

学位論文 博士（工学）

分子シミュレーションを用いた
グラフトナノ粒子の自己集合挙動の解明
およびその応用に関する研究

2024 (令和 6) 年度

佐藤 碧海

目次

第 1 章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	研究背景および目的	2
1.2.1	グラフトナノ粒子の自己集合	2
1.2.2	ナノセンサ	4
1.2.3	誘電材料について	5
1.3	論文構成	5
第 2 章	分子シミュレーション手法	6
2.1	DPD 法	6
2.1.1	歴史的背景	6
2.1.2	アルゴリズム	7
2.1.3	無次元化	8
2.1.4	パラメータの決定	10
	数値積分	11
	計算手法	12
2.1.5	周期境界条件	15
2.2	粗視化 MD 法	16
第 3 章	グラフトナノ粒子の自己集合	18
3.1	計算条件	18
3.1.1	固体壁面が存在する (閉じ込め系) を扱った DPD シミュレーション . . .	18
3.1.2	計算対象	19
3.2	結果および考察	21
3.2.1	親水壁面における閉じ込め	21
	親水壁面における親水性グラフトナノ粒子	21
	親水壁面における疎水性グラフトナノ粒子	24
	親水壁面におけるヤヌスグラフトナノ粒子	26
3.2.2	疎水壁面における閉じ込め	27

	疎水壁面における親水性グラフトナノ粒子	27
	疎水壁面における疎水性グラフトナノ粒子	28
	疎水壁面におけるヤヌスグラフトナノ粒子	30
3.2.3	ジブロックポリマーグラフトナノ粒子による自己集合構造の制御	31
	強い閉じ込めによる自己集合 ($L \leq 1.5$)	31
	弱い閉じ込めによる自己集合 ($L \geq 2.0$)	34
3.2.4	グラフト粒子の長さが自己集合構造に与える影響	39
3.2.5	ナノチューブ径が自己集合構造に与える影響	41
3.3	結論	42
第 4 章	グラフトナノ粒子のセンサへの応用	43
4.1	計算条件	43
4.2	結果および考察	44
	4.2.1 センシングに適した GNP の設計	44
	4.2.2 バイオ分子センシングのためのシミュレーション	46
	4.2.3 多重 GNP システムにおける挙動	47
4.3	結論	49
第 5 章	グラフトナノ粒子が誘電損失に与える影響	51
5.1	計算条件	51
	5.1.1 シミュレーションにおける誘電正接の計算手法	51
	5.1.2 計算対象	52
5.2	結果および考察	53
	5.2.1 グラフトナノ粒子の形状による誘電正接の変化	53
5.3	結論	55
第 6 章	総論	57
	謝辞	59
	参考文献	60

第 1 章

序論

1.1 緒言

ナノ粒子 (NP) とはナノメートル (nm) オーダーの大きさを持つ粒子のことであり、一般的には 1~数百 nm の大きさの粒子を指す。近年、ナノ粒子の自己集合はその構造の自由度の高さと多様な機能性から、大きな注目を集めている [1-4]。ナノ粒子の自己集合構造とその物性や機能性には明確な関係があり、そのためナノ粒子の自己集合の理解と制御は、材料化学 [5,6] や医療材料 [7,8] の分野で非常に重要な課題である。Pickering の発見以降 [9]、いくつかの研究 [10-16] において、水-油界面での NPs の自己集合が、界面活性剤を用いるよりも安定な乳化液滴の実現に有効であると報告されている。さらに、最近のバルク溶液中でのヤヌス粒子のシミュレーションにより、分散体のせん断粘度がクラスターの平均凝集数に強く関連していることが明らかにされた [17]。ナノ粒子の自己集合形態を制御する方法としては、非対称な形状のナノ粒子の作製や [18-20]、ナノ粒子間の結合を促進するためにナノ粒子表面に金属コーティングパッチをデザインする [21-23] などの方法が提案されている。さらに近年、ナノ粒子表面に高分子鎖であるポリマーをグラフトしたグラフトナノ粒子の研究が活発に行われている [24-32]。これは、グラフトナノ粒子が多様な自己集合構造の形成因子を持ち、構造形成の制御が期待されるからである。最近の実験 [31] により、長いポリスチレン鎖を表面にグラフトしたシリカ NP は、混和しないポリメチル・メタクリレート-ポリスチレン界面に局在することができ、従来のジブロック・コポリマーと比較して優れた安定化剤となることが示された。その他にも、グラフトナノ粒子のナノ結晶超格子構造の形成と配向は、結合していないリガンドの量に依存し、これらの超格子構造は体心立方格子構造 (BCC) から面心立方格子構造 (FCC) への変換により実験的および理論的に制御できることが研究により実証されている [28]。近年の実験とシミュレーションにより、ナノキューブにおける巨大な界面活性剤のグラフトポリマー長さを制御することで、グラフトナノ粒子においてフランク-カスパー相と準結晶相を実現できることが実証されている [27]。さらに、以前の研究では、グラフトナノ粒子によって構築された多様なくさび形構造が観察され、ナノパターン構造は粒子間距離に大きく影響することが示された [29]。Ye ら [26] は、短いリガンドで被覆したバイオミメティック NP を用いることで、従来のゲルでは得がたい特異な粘弾性特

性を示すことを報告している。

一方でナノ空間に閉じ込められた流体は、バルク状態では観測されないユニークな相を示すことがよく知られている。代表的な物質として、水 [33–35] や n-アルカン [36,37] などの単純な流体は、ナノスケールに閉じ込められると異常な挙動を示すようになる。例えば、これまで存在しないと考えられていた固液の臨界点が、分子動力学シミュレーションによりカーボンナノチューブ (NT) に閉じ込められた水中で観測されている [33]。また、最近の実験により、疎水性ナノ空間における流速 [38,39] とプロトン移動度 [40] がバルク水中と比較して向上し得ることが明らかにされた。その結果、NT に閉じ込められた流体の特性を改善し、制御することが可能となった。グラフトナノ粒子溶液のような複雑な流体をナノスケールのチャンネルに閉じ込める場合、閉じ込め系表面の化学的性質が流体の形態に影響を与える。さらに、ナノチャンネルによる空間的な制約が流体の熱力学的平衡に影響を与える可能性がある。その結果、疎水性ポリマーと親水性ポリマー、NP、および壁面間の力のバランスなど、溶液中の力のバランスによって、モルフォロジーを改善した自己集合グラフトナノ粒子を実現することができる。すでにいくつかの先行研究 [41] では、狭いスリットの準2次元的な閉じ込めにおけるポリマーグラフトナノ粒子の挙動が調査されている。例えば、Chandran ら [41] は、2つの表面間の距離を小さくすると、界面のポリマーグラフトナノ粒子の密度が減少し、NP の分散が促進され、ガラス転移温度が強く低下することを報告している。準1次元 (Q1D) ナノチューブ系に関するこれまでの研究 [42–44] では、NT に閉じ込められた NP 溶液の様々な自己集合形態が、NP の化学的表面設計と形状に着目して実証されている。これらの研究から、NP の疎水性ドメインの数が偶数のように振る舞い、2個以上になると NP 同士がつながった複雑な構造が形成されることが明らかになった。本論文では、表面設計を変更することで、NT に閉じ込めたポリマーグラフトナノ粒子溶液の自己集合構造を検討した。通常の NP とは異なり、グラフトナノ粒子は2つの特性長 [28]、すなわち NP の半径に対応する硬い長さ l_h と NP とポリマーの半径に対応する柔らかい長さ l_s を持ち、これが自己集合の鍵となると考えられる [45–47]。ここでは、NP 表面性質、グラフトポリマーの特性長さ、自己集合、空間的制約との複雑な関係に対する基礎知識を得ることが目的である。また、これによって得られた自己集合特性より、センサや誘電材料への応用的な知見を得ることを目的とする。

1.2 研究背景および目的

1.2.1 グラフトナノ粒子の自己集合

ナノ粒子 (NP) の自己集合は、様々なナノ構造を形成可能な高い自由度や、それらの構造の多機能性により大きな注目を集めている [1–4]。また、ナノ粒子はその自己集合構造によって物理的特性、機能が変化することが明らかになっている。これは、ナノ粒子の集合構造の変化が、光学応答 [5,6] や機械的強度 [7,8] などの特性に大きく影響を与えることを示している。したがって、ナノ粒子の自己集合構造を理解し制御することは、材料化学および医療材料等の分野

において重要である。Pickering による発見以来 [9], 複数の研究 [10–16] が, 水-油界面におけるナノ粒子の自己組織化が, 界面活性剤を使用するよりも安定したエマルション液滴を実現するためにより効率的であることを報告している。さらに, 2つの異なる性質を持つ面を有するヤナスナノ粒子のバルク溶液中での最近のシミュレーションでは, 分散液のせん断粘度がクラスターの凝集に関係していることが示されている [17].

ナノ粒子の自己集合形態を制御するために, 非対称形状を持つナノ粒子の作成 [18–20] や, ナノ粒子表面に金属コーティングを施すことでナノ粒子間の結合を促進する方法が提案されている [21–23]. なかでも, 機能性ポリマーをナノ粒子表面にグラフトしたポリマーグラフトナノ粒子 (GNP) の研究が盛んに行われている [24–32]. これは, ポリマーグラフトナノ粒子が, 容易に制御可能な多様な自己集合構造を持っているためである。最近の実験 [31] では, 長いポリスチレン鎖がグラフトされたシリカナノ粒子が, 相分離した polymethyl methacrylate-polystyrene 界面に局在できること, そしてこれらのナノ粒子が従来のブロック共重合体に比べて優れた安定剤となる可能性が示されている。例えば, ポリマーグラフトナノ粒子のナノクリスタル超格子構造の形成および配向は, 非結合リガンドの量に依存し, 実験およびシミュレーションを用いた研究では, 体心立方格子 (BCC) から面心立方格子 (FCC) への相転移によって, これらの超格子構造を制御できることが示されている [28]. また, 最近の実験およびシミュレーションでは, ポリマーグラフトナノ粒子において, ナノキューブにグラフトされた界面活性剤の長さを制御することで, Frank–Kasper 相や準結晶相を実現できることが明らかにされている [27]. さらに, 蒸発中にポリマーグラフトナノ粒子が形成するくさび形構造の多様性が観察され, 自己集合構造は粒子間距離に大きく影響を受けることが示されている [29]. ポリマーグラフトナノ粒子は, 自己組織化された多様な構造に加えて, ハイドロゲルの機械的性質にも違いをもたらす。Ye *et al.* [26] は, 短いリガンドでコーティングされたナノ粒子を使用することによって, 従来のゲルでは得ることが困難な大きな粘弾性を得られることを報告している。

ナノ空間に閉じ込められた流体が, バルク状態では観察されない特有の相を示すことは広く知られている。さらに, 水 [33–35] や n-アルカン [36, 37] などの単純流体は, ナノスケールで閉じ込められたときに異常な挙動を示す。例えば, 以前は存在しないと考えられていた固液臨界点が, カーボンナノチューブ (NTs) に閉じ込められた水の分子シミュレーションによって観察されている [33]. また, 近年の実験では, 疎水性ナノ空間内での流速 [38, 39] やプロトン移動度 [40] が, バルク水に比べて向上することが明らかにされている。そのため, 流体をナノ空間に閉じ込めることで, 物性の変化および制御を行うことが可能である。ポリマーグラフトナノ粒子溶液のような複雑流体がナノスケールに閉じ込められると, 閉じ込め表面の化学的性質が流体の形態に影響を与える。さらに, ナノチャネルによって引き起こされる空間的制約は, 流体の熱力学的平衡に影響を与える可能性がある。その結果, 溶液内の疎水性および親水性のポリマー, ナノ粒子, および壁面との間の力のバランスにより, 形態が改善された自己組織化されたグラフトナノ粒子が得られる可能性がある。いくつかの先行研究 [41] は, 狭いスリットの準二次元閉じ込めにおけるポリマーグラフトナノ粒子の挙動を既に調査している。例えば, Chandran *et al.* [41] は, 2つの表面間の距離が減少すると, 界面でのポリマーグラフトナノ粒子層の密度が

減少し、ナノ粒子の分散が促進されることで、ガラス転移温度が著しく低下することを報告している。

準一次元 (Q1D) ナノチューブシステムに関する先行研究 [42–44] は、NTs に閉じ込められた NP 溶液の様々な自己集合構造が、ナノ粒子の化学表面設計と形状に焦点を当てていることを示した。これらの研究は、ナノ粒子における疎水性ドメインの数が原子価数のように振る舞い、その数が 2 以上になると、ナノ粒子が互いに結合する複雑な構造が形成されることを明らかにした。本研究では、ナノ粒子の表面設計を変更することで、NTs 内でのポリマーグラフト NP 溶液の自己集合構造を調査した。通常のナノ粒子とは対照的に、ポリマーグラフトナノ粒子は 2 つの特徴的な長さを持つ [28]。すなわち、ナノ粒子の半径に対応する剛性長と、ナノ粒子およびポリマーの半径に対応する柔軟な長さであり、これが自己集合の鍵となることが期待される [45–47]。本研究では、ナノ粒子の表面設計、特徴長さ、自己集合、および空間的制約の間の複雑な関係を理解するための基本的な洞察を得ることを目指した。この研究は、今後のナノアーキテクチャの調査および応用に向けて有用な洞察を提供し、新たな道を切り開くことを目的としている。

1.2.2 ナノセンサ

ナノセンサは、化学、光学、バイオメディカル、食品、電子産業において幅広い応用が期待されている [48–50]。これらは化学的、機械的な動作を検出し、分子レベルで温度などの物理量をモニタリングすることができる [51–53]。よってナノセンサは原子や分子の挙動から得られる微視的な情報を巨視的なデータに変換できる非常に有益なデバイスである [54–56]。特に、金属ナノ粒子の表面増強ラマン散乱 (SERS) 効果を基にしたナノセンサは多くの注目を集めている [57–60]。これらのナノセンサの設計において、ナノ粒子間の距離の制御は、SERS に大きな影響を与えるため重要である [61–64]。DNA センシングは、センサにおいて特に期待されている応用であり、たとえば癌診断における microRNA の識別に利用される可能性がある。ただし、測定対象の位置を調整することが困難な課題として挙げられる。Esashika らは、NP 表面に結合したアルキル鎖間のファンデルワールス相互作用を利用して金ナノ粒子を二量体化する方法を開発した [65]。Ye らは、高分子リガンドをポリマー成分に使用することで、複雑な 3D 構造におけるナノ粒子間距離をナノメートル単位で制御できることを示した [66]。よって、本研究では安定したセンシングを実現可能なポリマーグラフトナノ粒子を明らかにすることを目的としている。ポリマーグラフトナノ粒子として知られるこれらの NPs は、NPs (光学、電気、磁気特性) とポリマー (高い柔軟性と加工性) の利点を併せ持つ高性能材料として期待されている。GNPs には、機能性に大きな影響を与える 2 つの特性長さがある。1 つは NP の半径に対応する剛性に短い特徴長さ、もう 1 つはポリマーの半径を示す柔軟な長い特徴長さである [45, 67]。NPs の自己集合構造は、シミュレーション [68–70] および実験 [71] によって明らかにされている。また、ヤヌスナノ粒子は、NP 表面に 2 種類の異なる化学的特性を持つナノ粒子であり、特異な自己集合構造を示す。ヤヌスナノ粒子は、表面特性や表面修飾のバランスに応じて、二重層構造や六方晶構造などの多様な自己集合挙動を示している [72–75]。さらに、微細加工技術の進

歩により、物理的および化学的に複雑な表面を持つナノ粒子の作製や、さまざまな特性を持つ形態の作成が可能になっている。加えて、グラフトナノ粒子においては結合したポリマーの重合度や結合密度が、ナノ粒子間の距離に影響を与えることがわかっている [76]。Dukes らは、グラフトポリマーの長さや密度によって表面の形態が変化することをシミュレーションによって明らかにした [77]。しかし、DNA などのセンシングにおける自己集合構造については、いまだ明らかにされていない。

1.2.3 誘電材料について

ポリマー材料にナノ粒子を添加したポリマーナノコンポジット材料は、機械的、熱的、電気的特性に優れるため、材料分野において特に有用である。多くのポリマーナノコンポジットの用途にとって重要な特性のひとつに、誘電特性がある。誘電特性はエレクトロニクス、エネルギー貯蔵デバイス、センサなど、幅広い用途に不可欠である。特にポリマーナノコンポジットにおける誘電特性は、近年の通信分野における情報通信量の増大から向上が求められている。これらのポリマーナノコンポジットの材料特性は、ナノ粒子の高い比表面積やポリマーマトリックスとの相互作用が大きく影響することが明らかになっている。これまでの研究で、ポリマー材料にナノ粒子を加えることで、材料の誘電特性が変化することが報告されている [78,79]。また、Feenstra ら [80] は、ポリマーにチタン酸バリウムナノワイヤを添加し、材料に誘電異方性をもたせることで、一様な系と比較し電気機械結合係数が 30% 程度向上することを示した。

これまで、様々な種類のナノ粒子が用いられている中で、グラフトナノ粒子がポリマーナノコンポジットの特性を改良する上で期待されている。??節で述べたように、グラフトナノ粒子は表面にポリマーを付加したナノ粒子のことで、ナノ粒子の有する光学特性、電子特性、磁気特性とポリマーの有する柔軟性、加工性、そして誘電特性を併せ持つことが可能である。しかし、グラフトナノ粒子を添加したポリマーナノコンポジットにおいて、誘電特性を左右するパラメータには膨大な選択肢が存在し、実験系においてこれらすべてのパラメータの影響を詳細に検討するためには多大なコストがかかる。そこで、本研究では、分子シミュレーションを用いて、様々な添加ナノ粒子が材料の誘電特性に及ぼす影響をシミュレーションし、グラフトナノ粒子がポリマーナノコンポジットに与える影響について検討する。

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 章では本論文で用いた計算手法である DPD 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 章ではグラフトナノ粒子の閉じ込め系における自己集合構造、第 4 章ではグラフトポリマーの形状変化による粒子間距離とセンサへの応用可能性について示す。第 5 章ではグラフトナノ粒子の添加によるナノコンポジット材料の誘電特性の改善に関する結果及び考察を示す。最後に第 6 章で結言を述べる。

第 2 章

分子シミュレーション手法

分子シミュレーションとは、物理現象や物質が持つ物性などをコンピュータ上の分子を模擬したモデルで表現し、数値計算を用いて実験系を模擬することで解析する手法である。これまでに分子動力学法やモンテカルロ法など様々な手法が提案されているが、本章では本論文で用いた粗視化分子シミュレーション手法である DPD 法及び全原子シミュレーション手法である MD 法について説明する。

2.1 DPD 法

2.1.1 歴史的背景

DPD 法は 1992 年にメソスケールな現象を解析するために発表された比較的新しい計算手法である。ポリマーブレンドなどミクロな内部構造を持つ複雑流れの数値シミュレーションに対しては、流体を連続媒体として捉えて Navier-Stokes 方程式を差分法で解くという従来からのアプローチを利用することができない。ミクロな視点に基づいた計算法である分子動力学 (MD) 法によるアプローチも試みられていた。しかし分子動力学 (MD) 法では渦の生成や熱対流等の限られた現象を 2 次元で計算することはできたが、一般的な事象に対しては計算資源の制約から適用することはできなかった。そんな中で、空間に配置した格子点上を仮想粒子が衝突と移動を繰り返すことにより流体のシミュレーションを行うという全く新しい計算方法の格子気体オートマトン法 (LGA : Lattice Gas Automaton) が提案された [81, 82]。LGA は整数演算だけで流体の運動を計算できる点で注目されたが、一方で空間対称性とガリレイ不変性が成り立たないという欠点を持っていた。そこで MD に対する計算効率の高さという利点を生かしたまま、これら LGA の欠点を克服するため、格子を使わない計算法として提案されたのが DPD 法である。当初、DPD 法は soft sphere モデルを用いていたが、Kong らによってばね-ビーズモデルが導入され、DPD 法をポリマーのシミュレーションに適用できるようにした [83, 84]。また、1995 年に Español と Warren は揺動散逸定理を基にし、系がカノニカルアンサンブルを満たすように散逸力とランダム力を関係付けた [85]。詳しくは後述するが、散逸力とランダム力は DPD 法に登場する力の一

部である。さらに Marsh と Yeomans らは平衡温度に対する表式の導入によって、DPD 法のアルゴリズムに修正を加えた [86]。そして 1997 年になると、Groot と Warren は Flory–Huggins の理論を用いて、DPD 法内に分子種の情報を入れることを可能としたため [87]、DPD 法が盛んに用いられるようになった。現在でも DPD 法の理論研究として、数値積分法 [88, 89] や配置温度を考慮した時間刻み幅 [90] 等の研究が盛んに行われている。DPD 法の研究は主にヨーロッパを中心に行われており、理論的研究の他にポリマーブレンド [83, 84, 91–95]、コロイド分散系 [96–101]、混相流 [102–107] 等様々な現象への適用が進められてきている。

2.1.2 アルゴリズム

DPD 法では図 2.1 のように複数の原子の集合体に相当する大きな粒子を用いて計算を行う。散逸粒子の運動を記述する基礎方程式は Langevin 方程式を離散化させたものに対応する。Langevin 方程式は確率微分方程式のひとつで、統計力学において、あるポテンシャルの元でのブラウン運動を記述する場合によく用いられる。 $\Delta t \rightarrow 0$ の極限においては、DPD 法の基礎方程式から Navier–Stokes 方程式が導かれることが示されている [108]。DPD 法の詳細なアルゴリズムについては第 3 章のシミュレーション手法の中で述べる。

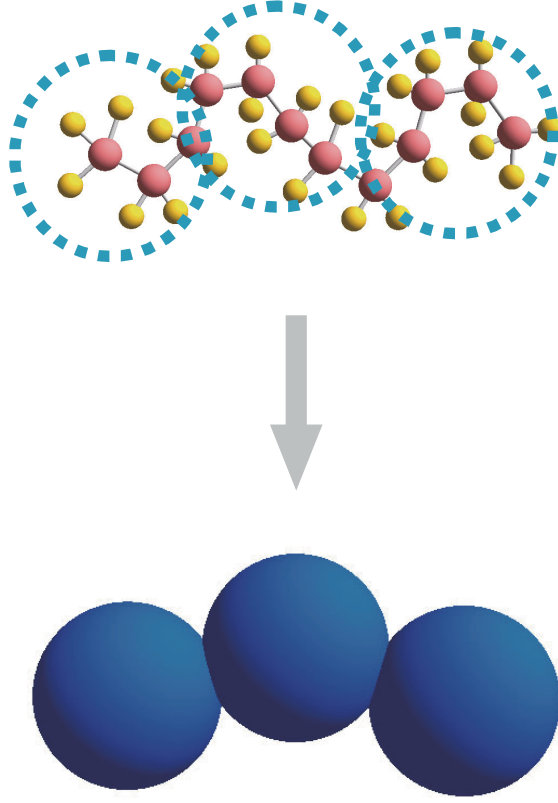


図 2.1 粒子のモデル化

2.1.3 無次元化

実際のシミュレーションでは、諸量を無次元化して計算に用いることが一般的である。本論文においても無次元化を行い、シミュレーションを実施している。ここで本論文で用いた無次元化の方法を示す。無次元化を行うために質量 m 、カットオフ距離 r_c および $k_B T$ を用い、距離の代表値を r_c 、時間の代表値を $r_c(m/k_B T)^{1/2}$ 、エネルギーの代表値を $k_B T$ とした。このような代表値を用いて、DPD 法の基礎方程式を無次元化すると、以下のように示される。

$$\Delta \mathbf{r}_i^* = \mathbf{v}_i^* \Delta t^* \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i^* = & -a^* \sum_{j \neq i} (1 - \mathbf{r}_{ij}^*) \mathbf{n}_{ij} \Delta t^* - \gamma^* \sum_{j \neq i} \omega_R^2(\mathbf{r}_{ij}^*) (\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i^*) \mathbf{n}_{ij} \Delta t^* \\ & + (2\gamma^*)^{1/2} \sum_{j \neq i} \omega_R(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{n}_{ij} \zeta_{ij} \sqrt{\Delta t^*} \end{aligned} \quad (2.2)$$

ただし

$$\omega_R(\mathbf{r}_{ij}^*) = \begin{cases} 1 - \mathbf{r}_{ij}^*, & |\mathbf{r}_{ij}^*| \leq 1 \\ 0, & |\mathbf{r}_{ij}^*| > 1 \end{cases} \quad (2.3)$$

$$a^* = a \frac{r_c}{k_B T}, \quad \gamma^* = \gamma \frac{r_c}{r_c(m/k_B T)^{1/2}} \quad (2.4)$$

以上において、上付き添字 * 付した量が無次元化されて量である。式 2.2 から分かるように、 a^* , γ^* , Δt^* , 数密度 ρ^* および系の粒子数 N を設定すれば、シミュレーションを開始できる。

