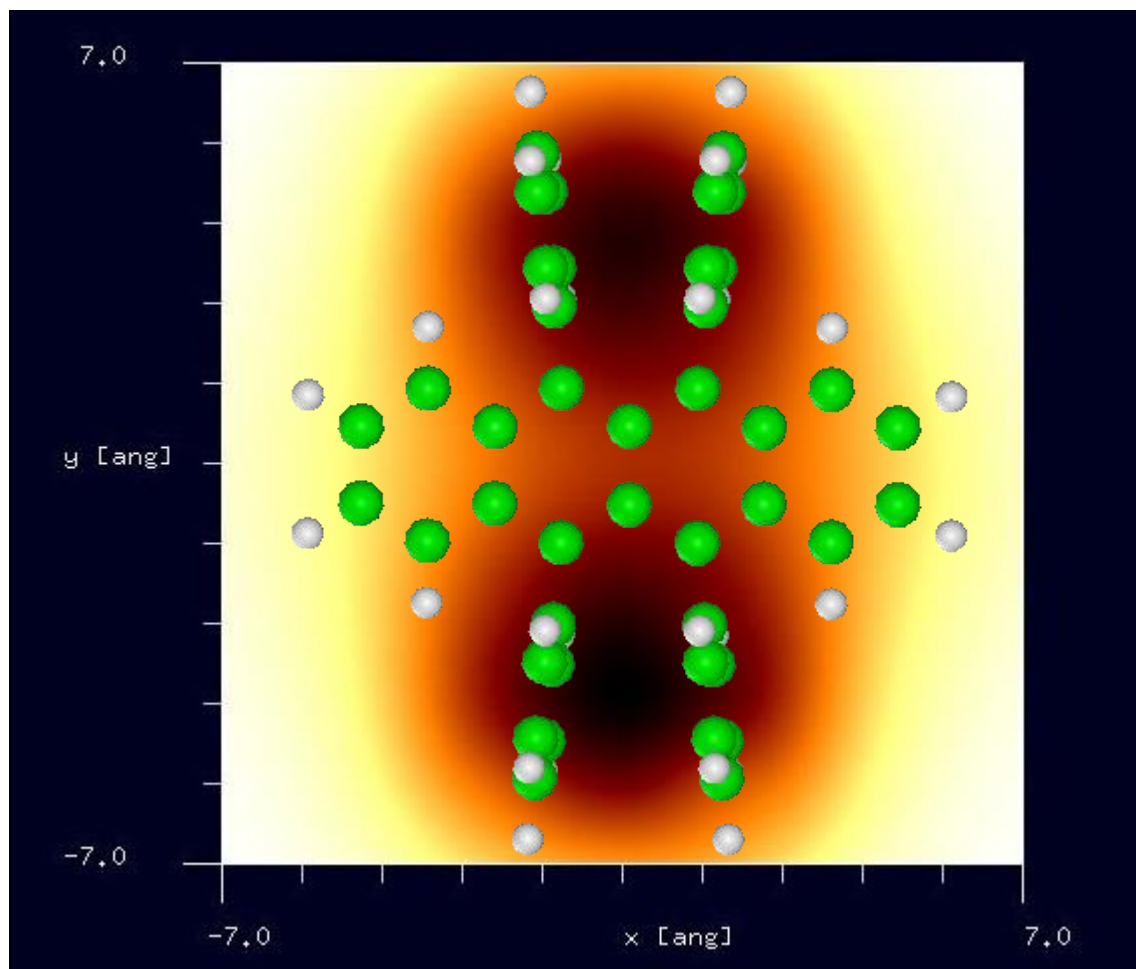
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

CO探針を使用



## 【CG】ルブレン分子の周波数シフトAFM像

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

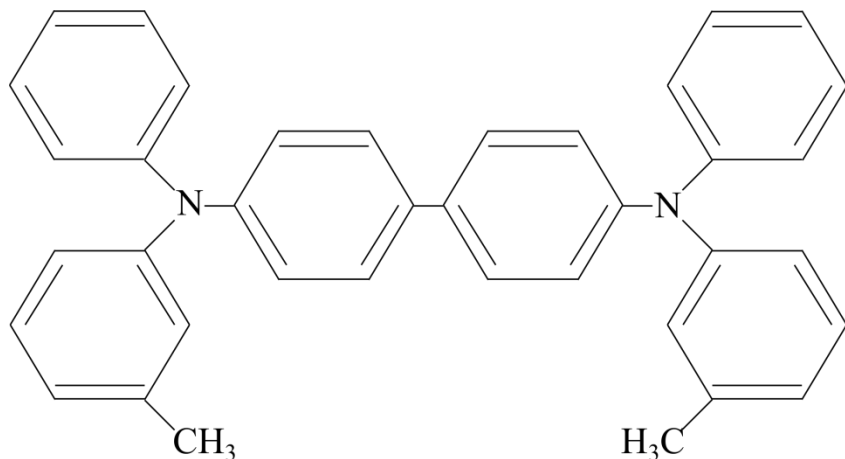


有機材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



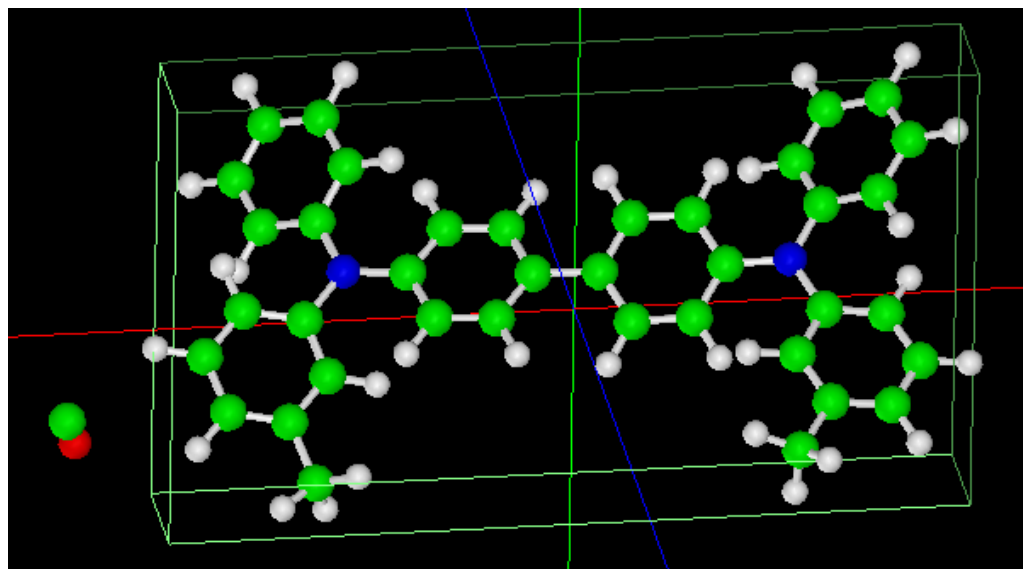
## 【CG】TPD分子の周波数シフトAFM像

TPD(triphenyldiamine)[有機ELの一種]



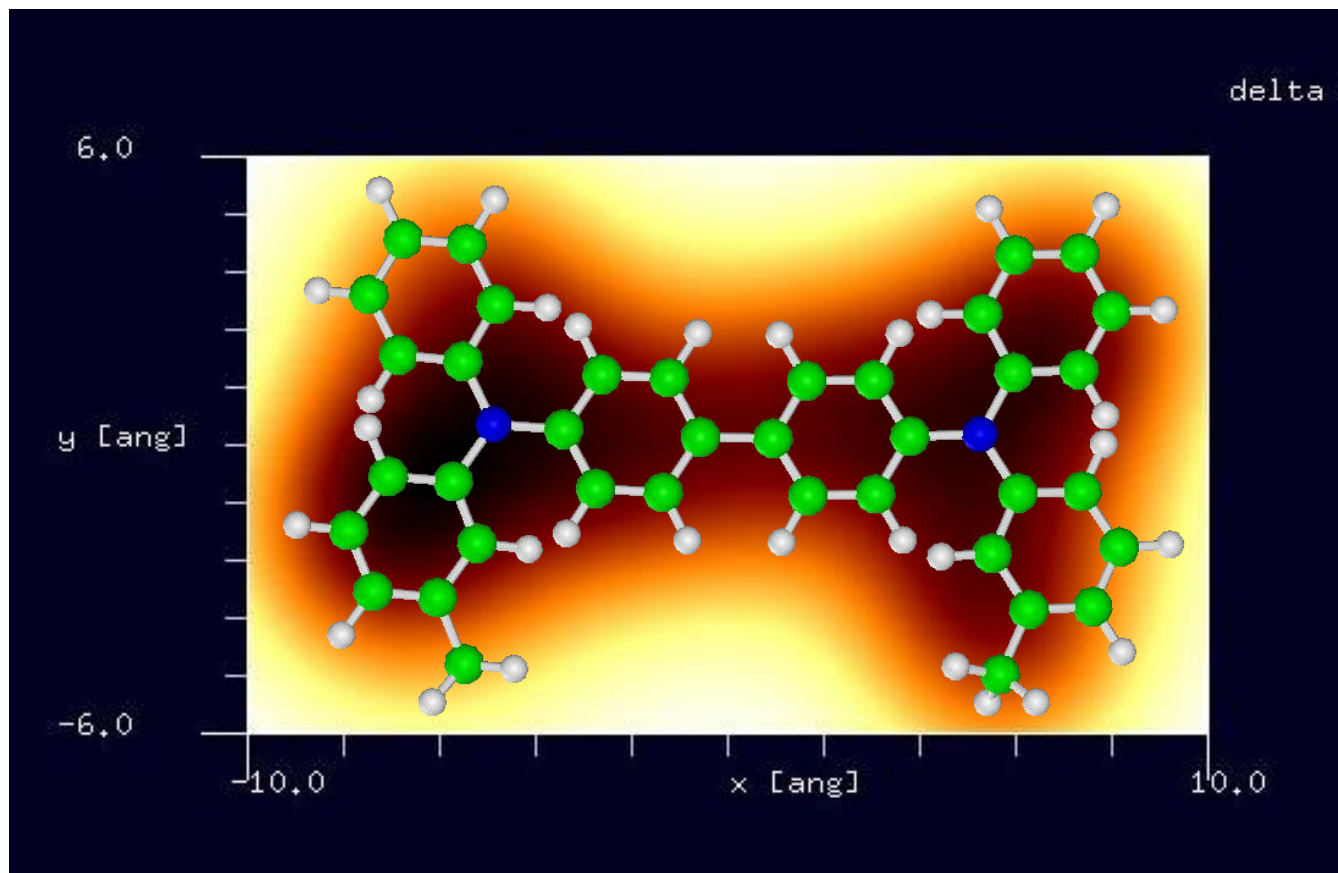
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています

CO探針を使用

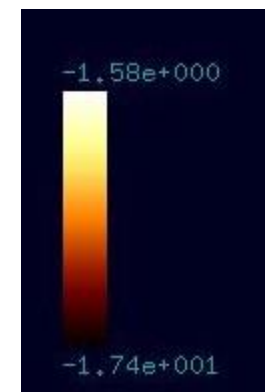


## 【CG】TPD分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å  
周波数のずれは  $-1.74 \times 10^1$  Hzから  $-1.58 \times 10^0$  Hz



有機材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます

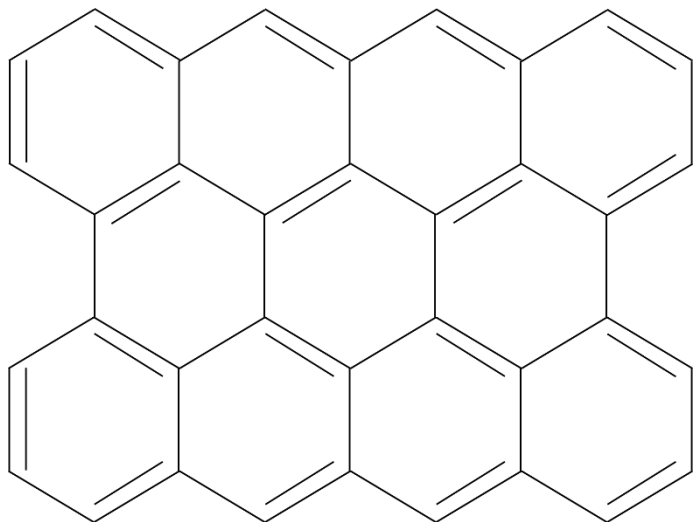




## 【CG】HOPGの周波数シフトAFM像

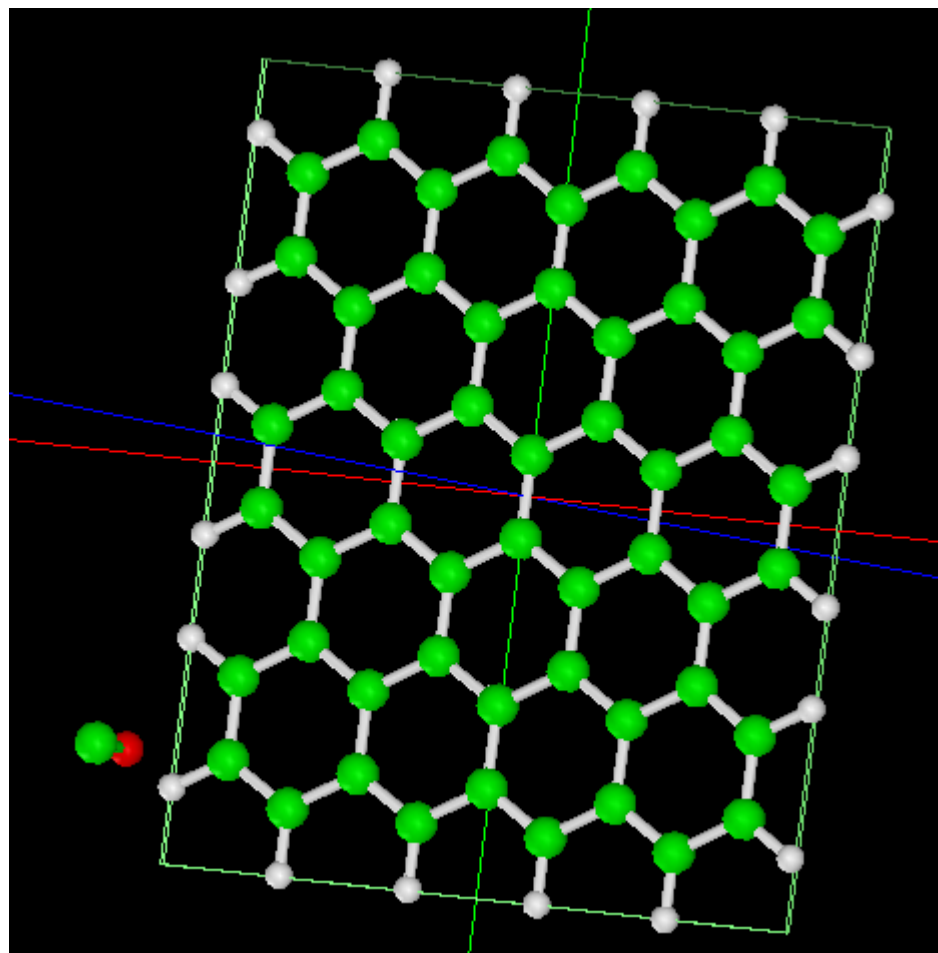
CG

HOPG(高配向熱分解黒鉛)



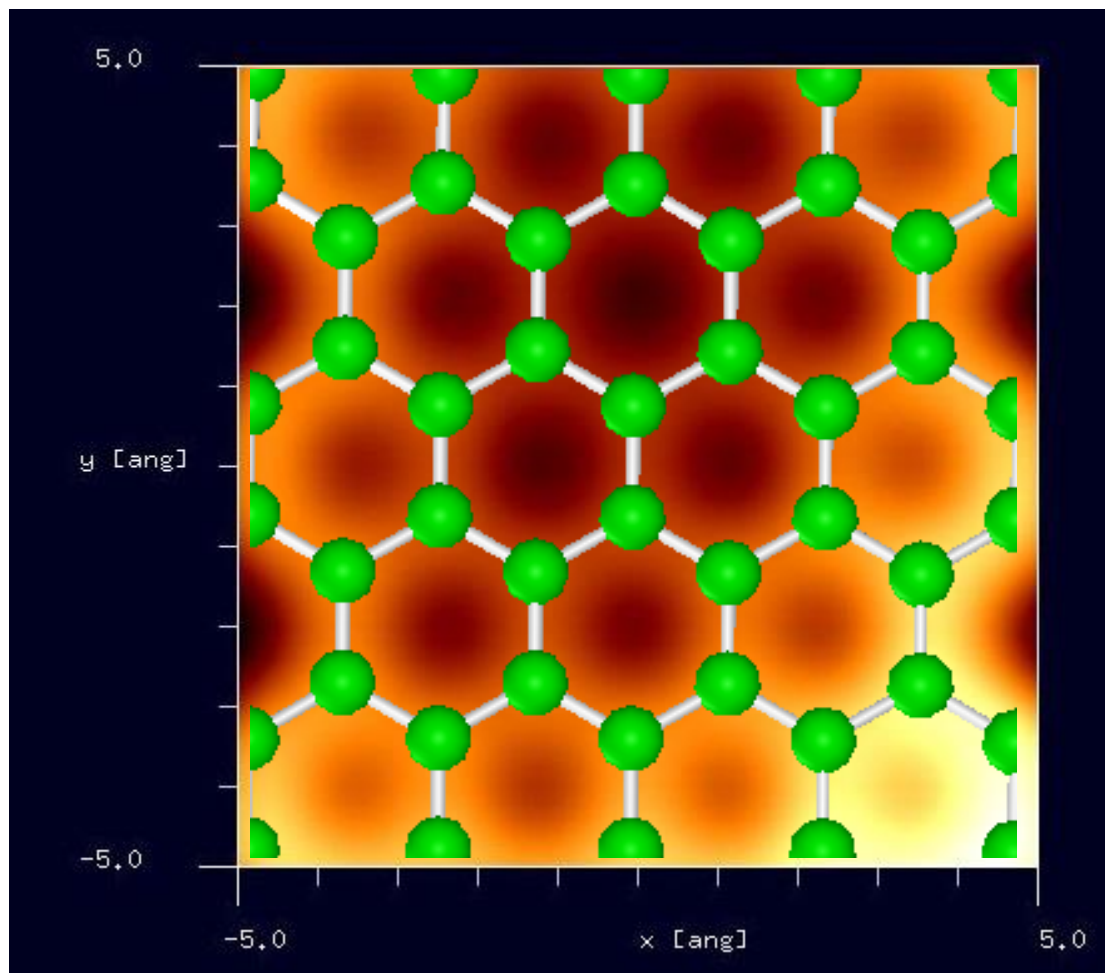
- 炭素から成る材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- グラフェン等の形状データ作成にはソルバSetModelが適しています

CO探針を使用



## 【CG】HOPGの周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数25kHz, 探針と試料の最短距離3.4 Å  
周波数のずれは  $2.23 \times 10^1$  Hzから  $1.06 \times 10^2$  Hz



炭素材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



CGを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

# 【SetModel】原子モデル作成

## SetModel

### カーボンナノチューブモデルの作成

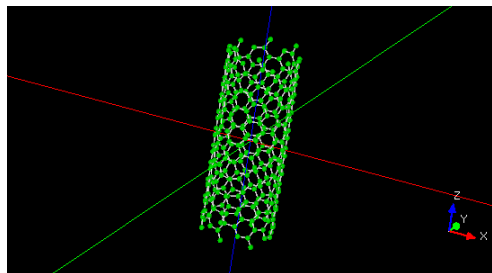
#### シングルウォールCNT

設定入力

モード: **swcnt**

カイラル指数: **(8, 6)**

単位胞数: **1**



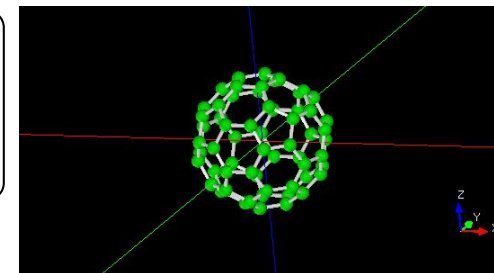
#### フラーレン族

設定入力

モード: **fuller**

カイラル指数: **(5, 5)**

単位胞数: **1**



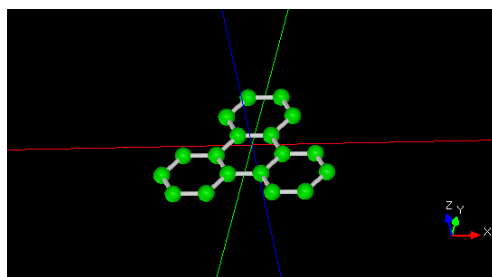
#### グラフェンシート

設定入力

モード: **sheet**

カイラル指数: **(20, -10)**

単位胞数: **1**



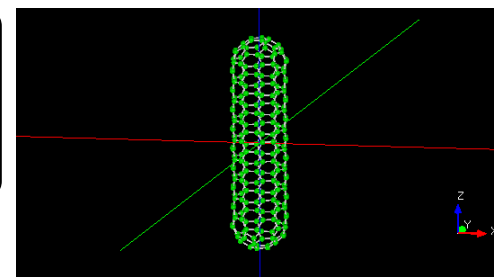
#### キャップ付きCNT

設定入力

モード: **capped**

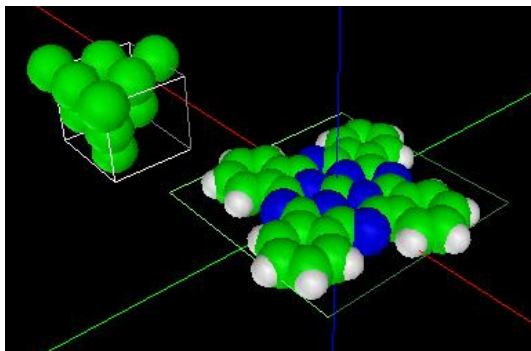
カイラル指数: **(10, -5)**

単位胞数: **8**

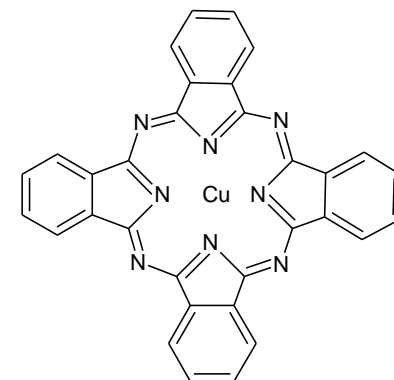


あらゆる炭素材料の形状データが、SetModelで準備できます

# 【DFTB】銅フタロシアニンのトンネル電流像シミュレート

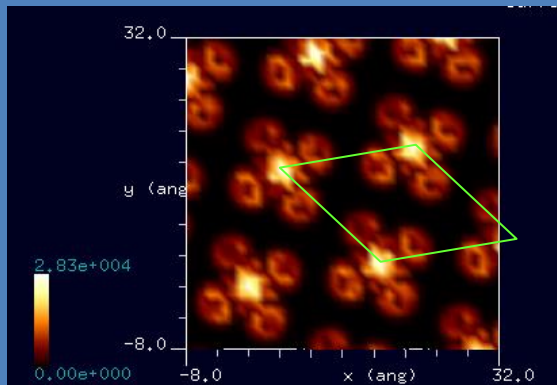


探針:  $\text{Cu}_{10}$   
試料: Cu Phthalocyanine,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$ .  
基板は無視  
手法: 高さ一定STM  
探針高さ:  $2.8 \text{ \AA}$   
探針バイアス:  $+6.0 \text{ V}$

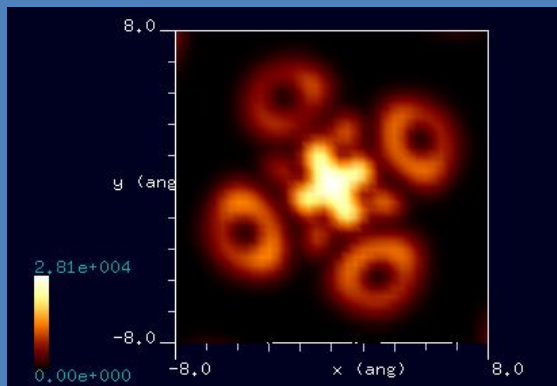


## トンネル電流像のシミュレート結果

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

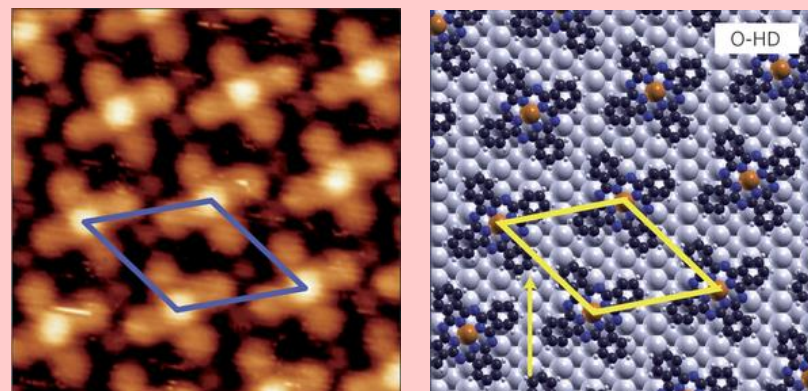


$16 \text{ \AA} \times 16 \text{ \AA}$



## cf. Experiment

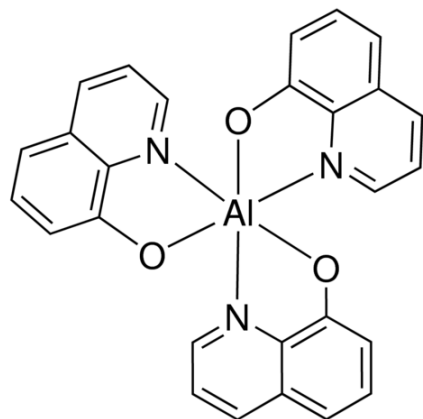
探針: Pt/Ir  
試料: Iron phthalocyanine on Ag (110)  
手法: constant current STM



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

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

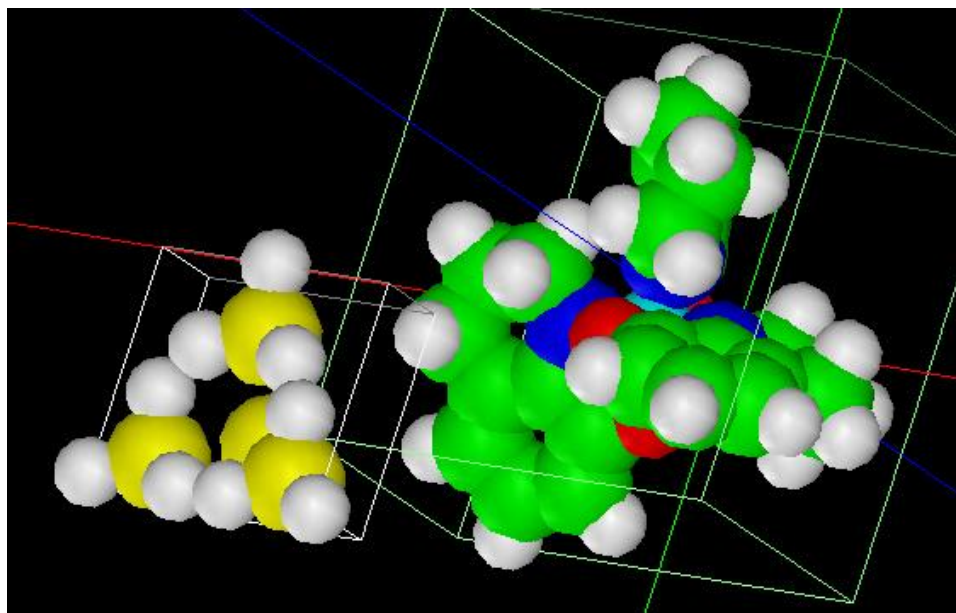
## 【DFTB】Alq3のSTM像およびAFM像



Alq3: トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム[有機ELの一種]

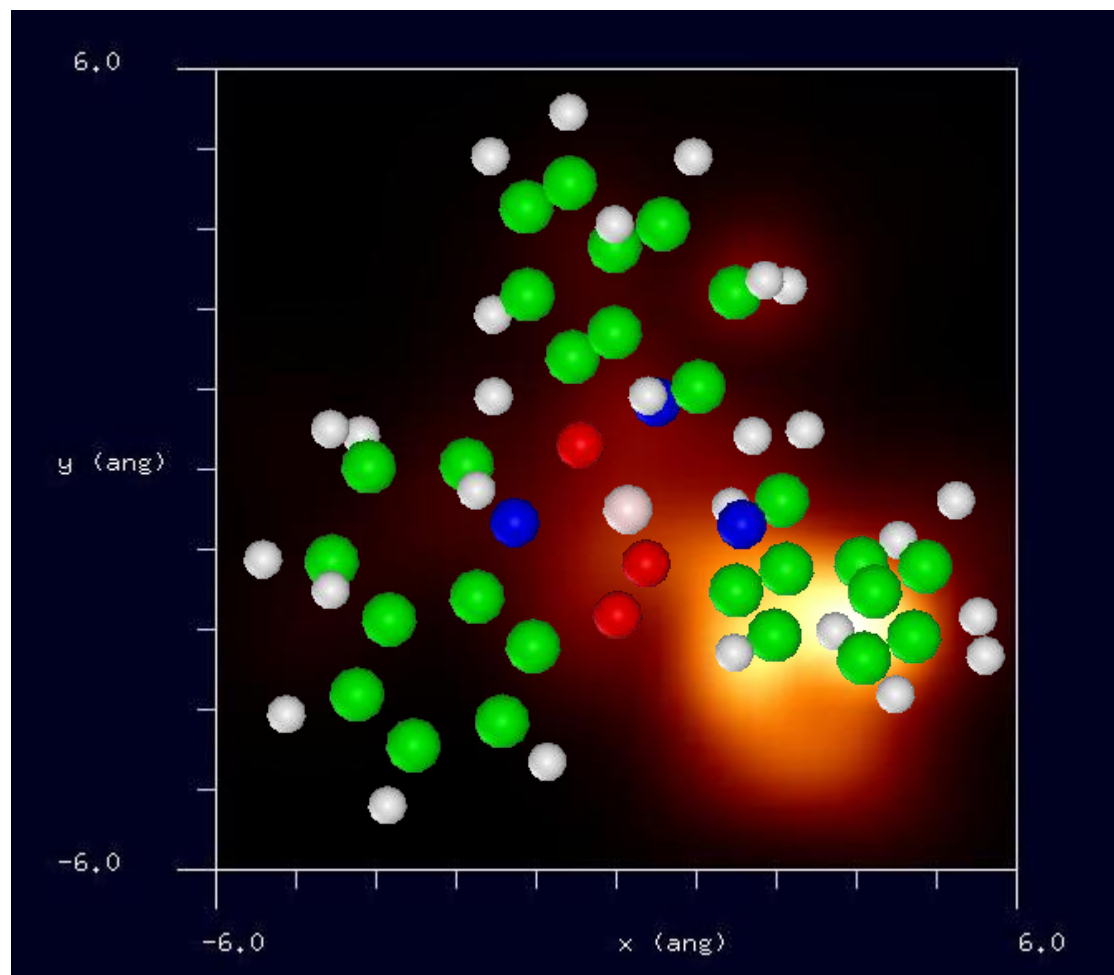
水素終端されたシリコン探針を使用

金属原子を含む有機分子の形状データも、フリーソフト ChemSketchで作成可能です



## 【DFTB】Alq3のconstant height STM像

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

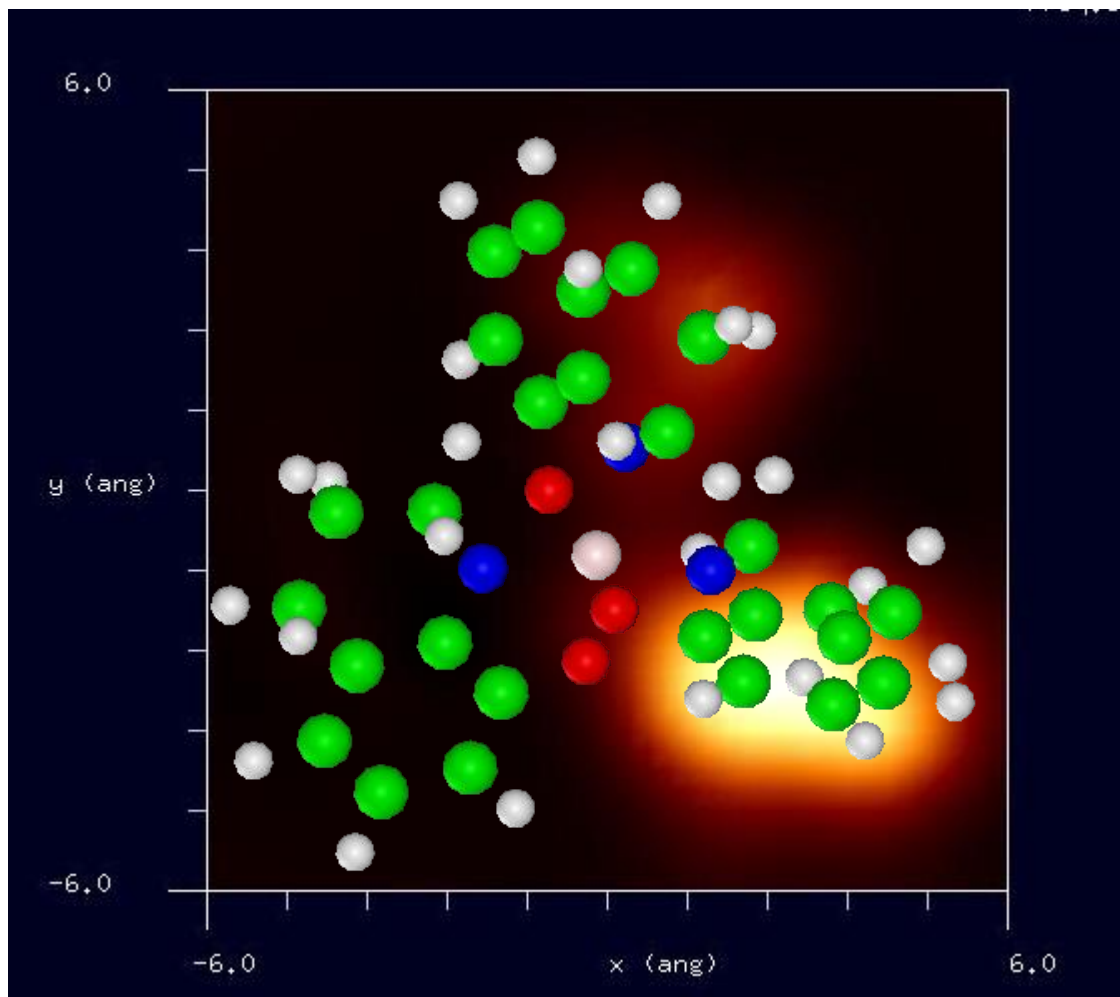


金属原子を含む有機分子のSTM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



## 【DFTB】Alq3の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.4 Å  
周波数のずれは  $-1.78 \times 10^2$  Hzから  $8.55 \times 10^1$  Hz



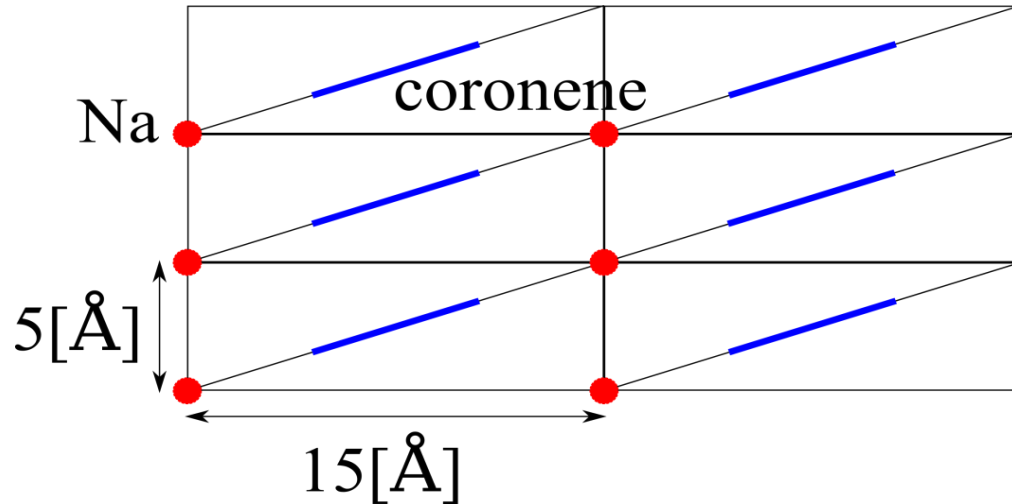
金属原子を含む有機分子の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます





# 【DFTB】Au(111)面上でのcoronene分子吸着構造のSTMシミュレーション

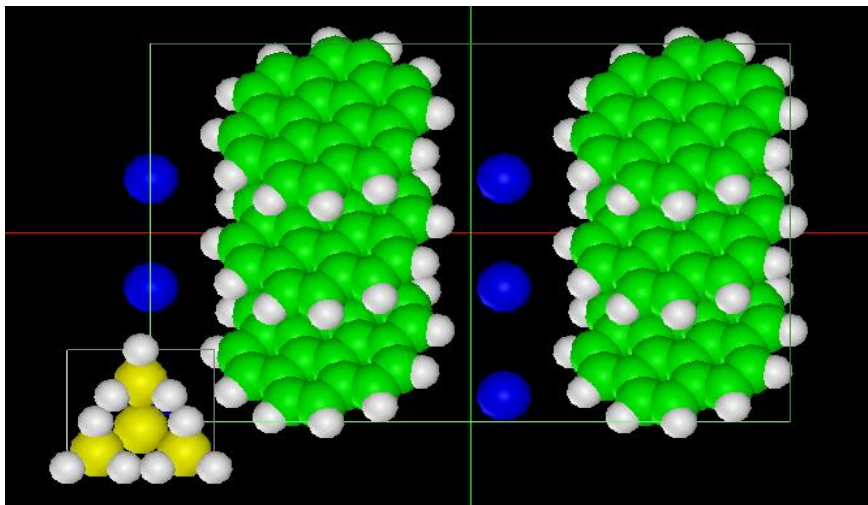
## Coronene分子およびNa原子の位置関係



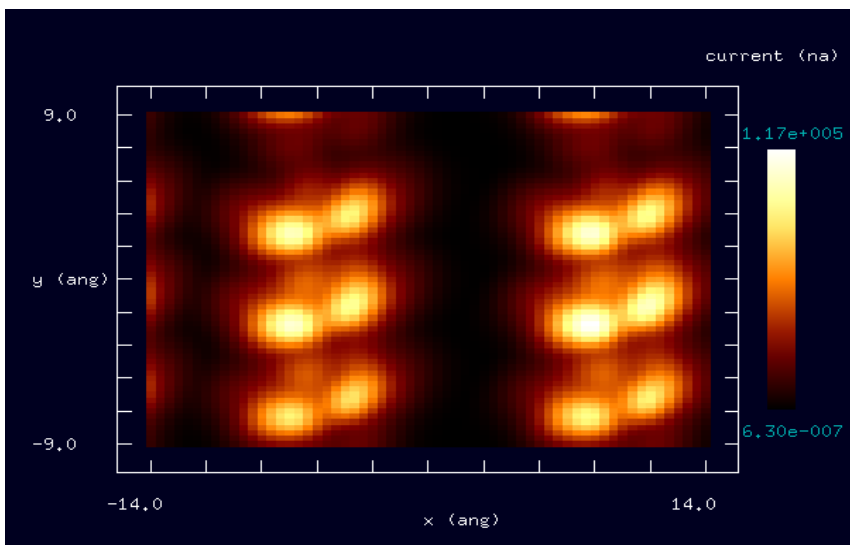
Coronene分子は、Au(111)面に対して $40^\circ$  傾いているとする

このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

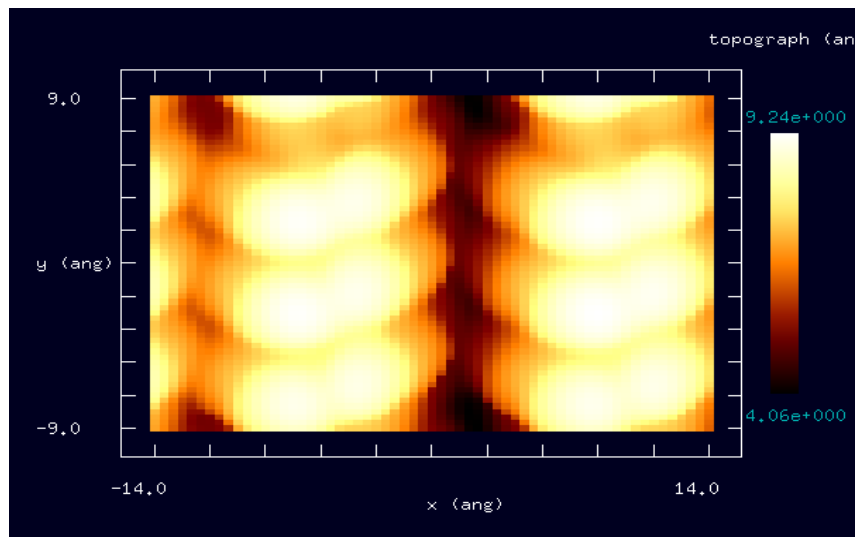
- Au(111)面の形状データはSetModelで作成します
- Coronene分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します



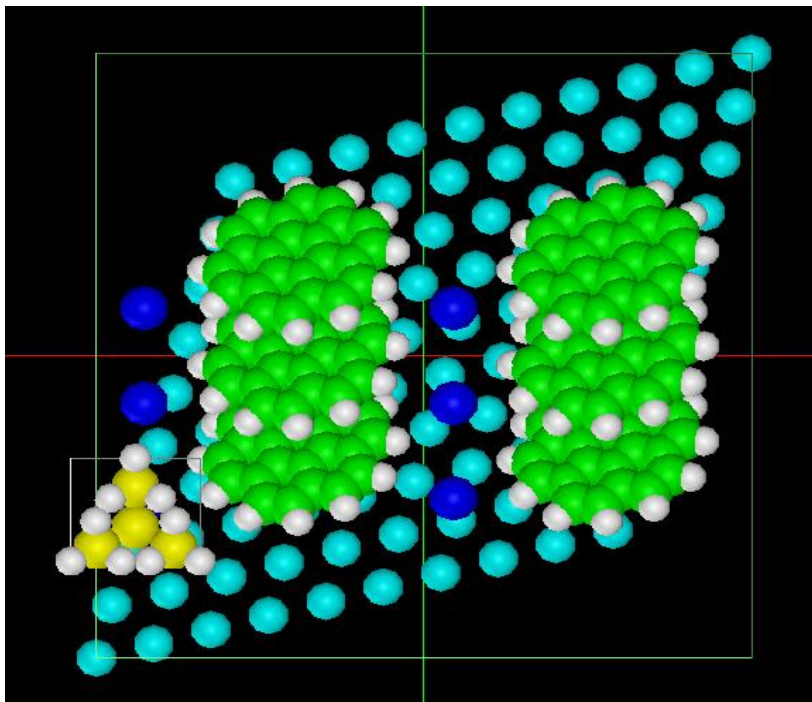
Coronene分子、Na原子を配置した図：  
 Au(111)面は考慮に入れずSTMシミュレーションを実行するとする。  
 H原子で終端されたSi探針を使用する。



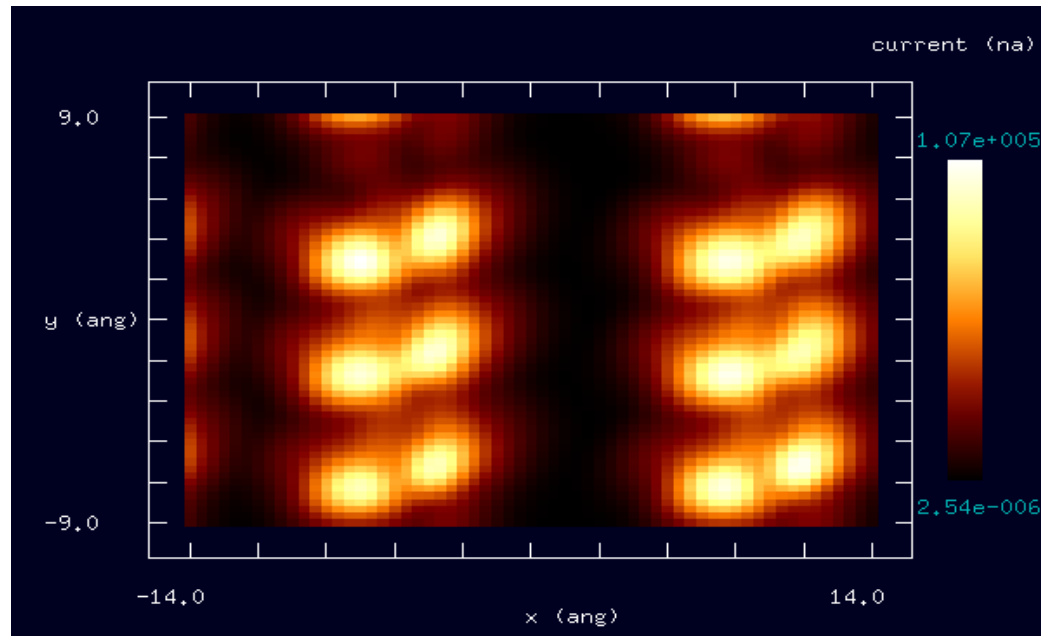
高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像



トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像



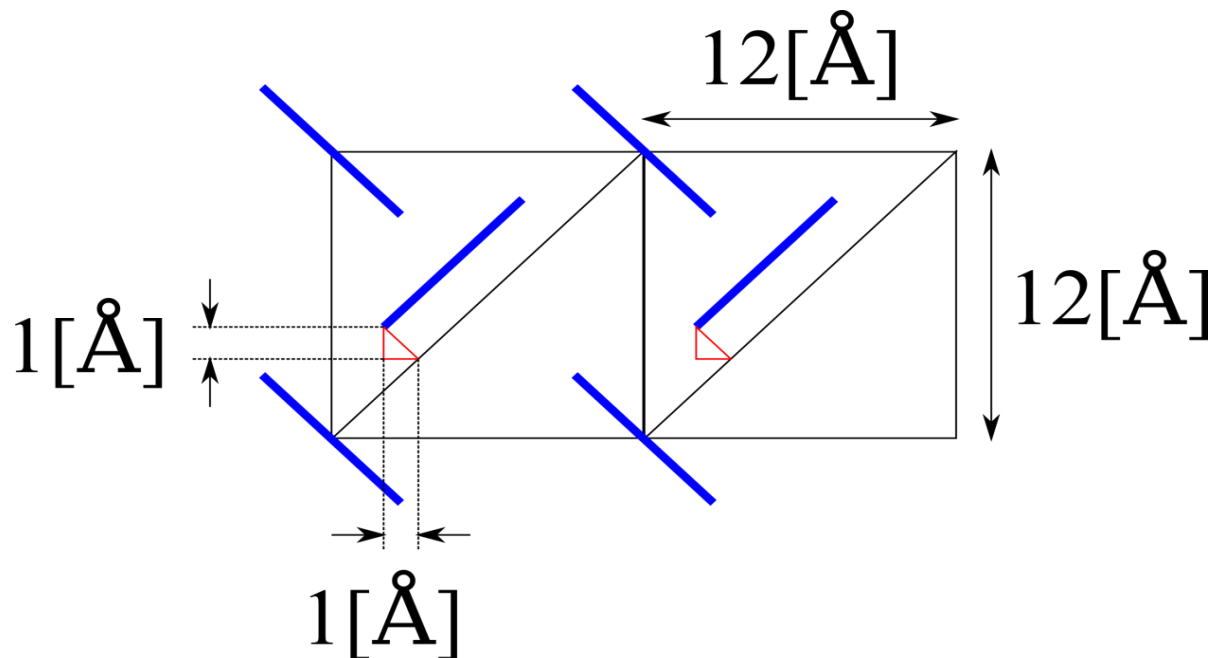
Au(111)面上にCoronene分子、  
Na原子を配置した図：  
H原子で終端されたSi探針を使っ  
てSTMシミュレーションを実行する  
とする



高さ一定モードでのSTMシミュレーション画  
像

STMシミュレーションには、探針の高さ一定モ  
ードと、トンネル電流値一定モードがあります

## Coronene分子の位置関係



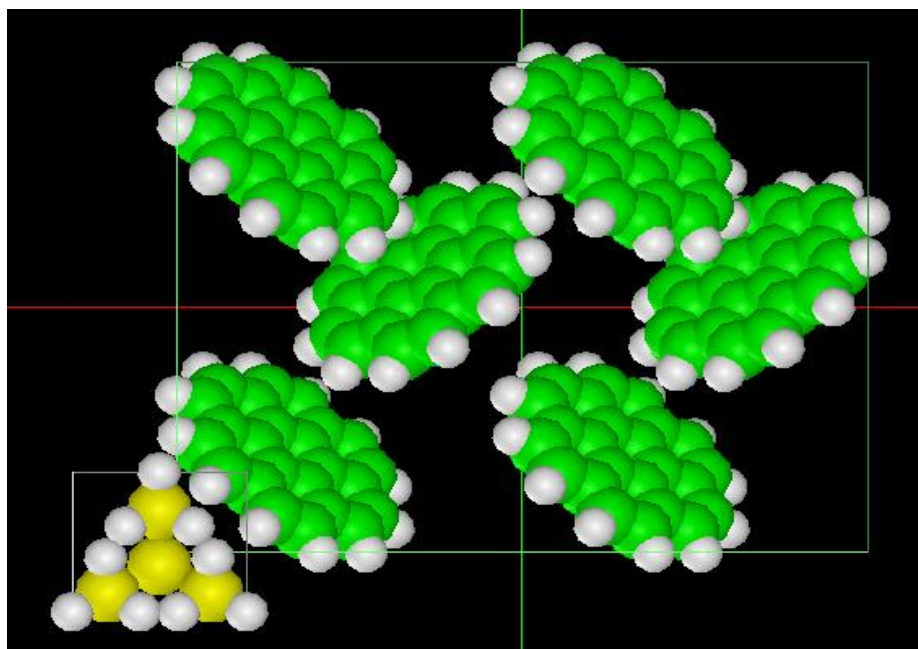
Coronene分子は、Au(111)面に対して40°傾いているとする。Coronene分子の下にアルカリ金属原子が配置されているとする。

このような条件下でDFTBによりSTMシミュレーションを行う

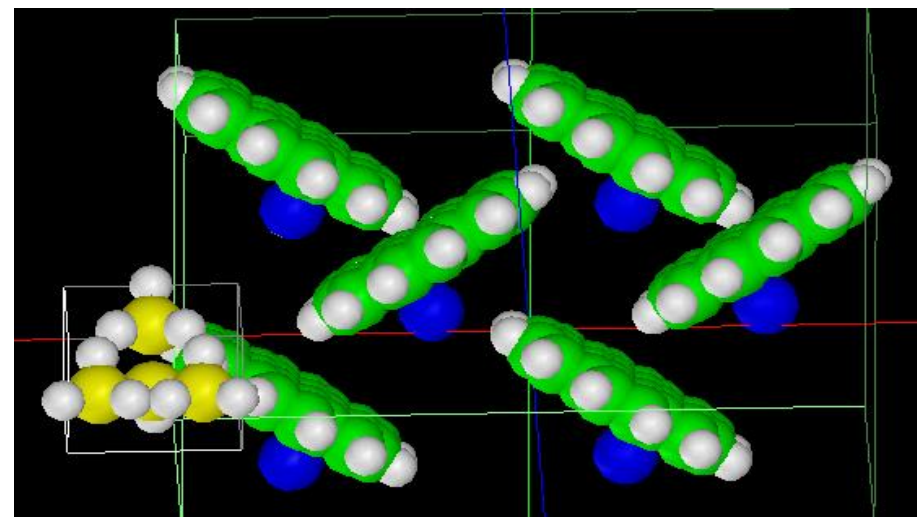
- Au(111)面の形状データはSetModelで作成します
- Coronene分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します

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

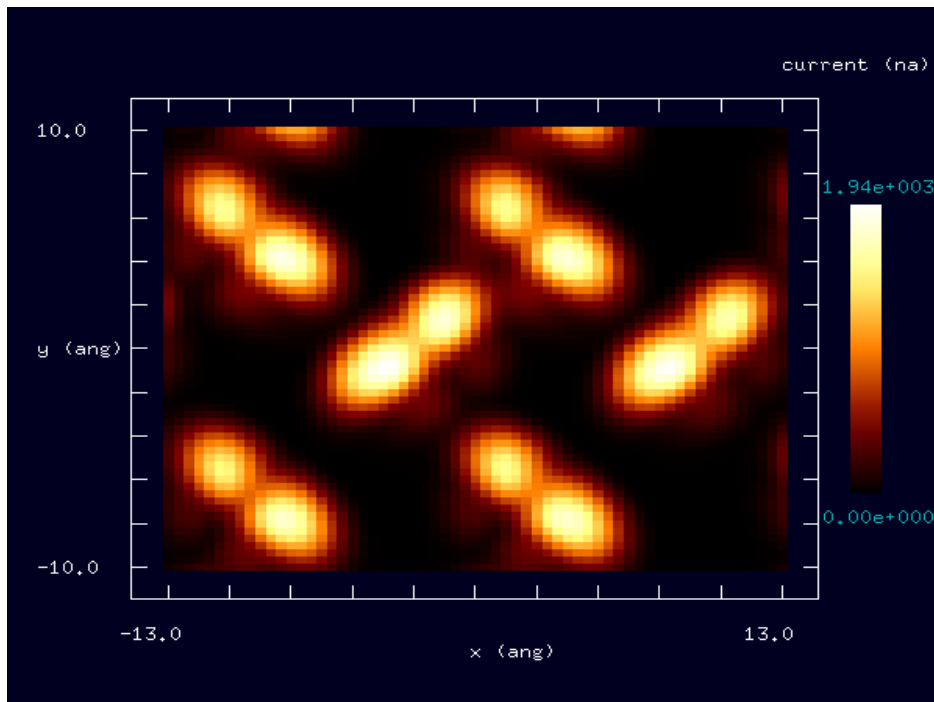
真上から見た図



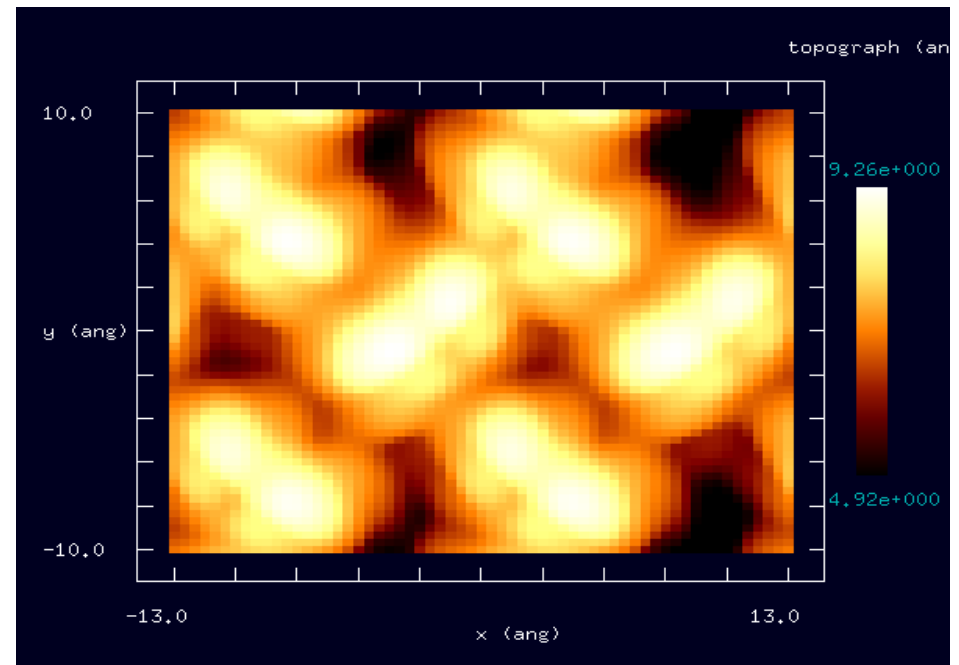
斜めから見た図  
Coronene分子の下にNa原子が見えている



Coronene分子の配置は、DFTBのグラフィック・ユーザ・インターフェースで調整可能です



高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

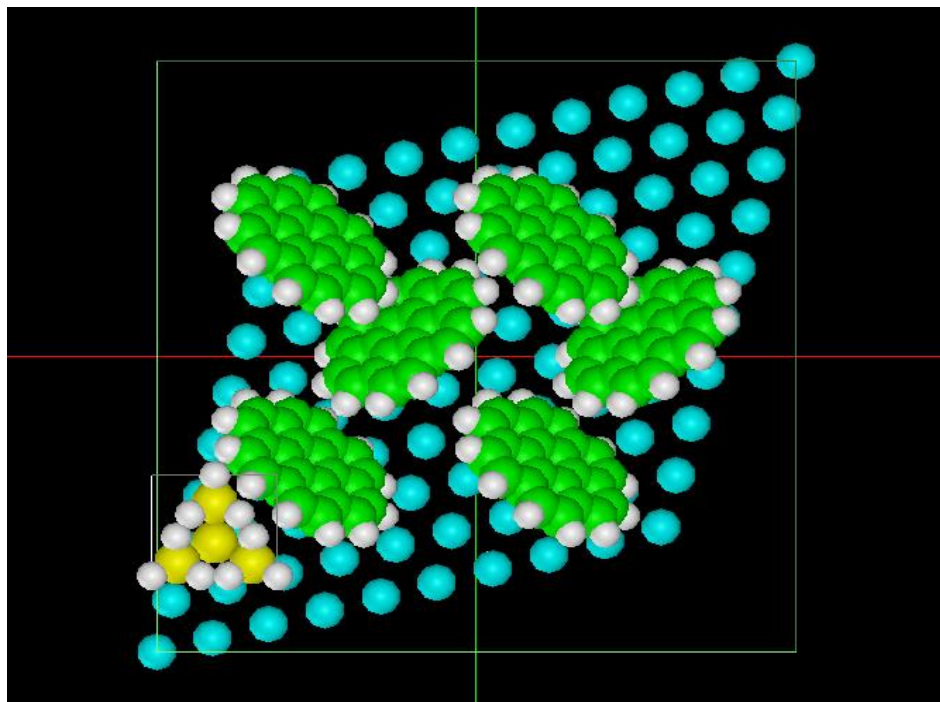


トンネル電流値一定モードでのSTMシミュレーション画像

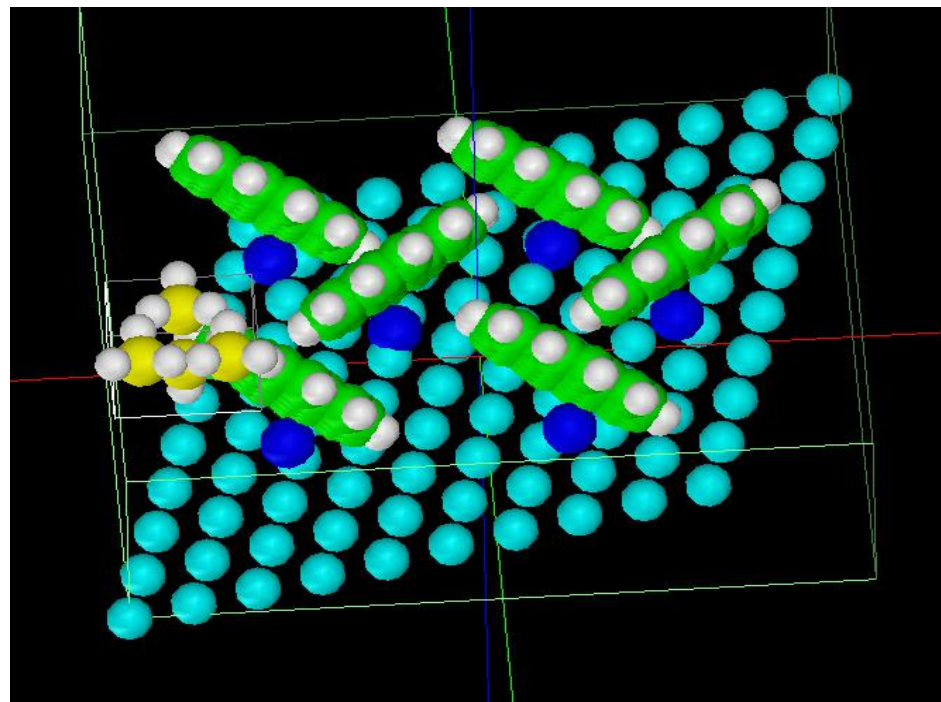
STMシミュレーションには、探針の高さ一定モードと、トンネル電流値一定モードがあります

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

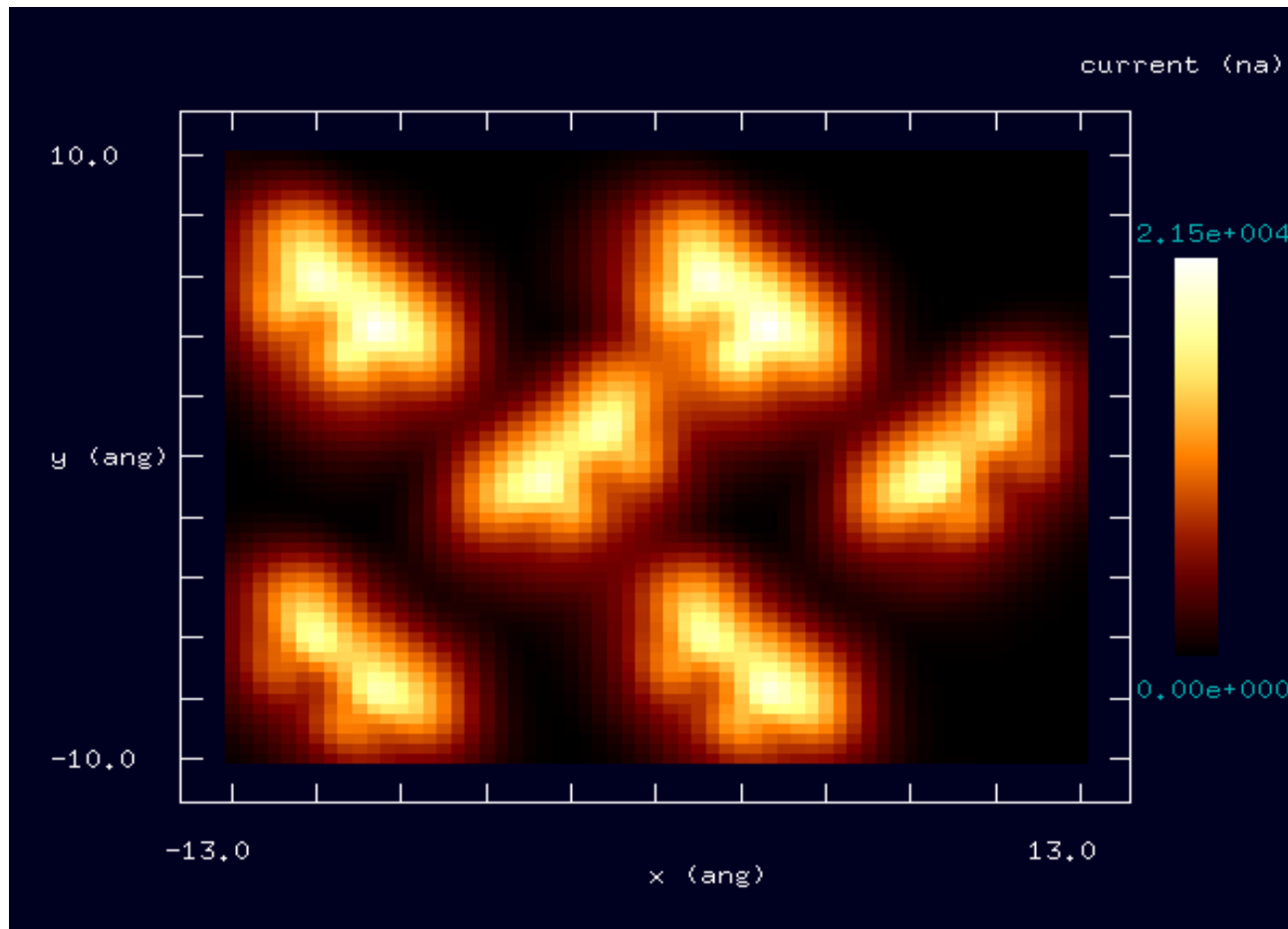
真上から見た図



斜めから見た図  
Coronene分子の下にNa原子が見えて  
いる



Au(111)面上にNa原子を配置した形状データはSetModelで作成します



高さ一定モードでのSTMシミュレーション画像

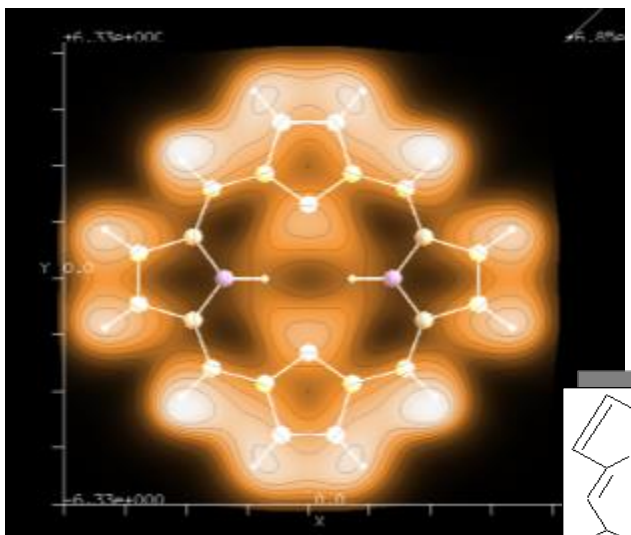
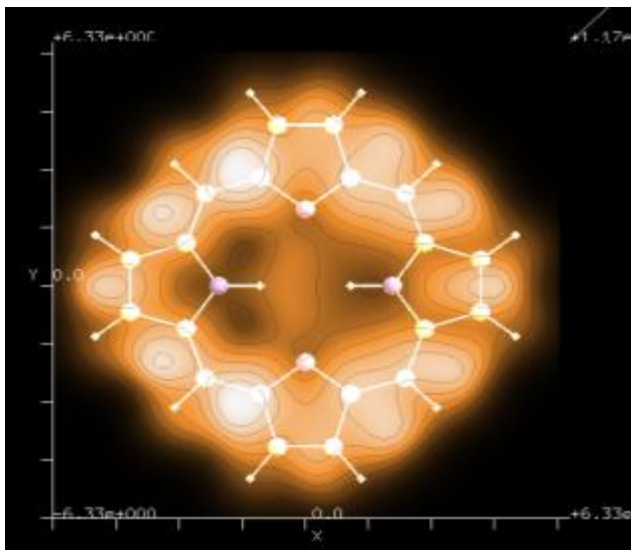
STMシミュレーションには、探針の高さ一定モードと、トンネル電流値一定モードがあります



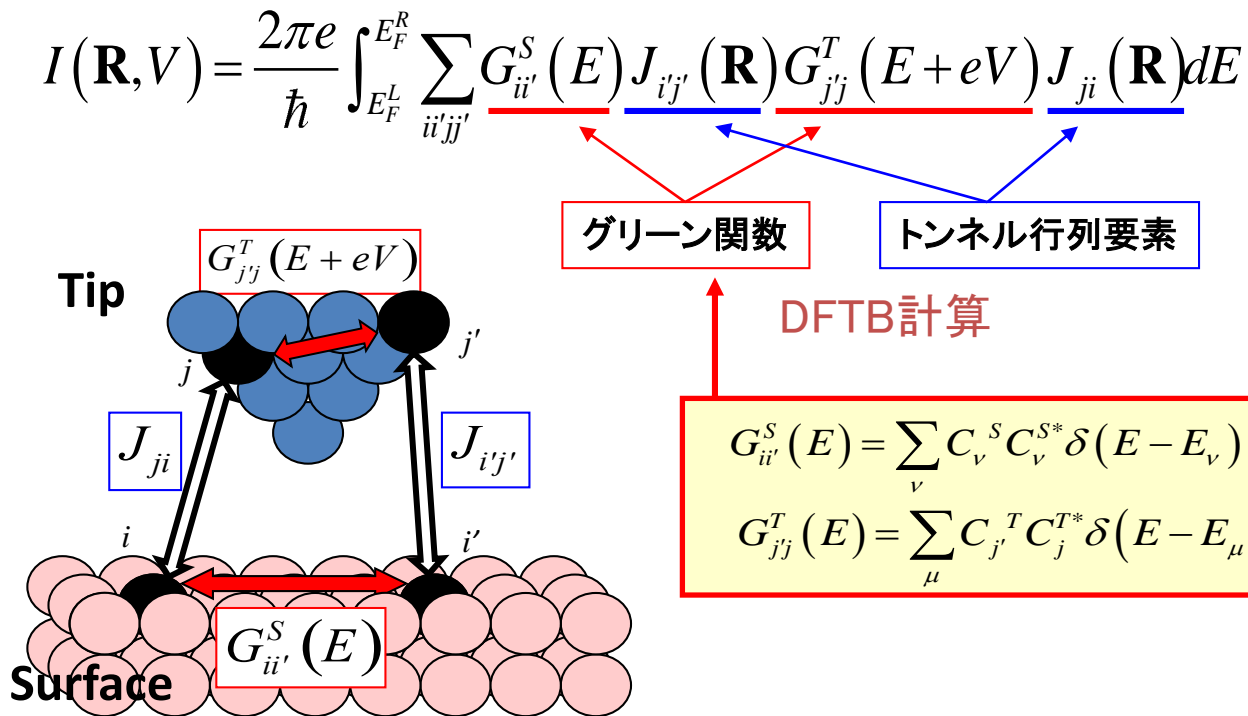
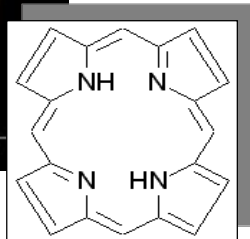
# 【DFTB】ポルフィリンのSTM像

DFTB (W tip : 6s,5d orbitals)

