

令和6年度 修士学位論文

ゲル-ゲル相分離した tetra-ゲルの粗視化分子シミュレーションにおける構造と力学物性の関係

名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻
ナノ解析物質設計学講座 レオロジー物理工学研究グループ

282322013 綾口 修八

ゲル-ゲル相分離した tetra-ゲルの粗視化分子シミュレーションにおける構造と力学物性の関係

レオロジー物理工学研究グループ 綾口 修八

【緒言】末端反応基が異なる2種類の Tetra-PEG 分子から作成される Tetra-PEG ゲルは他のゲルに比べて均一なネットワーク構造を形成する[1]ことが知られている。しかし、最近の研究で tetra-PEG ゲルを希薄濃度で作成すると、白濁を伴いながら相分離することが報告された[2]。この現象は粗視化分子シミュレーションでも再現されている[3]。しかし、先行研究の粗視化モデルは分子間斥力が考えられておらず、非物理的な分子の凝集が起こる。そのため、本研究では分子間斥力を導入した粗視化モデルを用いて構造と力学物性の関係を調査した。

【モデル】プレポリマーの分岐点から生えている腕一本を一つの粒子として粗視化した。粒子は線形バネによって分岐点に結合しており、分子内相互作用によって四面体構造を維持した。分子内斥力と分子間斥力は Flory-Krigbaum 型のソフトコアポテンシャルを用いた[4]。分子間斥力はパラメータ ϵ' によって強さを変化させた。分岐点と粒子の運動は慣性項を無視したランジュバン方程式で記述した。そこから2種類のプレポリマーが同数存在する系で異種高分子間の腕の先の粒子を確率的に結合させることによりゲル化のシミュレーションを行った。架橋反応の速度は反応速度定数 k_r によって変化させた。架橋反応率が95%で反応を止め、十分に平衡化させた。その後十分に遅い速度で一軸伸長を計算した。シミュレーションボックスの1辺は $L = 128$ であり、周期境界条件を課した。分子数 $M = 47200$ であり、数密度 $c \approx 0.09$ の希薄系での計算である。

【結果および考察】構造因子の ϵ' 依存性を Fig.1 に示す。架橋反応率は95%での構造である。 ϵ' が小さいほど構造因子のピーク強度が大きく、濃度ゆらぎが大きいことがわかる。 ϵ' を大きくしていくとピーク強度が減少し、均一な構造になっていくことがわかる。この構造を一軸伸長させ、応力ひずみ曲線を得た。Fig.2 に応力ひずみ曲線の線形領域から求めた剪断弾性率 G と各ネットワークのサイクルランク ξ を示す。 ϵ' が大きくなると弾性率は上昇していることがわかる。 ξ はネットワークの閉回路の単位体積あたりの量であり、Fig.2 より ξ は ϵ' に依存しないことがわかる。ファントムネットワークモデルでは $G = \xi k_B T$ という関係が予言されているが、この結果と整合しない。応力をポテンシャルの寄与に分割したところ斥力相互作用の強さが応力の変化に与える影響は殆どなく、分子間の結合力による影響が大きいことがわかった。Fig.1 より斥力の強さは構造に対して大きな影響を与え、均一な構造が G の上昇に影響を及ぼしていることが示唆された。

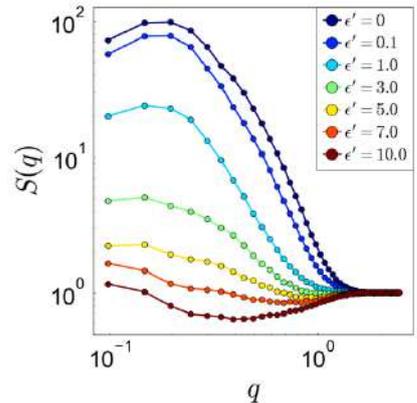


Fig.1 構造因子の ϵ' 依存性

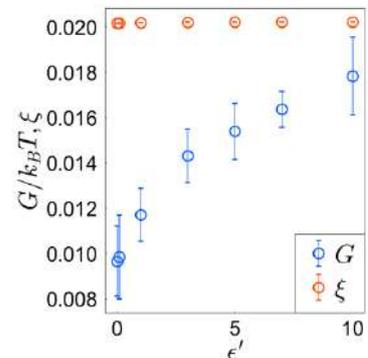


Fig.2 G と ξ の ϵ' 依存性

【参考文献】 [1] T. Sakai et al., *Macromolecules*, **41**, 5379-5384 (2008).

[2] S. Ishikawa et al., *Nat. Matter.* **22**, 1564-1570 (2023).

[3] S. Ishikawa et al., arXiv:2202.09754 (2022).

[4] P. J. Flory and W. R. Krigbaum, *J. Chem. Phys.* **18**, 1086-1094(1950).

要旨

Tetra-PEG ゲルは他のゲルに比べて均一なネットワーク構造を形成することが知られており、その弾性率はファントムネットワークモデルでよく記述できることが知られている。また、シミュレーションと実験の応力-ひずみ挙動の一致も重なり濃度付近の構造では見られている。しかし、最近の研究で tetra-PEG ゲルを希薄濃度で作成すると、白濁を伴いながら相分離することが報告された。この現象は粗視化分子シミュレーションでも再現されている。高分子ゲルの力学物性は網目の構造に大きな影響を受けることが知られている。しかし、密度ゆらぎがある希薄系の力学物性は多くは調べられていない。そこで希薄状態で密度ゆらぎを変化させた時の構造と力学物性を粗視化分子シミュレーションを用いて調査した。密度ゆらぎを変化させる方法として分子間斥力相互作用の強さを変化させる方法と反応速度を変化させる方法の2つを用いた。構造に関しては斥力相互作用を強くしていくと、密度ゆらぎが小さくなることを示した。弾性率に関しても斥力相互作用が強いほど上昇することを確認した。弾性率をネットワーク構造の単位体積あたりの閉回路であるサイクルランクと比較した。ファントムネットワークモデルでは弾性率はサイクルランクと同等であると预言される。分子間斥力相互作用により、構造が変化するがサイクルランクの値は変化しない。また、斥力相互作用が強く、分子が比較的均一に分散している系でもサイクルランクと弾性率の一致は見られなかった。反応速度を変化させた場合には反応速度が遅いほど密度ゆらぎが大きくなることがわかった。しかし、弾性率およびサイクルランクは有意な変化はせず、弾性率とサイクルランクの一致は見られない。そのため密度ゆらぎがある希薄系では弾性率をサイクルランクで記述することはできないと結論付けた。

目次

要旨	1
第1章 序論	4
1.1 ゲル	4
1.1.1 高分子ゲルの不均一性	4
1.1.2 テトラゲル	5
1.2 網目構造と力学物性	5
1.2.1 応力-ひずみ挙動	5
1.2.2 構成方程式	6
1.3 シミュレーション	7
1.4 相分離するテトラゲル	7
1.4.1 先行研究の粗視化シミュレーションモデル	9
1.5 本研究の目的	12
第2章 モデルとシミュレーション方法	13
2.1 自由エネルギー	13
2.2 ランジュバン方程式	13
2.3 一軸伸長	14
2.3.1 腕の結合	14
2.4 単位と無次元化	15
2.5 数値積分法	15
2.6 パラメータ	16
2.7 構造解析	16
2.7.1 動径分布関数 (RDF)	16
2.7.2 局所濃度分布	17
第3章 結果と考察	18
3.1 構造の分子間斥力相互作用パラメータ依存性	18
3.1.1 スナップショット	18
3.1.2 動径分布関数 (RDF) と構造因子 $S(q)$	19
3.1.3 局所濃度の分布関数	20
3.2 構造の反応速度定数依存性	21
3.2.1 スナップショット	21

3.2.2	動径分布関数 (RDF)、構造因子 $S(q)$ 、局所濃度の分布関数	23
3.3	応力-ひずみ曲線の斥力相互作用依存性	25
3.4	応力-ひずみ曲線の反応速度定数依存性	28
3.5	サイクルランクと弾性率の関係	31
3.5.1	斥力相互作用依存性	31
3.5.2	反応速度定数依存性	32
第 4 章	結言	34
第 5 章	謝辞	35
付録 A		36
A.1	局所濃度分布のサブセルサイズ依存性	36
付録 B		38
B.1	斥力の強さが異なる時の応力-ひずみ曲線とフィッティング結果	38
B.2	反応速度が異なる時の応力-ひずみ曲線とフィッティング結果	41
参考文献		42

第1章

序論

1.1 ゲル

ゲルとは、高分子が架橋して3次元網目構造を形成し、その内部に溶媒を含んだ物質である [1]。高分子の架橋様式には2種類あり、1つ目が共有結合による不可逆的な架橋、2つ目が非共有結合を用いた可逆的な架橋である。それぞれの架橋からなるゲルを「化学ゲル」、「物理ゲル」という。化学ゲルは高分子を溶液中で架橋反応させることによって、または架橋剤とモノマーを共重合させることによって、3次元網目構造を形成する。例として、ポリアクリルアミドゲルやポリビニルアルコールゲルがある。一方で物理ゲルは温度変化や pH 変化等によって3次元網目を形成する。例は、アガロースゲルやゼラチンゲルである。高分子ゲルは様々な応用がされている。身近な例として、こんにゃくなどの食品、化粧品やコンタクトレンズなどの日用品が挙げられる。また、人工関節軟骨や人工血管などの医療分野への応用も期待されている [2,3]。

1.1.1 高分子ゲルの不均一性

高分子ゲルは様々な不均一構造を形成することが知られており [4]、濃度の疎密による空間不均一性や絡み合いやループ構造によるトポロジー不均一性等がある。高分子の絡み合いは架橋点とみなすことができ、部分的に架橋点密度を上げることになる。一方で、ループ構造とは同じ架橋点に戻ってくる部分鎖(プライマリーループ)のことで、周囲の高分子とは結合していないため弾性的に有効な架橋点密度を下げる。これらの不均一構造は高分子ゲルの力学物性を変化させる大きな原因となっている。そのため、網目の不均一性の制御や絡み合いの少ない均一な構造を持つゲルを作製しようとする試みは長年行われており、高分子ゲルの作製方法には様々な方法がある。例えば、架橋剤添加によるゲル化である。1分子に重合性基を2つもつ物質とポリマーを混ぜ、重合反応を進行させ得るとゲルが作製される。これはラジカル重合によるゲル化と言われる。この例にはポリアクリルアミドゲルがある [5]。この方法では反応を制御することが困難であり、場所によって反応の進行度合いが異なる。これにより空間の不均一性やプライマリーループを形成することがわかっている。他にも γ 線架橋ゲル [6] や様々な架橋方法により作製されたポリイミドゲル [7] などが均一な構造を目指して作製された。これらのゲルは、従来のゲルと比較すれば均一な網目とされる。文献中 [7] で示されたポリイミドゲルは非常に弾性率を示したが、構造が複雑であり、架橋メカニズムを十分に制御するのは困難であると言われている。

1.1.2 テトラゲル

高分子ゲルにおける構造制御の難しさという長年の課題を解決したのが Tetra-PEG ゲル [8] である。酒井らは 2 種類の異なる末端反応基を持ち、分子量の揃った四官能性のマクロモノマーからゲルを作製することにより Tetra-PEG ゲルを作製した [9]。このゲルの構造は小角中性子散乱 (SANS) や静的光散乱 (SLS) で評価されており、重量平均分子量 M_w ($\sim 40 \times 10^3$) が十分高い場合には理想的な 4 分岐ポリマーネットワークに近い構造が形成されることが示されている [10]。この Tetra-PEG ゲルは、天然関節軟骨に匹敵する 10MPa 以上の破断強度を持つ。

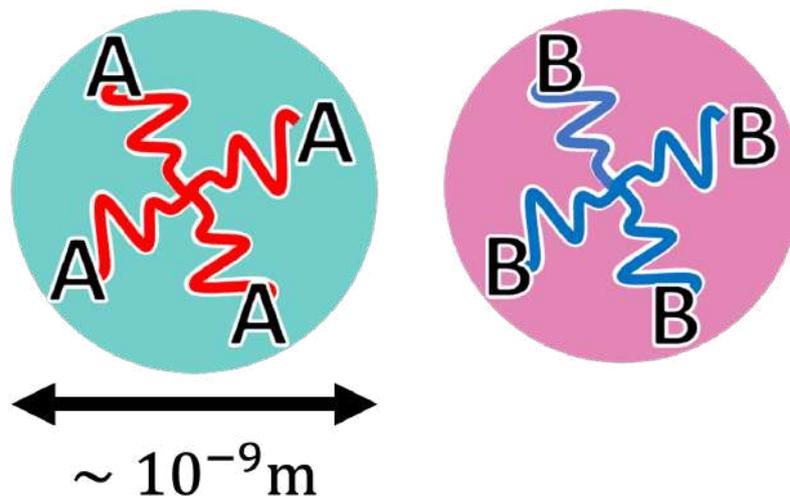


図 1.1: Tetra-PEG の模式図。腕の末端が反応基。

1.2 網目構造と力学物性

高分子ゲルの力学物性は 3 次元網目構造の影響を大きく受ける。この力学応答は主に高分子鎖のエントロピー弾性に由来する [11]。さらにゲルの力学物性は、網目構造の密度および高分子鎖分子量分布といった構造的要因に強く依存する [12]。そのため、高分子ゲルの力学物性を明らかにすつためには、網目構造と物性との相関を詳細に検討する必要がある。このことは、ゲルの特性を深く理解し、さらに特定の用途に最適化されたゲル材料を設計する上でも極めて重要である。

1.2.1 応力-ひずみ挙動

材料の力学物性はひずみと応力の関係で評価される。応力 σ は、単位面積あたりの力として表され、次式で表される。

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1.1)$$

ここで、 F は印加した力、 S は未変形時の試料断面積である。ひずみ ε は、試料の変形の度合いを無次元量として表し、次式で定義される。

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (1.2)$$

ここで、 L_0 は伸長前の試料の初期長さ、 L は伸長後の試料の長さである。伸長度 λ はひずみ ε を用いて以下で表される。

$$\lambda = \varepsilon + 1 \quad (1.3)$$

ただし、応力とひずみには複数の定義が存在し、ここで定義したのは公称応力と公称ひずみと呼ばれる量である。応力とひずみの関係をプロットしたのが応力-ひずみ曲線 (S-S カーブ) と言われるものである。実験的に S-S カーブからは試料の弾性領域、破断点など様々な情報を得ることができる。本研究で計算する応力は公称応力であり、実際の計算は応力テンソルを用いて以下の式で得る。

$$\sigma_n = \sigma_{zz} - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \quad (1.4)$$

添字は力が作用する面と方向を表している。式 (1.4) では z 軸方向に伸長した場合である。

1.2.2 構成方程式

構成方程式とは応力-ひずみ挙動を表現する関係式である。ゲルの弾性を記述する最も単純な構成方程式にネオフックアンモデル [13-15] というものがあり、伸長度 λ を用いて以下の式で表される。

$$\sigma = \frac{nk_B T}{V} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1.5)$$

ここで、 σ は応力、 V は体積、 n は網目内に存在する部分鎖の総数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。部分鎖とは架橋点間の鎖のことである。ネオフックアンモデルは弾性体のすべての変形は変形テンソルの不変量によって記述できるため、エネルギー関数も不変量で展開でき、その最も主要な項である最低次項のみで記述できるという仮定から導出されている。弾性率 G は次式で表される。

$$G = \frac{nk_B T}{V} = \nu k_B T \quad (1.6)$$

G は弾性率、 ν は部分鎖の数密度である。ここでの G は剪断弾性率である。式 (1.5) はアフィンネットワークモデルという以下の仮定を用いたネットワークモデルから求められる弾性率と同様の結果を示す。1) 未変形時にはすべての鎖の平均 2 乗末端感距離は架橋されていない自由な鎖と同じであること。2) 変形において体積変化はないこと。3) マクロな変形はミクロな変形に対応すること。4) 各々の鎖の形状や配置はガウス統計で記述することができ、網目のエントロピーは鎖のエントロピーの総和で計算できること。

しかし、実際の系ではミクロな変形がマクロな変形に完全に対応する必要はなく、架橋点付近で揺らいでいてよいはずである。そのゆらぎを考慮したモデルをファントムネットワークモデルといい、James と Guth によって考案された [16]。ファントムネットワークモデルでは弾性率が次の形で表される。

$$G = \left(\nu - \frac{2}{f} \nu \right) k_B T \quad (1.7)$$

f は網目の分岐数である。ここで式 (1.7) の $\nu - 2\nu/f$ の部分について考える。末端がない完全網目を考え、システム全体の架橋点の数を μ' 、システム全体の部分鎖の数を ν' とした時、2つの間には次の関係があることが予測される [17]。

$$\mu' = \frac{2}{f} \nu' \quad (1.8)$$

$$\xi' = \nu' - \mu' + 1 \quad (1.9)$$

ここで、 ξ' は閉回路の数を表している。高分子ゲルでは非常に大きな網目であるため式 (1.9) の最後の項の1は省略することができる。ここで、一般的にサイクルランク ξ と呼ばれる量は $\xi = \xi'/V$ である。これより式 (1.7) は次のような形に書き換えることができる。

$$G = \xi k_B T \quad (1.10)$$

実験的に得た Tetra-PEG ゲルの弾性率と両モデルとの比較 [18] も行われており、濃度が高くなるとファンムネットワークモデルからアフィンネットワークモデルに遷移することと説明されている。

