

学位論文 博士（工学）

粗視化分子シミュレーションを用いた
コロイド-ポリマー混合溶液の
自己集合と粘性挙動に関する研究

2020 (令和 2) 年度

小林 祐生

学位論文 博士 (工学)

粗視化分子シミュレーションを用いた
コロイド-ポリマー混合溶液の
自己集合と粘性挙動に関する研究
Structure and Dynamics of Colloid-Polymer
Mixtures in Dilute Solution Under Shear

2020 (令和2) 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

小林 祐生

目次

第 1 章 序論	1
1.1 諸言	1
1.2 研究背景および目的	2
1.2.1 コロイド分散液の流動特性	2
1.2.2 コロイド-ポリマー混合溶液の流動特性	3
1.2.3 Janus 粒子系の自己集合	4
1.2.4 研究目的	6
1.3 論文構成	6
第 2 章 MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法	7
2.1 分子動力学法	7
2.2 多粒子衝突動力学法	9
2.3 溶媒粒子と溶質粒子のカップリング	11
2.4 周期境界条件	12
第 3 章 静止場における Janus コロイド粒子分散液の自己集合	14
3.1 計算条件	14
3.2 結果および考察	18
3.2.1 非吸着（親水性）コロイド粒子分散液の平衡構造	18
3.2.2 球状 Janus コロイド粒子分散液の平衡構造	20
3.2.3 球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液の平衡構造	24
3.2.4 球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液の平衡構造	25
3.3 結論	26
第 4 章 せん断流れ下における Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動	27
4.1 計算条件	27
4.2 結果および考察	29
4.2.1 球状 Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動	29
4.2.2 球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動	34

4.2.3 球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液の自己集合と粘性挙動	40
4.3 結論	42
第 5 章 静止場における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合	43
5.1 計算条件	43
5.2 結果および考察	46
5.3 結論	51
第 6 章 せん断流れ下における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合と粘性挙動	53
6.1 計算条件	53
6.2 結果および考察	55
6.3 結論	65
第 7 章 結言	67
謝辞	69
参考文献	70

第 1 章

序論

1.1 諸言

コロイド分散液，高分子溶液などのソフトマター（複雑流体とも呼ばれる）は，複雑な構造に起因する大きな内部自由度を有し，せん断，圧力勾配，磁場などに対し単純な物質には見られないような特異な応答を示す．このソフトマター特有の特徴を利用し，洗剤，化粧品，食品，セメント，塗料・顔料・スラリーなど様々な機能性材料が開発されている．これらの材料の性質は分子構造だけでなくそれらが集まって形成される自己集合構造にも強く影響することが知られている．例えばコロイド懸濁液を例にとると，コロイド粒子がどのような原子で構成されているかといった原子・分子のミクロスケール（ ~ 10 nm）の情報と，化粧品や塗料に用いたときの粘度や粘弾性といったマクロスケール（ ~ 1 mm）の情報の間に存在する，液体中の粒子がどのように分散または凝集するのかというメソスケール（ $10\sim 1000$ nm）の情報も重要となる．つまり，ソフトマターを利用した機能性材料について，発現する物性やそのメカニズムを知るためには，ミクロからマクロまで幅広いスケールにおける物理現象を包括的に理解しなくてはならない．

実験において，分子集合体を正確に観察することは簡単ではなく，さらに集合構造は外力によって，変形・破壊・再生成を行うため，例えば流動下での観察はより困難なものとなる上，再現性の問題も抱えることになる．さらにソフトマターが形成するメソスケールの構造は，濃度，分子構造，粒子形状，流動の速さ，粒子表面の化学的性質などに依存して大きく変化する．したがって，製品開発において望みの物性を得るために費やされる実験の回数やコストは膨大なものとなる．このような複雑な系に対して，計算科学的アプローチは非常に有効な手段となり得る．しかしコンピュータシミュレーションによる解析もまた，幅広い時空間スケールの現象を内部構造の情報を失わずに理解することは容易ではない．

広空間・長時間の現象を理解するためのアプローチとして，Navier-Stokes 方程式を基礎方程式とした計算流体力学（CFD: Computational Fluid Dynamics）を用いることが挙げられる．この場合，物質の個性はマクロな構成方程式中に変数として押し込められるので，原子・分子のスケールに加え，ソフトマターの特徴であるメソスケールの構造やダイナミクスの概念も考慮されない．また CFD では，構成方程式を実際のソフトマター材料の挙動に近づけることが重要とな

るが、多種多様なソフトマターの挙動を正しく反映する有効な構成方程式は存在せず、現実のプロセスでは非平衡状態であることが多いため構成方程式の提案自体が困難を極める。このように連続体モデルによるシミュレーションを用いると分子構造およびメソスケール構造の詳細が反映されにくく、現象理解には不適である。一方で、分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) 法では、物質を構成している全ての原子・分子 1 つ 1 つについて、運動方程式を解くことによって原子・分子の軌跡を追跡するので、構成方程式が未知である場合でも対応できる。しかし、取り扱おうとしている系全体の自由度の数だけ運動方程式を解くことになるため、MD 法によってソフトマター系を計算しようとする膨大な計算量となり、現在の計算機性能をもってしても現実的でない計算時間がかかってしまう。

このようにソフトマターの特徴的な空間スケールおよび時間スケールが、谷間のスケール (メソスケール) に位置するために、従来の計算手法では解析が難しい。そこで分子論的な描像を保ちつつ、ソフトマターにとって重要な分子集合体のメソスコピックなスケールを解析する手法が有効となる。その一つが多粒子衝突動力学 (MPCD: Multiparticle Collision Dynamics) 法 [4-5] である。本研究ではメソスコピックなスケールを解析するために、分子動力学法と多粒子衝突動力学法を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーションを用いた解析を行った。この手法については第 2 章で詳しく説明することにする。

1.2 研究背景および目的

1.2.1 コロイド分散液の流動特性

コロイド分散液とは、コロイド粒子 (微粒子) が液体 (溶媒) 中に分散したものを指し、食品・塗料・化粧品・セメント等、多くの工業製品に使用されている。製品としての品質はもちろんのこと、製造・加工プロセスおよび製造設備の設計においても流動特性を把握しておくことが重要となる。コロイド分散液の流動特性のうち、粘度は重要な指標の一つである。例えば、自動車の上塗り塗装ではスプレー塗装が行われる。このとき、塗料に求められる粘性挙動はスプレー時 (高せん断速度) には低粘度、塗着後 (静止時) にはたれを生じない程度の高粘度に上昇している必要がある。つまり、スプレー塗装に使用される塗料の粘性挙動を制御するためには、幅広いせん断速度 ($10^{-3} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$) において、分散液中の粒子の分散・凝集挙動がどのように変化するのかを理解しなければならない。粒子同士の相互作用が全くないと仮定できるほどの希薄な球状コロイド分散液の粘度は、アインシュタインの粘度式によって粒子体積分率を用いることで理論的に求まることが知られている [4, 5]。アインシュタインは、流体中の粒子が移動するとき液体分子の圧縮・収縮が起これ、エネルギーロスが発生する結果として粘度が上昇すると考えた。またアインシュタインの粘度式を拡張する形で、高濃度懸濁液や粒子形状異方性を考慮した関係式も提案されている [6-8]。これらの理論式は、体積分率のみの関数であることから分かる通り、粘度がせん断速度の大きさによらず一定値を示す、つまりせん断応力とせん断速度の関係 (流動曲線) が原点を通る直線比例関係となるニュートン流動を仮定している。しかし工

業的に用いられるコロイド分散液の多くは濃厚かつ粒子形状も複雑で非ニュートン流体である。例えば、ペンキや化粧品は溶媒に平板・円板状の粒子を添加したものであり、樹脂材料と充填材料の複合材である繊維強化複合材料は樹脂に繊維を高濃度で懸濁させたものである。これらの複雑な系では、流動曲線が直線とはならず、せん断速度の大きさに応じて見かけ粘度が変化する。粘度のせん断速度依存性に関しては、流動下におけるコロイド粒子の配向や集合構造の変化などの影響が考えられる。しかし緒言でも述べたとおり、実験の側面からは再現性の担保を含めた非平衡現象の観察の難しさ、シミュレーションの側面からは空間・時間スケールの制約があり、流動メカニズムの把握およびそれを踏まえた粘度等の物性の制御は容易ではない。

1.2.2 コロイド-ポリマー混合溶液の流動特性

実際の工業製品に用いられるコロイド分散液の多くは単一溶質であることは少なく、コロイド粒子同士の凝集を誘導 [9] もしくは抑制 [10, 11] し、粘度や弾性率といった物性を制御するために高分子分散剤や増粘剤が添加されている [12, 13]。このときコロイド粒子やポリマーの種類、濃度、サイズ比などを調節することで様々な集合構造および流動特性を示すことが知られている [14, 15]。コロイド-ポリマー混合溶液におけるコロイド粒子の凝集メカニズムについては、1958年に朝倉と大澤により提案された「枯渇作用」によって説明される (Asakura-Oosawa(AO)理論) [16]。AO理論では、良溶媒中のコロイド粒子を小粒子 (非吸着ポリマー) 集団中に存在する大粒子としてモデル化する。この場合、ポリマーの重心はコロイド粒子の排除体積内 (枯渇領域) には入り込めない。コロイド粒子同士が互いに接近しこの領域が重なると、ポリマーが自由に動くことができる領域が増加する。その結果、系全体における高分子の並進エントロピーが増加し (自由エネルギーが減少し)、コロイド粒子間の枯渇領域と溶液との間に浸透圧差が生じコロイド粒子間に引力 (枯渇力) が働く。AO理論を用いることで平衡状態でのコロイド-ポリマー混合系の相図をよく説明でき [9, 15, 17]、さらにより複雑な形状を有するポリマーへのAO理論の拡張 [18] も提案されている。実際にはコロイド粒子とポリマーは異なる溶解度を持つことがあり、そのような場合コロイド粒子とポリマー間には引力が働き、可逆性のある凝集体の形成をもたらす。コロイド-ポリマー凝集体の例としては、血液凝固が挙げられる [19, 20]。怪我などで血管に傷がついたときに、血管内皮の下に存在するコラーゲン線維と血管内皮の近くに流れている血小板が長い生体高分子 (フォン・ウィルブランド因子) を介して、数秒以内に結合する [21]。また長い吸着性ポリマーは、凝集剤として廃水処理やスラッジ脱水にも使用される。固液分離をするときに、フロック (水中の汚れのかたまり) の沈降速度は粒径の2乗に比例して大きくなるため、高分子が添加することによりフロックの粗大化を図る。すでに、コロイド-ポリマー混合溶液における凝集体のサイズと形状が、溶媒の質やポリマーの架橋強度、せん断速度の大きさに依存することが実験およびシミュレーションによって明らかになっている [19, 20, 22, 23]。さらにコロイド-ポリマー混合溶液の粘性挙動が、溶質粒子の凝集または分散状態に強く依存することも知られている [22, 23]。

1.2.3 Janus 粒子系の自己集合

コロイド分散液やコロイド-ポリマー混合溶液の粘度を制御するためには、それら流体の内部構造を予測・制御することが重要となる。コロイド粒子の自己集合を制御するための一般的な方法として、粒子の形状や化学的な相互作用デザインすることが挙げられる [24, 25]。そのようにデザインされた異方性粒子の系では、圧力や濃度等の熱力学的状態に依存して規則的な相と不規則な相の相変化が起こり [26]、その集合形態に伴い物性の急激な変化が観察される。近年の合成技術の発達により複雑な形状や表面を有した異方性ナノ粒子の作製が可能となった [27–29]。Janus 粒子は1つの粒子の中に2つ以上の異なる表面を有する（例えば疎水性と親水性を併せ持つ）異方性粒子を指す。Janus 粒子系では異なる粒子表面によって、等方性粒子では観察されない複雑な構造やその条件が期待される。この十数年で実験・シミュレーション問わず、平衡状態における Janus 粒子の自己集合に関する研究が数多く報告されている [27, 28, 30–42]。これらの過去の研究では、Janus 粒子表面の疎水性パッチと親水性パッチのバランス、形状異方性、粒子体積分率、相互作用の強さ、温度等に依存して、ミセル、二重層、ベシクル、ラメラ相、六方晶またはカゴメ格子構造を形成することがわかっており、フォトニック結晶 [43, 44] や、ドラッグデリバリーシステムにおける薬物運搬体（キャリア） [45–47]、光学センサー [48, 49] 等様々な産業用途への応用が期待されている。また、Janus 粒子のバルク分散液中での自己集合挙動は、界面活性剤分子などの一つの分子内に親水部分と疎水部分を併せ持つ分子である両親媒性分子と非常によく似た挙動を示す。ただし、Janus 粒子は界面活性剤分子よりもはるかに大きいサイズを持ちながら、1つの剛体粒子中に親水表面と疎水性表面を併せ持つ。この特徴によりコロイドを油/水界面に留めることができ、オストワルド熟成（液中に分散されたモノマー滴が時間とともに滴が肥大化する現象）を抑制する物理的障壁となるため、Janus 粒子はエマルジョンを安定化（ピッカリングエマルジョン）するための有力な候補となり得る [50–55]。また De Gennes はノーベル賞の受賞講演で、空気/水界面で Janus 粒子を単層配置させたときに、コロイド粒子間の隙間から気液相の間での物質移動が可能なることから“breathable skin”と表現している [56]。これは両親媒性分子では実現できないことの一つである。

Janus 表面による相互作用の異方性に加え、粒子の形状異方性も液晶分子に代表されるように自己集合構造を制御する上で、重要なパラメータとなる [57]。例えば、棒状や円盤状粒子の濃度変化に伴う等方相からネマチック相（配向秩序のみを持ち、位置秩序を持たない液晶相）への相転移の最初の理論は、Onsager によって提唱された [58]。Onsager の理論は異方性粒子の排除体積効果から説明される。粒子濃度を増加させていったときに、ある濃度で異方性粒子の自由回転に必要とされる体積が系全体の体積を越える。このとき、異方性粒子を自由回転をさせずに完全に配向させた場合を考えると、周囲には並進運動できる体積が増加し、並進エントロピーが増加する。つまり、異方性粒子かつ粒子濃度が高いときには回転エントロピーを損失しても、得られる並進エントロピーの方が大きい状況となり、結果的に異方性粒子は配向してネマチック液晶相を形成することになる。この Onsager の理論は 1949 年に発表された後に、剛体棒状粒子のシ

ミュレーションによる検証 [59–61] が行われた。また Onsager の理論の発表以降、棒状および円盤状コロイド粒子のみならず、三角形 [62]、四面体 [63]、星型 [64] など様々な形状を有するコロイド粒子の合成に関する研究が進められてきた。

相互作用の異方性と形状異方性を組み合わせることにより、自己集合構造を制御するパラメータが増え、今までに観察されることがないような複雑な自己集合形態を得られる可能性がある。すでにシミュレーションを用いた平衡状態における自己集合に関する研究報告があり、例えば、扁平なヤヌス楕円体は溶液中において球状ミセル構造やベシクルを形成するのに対し [65]、扁長なヤヌス楕円体はアスペクト比が大きくなるにつれてベシクルから円筒状ミセルへ変化することが報告されている [66]。

平衡状態での豊富な自己集合形態に加え、外場下においても Janus 粒子系特有の集合形態を示すことが、主にシミュレーションによって明らかにされている [41, 67–73]。例えば、希薄分散液での球状 Janus コロイド粒子は小さいせん断を与えることでクラスターサイズが成長し、さらにせん断速度を大きくしていくとクラスターが崩壊することが分かっている [67–69]。結晶系では、柔粘性結晶にせん断をかけることによりラメラ相を形成する配向秩序を持った結晶への相転移が促進されることが明らかにされている [41]。マイクロチャンネル系では、系の空間的な制約だけでなく、Janus 粒子が持つ自己集合の効果、さらに固/液界面の影響が合わさり、粒子体積分率、流量、チャンネル壁面の化学的性質等に応じて、バルク分散液では観察されないような自己集合挙動が確認されている [71–73]。このように、この十数年で実験・シミュレーション問わず、Janus 粒子の自己集合構造に関する多くの報告がある一方、Janus 粒子系特有の自己集合構造がどのように流動特性に影響を与えるかについての研究は未だ数少ない。

また、Janus コロイド-ポリマー混合系の自己集合についても、コロイド粒子とポリマー間の界面制御を行うことで新規ハイブリッド材料の開発を目指すという目的のもと、ハイブリッド凝集体の形態やそのサイズの制御に関する研究が主にシミュレーションによって行われている [74–76]。例えば Li ら [75, 76] は、静止場における Janus コロイド-ポリマー混合系の自己集合について、粗視化分子シミュレーションを用いて調べており、ポリマーの種類や Janus コロイドの体積分率等に依存してネットワーク、ベシクル、ディスク状のハイブリッド凝集体が形成されることやそれらの集合構造が形成される過程を明らかにしている。Janus コロイド-ポリマー混合系において観察されるこのような構造は、外場の影響によって複雑な応答を示し、その結果として今まで観察されることがないような性質が期待できる。例えばハイブリッド凝集体に吸着しているポリマーは、せん断によって引き起こされる凝集体の崩壊を抑制する役割を果たす可能性がある。また、Janus 粒子とポリマー間の相互作用を制御することで、せん断粘度の増加を伴うネットワーク構造のような巨大な凝集体を形成するために必要な Janus 粒子の体積分率を低くすることができる可能性もある。しかし、Janus コロイド-ポリマー混合系において観察される複雑な構造が、外場下においてどのように変化し、その変化が流動特性にどのような影響を与えるかについて調べた研究は少ない。

1.2.4 研究目的

ここまで述べてきたように, Janus 粒子系ではその表面異方性に起因する様々な複雑な自己集合過程や構造が確認されているにも関わらず, その複雑な自己集合構造と物性の関係性は明らかになっていない. そこで本論文では, 構造制御による新規機能性材料の開発を目指し, Janus コロイド粒子/ポリマーのデザイン(ナノスケール)–流体内の自己集合・分散構造(メソスケール)–物性(マクロスケール)を結びつけることを目的とし, 分子動力学法と多粒子衝突動力学法を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法を用いた解析を行った. 具体的には, せん断流れ下における Janus コロイド分散液および Janus コロイド-ポリマー混合溶液の粘性挙動を調べ, 自己集合構造との関係性の解明に取り組んだ. MPCD 法は粗視化シミュレーションの一つであり, 非平衡状態における複雑な現象と自己集合が複雑に絡まり合う現象を理解するのに適した手法である. また分子シミュレーションを用いることで, それぞれのパラメータを厳密にかつ独立に決めることができるため, どのパラメータが結果に影響を与えるかを特定することができるため, 本研究の目的に対して最適な解析手法の一つであるといえる.

1.3 論文構成

本論文の構成は以下の通りである. 第 1 章では研究背景および目的を説明した. 第 2 章では本研究で用いた計算手法である MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法について, アルゴリズムを説明する. 第 3 章では静止場における Janus コロイド粒子分散液の自己集合, 第 4 章ではせん断流れ下における Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動に関する結果および考察を示す. 第 5 章では静止場における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合, 第 6 章ではせん断流れ下における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合と粘性挙動に関する結果および考察を示す. 最後に第 7 章で結言を述べる.

第 2 章

MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法

本研究では計算手法として、分子動力学法と多粒子衝突動力学法を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法を用いて計算を行った。MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法では、MPCD 法において溶媒を多数の仮想粒子として表現し、MD 法によってコロイド粒子の運動の計算を行う。本章では、[2.1](#) 節で分子動力学法および数値積分法について、[2.2](#) 節で多粒子衝突動力学法のアルゴリズムについて、[2.3](#) 節で溶媒粒子と溶質粒子の運動の計算のカップリング方法、[2.4](#) 節で周期境界条件について記す。

2.1 分子動力学法

MD 法は 1959 年に初めて Alder らの剛体球系の固相-液相転移の研究 [\[77\]](#) において発表された数値シミュレーション方法の一つである。以降、Rahman と Stillinger による水のシミュレーション [\[78\]](#)、McCammon らによるタンパク質のシミュレーション [\[79\]](#) をはじめとして、応用範囲は現在も拡大されている。この手法は物質を構成している全ての原子・分子一つ一つについて運動方程式 (多くの場合 Newton の運動方程式) をたて、それらを連立させ解くことによって原子・分子の軌跡を追跡する。系の全自由度に対する原子・分子の軌跡や運動、構造を直接観察することができ、さらに現象を特徴付ける熱力学物理量については、統計処理を施すことによって得ることができるため、原子・分子レベル (ミクロスケール) における分子挙動を理解する上で非常に有用な手法である。

分子動力学法において、ニュートンの運動方程式を解くためには、微分方程式を差分方程式として近似し、数値積分する必要がある。よく使われる手法として、verlet 法、速度 verlet 法がある。ここで、他の粒子から力を受けながら運動する N 個の粒子からなる質点系を考える。質量 m の粒子 i の受ける力を \mathbf{F}_i とすると、以下の式が定義される。

$$\mathbf{F}_i = m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}. \quad (2.1)$$

verlet 法はニュートンの運動方程式から直接粒子の時間発展を求める差分方程式を作る．時間 $(t + \Delta t)$ と $(t - \Delta t)$ での粒子 i の座標, $\mathbf{r}_i(t + \Delta t), \mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ をテーラー展開し, $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{v}_i$ を用いると,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^3, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^3. \quad (2.3)$$

を得る．両式の和と差をとると,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^4, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t)^3. \quad (2.5)$$

これより, 時刻 $t + \Delta t$ の座標と時刻 t での速度が,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^4, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t)^2. \quad (2.7)$$

で与えられる．この二式が verlet の式である．ここでこの二式を組み合わせることにより,

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t) &= \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{2\Delta t} \\ &= \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \right\} \\ &= \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t - \Delta t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \right\} \\ &= \frac{\mathbf{v}_i(t)}{2} + \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

式 (2.8) を変形することにより以下の式が得られる．

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2}. \quad (2.9)$$

また式 (2.4) から,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.10)$$

が得られる．式 (2.9) および (2.10) が速度 verlet の式である．verlet 法と速度 verlet 法は数学的には全く同等の式であるが, 数値計算上異なる．verlet 法は時間 2 つ分の物理量を記憶しておかなければならないため, メモリを余分に使用する．また verlet 法では, 座標の差を取る時に桁落ちが発生する．よって本研究では速度 verlet 法を用いた．

2.2 多粒子衝突動力学法

□節で述べたように、コロイド分散液、高分子溶液などのソフトマターを対象とした数値シミュレーションにおいて、Navier-Stokes 方程式を差分して計算するマクロスケールの解析手法では、ソフトマター系特有のメソスケール構造の詳細が反映されにくく、現象理解には不適である。また、物質を構成している全ての原子・分子 1 つ 1 つについて、運動方程式を解く手法である MD 法も大きな内部自由度を有するソフトマター系では、計算量が膨大となり現在の計算機性能をもってしても現実的でない計算時間がかかってしまう。このような問題のもとで、ミクロスケールとマクロスケールの間属するメソスケールを対象とした解析手法として、格子気体オートマトン法 (LGA : Lattice Gas Automaton) が 1987 年に Frisch らによって提案された [80, 81]。LGA 法では、等間隔の格子の上に単位質量の仮想粒子を配置し、粒子の移動、衝突を繰り返すことによりミクロな粒子運動を出来るだけ取り入れつつ流体のシミュレーションを行う方法である。この粒子の移動、衝突プロセスは整数演算だけで処理することが可能なことから、実数演算を行う従来の計算手法に比べ圧倒的に計算効率が高く、数値誤差による発散もない点が大なる利点である。一方で欠点として、等方的な 3 次元系で衝突プロセスが複雑になる点、粘性が大きくレイノルズ数を大きくできない点、ガリレイ不変性が成り立たない点などがあつた。これら LGA の欠点を克服しようと、散逸粒子動力学 (DPD: Dissipative Particle Dynamics) 法 [82–84]、格子ボルツマン (LB: Lattice-Boltzmann) 法 [85–88]、多粒子衝突動力学 (MPCD: Multiparticle Collision Dynamics) 法 [1, 2, 89] などが提案されてきた。MPCD 法は 1999 年に Malevanets と Kapral によって、直接シミュレーションモンテカルロ (DSMC: Direct Simulation Monte Carlo) 法を基に提唱された比較的新しい計算手法である。DSMC 法は 1960 年代に Bird により提案された、希薄気体流れの解析に有効な手法である [90, 91]。気体分子の移動と衝突を軌道から求めるのではなく、希薄気体流れの支配方程式であるボルツマン方程式を近接粒子に対して確率的に解くという点に特徴がある。この衝突プロセスの計算をより簡略化し、近接の複数粒子の運動量を回転行列を用いて交換することで簡略化する手法が MPCD 法である。MPCD 法はこれまでに、コロイド [67, 68, 73, 92–95]、高分子溶液 [96–101]、高分子ゲル [102, 103]、濃厚懸濁液中でのバクテリア [104–106]、液晶 [107, 108] など、様々な複雑流体に適用されている。

MPCD 法では、流体は溶媒分子をある程度ひとまとめにした多数の仮想粒子として表現され、粒子の移動を考える (streaming step) と仮想粒子が同じセル内の他の粒子との衝突するプロセス (collision step) の 2 つのプロセスが交互に繰り返される。まず、streaming step ではニュートンの運動方程式に従って、質量 m_s の溶媒粒子を以下のように並進移動させる。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t_{\text{MPCD}}) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t_{\text{MPCD}}, \quad (2.11)$$

ここで、 i は粒子のインデックス、 \mathbf{r}_i は粒子 i の位置、 \mathbf{v}_i は粒子 i の速度、 Δt_{MPCD} は MPCD アルゴリズムにおける時間刻み幅である。次に、collision step に移る。collision step では計算領域を格子状に分割したセル内において粒子同士の衝突を考える。具体的には、系を 1 辺の長さ a

の立方体のセル (衝突セル) に分割し, セル内の粒子の運動量を交換する. 運動量を交換する方法に関して, 本研究ではオリジナルであり最もよく使われる stochastic rotation dynamics (SRD) 法 [10] を用いる. SRD 法では, セル内の粒子の運動量を以下の式のように, 回転行列を用いて交換する.

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t_{\text{MPCD}}) = \mathbf{u}(t) + \mathbf{\Omega}(\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{u}(t)). \quad (2.12)$$

ここで, $\mathbf{u}(t)$ は各セルの重心速度, $\mathbf{\Omega}$ はランダムに選んだ軸回りを固定角度 α で回転させる確率回転行列である. このとき, 同一セル内においては各粒子の回転の方向は同じにする. セル内の粒子の重心速度に対する相対速度を回転するので, 運動量の交換前後でセル内の質量, 並進運動量, エネルギーは保存する. その結果として, 系の流体力学相互作用を考慮することができ, 粒子の運動は Navier-Stokes 方程式に熱揺らぎの効果が加味されたものになる [109, 110]. ここで, SRD は系の並進運動量を保存し, 他の運動量交換方法と比較して計算効率が高いことが利点であるが, 角運動量は保存しない点に注意が必要である. MPCD 法において並進運動量と角運動量がともに保存される手法としては, 例えば Andersen thermostat を用いる方法 (MPC-AT) がある. MPC-AT では, collision step において回転行列を用いる代わりに, 全ての粒子に対して Maxwell-Boltzmann 分布から新しい速度を得て, 各セルの重心速度を元の値に戻す作業が行われる. さらに MPC-AT では, 角運動量保存 (MPC-AT+a) と非保存 (MPC-AT-a) を切り替えることも可能である. MPC-AT を含む他の運動量交換法の詳細や, どのような場合に角運動量保存を考慮しなければならないかについては, 例えば参考文献 [2] を参照されたい.