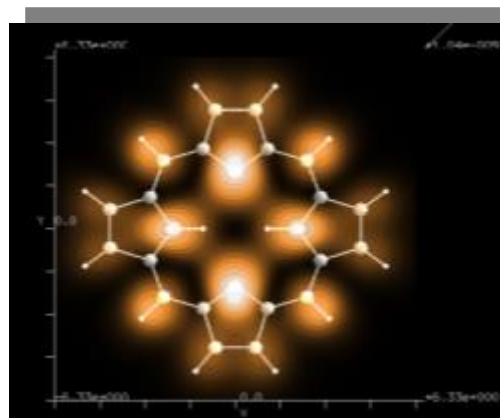
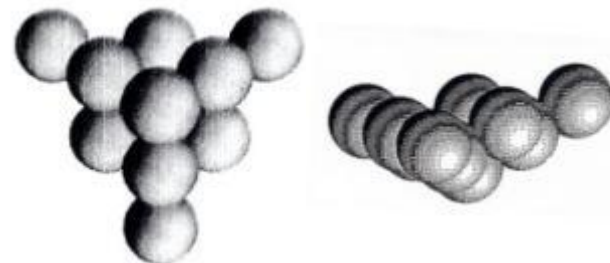
## STM 像のシミュレーション



(W tip: 6s orbital)

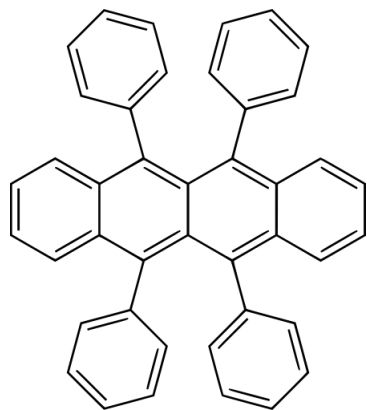


W<sub>10</sub>[111] 探針模型



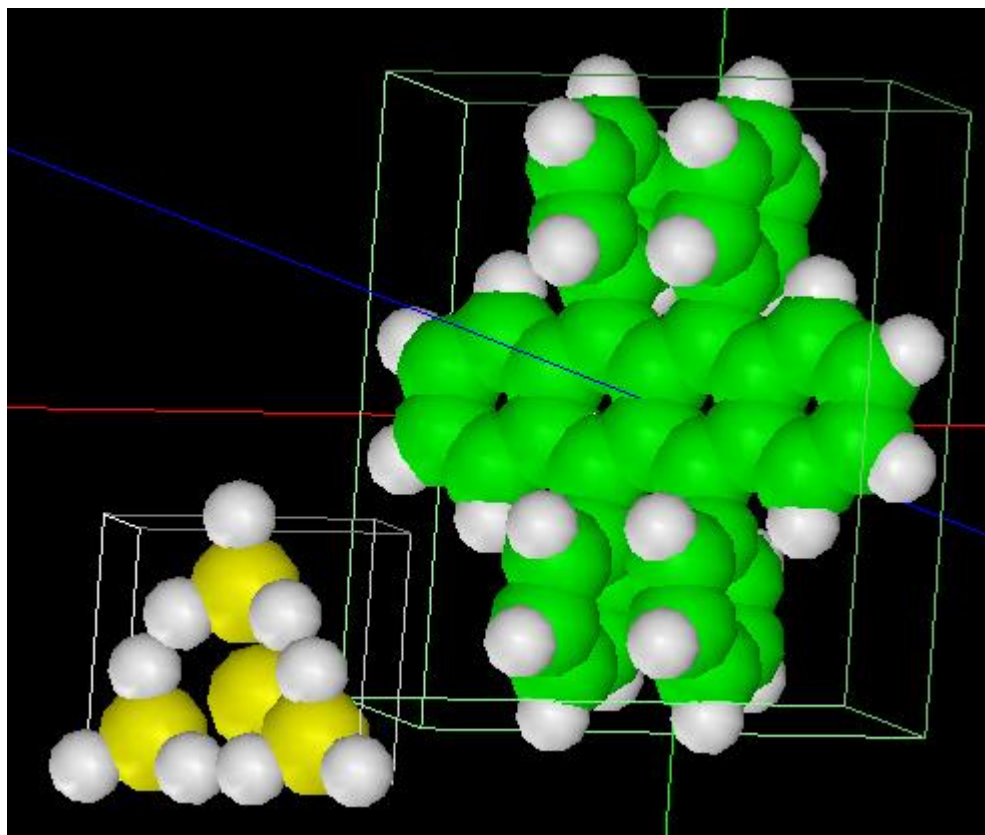
## 【DFTB】ルブレン分子のSTM像およびAFM像

ルブレン(rubrene)[有機ELの一種]



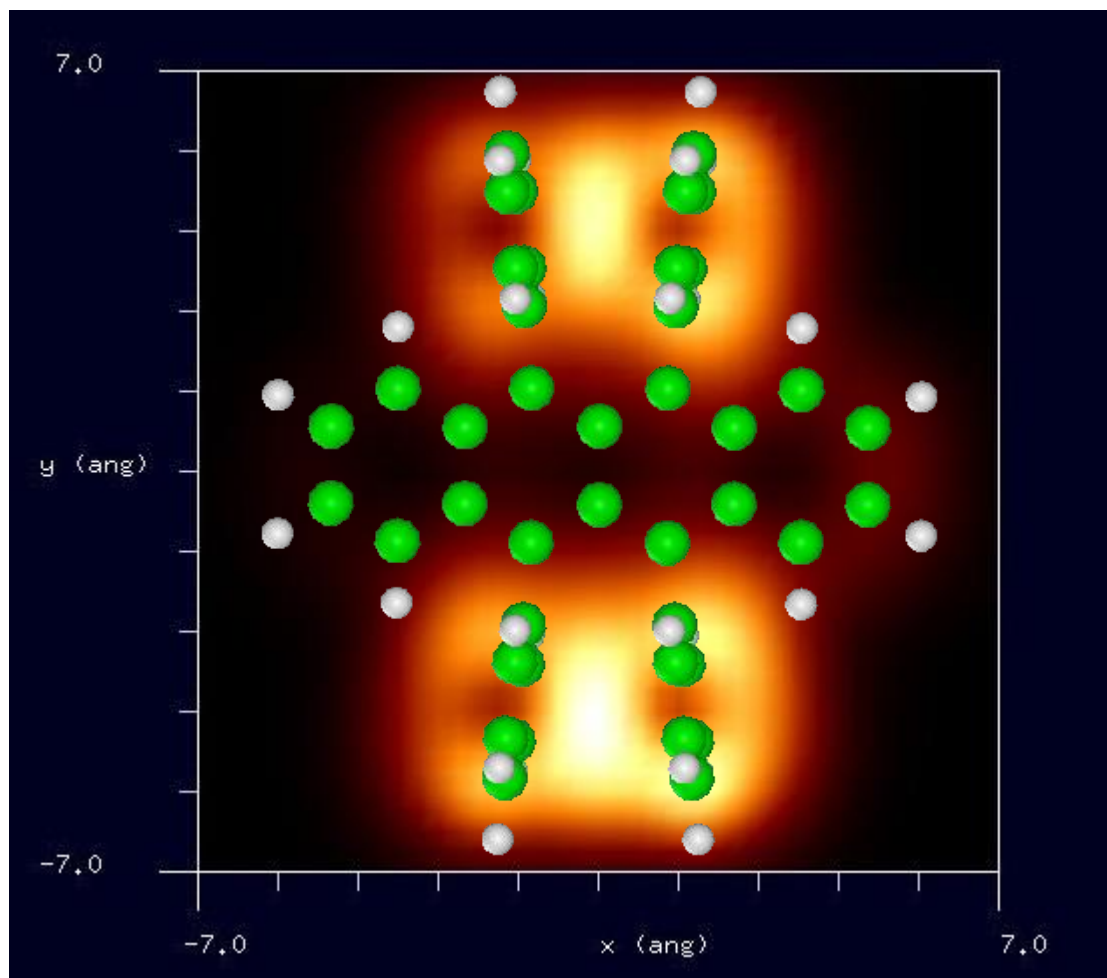
水素終端されたシリコン探針を使用

- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています



## 【DFTB】ルブレン分子のconstant height STM像

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

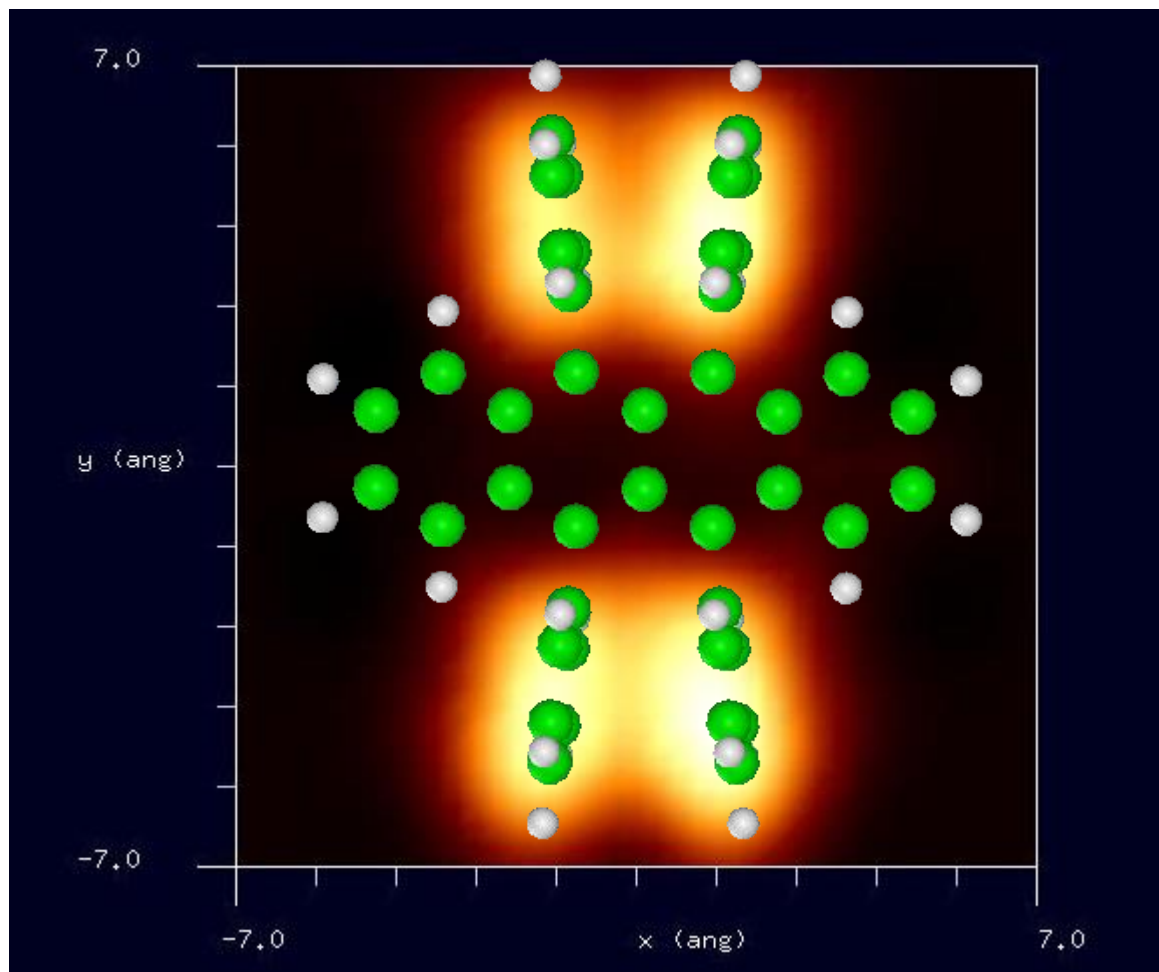


有機分子のSTM像が、Å  
オーダーで手軽にシミュレ  
ーションできます



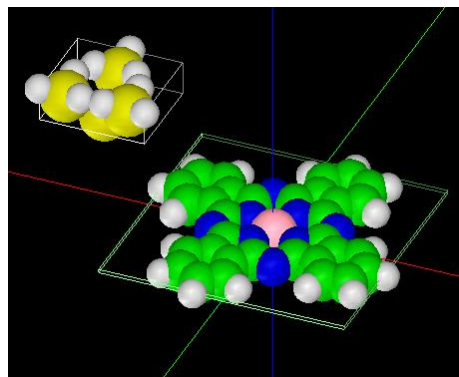
## 【DFTB】ルブレン分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.4 Å  
周波数のずれは  $-1.70 \times 10^2$  Hzから  $4.90 \times 10^1$  Hz

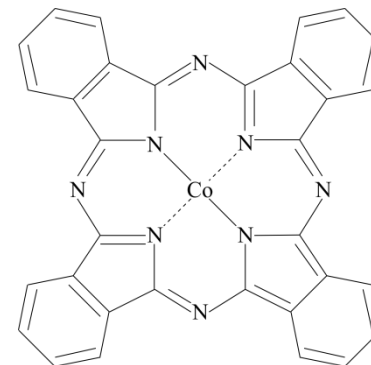


有機分子の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



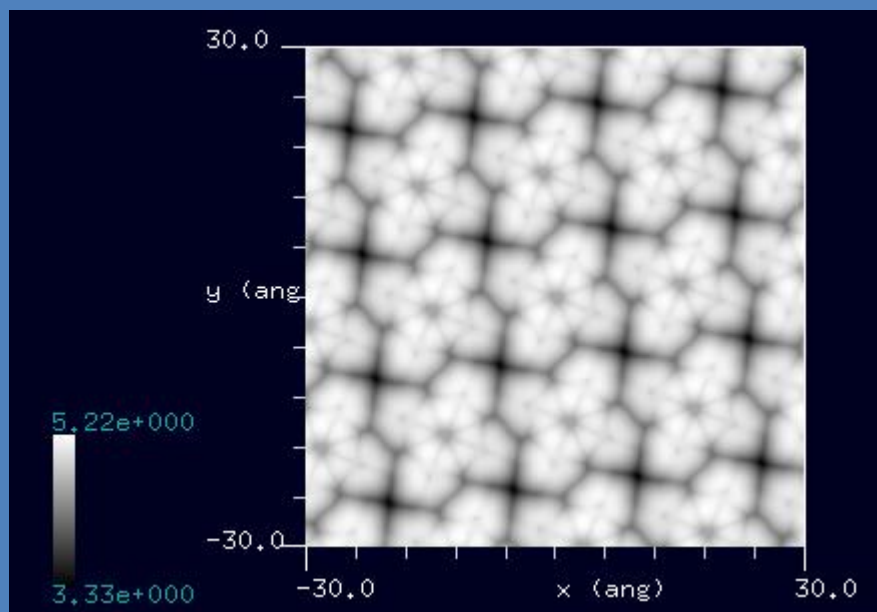


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
 試料:  $\text{CoPc}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$ .  
 基板は無視  
 手法: constant current STM  
 電流セットポイント: 0.1 nA  
 探針バイアス: +2.0 V



constant current STMシミュレート結果

60 Å x 60 Å

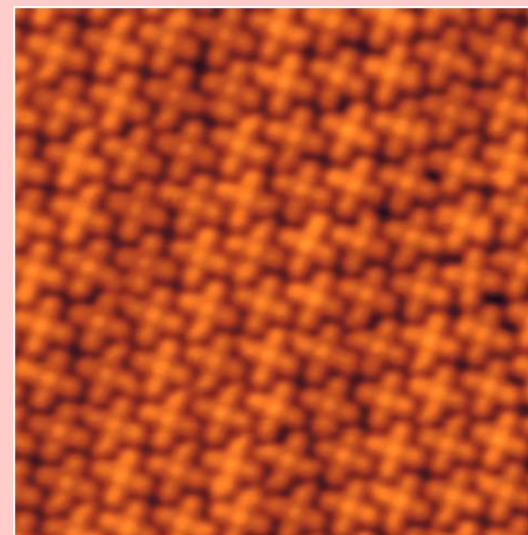


cf. Experiment

試料:  $\text{CoPc}$  on  $\text{Au}$  (111)

手法: STM

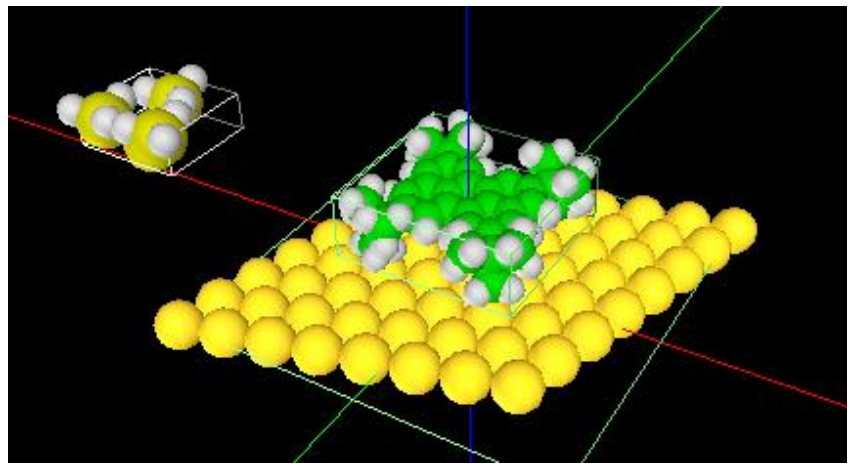
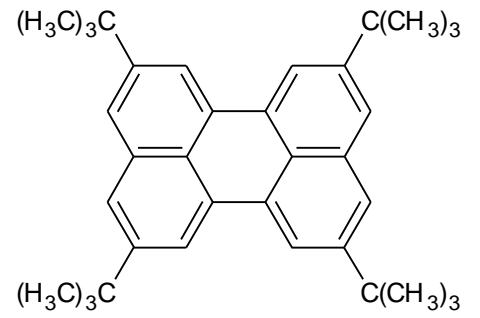
150 Å x 150 Å



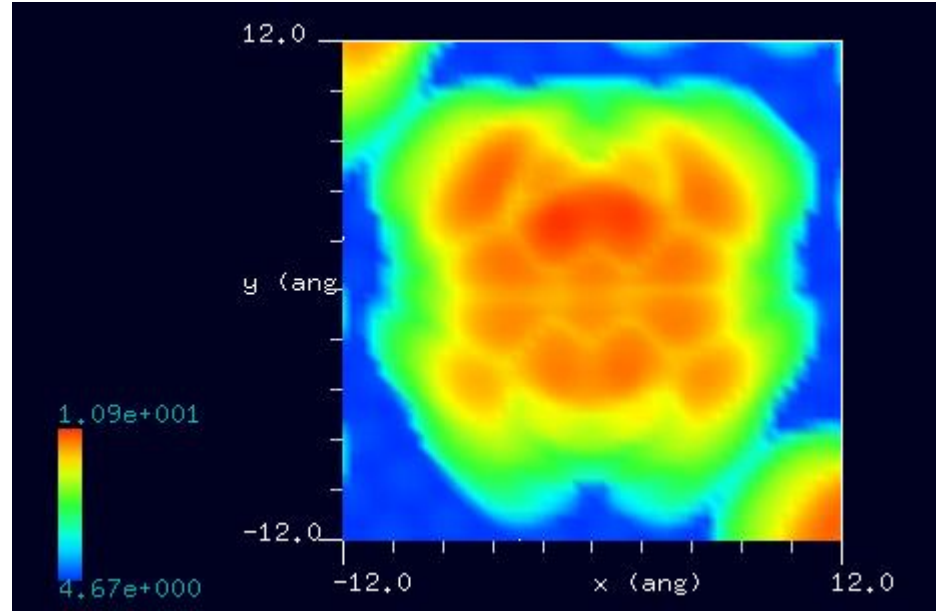
# 【DFTB】2,5,8,11-テトラ-tert-ブチルペリレンのconstant current STM像

## シミュレートモデル

探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>探針  
試料: Au(111)面上のTBP分子  
スキャンエリア: 24 Å x 24 Å  
スキャンモード: Constant current STM  
探針バイアス: -1.0 V  
電流値: 1.0 nA

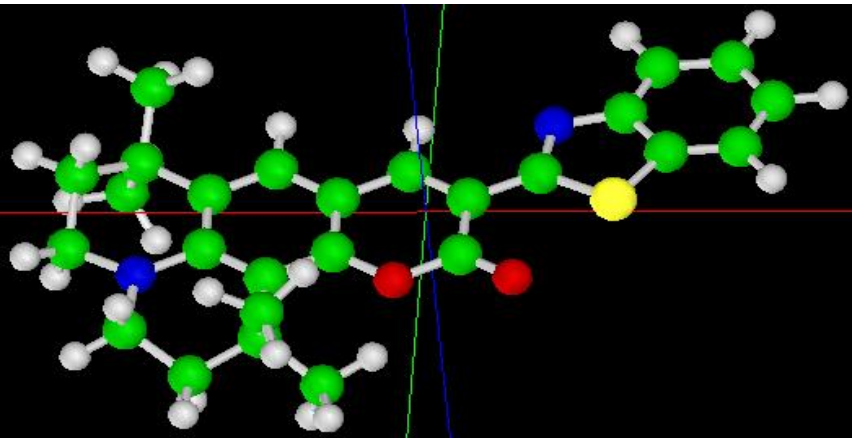
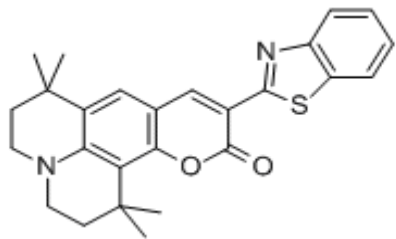


## 計算結果

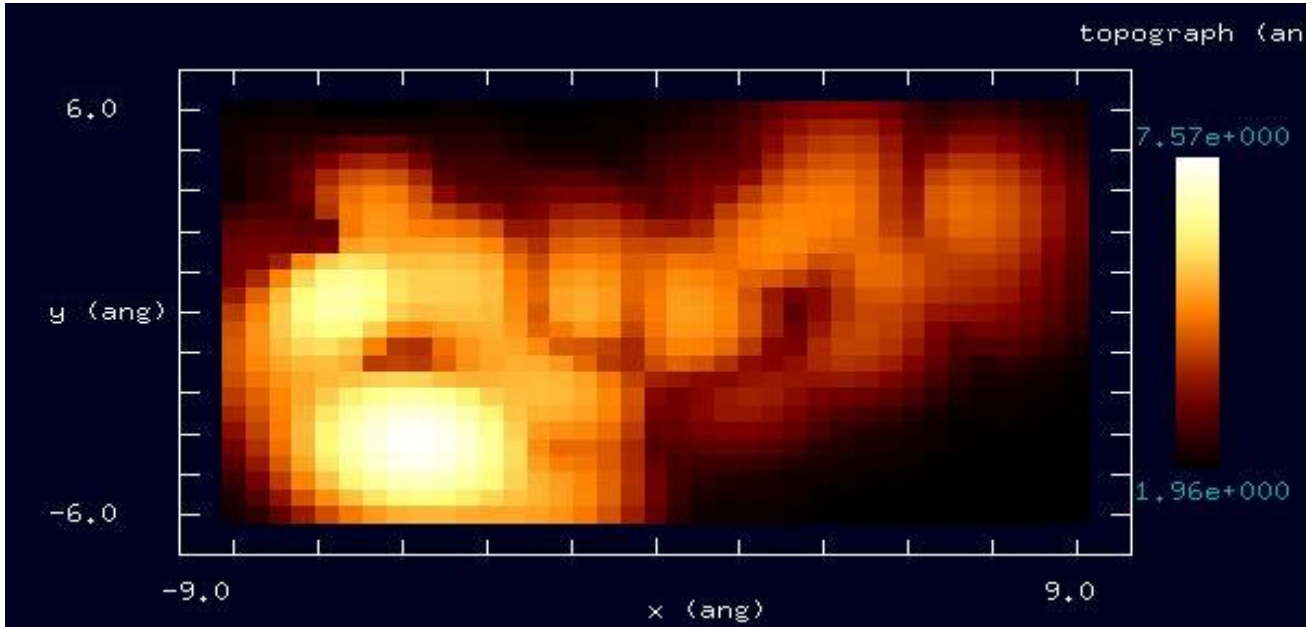


- Au(111)面の形状データは SetModelで作成します
- TBP分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します

# 【DFTB】C545TのSTM像



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: クマリン545T  
スキャンエリア: 18 Å × 12 Å  
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.0[V]  
電流値: 10[nA]



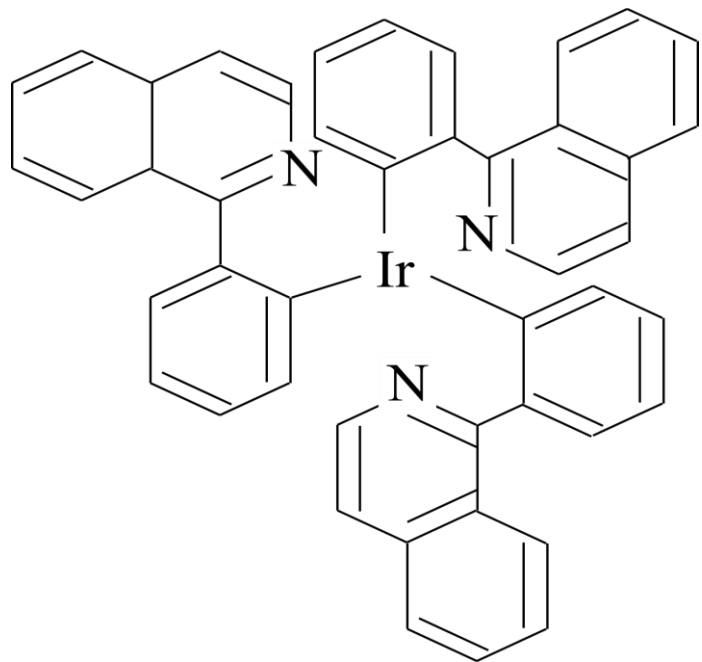
硫黄Sを含む有機分子のSTM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます

画像はコントラスト調整後

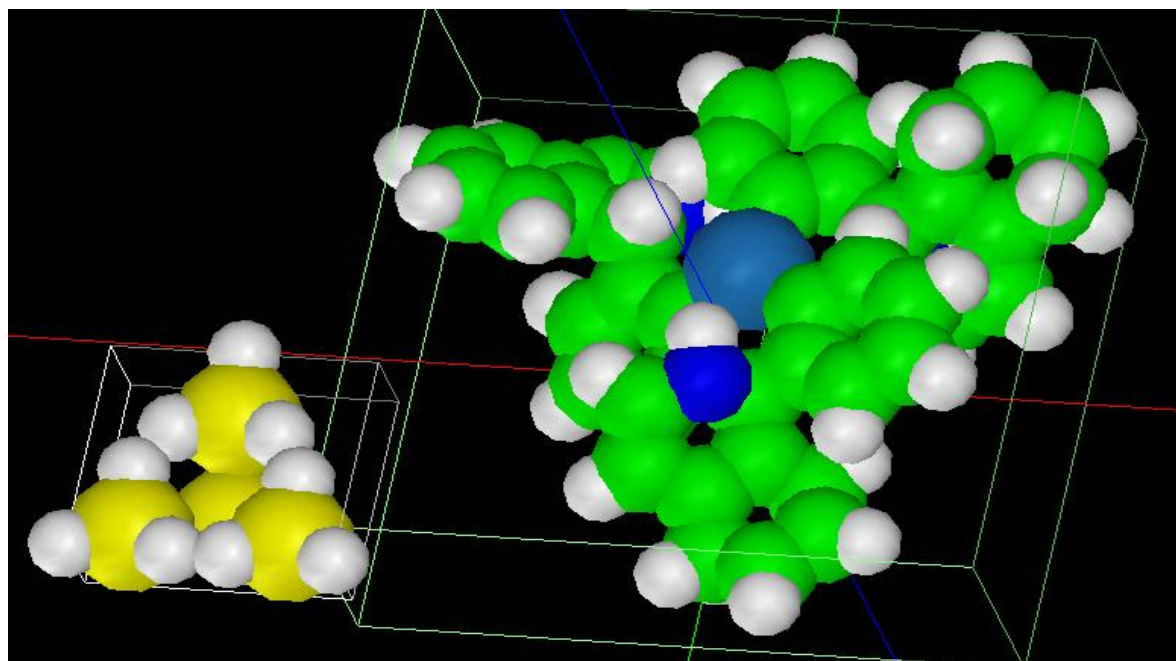
# 有機半導体

DFTB

$\text{Ir}(\text{piq})_3$ [トリス[1-フェニルイソキノリン-C2,N]イリジウム(III)] 有機半導体の一種



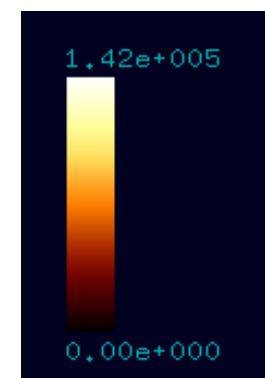
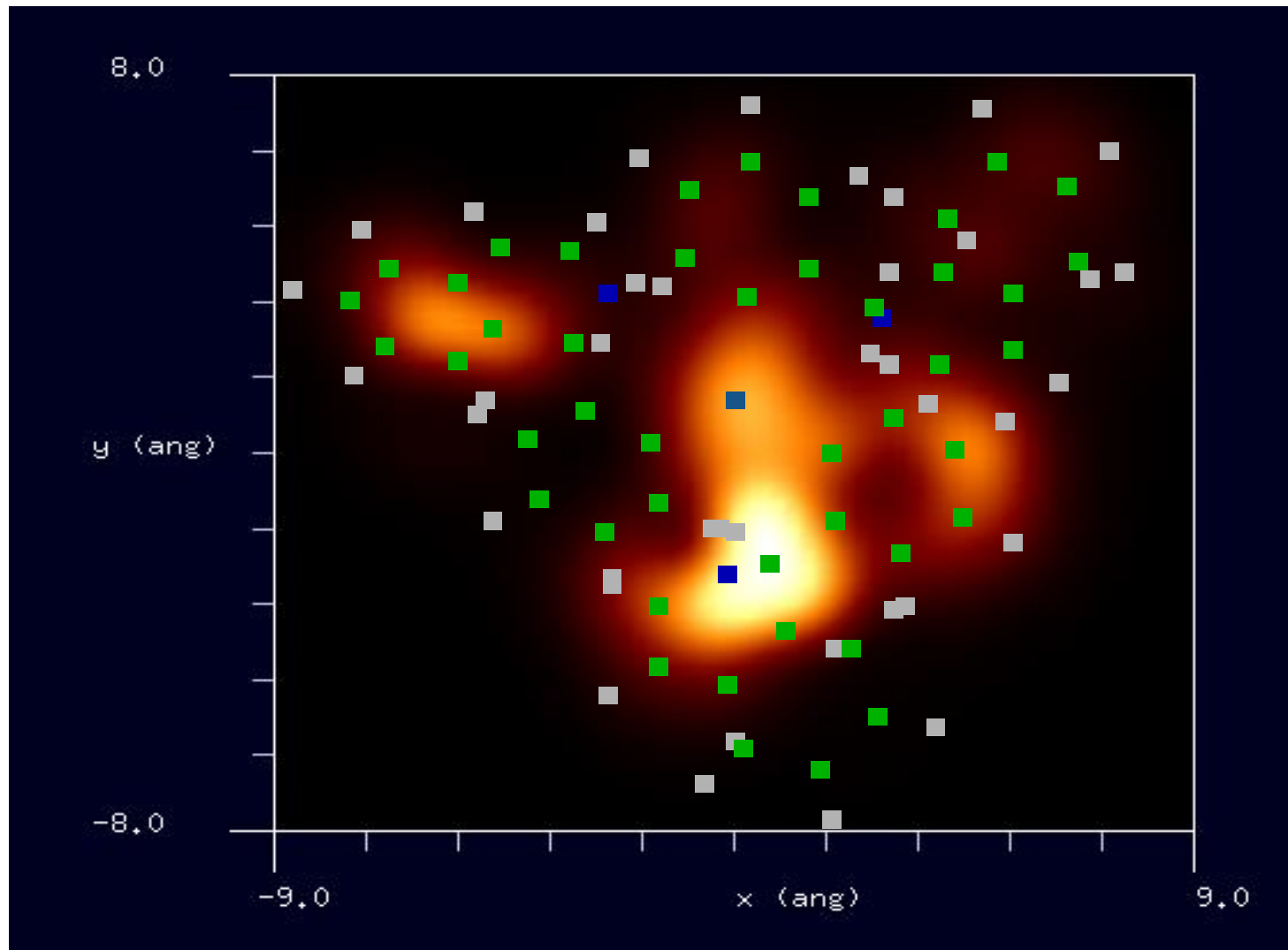
水素終端されたシリコン探針を使用



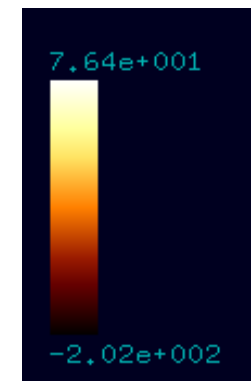
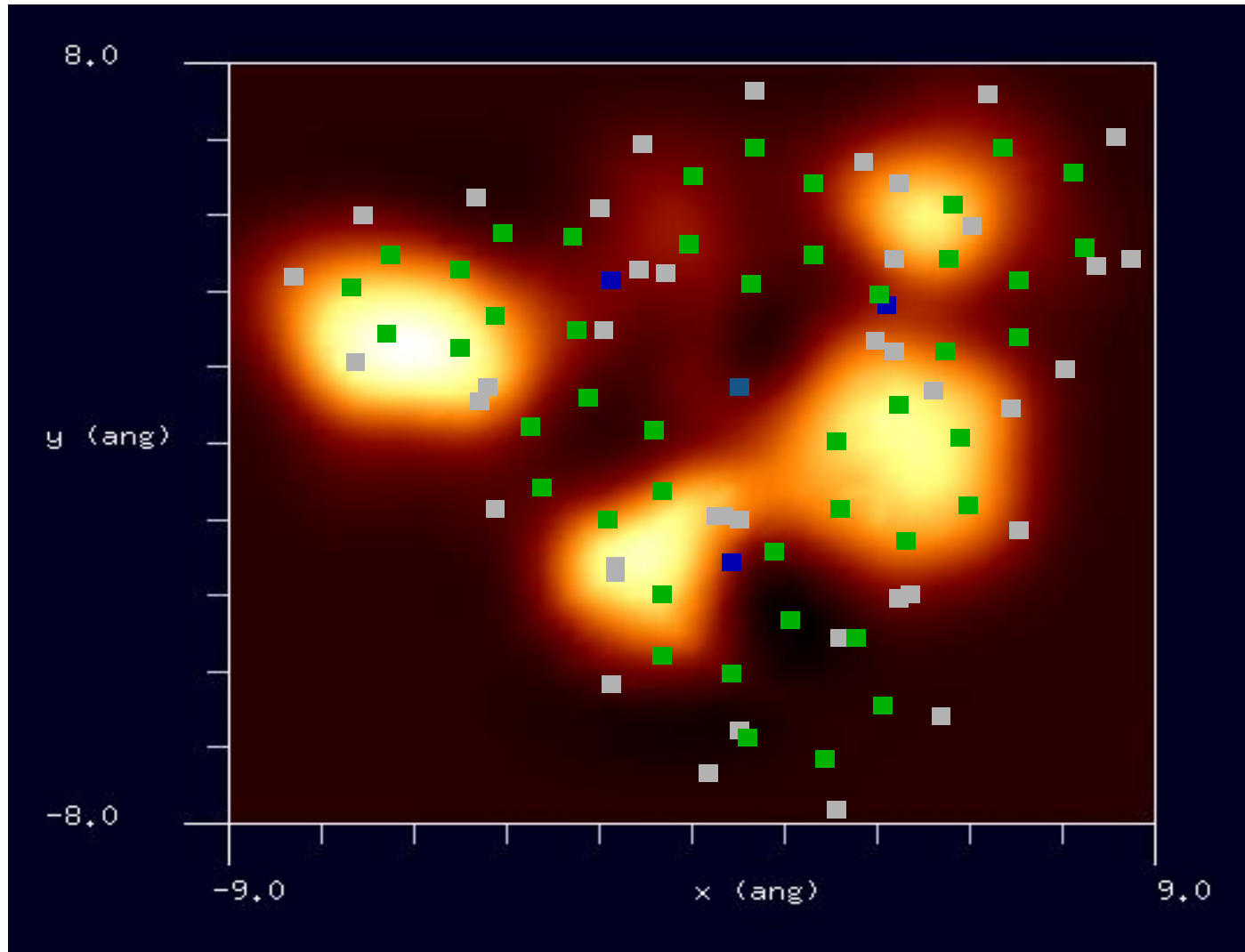
金属原子を含む有機分子の形状データも、フリーソフト ChemSketchで作成可能です



STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.3Å  
最大電流  $1.42 \times 10^5$  nA、最小電流  $0.00 \times 10^0$  nA

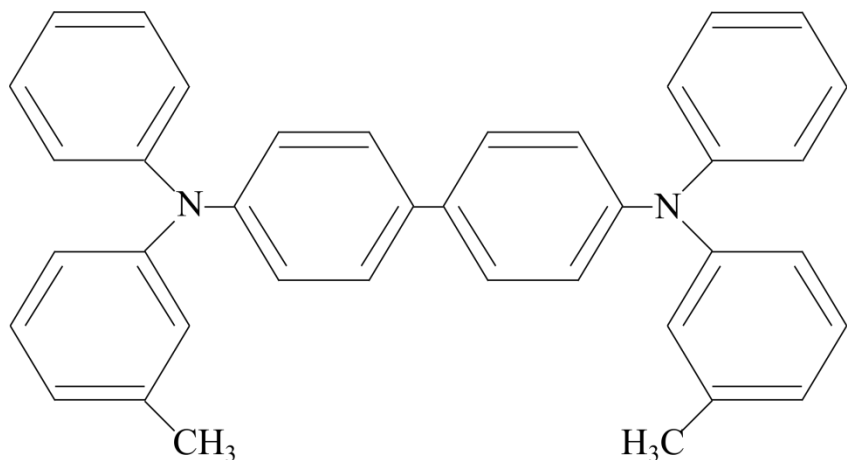


周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å  
周波数のずれは  $-2.02 \times 10^2$  Hzから  $7.64 \times 10^1$  Hz



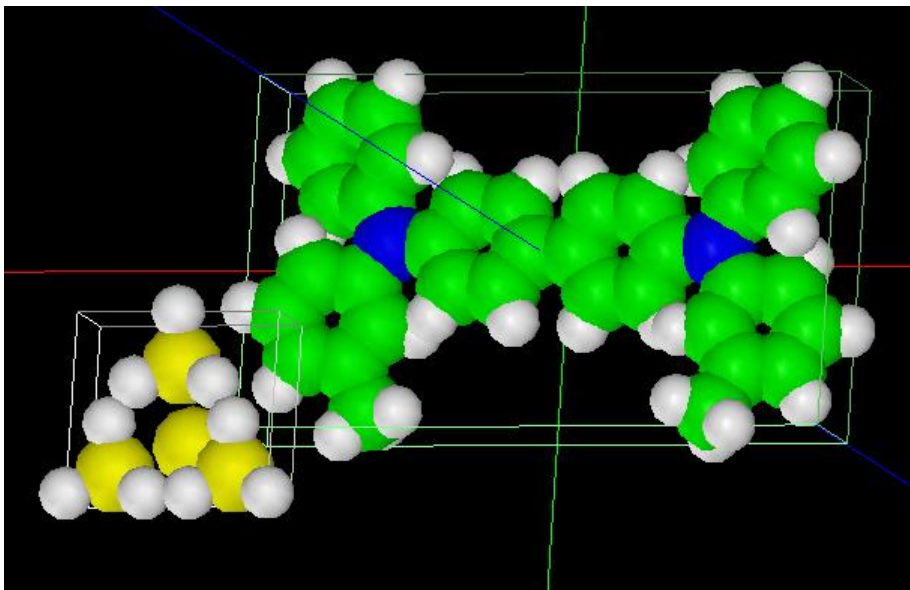
## 【DFTB】TPD分子のSTM像およびAFM像

TPD(triphenyldiamine)[有機ELの一種]



水素終端されたシリコン探針を使用

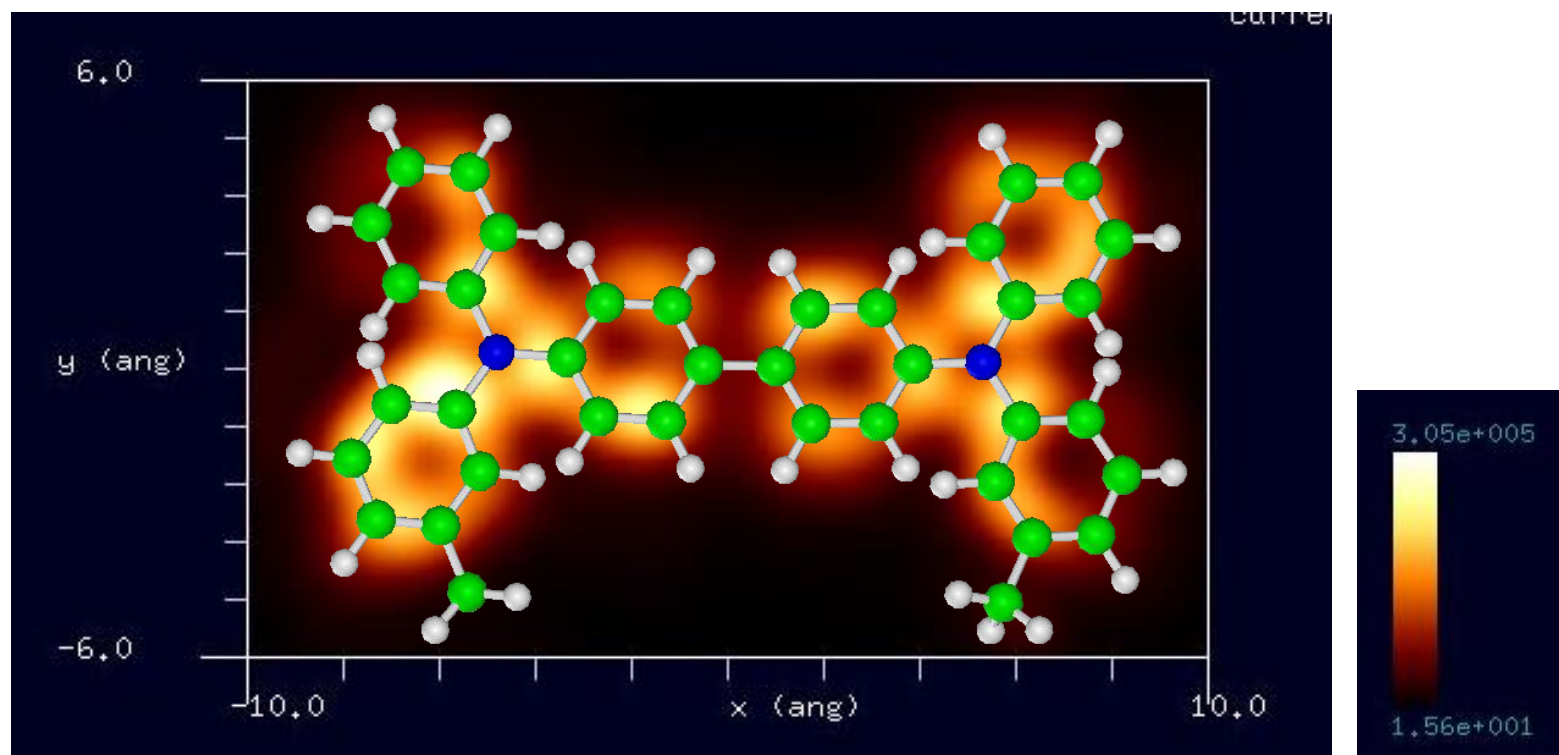
- 有機材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- ChemSketchには、分子の立体構造の最適化機能が付いています



## 【DFTB】TPD分子のconstant height STM像

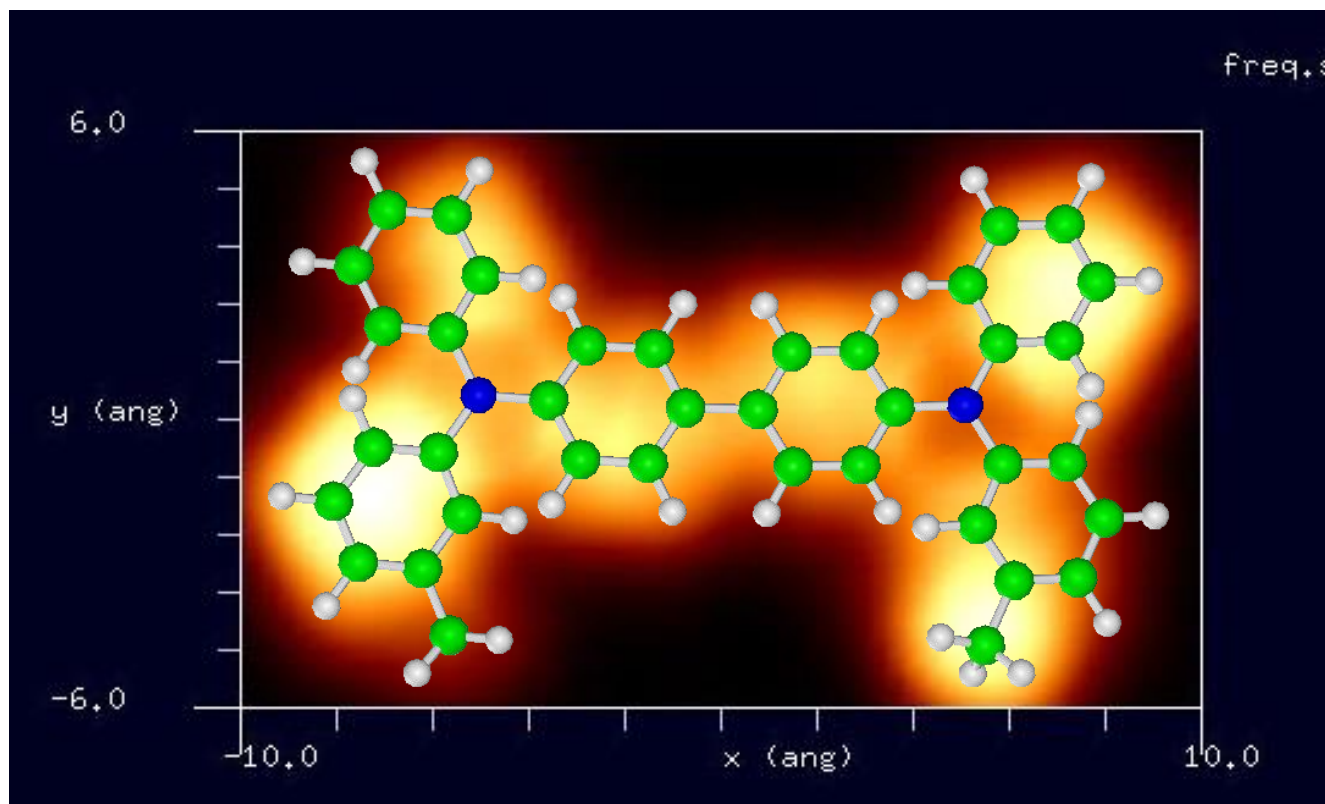
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.85 Å  
最大電流  $3.05 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.56 \times 10^1$  nA

有機分子のSTM像が、Å  
オーダーで手軽にシミュレ  
ーションできます



## 【DFTB】TPD分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離4.3 Å  
周波数のずれは  $-1.72 \times 10^2$  Hzから  $1.26 \times 10^2$  Hz



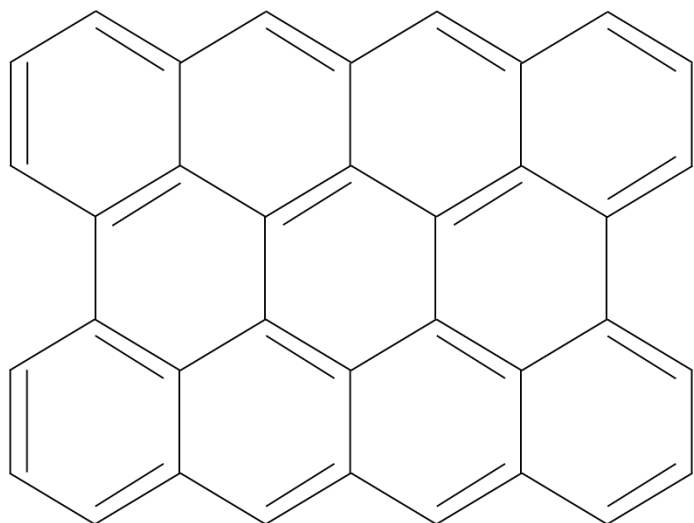
有機分子の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます



## 【DFTB】HOPGのSTM像およびAFM像

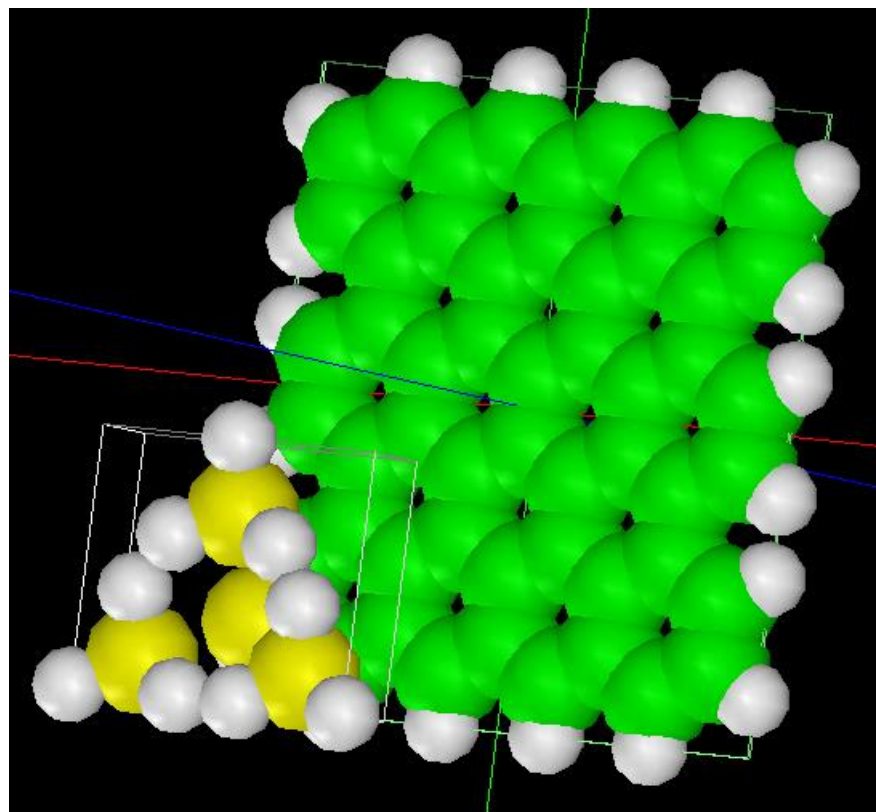
DFTB

HOPG(高配向熱分解黒鉛)



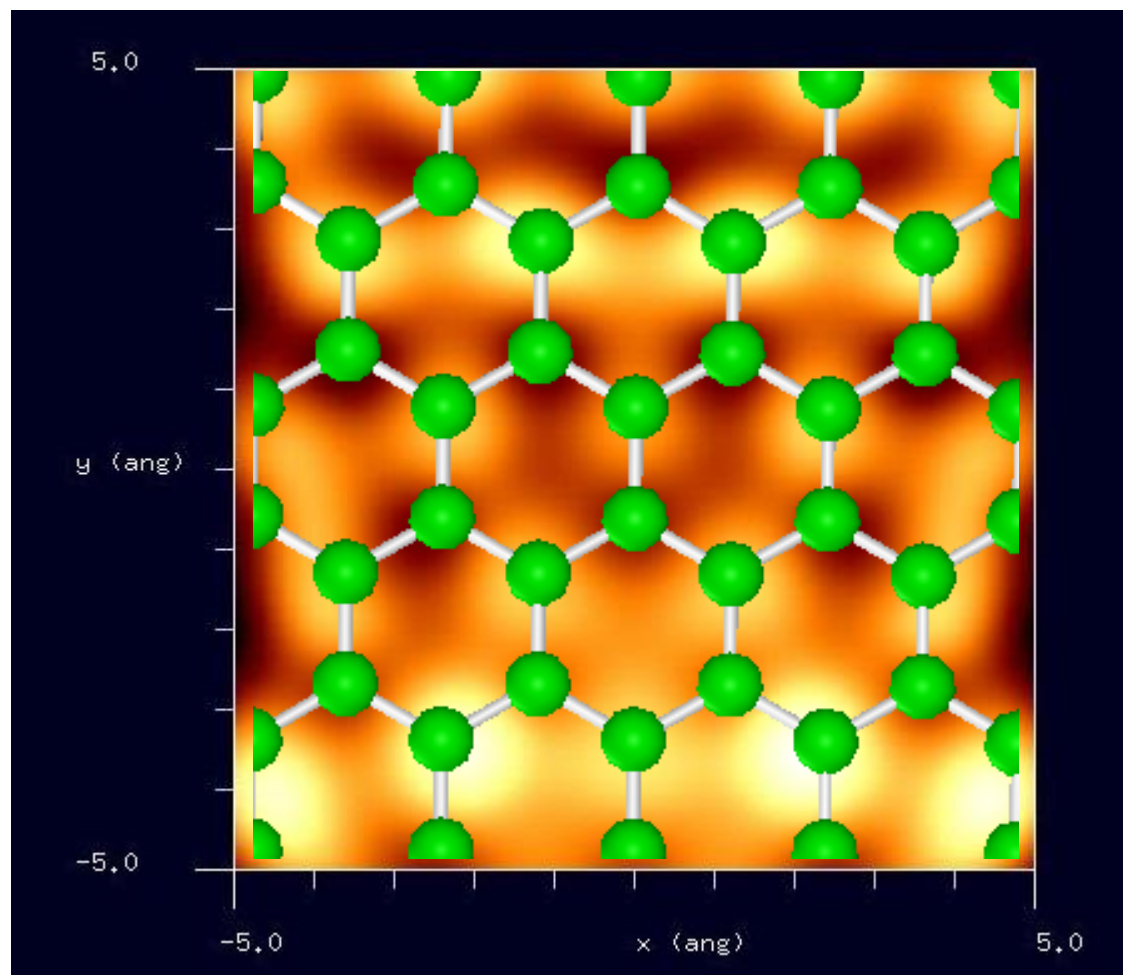
- 炭素から成る材料の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成可能です
- グラフェン等の形状データ作成にはソルバSetModelが適しています

水素終端されたシリコン探針を使用



## 【DFTB】HOPGのconstant height STM像

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.4 Å  
最大電流  $3.23 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.34 \times 10^5$  nA

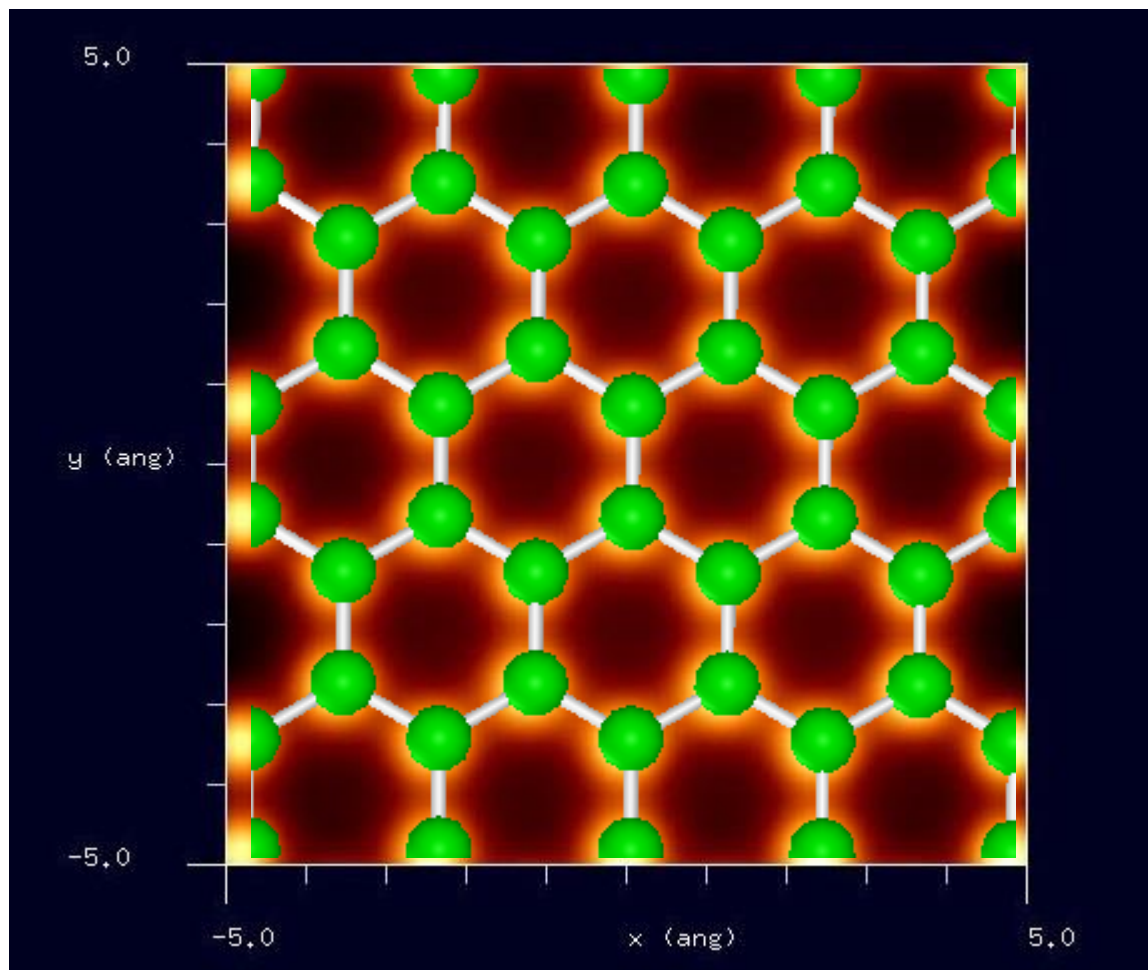


炭素材料のSTM像が、Å  
オーダーで手軽にシミュレ  
ーションできます



## 【DFTB】HOPGの周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離3.9 Å  
周波数のずれは  $3.77 \times 10^2$  Hzから  $2.14 \times 10^3$  Hz



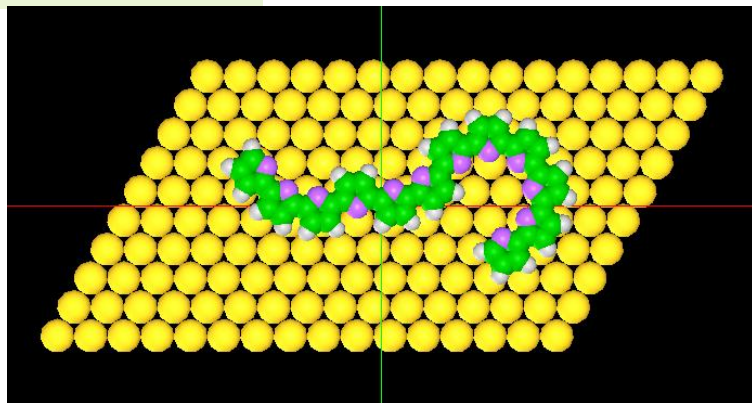
炭素材料の周波数シフトAFM像が、Åオーダーで手軽にシミュレーションできます





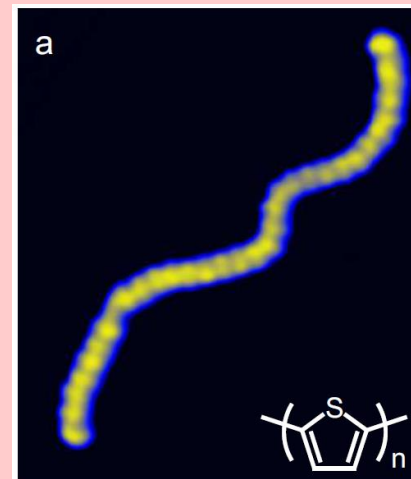
# 【DFTB】ポリチオフェンワイヤのconstant current STM像

シミュレートモデル



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
 試料: Au(111)面上のポリチオフェン分子  
 スキャンエリア:  $40 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$   
 スキャンモード: constant current STM

cf. Experiment

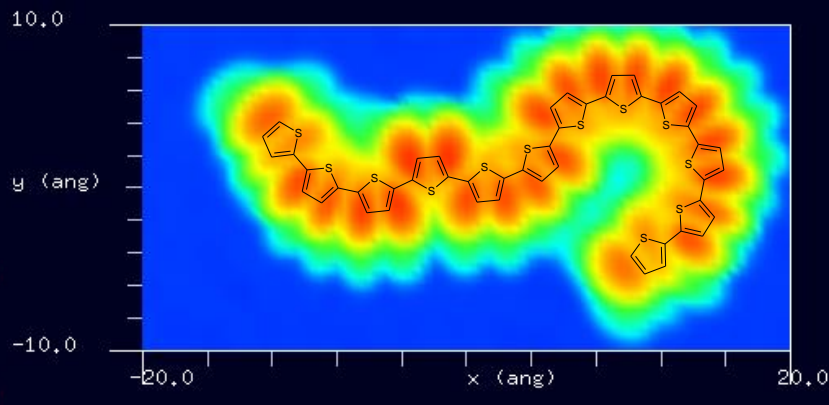


STM image ( $I = 2 \text{ nA}$ ,  $V = 0.1 \text{ V}$ ).

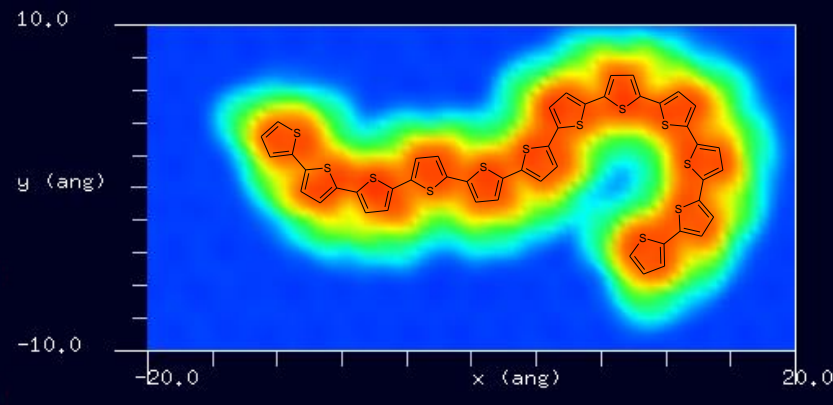
Gael Reecht et al., Phys. Rev. Lett. 2, 112, 047403 (2014).

計算結果

$V_{\text{tip}} = +0.5 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ nA}$ .

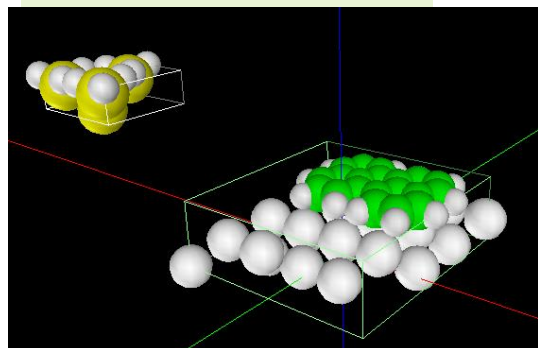


$V_{\text{tip}} = -0.5 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ nA}$ .

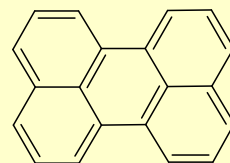


# 【DFTB】Perylene on Ag(110)のconstant current STM像

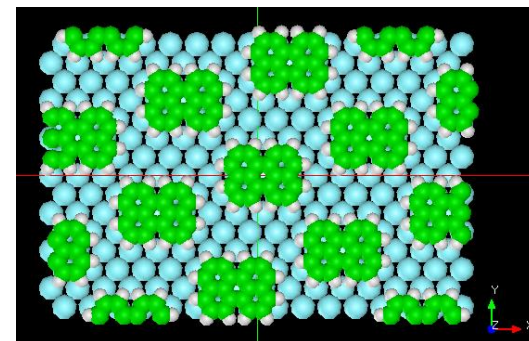
## シミュレートモデル



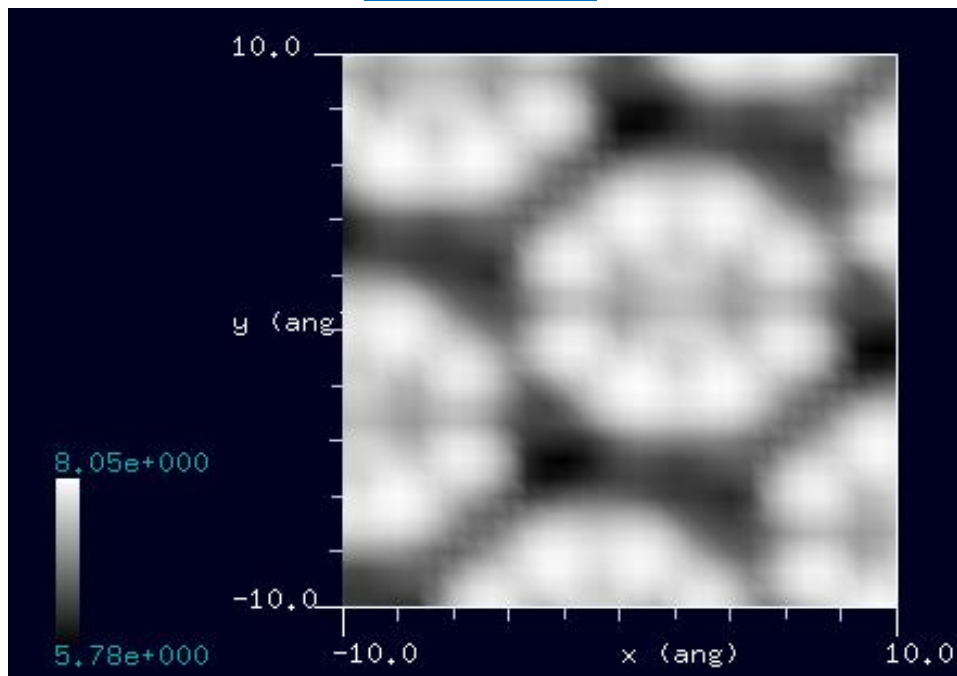
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Ag(110)面上の Perylene分子  
スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.2 V  
電流値: 1000 nA  
解像度:  $0.5 \text{ \AA}$



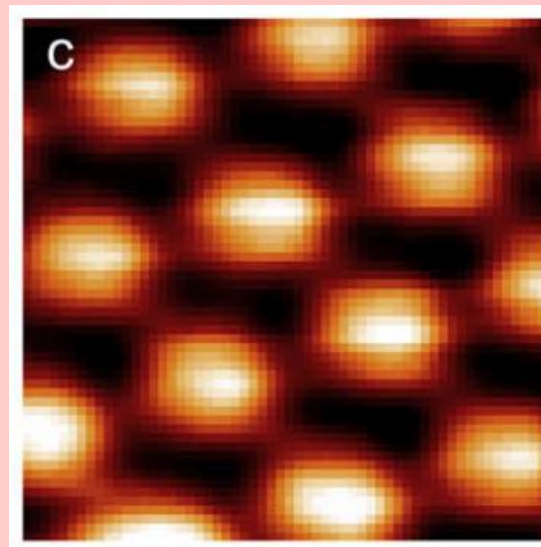
## 周期的境界条件で拡張したモデル



## 計算結果



## cf. Experiment



Experimental STM image ( $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ ,  $U = -1.2 \text{ V}$ ,  $I = 0.13 \text{ nA}$ ) of perylene superstructure.

H.-J. Gao and Li Gao, Progress in Surface Science 85, 28–91 (2010).

DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 有機半導体分子を周期的境界条件で配列した際のSTM像・周波数シフトAFM像をÅオーダーで求めることができます
- ChemSketchと呼ばれるフリーソフトにより、ほとんどあらゆる有機半導体分子の形状データを作成できます
- ChemSketchには、簡単な分子立体構造の最適化機能が付いています

## Part6: 金属・無機半導体の観察

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

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

結晶構造を作成

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

# 【SetModel】原子モデル作成

## SetModel

結晶情報を与えて  
任意の大きさの  
原子モデルを作成

原子の削除・複製・移動・  
元素の変更など

水素原子の付加、  
MM3力場パラメータの  
生成など

SPMシミュレータの  
各ソルバーに適した  
形式で出力

欠陥のあるグラファイトを作成

結晶情報

空間群番号: 194

格子定数:

$a = 2.464 \text{ \AA}$

$b = 6.711 \text{ \AA}$

Fractional座標:

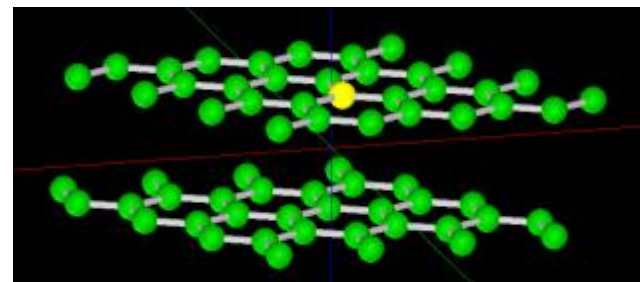
C (0, 0, 1/4)

C (1/3, 2/3, 1/4)

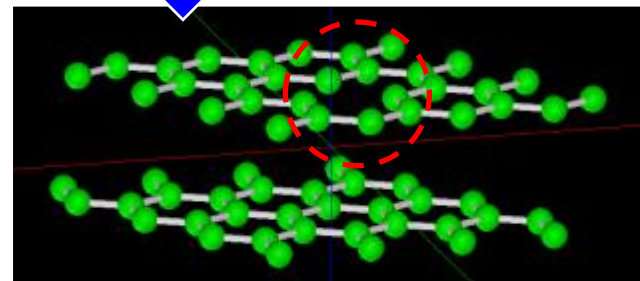
向きや大きさ

ミラー指数: (0 0 1)

格子のサイズ: (4, 4, 1)



原子を選択して削除



MM3力場パラメータの生成

txyz形式で出力

xyz形式で出力

CG

MD

GeoAFM

FemAFM

DFTB

# 【SetModel】原子モデル作成

## SetModel

結晶情報を与えて  
任意の大きさの  
原子モデルを作成

原子の削除・複製・移動・  
元素の変更など

水素原子の付加、  
MM3力場パラメータの  
生成など

SPMシミュレータの  
各ソルバーに適した  
形式で出力

## シリコンクラスター探針モデルの作成

結晶情報

空間群番号: 227

格子定数:

$a = 5.4 \text{ \AA}$

Fractional座標:

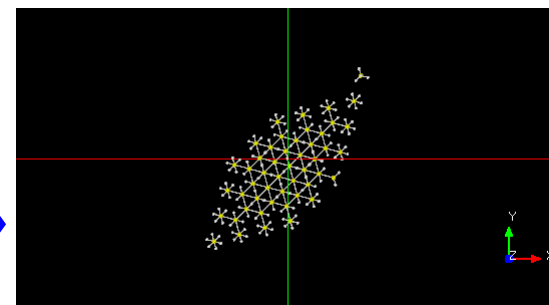
Si (0, 0, 0)

向きや大きさ

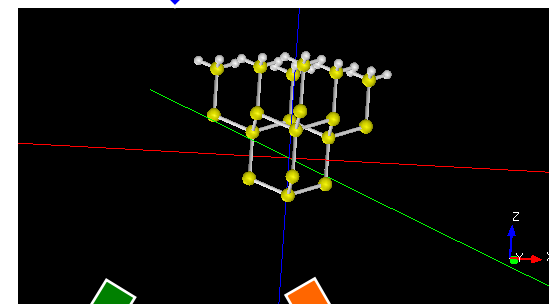
ミラー指数: (1 1 1)

格子のサイズ: (2, 2, 3)

ダングリングボンドを  
水素終端する



探針の構造に不要な  
原子を選択して削除



MM3力場パラメータの生成

txyz形式で出力

xyz形式で出力

CG

MD

GeoAFM

FemAFM

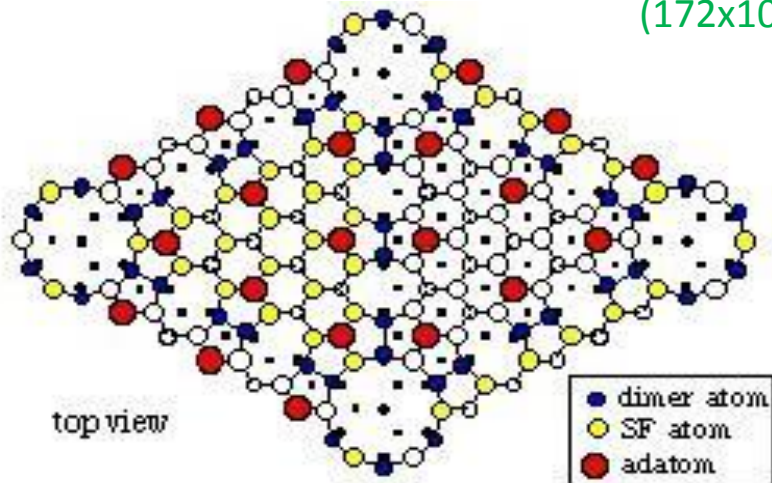
DFTB

# 【DFTB】 Bardeenの摂動法とDFTB法によるSTM像のシミュレーション

## -トンネル電流の計算-

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

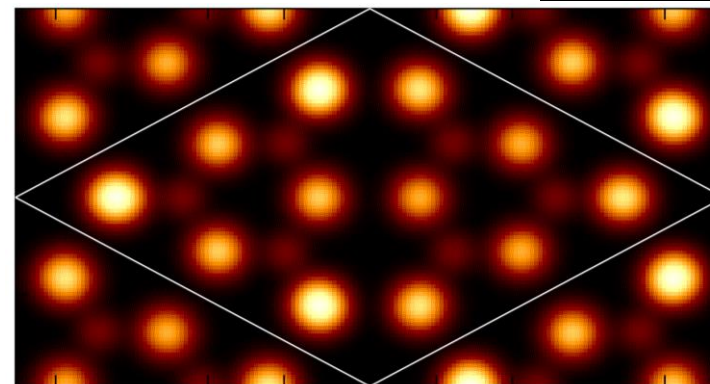
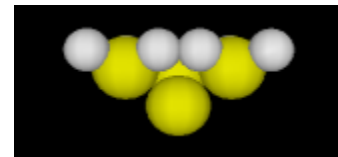
Si(111)-7x7 DAS 構造



Unit cell of Si(111)-7x7 DAS structure

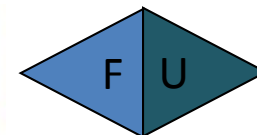
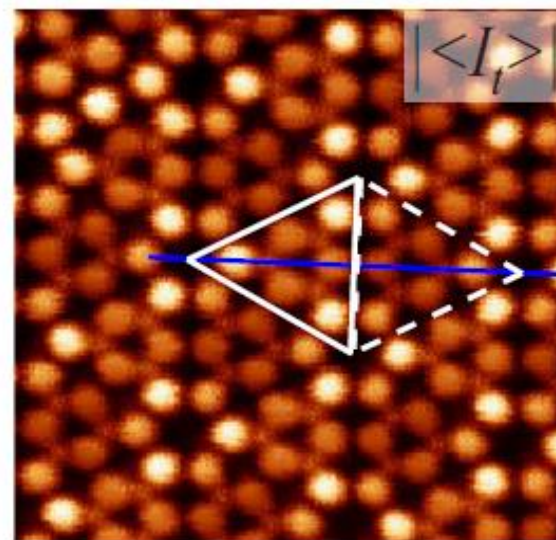
DFTB STMシミュレーション

Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub> tip; 探針高さ = 4.0 Å



計算時間 1.5 時間  
(172x100 pixels)

実験 by Sawada et al. (2009)

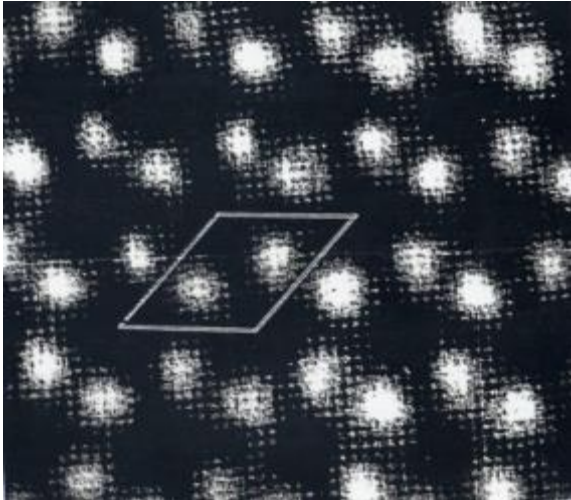


F領域とU領域の明るさの違いを再現  
レストアトムがわずかに見えることを再現

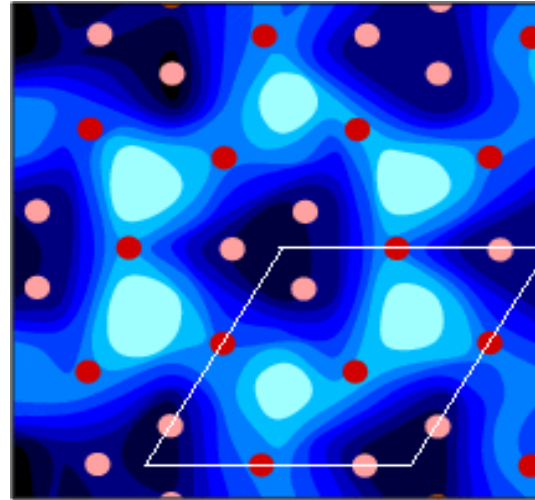
# 【DFTB】SPMは対象の何をどう見るのか？

## Si $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag 表面の場合

### STM 実験



### STM 理論

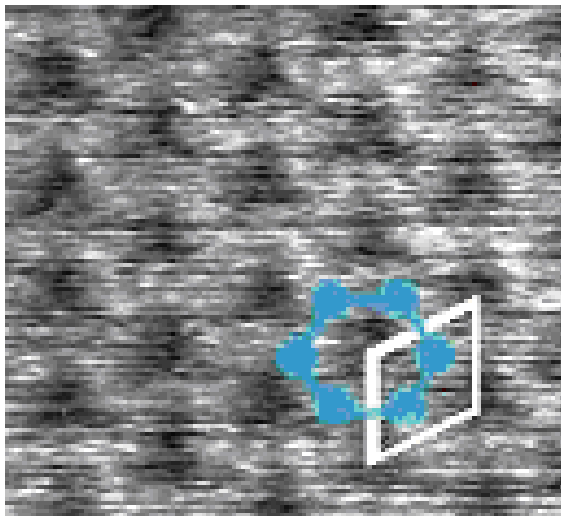


S. Watanabe, M. Aono and M. Tsukada, Phys. Rev. B. 44, 8330 (1991)

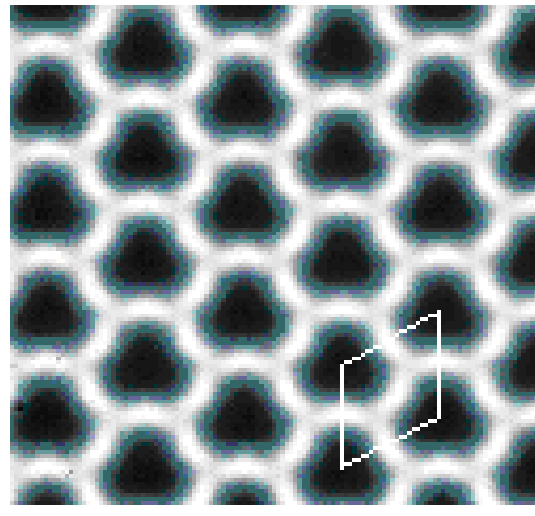
同じ表面だが  
STM像とAFM像は  
全く異なる??

STM 像は、非占有波動関数の  
振幅を見ている。

### ncAFM 実験



### ncAFM 理論



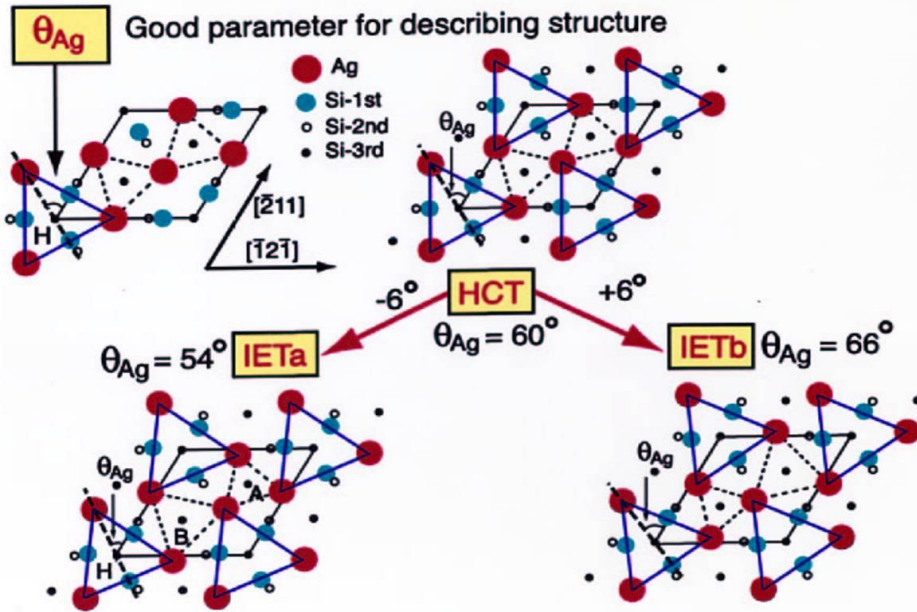
N. Sasaki, S. Watanabe, M. Tsukada, Phys. Rev. Lett. 88, 046106 (2002).

**AFM像の再現は、理論計算によって再現されるが.....**



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

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

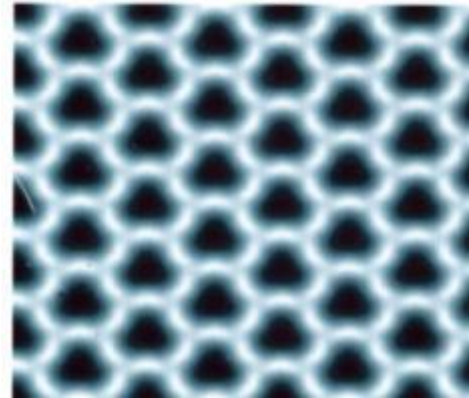


温度依存性は最外層銀原子の  
構造揺らぎによって説明できる。

→  
実験と理論の良い  
一致が見られた。

理論

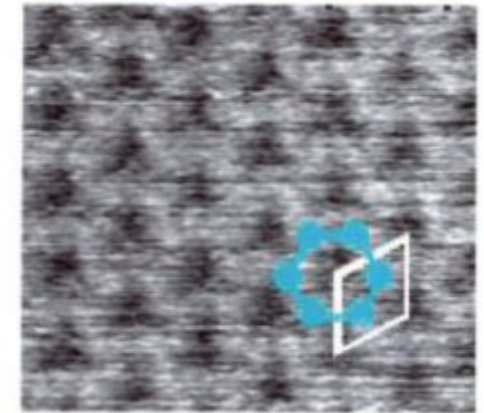
$d = 4.50 \text{ \AA}$



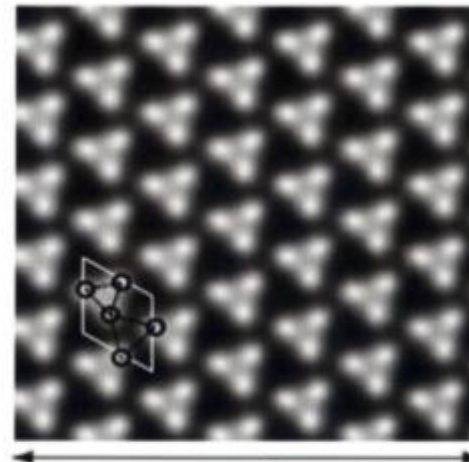
実験

By Prof. Morita

$T = 300\text{K}$



理論

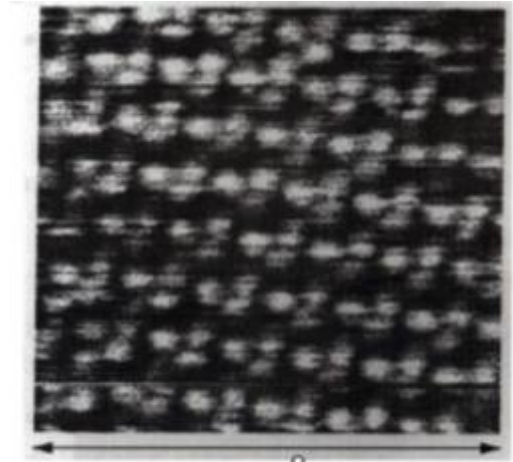


$40 \text{ \AA}$

実験

By Prof. Morita

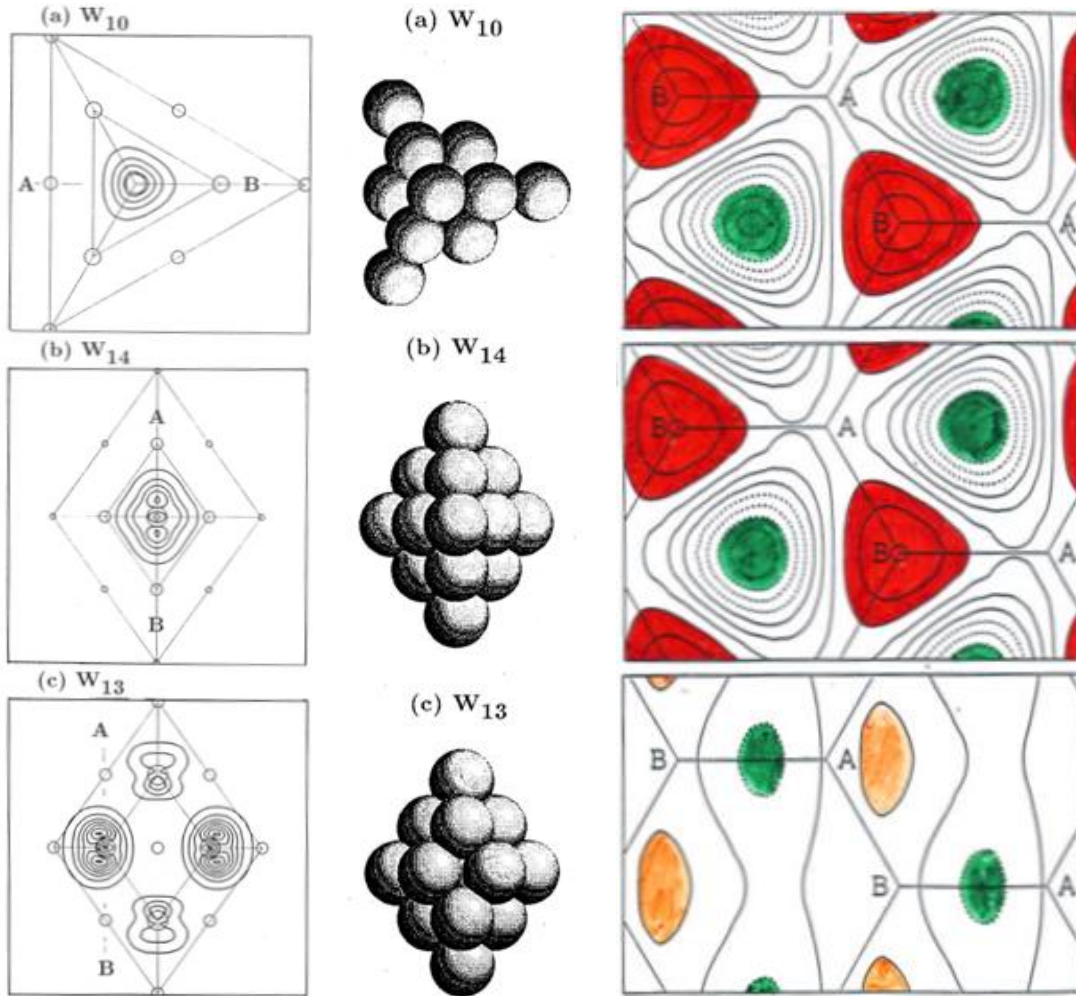
$T = 6.2\text{K}$



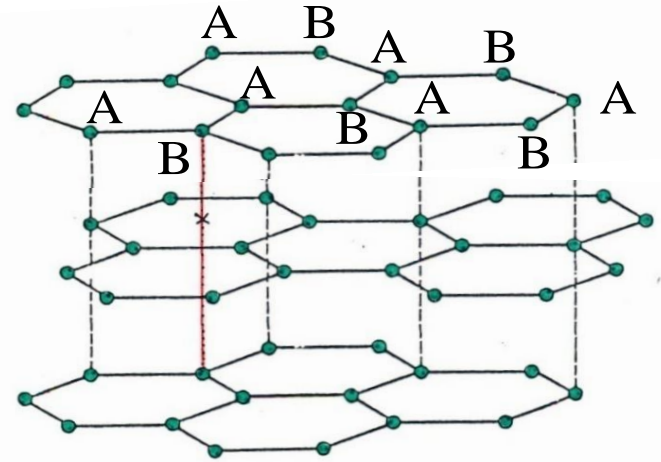
$46 \text{ \AA}$

# 【DFTB】探針形状の効果

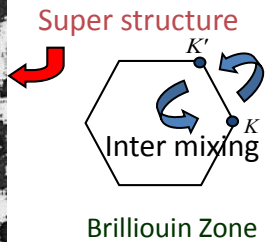
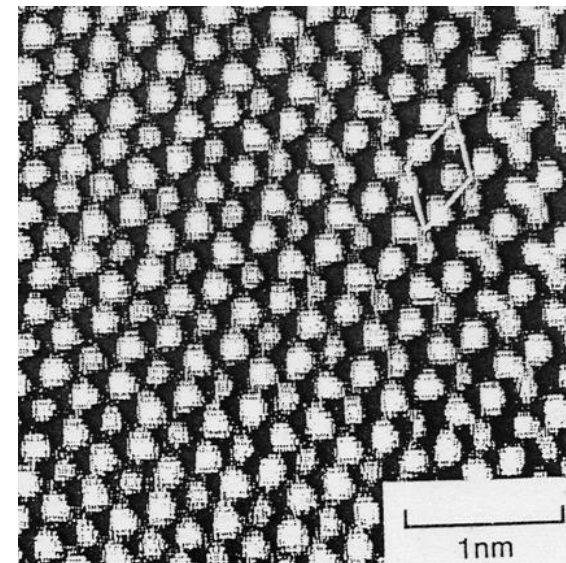
# グラファイトのSTM像の場合



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



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

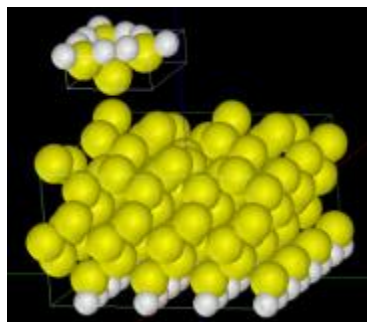


# 【DFTB】 Si(001)-c(4x2)表面のSTM観察とシミュレーション

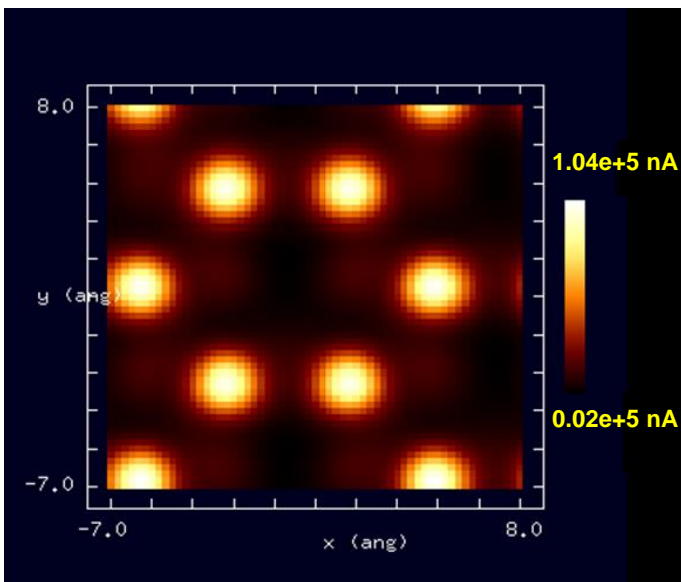
## DFTB

### 探針・試料モデル

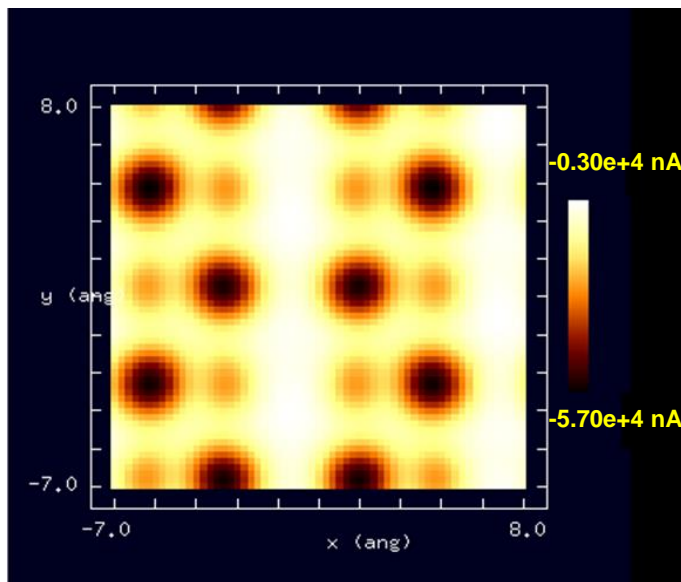
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料表面: Si(001)-c(4x2)  
探針-試料間の距離: 2.32 Å



### STM像の計算結果



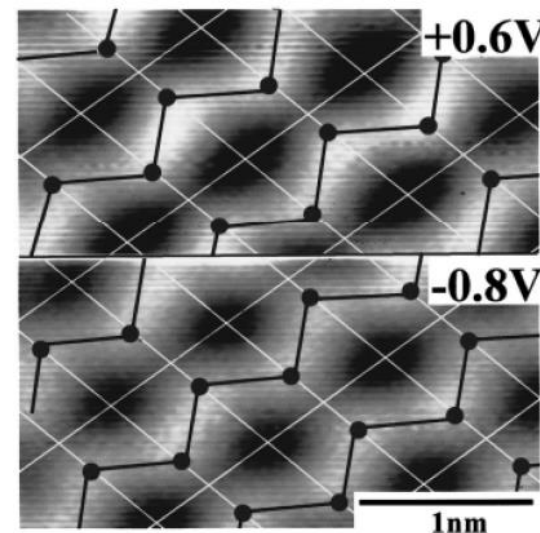
バイアス電圧 +1.0V



バイアス電圧 -1.0V

バイアスによって、蜂の巣構造が反転

## 実験



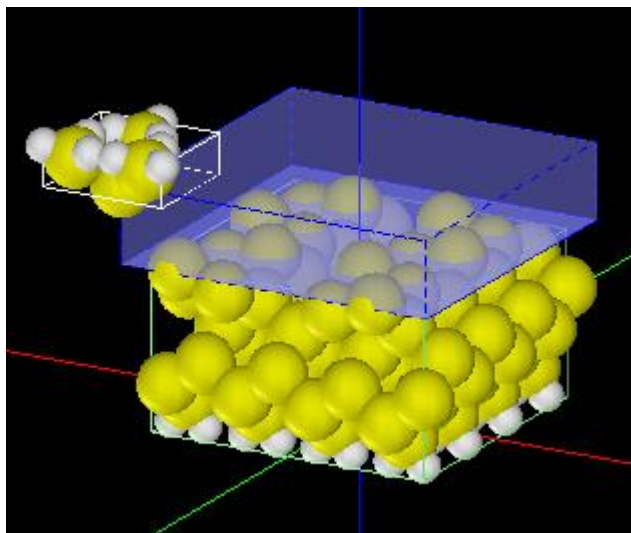
Si(001) 表面のトンネル電流像

バイアスの正負によって蜂の巣構造が反転することが知られている。

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

類似

# 【DFTB】 Constant height STM image of Si(001)-c(4x2)

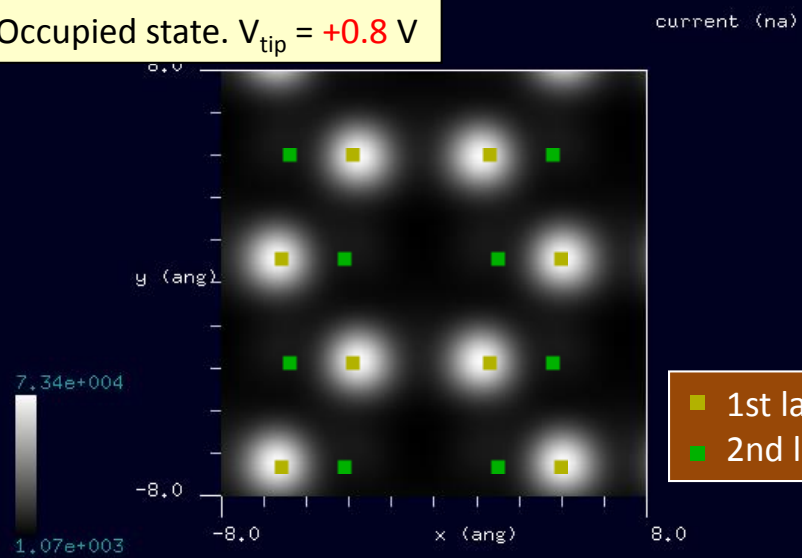


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Si(001)-c(4x2)結晶表面  
探針高さ: 2.6 Å

六角形のハニカム構造がバイアスの正負によって反転することを再現した。

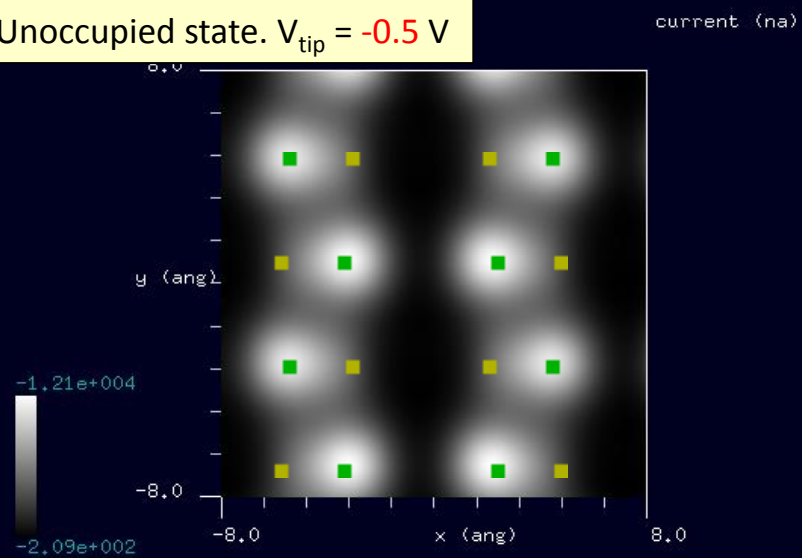
## Constant height STM. Current map

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

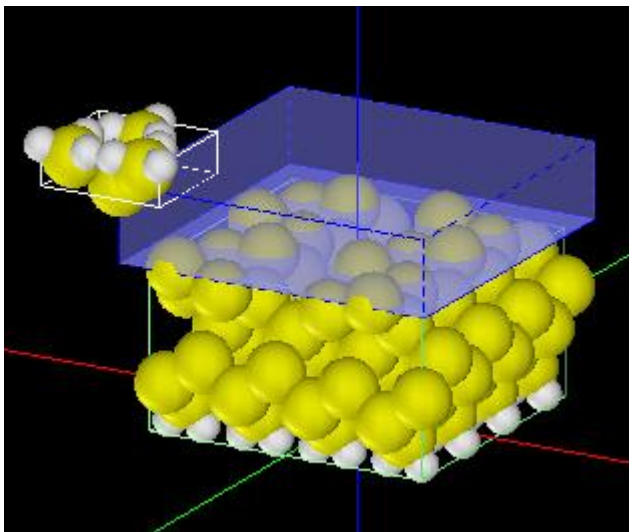


■ 1st layer  
■ 2nd layer

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



# 【DFTB】 Constant current STM image of Si(001)-c(4x2)

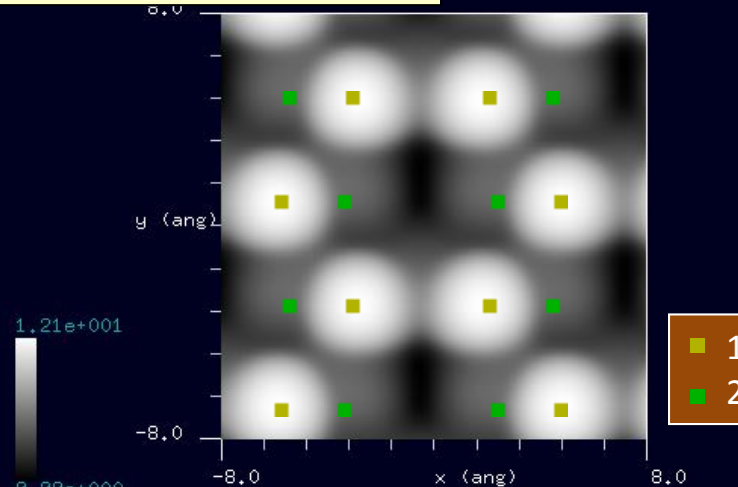


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Si(001)-c(4x2)結晶表面  
Current = 6000 nA  
for both calculations

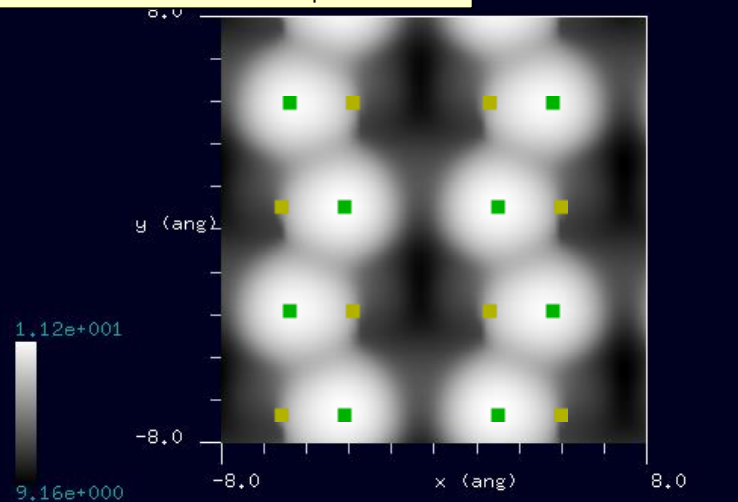
六角形のハニカム構造がバイアスの正負によって反転することを再現した。

## Constant current STM topography

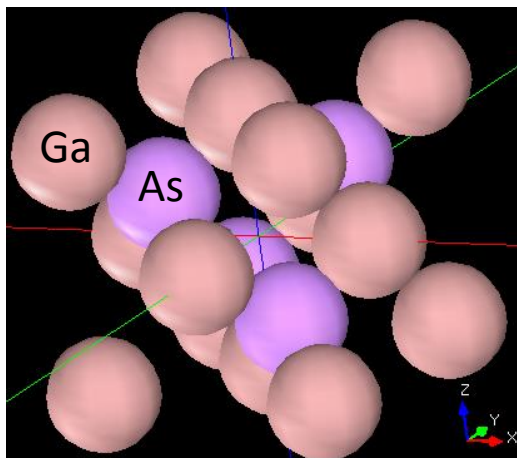
Occupied state.  $V_{\text{tip}} = +0.8 \text{ V}$



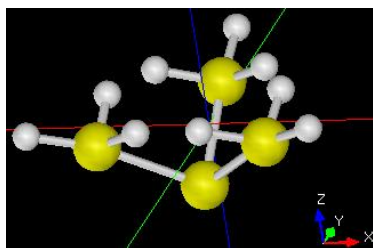
Unoccupied state.  $V_{\text{tip}} = -0.5 \text{ V}$



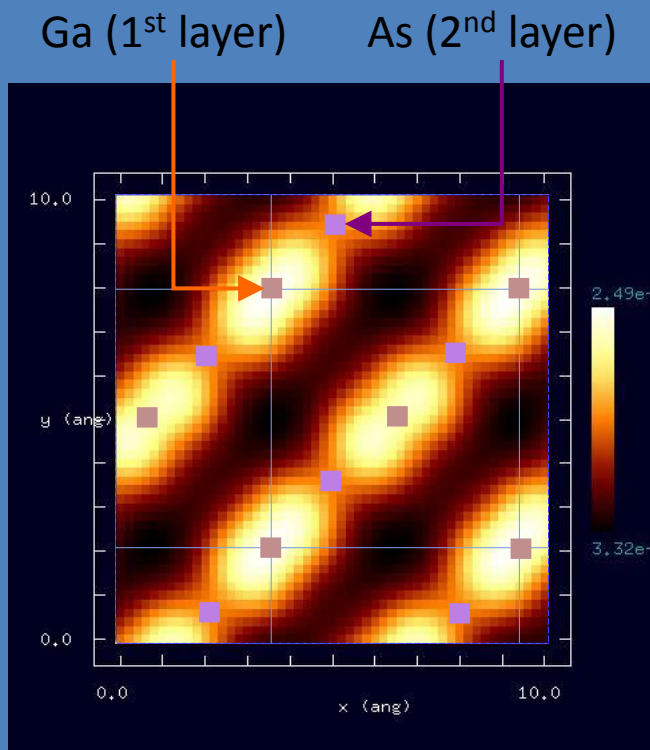
# 【DFTB】GaAs(100)表面のSTMシミュレーション



試料:GaAs(100)の単位格子



探針:Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



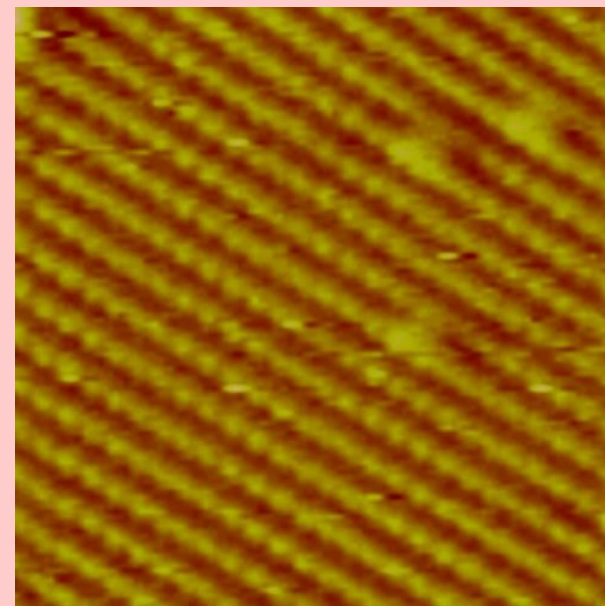
シミュレーション結果

探針 - 試料間の距離: 3.0[Å]

探針バイアス: +2.0[V]

高さ一定STM計算

cf. Experiment



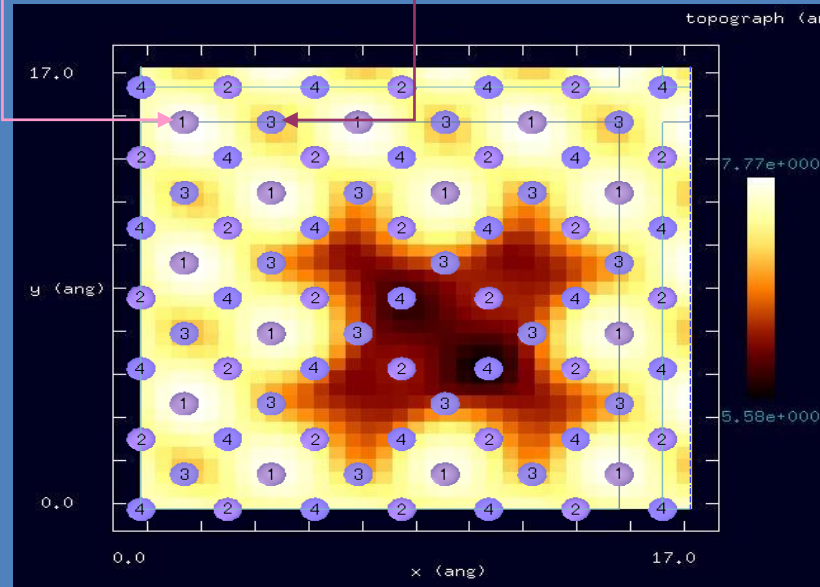
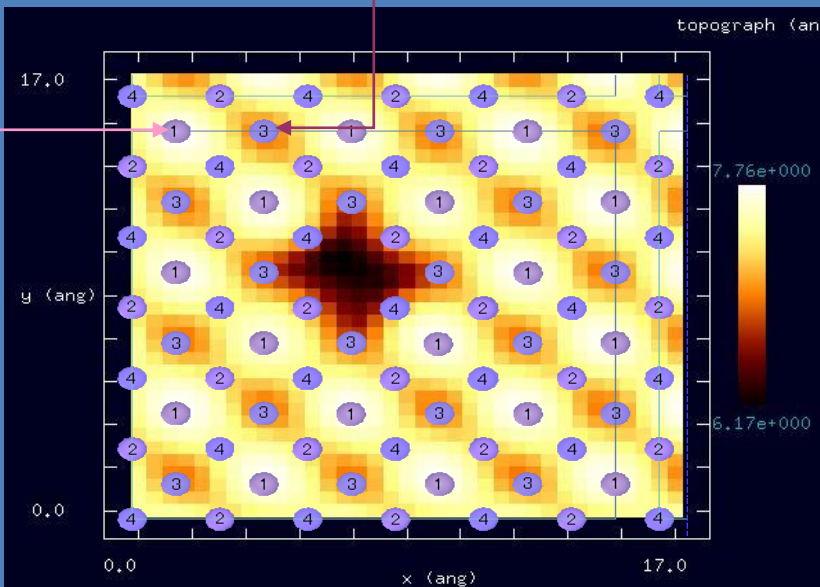
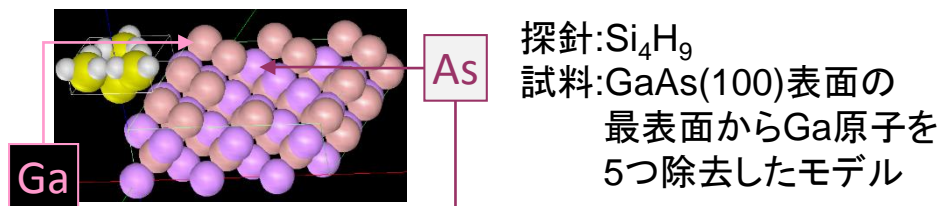
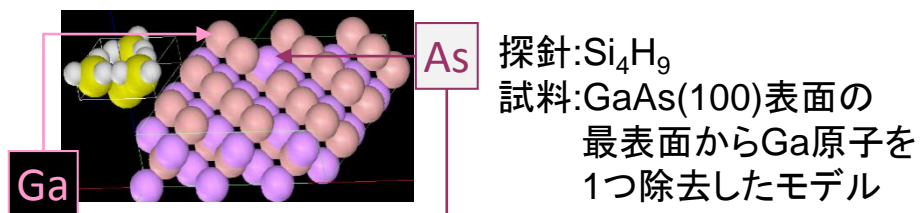
GaAs (100) surface cleaved in UHV (7.2 nm x 7.2 nm) (STM).

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

探針の種類、スキャンモード、  
バイアス、電流の情報なし。

第2層目のAsの影響で電流値の高い領域が斜めになった。

# 【DFTB】GaAs(100)結晶表面の欠陥のconstant current STMシミュレーション

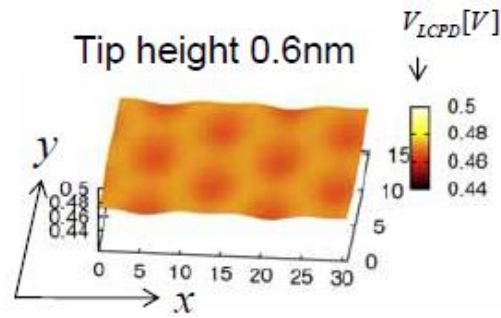


シミュレーション結果  
constant current モード  
電流値: 10,000[nA]  
探針バイアス: 1.0[V]  
範囲: 17.0[Å] × 17.0[Å]

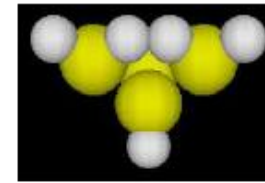
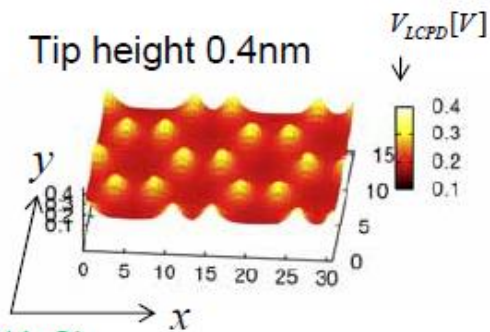
最表面からGa原子を5つ除去すると、第2層目のAs原子の凹凸が見える

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

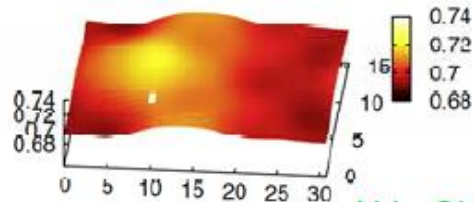
**DFTB** -局所接触電位差の分布像-



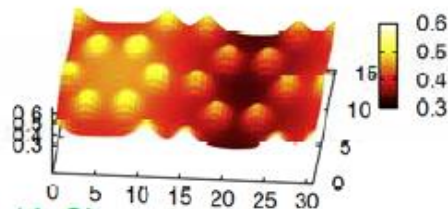
Si(100)c(4x2)



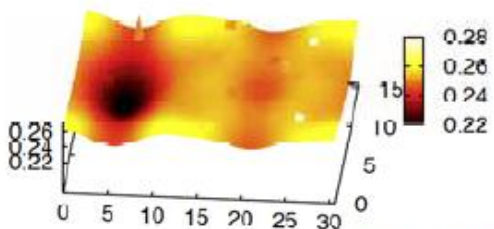
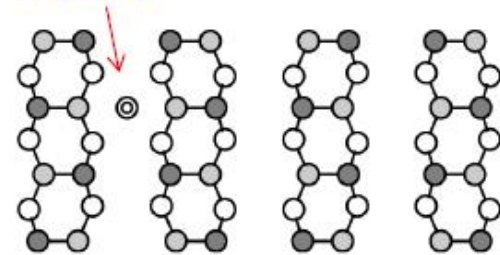
Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub> tip



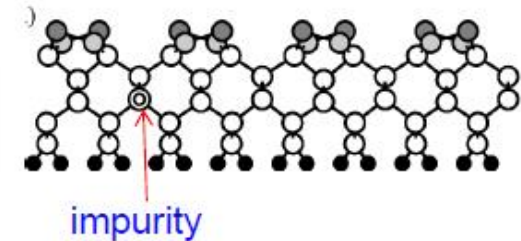
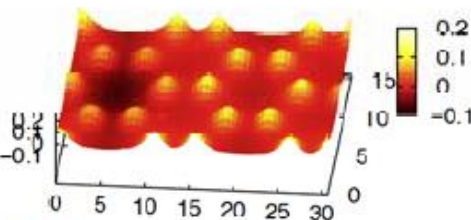
Al in Si(100)c(4x2)



impurity



P in Si(100)c(4x2)



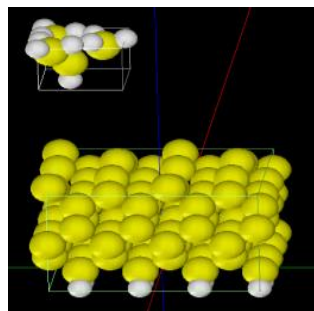
impurity

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

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

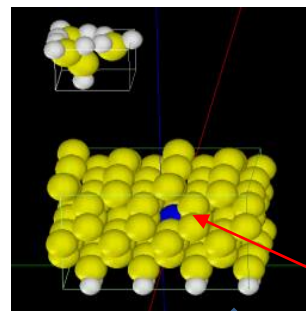


# 【DFTB】 Si(001)-c(4x2)表面の埋め込まれた不純物(N原子)のKPFM像



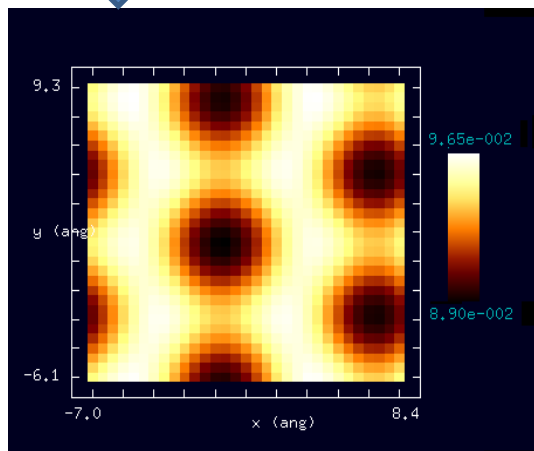
探針: H-Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
試料表面: Si(001)-c(4x2)

探針-試料間の距離: 6 Å

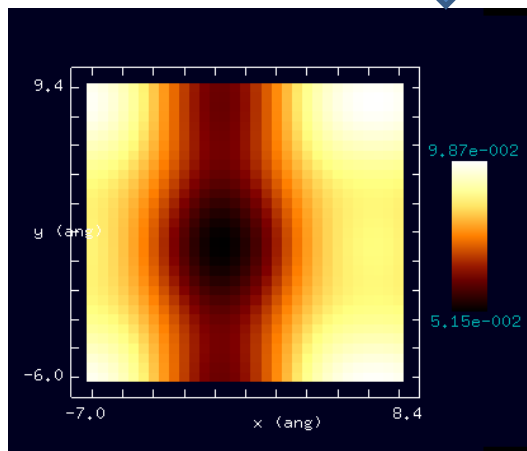


探針: H-Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
試料表面:  
Si(001)-c(4x2)に  
窒素原子をドーブしたもの

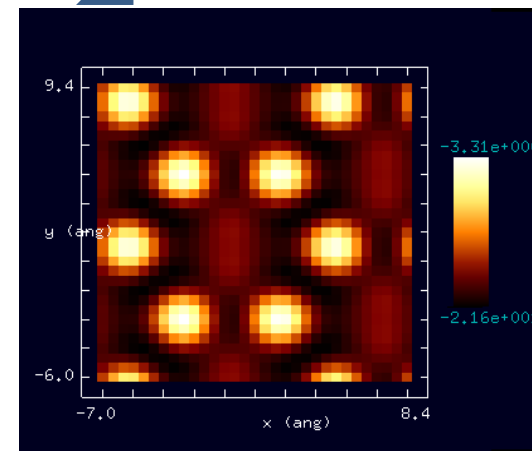
窒素原子



KPFM 局所接触電位差像  
窒素原子ドーブなし



KPFM 局所接触電位差像  
窒素原子ドーブあり  
窒素をドーブすることで、  
局所接触電位差が  
マイナスにシフトしている。

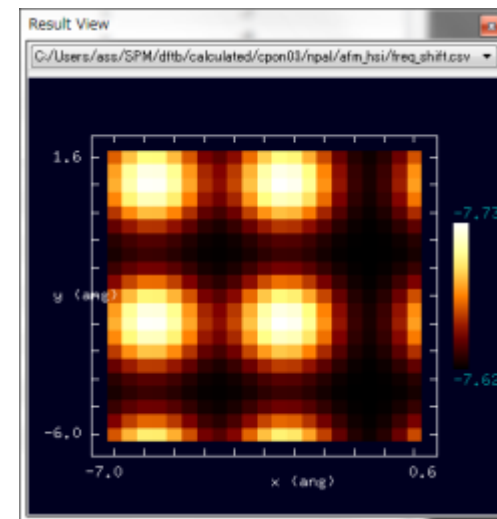
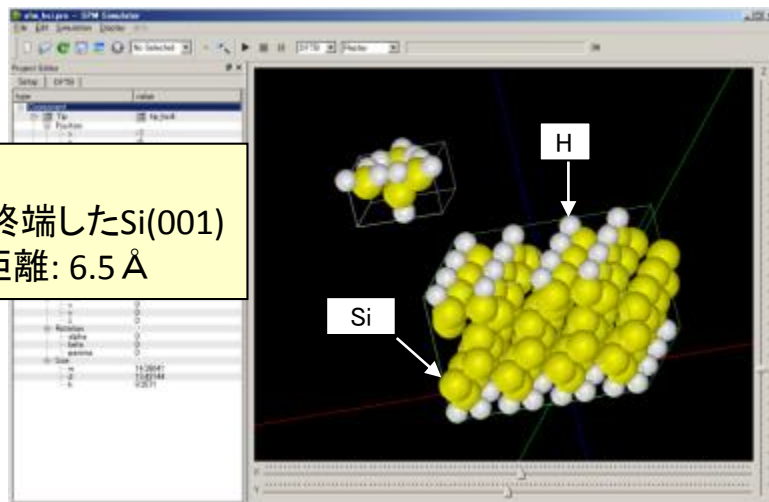


AFM 周波数シフト像  
窒素原子ドーブあり  
周波数シフト像では  
原子の高さを反映した像が  
得られている。

# 【DFTB】周波数シフトAFM像、KPFM像の計算例

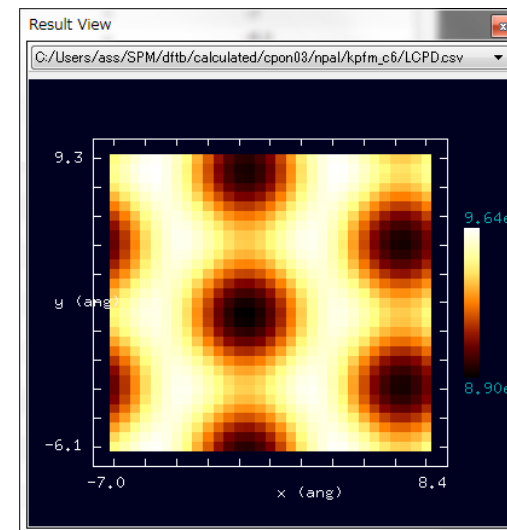
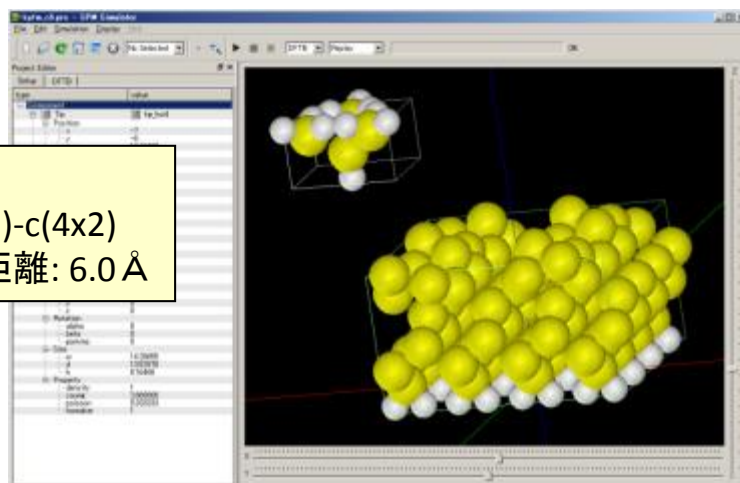
## DFTB 周波数シフト像のシミュレーション

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$   
試料表面: 水素終端したSi(001)  
探針-試料間の距離:  $6.5 \text{ \AA}$



## DFTB 接触電位差像のシミュレーション

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$   
試料表面: Si(001)-c(4x2)  
探針-試料間の距離:  $6.0 \text{ \AA}$

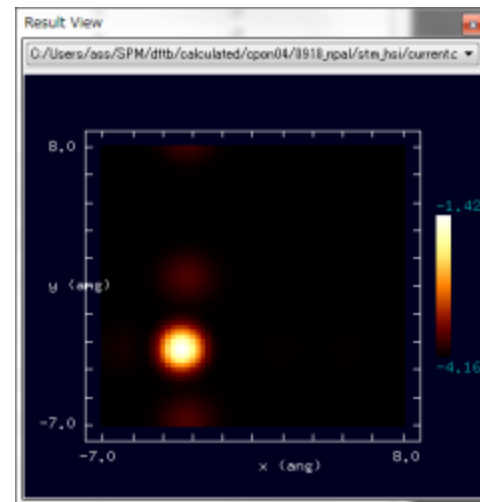
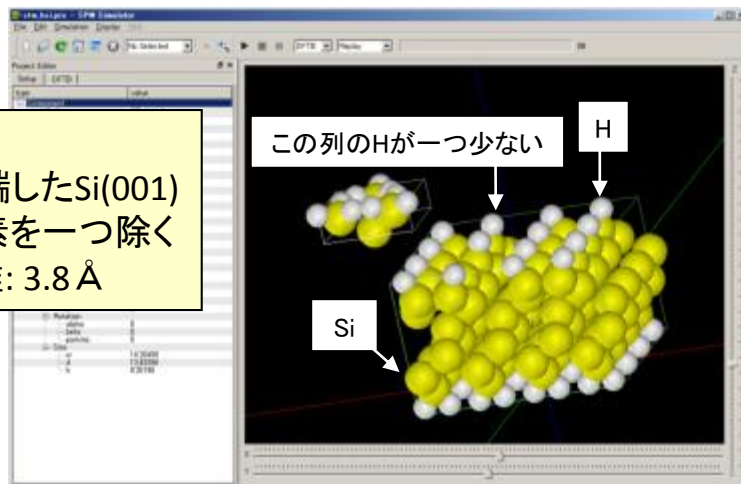


表面のアップダイマーを繋ぐようにした電位差の大きい領域が見られる。

# 【DFTB】トンネル電流像、トンネル電流スペクトルの計算例

## DFTB トンネル電流像 (STM) のシミュレーション

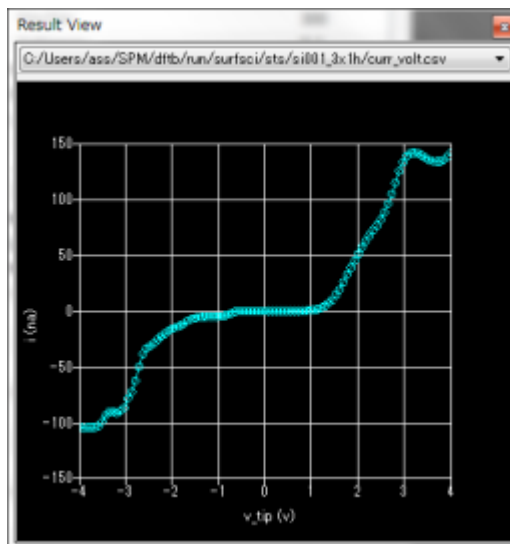
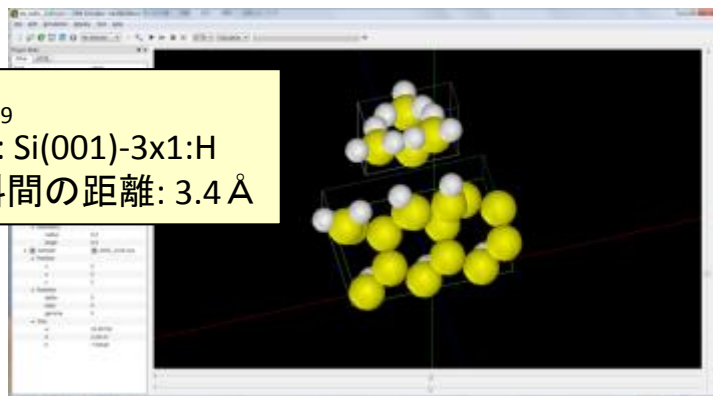
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料表面: 水素終端した  $\text{Si}(001)$   
表面から水素を一つ除く  
探針-試料間の距離:  $3.8 \text{ \AA}$



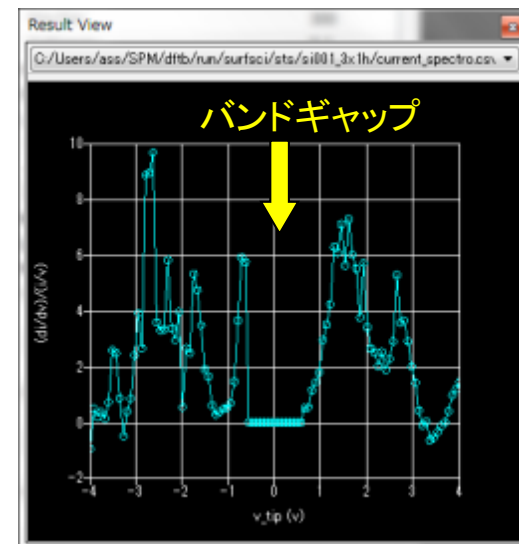
水素が抜けている位置にダングリングボンドがあることにより、電流値が大きくなること分かる。

## DFTB トンネル電流スペクトル (STS) の計算

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料表面:  $\text{Si}(001)\text{-}3\times 1\text{:H}$   
探針-試料間の距離:  $3.4 \text{ \AA}$



I-V特性曲線



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

横軸は試料に対する探針の電圧

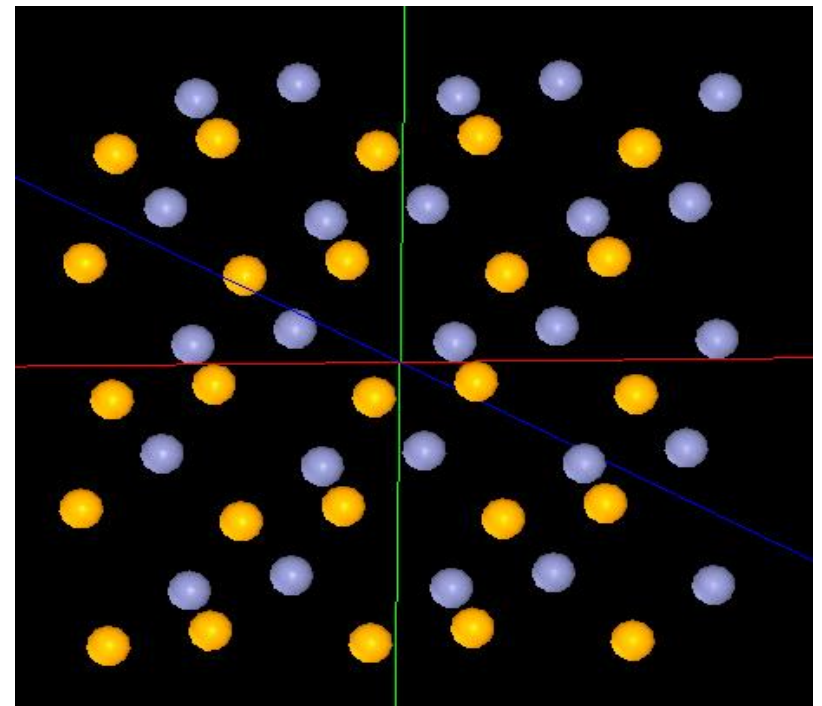
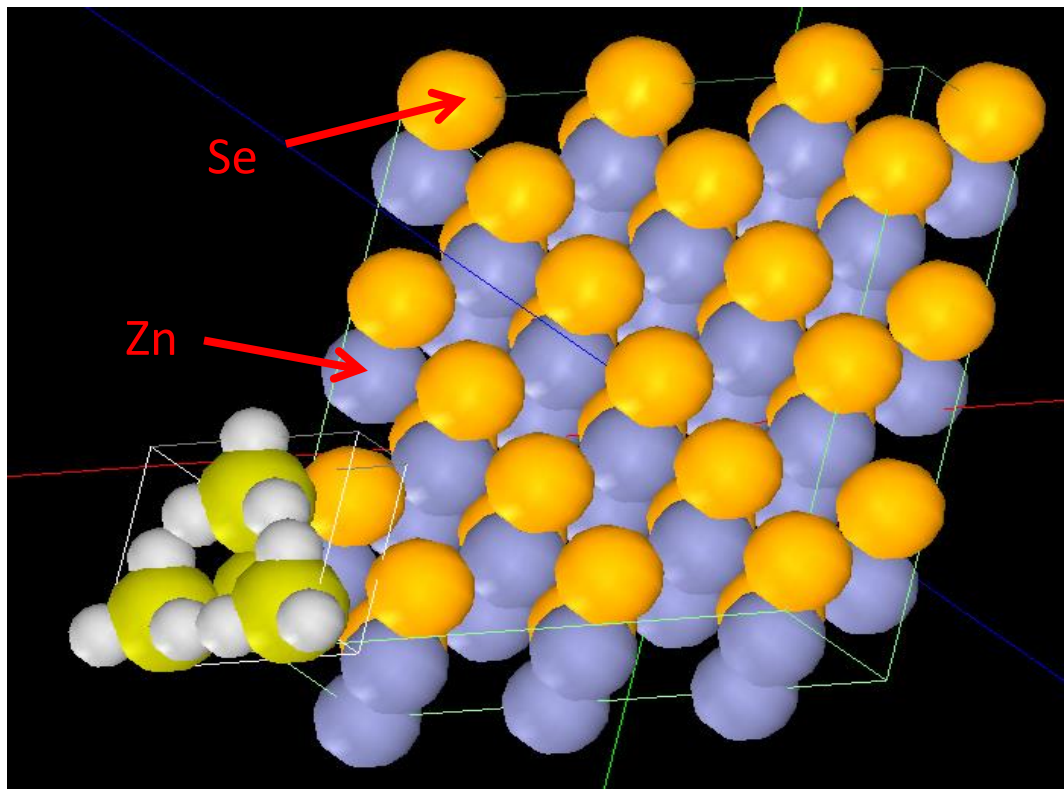
## 半導体関連トピック

DFTB

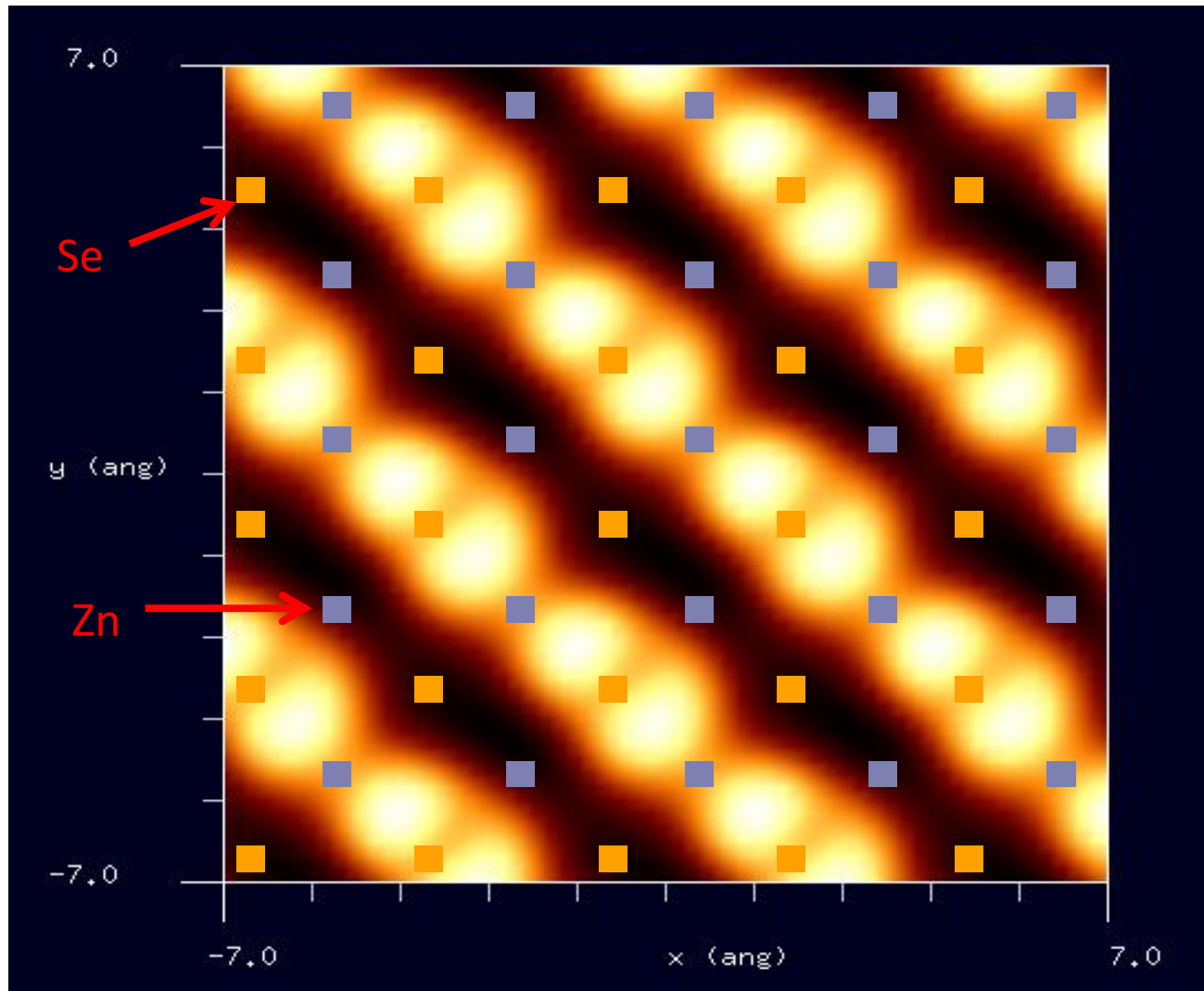
ZnSe (セレン化亜鉛 発光ダイオード、半導体レーザーの材料)

水素終端されたシリコン探針を使用  
立方晶(空間群番号:216)  
(001)面

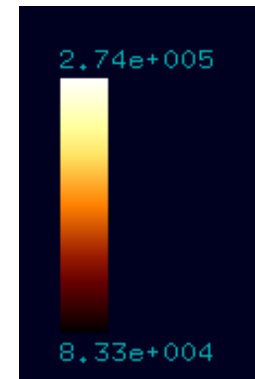
空間群番号や格子定数が分かっている  
ば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



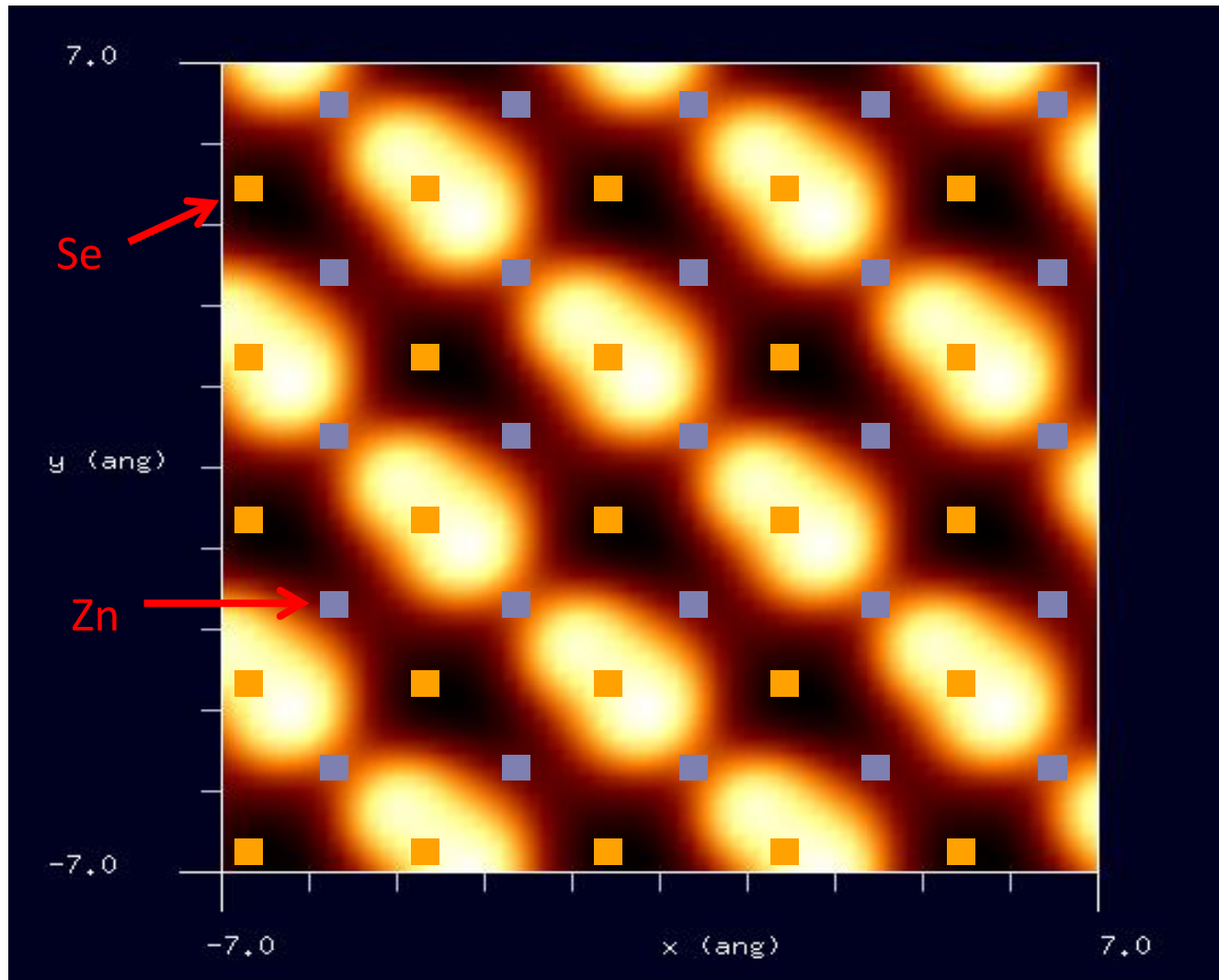
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.2 Å  
最大電流  $2.74 \times 10^5$  nA、最小電流  $8.33 \times 10^4$  nA



