

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：34419

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870229

研究課題名(和文) 散逸粒子動力学シミュレーションによるJanusナノ粒子の自己集合形態の予測

研究課題名(英文) Self-assembled structure of Janus nanoparticles using dissipative particle dynamics simulation

研究代表者

荒井 規允 (ARAI, Noriyoshi)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：80548363

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子の自己集合は、我々の身の回りの様々な機能性材料の中で用いられている。つまり、自己集合と機能には強い関わりがあると言える。Janus粒子は、粒子表面に2つ以上の異なる性質を持つ(例えば疎水性と親水性を併せ持つ)特殊な粒子で、近年の合成技術の発達によって作成可能となった。本研究ではJanusナノ粒子の自己集合構造や自己集合過程を分子シミュレーションによって調べた。その結果、これまで観察されなかった新しい集合構造や相を発見し、また規則的な相が現れるいくつかの条件を特定することができた。

研究成果の概要(英文)：Self-assembly of nanoparticles is used in various functional materials that are familiar to our daily lives. In other words, the self-assembly and those functions have a strong relation. The Janus nanoparticle is a unique anisotropic nanoparticle that typically has two or more distinct functional surface regions (for example, hydrophobic and hydrophilic regions). In this study, I have performed molecular simulations to investigate morphologies of the self-assembled Janus nanoparticles. As a result, evidence of rich polymorphic structures of the Janus nanoparticles is revealed for the first time, and I found some conditions which are observed highly ordered morphologies tend to form.

研究分野：マイクロ・ナノ工学

キーワード：分子シミュレーション 自己集合 ナノ粒子 散逸粒子動力学法

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子は様々な機能性材料の中で用いられている。近年合成技術の発達により、複雑な形状や化学相互作用を有した異方性ナノ粒子の製造が可能となった。その中でも『Janus ナノ粒子』は興味深く、これまでにない自己集合形態を持った系の発現が報告されている。材料の機能と自己集合構造の間には深い関係があることが知られているものの Janus ナノ粒子の集合形態を系統的に調べた研究は未だ行われていない。

2. 研究の目的

本研究は、Janus 粒子のいくつかの異方性次元（例えばアスペクト比や親水/疎水表面の割合）について、分子シミュレーションによって発現する自己集合構造・集合過程を調べ、それらを系統的に分類することを目的とする。この研究を行うことによって、実際の実験の前に発現する機能の予測を立てることが可能となり、新規ナノデバイス設計の際には、試行実験回数や費用を大幅に削減できることが期待される。

3. 研究の方法

本研究は、分子シミュレーション法のひとつである散逸粒子動力学 (DPD: Dissipative Particle Dynamics) 法を用いた。はじめに、対象とする系を再現するためのプログラム開発と計算系の構築を行った。プログラムの開発については、以前の研究で開発したプログラムを拡張し、ナノ粒子剛体分子として取り扱うため、剛体の運動方程式(並進運動と回転運動)を導入した。さらに、実験と比較しやすい条件でシミュレーションを行うため、圧力に関するアンサンブルを取り扱えるようにした。

次に、既に実験で得られている自己集合構造の再現を行い、プログラムコードの妥当性と計算パラメータの妥当性を確認した。さらに、いくつかのデザインの Janus 粒子の自己集合構造を再現し、その後圧力をかけることで、Janus 粒子の圧力に対する相図を描いた。

4. 研究成果

(1) ナノチューブ内におけるトリブロック Janus ナノ粒子の自己集合構造

Janus ナノ粒子表面の疎水性パターンに注目し、表面に疎水/親水/疎水の3つの表面を持つ粒子 (triblock Janus ナノ粒子) のナノチューブ内における自己集合構造について、分子シミュレーションを用いて明らかにした。ナノチューブのような空間的に制限された系 (閉じ込め系) では、その拘束力によってバルクとは異なる様々な性質が報告されている。この研究では、Janus ナノ粒子の自己集合の性質と閉じ込め系が合わさった時に、どのような自己集合構造や相が現れるかを調べた。調査するパラメータとして、ナノチューブの半径とナノチューブ壁の化学的