本研究では, SRD 法において温度制御を行うために Maxwell-Boltzmann Scaling thermostat を導入した. Maxwell-Boltzmann Scaling thermostat は, 衝突セルレベルで局所的に速度スケールリングを用いる方法であり, Huang らによって提案された [111]. セル内に属する溶媒粒子の数 N_c における, 衝突セル内の粒子の重心に対する相対速度 $\{\mathbf{v}\} = \{\mathbf{v}_{i,\text{cm}} | i \in \text{cell}\}$ は, 特定の温度 T での Maxwell-Boltzmann 分布に従って分布させる必要がある.

$$P(\{\mathbf{v}\}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3N_c/2} \exp \left(-\frac{m}{2k_B T} \sum_{i=1}^{N_c} \mathbf{v}_{i,\text{cm}}^2 \right) \quad (2.13)$$

ここで, 取り得る全ての $\{\mathbf{v}\}$ を積分することで, 衝突セルの局所運動エネルギー $E_k = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{m_i}{2} \mathbf{v}_{i,\text{cm}}^2$ を計算できる. 局所運動エネルギー E_k の確率密度分布関数は以下の式で与えられる [112].

$$P(E_k) = \frac{1}{E_k \gamma(f/2)} \left(\frac{E_k}{k_B T} \right)^{f/2} \exp \left(\frac{-E_k}{k_B T} \right) \quad (2.14)$$

ここで, $f = 3(N_c - 1)$ はセル内の自由度を示し, $\gamma(x)$ はガンマ関数である. 分布は平均 $\langle E_k \rangle = f k_B T / 2$ および分散 $(\Delta E_k)^2 = f (k_B T)^2 / 2$ のガウス関数となる. 各セルについて, 新しい運動エネルギー E'_k は式 [14] から取ってきた値に更新し, 衝突セル内の粒子の重心に対する相対速度 $\mathbf{v}_{i,\text{cm}}$ は係数 s によってスケールリング ($\mathbf{v}_{i,\text{cm}} \rightarrow s \mathbf{v}_{i,\text{cm}}$) される.

$$s = \sqrt{\frac{2E'_k}{\sum_{i=1}^{N_c} m_i \mathbf{v}_{i,\text{cm}}^2}} \quad (2.15)$$

溶媒粒子の平均自由行程 λ_{mfp} は, $\lambda_{\text{mfp}} = \Delta t \sqrt{k_{\text{B}}T/m}$ で表される. $\lambda_{\text{mfp}} = 0.1a$ とすることで, 動粘性率と粒子の拡散係数の比であるシュミット数 Sc が 10 以上となり, このとき粒子の拡散に流体力学相互作用を取り込むことができる. したがって, 一般的に時間刻み幅 $\Delta t = 0.1$, 溶媒粒子の質量 $m = 1$, 温度 $k_{\text{B}}T = 1$ がよく用いられる. 計算コストの観点から, セル内の溶媒粒子の平均数密度は $\rho_s = 5a^{-3}$ または $10a^{-3}$, 回転角は 90° または 130° が用いられることが多い. ガリレイ不変性を成立させるために, セルを区切る位置は collision step の前に毎回 $[-a/2, +a/2]$ 変化させる (random shift [113])

2.3 溶媒粒子と溶質粒子のカップリング

MD-MPCD ハイブリッドシミュレーションにおいて, 溶媒粒子は Δt_{MPCD} の時間刻み幅で, streaming step および collision step によって運動させ, 溶質粒子の運動は Δt_{MPCD} よりも小さい時間刻み幅 Δt で速度 Verlet 法を用いた MD の計算によって行う. 溶媒粒子と溶質粒子のカップリング方法に関して, 想定する条件に応じて様々な方法が提案されている [2, 114]. ここでは, 本研究でも採用した最も一般的な方法を説明する. この方法では, collision step 内での運動量交換の際に, 溶質粒子も含めることで溶媒粒子と溶質粒子の運動の計算をカップリングする [115]. 本研究の場合, 溶質粒子はコロイド粒子やポリマーを構成するビーズのことを指す (図 51 を参照). このとき, 式 2.12 におけるセルの重心速度 $\mathbf{u}(t)$ は以下の式で表される.

$$\mathbf{u}(t) = \frac{\sum_{i=1}^{N_c} m\mathbf{v}_i(t) + \sum_{k=1}^{N_p} M\mathbf{V}_k(t)}{mN_c + MN_p} \quad (2.16)$$

ここで, N_c はセル内に属する溶媒粒子の数, N_p はセル内に属する溶質粒子の数, M は溶質粒子の質量, \mathbf{V}_k は溶質粒子の速度である. 極めて単純な方法にも関わらず, 流体力学的相互作用を取り入れた希薄溶液中の高分子ダイナミクスを記述する Zimm モデルの挙動を再現できることが確認されており [116], スターポリマー [117], デンドリマー [118], およびコロイド結晶系 [119] などの様々な系で採用されている. また, Huang ら [96] は MPCD 法を用いて, 高分子濃度 $0.004 < c < 0.205a^{-3}$ ($0.041 < c/c^* < 2.08$) の範囲で, 良溶媒中の高分子について理論と比較している. $c \gg c^*$ では慣性半径 $\langle R_g^2 \rangle$ の濃度依存性は希薄状態での慣性半径 $\langle R_{g0}^2 \rangle$ を用いて

$$\langle R_g^2 \rangle = \langle R_{g0}^2 \rangle \left(\frac{c}{c^*} \right)^{(2\nu-1)/(1-3\nu)} \quad (2.17)$$

に従う ($\nu \approx 0.6$) ことが実験 [120] およびシミュレーション [121, 122] において確認されているが, MPCD 法においても $c/c^* \leq 2$ において, このスケーリング則が成立することが報告されている. また同様の濃度 ($c/c^* \leq 2$) で, 最長緩和時間の濃度依存性についても

$$\tau = \tau_0 \left(\frac{c}{c^*} \right)^{(2-3\nu)/(3\nu-1)} \quad (2.18)$$

で表されるスケーリング則 ($\nu \approx 0.6$) に従うことが確認されている. ここで, collision step 内において, 溶媒粒子と溶質粒子の運動の計算をカップリングする際に, 溶質粒子の単位長さが

セルの長さ a を超えてはいけないことに注意が必要である。これは、セルの長さ a が空間解像度を定める長さになり、溶質粒子間の運動に流体力学相互作用を取り入れるためである。さらにこのとき、溶質粒子の質量 M はセルあたりの溶媒粒子の平均質量と一致させる必要があり、 $M = \langle N_c m \rangle$ となる。

2.4 周期境界条件

本研究では境界条件として周期境界条件を用いる。周期境界条件では、粒子は境界の壁からは影響を受けずにそのまま外に出て、対面の相対する位置から出て行ったときと同じ速度で入って来る。そのイメージ図を図 2.1 に示す。図 2.1 の中央の太枠のセル内の粒子のみ、コンピュータ上で計算を行なう。このセルを基本セルと呼ぶ。それ以外の上下左右 8 つの系をイメージセルと呼び、基本セルと全く同様の粒子の運動が行なわれていると考える。基本セル内の粒子 i が基本セル内から出てしまった場合 $x_i > L$ ならば x_i を $x_i - L$ に置き換えて、 $x_i < 0$ ならば x_i を $x_i + L$ に置き換える。 y_i, z_i についても同様の処理をし、基本セル内の粒子を一定に保つ。これを図 2.1 を用いて説明すると、例えば基本セルから外に出てしまった粒子は対面の相対する位置から、外に出た時と同じ速度で入ってくる。周期境界条件下では、系の運動エネルギーは基本セル内の粒子の運動エネルギーで与えられる。一方、系のポテンシャルエネルギー Φ は、基本セル内の粒子間のポテンシャルエネルギーと基本セルとイメージセル内の粒子間のポテンシャルエネルギーの和で与えられる。基本セル内の粒子の位置ベクトルを \mathbf{r} とし、対ポテンシャルを $\phi(\mathbf{r})_i (i = 1, 2, \dots, N)$ とおくと、 Φ は

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{\nu} \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \phi(r_{i,j\nu}) \quad (2.19)$$

$$\mathbf{r}_{i,j\nu} = \mathbf{r}_i - (L\nu + \mathbf{r}_j), \quad (2.20)$$

$$r_{i,j\nu} = |\mathbf{r}_{i,j\nu}| \quad (2.21)$$

となる。第二項の ν についての和は、以下の式で表される。

$$\sum_{\nu} = \sum_{\nu_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_2=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_3=-\infty}^{\infty} . \quad (2.22)$$

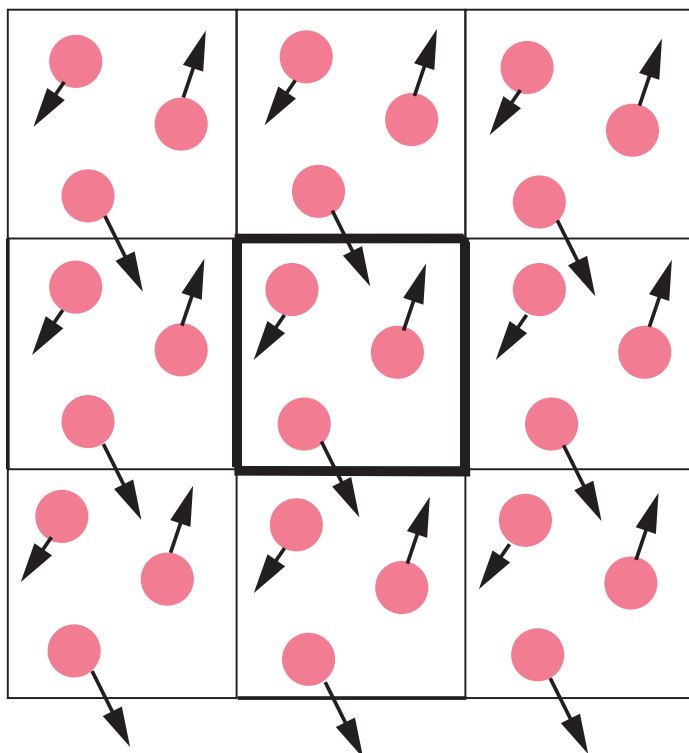


図 2.1 周期境界条件のイメージ図

第 3 章

静止場における

Janus コロイド粒子分散液の自己集合

本章では、静止場における Janus コロイド粒子分散液の自己集合に関する結果を述べる。はじめに 3.1 節で計算条件について説明し、続いて 3.2.1 節で、本研究で用いるコロイド粒子モデルに関してゼロせん断粘度および自己拡散係数を理論と比較することでモデルの妥当性を確認する。妥当性の確認を行ったあとに、Janus 粒子の疎水性パッチのサイズ、形状異方性、体積分率を変化させたときの自己集合構造を調べる。それぞれ、3.2.2 節で球状 Janus コロイド粒子の平衡構造、3.2.3 節で球端円柱状 Janus コロイド粒子の平衡構造、3.2.4 節で球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液の平衡構造に関する結果および考察を述べ、最後に 3.3 節で結論を述べる。本章の図の一部は、Kobayashi *et al.*, “Structure and dynamics of amphiphilic Janus spheres and spherocylinders under shear”, *Soft Matter*, vol. 16, pp. 476-486, 2020. に掲載されている図を使用している。

3.1 計算条件

本研究では、Poblete ら [123] のコロイド粒子モデルを参考に、Janus コロイド粒子を作成した。本モデルは N_c 個の粒子で構成され、直径 a 、質量 m の各粒子は隣り合う粒子および正反対に位置する粒子と Hooke の法則に従う調和ポテンシャル U_b を介して接続される。調和ポテンシャル U_b は以下の式で示される。

$$U_b(r_{ij}) = \frac{k}{2}(r_{ij} - r_0)^2, \quad (3.1)$$

ここで k はばね定数、 r_{ij} は粒子 i と粒子 j の距離、 r_0 は平衡ばね長さである。本研究では、ばね定数 k に関して $k = 5000 k_B T / a^2$ とし、それぞれ k_B はボルツマン定数、 T は温度である。このような大きいばね定数を用いることで、剛体粒子のようにコロイド粒子モデルの形状を保つことができることが過去の研究によって確認されている [123]。 r_0 の値は、コロイド粒子の形状と表面密度の値に依存する。

半径 R の球状コロイド粒子の場合、以下の手順でモデル化される。まず、辺の長さ d の正二十面体の各頂点に粒子を配置する。次に、正二十面体の面を辺の長さが d/n の正三角形に分割する。 n の値は離散化の程度を制御する整数のパラメータであり、 n が大きいほど表面密度は高くなる。本研究では、 $R = 3a$ とし $n = 2$ を採用した。これにより 1 つのコロイド粒子は $N_c = 162$ 個の離散化粒子から構成されることになり、表面密度は $1.43a^{-2}$ となる。このとき r_0 は、正反対の粒子間は $r_0 = 2R$ 、隣り合う粒子間は $r_0 = 0.82a$ となる。これらのパラメータは、剛体コロイド粒子の並進速度自己相関関数および回転速度自己相関関数が、滑り無し条件における希薄な分散系に対する一般化ランジュバン方程式の解析解と一致することが確認されており、適切な流体力学的挙動を再現できる [123]。図 3.1 に本研究で用いる Janus コロイド粒子モデルとその模式図を示す。図中でオレンジ色、水色はそれぞれ疎水性パッチ、親水性パッチを指す。親水性パッチの極から疎水性パッチの極へのベクトルを Janus コロイド粒子の配向ベクトルとする。疎水性パッチのサイズは、Janus コロイド粒子の配向ベクトルに対する開き角度 θ として定義する。本研究では、疎水性パッチの開き角度 $\theta = 66^\circ$ および $\theta = 90^\circ$ の二種類の球状 Janus コロイド粒子 (S) を検討する。これらの値は、過去の実験 [124] およびシミュレーション [69] でも用いられており、Janus 粒子系において自己集合挙動に大きな変化を与えるパラメータの一つである。

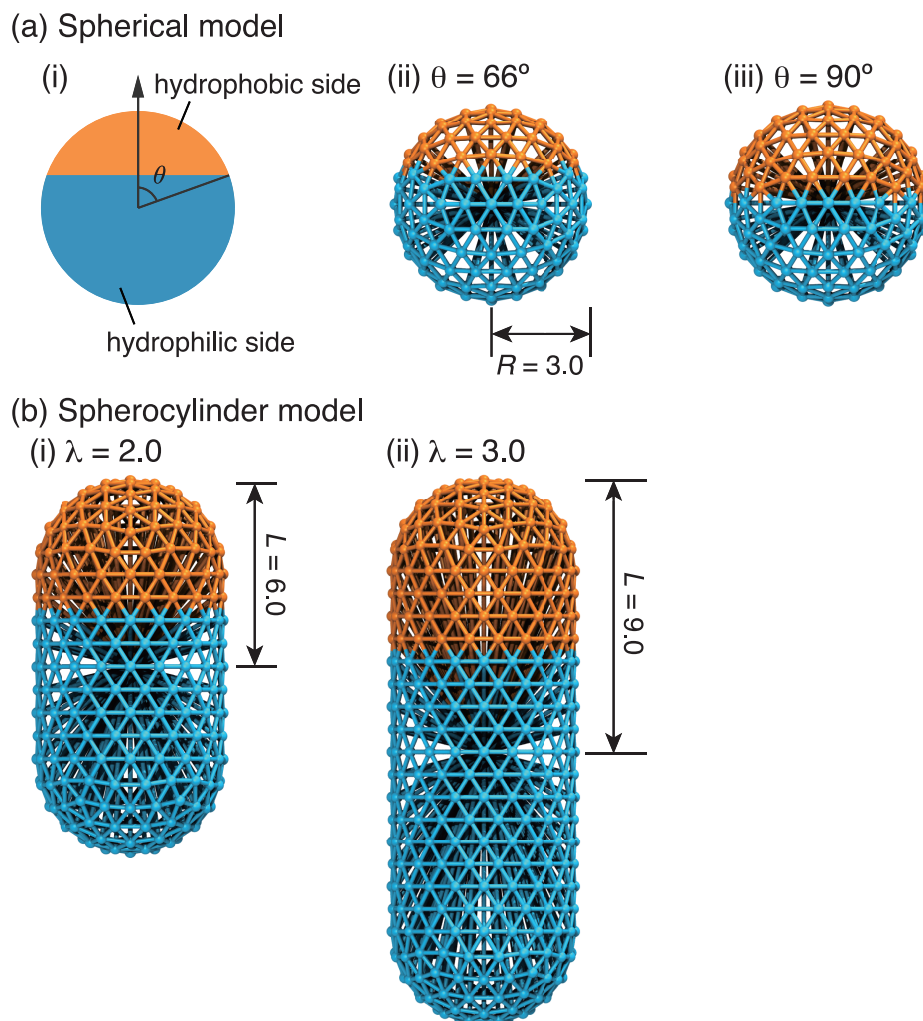


図 3.1 計算に用いた Janus コロイド粒子モデル. (a) 半径 $R = 3a$ の球状 Janus コロイド粒子. それぞれ, (i) Janus コロイド粒子モデルの模式図, (ii) 疎水性パッチの開き角度 $\theta = 66^\circ$ と (iii) $\theta = 90^\circ$ を表す. (b) 半径 $R = 3a$ の球端円柱状 Janus コロイド粒子. それぞれ, (i) 長さ $L = 6a$ ($\theta = 53.4^\circ$) と (ii) $L = 9a$ ($\theta = 39.0^\circ$) を表す. 図中のオレンジ色は疎水性パッチ, 水色は親水性パッチを表す.

また第 2.3 節でも述べたように粒子形状異方性も, 自己集合構造や流動特性に影響を与える重要なパラメータであるため, 球状粒子に加えて球端円柱状 Janus コロイド粒子 (SC) の検討も行った. 図 3.1 (b) に本研究で用いた, 球端円柱状 Janus コロイド粒子モデルを示す. 球端円柱状コロイド粒子の長さを $2L$ とし, 長軸半径を短軸半径で割った値をアスペクト比 ($\lambda = L/R$) とする. 短軸半径は球状コロイド粒子の半径と同じ値 ($R = 3a$) を用い, 本研究では $\lambda = 2$ および $\lambda = 3$ を検討した. 球端円柱状 Janus コロイド粒子内の疎水/親水粒子の成分比 f (表面積の比にもおよそ対応) は, $1/2$ で一致させた. したがって, $\lambda = 2$ のとき $\theta = 53.4^\circ$ となり, $\lambda = 3$ のとき $\theta = 39.0^\circ$ となる. 離散化の程度は球状コロイド粒子モデルと同じになるように設定し ($n = 2$), このとき 1 つの球端円柱状コロイド粒子は $\lambda = 2$ のとき $N_c = 322$, $\lambda = 3$ のとき $N_c = 482$ の

離散化粒子で構成される。

粒子間の排除体積相互作用は、斥力のみ Weeks-Chandler-Andersen (WCA) ポテンシャル [125] を用いる。

$$U_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r_{ij}) + \varepsilon, & r_{ij} \leq 2^{1/6}a \\ 0, & r_{ij} > 2^{1/6}a, \end{cases} \quad (3.2)$$

ここで、 U_{LJ} は Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルであり、

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{\text{cut}} \\ 0, & r_{ij} > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (3.3)$$

で表される。ここで、 r_{ij} は粒子間距離、 $\varepsilon = k_{\text{B}}T$ は相互作用の強さである。カットオフ距離は $r_{\text{cut}} = 3.0a$ とした。本研究では疎水性相互作用による自己集合を仮定し、疎水性粒子間には、溶媒 (水) を媒介した疎水性パッチ間の引力相互作用を考慮するために $\varepsilon = 0.5 k_{\text{B}}T$ とした。ここで、疎水性相互作用を仮定した理由は以下のとおりである。現在までに金属、半導体結晶をコアとするナノ粒子表面を両親媒性修飾する合成技術 [126–128] および両親媒性パターン化し、疎水性効果を駆動力とした自己集合の制御に関する研究 [124, 128, 129] が報告されている。例えば Taniguchi ら [128] は、100 nm 以下の形状異方性ナノ粒子表面の両親媒性修飾に成功した上に、親水性/疎水性ドメインのバランスを調節することで、カゴメ状構造が得られることを発見している。また、両親媒性 Janus 粒子の合成 [130, 131] および自己集合 [124, 132, 133] に関する研究もこれまでに数多く報告されている。以上のように、ナノ粒子表面の両親媒性修飾に関する合成技術はすでに提案されていること、さらに Janus 粒子系において疎水性効果を駆動力とした自己集合の制御が実験によって取り組まれていることから、本研究では疎水性相互作用によって自己集合現象が現れることを仮定し、モデルの作成を行った。 $\varepsilon = 0.5 k_{\text{B}}T$ を用いることで、過去のシミュレーション [69] で観察された平衡構造が、本シミュレーションにおいても再現できることを確認している。溶媒粒子の平均数密度は $\rho_s = 10 a^{-3}$ 、衝突回転角は $\alpha = 130^\circ$ 、温度は $k_{\text{B}}T = 1$ とした [111]。このときシミュレーションで得られる溶媒粘度は $\eta_s = 8.72 \pm 0.01 m_s/(a\tau)$ となり、解析的に求まる値と一致することを確認している [2]。MD 計算の数値積分法には速度 Verlet 法 [134] を使用し、時間刻みは $\Delta t = 0.005 \tau$ とした。また、MPCD 計算では $\Delta t_{\text{MPCD}} = 0.1 \tau$ を使用した。時間の単位は $\tau = \sqrt{m_s/(k_{\text{B}}T)}a$ である。コロイド粒子を構成する離散化粒子の質量は、溶媒で満たされた衝突セルの平均質量と合うように設定されるため $m = m_s \rho_s a^3 = 10 m_s$ となる。

球状コロイド粒子系において、粒子体積分率は $\phi_c = 0.014, 0.028, 0.057, 0.114$ の 4 種類を検討した。系内に存在する球状コロイド粒子の数はそれぞれ、64, 125, 256, 512 個である。ここで、Janus コロイド粒子の平均二乗変位を計算することで、本研究で検討する粒子体積分率の範囲において、系が固相ではなく液相であることを確認した (3.2.2 節を参照)。球端円柱状コロイド粒子系においては、 $\phi_c = 0.057$ および $\phi_c = 0.114$ の 2 つの粒子体積分率を検討した。系内に存在する球端円柱状コロイド粒子の数はそれぞれ、 $\lambda = 2$ のとき 102, 200 個となり、 $\lambda = 3$ のとき 64, 125 個となる。さらに、球状コロイド粒子 ($\theta = 66^\circ$) と球端円柱状コロイド粒子 ($\lambda = 3$) の混合系についても解析を行った。全体の粒子体積分率は $\phi_c = 0.057$ および $\phi_c = 0.114$ を検討

する。このとき、球状コロイド粒子と球端円柱状コロイド粒子の体積分率の比は 1:1 とした。計算領域の 1 辺は無次元長さで $L = 80a$ の立方体であり、溶媒粒子の数は 5,120,000 である。境界条件は周期境界条件を用いた。初期構造はランダム構造を用意し、 10^8 MD ステップの平衡化シミュレーションを行う。系が平衡状態に達したかどうかの確認は、ポテンシャルエネルギーおよび平均会合数の時間変化を観察した (B.2.2 節を参照)。全てのシミュレーションは、ミシガン大学が開発した GPU 上で動作するオープンソースソフトウェアである HOOMD-blue (version 2.5.1) [135–137] を用いて行われた。また HOOMD-blue 上でせん断流れのシミュレーションを行うために、“azplugins” (version 0.6.2) [138] を使用した。

3.2 結果および考察

3.2.1 非吸着（親水性）コロイド粒子分散液の平衡構造

まず、コロイド粒子モデルの妥当性の確認を行った。分散液内で完全に分散するように、コロイド粒子間には WCA ポテンシャルのみが働くように、疎水性パッチが存在しない親水性コロイド粒子を使用する。粒子体積分率 ϕ_c が十分に低いとき、分散液のゼロせん断粘度 η_0 は理論的に算出することが可能である。滑り無し条件における球状コロイド粒子の場合、 η_0 はアインシュタインの粘度式 [4, 5] より求まる。

$$\eta_0 = \eta_s(1 + 2.5\phi_c), \quad (3.4)$$

ここで、 η_s は溶媒の粘度であり、本研究において MPCD 法に用いたパラメータより解析的に $\eta_s = 8.7\tau k_B T a^{-3}$ と求まる [2]。また、希薄分散液中における球端円柱状粒子のゼロせん断粘度については、Kuhn によって導出された式によって求めることができる [6–8]。

$$\eta_0 = \eta_s \left(1 + 2.5\phi_c + \frac{\phi_c}{16} \lambda^2 \right). \quad (3.5)$$

シミュレーション内におけるゼロせん断粘度は、平衡状態において測定される揺らぎの時間変動から Green-Kubo 公式を使うことによって算出することができる [139]。一方で本研究では、ゼロせん断粘度 η_0 は非常に弱いせん断を与えることで算出した。せん断を与えて求めた溶媒粘度は $\eta_s = 8.72 \pm 0.01$ となり、上で解析的に算出した溶媒粘度とほぼ一致することが明らかとなった。図 B.2 (a) に、シミュレーションによって算出した球状および球端円柱状コロイド粒子のゼロせん断粘度と式 (B.4) および (B.5) から求まる理論値との比較を示す。 $\phi_c \leq 0.03$ のとき、シミュレーションの結果と理論値は良い一致を示す。しかし体積分率が増加するにつれて、シミュレーションの結果は理論値よりも大きい値を示すようになる。これは、体積分率が増加すると粒子間の相互作用を無視することができなくなるからであり、非線形効果を考慮する必要があることを示唆している。

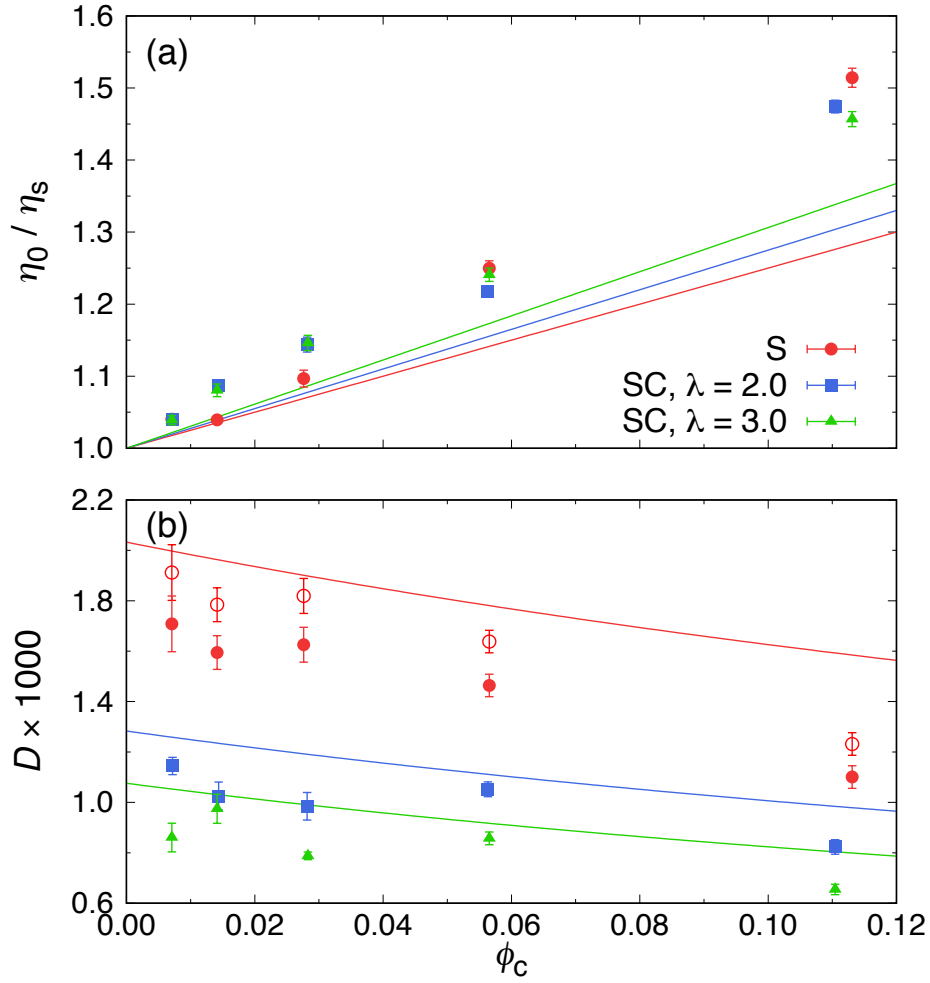


図 3.2 (a) 球状および球端円柱状コロイド粒子によって構成されるコロイド分散液の正規化ゼロせん断粘度 η_0/η_s に関する体積分率 ϕ_c 依存性. それぞれの記号はシミュレーションの結果, 実線は式 (3.4) および (3.5) から求まる理論値を示している. (b) 自己拡散係数 D のシミュレーション (記号) と理論値 (実線) の比較. 白抜き記号はシステムのサイズ依存性を考慮した, 補正理論式から求まる球状コロイド粒子の自己拡散係数を示す [140].

次に, 各コロイド粒子の並進拡散係数を理論値と比較した. 球状コロイド粒子の場合, ストークス・アインシュタインの式から推定することができる.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R}. \quad (3.6)$$

球端円柱状粒子においてはアスペクト比が $2 \leq \lambda \leq 20$ のとき, 以下の式 [141–143] を用いることで推定することができる.

$$D = \frac{(\ln \lambda + \nu)k_B T}{3\pi\eta_0 L}, \quad (3.7)$$

ここで, $\nu = 0.312 + 0.565/\lambda - 0.100/\lambda^2$ である.

シミュレーションから得られる自己拡散係数 D は、コロイド粒子の重心の平均二乗変位 $\Delta R^2(t) = \langle [\mathbf{R}_i(t_0 + t) - \mathbf{R}_i(t_0)]^2 \rangle$ を測定し、 $\Delta R^2(t) = 6Dt$ より求まる。図 3.2 (b) に球状および球端円柱状コロイド粒子の自己拡散係数 D について、シミュレーションによって得られた値と式 (3.6) および (3.7) から算出される理論値との比較を示す。自己拡散係数 D は体積分率 ϕ_c の増加 (粘度 η_0 の増加) に伴い、減少していくことが確認できる。また、アスペクト比 λ の増加に伴い、拡散が遅くなることも確認された。さらにコロイド粒子の形状異方性は、粘度と比較して拡散係数により影響を及ぼす (図 3.2 (a) を参照)。測定した体積分率の範囲内では、シミュレーションの結果と理論値は定性的な傾向は一致するが、全体として理論値よりも低い値を示す。これは、コロイド粒子間の流体力学相互作用が長距離に及ぶためにシステムサイズ依存性が生じた結果、拡散係数が実際の値より小さく見積もられてしまっていることが考えられる [140]。そこで球状コロイド粒子において、システムの有限サイズ補正を考慮した値 (図 3.2 (b) の白抜き記号) を用いると、シミュレーションの結果と理論値は近づくことを見出した。したがってゼロせん断粘度および自己拡散係数の理論との比較により、本研究で用いるコロイド粒子モデルの妥当性を確認することができた。

3.2.2 球状 Janus コロイド粒子分散液の平衡構造

まず本研究で検討する粒子体積分率の範囲 ($0.014 \leq \phi_c \leq 0.114$) において、系が液相であることを確認するために Janus コロイド粒子の重心の平均二乗変位を計算した。図 3.3 に $\phi_c = 0.114$ における各球状 Janus コロイド粒子の平均二乗変位を示す。体積分率が高いときにおいても Janus コロイド粒子が長時間の拡散挙動を示しているため、本研究で検討する全ての系は液相であると判断した。平衡シミュレーションにおいて、系が平衡状態に達したかどうかはポテンシャルエネルギーおよび平均会合数の時間変化を追うことで確認を行った (図 3.4 を参照)。

図 3.5 (a-d) に、静止場における $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子の自己集合構造を示す。球状 Janus コロイド粒子は全ての体積分率で、疎水性パッチ同士が接触することによって集合構造を形成していることが確認できる。自己集合形態に関して、 $\theta = 66^\circ$ のときは体積分率に依らず球状クラスターが形成された。また会合数 K_c (クラスター内のコロイドの数) は、 ϕ_c が大きくなるにつれて増加することが確認できた。 $\theta = 90^\circ$ のとき、 $\phi_c = 0.014$ において球状およびひも状クラスターが観察され、その後 ϕ_c が大きくなるにつれてひも状クラスターやそれらが複雑に絡まりあったネットワーク構造が形成された。これらの平衡状態における自己集合形態は、過去のシミュレーションによる研究で検討された短距離相互作用の角度ポテンシャルを適用した Janus コロイド粒子モデルの結果と定性的に一致する [69, 144]。参照した過去の研究 [69, 144] は、Janus 粒子のパッチサイズや体積分率を制御することで、実験で観察された平衡構造を再現できることを報告しており、流体力学相互作用を衝突アルゴリズムによって取り入れた本研究においても同様の平衡構造を得られることを確認した。

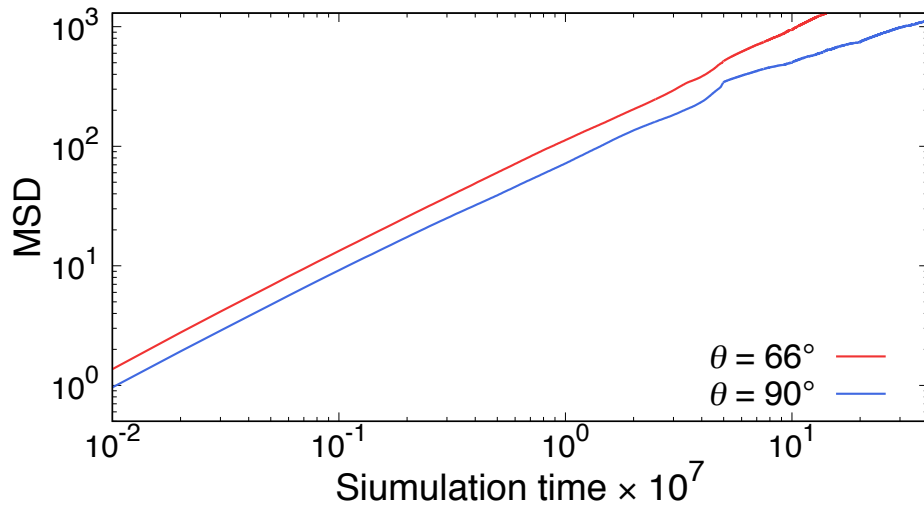


図 3.3 $\phi_c = 0.114$ における各球状 Janus コロイド粒子の平均二乗変位.