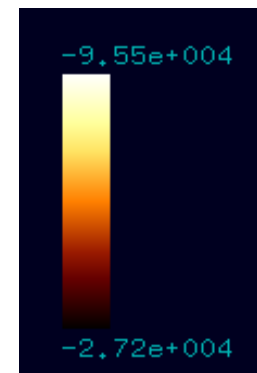
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.2 Å  
最大電流  $-2.72 \times 10^4$  nA、最小電流  $-9.55 \times 10^4$  nA

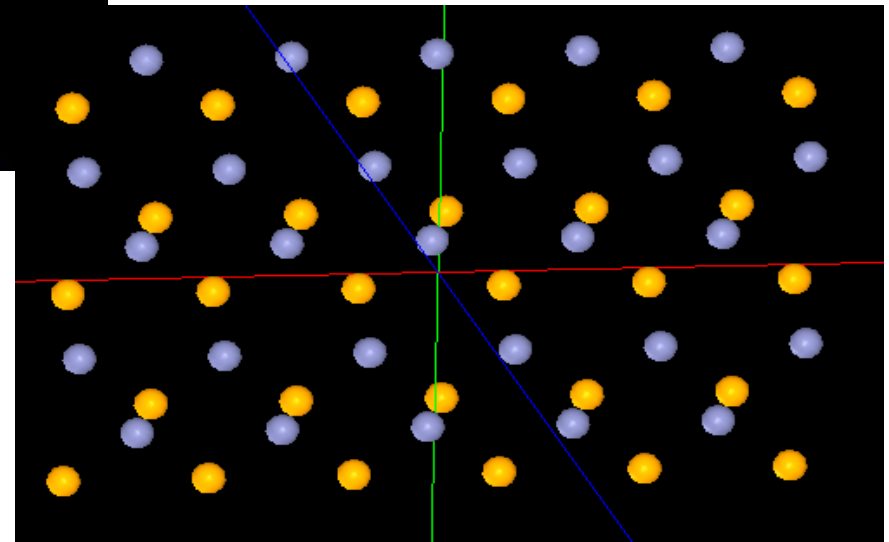
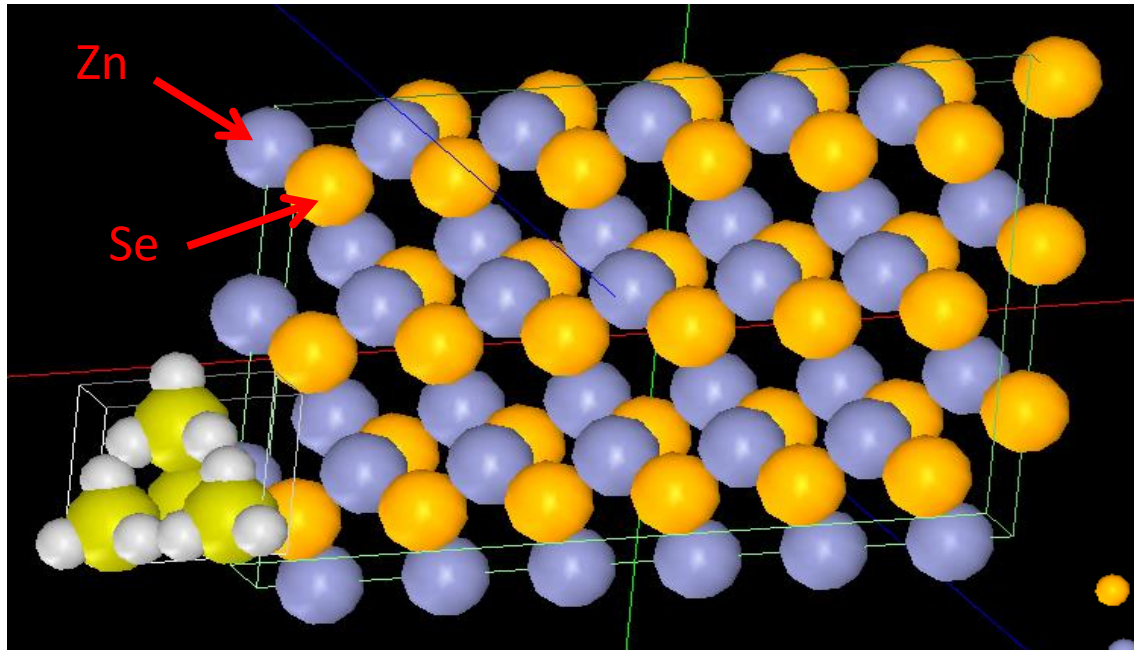


STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



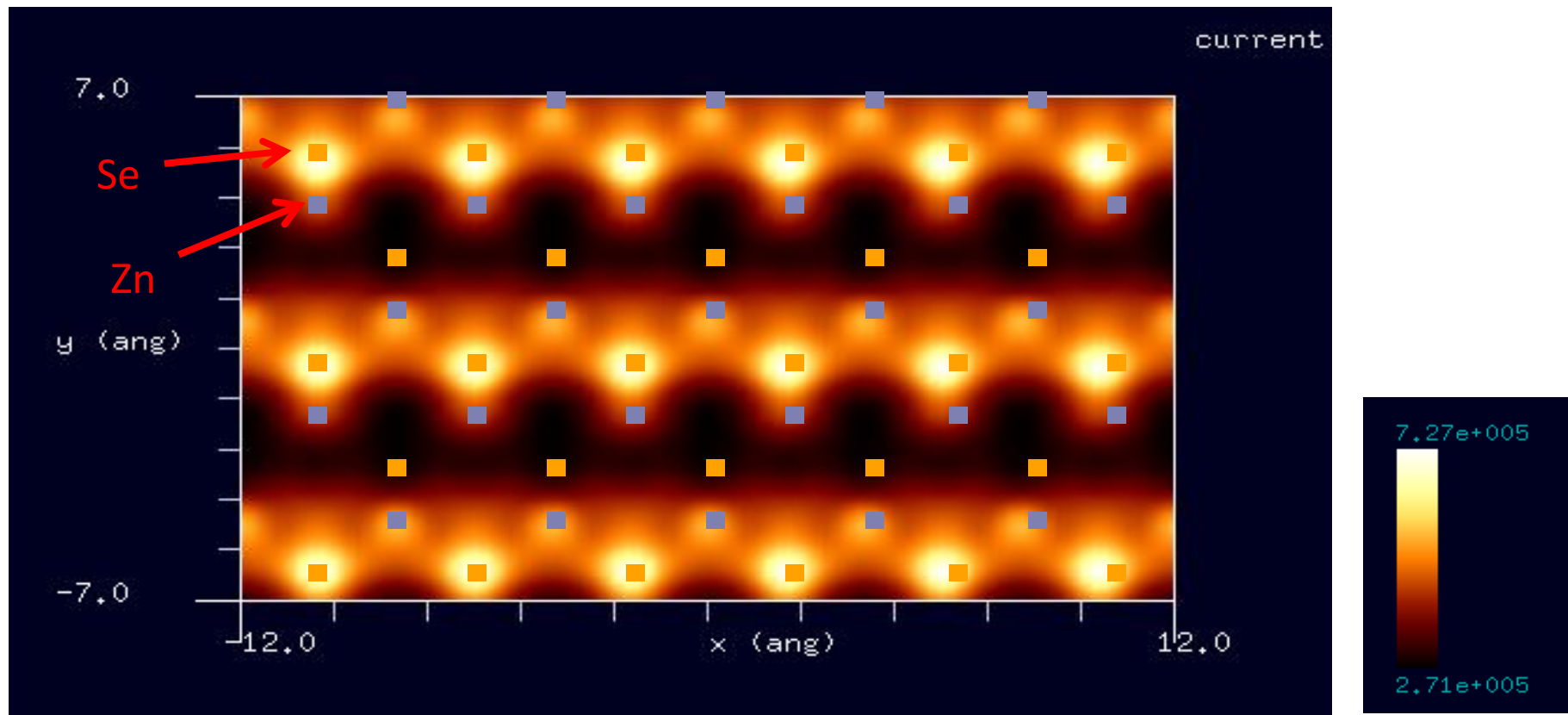
水素終端されたシリコン探針を使用  
立方晶(空間群番号:216)  
(110)面

同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

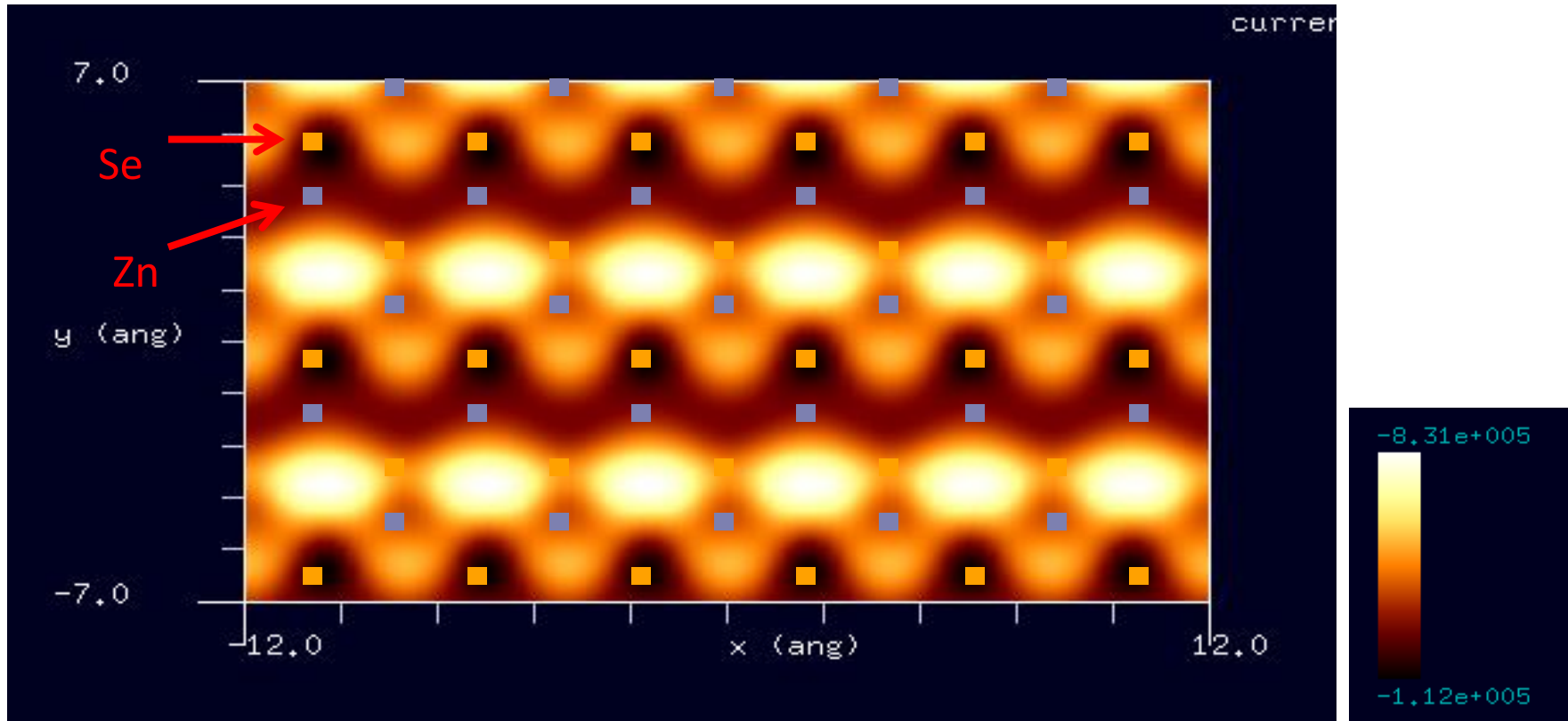
STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離0.99 Å  
最大電流  $7.27 \times 10^5$  nA、最小電流  $2.71 \times 10^5$  nA





STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

STM画像: 印加電圧-4V, 探針と試料の最短距離0.99 Å  
最大電流  $-1.12 \times 10^5$  nA、最小電流  $-8.31 \times 10^5$  nA

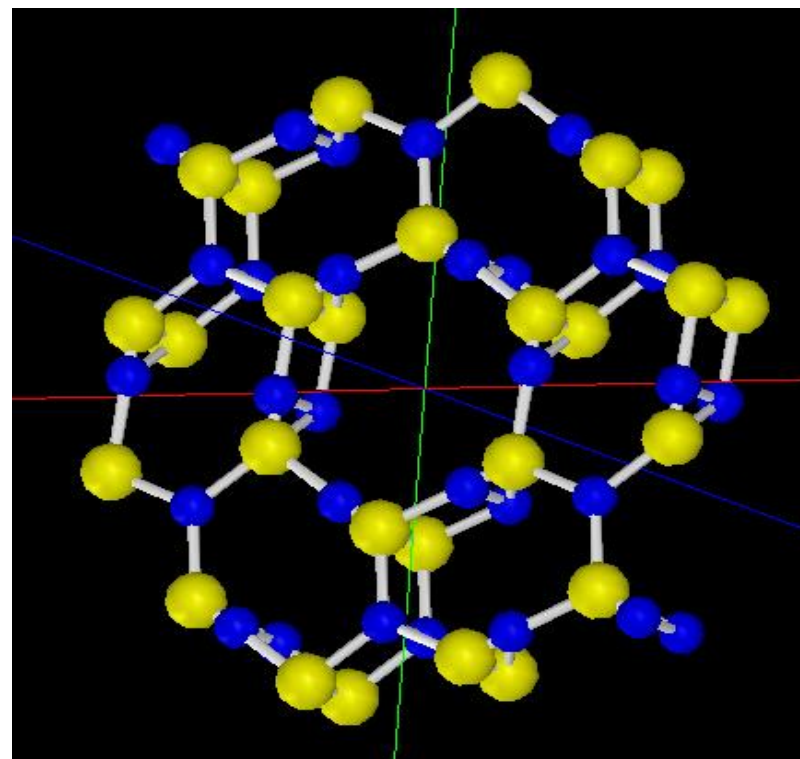
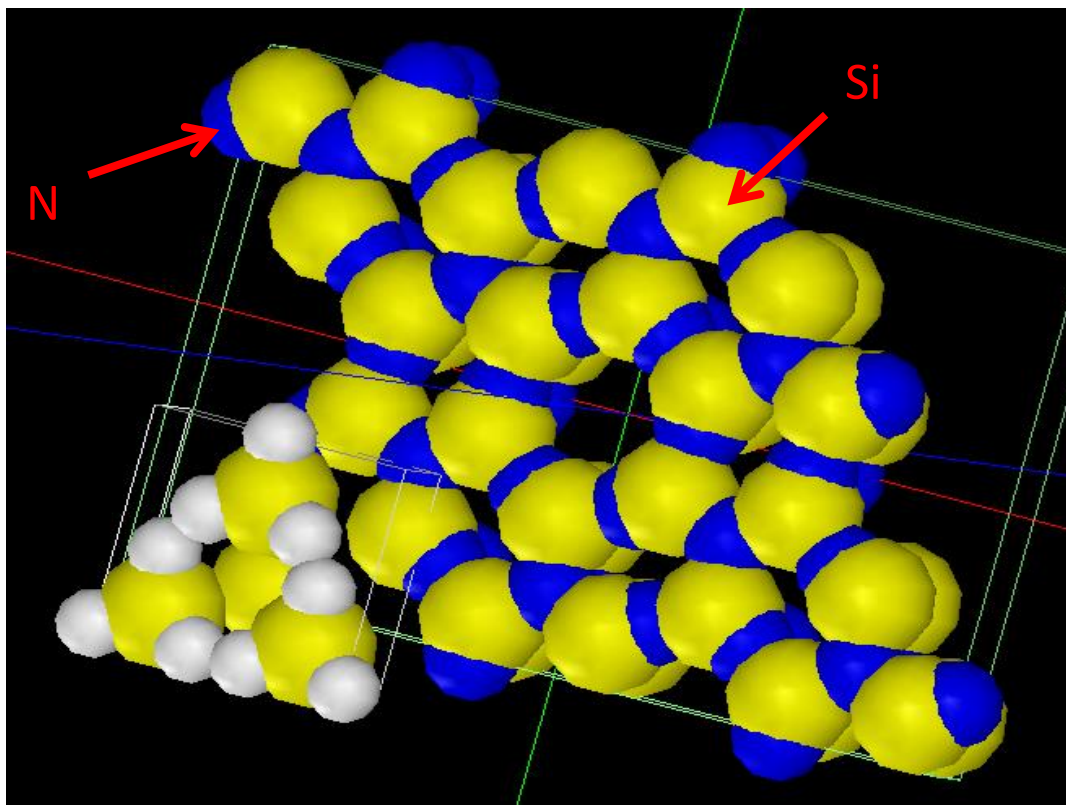


DFTB

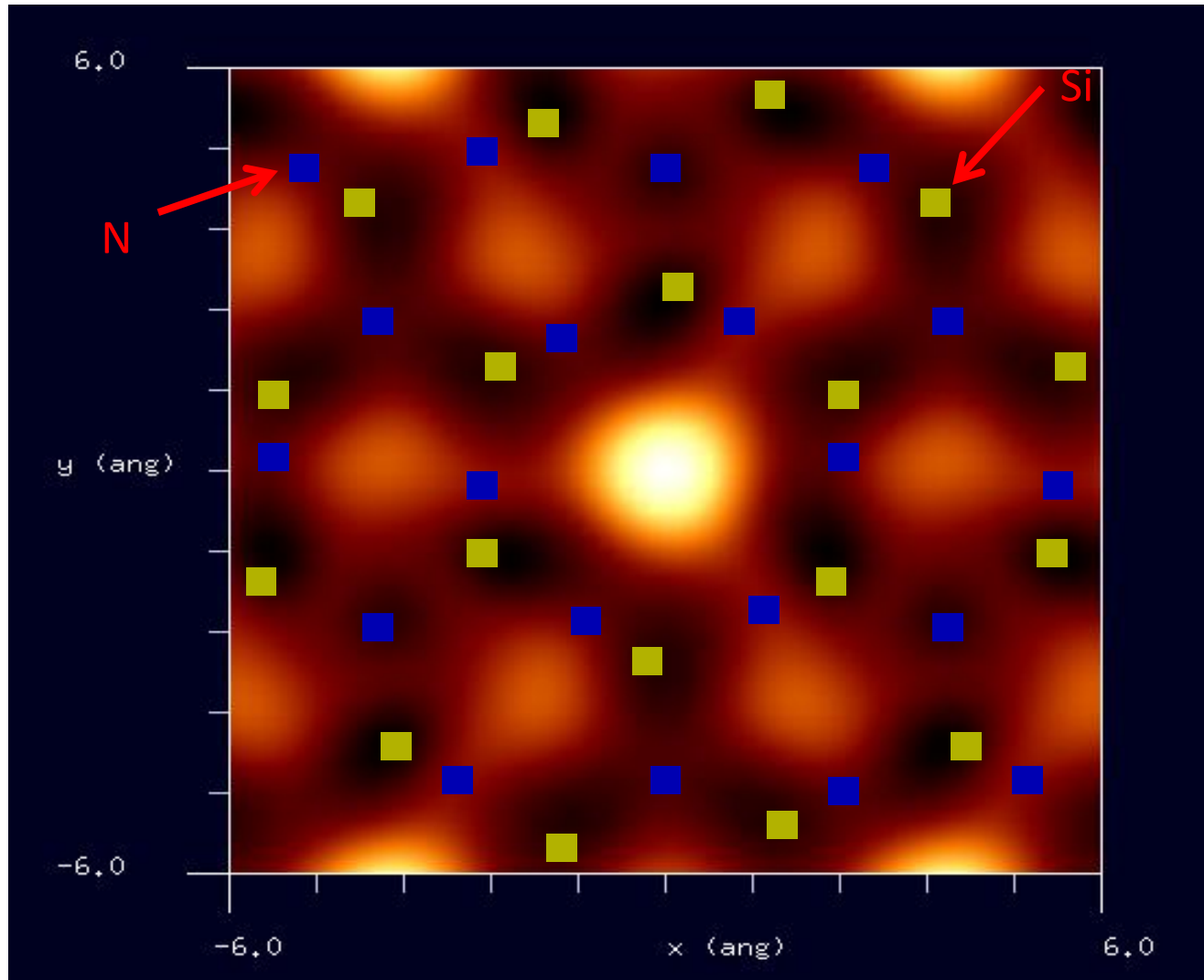
$\text{Si}_3\text{N}_4$  (シリコンナイトライド、エンジン部品に使用されるファインセラミック)

水素終端されたシリコン探針を使用  
六方晶(空間群番号: 176)  
(001)面

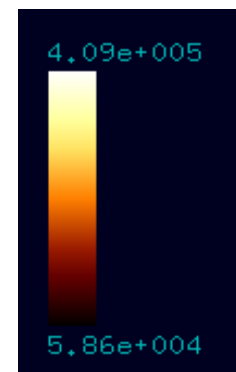
空間群番号や格子定数が分かっている場合、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



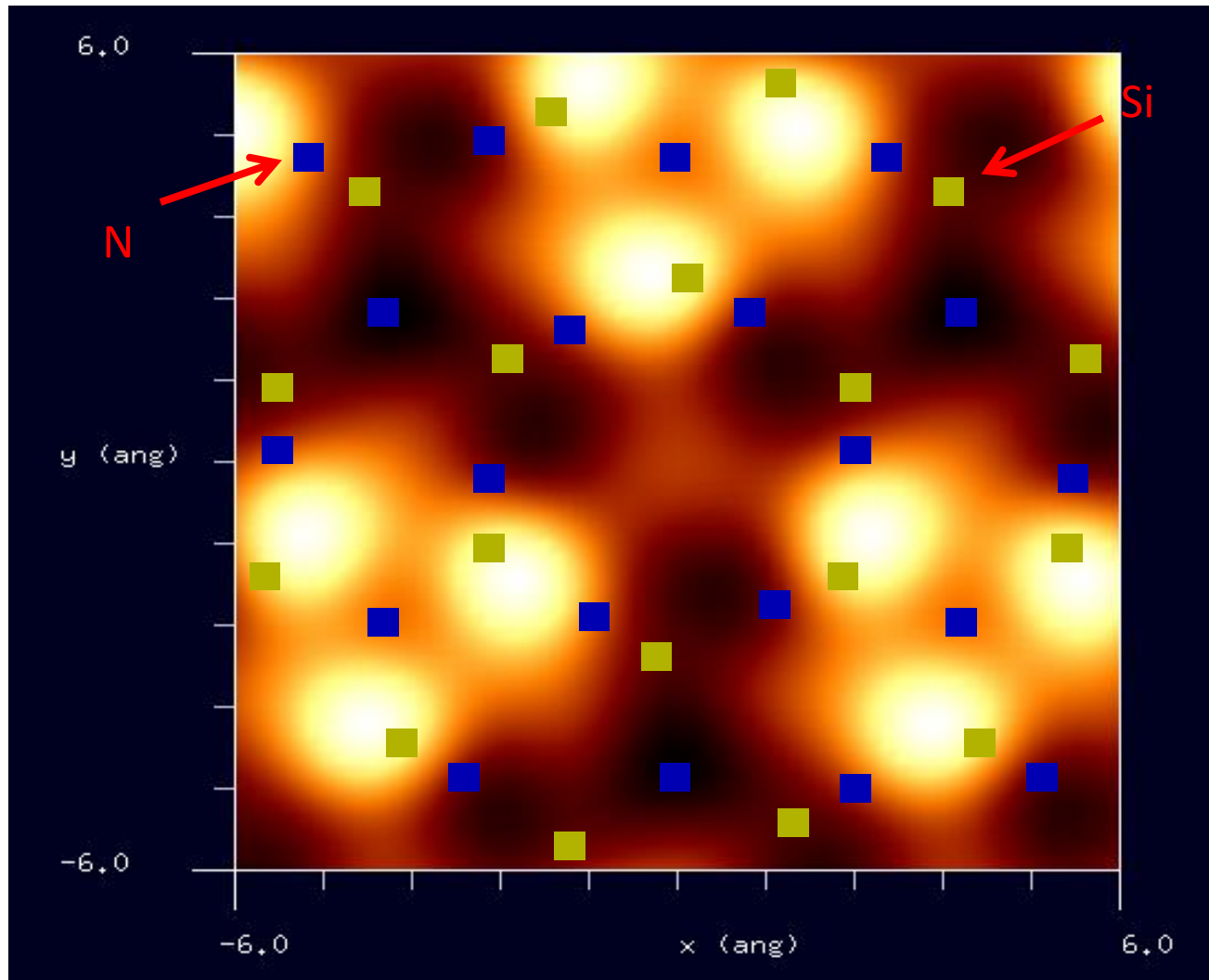
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.0 Å  
最大電流  $4.09 \times 10^5$  nA、最小電流  $5.86 \times 10^4$  nA



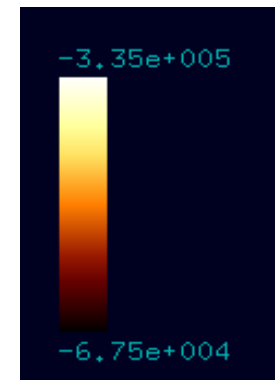
STM像は、印可電  
圧の正負によって大  
きく変化することが  
あります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離2.0Å  
最大電流  $-6.75 \times 10^4$  nA、最小電流  $-3.35 \times 10^5$  nA



STM像は、印可電  
圧の正負によって大  
きく変化することが  
あります

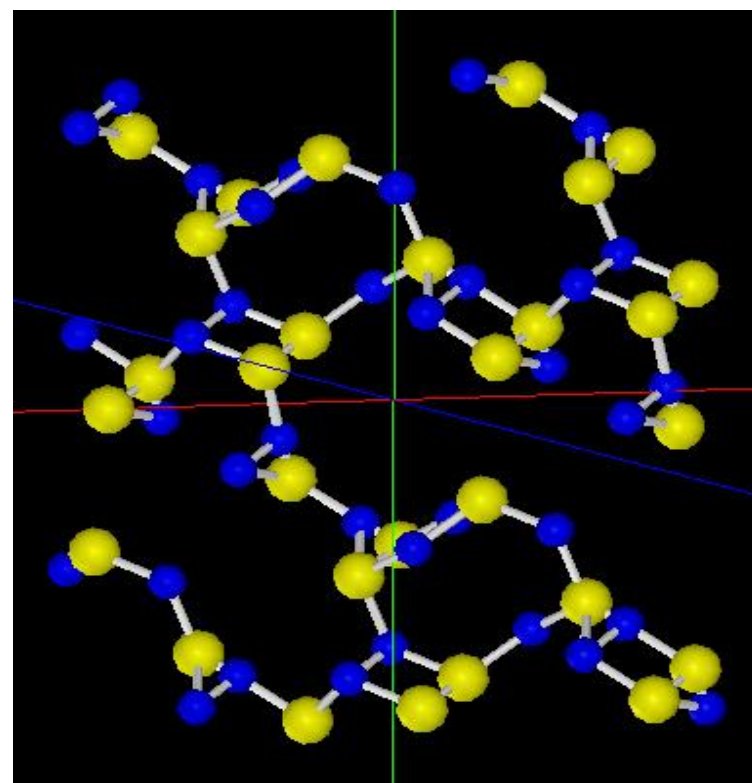
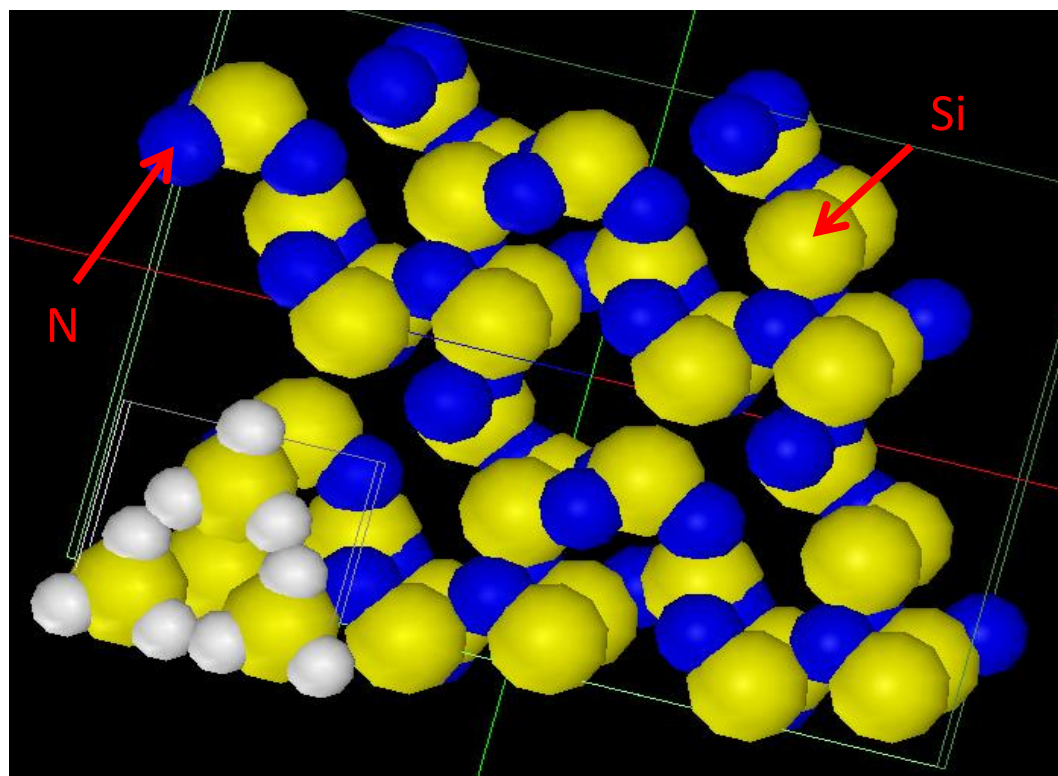


DFTB

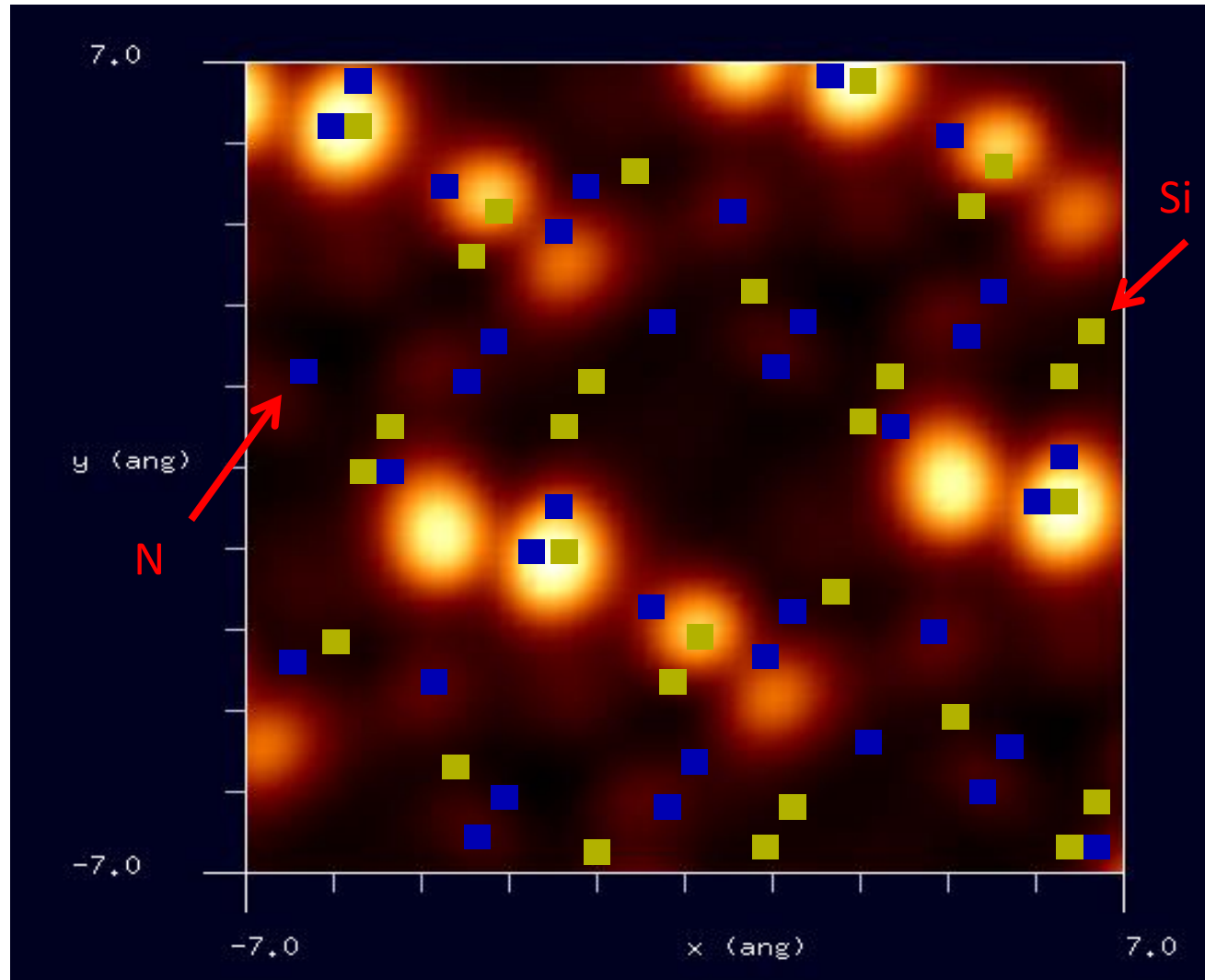
$\text{Si}_3\text{N}_4$  (シリコンナイトライド、エンジン部品に使用されるファインセラミック)

水素終端されたシリコン探針を使用  
六方晶(空間群番号:176)  
(111)面

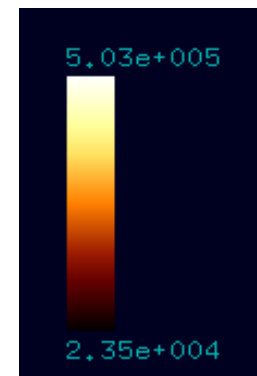
同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



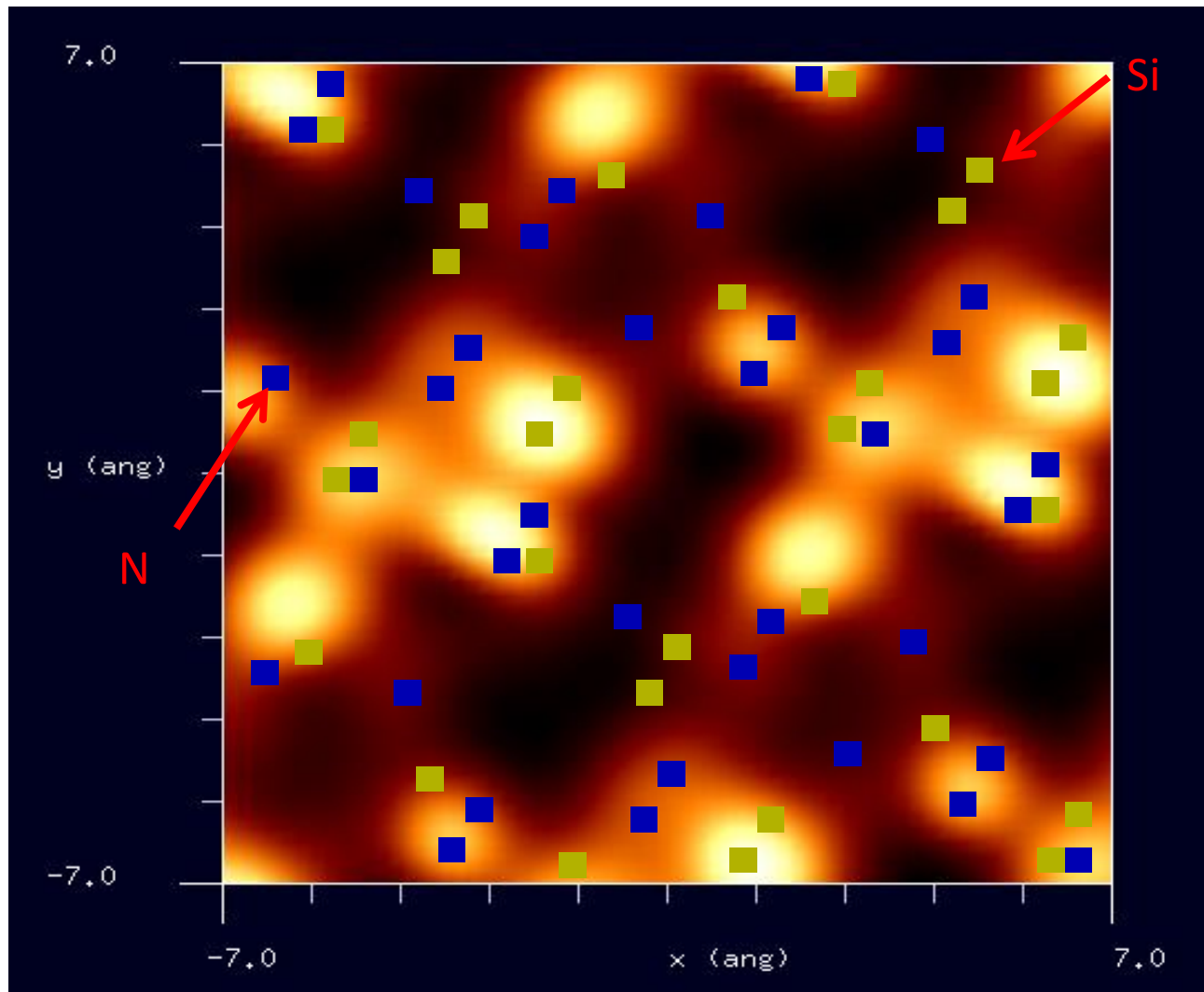
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.1 Å  
最大電流  $5.03 \times 10^5$  nA、最小電流  $2.35 \times 10^4$  nA



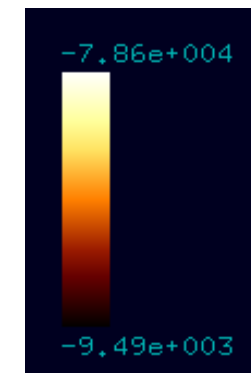
STM像は、印可電  
圧の正負によって大  
きく変化することが  
あります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.8 Å  
最大電流  $-9.49 \times 10^3$  nA、最小電流  $-7.86 \times 10^4$  nA



STM像は、印可電  
圧の正負によって大  
きく変化することが  
あります

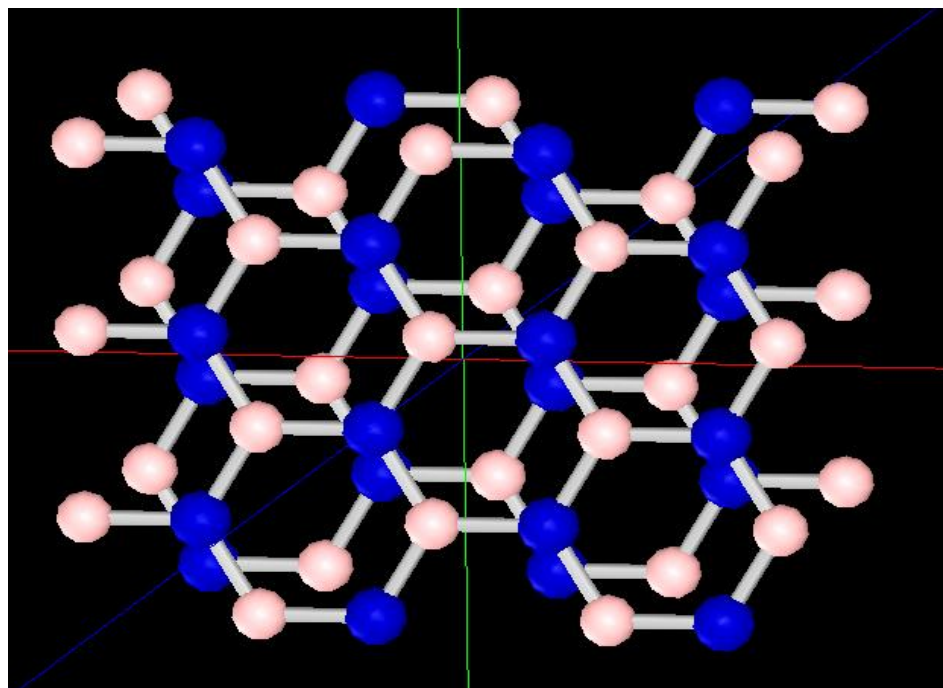
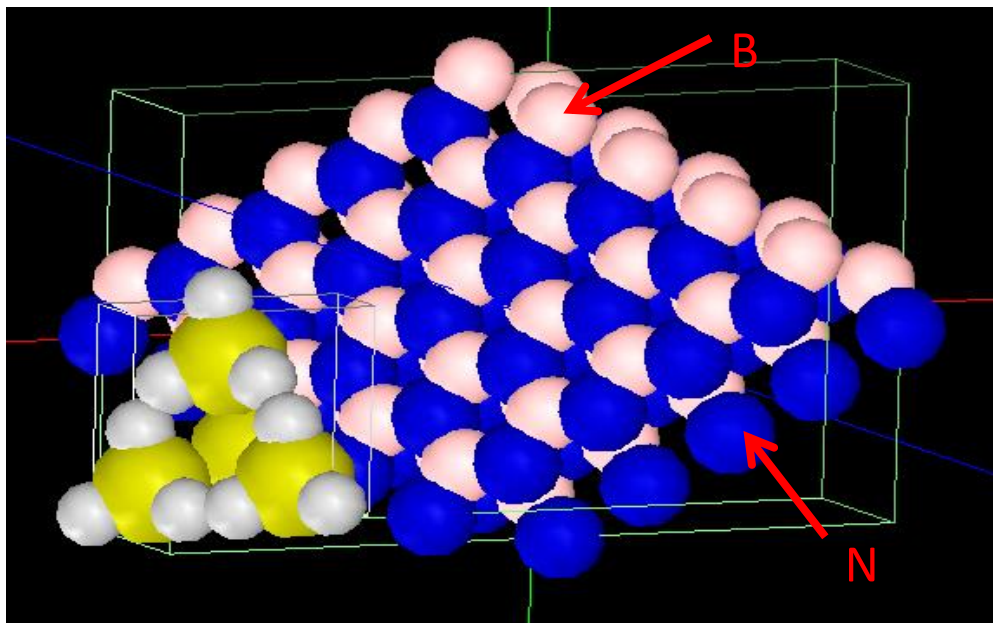


DFTB

BN (窒化ホウ素 発光ダイオード、半導体レーザーの材料)

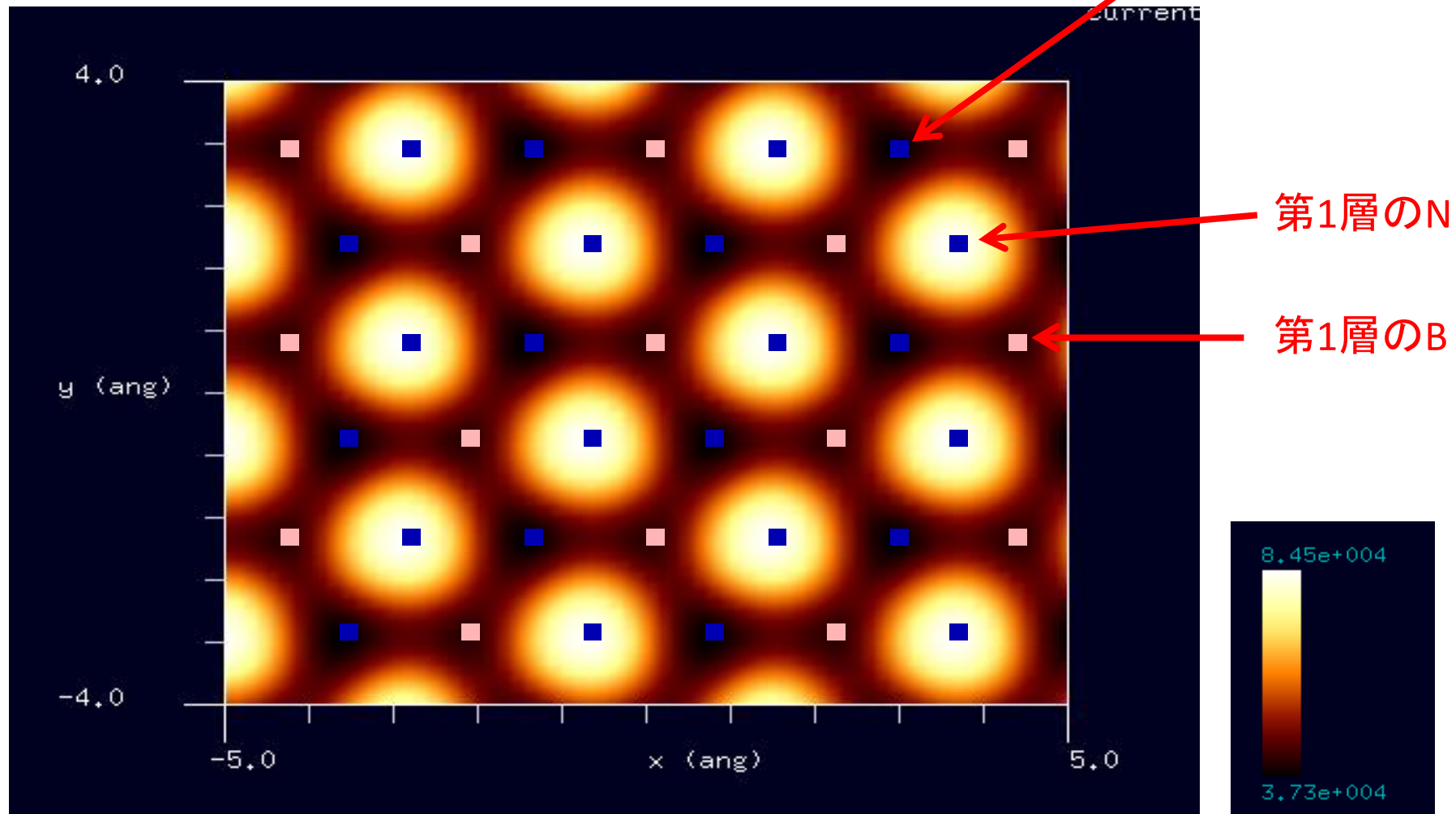
水素終端されたシリコン探針を使用  
六方晶(空間群番号:194)

空間群番号や格子定数が分かっている  
ば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です

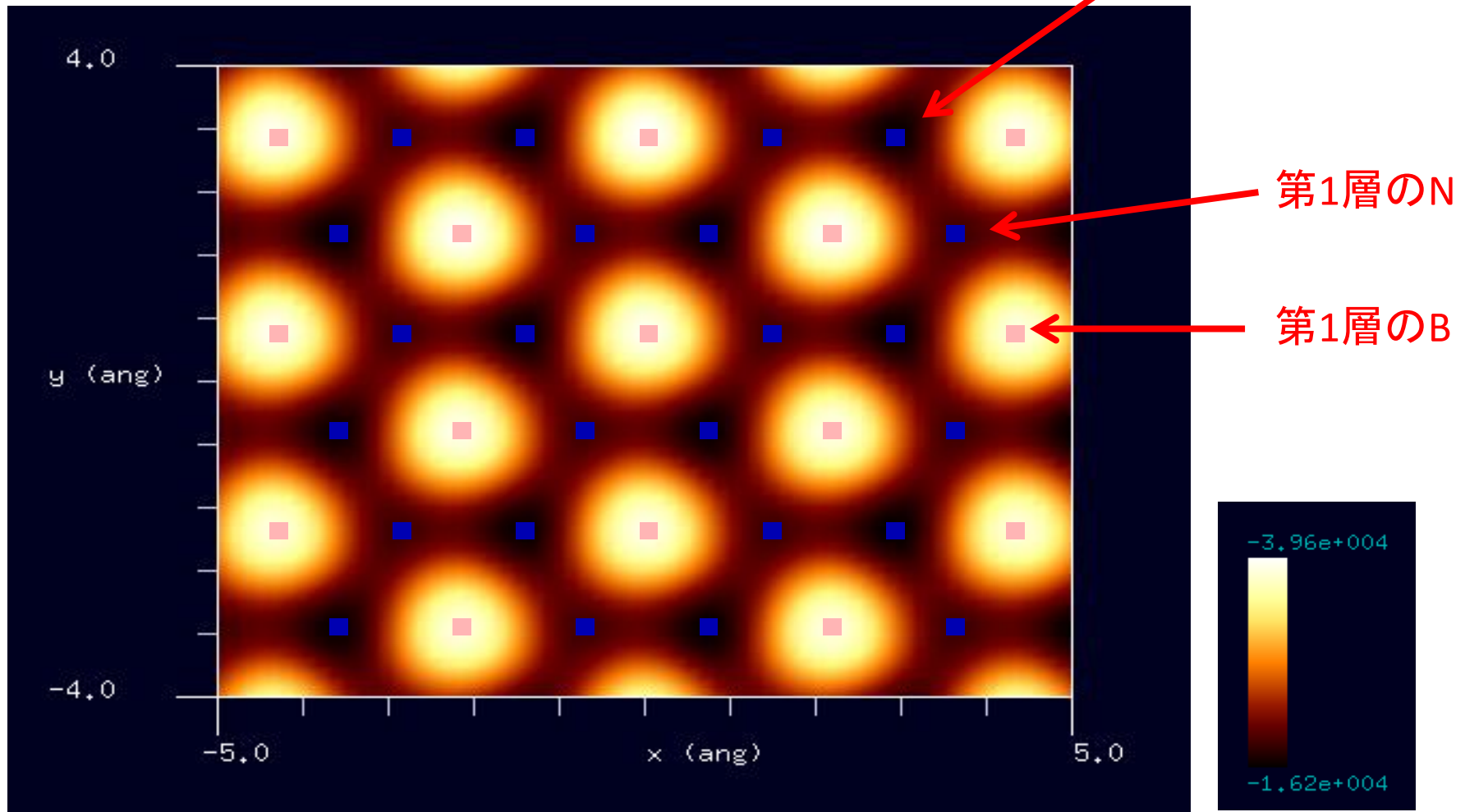


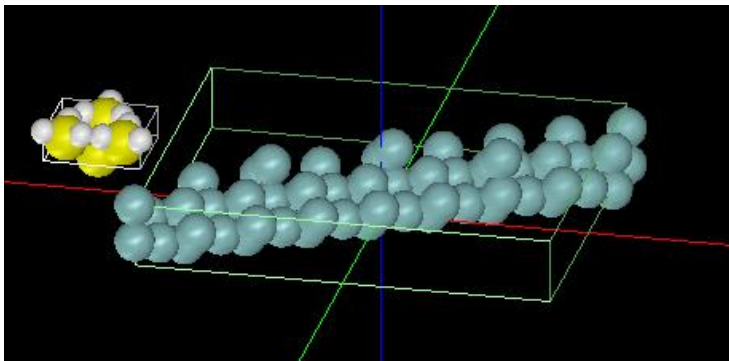


STM画像: 印加電圧2V, 探針と試料の最短距離1.0 Å  
最大電流  $8.45 \times 10^4$  nA、最小電流  $3.73 \times 10^4$  nA



STM画像: 印加電圧-2V, 探針と試料の最短距離1.0Å  
最大電流  $-1.62 \times 10^4$  nA、最小電流  $-3.96 \times 10^4$  nA

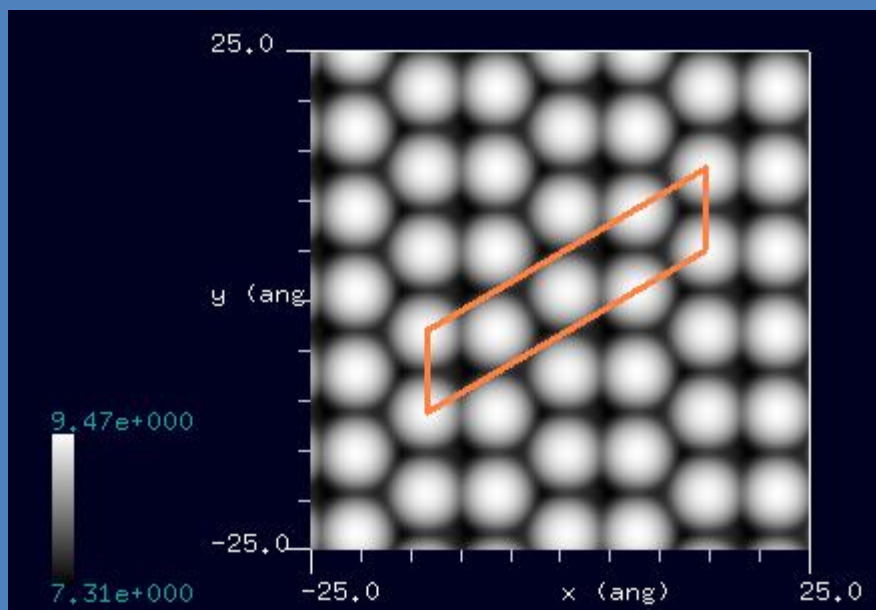




探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Ge(111)-c(2×8).  
手法: constant current STM  
電流セットポイント: 10 nA  
探針バイアス: +0.5 V

constant current STMシミュレート結果

50 Å × 50 Å



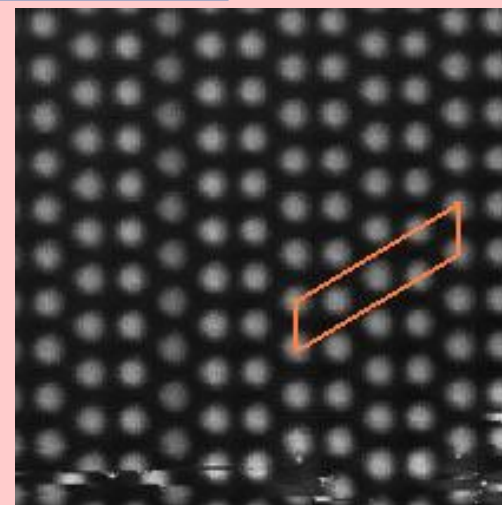
cf. Experiment

試料: Ge(111)-c(2×8)

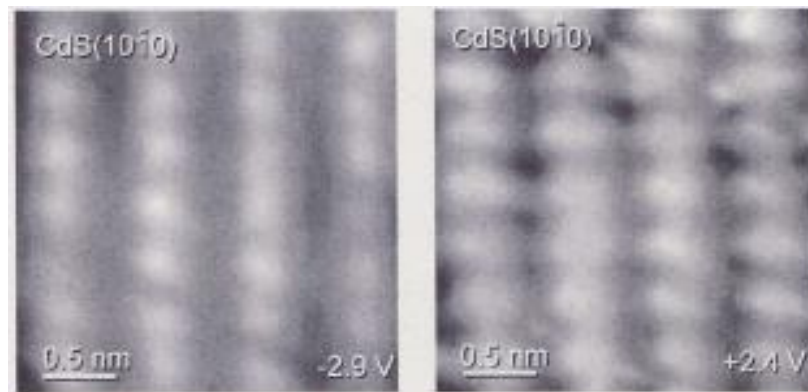
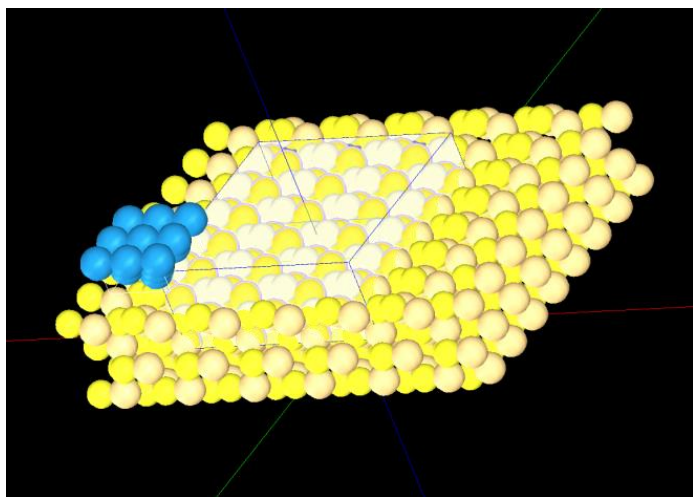
手法: STM

探針バイアス: +0.5V

80 Å × 80 Å



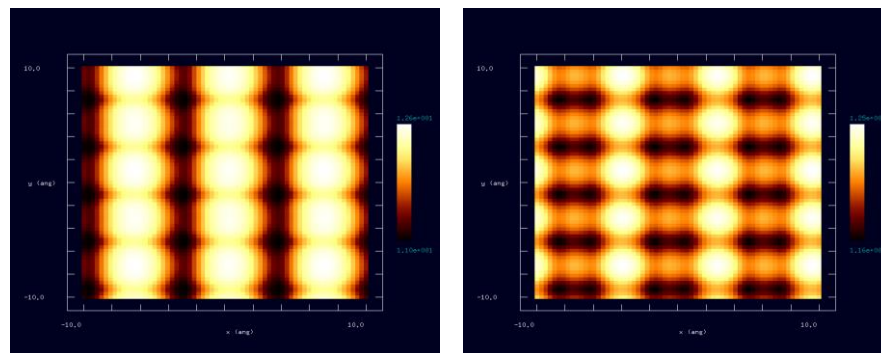
# DFTB: CdS(100)-(1x1) STM



STM実験結果(Phys. Rev. B 56, 12321)  
左:占有状態、試料バイアス-2.9V  
右:非占有状態、試料バイアス+2.4V

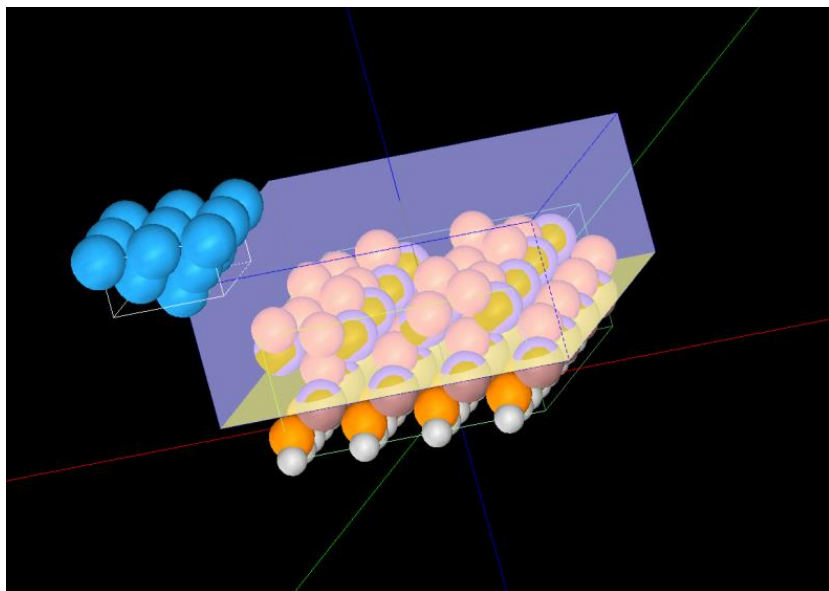
探針: タングステン探針  
試料表面: CdS (10 $\bar{1}$ 0) -(1x1)

空間群番号や格子定数が分かっている場合、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



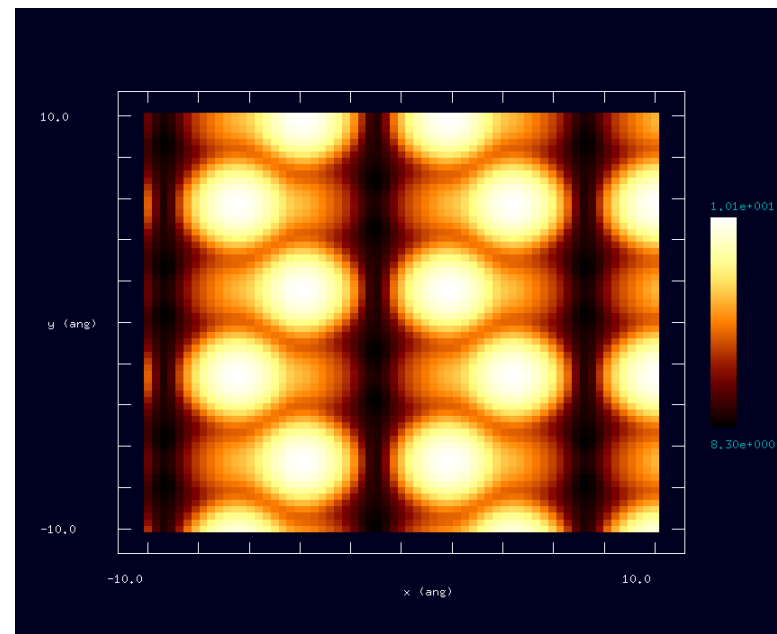
DFTB STM 電流一定像  
左:占有状態、探針バイアス2.0V  
右:非占有状態、探針バイアス-2.0V

## DFTB: InP(001)-c(4x2) STM



探針: タングステン  
試料表面: InP(001)-c(4x2)

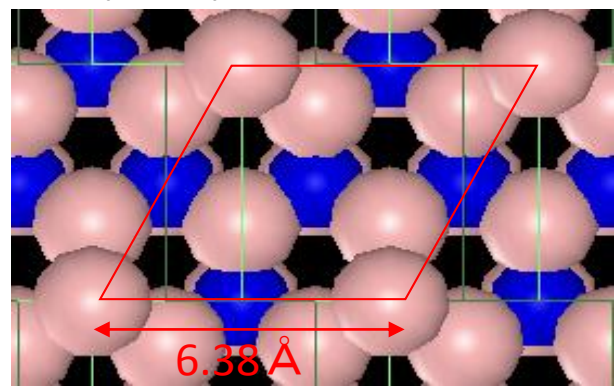
空間群番号や格子定数が分かっているならば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



STM コンスタントカレントモード  
探針バイアス: 1.5V  
電流値: 10000nA

# 【DFTB】GaNの結晶面のSTMシミュレーション

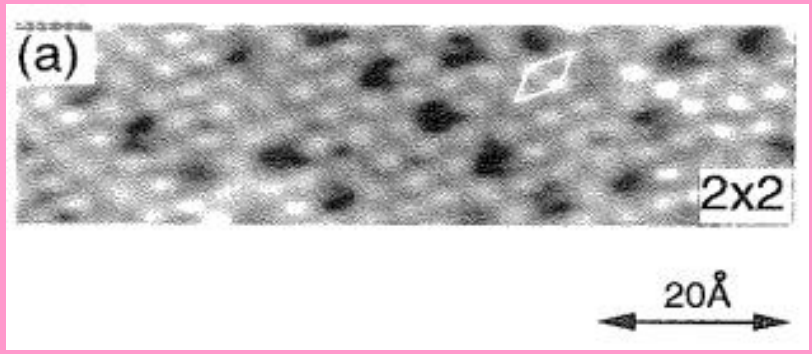
GaN(0001)の2×2再構成



試料のモデル(赤枠は単位格子)

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: GaN  
スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.0[V]  
電流値: 2400[nA]

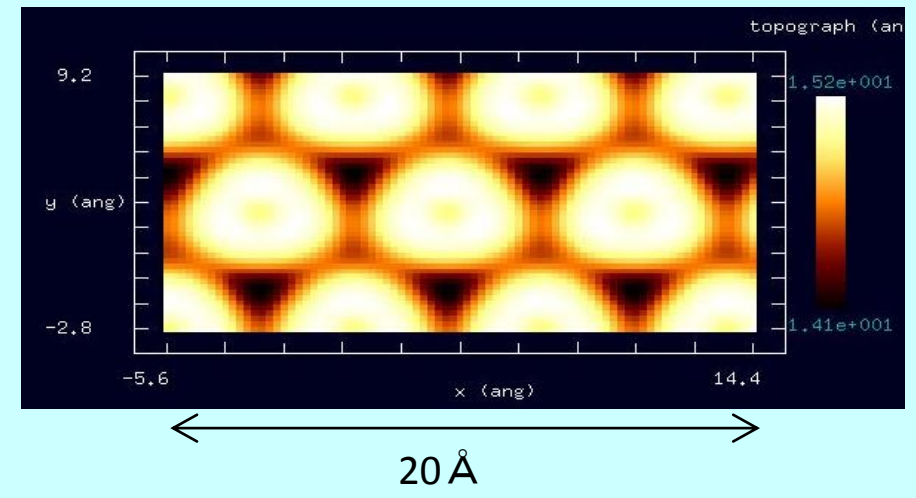
実測画像



サンプル電圧: -3.0[V]

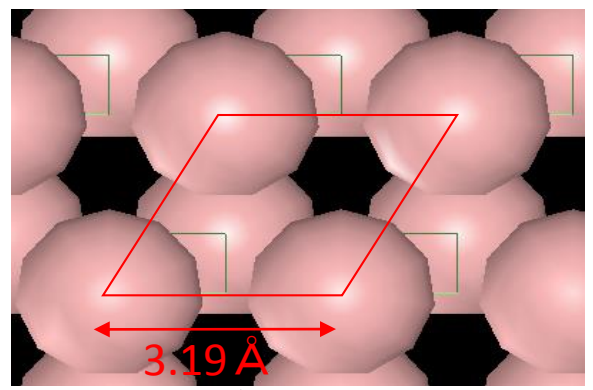
表面科学Vol.21, No3, pp.134-141,2000

constant current STMシミュレーション



# 【DFTB】GaNの結晶面のSTMシミュレーション

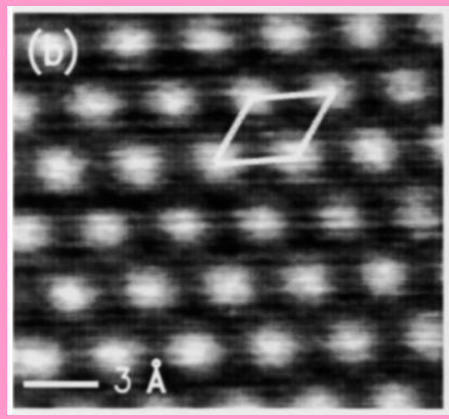
GaN(0001)の1×1再構成



試料のモデル(赤枠は単位格子)

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
 試料: GaN  
 スキャンエリア:  $10 \text{ \AA} \times 6 \text{ \AA}$   
 スキャンモード: constant current STM  
 探針バイアス:  $+1.0 \text{ [V]}$   
 電流値:  $8500 \text{ [nA]}$

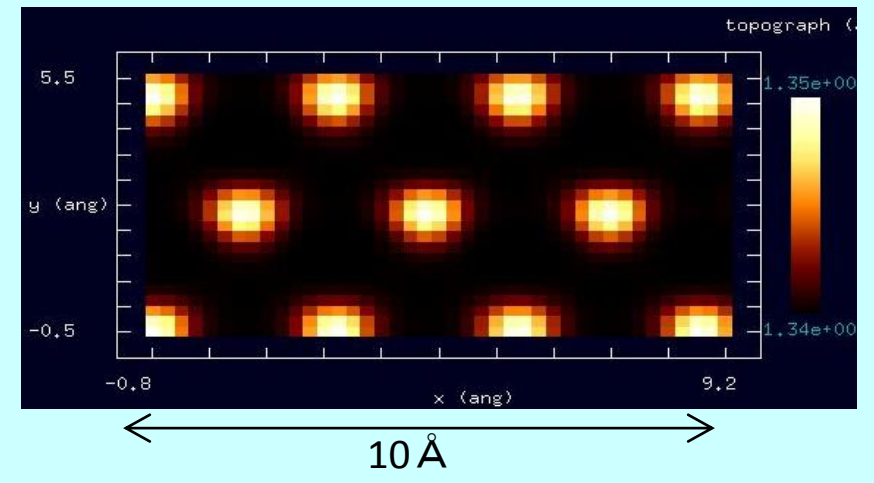
## 実測画像



試料バイアス電圧:  
 $-0.75 \text{ [V]}$   
 電流値:  
 $0.03 \sim 0.11 \text{ [nA]}$

PHYSICAL REVIEW LETTERS VOLUME 79, NUMBER 20 17 NOVEMBER 1997

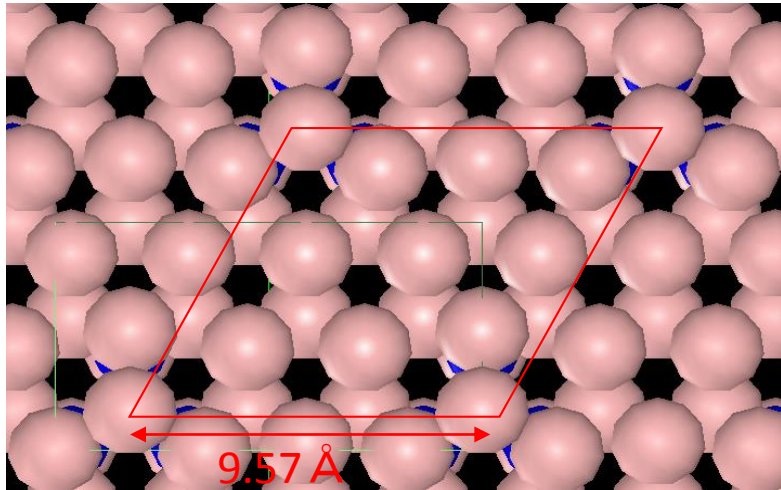
## constant current STMシミュレーション



画像はコントラスト調整後

# 【DFTB】GaNの結晶面のSTMシミュレーション

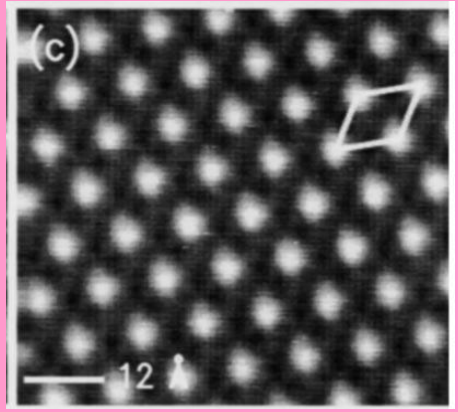
## GaN(0001)の3×3再構成



試料のモデル(赤枠は単位格子)