ここで実際に無次元距離 r_c^* と無次元時間 t^* を次元付きに戻してみることにする。今、計算条件として密度 $\rho^* = 3$, 1 つの DPD 粒子は水分子 4 個程度の粗視化がなされていると考えると、

$$\rho^* = \frac{\rho}{r_c^3} = 3 \quad (2.5)$$

より、 r_c^3 の体積内に 3 個の DPD 粒子が存在していることとなる。水分子の体積は文献値から 0.03 nm^3 程度なので、1 個の DPD 粒子の体積はその 4 倍の 0.12 nm^3 程度である。したがって

$$r_c^3 = 0.36 \text{ nm}^3, \quad r_c = 0.7114 \text{ nm} \quad (2.6)$$

となる。

粗視化したモデルについて、時間の単位を決定するには、拡散係数を比較することが一般的である。水の DPD 粒子の自己拡散係数は、実際の水の自己拡散係数と一致しないことが知られている。というのは、ここでは水の DPD 粒子は 4 分子の水を表しているからである。したがってそれらの水の座標を $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4$ とすると、水の重心は $\mathbf{R}_w = (\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_3 + \mathbf{R}_4)/4$ となり、水の DPD 粒子の平均二乗変位は

$$\begin{aligned} R_w^2 &= \langle \mathbf{R}_w \cdot \mathbf{R}_w \rangle \\ &= \frac{(\langle \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_1 \rangle + \langle \mathbf{R}_2 \cdot \mathbf{R}_2 \rangle + \langle \mathbf{R}_3 \cdot \mathbf{R}_3 \rangle + \langle \mathbf{R}_4 \cdot \mathbf{R}_4 \rangle)}{16} \\ &= R^2/4 \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで R^2 は水分子の平均二乗変位である。1 行目から 2 行目の変形において、それぞれの粒子が一様な流体中で無相関と考えることによって、 $\langle \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{R}_2 \rangle$ 等の非対角項を消去している。この平均をとる操作では水は十分に拡散するが、拡散が進んでもひとまとめの粒子として扱える時間スケールを仮定している。よって、水の DPD 粒子の拡散係数は水分子の拡散係数 1/4 程度になる。

また文献 [87] より、以下の関係が成り立っている。

$$t^* = r_c(m/k_B T)^{1/2} = \frac{N_w D_{\text{sim}} r_c^2}{D_{\text{water}}} \quad (2.8)$$

ここで N_w は粗視化粒子内に含まれている水の個数である。式中の D_{sim} は DPD シミュレーションによって求めた水の拡散係数で、 D_{water} は水の拡散係数である。水の拡散係数は文献値 [109] より $D_{\text{water}} = 2.43 \pm 0.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ で、 D_{sim} は文献 [87] より 0.1707 であるので、式 2.8 に求めたそれぞれの値を代入すれば、 $t^* = 199.8 \text{ ps}$ と求めることができる。

2.1.4 パラメータの決定

DPD 法に含まれるパラメータは、斥力の大きさ a だけである。Groot と Warren はこのパラメータを Flory-Huggins の理論を用いて導出することにより、DPD 法内に分子種の情報を入れることを可能とした。この節では斥力の大きさ a の決定方法を説明する。

任意の液体の熱力学的状態が soft sphere モデルで正確に記述されるなら、液体中の揺動が正確に記述されるべきである。これらは対象とする系の圧縮性によって決定される。したがって液体状態の Weeks–Chandler–Anderson の摂動定理を用いると、圧縮率 κ は

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{nk_B T \kappa_T} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \quad (2.9)$$

ここで p は圧力、 κ_T は等温圧縮率である。室温 (300K) における水の膨張率 κ^{-1} は 15.9835 である。

これに対応するように状態方程式を構築する。Virial 定理を用いて圧力を密度の関数として書き下すと、

$$\begin{aligned} p &= \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j \geq i} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{f}_i \right\rangle \\ &= \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{j \geq i} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij}^C \right\rangle \\ &= \rho k_B T + \frac{2\pi}{3} \rho^2 \int_0^1 r f(r) g(r) r^2 dr \end{aligned}$$

ここで $g(r)$ は動径分布関数、 V は体積である。この式を用い、様々な a に対して、密度の関数としてシミュレーションから圧力を得る。シミュレーション中では2番目の表式を用いる。

α を適当に決定し、横軸に密度、縦軸に圧力を ρ^2 で除した図を描くと、密度が十分に大きければ α に関わらず全ての曲線が重なる。さらに密度が十分に大きい領域ではほぼ一定値となり、過剰圧力は ρ^2 に比例していることがわかる。

したがって高密度領域では以下の式を用いて近似できる。

$$p = \rho k_B T + \alpha \rho^2 (\alpha = 0.101 \pm 0.001) \quad (2.10)$$

この式と式 2.9 より、

$$\kappa^{-1} = 1 + \frac{2\alpha a \rho}{k_B T} \quad (2.11)$$

となり、これに $\alpha = 0.101 \pm 0.001$ を代入すると、

$$\kappa^{-1} \approx 1 + \frac{0.2a\rho}{k_B T} \quad (2.12)$$

となる。水の圧縮率は $\kappa^{-1} \approx 16$ であるため、 $a\rho/k_B T \sim 75$ であることが得られる。

シミュレーションでは、 ρ の増加とともに、各粒子に対する相互作用の数は線形に増加し、計算時間の増大を引き起こす。よって多くの場合、 $\rho = 3$ 程度が適当であると考えられる。 $\rho = 3$ と設定する場合、水の DPD 粒子同士の斥力は $25 k_B T$ である。

数値積分

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。

$$\mathbf{F}_i = m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}. \quad (2.13)$$

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、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^3, \quad (2.14)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^3. \quad (2.15)$$

を得る。両式の和と差をとると、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^4, \quad (2.16)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t)^3. \quad (2.17)$$

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

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + \mathcal{O}(\Delta t)^4, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t)^2. \quad (2.19)$$

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、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t) &= \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{2\Delta t} \\ &= \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \right\} \\ &= \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t - \Delta t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{F}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \right\} \\ &= \frac{\mathbf{v}_i(t)}{2} + \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

式 (2.20) を変形することにより以下の式が得られる。

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2}. \quad (2.21)$$

また式 (2.16) から

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} + o((\Delta t)^3) \quad (2.22)$$

が得られる。式 (2.21), (2.22) 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、数値計算上は異なる。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。よって本論文では速度 Verlet 法を用いた。

計算手法

散逸粒子動力学 (DPD: Dissipative Particle Dynamics) 法 [85, 110] における粒子の運動は Newton の運動方程式から計算する。

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i \quad (2.23)$$

ここで $\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{f}, m$ はそれぞれ粒子の座標, 速度, 作用する力, 質量を表している。また i は粒子の番号のインデックス, t は時間である。粒子 i に作用する力 $\mathbf{f}_i$ は以下のように 3 つの項からなる。

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^C + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^D + \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (2.24)$$

ある粒子 i に着目して、他の粒子を j とすると、 $\mathbf{F}_{ij}^C$ は他の粒子から作用する保存力、 $\mathbf{F}_{ij}^D$ は他の粒子との運動量交換に起因する散逸力、さらに $\mathbf{F}_{ij}^R$ は粒子の熱運動を引き起こすランダム力である。式 2.24 における添字に関して、例えば $\mathbf{F}_{ij}^C$ は粒子 j が粒子 i に及ぼす力を意味する。つまり散逸粒子動力学法の中で力は保存力、散逸力、ランダム力の和 $\mathbf{f}_i$ として表される。他の粒子法との比較として MD 法を取り上げると、MD 法では式 2.24 に含まれる粒子間に作用する力は van der Waals 力や Coulomb 力等の保存力のみである。したがって、DPD 法は式の上では、MD 法にランダム力と散逸力を加えた形となっていることがわかる。

このランダム力と散逸力を加えることは、この手法における粗視化の考えをよく表している。単に空間的に粗視化していくつかの原子をまとめて 1 つの質点と考えるだけならば、これらの力は登場することはない。しかし粗視化は常に空間と時間の両方に適用される。DPD 法の場合、各々の散逸粒子に含まれる原子の配位は、十分に平衡化されていると仮定しているため、散逸粒子の運動よりも短い時間スケールに関しては、局所平衡が成り立っていないなければならない。よって散逸粒子の運動は、その中に含まれる多数の原子が運動した結果を統計的に表し、それらの粒子同士に働く力であり、散逸力は周囲の粒子や粒子内に含まれる原子による摩擦抵抗を表している。

次にそれぞれの力の表式を示す。まず保存力は、以下の式で表される。

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} -a_{ij} \left(1 - \frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_c} \right) \mathbf{n}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0, & |\mathbf{r}_{ij}| > r_c \end{cases}, \quad (2.25)$$

ここで a_{ij} は斥力の大きさを表すパラメータで、物質の性質を反映している。DPD 法では物質の情報を唯一のパラメータである。 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ で r_c はカットオフ距離である。この保存力は式の形からわかるように、斥力のみで引力としては働かない。これは粒子同士が重ならないようにするためであると考えられるが、モデルとして提案された段階ではこの式の形の物理的な意味は明確ではなかった。近年、Kinjo と Hyodo の研究によって、DPD の保存力は、粗視化したことによる散逸粒子内に含まれる原子の平均力として扱うことができることが明らかになった。そしてこれらの研究を基に、Kinjo と Hyodo は LJ 粒子を粗視化した計算を行ったところ、散逸粒子近傍では斥力のみが現れ、これは DPD 法の保存力と対応した。また散逸粒子の半径に相当する粗視化半径という考えを導入すると、この粗視化半径よりかなり遠いところでは引力としての力も存在した。しかしながら、この引力は斥力に比べると非常に小さいものであり、無視できる程のものであった。

次にランダム力および散逸力は以下のように与えられる。

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma \omega^R(|\mathbf{r}_{ij}|) \zeta_{ij} \Delta t^{-1/2} \mathbf{n}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0, & |\mathbf{r}_{ij}| > r_c \end{cases} \quad (2.26)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(|\mathbf{r}_{ij}|) (\mathbf{n}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{ij}) \mathbf{n}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0, & |\mathbf{r}_{ij}| > r_c, \end{cases} \quad (2.27)$$

ここで σ はノイズパラメータ、 ζ_{ij} はホワイトノイズ、 γ は摩擦に関するパラメータ、 $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$ である。

ランダム力は粒子の熱揺動によるランダムな運動を表し、系に運動エネルギーを与える。逆に散逸力は式 2.27 より、粒子同士が近づく場合には遠ざけるように、遠ざかる場合は引き戻すような力が働く。つまり粒子の運動を緩和させるように働き、ランダム力によって供給された運動エネルギーを減少させる。これは物理的には摩擦力に相当する。このランダム力と散逸力のバランスにより定温制御が実現されている。

Español と Warren は式 2.26 および式 2.27 の中の重み付け関数を揺動散逸定理を満たすように、重み付け関数 ω^R と ω^D は以下の式で関係付けられる [85]。

$$\omega^D(r) = [\omega^R(r)]^2 = \begin{cases} \left[1 - \frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{r_c}\right]^2, & |\mathbf{r}_{ij}| \leq r_c \\ 0, & |\mathbf{r}_{ij}| > r_c. \end{cases} \quad (2.28)$$

温度は他の粒子との運動量交換に起因する散逸力 $\mathbf{F}_{ij}^D$ 、さらに粒子の熱運動を引き起こすランダム力 $\mathbf{F}_{ij}^R$ でコントロールされる。式 2.28 に現れた係数 σ や γ 、重み付け関数 ω^R や ω^D はお互いに独立には決められず、次の関数を満足する必要がある。

$$\sigma^2 = 2\gamma k_B T, \quad (2.29)$$

ここで k_B は Boltzmann 定数、 T は温度である。

本論文でのシミュレーション計算式は

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) + \mathbf{F}_i^E \quad (2.30)$$

で、表される．式中の $\mathbf{F}^C$ はばね定数， $\mathbf{F}^D$ は散逸力， $\mathbf{F}^R$ はランダム力， $\mathbf{F}^E$ は外力である．

ポリマー間の結合を再現するために，調和ばね力 ($\mathbf{F}_{ij}^S$) が導入した．ばね力は次の式で表される．

$$\mathbf{F}_{ij}^S = -k_s (|\mathbf{r}_{ij}| - r_s) \mathbf{n}_{ij}, \quad (2.31)$$

ここで， k_s と r_s はそれぞればね定数と平衡結合距離を表す．

2.1.5 周期境界条件

本論文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、そのままセル外に出て、対面の相対する位置から入ってくる。そのイメージ図を図 2.2 に示す。図 2.2 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 2.2 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セル内に侵入する。

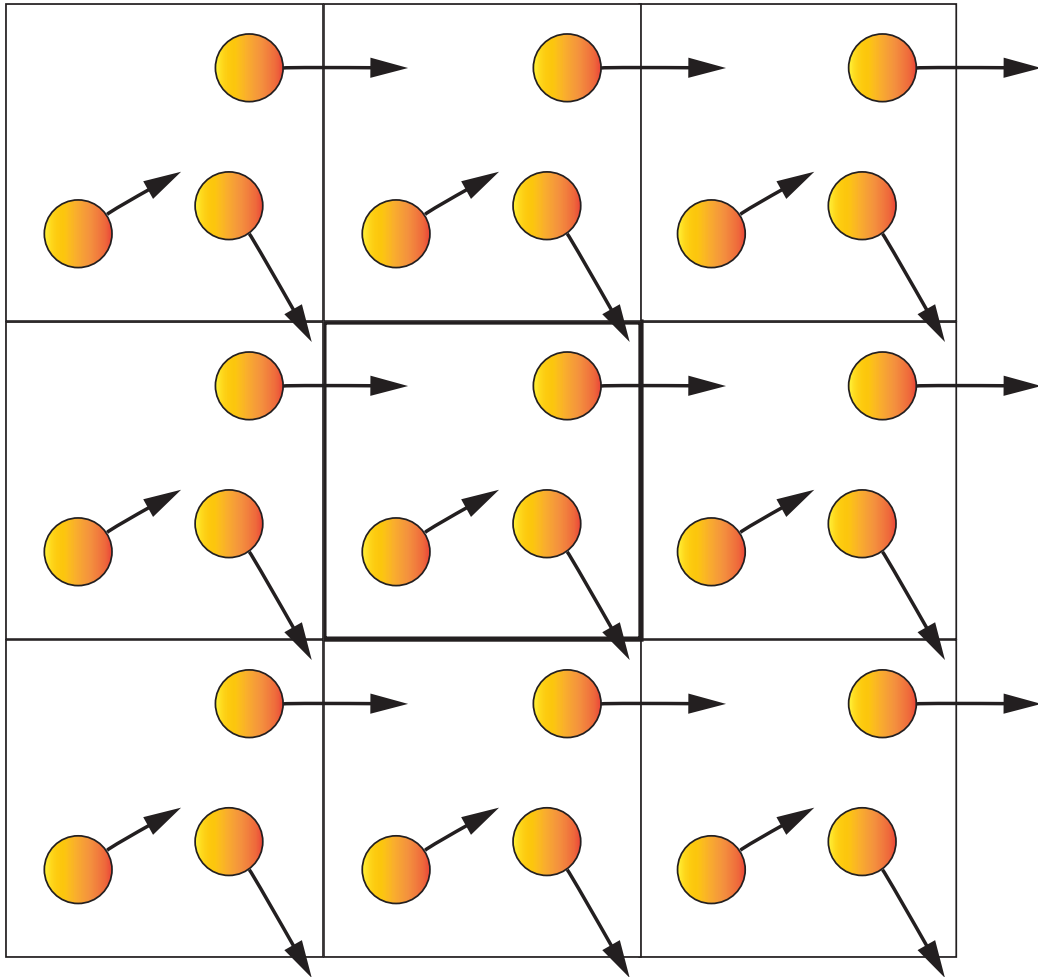


図 2.2 周期境界条件のイメージ図

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

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{\nu} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi(r_{i,j\nu}) \quad (2.32)$$

$$\mathbf{r}_{i,j\nu} = \mathbf{r}_i - (L\boldsymbol{\nu} + \mathbf{r}_j), \quad (2.33)$$

$$r_{i,j\nu} = |\mathbf{r}_{i,j\nu}| \quad (2.34)$$

となる. 第二項の ν についての和は, 以下の式で表される.

$$\sum_{\nu} = \sum_{\nu_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_2=-\infty}^{\infty} \sum_{\nu_3=-\infty}^{\infty} . \quad (2.35)$$

2.2 粗視化 MD 法

粗視化 MD シミュレーションにおいて, 各粒子にかかる力の合計は以下の式で表される.

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_c + \mathbf{F}_f + \mathbf{F}_r \quad (2.36)$$

$\mathbf{F}_c$ は粒子間の相互作用, bond による相互作用を表している. $\mathbf{F}_f$, $\mathbf{F}_r$ はそれぞれ散逸力と熱揺動を示している.

粗視化 MD シミュレーションにおける粒子同士の相互作用は一般に以下の式で表される.

$$U_{\text{LJ}}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r \leq r_{\text{cut}} \\ 0, & r > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (2.37)$$

ここで, r はビーズ間の距離, ϵ は相互作用, σ は LJ における単位長さ, r_c は相互作用のカットオフ長さである.

本研究では, ナノ粒子を 1 つの粒子で表現するために, 以下の式を適用した.

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-\Delta} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-\Delta} \right)^6 \right] \quad r < r_c + \Delta \quad (2.38)$$

また, 高分子の繋がりを表す bond の相互作用には, FENE ポテンシャルを使用する.

$$U_{\text{FENE}}(r) = \begin{cases} -\frac{k}{2} R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], & r \leq R_0 \\ \infty, & r > R_0 \end{cases} \quad (2.39)$$

ここで, k はバネ定数, R_0 は平衡長である. 鎖が交差するのを防ぐために, $k = 30\epsilon/\sigma^2$ および $R_0 = 1.5\sigma$ の値を使用する.

また, F_f , F_r は以下の式で表される.

$$F_i^f = -\zeta \frac{\partial r_i}{\partial t} \quad (2.40)$$

$$F_i^r = W_i(t) \quad (2.41)$$

ζ は摩擦係数である. また, $W_i(t)$ は散逸揺動定理により, 以下のように示される.

$$\langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle = 2k_B T m \zeta \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (2.42)$$

また, $k_B T$ はボルツマン定数である.

第 3 章

グラフトナノ粒子の自己集合

本章では、閉じ込め系におけるグラフトナノ粒子の自己集合に関する結果を述べる。はじめに、3.1.1 節において DPD 法の外力である固体壁面との相互作用について説明し、続いて 3.1.2 節でシミュレーションに用いるモデルを説明する。3.2 節で壁面性質、グラフト粒子長さ、ナノチューブ径が自己集合構造の変化について議論し、最後に 3.3 節で結論を述べる。

本章の図の一部は、Sato *et al.*, “Self-assembly of polymer-tethered nanoparticles with uniform and Janus surfaces in nanotubes”, *Soft Matter*, vol. 17, pp. 4047-4058, 2021. Sato *et al.*, “Effect of chemical design of grafted polymers on the self-assembled morphology of polymer-tethered nanoparticles in nanotubes”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 33, pp. 365404, 2021. に掲載されている図を使用している。

3.1 計算条件

3.1.1 固体壁面が存在する (閉じ込め系) を扱った DPD シミュレーション

本節では、DPD 法における壁面のシミュレーション手法について示す。DPD 法における壁面の取り扱い方法は大きく分けて 2 種類存在する。1 つは外力を加えることによってスムーズな構造の無い壁面を作成する方法、もう 1 つは壁を置きたい位置に DPD 粒子を配置し、構造を持った壁を作成する方法である。本研究では前者の外力を加えることで壁面を作成する方法を採用した。壁面ポテンシャル関数は DPD の保存力を全ての粒子に対して積分することによって構築される [111]。その結果、閉じ込められた粒子に働く力は、

$$\mathbf{F}_i^E = \begin{cases} \frac{1}{6}\pi\rho_{\text{wall}}a_{\text{wall,p}}(-R^4 + 2R^3 - 2R + 1)\frac{\mathbf{R}}{R}, & R \leq r_c \\ 0, & R > r_c, \end{cases} \quad (3.1)$$

で表される [112]。ここで、 ρ_{wall} は壁の数密度、 $a_{\text{wall,p}}$ は壁と粒子との相互作用パラメータ、 $\mathbf{R}$ は壁から粒子への垂直なベクトル、 $R = |\mathbf{R}|$ である。この壁モデルを使用して、界面活性剤水溶液や DMPC 水溶液、コレステロール水溶液、コロイド粒子をナノチューブに閉じ込めた時の DPD シミュレーションが行われている [112–114]。DPD 法では、 $a_{\text{wall,p}}$ を変更することで、親

水や疎水などの相互作用を容易に表現することが可能である。

3.1.2 計算対象

本研究に用いた粒子モデルを図 3.1 に示す。本研究では、ナノチューブ内に閉じ込めたグラフトナノ粒子の自己集合構造を調査するため、準一次元 (Q1D) システムを再現する。Q1D システムとは 1 方向にのみ無限の広がりを持ち、その他の方向は距離が制限されたシステムである。ナノ粒子は格子定数 $a = 0.73$ の 2,317 個の DPD ビーズで構成され、直径は $6.0 r_c$ である。また、グラフトポリマーの数 (N_g) は 87 本であり、グラフト密度 (σ) は、

$$\sigma = \frac{N_g}{\pi(2R_{NP})^2} = 0.77r_c^{-2} \quad (3.2)$$

で表される。本研究で用いるグラフトポリマーは、溶媒の親和性を変更することで親水性 (HI) と疎水性 (HO) の 2 種類の化学的性質を表現する。また、グラフトポリマーの種類は親水、疎水、ジブロック (HI-HO)、ジブロック (HO-HI) の 4 種類であり、それぞれ 6 つのビーズで構成される (図 3.1)。ナノチューブの半径 (R_{NT}) とナノ粒子半径 (R_{NP}) の比を L として $L = 1.1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.333, 3.5$ の 7 つのパターンを、ナノチューブ壁面は親水性、疎水性の 2 パターンを検討した。また、ナノチューブ内はすべて水粒子 (Sol) で満たされている。

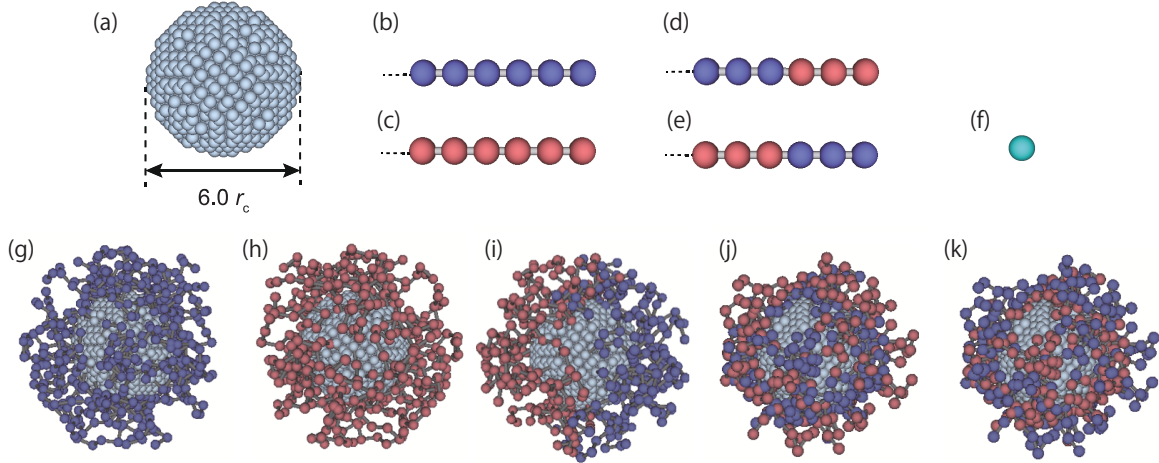


図 3.1 シミュレーションモデル. (a) NP. (b) 親水性グラフトポリマー. (c) 疎水性グラフトポリマー. (d) ジブロックグラフトポリマー (HI-HO). (e) ジブロックグラフトポリマー (HO-HI). (f) 水粒子 (Sol). Polymer-tethered NP model: (g) 親水性グラフトナノ粒子, (h) 疎水性グラフトナノ粒子, (i) ヤヌスグラフトナノ粒子. (j) ジブロックグラフトナノ粒子 (HI-HO). (k) ジブロックグラフトナノ粒子 (HO-HI).

各 DPD ビーズの相互作用を表 3.1 に示す.

表 3.1 DPD ビーズの相互作用パラメータ a_{ij} ($k_B T/r_c$ unit)

	NP	HI	HO	Sol
NP	25	25	100	25
HI	25	25	100	25
HO	100	100	25	100
Sol	25	25	100	25

また, DPD ビーズと壁面の相互作用を表 3.2 に示す.

表 3.2 DPD ビーズと壁面の相互作用パラメータ a_{wall} ($k_B T/r_c$ unit)

	NP	HI	HO	Sol
Hydrophilic wall	25	25	70	25
Hydrophobic wall	70	70	25	70

高い圧力による NT 壁面への溶媒の浸透を回避するため, $\rho_{\text{wall}} = 10.0$ と定義した. シミュレーション系内の DPD ビーズの総数は 59,826 個であり, そのうち 52,944 個の DPD ビーズがグラフトナノ粒子を構成する. シミュレーション系には合計 24 個のグラフトナノ粒子を配置し, 残りの 6,882 個のビーズを水粒子として扱う. ノイズ振幅 σ , 摩擦係数 γ , はそれぞれ 3.0 と 4.5 である. シミュレーションの初期構造はランダムに配置され, 周期境界条件は NT の長軸 (z) 方向に適用する.