1.3 シミュレーション

高分子科学において、シミュレーションは物理的性質を解明するための有力な手段として広く利用されている [19]。特に、ゲルや網目構造の物理を理解する上でもシミュレーションは重要な役割を果たしており、多くの研究でその有用性が示されている [20–23]。シミュレーション手法には、分子動力学シミュレーション (Molecular Dynamics, MD) やモンテカルロ法 (Monte Carlo method, MC) などがある。その中でも本研究では、計算コストを削減しつつ高分子の物理的性質を解析するため、粗視化分子シミュレーションを採用した。粗視化分子シミュレーションの代表例としては高分子鎖をビーズとバネを用いて粗視化する Kremer-Grest モデルがある [24]。Duering らは Kremer-Grest モデルを用いて高分子網目のシミュレーションを行い、動的散乱関数、鎖の時間依存弾性率 $G(t)$ の相互作用依存性や架橋の有無が平均ストランド長に与える影響を示した [25]。Shen らは Kremer-Grest モデルを用いて架橋されたポリマーの構造と物性に対する架橋密度と架橋分布の影響を調査しており、架橋点の分散状態を改善することは実質力学的に有効な架橋点密度を増加させることと同等であると報告した [26]。この手法では、1つの分子を表すために必要な粒子の数を減らすことができ、計算コストが大幅に削減できる。しかし、原子サイズ由来の現象を見ることができないことなど現実系との対応に注意が必要である。

1.4 相分離するテトラゲル

近年希薄 Tetra-PEG 水溶液のゲル化時に図 1.2 に示すような白濁を伴いながら相分離することが報告された [27]。希薄なゲル (白濁) は濃度 $c = 10 \text{ g l}^{-1}$ で重なり濃度のゲル (透明) は $c^* = 60 \text{ g l}^{-1}$ である。重なり濃度とは水和した PEG 前駆体が重なり始める濃度であり、以下の式で表される [28]。

$$c^* = n/(R_g)^3 \quad (1.11)$$

n はクラスターを構成する分子の数であり、 R_g は高分子の回転半径である。希薄ゲルの白濁は光の波長よりも大きな構造が形成されたことを意味する。その相分離は文献中 [27] ではゲル-ゲル相分離 (GGPS) と言われている。図 1.3 に希薄溶液から作成したゲルと重なり濃度で作成したゲルに時分割小角 X 線散乱 (SAXS) を取った結果を示す。 t_g はゲル化時間であり、ゾル-ゲル転移する時間である。散乱強度 (I) をポリマー濃度 (c) で規格化し、散乱ベクトルの大きさ (q) の関数として示されている。 $t/t_g < 1$ の場合は、 c^* ゲルおよび希薄ゲルの散乱プロファイルは低波数領域でプラトーを示しており、高波数領域ではフラクタル関係 $I \propto q^{-2}$ へのクロスオーバーが観察された。このフラクタル構造は、質量フラクタル次元 $D = 2$ である PEG 前駆体の内部相関に由来する [10]。フラクタル次元とは系を構成する高分子から任意の長さ R を取り出したときに、 R で規定される空間の質量 M と R との関係が $M \sim R^D$ で表されるときにの指数 D である。 $t/t_g \approx 1$ に近づくと、低波数側でも $I \propto q^{-2}$ の関係が成立するようになり、これは

ポリマークラスターの成長を示している。また、シャープな界面がある3次元系の場合には $I \propto q^{-4}$ になるため、白濁の原因として沈殿を排除することができる [29, 30]。ゲル化後 ($t/t_g > 1$) に両者に有意な差が生まれる。 c^* ゲルの散乱プロファイルはゲル化前後でわずかに変化しており、結合形成が空間配置にほとんど影響を与えないことを示している。しかし、希薄ゲルの散乱プロファイルは波数範囲全体にわたって、強度が10倍以上まで、時間とともに増加していることがわかる。散乱強度の増加は、特定の長さスケールを持つ構造の増加を示す [31]。これは、高波数領域の変化はポリマーセグメントの局所的な凝集に起因すると考えられている。フラクタル構造は維持されており、ゲル内に明確な境界が形成されていないこともわかる。

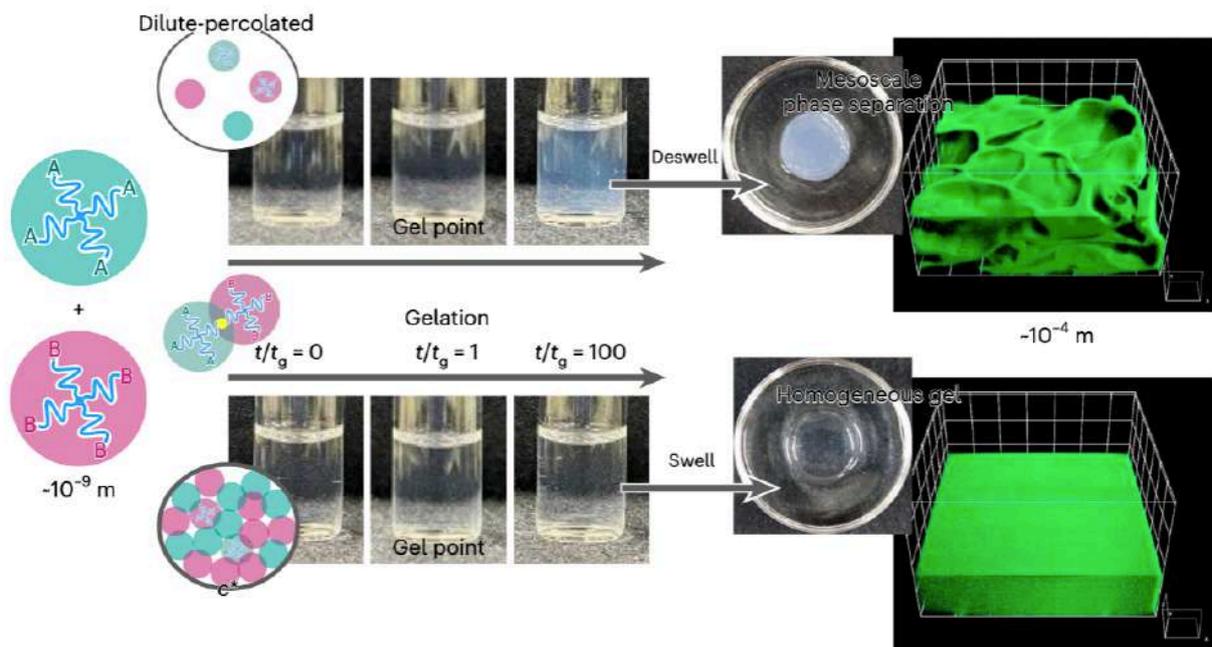


図 1.2: (a) 希薄濃度で作成したゲル (Dilute-percolated) と (b) 重なり濃度 (c^*) で作成したゲルの画像及び共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) を用いて 3 次元的に観察された構造。 $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ の体積を $50 \mu\text{m}$ のグリッドサイズで示されている。(参考文献 [27] Fig.1)

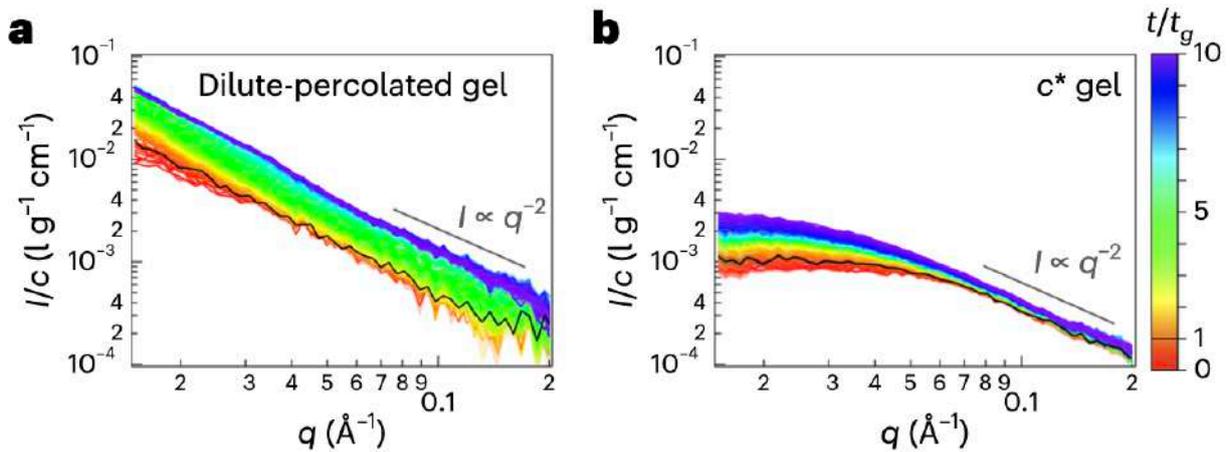


図 1.3: 希薄ゲル (Dilute-percolated gel) と重なり濃度 (c^* gel) で作成したゲルの時分割小角 X 線散乱 (SAXS) のプロファイル。青から赤の散乱曲線はゲル化の進行に対応し、黒色のプロファイルはゲル化点を表す。(参考文献 [27] Fig.3 a,b)

1.4.1 先行研究の粗視化シミュレーションモデル

Ishikawa らは GGPS について粗視化分子シミュレーションを用いて、相分離を再現している [?]

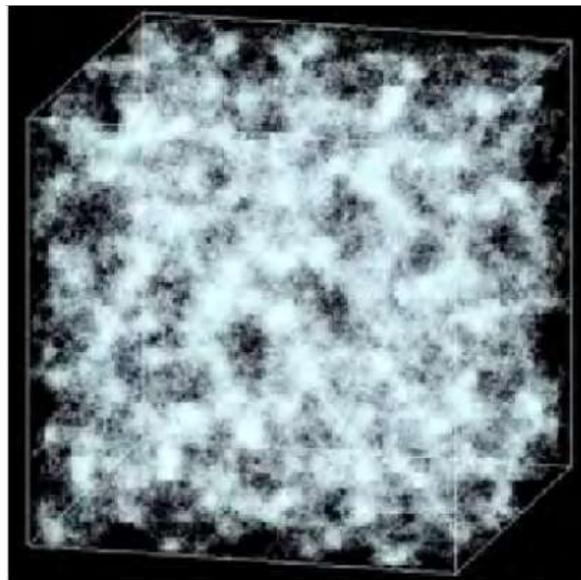


図 1.4: 先行研究のシミュレーションによるゲル-ゲル相分離のスナップショット [32]。シミュレーションボックスの一辺は分子のサイズに対しておおよそ 40 倍である。

図 1.4 に彼らのシミュレーションで得られたゲルの構造の一例を示す。図 1.4 より系内で分子が存在している部分と存在していない部分が分かれており、相分離していることがわかる。彼らは図 1.5 のように tetra-PEG 分子の 1 本の腕の重心を 1 つの粒子としてモデル化し、1 分子を 4 つの粒子と 1 つの分岐点で粗視化した。4 つの粒子と分岐点は線形バネで繋がれている。この系には A 型と B 型の 2 種類の

tetra-PEG 分子が入っており、分子数は $M = M_A + M_B$ であり、 $M_A = M_B$ である。シミュレーションボックスは一辺が L の立方体であり、周期的境界条件を課す。数密度は $\nu = 4M/L^3$ で表される。 j 番目の分子の分岐点は $\mathbf{R}_{j,0}$ とし、腕の重心位置を $\mathbf{R}_{j,k}$ ($k = 1, 2, 3, 4$) とされている。実験と同様に、異種類の分子同士が架橋することによりゲル化のシミュレーションが行われた。

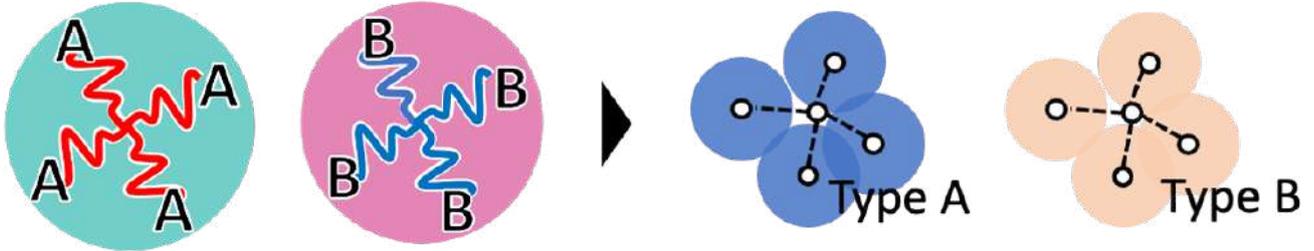


図 1.5: 粗視化した tetra-PEG

先行研究のモデルのポテンシャルの説明だけ行っておく。

自由エネルギー

有効自由エネルギーは次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\{\mathbf{R}_{j,k}\}) = & \sum_j \sum_{k \geq 1} u_{\text{tethering}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{j,0}) + \sum_{(j,k,l,m): \text{linked}} u_{\text{bond}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{l,m}) \\ & + \sum_j \sum_{k > l \geq 1} u_{\text{steric}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{j,l}) \end{aligned} \quad (1.12)$$

右辺第 1 項は分岐点と腕の先の粒子の結合によるポテンシャル、第 2 項は架橋反応による結合のポテンシャル、第 3 項は腕同士の斥力ポテンシャルである。各ポテンシャルについて説明する。

結合点と腕の先の粒子のポテンシャル ($u_{\text{tethering}}$) と他の高分子との結合ポテンシャル (u_{bond})

高分子の分岐点と腕の先の粒子との結合と他の高分子との架橋反応による結合は線形バネを採用し、理想鎖の統計を仮定した場合に平均距離が一致することを要求して設計した。各々のポテンシャルは次式で表される。

$$u_{\text{tethering}}(\mathbf{r}) = \frac{9k_B T}{2N b^2} \mathbf{r}^2 \quad (1.13)$$

$$u_{\text{bond}}(\mathbf{r}) = \frac{9k_B T}{8N b^2} \mathbf{r}^2 \quad (1.14)$$

k_B はボルツマン定数、 T は温度、 N は腕のセグメント数、 b はセグメント長である。

腕同士の斥力 (u_{steric})

4 分岐高分子の四面体の形を保つために、腕同士に斥力相互作用を導入する。Flory-Krigbaum 型のポテンシャル [33] である。式 (1.12) の第 3 項は腕同士の斥力を示している。重心周りの腕のセグメント分

布はガウス分布と仮定されており、次の形で表される [34]。

$$\rho_{\text{arm}}(\mathbf{r}) = N \left(\frac{9}{\pi N b^2} \right) \exp \left(-\frac{9\mathbf{r}^2}{N b^2} \right) \quad (1.15)$$

また、セグメント間には排除体積に由来するデルタ関数型の接触ポテンシャルを介して相互作用していると仮定する。

$$u_{\text{contact}}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 \delta(\mathbf{r}) \quad (1.16)$$

ϵ_0 は接触ポテンシャルの相互作用の強さを表している。式 (1.15) と式 (1.16) より Flory-Krigbaum 型のソフトポテンシャル [33] を次のように導出できる。

$$\begin{aligned} u_{\text{steric}} &= \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \rho_{\text{arm}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') u_{\text{contact}}(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \rho(\mathbf{r}'') \\ &= \epsilon \left(\frac{9}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{9\mathbf{r}^2}{2N b^2} \right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

$\epsilon = N^2 \epsilon_0$ は斥力の大きさを表している。

架橋反応、運動方程式、単位量は 2 章で説明する。

先行研究のシミュレーション結果

本節で説明した粗視化モデルを用いて、Ishikawa ら [32] はシステムボックスの一辺 $L = 128$ 、数密度 $c = 0.094$ の条件でシミュレーションを行っている。その結果、図 1.4 のような濃度ゆらぎを報告している。この時の構造因子 $S(q)$ を図 1.6 に示す。