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
 試料: GaN  
 スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$   
 スキャンモード: constant current STM  
 探針バイアス:  $+1.0[\text{V}]$   
 電流値:  $800[\text{nA}]$

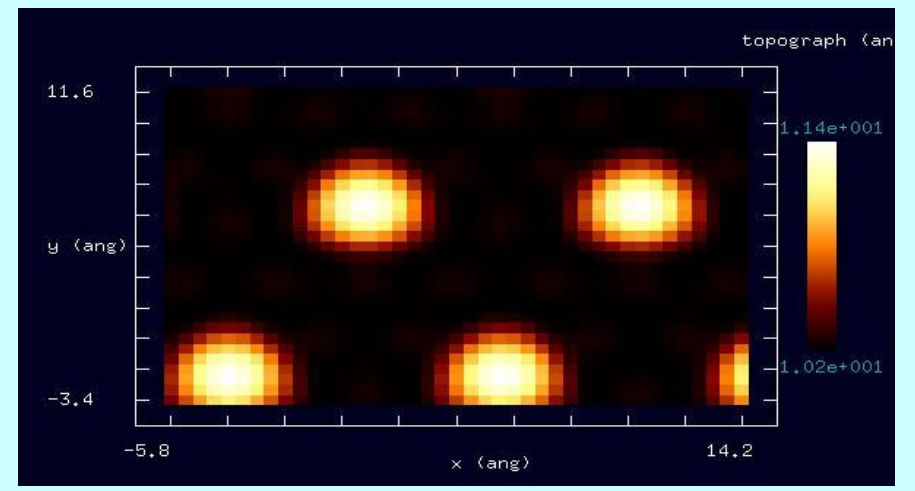
## 実測画像



試料バイアス電圧:  
 $-0.1[\text{V}]$   
 電流値:  
 $0.03 \sim 0.11[\text{nA}]$

PHYSICAL REVIEW LETTERS VOLUME 79, NUMBER 20 17 NOVEMBER 1997

## constant current STMシミュレーション

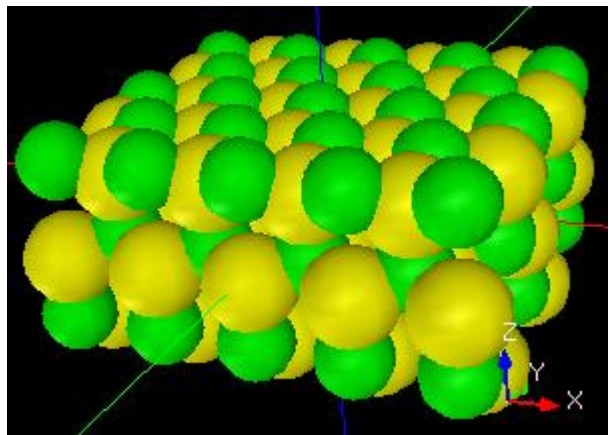


画像はコントラスト調整後

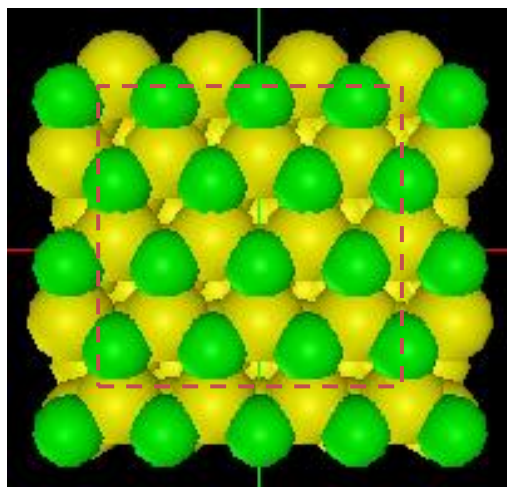


【DFTB】4H-SiC (0001) 表面の constant current STM像シミュレーション

4H-SiC (0001) 表面の構造



緑 = 炭素原子。黄 = Si原子。

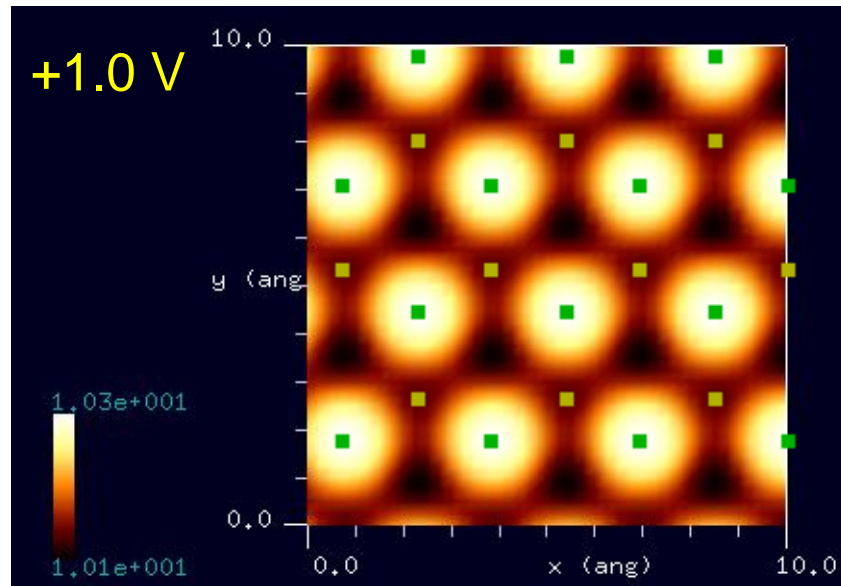


Scan area

探針  
バイアス

探針高さ

高  
↑  
低

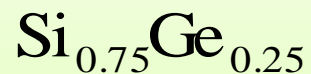


STM像シミュレーションには、constant heightモードと、constant currentモードが準備されています

DFTB

SiGe (トランジスタの材料)

水素終端されたシリコン探針を使用

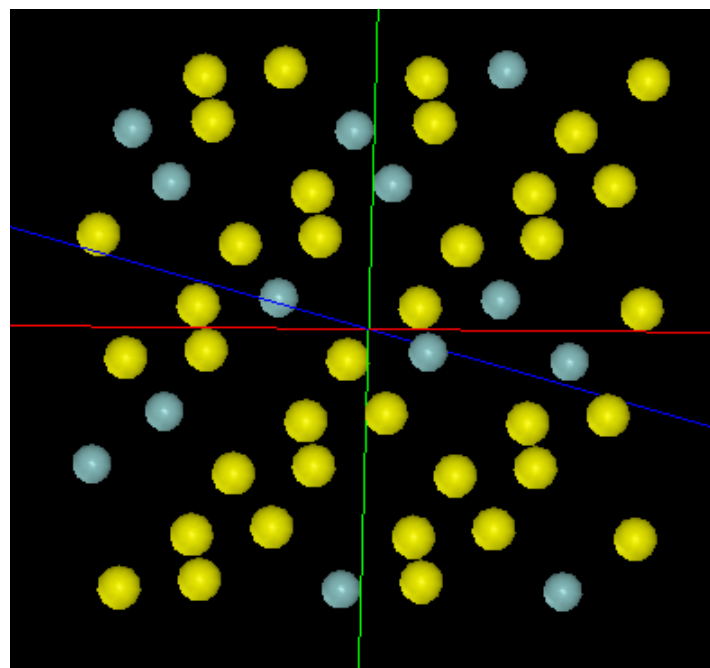
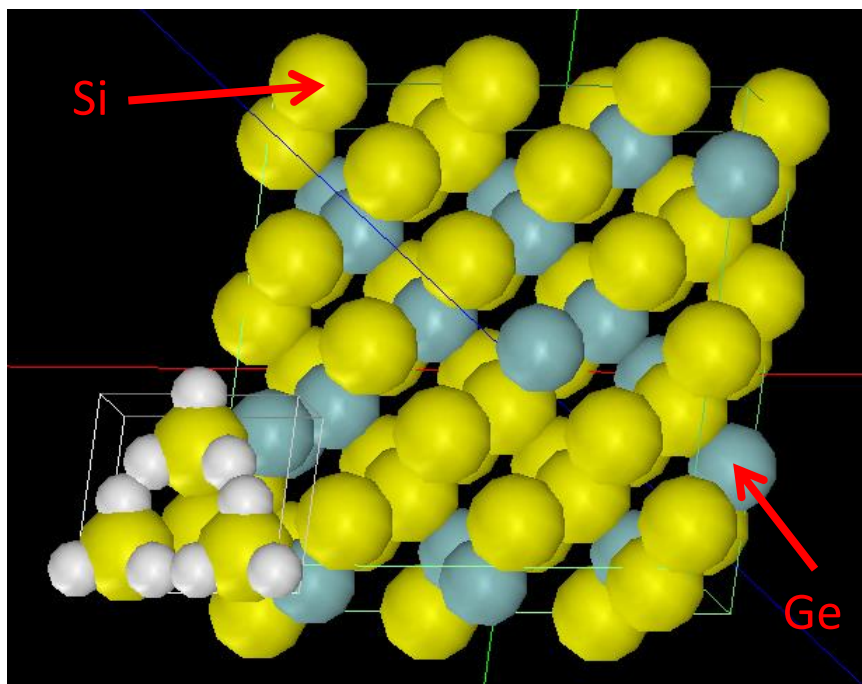


立方晶(空間群番号:227)

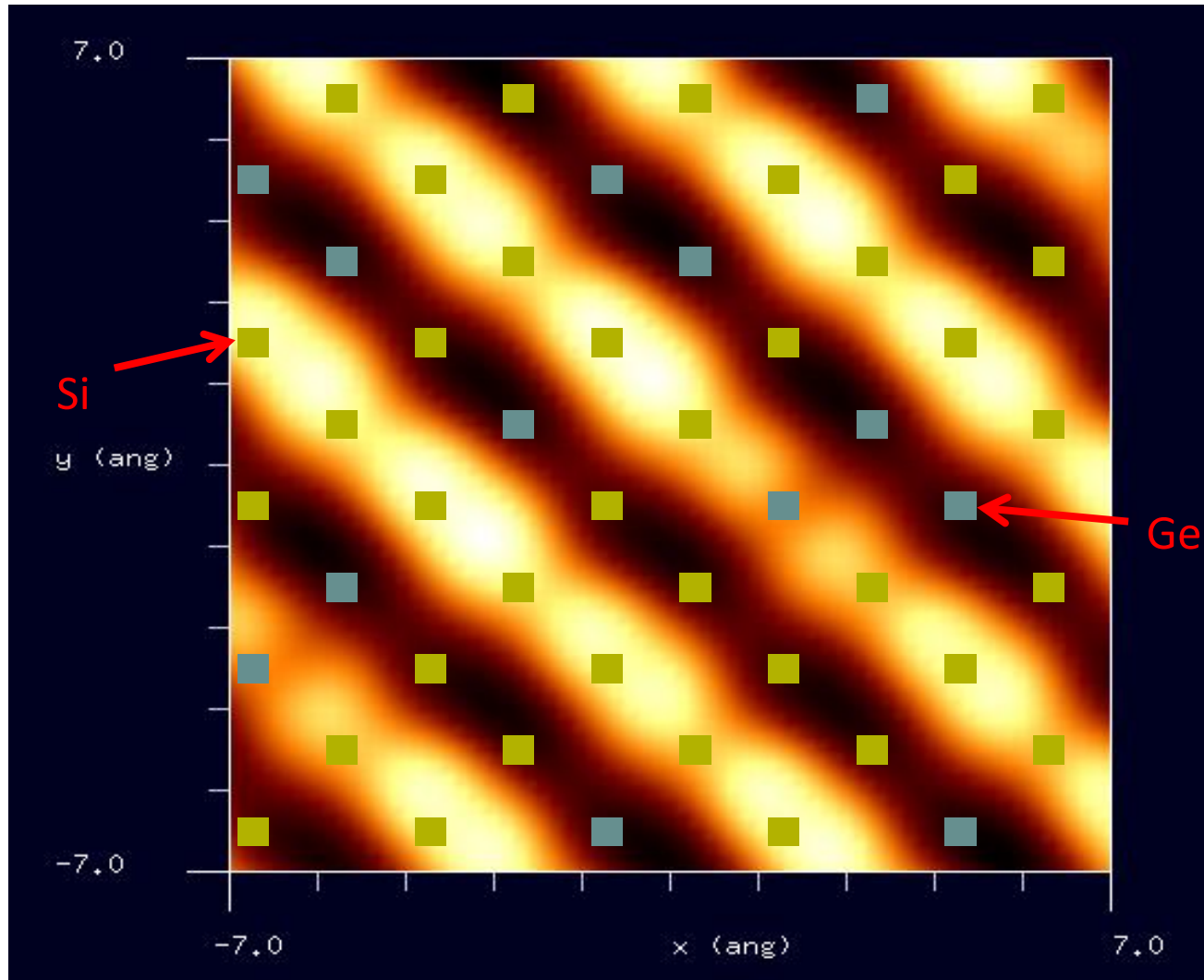
(001)面

Si結晶中のSi原子をランダムにGeと置き換えたもの

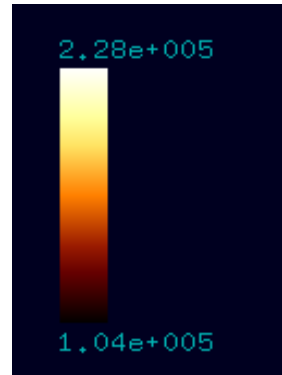
空間群番号や格子定数が分かっているならば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



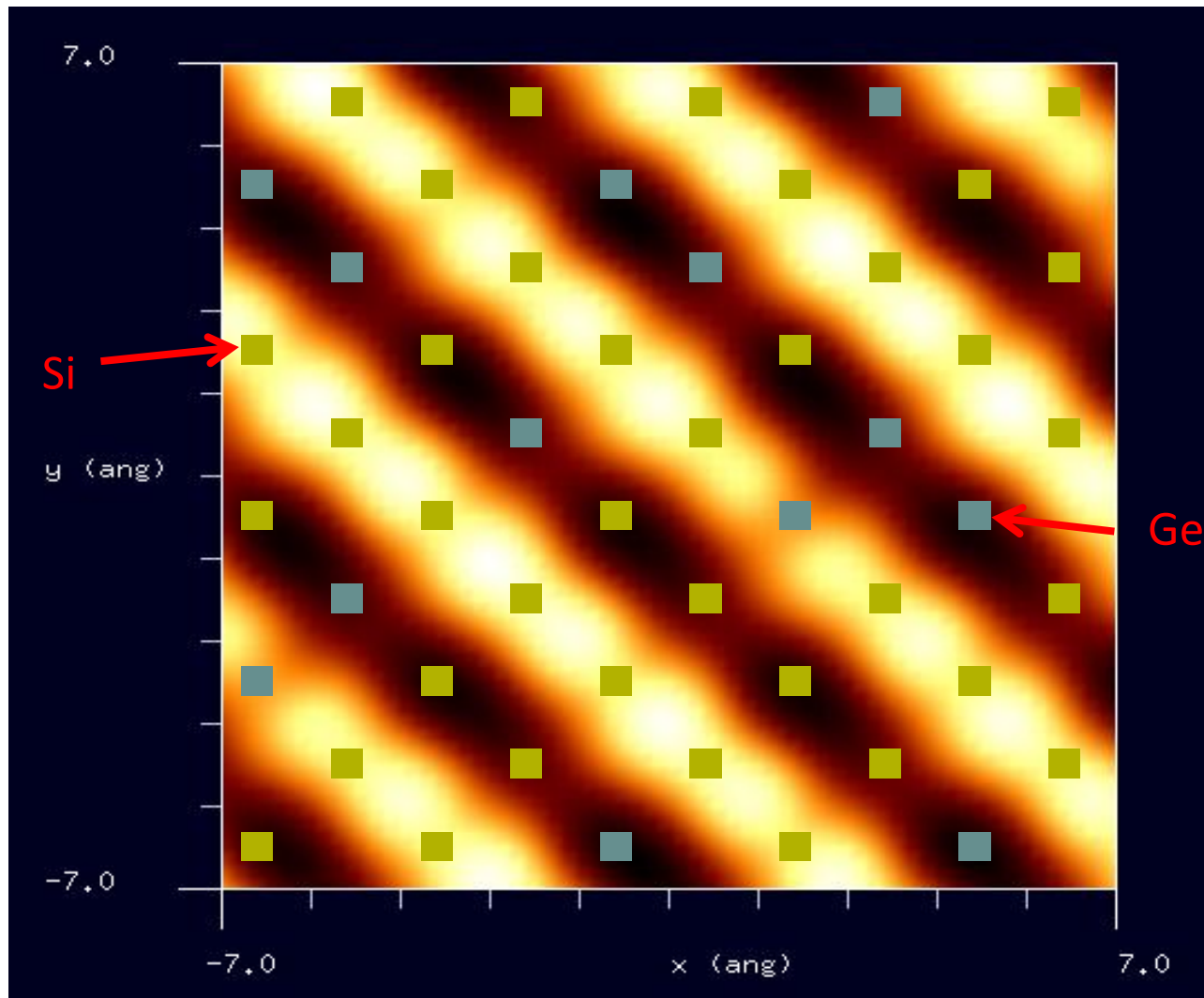
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.5 Å  
最大電流  $2.28 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.04 \times 10^5$  nA



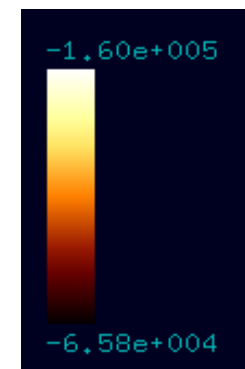
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



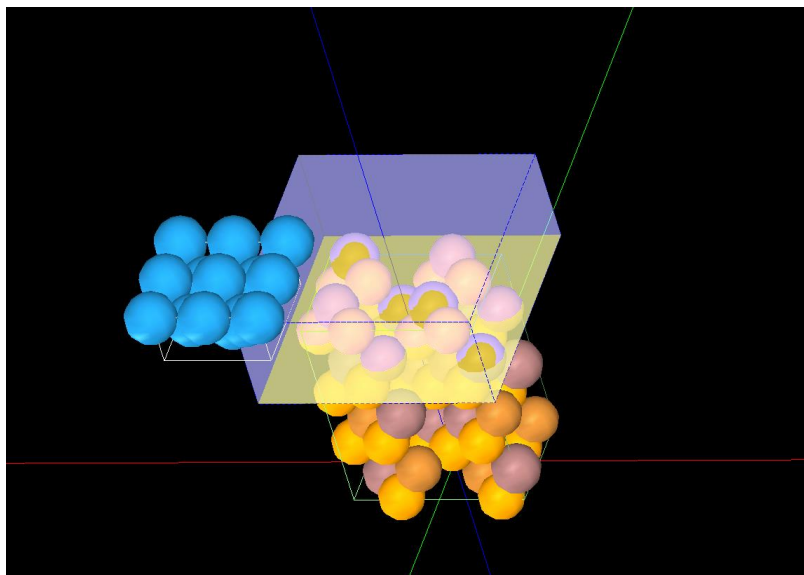
STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.5 Å  
最大電流  $-6.58 \times 10^4$  nA、最小電流  $-1.60 \times 10^5$  nA



STM像は、印可電  
圧の正負によって大  
きく変化することが  
あります

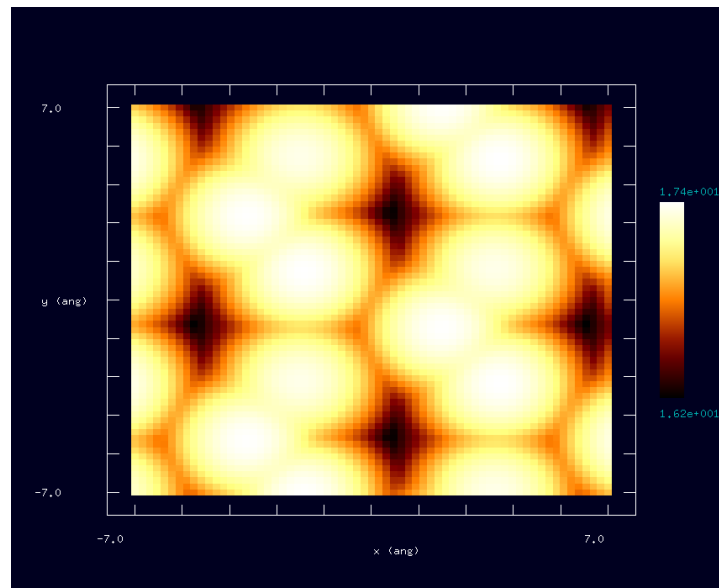


## DFTB: CuInSe<sub>2</sub>(001) STM



探針: タングステン  
試料表面: CuInSe<sub>2</sub>(001)

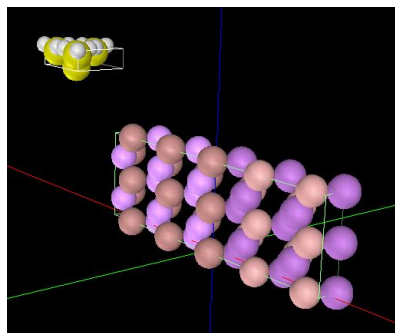
空間群番号や格子定数が分かっている  
ば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



STM コンスタントカレントモード  
探針バイアス: 1.0V  
電流値: 1.0nA

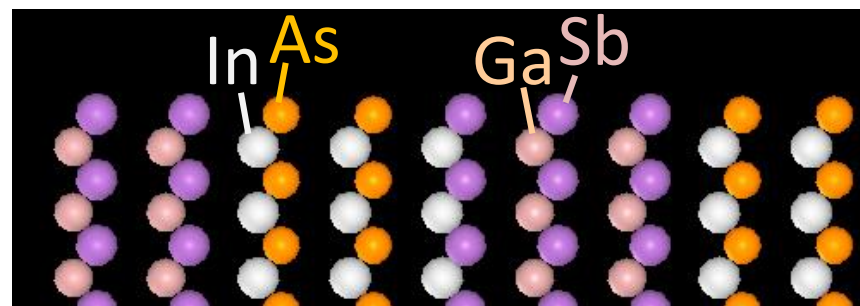
# 【DFTB】InAs-GaSb界面の(110)面のconstant current STM像

## シミュレートモデル

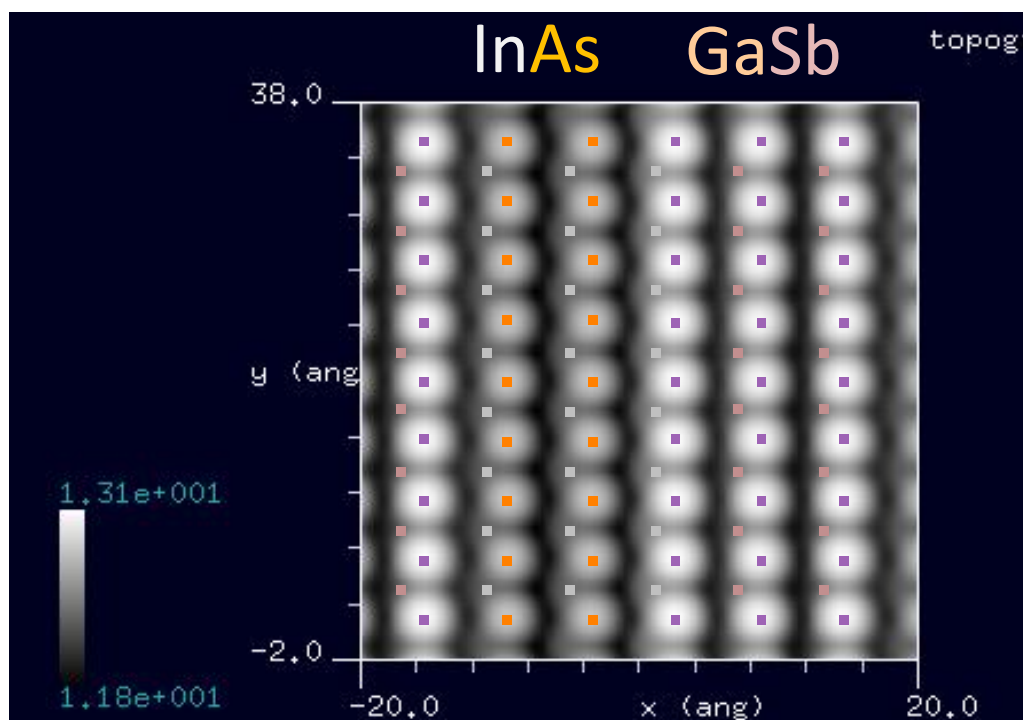


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
 試料: InAs-GaSb界面の(110)面  
 スキャンエリア:  $40 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$   
 スキャンモード: constant current STM  
 探針バイアス:  $+1.0 \text{ V}$   
 電流値:  $1000 \text{ nA}$   
 解像度:  $0.5 \text{ \AA}$

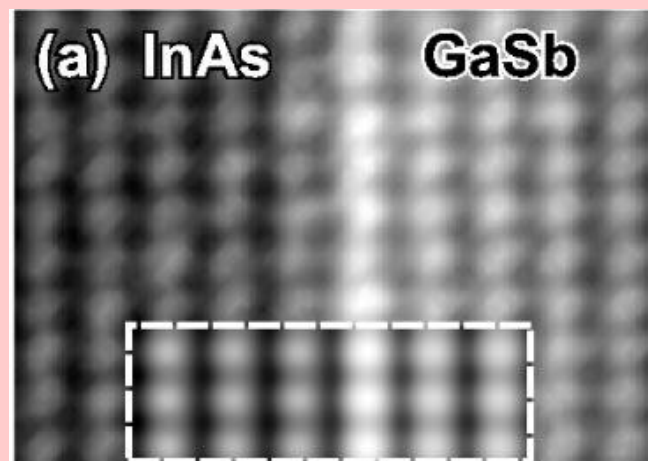
最表面の原子配置(周期的境界条件を適用)



## 計算結果



cf. Experiment

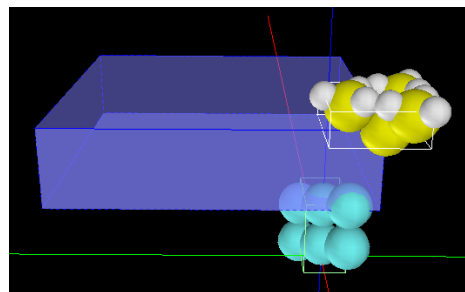


An XSTM image of an InAs-GaSb interface with InSb interfacial bonds. Inset: Simulated XSTM image of this structure. Both gray scales span about  $1 \text{ \AA}$ .

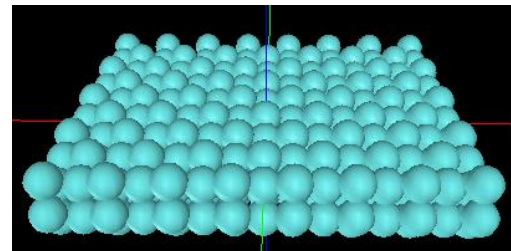
S. G. Kim, S. C. Erwin, B. Z. Noshov, L. J. Whitman, Phys. Rev. B 67, 121306(R) (2003).

# 【DFTB】Mo(111)のconstant current STM像

## シミュレートモデル

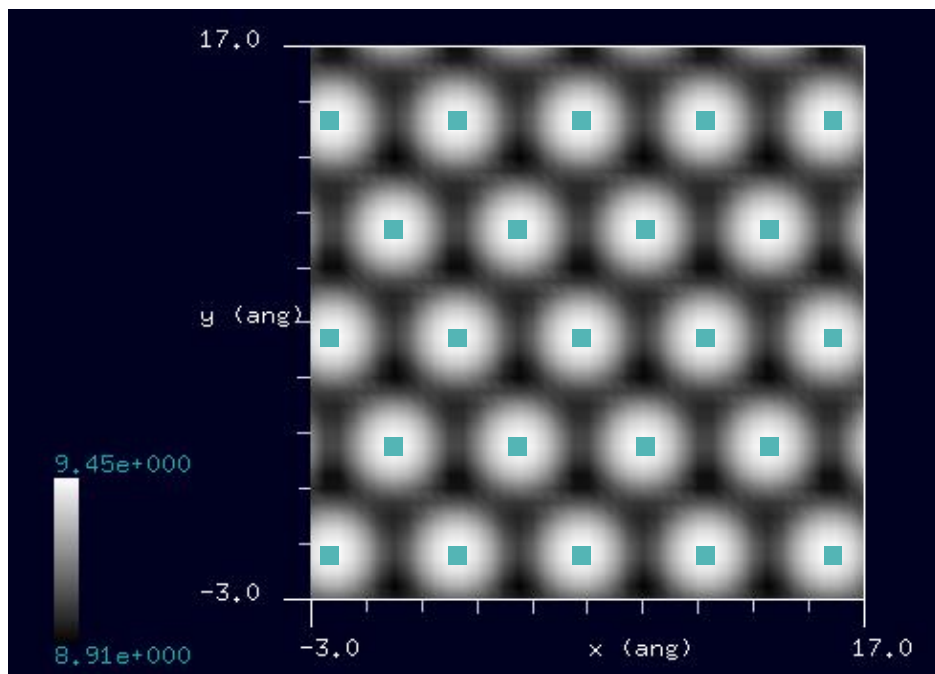


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: Mo(111)表面  
スキャンエリア:  $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +0.5 V  
電流値: 10 nA

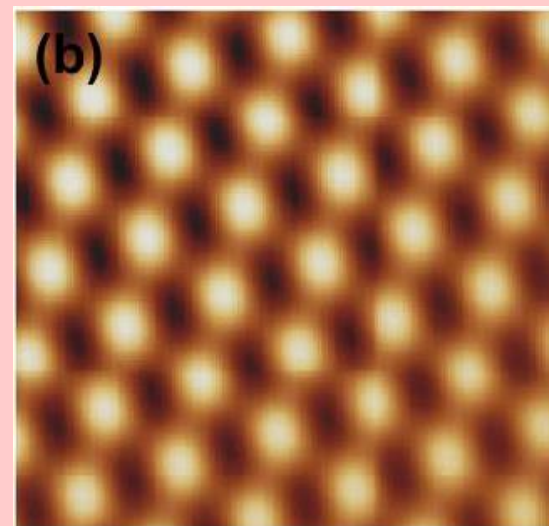


周期的境界条件を課したMo(111)モデル

## 計算結果



cf. Experiment

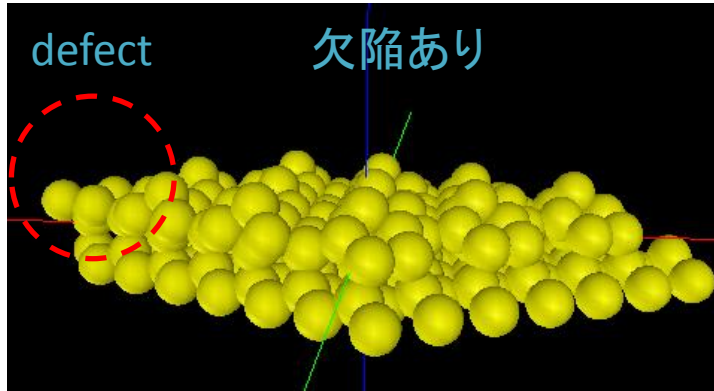
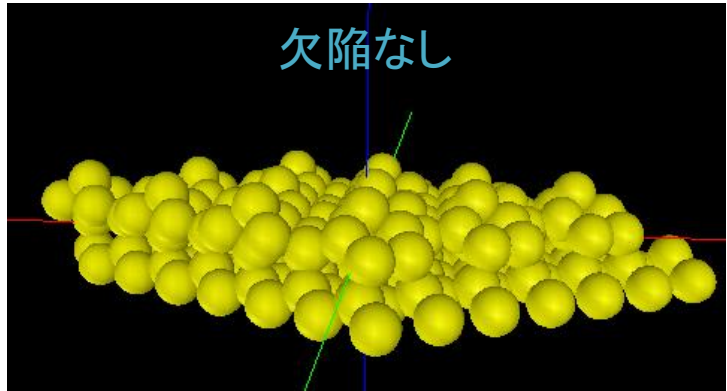


STM image of Mo(111) surface.

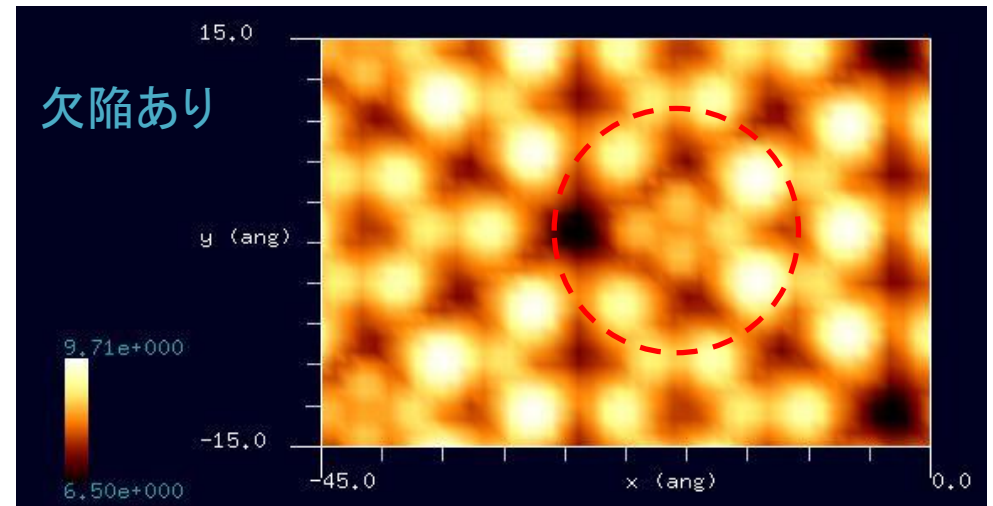
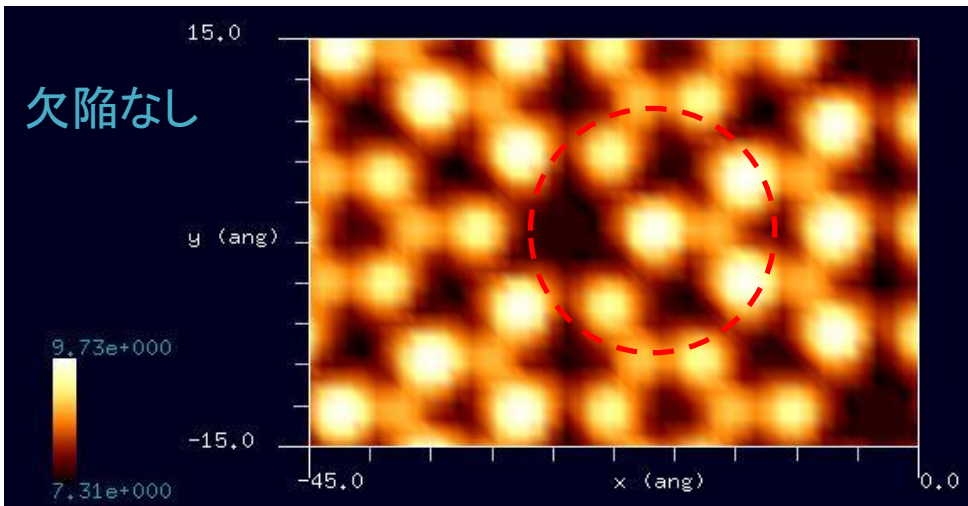
<http://www.cmu.edu/physics/stm/publ/107/LB-STM.pdf>  
Scanning Tunneling Microscopy of Metals and Semiconductors

# 【DFTB】Si表面の欠陥のconstant current STMシミュレーション

シミュレートモデル



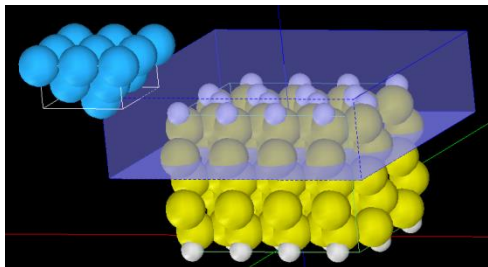
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$ 探針  
試料: Si(111)-DAS構造  
スキャンエリア:  
45 Å x 30 Å  
スキャンモード:  
constant current,  
探針バイアス: -1.0 V  
電流値: 1000 nA



最表面のSi原子の抜けたところに、2層目のSi原子の構造が現れた。



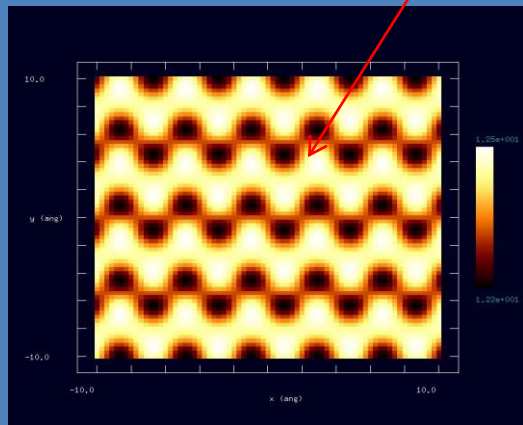
# 【DFTB】 Constant current STM image of Si(110):H



探針:  $W_{14}$   
試料: 水素終端されたSi(110)  
手法: constant current STM

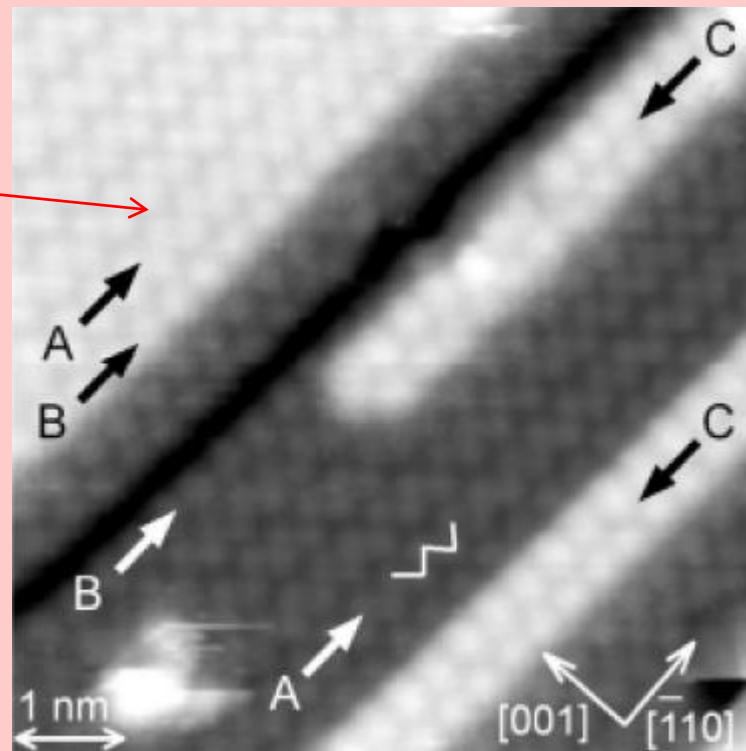
ジグザグの鎖状  
構造を再現

## Simulated result



探針バイアス+2.0V、電流 2000nA

## cf. Experiment

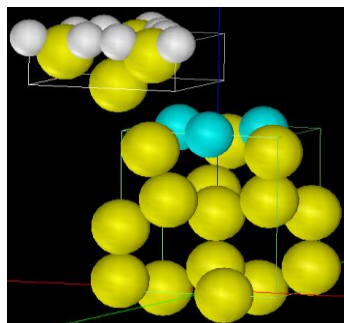


Appl. Phys. Lett. 85, 6254 (2004)

試料バイアス-2.0V、電流 0.3nA

# 【DFTB】Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -AgのSTM像

Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -AgのSTM像は、正バイアスか負バイアスかで明るく観察されるサイトが変わる。

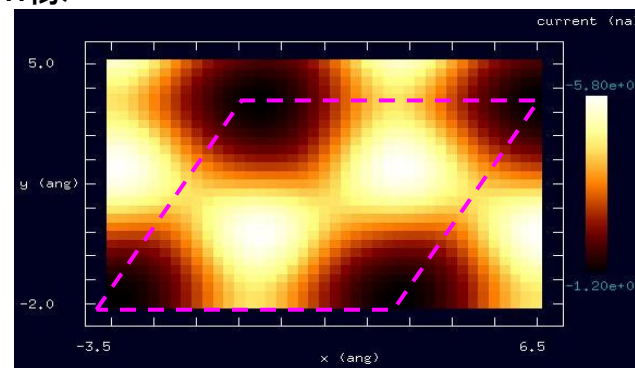


探針 ( $\text{Si}_4\text{H}_9$ ) と試料

## 探針の電圧が負の時のSTM像

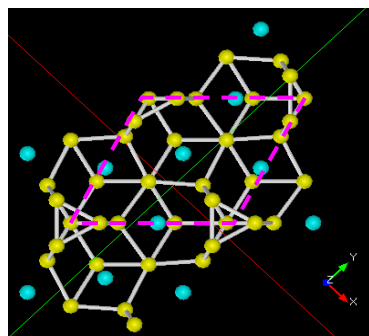


文献[1]でのSTM像  
(empty state)



探針電圧:-0.1[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]でのシミュレーション結果

Ag原子の3量体の成す三角形の中心が明るく観察されている。

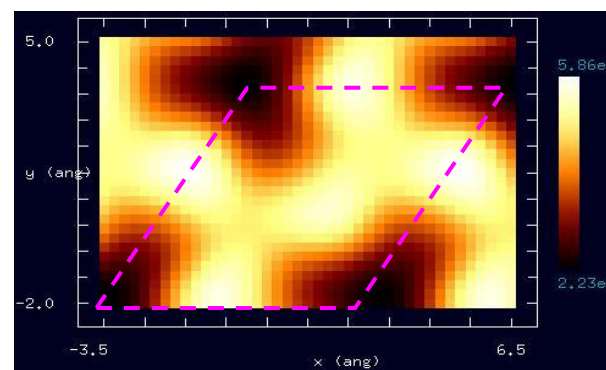


ピンクの菱形が  
単位セル

## 探針の電圧が正の時のSTM像



文献[1]でのSTM像  
(filled state)

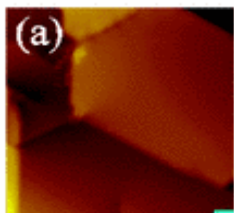


探針電圧:0.3[V], 探針 - 試料間距離:2.0[Å]でのシミュレーション結果

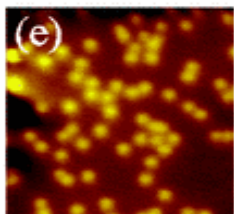
# 【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(1)

topo

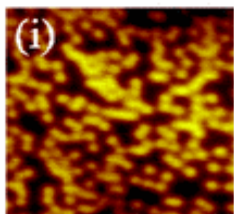
$\theta = 0.0000\text{ML}$



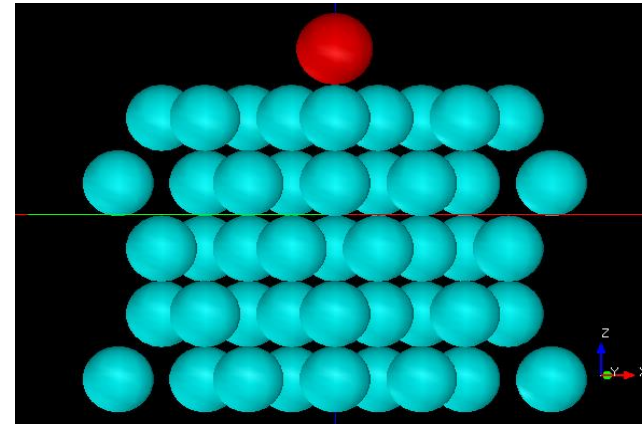
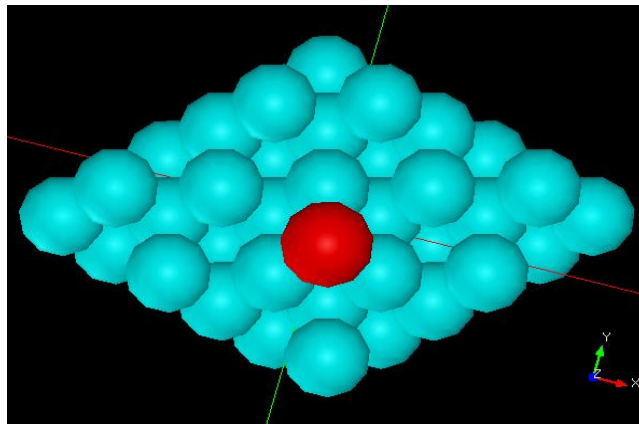
$\theta = 0.0265\text{ML}$



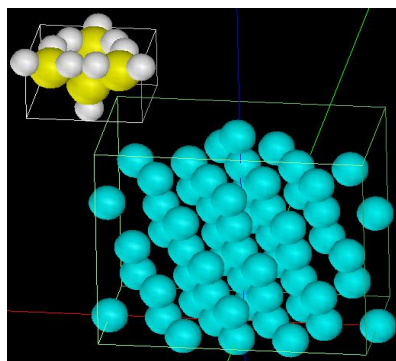
$\theta = 0.0889\text{ML}$



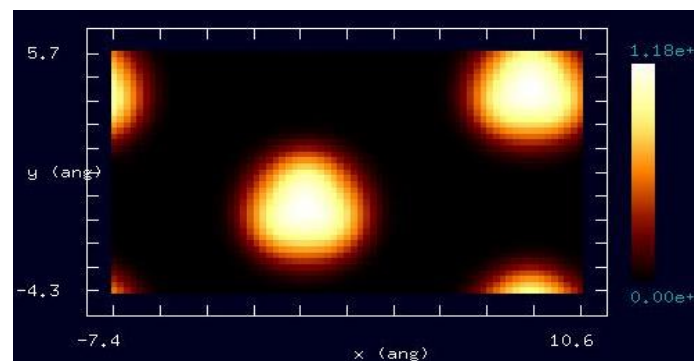
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して1つのBiがある場合  
(Ag(111)上に置いた場合)



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



探針( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )と試料



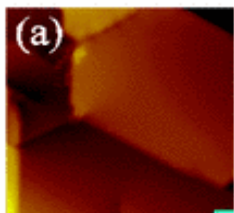
探針電圧:0.4[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]  
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

文献[2]でのSTM像  
 $V_s = -0.4\text{[V]}$ ,  $I_t = 0.3\text{[nA]}$

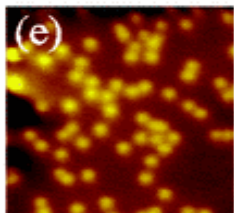
# 【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(2)

topo

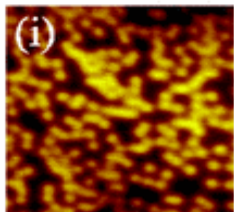
$\theta = 0.0000\text{ML}$



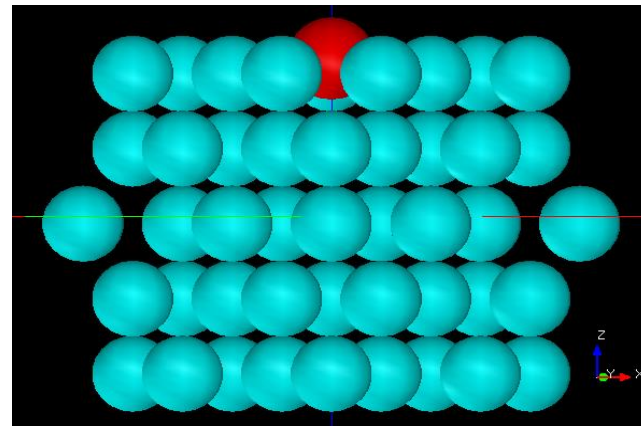
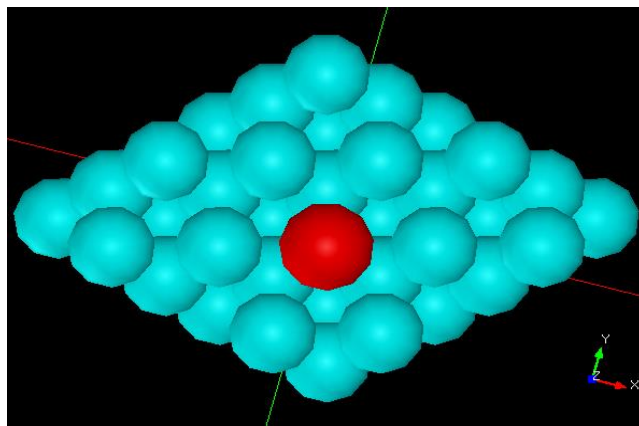
$\theta = 0.0265\text{ML}$



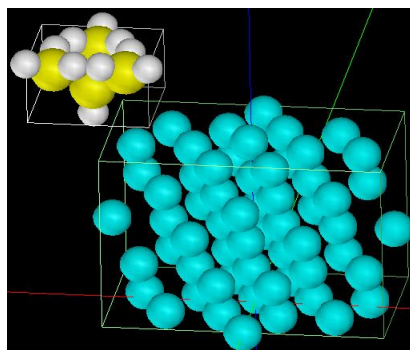
$\theta = 0.0889\text{ML}$



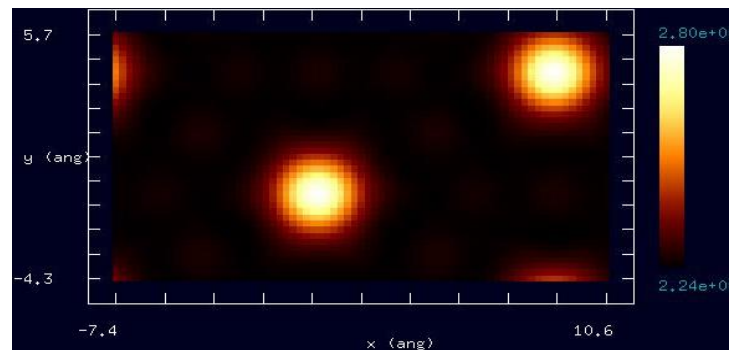
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して1つのBiがある場合  
(表面のAgと置換した場合)



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



探針( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )と試料



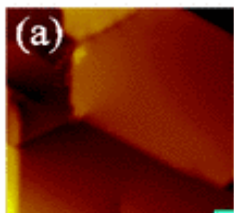
探針電圧:0.4[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]  
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

文献[2]でのSTM像  
 $V_s = -0.4\text{[V]}$ ,  $I_t = 0.3\text{[nA]}$

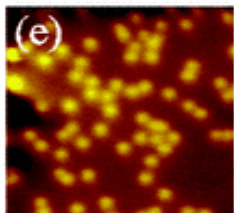
# 【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(3)

topo

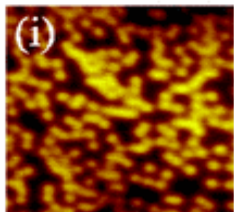
$\theta = 0.0000\text{ML}$



$\theta = 0.0265\text{ML}$

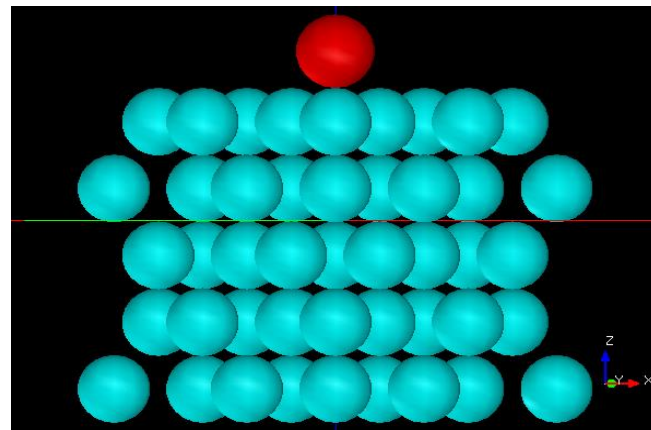
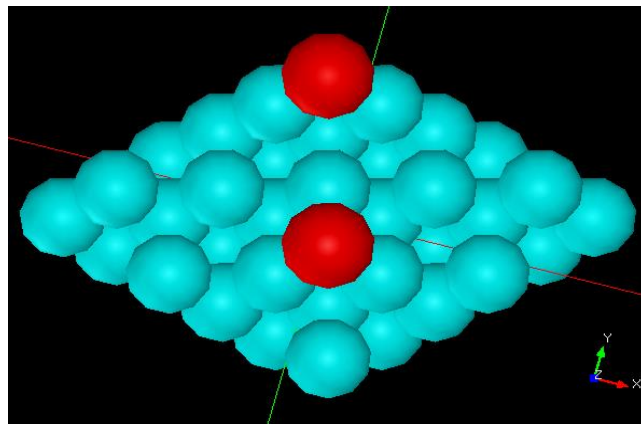


$\theta = 0.0889\text{ML}$

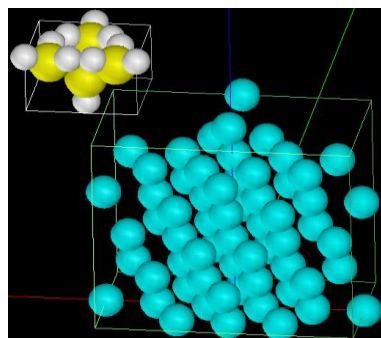


文献[2]でのSTM像  
 $V_s = -0.4\text{[V]}$ ,  $I_t = 0.3\text{[nA]}$

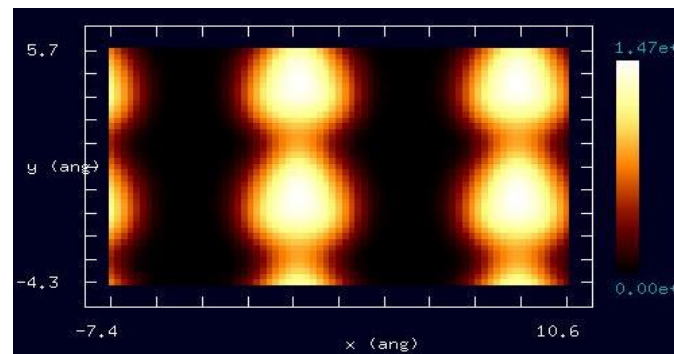
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して2つのBiがある場合  
 (Ag(111)上に置いた場合)



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



探針( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )と試料

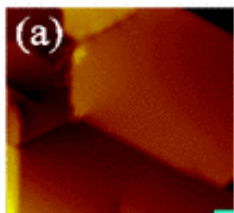


探針電圧:  $0.4\text{[V]}$ , 探針 - 試料間距離:  $3.0\text{[Å]}$   
 でのトンネル電流像のシミュレーション結果

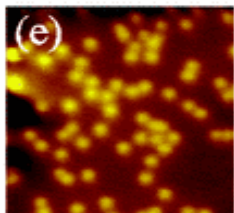
# 【DFTB】Ag(111)上の任意の位置に置かれたBi原子のSTM像(4)

topo

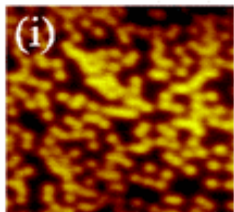
$\theta = 0.0000\text{ML}$



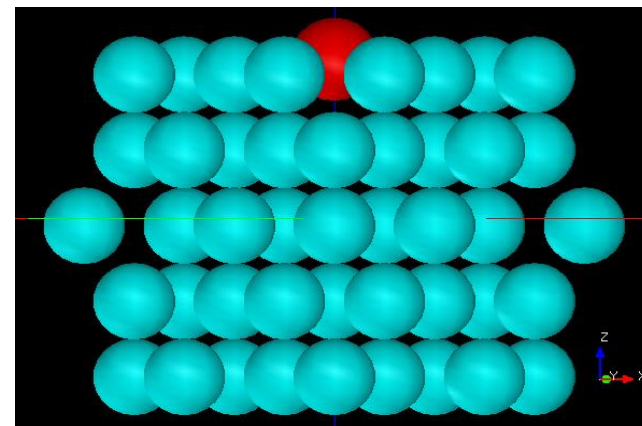
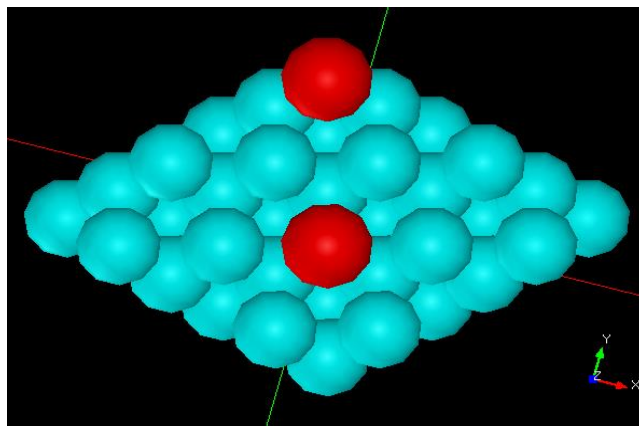
$\theta = 0.0265\text{ML}$



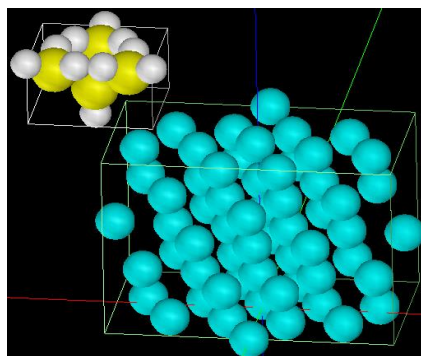
$\theta = 0.0889\text{ML}$



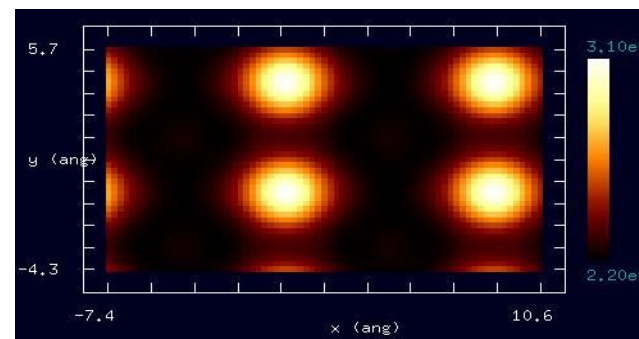
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造4単位セルに対して2つのBiがある場合  
(表面のAgと置換した場合)



シミュレーションに用いたモデルを上から見た図と横から見た図



探針( $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ )と試料

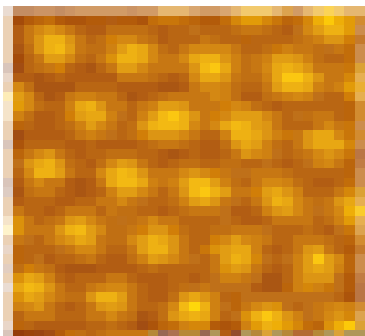


探針電圧:0.4[V], 探針 - 試料間距離:3.0[Å]  
でのトンネル電流像のシミュレーション結果

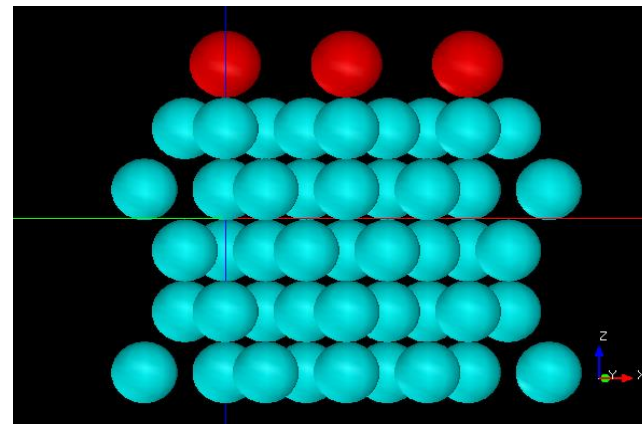
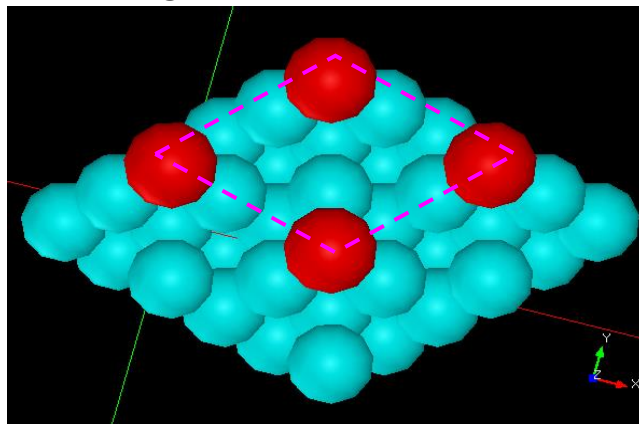
文献[2]でのSTM像  
 $V_s = -0.4\text{[V]}$ ,  $I_t = 0.3\text{[nA]}$

# 【DFTB】Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -BiのSTM像(1)

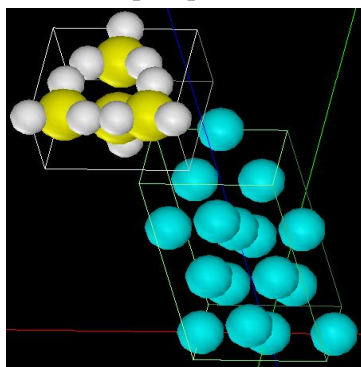
Ag(111)上にBiを置いた場合



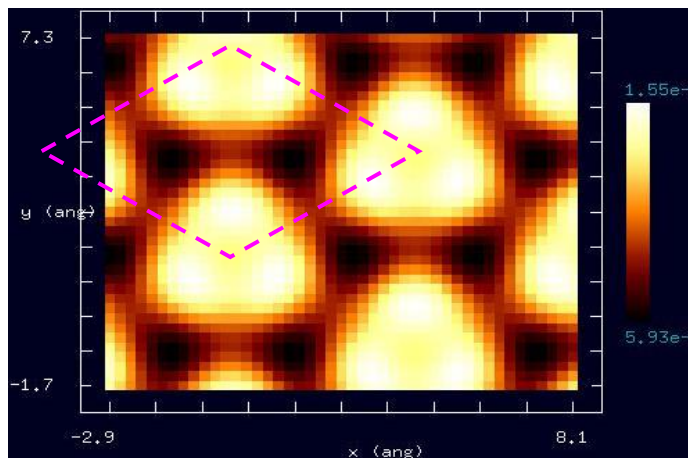
文献[3]でのSTM像  
電圧記述なし,  
電流0.5[nA]



シミュレーションに用いたモデル(ピンクの破線が単位セル)を上から見た図と横から見た図



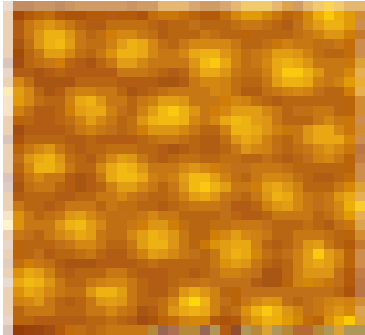
探針(Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)と試料



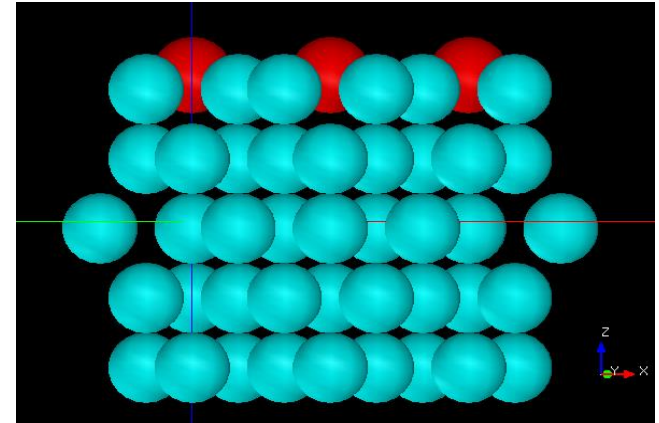
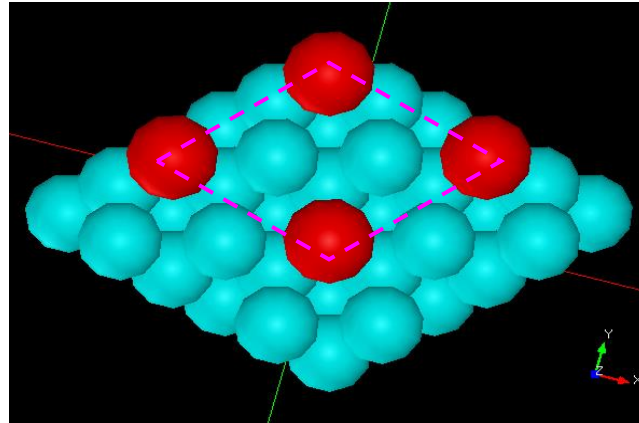
探針電圧:0.003[V],  
探針 - 試料間距離:3.0[Å]での  
トンネル電流像のシミュレーション結果

# 【DFTB】Ag(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -BiのSTM像(2)

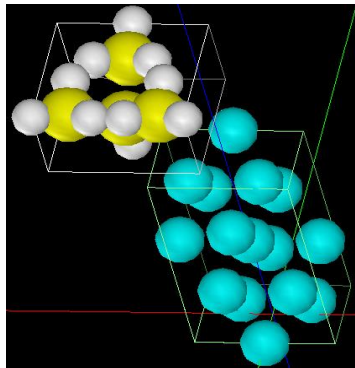
表面のAgとBiが置換した場合



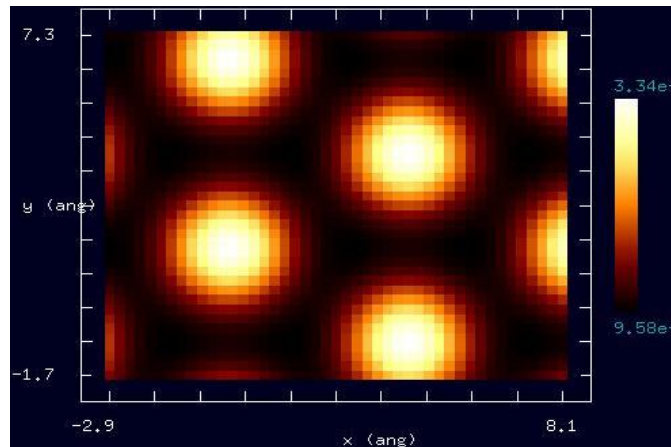
文献[3]でのSTM像  
電圧記述なし,  
電流0.5[nA]



シミュレーションに用いたモデル(ピンクの破線が単位セル)を上から見た図と横から見た図



探針(Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)と試料

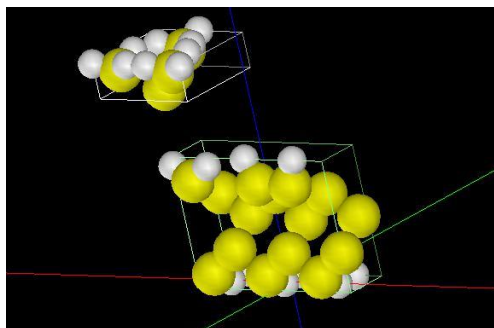


探針電圧:0.003[V],  
探針 - 試料間距離:3.0[Å]での  
トンネル電流像のシミュレーション結果

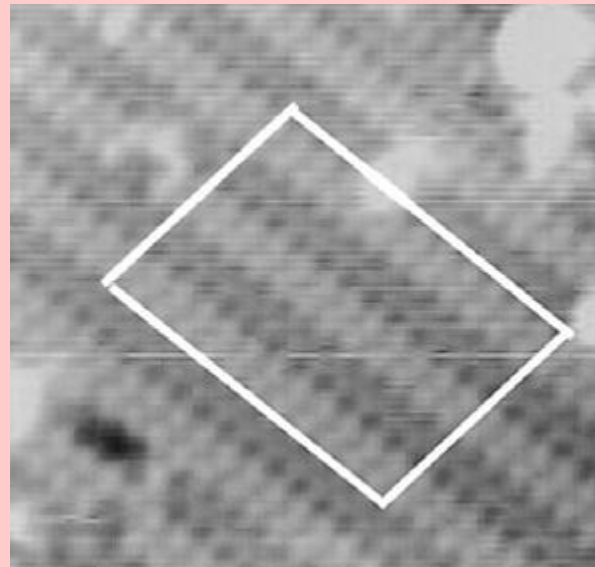


# 【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant height STM像シミュレーション

探針:	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
試料表面:	Si(001)-3x1:H
スキャンモード:	constant height STM
探針-試料間の距離:	3.4 Å
探針バイアス:	+2.73 V
スキャンエリア:	18.0 Å x 11.5 Å