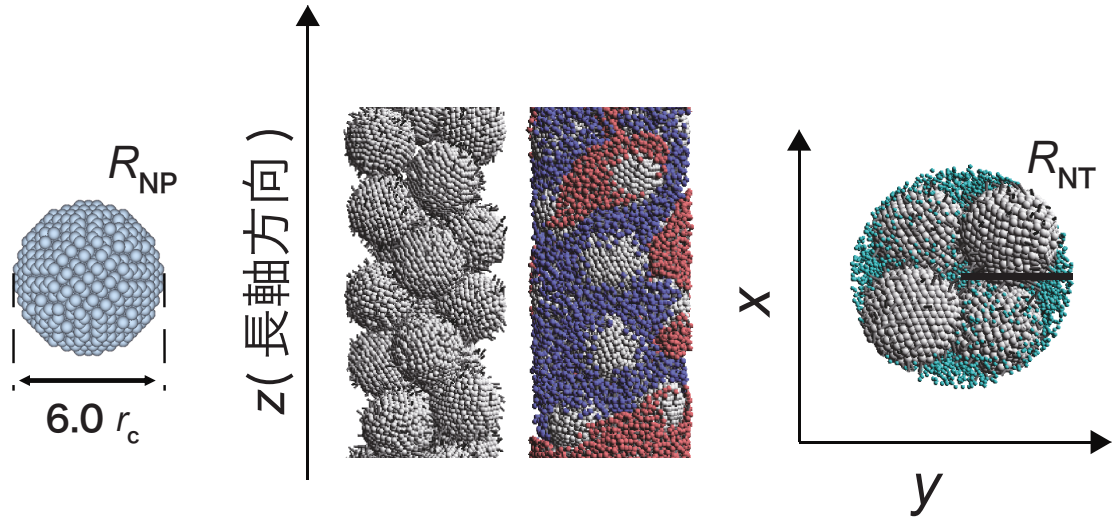


図 3.2 Q1D システム

3.2 結果および考察

3.2.1 親水壁面における閉じ込め

親水壁面における親水性グラフトナノ粒子

まず、親水性 NT 内におけるグラフトポリマーの化学的性質によるグラフトナノ粒子の相挙動について調査した。図 3.3 は、親水性 NT に親水性グラフトナノ粒子が閉じ込められた系の定性的な相図であり、挿入図は平衡状態の代表的なスナップショットを示す。

図 3.3 の強い閉じ込め ($L \leq 1.5$) においては、低圧の場合でも NP の親水性グラフトポリマー同士が接触し、相互作用している。さらに、 $L = 1.1$ の特に強い閉じ込め下においては、圧力 P_z の上昇に伴い、NP 間の距離は減少した (Fig. 3.3 a1)。 $L = 1.5$ では、 $L = 1.1$ と比較して、NT の半径が大きいので、圧力 (P_z) の増加に伴って、NP は NT の軸方向に交互に整列する構造を示す (Fig. 3.3 a2)。これらの構造は通常の NP を閉じ込めた系においても報告されており、NT 径 (R_{NT}) と NP 径 (R_{NP}) が同程度の場合、粒子配列の自由度が低い事によって形成される構造である。

一方で、弱い閉じ込め下 $L \geq 2.0$ で低い圧力 ($P_z \lesssim 0.04$ MPa) の場合では、NP の NT 内での

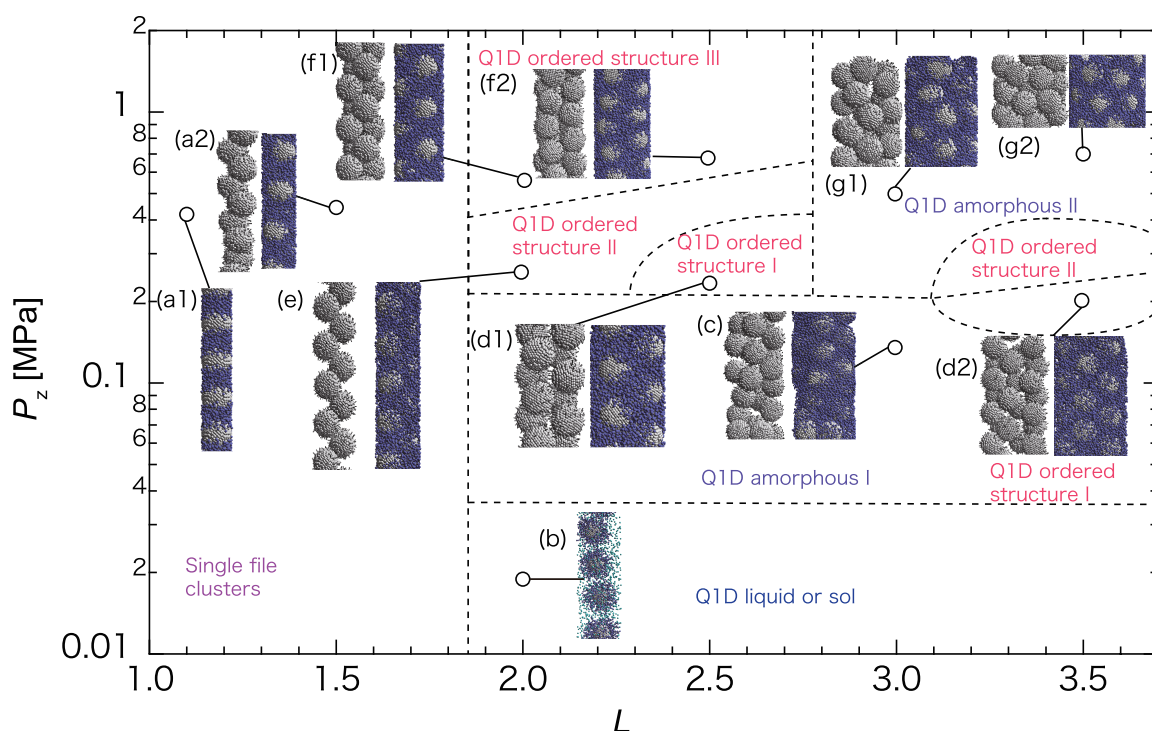


図 3.3 親水性 NT に閉じ込められた親水性グラフトナノ粒子溶液の模式的な相図. 縦軸は軸方向の圧力 P_z , 横軸は比 L .

自由度が増加したため, NP は液体のような挙動を示す. これは強い閉じ込めにおいて観察された構造 (Fig. 3.3 a1) とは異なる結果であり, さらに $L \geq 3.0$ においては, より分散の値が大きくなった (Fig. 3.3 b). 軸方向の圧力が $0.04 \leq P_z \leq 0.2$ MPa の場合, 弱い閉じ込め下 ($L \geq 2.0$) においても, グラフトポリマー同士の干渉によって Q1D amorphous I が形成される (Fig. 3.3 (c)). より高い圧力 ($P_z \geq 0.2$ MPa) では, 3 種類の Q1D ordered structures が観察された.

Q1D ordered structure の分類には, 動径分布関数 (RDF) を用いた. 図 3.4 は NP の動径分布関数であり, 2 つのピークを確認することができる. ここで観察されたピーク位置はそれぞれ, NP の特徴長さ ($6.0 r_c$) とグラフトポリマーを含めた特徴長さ ($8.0 r_c$) と一致しており, これらは明確なピークを有することから, 規則的な構造であると言える.

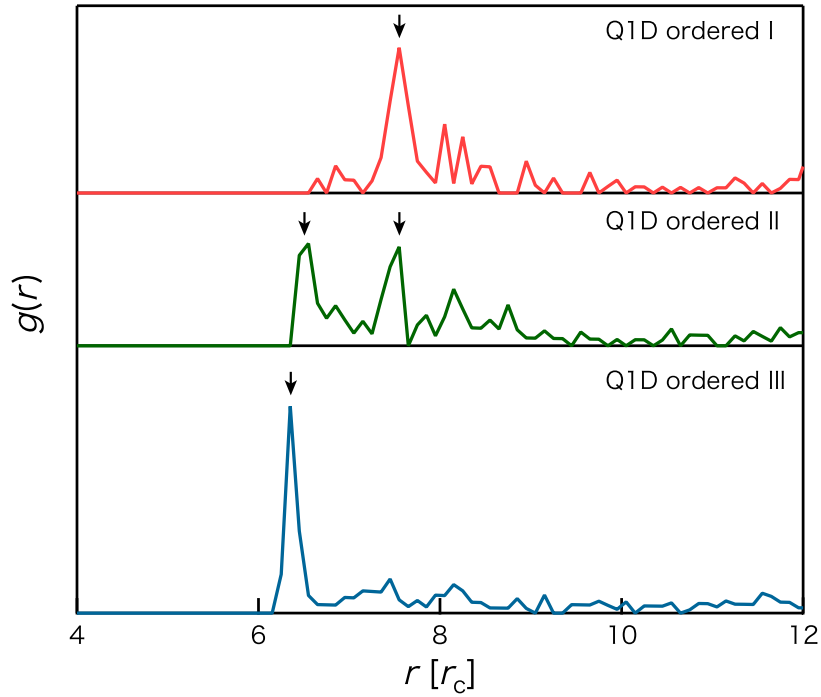


図 3.4 $L = 2.5$ でナノチューブに閉じ込められたグラフトナノ粒子溶液の代表的な動径分布関数 (RDF).

また、NP 中心間の距離が $8 r_c$ 以下のものを隣接している粒子と定義して配位数 (N_c) を計算し、Q1D ordered structure と Q1D amorphous の分類を行った (図 3.5). 配位数は規則的な構造 (Q1D ordered structure) の場合、構造の遷移によって変化するが、同じ構造の場合、一定の配位数を示す. 一方でアモルファス (Q1D amorphous) の場合、軸方向の圧力変化に応じて変動する.

上記の分類手法によって図 3.3 を分類すると、 $L \geq 2.0$ で $0.2 \leq P_z \leq 0.4$ MPa の条件下において、Q1D ordered structures II が形成される. 同様に、 $P_z \geq 0.4$ MPa の条件下では、Q1D ordered structures II から Q1D ordered structures III への構造の遷移が確認できる. これは高い圧力により、グラフトポリマーの特性長さによる影響が消失したためと考えられる (図 3.3 f1).

$L = 2.5$ の場合、まず Q1D ordered structures I が形成され、次に Q1D ordered structures II を経て、Q1D ordered structures III へと自己集合構造が遷移した.

弱い閉じ込め下 ($L \geq 3.0$) の場合、圧力 (P_z) の増加に関係なく、主に Q1D amorphous II が形成される (図 3.3 g1-g2). ただし、 $L \geq 3.333$ の場合、Q1D ordered structures I, Q1D ordered structures II の構造が $0.15 \leq P_z \leq 0.4$ MPa の圧力範囲で観察された.

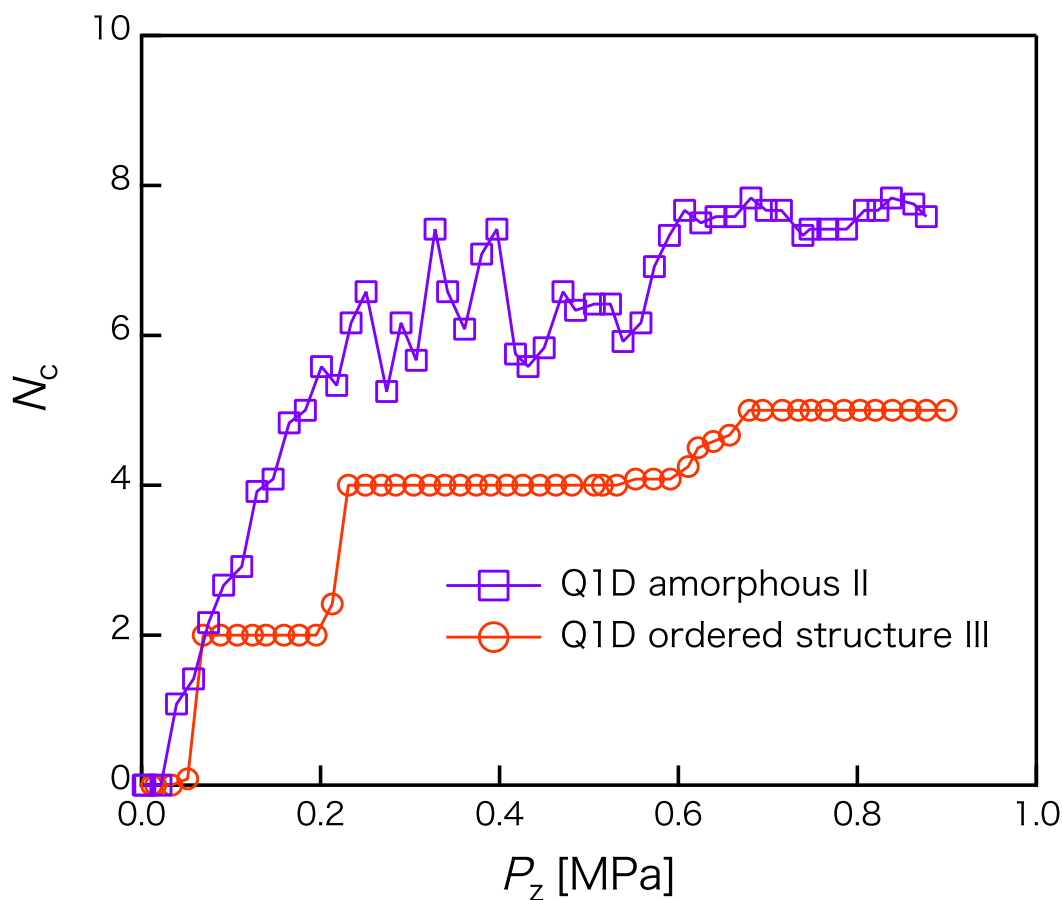


図 3.5 親水性ナノチューブに閉じ込められた疎水性グラフトナノ粒子溶液における配位数の代表的な軸方向圧力変化.

親水壁面における疎水性グラフトナノ粒子

図 3.6 は、親水性 NT に疎水性グラフトナノ粒子が閉じ込められた系の定性的な相図であり、挿入図は平衡状態の代表的なスナップショットを示す。 $L \leq 1.5$ において全ての圧力下で、親水性グラフトナノ粒子の場合 (図 3.3) と同様に single-file clusters が形成された。よって強い閉じ込め下 ($L \leq 2.0$) においては、圧力差による構造の遷移は確認できない。 $L \geq 2.0$ および $P_z \leq 0.04$ MPa の場合は、図 3.3 と同様に Q1D liquid or sol が確認される。また、Q1D ordered structure は $P_z \leq 0.1$ MPa においても観察される。これは親水性グラフトナノ粒子の場合と比較して、かなり低い圧力範囲での形成となっており、 $L = 2.5$ においてその傾向は顕著である。 $2.0 \leq L \leq 2.5$ においては、Q1D ordered structure II (図 3.6e1,e2) が観察された。さらに、 $L \geq 2.5$ では 2 種類の Q1D ordered structure が形成された。はじめに、 $0.1 \leq P_z \leq 0.2$ MPa で Q1D ordered structure I が形成され (図 3.6d1, d2), $0.2 \leq P_z \leq 0.4$ MPa で Q1D ordered structure II (図 3.6 e1-e3) が形成される。その後、Q1D amorphous II が形成されるが、親水性グラフトナノ

ノ粒子の場合とは異なり, Q1D ordered structure III は形成されない.

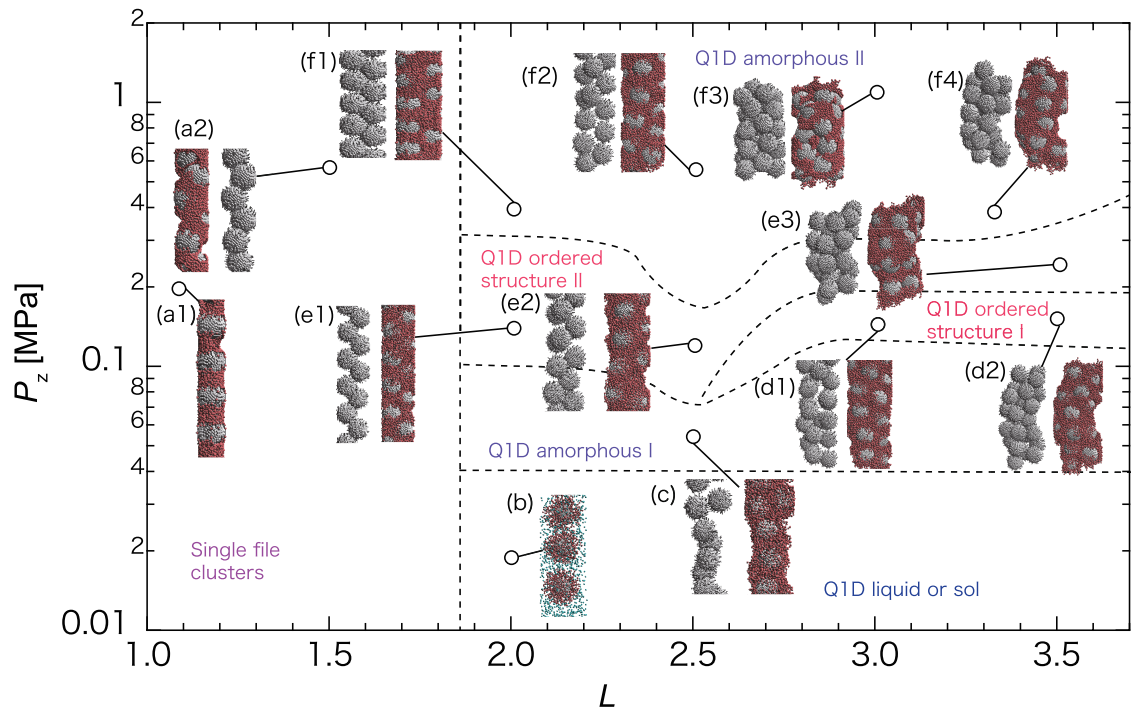


図 3.6 親水性 NT に閉じ込められた疎水性グラフトナノ粒子溶液の模式的な相図. 縦軸は軸方向の圧力 P_z , 横軸は比 L .

親水壁面におけるヤヌスグラフトナノ粒子

図 3.7 は、親水性 NT にヤヌスグラフトナノ粒子が閉じ込められた系の定性的な相図であり、挿入図は平衡状態の代表的なスナップショットを示す。 $L \leq 1.5$ において、親水性グラフトナノ粒子、疎水性グラフトナノ粒子と同様に single file clusters が確認された。 $L \geq 2.0$ かつ $P_z \leq 0.2$ MPa の条件では、水粒子のクラスター構造の影響により自己集合構造に歪みが生じる (図 3.6 d1,d2,e2)。しかし圧力が上昇 ($P_z \geq 0.3$ MPa) すると、これらの歪みは解消される。 $L = 3.0$ の場合、Q1D Ordered Structure I が形成され、グラフトポリマーの配列に二重らせんの規則性が確認された (図 3.6 d2,f3)。

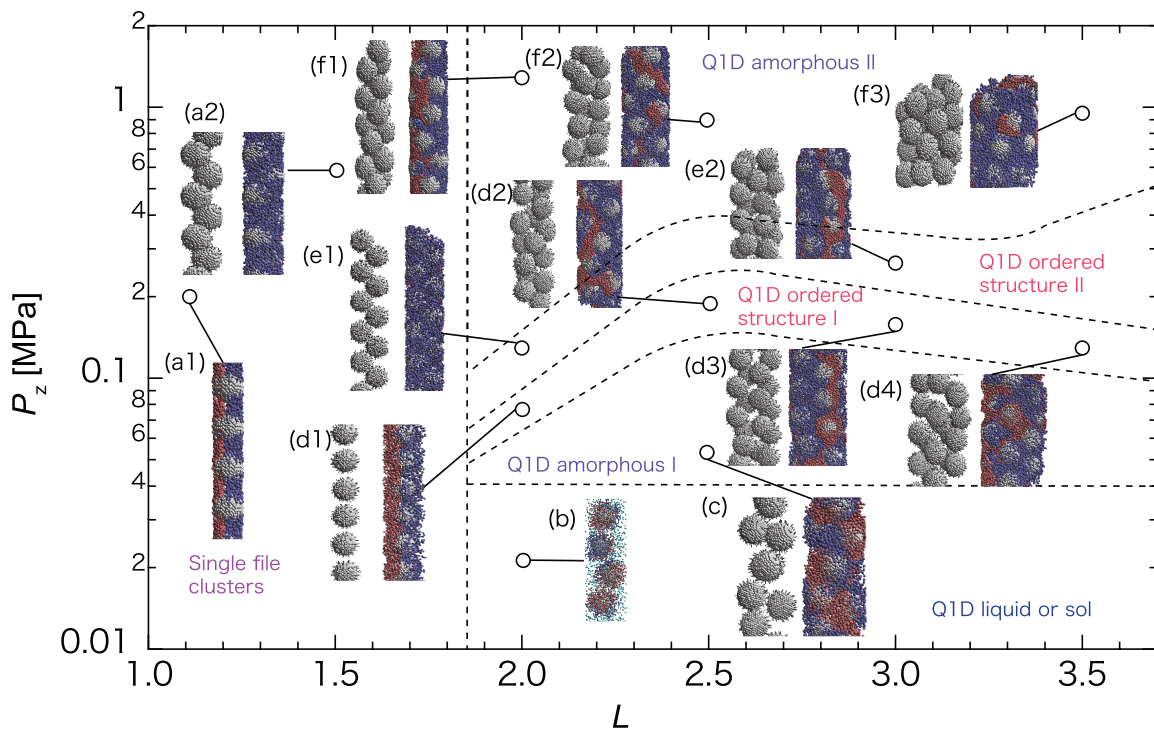


図 3.7 親水性 NT に閉じ込められたヤヌスグラフトナノ粒子溶液の模式的な相図。縦軸は軸方向の圧力 P_z ，横軸は比 L 。

3.2.2 疎水壁面における閉じ込め

疎水壁面における親水性グラフトナノ粒子

図 3.8 は、疎水性 NT に親水性グラフトナノ粒子が閉じ込められた系の定性的な相図であり、挿入図は平衡状態の代表的なスナップショットを示す。 $L \leq 1.5$ の場合、図 3.8 a1,a2 に示すように single file clusters を形成する。 $L \geq 2.0$ では Q1D ordered structure の形成される圧力範囲が親水壁面による閉じ込め (図 3.3) と異なる形態を示す。また、Q1D ordered structure III ではねじれ構造を形成した (図 3.8 f1)。 $L = 2.5$ の場合、図 3.8 d1,f2 に示すように、NP が十字線上に規則的に配列された構造が形成される。このような規則的な構造は、NT に閉じ込められたジブロックまたはトリブロック NP 溶液でも観察されている [42,43]。さらに、Q1D ordered structure I が $L = 3.0$ の狭い圧力範囲で観察され、同様に Q1D ordered structure II,III は比較的低い圧力で形成される。 $L \geq 3.0$ では、Q1D ordered structure II の範囲は狭く、これは親水性グラフトナノ粒子に共通する特徴である。