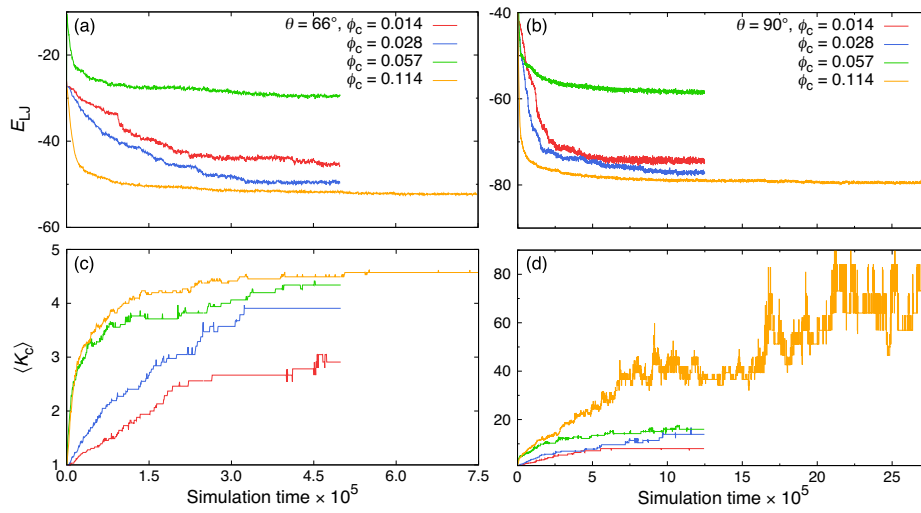


図 3.4 (a, b) ポテンシャルエネルギーおよび (c, d) 平均会合数の時間変化.

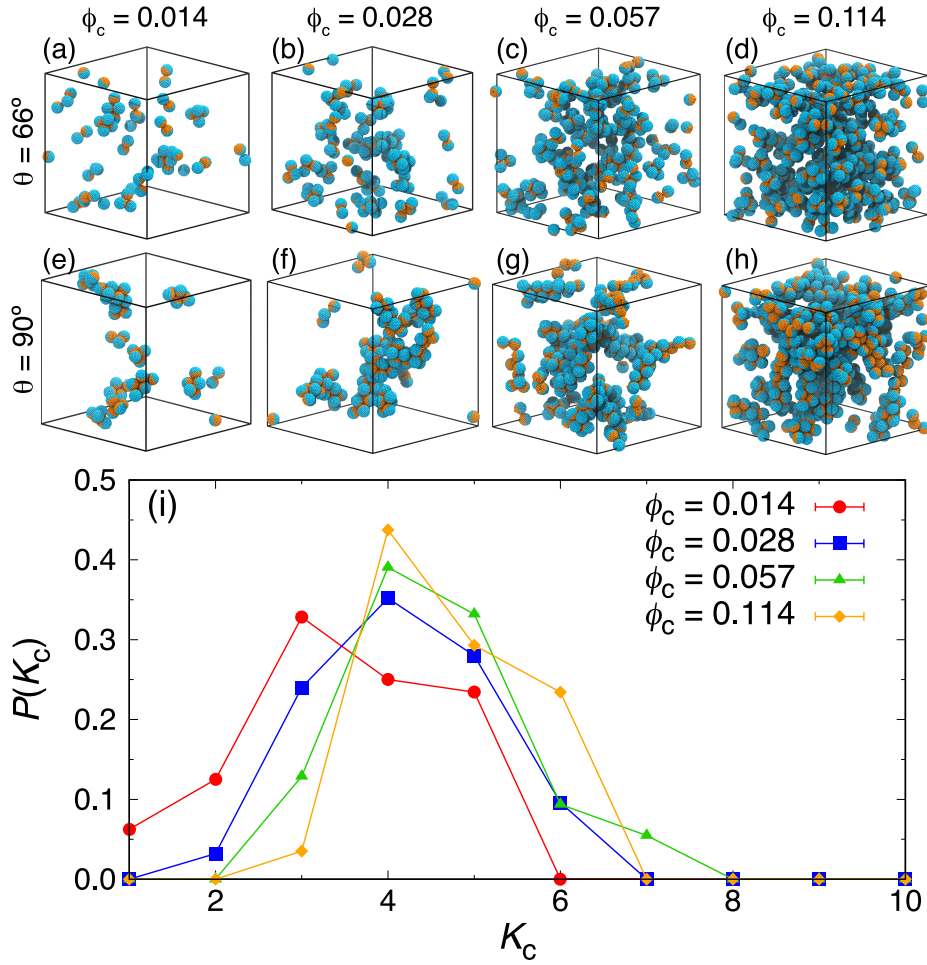


図 3.5 (a-h) 各体積分率における球状 Janus コロイド粒子の平衡構造. それぞれ (a-d) は疎水性パッチの開き角度 $\theta = 66^\circ$, (e-h) は $\theta = 90^\circ$ を示す. (i) は $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子のクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ を表す.

Janus コロイド粒子同士が形成するクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ を定量的に調べるために、密度準拠型クラスター解析 (DBSCAN: Density-based spatial clustering of applications with noise) [145] を行った. DBSCAN は 1996 年に Ester らによって提案されたクラスター解析の手法であり、あるカットオフ距離以内に点がいくつ存在するかでその集合体をクラスターとして判断し、設定された密度を越えている限りクラスターは成長することになる. カットオフ距離以内に点が存在しない場合は外れ値として判定される. 本研究では、疎水性パッチの重心間の距離が R 未満のとき、それらの Janus コロイド粒子は同じクラスターに属すると定義した. さらに形成されるクラスターの形状を調べるために、クラスターの Gyration テンソル \mathbf{G} を計算した. クラスターの慣性半径は、 \mathbf{G} の固有値 (ただし、 $G_1 \geq G_2 \geq G_3$) を用いて、 $R_g^2 = G_1 + G_2 + G_3$ で求まる. クラスターの形状異方性 κ^2 は \mathbf{G} の固有値を用いて、以下の式で与えられる.

$$\kappa^2 = 1 - 3 \frac{G_1 G_2 + G_2 G_3 + G_3 G_1}{(G_1 + G_2 + G_3)^2}. \quad (3.8)$$

κ^2 は 0 から 1 の値をとり、完全に球状のときに 0 を完全に棒状のときに 1 を示すようなパラメータである。本研究では $\kappa^2 \leq 1/4$ のときに球状, $1/4 < \kappa^2 < 1/2$ のときに円盤状, $\kappa^2 > 1/2$ のときにひも状クラスターとして定義する。 $K_c=2$ のとき, すべてのクラスターが直線上に位置するために $\kappa^2 = 1$ となる。ここで, 球端円柱状 Janus コロイド粒子の場合, 特に低い会合数のときにおいて, 形状異方性パラメータが示す値と実際に測定されるクラスターの形状が一致しないことがケースが考えられる。一方で, 後に示す自己集合構造と粘性挙動の結果より, クラスターの形状よりも平均会合数が重要であることが判明したため, 本研究では球状 Janus コロイド粒子と球端円柱状 Janus コロイド粒子に対して同じ解析手法を適用することとした。

図 3.5 (i) に $\theta = 66^\circ$ における球状 Janus コロイド粒子のクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ を示す。体積分率 ϕ_c の増加とともに, より大きな K_c にピークが現れることが分かる。平均会合数 $\langle K_c \rangle$ を計算してみると, $\phi_c = 0.014$ のときに $\langle K_c \rangle = 2.9$ であり $\phi_c = 0.114$ のときに $\langle K_c \rangle = 4.6$ と増加していることを確認できた。ここで平均会合数は, $\langle K_c \rangle = \sum_{K_c=1}^N K_c P(K_c)$ として定義される。つまり, システム内の全てのクラスターサイズを算出しそれらを合計したものを, システム内のクラスターの数で除したものである。 $\phi_c \geq 0.028$ のとき, $K_c = 4$ で明確なピークが現れる。これはシステム内に, 四面体の形状を有するクラスターが最も多く存在することを意味する。四面体のクラスターが最も存在確率が高い理由を調べるために, 系内に 1 クラスターを準備し平衡シミュレーションを各クラスターサイズ K_c に対して 50 回ずつ行った。図 3.6 に 1 コロイド粒子あたりの結合エネルギー E_{LJ}/K_c とクラスターの慣性半径 R_g を計算したものを示す。クラスターサイズが $K_c = 2$ から $K_c = 4$ に増加したとき, E_{LJ}/K_c が明らかに減少することが分かる。 $K_c \geq 4$ においては, 結合エネルギーの大幅な減少は確認できなかった。つまり, $K_c \geq 4$ においてより大きなクラスターを形成することによるエネルギーの利点が減少していることが明らかとなった。

より大きな疎水性パッチ ($\theta = 90^\circ$) を有する球状 Janus コロイド粒子の場合, $\theta = 66^\circ$ のときと比較して平均会合数が大幅に増加した上, 体積分率依存性も強く示すようになった(図 3.5(e-h)を参照)。例えば, $\phi_c = 0.014$ のとき $\langle K_c \rangle = 8$ であるが, $\phi_c = 0.114$ のとき $\langle K_c \rangle = 58$ となりネットワーク構造を形成する。これは疎水性パッチが大きくなったことによって, コロイド粒子同士が凝集しやすくなった結果が表れている。

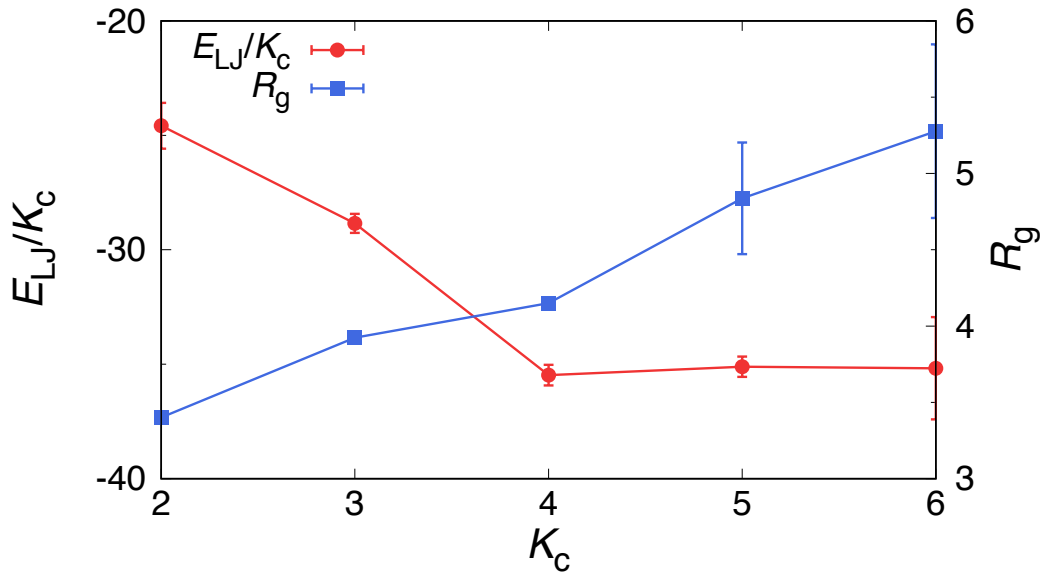


図 3.6 $\theta = 66^\circ$ の球状コロイド粒子の各クラスターサイズ K_C における結合エネルギー E_{LJ}/K_C およびクラスターの慣性半径 R_g

3.2.3 球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液の平衡構造

次に、球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液の結果について述べる。粒子体積分率は $\phi_c = 0.057$ および $\phi_c = 0.114$ について検討を行った。図 3.7 (a-d) に平衡構造における代表的なスナップショットを示す。図 3.7 (a, c) に示すように、 $\phi_c = 0.057$ のときアスペクト比 λ の値に関係なく、球状または棒状クラスターが観察された。 λ を大きくすると、パッチの開き角度である θ は 66° から 53.4° 、そして 39.0° と減少していく。(ただしコロイド粒子を構成する全離散化粒子数に対する疎水性粒子数の割合は $f = 0.3$ で同じである)。それに関わらず、クラスターサイズが λ の値とともに大きくなる。これは、球端円柱状 Janus コロイド粒子には、球状 Janus コロイド粒子には無いエッジ (円柱) の部分を有するためである。キャップに加えエッジ部分に疎水性パッチがあることで、キャップ-キャップ、キャップ-エッジ、エッジ-エッジを介して会合することができるため、同じ $f = 0.3$ の球状 Janus コロイド粒子と比較して、より大きいクラスターを形成する。また $\phi_c = 0.114$ のときには、 $\lambda = 2$ および $\lambda = 3$ の両方のケースでひも状クラスターが観察された。以上のことから、固定成分比 f の場合、粒子形状異方性 λ を大きくすることでひも状クラスターを形成しやすくなることが明らかとなった。 ϕ_c 、 f 、および λ の値に依存して変化するこれらの自己集合挙動は、界面活性剤分子のそれとよく似ている [146, 147]。

3.2.4 球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液の平衡構造

混合系において、球状コロイド粒子 (θ は 66°) と球端円柱状コロイド粒子 ($\lambda = 3$) の体積分率の比は 1:1 である。粒子体積分率は $\phi_c = 0.057$ および $\phi_c = 0.114$ について検討を行った。図 3.7 (e, f) に球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合系の平衡構造における代表的なスナップショットを示す。球端円柱状 Janus コロイド粒子 ($\lambda = 3$) のみが添加された系と比較して、ひも状クラスターやネットワーク構造は観察されず球状クラスターのみが形成された。これは球状コロイド粒子と球端円柱状コロイド粒子が接触することにより、球端円柱状コロイド粒子同士のキャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続が阻害されたと考えられる。その結果図 3.7 (f) に示すように、たとえ体積分率が高い場合でも ($\phi_c = 0.114$)、ひも状クラスターやネットワーク構造のような長鎖構造は観察されなかった。

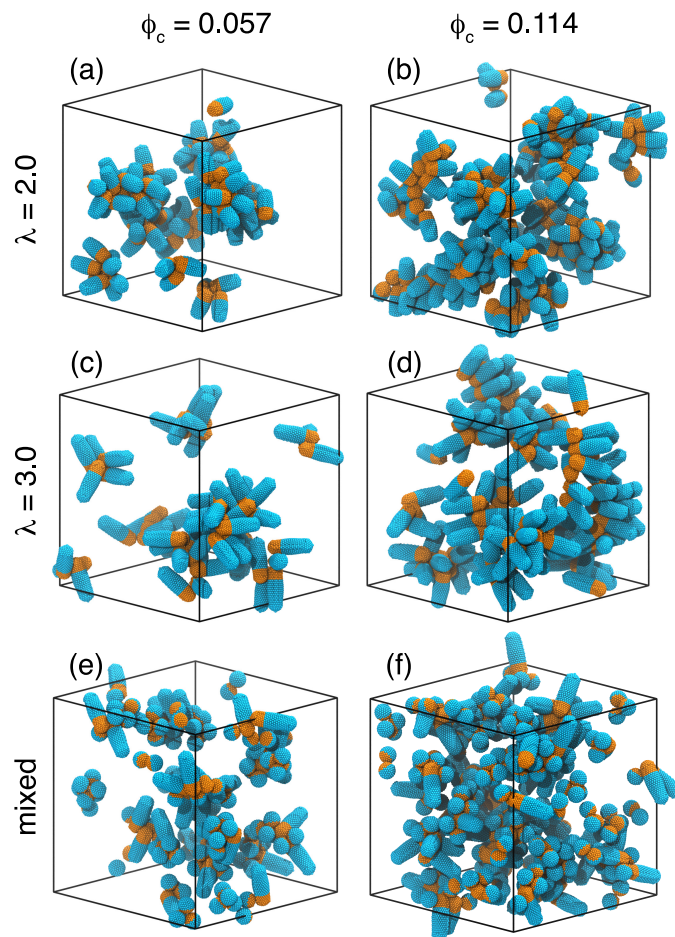


図 3.7 (a-d) 球端円柱状 Janus コロイド粒子および (e, f) 球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合系の平衡構造。

3.3 結論

粒子間の流体力学的相互作用を取り込むことができる多粒子衝突動力学と分子動力学を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法を用いて、静止場におけるバルク分散液中の Janus コロイド粒子の自己集合を調べた。Janus 粒子の疎水性パッチのサイズ θ 、形状異方性 λ 、体積分率 ϕ_c を変化させることによって、様々な自己集合構造が形成されることを確認した。 $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子のとき、疎水性パッチが小さいため比較的小さな球状クラスターが観察された。 $\theta = 90^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子のとき、大きな疎水性パッチによってより複雑な自己集合構造が形成され、 $\phi_c \leq 0.056$ においてひも状クラスター $\phi_c \leq 0.114$ においてネットワーク構造が観察された。 $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子と同じ疎水/親水表面の比率 ($f = 0.3$) を持つ球端円柱状 Janus コロイド粒子は、 λ の値に関係なく $\theta = 90^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子 ($f = 0.5$) と同様の自己集合挙動を示すことを見出した。疎水/親水表面の比率が小さいにも関わらず、ひも状クラスターのような大きいクラスターが形成される理由は、形状異方性 λ によってキャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続が可能になったためである。また球状 ($\theta = 66^\circ$)/球端円柱状 ($\lambda=3$) Janus コロイド粒子混合分散液の場合、球状 Janus コロイド粒子が球端円柱状コロイド粒子と接触することによりキャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続が阻害されるため、体積分率を高くしてもひも状クラスターやネットワーク構造のような長鎖構造は形成されないことが明らかとなった。

第 4 章

せん断流れ下における Janus コロイド 粒子分散液の自己集合と粘性挙動

本章では、せん断流れ下における Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動に関する結果を述べる。第 3 章で得られた平衡構造にせん断を与え、せん断粘度を測定する。流動下におけるクラスターサイズの分布、平均会合数、クラスターの慣性半径、形状異方性を観察することで、自己集合構造と粘性挙動の間にどのような相関関係が存在するのかを調べる。はじめに 4.1 節で計算条件について説明し、続いて 4.2.1 節で球状 Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動、4.2.2 節で球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動、4.2.3 節で球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液の自己集合と粘性挙動に関する結果および考察を述べ、最後に 4.3 節で結論を述べる。本章の図の一部は、Kobayashi *et al.*, “Structure and dynamics of amphiphilic Janus spheres and spherocylinders under shear”, *Soft Matter*, vol. 16, pp. 476-486, 2020. に掲載されている図を使用している。

4.1 計算条件

第 3 章で得られた平衡構造に Müller-Plathe の方法 [148] を用いてせん断流れを与え、自己集合構造の変化およびそれに伴う分散液の粘性挙動を調べた。この手法では、系をある方向へ分割したスラブ内において溶媒粒子の速度を周期的に交換することにより、運動量フラックスと速度勾配を発生させる。具体的にはまず、シミュレーションボックスを流れの勾配方向 (z) に沿って幅 a のサイズのスラブに分割する。次に、 $z = +L_z/4$ におけるスラブ内の最も小さい v_x を持つ粒子 i と $z = -L_z/4$ におけるスラブ内の最も大きい v_x を持つ粒子 j の速度が交換される。系に課せられる運動量フラックスは、1 ステップ中に行われる運動量交換のペアの数と運動量交換の時間刻み幅 Δt_{swap} によって制御される。せん断応力は、次の式で与えられる。

$$\sigma_{xz} = \frac{\Delta p_x}{2\Delta t_{\text{swap}}L^2}, \quad (4.1)$$

ここで、 Δp_x は 1 タイムステップ中に交換された x 成分の総運動量フラックスである。せん断速度 $\dot{\gamma}$ は定常状態における速度分布の勾配から求まる。せん断粘度 η は $\eta = \langle \sigma_{xz} \rangle / \dot{\gamma}$ より計算される。ただし $\langle \dots \rangle$ は時間平均を表す。系に与えられたせん断の強さを特徴づけるために、熱の移動における移流と拡散の比を表す無次元数であるペクレ数 ($Pe = \dot{\gamma} R^2 / D$) を導入する。ペクレ数を導入することで、熱拡散がせん断速度より支配的なのかあるいはその逆なのかを確認することができる。 Pe の計算において、自己拡散係数 D はシミュレーションによって得られた親水性コロイド粒子のゼロせん断粘度 (第 3 章を参照) を、式 (B.6) および (B.7) に代入することで算出したものを使用した。球端円柱状コロイド粒子 ($\lambda = 2$ および $\lambda = 3$) における Pe を計算するために、球状コロイド粒子と同じ体積に対応する有効半径 R_{eff} を導入し、それぞれ $R_{\text{eff}} = 4.07$ および $R_{\text{eff}} = 4.76$ となった。本研究において、せん断速度の適用範囲は $3.5 \times 10^{-5} \tau^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 2.2 \times 10^{-2} \tau^{-1}$ であり、ペクレ数は $0.5 \leq Pe \leq 500$ であった。

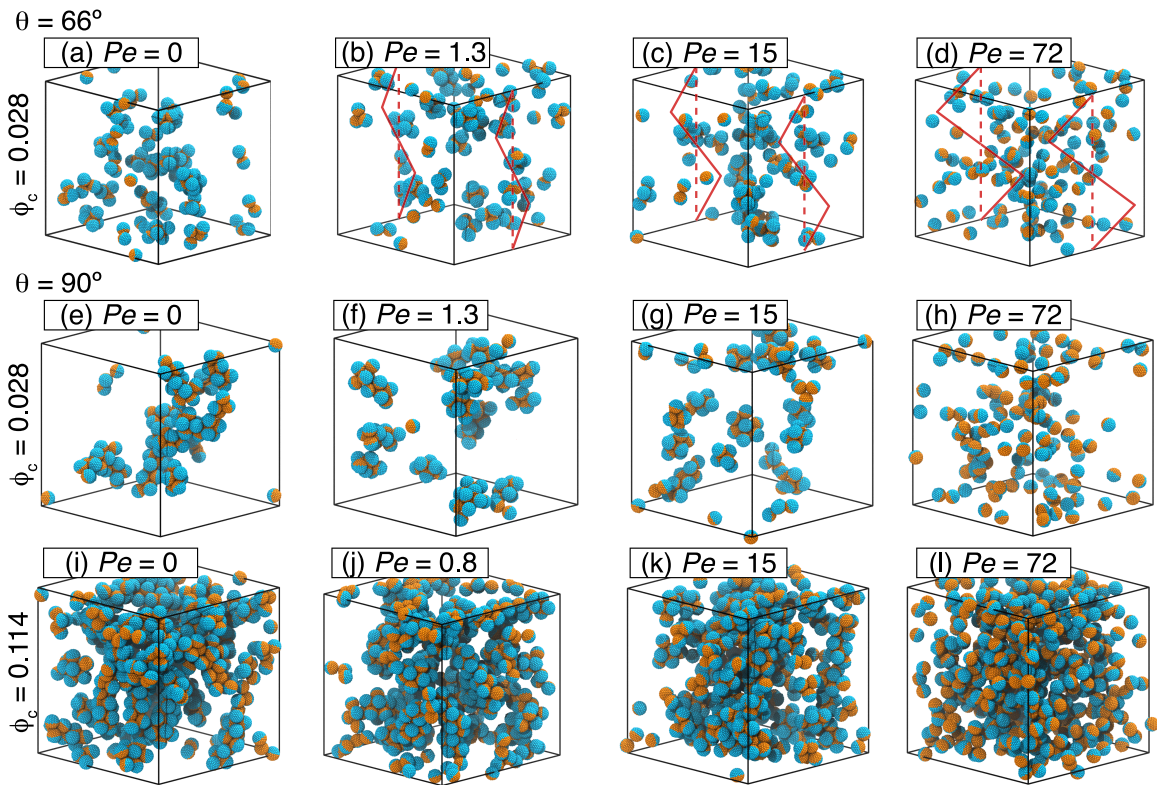


図 4.1 各ペクレ数 Pe における球状 Janus コロイド粒子の自己集合構造。溶媒の速度分布の概略図を (b-d) に赤線で示す。

4.2 結果および考察

4.2.1 球状 Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動

図 4.1 にせん断流れ下における球状 Janus コロイド粒子の代表的なスナップショットを示す。これらのスナップショットより、低せん断速度のときクラスターサイズはほぼ変化せず、高せん断速度ではクラスターが崩壊していく様子が分かる。

より定量的な議論するために、 $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子に関して、図 4.2 に横軸にペクレ数 Pe 、縦軸にそれぞれ (a) 平均会合数 $\langle K_c \rangle$ 、(b) 相対せん断粘度 η_r をとったものを示す。ここで、 η_r は Janus コロイド粒子分散液のせん断粘度を同体積分率の親水性コロイド粒子分散液 (3.2.1 節を参照) のゼロせん断粘度で割ったものである。相対粘度 η_r を用いることで、粒子体積分率の増加に伴う粘度の変化 (図 3.2 (a) を参照) ではなく、自己集合による影響のみを抽出することができる。絶対粘度 η は $\eta = \eta_r \eta_0 \eta_s$ を計算することによって算出することができる。

体積分率が低い ($\phi_c \leq 0.028$) ときに弱いせん断を与えると、平均会合数 $\langle K_c \rangle$ がわずかに増加した。統計的有意性を確かめるために、 $\phi_c = 0.028$ に関して独立した 3 回のせん断流れのシミュレーションを行った。結果は $\langle K_c \rangle = 3.8 \pm 0.2$ ($Pe = 0$) および $\langle K_c \rangle = 4.2 \pm 0.1$ ($Pe = 1.3$) となり、弱いせん断を与えることによるクラスターの成長が確かに観察された。また、図 4.3 (a) に示すクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ を確認すると、 $Pe = 0$ から $Pe = 1.3$ にかけて、 $K_c = 5$ および $K_c = 6$ の存在確率が増加する一方、 $K_c = 2$ および $K_c = 3$ は減少していることが分かる。これらの $K_c \geq 5$ のクラスターはエネルギー的に安定しているため (図 3.6 を参照)、せん断によって引き起こされるクラスターの崩壊に対してより弾性的な応答を示す。本研究で観察されたせん断誘起によるクラスターの成長は、過去のシミュレーションによる研究 [68] においても確認されている。例えば、参考文献 68 では、平均会合数 $\langle K_c \rangle$ は最大で約 35% の成長が確認されている (本研究では約 10% の成長)。過去の研究と比較してクラスターの成長が小さい理由は、本研究で採用している相互作用距離が短いためであると考えられる。 $\phi_c > 0.028$ になると、せん断誘起によるクラスターの成長は現れなかった (図 4.3 (b) を参照)。このような、体積分率が増加することで低せん断速度におけるクラスターの成長が消滅する現象もまた、過去の研究 [68] で確認されている。

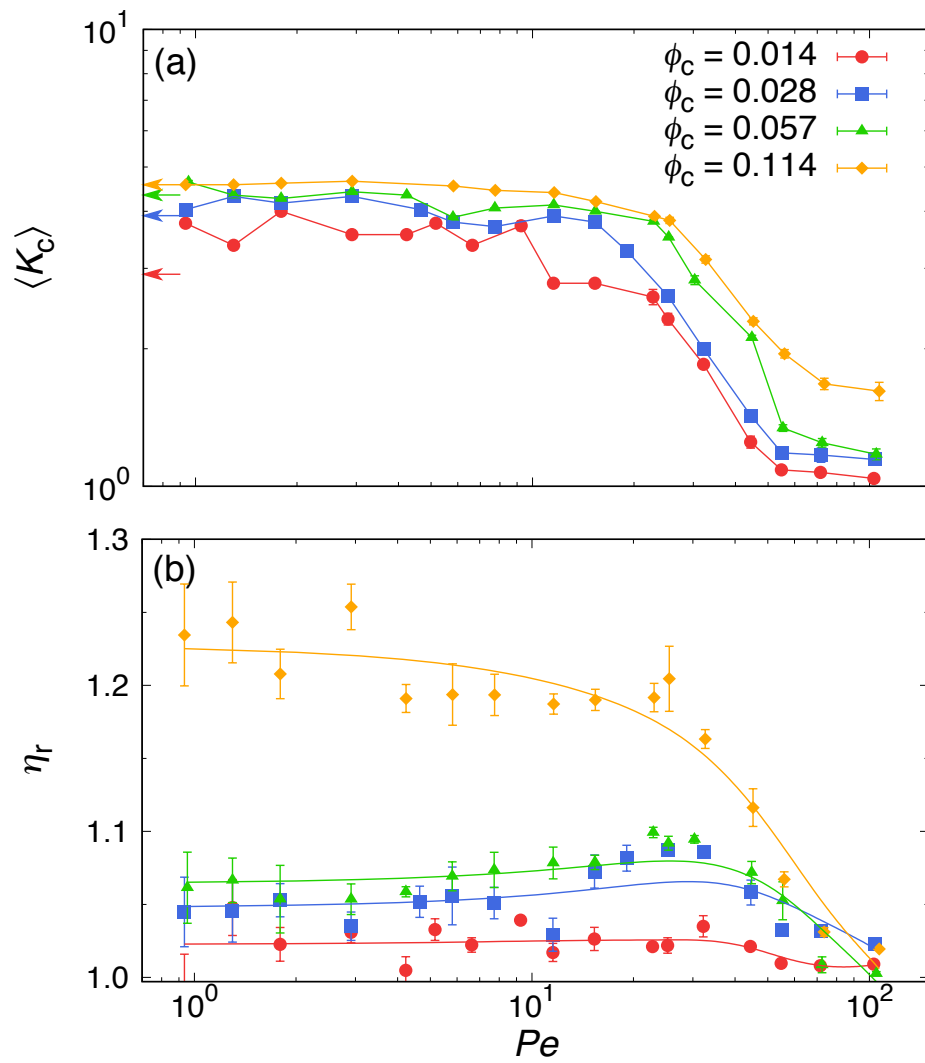


図 4.2 ペクレ数 Pe を関数とした $\theta = 66^\circ$ における球状 Janus コロイド粒子の (a) 平均会合数 $\langle K_c \rangle$, (b) 相対粘度 η_r を示す. (a) における矢印は平衡状態における $\langle K_c \rangle$ を示す.