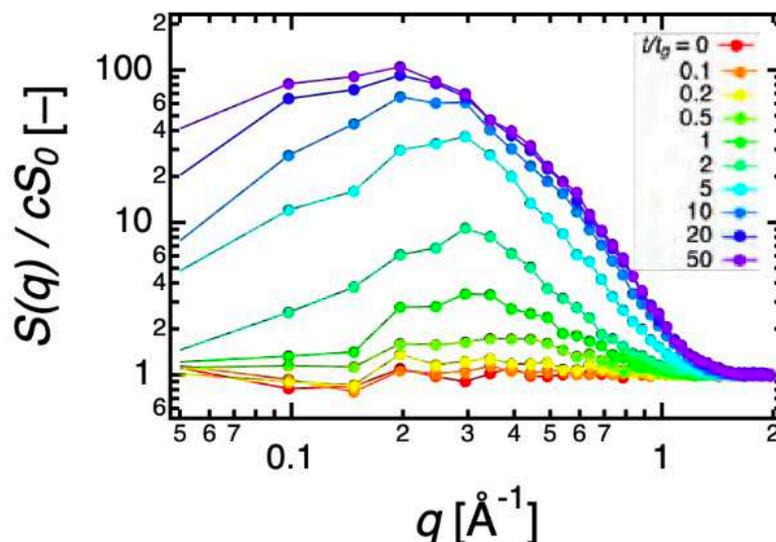


図 1.6: 先行研究 [32] のモデルによって求められたゲル構造の構造因子。 t_g はゲル化時間である。

図 1.6 より、 t/t_g が大きくなるにつれて、 $S(q)$ のピーク強度が上昇しているのがわかる。これは架橋反応によりネットワークが構築されていくと、濃度のゆらぎが大きくなっていることを示している。ゲル化が進行すると、濃度ゆらぎが大きくなるという点では実験と定性的に整合している。しかし、先行研究のモデルでは分子が過剰に凝集してしまうという点で実験系と整合しない。

1.5 本研究の目的

粗視化分子シミュレーションは多く用いられているが、希薄系で濃度ゆらぎがある系の調査は少ない。そこで、Ishikawa らの粗視化分子シミュレーションを拡張し、分子間斥力を導入したモデルを構築した。分子間斥力により分子が過剰に行する現象を抑制できる。分子間斥力による構造変化と一軸伸長による応力-ひずみ挙動の変化を調査した。また、反応速度を変化させることにより構造が変化するため、斥力一定の条件において濃度ゆらぎが異なるときの応力-ひずみ挙動の変化を調査した。最終的に応力-ひずみ曲線から計算される弾性率をファントムネットワーク理論と比較した。

第 2 章

モデルとシミュレーション方法

先行研究 [35] のモデルに分子間斥力を導入したモデルを構築した。シミュレーションは以下の段階を踏んで行った。まず、分子をランダムに配置した。その後、平衡状態になるまで架橋反応を行わず、分子を運動させた。平衡化された系に架橋反応を導入し、分子を運動させながら架橋反応率が 95% になるまでゲル化の計算を行った。得られたネットワークを一軸伸長した。以下に詳細を示す。

2.1 自由エネルギー

有効自由エネルギーは次式で表される。

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\{\mathbf{R}_{j,k}\}) = & \sum_j \sum_{k \geq 1} u_{\text{tethering}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{j,0}) + \sum_{(j,k,l,m):\text{linked}} u_{\text{bond}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{l,m}) \\ & + \sum_j \sum_{k > l \geq 1} u_{\text{steric}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{j,l}) \\ & + \sum_j \sum_{k \geq 1} \sum_l \sum_{m \geq 1} u_{\text{repulsion}}(\mathbf{R}_{j,k} - \mathbf{R}_{l,m}) \end{aligned} \quad (2.1)$$

式 (1.12) に分子間斥力に関する右辺第 4 項を追加してシミュレーションを行う。

分子間斥力の導入 ($u_{\text{repulsion}}$)

先行研究 [35] のモデルには分子が過剰に凝集してしまうという問題点があった。それは架橋していない分子間に相互作用がないためである。そこで、分子間にも斥力相互作用を導入することにした。分子間斥力として式 (1.17) の u_{steric} と同様に Flory-Krigbaum 型のポテンシャルを用いて、次のように表す。

$$u_{\text{repulsion}}(\mathbf{r}) = \epsilon' \left(\frac{9}{2\pi N b^2} \right) \exp \left(-\frac{9\mathbf{r}^2}{2N b^2} \right) \quad (2.2)$$

ϵ' は斥力相互作用パラメータである。この ϵ' は式 (1.17) で用いられる ϵ とは異なる。

2.2 ランジュバン方程式

粒子及び結合点の運動は慣性項を落とした形のランジュバン方程式を採用する。

$$\frac{d\mathbf{R}_{j,k}}{dt} = -\frac{1}{\zeta_k} \frac{\partial \mathcal{F}(\{\mathbf{R}_{j,k}\})}{\partial \mathbf{R}_{j,k}} + \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \sqrt{\frac{2}{\zeta_k}} \boldsymbol{\omega}_{j,k}(t) \quad (2.3)$$

ζ_k は摩擦係数であり、 k は分子の結合点 ($k=0$) と腕の粒子 ($k \geq 1$) を示す。 $\mathbf{v}(\mathbf{R})$ はバックグラウンド流動項である。 $\omega_{j,k}$ は揺動散逸関係を満たす白色ガウス雑音であり、白色ガウス雑音は次の関係を満たす。

$$\langle \omega_{j,k}(t) \rangle = 0, \quad \langle \omega_{j,k}(t) \omega_{l,m}(t') \rangle = \mathbf{1} \delta_{j,l} \delta_{k,m} \delta(t-t') \quad (2.4)$$

$\langle \dots \rangle$ は統計平均を表しており、 $\mathbf{1}$ は単位テンソルである。

2.3 一軸伸長

式 (2.3) において、バックグラウンド流動項 $\mathbf{v}(\mathbf{R})$ を用いて、体積一定で一軸伸長下での計算を行った。この一軸伸長流動を記述するために、速度勾配テンソル $\boldsymbol{\kappa}$ を以下のように設定する：

$$\boldsymbol{\kappa} = \begin{bmatrix} -\dot{\epsilon}/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & \dot{\epsilon} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

ここで、 $\dot{\epsilon}$ は公称ひずみ速度を表す。この速度勾配テンソルは、 z 方向に伸長し、 x, y 方向に収縮する流動を示しており、体積が一定に保たれることを意味する。流体の速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{R})$ は、位置ベクトル \mathbf{R} を用いて次式で表される。

$$\mathbf{v}(\mathbf{R}) = \boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R} \quad (2.6)$$

2.3.1 腕の結合

先行研究 [32] に従い、異なる種類の tetra-PEG 分子の腕末端は図 2.1 のように確率的に結合する。結合済みの腕は複数の結合を作ったり、結合が切れたりしないこととする。結合する確率は鎖の末端が重なる確率に比例すると仮定する。

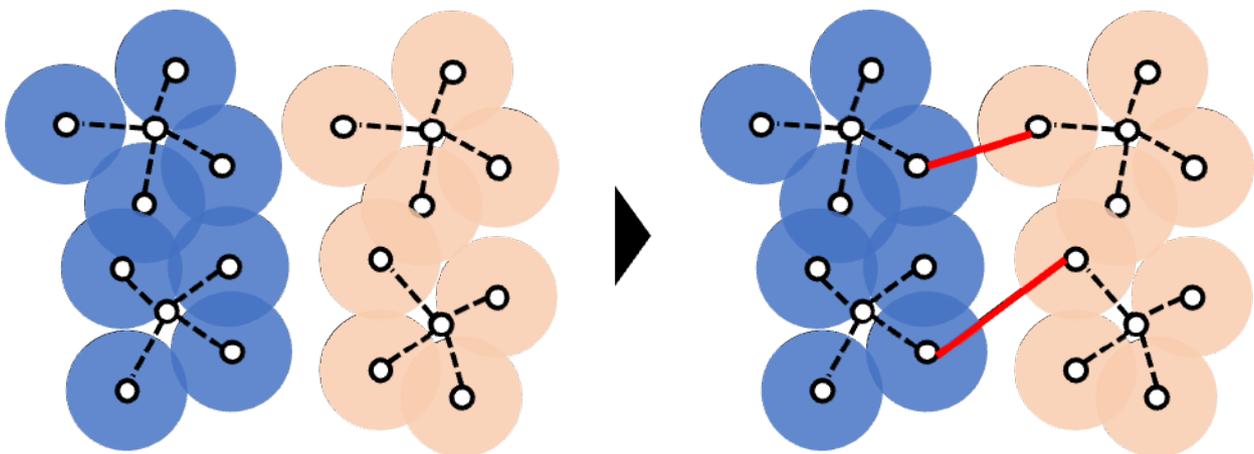


図 2.1: 結合の模式図。赤い線は架橋によってできたバネを示している。

$\mathbf{r} = 0$ に固定された重心周りの腕の鎖の分布は次のように表される。

$$\phi_{\text{end}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{9}{2\pi N b^2} \right) \exp\left(-\frac{9\mathbf{r}'^2}{2N b^2} \right) \quad (2.7)$$

2つの腕の末端の粒子の重心が原点と \mathbf{r} の位置に2本の腕がある場合を考える。2本の腕の重なりは次のようになる。

$$\begin{aligned}\phi_{\text{overlap}}(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{r}' \phi_{\text{end}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ &= \left(\frac{9}{4\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{9\mathbf{r}^2}{4N b^2}\right)\end{aligned}\quad (2.8)$$

中心が \mathbf{r} だけ離れた腕の重心の反応を次のようにモデル化する。

$$k_{\text{link}}(\mathbf{r}) = k_{\text{overlap}}(\mathbf{r}) = k_r \left(\frac{9}{4\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{9\mathbf{r}^2}{4N b^2}\right)\quad (2.9)$$

k_r は反応速度定数である。

2.4 単位と無次元化

単位長さ、単位エネルギー、単位時間はそれぞれ $\sqrt{N}b$, $k_B T$, $\zeta b^2/k_B T$ とした。無次元化した後のポテンシャルの形は式 (1.13), 式 (1.14), 式 (1.17) より次のようになる。

$$u_{\text{tethering}} = \frac{1}{2} \mathbf{r}^2\quad (2.10)$$

$$u_{\text{bond}} = \frac{1}{8} \mathbf{r}^2\quad (2.11)$$

$$u_{\text{steric}} = \frac{\epsilon}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2}\right)\quad (2.12)$$

$$u_{\text{repulsion}} = \frac{\epsilon'}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2}\right)\quad (2.13)$$

ランジュバン方程式 (式 (2.3)) は次のようになる。

$$\frac{d\mathbf{R}_{j,k}}{dt} = -\frac{1}{\zeta_k} \frac{\partial \mathcal{F}(\{\mathbf{R}_{j,k}\})}{\partial \mathbf{R}_{j,k}} + \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \sqrt{\frac{2}{\zeta_k}} \boldsymbol{\omega}_{j,k}(t)\quad (2.14)$$

反応確率 (式 (2.9)) は次のようになる。

$$k_{\text{link}} = \frac{k_r}{(4\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{4}\right)\quad (2.15)$$

2.5 数値積分法

時間刻み幅を Δt として、 $t_n = n\Delta t$ とする。標準的な演算子分割法 [36] を用いて、ランジュバン方程式の数値積分を行う。2次の確率的ルンゲ-クッタ法 [37] を採用した。

$$\mathbf{R}_{j,k}^*(t_{n+1}) = \mathbf{R}_{j,k}(t_n) + \frac{\Delta t}{\zeta_k} \mathbf{F}_{j,k}(t_n) + \Delta t \mathbf{v}(\mathbf{R}) + \sqrt{\frac{2\Delta t}{\zeta_k}} \boldsymbol{\omega}_{j,k,n}\quad (2.16)$$

$$\mathbf{R}_{j,k}(t_{n+1}) = \mathbf{R}_{j,k}(t_n) + \frac{\Delta t}{2\zeta_k} [\mathbf{F}_{j,k}(t_n) + \mathbf{F}_{j,k}^*(t_{n+1})] + \frac{\Delta t}{2} [\mathbf{v}(\mathbf{R}) + \mathbf{v}^*(\mathbf{R})] + \sqrt{\frac{2\Delta t}{\zeta_k}} \boldsymbol{\omega}_{j,k,n}\quad (2.17)$$

$\mathbf{F}_{j,k}$ と $\mathbf{F}_{j,k}^*$ は力で、 $\mathbf{v}(\mathbf{R})$ と $\mathbf{v}^*(\mathbf{R})$ は速度である。 $\omega_{j,k,n}$ は白色ガウス雑音であり、 $\langle \omega_{j,k,n} \rangle$ と $\langle \omega_{j,k,n} \omega_{l,m,p} \rangle = \mathbf{1} \delta_{jl} \delta_{km} \delta_{np}$ の満たす。白色ガウス雑音は Mersenne-Twister 法 [38] と Box-Muller 法 [39] により生成した。力は自由エネルギー (式 (1.12)) より次のようになる。

$$\mathbf{F}_{j,k}(t_n) = - \left. \frac{\partial \mathcal{F}(\{\mathbf{R}_{j,k}\})}{\partial \mathbf{R}_{j,k}} \right|_{\mathbf{R}_{j,k}(t_n)} \quad (2.18)$$

$$\mathbf{F}_{j,k}^*(t_{n+1}) = - \left. \frac{\partial \mathcal{F}(\{\mathbf{R}_{j,k}\})}{\partial \mathbf{R}_{j,k}} \right|_{\mathbf{R}_{j,k}^*(t_{n+1})} \quad (2.19)$$

反応については、式 (2.15) を積分し、時刻 t_n から t_{n+1} の累積反応確率を算出する。2本の腕 ($\mathbf{R}_{j,k}, \mathbf{R}_{l,m}$) の累積反応確率は次式で表される。

$$\Psi_{j,k,l,m}(t_n) = 1 - \exp \left[- \frac{\Delta t k_r}{(4\pi)^{3/2}} \exp \left\{ - \frac{(\mathbf{R}_{j,k}(t_n) - \mathbf{R}_{l,m}(t_n))^2}{4} \right\} \right] \quad (2.20)$$

j, k と l, m は違う種類の分子の腕である。乱数 u を用いて、 $\Psi \geq u$ ならば、結合する (u は Mersenne-Twister 法 [38] より発生させる)。なお計算コストを下げるため、 $u_{\text{repulsion}}$ と $\Psi_{j,k,l,m}$ の計算にはセルリスト法 [36] を用いた。

2.6 パラメータ

本研究ではシステムサイズは $L = 128$ とした。系は3次元の周期境界条件とした。時間刻み幅は $\Delta t = 0.01$ とした。摩擦係数は $\zeta_k = 1.0$ ($k = 0$), $\zeta_k = 1.0$ ($k \geq 1$) とした。星型の中心部分では高分子を構成するセグメント同士が密に詰まっていることを想定して、同一分子の腕同士の斥力相互作用パラメータは $\epsilon = 40$ とする。分子数は $M = 47200$ とし、A型とB型の高分子を同数入れた ($M_A = M_B$)。系の濃度は $c = 4M/L^3$ で計算され、 $c \approx 0.09$ である。これは反応前の高分子が系を満たす重なり濃度 c^* と比べて、1/3程度の濃度である。分子間斥力にはカットオフ長を採用し、 $r_c = 3$ とした。また架橋反応にもカットオフ長を採用し、 $r_c = 3$ とした。斥力相互作用パラメータ ϵ' を変化させる場合の反応速度定数は $k_r = 0.1$ で固定した。反応速度定数 k_r を変化させる場合には斥力相互作用パラメータ $\epsilon' = 1.0$ で固定した。

2.7 構造解析

2.7.1 動径分布関数 (RDF)

粒子の分布を表す量として動径分布関数 $g(r)$ がある。動径分布関数は対称性から r のみの関数で表せる。原点 $r = 0$ に粒子があるとき、その粒子からの距離 r と $r + dr$ の間に存在する粒子の平均個数を $dn(r)$ とすると

$$dn(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr, \quad \rho = \frac{N}{V} \quad (2.21)$$

ここで ρ は数密度、 N は系内の粒子数、 V は系の体積である。動径分布関数は近距離の構造を議論するには有用な指標である。典型的に、 $r \rightarrow 0$ では粒子の大きさにより $g(r) = 0$ となり、 $r \rightarrow \infty$ では粒子間の相関がなくなり $g(r) \rightarrow 1$ となる。

構造因子 $S(q)$

構造因子 $S(q)$ は、逆空間における密度ゆらぎを表す物理量である。動径分布関数 $g(r)$ のフーリエ変換より、構造因子 $S(q)$ が次のように計算できる。

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 \{g(r) - 1\} \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (2.22)$$

q は波数である。構造因子は長距離の構造を議論する指標として有用であり、各長さスケールでの濃度のゆらぎを見ることができる。

2.7.2 局所濃度分布

局所濃度分布は、系を 18^3 個のサブセルに分割して、サブセルの内部の分岐点の局所濃度を計算して調査した。この局所濃度分布はサブセルのサイズ依存性をもつ。系を 18^3 個のサブセルに分割した理由およびサブセルのサイズ依存性については Appendix にて記載する。