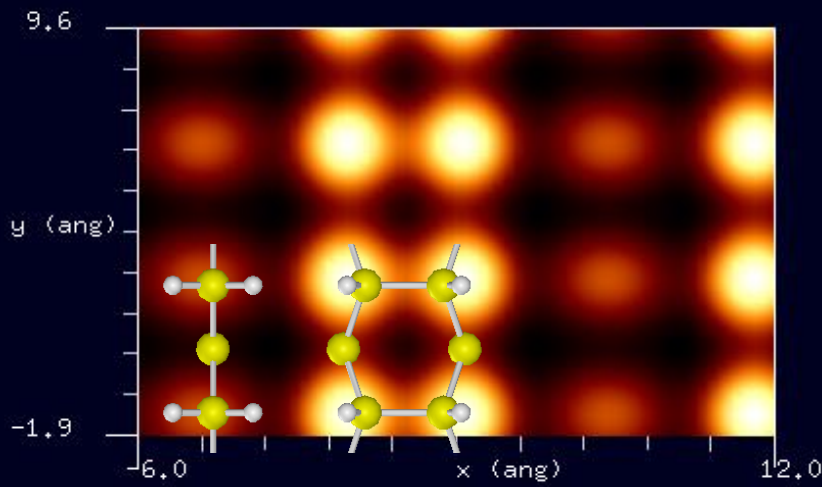


cf. Experiment



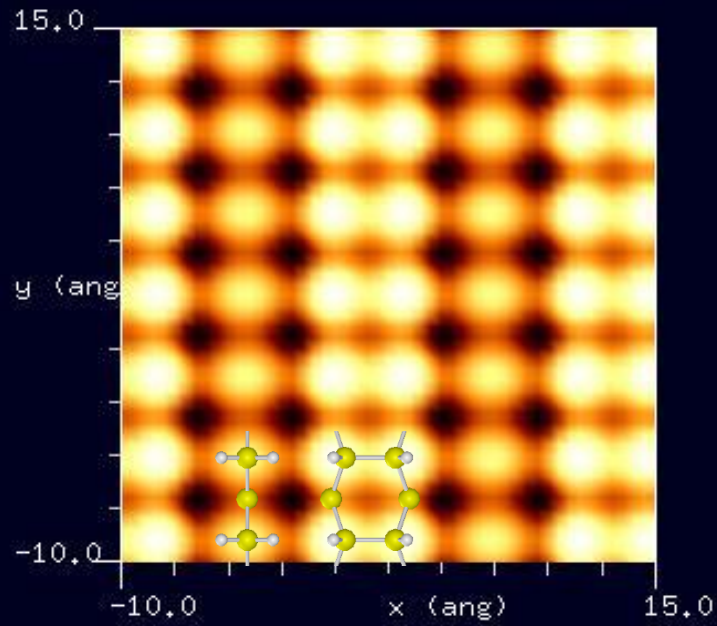
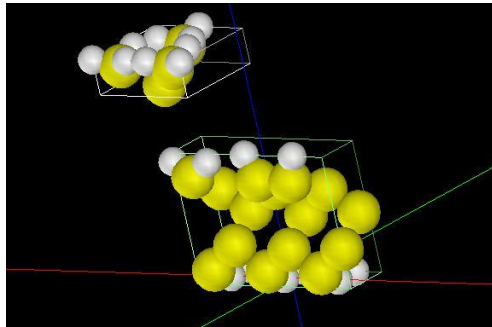
H/Si(100)-3x1 表面のconstant current STM像。  
サンプルバイアスは+3.5 V。  
電流値は不明。

九州工業大学学術機関リポジトリ  
Khan, Arifur Rahman,  
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with  
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

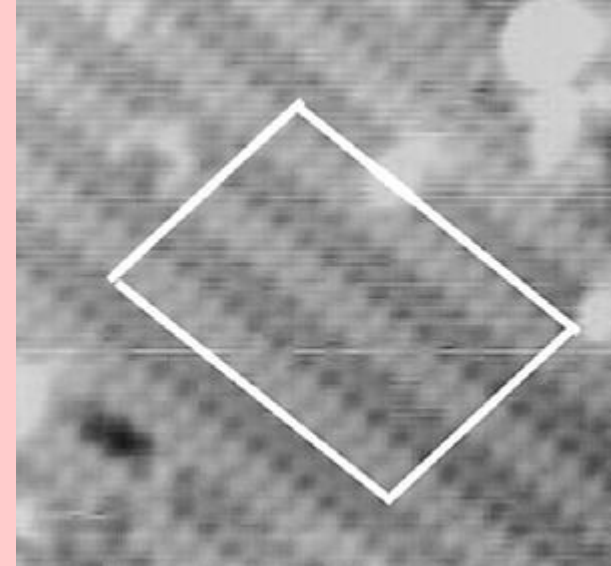


# 【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant current STM像シミュレーション

探針:	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
試料表面:	Si(001)-3x1:H
スキャンモード:	constant current STM
探針バイアス:	+2.73 V
電流値:	1000 nA
スキャンエリア:	25 Å x 25 Å



cf. Experiment



H/Si(100)-3x1 表面のconstant current STM像。  
サンプルバイアスは+3.5 V。  
電流値は不明。

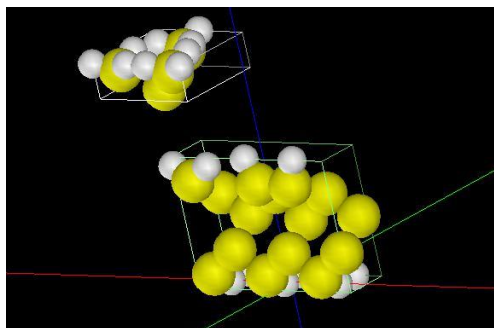
九州工業大学学術機関リポジトリ

Khan, Arifur Rahman,

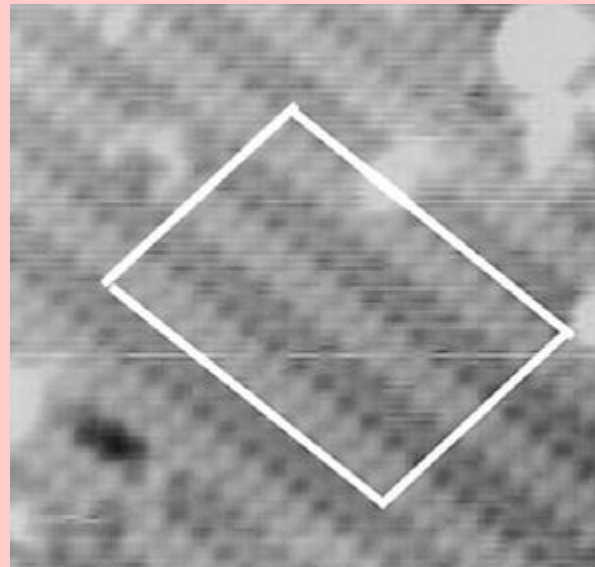
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with  
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

# 【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant height STM像シミュレーション

探針:	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
試料表面:	Si(001)-3x1:H
スキャンモード:	constant height STM
探針-試料間の距離:	3.4 Å
探針バイアス:	+3.5 V
スキャンエリア:	25 Å x 25 Å

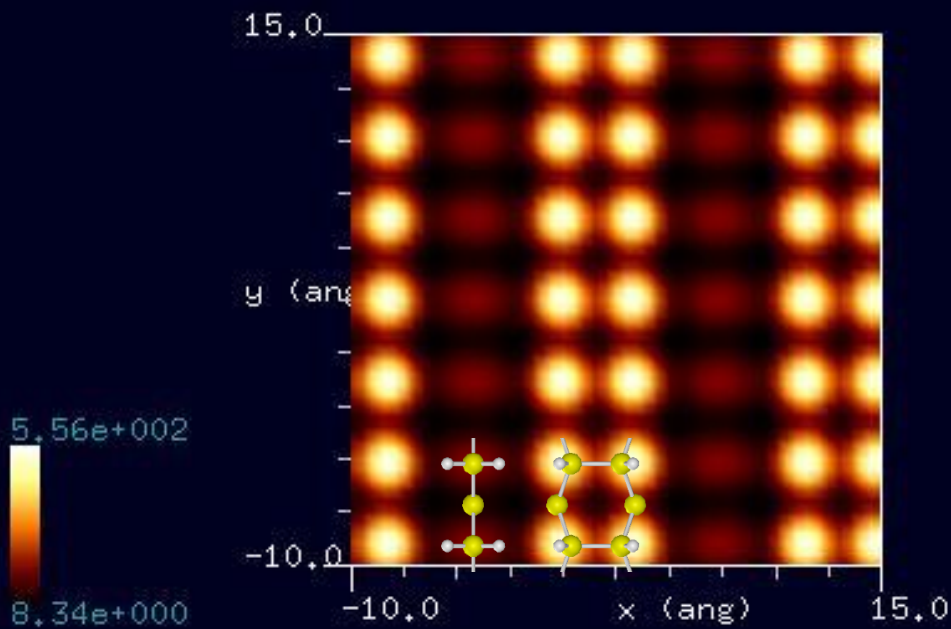


cf. Experiment



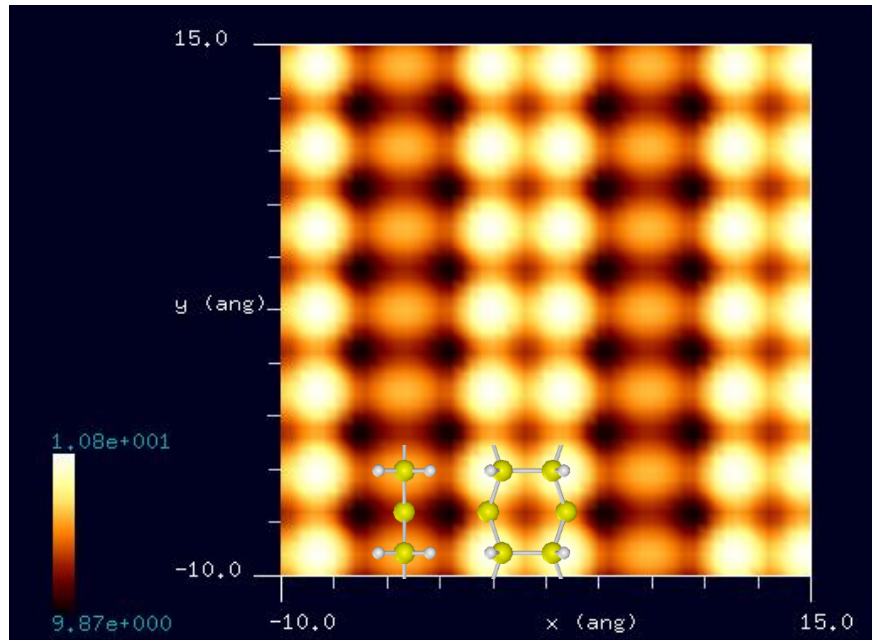
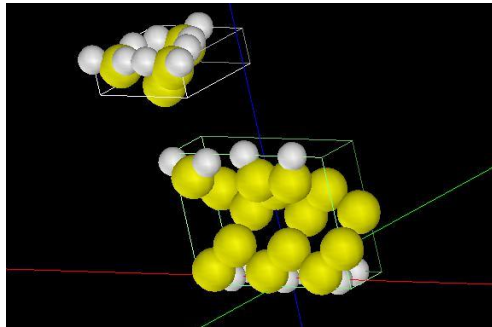
H/Si(100)-3x1 表面のconstant current STM像。  
サンプルバイアスは+3.5 V。  
電流値は不明。

九州工業大学学術機関リポジトリ  
Khan, Arifur Rahman,  
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with  
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

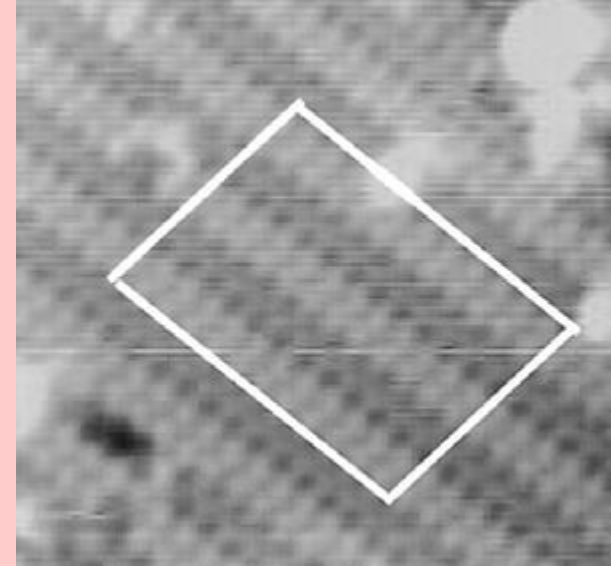


# 【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant current STM像シミュレーション

探針:	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
試料表面:	Si(001)-3x1:H
スキャンモード:	constant current STM
探針バイアス:	+3.5 V
電流値:	1000 nA
スキャンエリア:	25 Å x 25 Å



cf. Experiment



H/Si(100)-3x1 表面のconstant current STM像。  
サンプルバイアスは+3.5 V。  
電流値は不明。

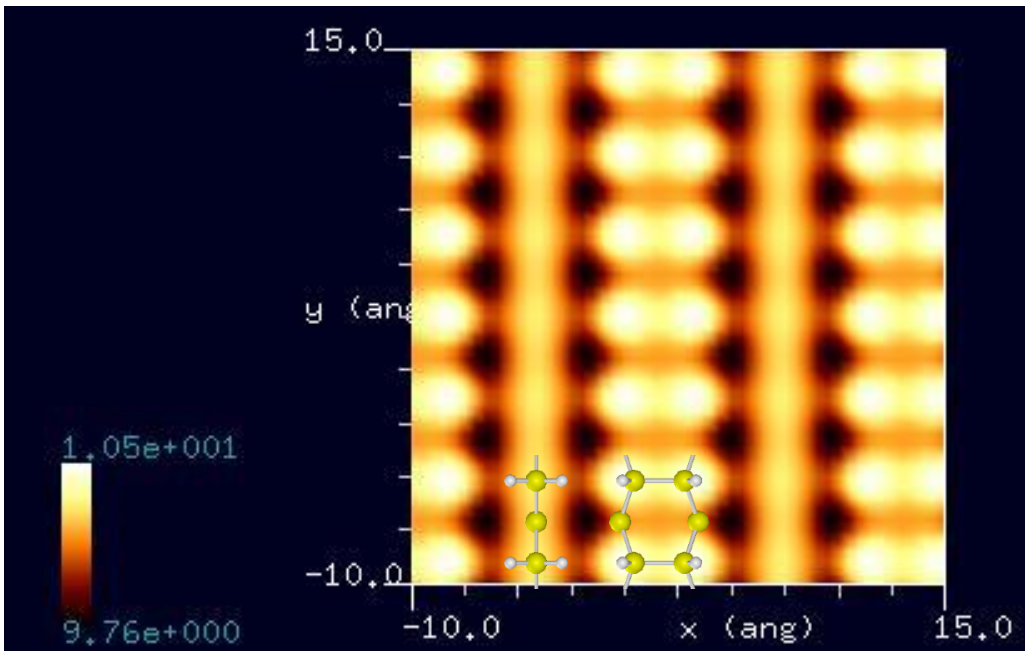
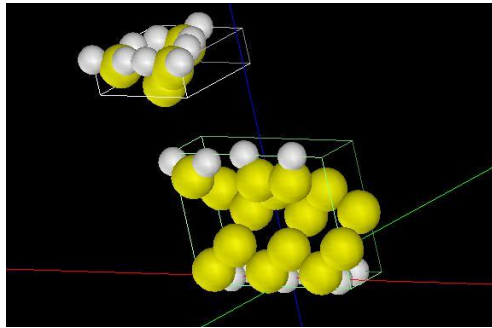
九州工業大学学術機関リポジトリ

Khan, Arifur Rahman,

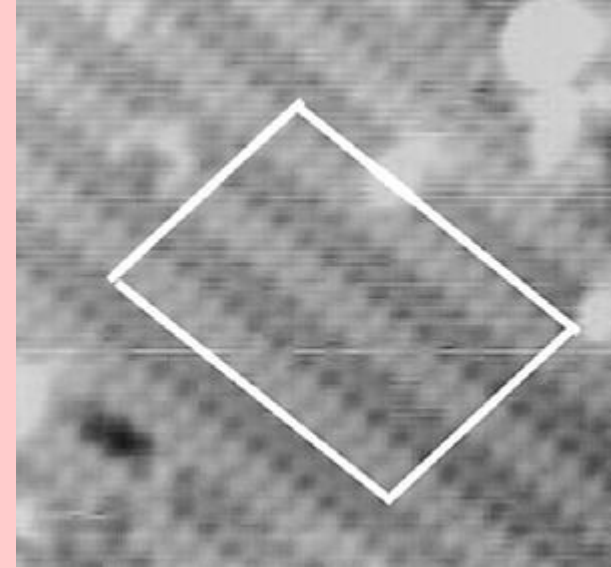
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with  
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

# 【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant current STM像シミュレーション

探針:	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
試料表面:	Si(001)-3x1:H
スキャンモード:	constant current STM
探針バイアス:	-3.5 V
電流値:	1000 nA
スキャンエリア:	25 Å x 25 Å



cf. Experiment

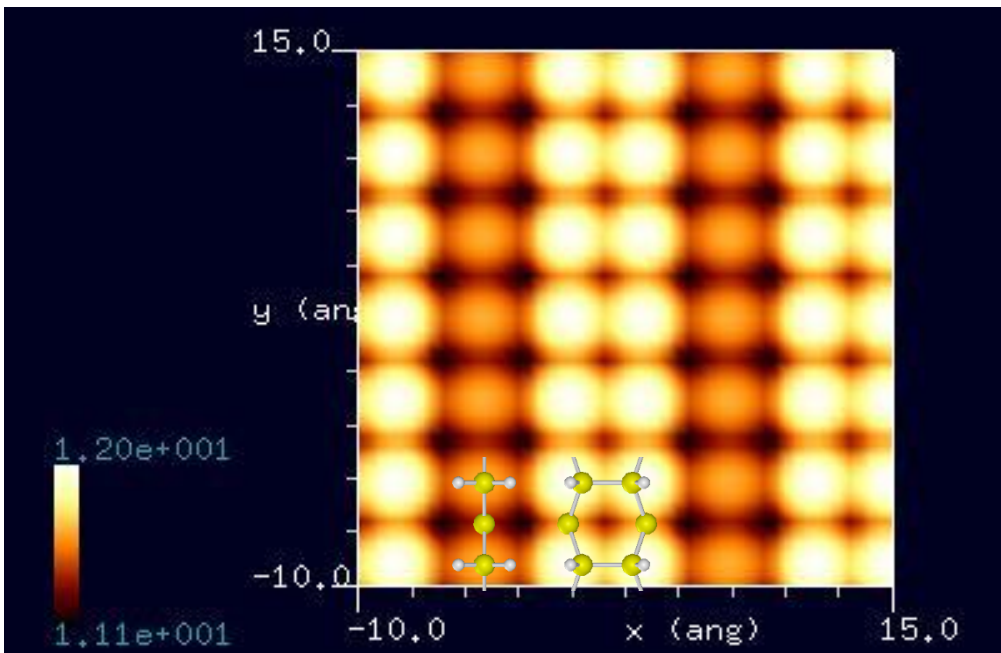
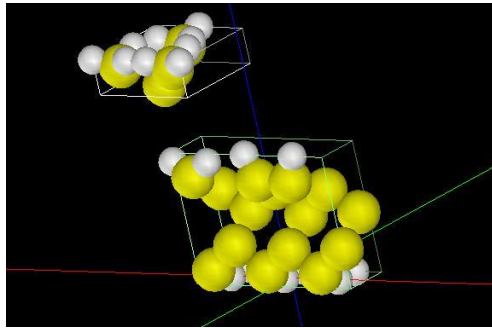


H/Si(100)-3x1 表面のconstant current STM像。  
サンプルバイアスは+3.5 V。  
電流値は不明。

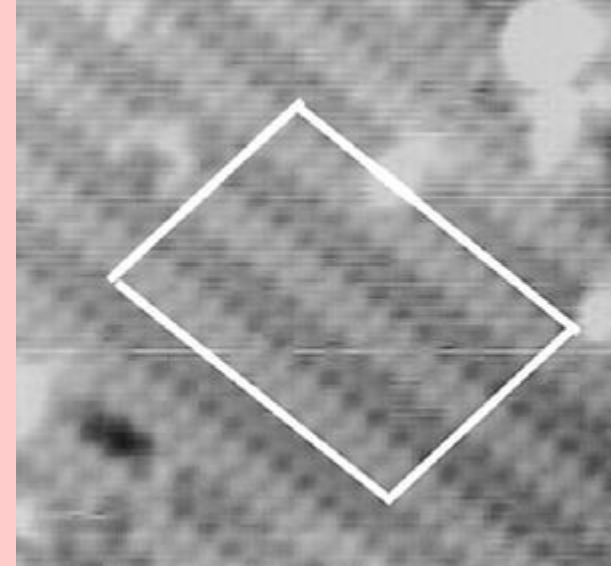
九州工業大学学術機関リポジトリ  
Khan, Arifur Rahman,  
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with  
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

# 【DFTB】Si(001)-3x1:H表面のconstant current STM像シミュレーション

探針:	Si <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
試料表面:	Si(001)-3x1:H
スキャンモード:	constant current STM
探針バイアス:	-3.5 V
電流値:	1 nA
スキャンエリア:	25 Å x 25 Å



cf. Experiment



H/Si(100)-3x1 表面のconstant current STM像。  
サンプルバイアスは+3.5 V。  
電流値は不明。

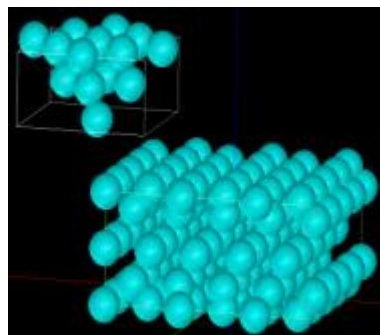
九州工業大学学術機関リポジトリ  
Khan, Arifur Rahman,  
Reaction of atomic hydrogen and oxygen with  
deuteriumcovered silicon(D/Si)surfaces. (2008)

# 【DFTB】Au(001)再構成表面のSTM観察とシミュレーション

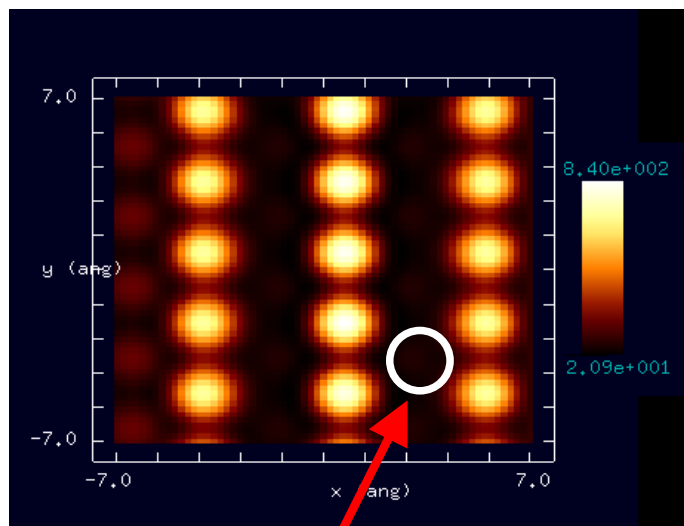
## DFTB

### 探針・試料モデル

探針: Au<sub>14</sub>  
試料表面: Au(001)-5x1 reconstructed  
探針-試料間の距離: 4 Å  
バイアス電圧(探針の電位): +0.7 V



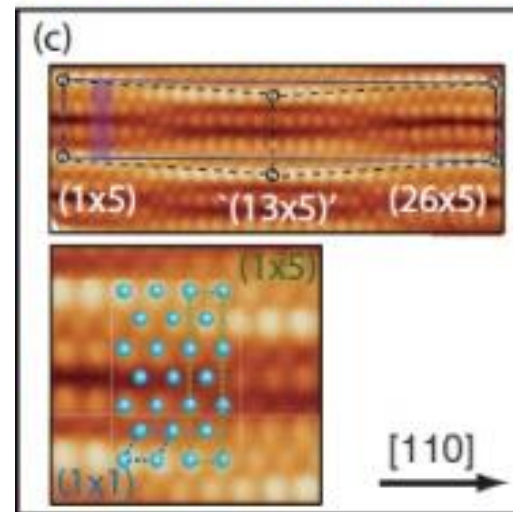
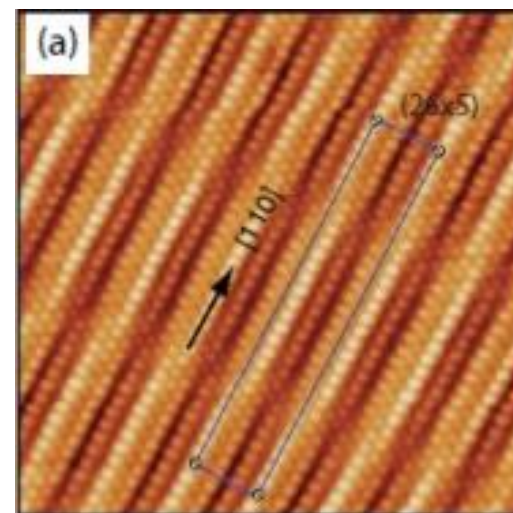
### STM像の計算結果



原子は存在するのに、電流があまり流れていない。

電荷の移動が起こっている

## 実験



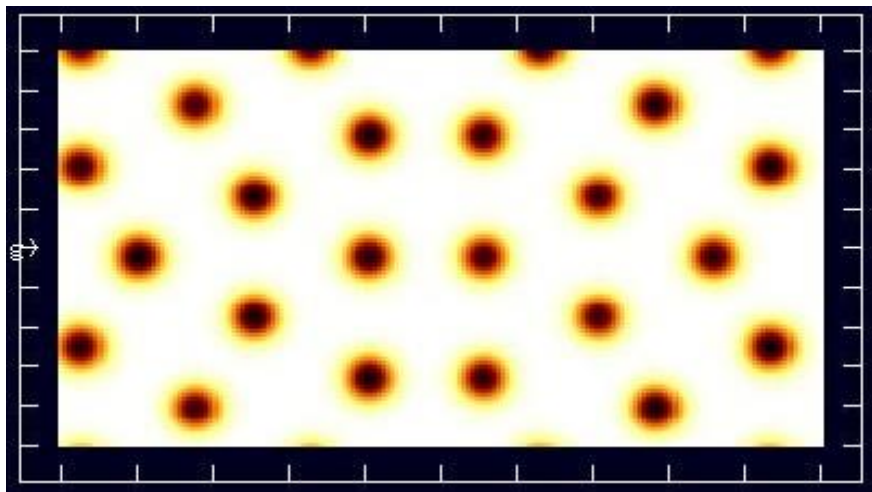
類似

S. Bengió *et al.*, Phys. Rev. B **86**, 045426 (2012).  
Au(100)-26x5 reconstructed

## DFTBソルバの特徴

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

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

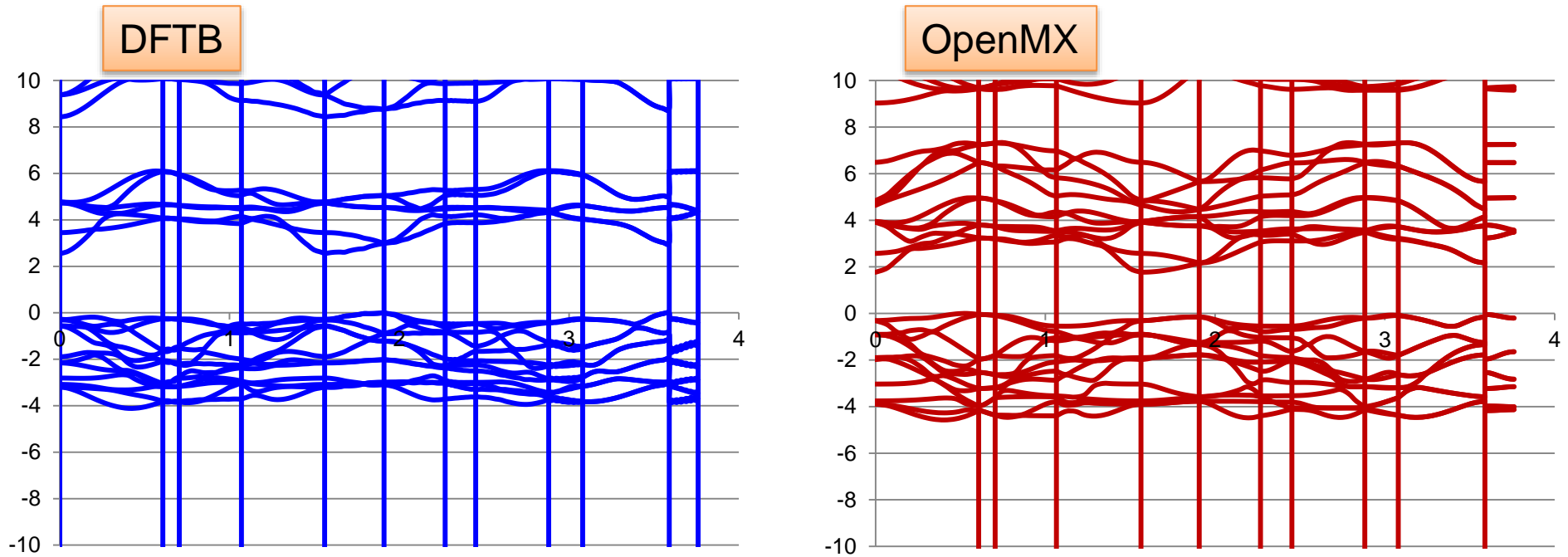


このように、DFTBソルバは計算精度を犠牲にしている面があるのですが、それでも、一般的な第一原理計算ソフトによる電子状態シミュレーションの計算精度と比較して、遜色のない性能を持っています



## DFTBソルバのベンチマークテスト

DFTBソルバとOpenMXで、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )のバンド構造を計算した結果の比較



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

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

DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

## Part7: 触媒物質の観察

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

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

結晶構造を作成

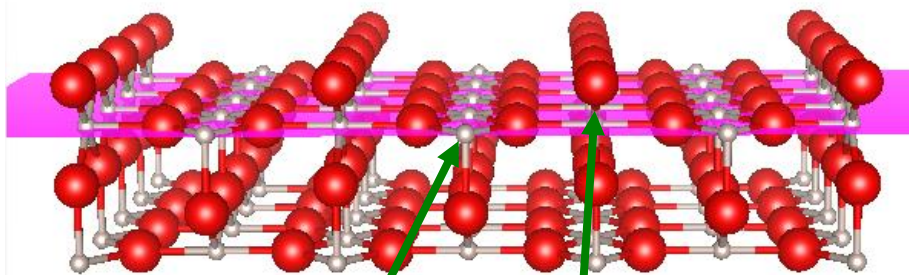
DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

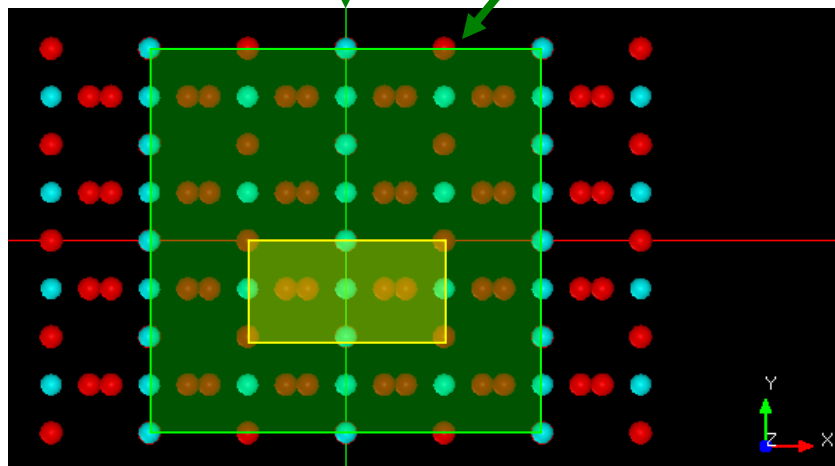
# 【DFTB】高さ一定モードによるRuO<sub>2</sub>(110) 表面のトンネル電流像STMシミュレーション

DFTB

試料表面: RuO<sub>2</sub>(110)

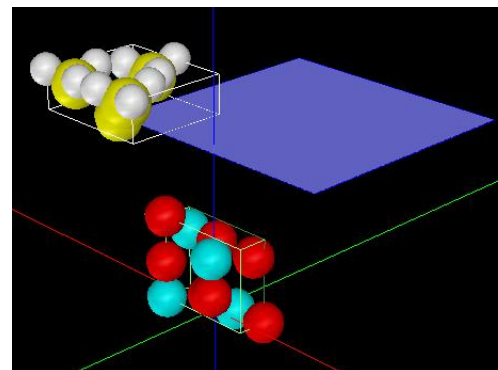


1f-cus-Ru:  
(1-fold coordinatively unsaturated sites)      O<sub>br</sub>: bridging oxygen



並進対称性によって拡張した試料モデルを上から見た図。  
黄色の枠が単位格子。緑色の枠がスキャンエリアを表す。

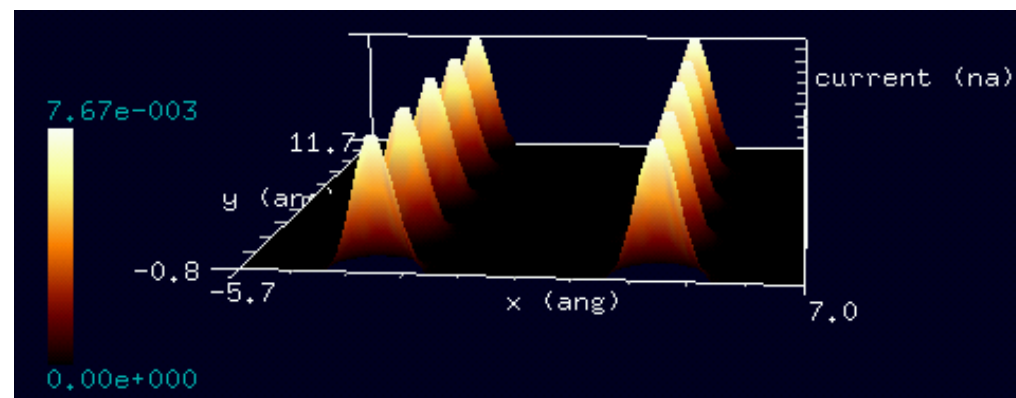
探針・試料モデル



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料表面: RuO<sub>2</sub>(110)  
探針高さ: 8.5 Å  
探針バイアス: +0.01 V

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

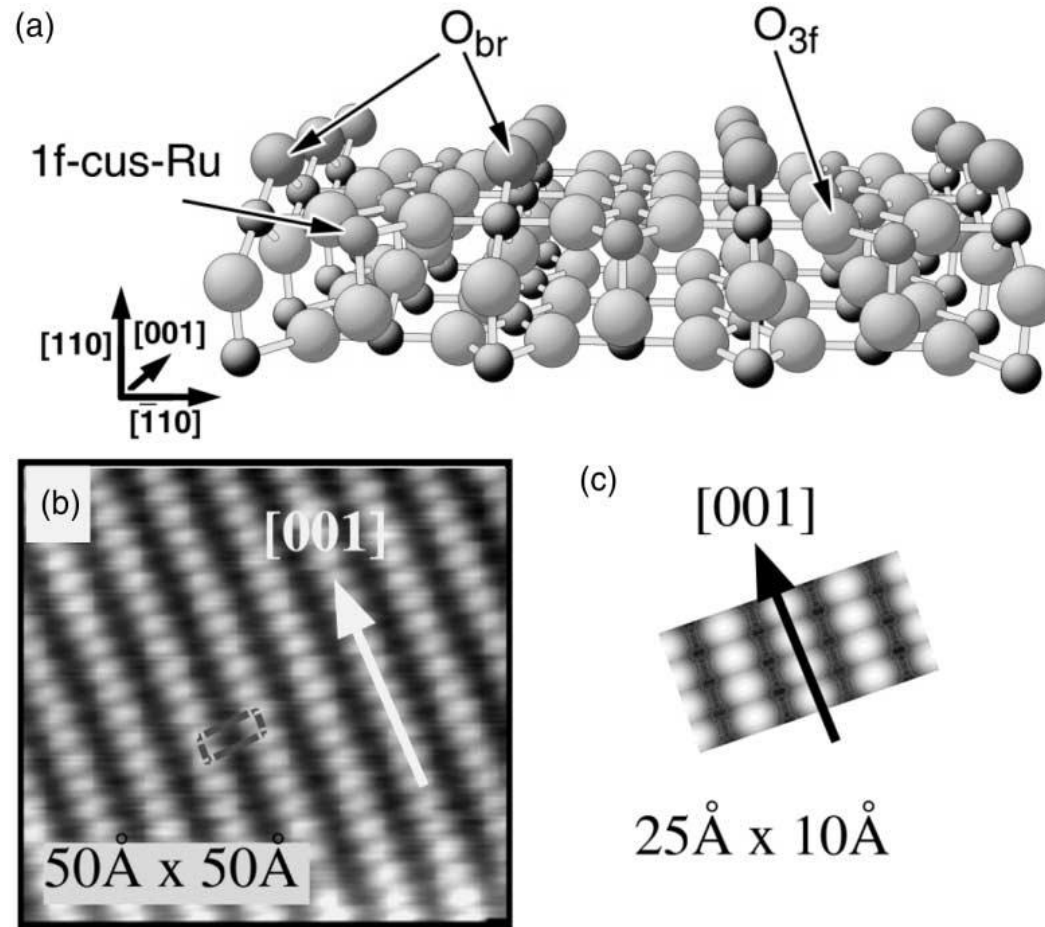
高さ一定モード、トンネル電流像の計算結果



電流値0.0~0.00767 nA

# 【DFTB】 Constant current モードによるRuO<sub>2</sub>(110) 表面のSTM観察

## Experiment



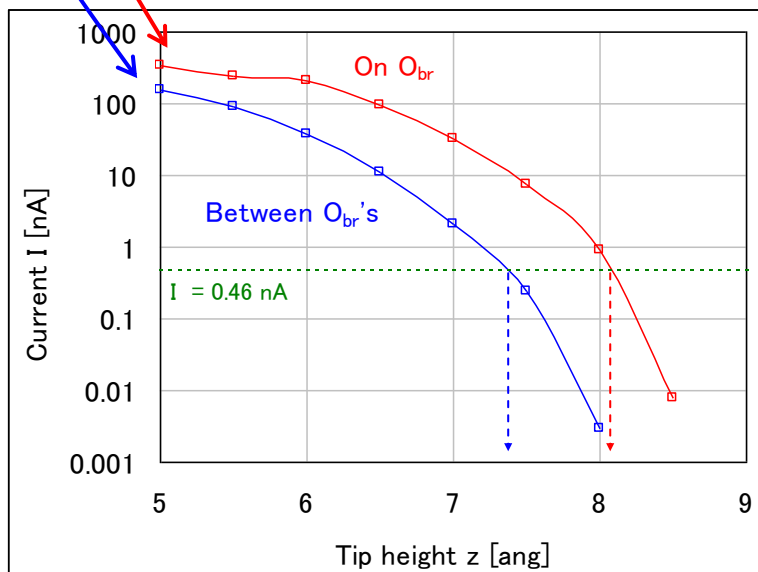
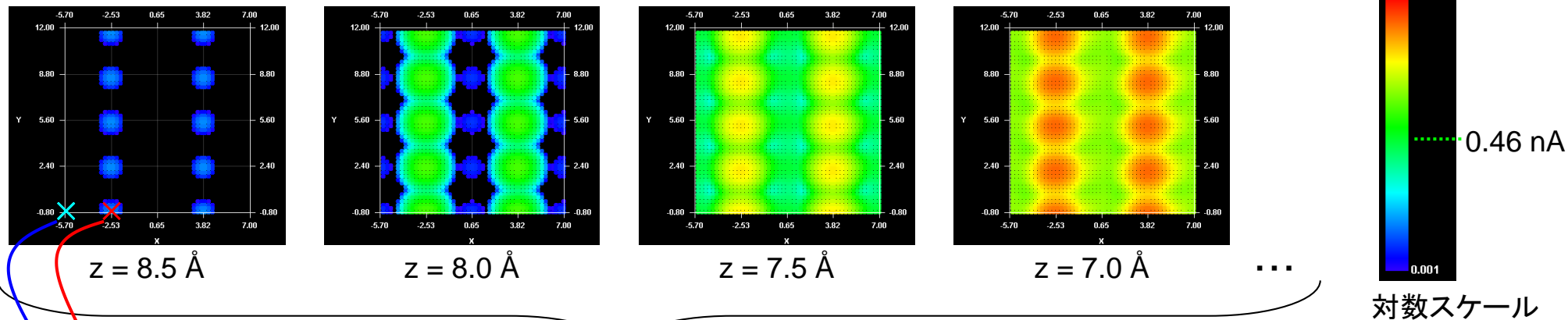
Experimental STM image (constant current mode, taken at RT) of a stoichiometric RuO<sub>2</sub>(1 1 0) surface:  $50\text{Å} \times 50\text{Å}$ ,  $U = -0.01\text{ V}$ ,  $I = 0.46\text{ nA}$ .

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

# 【DFTB】 Constant current モードによるRuO<sub>2</sub>(110) 表面のSTMシミュレーション

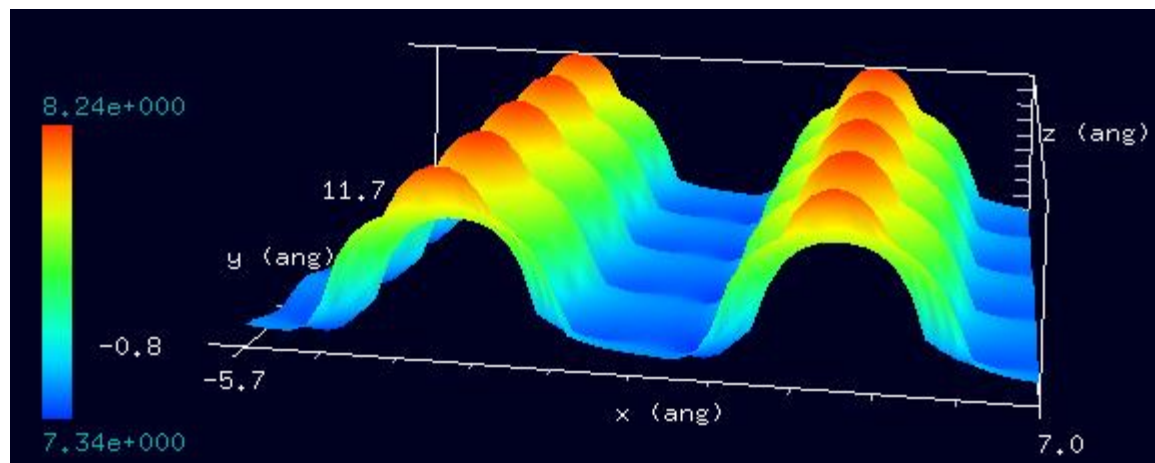
DFTB

探針高さを8.5 Åから5.0 Åまで0.5 Åずつ変化させながら、バイアス一定 (+0.01 V)、高さ一定モードで得られたトンネル電流像。色の変化は対数スケールに取っており、青が0.001 nA、赤が100.0 nAに対応する。



Current vs. tip height

試験的にプログラムを組み、一定の電流 0.46 nAとなる探針高さを求めた。

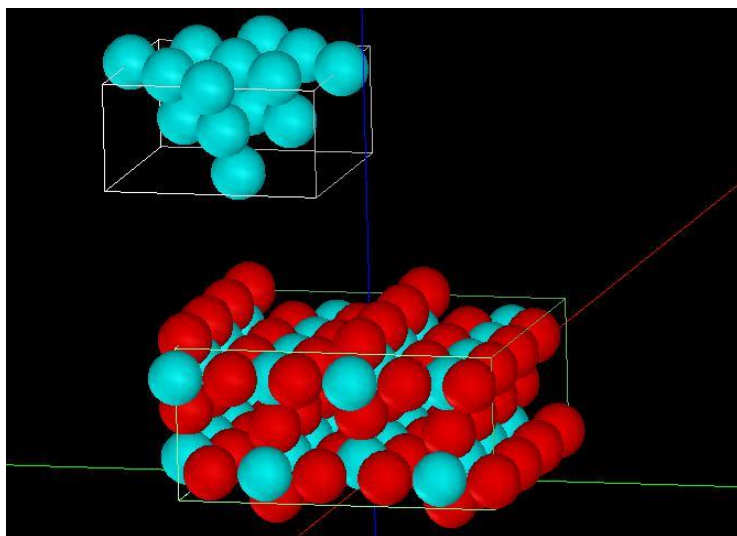


Constant currentモードは今後DFTBソルバーに搭載される予定。

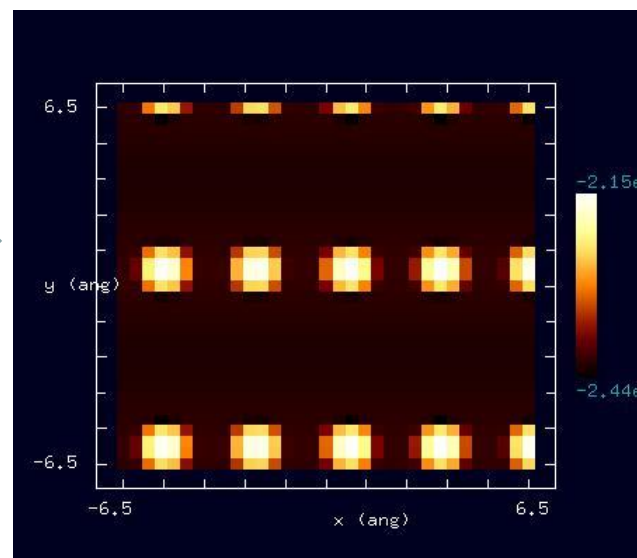
# 【DFTB】TiO<sub>2</sub>(110)表面のLCPD像

**DFTB** KPFMを用いて、TiO<sub>2</sub>(110)表面のLCPD像を計算

探針: Pt<sub>14</sub>  
試料表面: TiO<sub>2</sub>(110)



探針・試料モデル

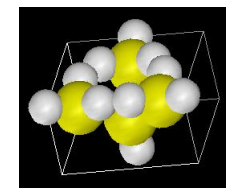
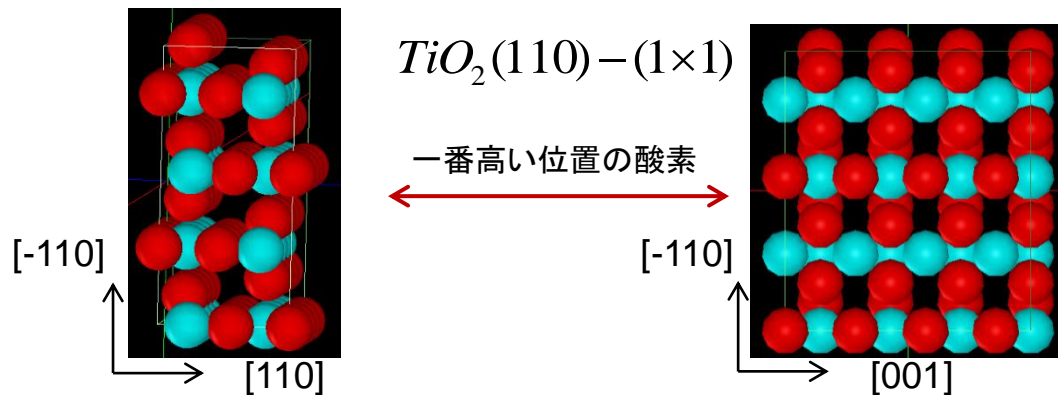


LCPD像のシミュレーション結果

TiO<sub>2</sub>結晶形状データは、SetModelで簡単に作成できます

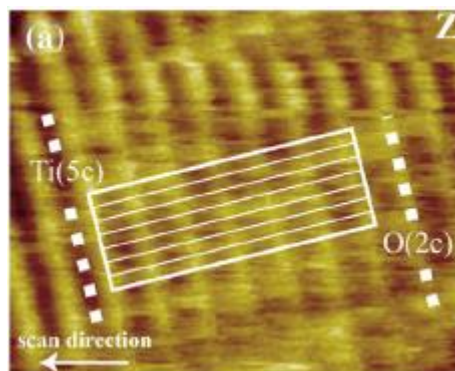
# 【DFTB】TiO<sub>2</sub>(110)面のAFM, KPFM観察とシミュレーション

探針: Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
試料: TiO<sub>2</sub>(110)-(1x1)



Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>  
探針

## 実測画像



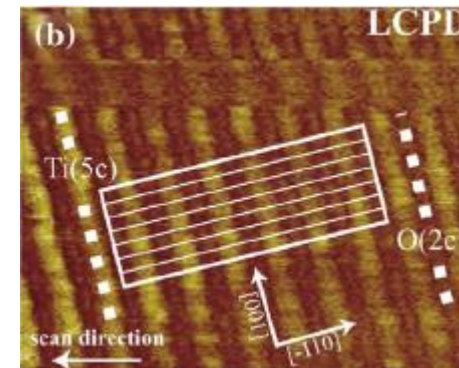
AFM



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

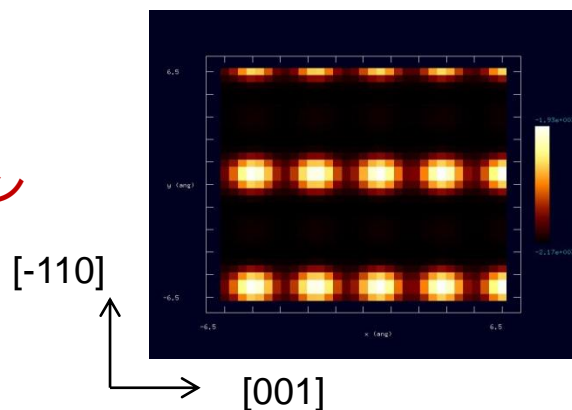


KPFM

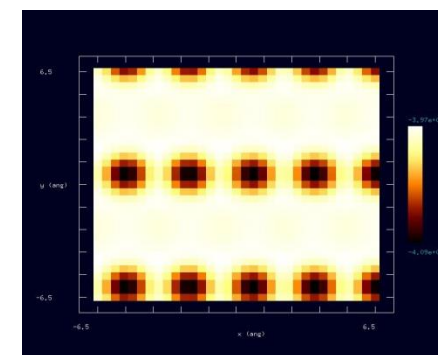
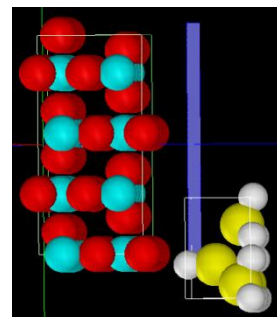


## DFTB

## シミュレーション 結果



AFM 探針-試料間の距離3.5 Å

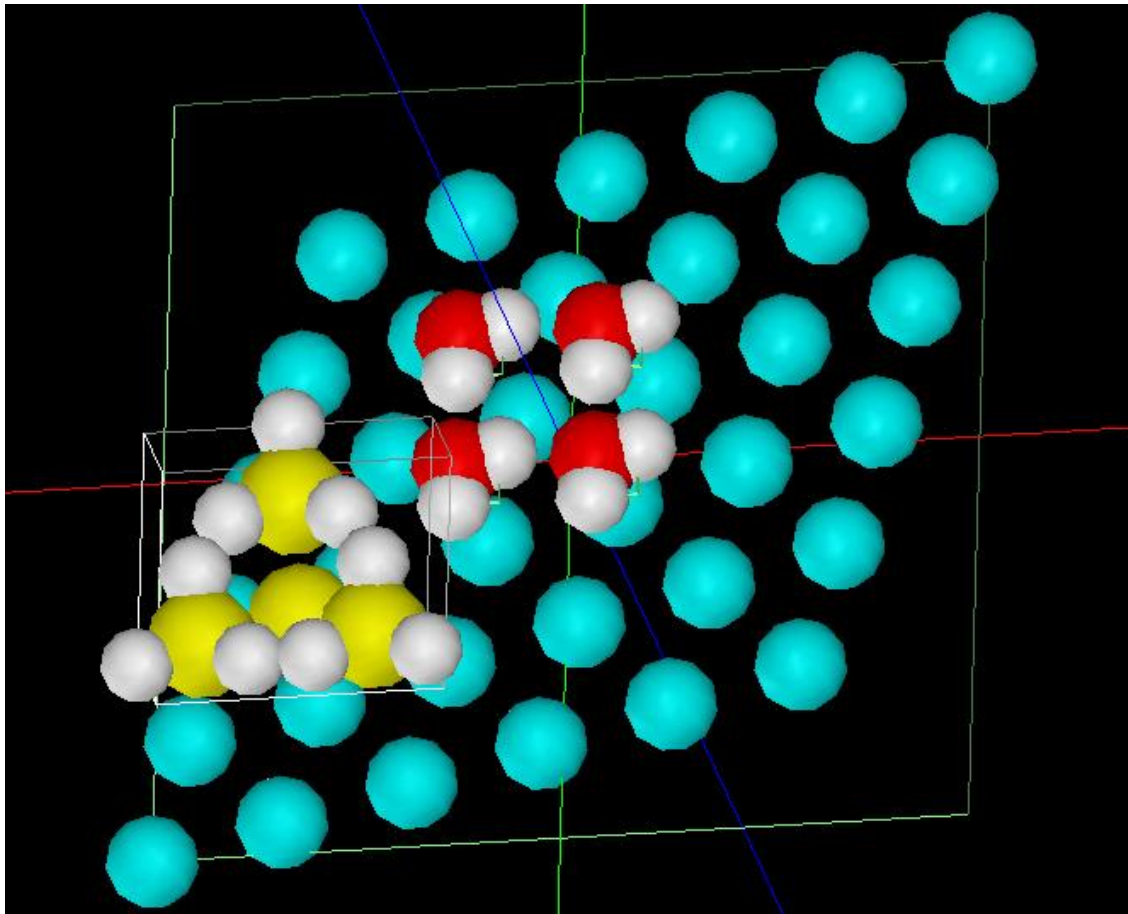


KPFM 探針-試料間の距離2.5 Å



## 【DFTB】Au(111)基板上的の水分子のSTM像およびAFM像

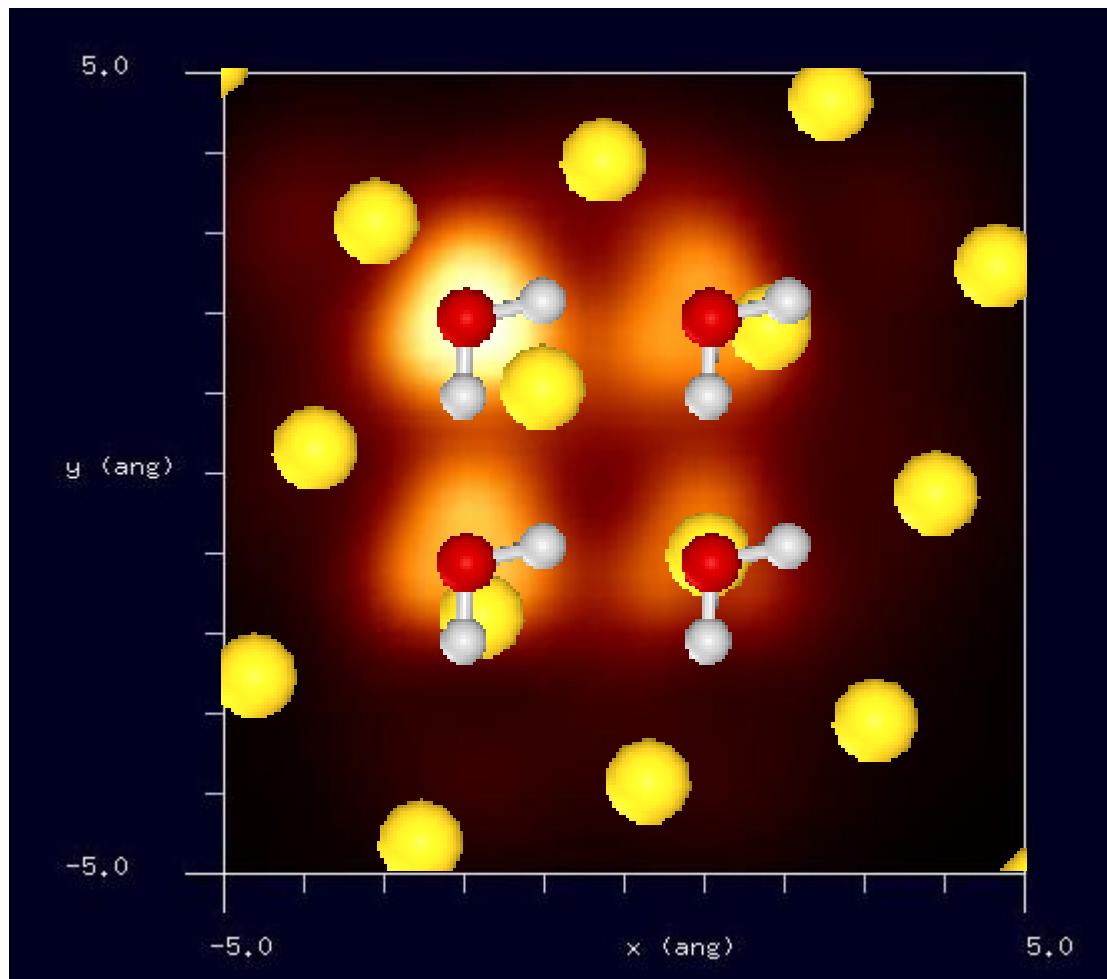
水素終端されたシリコン探針を使用



- Au(111)面の形状データはSetModelで作成します
- 水分子の形状データは、フリーソフトChemSketchで作成します

## 【DFTB】Au(111)基板上的の水分子のconstant height STM像

STM画像: 印加電圧4V, 探針と試料の最短距離1.2 Å  
最大電流  $1.91 \times 10^5$  nA、最小電流  $9.49 \times 10^3$  nA

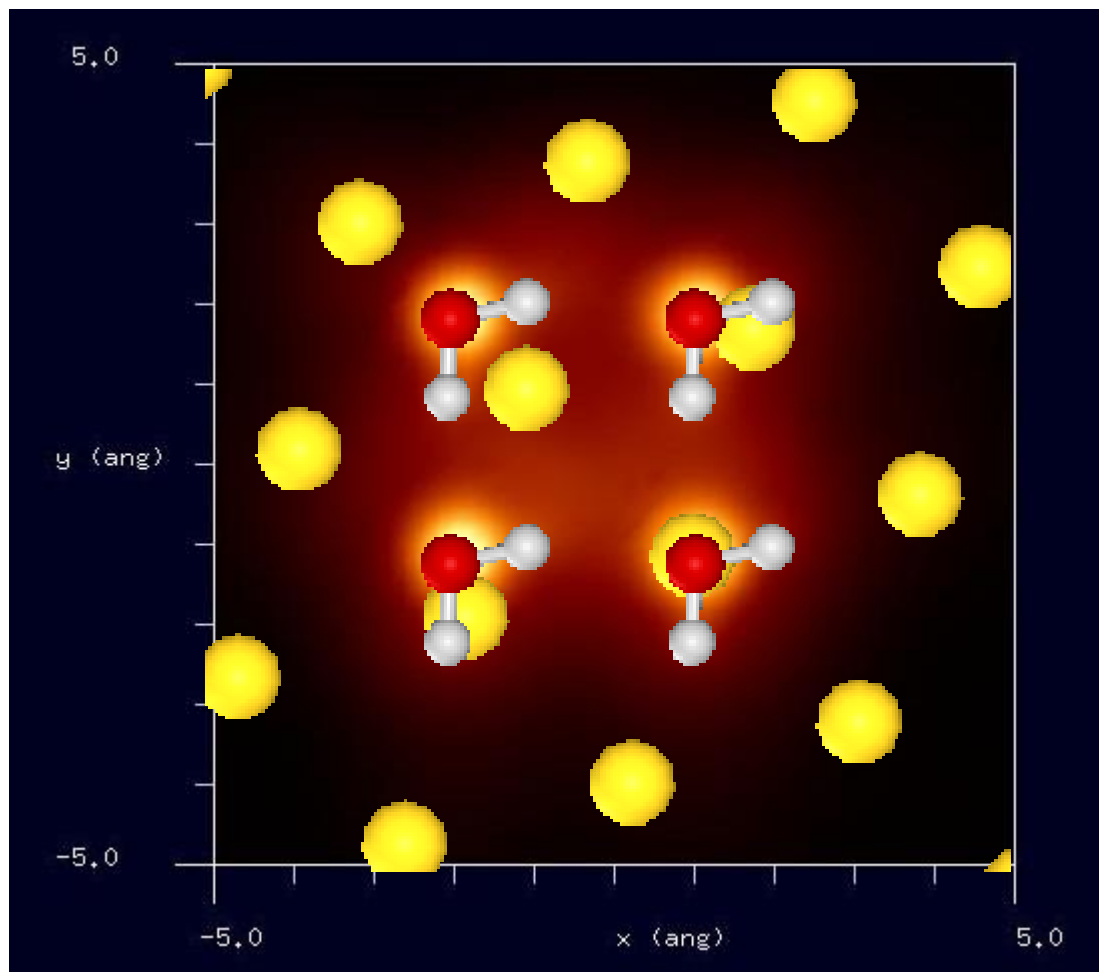


金属表面上に水分子が数個  
付着したような系でも、STM  
像シミュレーション可能です



## 【DFTB】Au(111)基板上的の水分子の周波数シフトAFM像

周波数シフトAFM画像: 探針振動の共鳴周波数170kHz, 探針と試料の最短距離3.9 Å  
周波数のずれは  $-2.47 \times 10^2$  Hzから  $1.43 \times 10^3$  Hz



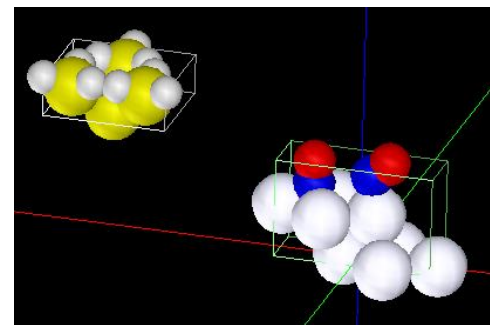
金属表面上に水分子が数個  
付着したような系でも、周波  
数シフトAFM像シミュレーシ  
ョン可能です



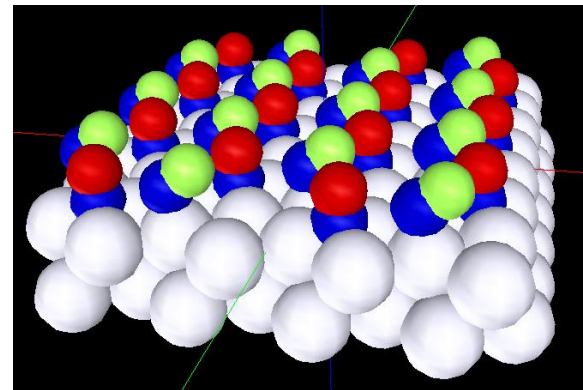
# 【DFTB】NO/Pt(111)のconstant current STM像

## シミュレートモデル

探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>探針  
試料: NO分子が飽和吸着したPt(111)表面  
スキャンエリア: 20 Å x 20 Å  
スキャンモード:  
Constant current STM  
探針バイアス: +1.0 V  
電流値: 0.5 nA

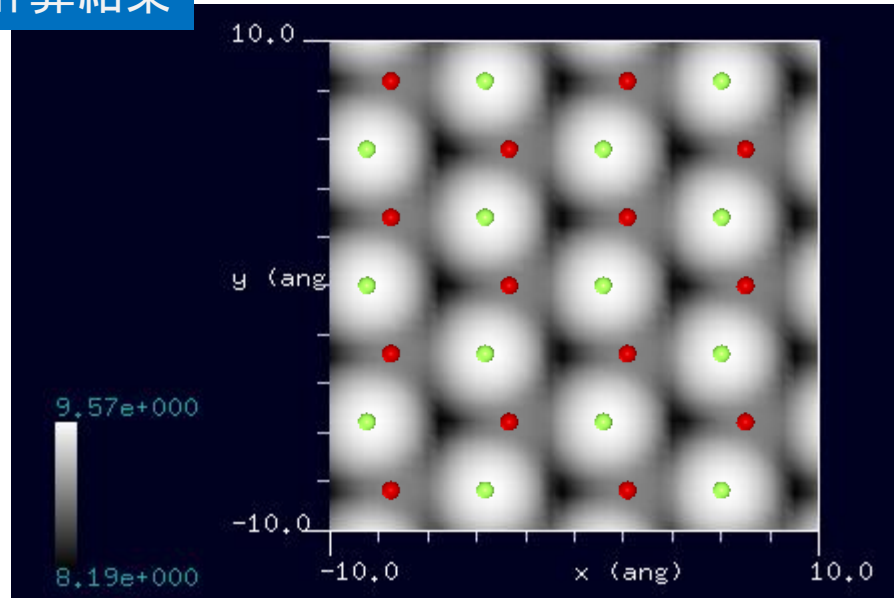


● : 酸素、 ● : 窒素、 ● : 白金、  
● : シリコン、 ● : 水素

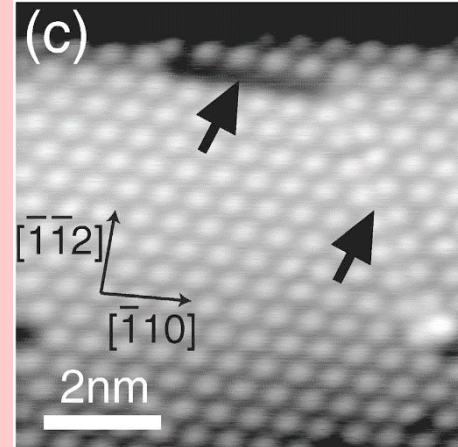


周期的境界条件を課したモデル。便宜上、オントップサイトのO原子を緑色に変えた。

## 計算結果



cf. Experiment



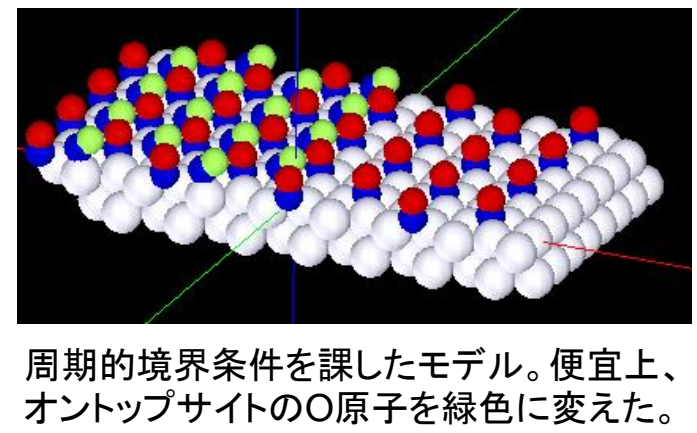
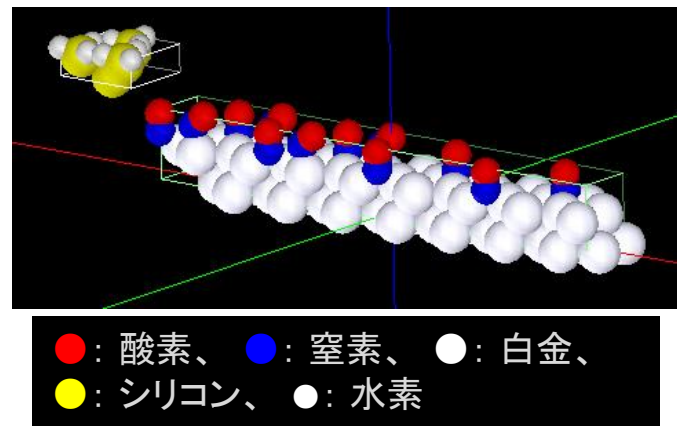
NO分子が飽和吸着したPt(111)表面のSTM像

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52\\_2\\_47/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52_2_47/_pdf)

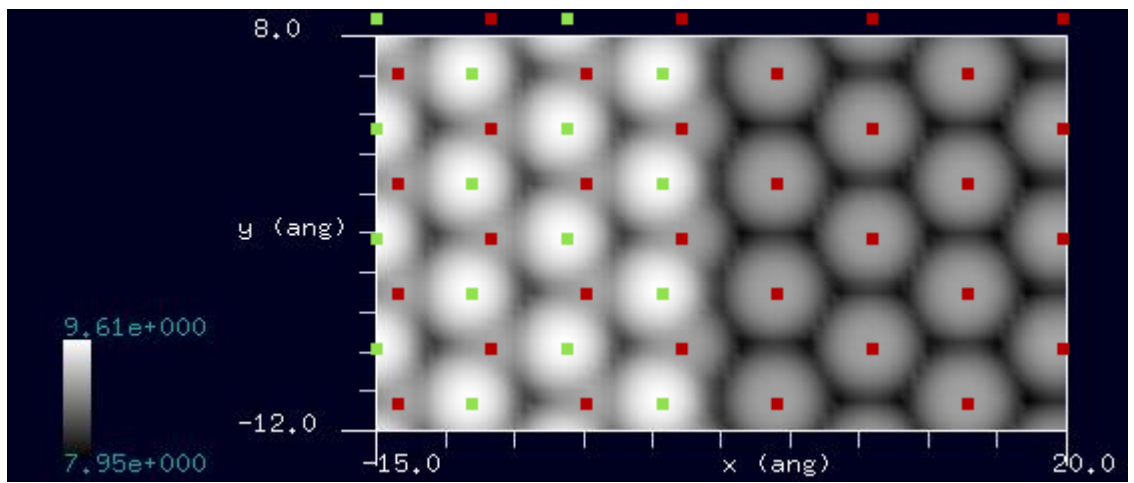
# 【DFTB】NO/Pt(111)のconstant current STM像

## シミュレートモデル

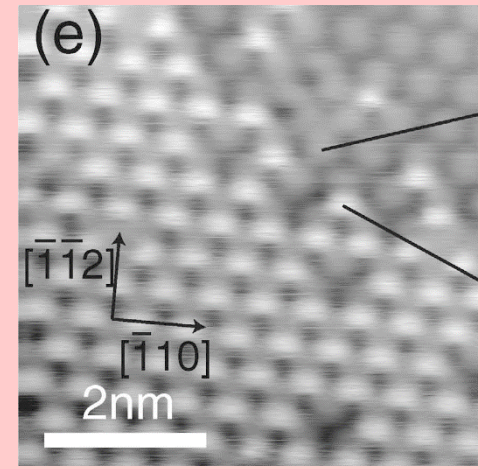
探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>探針  
試料: NO分子が吸着したPt(111)表面  
スキャンエリア: 35 Å x 20 Å  
スキャンモード:  
Constant current STM  
探針バイアス: +1.0 V  
電流値: 0.5 nA