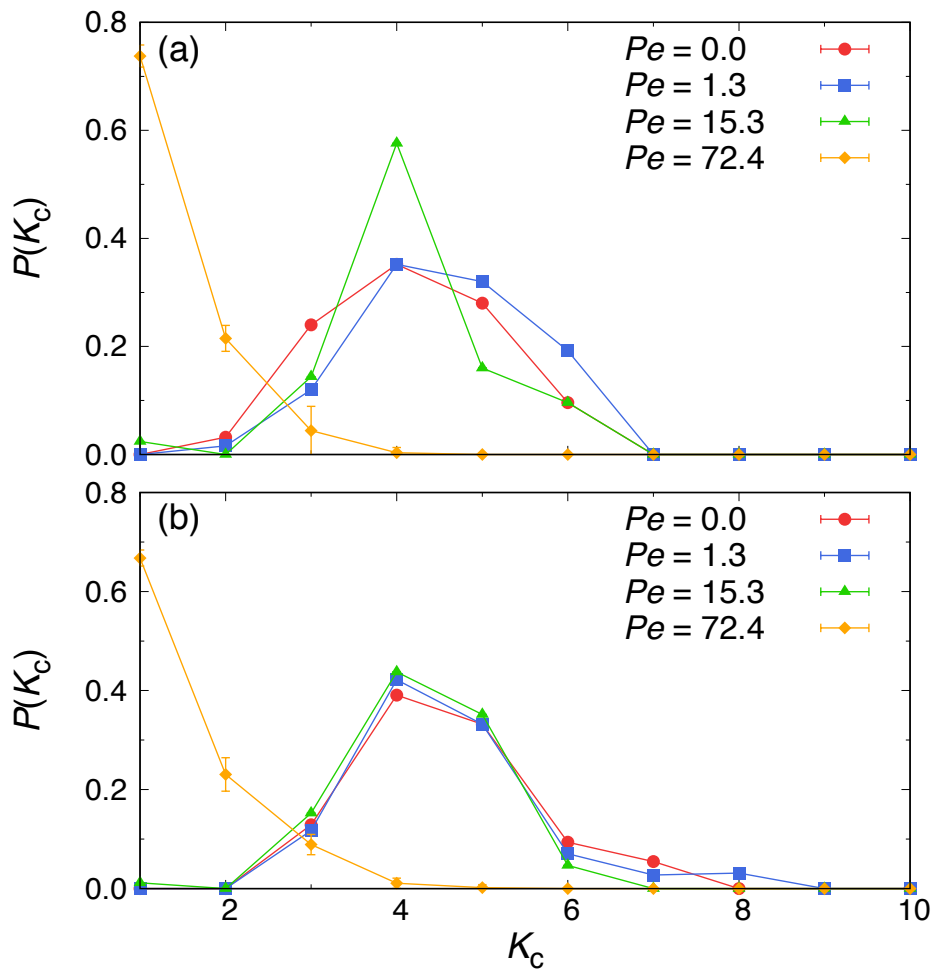


図 4.3 各ペクレ数 Pe における球状 Janus コロイド粒子 ($\theta = 66^\circ$) のクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ を示す。(a) は $\phi_c = 0.028$, (b) は $\phi_c = 0.057$ を示す。

高せん断速度になると ($Pe \geq 20$)，図 4.2 (a) に示すように平均会合数 $\langle K_c \rangle$ は減少していき，最終的にはクラスターは完全に崩壊する ($\langle K_c \rangle \approx 1$)。また図 4.3 のクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ をみても， Pe が増加するにつれて $P(K_c)$ のピークが低い K_c へ移動していき，最終的には $K_c = 1$ にピークが立つ。興味深いことに，クラスターが完全に崩壊しない程度のせん断速度域では， $K_c = 4$ のピークは残ったままであり，四面体のクラスターの安定性を表している。

さらに，平均会合数 $\langle K_c \rangle$ と相対せん断粘度 η_r の間には強い相関関係があることを見出した。 $Pe \leq 20$ のとき，全ての ϕ_c において $\langle K_c \rangle$ はほぼ変化せず，せん断粘度もまた一定 ($\eta_r \approx \text{const}$) であった。より強いせん断を与える ($Pe \geq 30$)，せん断速度が大きくなるにつれて粘度が減少していく shear-thinning 挙動が $\langle K_c \rangle$ の減少とともに観察され，極めて高せん断速度域では η_r は 1 に近づく。このような平均会合数と物性の関係について，限定的な条件ではあるが過去のシミュレーション [72, 149] によっても相関関係があることは報告されている。例えば，擬 1 次元閉じ込めにおける Janus ナノ粒子分散液においても shear-thinning 挙動は観察されており [72]，

さらにナノ粒子分散系 (ナノ流体) における熱伝導率は平均会合数に依存することもわかっている [149].

次に, $\theta = 90^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子に関して結果を述べる. 体積分率が $0.014 \leq \phi_c \leq 0.057$ のとき, ペクレ数が増加するにつれて ($Pe < 30$), 平均会合数は $\langle K_c \rangle \approx 5$ まで徐々に減少していくことが分かる. $\phi_c = 0.014$ のとき, $\theta = 66^\circ$ の場合と同じように, 弱いせん断によるクラスターの成長が観察された. 図 4.1 (e) および 4.1 (f) に示すように, $\phi_c > 0.014$ かつ $0 < Pe < 2$ において, ひも状クラスターは球状クラスターに分裂する. せん断をさらに大きくしていくと ($2 \leq Pe \leq 30$), 図 4.1 (g) に示すように, 球状および円盤状のクラスターが形成される. 興味深いことに, $Pe \leq 30$ においてクラスターのサイズおよび形状は変化した一方, 相対せん断粘度はほぼ一定のままであった (図 4.4 (b) を参照). ただし, $Pe \geq 30$ においてはクラスターが徐々に崩壊していき, それに伴い η_r も 1 に近づくことが確認できる.

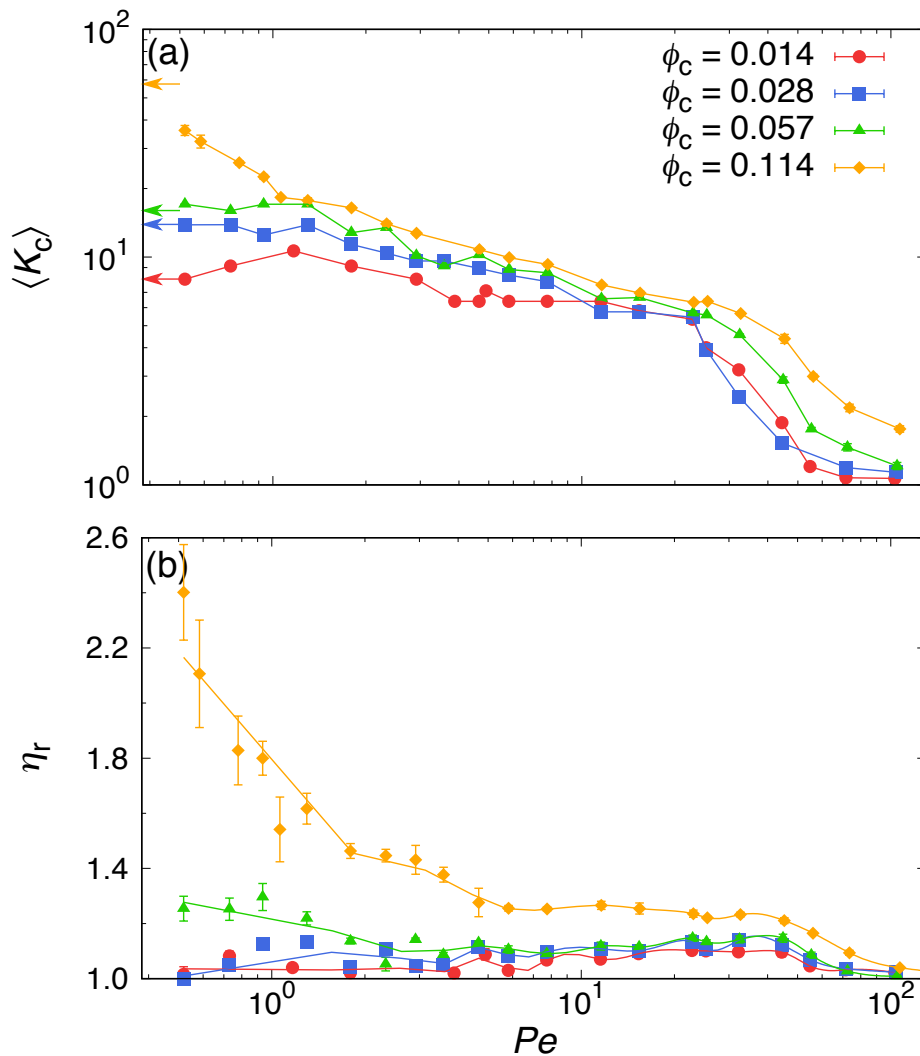


図 4.4 ペクレ数 Pe の関数とした $\theta = 90^\circ$ における球状 Janus コロイド粒子の (a) 平均会合数 $\langle K_c \rangle$, (b) 相対粘度 η_r . (a) における矢印は平衡状態における $\langle K_c \rangle$ を示す.

$\phi_c = 0.114$ の特に $Pe \leq 3.0$ において、これまでとは異なる挙動を示す。図 4.1 (i) に示すように、静止場ではネットワーク構造のような非常に大きなサイズの集合構造を形成する。クラスター解析の結果、 $K_c=80$ を越えるいくつかのクラスターが存在し (図 4.5 を参照)、平均会合数は $\langle K_c \rangle = 58 \pm 2$ であった。これらの複雑に絡み合ったネットワーク構造は、図 4.4 (b) に示すように顕著な粘度増加 ($\eta_r \approx 2.4$) をもたらす。これまでに述べた希薄系 ($\phi_c < 0.114$) とは対照的に、弱いせん断 ($Pe \leq 3.0$) でも $\langle K_c \rangle$ および η_r の両方が減少した。これはネットワーク構造がひも状クラスターに分裂した結果だと考えられる。より強いせん断を与えたとき、高濃度系 ($\phi_c = 0.114$) は希薄系 ($\phi_c < 0.114$) と同様の挙動を示し、具体的には、 $3.0 < Pe \leq 30$ においてニュートニアン挙動、 $Pe \geq 30$ において shear-thinning 挙動が観察された。

Janus コロイド粒子が形成する自己集合構造と粘度の相関関係について、より詳細に理解する

ために $\phi_c = 0.114$ における $\theta = 90^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子の会合数 K_c をペクレ数 Pe の関数としてプロットしたものを図 4.5 に示す. 記号の色はクラスターの形状異方性 κ^2 を表し, 記号のサイズはクラスターの慣性半径 R_g を表す. 図 4.5 の矢印に示すように, 3つの傾向が確認できる: (i) クラスターの慣性半径 R_g は会合数 K_c の増加とともに大きくなっていく. また慣性半径 R_g と会合数 K_c の間に $R_g \propto K_c^{1/2}$ が成り立つことがわかり, これは排除体積効果を考慮しない理想高分子鎖における慣性半径の分子量依存性とよく似た関係である. (ii) 平衡構造にせん断を与えると, クラスターのサイズと形状は多様になり広い分布を示すようになる. ただし K_c と κ^2 の分布は Pe の増加とともに徐々に狭くなっていく. また, 同じクラスターサイズ K_c でも κ^2 は高い値を持つようになり非球状クラスターが増加していることを示す. (iii) K_c は Pe の増加とともに徐々に減少していき, 三量体および二量体のクラスターは比較的強いせん断 ($Pe \geq 20$) を与えたときに現れることが分かる.

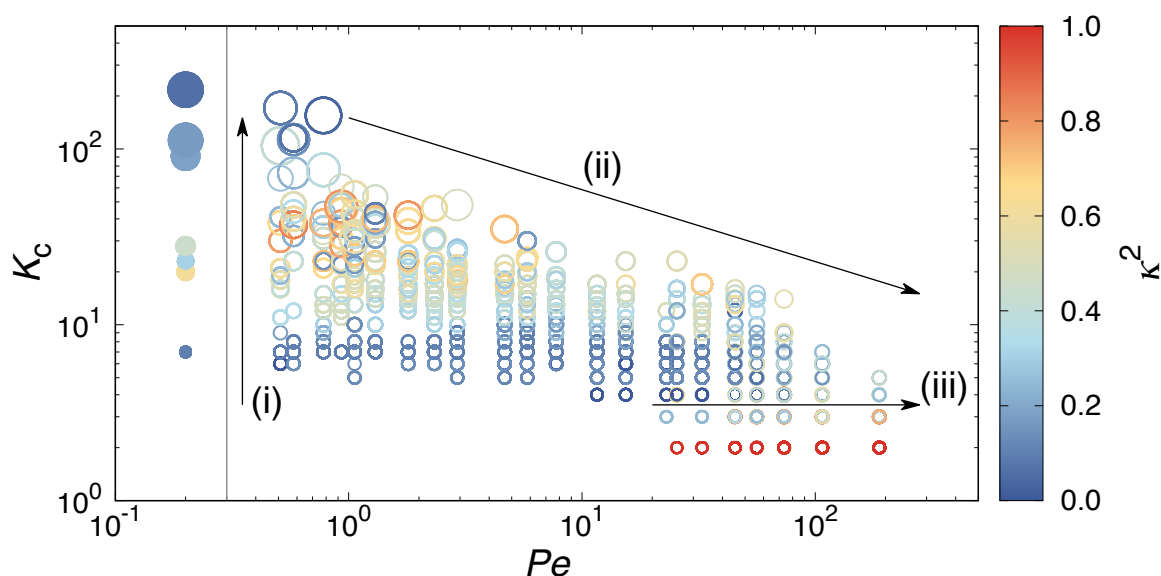


図 4.5 ペクレ数 Pe の関数とした $\phi_c = 0.114$ における $\theta = 90^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子の会合数 K_c . 記号の色はクラスターの形状異方性 κ^2 を表し, 記号のサイズはクラスターの慣性半径 R_g を表す. 塗りつぶし記号は静止場 ($Pe = 0$) における結果を示している. $K_c = 1$ の場合, R_g および κ^2 は定義できないので, ここには表示されない.

4.2.2 球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液の自己集合と粘性挙動

続いて, 球端円柱状 Janus コロイド粒子に関する結果を述べる. 図 4.6 (a, b) にペクレ数 Pe の関数として, それぞれ平均会合数 $\langle K_c \rangle$ および相対粘度 η_r を示す. コロイド粒子の形状異方性の影響を理解しやすくするために, $\theta = 66^\circ$ における球状 Janus コロイド粒子の結果もプロットしている. 形状異方性の有無に関係なく, コロイド粒子の疎水性と親水性の表面積の比率は同じ ($f = 0.3$) であるが, 球端円柱状 Janus コロイド粒子は Pe の全範囲で球状 Janus コロイド粒子よ

りも明らかに大きなクラスターを形成することが確認できる。また、 $\lambda = 2$ と $\lambda = 1$ (球状) のクラスターサイズの違いと比較して、 $\lambda = 3$ と $\lambda = 2$ のクラスターサイズの差は小さい。つまり、 $\lambda \geq 2$ において形状異方性がクラスターサイズに与える影響は小さくなることが分かる。

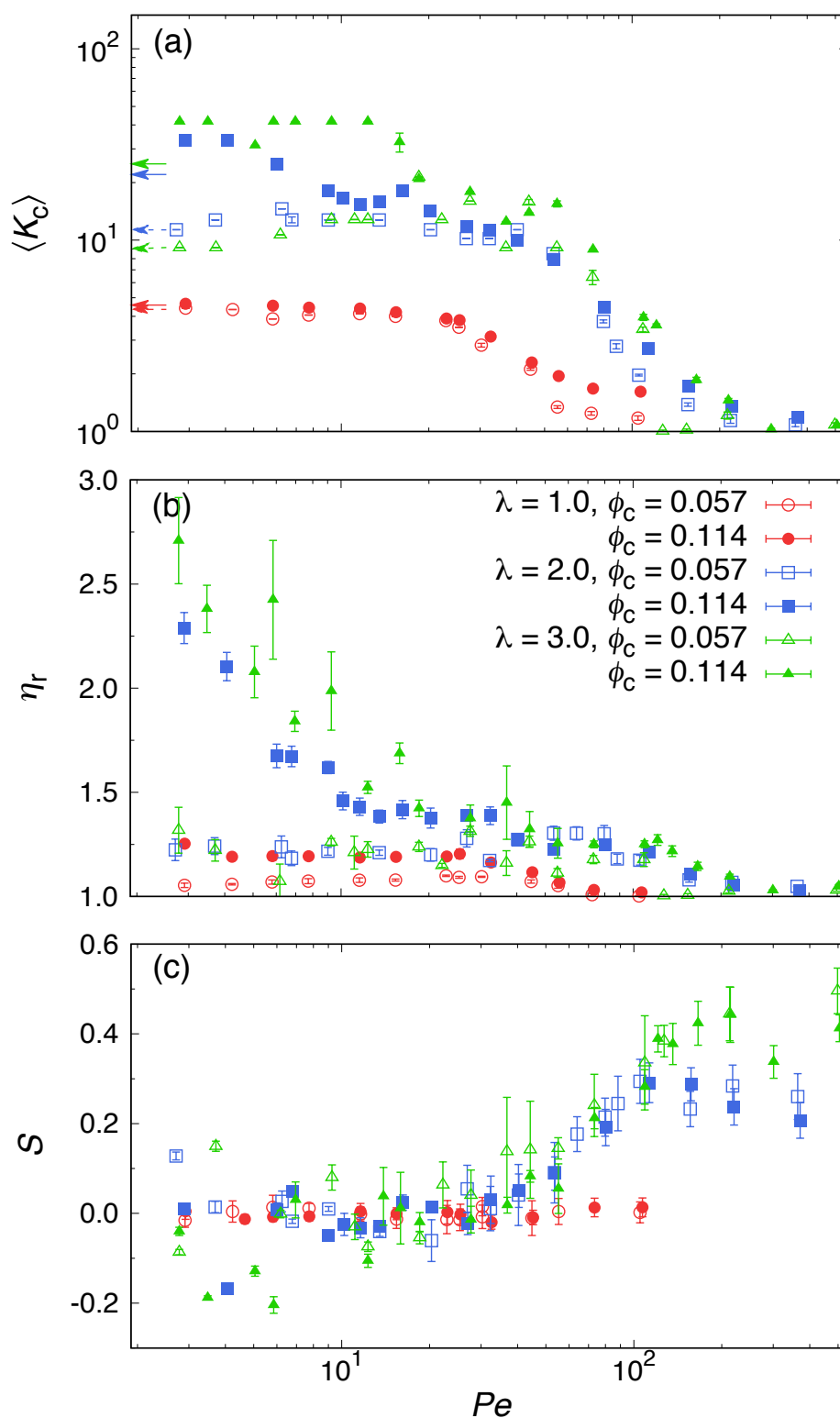


図 4.6 ペクレ数 Pe の関数とした $\theta = 90^\circ$ における球端円柱状 Janus コロイド粒子の (a) 平均会合数 $\langle K_c \rangle$, (b) 相対粘度 η_r , (c) オーダーパラメータ S . (a) における矢印は平衡状態における $\langle K_c \rangle$ を示す. コロイド粒子の形状異方性の影響を理解するために, 参考として $\theta = 66^\circ$ における球状 Janus コロイド粒子の結果も含めている.

一方で図 4.6 (b) に示すように、 $\phi_c = 0.057$ において球端円柱状 Janus コロイド粒子は球状 Janus コロイド粒子よりも大きなクラスターを形成するにも関わらず、相対粘度 η_r に明確な差は現れなかった。しかし、 $\phi_c = 0.114$ のとき、球端円柱状 Janus コロイド粒子はネットワーク構造を形成し(図 4.7 (b, d) を参照)、低 Pe での η_r は大きく上昇する。せん断速度を $Pe \approx 10$ まで大きくしていくと、shear-thinning 挙動が現れはじめ、 $\eta_r \approx 1.5$ まで粘度は減少する。その後 $Pe \approx 80$ までほぼ粘度は変化せず、 $Pe \geq 80$ になると再び shear-thinning 挙動が現れ、 $\eta_r \approx 1.0$ まで粘度は減少する。

形状異方性を持つ粒子は、せん断によって流れの方向へ配向することが考えられる。流動下でのコロイド粒子の配向度を調べるために、以下の式で定義されるルジャンドル多項式の第 2 項 S (オーダーパラメータ) を計算した。

$$S = \frac{3}{2} [\cos^2(\beta) - 1], \quad (4.2)$$

ここで、 β は流れの方向 (x) に対する親水性パッチの極から疎水性パッチの極への単位ベクトルの角度である。オーダーパラメータ S は x 方向への完全配向のときに $S = 1$ となり、 x 方向に対して 90 度の垂直配向のときに $S = -0.5$ となる。 $S = 0$ は、コロイド粒子が特定の方向へ配向を持たない完全なランダム配向を示す。図 4.6 (c) はオーダーパラメータ S をペクレ数 Pe の関数として示しており、 $Pe \geq 30$ において球端円柱状 Janus コロイド粒子はランダム配向 ($S = 0$) から流れの方向へ配列し始めている様子が確認できる。また $Pe \geq 100$ において、 $\lambda = 2$ のとき $S \approx 0.2$ に対して $\lambda = 3$ のとき $S \approx 0.4$ を示しており形状異方性が増すことによって、流れの方向への配向がより強くなっている。一方、球状 Janus コロイド粒子の場合、等方的な形状のため全ての Pe の範囲で $S = 0$ を示した。

$\theta = 90^\circ$ における球状 Janus コロイド粒子の場合と同様に、図 4.7 に示すとおりせん断流れ下における $\phi = 0.114$ のクラスターサイズ K_c 、クラスターの慣性半径 R_g および形状異方性 κ^2 を調べることで、複雑な自己集合構造が流動下においてどのように変化しているかを明らかにする。また比較のために、図 4.8 に、 $\phi = 0.114$ における球状 Janus 粒子分散液と球端円柱状 Janus 粒子分散液の形状異方性パラメータ κ^2 と会合数 K_c を示す。それぞれ、(a) が球状 ($\theta = 90^\circ$)、(b) が球端円柱状 ($\lambda = 3$) である。オレンジ色の丸が平衡状態におけるデータ、青色の丸がせん断流れ下での定常状態におけるデータを表しており、丸の大きさは慣性半径の大きさに対応する。図 4.7 (i) より、 $10 \leq M \leq 30$ のサイズを持つ球状クラスターが、弱いせん断 ($Pe \leq 3$) によって、 $K_c \geq 30$ の大きなネットワーク構造の一部として取り込まれている様子が分かる。 $3 \leq Pe \leq 15$ では、球端円柱状コロイド粒子特有のキャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続により、 $\langle K_c \rangle \approx 40$ かつ $\kappa^2 \approx 0.6$ のひも状クラスターが現れる。図 4.7 (ii) は以下に示す集合挙動を意味する。 $Pe \geq 15$ において、ひも状クラスターは球状クラスターに変化し、 $Pe \geq 80$ でより小さな球状クラスターへの分裂もしくはクラスターが完全に崩壊する様子が観察された。また、球状および球端円柱状 Janus コロイド粒子のそれぞれの自己集合挙動を比較したとき(図 4.5 および図 4.7 を参照)、 Pe が大きくなることに伴う自己集合挙動に大きな差はないが、球端円柱状 Janus コロイド粒子の場合、クラスターのサイズおよび形状が明らかに限られた分布になってい

る。また、図 4.8 に示す、各分散液の形状異方性パラメータ κ^2 と会合数 K_c のグラフからも、その様子を確認することが出来る。具体的には球端円柱状 Janus 粒子分散液では、 $6 \leq \langle K_c \rangle$ において、多くのクラスターが $\kappa^2 \leq 4$ に分布している。また両方の粒子形状に共通して、 $K_c \leq 4$ において、同じ K_c を持つクラスターでも幅広い κ^2 の分布をとる。これはせん断速度の大きさに応じてクラスターの形状が変化していることを意味している。

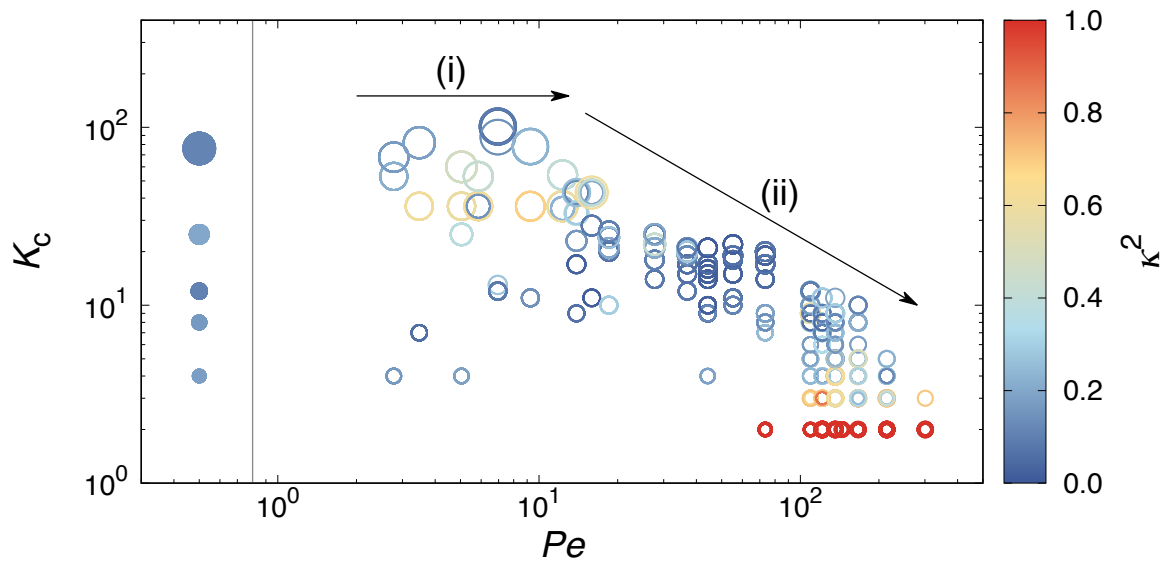


図 4.7 ペクレ数 Pe の関数とした $\phi_c = 0.114$ における $\lambda = 3.0$ の球端円柱状 Janus コロイド粒子の会合数 K_c 。記号の色はクラスターの形状異方性 κ^2 を表し、記号のサイズはクラスターの慣性半径 R_g を表す。塗りつぶし記号は静止場 ($Pe = 0$) における結果を示している。 $K_c = 1$ の場合、 R_g および κ^2 は定義できないので、ここには表示されない。

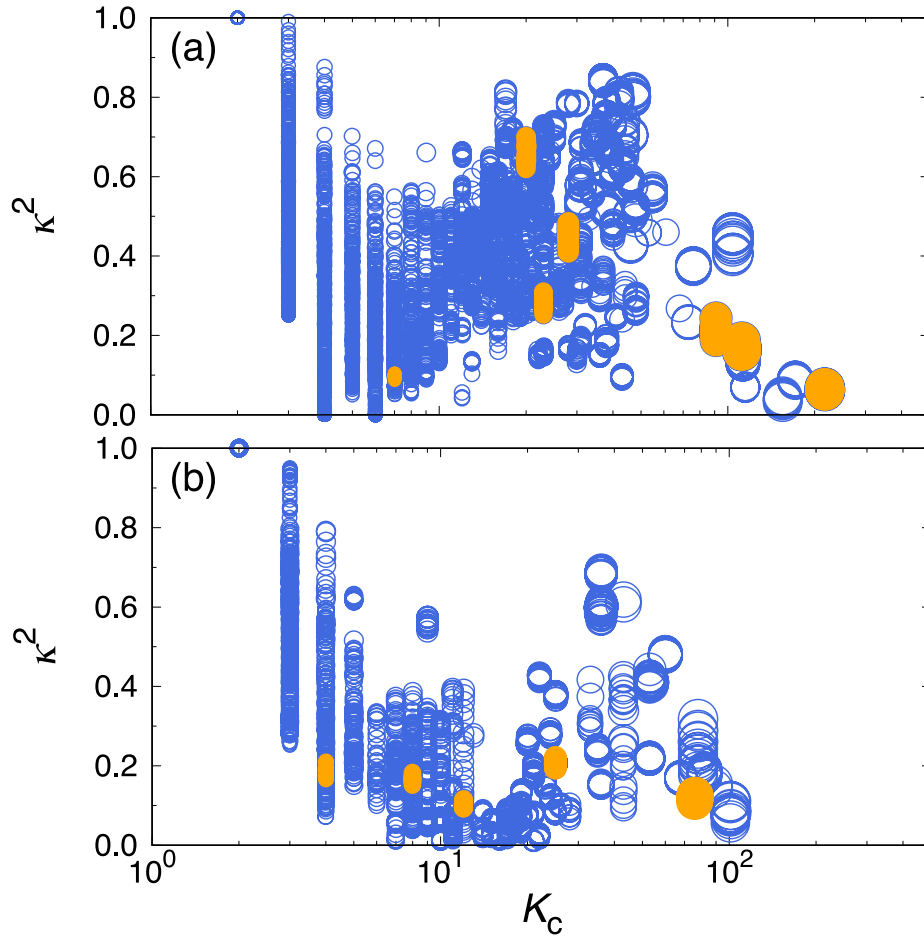


図 4.8 $\phi_c = 0.114$ におけるコロイド分散液の形状異方性パラメータ κ^2 と会合数 K_c . それぞれ, (a) が球状 ($\theta = 90^\circ$), (b) が球端円柱状 ($\lambda = 3$) である. オレンジ色の丸が平衡状態 ($Pe = 0$) におけるデータ, 青色の丸がせん断流れ下での定常状態におけるデータを表しており, 丸の大きさは慣性半径の大きさに対応する.

ここまでの結果より, 自己集合挙動および粘度について $f = 0.3$ の球端円柱状 Janus コロイド粒子は $f = 0.5$ ($\theta = 90^\circ$) の球状 Janus コロイド粒子と定性的に類似したせん断応答を示すといえる. つまり, コロイド分散液の粘度はクラスターの形状ではなく主にコロイド粒子同士が形成するクラスターの平均会合数 $\langle K_c \rangle$ が支配的であることを意味し, 粒子形状異方性は流れ方向への配向などの副次的な役割のみを果たす. この結果は図 4.9 によっても確認できる. 図 4.9 は各形状のコロイド粒子の $\phi_c = 0.114$ における相対粘度 η_r に関して平均会合数 $\langle K_c \rangle$ の依存性をプロットしたものである. 図 4.9 の縦線で示すように, コロイド分散液の粘性挙動は平均会合数の値に応じて 3 つの領域に分けることができる. まず region I ($1 \leq \langle K_c \rangle \leq 4$) では, せん断粘度は平均会合数の増加とともにわずかに増加する領域であり, 続いて region II ($4 \leq \langle K_c \rangle \leq 10$) では, 平均会合数が増加しても粘度はほぼ一定に保たれる領域が現れる. region III ($\langle K_c \rangle \geq 10$) は, 平均会合数が増加するにつれ粘度も大きく上昇する領域である. それぞれの領域での観察さ

れる典型的な自己集合構造は, region I において二量体, 三量体の小さい球状クラスターや四面体クラスター, region II において球状および短いひも状クラスター, region III において比較的大きな球状クラスター, ひも状クラスター, ひも状クラスターが複雑に絡み合ったネットワーク構造である. ここで, region III の特に $\langle K_c \rangle \geq 30$ において, 相対粘度の傾きが急激に増加する理由として, クラスターがパーコレートしていることが考えられる. この場合, パーコレーション構造が形成されるか否かで相対粘度の増加率が大きく変化することが予想されるため, システムサイズ依存性を解消すると region III ($\langle K_c \rangle \geq 30$) での急激な粘度の増加は現れない可能性がある. その一方で, パーコレーション構造が形成されていない $\langle K_c \rangle \leq 30$ で, region II では観察されない平均会合数の増加に伴う粘度の上昇がすでに現れている. したがって, コロイド分散液の粘性挙動において平均会合数の値によって3つの領域が現れることは確かである. 今後の課題として, region III における粘度の上昇率についてはパーコレーション構造と粘度の関係性を調査する予定である. 本研究で確認されたクラスター構造と粘度の相関関係は, 近年, 高濃度タンパク質溶液に関する実験によっても確認されている [150, 151].