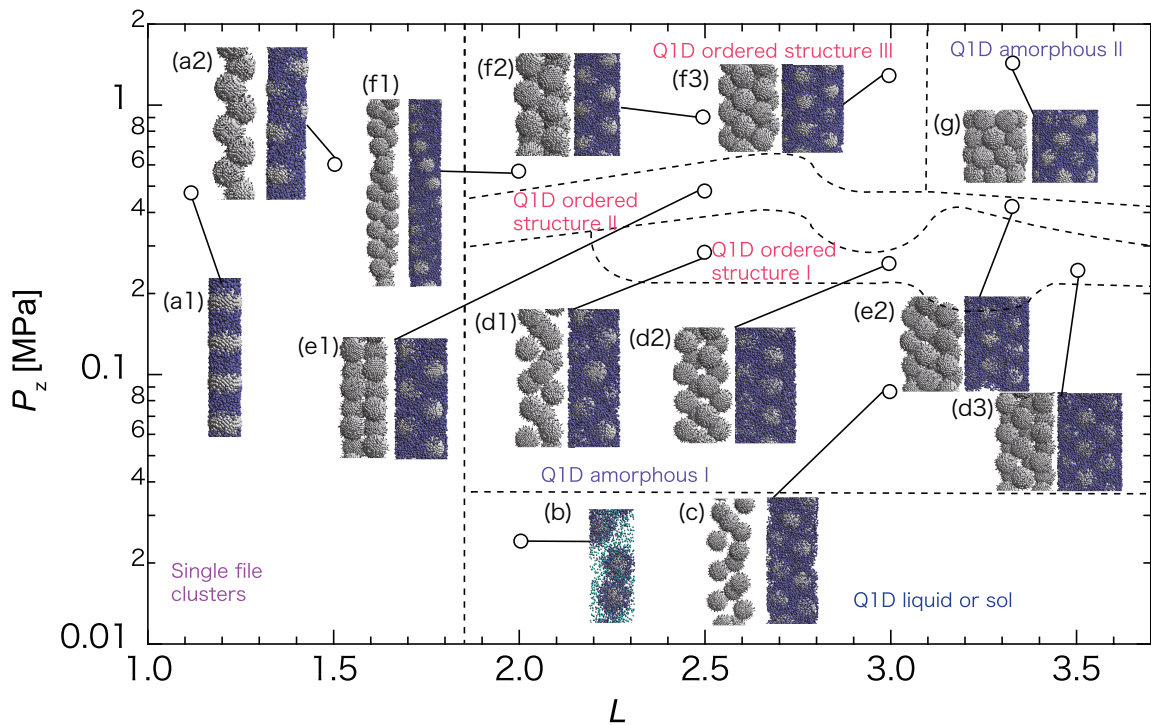


図 3.8 疎水性 NT に閉じ込められた親水性グラフトナノ粒子溶液の模式的な相図。縦軸は軸方向の圧力 P_z 、横軸は比 L 。

疎水壁面における疎水性グラフトナノ粒子

図 3.9 は、疎水性 NT に親水性グラフトナノ粒子が閉じ込められた系の定性的な相図であり、挿入図は平衡状態の代表的なスナップショットを示す。強い閉じ込め下 ($L \leq 1.5$) ではその他のモデルと同様に Single file clusters が形成される。一方、弱い閉じ込め条件 ($L \geq 2.0$) では、Q1D ordered structure I, II が形成された。特に、 $L = 2.0$ では、弱い圧力下 ($P_z \leq 0.06$ MPa) においても規則的な構造が形成された。さらに、親水壁面における疎水性グラフトナノ粒子とは異なり、水粒子が系に一様に広がるのではなく、クラスター構造を形成した。その結果、形成される自己集合構造は水粒子のクラスターを含む歪んだ構造を形成する。圧力が高くなると水分子のクラスターが大きくなり、NP はこのクラスターを避けるように自己集合構造を形成する (図 3.9 d1,e2,f3)。この水粒子のクラスターの存在により、親水性グラフトナノ粒子と疎水性グラフトナノ粒子の間の相挙動に、より高い圧力下 ($P_z \geq 0.1$ MPa) において明確な違いが観察された。 $L \geq 2.0$ および $0.1 \leq P_z \leq 0.4$ MPa では、Q1D ordered structure I が形成された。また、親水性グラフトナノ粒子と比較すると、より低い圧力、特に $L = 2.5$ で Q1D amorphous I から Q1D ordered structure II への形態転移が見られた。 $2.0 \leq L \leq 2.5$ では、図 3.9 e1,e2 に示すように、Q1D ordered structure II が形成された。 $L \geq 2.5$ では、軸圧の増加とともに 2 種類の Q1D ordered structure が形成される。 $0.1 \leq P_z \leq 0.2$ MPa において Q1D ordered structure I が形成された (図 3.9 d1,d2)。その後、 $0.2 \leq P_z \leq 0.4$ MPa において Q1D ordered structure II が形成される。 $L \geq 2.0$ と $P_z \leq 0.4$ MPa では、 L の値に応じていくつかの Q1D amorphous II が形成された (図 3.9 f1-f4)。一方で親水性グラフトナノ粒子とは対照的に、Q1D ordered structure III は形成されない。つまり疎水性グラフトナノ粒子溶液では、 $L \geq 3.0$ の疎水性 NT に閉じ込められた際に、特に大きな水クラスターが観察される (図 3.9 d2,e3,f4)。

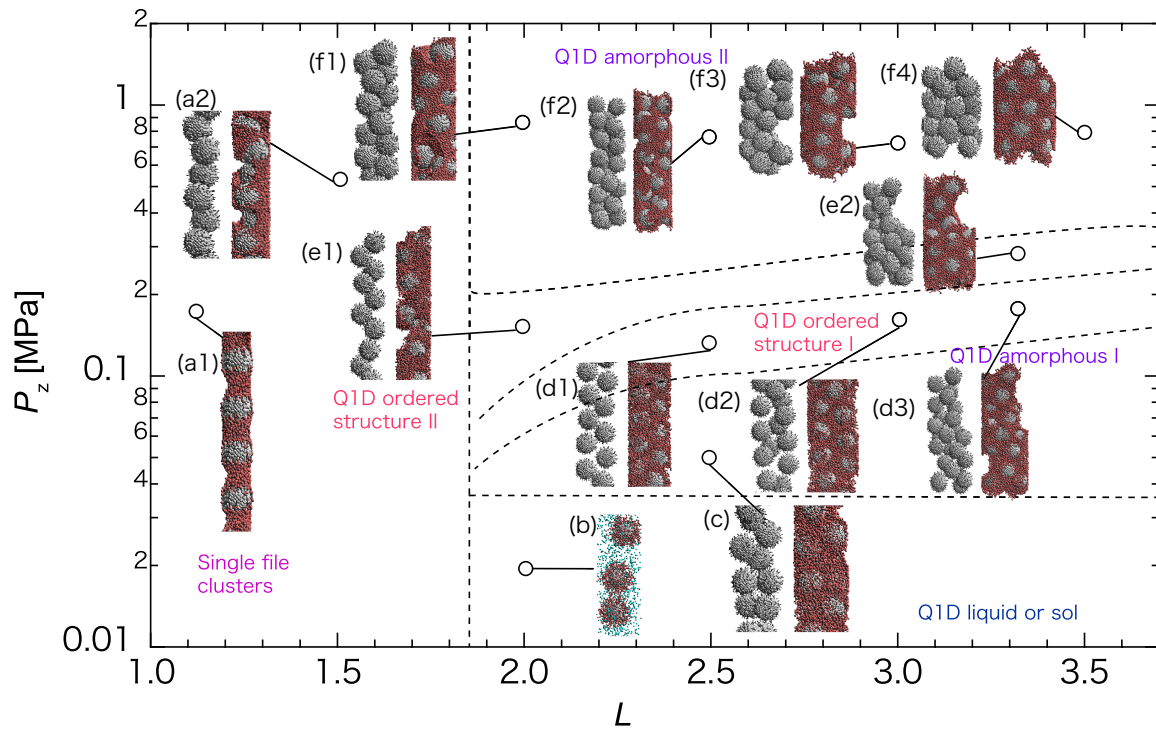


図 3.9 疎水性 NT に閉じ込められた疎水性グラフトナノ粒子溶液の模式的な相図. 縦軸は軸方向の圧力 P_z , 横軸は比 L .

疎水壁面におけるヤヌスグラフトナノ粒子

図 3.10 は、疎水性 NT に親水性グラフトナノ粒子が閉じ込められた系の定性的な相図であり、挿入図は平衡状態の代表的なスナップショットを示す。親水性 NT で観察されたものと同様の相 (Single file clusters) が弱い閉じ込めの条件下 ($L \leq 1.5$) で形成された。 $L \geq 2.0$ の低い圧力下では、水クラスターの形成に起因すると思われる構造歪みが生じたが (図 3.10 d1,d2,e2), 圧力が上昇するにつれて ($P_z \gtrsim 0.3$ MPa), これらの歪みは解消されることが確認された。また, $L = 3.0$ では Q1D ordered I が形成され、同時にグラフトポリマーの配列に二重らせんの規則性が観察された (図 3.10 d2,f3)。

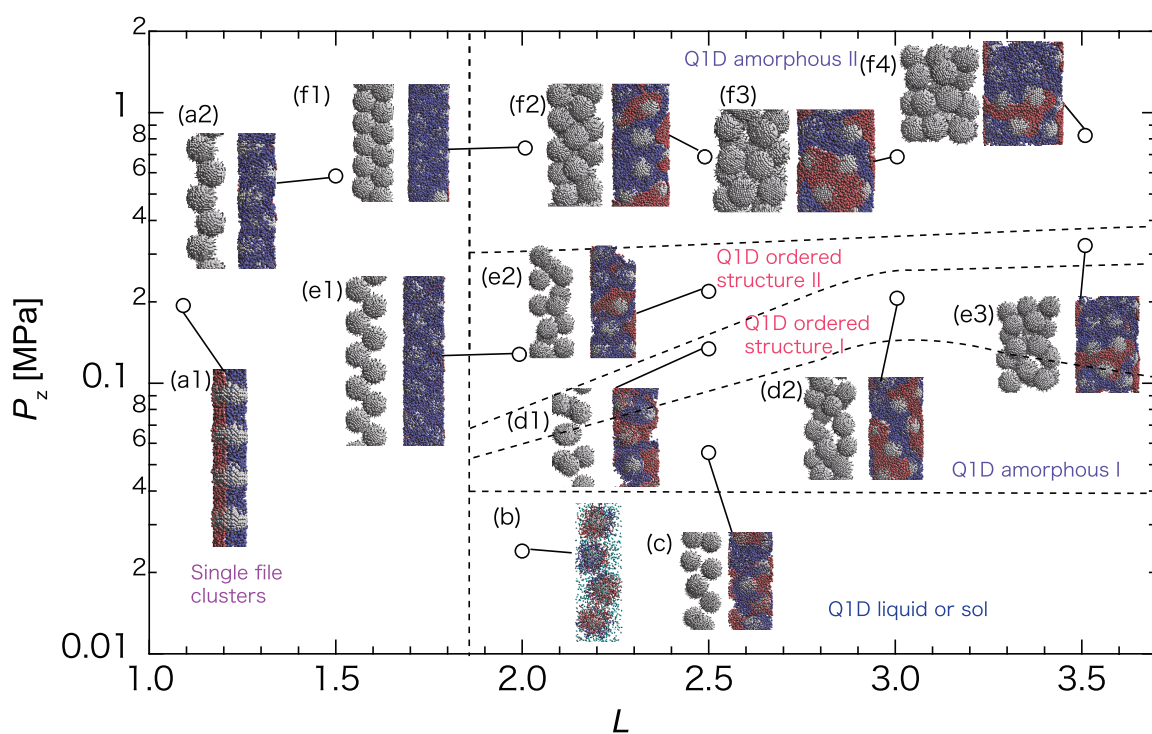


図 3.10 疎水性 NT に閉じ込められたヤヌスグラフトナノ粒子溶液の模式的な相図。縦軸は軸方向の圧力 P_z , 横軸は比 L 。

3.2.3 ジブロックポリマーグラフトナノ粒子による自己集合構造の制御

強い閉じ込めによる自己集合 ($L \leq 1.5$)

グラフトポリマーの化学的性質が自己集合構造について与える影響について検討するため、ジブロックポリマーを用いたグラフトナノ粒子についてシミュレーションを実施した。はじめに、強い閉じ込め下 ($L = 1.5$) におけるグラフトナノ粒子の自己集合構造を調査した。図 3.11 はグラフトポリマーのモデル (homo-HI (上段), HI-HO ジブロック (中段), HO-HI ジブロック (下段)) に応じて NT ($L = 1.5$) に閉じ込められたグラフトナノ粒子溶液の模式的な相図である。縦軸は NP 表面にグラフトするグラフトポリマーの種類、横軸は圧力 (P_z) を表す。

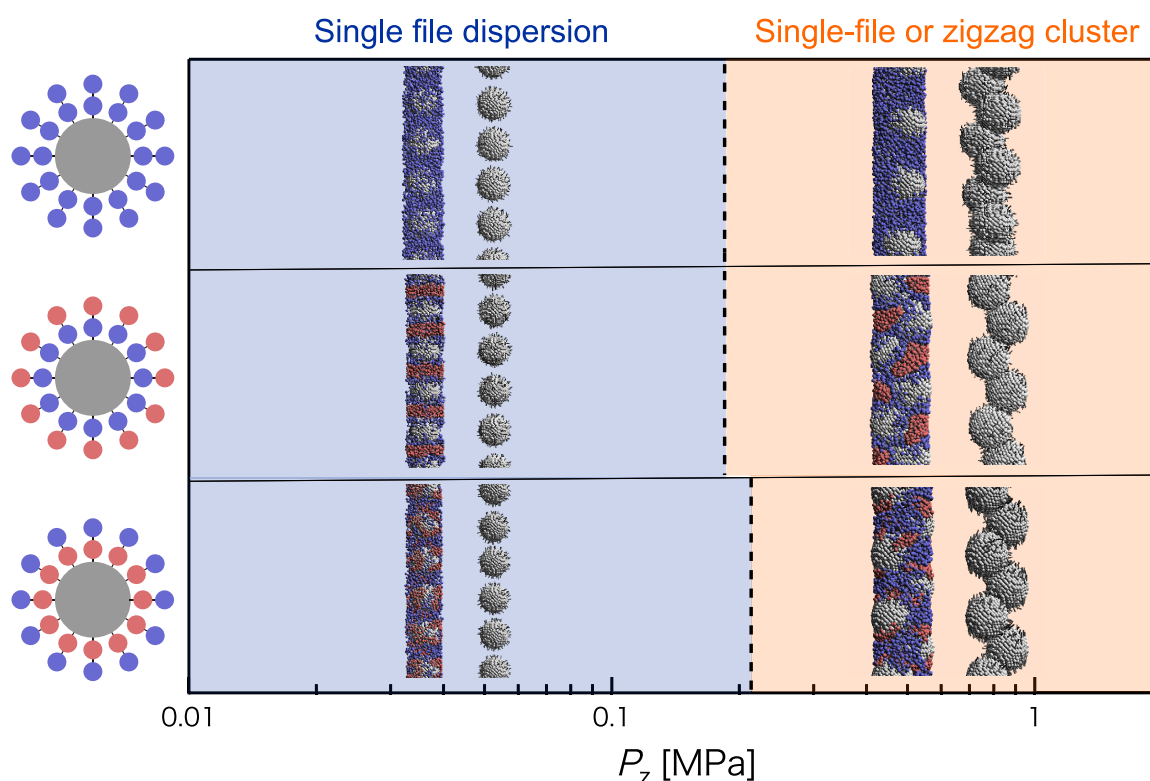


図 3.11 $L = 1.5$ の場合の NT に閉じ込められたグラフトナノ粒子溶液の模式的な相図

強い閉じ込め下では、グラフトポリマーの種類は自己集合構造に影響を与えず、常に Single file clusters を形成する。その中でも 2 つの構造に分類可能であり、Single file dispersion と Single file or zigzag cluster に分けられる。これらの構造は動径分布関数 (RDF) と配位数 (N_c) によって分類を実施した。Single file dispersion は図 3.11 に示すように比較的低い圧力下で観察された。この構造ではすべてのグラフトナノ粒子がモノマーとして存在するため、平均配位数 (N_c) は 0 である (図 3.12)。一方で圧力 (P_z) が増加すると、各グラフトナノ粒子の粒子間距離も短くなるため、一定の圧力に達した場合 NP 同士が接触する。このとき、NP は上下に隣接している NP

と同時に接触するため、配位数 (N_c) は 0 から 2 に急速に増加する (図 3.12). 圧力 (P_z) がさらに増加すると, zigzag cluster が形成される. この zigzag cluster は強い閉じ込め下においてグラフトポリマーの有無に関わらず形成される. また, zigzag cluster からさらに圧力 (P_z) を高めることで構造にねじれが発生し, らせん状の zigzag cluster が形成される.

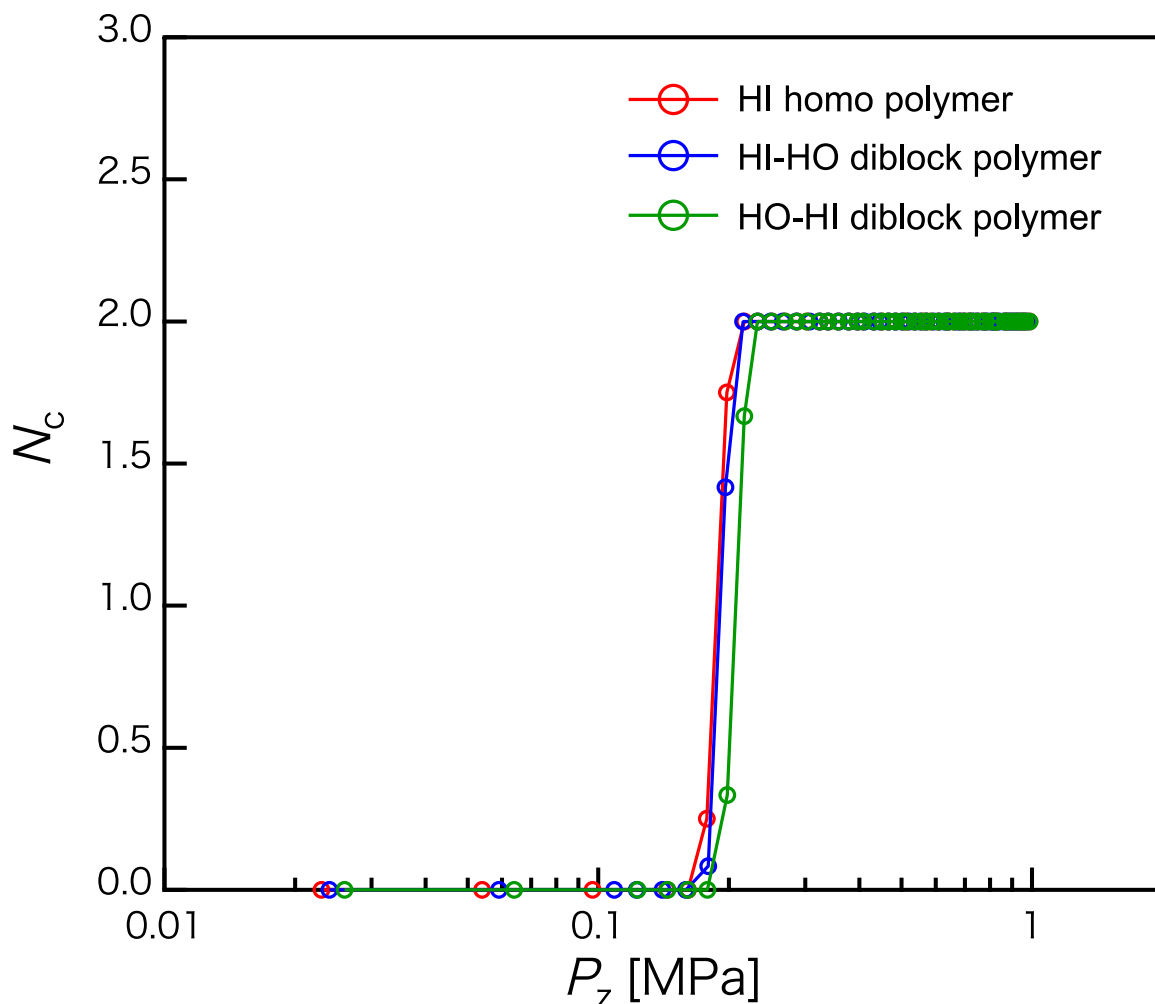


図 3.12 3 種類のグラフトナノ粒子溶液における軸圧力 P_z に対する配位数 N_c の変動

強い閉じ込め下 ($L \leq 1.5$) における自己集合構造はグラフトポリマーの性質に関わらず形成されるが, 構造形成に必要な圧力 (P_z) はグラフトポリマーの種類によって異なっている. HO-HI ジブロックグラフトナノ粒子では, その他の NP と比較してわずかに高い圧力で zigzag cluster が形成される. これは構造の安定性によって説明が可能である. 図 3.13 は HI-HO と HO-HI のポリマーをグラフトしたグラフトナノ粒子の Potential Energy の圧力変化を示している. zigzag cluster が形成される 0.25 MPa 近辺において, HO-HI モデルの Potential Energy は HI-HO モデルと比較して急激に上昇する. これは HI-HO モデルではグラフトポリマーが明確に相分離し, 規則的な構造を形成するのに対し, HO-HI モデルでは NP 表面付近に疎水性ポリマーが存在す

るため溶液中で規則的な構造の形成が困難であるためである．これによって HO-HI モデルでは zigzag cluster の構造安定性が低く，構造形成に必要な圧力が高いことを示している．

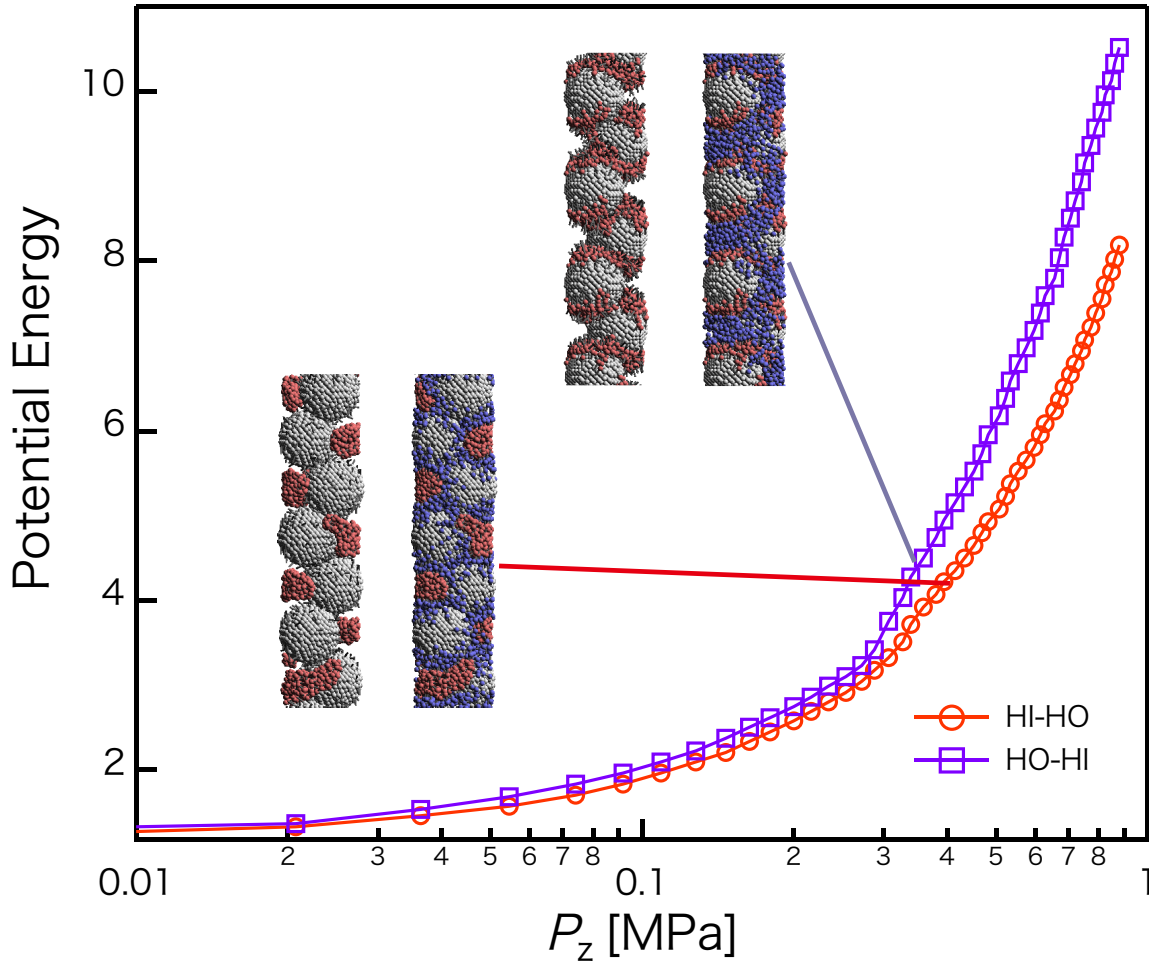


図 3.13 $L = 1.5$ における HI-HO と HO-HI モデルのポテンシャルエネルギーの圧力変化

各グラフトナノ粒子についてグラフトポリマーの末端間距離を解析した結果，HI-homo，HI-HO，HO-HI モデルの各距離は 2.3，3.0，2.5 であった．これより HI-homo モデルが，他のモデルと比較して最短であることがわかる．これは，ジブロックポリマーはミクロな相分離によって全体が引き伸ばされるのに対し，HI-homo ポリマーは水溶液中に自由に配置することが可能なためである．

弱い閉じ込めによる自己集合 ($L \geq 2.0$)

次に、弱い閉じ込め下 ($L \geq 2.0$) におけるグラフトナノ粒子の自己集合構造について調査を行う。図 3.14 はグラフトポリマーのモデル (homo-HI (上段), HI-HO ジブロック (中段), HO-HI ジブロック (下段)) に応じて NT ($L = 3.5$) に閉じ込められたグラフトナノ粒子溶液の模式的な相図である。縦軸はグラフトポリマーの種類、横軸は圧力 (P_z) を表す。弱い閉じ込め下において、全てのポリマーモデルで 5 つの自己集合構造が観察された。低い圧力の場合に出現する Liquid or sol は NP 同士が干渉しない構造であり、NP は液体のように振る舞う。Liquid or sol では、グラフトポリマーによる干渉が存在しないため全てのモデルの同じ圧力下で出現する。圧力 (P_z) が増加すると、NP はグラフトポリマーを介して相互作用し始め、Q1D amorphous I (Amor.I) を形成する。Amor.I から Q1D ordered structure I (OS I) へと構造が遷移する際の圧力はグラフトポリマーのモデルによって異なる。OS I を形成する際、HO-HI モデルの NP において最も低い圧力 (0.4 MPa) で形成される。次に、 $0.2 \leq P_z \leq 0.5$ MPa の圧力範囲では、2 つの特徴的な粒子間距離を有する Q1D ordered structure II (OS II) が形成された。HI-HO と HO-HI のジブロックポリマーモデルでは、HI-homo モデルと比較して小さな圧力範囲でのみ OS II の構造形成が確認される。この現象は NP とグラフトポリマーによって生じるポテンシャルの差により説明される。ジブロックポリマーにおけるグラフトは、疎水ビーズ同士が引き付け合うため、結果としてグラフトポリマーの領域が小さくなる。グラフトポリマーの影響が HI-homo モデルよりも小さいため、OS II の形成圧力範囲が狭くなる。