第3章

結果と考察

3.1 構造の分子間斥力相互作用パラメータ依存性

3.1.1 スナップショット

斥力相互作用パラメータが $\epsilon' = 0, 0.1, 1.0, 10.0$ の時のゲル化後-伸長前の構造のスナップショットを示す。分子の分岐点のみを可視化したスナップショットであり、分子を透過させてある平面に投影した画像である。

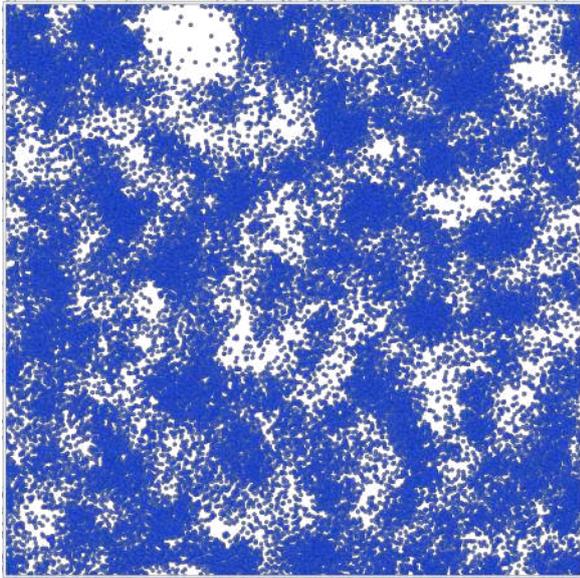


図 3.1: $\epsilon' = 0.0$ の時のスナップショット

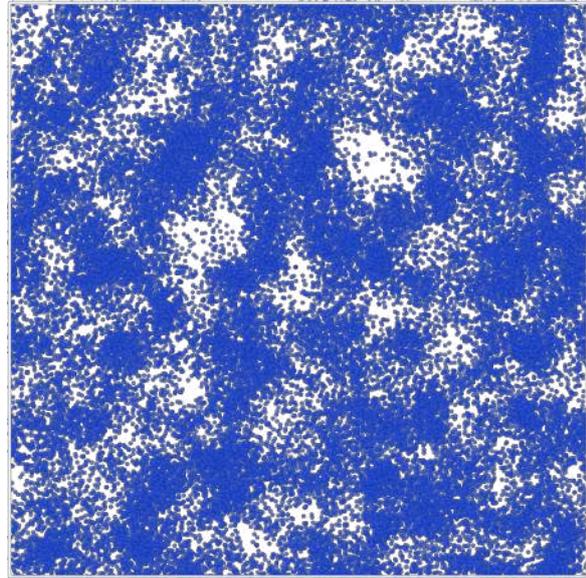


図 3.2: $\epsilon' = 0.1$ の時のスナップショット

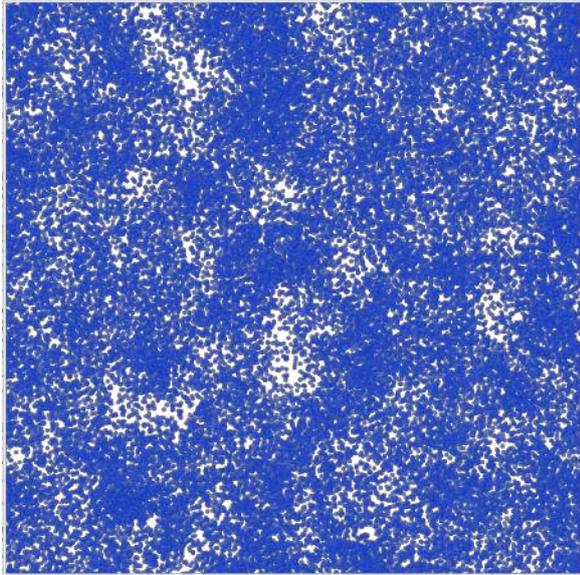


図 3.3: $\epsilon' = 1.0$ の時のスナップショット

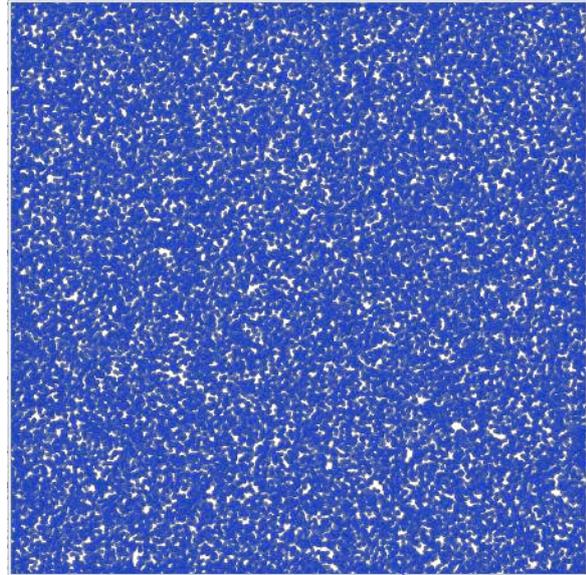


図 3.4: $\epsilon' = 10.0$ の時のスナップショット

図 3.1~3.4 はそれぞれ斥力相互作用パラメータが $\epsilon' = 0, 0.1, 1.0, 10.0$ の時の構造を示す。反応速度定数 $k_r = 0.1$ であり、各構造の架橋反応率は 95% で架橋反応を停止し、その後十分平衡化した後の構造である。この結果より、分子間斥力を強くするにつれて不均一性が弱くなり、 $\epsilon' = 10.0$ の時には分子がおおよそ均一に分散していることがわかる。

3.1.2 動径分布関数 (RDF) と構造因子 $S(q)$

構造の動径分布関数と構造因子を示す。10 個のランダムシードで独立に生成した構造における平均値を計算した。

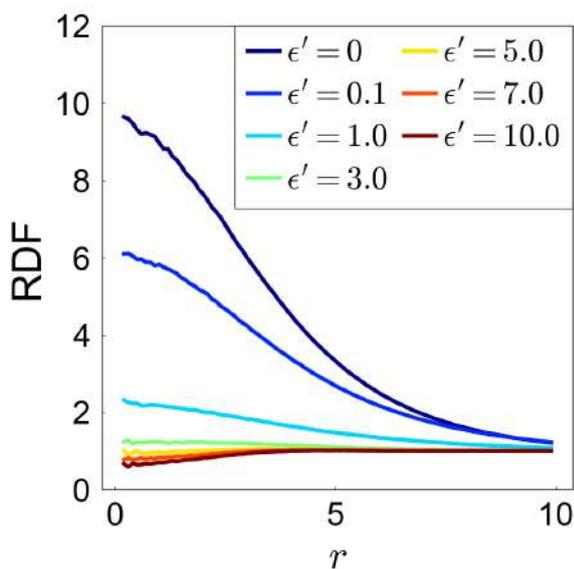


図 3.5: 動径分布関数の ϵ' 依存性

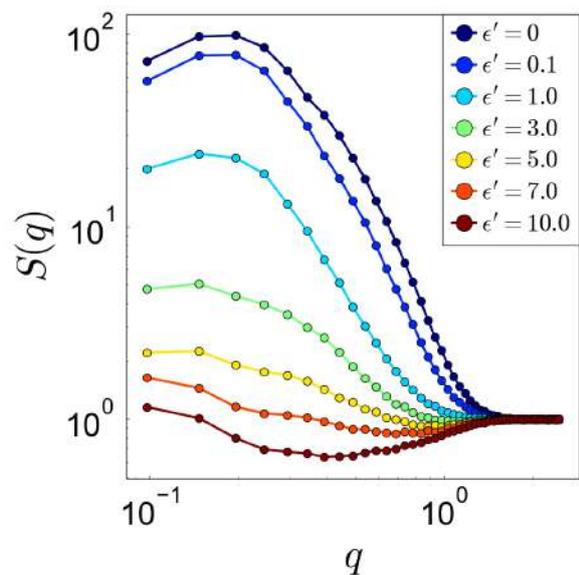


図 3.6: 構造因子の ϵ' 依存性

図 3.5 に示した動径分布関数は横軸が距離 r である。図 3.5 より分子間斥力がない状態では分子同士がかなり凝集していることがわかる。そこから分子間斥力を強くしていくと分子同士が離れていくことがわかる。斥力が $\epsilon' = 3.0 \sim 7.0$ のときに動径分布関数は r によらずおおよそ 1 となり、分子がランダムに分布していることがわかる。さらに斥力が大きくなり、 $\epsilon' = 10.0$ になると分子同士が離れていくことがわかる。また、図 3.6 は横軸が波数 q であり、縦軸が構造因子 $S(q)$ である。分子間斥力が小さい時には $S(q)$ がピーク強度が大きくなる。そこから分子間斥力を大きくしていくと、 $S(q)$ のピーク強度が小さくなる。分子間斥力相互作用の強さによらずピークの位置が $q \sim 0.2$ くらいにあるため、 $L \sim 2\pi/0.2 \sim 30$ くらいの大きさの構造ができていくことがわかる。これより濃度ゆらぎの空間サイズは対して変化していないが、斥力によりゆらぎが抑制されていることがわかる。図 3.5 では $\epsilon' = 3.0$ の構造のときにはランダムに分散しているように見えたが、図 3.6 より $r = 10$ では見えない範囲の濃度ゆらぎがあることがわかる。 $\epsilon' = 10.0$ の場合には $S(q)$ の立ち上がりががないため、分子が均一に分散していることを示す。

3.1.3 局所濃度の分布関数

分岐点のサブセル内の分布を図 3.7, 図 3.8 に示す。システムサイズが $L = 128$ の系を 18^3 個のサブセル (1 辺 $l \approx 7.11$) で区切り、その中の分岐点の濃度を局所濃度とした。今回は、10 個の独立した構造の局所濃度を計算し、その結果を平均化した。

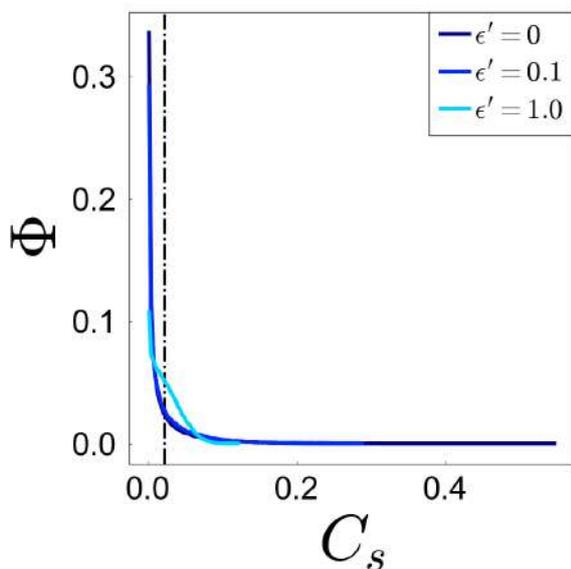


図 3.7: 局所濃度の確率密度関数の ϵ' 依存性 ($\epsilon' = 0, 0.1, 1.0$)

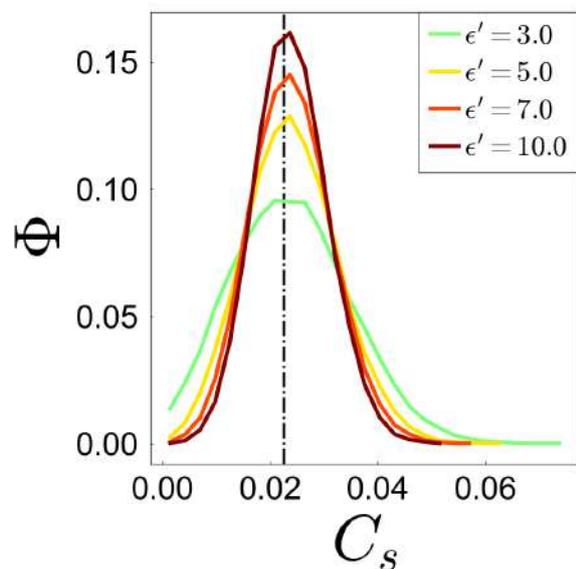


図 3.8: 局所濃度の確率密度関数の ϵ' 依存性 ($\epsilon' = 3.0, 5.0, 7.0, 10.0$)

図 3.7, 3.8 にある黒点線は分岐点が完全均一に分散した時の濃度であり、 $C_s \approx 0.023$ である。図 3.7 より $\epsilon' = 0$ の分子間斥力がない状態では分子が存在していないサブセルが 30% 以上あることがわかり、局所濃度の分布が幅広い。図 3.7, 3.8 より斥力が強くなるほど局所濃度の分布が狭くなる。斥力が強くなる ($\epsilon' \geq 3$) と局所濃度のピークが $C_s \approx 0.023$ と一致することがわかる。濃度の分布関数は理想的に完全にランダムに分散した場合、その分布はポアソン分布に従う。そのため、得られたデータとポアソン分布を

比較したグラフを図 3.9 示す。ポアソン分布は以下の数式で表される確率分布である。

$$P(x) = \frac{e^{-m} m^x}{x!} \quad (3.1)$$

ここで m は平均である。標準偏差 $\sigma = \sqrt{m}$ である。

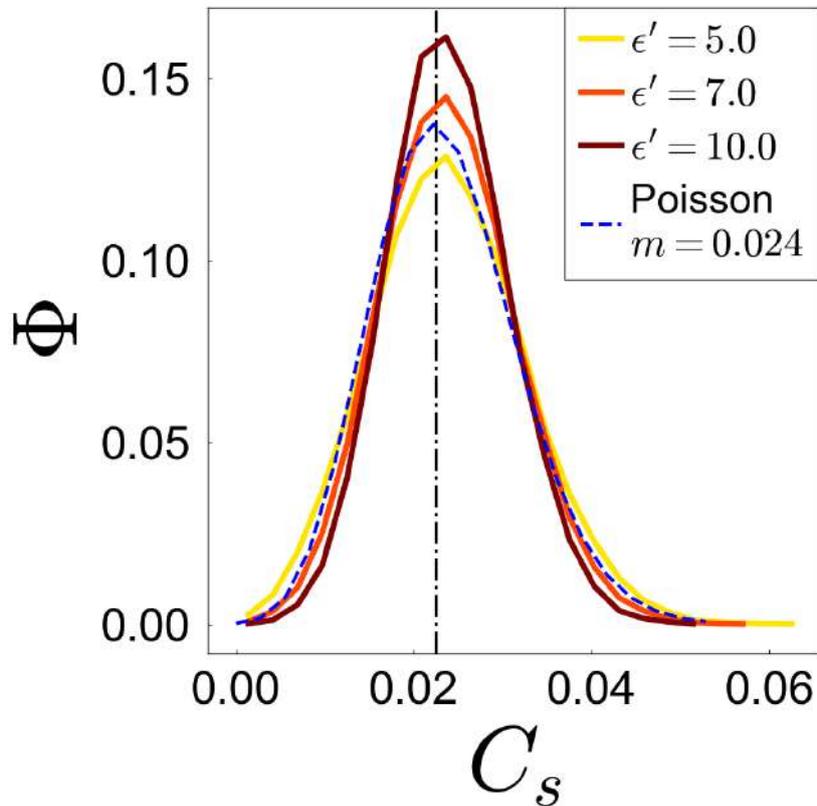


図 3.9: $\epsilon' = 5.0, 7.0, 10.0$ の時の局所濃度の分布関数とポアソン分布の比較

図 3.9 より $\epsilon' = 5.0, 7.0$ ではポアソン分布と似た分布ではあるが、完全な一致は見られない。これは図 3.5 で動径分布関数、図 3.6 で構造因子が 1 に近い値を取るが、完全に 1 ではない結果と整合する。

3.2 構造の反応速度定数依存性

3.2.1 スナップショット

反応速度定数 $k_r = 1.0, 0.1, 0.01, 0.001$ の時の構造のスナップショットを図 3.10～図 3.13 に示す。斥力相互作用パラメータ $\epsilon' = 1.0$ で固定し、架橋反応率 95% まで反応させ、その後十分平衡化させた構造である。分子の分岐点のみを可視化したスナップショットであり、分子を透過させてある平面に投影した画像である。