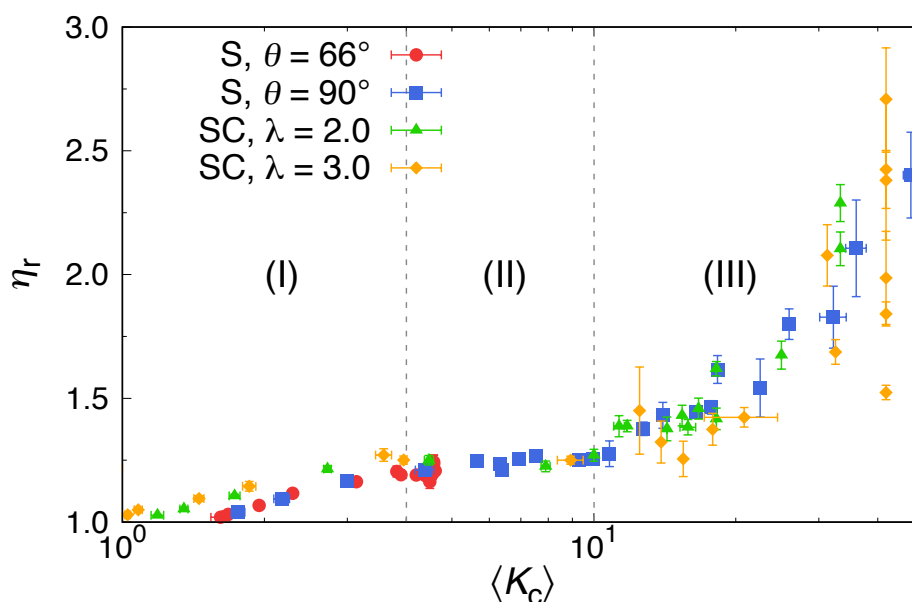


図 4.9 平均会合数 $\langle K_c \rangle$ の関数とした各形状のコロイド粒子の $\phi_c = 0.114$ における相対粘度 η_r .

4.2.3 球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液の自己集合と粘性挙動

上述した平均会合数と粘度の相関関係を踏まえた上で, 最後に $\phi_c = 0.057$ および 0.114 における球状 ($\theta = 66^\circ$)/球端円柱状 ($\lambda = 3$) Janus コロイド粒子混合系に関する結果を述べる. 混合系において, 各コロイド粒子の体積分率比を同じにしているので, 系内には球状 Janus コロイド粒子数の方が多くなる. 図 4.10 (a) および 4.10 (b) はそれぞれペクレ数 Pe の関数として $\langle K_c \rangle$ および η_r をプロットしたものである. これらの混合系における平均会合数は, 純粋な球状 Janus コ

ロイド粒子系のときよりも大きいですが、球端円柱状 Janus コロイド粒子の場合と比較すると大幅に小さくなっていることが分かる (それぞれ, 図 4.2 (a) および 4.6 (a) を参照). これは, 球状 Janus コロイド粒子が球端円柱状 Janus コロイド粒子同士のキャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続を阻害した結果, ネットワーク構造の形成が抑制抑制されたと考えられる. その結果, 相対粘度は $\phi_c = 0.057$ において 10%, $\phi_c = 0.114$ において 35% の上昇にとどまった. また, これまでの単成分系の場合と同様に強いせん断 ($Pe \geq 40$) を与えたとき, クラスターの崩壊とともに shear-thinning 挙動が観察された. 混合系におけるこれらの自己集合構造と粘度の関係は, 単一溶質系での議論で述べた相関関係と一致する結果となった.

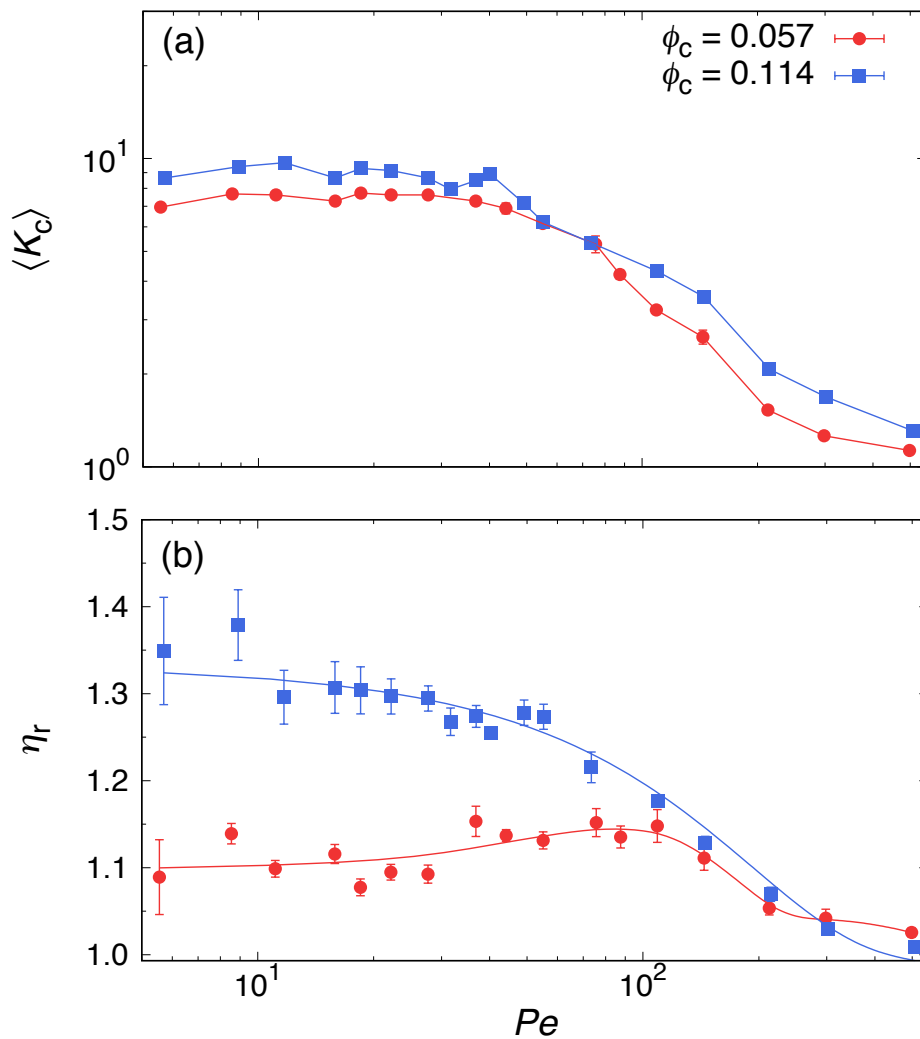


図 4.10 ペクレ数 Pe の関数とした球状 ($\theta = 66^\circ$)/球端円柱状 ($\lambda = 3$) Janus コロイド粒子混合系の (a) 平均会合数 $\langle K_c \rangle$, (b) 相対粘度 η_r .

4.3 結論

多粒子衝突動力学と分子動力学を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法において, Müller-Plathe の方法を用いることでせん断流れ下における Janus コロイド粒子分散液の粘度を調べ, 自己集合構造との関係性の解明に取り組んだ. 第3章で示した Janus コロイド粒子の平衡構造に, せん断流れを与えることによって様々な自己集合挙動が観察された. 例えば $\phi_c \leq 0.028$ における $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子は, せん断による小さなクラスターの融合および大きなクラスターの分裂によって, 広いせん断速度域でクラスターサイズ $K_c = 4$ の四面体クラスターが形成した. その状態からさらにせん断速度を増加させると, 四面体クラスターは二量体のクラスターへ分裂または完全に崩壊する. より高い体積分率においては, 弱いせん断によって $K_c \geq 6$ のより大きい球状クラスターが形成されるが, せん断速度が大きくなるにつれてそれらのクラスターは分裂, 崩壊することが確認された. 平衡状態 ($\phi_c = 0.114$) においてネットワーク構造を形成する, $\theta = 90^\circ$ の球状および球端円柱状 Janus コロイド粒子の自己集合構造は, せん断速度が大きくなるにつれてひも状, 球状クラスターに変化し, 最終的にはクラスターの完全な崩壊が観察された.

さらにコロイド分散液の粘度とクラスターの平均会合数 $\langle K_c \rangle$ は強い相関関係があることが明らかとなり, 粘性挙動は平均会合数の値に応じて3つの領域が存在することを見出した. $1 \leq \langle K_c \rangle \leq 4$ の小さいクラスターが形成される領域では, 溶媒粘度に対する粘度の増加率は0~25%で変動し, せん断速度が大きくなるにつれて弱い shear-thinning 挙動が現れた. $4 \leq \langle K_c \rangle \leq 10$ の球状および短いひも状クラスターが現れる領域では, 平均会合数の値によって粘度の値はほぼ変化せず(粘度の増加率は25%), せん断を与えてもニュートニアンな挙動を示した. $\langle K_c \rangle \geq 10$ の大きな球状クラスター, ひも状クラスター, ひも状クラスターが複雑に絡み合ったネットワーク構造が観察される領域では, 平均会合数に依存して粘度も大きく上昇する. そしてこれらの大きなクラスターは弱いせん断によって分裂し, それに伴い顕著な shear-thinning 挙動が現れた. 以上より, コロイド分散液の粘性挙動はクラスターの形状ではなく, コロイド粒子同士が形成するクラスターの平均会合数が支配的であることが明らかとなった.

第 5 章

静止場における Janus コロイド- ポリマー混合溶液の自己集合

本章では，静止場における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合に関する結果を述べる．Janus コロイド粒子については，2つの疎水性パッチのサイズ ($\theta = 66^\circ$ および $\theta = 90^\circ$) を用意し，ポリマーについてはホモポリマー (親水性，疎水性) および両親媒性ポリマー (ジブロック，トリブロック) を検討した．これらの Janus コロイド-ポリマー混合溶液において，ポリマーの疎水性，ポリマー濃度，せん断速度を変化させながら，コロイド粒子とポリマーが形成する様々な自己集合構造やその条件について調べる．はじめに 5.1 節で計算条件について説明し，続いて 5.2 節で結果および考察を述べ，最後に 5.3 節で結論を述べる．本章の図の一部は，Kobayashi *et al.*, “Structure and shear response of Janus colloid-polymer mixtures in solution”, *Langmuir*, vol. 36, pp. 14214-14223, 2020. に掲載されている図を使用している．

5.1 計算条件

球状コロイド粒子モデルについては，第 3 章および第 4 章で用いたものと同じ離散化粒子モデルを使用する [123, 152]．球状 Janus コロイド粒子 (JC) は図 5.1 (a) に示すように，疎水性粒子 (オレンジ色) と親水性粒子 (水色) によって構成される．それぞれコロイド粒子内の疎水性粒子を C_O ，親水性粒子を C_W として記す (それぞれ，“C” はコロイド，“O” は疎水性，“W” は親水性を意味する)．球状 Janus コロイド粒子のパッチサイズは Janus コロイド粒子の配向ベクトルに対する開き角度 θ として定義する (図 5.1 (a) の (i) を参照)．本研究では，パッチサイズが Janus コロイド-ポリマー混合溶液における自己集合構造に与える影響を調べるために，疎水性パッチの開き角度 $\theta = 66^\circ$ および $\theta = 90^\circ$ の二種類の球状 Janus コロイド粒子について検討するが，主に $\theta = 66^\circ$ の条件に焦点を当てて議論を進める．純粋な Janus コロイド粒子分散液に関しては第 3 章でも示したように， $\theta = 66^\circ$ (コロイド粒子内の疎水/親水粒子の成分比 $f = 0.31$) の球状 Janus コロイド粒子は，静止場において比較的小さな球状クラスターを形成する [69, 152]．また $\theta = 90^\circ$ ($f = 0.5$) の場合は，本研究で対象とする粒子体積分率 ($\phi_c = 0.028$) においてはひ

も状クラスターが観察されることが確認されている [69, 152] .

Janus コロイド粒子の疎水性パッチ間 C_0 - C_0 には LJ ポテンシャル (式 3.3 を参照) を採用した. カットオフ距離は $r_{\text{cut}} = 3.0 a$ とした. 粒子間の相互作用の強さは ε_{ij} の値によって制御される. 各粒子間の ε_{ij} の値を表 5.1 に示す. C_W と他の粒子間には WCA ポテンシャル (式 3.2 を参照) を採用した.

本研究で用いるポリマーは, Janus コロイド粒子を構成する離散化粒子と同じ直径 a および質量 m を持つ 25 個のビーズ ($M = 25$) がバネで鎖状に繋がれたバネ・ビーズモデルとしてモデル化した. 結合粒子間の結合ポテンシャルとして, 以下の式で表される有限伸長性非線形バネ (FENE: Finitely Extensible Nonlinear Elastic) ポテンシャル [153] を用いた.

$$U_{\text{FENE}}(r) = \begin{cases} -\frac{k}{2} r_{\text{max}}^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{r_{\text{max}}} \right)^2 \right], & r < r_{\text{max}} \\ \infty, & r \geq r_{\text{max}}, \end{cases} \quad (5.1)$$

ここで k はばね定数, r_{max} は伸び切り長 [154] である. 本研究では, ばね定数は $k = 30 k_B T / a^2$, 伸び切り長は $r_{\text{max}} = 1.5 a$ とし, このときばねの平衡長は $b \approx 0.97 a$ となる.

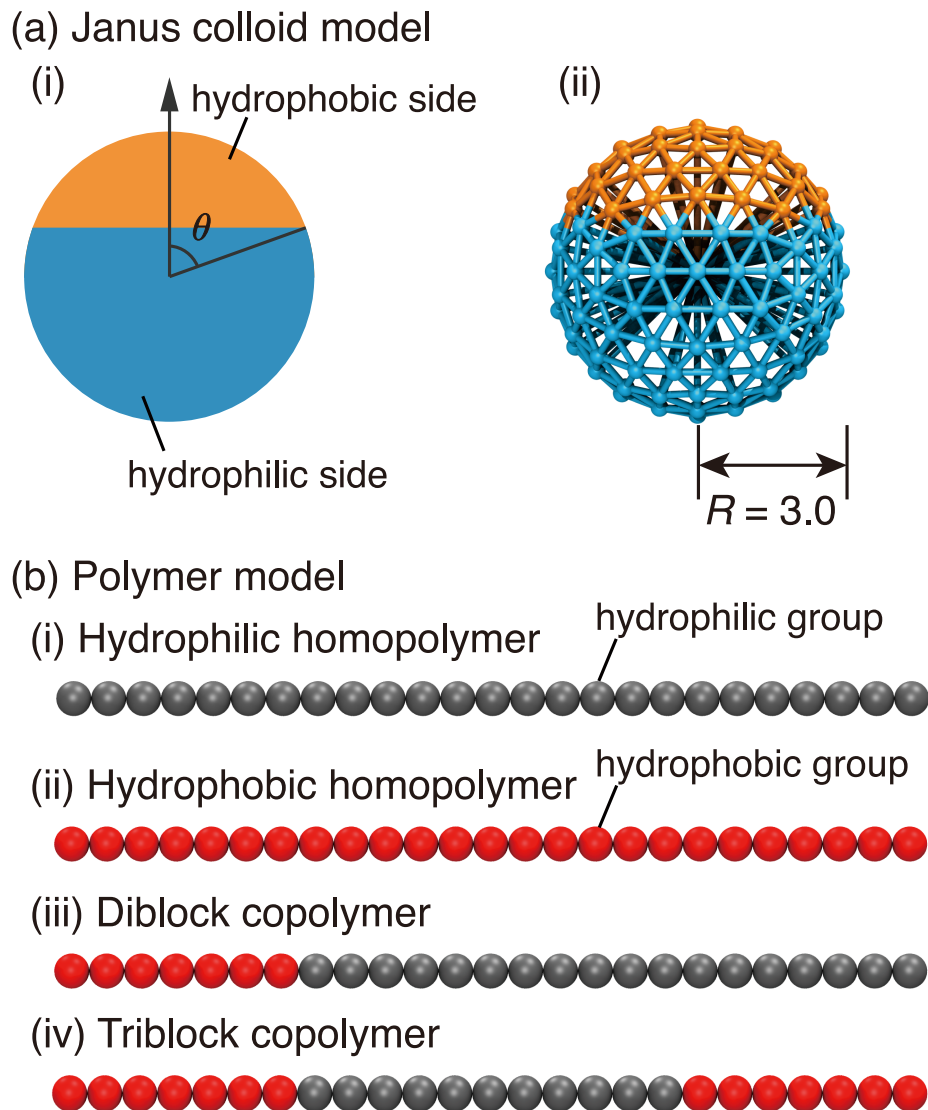


図 5.1 (a) 半径 $R = 3a$ の球状 Janus コロイド粒子モデル．図中のオレンジ色は疎水性パッチ，水色は親水性パッチを表す．それぞれ，(i) Janus コロイド粒子モデルの模式図，(ii) 疎水性パッチの開き角度 $\theta = 66^\circ$ の球状 Janus コロイド粒子を表す．(b) $M = 25$ のポリマーモデル．図中の赤色は疎水基，灰色は親水基を表す．それぞれ，(i) 親水性ホモポリマー，(ii) 疎水性ホモポリマー，(iii) 両親媒性ジブロックコポリマー，(iv) 両親媒性トリブロックコポリマーを表す．

本研究では図 5.1 (b) の (i-iv) に示すように，2 種類のホモポリマー (HP) および 2 種類の両親媒性コポリマー (AP) の計 4 種類のポリマーモデルを検討した．具体的には，(i) $M_w = M = 25$ の親水性ホモポリマー (P_w)，(ii) $M_o = M = 25$ の疎水性ホモポリマー (P_o)，(iii) $M_o = 7$ および $M_w = 18$ の両親媒性ジブロックコポリマー (DP)，(iv) $M_o = 14$ および $M_w = 11$ の両親媒性トリブロックコポリマー (TP) である．両親媒性コポリマーを構成する疎水/親水粒子の成分比 f は，本研究で用いる 2 種類の Janus コロイド粒子とおおよそ対応しており，ジブロックコ

表 5.1 U_{L} における粒子間相互作用パラメータ ε_{ij} (式 (5.3) を参照). 表中の値の単位は $k_{\text{B}}T$ である. “-” は, その粒子間には U_{WCA} (式 (5.2) を参照) が適用されることを意味する.

	C_{O}	C_{W}	P_{O}	P_{W}
C_{O}	0.5	-	0.5	-
C_{W}	-	-	-	-
P_{O}	0.5	-	0.2 or 0.5	-
P_{W}	-	-	-	-

ポリマーは $f = M_{\text{O}}/M = 0.28$, トリブロックコポリマーは $f = M_{\text{O}}/M = 0.56$ である. P_{W} と他の粒子間には WCA ポテンシャルが用いられ, $P_{\text{O}}-P_{\text{O}}$ および $P_{\text{O}}-C_{\text{O}}$ には LJ ポテンシャルが適用される. $P_{\text{O}}-P_{\text{O}}$ の相互作用の強さについて, 2 種類の値を検討することでポリマーの疎水性による影響を調べることにした. 表 5.1 に全ての粒子間相互作用パラメータ ε_{ij} について記す.

溶媒粒子は, 純粋な Janus コロイド粒子分散液のときと同じ条件で扱う (第 3 章を参照). MD 計算の数値積分法には速度 Verlet 法 [134] を使用し, 時間刻みは $\Delta t = 0.005 \tau$ とした. また, MPCD 計算では $\Delta t_{\text{MPCD}} = 0.1 \tau$ を使用した. つまり, セル内における粒子同士の衝突処理は 20 MD ステップごとに実行されることになる. 時間の単位は $\tau = \sqrt{m_{\text{s}}/(k_{\text{B}}T)}a$ である. 温度は $k_{\text{B}}T = 1$ とした [111]. コロイド粒子およびポリマーを構成する離散化粒子 (ビーズ) の質量は, 溶媒で満たされた衝突セルの平均質量と合うように設定されるため $m = m_{\text{s}}\rho_{\text{s}}a^3 = 10 m_{\text{s}}$ となる. 計算領域の 1 辺は無次元長さで $L = 80 a$ の立方体であり, 溶媒粒子の数は 5,120,000 である. 境界条件は周期境界条件を用いた. 全てのシミュレーションは, HOOMD-blue (version 2.5.1) [135–137] を用いて行われた. また HOOMD-blue 上でせん断流れのシミュレーションを行うためのプラグインとして “azplugins” (version 0.6.2) [138] を使用した.

5.2 結果および考察

全ての条件において, コロイド粒子の数は $N_{\text{c}} = 125$ で一定とし, このとき体積分率は $\phi_{\text{c}} = N_{\text{c}}V_{\text{c}}/L^3 \approx 0.028$ となる. ここでコロイド粒子の体積は $V_{\text{c}} = 4\pi R^3/3$ である. ポリマーの本数は $N_{\text{p}} = 498$ または 996 とし, このときポリマー濃度はそれぞれ $c = N_{\text{p}}M/V \approx 0.024 a^{-3}$ または $\approx 0.049 a^{-3}$ となる. ここで, 良溶媒中において鎖同士が接触しはじめる重なり濃度 c^* は $c^* = M/(4\pi R_{\text{g}}^3/3) \approx 0.2 a^{-3}$ となる. このとき, ポリマーの慣性半径は $R_{\text{g}} \approx 3.07 \pm 0.02 a \approx R$ である (慣性半径 R_{g} の定義は式 (6.2) を参照). したがって, 本研究で検討するポリマー濃度は, 重なり濃度 c^* よりも大きく下回る条件である. 初期構造は, 粒子間の重なりを回避しながらシミュレーションボックス内に Janus コロイド粒子とポリマーをランダムに配置した. 平衡化シミュレーションにおけるステップ数は, 少なくとも 10^8 MD ステップ (最大で 6×10^8 MD ス

テップ)とし、各混合溶液において3回の独立したシミュレーションを実行した。各データの測定はポテンシャルエネルギー、平均会合数の時間変化がプラトー領域に到達後から行った。一方で本研究で扱うような複雑系の場合、シミュレーションの時間スケールが実験の時間スケールと比較して小さいために、系が準安定状態にトラップされる可能性がある [155]。したがって、ポテンシャルエネルギー、平均会合数の時間変化の観察だけでは系が完全に平衡状態に達していることを保証できないことに注意する必要がある。

Janus コロイド-非吸着 (親水性) ポリマー混合溶液の場合、純粋な Janus コロイド粒子分散液のときと同様に (第 3 章を参照), Janus コロイド粒子が球状クラスターを形成する [152] 一方で, ポリマーは溶液中に分散したままであった。同様の自己集合構造が, Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液のポリマーの疎水性が低いとき ($\epsilon_{P_0-P_0} = 0.2 k_B T$) に, ポリマー濃度に関係なく観察された (図 5.2 (a) を参照)。より疎水性が高いポリマーの場合 ($\epsilon_{P_0-P_0} = 0.5 k_B T$), ポリマー同士で大きな液滴に集合し, その周囲を Janus コロイド粒子が覆う構造が形成された。液滴の周囲を Janus コロイド粒子が覆うことで, 親和性の低いポリマーと溶媒の接触を抑制することが可能である (図 5.2 (b) を参照)。図 5.2 (b) に示すように, これらの液滴は部分的に覆われており互いに衝突することによってさらに成長する可能性があるが, 液滴が大きくなるにつれて拡散が遅くなるので液滴同士の衝突頻度が少なくなる。これらの結果は, Janus コロイド粒子が界面活性剤のようにふるまうことからピッカリングエマルションの乳化剤として用いることが可能であることを示している [50, 156]。

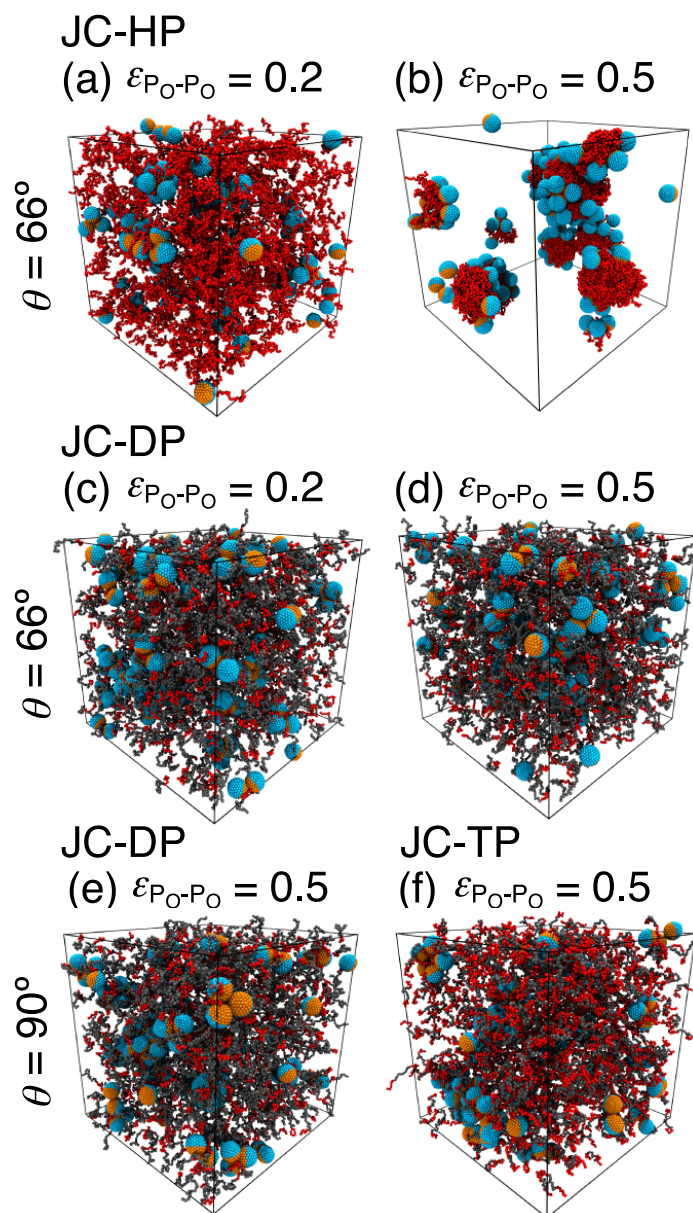


図 5.2 ポリマー濃度 $c = 0.049 a^{-3}$ における, (a, b) Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液および (c-f) Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液の平衡構造.

クラスターのサイズや構成を定量的に確認するために, DBSCAN [145] を使用してクラスター解析を行った. まず, コロイド粒子およびポリマー粒子を構成する全疎水性粒子に対してクラスター解析を行い, 各粒子間の距離が $1.3a$ 以下のときに対象のコロイド粒子とポリマーは同じクラスターに属するとした. 次に, それらのクラスターごとに会合数 $K = K_c + K_p$ を計算した. K_c および K_p は, それぞれ 1 つのクラスター中に存在するコロイド粒子とポリマーの数である. ここでクラスター中のコロイドおよびポリマーの最大数は, システム内のコロイドおよびポリマーの総数となる. さらにこれらのデータから, 会合数 K の存在確率 $P(K)$, クラスター内

のコロイド粒子の会合数 K_c の存在確率 $P(K_c)$, クラスタ内のポリマーの会合数 K_p の存在確率 $P(K_p)$ を計算した. 1つのクラスタ内における平均会合数は $\langle K \rangle = \sum_{K=1} K P(K)$ によって算出でき, $\langle K_c \rangle$ および $\langle K_p \rangle$ も同様の計算で算出できる. クラスタ中のコロイド粒子およびポリマーの最大数は, システム内のコロイドおよびポリマーの総数となる.

クラスタ解析の結果, 各混合溶液において (i) ポリマーのみ (ポリマーミセルまたはポリマー凝集体) または (ii) コロイドとポリマーの両方から構成される (ハイブリッド凝集体), 2種類のクラスタが確認された. $\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.2 k_B T$ における Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液のとき, 系内に形成されたクラスタのうち約 70–80% のクラスタがポリマーのみで構成されており, 残りのクラスタはコロイド粒子とポリマーによって形成されていた. また系内の全ポリマーのうち, 約半分が溶液中に分散した状態であった. より疎水性が高いポリマーの場合 ($\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.5 k_B T$), 図 5.2 (b) に示すようにほぼ全ての Janus コロイド粒子およびポリマーがハイブリッド凝集体を形成した. Janus コロイド-ジブロックコポリマー混合溶液において $c = 0.024 a^{-3}$ のとき, ポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ に関係なく, ポリマーミセルとハイブリッド凝集体がクラスタ全体の約 50% ずつ観察された. ポリマー濃度を増加させると ($c = 0.049 a^{-3}$), ポリマーミセルの割合が 70–80% まで増加しハイブリッド凝集体は 20–30% に減少した. また $c = 0.049 a^{-3}$ かつ $\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.5 k_B T$ のとき, 全ジブロックコポリマー数の約 30% が溶液中に分散したままであった. その他のケースでは, 全ジブロックコポリマー数の 60–70% が溶液中に分散したままであった. これはジブロックコポリマーを構成する粒子のうち親水基の部分が大きいために, 会合しなかったと考えられる.

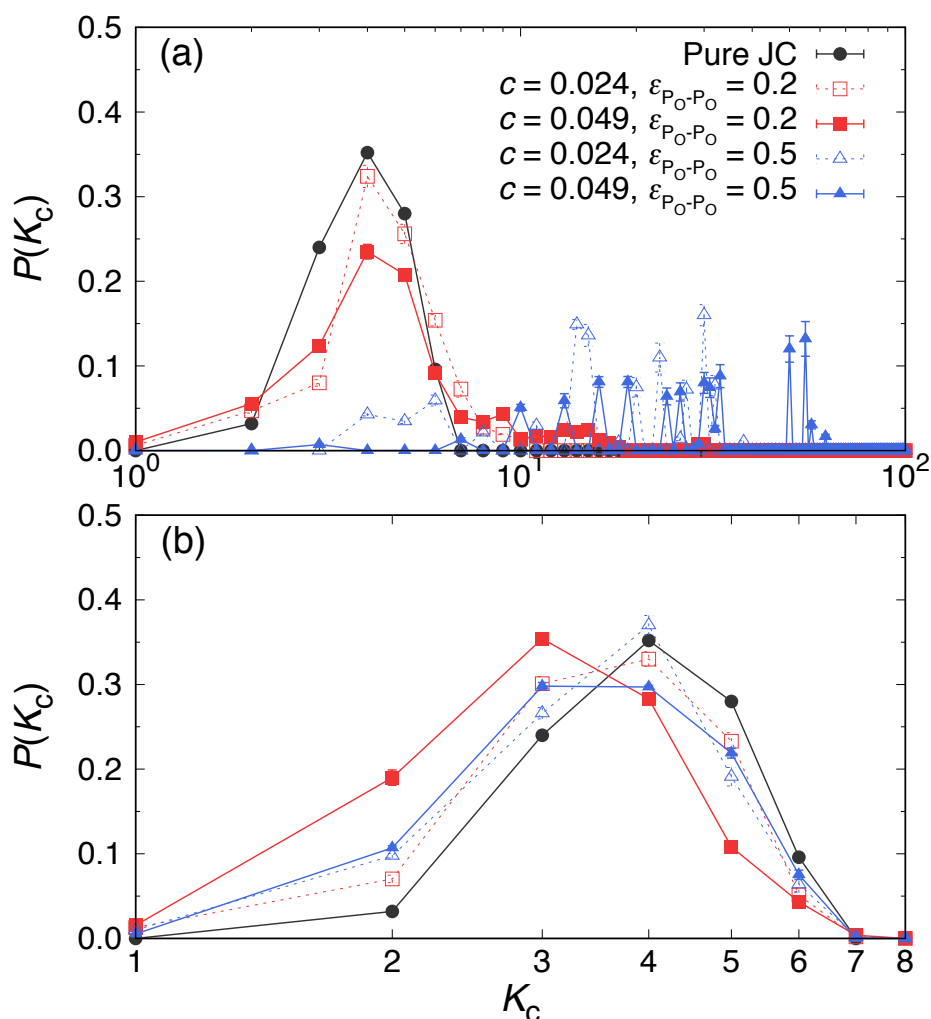


図 5.3 (a) Janus コロイド-疎水性ホモポリマー, (b) Janus コロイド-両親媒性ジブロックポリマー混合溶液におけるハイブリッド凝集体中の Janus コロイド粒子数 K_c の分布 $P(K_c)$. 比較のために, 純粋な Janus コロイド粒子分散液 (Pure JC) の結果も示す. ここに示す全ての Janus コロイド粒子に関して, パッチ開き角度は $\theta = 66^\circ$ である.