OS II 形成の圧力 (P_z) の範囲の大きさの違いを説明するために、グラフトナノ粒子をそれぞれクラスターとみなし、回転テンソル $\mathbf{G}$ を用いてクラスター形状解析を行った。 $G_1 \leq G_2 \leq G_3$ は回転テンソル $\mathbf{G}$ に対する固有値である [17]。クラスターの形状異方性 κ^2 は次の式のように定義される。

$$\kappa^2 = 1 - 3 \frac{G_1 G_2 + G_2 G_3 + G_3 G_1}{(G_1 + G_2 + G_3)^2}. \quad (3.3)$$

クラスターの形状が球に近づくほど、このパラメータの値は 0 に近くなる。このパラメータは各ポリマーモデルが OS II を形成する際に計算を実施した。その結果、HI-HO モデルにおける κ^2 の値はその他のモデルと比較して 2 倍以上の値を示した。これは HI-HO モデルのグラフトポリマーが球状に均一に分布していないことを示す。よって HI-HO モデルではグラフトナノ粒子が歪んだ球状を形成するため、規則的な構造である OS II が他のモデルより早く崩壊し、結果的に OS II を形成する圧力範囲が狭くなる。

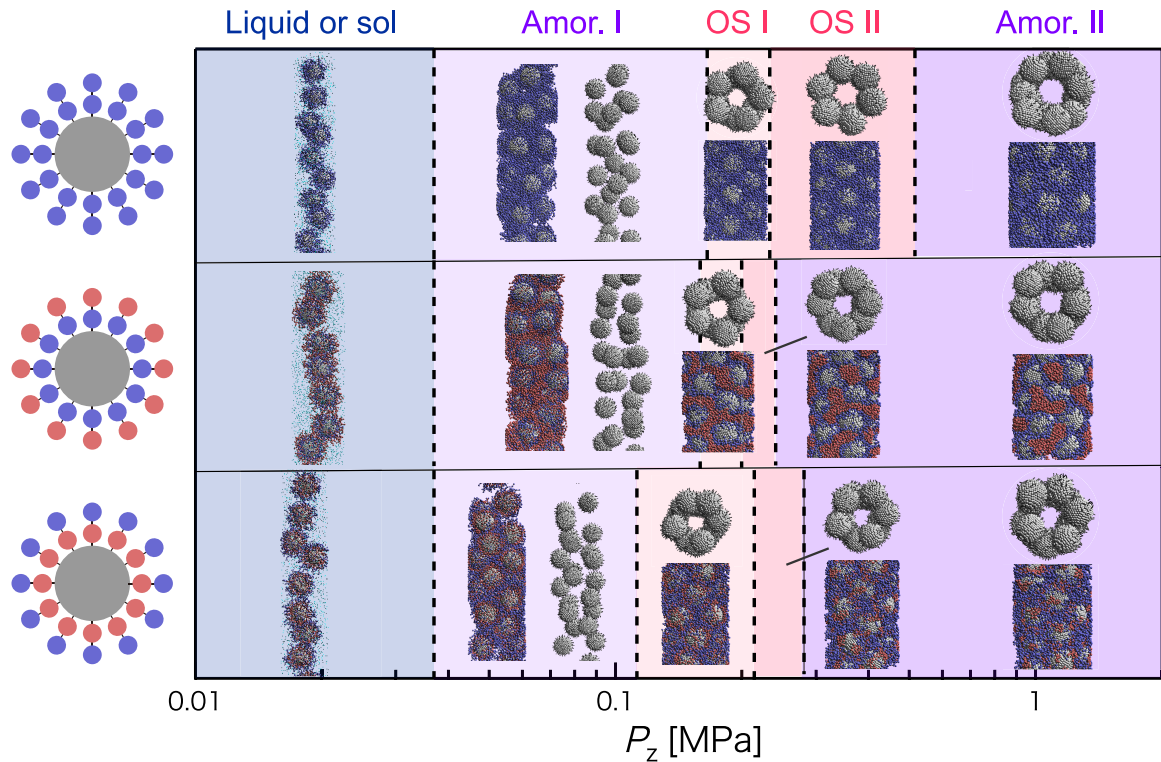


図 3.14 $L = 3.5$ の NT に閉じ込められたグラフトナノ粒子溶液の模式的な相図

NP の重心からの各ビーズの数密度分布を図 3.15 に示す。HI-HO モデル (図 3.15 a) の場合、圧力 (P_z) が低いと NP 表面に親水性ポリマーが凝集するが、圧力 (P_z) が増加することで NP 表面に水粒子も集まる。一方 HO-HI モデルでは低圧力で NP 表面が疎水性ポリマーに覆われる。しかし圧力が増加することで親水ポリマー、水粒子が NP の表面に現れる。このとき、グラフトポリマーは NP 表面で小さい球状を形成する。この挙動が Q1D ordered structure を形成する圧力範囲に影響すると考えられる。

ジブロックポリマーモデルにおいて、Q1D amorphous II は HI-homo モデルと比較して比較的低い圧力 ($P_z \sim 0.26$ MPa) で形成される。amorphous II は、NP の表面間の距離に相当する位置に動径分布関数 (RDF) のピークを持つが、離れた位置では不規則なピークを有する。そのため、ジブロックモデルでは疎水ポリマーが不規則な大きさに凝集し、規則的な構造を形成しにくい。

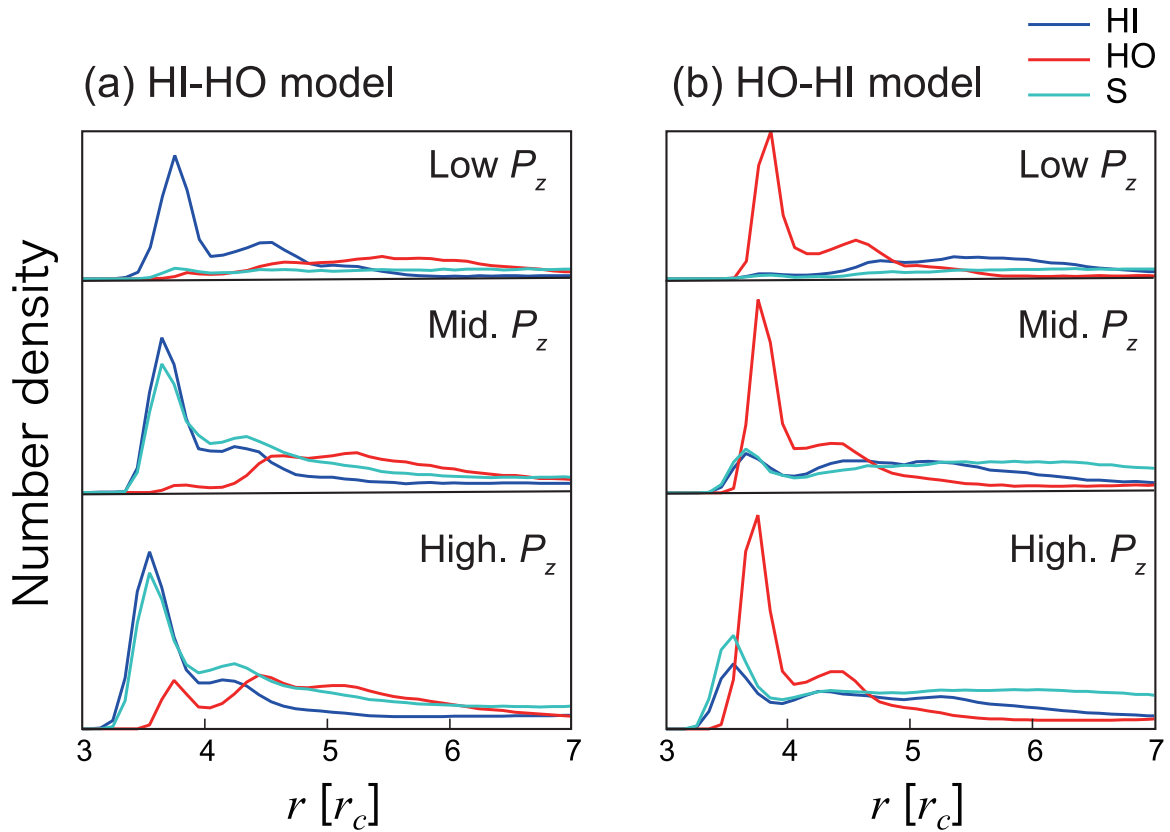


図 3.15 $L = 3.5$ における NP 重心からの各ビーズの数密度分布

ジブロックポリマーモデルによって形成された自己集合構造の形態を分類するため、local bond ordered parameters の計算を行った。これらのパラメータは3次元における結晶構造の分類によく使われる値であり、特殊な系における値も提案されている。このパラメータを計算した結果、Q4-Q6 平面において最も明確に構造分類を行うことが出来た。図 3.16 は、Q1D amorphous I, II と Q1D ordered structure I, II のジブロックグラフトナノ粒子の Q4-Q6 の値を示したものである。高い圧力下（OS II, amorphous II）においては、HI-HO モデルで Q4 が、HO-HI モデルで Q6 がわずかに高い値を示したが、有意差は存在しない。これらの空間内では、OS II と amor. II の分布がわずかに重なっている。これは、この2つの構造の間に一次的な相転移がなく、連続的な相変化が起こっているためである。

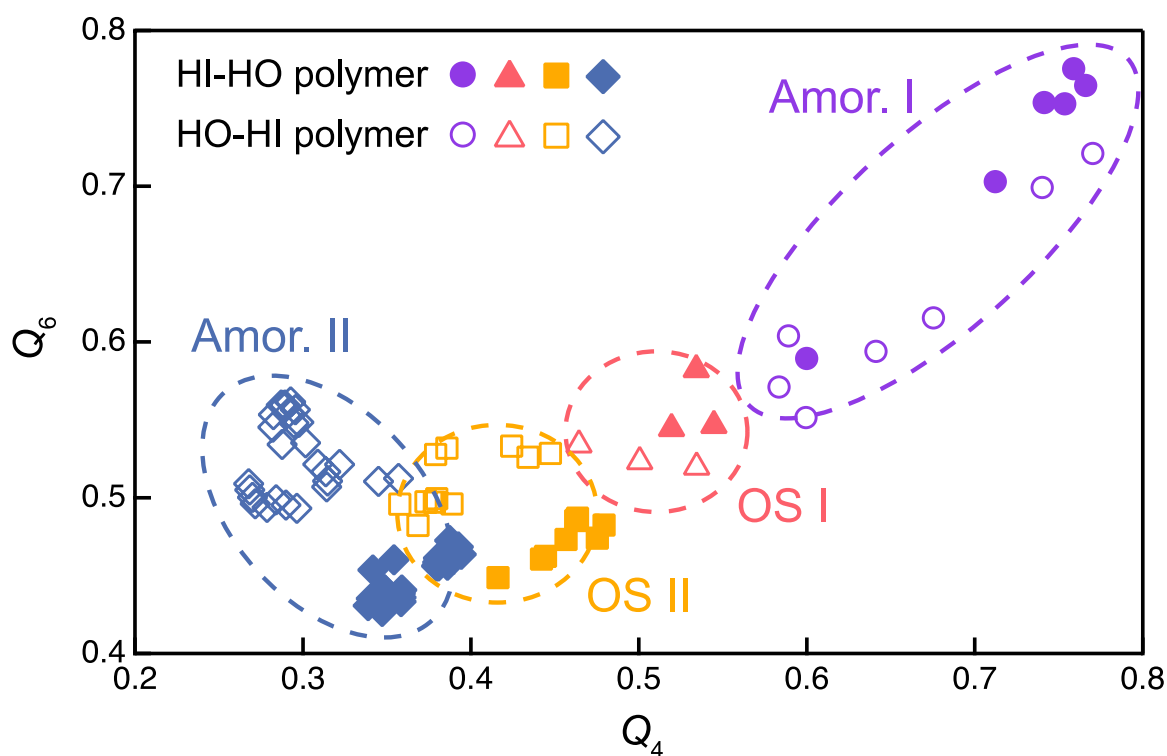


図 3.16 4つの異なる自己集合構造におけるジブロックグラフトナノ粒子溶液の $Q_4 - Q_6$ 平面

ジブロックグラフトポリマーの設計では、新たな自己集合構造は形成されず、構造に大きな影響を与えない。一方でポリマー内の挙動においては大きな影響を及ぼし、相分離において差異が確認された。図 3.11 に示すように強い閉じ込め下では HI-HO モデルのグラフトポリマーが規則的な凝集構造を示しましたが、HO-HI モデルではグラフトポリマー同士が弱い相分離の構造を示す。同様に、弱い閉じ込め下においても HI-HO モデルは HO ポリマー同士のネットワーク構造を形成する。これらのネットワーク構造やグラフトポリマーの規則的な配列は、様々な物理的特性に影響を与えることが明らかになっている。

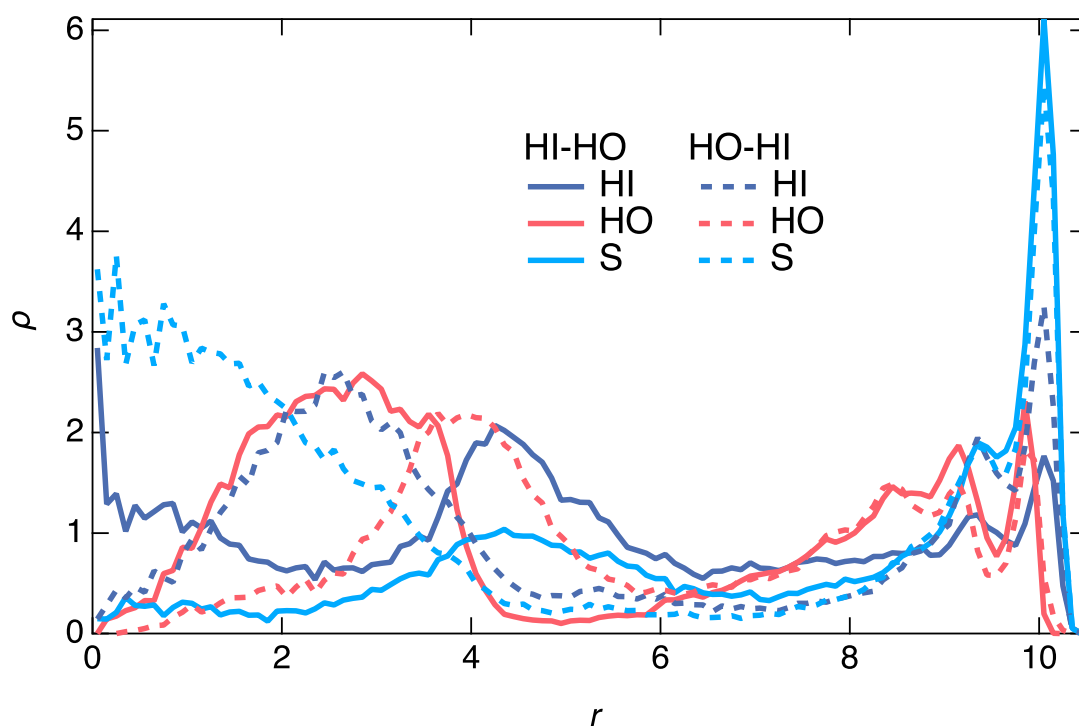


図 3.17 amorphous II におけるポリマーと溶媒の NT 半径方向の密度分布

図 3.17 は amorphous II での NT 半径方向の各ビーズの密度分布を示している。NT 表面近く ($r > 8.0$) では HI-HO と HO-HI モデルの各ビーズの分布がほぼ一致する。ただし、HO-HI モデルのピークは HI-HO モデルと比較して NT の中心に近い。また、多くの水粒子は HO-HI モデルでは NT 中心付近に存在するが、HI-HO モデルでは NT 全体に分布している。

3.2.4 グラフト粒子の長さが自己集合構造に与える影響

一般にグラフトナノ粒子はそのグラフト長さとグラフト密度によって brush や mushroom のような様々な形態に分類可能である．この形態によって形成される自己集合構造は異なると考えられており，自己集合において重要なパラメータとなっている．よってポリマー長さ (N) を 9, 12 の場合についても同様のシミュレーションを実施し，グラフト長さが自己集合構造に与える影響について調査を行う．グラフトナノ粒子の分類には $\tilde{\sigma}$ を用いて， $\sigma\pi R_g^2$ で定義される [115]．ここで， R_g は回転半径を表す．Cheng *et al.* は， $\tilde{\sigma} = 3.7 \sim 3.8$ の際にグラフトポリマーが伸び始めると報告している．我々のモデルでは N が 6, 9, 12 のとき， $\tilde{\sigma}$ の値はそれぞれ 1.9, 2.8, 3.7 であった．したがって $\tilde{\sigma}$ の値による分類に従うと， $N = 12$ は $N = 3, 9$ とは異なるグラフトナノ粒子の形態を有するといえる．

図 3.18 に，親水性 NT に閉じ込めた各グラフト長さにおける代表的な構造を示す．

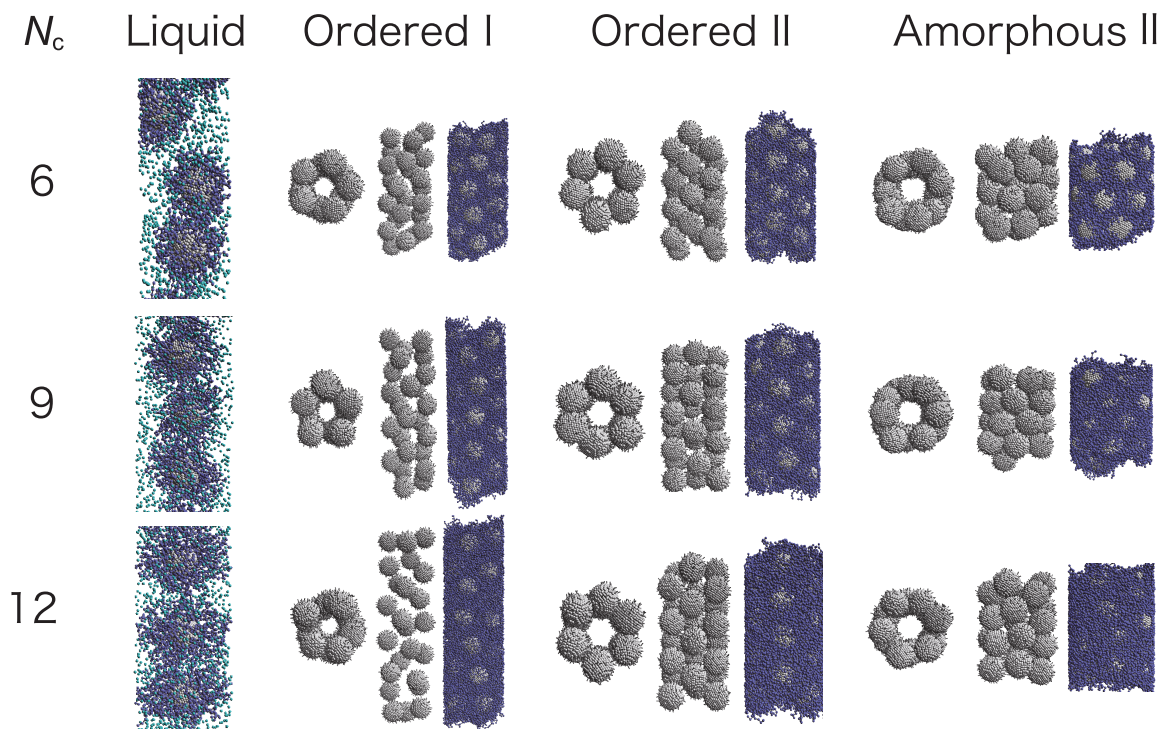


図 3.18 親水性 NT に閉じ込められた親水性グラフトナノ粒子溶液のグラフトポリマー長による代表的な構造

動径分布関数 (RDF) と配位数 (N_c) による構造分類を行った結果、各グラフト長さで形成された自己集合構造において有意な差は確認できない。親水性グラフトナノ粒子の親水性 NT 閉じ込め (図 3.3) と同様に、比較的低い圧力下 ($P_z \leq 0.03$ MPa) では Q1D liquid の動きを示す。圧力が $0.1 \leq P_z \leq 0.3$ MPa の範囲においては、Q1D ordered structure I を形成し、真上から観察した場合、NP の配置が五角形となっている。Q1D ordered structure II は中間の圧力 ($P_z \cong 0.4$ MPa) の時に形成され、こちらは真上から観察すると NP が六角形の形を形成している。さらに高い圧力下 ($P_z \cong 0.8$ MPa) においては、Q1D amorphous II が形成される。また、 N が増加するに従って、構造を形成するために必要な圧力 (P_z) も増加した。

本論文では主に、比較的短い N の場合に形成される自己集合構造について調査を行った。理想的な状態を考慮すると、 N によって平衡構造は変化せず、現れる自己集合構造についても変化しない。ただし、 N が大幅に増加した場合、閉じ込め系において平衡状態に到達しない場合が存在する。

3.2.5 ナノチューブ径が自己集合構造に与える影響

本論文において、 $L \geq 3.0$ の場合、図 3.19 は $L = 4.0, 4.5, 5.0$ の結果、 $L = 4.0, 4.5$ において六角形のパターンが観察され、 $L = 4.5$ で十角形のパターンが形成される。さらに、 $L = 4.5$ の十角形の構造の内側にジグザグクラスターが形成された (図 3.19 (c))。以上のことから、 L を変更することで、様々な種類の多角形を形成できることを示唆している。さらに、 L が大きくなると、多角形内にも規則的な構造が形成される。

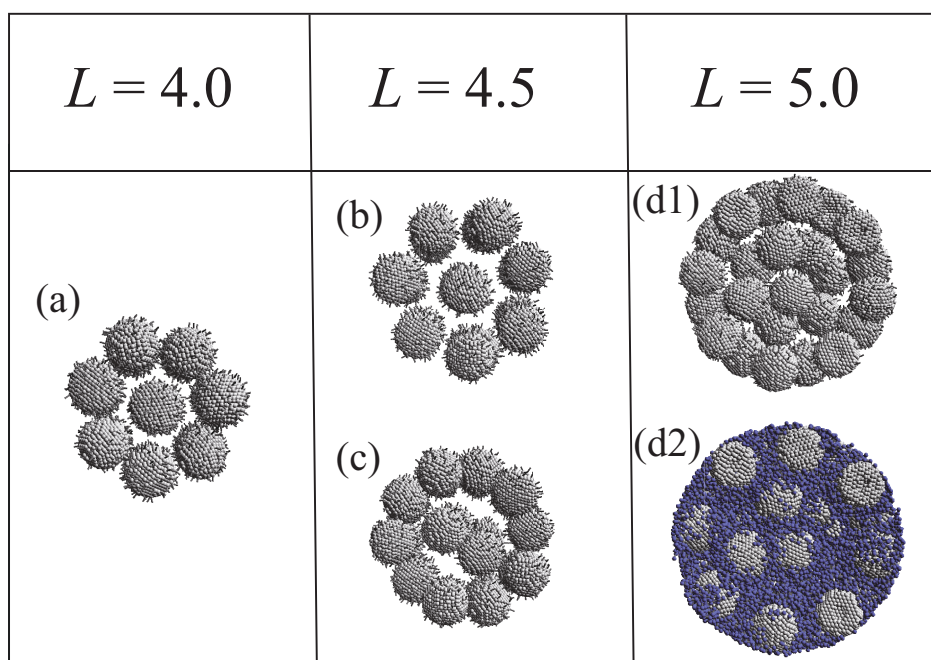


図 3.19 $L = 4.0, 4.5, 5.0$ における HI-homo モデルの代表的な相図

3.3 結論

本研究では、散逸粒子動力学 (DPD) 法を使用して、親水性および疎水性のナノチューブ (NT) 壁に閉じ込められたグラフトナノ粒子 (NP) の自己集合構造と状態図を調査した。ここでは、親水性、疎水性の2種類のNT壁と親水性 (HI)、疎水性 (HO)、ヤヌス、ジブロック (HI-HO)、ジブロック (HO-HI) の5種類のグラフトナノ粒子モデルを検討した。軸方向の圧力 (P_z) と、ナノチューブの半径 (R_{NT}) とナノ粒子半径 (R_{NP}) の比である L の定性的な状態図を作成し、通常のNPの自己集合構造との比較を行った。