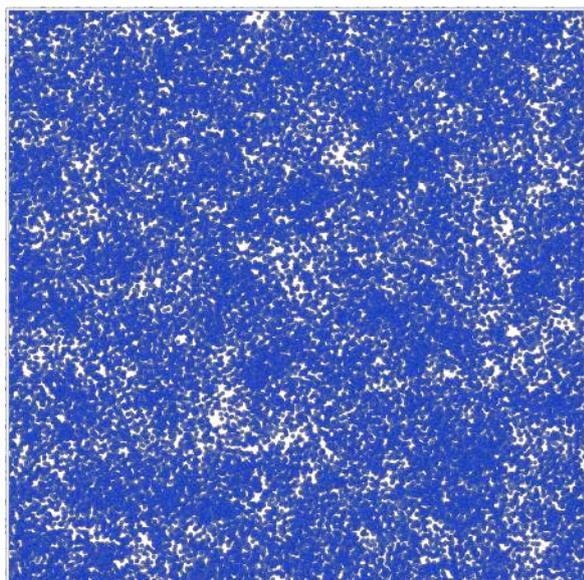


図 3.10: $\epsilon' = 1.0, k_r = 1.0$ の時のスナップショット

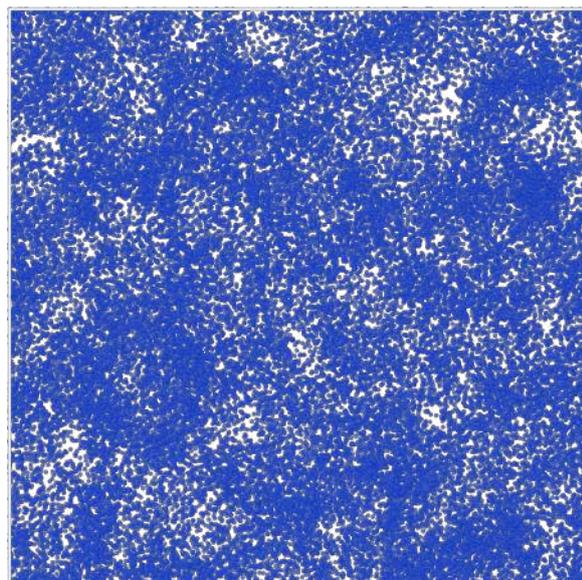


図 3.11: $\epsilon' = 1.0, k_r = 0.1$ の時のスナップショット

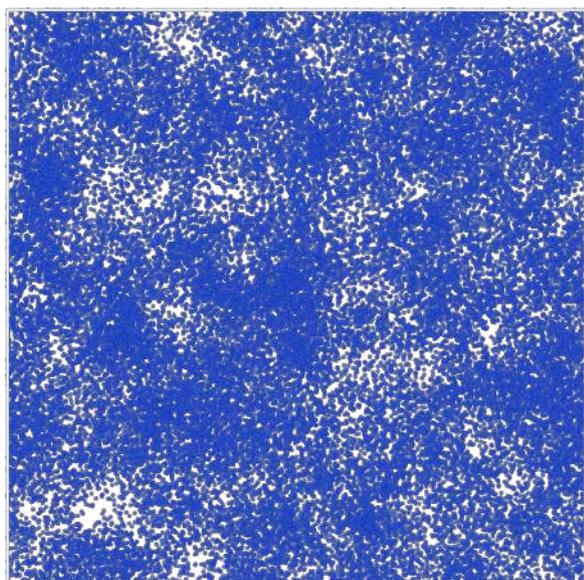


図 3.12: $\epsilon' = 1.0, k_r = 0.01$ の時のスナップショット

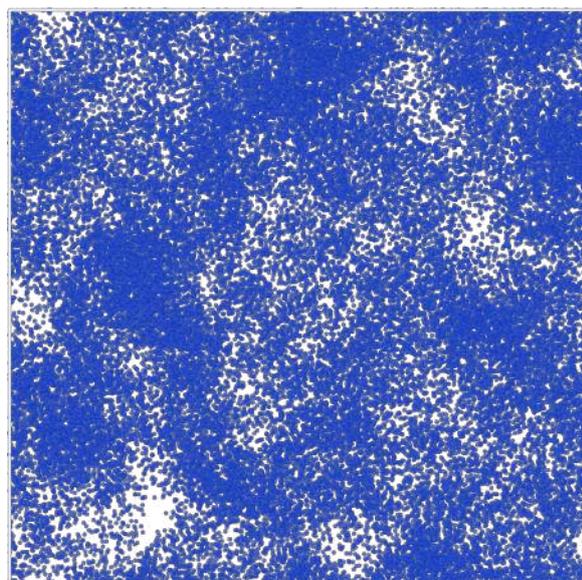


図 3.13: $\epsilon' = 1.0, k_r = 0.001$ の時のスナップショット

図 3.10～図 3.13 に反応速度定数 $k_r = 1.0, 0.1, 0.01, 0.001$ の時の構造である。この結果より、すべての構造で均一な濃度ではないことがわかる。さらに反応速度定数 k_r が小さくなるにつれて、濃度ゆらぎが大きくなっているように見える。

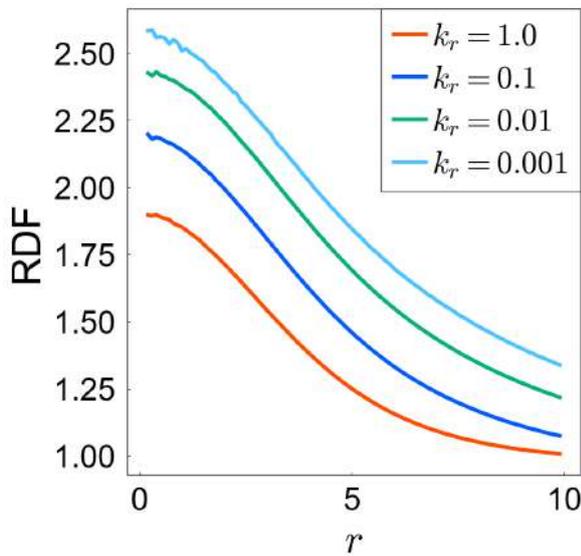
3.2.2 動径分布関数 (RDF)、構造因子 $S(q)$ 、局所濃度の分布関数

図 3.14: 動径分布関数の反応速度定数依存性

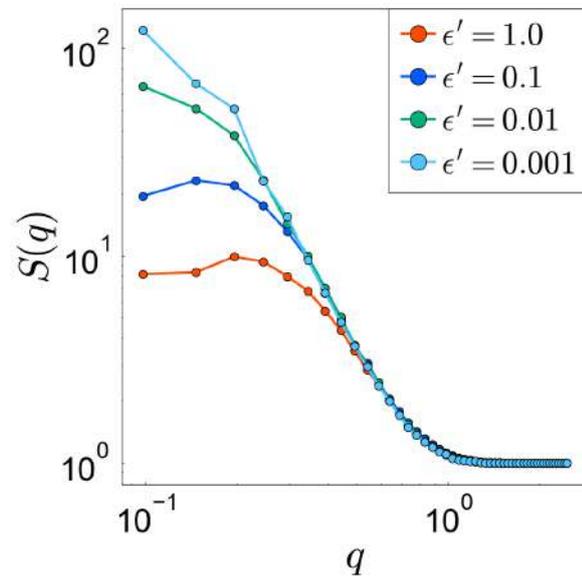


図 3.15: 構造因子の反応速度定数依存性

図 3.14 より反応速度定数が小さいときのほうが分子同士が近づいていることがわかる。反応速度定数が小さい時には動径分布関数が 1.0 に漸近していない。 $r > 10$ の大きさを持つ構造があることが示唆された。図 3.15 より構造因子 $S(q)$ のピーク強度が反応速度定数が小さいときのほうが大きく、濃度ゆらぎが大きいことがわかる。また、反応速度が遅い $k_r = 0.01, 0.001$ ではより低波数側にピークが現れそうである。そのため、この波数範囲では見えない大きな構造ができていていることがわかる。本来はより大きなシステムサイズで計算する必要があるが、計算時間の問題で実施することができなかった。

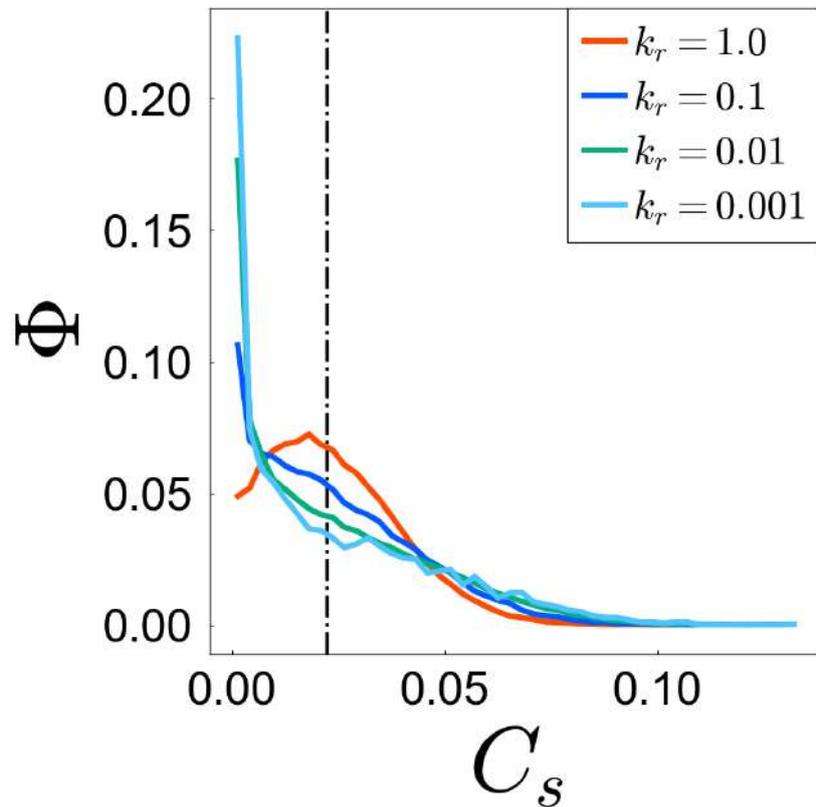


図 3.16: $k_r = 1.0, 0.1, 0.01, 0.001$ の局所濃度の確率密度関数

図 3.16 に各反応速度定数の局所濃度の分布関数を示す。黒点線は均一に分散した時の濃度 $C_s \approx 0.023$ を示している。 $k_r = 1.0$ の時は緩やかなピークが見られるが $k_r = 0.1, 0.01, 0.001$ の時にはピークが見られず、分布関数の形が大きく異なることがわかる。反応速度が最も高い $k_r = 1.0$ でもピークが $C_s \approx 0.023$ との一致は見られない。図 3.16 より、反応速度定数が小さいときのほうが局所濃度の幅が大きく、濃度ゆらぎが大きいことがわかる。また、 $k_r = 0.001$ に関しては分子が存在しないサブセルが 20% 以上存在していることがわかる。これらは図 3.14, 3.15 の結果と同様に反応速度定数が小さいときのほうが濃度ゆらぎが大きいことを示す。

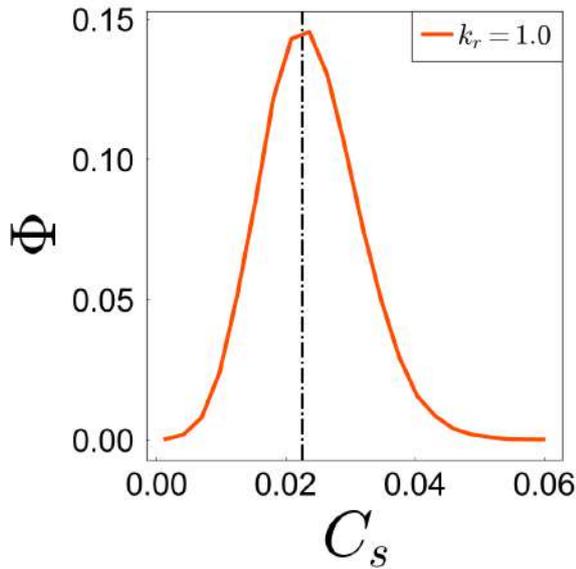


図 3.17: $k_r = 1.0, \epsilon' = 1.0$ の架橋反応前の局所濃度分布

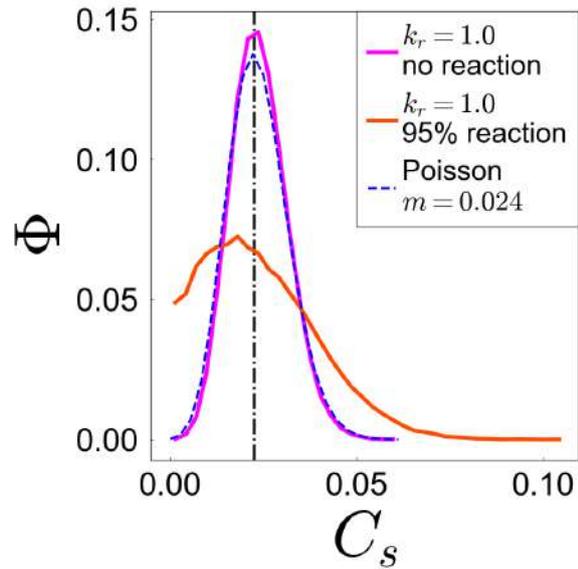


図 3.18: $k_r = 0.1, \epsilon' = 1.0$ の反応前と反応後の局所濃度分布とポアソン分布の比較

図 3.17 に架橋反応させる前の局所濃度分布の結果を示す。架橋反応前のピークは $C_s \approx 0.023$ と一致していることがわかる。図 3.16 の架橋反応率が 95% の構造との比較と合わせてポアソン分布との比較を図 3.18 に示す。架橋反応前の初期構造はポアソン分布におおよそ一致するのに対して、架橋反応後の構造はポアソン分布には一致しない。架橋反応により局所濃度のピークが左にずれ、分布の幅が広がっていることがわかる。これは架橋反応によって構造が変化し、濃度ゆらぎが架橋が進むにつれて大きくなっていることを示す。

本来はより小さい反応速度定数で計算したいが、計算時間の問題があり、効率的な計算方法を考える必要がある。

3.3 応力-ひずみ曲線の斥力相互作用依存性

異なる斥力相互作用パラメータ ϵ' で初期構造 (図 3.5, 3.6 で示している構造) を作成し、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.0001$ で伸長させた時の応力-ひずみ曲線を図 3.19 に示す。

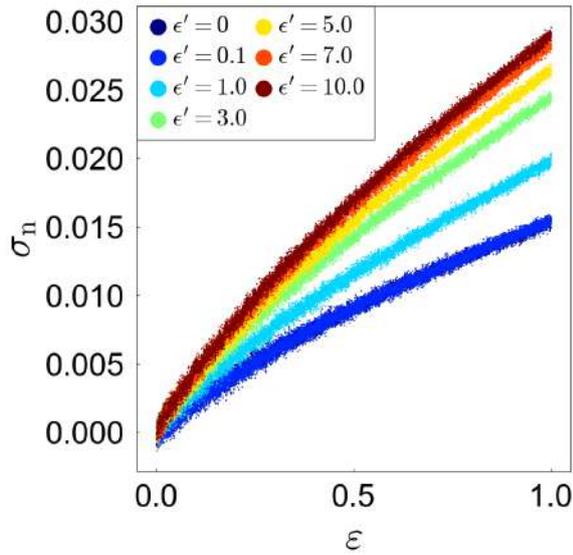


図 3.19: 応力-ひずみ曲線の ϵ' 依存性

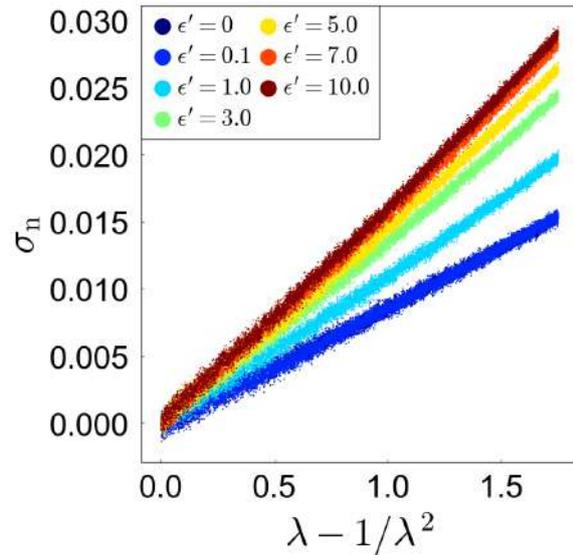


図 3.20: 図 3.19 の横軸を Gauss ひずみ ($\lambda - 1/\lambda^2$) にしたプロット

縦軸は式 (1.4) で表される公称応力である。図 3.19 より分子間斥力が強くなるほど、すべての ϵ の範囲で応力が大きくなっていることがわかる。図 3.20 に横軸を Gauss ひずみ ($\lambda - 1/\lambda^2$) に変更したグラフを示す。横軸が Gauss ひずみの場合、応力-ひずみ曲線がネオフックアンモデル式 (1.5) の挙動を示す場合線形になる。図 3.20 より各 ϵ' において、応力-ひずみ挙動は線形であることがわかる。ここで各ポテンシャルの応力に対する寄与を示す。