図 5.3 (a) に Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液におけるハイブリッド凝集体中の Janus コロイド粒子数の分布 $P(K_c)$ を示す. ポリマー添加によるクラスターサイズへの影響を確認するために, 同じパッチ開き角度 $\theta = 66^\circ$ かつ同体積分率 $\phi_c \approx 0.028$ の純粋な Janus コロイド粒子分散液の結果も含めている. $\epsilon_{P_0-P_0} = 0.2 k_B T$ のとき, $P(K_c)$ は純粋な Janus コロイド粒子分散液の場合と比較してわずかに大きな K_c にシフトする傾向が観察された. またクラスター中に存在するコロイド粒子の平均会合数 $\langle K_c \rangle$ を計算したところ, 純粋な Janus コロイド粒子分散液の場合に $\langle K_c \rangle = 3.9 \pm 0.1$ となり, 混合溶液の $c = 0.024 a^{-3}$ のときに $\langle K_c \rangle = 4.4 \pm 0.6$, そして $c = 0.049 a^{-3}$ のときに $\langle K_c \rangle = 4.6 \pm 0.3$ と, ポリマー添加によって $\langle K_c \rangle$ が増加することが明らかとなった. ポリマーの疎水性が高くなると ($\epsilon_{P_0-P_0} = 0.5 k_B T$), クラスター中のコロイド粒

子の平均会合数は劇的に増加し、 $c = 0.024 a^{-3}$ のときに $\langle K_c \rangle = 14 \pm 2$ 、 $c = 0.049 a^{-3}$ のときに $\langle K_c \rangle = 24 \pm 5$ となった。Janus コロイド-両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液の場合、純粋な Janus コロイド粒子分散液のときと比較してクラスターサイズの分布 $P(K_c)$ に大きな変化は現れなかった (図 5.3 (b) を参照)。ただし両親媒性ポリマーを添加することで、 $K_c \leq 3$ の小さなクラスターの割合が増加することが分かる。このような、より小さな K_c へのシフトはジブロックコポリマーが Janus コロイド粒子の疎水性パッチに吸着することで、Janus コロイド粒子同士のクラスターの成長を阻害した結果だと考えられる。同様の挙動が球状 Janus コロイド粒子溶液に球端円柱状 Janus コロイド粒子を添加したときに観察されている [152] (3.2.4 節を参照)。

$\theta = 90^\circ$ の Janus コロイド-両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液の場合、疎水性パッチの開き角度を大きくすることで、Janus コロイド粒子の平均会合数は $\langle K_c \rangle = 5.5 \pm 0.2$ となり増加するが、やはり同体積分率における ($\phi_c = 0.028$)、純粋な Janus コロイド粒子分散液の平均会合数 ($\langle K_c \rangle = 14.0 \pm 0.2$) よりも下回る結果となった。このときジブロックコポリマーをトリブロックコポリマーに置き換えると、トリブロックコポリマーは両端に疎水基を持つことで、異なる Janus コロイド粒子を接続できるため、クラスターは成長し $\langle K_c \rangle = 8.1 \pm 0.5$ となった。しかしトリブロックコポリマー添加によるブリッジの効果よりも、Janus コロイド粒子の会合を妨げる効果の方が大きいためひも状クラスターやネットワーク構造は形成されず、 $\langle K_c \rangle$ は純粋な Janus コロイド粒子分散液よりも小さいままであった。両親媒性ポリマーの平均会合数 $\langle K_p \rangle$ は、 $\theta = 66^\circ$ の Janus コロイド-両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液と比較して約 2 倍大きく、ジブロックとトリブロックコポリマーで違いはほぼ現れなかった。

5.3 結論

粒子間の流体力学的相互作用を取り込むことができる多粒子衝突動力学と分子動力学を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法を用いて、静止場における希薄溶液中の Janus コロイド-ポリマー混合物の自己集合を調べた。Janus コロイド粒子と疎水性ホモポリマーまたは両親媒性コポリマーの混合物に加え、良溶媒中の等方性コロイド粒子とホモポリマーのシミュレーションを行った。ほぼ同じ値のコロイド粒子の半径とポリマーの慣性半径を用い、重なり濃度を大きく下回る 2 種類のポリマー濃度のもとで、ポリマーの疎水性を 2 種類検討した。親水性コロイド-親水性ホモポリマーの混合溶液は、ポリマーによって誘発される枯渇力が非常に弱くコロイド粒子の凝集を引き起こさなかったため、ポリマー濃度に関係なく均一な分散状態であった。Janus コロイド-疎水性ホモポリマーの混合溶液において、ホモポリマーの疎水性が比較的低いとき、小さなポリマー凝集体、コロイド粒子とホモポリマーの両方から構成されるハイブリッド凝集体、溶液中に分散したポリマーが観察された。ホモポリマーの疎水性をより高くすると (より貧溶媒にすると)、疎水性ホモポリマーは大きな液滴を形成し、その周囲を Janus コロイド粒子が覆う構造が形成された。Janus コロイド-両親媒性コポリマーの混合溶液では、ポリマーの疎水性に関係なくポリマーミセル、ハイブリッド凝集体、分散状態の両親媒性コポリマーが観察された。また、両親媒性コポリマーは Janus コロイド粒子の疎水性パッチを覆う

ことで Janus コロイド粒子同士の会合を阻害するため、純粋なコロイド粒子分散液と比較したときにクラスター内の Janus コロイド粒子の数は (平均して) 小さくなることが明らかとなった。

第 6 章

せん断流れ下における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の 自己集合と粘性挙動

本章では、せん断流れ下における Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合と粘性挙動に関する結果を述べる。第 5 章で得られた平衡構造にせん断を与え、せん断粘度を測定する。流動下において各クラスター (ポリマーミセル/凝集体およびハイブリッド凝集体) がどのように変化するかを観察し、その構造変化が粘性挙動に対してどのような影響を与えるかを調べる。はじめに 6.1 節で計算条件について説明し、続いて 6.2 節で結果および考察を述べ、最後に 6.3 節で結論を述べる。本章の図の一部は、Kobayashi *et al.*, “Structure and shear response of Janus colloid-polymer mixtures in solution”, *Langmuir*, vol. 36, pp. 14214-14223, 2020. に掲載されている図を使用している。

6.1 計算条件

第 5 章で得られた平衡構造に Müller-Plathe の方法 [148] を用いてせん断流れを与え、混合溶液内の自己集合構造の変化およびそれに伴う水溶液の粘性挙動を調べた。本研究で採用した Müller-Plathe の方法については 4.1 節を参照されたい。せん断速度 $\dot{\gamma}$ は定常状態における速度分布の勾配から求まり、適用範囲は $1.8 \times 10^{-4} \tau^{-1} \sim 2.2 \times 10^{-2} \tau^{-1}$ である。せん断粘度 η は $\eta = \langle \sigma_{xz} \rangle / \dot{\gamma}$ より計算される。ただし $\langle \dots \rangle$ は時間平均を表す。せん断シミュレーションは第 5 章で得られた平衡構造を初期構造とし、少なくとも 10^8 MD ステップ (最大で 3×10^8 MD ステップ) 行われた。より正確なデータを得るために、低せん断速度域 ($\dot{\gamma} \leq 5.0 \times 10^{-4}$) に関しては 2 回の独立したシミュレーションを実行し、統計平均をとった。系内に生成されるせん断流れは $z = \pm L_z/4$ で最大値を取る三角形の速度分布をもつ (図 6.1 を参照)。このような速度分布の場合、速度の絶対値が最大となる三角形の頂点付近を跨ぐ (例えばネットワーク構造のような) 大きい構造が系内に存在するとき、正しいせん断シミュレーションが行われられない可能性がある。

本研究においては、クラスター解析の結果よりネットワーク構造のような大きい構造は観察されないことを確認した。また、せん断流れの方向のポリマーの Gyration テンソル G_{xx} を計算し、ポリマーが流れの勾配方向 (z) に均一に変形していることを確認した (図 6.2 を参照)。

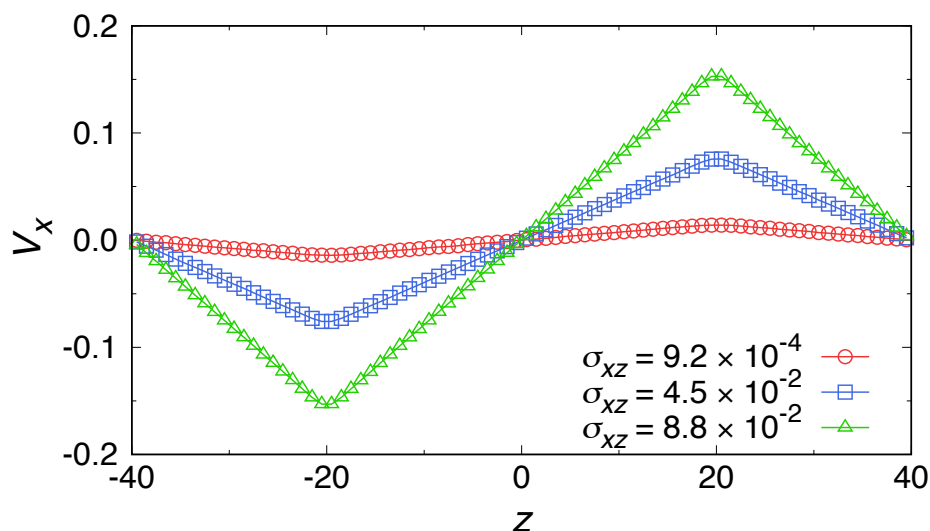


図 6.1 ポリマー濃度 $c = 0.049 a^{-3}$ おける良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の速度分布。

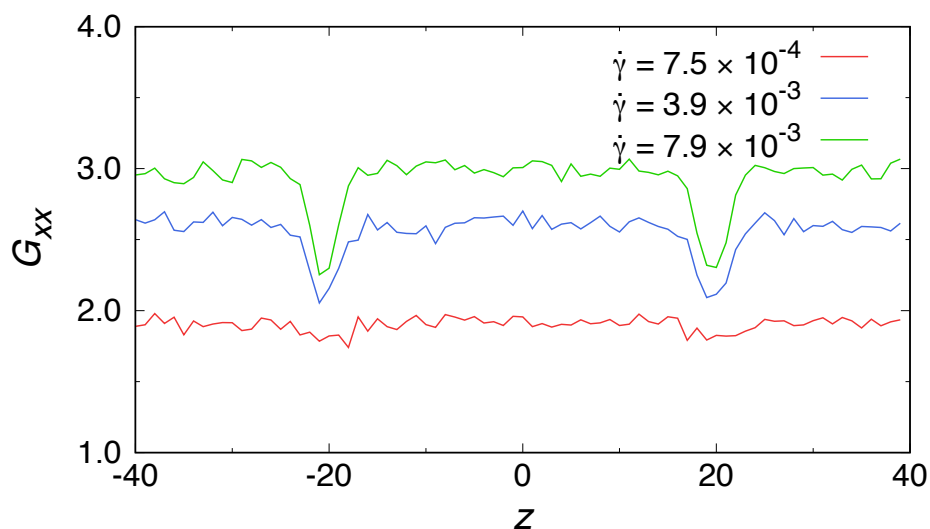


図 6.2 せん断流れの勾配方向におけるポリマーの重心位置 (z) に対する流れ方向の Gyration テンソルの対角成分 (G_{xx})。図 6.1 と同じシステムに関するデータが示されている。

溶媒粘度は系に弱いせん断を与えることによって計算し、シミュレーションで得られる $\eta_s = 8.72 \pm 0.01 m_s / (a\tau)$ は、解析的に求まる値 [2] と一致することを確認している (B.2.1 節を参照)。系に与えられたせん断の強さを特徴づけるために、第 4 章でも使用した熱の移動における

移流と拡散の比を表すペクレ数 Pe に加え、弾性力と粘性力の比を表すワイゼンベルグ数 Wi を導入した。それぞれ、ペクレ数は $Pe = \dot{\gamma}R^2/D$ (D は拡散係数)、ワイゼンベルグ数は $Wi = \dot{\gamma}\tau_p$ (τ_p は最長緩和時間) で定義される。おおよその Pe および Wi を見積もるために、拡散係数 D をストークス・アインシュタインの式より、最長緩和時間 τ_p は Zimm モデルにおける最長緩和モードより算出した。ここで Zimm モデルとは、希薄溶液中のポリマーのダイナミクスを表現するバネ・ビーズモデルにおいて、ビーズ間の流体力学相互作用を考慮したものを Zimm モデルという。それぞれ、 $D = k_B T / (6\pi\eta_s R) \approx 0.002 a^2 / \tau$ および $\tau_p = \eta_s R_g^3 / (k_B T) \approx 250 \tau$ となった。したがって、本研究で適用されたせん断速度に対応するペクレ数の範囲は $1 \leq Pe \leq 100$ となり、ワイゼンベルグ数の範囲は $0.05 \leq Wi \leq 6$ となる。

6.2 結果および考察

Janus コロイド粒子やポリマーの自己集合による粘性挙動への影響を確認するために、まず良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液 (Hydrophilic mixtures) のせん断シミュレーションを行った。このとき非結合粒子間の相互作用ポテンシャルには U_{WCA} が適用される (式 (B.2) を参照)。溶液のせん断粘度 η における溶質の寄与を抽出するために、相対粘度 (溶液の粘度を純粋溶媒の粘度で除したもので、つまり $\eta_r = \eta/\eta_s$) に加え、次の式で定義される固有粘度 $[\eta]$ を計算した。

$$[\eta] = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s \phi} \quad (6.1)$$

ここで、溶質の体積分率 ϕ は $\phi = \phi_c + \phi_p$ である。本研究では、コロイド粒子の体積分率 ϕ_c は $\phi_c \approx 0.028$ で一定である。一方で、ポリマーの体積分率 ϕ_p はポリマー濃度 c を用いて $\phi_p = c\sigma^3\pi/6$ で定義される。ポリマーの体積分率 ϕ_p は式から分かるとおり、ポリマー濃度、ポリマーの疎水性、せん断速度によって変化するポリマーの立体構造とは無関係である。固有粘度は、還元粘度 (ポリマーの単位濃度あたりの粘度) に濃度およびせん断速度に関してゼロを外挿することにより求められ、1 高分子が溶液の粘度に寄与する率の指標を表す。つまり、固有粘度は高分子鎖の広がり度合いを表すパラメータであり、平均分子量の決定に用いられる。一方で本研究では、せん断粘度を用いて固有粘度を算出するために、本来の定義および使用方法とは異なる。しかし溶液のせん断粘度における溶質の寄与を抽出するという目的のためには有効と考えたため、固有粘度をせん断粘度の関数として用いることとした。

図 6.3(a) にポリマー濃度 $c = 0.024 a^{-3}$ ($\phi_p = 0.013$) および $c = 0.049 a^{-3}$ ($\phi_p = 0.025$) における固有粘度 $[\eta]$ をせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関数として示す (各混合溶液における相対粘度 $\eta_r = \eta/\eta_s$ に関しては図 6.4 を参照)。 $c = 0.024 a^{-3}$ のとき、固有ゼロせん断粘度は $[\eta](\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 5.2 \pm 0.1$ であり、混合溶液はニュートニアン挙動を示した。ポリマー濃度を増加させると ($c = 0.049 a^{-3}$)、固有ゼロせん断粘度は $[\eta](\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 7.5 \pm 0.1$ となる。混合溶液は $\dot{\gamma} \leq 10^{-3} \tau^{-1}$ においてニュートニアン挙動を示し、さらにせん断速度を大きくすると shear-thinning 挙動が現れた。ここで、同体積分率における純粋な親水性コロイド粒子分散液の固有ゼロせん断粘度 [152] はそれぞれ

$\phi = 0.040$ のときに $[\eta] = 3.9$, $\phi = 0.053$ のときに $[\eta] = 4.3$ であった. つまり, 同体積分率において良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の方が高い固有粘度を示すことが明らかとなった.

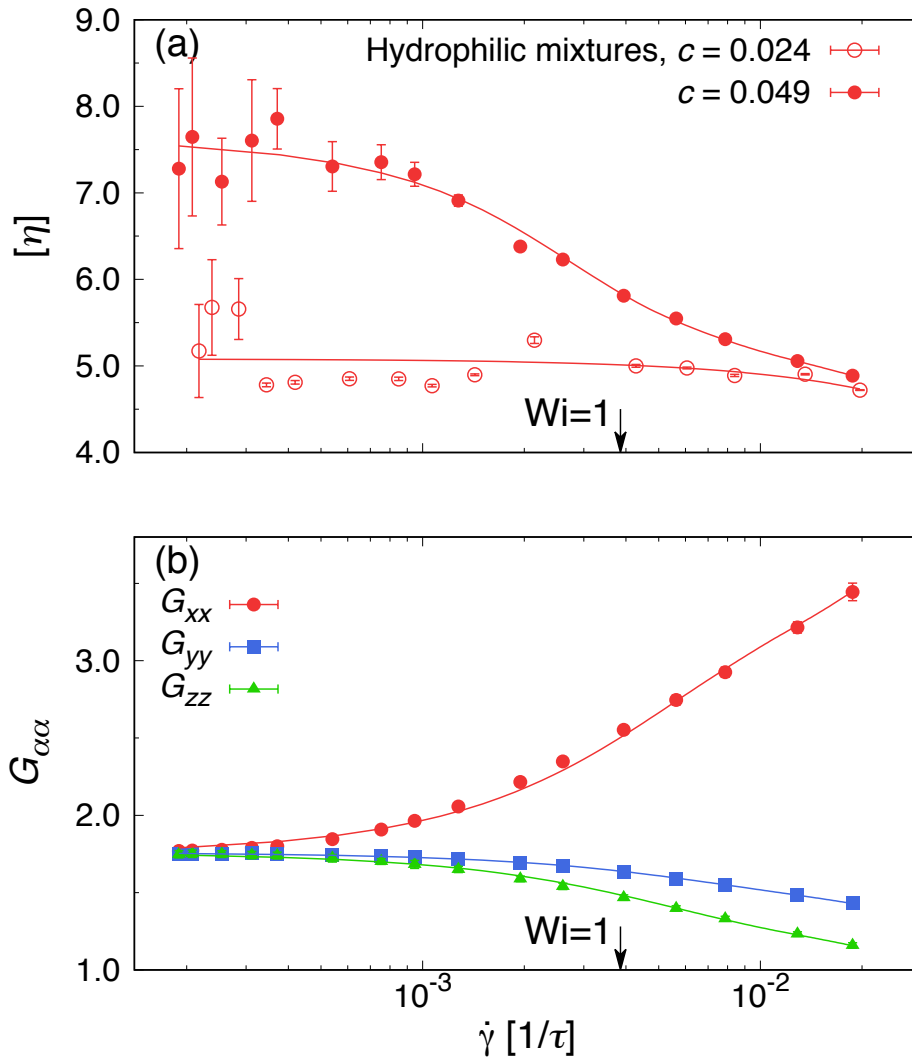


図 6.3 (a) せん断速度 $\dot{\gamma}$ の関数とした良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の固有粘度 $[\eta]$. (b) ポリマー濃度 $c = 0.049 \text{ a}^{-3}$ におけるポリマーの Gyraton テンソル $G_{\alpha\alpha}$.

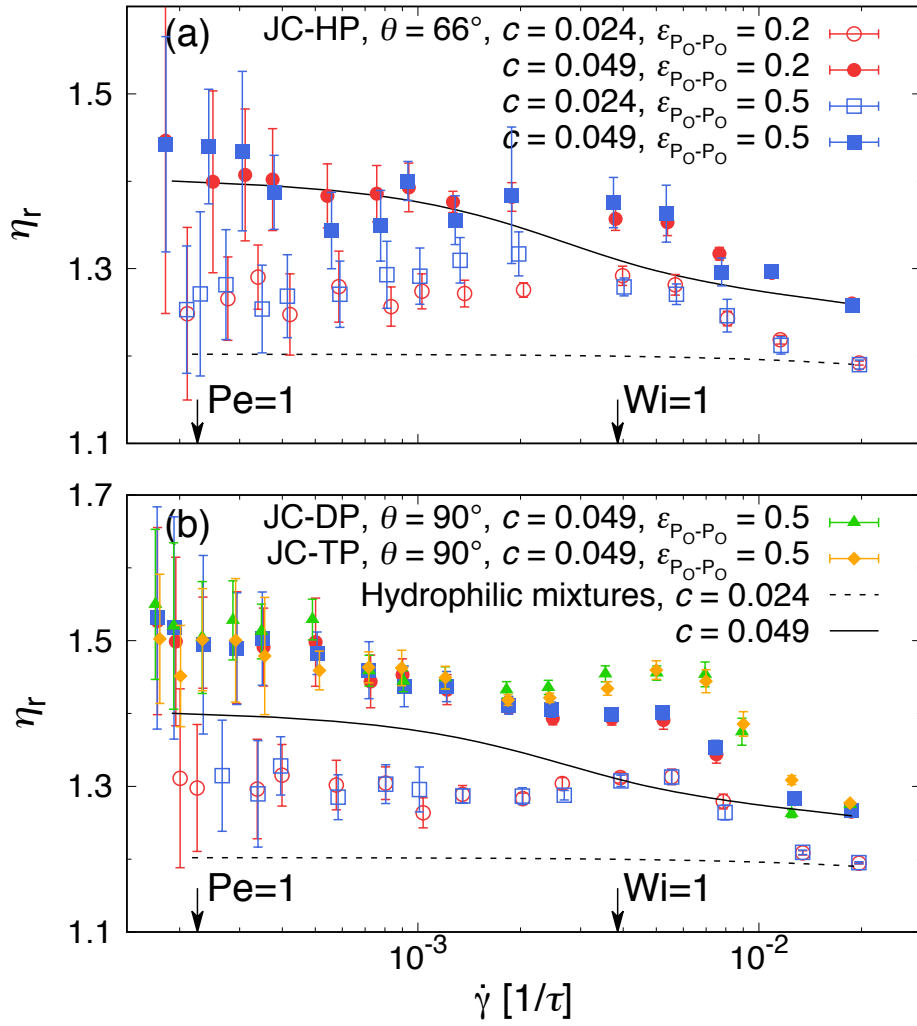


図 6.4 (a) Janus コロイド–疎水性ホモポリマーおよび (b) Janus コロイド–両親媒性コポリマー混合溶液における相対粘度 η_r . HP, DP, TP はそれぞれ、ホモポリマー、ジブロックコポリマー、トリブロックコポリマーを意味する。図中の破線と実線は、それぞれ $c = 0.024 a^{-3}$ および $c = 0.049 a^{-3}$ における良溶媒中の等方性コロイド粒子–ホモポリマー混合溶液の相対せん断粘度 η_r を示す。

$c = 0.049 a^{-3}$ において shear-thinning 挙動が現れた理由を調べるために、各ポリマーの Gyration テンソルを計算した。

$$\mathbf{G} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \delta \mathbf{r}_i \delta \mathbf{r}_i \quad (6.2)$$

ここで、 $\delta \mathbf{r}_i$ はポリマーの重心に対するモノマー i の位置である。テンソルの対角成分 $G_{\alpha\alpha}$ (ただし $\alpha \in \{x, y, z\}$) は、それぞれ流れの方向 (x)、渦度 (y)、せん断流れの勾配方向 (z) のポリマーの変形を表す。ポリマーの慣性半径は $R_g = \sqrt{G_{xx} + G_{yy} + G_{zz}}$ として定義される。第 5 章でも述べたとおり、静止場における親水性ホモポリマーの慣性半径は $R_g \approx 3.07 \pm 0.02 a$ である。

Fig. 6.3(b) にせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関数として Gyration テンソル $G_{\alpha\alpha}$ をプロットしたものを示す. 低せん断速度域において ($\dot{\gamma} \lesssim 5 \times 10^{-4} \tau^{-1}$), $G_{xx} \approx G_{yy} \approx G_{zz}$ であることからポリマーは等方的な構造を有していることが分かる. せん断が大きくなるにつれて, ポリマーは流れ方向に伸長する一方, 渦度および勾配方向に収縮することが確認された. せん断によるポリマーの収縮は, 渦度方向と比較して勾配方向でより顕著であった. これはせん断流れ下における純粋なポリマー溶液に関する過去のシミュレーション結果と一致している [96, 98].

次に, $\theta = 66^\circ$ の Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液 (JC-HP) に関する結果を述べる. Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液の代表的なスナップショットを図 6.5 に示す. ポリマーの疎水性が低いとき ($\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.2 k_B T$), せん断が加えられると静止場において形成された比較的小さなクラスターが崩壊し, ポリマーは流れの方向に伸長することが分かる. ポリマーの疎水性を高くすると ($\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.5 k_B T$), 低せん断によって ($\dot{\gamma} \sim 10^{-4} \tau^{-1}$ ($Pe \sim 1$)), 液滴がより大きなサイズへ成長していることがスナップショットから確認できる (図 6.2(b) および図 6.5(g) を参照). このようなせん断誘起によるクラスターの成長は, 純粋な Janus コロイド粒子分散液に関する過去のシミュレーションでも観察されている [69, 73, 152]. この現象は, クラスターが分裂を起こさない程度の弱いせん断を加えることによって, 静止場と比較してクラスター同士の衝突頻度が増加することに起因すると考えられる. せん断速度を大きくしていくと ($\dot{\gamma} \gtrsim 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \gtrsim 1$)), 液滴から Janus コロイド粒子が脱離し, 液滴は流れの方向に伸長する. さらにせん断速度を大きくすると, 一部ポリマーのみから構成されるクラスターがより流れ方向に伸長するものの, 多くのクラスターは完全に崩壊する.

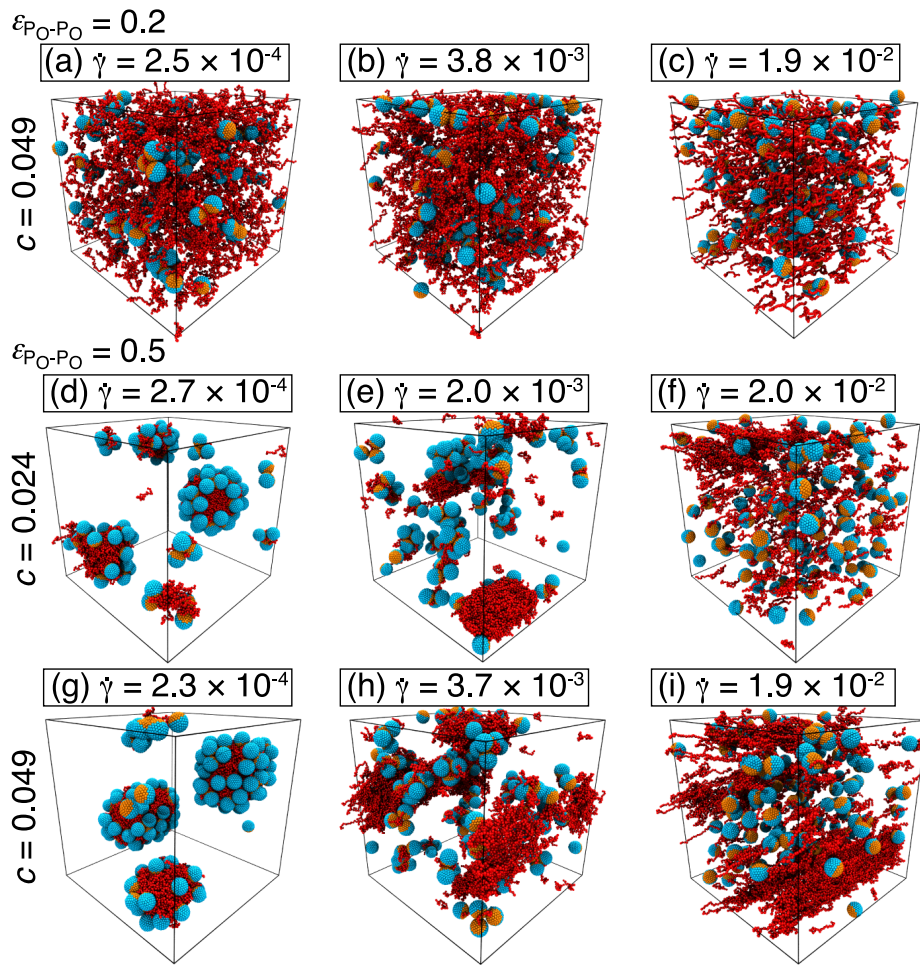


図 6.5 せん断流れ下における Janus コロイド-疎水性ポリマー混合溶液のスナップショット。ただし、Janus コロイド粒子のパッチ開き角度は $\theta = 66^\circ$ である。

より定量的にせん断流れ下における混合溶液の自己集合挙動と粘性挙動の関係性を評価するために、1つのハイブリッド凝集体中に含まれるコロイド粒子の平均会合数 $\langle K_c \rangle$ およびポリマーの平均会合数 $\langle K_p \rangle$ を算出し、粘性挙動との関係を調べた。それらの結果をせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関数として図 6.6 に示す。まず図 6.6 (a) に示す、コロイド粒子の平均会合数 $\langle K_c \rangle$ に着目する。ポリマーの疎水性が低いとき ($\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.2 k_B T$)、低せん断速度域において ($\dot{\gamma} \lesssim 5 \times 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \lesssim 1$)), $\langle K_c \rangle$ は平衡状態と同じ値をとる。せん断速度を大きくすると、 $\langle K_c \rangle$ は徐々に減少した。ポリマーの疎水性が高いとき ($\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.5 k_B T$)、弱いせん断 ($\dot{\gamma} \lesssim 3 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ ($Pe \lesssim 1$)) によって、 $\langle K_c \rangle$ が増加していることが確認できる。その後せん断を大きくするにつれて、 $\langle K_c \rangle$ は小さくなっていく様子が観察された。Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液における $\langle K_c \rangle$ と純粋な Janus コロイド粒子分散液における $\langle K_c \rangle$ を比較したとき、混合溶液で形成されるハイブリッド凝集体はより多くの Janus コロイド粒子を含んでいることが分かり、それらはより大きなせん断速度 $\dot{\gamma}$ でクラスターからの脱離が始まることが確認された。つまり、疎水性ホモポリ

マーはせん断によるクラスターの崩壊を抑制する接着剤のような役割を果たすことを見出した。

次に図 6.6 (b) に示す, ポリマーの平均会合数 $\langle K_p \rangle$ に着目する. 同じポリマー濃度 c の系同士を比較すると, $\langle K_p \rangle$ はポリマーの疎水性が高くなるにつれて増加する. 同様に同じポリマーの疎水性を持つ系同士を比較すると, ポリマー濃度 c が増加するにつれて $\langle K_p \rangle$ も増加することが確認された. ポリマーの疎水性が低いとき ($\varepsilon_{p_0-p_0} = 0.2 k_B T$), せん断を与えても $\langle K_p \rangle$ はほぼ一定であった. 一方でポリマーの疎水性が高いとき ($\varepsilon_{p_0-p_0} = 0.5 k_B T$), $\dot{\gamma} \leq 3 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ ($Pe \leq 1$) において $\langle K_p \rangle$ はわずかに増加し, その後せん断速度を大きくすると徐々に減少した.