$L \leq 1.5$ の強い閉じ込め下では、NP 表面にグラフトするグラフトポリマーの性質に関係なく、single-file clusters が観察される。この結果は、強い閉じ込め下ではグラフトナノ粒子の粒子配置の自由度が低いため、NP 表面にグラフトされたポリマーの化学的性質とは無関係であることを示している。一方で $L \geq 2.0$ の弱い閉じ込め下かつ軸方向の圧力 (P_z) が低い場合、グラフトナノ粒子が NT 内で分散し、Q1D liquid or sol が観察される。圧力 (P_z) の増加に伴い、通常の NP では確認されない自己集合構造が形成される。特に、通常の NP では存在しないグラフト長さによって3種類の Q1D ordered structure が確認された。比較的低い圧力下では、Q1D ordered structure I がグラフトポリマー同士の反発によって形成される。この構造はグラフトナノ粒子のグラフトポリマーを含んだ領域の長さで形成されるため、特に L が大きな場合に確認される。より高い圧力下では、2つの特徴的な粒子間距離を持つ Q1D ordered structure II が形成される。この構造はグラフトポリマーの性質によって形成される圧力範囲が変化し、ジブロックポリマーモデルの場合では、僅かな圧力範囲でのみ形成される。さらに圧力 (P_z) を高めるとグラフトポリマーの特徴長さの影響が小さくなり、NP の直径の距離に特徴長さを有する Q1D ordered structure III が形成される。

また、NP, NT 表面の化学的性質が自己集合構造に及ぼす影響について明らかにした。疎水性壁面による閉じ込めを行った場合、水粒子によるクラスターが形成される。この傾向は、疎水性グラフトナノ粒子において特に顕著に観察される。Q1D ordered structure III は親水性グラフトポリマーを用いた場合に、他のモデルと比較して低圧で形成された。これは水粒子が親水性グラフトポリマーの分散を阻害しないためであり、これによってグラフトポリマーの影響が他のモデルと比較して小さくなった。ヤヌスグラフトナノ粒子の自己集合構造では、各グラフトがそれぞれ相互作用を行い、NT の軸方向に規則的な構造を形成する。特に疎水性 NT ($L = 3.0$) に閉じ込めた場合においては、疎水グラフトポリマー同士が絡み合い、二重らせん構造を形成する。

第 4 章

グラフトナノ粒子のセンサへの応用

本章では、バルクにおけるグラフトナノ粒子の自己集合構造と粒子間距離の変化に関する結果を述べる。はじめに、第 4.1 節で計算条件、シミュレーションに用いるモデルについて説明を行う。第 4.2 節では、グラフトナノ粒子の形状が粒子間距離に与える影響についてシミュレーションを行い、粒子間距離及びセンシング対象の捕捉率からセンサに適したモデルを明らかにする。最後に第 4.3 節で結論を述べる。本章の図の一部は、Sato *et al.*, “Theoretical Design of a Janus-Nanoparticle-Based Sandwich Assay for Nucleic Acids“, *Int. J. Mol. Sci.*, vol 23, pp. 8807, 2022. に掲載されている図を使用している。

4.1 計算条件

本論文で使用された GNP モデルを図 4.1 に示す。各 NP は剛体として扱われ [116, 117], その半径は 3.9 nm に設定した。さらに、各 NP はダイヤモンド格子上に 1,168 個の DPD ビーズから構成され、格子定数は 0.47 nm である。GNP モデルは、グラフトポリマーの長さ L , 結合密度 ρ , 疎水性表面の被覆率 ϕ を変化させた。結合密度は次のように定義される。

$$\rho = \frac{N_g}{\pi D^2}, \quad (4.1)$$

ここで、 N_g は結合鎖の数、 D は NP の直径である。シミュレーションに使用したグラフトポリマーは、親水性および疎水性の 2 種類の化学物質で構成されており、それぞれ HI と HO で表される。

溶媒 (S) は単一のビーズとして扱われ、測定対象は 20 ビーズ長とする (図 4.1 (d))。本研究では、異なる結合密度、ポリマー長さ、および被覆率を持つ GNPs を検討する。各グラフトポリマーは直鎖状であり、3 つ、6 つ、または 9 つの DPD ビーズで構成される (図 4.1 (a1–a3))。結合密度は 0.8, 1.5, 3.0, および 6.0 を使用し (図 4.1 (b1–b4))、さらに疎水性表面の被覆率は 10–50% (図 4.1 (c1–c5)) の範囲で定義した。本論文で使用された DPD ビーズの相互作用パラメータを表 4.1 に示す。記号 P, I, O, D, S は、それぞれナノ粒子、親水性ポリマー、疎水性ポリマー、ターゲットポリマー、および溶媒のビーズを表す。2 つの粒子間の相互作用は、溶解

度パラメータに基づいて決定される a_{ij} の値によって決定される．これまでの研究では，この相互作用パラメータに様々な値が使用されており，多くの場合，水-親水性部分と水-疎水性部分の相互作用はそれぞれ 25 と 50～130 の範囲の値を示している．本研究では，代表的なパラメータを示しているが，測定対象に応じて a_{ij} の値を変更した．全体的な傾向は一貫しているため，ここでは代表的なパラメータを記述した．本論文では，ターゲット分子は疎水性であると仮定するが，多くの生体分子は親水性の特性を有する．このメカニズムを使用して親水性分子をセンシングするには，例えば油などの疎水性溶媒を使用することで実行可能である．シミュレーションの初期構造には，2つの GNP と溶媒粒子が含まれている．ナノ粒子の直径は 7.8 nm に設定された．シミュレーションシステムの初期配置を図 4.1 に示す．GNP は初期状態で固定され，すべての方向に周期境界条件が適用された．シミュレーションは一定の体積および一定の温度のアンサンブルで実行する．シミュレーションボックスの体積は $25.8 \times 19.4 \times 19.4 \text{ nm}^3$ であり，シミュレーションは室温 ($1.0 k_B T$) で実施された．

表 4.1 粒子間相互作用 a_{ij} (unit: $k_B T/r_c$)

	P	I	O	D	S
P	25	50	100	25	25
I	50	25	100	100	25
O	100	100	25	25	100
D	25	100	25	25	75
S	25	25	100	75	25

4.2 結果および考察

4.2.1 センシングに適した GNP の設計

本研究では，シミュレーションを用いて分子センサに適した GNP を検討した．本研究で調査された GNP システムにセンシング特性を持たせるためには，2つのナノ粒子を近接させ，標的分子をそのナノ粒子間に捕らえる必要がある．NP 表面へのポリマーの結合により，自己集合を通じて，エネルギー効率の良い標的分子の固定が可能になると期待される．本研究ははじめに，設計を最適化するために，GNP 同士の距離に影響を与える要因を調査した．次に，最適化された GNP の配置が，標的分子を適切に挟み込み，安定したセンシングを実現できるかどうかを検討した．

GNP の設計がセンシングに与える影響を調べるために，結合ポリマーの長さ (L)，結合密度 (ρ)，およびヤヌスバランス (ϕ ，疎水性表面の被覆率) の3つのパラメータに焦点を当ててシミュレーションを行った (図 4.1)．図 4.2 に示すように，2つの GNP 間の相互作用をシミュレーションした．図 4.3 は，異なる ρ と L の値に対する ϕ の変化に伴う GNP 表面間距離 (R_{surf}) の変化を示している．

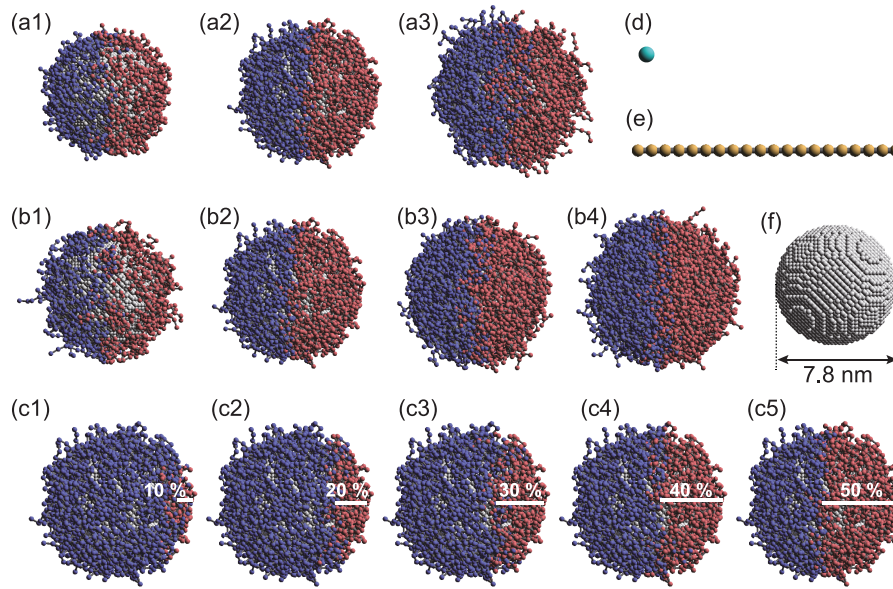


図 4.1 シミュレーションモデル。ヤヌス表面を持つポリマーグラフトナノ粒子 (GNP) 構造の変化 (a1–a3) 結合ポリマー長 L のバリエーション ((a1) 3 ビーズ, (a2) 6 ビーズ, (a3) 9 ビーズ); (b1–b4) グラフト密度 ρ のバリエーション ((b1) 0.8, (b2) 1.5, (b3) 3.0, (b4) 6.0); および (c1–c5) カバレッジ率 ϕ のバリエーション ((c1) 10 %, (c2) 20 %, (c3) 30 %, (c4) 40 %, (c5) 50 %) を持つヤヌス表面のポリマーグラフトナノ粒子 (GNPs)。 (d) 溶媒分子モデル, (e) 20 ビーズ長のターゲットポリマー, (f) ナノ粒子。色のコード: ナノ粒子は灰色, 親水性粒子は青色, 疎水性粒子は赤色, 測定ターゲットは黄色で示す。

はじめに, すべてのポリマー長さ L において, 低い ρ ではより小さい R_{surf} が得られた。これは, ρ が高い場合, グラフトされたポリマーによって形成された層が他のナノ粒子に侵入できないためである 4.3(d)。 ρ に関しては, 疎水性表面の被覆率 (ϕ) が小さくなると R_{surf} が増加した。低い ϕ では, 疎水性のグラフトされたポリマーが周囲の親水性ポリマーの影響で長軸方向に積み重なり, 疎水性ポリマー層が厚くなり, R_{surf} が増加する (図 4.3(e))。ポリマーの長さ L に関しては, L が増加するにつれて R_{surf} が増加し ($L \leq 6$), これは図 4.3(f) に示すように, ナノ粒子表面に形成された疎水性層の厚さがグラフトされたポリマーの長さが増加するにつれて増加するためである。Esashika ら [65] は, 有限差分時間領域法を用いて, 疎水性ポリマーの長さ と アルキル鎖の長さの関係を計算し, 同様の結果を得た。

ポリマーの長さが長くなると, R_{surf} が増加した。これは, 長いグラフトポリマーが GNP 間で絡まり合うことで, GNP 間に厚い層を形成したためである。図 4.4($L = 9$) では, すべての疎水性ポリマーが接触し絡み合うことで強い引力が働いた結果, R_{surf} が減少した。興味深いことに, 低い結合密度 (図 4.3(a–c)) において他とは異なる R_{surf} の傾向が観察された。特に, $\rho = 0.8$ のとき, R_{surf} は高い被覆率 ($\phi \sim 35\text{--}50\%$) で増加し, 他の ρ では被覆率が低下すると R_{surf} も減少した。図 4.4(d–h) は, 異なる ρ で平衡状態にある GNP のスナップショットを示している。高い被覆率 ($\phi \geq 40\%$) では, 疎水性ポリマーがナノ粒子表面で複数の凝集構造を形成し (図 4.4

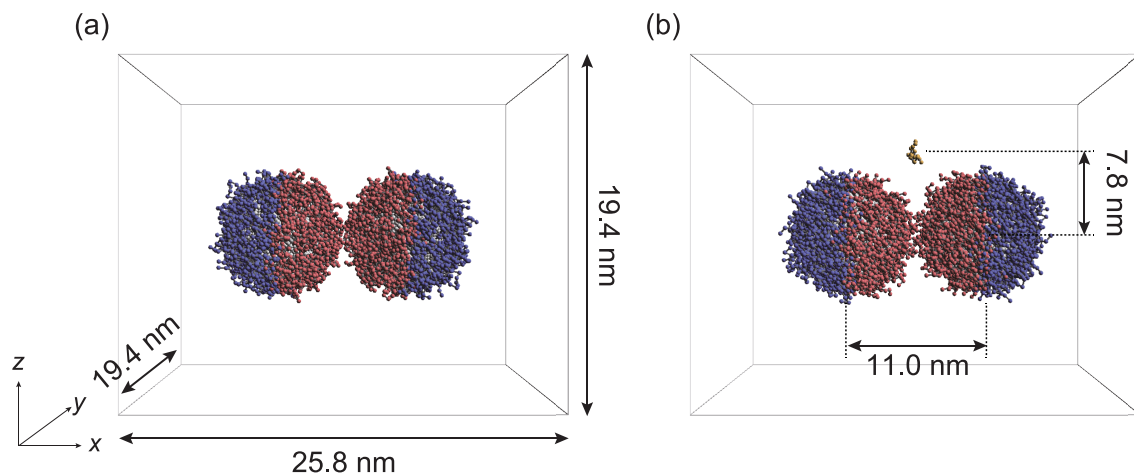


図 4.2 (a) 粒子間距離を検討し, (b) センシング能力を検討するシミュレーションの初期構造. 溶媒分子は表示していない.

(d) and (e)), これらの凝集体が他の GNP と接触する際に局所的な結合を引き起こし, R_{surf} が増加した. この局所的な凝集は制御が困難であり, 特に $L=9$ の場合には $\phi \geq 30\%$ で不規則な R_{surf} の変動が観察された (図 4.4 (c)). $L=3$, $\rho=0.8$, $\phi=20$ の設定では, NP 表面間距離が 1 nm 未満に達することが確認され, センシングに適した構成であると判断された. 次に, この構成で標的分子を適切に挟み込み, 安定したセンシングを行う可能性があるかどうかを検討する.

4.2.2 バイオ分子センシングのためのシミュレーション

上述の最適化された構成で GNP が標的分子を適切に挟み込み, 安定したセンシングを行えるかどうかを検討する. このために, 図 4.2(b) に示す初期状態からシミュレーションを開始し, 「サンドイッチ状態」の達成を目標とする. この状態は, シミュレーションの 0.1 ps 間に標的分子と 2 つのナノ粒子表面との距離が 1 nm 以内に入ったときに達成したと判断する. 図 4.2 (b) は, 典型的なサンドイッチ状態のスナップショットを示している. $L=3$, $\rho=0.8$, ϕ が 10~50% の条件で 100 回のシミュレーションを行い, サンドイッチ状態が達成される割合を評価した. 図 4.5(a),(b) は, それぞれの ϕ 値に対応する挟み込み確率 (P_{sand}) を示している. P_{sand} は $\phi=40\%$ で最も高く (82%), $\phi=10\%$ で最も低い (6%) ことがわかった. モデルでは, GNP が疎水性ポリマー領域に標的分子を挟み込むことでセンシングを行うと想定している. つまり, 標的分子が疎水性ポリマー領域と接触しない確率が増加することで, P_{sand} は低下する. しかし, 最も広い疎水性領域を持つ $\phi=50\%$ では P_{sand} は $\phi=50\%$ に比べて低いことが確認された. これは, 測定領域を超えた場所で標的分子が捕捉されるためである (図 4.5(d),(e)). 上述のように, ρ が低く, ϕ が高い場合, 疎水性ポリマーが複数の凝集体を形成し, その一部に標的分子が不適切に捕捉される可能性が高くなる. この不適切な捕捉は, ϕ が高いときに頻繁に発生し, この現象は $\phi \geq 40\%$ の条件で確認された. また, ϕ が増加すると P_{sand} も増加するが, 標的分子が NP 表面の片側

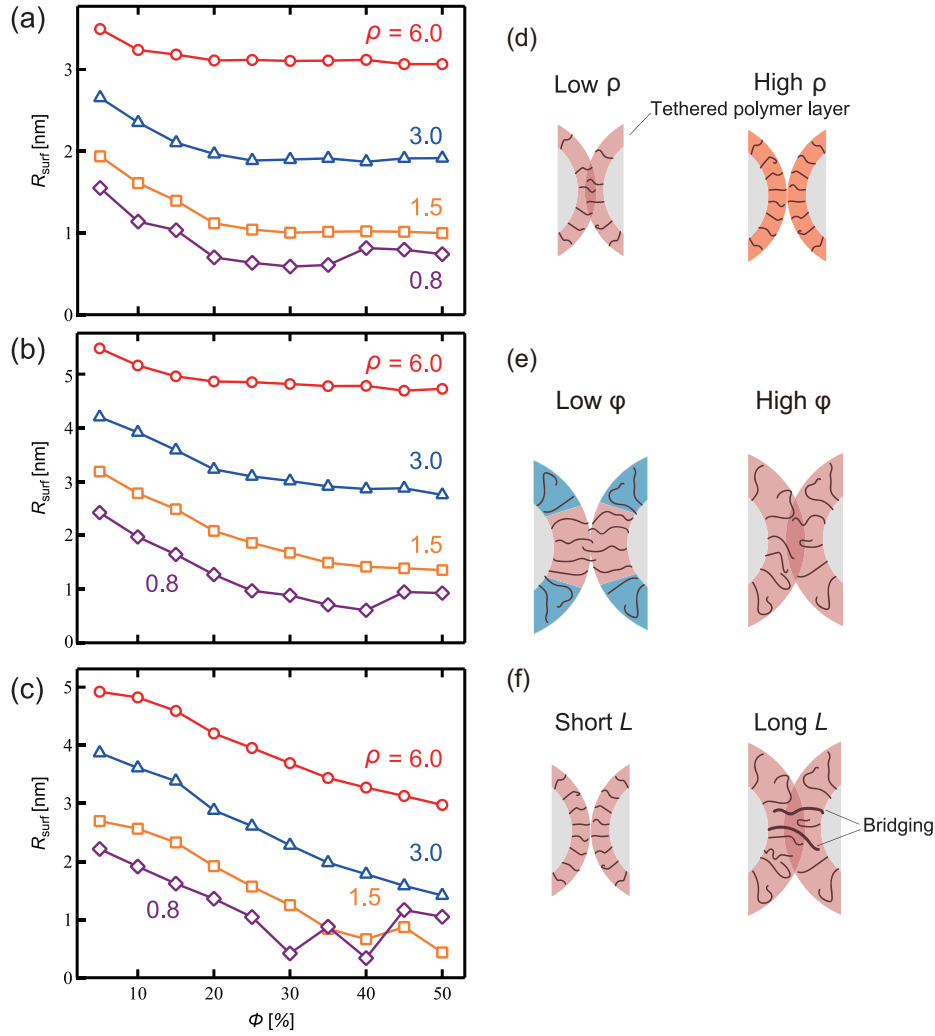


図 4.3 GNP 表面間の距離 (R_{surf}) と被覆率 (ϕ) およびポリマー長 (L) の関係: (a) $L = 3$, (b) $L = 6$, (c) $L = 9$. (d) ρ , (e) 疎水性テザーの ϕ , および (f) L では模式的に R_{surf} の違いを示す.

だけに捕捉される確率も高くなった。したがって、 ϕ と P_{sand} の間にはトレードオフの関係が存在することが明らかになった。

4.2.3 多重 GNP システムにおける挙動

これまでのシミュレーション研究は通常、2つの GNP と 1つの標的分子を含むシステムで行ってきた。SERS はナノ粒子間におけるラマン散乱を増幅する効果であるため、三量体やそれ以上の多量体においても測定は可能である。実際にセンシングを行う際にも金ナノ粒子の凝集の容易さから多量体が形成される。しかし一般に、センシングには安定した構造を持ち、粒子間距離が安定する二量体が望ましい。よって効果的な GNP のセンシングシステムを実現するためには、複数の GNP の系において、安定した二量体の生成が必要となる。そのため、各 ϕ の条件

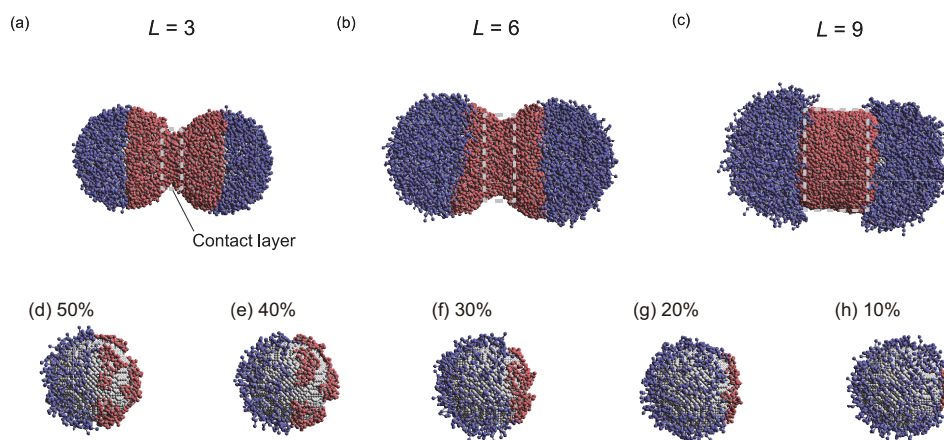


図 4.4 $\rho = 6.0$ and $\phi = 50\%$: (a) $L = 3$, (b) $L = 6$, (c) $L = 9$ におけるスナップショット. $L = 3$ の時の各 ϕ の値におけるスナップショット (d) 50%, (e) 40%, (f) 30%, (g) 20%, (h) 10%.

で、水溶液中に 12 個の GNP を含むシステムのシミュレーションを行い、平衡状態での凝集数を確認した。その結果、 $\phi \geq 30\%$ では 3 つ以上の凝集体が形成された (図 4.6)。一方、 $\phi \geq 30\%$ では二量体の形成は見られず、 $\phi = 20$ では安定した二量体の形成が可能であることがわかった (図 4.6(c))。これらの結果と図 4.5 の観察結果より、 $\phi = 20$ の設計が最も安定したセンシング挙動を示すことが示唆される。

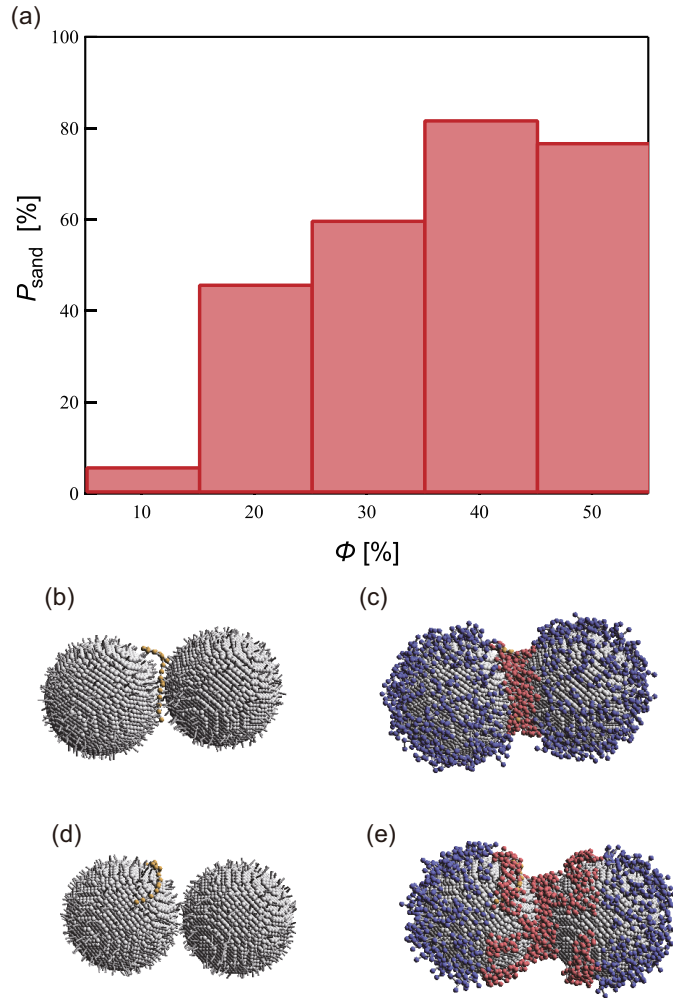


図 4.5 (a) $L=3$, $\rho=0.8$ の場合の各被覆率における標的分子の挟み込み確率. (b,d)GNP のスナップショットで, (d) 標的分子の効果的な適切な捕捉と, (e) 不適切な捕捉 ($\phi = 50\%$) を示す.