## 計算結果



cf. Experiment

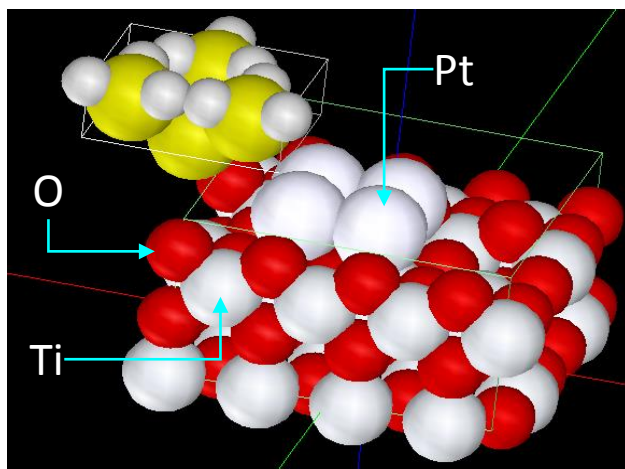


NO分子が吸着したPt(111)表面のSTM像

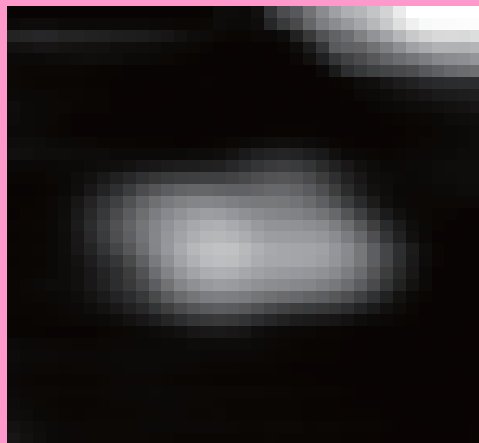
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52\\_2\\_47/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jvsj2/52/2/52_2_47/_pdf)

# 【DFTB】TiO<sub>2</sub>(110)上のPtのSTM像

実験画像 (Pt<sub>4</sub>の場合)



実測画像

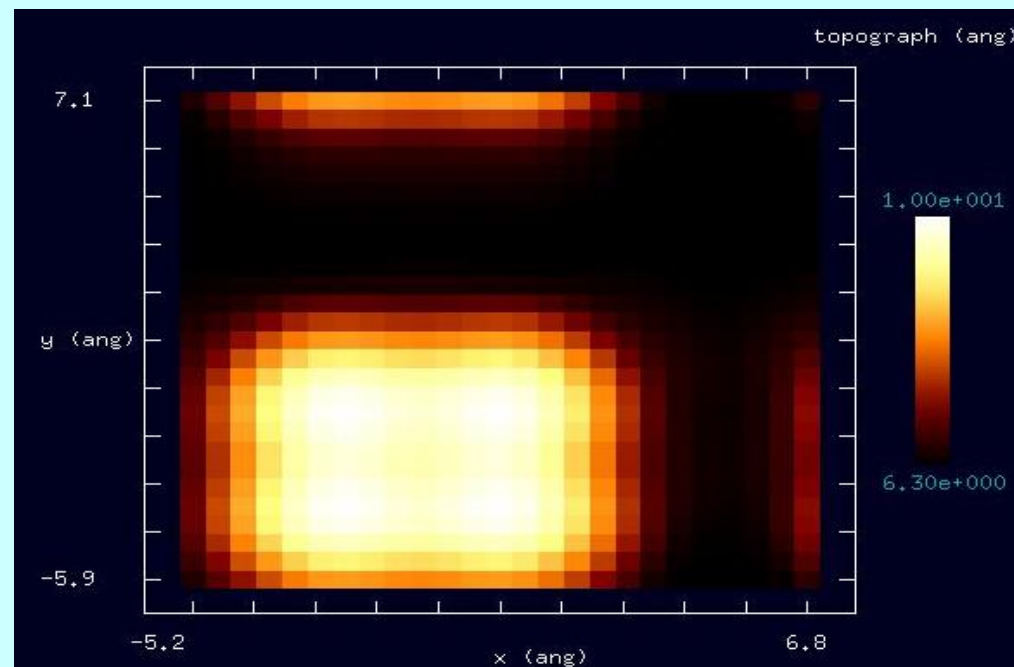


スキャンエリア: 3.5 × 3.5 nm<sup>2</sup>  
バイアス、電流値は未記載

表面科学 Vol. 31, No. 10, pp. 537-542, 2010

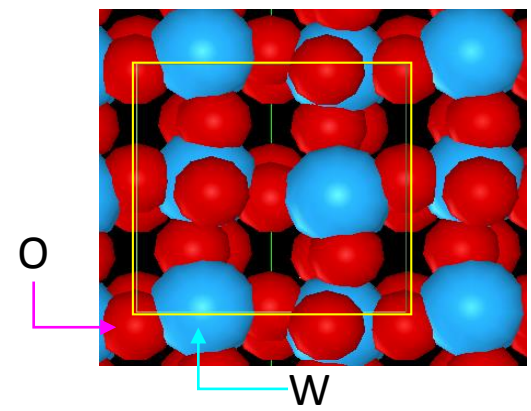
Constant current STMシミュレーション

探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: TiO<sub>2</sub>上のPt<sub>4</sub>  
スキャンエリア: 12 Å × 13 Å  
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.0[V]  
電流値: 400[nA]



画像はコントラスト調整後

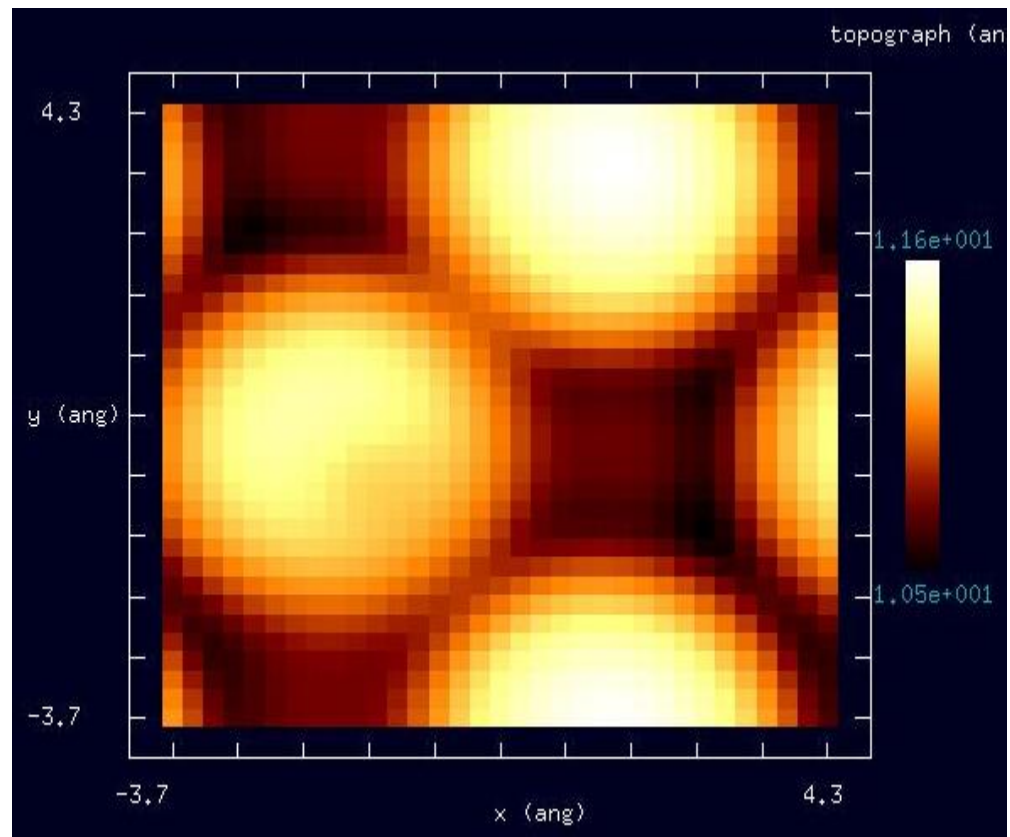
# 【DFTB】WO<sub>3</sub>表面のSTM像



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: WO<sub>3</sub>  
スキャンエリア: 8 Å × 8 Å  
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス: +1.0[V]  
電流値: 48[nA]

試料(黄色の枠が単位格子)

WO<sub>3</sub>結晶形状データは、SetModelで簡単に作成できます

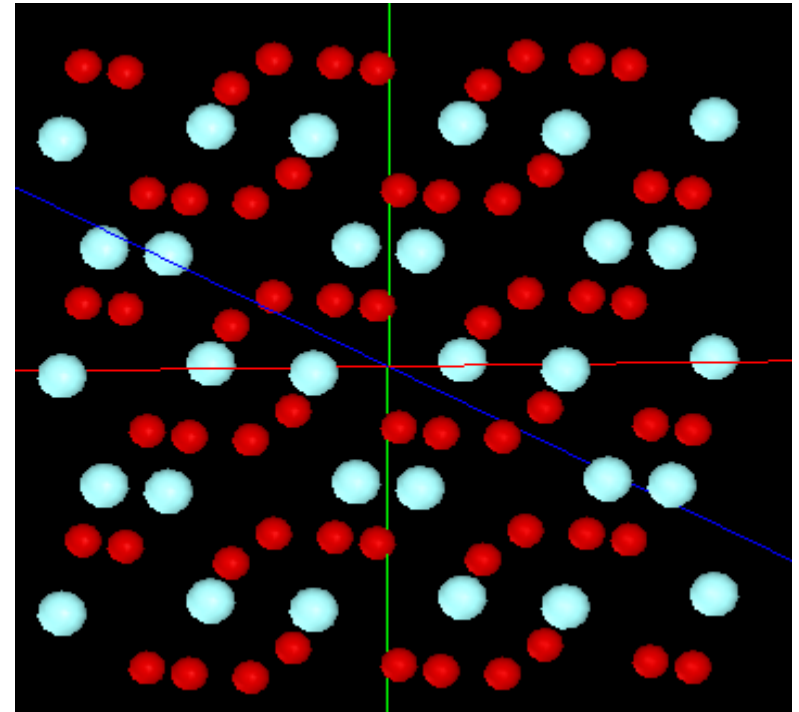
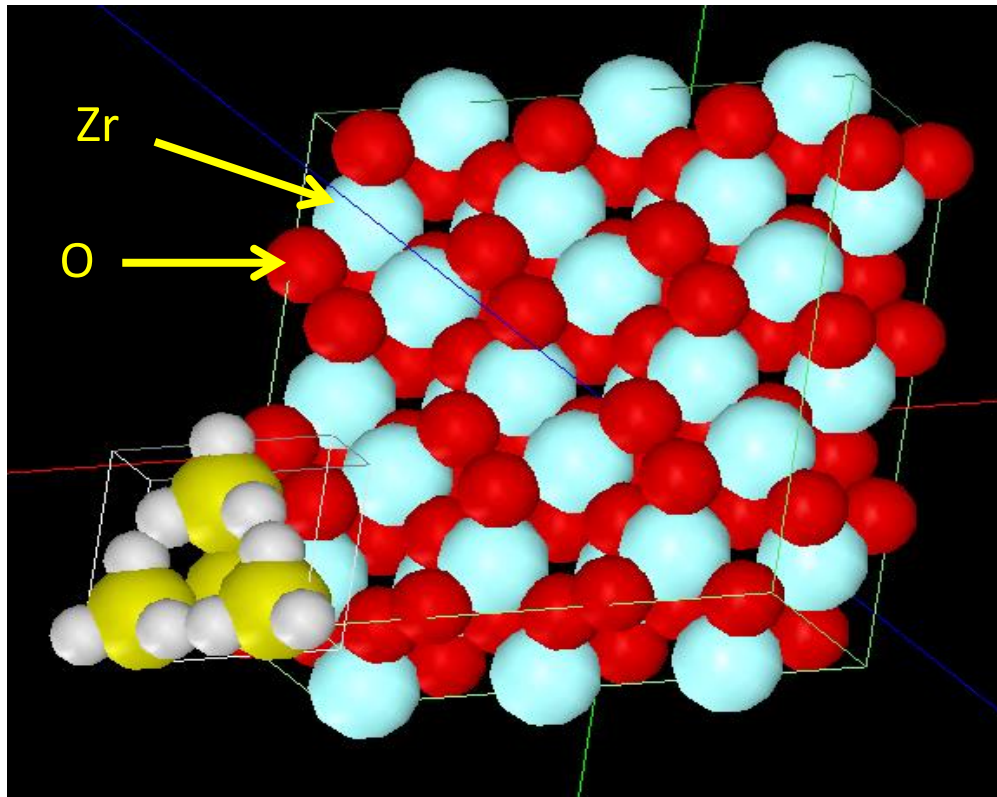


DFTB

$\text{ZrO}_2$  (ジルコニア 自動車の排ガス触媒として用いられる)

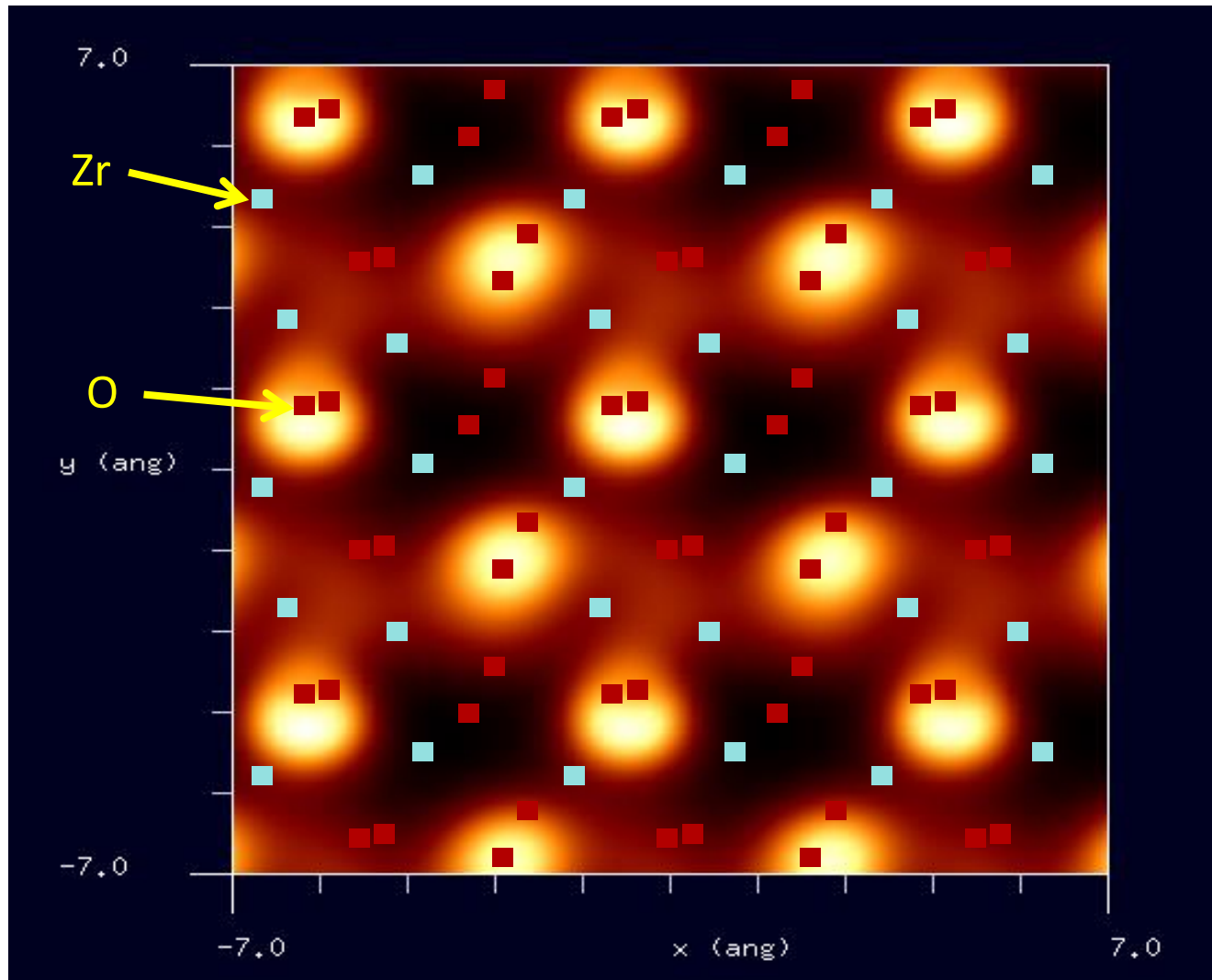
水素終端されたシリコン探針を使用  
単斜晶(空間群番号:14)[常温の場合]  
(001)面

空間群番号や格子定数が分かっているならば、  
SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です

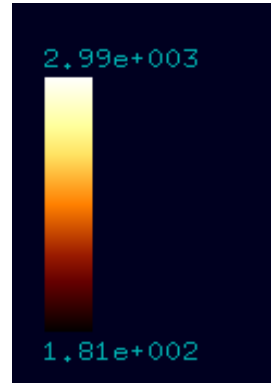




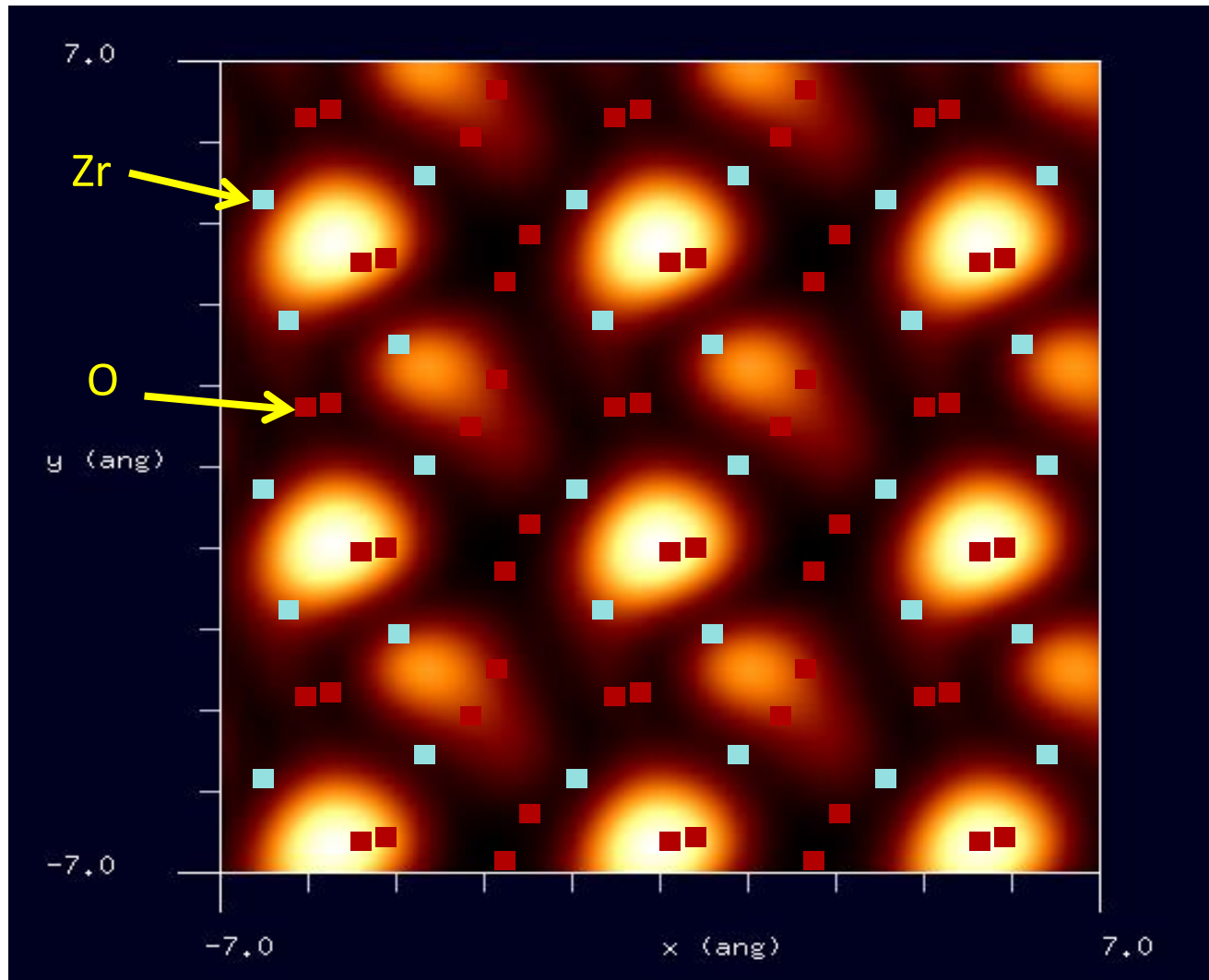
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離0.97 Å  
最大電流 $2.99 \times 10^3$  nA、最小電流 $1.81 \times 10^2$  nA



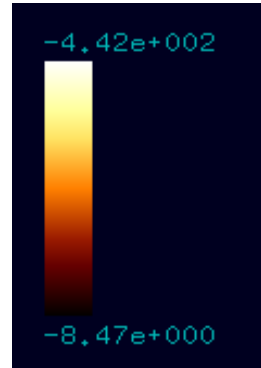
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.5 Å  
最大電流  $-8.47 \times 10^0$  nA、最小電流  $-4.42 \times 10^2$  nA



STM像は、印可電  
圧の正負によって大  
きく変化することが  
あります

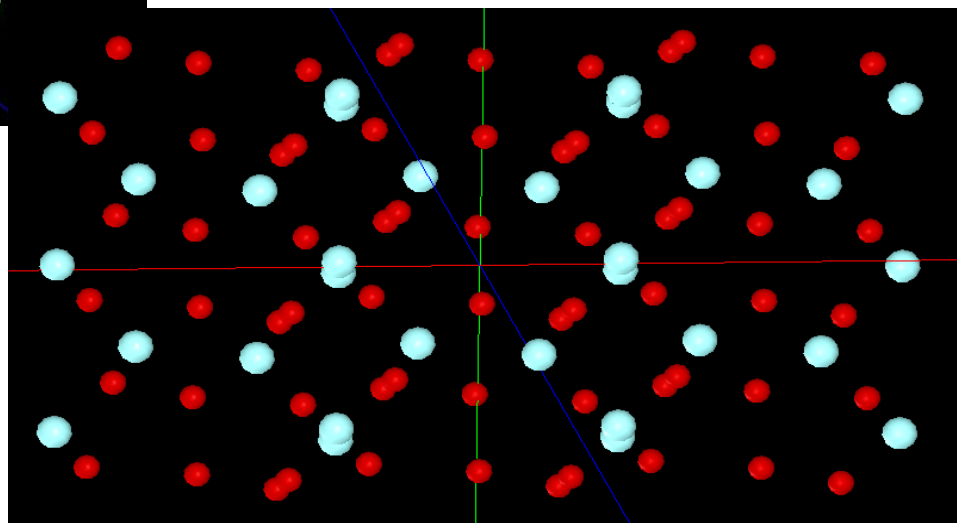
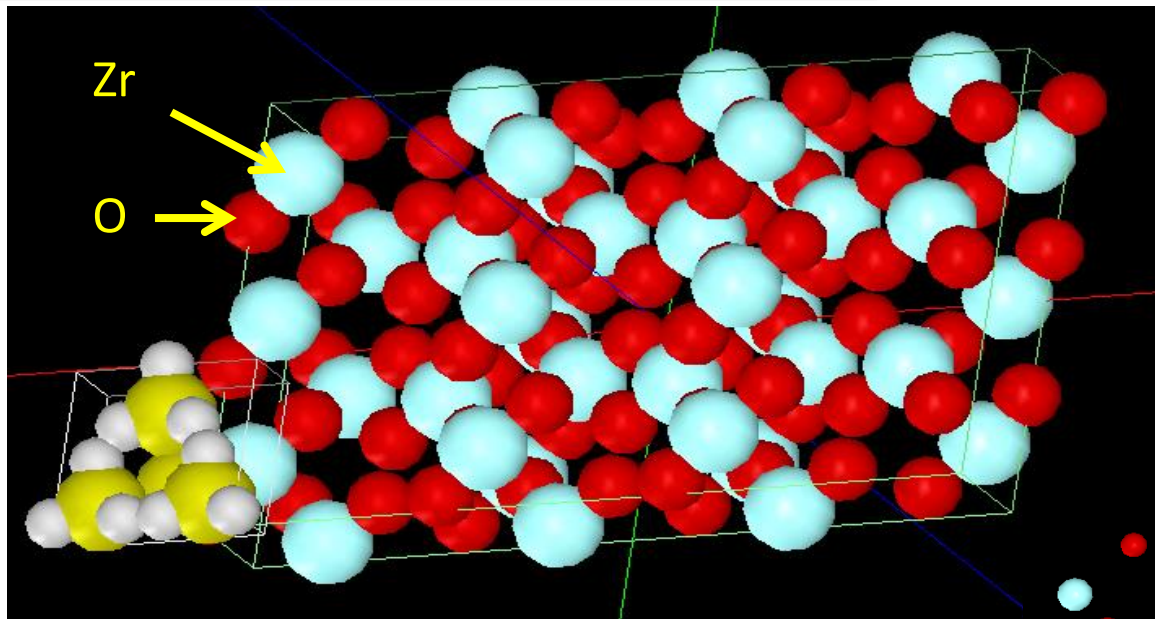


DFTB

$\text{ZrO}_2$  (ジルコニア 自動車の排ガス触媒として用いられる)

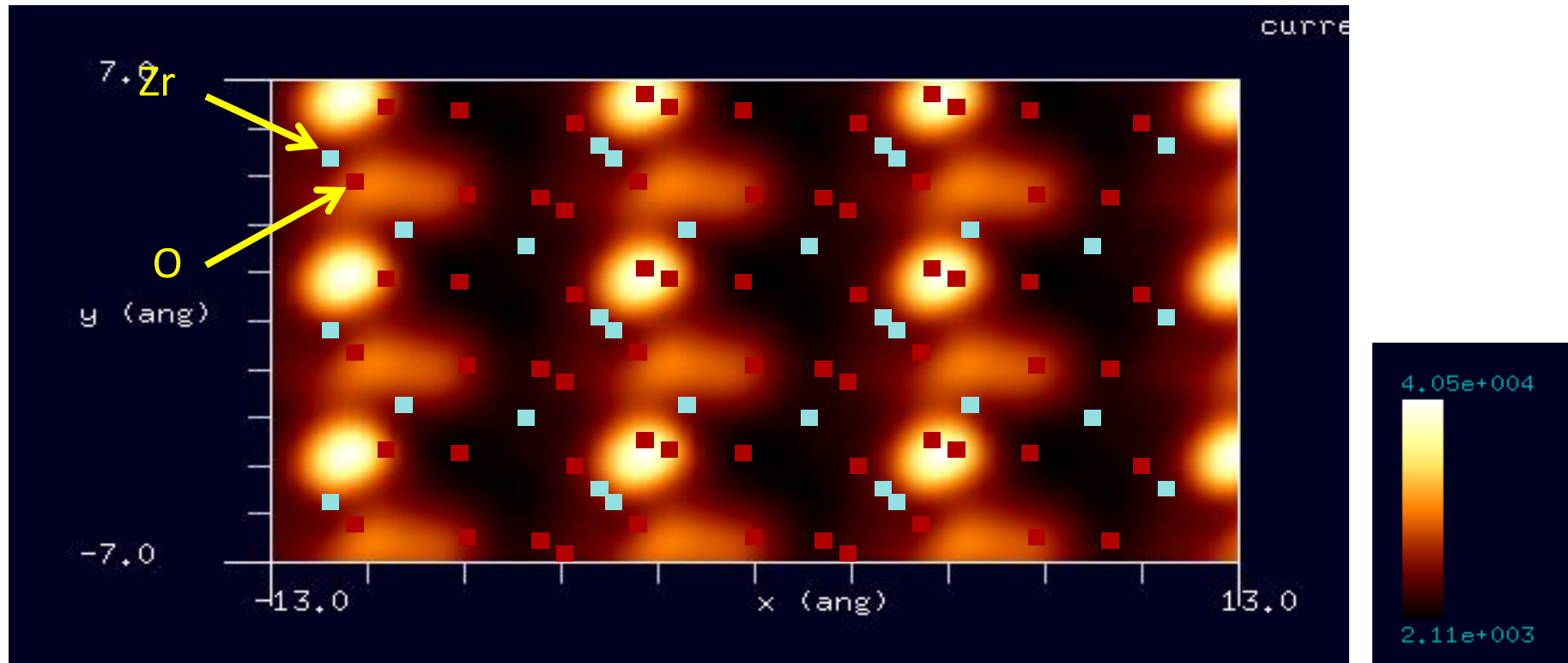
水素終端されたシリコン探針を使用  
単斜晶(空間群番号:14)[常温の場合]  
(110)面

同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



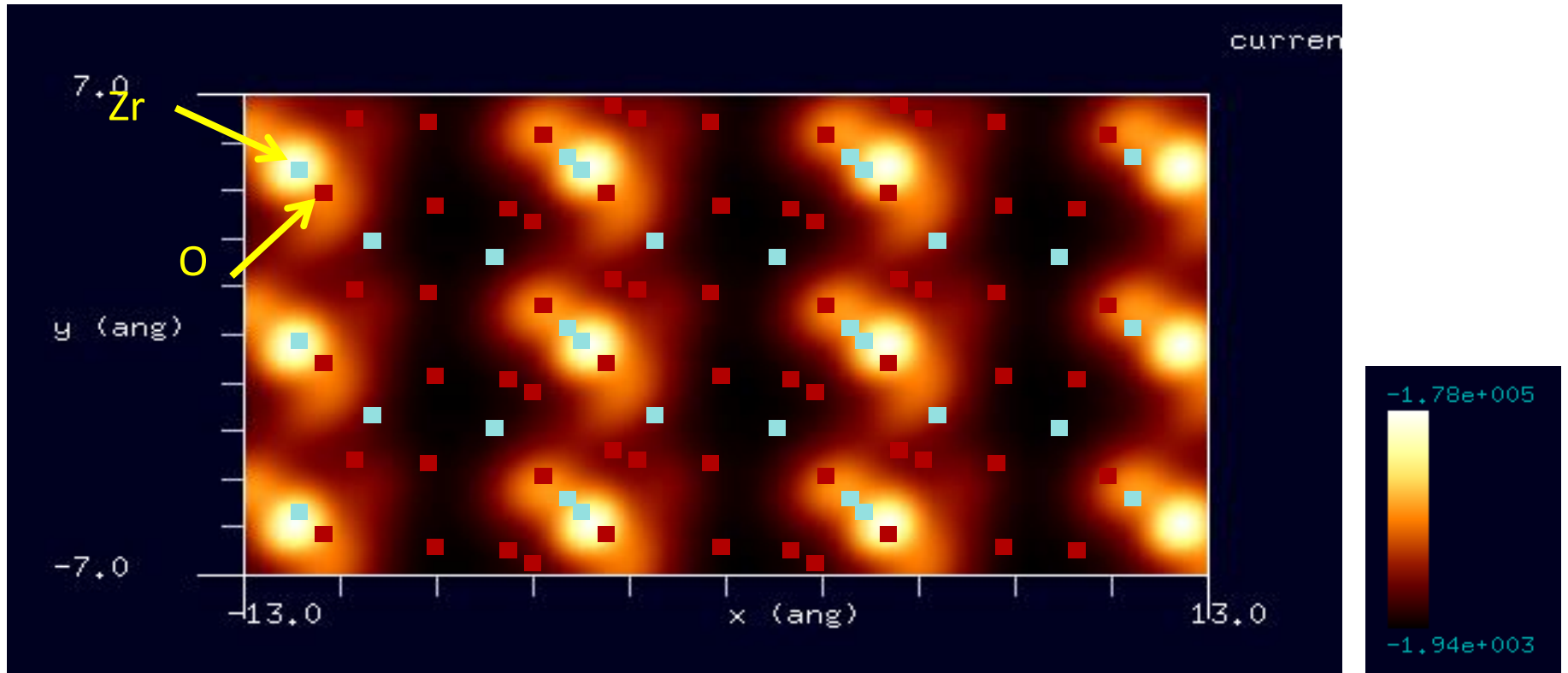
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.7 Å  
最大電流  $4.05 \times 10^4$  nA、最小電流  $2.11 \times 10^3$  nA



STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります

STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.7 Å  
最大電流  $-1.94 \times 10^3$  nA、最小電流  $-1.78 \times 10^5$  nA

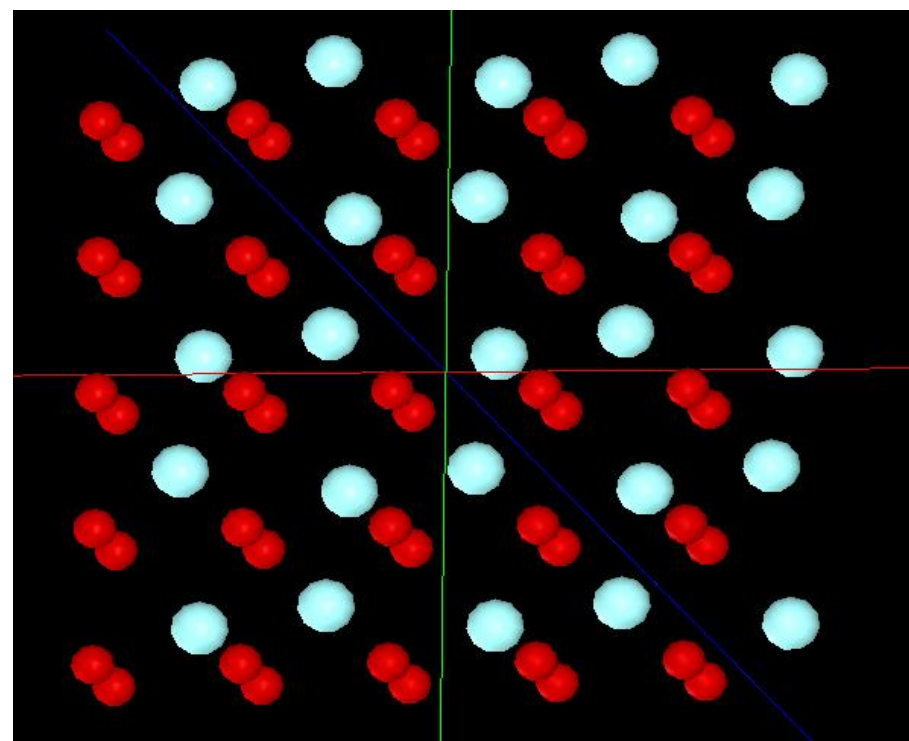
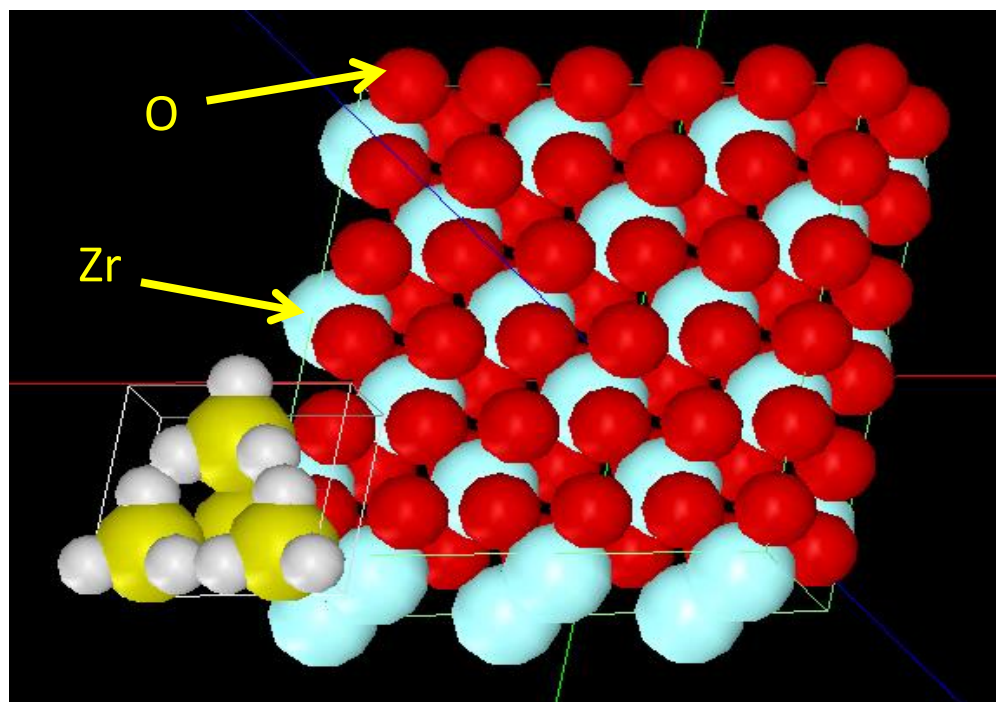


DFTB

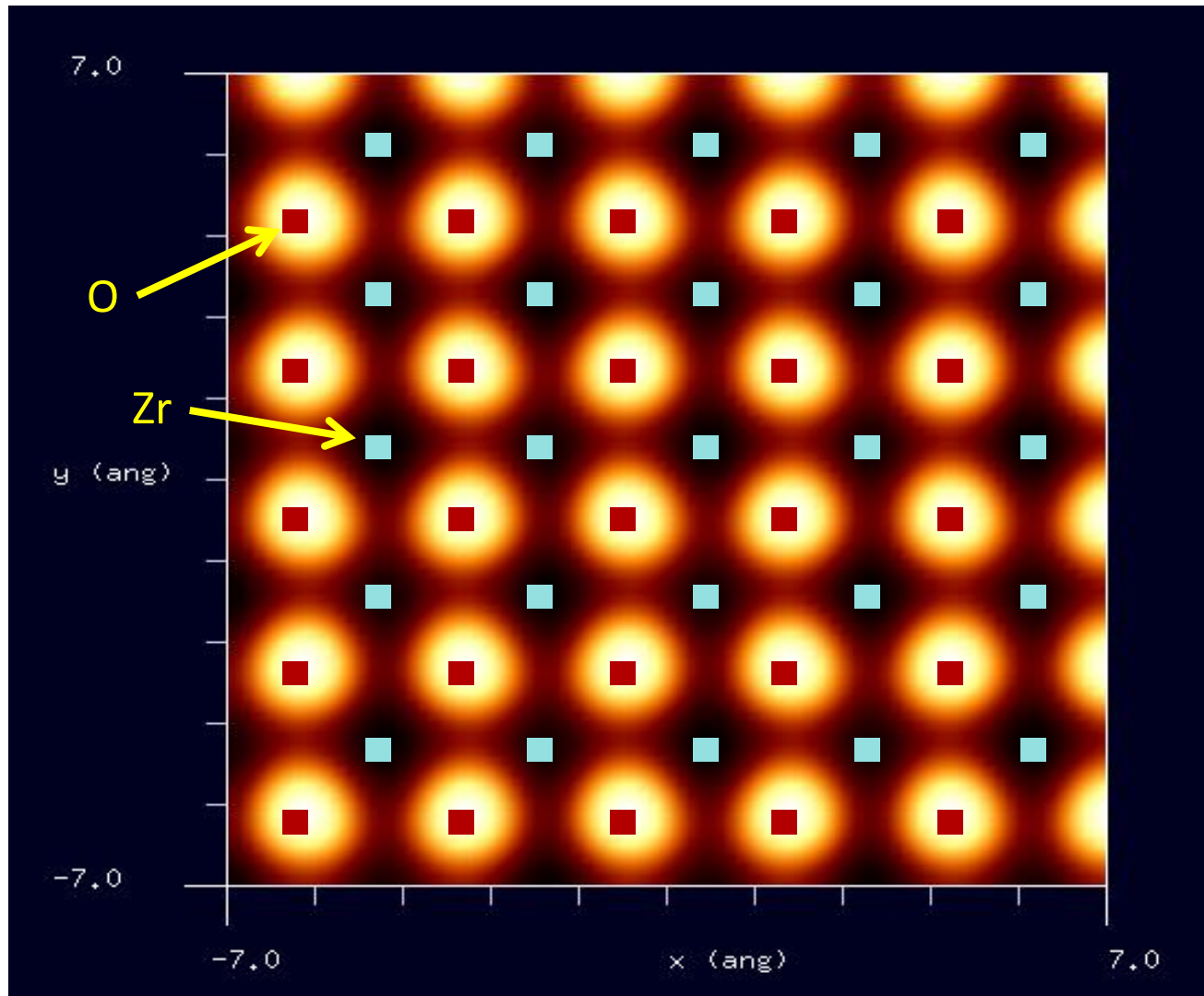
$\text{ZrO}_2$  (ジルコニア 自動車の排ガス触媒として用いられる)

水素終端されたシリコン探針を使用  
立方晶(空間群番号:225)[高温の場合]  
(001)面

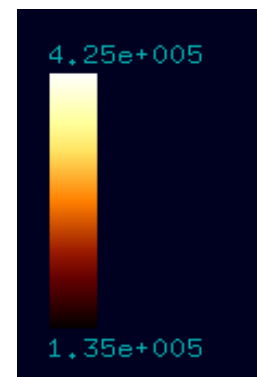
空間群番号や格子定数が分かっているならば、  
SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



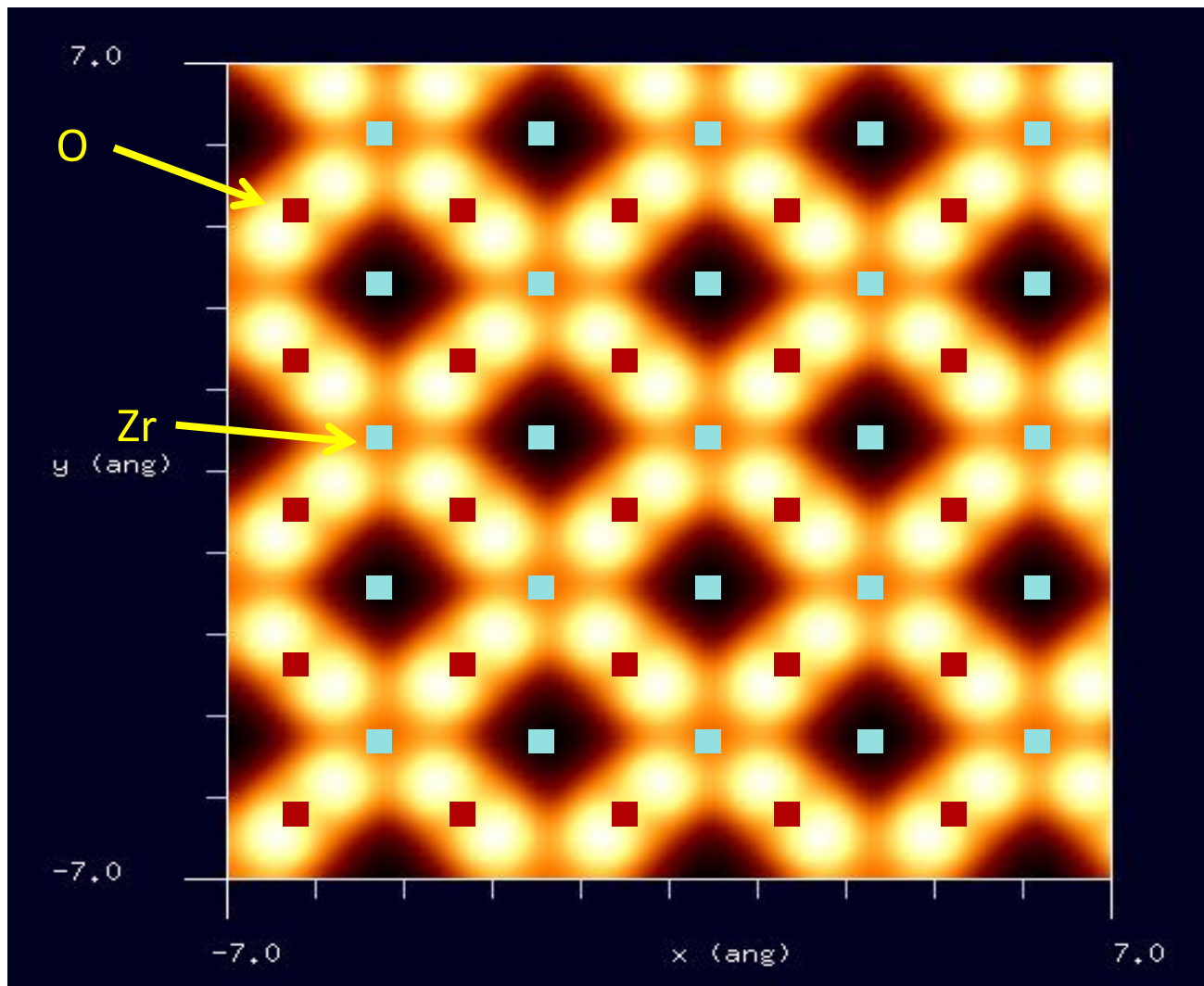
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.1 Å  
最大電流  $4.25 \times 10^5$  nA、最小電流  $1.35 \times 10^5$  nA



STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.1 Å  
最大電流  $-6.34 \times 10^4$  nA、最小電流  $-1.50 \times 10^5$  nA



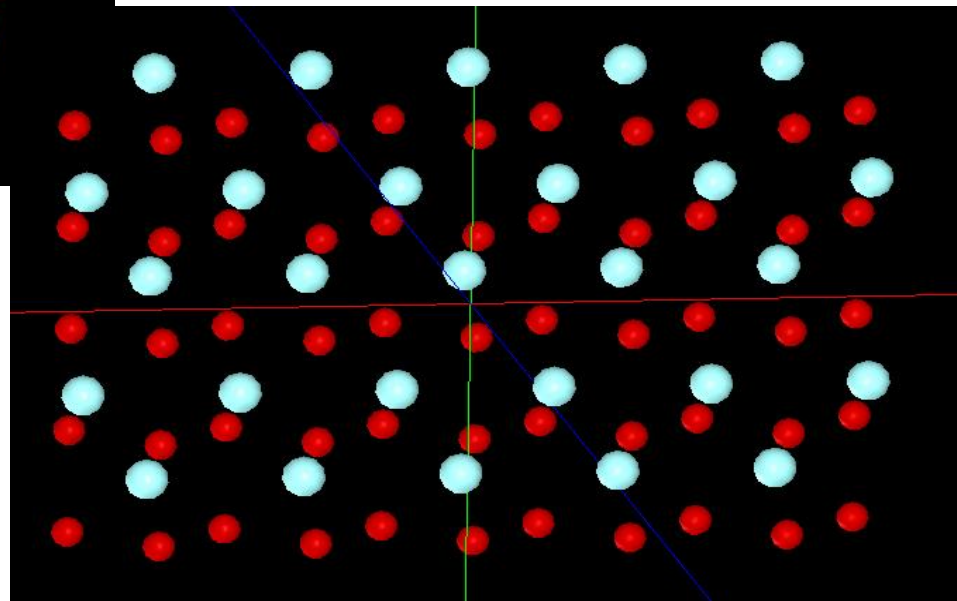
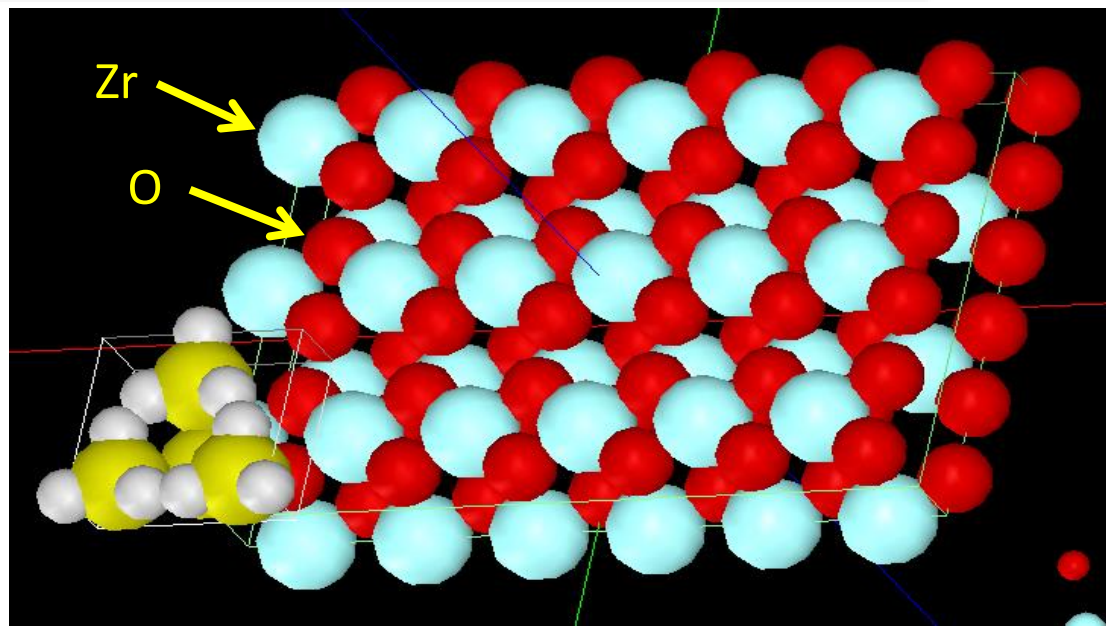
STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



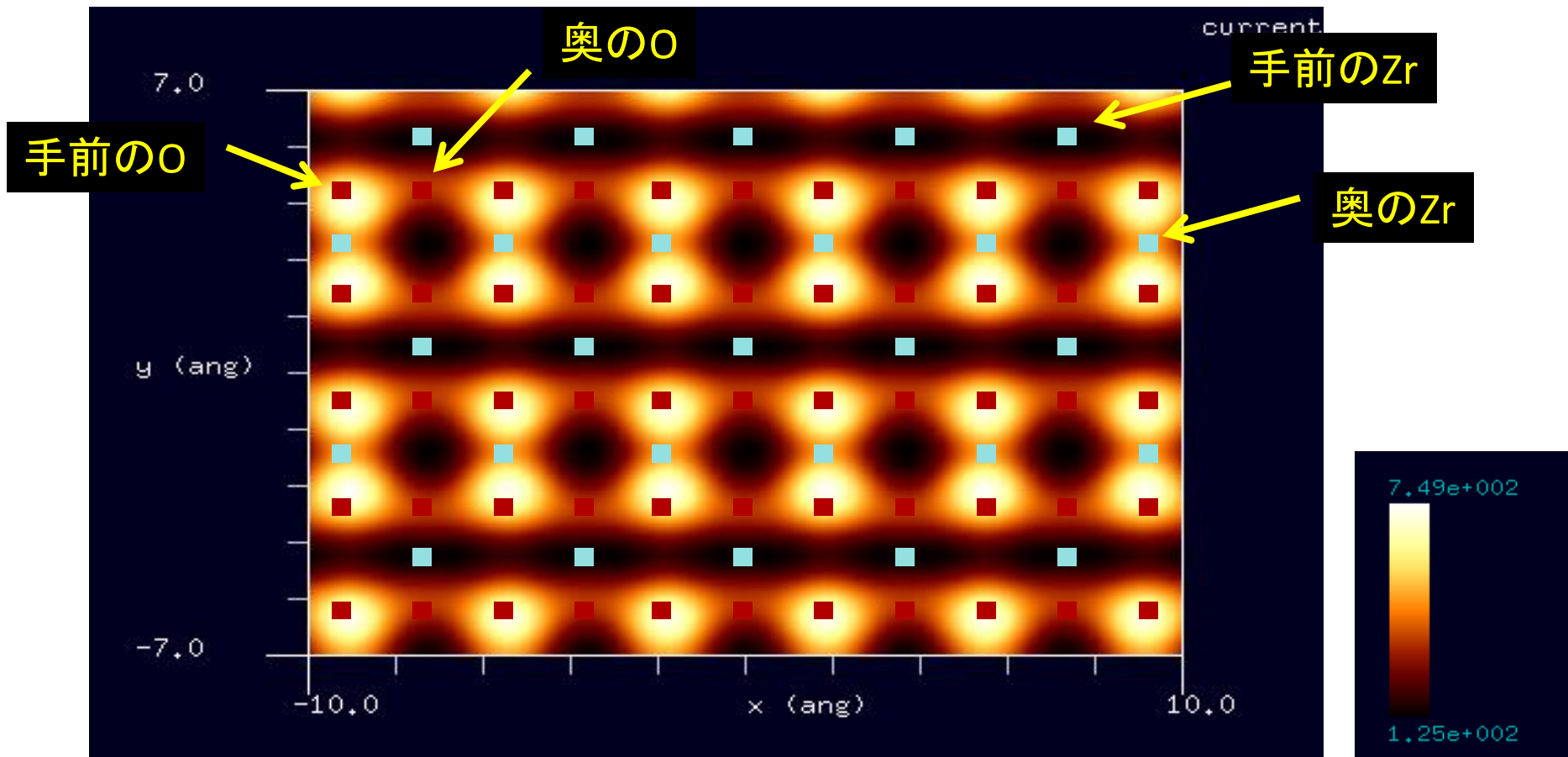


水素終端されたシリコン探針を使用  
立方晶(空間群番号:225)[高温の場合]  
(110)面

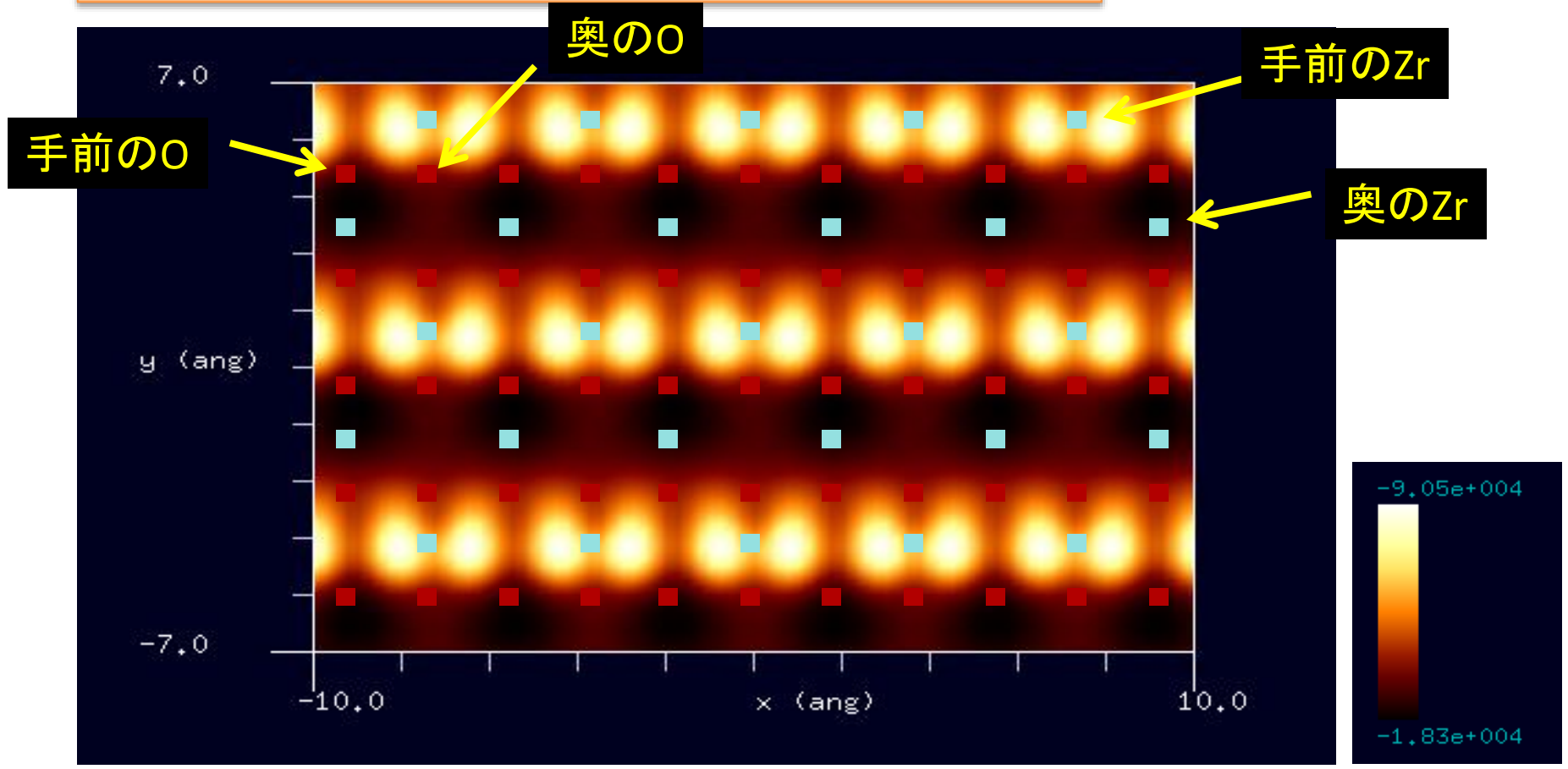
同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離2.7 Å  
最大電流  $7.49 \times 10^2$  nA、最小電流  $1.25 \times 10^2$  nA

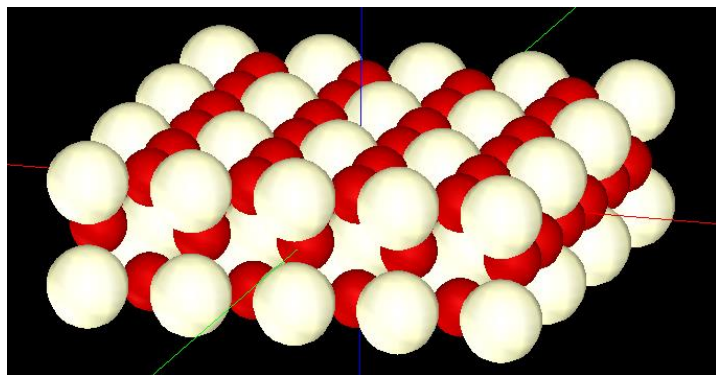


STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.7 Å  
最大電流  $-1.83 \times 10^4$  nA、最小電流  $-9.05 \times 10^4$  nA



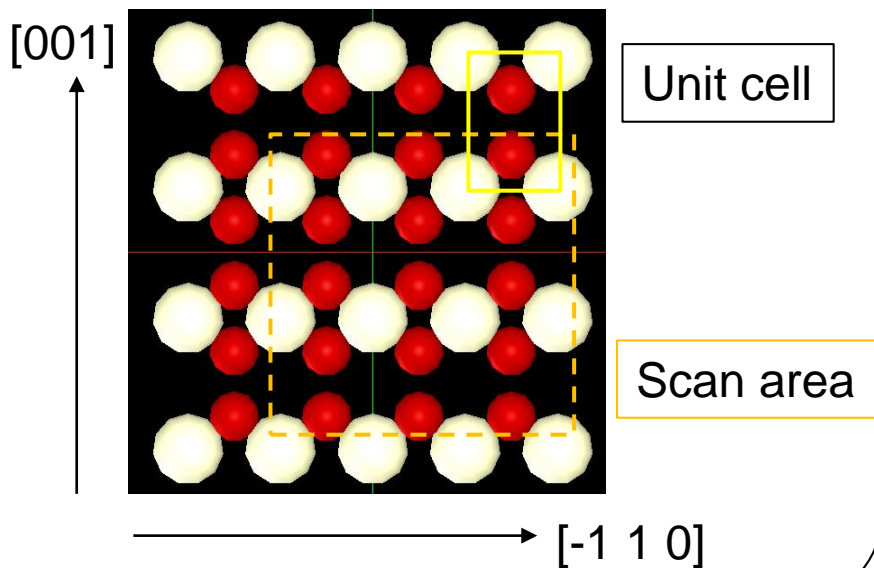
# 【DFTB】CeO<sub>2</sub> (110) 表面のSTM像シミュレーション

CeO<sub>2</sub> (110) 表面の構造



赤 = 酸素原子。白 = Ce原子。

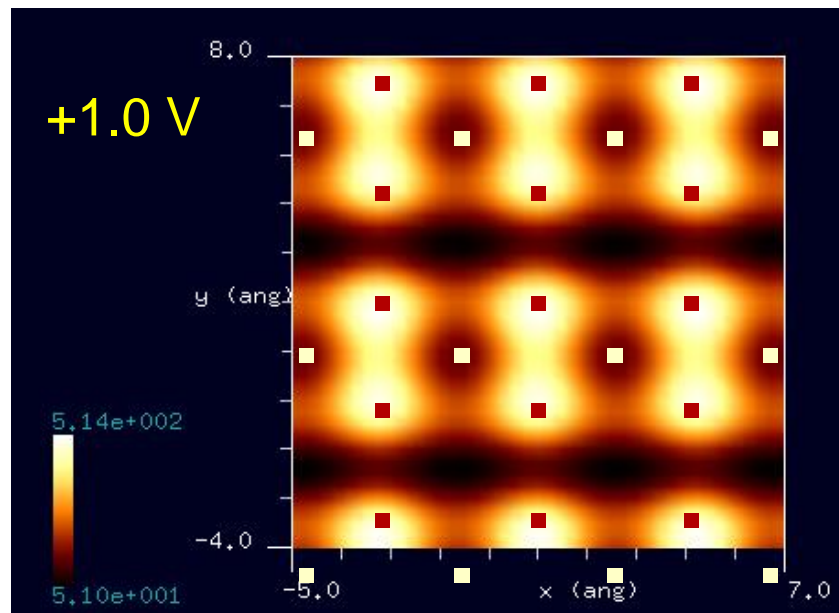
最表面の原子配置



探針  
バイアス

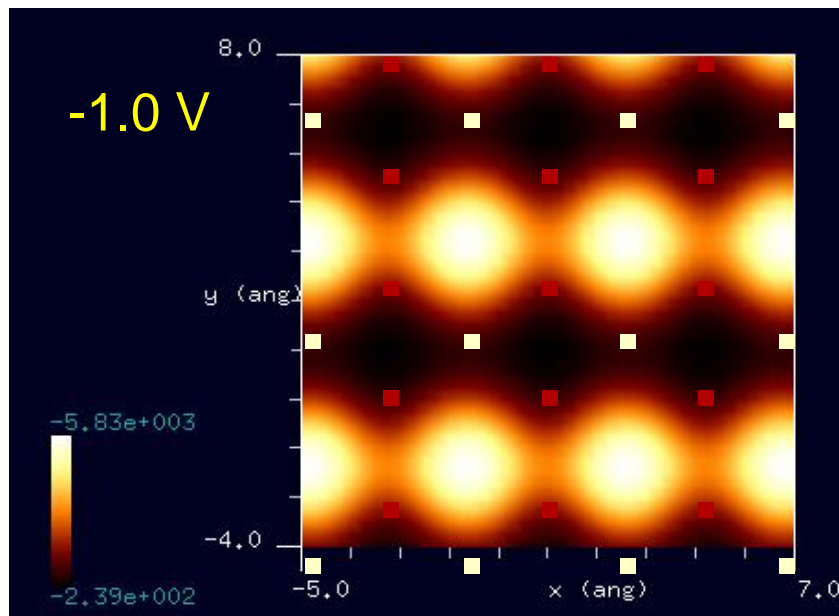
電流値

強 ↑  
弱 ↓



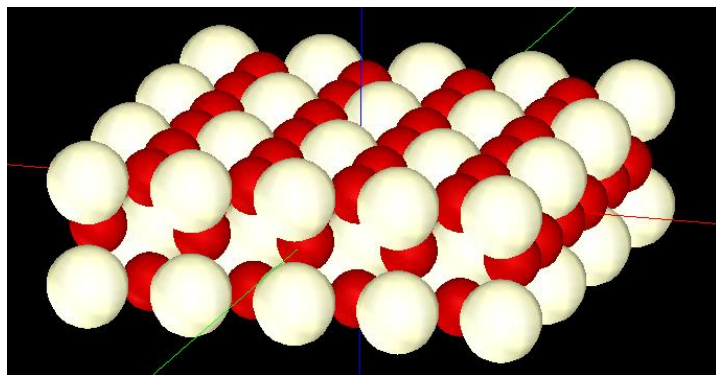
電流値

強 ↑  
弱 ↓



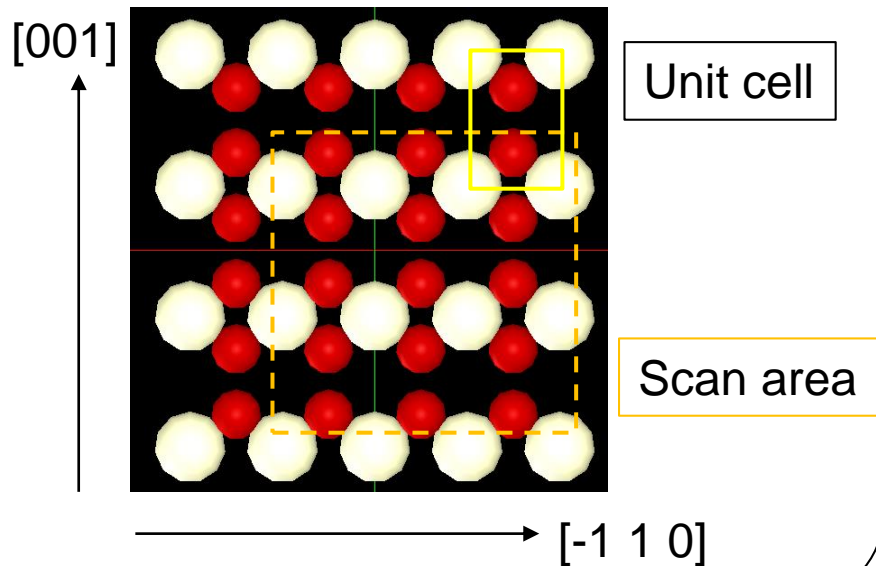
バイアスの正負によって、趣の全く異なるSTM像が得られた。

$\text{CeO}_2$  (110) 表面の構造



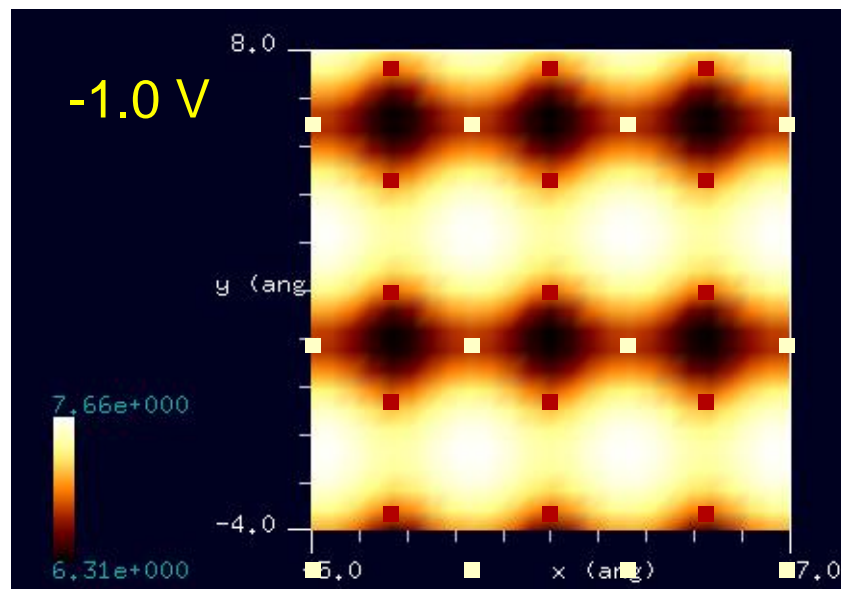
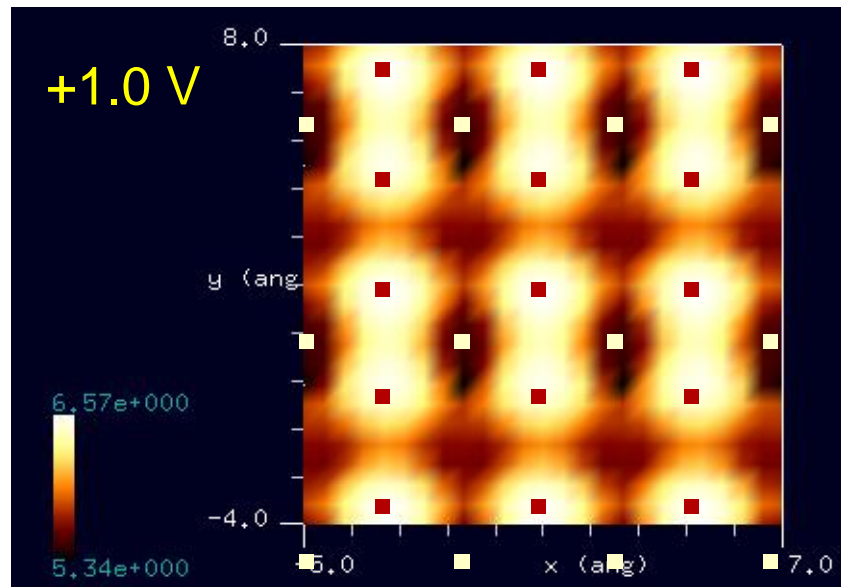
赤 = 酸素原子。白 = Ce原子。

最表面の原子配置



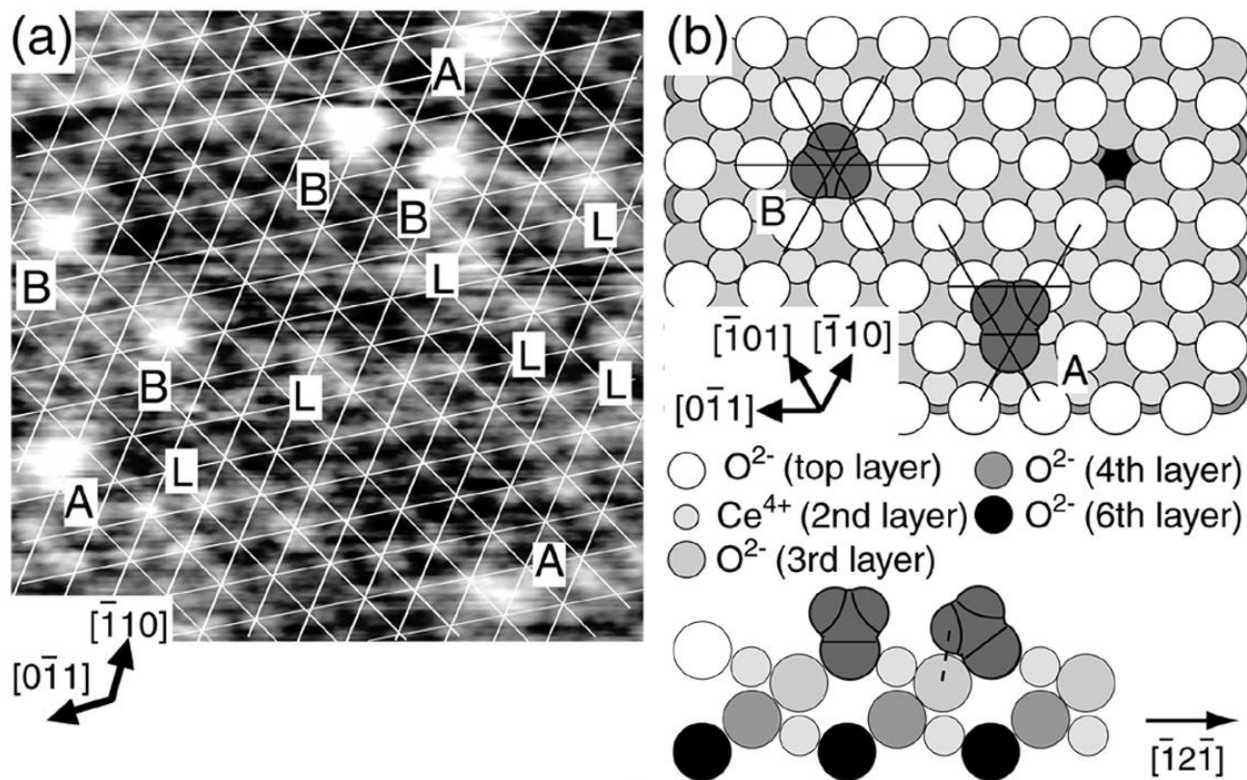
探針  
バイアス

探針高さ  
高 ↑  
低 ↓



バイアスの正負によって、趣の全く異なるSTM像が得られた。

# 【DFTB】CeO<sub>2</sub>(111) 表面のnc-AFM像(参考)

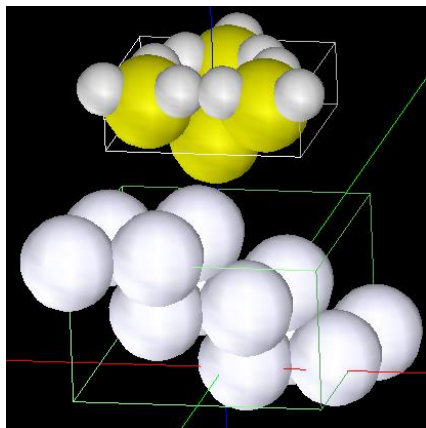


(a)CeO<sub>2</sub>(111)表面に室温で4.5 L メタノールを露出した後に観察された原子分解能NC-AFM 像。(5.3 × 5.3 nm<sup>2</sup>, ΔA ~ 6 nm, V<sub>s</sub> = -0.677 V, Δf ~ 194 Hz) (b)メキシ種 of 吸着サイトのモデル。