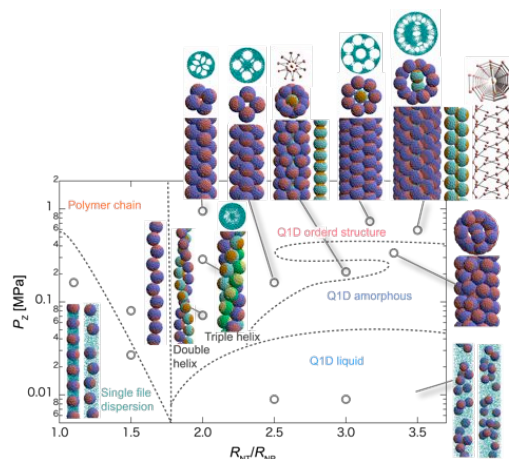


図1 疎水壁ナノチューブのモルフォロジー

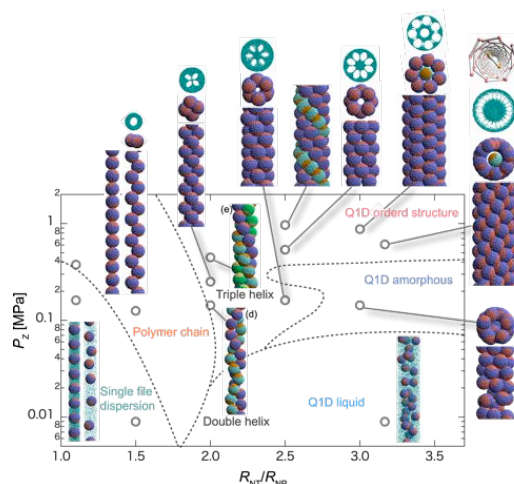


図2 親水壁ナノチューブのモルフォロジー

な相互作用 (疎水性, 親水性, 中性) を選び、ナノチューブの軸方向に圧力を掛けた時の相図を描いた。

図1と2に疎水壁および親水壁ナノチューブの時の Janus ナノ粒子水溶液のモルフォロジーを示す。それぞれ縦軸は軸方向の圧力、横軸はナノチューブの半径 (R_{NT}) をナノ粒子の半径 (R_{NP}) で割った無次元量である。これらの図より、 R_{NT}/R_{NP} が2をこえると、自己集合構造が大きく変化することがわかった。これはナノ粒子がナノチューブ内で上下方向にすれ違うことができるようになったため、より複雑な構造に集合できるようになったと考えられる。また、壁の性質によってナノ粒子の配向が異なることがわかった。自己集合の配向性は熱や電気の伝導性や光の透過性に影響を与えるため、もしナノデバイスの一部として用いられた時に、壁の性質を変えることで、これらの物性を制御できる可能性があることを示している。

さらに、図3に横軸に R_{NT}/R_{NP} を、縦軸にナノ粒子同士の配位数をとった集合地図を示した。ここで、集合地図とはその系で特徴的な軸を選ぶことで、自己集合構造を的確に表すことのできる地図である。

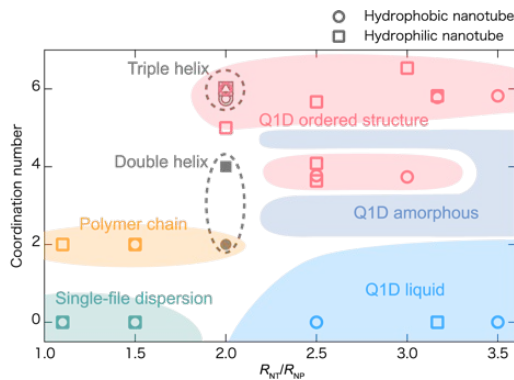


図3 集合地図

図3より, 壁の化学的な相互作用に依らず, 配位数が2の倍数の時に規則的な集合構造が現れることがわかった. また配位数は圧力と相関関係があり, ナノデバイスで用いるときは圧力を変えることで, その性質が制御できると考えられる.