4.3 結論

本研究では, DPD 法を用いて表面修飾がヤヌスグラフトナノ粒子の表面間距離 (R_{surf}) およびサンドイッチ状態に与える影響を調査した. 3 種類の異なるグラフト長さ (L), 3 種類の異なるグラフト密度 (ρ), および五種類の異なる被覆率 (ϕ) を持つ Janus 型グラフトナノ粒子を検討した. 各モデルにおける NP 表面間の距離は, グラフト長さおよびグラフト密度に比例して増加することが確認された. また, 被覆率が増加するほど, NP 表面間の距離は小さくなる傾向が見られた. ただし, 低いグラフト密度においては不規則な R_{surf} が観察された. $L = 3$ および $\rho = 0.8$ の GNP では, R_{surf} が 1 nm 未満に達することから, バイオ分子検出の応用に適していると考えられる. $L = 3$ および $\rho = 0.8$ の条件における標的分子のサンドイッチ確率は, 被覆率が増

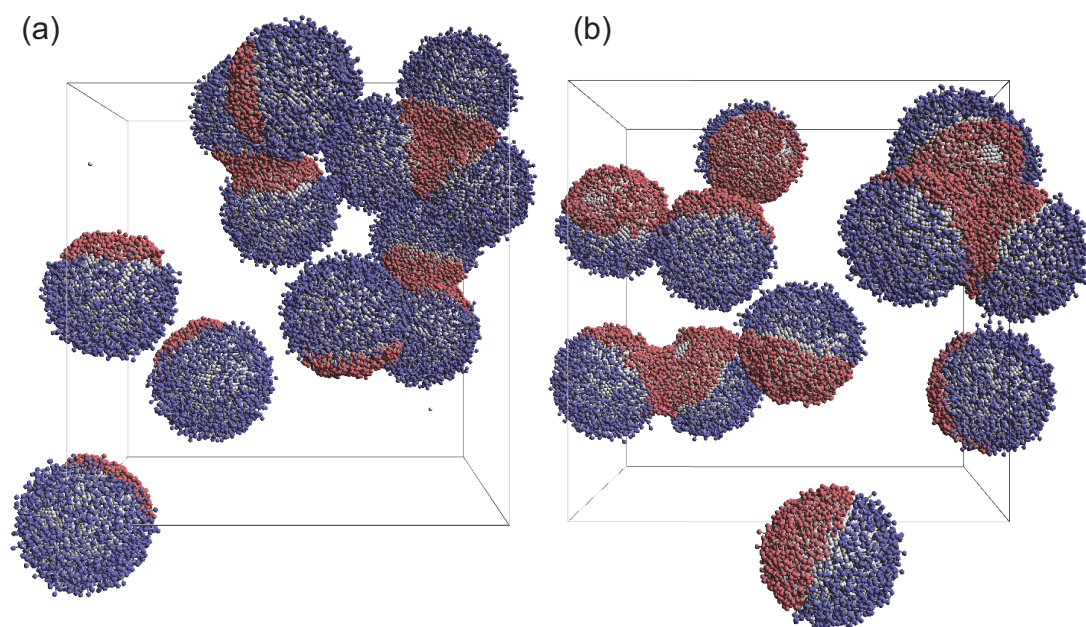


図 4.6 平衡状態にある GNP の代表的なスナップショット $\phi =$ (a) 30 %, (b) 50 %.

加するにつれて上昇した. しかし, $\phi \geq 30\%$ では, 3 つ以上の GNP が凝集する現象が観察されたため, センサとしての応用は困難であることが判明した. したがって, $\phi = 20\%$ の GNP 設計が最も安定したセンシング性能を発揮すると期待される.

第 5 章

グラフトナノ粒子が誘電損失に与える影響

本章では，グラフトナノ粒子を添加したポリマーナノコンポジット材料における誘電特性の変化に関する結果を述べる．はじめに，第 5.1 節で計算条件，シミュレーションにおける誘電正接の算出方法について述べる．最後に第 5.3 節で結論を述べる．

5.1 計算条件

5.1.1 シミュレーションにおける誘電正接の計算手法

本研究では，系に外部電場を印加することでナノコンポジット材料の誘電特性を評価する．外部電場は $E_0 = 10$ ， $0.1 \sim 100 \text{MHz}$ の周波数で与える．電場は以下の式で表される．

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t + \phi) = \text{Re} \left[E_0 e^{i\omega t} \right] \quad (5.1)$$

また，外部電場 E によって生じる分極 P は以下の式で表される．

$$P(t) = P_0 \cos(\omega t + \phi) = \text{Re} \left[P_0 e^{i\omega t} \right] \quad (5.2)$$

電場と分極の関係式は以下の通りである．

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad (5.3)$$

電場 E (式 5.1)，分極 P (式 5.2) を式 5.3 に代入すると以下のように表すことが出来る．

$$\frac{P_0 e^{i\phi}}{E_0} = \epsilon_0 (\epsilon(\omega) - 1) \quad (5.4)$$

式 5.4 において，誘電率について解くと以下のように表すことが出来る．

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{P_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \phi \quad (5.5)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{P_0}{\epsilon_0 E_0} \sin \varphi \quad (5.6)$$

誘電正接 ($\tan \delta$) は複素誘電率の実部, 虚部の比であるため, 以下の式で定義される.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad (5.7)$$

また, 分子シミュレーションにおいて分極 P は双極子モーメント p_i より算出可能である.

$$P = \frac{\sum_i p_i}{V} \quad (5.8)$$

以上の式よりシミュレーションにおける誘電正接を計算を行う.

5.1.2 計算対象

第 2.2 章で示したシミュレーション手法を用いてグラフトナノ粒子の誘電特性に関するシミュレーションを行う. グラフトナノ粒子は以下の手順でモデル化される. ナノ粒子の中心となる箇所に粒子を 1 つ配置する. 次にナノ粒子中心から半径 ($R=5$) の距離の球面上にグラフトポイントをランダムにグラフトポリマー数 (N_g) 配置する. これらの粒子は剛体として扱い, これらの相対距離は固定される図 5.1 (a). ナノ粒子中心からの LJ ポテンシャルの相互作用を以下の式にすることで半径 Δ の粒子として扱う.

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r-\Delta} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-\Delta} \right)^6 \right] \quad (5.9)$$

その後, 球面上のグラフトポイントからグラフトポリマーを作成する. グラフトポリマーは 2 つの荷電粒子を有しており, その, 1 つはグラフトポリマーの末端, もう 1 つは残りのポリマーのいずれかにランダムに配置される 5.1 (b). よってグラフトナノ粒子は 2081 個の粒子から構成される図 5.1 (e). また, マトリクスポリマー (荷電) は 4 つの荷電粒子を有する 25 個の粒子からなる. 荷電粒子はマトリクスポリマーの両端に配置され, 残りの 2 個は両端を除く 23 粒子の中にランダムに配置される 5.1 (c). 残りは電荷を持たないポリマーで構成される 5.1 (d). シミュレーションは 1013hPa(大気圧) で NPT を行い, その後 NVT を行うことで平衡化した. NPT,NVT の計算時間の妥当性を後で追記すること. NP は 20 個配置し, 系がニュートラルになるようにマトリクスポリマー (荷電) を配置, その後マトリクスポリマーを配置して NP の占有体積が 0.1 以下になるように設定した.

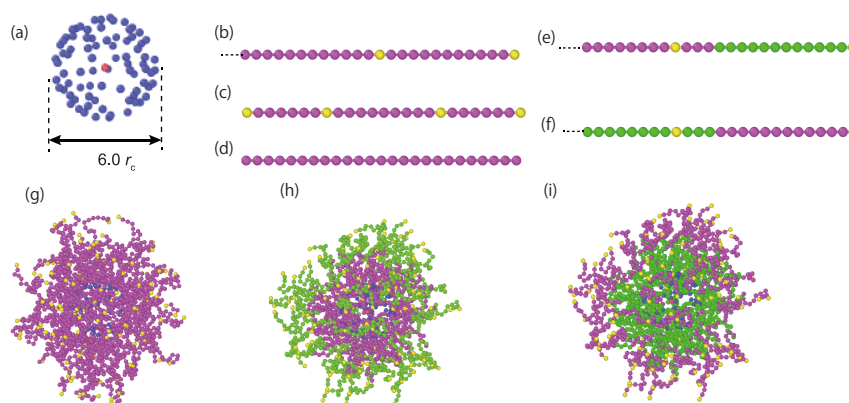


図 5.1 シミュレーションモデル. (a) NP. (b) グラフトポリマー. (c) マトリクスポリマー (電荷有り). (d) マトリクスポリマー (電荷無し). (e), (f) ジブロックポリマー. (g), (h), (i) グラフト NP

5.2 結果および考察

5.2.1 グラフトナノ粒子の形状による誘電正接の変化

はじめに、粗視化モデルにおける適切な電場の大きさに関する検討を行った。シミュレーションを行った電場の範囲内において、誘電率は電場に関わらず一定の値を示したため (図 5.2), 本研究では計算の安定性を考慮して $E = 10$ を選択した。

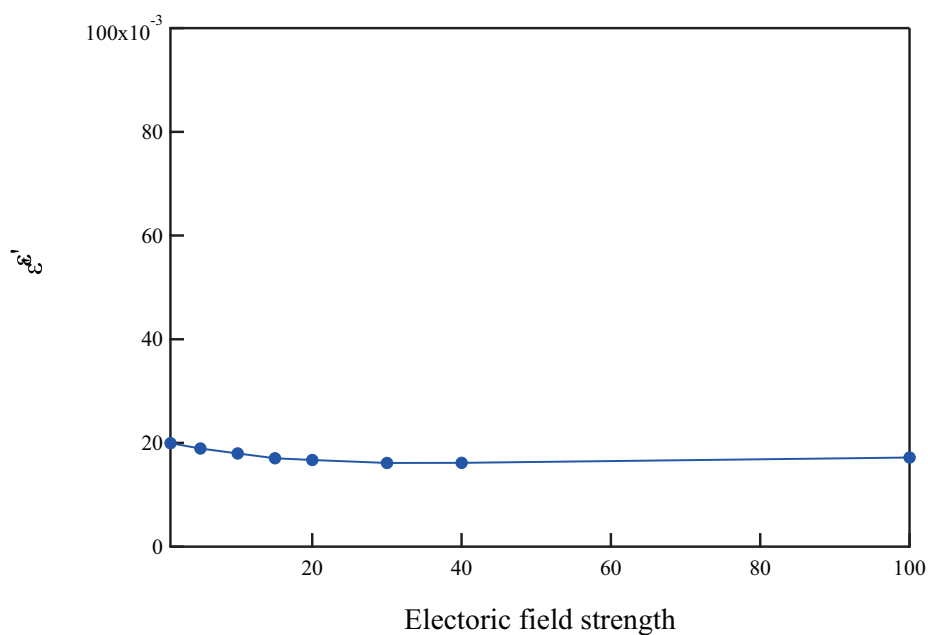


図 5.2 電場の強さによる誘電正接の変化

誘電正接におけるナノ粒子の影響を明らかにするために、ポリマーメルトのシミュレーションを行う。系における全粒子はランダムに配置され、NPT, NVT で平衡化した後に外部から周期的な電場を印加し、シミュレーションを行った。図 5.3 は横軸に周波数 (MHz), 縦軸に誘電正接をとったものを示す。

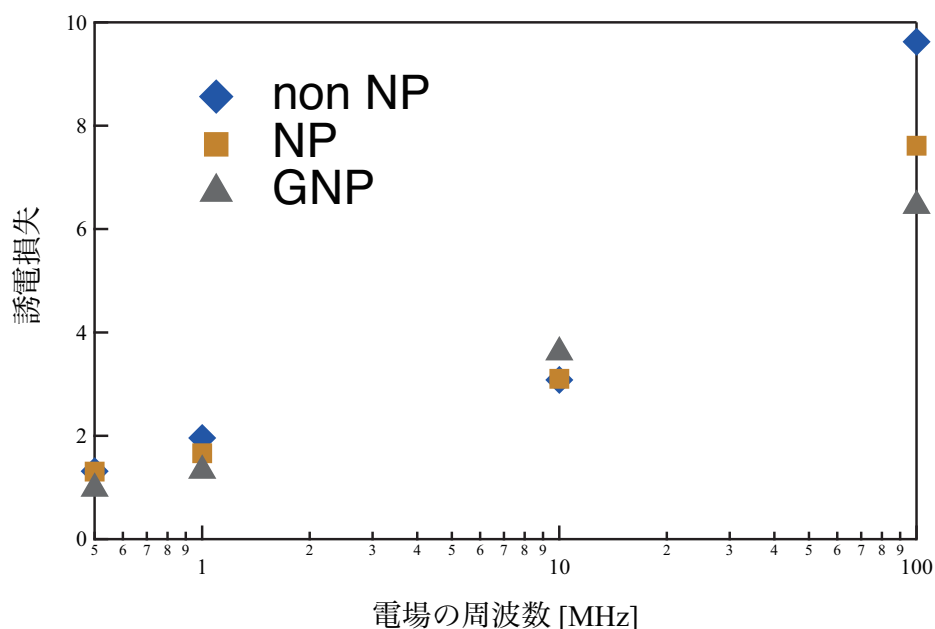


図 5.3 ナノ粒子の添加によるポリマー材料における周波数毎の誘電正接の変化

はじめに図 5.3 に示すように、全てのシミュレーション条件において、周波数が増加するにつれて誘電正接が増加した。また、低周波数帯 ($\leq 10\text{MHz}$) においては大きな差は生じなかったが、 100MHz において NP, GNP の添加による誘電正接の減少が顕著に確認された。これにより、グラフトナノ粒子の誘電正接低減効果を確認した。次に誘電正接の低減に最適なグラフトナノ粒子の形状について明らかにするため、グラフトナノ粒子のパラメータを変更してシミュレーションを行った。図 5.4 にグラフトポリマー数の変化による誘電正接への影響を示す。

100MHz において、 $Z = 160$ の場合において誘電正接の顕著な減少が確認できた。これはグラフト密度が上昇したことで、粒子間距離が安定し、NP の分散性に寄与したためであると考えられる。

よって同様に NP の分散に寄与する Diblock polymer を使用したシミュレーションを行った。 $\sigma = 0.9$ の粒子を追加することで diblock polymer を作成した (図 5.1(g),(h) 緑の粒子)。図 5.5 にその結果を示す。

第 3 章で示したように、diblock においては内側に相互作用の弱い粒子が存在する場合、ポリマーの末端間距離が大きくなることが明らかになっている。よって内側に $\sigma = 0.9$ の粒子を配置した diblock2 モデルの方が diblock1 と比較して一様に分散しやすく、その結果 $\tan \delta$ の値も減少した。

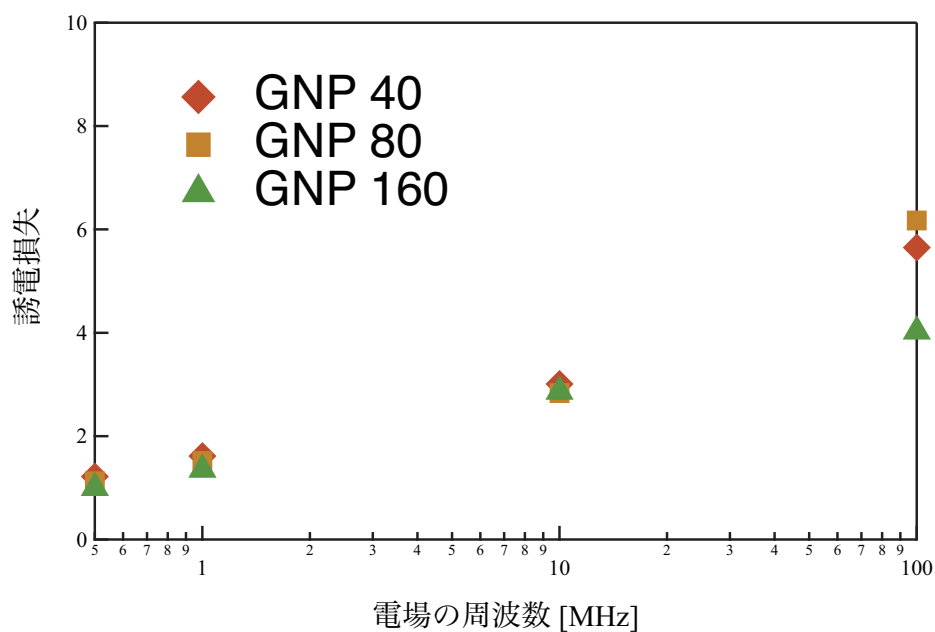


図 5.4 グラフトポリマー数による誘電正接の変化

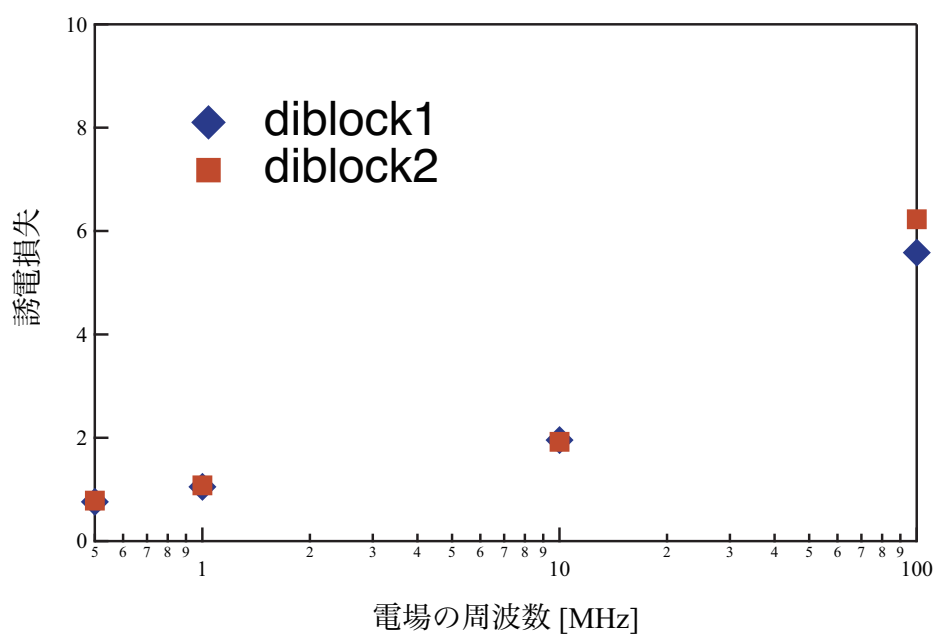


図 5.5 diblock polymer による誘電正接の変化

5.3 結論

Kremer Grest を用いた粗視化 MD シミュレーションにより、グラフトナノ粒子を添加したポリマーナノコンポジット材料における誘電特性を調べた。はじめにナノ粒子の添加による誘

電正接の低下を確認した。また、グラフトポリマー数を変更することで誘電正接を低減することが出来た。グラフトポリマー数を制御することで、第 4 章で示したグラフト密度をナノ粒子間の距離の関係より、システム内でのナノ粒子の均一な分散が期待される。

第 6 章

総論

本論文では、散逸粒子動力学 (DPD) 法を使用して、親水性および疎水性のナノチューブ (NT) 壁に閉じ込められたグラフトナノ粒子 (NP) の自己集合構造と状態図を調査した。ここでは、親水性、疎水性の 2 種類の NT 壁と親水性 (HI), 疎水性 (HO), ヤヌス, ジブロック (HI-HO), ジブブロック (HO-HI) の 5 種類のグラフト NP モデルを検討する。軸方向の圧力 (P_z) と、ナノチューブの半径 (R_{NT}) とナノ粒子半径 (R_{NP}) の比である L の定性的な状態図を作成し、通常の NP の自己集合構造との比較を行う。 $L \leq 1.5$ の強い閉じ込め下では、NP 表面にグラフトするグラフトポリマーの性質に関係なく、single-file clusters が観察される。この結果は、強い閉じ込め下ではグラフト NP の粒子配置の自由度が低いため、NP 表面にグラフトされたポリマーの化学的性質とは無関係であることを示している。一方で $L \geq 2.0$ の弱い閉じ込め下かつ軸方向の圧力 (P_z) が低い場合、グラフト NP が NT 内で分散し、Q1D liquid or sol が観察される。圧力 (P_z) の増加に伴い、通常の NP では確認されない自己集合構造が形成される。特に、通常の NP では存在しないグラフト長さによって 3 種類の Q1D ordered structure が確認された。比較的低い圧力下では、Q1D ordered structure I がグラフトポリマー同士の反発によって形成される。この構造はグラフト NP のグラフトポリマーを含んだ領域の長さで形成されるため、特に L が大きな場合に確認される。より高い圧力下では、2 つの特徴的な粒子間距離を持つ Q1D ordered structure II が形成される。この構造はグラフトポリマーの性質によって形成される圧力範囲が変化し、ジブブロックポリマーモデルの場合では、僅かな圧力範囲でのみ形成される。さらに圧力 (P_z) を高めるとグラフトポリマーの特徴長さの影響が小さくなり、NP の直径の距離に特徴長さを有する Q1D ordered structure III が形成される。また、NP, NT 表面の化学的性質が自己集合構造に及ぼす影響について明らかにした。疎水性壁面による閉じ込めを行った場合、水粒子によるクラスターが形成される。この傾向は、疎水性グラフト NP において特に顕著に観察される。Q1D ordered structure III は親水性グラフトポリマーを用いた場合に、他のモデルと比較して低圧で形成された。これは水粒子が親水性グラフトポリマーの分散を阻害しないためであり、これによってグラフトポリマーの影響が他のモデルと比較して小さくなった。ヤヌスグラフト NP の自己集合構造では、各グラフトがそれぞれ相互作用を行い、NT の軸方向に規則的な構造を形成する。特に疎水性 NT ($L = 3.0$) に閉じ込めた場合においては、疎水グラフトポリマー同士が絡み合い、二重ら

せん構造を形成する。

また、DPD法を用いて表面修飾がJanus型グラフトナノ粒子の表面間距離(R_{surf})およびサンドイッチ状態に与える影響を調査した。各モデルにおけるNP表面間の距離は、グラフト長さおよびグラフト密度に比例して増加することが確認された。また、被覆率が増加するほど、NP表面間の距離は小さくなる傾向が見られた。ただし、低いグラフト密度においては不規則な R_{surf} が観察された。 $L=3$ および $\rho=0.8$ のGNPでは、 R_{surf} が1 nm未満に達することから、バイオ分子検出の応用に適していると考えられる。 $L=3$ および $\rho=0.8$ の条件における標的分子のサンドイッチ確率は、被覆率が増加するにつれて上昇した。しかし、 $\phi \geq 30\%$ では、3つ以上のGNPが凝集する現象が観察されたため、センサとしての応用は困難であることが判明した。したがって、 $\phi=20\%$ のGNP設計が最も安定したセンシング性能を発揮すると期待される。最後に、本論文ではポリマー材料へグラフトナノ粒子を添加しシミュレーションを行うことで、材料における誘電特性を検討した。ナノ粒子の添加による誘電正接の低下を再現し、グラフトナノ粒子のポリマー数を変更することによって誘電特性を改善した。

本論文では、グラフトナノ粒子が形成する自己集合構造とその特性について分子シミュレーションを用いて明らかにしており、新規機能材料の開発やその指針として重要な知見になり得ると考える。

謝辞

本論文を遂行し、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。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斎木敏治教授、堀田篤教授、泰岡顕治教授に厚く御礼申し上げます。

また、本論文を遂行するにあたって、Leibniz Institute of Polymer Research Dresden に所属する Arash Nikoubashman 博士にも多大なご指導とご支援をいただきました。2023 年 10 月より 5 ヶ月間の留学を行い、粗視化モデルの検討手法や論文執筆における考え方など多くのことを学ばせていただきました。厚く御礼申し上げます。

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小林さん、荒木さん、辻之上さん、慶應義塾大学に移り出会うこととなった山口さん、濱口さん、酒井君、佐々木君、横山君、石渡君、鈴木君、meng 君、山田君、大里君、安田君、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家族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] S. T. Hunt, M. Milina, A. C. Alba-Rubio, C. H. Hendon, J. A. Dumesic, and Y. Roman-Leshkov. Self-assembly of noble metal monolayers on transition metal carbide nanoparticle catalysts. *Science*, Vol. 352, No. 6288, pp. 974–978, 2016.
- [2] M. A. Boles, M. Engel, and D. V. Talapin. Self-assembly of colloidal nanocrystals: From intricate structures to functional materials. *Chem. Rev.*, Vol. 116, No. 18, pp. 11220–11289, 2016.
- [3] C. Zeng, Y. Chen, K. Kirschbaum, K. J. Lambricht, and R. Jin. Emergence of hierarchical structural complexities in nanoparticles and their assembly. *Science*, Vol. 354, No. 6319, pp. 1580–1584, 2016.
- [4] J. Yeow and C. Boyer. Photoinitiated Polymerization-Induced Self-Assembly (Photo-PISA): New Insights and Opportunities. *Adv. Sci.*, Vol. 4, No. 7, pp. 1700137, 2017.
- [5] C. Matricardi, C. Hanske, J. L. Garcia-Pomar, J. Langer, A. Mihi, and L. M. Liz-Marzán. Gold Nanoparticle Plasmonic Superlattices as Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates. *ACS Nano*, Vol. 12, No. 8, pp. 8531–8539, 2018.
- [6] X. Lu, Y. Huang, B. Liu, L. Zhang, L. Song, J. Zhang, A. Zhang, and T. Chen. Light-Controlled Shrinkage of Large-Area Gold Nanoparticle Monolayer Film for Tunable SERS Activity. *Chem. Mater.*, Vol. 30, No. 6, pp. 1989–1997, 2018.
- [7] A. Dreyer, A. Feld, A. Kornowski, E. D. Yilmaz, H. Noei, A. Meyer, T. Krekeler, C. Jiao, A. Stierle, V. Abetz, H. Weller, and G. A. Schneider. Organically linked iron oxide nanoparticle supercrystals with exceptional isotropic mechanical properties. *Nat. Mater.*, Vol. 15, No. 5, pp. 522–528, 2016.
- [8] M. Zhang, D. J. Magagnosc, I. Liberal, Y. Yu, H. Yun, H. Yang, Y. Wu, J. Guo, W. Chen, Y. J. Shin, A. Stein, J. M. Kikkawa, N. Engheta, D. S. Gianola, C. B. Murray, and C. R. Kagan. High-strength magnetically switchable plasmonic nanorods assembled from a binary nanocrystal mixture. *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 12, No. 3, pp. 228–232, 2017.
- [9] S. U. Pickering. Quantification of ostwald ripening in emulsions via coarse-grained simulations. *J. Chem. Soc., Trans.*, Vol. 91, pp. 2001–2021, 1907.
- [10] B. P. Binks and S. O. Lumsdon. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions