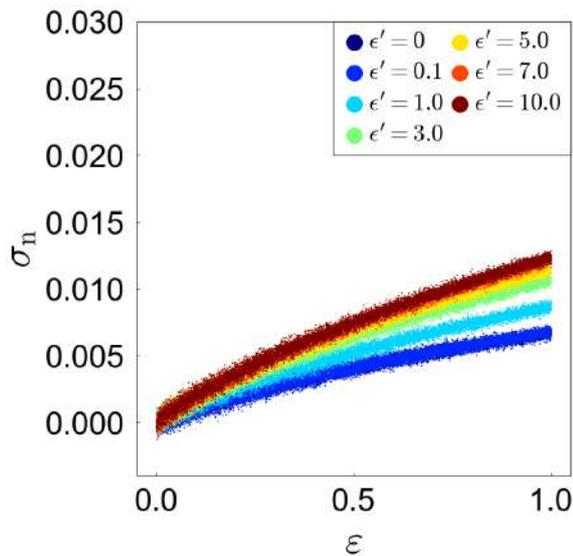


図 3.21: 分岐点と粒子の結合による応力

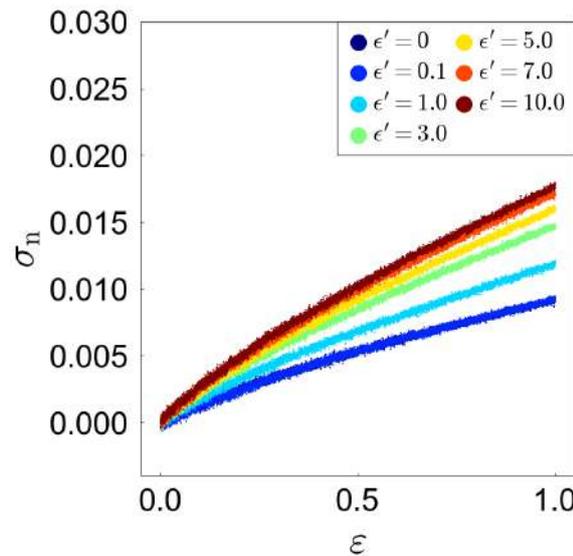


図 3.22: 架橋によってできた結合による応力

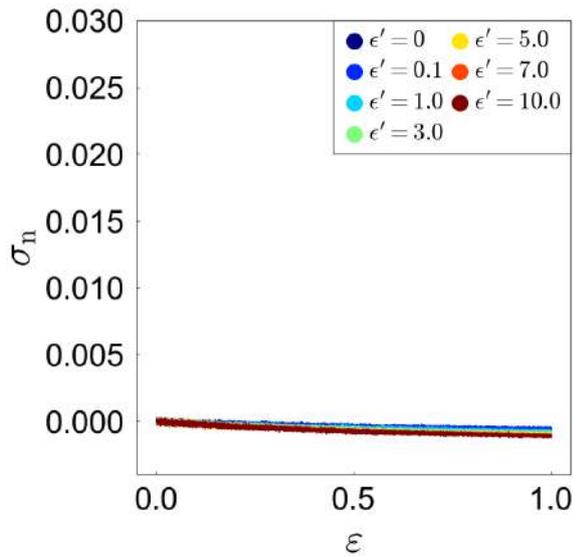


図 3.23: 分子内の腕同士の斥力相互作用による応力

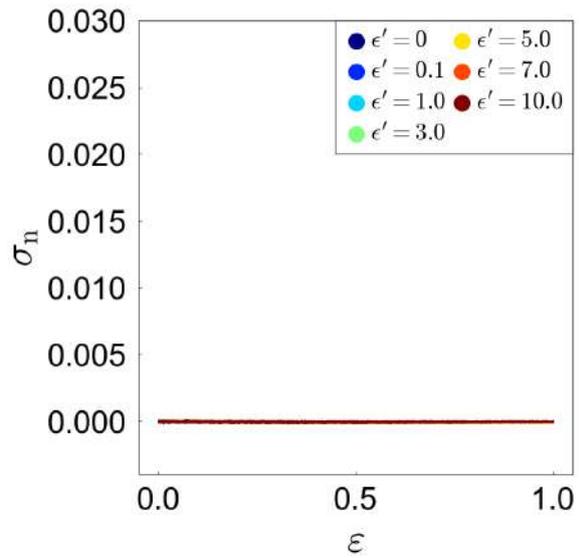


図 3.24: 分子間斥力相互作用による応力

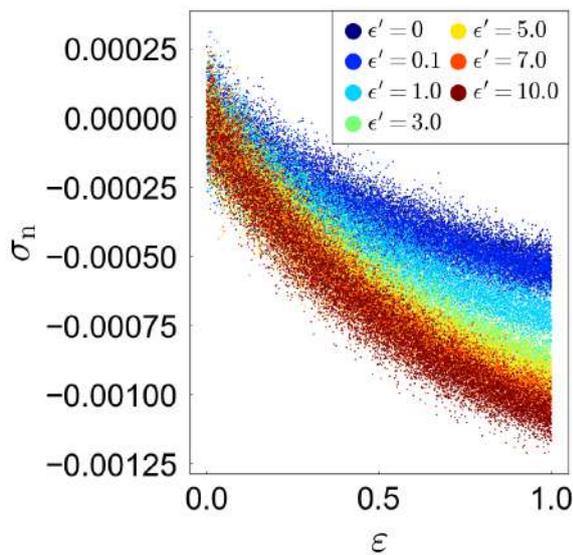


図 3.25: 図 3.23 の拡大図

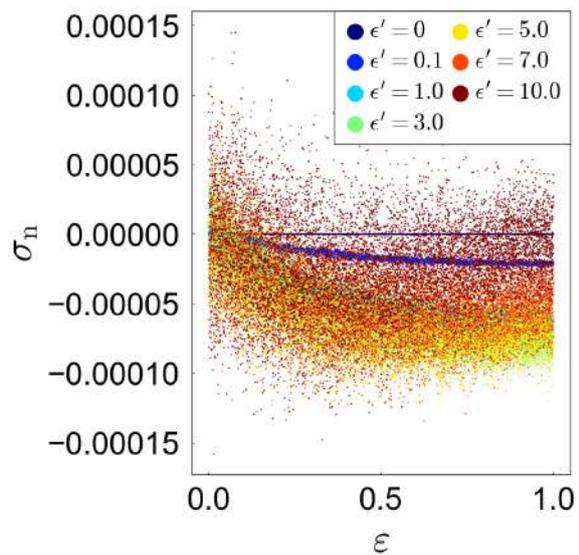


図 3.26: 図 3.24 の拡大図

図 3.21～図 3.24 に応力-ひずみ曲線に対する各ポテンシャルの寄与をそれぞれ示した。図 3.25,3.26 はそれぞれ図 3.23,3.24 の拡大図である。これを見ると応力上昇に大きく影響しているのは、分岐点と粒子の間のバネポテンシャルと架橋反応によってできたバネのポテンシャルである。分子内および分子間斥力相互作用ポテンシャルによる応力は少し減少するものの、ほとんどひずみによらないことがわかる。

図 3.20 で $\lambda - 1/\lambda^2 = 0.15$ までの初期領域をネオフックアンモデルにフィティングすることにより弾性率を求める。弾性率については、初期構造作成を 10 個のランダムシードで得た独立の構造でそれぞれ計算をして、平均を取った。

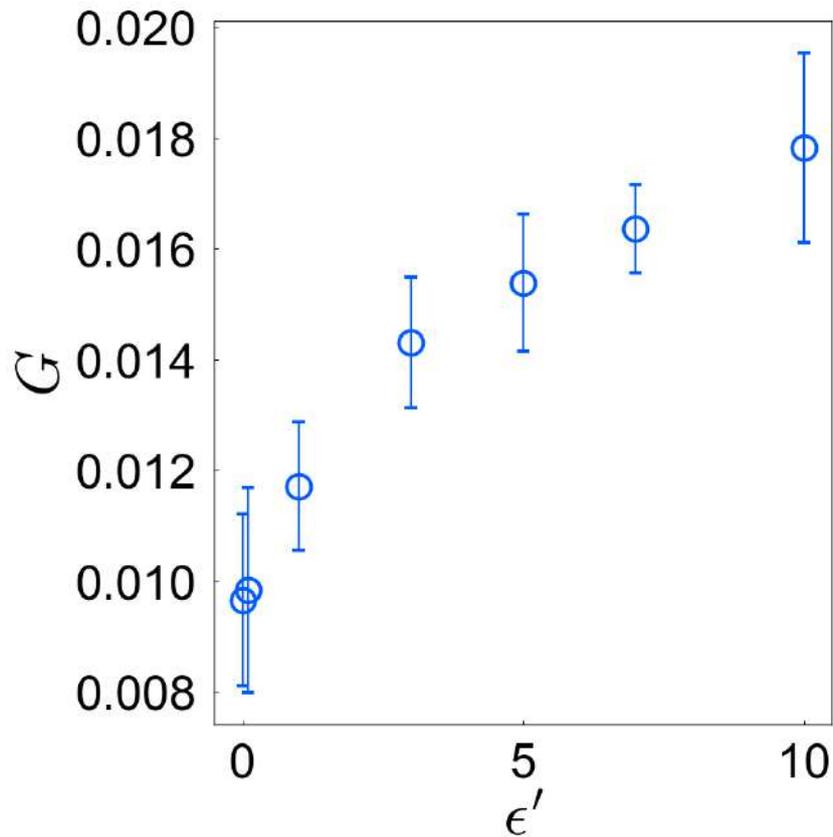


図 3.27: 弾性率の ϵ' 依存性。10 個の独立な計算からの標準偏差をエラーバーとして示す。

図 3.27 に弾性率の斥力相互作用パラメータ依存性を示す。これより、弾性率は斥力相互作用が強くなると大きくなることがわかる。図 3.21～図 3.24 と合わせて考えると、斥力相互作用は応力の上昇には直接的に関係していない。斥力相互作用は架橋反応中の構造を変化させることには大きな影響を持つことが図 3.5～図 3.8 でわかっている。これより結果的にできる構造によって 2 つのバネポテンシャルから得られる応力が大きくなったと考える。

3.4 応力-ひずみ曲線の反応速度定数依存性

異なる反応速度定数 k_r で初期構造を計算 (図 3.14, 図 3.15 で示した構造) し、ひずみ速度 $\dot{\epsilon} = 0.0001$ で伸長させた時の応力-ひずみ曲線を図 3.28 に示す。すべての系で伸長中も斥力相互作用パラメータ $\epsilon' = 1.0$ で固定した。

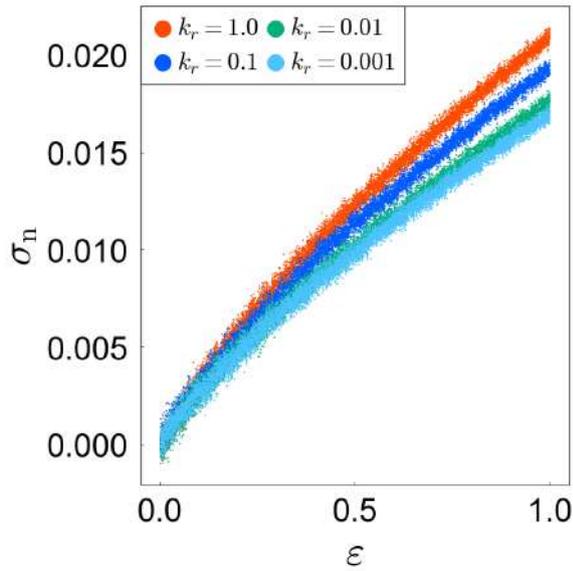


図 3.28: $\epsilon' = 1.0, k_r = 0.001, 0.01, 0.1, 1.0$ の時の応力-ひずみ曲線

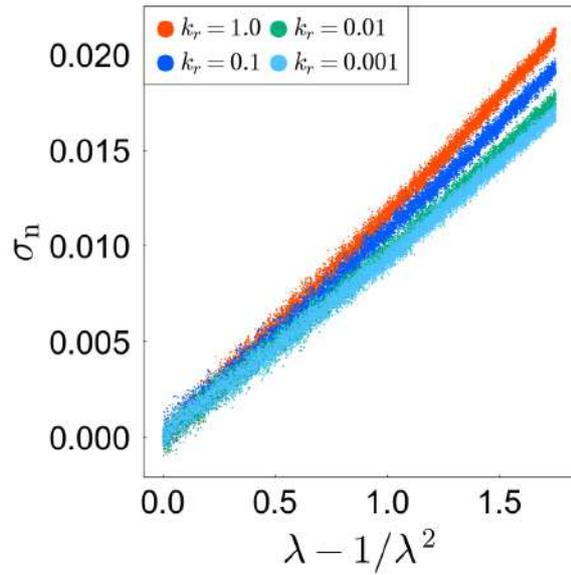


図 3.29: 図 3.28 の横軸を Gauss ひずみ ($\lambda - 1/\lambda^2$) にしたプロット

図 3.28 より反応速度定数が高いときのほうが、ひずみが大きい時の応力が大きいことがわかる。図 3.29 に横軸 Gauss ひずみ ($\lambda - 1/\lambda^2$) に変更したグラフも合わせて示す。ここで応力に対する各ポテンシャルの寄与を図 3.31~ 図 3.33 に示す。