(2) Janus ナノ粒子と細胞膜モデルとの衝突後の安定構造

細胞膜モデルの1つであるベシクルにナノ粒子を衝突させ, その後の安定構造やベシクル内の内包物の量の変化を調べた. 3種類のナノ粒子(疎水性粒子, 親水性粒子, 疎水/親水 Janus 粒子)を用意し, Janus ナノ粒子は衝突の方向(どの面からベシクルに衝突するか)を3パターンでシミュレーションを行った.

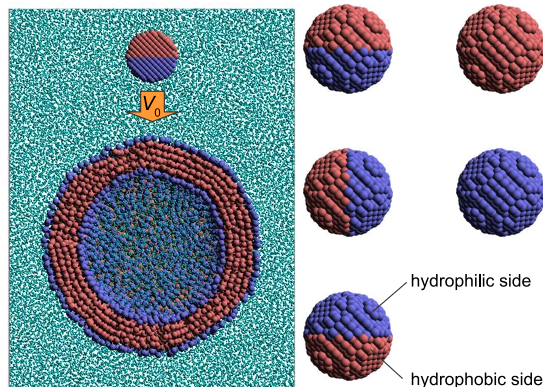


図4 初期状態とナノ粒子の種類

その結果, 初期速度(V_0)に依存して, Janus ナノ粒子で3種類, 疎水性ナノ粒子で3種類, 親水性ナノ粒子で2種類の安定構造があることを明らかにした. (図5)

さらに安定構造に到達するまでのベシクルの半径, ベシクルに空いた孔の面積, 内包物の量の時間変化を解析した. (図6) その結果, 安定構造に達するまでのナノ粒子の転移過程が異なるため, 初期速度がより遅い場合でも穴が閉じるまでの時間が長く, より多くの内包物を放出できる条件を特定すること

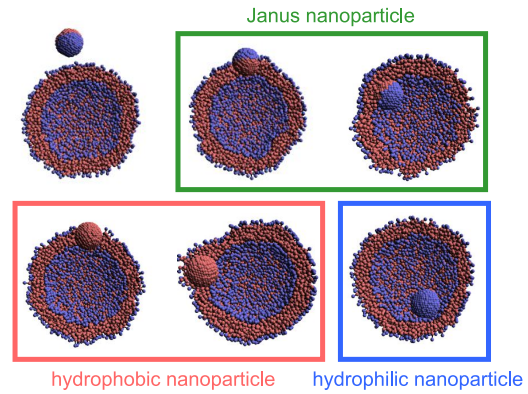


図5 安定構造 (左上は共通)

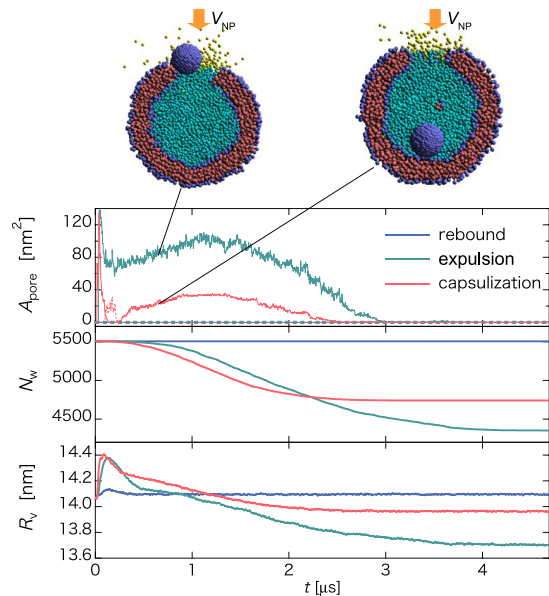


図6 孔の面積, 内包物の量, ベシクルの半径の時間変化

ができた.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① Yuki Tamura, Noriyoshi Arai, Molecular dynamics simulation of the melting processes of core - shell and pure nanoparticles, Molecular Simulation, 査読有, 印刷中, 2014
<http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2014.976636>