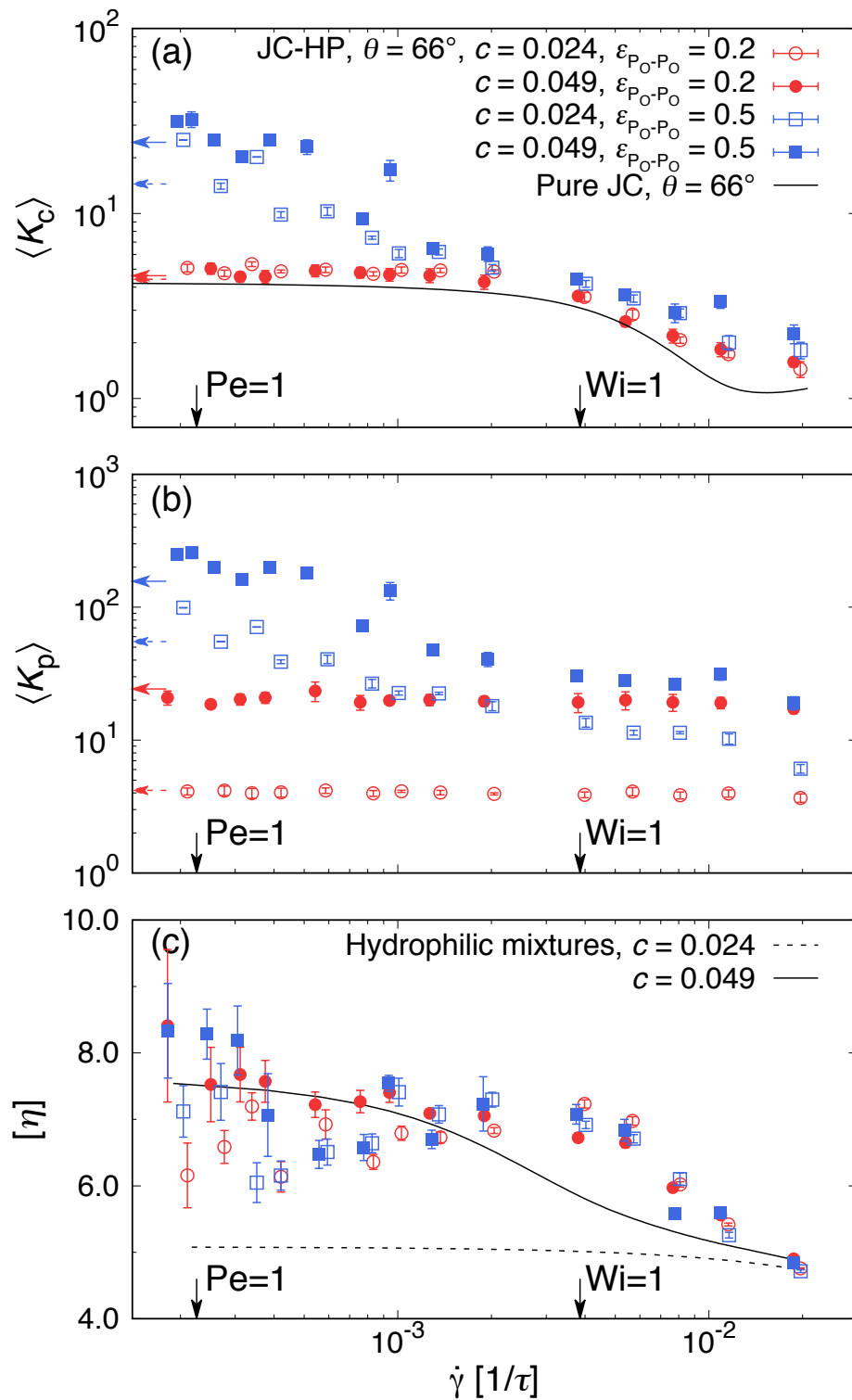


図 6.6 ハイブリッド凝集体における (a) Janus コロイド粒子の平均会合数 $\langle K_c \rangle$ および (b) 疎水性ホモポリマーの平均会合数 $\langle K_p \rangle$. (c) 固有粘度 $[\eta]$ のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性. Janus コロイド粒子のパッチ開き角度は $\theta = 66^\circ$ である. (a) および (b) の水平矢印は平衡状態における平均会合数を示す. (a) の実線は、同じ体積分率 ϕ_c における純粋な Janus コロイド粒子分散液の $\langle K_c \rangle$ を示す. (c) の破線および実線は、それぞれ $c = 0.024 a^{-3}$ および $0.049 a^{-3}$ における良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の固有粘度 $[\eta]$ を示す.

図 6.6 (c) は Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液 (JC-HP) における固有粘度 $[\eta]$ のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性を示す。興味深いことに、Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液の固有粘度 $[\eta]$ は、ポリマー同士の会合を引き起こす程度の疎水性があればポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ に関係なく、ポリマー濃度 c によって決定されることを見出した。 $c = 0.024 a^{-3}$ における固有ゼロせん断粘度 $[\eta](\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 6.6 \pm 0.1$ は、同じポリマー濃度の良溶媒中における等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の固有ゼロせん断粘度 $[\eta]$ よりも大きくなった (図 6.3 (a) を参照)。 $c = 0.024 a^{-3}$ の場合とは対照的に、 $c = 0.049 a^{-3}$ における固有ゼロせん断粘度は、良溶媒中における等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の固有ゼロせん断粘度と近い値となった ($[\eta](\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 7.9 \pm 0.1$ vs. 7.5 ± 0.1)。また、Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液は、良溶媒中における等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液と比較して、より顕著な shear-thinning 挙動を示し、その挙動はより大きなせん断速度 ($\dot{\gamma} \gtrsim 5 \times 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \gtrsim 1$)) で発生することが確認された。これらの挙動は、クラスター解析による集合構造の変化と対応しており (図 6.6 (a,b) を参照)、それぞれ低せん断速度域でのハイブリッド凝集体形成による固有粘度の増加と、高せん断速度域でのクラスターの崩壊に伴うポリマーの流れ方向への伸長による shear-thinning 挙動の発生である。さらに図 6.5 (e, h) に示すように、 $\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.5$ における疎水性ポリマーは、クラスターが崩壊する前にすでに流れ方向に強く配向し、細長い凝集体に変形していることも確認された。

次に、Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液に関する結果を述べる。図 6.7 (a) にハイブリッド凝集体中におけるコロイド粒子の平均会合数 $\langle K_c \rangle$ をせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関数として示す。 $\theta = 66^\circ$ の Janus コロイド-両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液に関して、 $\langle K_c \rangle$ の挙動は、ポリマー濃度 c およびポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ に依らない。静止場および低せん断速度域 ($\dot{\gamma} \lesssim 3 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ ($Pe \lesssim 1$)) において、 $\langle K_c \rangle$ は同じ体積分率を持つ純粋な Janus コロイド粒子分散液の平均会合数と比較して小さかった ($\langle K_c \rangle = 3.9 \pm 0.1$)。これは 5.2 節でも述べたように、ジブロックコポリマーが Janus コロイド粒子の疎水性パッチを覆うために、Janus コロイド粒子同士のクラスターの成長が抑制されたためである (図 6.8 (a) を参照)。ただし、せん断速度を大きくすると ($\dot{\gamma} \gtrsim 3 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ ($Pe \gtrsim 1$)), ハイブリッド凝集体同士の衝突頻度が増えることでクラスターの組み換えが生じ、 $\langle K_c \rangle$ が徐々に増加することが確認された (図 6.8 (b) を参照)。さらに大きなせん断速度を与えると ($\dot{\gamma} \gtrsim 3 \times 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \gtrsim 1$)), $\langle K_c \rangle$ は急激に減少した。このときほとんどのハイブリッド凝集体が分裂を起こし、単一の Janus コロイド粒子に数本のポリマーが吸着した構造に変化した (図 6.8 (c) を参照)。ポリマーの平均会合数 $\langle K_p \rangle$ は、よりポリマー濃度が高いときに ($c = 0.049 a^{-3}$) わずかに大きな値を示す一方で、ポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ は影響を与えないことを見出した (図 6.7 (b) を参照)。せん断速度依存性について、 $\langle K_p \rangle$ は低せん断速度域 ($\dot{\gamma} \lesssim 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \lesssim 1$)) ではほぼ変化せず、その後せん断速度が増加するにつれてわずかに減少した。

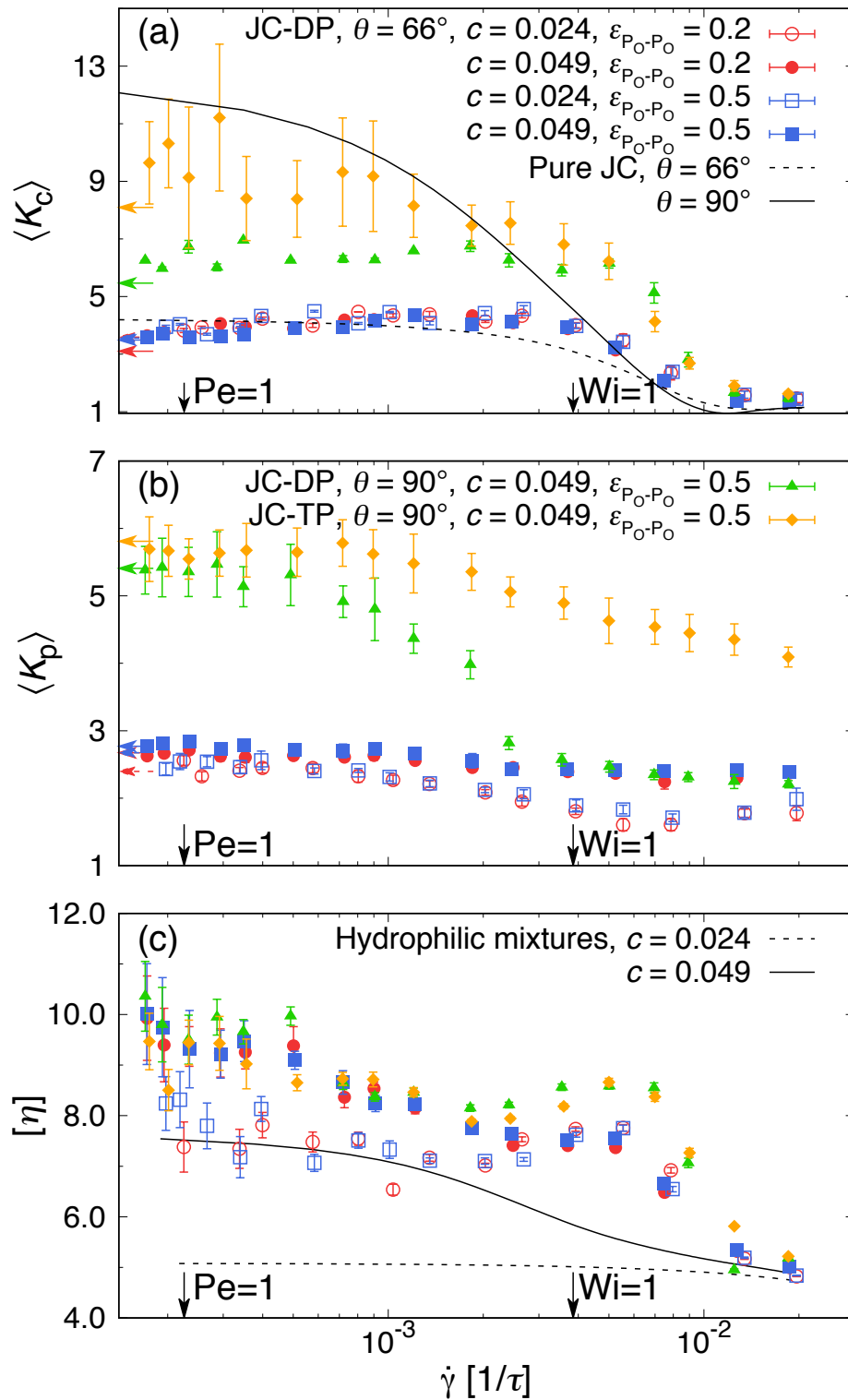


図 6.7 ハイブリッド凝集体における (a) Janus コロイド粒子の平均会合数 $\langle K_C \rangle$ および (b) 両親媒性コポリマーの平均会合数 $\langle K_p \rangle$. (c) 固有粘度 $[\eta]$ のせん断速度 $\dot{\gamma}$ 依存性. (a) および (b) の水平矢印は平衡状態における平均会合数を示す. (a) の破線および実線は、それぞれ同じ体積分率 ϕ_c における、パッチ開き角度 $\theta = 66^\circ$ および $\theta = 90^\circ$ の純粋な Janus コロイド粒子分散液の $\langle K_C \rangle$ を示す. (c) の破線および実線は、それぞれ $c = 0.024 a^{-3}$ および $0.049 a^{-3}$ における良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の固有粘度 $[\eta]$ を示す.

Janus コロイド粒子のパッチ開き角度を $\theta = 90^\circ$ にした場合, Janus コロイド-両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液内に形成されるハイブリッド凝集体中の $\langle K_c \rangle$ は, $\theta = 66^\circ$ の混合溶液と比較しわずかに増加し, $\dot{\gamma} \approx 3 \times 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \sim 1$) の範囲でほぼ一定であった. せん断速度をさらに大きくすると, $\langle K_c \rangle \approx 1$ まで急激に減少した. $Wi \lesssim 1$ において, $\langle K_c \rangle$ は同じ体積分率を持つ $\theta = 90^\circ$ の純粋な Janus コロイド粒子分散液の平均会合数と比較して小さい値を示した. また, コロイド粒子のみで構成されるクラスターよりも, わずかに大きなせん断速度でハイブリッド凝集体からコロイド粒子の脱離が始まっていることから, 両親媒性ポリマーもまたハイブリッド凝集体を安定化させることを見出した. ジブロックコポリマーは $\dot{\gamma} \geq 5 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ において, コロイド粒子よりも早くクラスターからの脱離がはじまるが, せん断速度を大きくしても $\langle K_p \rangle \approx 2$ は保たれたままであった. トリブロックコポリマーの場合, ポリマー内の2つの疎水基によってより多くの接続が可能となるため, ジブロックコポリマーと比較して大きなせん断速度においても, ポリマーはクラスターに取り込まれたままであった.

図 6.7(c) に Janus コロイド-両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液 (JC-DP) および Janus コロイド-両親媒性トリブロックコポリマー混合溶液 (JC-TP) における固有せん断粘度 $[\eta]$ を示す. 興味深いことに, ポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$, 疎水性パッチ開き角度 θ , コポリマーの組成比 f はハイブリッド凝集体のサイズおよび安定性に影響を及ぼす一方 (図 6.7 (a, b) を参照), 固有粘度 $[\eta]$ はそれらのパラメータにほぼ影響を受けていない. つまり, 本研究で検討したパラメータの範囲では固有粘度 $[\eta]$ はポリマー濃度のみ依存し, それぞれ $c = 0.024 a^{-3}$ のときに $[\eta](\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 7.9 \pm 0.2$, $0.049 a^{-3}$ のときに $[\eta](\dot{\gamma} \rightarrow 0) = 9.5 \pm 0.3$ であった. 全ての混合溶液において, $\dot{\gamma} \lesssim 5 \times 10^{-3} \tau^{-1}$ ($Wi \lesssim 1$) で弱い shear-thinning 挙動が現れ, その後さらに大きいせん断速度でより顕著な shear-thinning 挙動が観察され, 最終的には $\dot{\gamma} \geq 10^{-2} \tau^{-1}$ で良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液の固有粘度の値に近づく. また, 同じポリマー濃度 c を持つ系同士を比較すると, $[\eta]$ は常に Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液よりも Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液の方が大きい値を示すことが明らかとなった (図 6.6 (c) を参照). この結果の考えられる主な理由として, Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液内にはせん断流れ方向へ伸長および崩壊する大きなハイブリッド凝集体が数個あるのに対し, Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液内にはせん断流れ下において多数の小さなハイブリッド凝集体が頻繁に衝突することでクラスターの流動が妨げられていることが挙げられる.

最後に, 本研究で検討したモデルが現実系でのスケールとどのように対応するかについて説明する. シミュレーション上の単位エネルギー $\epsilon = k_B T$, 長さ a , 時間 $\tau = \sqrt{m_s / (k_B T)} a$ に次元を入れることで, 粗視化レベルの度合いを測定する. 室温 (298 K) を想定したときの単位エネルギーは $\epsilon = 4.11 \times 10^{-21}$ J と換算される. 長さスケールについては, 分子量 $M = 1 \times 10^3$ g/mol のポリエチレングリコール (PEG) [157, 158] を単位換算に用いることにした. PEG は Janus 粒子の表面装飾に用いられる分子の一つである [159–161]. 長さスケールについて, 水溶液中における PEG の慣性半径は $R_g = 0.02 M^{0.58}$, シミュレーションでの慣性半径は $R_g = 3.07$ であるので, $R_g = 1.1$ nm となり単位長さは $a = 0.36$ nm となる. このとき本研究で用いた 1 高分子の長さは 17.3 nm で Janus 粒子の半径は $R = 1.08$ nm となる. ここで Janus 粒子のサイズは, 現在実験に

よって合成に成功しているサイズ ($R \geq 50$ nm) と比較して小さく、現在の合成技術では本研究で検討したサイズの Janus 粒子を作成することは困難である。一方で、数 nm オーダーの Janus 粒子の合成手法も一部報告されつつある [162–164]。したがって、将来さらに合成技術が発展し、安定したサイズ・量を作成することができれば、本研究によって明らかになった知見が応用されると考える。最後に時間スケールについて換算を行う。Zimm 理論より算出される拡散係数は $D = 0.002a^2/\tau_{MD}$ であり、実験での拡散係数は $D = k_B T / (6\pi\eta_s R_h)$ として算出される。ここで、 η_s は水の粘度、 R_h は流体力学半径を表す。室温 (298 K) のとき水の粘度は $\eta_s = 0.89$ cP であり、このとき PEG の流体力学半径 R_h は 0.97 nm となる [158]。したがって、 $D = 2.5 \times 10^{-6}$ cm²/s となり単位時間は 3.72 μ s である。

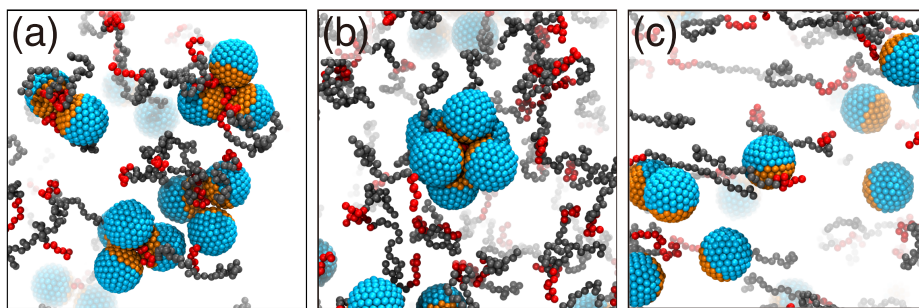


図 6.8 各せん断速度において、 $\theta = 66^\circ$ の Janus コロイド–両親媒性ジブロックコポリマー混合溶液内に形成されるハイブリッド凝集体のスナップショット。ポリマー濃度は $c = 0.024 a^{-3}$ であり、ポリマーの疎水性は $\varepsilon_{P_0-P_0} = 0.2 k_B T$ である。各スナップショットが示す構造に対応するせん断速度はそれぞれ、(a) $\dot{\gamma} = 2.3 \times 10^{-4} \tau^{-1}$, (b) $\dot{\gamma} = 2.7 \times 10^{-3} \tau^{-1}$, (c) $\dot{\gamma} = 2.0 \times 10^{-2} \tau^{-1}$ である。

6.3 結論

多粒子衝突動力学と分子動力学を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法において、Müller-Plathe の方法を用いることでせん断流れ下における Janus コロイド–ポリマー混合溶液の粘度を調べ、自己集合構造との関係性の解明に取り組んだ。第 5 章で示した Janus コロイド–ポリマー混合系の平衡構造に、それぞれペクレ数 $1 \leq Pe \leq 100$ 、ワイゼンベルグ数 $0.05 \leq Wi \leq 6$ に対応するせん断流れを与えることによって、様々な自己集合挙動が観察された。例えば $Pe \sim 1$ においてクラスターの成長が観察され、 $Wi \leq 1$ において全ての混合溶液はニュートニアン挙動を示した。より強いせん断下では、凝集体が崩壊し、ポリマーが流れ方向に沿って伸長したことで混合溶液は shear-thinning 挙動を示した。このせん断によるクラスターの崩壊は、純粋な Janus コロイド粒子分散液と比較して大きなせん断速度で発生するため、Janus コロイド粒子に吸着したポリマーはハイブリッド凝集体の流れに対してより安定化させることを見出した。したがって本研究の結果は、平衡状態から外れたシステムにおいても、Janus コロイド

粒子が油-水系でピッカリングエマルションの乳化剤として用いることが可能であることを示している。

Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液の固有ゼロせん断粘度は、良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液と比較して最大で 50% 大きい値を示し、良溶媒中の純粋な等方性コロイド粒子分散液に対しては最大 2 倍大きい値を示した。また、Janus コロイド-ポリマー混合溶液における固有ゼロせん断粘度は、本研究で検討したパラメータの範囲ではポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ 、疎水性パッチ開き角度 θ 、コポリマーの組成比 f に依存せず、ポリマー濃度のみに依存することが明らかとなった。本研究で検討したポリマー濃度よりも高い濃度を用いると、ネットワーク構造のような巨大なクラスターが形成され、そのような自己集合構造は粘度に大幅な増加をもたらすことが期待される。Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液は、基本的に Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液と同様の粘性挙動を示すが、固有ゼロせん断粘度はわずかに低くなった。

第 7 章

結言

本論文では、Janus コロイド粒子/ポリマーのデザイン (ナノスケール)–流体内の自己集合・分散構造 (メソスケール)–物性 (マクロスケール) を結びつけることを目的とし、静止場における Janus コロイド分散液および Janus コロイド-ポリマー混合溶液の自己集合構造、そしてせん断流れ下において溶液が示す粘性挙動について自己集合との間にどのような関係性があるかを、分子動力学法と多粒子衝突動力学法を組み合わせた MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法を用いて調べた。

静止場におけるバルク分散液中の Janus コロイド粒子は、Janus 粒子の疎水性パッチのサイズ θ 、形状異方性 λ 、体積分率 ϕ を変化させることで、等方性コロイド粒子では観察されない様々な自己集合構造を形成した。球状 Janus コロイド粒子の場合、疎水性パッチが小さいときには比較的小さな球状クラスターが形成され、疎水性パッチを大きくするとひも状クラスターやネットワーク構造が観察された。球端円柱状 Janus コロイド粒子の場合、形状異方性 λ を持たせることによって、キャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続が可能になるため、球端円柱状 Janus コロイド粒子が持つ疎水/親水表面の比率よりも大きな比率を持つ球状コロイド粒子と同様の自己集合挙動を示すことが明らかとなった。また、球端円柱状 Janus コロイド粒子分散液に球状コロイド粒子を添加すると、球端円柱状コロイド粒子のエッジおよびキャップ部に球状コロイド粒子が接触することで、上で述べた球端円柱状コロイド粒子同士のキャップ-エッジおよびエッジ-エッジの接続が妨げられるようになる。その結果、球状/球端円柱状 Janus コロイド粒子混合分散液では、ひも状クラスターやネットワーク構造のような長鎖構造が形成されなかった。

これらの平衡構造にせん断流れを与えることによって、クラスターの成長、変形、分裂、崩壊に伴う様々な自己集合挙動が観察されたとともに、コロイド分散液の粘性挙動はコロイド粒子同士が形成するクラスターの平均会合数 $\langle K_c \rangle$ によっておおよそ整理できることを明らかにした。粘性挙動は平均会合数 $\langle K_c \rangle$ の値に応じて 3 つの領域に分けることができ、具体的には (i) $1 \leq \langle K_c \rangle \leq 4$, (ii) $4 \leq \langle K_c \rangle \leq 10$, (iii) $\langle K_c \rangle \geq 10$ のように整理できる。それぞれ、(i) は相対粘度が 1.0 ~ 1.25% で変動する弱い shear-thinning 挙動が現れる領域、(ii) は相対粘度が 1.25% ほぼ一定でニュートニアンな挙動を示す領域、(iii) は平均会合数に依存して 2 倍以上の相対粘度を示し、分散液はせん断に対して強い shear-thinning 挙動を示す領域である。

静止場における希薄溶液中の Janus コロイド-ポリマー混合物は、ポリマーの組成比 f 、ポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ 、ポリマー濃度 ϕ_p を変化させることで、純粋な Janus コロイド分散液では観察されない自己集合構造が観察された。本論文では、コロイド粒子とポリマーのサイズに関してコロイド粒子の半径とポリマーの慣性半径を同じ値になるように設定した。この条件のもとで、親水性コロイド-親水性ホモポリマー混合溶液は、ポリマーによって誘発される枯渇力が非常に弱くコロイド粒子の凝集を引き起こさなかったため、溶液内に自己集合構造は形成されず均一な分散状態であった。Janus コロイド-疎水性ホモポリマーの混合溶液において、ホモポリマーの疎水性が比較的弱いとき、溶液内には小さなポリマー凝集体、コロイド粒子とホモポリマーの両方から構成されるハイブリッド凝集体、溶液中に分散したポリマーが観察された。ポリマーの疎水性が高くすると(より貧溶媒にすると)、疎水性ホモポリマーは大きな液滴を形成し、その周囲を Janus コロイド粒子が覆う構造が形成された。Janus コロイド-両親媒性コポリマーの混合溶液では、ポリマーの疎水性に関係なくポリマーミセル、ハイブリッド凝集体、分散状態の両親媒性コポリマーが観察された。このとき、純粋なコロイド粒子分散液に両親媒性コポリマー(ジブロックおよびトリブロックコポリマー)を添加することで、クラスターを構成する Janus コロイド粒子の数は(平均して)小さくなることが明らかとなった。

これらの平衡構造にせん断流れを与えると、低せん断速度域でのクラスターの成長や純粋な Janus コロイド粒子分散液と比較して大きなせん断速度で発生するクラスターの崩壊が観察された。特に後者は、Janus コロイド粒子-ポリマー混合溶液特有の現象であり、本論文で検討した全ての混合溶液で確認された。Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液の固有ゼロせん断粘度は、良溶媒中の等方性コロイド粒子-ホモポリマー混合溶液と比較して最大で 50% 大きい値を示し、良溶媒中の等方性コロイド粒子分散液に対しては最大 2 倍大きい値を示した。Janus コロイド-疎水性ホモポリマー混合溶液は、基本的に Janus コロイド-両親媒性コポリマー混合溶液と同様の粘性挙動を示すが、固有ゼロせん断粘度はわずかに低くなった。上で述べたように、ポリマーの組成比 f はハイブリッド凝集体のサイズおよび安定性に影響を及ぼす一方、固有粘度 $[\eta]$ のせん断速度依存性にはほぼ影響を及ぼさないことを見出した。さらに Janus コロイド-ポリマー混合溶液における固有ゼロせん断粘度は、本研究で検討したパラメータの範囲ではポリマーの疎水性 $\varepsilon_{P_0-P_0}$ 、疎水性パッチ開き角度 θ 、コポリマーの組成比 f に依存せず、ポリマー濃度のみ依存することが明らかとなった。

最後に、本論文では MD-MPCD ハイブリッドシミュレーション法を用いることで、全原子シミュレーションおよび連続体シミュレーションでは扱うことが困難であった、非平衡状態における複雑な現象と自己集合が複雑に絡まり合う現象にアプローチした。Janus 粒子系に関しては、この十数年で実験・シミュレーション問わず、Janus 粒子の自己集合構造に関する多くの報告がある一方、Janus 粒子系特有の自己集合構造がどのように流動特性に影響を与えるかについての報告は少なかった。この点において本論文で示した結果は、Janus コロイド粒子/ポリマーのデザイン(ナノスケール)-流体内の自己集合・分散構造(メソスケール)-物性(マクロスケール)を結びつけることを達成しており、構造制御による新規機能性材料の開発に対して重要な知見になり得ると考える。

謝辞

本研究を遂行し、学位論文をまとめるにあたり、多くの方からご支援とご指導を賜りましたので、ここに感謝の意を表したいと思います。本博士論文は、筆者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学部機械工学科荒井規允准教授の指導のもとに行ったものです。近畿大学在籍時を含めた約7年間の大学生活での研究において、荒井規允准教授には多大なご支援とご指導をいただきましたことに深く感謝いたします。特別な学力が無い自分にとって、時間の使い方、先生の研究に対する姿勢等は非常に参考になりました。また、博士論文執筆に関して、主査を引き受けて下さったことに感謝しております。荒井規允准教授には研究生生活のみならず、人との付き合い方、人生に対する考え方など、一人の人間として成長させていただきました。荒井研究室で培ったものを活かして、これから博士としてより一層精進していきたいと思います。

そして、学位審査にあたり、お忙しい中副査を引き受けて下さった朝倉浩一教授、堀田篤教授、泰岡顕治教授、増渕雄一教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたって、Johannes Gutenberg University Mainz (マインツ大学) の Arash Nikoubashman 博士にも多大なご指導とご支援をいただきました。Janus 粒子系におけるモデルの検討から研究のまとめ方まで様々なことを学ばせていただきました。また、2019年4月からの半年間、マインツ大学の Graduate School of Excellence - Materials Science in Mainz から支援を頂き、Guest PhD Student として研究室に滞在させていただきました。マインツ大学での滞在は、学位取得にあたってなくてはならない経験でした。厚く御礼申し上げます。また、そのような機会を与えてくださったマインツ大学にも感謝申し上げたいと思います。

自身の研究を進めるにあたり、日本学術振興会特別研究員制度、慶應工学会、慶應義塾先端科学技術研究センターの助成を受けました。厚く御礼申し上げます。

荒井研究室のメンバーにも感謝を述べたいと思います。近畿大学時代からの荒井研究室のメンバーである荒木君、辻之上君、佐藤君、慶應義塾大学に移り出会うこととなった田中君、酒井君、森田君、刺激的な議論を頂き、互いに切磋琢磨することによって精神的にも支えられました。研究室での日々、合宿、飲み会等一緒に過ごしてきた時間はとても有意義でした。

最後に、これまで自分が信じた道を進むことに対し、温かく見守り、辛抱強く支援して下さった両親、祖父母、妻に対しても深く感謝の意を表して謝辞と致します。

参考文献

- [1] A. Malevanets and R. Kapral. Mesoscopic model for solvent dynamics. *J. Chem. Phys.*, Vol. 110, pp. 8605–8613, 1999.
- [2] G. Gompper, T. Ihle, D. Kroll, and R. G. Winkler. Multi-particle collision dynamics: A particle-based mesoscale simulation approach to the hydrodynamics of complex fluids. *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 221, pp. 1–87, 2009.
- [3] M. P. Howard, A. Nikoubashman, and J. C. Palmer. Modeling hydrodynamic interactions in soft materials with multiparticle collision dynamics. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, Vol. 23, p. 34, 2019.
- [4] A. Einstein. Eine neue bestimmung der moleküldimensionen. *Ann. Phys.*, Vol. 324, p. 289, 1906.
- [5] A. Einstein. Berichtigung zu meiner arbeit: “eine neue bestimmung der moleküldimensionen”. *Ann. Phys.*, Vol. 339, p. 591, 1911.
- [6] W. Kuhn. Über teilchenform und teilchengröße aus viscosität und strömungsdoppelbrechung. *Z. Phys. Chem.*, Vol. 161A, p. 1, 1932.
- [7] W. Kuhn. Über quantitative deutung der viskosität und strömungsdoppelbrechung von suspensionen. *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 62, p. 269, 1933.
- [8] M. A. Lauffer. The viscosity of tobacco mosaic virus protein solutions. *J. Biol. Chem.*, Vol. 126, p. 443, 1938.
- [9] K. Binder, P. Virnau, and A. Statt. The Asakura Oosawa model: A colloid prototype for bulk and interfacial phase behavior. *J. Chem. Phys.*, Vol. 141, p. 140901, 2014.
- [10] J. Eyssautier, D. Frot, and L. Barré. Structure and dynamic properties of colloidal asphaltene aggregates. *Langmuir*, Vol. 28, pp. 11997–12004, 2012.
- [11] S. Pouralhosseini and J. M. Shaw. Temperature-independent colloidal phase behavior of maya asphaltene + toluene + polystyrene mixtures. *Energy Fuels*, Vol. 29, pp. 4864–4873, 2015.
- [12] M. Laurati, G. Petekidis, N. Koumakis, F. Cardinaux, A. B. Schofield, J. M. Brader, M. Fuchs, and S. U. Egelhaaf. Structure, dynamics, and rheology of colloid-polymer mixtures: From liquids to gels. *J. Chem. Phys.*, Vol. 130, p. 134907, 2009.