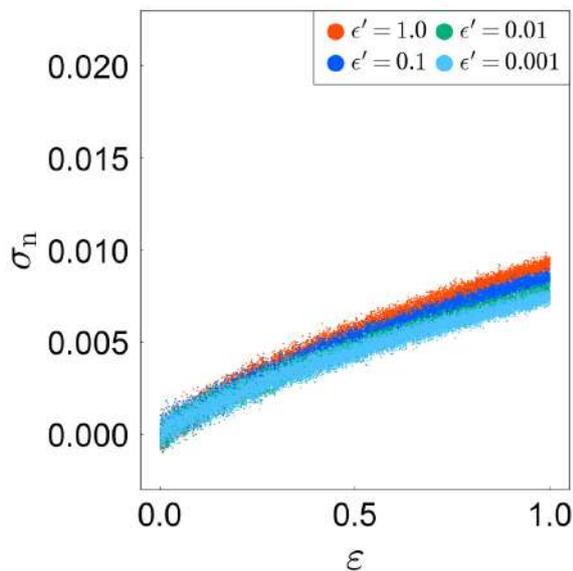


図 3.30: 分岐点と粒子の結合による応力

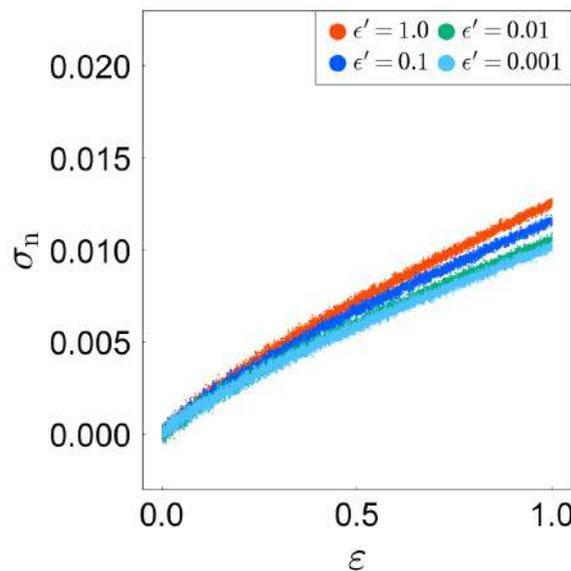


図 3.31: 架橋によってできた結合による応力

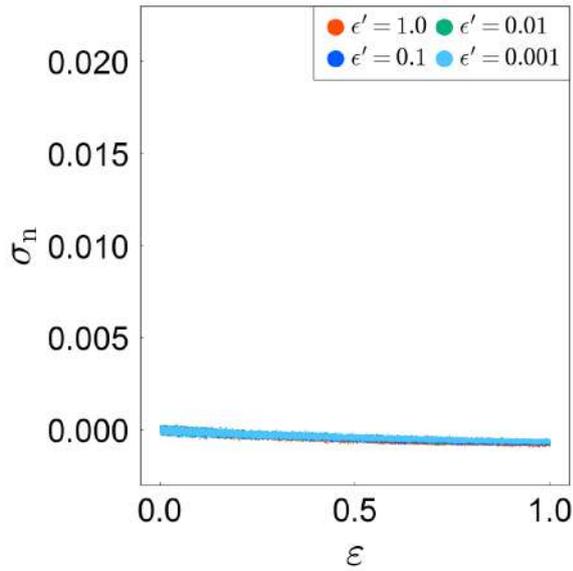


図 3.32: 分子内の腕同士の斥力相互作用による応力

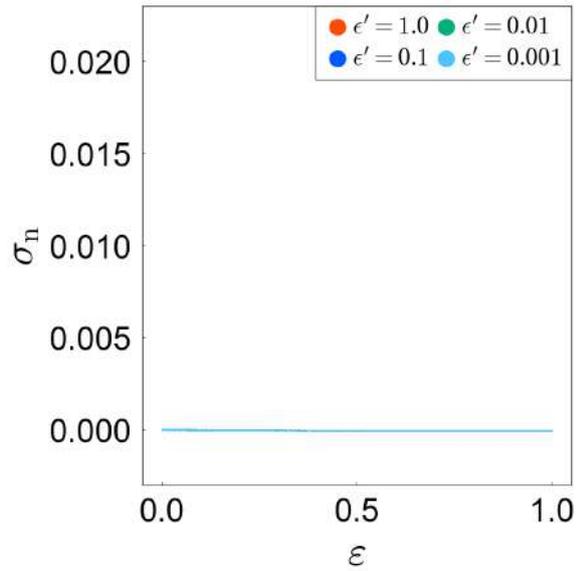


図 3.33: 分子間斥力による応力

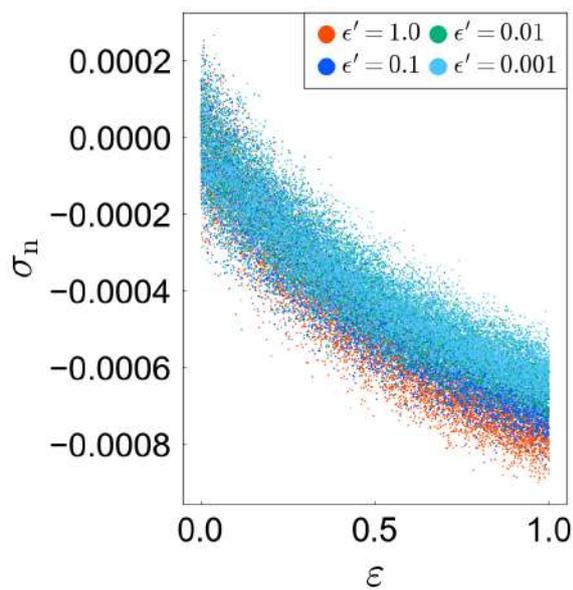


図 3.34: 図 3.32 の拡大図

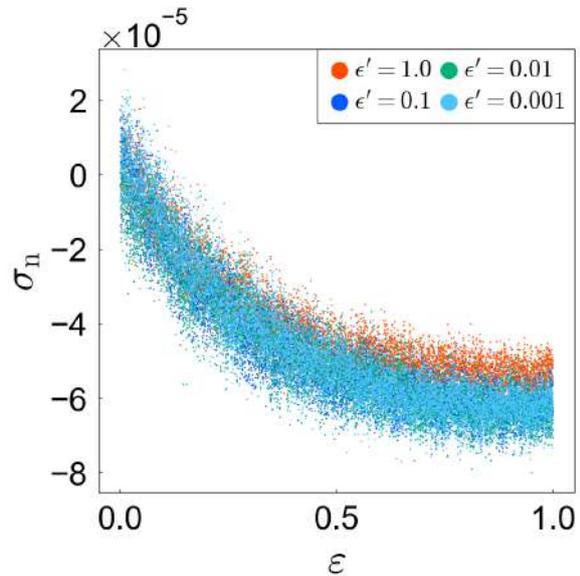


図 3.35: 図 3.33 の拡大図

図 3.34, 図 3.35 は図 3.32, 図 3.33 の拡大図である。これより斥力相互作用を変化させたときと同様に応力に大きな影響を与えているのは、バネによるポテンシャルであることがわかる。また、分子内斥力や分子間の斥力に関しては伸長によってほとんど変化していないことがわかる。系の応力を決定づけるのは構造による影響が大きいことがわかる。斥力依存性のときと同様に図 3.29 で $\lambda - 1/\lambda^2 = 0.15$ までの初期領域をネオフッキアンモデル式 (1.5) にフィティングすることにより弾性率を求める。

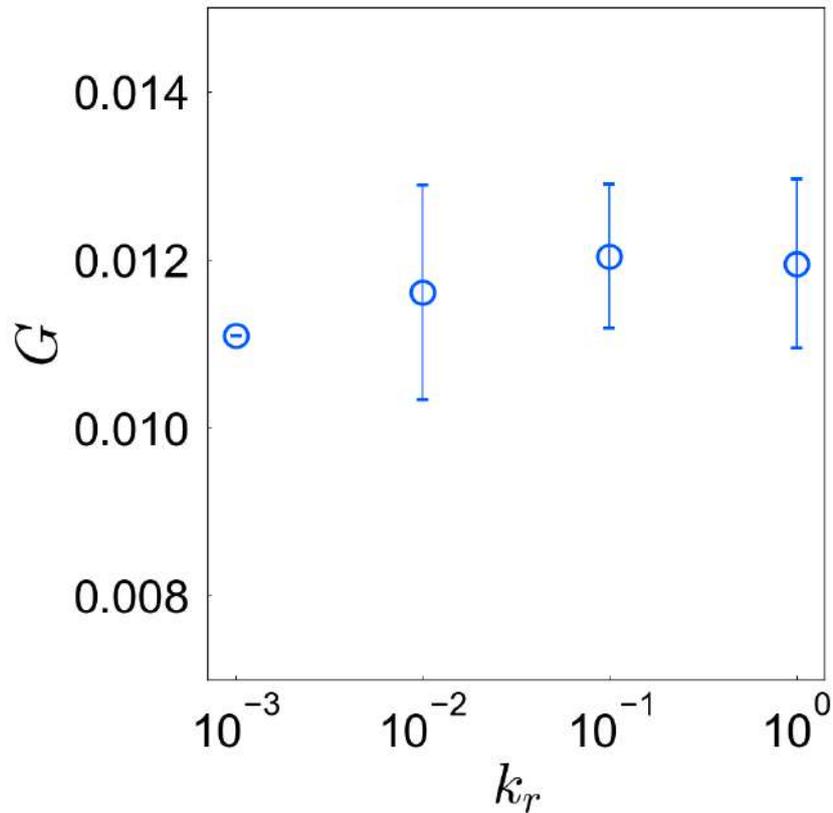


図 3.36: 弾性率の反応速度定数依存性。 $k_r = 1.0, 0.1, 0.01$ の場合は 10 個の独立な計算からの標準偏差をエラーバーとして示す。 $k_r = 0.001$ の場合は計算時間の関係で 1 つのシードでのみの計算結果。

図 3.36 から弾性率は多少減少はするものの、有意な差ではない。図 3.16 と合わせて考えると、局所濃度の分布は大きく変化している弾性率の変化はそれに比べるとかなり小さいことがわかる。今回の $k_r = 1.0 \sim 0.0001$ の範囲で見られる濃度ゆらぎでは弾性率に対して大きな影響を与えることはないことがわかった。

3.5 サイクルランクと弾性率の関係

3.5.1 斥力相互作用依存性

伸長前の初期構造からサイクルランク ξ を計算し、弾性率の結果図 3.27 と比較した結果を図 3.37 に示す。

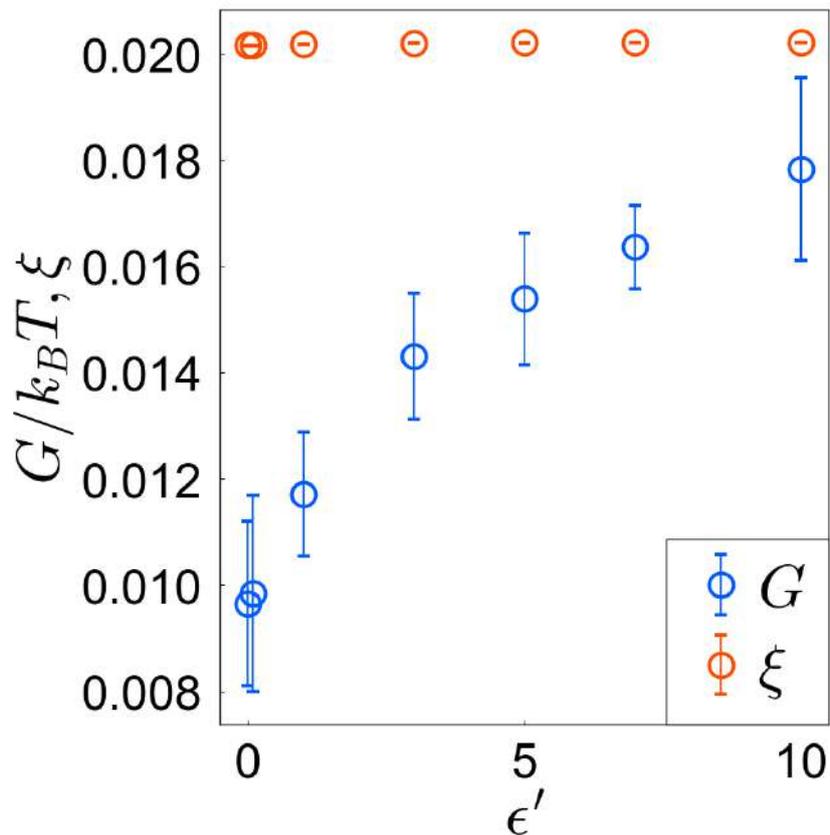


図 3.37: 斥力相互作用パラメータ ϵ' が異なる時の弾性率とサイクルランクの比較。サイクルランクについても 10 個の独立な計算からの標準偏差をエラーバーとして示す。

図 3.37 よりサイクルランクは斥力相互作用によってほとんど影響を受けず、誤差も非常に小さいことがわかる。また、サイクルランクの値は弾性率よりも大きな値を取ることがわかる。弾性率が上昇する理由として、図 3.21～図 3.26 より斥力が応力の上昇に直接的に影響していないことがわかるので構造による影響が大きいと考える。分子間斥力が大きいことにより均一なネットワークが形成され弾性率が上昇する。しかし、 $\epsilon' = 10.0$ で構造が均一に近づいても、希薄領域であるため、サイクルランク ξ と弾性率は一致しない。希薄系では濃度ゆらぎの有無にかかわらず、弾性率はサイクルランク ξ で記述できないことがわかる。

3.5.2 反応速度定数依存性

分子間斥力相互作用と同様に反応速度定数の依存性も調査した。今回も初期状態からサイクルランク ξ を計算し、弾性率の結果図 3.36 と比較した結果を示す。

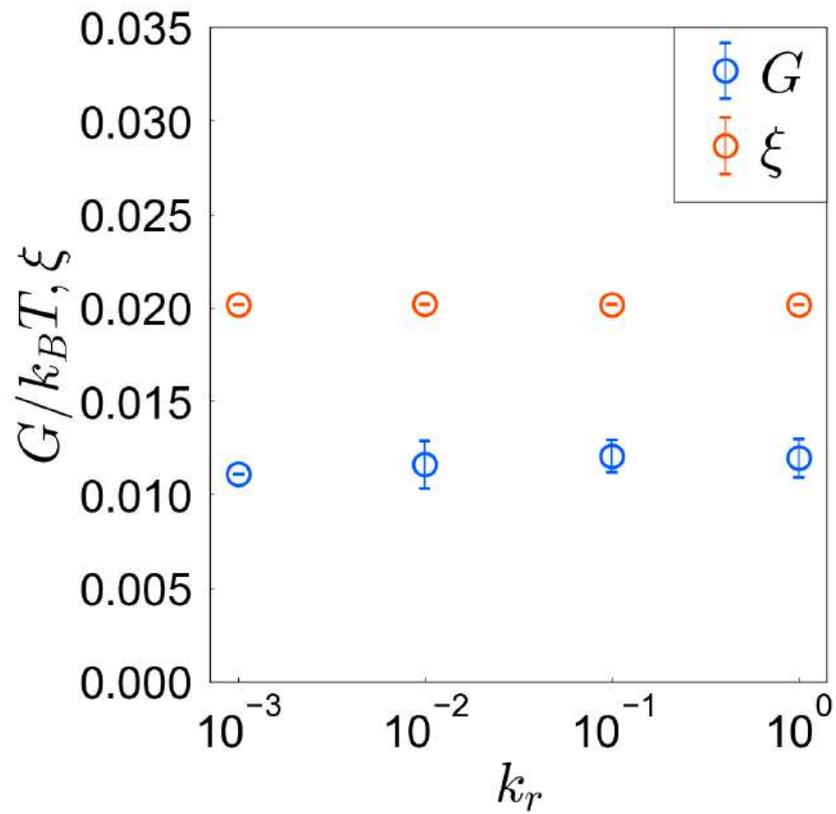


図 3.38: 反応速度定数 k_r が異なる時の弾性率とサイクルランクの比較。サイクルランクに関しても 10 個の独立な計算からの標準偏差をエラーバーとして示す。

図 3.38 より斥力相互作用一定で反応速度定数が異なる場合でもサイクルランクはほとんど変化せず、誤差がないことがわかる。また、弾性率とは一致せず、濃度ゆらぎがある希薄系の弾性率はサイクルランク ξ では記述できない。図 3.37、図 3.38 の比較からサイクルランクは架橋率が同等の場合には斥力相互作用の強さや反応速度にほとんど変化しないことがわかる。

第4章

結言

本研究では希薄系で濃度ゆらぎがあるゲルの構造と力学物性について調査した。分子間斥力相互作用の導入により濃度ゆらぎの抑制が可能になった。分子間斥力が大きくなると、分子がより均一に分散し、ネットワーク構造を形成する。また、濃度ゆらぎの変化は分子間斥力パラメータ一定で反応速度を変化させた場合にも生じる。反応速度定数を小さくした場合の構造は反応速度定数が大きいときよりも不均一な構造になることがわかった。力学物性に関しては斥力を強くすることでひずみに対する応力が大きくなることを示し、弾性率の上昇が見られた。これは斥力相互作用の強さとネットワーク構造両方の影響を受けた変化であるが、斥力相互作用のみの応力は全体の応力-ひずみ曲線に大きな影響を与えることがない。斥力により均一なネットワークを形成したことによって、バネによる応力が上昇することが応力-ひずみ挙動の変化の大きな原因であることが示された。斥力一定で反応速度定数を変化させた場合には弾性率の変化は見られたが、有意な差ではなかった。ファントムネットワークモデルでは弾性率 $G = \xi k_B T$ という関係が予言される。ここでの ξ は単位体積あたりのネットワークの閉回路である。ネットワーク構造から ξ を求めたところ、斥力相互作用の強さや反応速度には依存せず、一定の値であった。斥力相互作用を強くすると弾性率は上昇するが、サイクルランクよりも小さい値を示し、一致はしなかった。反応速度定数を変化させた場合も弾性率とサイクルランクの一致はしない。これより、希薄で濃度ゆらぎがある系の弾性率をサイクルランクでは記述できないと結論づける。

第5章

謝辞

本修士論文を作成するにあたり、多くの方々にお世話になりました。本章にて、心より感謝の意を表したいと思います。

まず、増渕雄一教授には、研究に関するご指導に加え、国内外の学会や研究施設の見学など、他では得難い貴重な経験をさせていただきました。心より感謝申し上げます。畝山多加志准教授には、日頃から研究に関する多くの助言をいただき、研究の進め方や考え方を学ぶことができました。また、研究テーマの選定から計算機環境の整備に至るまで、多大なサポートをいただきました。心より御礼申し上げます。石田崇人助教授には、学部生の頃から親身に相談に乗っていただきました。研究のみならず、プライベートな面でも温かく支えていただき、石田先生の存在なしには、自分の研究室生活は成り立たなかったと感じております。深く感謝申し上げます。また、小井手祐介先生には、研究の相談はもちろんのこと、気軽に雑談をさせていただく機会もあり、大変お世話になりました。そのお心遣いに、心より感謝いたします。

さらに、卒業された先輩方、同期、後輩の皆さんにも多くの支えをいただきました。特に、大石達真さんには、私が学部生の頃に M2 の先輩としてご指導いただき、博士後期課程に進学された後も多くの時間を共に過ごしました。研究活動のみならず、私生活においても楽しい時間を共有できたことを、心から感謝しております。

最後に、名古屋大学での 6 年間の学生生活を、さまざまな形で支えてくれた両親と祖父母に、深く感謝いたします。これまでの温かい支えに、心より御礼申し上げます。

付録 A

A.1 局所濃度分布のサブセルサイズ依存性

システムサイズ $L = 128$ の初期構造を、サブセルに分割し、内部の分岐点の密度を計算することで局所密度を求めた。しかし、局所濃度分布はサイズ依存性をもつ。そのため、サブセル 1 辺の長さ l_s を変化させた時の分布関数をそれぞれ示す。構造については、図 3.7, 図 3.8 で示した反応速度定数一定 ($k_r = 1.0$) で斥力相互作用パラメータを変化させた時の構造を用いた。独立した 10 個の計算で初期構造を計算して、平均した分布関数を示す。