② Noriyoshi Arai, Structural analysis of telechelic polymer solution using dissipative particle dynamics simulations, Molecular Simulation, 査読有, 印刷中, 2014
<http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2014.938069>

③ Noriyoshi Arai, Takuma Akimoto, Eiji

Yamamoto, Masato Yasui, Kenji Yasuoka, Poisson property of the occurrence of flip-flops in a model membrane, *Journal of Chemical Physics*, 査読有, Vol.140, 064901, 2014,
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4863330>

④ Noriyoshi Arai, Kenji Yasuoka, Xiao Cheng Zeng, Phase diagrams of confined solutions of dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC) lipid and cholesterol in nanotubes, *Microfluids and Nanofluids*, 査読有, Vol.14, 2013, pp.995-1010
<http://dx.doi.org/10.1007/s10404-102-1107-3>

⑤ Noriyoshi Arai, Kenji Yasuoka, Xiao Cheng Zeng, A vesicle cell under collision with a Janus or homogeneous nanoparticle: translocation dynamics and late-stage morphology, *Nanoscale*, 査読有, Vol.5, 2013, pp.9089-9100
<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR02024J>

⑥ Noriyoshi Arai, Kenji Yasuoka, Takahiro Koishi, Toshikazu Ebisuzaki, Xiao Cheng Zeng, Understanding molecular motor walking along microtubule: A thermo-sensitive asymmetric Brownian motor driven by bubble formation, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol.135, 2013, pp.8616-8624
<http://dx.doi.org/10.1021/ja402014u>

⑦ Noriyoshi Arai, Kenji Yasuoka, Xiao Cheng Zeng, Self-assembly of triblock Janus nanoparticle in nanotube, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 査読有, Vol.9, 2013, pp.179-187
<http://dx.doi.org/10.1021.ct3007748>

〔学会発表〕(計 9 件)

① Noriyoshi Arai, Kenji Yasuoka, Xiao Cheng Zeng, Self-assembly of Janus origomers into onion-like vesicles, *The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu (Hawaii, USA), 2015.12

② Noriyoshi Arai, Self-Assembly of Janus Nanoparticles in Nanotube, *International Symposium on Micro and Nano Technology*, University of Calgary (Calgary, Canada), 2015.5

③ 荒井 規允, 泰岡 顕治, Xiao Ceng Zeng, 散逸粒子動力学法を用いた Janus 粒子水溶液のシミュレーション, 第 28 回分子シミュ

レーション討論会, 仙台市民会館(仙台), 2014.11

④ 荒井 規允, 散逸粒子動力学(DPP)法によるソフトマターのシミュレーション, 計算機科学連携センター学術会議(招待講演), 兵庫県立大学(神戸), 2014.11

⑤ Noriyoshi Arai, Kenji Yasuoka, Xiao Cheng Zeng, Self-assembly of triblock Janus nanoparticles solutions confined to a nanoslit using dissipative particle dynamics simulation, 9th Liquid Matter Conference, University of Lisbon (Lisbon, Portugal), 2014.7

⑥ Noriyoshi Arai, Structural analysis of telechelic polymer solutions -A dissipative particle dynamics study-, 3rd International Conference on Molecular Simulation, Kobe International Conference Center (Kobe, Japan), 2013.11

⑦ Yuki Tamura, Noriyoshi Arai, Molecular dynamics simulation for melting process of various types of core-shell nanoparticles, 3rd International Conference on Molecular Simulation, Kobe International Conference Center (Kobe Japan), 2013.11

⑧ 荒井 規允, 散逸粒子動力学(DPD)法を用いたソフトマターの解析, J-OCTA ユーザー会議(招待講演), 東京コンファレンスセンター品川(東京), 2013.10

⑨ 荒井 規允, テレケリックポリマー水溶液の散逸動力学シミュレーション, 第 61 回レオロジー討論会, 山形大学工学部 (山形) 2013.9

〔図書〕(計 1 件)

荒井 規允 他, NTS inc., 高分子ナノテクノロジーハンドブック~最新ポリマーABC 技術を中心として, 2014, 1096

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒井 規允 (ARAI, Noriyoshi)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号 : 80548363