- stabilized by hydrophobic silica. *Langmuir*, Vol. 16, pp. 2539, 2000.
- [11] B. P. Binks and S. O. Lumsdon. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir*, Vol. 16, pp. 8622, 2000.
- [12] C. Zhang, Y. Zhu, R. Zhang, Y. Xie, K. Wang, and X. Liu. Pickering emulsions stabilized by composite nanoparticles prepared from lysozyme and dopamine modified poly (γ -glutamic acid): effects of pH value on the stability of the emulsion and the activity of lysozyme. *RSC Adv.*, Vol. 5, pp. 90651–90658, 2015.
- [13] M. M. Krejca, C. Wüstner, and W. A. Goedel. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica. *Langmuir*, Vol. 33, pp. 10772–10781, 2017.
- [14] Y. Hou, Y. Li, L. Wang, D. Chen, M. Bao, and Z. Wang. Amphiphilic janus particles for efficient dispersion of oil contaminants in seawater. *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 556, pp. 54–64, 2019.
- [15] S. Qin and X. Yong. Controlling the stability of pickering emulsions by pH-responsive nanoparticles. *Soft Matter*, Vol. 15, pp. 3291–3300, 2019.
- [16] A. Khedr and A. Striolo. Quantification of ostwald ripening in emulsions via coarse-grained simulations. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 15, pp. 5058–5068, 2019.
- [17] 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.
- [18] J. G. Donaldson, P. Linse, and S. S. Kantorovich. How cube-like must magnetic nanoparticles be to modify their self-assembly? *Nanoscale*, Vol. 9, No. 19, pp. 6448–6462, 2017.
- [19] J. M. Shin, Y. Kim, H. Yun, G. R. Yi, and B. J. Kim. Morphological Evolution of Block Copolymer Particles: Effect of Solvent Evaporation Rate on Particle Shape and Morphology. *ACS Nano*, Vol. 11, No. 2, pp. 2133–2142, 2017.
- [20] C. Kang and A. Honciuc. Influence of Geometries on the Assembly of Snowman-Shaped Janus Nanoparticles. *ACS Nano*, Vol. 12, No. 4, pp. 3741–3750, 2018.
- [21] Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, Vol. 469, No. 7330, pp. 381–384, 2011.
- [22] G. Guo, L. Ji, X. Shen, B. Wang, H. Li, J. Hu, D. Yang, and A. Dong. Self-assembly of transition-metal-oxide nanoparticle supraparticles with designed architectures and their enhanced lithium storage properties. *J. Mater. Chem. A*, Vol. 4, No. 41, pp. 16128–16135, 2016.
- [23] J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, and H. A. Klok. Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: State-of-the-Art, Opportunities, and Challenges in Surface and Interface Engineering with Polymer Brushes. *Chem. Rev.*, Vol. 117, No. 3, pp. 1105–1318, 2017.
- [24] Y. Wang, X. Zheng, Y. Wang, D. J. Pine, and M. Weck. Thermal Regulation of Colloidal Materials Architecture through Orthogonal Functionalizable Patchy Particles. *Chemistry of*

- Materials*, Vol. 28, No. 11, pp. 3984–3989, 2016.
- [25] R. M. Choueiri, E. Galati, H. Thérien-Aubin, A. Klinkova, E. M. Larin, A. Querejeta-Fernández, L. Han, H. L. Xin, O. Gang, E. B. Zhulina, M. Rubinstein, and E. Kumacheva. Surface patterning of nanoparticles with polymer patches. *Nature*, Vol. 538, No. 7623, pp. 79–83, 2016.
- [26] X. Ye, C. Zhu, P. Ercius, S. N. Raja, B. He, M. R. Jones, M. R. Hauwiller, Y. Liu, T. Xu, and A. P. Alivisatos. Structural diversity in binary superlattices self-assembled from polymer-grafted nanocrystals. *Nat. Commun.*, Vol. 6, pp. 10052, 2015.
- [27] K. Yue, M. Huang, R. L. Marson, J. Hec, J. Huang, Z. Zhou, J. Wang, C. Liu, X. Yan, K. Wu, Z. Guo, H. Liu, W. Zhang, P. Ni, C. Wesdemiotis, W. B. Zhang, S. C. Glotzer, and S. Z. Cheng. Geometry induced sequence of nanoscale Frank-Kasper and quasicrystal mesophases in giant surfactants. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Vol. 113, No. 50, pp. 14195–14200, 2016.
- [28] S. W. Winslow, J. W. Swan, and W. A. Tisdale. The Importance of Unbound Ligand in Nanocrystal Superlattice Formation. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 142, No. 21, pp. 9675–9685, 2020.
- [29] N. Zhang, L. Yu, Y. C. Li, H. Liu, and Z. Y. Lu. Novel nano-patterned structures of mixed hairy nanoparticles in single layer. *Polymer*, Vol. 192, No. February, pp. 122295, 2020.
- [30] J. Midya, M. Rubinstein, S. K. Kumar, and A. Nikoubashman. Structure of polymer-grafted nanoparticle melts. *ACS Nano*, Vol. 14, pp. 15505–15516, 2020.
- [31] H. Alkhodairi, S. T. Russell, J. Pribyl, B. C. Benicewicz, and S. K. Kumar. Compatibilizing immiscible polymer blends with sparsely grafted nanoparticles. *Macromolecules*, Vol. 53, pp. 10330–10338, 2020.
- [32] F. Sciortino, Y. Zhang, O. Gang, and S. K. Kumar. Combinatorial-entropy-driven aggregation in DNA-grafted nanoparticles. *ACS Nano*, Vol. 14, pp. 5628–5635, 2020.
- [33] K. Mochizuki and K. Koga. Solid – liquid critical behavior of water in nanopores. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Vol. 112, pp. 8221–8226, 2015.
- [34] K. Nomura, T. Kaneko, J. Bai, J. S. Francisco, K. Yasuoka, and X. C. Zeng. Evidence of low-density and high-density liquid phases and isochore end point for water confined to carbon nanotube. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Vol. 114, No. 16, pp. 4066–4071, 2017.
- [35] C. G. Salzmann. Advances in the experimental exploration of water’s phase diagram. *J. Chem. Phys.*, Vol. 150, No. 6, pp. 060901, 2019.
- [36] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, and B. J. Hinds. Enhanced flow in carbon nanotubes. *Nature*, Vol. 438, pp. 44, 2005.
- [37] T. Yue, G. Jiang, and X. Zhang. Spontaneous pattern of linear molecules in strongly confined spaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 13, No. 27, pp. 12497–12505, 2011.
- [38] E. Secchi, S. Marbach, A. Niguès, D. Stein, A. Siria, and L. Bocquet. Massive radius-dependent flow slippage in carbon nanotubes. *Nature*, Vol. 537, pp. 210–213, 2016.

-
- [39] Q. Xie, M. A. Alibakhshi, S. Jiao, Z. Xu, M. Hempel, J. Kong, H. G. Park, and C. Duan. Fast water transport in graphene nanofluidic channels. *Nat. Nanotechnol.*, Vol. 13, pp. 238–245, 2018.
- [40] K. Otake, K. Otsubo, T. Komatsu, S. Dekura, J. M. Taylor, R. Ikeda, K. Sugimoto, A. Fujiwara, C.-P. Chou, A. W. Sakti, Y. Nishimura, H. Nakai, and H. Kitagawa. Confined water-mediated high proton conduction in hydrophobic channel of a synthetic nanotube. *Nat. Commun.*, Vol. 11, pp. 843, 2020.
- [41] S. Chandran, N. Begam, V. Padmanabhan, and J. K. Basu. Confinement enhances dispersion in nanoparticle-polymer blend films. *Nat. Commun.*, Vol. 5, pp. 3697, 2014.
- [42] N. Arai, K. Yausoka, and X. C. Zeng. Self-assembly of triblock janus nanoparticle in nanotube. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 9, No. 1, pp. 179–187, 2013.
- [43] Y. Kobayashi and N. Arai. Self-assembly of Janus nanoparticles with a hydrophobic hemisphere in nanotubes. *Soft Matter*, Vol. 12, pp. 378–385, 2016.
- [44] Y. Kobayashi and T. Inokuchi. Self-assembly of spheroidal triblock Janus nanoparticle solutions in nanotubes. *Mol. Syst. Des. Eng.*, Vol. 4, pp. 122–132, 2018.
- [45] T. Dotera, T. Oshiro, and P. Ziherl. Mosaic two-lengthscale quasicrystals. *Nature*, Vol. 506, No. 7487, pp. 208–211, 2014.
- [46] H. Pattabhiraman and M. Dijkstra. On the formation of stripe, sigma, and honeycomb phases in a core-corona system. *Soft Matter*, Vol. 13, No. 25, pp. 4418–4432, 2017.
- [47] W. R. Somerville, A. D. Law, M. Rey, N. Vogel, A. J. Archer, and D. M. A. Buzza. Pattern formation in two-dimensional hard-core/soft-shell systems with variable soft shell profiles. *Soft Matter*, Vol. 16, No. 14, pp. 3564–3573, 2020.
- [48] X. Zhang, Q. Liao, M. Chu, S. Liu, and Y. Zhang. Structure effect on graphene-modified enzyme electrode glucose sensors. *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 52, pp. 281–287, 2014.
- [49] Y. Du, B. J. Lim, B. Li, Y. S. Jiang, J. L. Sessler, and A. D. Ellington. Reagentless, ratio-metric electrochemical dna sensors with improved robustness and reproducibility. *Analytical Chemistry*, Vol. 86, No. 15, pp. 8010–8016, 2014. PMID: 25010201.
- [50] A. M. Michaels, M. Nirmal, and L. E. Brus. Surface enhanced raman spectroscopy of individual rhodamine 6g molecules on large ag nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 121, No. 43, pp. 9932–9939, 1999.
- [51] C.-C. Huang and H.-T. Chang. Selective gold-nanoparticle-based “turn-on” fluorescent sensors for detection of mercury(ii) in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, Vol. 78, No. 24, pp. 8332–8338, 2006. PMID: 17165824.
- [52] M. L. Yola, V. K. Gupta, T. Eren, A. E. Şen, and N. Atar. A novel electro analytical nanosensor based on graphene oxide/silver nanoparticles for simultaneous determination of quercetin and morin. *Electrochimica Acta*, Vol. 120, pp. 204–211, 2014.

- [53] D. B. Wells, M. Belkin, J. Comer, and A. Aksimentiev. Assessing graphene nanopores for sequencing dna. *Nano Letters*, Vol. 12, No. 8, pp. 4117–4123, 2012. PMID: 22780094.
- [54] K.-B. Jeong, S.-M. You, J.-S. Park, K. Luo, I.-S. Hwang, H. Lee, and Y.-R. Kim. Topological analysis of single-stranded dna with an alpha-hederin nanopore. *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 171, pp. 112711, 2021.
- [55] O. Lupan, G. Chai, and L. Chow. Novel hydrogen gas sensor based on single zno nanorod. *Microelectronic Engineering*, Vol. 85, No. 11, pp. 2220–2225, 2008.
- [56] D. Cai, L. Ren, H. Zhao, C. Xu, L. Zhang, Y. Yu, H. Wang, Y. Lan, M. F. Roberts, J. H. Chuang, M. J. Naughton, Z. Ren, and T. C. Chiles. A molecular-imprint nanosensor for ultrasensitive detection of proteins. *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, No. 8, pp. 597–601, 2010.
- [57] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld. Single molecule detection using surface-enhanced raman scattering (sers). *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, pp. 1667–1670, 1997.
- [58] A. M. Michaels, Jiang, and L. Brus. Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced raman scattering of single rhodamine 6g molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 50, pp. 11965–11971, 2000.
- [59] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, and P. Yang. Langmuir-blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced raman spectroscopy. *Nano Letters*, Vol. 3, No. 9, pp. 1229–1233, 2003.
- [60] K.-H. Huynh, X.-H. Pham, E. Hahm, J. An, H.-M. Kim, A. Jo, B. Seong, Y.-H. Kim, B. S. Son, J. Kim, W.-Y. Rho, and B.-H. Jun. Facile histamine detection by surface-enhanced raman scattering using sio₂@au@ag alloy nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 21, No. 11, 2020.
- [61] A. J. Haes, S. Zou, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. A nanoscale optical biosensor: The long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 1, pp. 109–116, 2004.
- [62] N. Bonod, S. Bidault, and A. Polman. Water-based assembly and purification of plasmon-coupled gold nanoparticle dimers and trimers. *International Journal of Optics*, Vol. 2012, pp. 387274, 2012.
- [63] D.-K. Lim, K.-S. Jeon, J.-H. Hwang, H. Kim, S. Kwon, Y. D. Suh, and J.-M. Nam. Highly uniform and reproducible surface-enhanced raman scattering from dna-tailorable nanoparticles with 1-nm interior gap. *Nature Nanotechnology*, Vol. 6, No. 7, pp. 452–460, 2011.
- [64] W. Zhou, Q. Li, H. Liu, J. Yang, and D. Liu. Building electromagnetic hot spots in living cells via target-triggered nanoparticle dimerization. *ACS Nano*, Vol. 11, No. 4, pp. 3532–3541, 2017.
- [65] K. Esashika, R. Ishii, S. Tokihiro, and T. Saiki. Simple and rapid method for homogeneous

- dimer formation of gold nanoparticles in a bulk suspension based on van der waals interactions between alkyl chains. *Opt. Mater. Express*, Vol. 9, No. 4, pp. 1667–1677, 2019.
- [66] X. Ye, C. Zhu, P. Ercius, S. N. Raja, B. He, M. R. Jones, M. R. Hauwiller, Y. Liu, T. Xu, and A. P. Alivisatos. Structural diversity in binary superlattices self-assembled from polymer-grafted nanocrystals. *Nature Communications*, Vol. 6, No. 1, pp. 10052, 2015.
- [67] S. C. Glotzer, M. A. Horsch, C. R. Iacovella, Z. Zhang, E. R. Chan, and X. Zhang. Self-assembly of anisotropic tethered nanoparticle shape amphiphiles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 10, No. 5, pp. 287–295, 2005.
- [68] T. Sato, Y. Kobayashi, T. Michioka, and N. Arai. Self-assembly of polymer-tethered nanoparticles with uniform and janus surfaces in nanotubes. *Soft Matter*, Vol. 17, pp. 4047–4058, 2021.
- [69] T. Lafitte, S. K. Kumar, and A. Z. Panagiotopoulos. Self-assembly of polymer-grafted nanoparticles in thin films. *Soft Matter*, Vol. 10, pp. 786–794, 2014.
- [70] P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar, J. Moll, Y. Li, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, D. Acehan, A. Z. Panagiotopoulos, V. Pryamitsyn, V. Ganesan, J. Ilavsky, P. Thiyagarajan, R. H. Colby, and J. F. Douglas. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles. *Nature Materials*, Vol. 8, No. 4, pp. 354–359, 2009.
- [71] S. Srivastava, S. Choudhury, A. Agrawal, and L. A. Archer. Self-suspended polymer grafted nanoparticles. *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 16, pp. 92–101, 2017. Nanotechnology / Separation Engineering.
- [72] A. Walther and A. H. E. Müller. Janus particles: Synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chemical Reviews*, Vol. 113, No. 7, pp. 5194–5261, 2013. PMID: 23557169.
- [73] Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick. Directed self-assembly of a colloidal kagome lattice. *Nature*, Vol. 469, No. 7330, pp. 381–384, 2011.
- [74] Q. Chen, J. K. Whitmer, S. Jiang, S. C. Bae, E. Luijten, and S. Granick. Supracolloidal reaction kinetics of janus spheres. *Science*, Vol. 331, No. 6014, pp. 199–202, 2011.
- [75] 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.
- [76] J. Midya, M. Rubinstein, S. K. Kumar, and A. Nikoubashman. Structure of polymer-grafted nanoparticle melts. *ACS Nano*, Vol. 14, No. 11, pp. 15505–15516, 2020. PMID: 33084300.
- [77] D. Dukes, Y. Li, S. Lewis, B. Benicewicz, L. Schadler, and S. K. Kumar. Conformational transitions of spherical polymer brushes: Synthesis, characterization, and theory. *Macromolecules*, Vol. 43, No. 3, pp. 1564–1570, 2010.
- [78] Y. Hao, X. Wang, K. Bi, J. Zhang, Y. Huang, L. Wu, P. Zhao, K. Xu, M. Lei, and L. Li. Significantly enhanced energy storage performance promoted by ultimate sized ferroelectric batio₃ fillers in nanocomposite films. *Nano Energy*, Vol. 31, pp. 49–56, 2017.

- [79] X. Huang, B. Sun, Y. Zhu, S. Li, and P. Jiang. High-k polymer nanocomposites with 1d filler for dielectric and energy storage applications. *Progress in Materials Science*, Vol. 100, pp. 187–225, 2019.
- [80] <https://github.com/mphoward/azplugins>.
- [81] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. Lattice-gas automata for the navier-stokes equation. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 56, pp. 1505–1508, 1986.
- [82] U. Frisch, D. d’Humières, B. Hasslacher, P. Lallemand, Y. Pomeau, and J. Rivet. Lattice gas hydrodynamics in two and three dimensions. *Complex systems*, Vol. 1, pp. 649–707, 1987.
- [83] Y. Kong, C. W. Manke, W. G. Madden, and A. G. Schlijper. Simulation of a confined polymer in solution using the dissipative particle dynamics method. *Int. J. Thermophys.*, Vol. 15, pp. 1093–1101, 1994.
- [84] A. G. Schlijper, P. J. Hoogerbrugge, and C. W. Manke. Computer simulation of dilute polymer solutions with the dissipative particle dynamics method. *J. Rheol.*, Vol. 39, pp. 567–579, 1995.
- [85] P. Español and P. B. Warren. Statical-mechanics of dissipative particle dynamics. *Europhys. Lett.*, Vol. 30, pp. 191–196, 1995.
- [86] C. A. Marsh and J. M. Yeomans. Dissipative particle dynamics: The equilibrium for finite time steps. *Europhys. Lett.*, Vol. 37, pp. 511–516, 1997.
- [87] R. D. Groot and P. B. Warren. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, pp. 4423–4435, 1997.
- [88] I. Vattulainen, M. Karttunen, G. Besold, and J. M. Polson. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *J. Chem. Phys.*, Vol. 116, pp. 3967–3979, 2002.
- [89] F. Thalmann and J. Farago. Trotter derivation of algorithms for Brownian and dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, Vol. 127, pp. 124109, 2007.
- [90] M. P. Allen. Configurational Temperature in Membrane Simulations Using Dissipative Particle Dynamics. *J. Phys. C. B*, Vol. 110, pp. 3823–3830, 2006.
- [91] Y. Kong, C. W. Manke, W. G. Madden, and A. G. Schlijper. Effect of solvent quality on the conformation and relaxation of polymers via dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, pp. 592–602, 1997.
- [92] A. G. Schlijper, C. Manke, W. G. Madden, and Y. Kong. Computer simulation of non-newtonian fluid rheology. *J. Mod. Phys. C.*, Vol. 8, pp. 919–930, 1997.
- [93] D. Nicolaides. Mesoscale Modelling. *Mol. Simul.*, Vol. 26, pp. 51–72, 2001.
- [94] C. Soto-Figueroa, L. Vicente, M.-M. J. M., and M. R. Rodriguez-Hidalgo. Mesoscopic simulation of asymmetric-copolymer/homopolymer blends: Microphase morphological modification by homopolymer chains solubilization. *Polymer*, Vol. 48, pp. 3902–3911, 2007.
- [95] W. J. Lee, S. P. Ju, Y. C. Wang, and J. G. Chang. Modeling of polyethylene and poly (L-

- lactide) polymer blends and diblock copolymer: Chain length and volume fraction effects on structural arrangement. *J. Chem. Phys.*, Vol. 127, pp. 064902, 2007.
- [96] J. M. V. A. Koelman and P. J. Hoogerbrugge. Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions Under Steady Shear. *Europhys. Lett.*, Vol. 21, pp. 363, 1993.
- [97] E. S. Boek, P. V. Coveney, and H. N. W. Lekkerkerker. Computer simulation of rheological phenomena in dense colloidal suspensions with dissipative particle dynamics. *J. Phys.*, Vol. 8, pp. 9509, 1996.
- [98] E. S. Boek, P. V. Coveney, H. N. W. Lekkerkerker, and P. van der Schoot. Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, Vol. 55, pp. 3124–3133, 1997.
- [99] J. B. Gibson, K. Zhang, K. Chen, and C. W. Chynowey, S. Manke. Simulation of Colloidal-Polymer Systems using Dissipative Particle Dynamics. *Mol. Simul.*, Vol. 23, pp. 1, 1999.
- [100] W. Dzwinel, D. A. Yuen, and K. Boryczko. Mesoscopic dynamics of colloids simulated with dissipative particle dynamics and fluid particle model. *J. Mol. Model.*, Vol. 8, pp. 33–43, 2002.
- [101] M. Fujita and Y. Yamaguchi. Simulation model of concentrated colloidal nanoparticulate flows. *Phys. Rev. E*, Vol. 77, pp. 026706, 2008.
- [102] P. V. Coveney and K. E. Novik. Erratum: Computer simulations of domain growth and phase separation in two-dimensional binary immiscible fluids using dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, Vol. 55, pp. 4831–4831, 1997.
- [103] P. V. Coveney and P. Español. Dissipative particle dynamics for interacting multicomponent systems. *J. Phys. A: Math. Gen.*, Vol. 30, pp. 779, 1997.
- [104] K. E. Novik and P. V. Coveney. Using Dissipative Particle Dynamics to Model Binary Immiscible Fluids. *Int. J. Mod. Phys. C*, Vol. 08, pp. 909–918, 1997.
- [105] G. D. Fabritiis and P. V. Coveney. Dynamical geometry for multiscale dissipative particle dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, Vol. 153, pp. 209–226, 2003.
- [106] M. Liu, P. Meakin, and H. Huang. Dissipative particle dynamics simulation of multiphase fluid flow in microchannels and microchannel networks. *Phys. Fluides*, Vol. 19, pp. 033302, 2007.
- [107] S. Litvinov, M. Ellero, X. Hu, and N. A. Adams. Smoothed dissipative particle dynamics model for polymer molecules in suspension. *Phys. Rev. E*, Vol. 77, pp. 066703, 2008.
- [108] P. Español. Fluid particle dynamics: A synthesis of dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics. *Europhys. Lett.*, Vol. 39, pp. 605, 1997.
- [109] J. R. Partington. Self-diffusion of Aliphatic Alcohols. *Nature*, Vol. 169, pp. 583, 1952.
- [110] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL*, Vol. 19, No. 3, pp. 155–160, 1992.
- [111] M. W. Maddox and K. E. Gubbins. A molecular simulation study of freezing/melting phe-

- nomena for lennard-jones methane in cylindrical nanoscale poress. *J. Chem. Phys.*, Vol. 107, pp. 9659, 1997.
- [112] N. Arai, K. Yasuoka, and X. C. Zeng. Self-assembly of surfactants and polymorphic transition in nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 130, No. 25, pp. 7916–7920, 2008.
- [113] N. Arai, K. Yasuoka, and X. C. Zeng. *Microfluid. Nanofluid.*, Vol. 13, pp. 995–1010, 2013.
- [114] N. Arai, K. Yausoka, and X. C. Zeng. Self-assembly of triblock janus nanoparticle in nanotube. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 9, pp. 179–187, 2013.
- [115] A. J. Chancellor, B. T. Seymour, and B. Zhao. Characterizing Polymer-Grafted Nanoparticles: From Basic Defining Parameters to Behavior in Solvents and Self-Assembled Structures. *Anal. Chem.*, Vol. 91, pp. 6391–6402, 2019.
- [116] M. Hiyama, T. Kinjo, and S. Hyodo. Angular Momentum Form of Verlet Algorithm for Rigid Molecules. *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 77, No. 6, pp. 64001, 2008.
- [117] T. Steiner, C. Cupelli, R. Zengerle, and M. Santer. Simulation of advanced microfluidic systems with dissipative particle dynamics. *Microfluidics and Nanofluidics*, Vol. 7, No. 3, pp. 307–323, 2009.