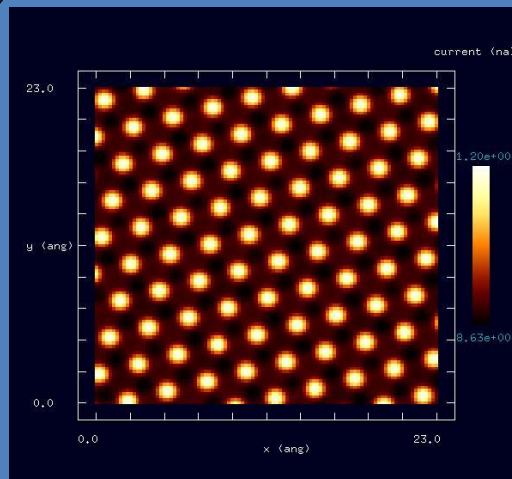
分子構造総合討論会2004講演要旨集

3B01 NC-AFM 及び STM による CeO<sub>2</sub>(111)表面での吸着サイト・吸着分子構造及び新規反応機構に関する研究 (東大院理) ○生井 勝康, 田澤 俊樹, 岩澤 康裕

# 【DFTB】Pt(111)表面のconstant height STMシミュレーション



探針 ( $\text{Si}_4\text{H}_9$ ) と試料 (Pt(111))



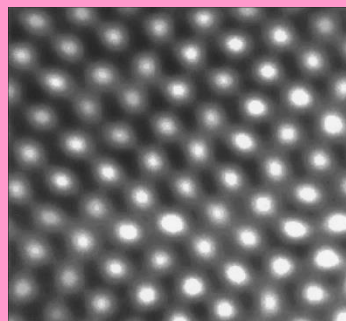
シミュレーション結果

高さ一定モード

探針 - 試料間の距離:  $3.0[\text{\AA}]$

探針バイアス:  $1.0[\text{V}]$

範囲:  $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$



実験結果

constant current STM

電流値:  $1.0[\text{nA}]$

範囲:  $23.0[\text{\AA}] \times 23.0[\text{\AA}]$

sample bias voltages within  $\pm 1 \text{ V}$

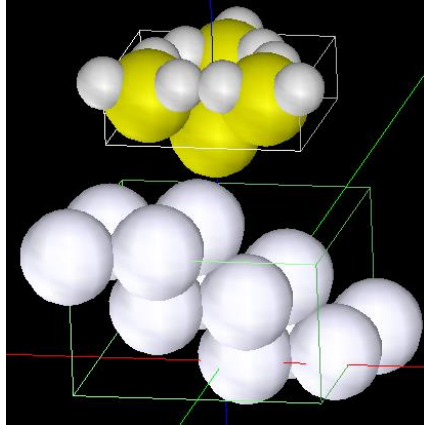
The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)

H. Xu, R. Yuro, I. Harrison

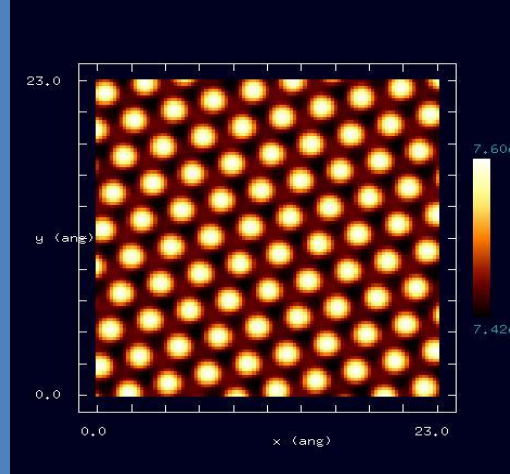
Surface Science 411 (1998) 303-315

実験結果と良く一致した

# 【DFTB】Pt(111)表面のconstant current STMシミュレーション



探針 ( $\text{Si}_4\text{H}_9$ ) と試料 (Pt(111))



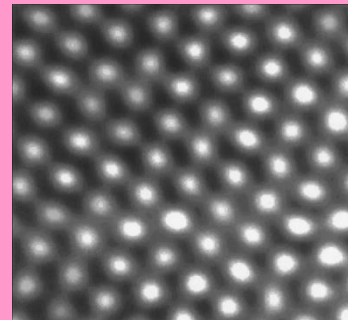
シミュレーション結果

constant current モード

電流値: 10000[nA]

探針バイアス: 1.0[V]

範囲: 23.0[Å] × 23.0[Å]



実験結果

constant current STM

電流値: 1.0[nA]

範囲: 23.0[Å] × 23.0[Å]

sample bias voltages within  $\pm 1$  V

The structure and corrosion chemistry of bromine on Pt(111)

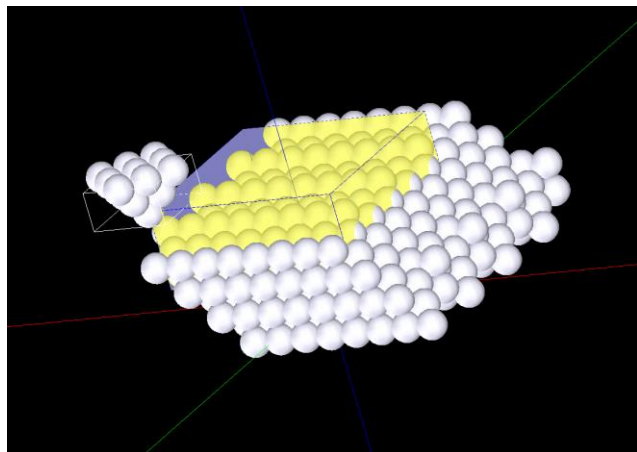
H. Xu, R. Yuro, I. Harrison

Surface Science 411 (1998) 303–315

実験結果と良く一致した

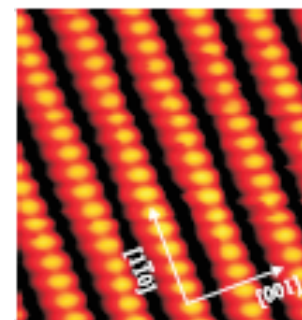


# DFTB: Pt(110)-(1x2) STM

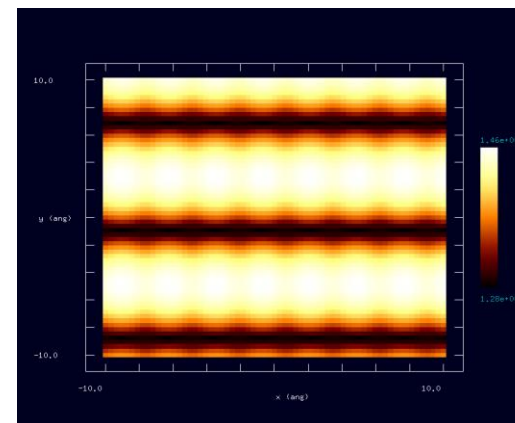
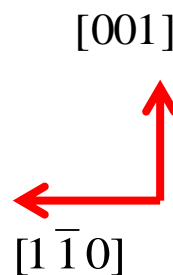


探針: プラチナ探針  
試料表面: Pt(110)-(1x2)  
missing row reconstruction

空間群番号や格子定数が分かっているならば、SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



STM実験結果  
Scanning Tunneling Microscopy  
Studies of Model Systems  
Relevant to Catalysis“, PhD  
thesis. Figure 4.1



DFTB STM 電流一定像  
占有状態、バイアス 1.0 V

DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

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

## 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

SPMシミュレータに含まれるソルバのうちリチウム電池・透明電極等の特殊な用途のための材料の観察をシミュレーションできるもの

SetModel

探針・試料モデル作成ツール

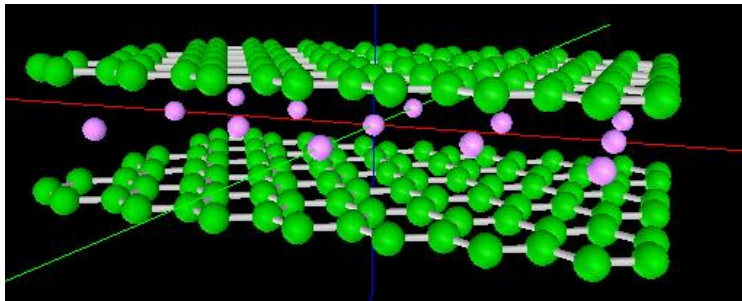
結晶構造を作成

DFTB

量子論的SPM像シミュレータ(密度汎関数法)

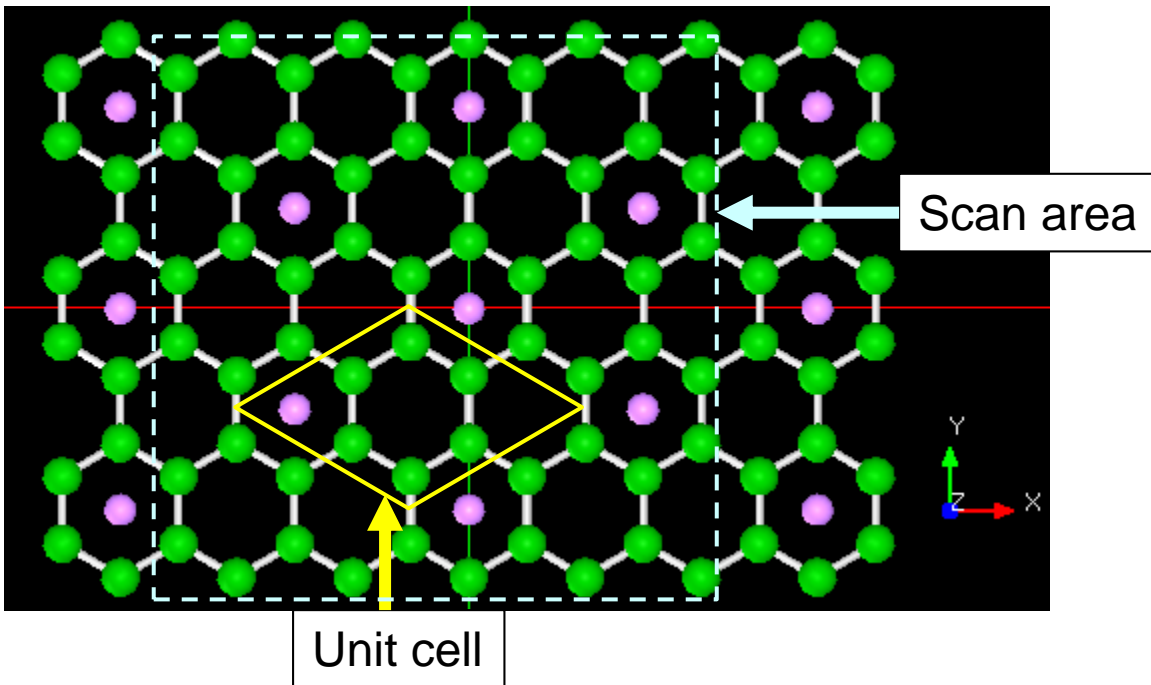
# 【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

Li-GIC: Liイオンのグラファイト層間化合物

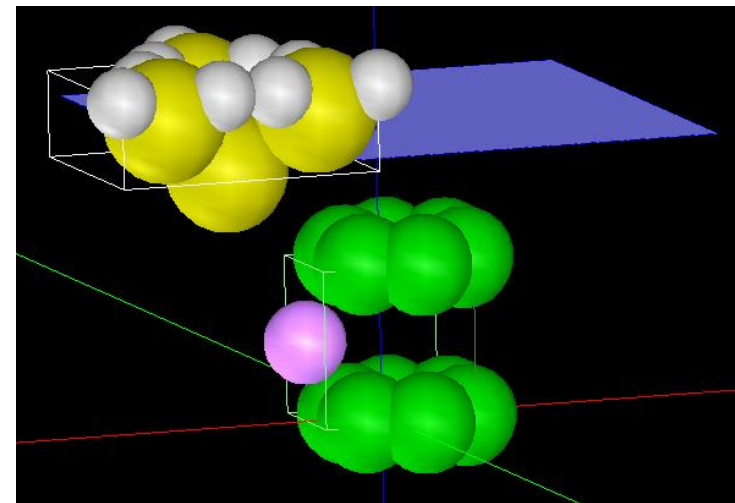


2層のグラフェンシート内に Li 原子を配置  
層間距離 3.70 Å

上から見た図



シミュレートモデル



探針: Si<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
試料: Li-GIC  
探針高さ: 3.0 Å  
スキャンエリア: 12 Å x 12 Å

探針のバイアスをいくつか選び、  
高さ一定STM像をシミュレート

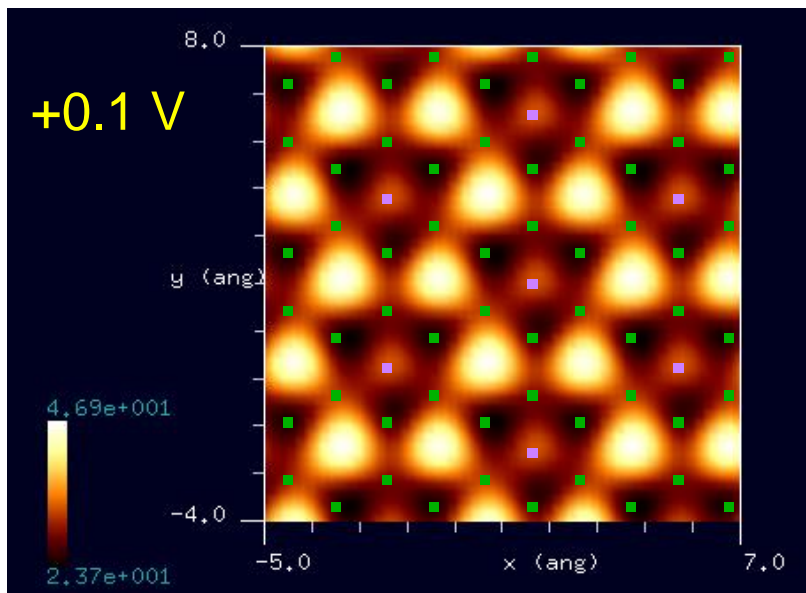
# 【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

探針バイアス

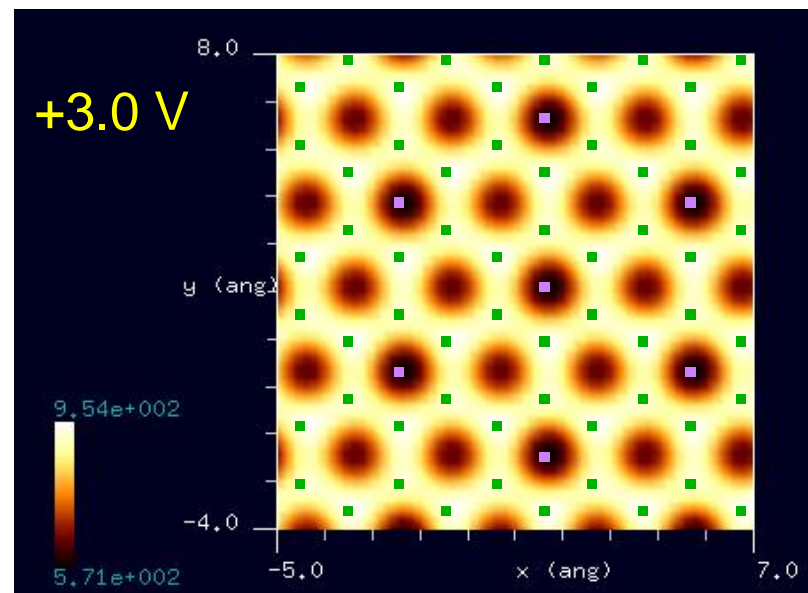
+0.1 V

電流値

強 ↑  
弱 ↓



+3.0 V

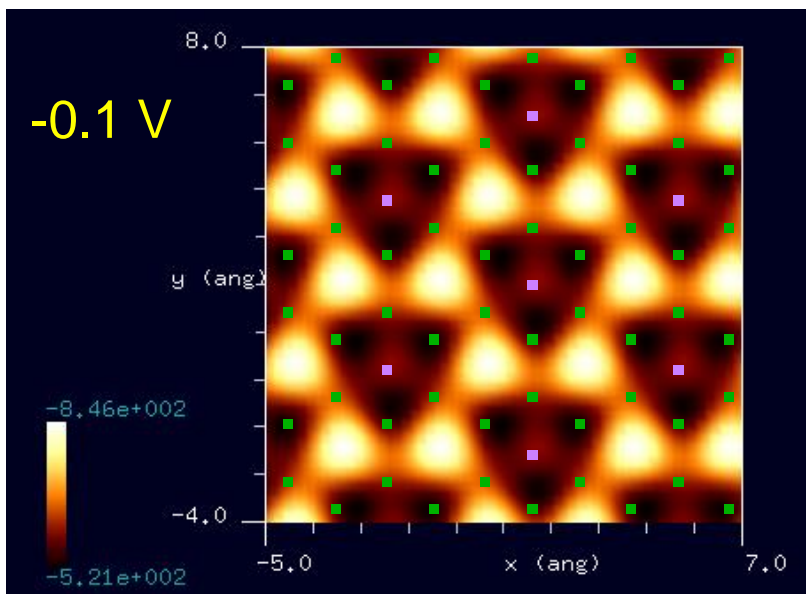


探針バイアス

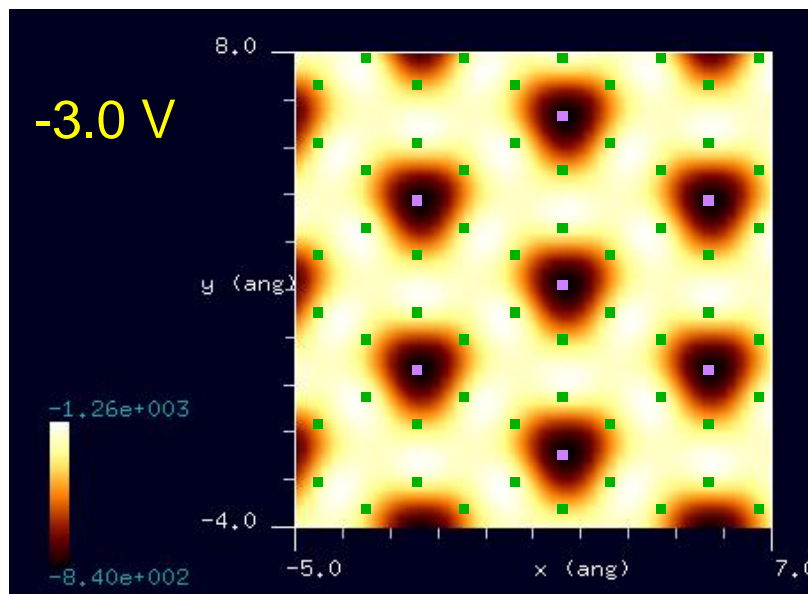
-0.1 V

電流値

強 ↑  
弱 ↓



-3.0 V

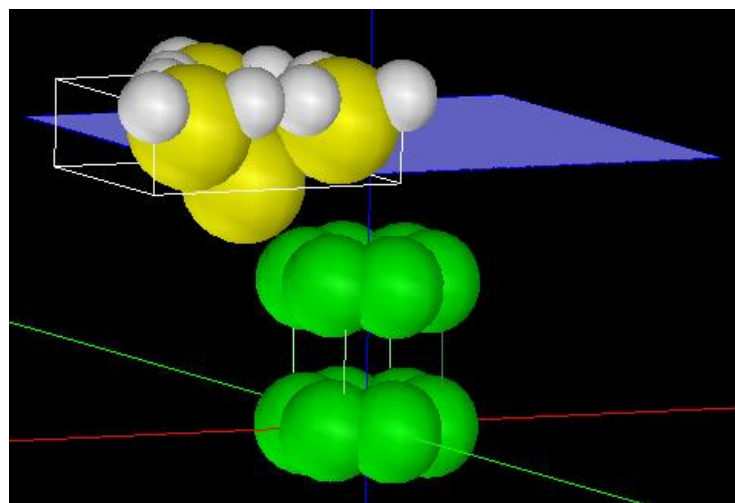


表面から2層目にあるLi原子の位置を敏感に反映したSTM像となった。

# 【DFTB】Li-GICのSTM像シミュレーション

比較のため、グラフェンシートのみのものでSTM像を計算した。

シミュレートモデル



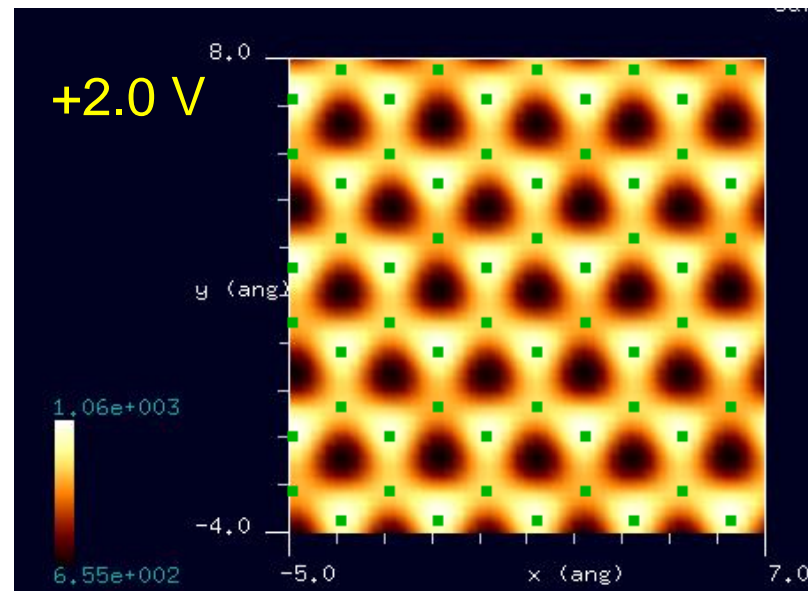
探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: 2 graphene sheets  
層間距離:  $3.34 \text{ \AA}$   
探針高さ:  $3.0 \text{ \AA}$   
スキャンエリア:  $12 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$

探針のバイアスをいくつか選び、高さ一定STM像をシミュレート

探針  
バイアス

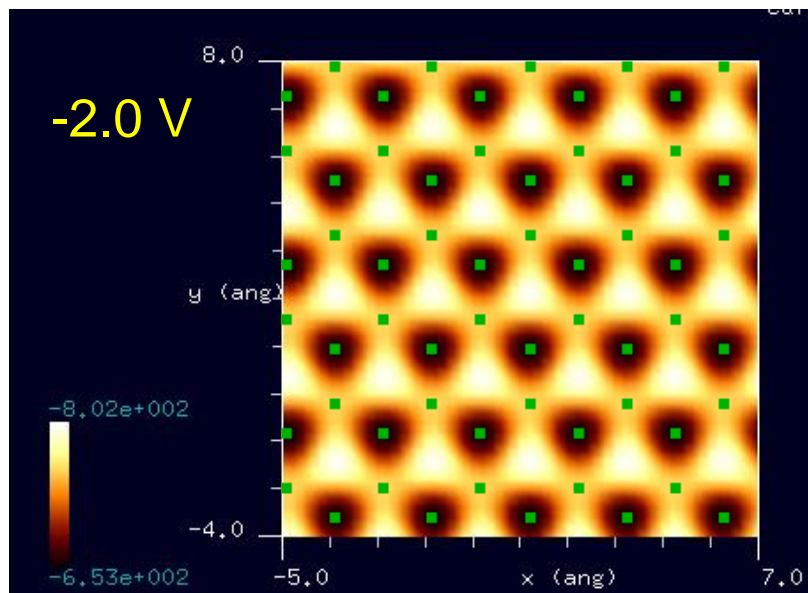
電流値

強 ↑  
弱 ↓



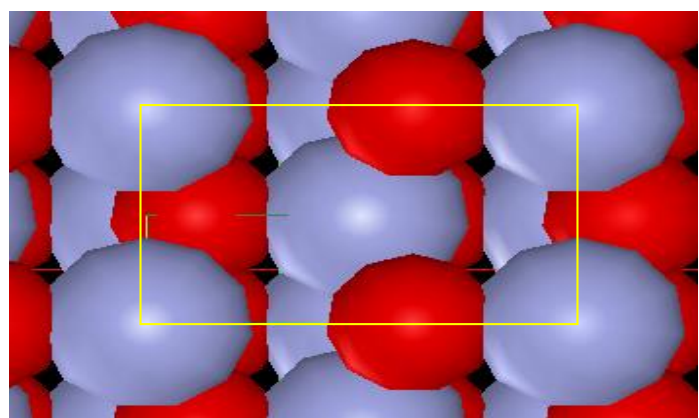
電流値

強 ↑  
弱 ↓



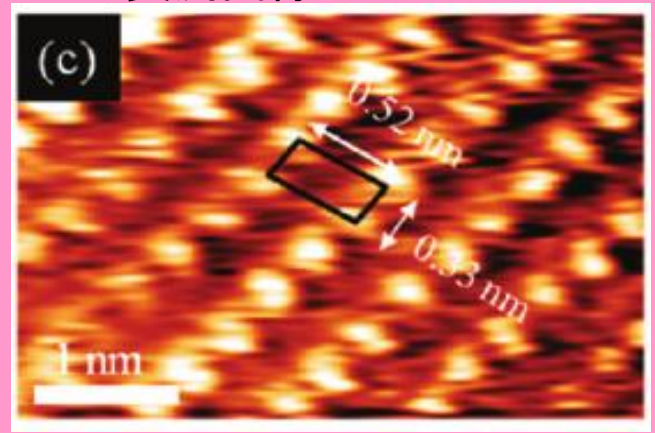
ハニカム構造を反映したSTM像となった。バイアスの正負で電流値の強度が逆転した。

# 【DFTB】透明導電膜ZnOのSTM像



探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$   
試料: ZnO  
スキャンエリア:  $18 \text{ \AA} \times 12 \text{ \AA}$   
スキャンモード: constant current STM  
探針バイアス:  $-2.0 \text{ [V]}$   
電流値:  $3000 \text{ [nA]}$

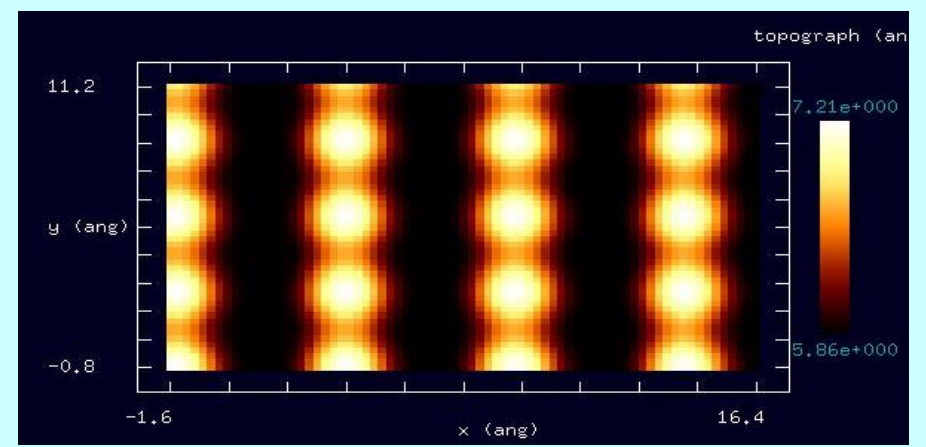
## 実測画像



$V_s = 2.5 \text{ [V]}$   
 $I_t = 0.6 \text{ [nA]}$

The Journal of Physical Chemistry C 116(18):9917-9924 · April 2012

## constant current STMシミュレーション

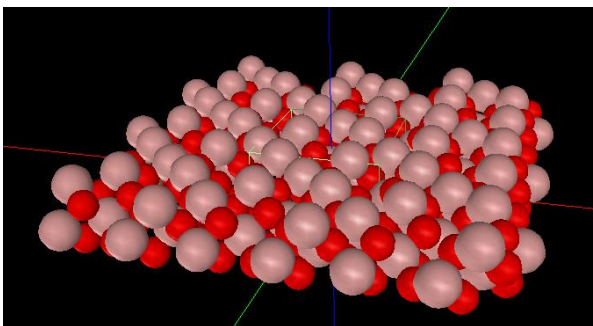


画像はコントラスト調整後

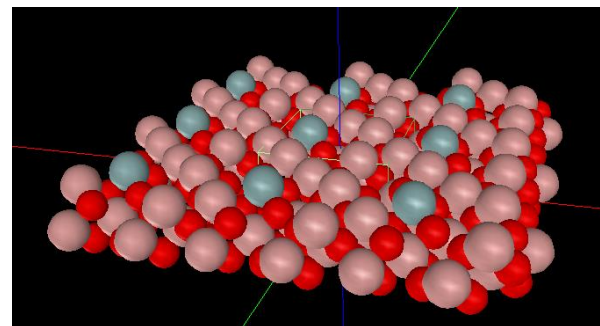
## 【DFTB】透明導電膜ITO (Indium Tin Oxide)のSTM像

### シミュレートモデル

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$ 探針  
試料:  $\text{In}_2\text{O}_3$  (001)面  
スキャンエリア:  $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$   
スキャンモード: Constant current STM  
探針バイアス:  $-1.0 \text{ V}$   
電流値:  $10 \text{ nA}$



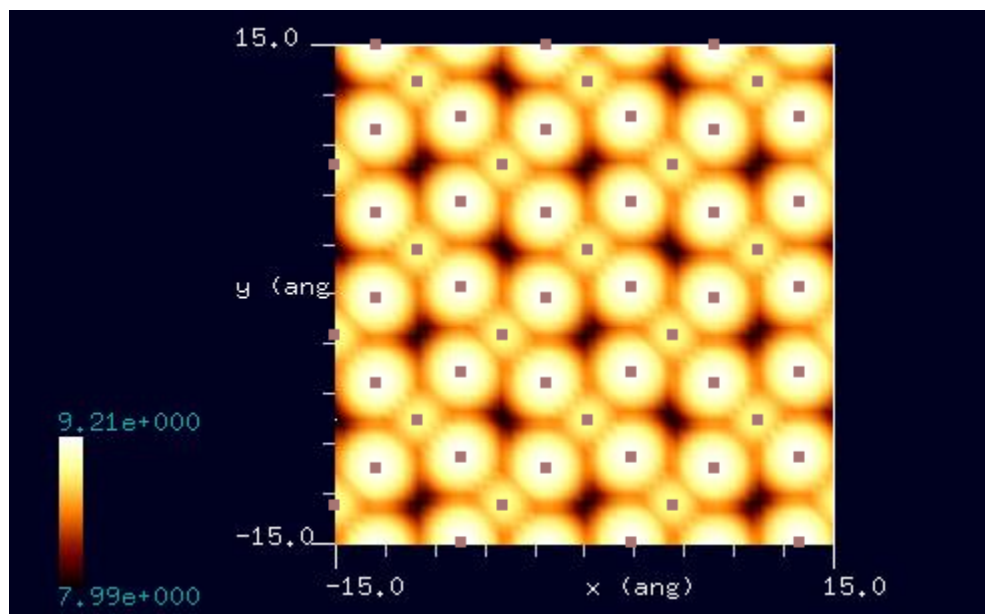
周期的境界条件を課した  
 $\text{In}_2\text{O}_3$  (001)表面モデル



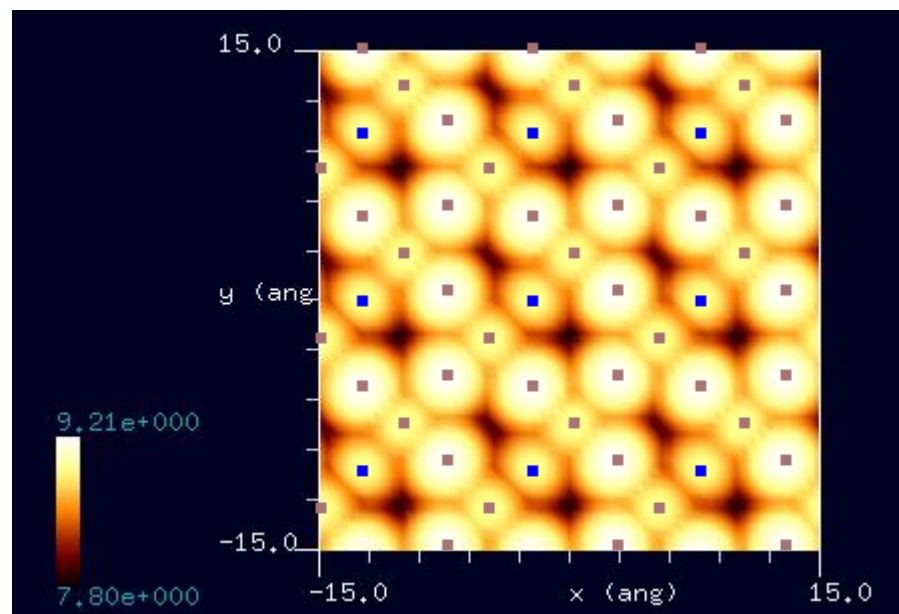
最表面の一部をSnで置換した  
 $\text{In}_2\text{O}_3$  (001)表面モデル

### 計算結果

#### $\text{In}_2\text{O}_3$ (001)表面のSTM



#### 一部をSnで置換した $\text{In}_2\text{O}_3$ (001)表面のSTM



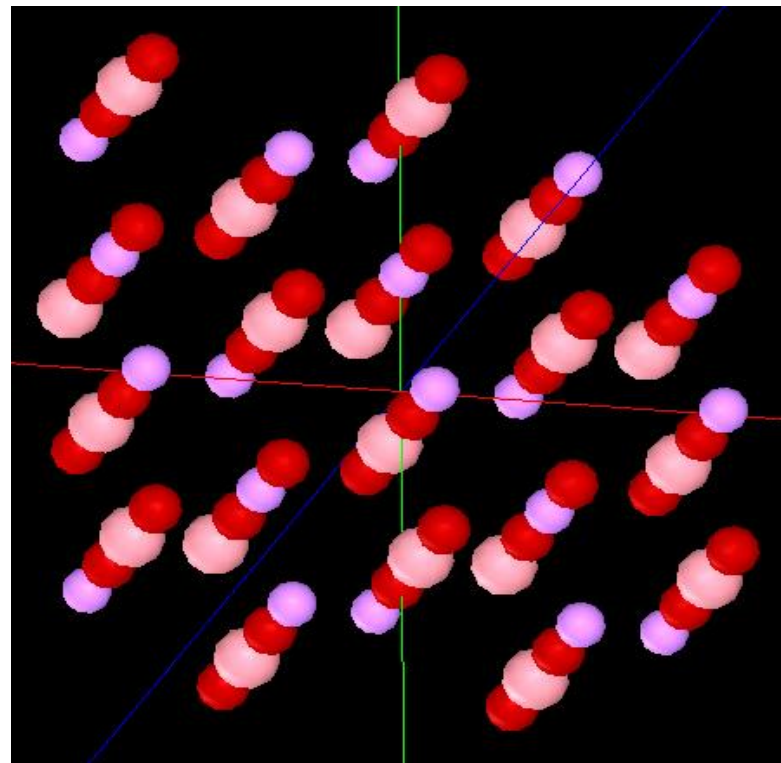
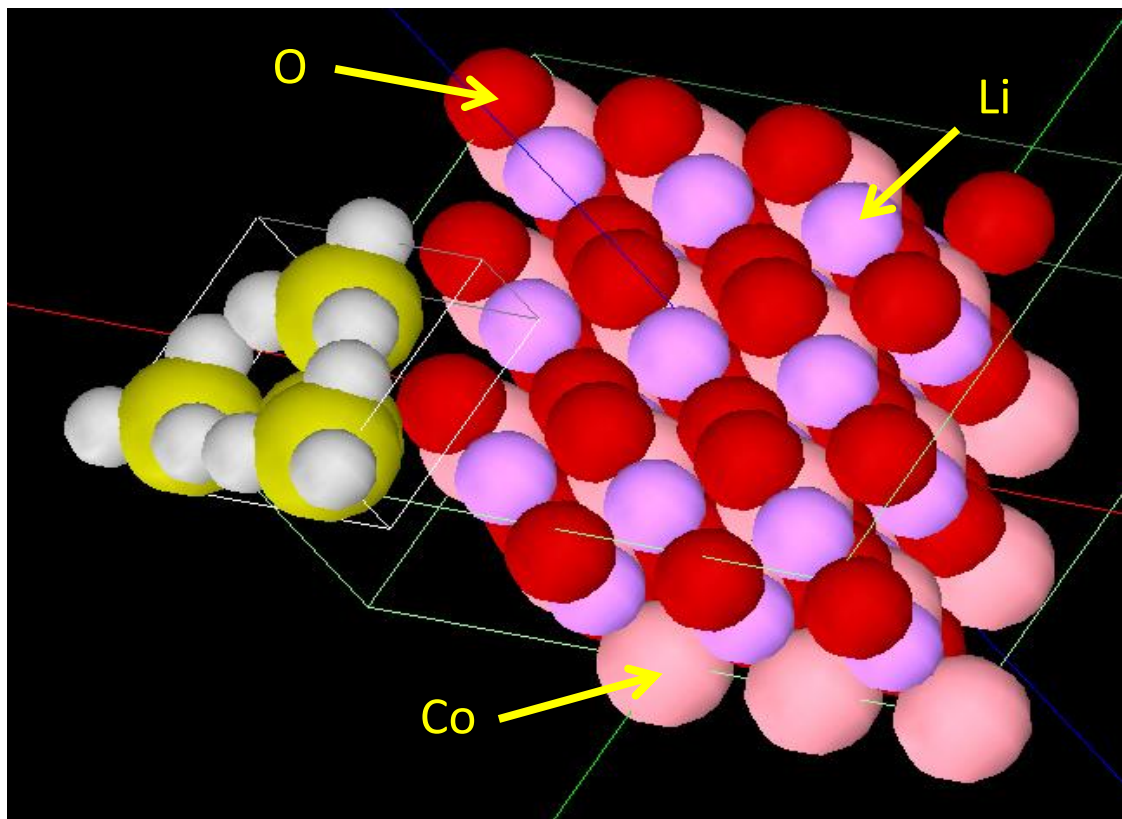


DFTB

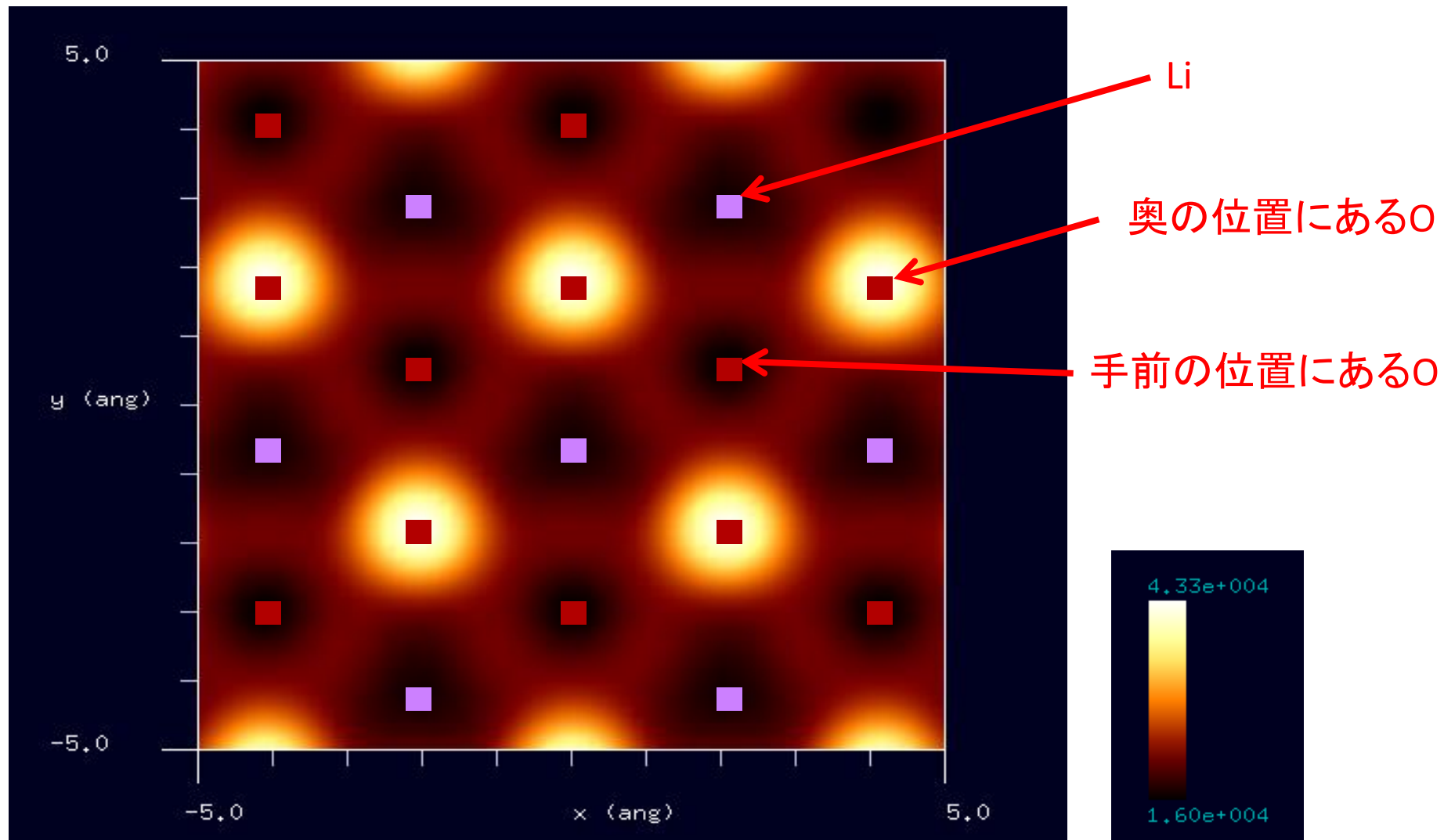
$\text{LiCoO}_2$  (リチウムイオン電池の正極活物質)

水素終端されたシリコン探針を使用  
三方晶(空間群番号:166)  
(001)面

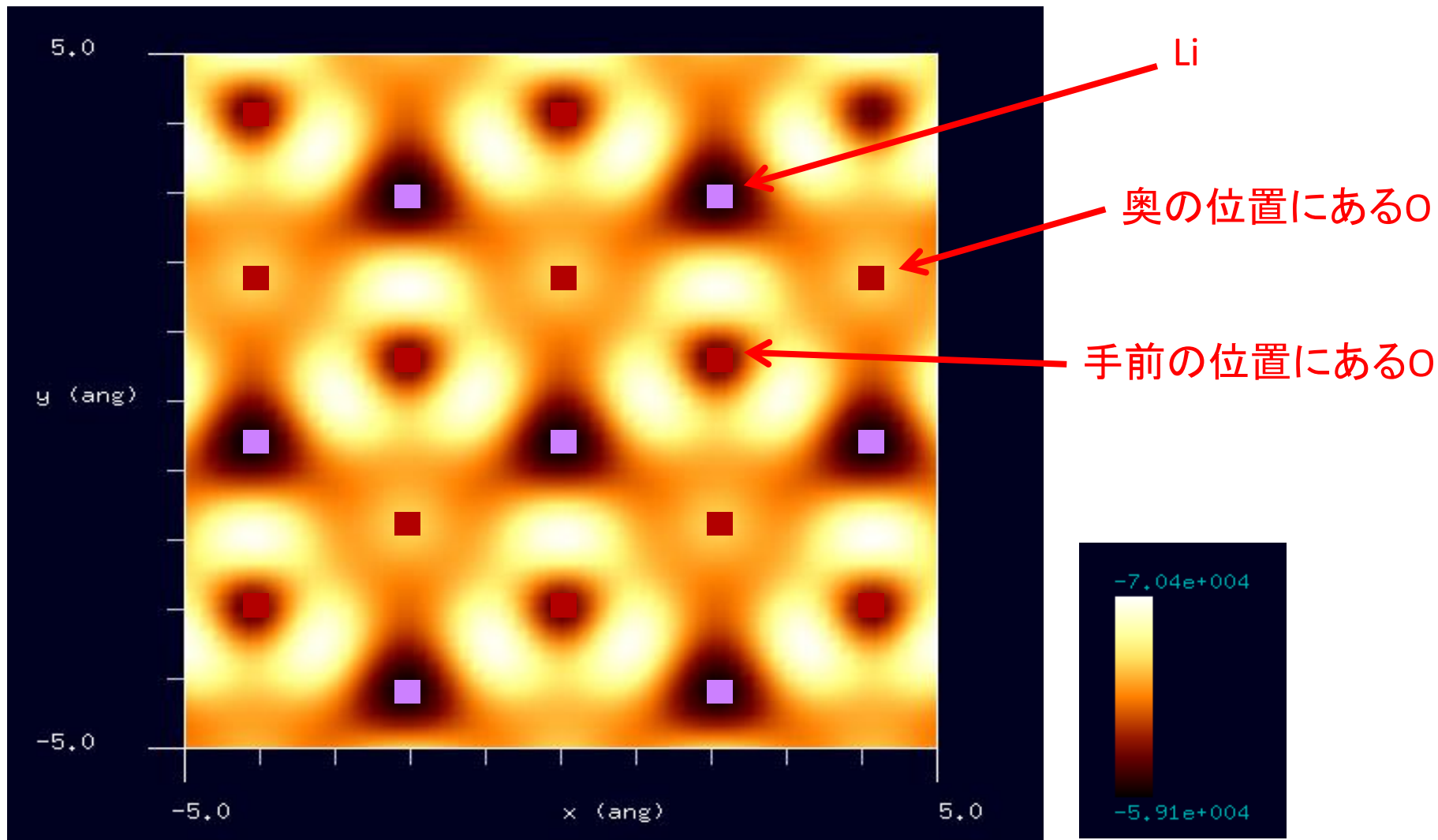
空間群番号や格子定数が分かっているならば、  
SetModelでどのような結晶形状データも作成可能です



STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.3 Å  
最大電流 $4.33 \times 10^4$  nA、最小電流 $1.60 \times 10^4$  nA



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離1.3Å  
最大電流  $-5.91 \times 10^4$  nA、最小電流  $-7.04 \times 10^4$  nA

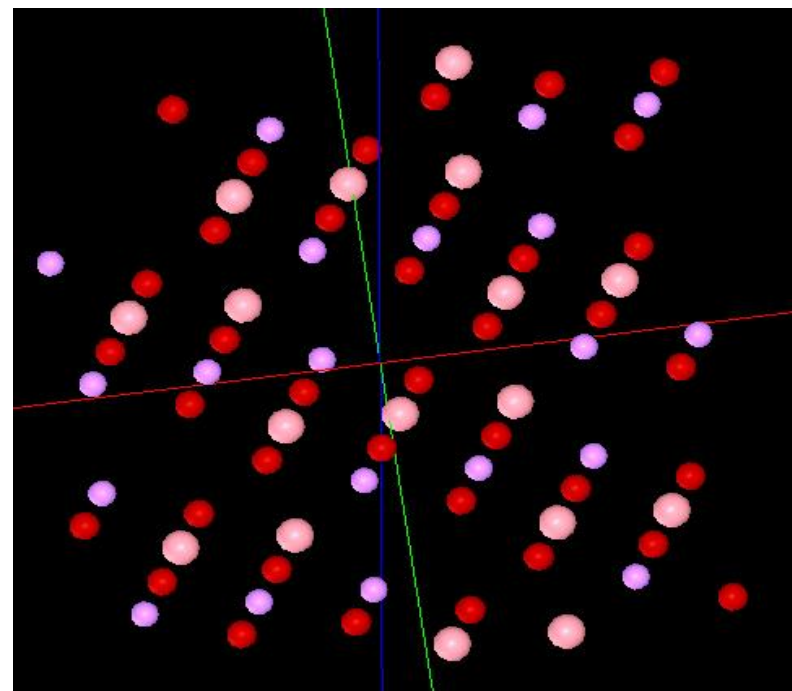
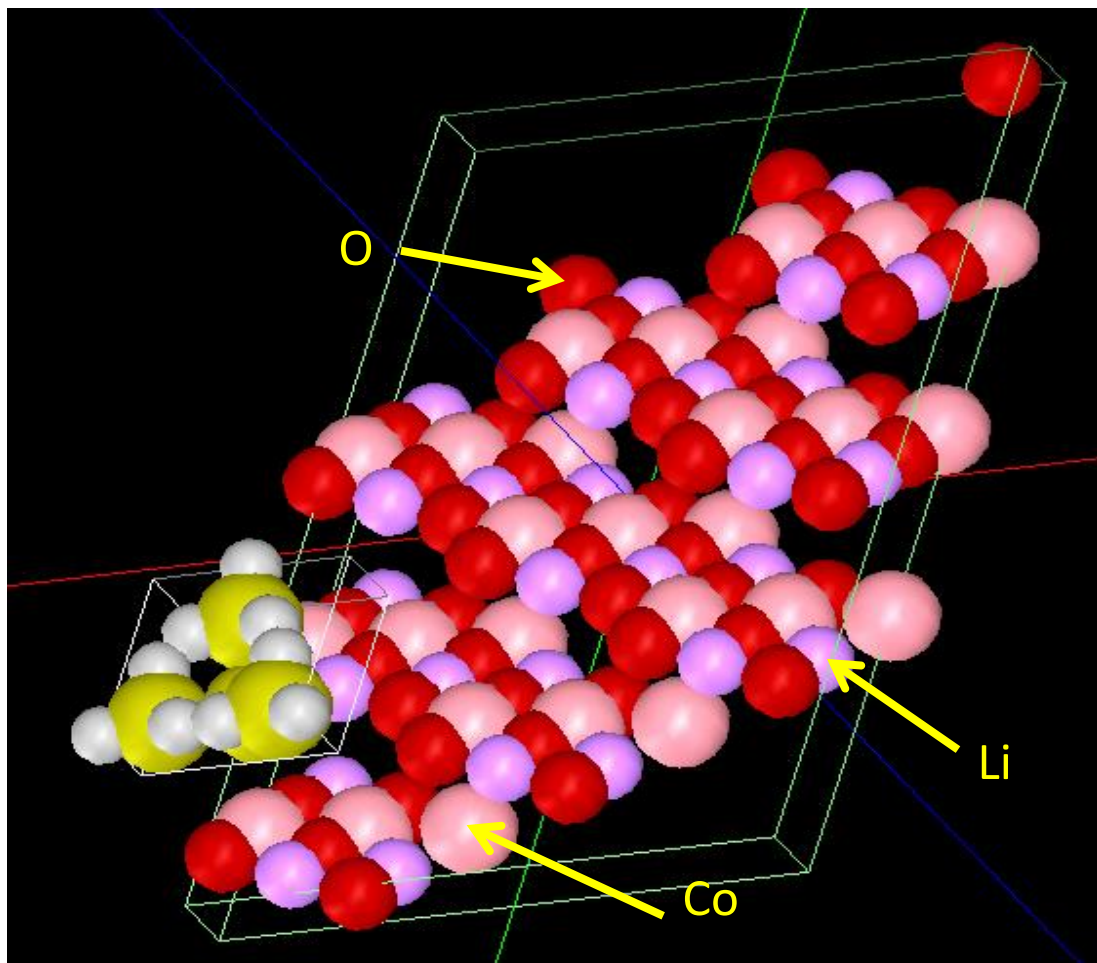


DFTB

$\text{LiCoO}_2$  (リチウムイオン電池の正極活物質)

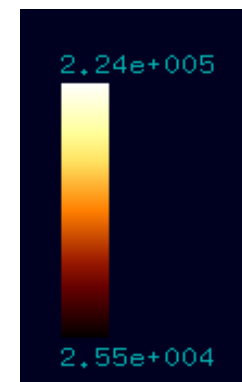
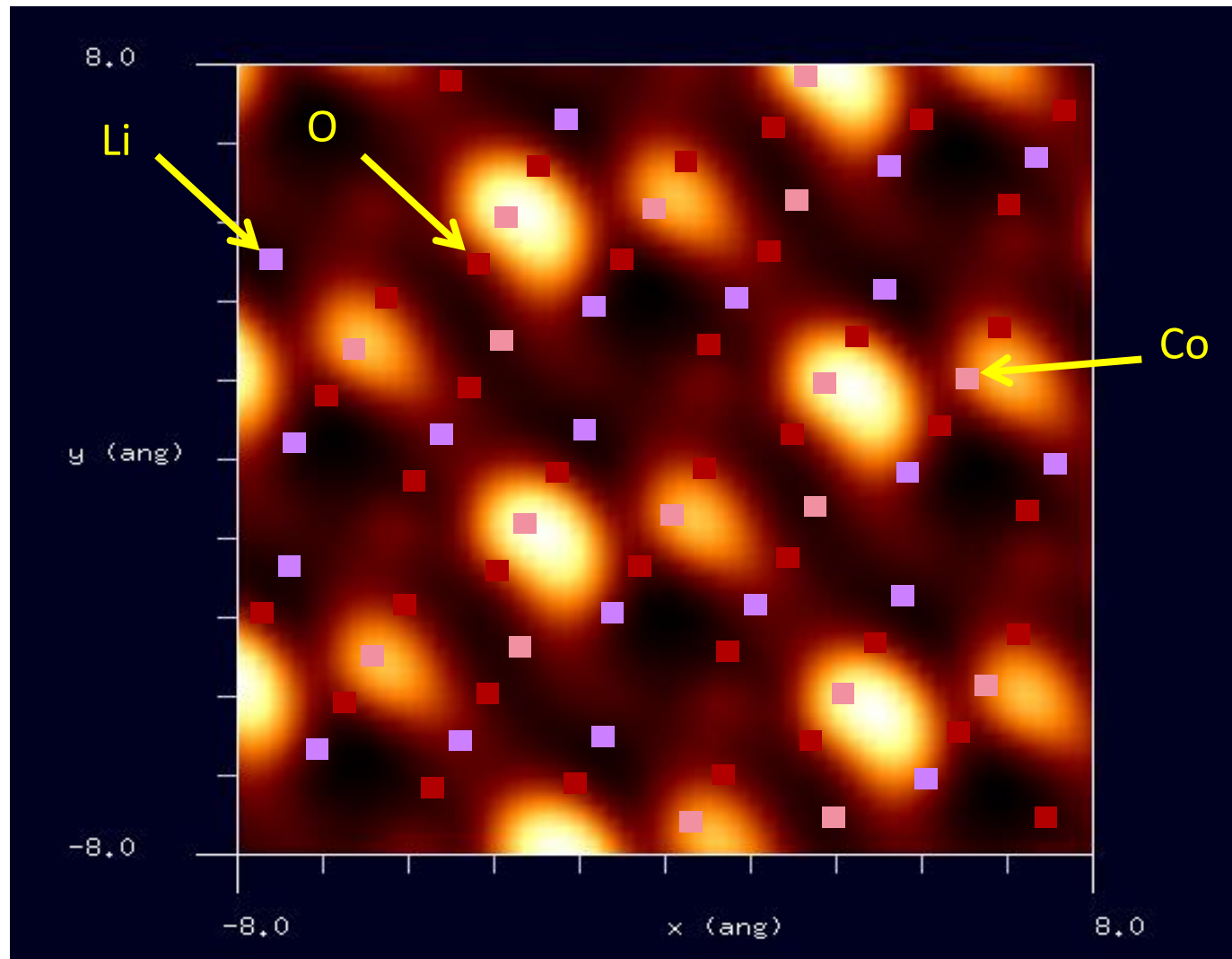
水素終端されたシリコン探針を使用  
三方晶(空間群番号:166)  
(111)面

同じ結晶でも、劈開面が異なると、表面の構造は大きく変わります



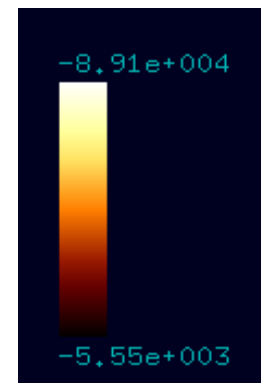
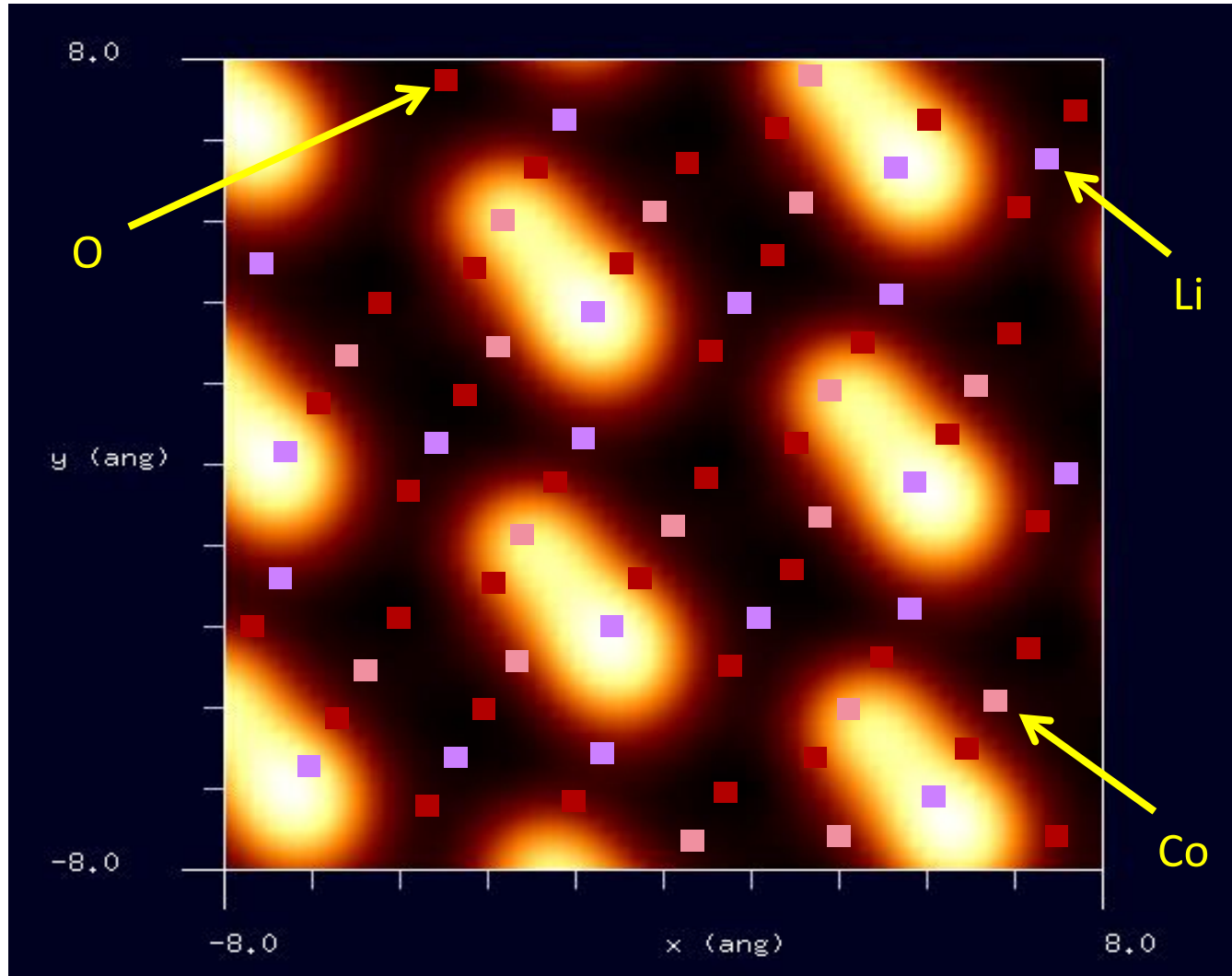
STM画像: 印加電圧1V, 探針と試料の最短距離1.2 Å  
最大電流  $2.24 \times 10^5$  nA、最小電流  $2.55 \times 10^4$  nA

STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



STM画像: 印加電圧-1V, 探針と試料の最短距離2.2 Å  
最大電流  $-5.55 \times 10^3$  nA、最小電流  $-8.91 \times 10^4$  nA

STM像は、印可電圧の正負によって大きく変化することがあります



## 【DFTB】リチウムイオン電池の正極活物質 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粒子のSTM画像

### シミュレートモデル

探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$ 探針

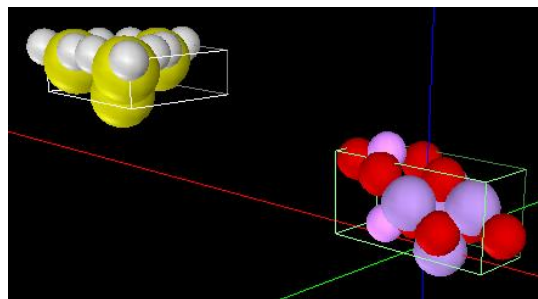
試料:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (111)表面 (Li 終端)

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

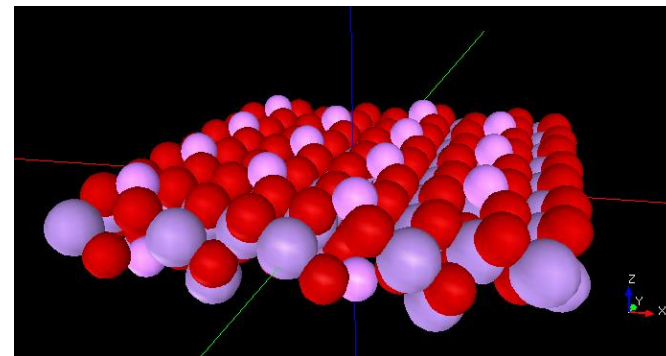
スキャンモード: Constant current STM

探針バイアス: +1.0 V

電流値: 10 nA

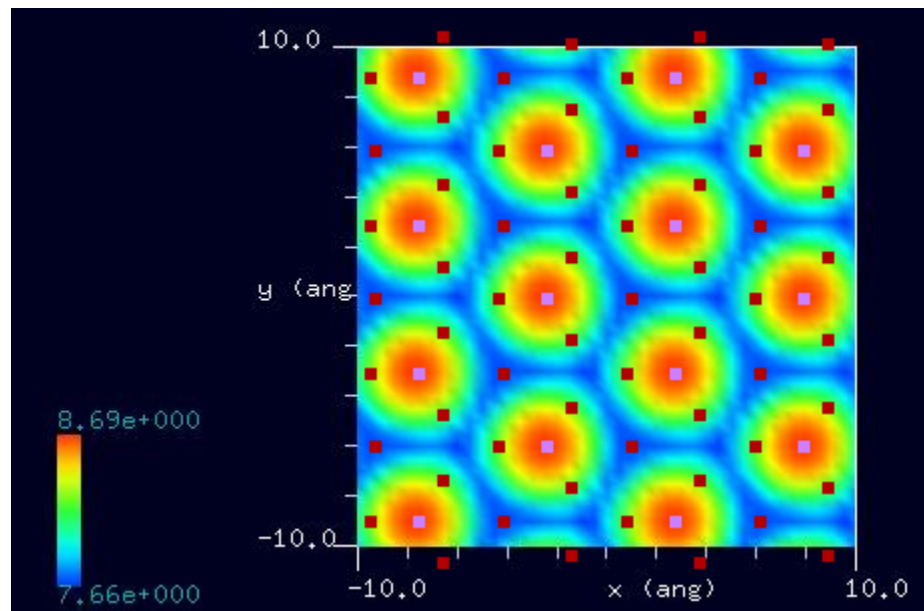


●: 酸素、●: リチウム、  
●: マンガン、  
●: シリコン、●: 水素



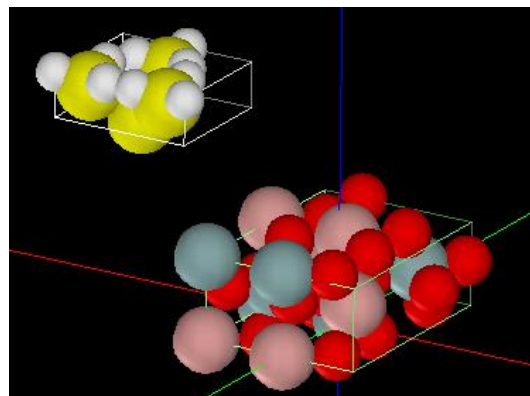
周期的境界条件を課した  
Li 終端モデル

### 計算結果

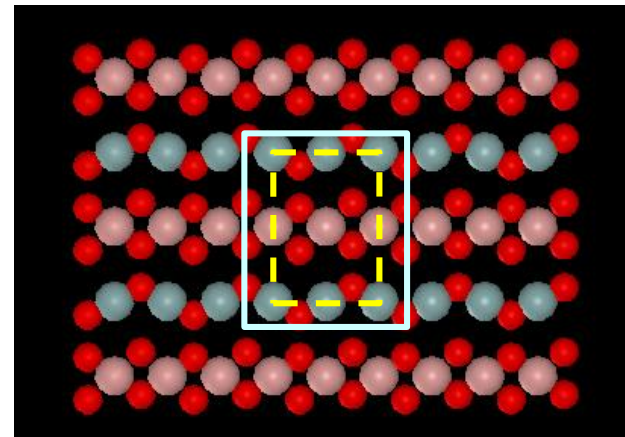


# 【DFTB】透明導電性フィルム(ITO)のconstant current STMシミュレーション

## シミュレートモデル

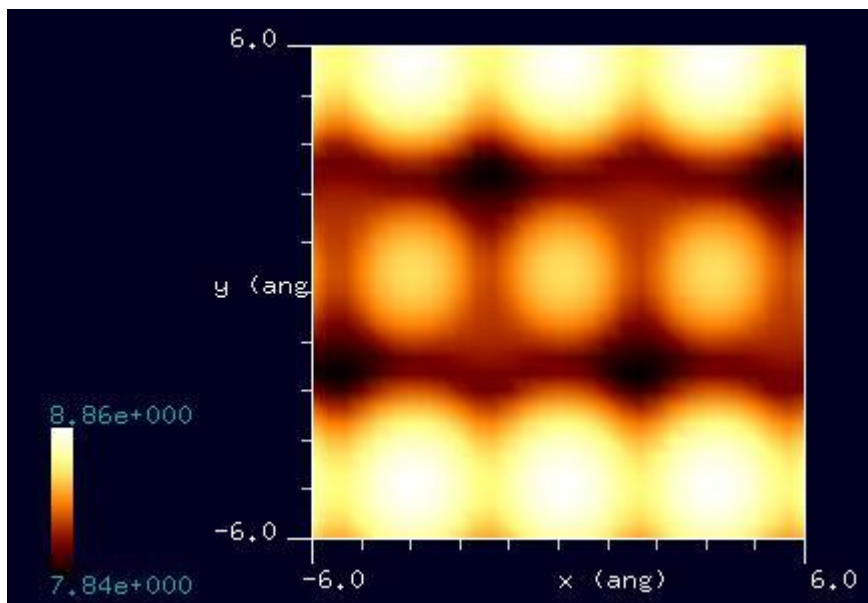


探針:  $\text{Si}_4\text{H}_9$  探針  
試料:  $\text{In}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (110) 表面  
スキャンエリア:  
12 Å x 12 Å  
スキャンモード:  
constant current,  
探針バイアス: +1.0 V  
電流値: 10 nA



最表面の原子配置

黄色枠は単位格子。水色枠はスキャンエリア。



Sn原子の位置が最も高く、  
In原子の位置はやや低く現れた。



DFTBを活用することにより、以下の新たな知見が得られます

- 周期的境界条件下で、リチウム電池、透明電極等の材料の結晶のSTM像をÅオーダーで求めることができます
- リチウムイオン電池の電極上に、別の金属原子や化合物分子が付着した様子も、シミュレーションできます
- グラファイト層間にリチウム原子が配置された様子もシミュレーション可能です
- SetModellにより、ほとんどあらゆるデバイス物質の結晶の形状データを作成できます

## 今後の開発予定

$\mu\text{m}$ 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:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Cu}$

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

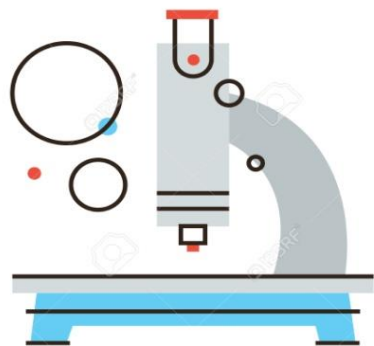
開発途中のプログラム・ソースコードが残っているので、これを利用して開発を再開させることも可能

6か月から10カ月程度の開発期間が必要

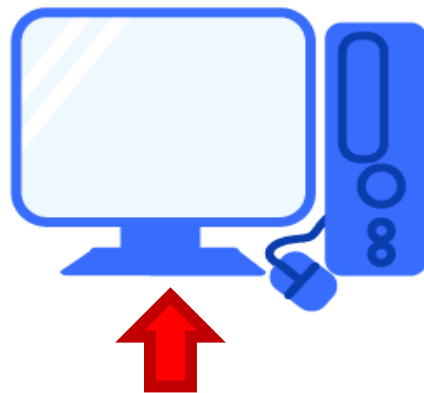
## SPMシミュレータのバンドル販売方法について

- 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