-
- [13] N. Koumakis and G. Petekidis. Two step yielding in attractive colloids: Transition from gels to attractive glasses. *Soft Matter*, Vol. 7, p. 2456, 2011.
- [14] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter. *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press (Cambridge, UK), 1989.
- [15] H. N. W. Lekkerkerker and R. Tuinier. *Colloids and the depletion Interaction*. Springer Netherlands, 2011.
- [16] S. Asakura and F. Oosawa. On interaction between two bodies immersed in a solution of macromolecules. *J. Chem. Phys.*, Vol. 22, p. 1255, 1954.
- [17] M. Fuchs and K. S. Schweizer. Structure of colloid-polymer suspensions. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 14, p. R239, 2002.
- [18] D. Marzi, C. N. Likos, and B. Capone. Coarse graining of star-polymer-colloid nanocomposites. *J. Chem. Phys.*, Vol. 137, p. 014902, 2012.
- [19] H. Chen, M. A. Fallah, V. Huck, J. I. Angerer, A. J. Reininger, S. W. Schneider, M. F. Schneider, and A. Alexander-Katz. Blood-clotting-inspired reversible polymer-colloid composite assembly in flow. *Nat. Commun.*, Vol. 4, p. 1333, 2013.
- [20] R. Dargazany, J. Lin, L. Khalili, M. Itskov, H. Chen, and A. Alexander-Katz. Micromechanical model for isolated polymer-colloid clusters under tension. *Phys. Rev. E*, Vol. 94, p. 042501, 2016.
- [21] Z. M. Ruggeri. Platelets in atherothrombosis. *Nat. Med.*, Vol. 8, p. 1227, 2002.
- [22] Y. Otsubo. Effect of adsorption affinity of polymers on the viscosity behavior of suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 204, p. 214, 1998.
- [23] M. Kamibayashi, H. Ogura, and Y. Otsubo. Shear-thickening flow of nanoparticle suspensions flocculated by polymer bridging. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 321, p. 294, 2008.
- [24] B. P. Amar and I. Kretschmar. Fabrication, Assembly, and Application of Patchy Particles. *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. 31, pp. 150–168, 2010.
- [25] G. Doppelbauer, G. N. Eva, E. Bianchi, and G. Kahl. Self-assembly scenarios of patchy colloidal particles. *Soft Matter*, Vol. 8, pp. 7768–7772, 2012.
- [26] Z. Zhang and C. G. Sharon. Self-assembly of patchy particles. *Nano Lett.*, Vol. 4, pp. 1407–1413, 2004.
- [27] Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, Vol. 469, pp. 381–384, 2011.
- [28] Q. Chen, J. K. Whitmer, S. Jiang, S. C. Bae, E. Luijten, and S. Granick. Supracolloidal reaction kinetics of Janus spheres. *Science*, Vol. 6014, pp. 199–202, 2011.
- [29] J. B. Fan, H. Liu, Y. Song, Z. Luo, Z. Lu, and S. Wang. Janus particles synthesis by emulsion interfacial polymerization: Polystyrene as seed or beyond? *Macromolecules*, Vol. 51, pp. 1591–1597, 2018.
- [30] F. Sciortino, A. Giacometti, and G. Pastore. Phase diagram of Janus particles. *Phys. Rev.*

- Lett.*, Vol. 103, p. 237801, 2009.
- [31] F. Romano and F. Sciortino. Two dimensional assembly of triblock Janus particles into crystal phases in the two bond per patch limit. *Soft Matter*, Vol. 7, pp. 5799–5804, 2011.
- [32] F. Romano and F. Sciortino. Patterning symmetry in the rational design of colloidal crystals. *Nat. Commun.*, Vol. 3, p. 975, 2012.
- [33] Z.-W. Li, Z.-Y. Lu, Z.-Y. Sun, and L.-J. An. Model, self-assembly structures, and phase diagram of soft Janus particles. *Soft Matter*, Vol. 8, p. 6693, 2012.
- [34] G. Rosenthal, K. E. Gubbins, and S. H. L. Klapp. Self-assembly of model amphiphilic Janus particles. *J. Chem. Phys.*, Vol. 136, p. 174901, 2012.
- [35] X. Mao, Q. Chen, and S. Granick. Entropy favours open colloidal lattices. *Nat. Mater.*, Vol. 12, pp. 217–222, 2013.
- [36] Z. Preisler, T. Vissers, F. Smalenburg, Munaò, and F. Sciortino. Phase diagram of one-patch colloids forming tubes and lamellae. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 117, p. 9540, 2013.
- [37] Z. Preisler, T. Vissers, Munaò, F. Smalenburg, and F. Sciortino. Equilibrium phases of one-patch colloids with short-range attractions. *Soft Matter*, Vol. 10, p. 5121, 2014.
- [38] Q.-Z. Zou, Z.-W. Li, Z.-Y. Lu, and Z.-Y. Sun. Supracolloidal helices from soft Janus particles by tuning particle softness. *Nanoscale*, Vol. 8, p. 4070, 2016.
- [39] J. S. Oh, S. Lee, S. C. Glotzer, G. R. Yi, and D. J. Pine. Colloidal fibers and rings by cooperative assembly. *Nat. Commun.*, Vol. 10, p. 3936, 2019.
- [40] S. A. Mallory and A. Cacciuto. Activity-enhanced self-assembly of a colloidal kagome lattice. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 141, pp. 2500–2507, 2019.
- [41] Z. Huang, G. Zhu, P. Chen, C. Hou, and L.-T. Yan. Plastic crystal-to-crystal transition of Janus particles under shear. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 122, p. 198002, 2019.
- [42] Z.-W. Li, Y.-W. Sun, Y.-H. Wang, Y.-L. Zhu, Z.-Y. Lu, and Z.-Y. Sun. Kinetics-controlled design principles for two-dimensional open lattices using atom-mimicking patchy particles. *Nanoscale*, Vol. 12, pp. 4544–4551, 2020.
- [43] H. Wang, Y. Liu, Z. Chen, L. Sun, and Y. Zhao. Anisotropic structural color particles from colloidal phase separation. *Sci. Adv.*, Vol. 6, p. eaay1438, 2020.
- [44] Q. He, K. H. Ku, H. Vijayamohanan, B. J. Kim, and T. M. Swager. Switchable full-color reflective photonic ellipsoidal particles. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 142, pp. 10424–10430, 2020.
- [45] L.-T.-C. Tran, S. Lesieur, and V. Faivre. Janus nanoparticles: Materials, preparation and recent advances in drug delivery. *Expert Opin. Drug Deliv.*, Vol. 11, p. 1061, 2014.
- [46] H. Cao, Y. Yang, X. Chena, and Z. Shao. Intelligent janus nanoparticles for intracellular real-time monitoring of dual drug release. *Nanoscale*, Vol. 8, pp. 6754–6760, 2016.
- [47] J. Qin, Z. Li, and B. Song. Bioinspired design of amphiphilic particles with tailored compartments for dual-drug controlled release. *J. Mater. Chem. B*, Vol. 8, pp. 1682–1691, 2020.

-
- [48] P. Zhao, J. George, B. Li, N. Amini, J. Paluh, and J. Wang. Clickable multifunctional dumbbell particles for in situ multiplex single-cell cytokine detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, pp. 32482–32488, 2017.
- [49] R. Kadam, M. Zilli, M. Maas, and K. Rezwani. Nanoscale janus particles with dual protein functionalization. *Part. Part. Syst. Charact.*, Vol. 35, p. 1700332, 2018.
- [50] N. Glaser, D. J. Adams, A. Böker, and G. Krausch. Janus particles at liquid-liquid interfaces. *Langmuir*, Vol. 22, p. 5227, 2006.
- [51] A. Kumar, B. J. Park, Tu F., and D. Lee. Amphiphilic janus particles at fluid interfaces. *Soft Matter*, Vol. 9, p. 6604, 2013.
- [52] X. C. Luu, J. Yu, and A. Striolo. Ellipsoidal janus nanoparticles adsorbed at the water–oil interface: Some evidence of emergent behavior. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 117, No. 44, pp. 13922–13929, 2013.
- [53] F. Tu and D. Lee. Shape-changing and amphiphilicity-reversing janus particles with pH-responsive surfactant properties. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 136, p. 9999, 2014.
- [54] X. C. Luu and A. Striolo. Ellipsoidal janus nanoparticles assembled at spherical oil/water interfaces. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 118, No. 47, pp. 13737–13743, 2014.
- [55] D. Wang, Y. L. Zhu, Y. Zhao, C. Y. Li, A. Mukhopadhyay, Z. Y. Sun, K. Koynov, and H. J. Butt. Brownian diffusion of individual janus nanoparticles at water/oil interfaces. *ACS Nano*, Vol. 14, No. 8, pp. 10095–10103, 2020.
- [56] P.-G. de Gennes. Soft matter (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 31, pp. 842–845, 1992.
- [57] S. C. Glotzer and M. J. Solomon. Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures. *Nat. Mater.*, Vol. 6, p. 557, 2007.
- [58] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Vol. 51, p. 627, 1949.
- [59] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for smectic order in a fluid of hard parallel spherocylinders. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 57, p. 1452, 1986.
- [60] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, and D. Frenkel. Evidence for one-, two-, and three-dimensional order in a system of hard parallel spherocylinders. *Phys. Rev. A*, Vol. 36, p. 2929, 1987.
- [61] S. C. McGrother, D. C. Williamson, and G. Jackson. A re-examination of the phase diagram of hard spherocylinders. *J. Chem. Phys.*, Vol. 104, p. 6755, 1996.
- [62] N. Malikova, I. Pastoriza-Santos, M. Schiehorn, N. A. Kotov, and L. M. Liz-Marán. Layer-by-layer assembled mixed spherical and planar gold nanoparticles: Control of interparticle interactions. *Langmuir*, Vol. 18, p. 3694, 2002.
- [63] E. C. Greyson, J. E. Barton, and T. W. Odom. Tetrahedral zinc blende tin sulfide nano- and microcrystals. *Small*, Vol. 2, p. 368, 2006.

- [64] S.-M. Lee, Y. Jun, S.-N. Cho, and J. Cheon. Single-crystalline star-shaped nanocrystals and their evolution: Programming the geometry of nano-building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, p. 11244, 2002.
- [65] Y. Liu, W. Li, J. D. Gunton, and G. Brett. Self assembly of janus ellipsoids. *Langmuir*, Vol. 28, p. 3, 2012.
- [66] W. Li and J. D. Gunton. Self-assembly of janus ellipsoids ii: Janus prolate spheroids. *Langmuir*, Vol. 29, p. 8517, 2013.
- [67] E. Bianchi, A. Z. Panagiotopoulos, and A. Nikoubashman. Self-assembly of janus particles under shear. *Soft Matter*, Vol. 11, p. 3767, 2015.
- [68] A. Nikoubashman, E. Bianchi, and A. Z. Panagiotopoulos. Correction: Self-assembly of janus particles under shear. *Soft Matter*, Vol. 11, p. 3946, 2015.
- [69] R. A. DeLaCruz-Araujo, D. J. Beltran-Villegas, R. G. Larson, and U. M. Córdoba-Figueroa. Rich janus colloid phase behavior under steady shear. *Soft Matter*, Vol. 12, p. 4071, 2016.
- [70] P. Huang, Z. Chen, Y. Yang, and Li-Tang. Yan. Shearing janus nanoparticles confined in two-dimensional space: Reshaped cluster configurations and defined assembling kinetics. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 7, pp. 1966–1971, 2016.
- [71] Y. Kobayashi and N. Arai. Self-assembly of janus nanoparticles with a hydrophobic hemisphere in nanotubes. *Soft Matter*, Vol. 12, p. 378, 2015.
- [72] Y. Kobayashi and N. Arai. Self-assembly and viscosity behavior of janus nanoparticles in nanotube flow. *Langmuir*, Vol. 33, p. 736, 2017.
- [73] A. Nikoubashman. Self-assembly of colloidal micelles in microfluidic channels. *Soft Matter*, Vol. 13, p. 222, 2017.
- [74] Q. Li, L. Wang, and J. Lin. Co-assembly behaviour of janus nanoparticles and amphiphilic block copolymers in dilute solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 19, pp. 24135–24145, 2017.
- [75] J. Li, Q. Wang, J. Yao, K. Yu, Y. Yan, and J. Zhang. Cooperative assembly of janus particles and amphiphilic oligomers: the role of janus balance. *Nanoscale*, Vol. 11, pp. 7221–7228, 2019.
- [76] J. Li, J. Wang, Q. Yao, Z. Yan, Y. Li, and J. Zhang. Manipulating hybrid nanostructures by the cooperative assembly of amphiphilic oligomers and triblock janus nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 11, pp. 3369–3375, 2020.
- [77] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, Vol. 27, p. 1208, 1957.
- [78] A. Rahman and F. H. Stillinger. Molecular dynamics study of liquid water. *J. Chem. Phys.*, Vol. 55, p. 3336, 1971.
- [79] J. A. McCammon, B. R. Glein, and M. Karplus. Dynamics of folded proteins. *Nature*, Vol. 267, p. 585, 1977.

-
- [80] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. Lattice-gas automata for the navier-stokes equation. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, pp. 1505–1508, 1986.
- [81] U. Frisch, D.d' Humieres, B. Hasslacher, P. Lallemand, Y. Pomeau, J.P. Rivet. Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions. *Complex systems*, Vol. 1, pp. 649–707, 1987.
- [82] P. J. Hoogerbrugge and P. M. V. A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamics phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, Vol. 19, pp. 155–160, 1992.
- [83] P. Espanöl and P. B. Warren. Statical-mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, Vol. 30, pp. 191–196, 1995.
- [84] P. Espanöl. Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, Vol. 52, pp. 1734–1742, 1995.
- [85] G. R. McNamara and G. Zanetti. Use of the boltzmann equation to simulate lattice-gas automata. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 61, pp. 2332–2335, 1988.
- [86] X. Shan and H. Chen. Lattice boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Phys. Rev. E.*, Vol. 47, pp. 1815–1819, 1993.
- [87] X. He and L. S. Luo. Theory of the lattice boltzmann method: From the boltzmann equation to the lattice boltzmann equation. *Phys. Rev. E.*, Vol. 56, pp. 6811–6817, 1997.
- [88] S. Succi. *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*. Oxford Univ. Press, 2001.
- [89] A. Malevanets and R. Kapral. Solute molecular dynamics in a mesoscale solvent. *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, pp. 7260–7269, 2000.
- [90] G. A. Bird. The velocity distribution function within a shock wave. *J. Fluid Mech.*, Vol. 30, pp. 479–487, 1967.
- [91] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics*. Oxford Univ. Press, 1976.
- [92] E. S. Boek, A. D. Wilson, J. T. Padding, T. F. Headen, and J. P. Crawshaw. Multi-scale simulation and experimental studies of asphaltene aggregation and deposition in capillary flow. *Energy Fuels*, Vol. 24, pp. 2361–2368, 2010.
- [93] D. Zablotsky, E. Blumsh, and H. J. Herrmann. Self-assembly and rheology of dipolar colloids in simple shear studied using multi-particle collision dynamics. *Soft Matter*, Vol. 13, p. 6474, 2017.
- [94] M. Han, J. K. Whitmer, and E. Luijten. Dynamics and structure of colloidal aggregates under microchannel flow. *Soft Matter*, Vol. 15, pp. 744–751, 2019.
- [95] S. Das and A. Cacciuto. Colloidal swimmers near curved and structured walls. *Soft Matter*, Vol. 15, pp. 8290–8301, 2019.
- [96] C.-C. Huang, R. G. Winkler, G. Sutmann, and G. Gompper. Semidilute polymer solutions at equilibrium and under shear flow. *Macromolecules*, Vol. 43, p. 10107, 2010.
- [97] J. S. Myung, F. Taslimi, R. G. Winkler, and G. G. G. Self-organized structures of attractive end-functionalized semiflexible polymer suspensions. *Macromolecules*, Vol. 47, pp.

- 4118–4125, 2014.
- [98] A. Nikoubashman and M. P. Howard. Equilibrium dynamics and shear rheology of semiflexible polymers in solution. *Macromolecules*, Vol. 50, p. 8279, 2017.
- [99] X. Kong, Y. Han, W. Chen, F. Cui, and Y. Li. Understanding conformational and dynamical evolution of semiflexible polymers in shear flow. *Soft Matter*, Vol. 15, pp. 6353–6361, 2019.
- [100] M. Liebetreu and C. N. Likos. Hydrodynamic inflation of ring polymers under shear. *Comms. Mater.*, Vol. 1, pp. 1–11, 2020.
- [101] E. Moghimi, I. Chubak, A. Statt, M. P. Howard, D. Founta, G. Polymeropoulos, K. Ntetsikas, N. Hadjichristidis, A. Z. Panagiotopoulos, C. N. Likos, and D. Vlassopoulos. Self-organization and flow of low-functionality telechelic star polymers with varying attraction. *ACS Macro Lett.*, Vol. 8, pp. 766–772, 2019.
- [102] I. C. Garlea, D. Jaramillo-Cano, and C. N. Likos. Self-organization of gel networks formed by block copolymer stars. *Soft Matter*, Vol. 15, p. 3527, 2019.
- [103] D. Jaramillo-Cano, M. Camargo, C. N. Likos, and I. C. Garlea. Dynamical properties of concentrated suspensions of block copolymer stars in shear flow. *Macromolecules*, Vol. 53, pp. 10015–10027, 2020.
- [104] J. Hu, M. Yang, G. Gompper, and R. G. Winkler. Modelling the mechanics and hydrodynamics of swimming e. coli. *Soft Matter*, Vol. 11, pp. 7867–7876, 2015.
- [105] N. Narinder, J. R. Gomez-Solano, and C. Bechinger. Active particles in geometrically confined viscoelastic fluids. *New J. Phys.*, Vol. 21, p. 093058, 2019.
- [106] A. Zöttl and J. M. Yeomans. Enhanced bacterial swimming speeds in macromolecular polymer solutions. *Nat. Phys.*, Vol. 15, pp. 554–558, 2019.
- [107] T. N. Shendruk and J. M. Yeomans. Multi-particle collision dynamics algorithm for nematic fluids. *Soft Matter*, Vol. 11, pp. 5101–5110, 2015.
- [108] S. Mandal and M. G. Mazza. Multiparticle collision dynamics for tensorial nematodynamics. *Phys. Rev. E*, Vol. 99, p. 063319, 2019.
- [109] C.-C. Huang, G. Gompper, and R. G. Winkler. Hydrodynamic correlations in multiparticle collision dynamics fluids. *Phys. Rev. E*, Vol. 86, p. 056711, 2012.
- [110] V. Dahirel, X. Zhao, B. Couet, G. Batôt, and M. Jardat. Hydrodynamic interactions between solutes in multiparticle collision dynamics. *Phys. Rev. E*, Vol. 98, p. 053301, 2018.
- [111] C.-C. Huang, A. Chatterji, G. Sutmman, Gompper G., and Winkler R. G. Cell-level canonical sampling by velocity scaling for multiparticle collision dynamics simulations. *J. Comput. Phys.*, Vol. 229, p. 168, 2010.
- [112] G. Bussi, D. Donadio, and M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, Vol. 126, p. 014101, 2007.
- [113] T. Ihle and D. M. Kroll. Stochastic rotation dynamics: A galilean-invariant mesoscopic model for fluid flow. *Phys. Rev. E*, Vol. 63, p. 020201, 2001.

-
- [114] J. T. Padding and A. A. Louis. Hydrodynamic interactions and brownian forces in colloidal suspensions: Coarse-graining over time and length scales. *Phys. Rev. E*, Vol. 74, p. 031402, 2006.
- [115] A. Malevanets and J. M. Yeomans. Dynamics of short polymer chains in solution. *Europhys. Lett.*, Vol. 52, pp. 231–237, 2000.
- [116] K. Mussawisade, M. Ripoll, R. G. Winkler, and G. Gompper. Dynamics of polymers in a particle-based mesoscopic solvent. *Europhys. Lett.*, Vol. 123, p. 144905, 2005.
- [117] M. Ripoll, R. G. Winkler, and G. Gompper. Star polymers in shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 96, p. 188302, 2006.
- [118] A. Nikoubashman and C. N. Likos. Branched polymers under shear. *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 1610–1620, 2010.
- [119] A. Nikoubashman, G. Kahl, and C. N. Likos. Cluster crystals under shear. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 107, p. 068302, 2011.
- [120] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, C. Duplessix, C. Picot, and P. G. De Gennes. Solutions of flexible polymers. neutron experiments and interpretation. *Macromolecules*, Vol. 8, p. 804, 1975.
- [121] C. Stoltz, J. J. de Pablo, and M. D. Graham. Concentration dependence of shear and extensional rheology of polymer solutions: Brownian dynamics simulations. *J. Rheol.*, Vol. 50, p. 137, 2005.
- [122] A. J. Pelissetto. Osmotic pressure and polymer size in semidilute polymer solutions under good-solvent conditions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 129, p. 044901, 2008.
- [123] S. Pobleto, A. Wysocki, G. Gompper, and Winkler R. G. Hydrodynamics of discrete-particle models of spherical colloids: a multiparticle collision dynamics simulation study. *Phys. Rev. E*, Vol. 90, p. 033314, 2014.
- [124] Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, Vol. 469, pp. 381–384, 2011.
- [125] J. D. Weeks, D. Chandler, and Andersen R. G. Roles of repulsive and attractive forces in liquids: The optimized random phase approximation. *J. Chem. Phys.*, Vol. 56, p. 3812, 1972.
- [126] Z. Nie, D. Fava, E. Kumacheva, S. Zou, G. C. Walker, and M. Rubinstein. Self-assembly of metal-polymer analogues of amphiphilic triblock copolymers. *Nat. Mater.*, Vol. 6, pp. 609–614, 2007.
- [127] S. H. R. Lee, H.-Y. and Shin, A. M. Drews, A. M. Chirsan, S. A. Lewis, and K. J. M. Bishop. Self-assembly of nanoparticle amphiphiles with adaptive surface chemistry. *ACS Nano*, Vol. 8, pp. 9979–9987, 2014.
- [128] M. A. B. Taniguchi, Y. Sazali, Y. Kobayashi, N. Arai, T. Kawai, and T. Nakashima. Programmed self-assembly of branched nanocrystals with an amphiphilic surface pattern. *ACS Nano*, Vol. 11, pp. 9979–9987, 2017.

- [129] N. B. Bowden, M. Weck, I. S. Choi, and G. M. Whitesides. Molecule-mimetic chemistry and mesoscale self-assembly. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 34, pp. 231–238, 2001.
- [130] S. Jiang and S. Granick. Controlling the geometry (janus balance) of amphiphilic colloidal particles. *Langmuir*, Vol. 24, pp. 2438–2445, 2008.
- [131] T. M. Ruhland, H. S. McKenzie, T. S. Skelton, S. A. F. Bon, A. Walther, and A. H. E. Müller. Nanoscale hybrid silica/polymer janus particles with a double-responsive hemicorona. *Polymer*, Vol. 79, pp. 299–308, 2015.
- [132] A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löblich, F. H. Schacher, H. Schmalz, and A. H. E. Müller. Guided hierarchical co-assembly of soft patchy nanoparticles. *Nature*, Vol. 503, pp. 247–251, 2013.
- [133] C. Kang and A. Honciuc. Influence of geometries on the assembly of snowman-shaped janus nanoparticles. *ACS Nano*, Vol. 12, pp. 3741–3750, 2018.
- [134] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, USA, 1989.
- [135] J. A. Anderson, C. D. Lorenz, and A. Travestet. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units. *J. Comput. Phys.*, Vol. 227, pp. 5342–5359, 2008.
- [136] J. Glaser, T. D. Nguyen, J. A. Anderson, P. Liu, F. Spiga, J. A. Millan, D. C. Morse, , and S. C. Glotzer. Strong scaling of general-purpose molecular dynamics simulations on gpus. *Comput. Phys. Commun.*, Vol. 192, pp. 97–107, 2015.
- [137] M. P. Howard, A. Z. Panagiotopoulos, and A. Nikoubashman. Efficient mesoscale hydrodynamics: Multiparticle collision dynamics with massively parallel gpu acceleration. *Comput. Phys. Commun.*, Vol. 230, pp. 10–20, 2018.
- [138] <https://github.com/mphoward/azplugins>.
- [139] T. Ihle and D. M. Kroll. Stochastic rotation dynamics. i. formalism, galilean invariance, and green–kubo relations. *Phys. Rev. E*, Vol. 67, p. 066706, 2003.
- [140] I.-C. Yeh and G. Hummer. System–size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 15873, 2004.
- [141] M. M. Tirado and J. G. de la Torre. Translational friction coefficients of rigid, symmetric top macromolecules. application to circular cylinders. *J. Chem. Phys.*, Vol. 71, p. 2581, 1979.
- [142] M. M. Tirado and J. G. de la Torre. Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. application to circular cylinders. *J. Chem. Phys.*, Vol. 73, p. 1986, 1980.
- [143] M. M. Tirado, C. L. Martínez, and G. de la Torre. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod - like macromolecules. application to short dna fragments. *J. Chem. Phys.*, Vol. 81, p. 2047, 1984.
- [144] W. Miller and A. Cacciuto. Hierarchical self-assembly of asymmetric amphiphatic spherical

- colloidal particles. *Phys. Rev. E*, Vol. 80, p. 021404, 2009.
- [145] M. Ester, H-P. Kriegel, J. Sander, and X. Xu. A density-based algorithm for discovering clusters in large spatial databases with noise. *Proc. Second Int. Conf. Knowl. Discov. Data Min.*, Vol. 96, p. 226, 1996.
- [146] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 2011.
- [147] Y. Kobayashi and N. Arai. Self-assembly of surfactant aqueous solution confined in a janus amphiphilic nanotube. *Mol. Simul.*, Vol. 43, pp. 1153–1159, 2017.
- [148] F. Müller-Plathe. Reversing the perturbation in nonequilibrium molecular dynamics: An easy way to calculate the shear viscosity of fluid. *Phys. Rev. E.*, Vol. 59, pp. 4894–4898, 1999.
- [149] Y. Kobayashi and N. Arai. Predominant factor determining thermal conductivity behavior of nanofluid: Effect of cluster structures with various nanoparticles. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 166, pp. B3223–B3227, 2019.
- [150] P. D. Godfrin, I. E. Zarraga, J. Zarzar, L. Porcar, P. Falus, N. J. Wagner, and Y. Liu. Effect of hierarchical cluster formation on the viscosity of concentrated monoclonal antibody formulations studied by neutron scattering. *J. Phys. Chem. B*, Vol. 120, p. 278, 2016.
- [151] Z. Zhang and Y. Liu. Recent progresses of understanding the viscosity of concentrated protein solutions. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, Vol. 16, p. 48, 2017.
- [152] Y. Kobayashi, N. Arai, and A. Nikoubashman. Structure and dynamics of amphiphilic janus spheres and spherocylinders under shear. *Soft Matter*, Vol. 16, pp. 476–486, 2020.
- [153] M. Bishop, M. H. Kalos, and H. L. Frisch. Molecular dynamics of polymeric systems. *J. Chem. Phys.*, Vol. 70, pp. 1299–1304, 1979.
- [154] G. S. Grest and K. Kremer. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A*, Vol. 33, pp. 3628–3631, 1986.
- [155] Y. Kobayashi, K. Nomura, T. Kaneko, and N. Arai. Replica exchange dissipative particle dynamics method on threadlike micellar aqueous solutions. *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 32, p. 115901, 2019.
- [156] T. I. Morozova and A. Nikoubashman. Surface activity of soft polymer colloids. *Langmuir*, Vol. 35, p. 16907, 2019.
- [157] B. Riedl, M. J. Vohl, and L. Calvè. Molecular size and solvation of low molecular weight poly(ethylene oxide) and phenol-formaldehyde resols in different solvents. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, pp. 341–353, 1990.
- [158] B. Riedl, M. J. Vohl, and L. Calvè. Low molecular weight poly(ethylene oxide) and phenol-formaldehyde resols in different solvents. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 39, pp. 341–353, 1990.
- [159] N. Razza, M. Castellino, and M. Sangermano. Fabrication of janus particles via a “photografting-from” method and gold photoreduction. *J. Mater. Sci.*, Vol. 52, pp. 13444–13454, 2017.
- [160] M. Xu, J. Liu, X. Xu, S. Liu, F. Peterka, Y. Ren, and X. Zhu. Fabrication of janus particles via

- a “photografting-from” method and gold photoreduction. *Materials*, Vol. 11, p. 1787, 2018.
- [161] L. Sanchez, Y. Yi, and Y. Yu. Effect of partial pegylation on particle uptake by macrophages. *Nanoscale*, Vol. 9, pp. 288–297, 2017.
- [162] B. Wang, B. Li, B. Zhao, and C. Y. Li. Amphiphilic janus gold nanoparticles via combining “solid-state grafting-to” and “grafting-from” methods. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, pp. 11594–11595, 2008.
- [163] H. Kim, R. P. Carney, J. Reguera, Q. K. Ong, X. Liu, and F. Stellacci. Synthesis and characterization of janus gold nanoparticles. *Adv. Mater.*, Vol. 24, pp. 3857–3863, 2012.
- [164] R. Iida, H. Kawamura, K. Niikura, T. Kimura, S. Sekiguchi, Y. Joti, Y. Bessho, H. Mitomo, Y. Nishino, and K. Ijro. Synthesis of janus-like gold nanoparticles with hydrophilic/hydrophobic faces by surface ligand exchange and their self-assemblies in water. *Langmuir*, Vol. 31, pp. 4054–4062, 2015.