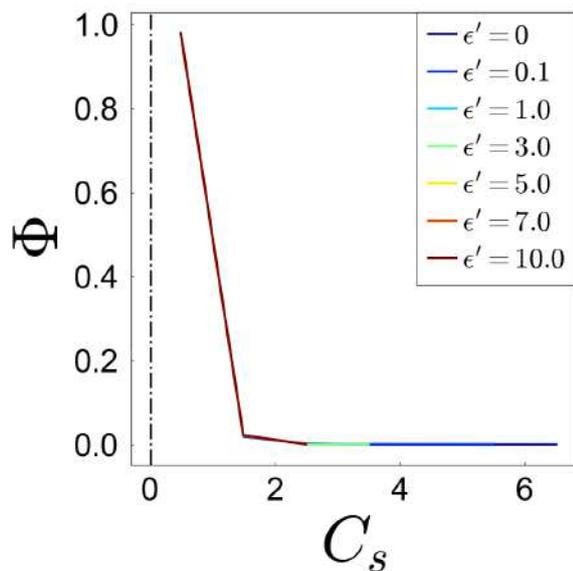


図 A.1: $l_s = 1.0$

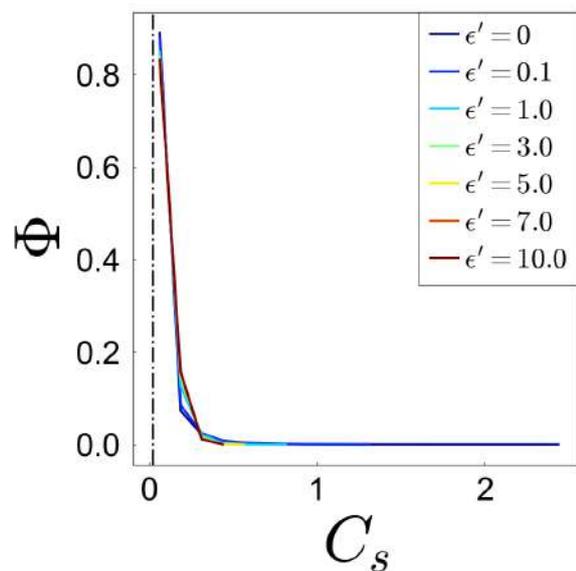


図 A.2: $l_s = 2.0$

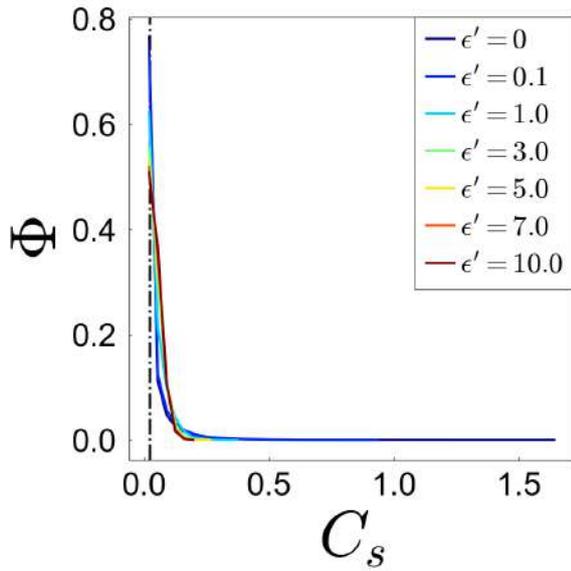


図 A.3: $l_s \approx 3.05$

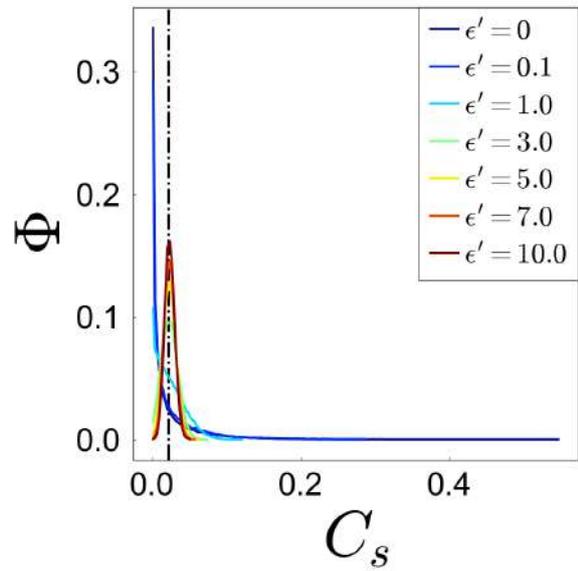


図 A.4: $l_s \approx 7.11$

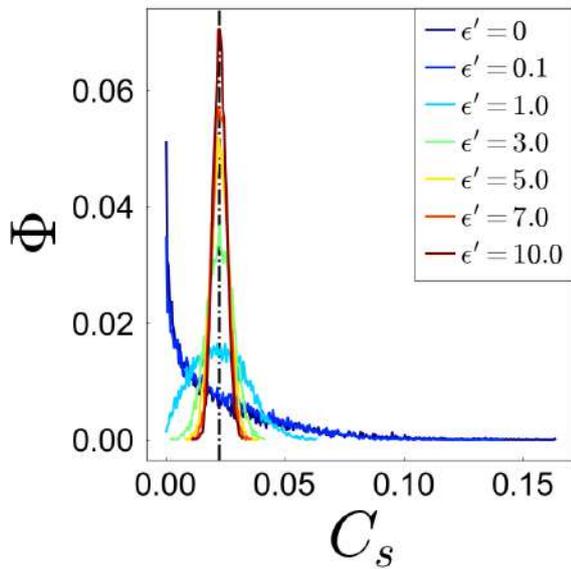


図 A.5: $l_s = 12.8$

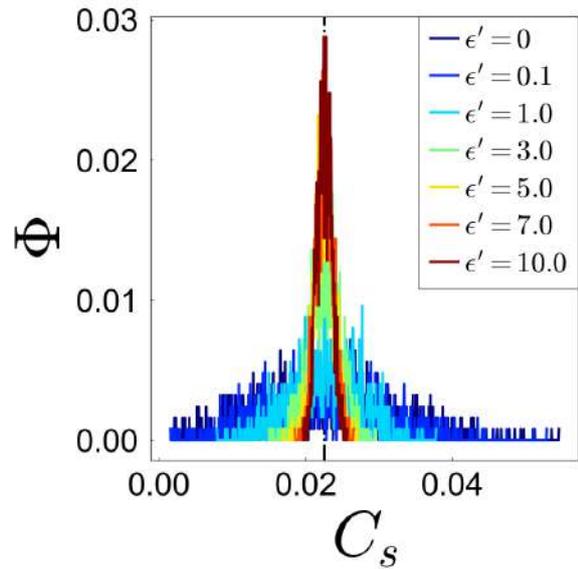


図 A.6: $l_s = 25.6$

サブセルの個数 n_s は l_s が小さい順からそれぞれ $n_s = 128^3, 64^3, 42^3, 18^3, 10^3, 5^3$ 個である。それぞれのグラフにある黒点線はすべてのセルに均一に分子が分散した濃度 C_s を示しており、 $C_s = 0.023$ である。図 A.1~図 A.3 はサブセルのサイズが小さいため、ほとんどのセルで分子が存在していない事がわかる。また、図 A.5, 図 A.6 はセルのサイズが大きく、平均を取る際にノイズが大きくなってしまふ。そのため、図 A.4 で示される $l_s \approx 7.11, n_s = 18^3$ 個のサイズで計算した結果を示した。

付録 B

B.1 斥力の強さが異なる時の応力-ひずみ曲線とフィッティング結果

異なる斥力相互作用パラメータ ϵ' において、10 個の独立した初期構造から計算した応力-ひずみ曲線のデータをそれぞれ示す。ひずみ速度は $\dot{\epsilon} = 0.0001$ であり、反応速度定数 $k_r = 0.1$ で固定した。横軸は Gauss ひずみ ($\lambda - \lambda^{-2}$) であり、ネオフックアンモデル式 (1.5) でフィッティングした結果も合わせて示す。フィッティング範囲は $\lambda - \lambda^{-2} \leq 0.15$ の初期領域である。

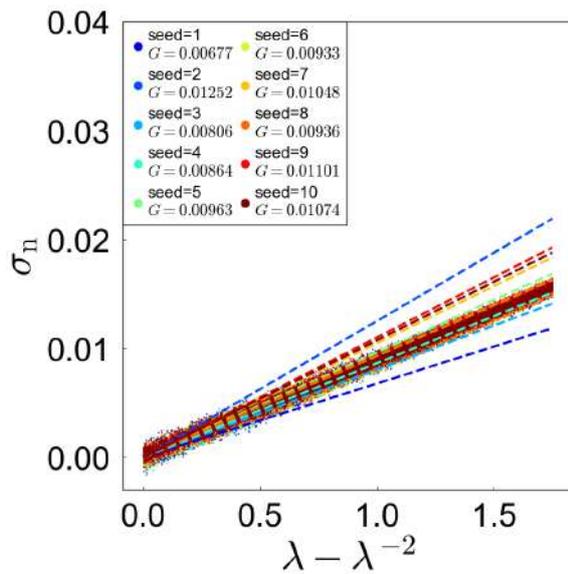


図 B.1: $\epsilon' = 0$

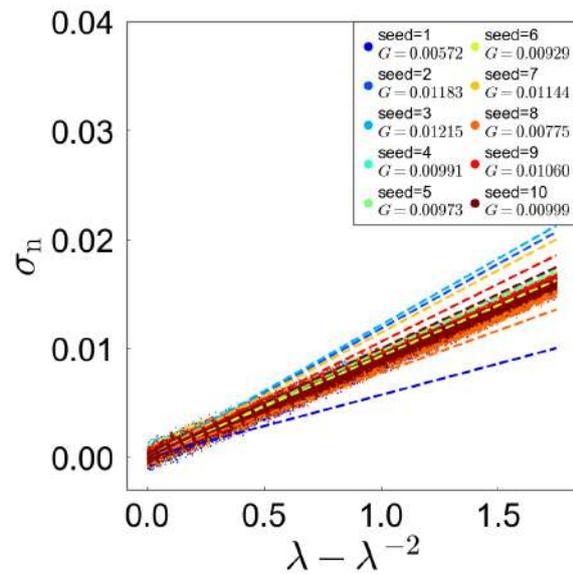


図 B.2: $\epsilon' = 0.1$

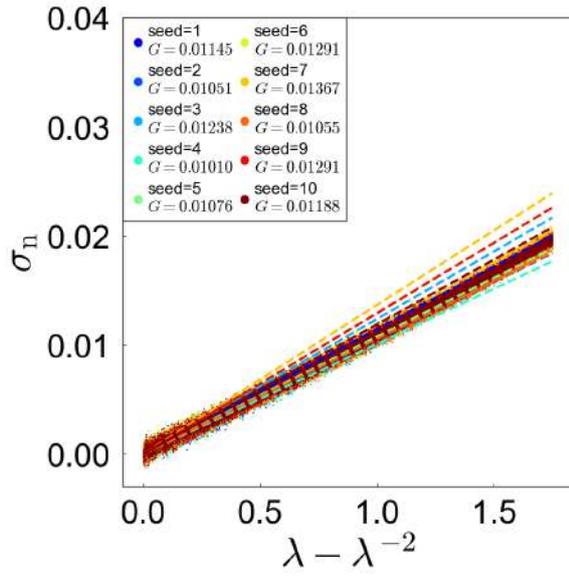


図 B.3: $\epsilon' = 1.0$

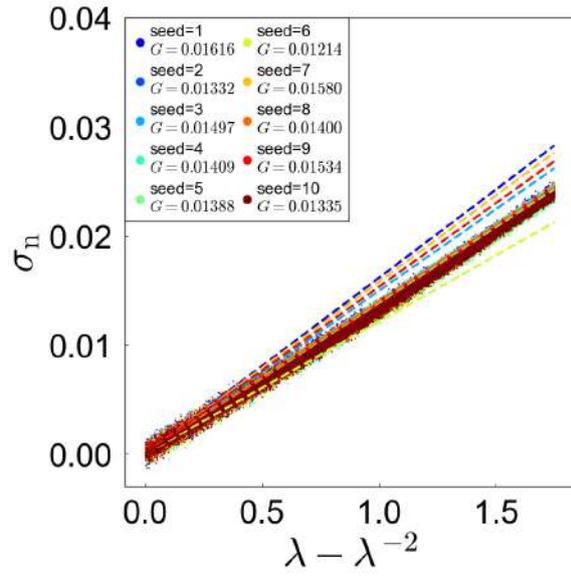


図 B.4: $\epsilon' = 3.0$

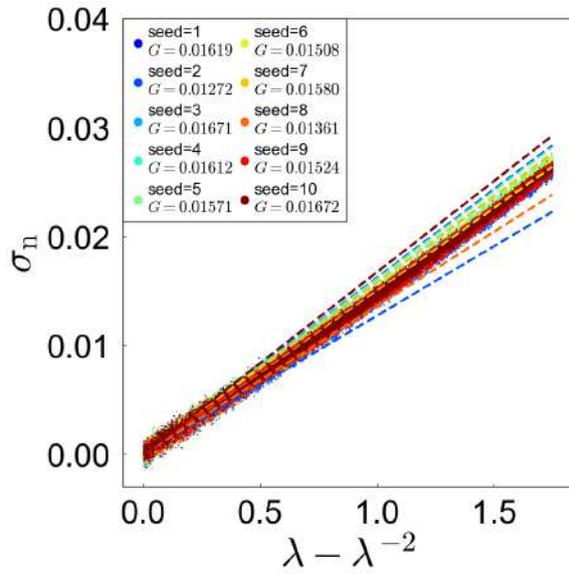


図 B.5: $\epsilon' = 5.0$

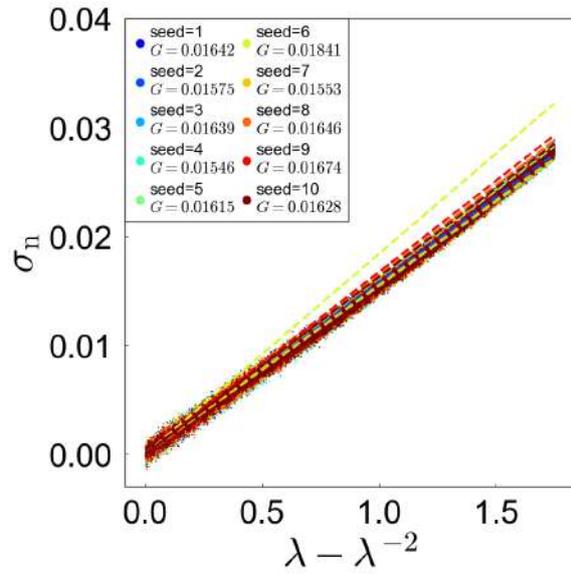


図 B.6: $\epsilon' = 7.0$

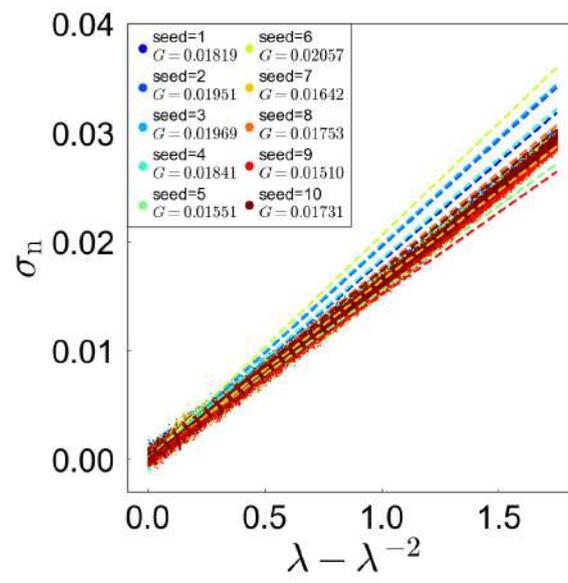


図 B.7: $\epsilon' = 10.0$

B.2 反応速度が異なる時の応力-ひずみ曲線とフィッティング結果

異なる反応速度定数 k_r において、10 個の独立した初期構造から計算した応力-ひずみ曲線のデータをそれぞれ示す。ひずみ速度は $\dot{\epsilon} = 0.0001$ であり、斥力相互作用パラメータ $\epsilon' = 1.0$ で固定した。ただし、 $k_r = 0.001$ の計算は計算時間が非常に長くなるため、1つの計算結果のみ示す。ネオフックアンモデル式 (1.5) でフィッティングした結果も合わせて示す。フィッティング範囲は $\lambda - \lambda^{-2} \leq 0.15$ の初期領域である。

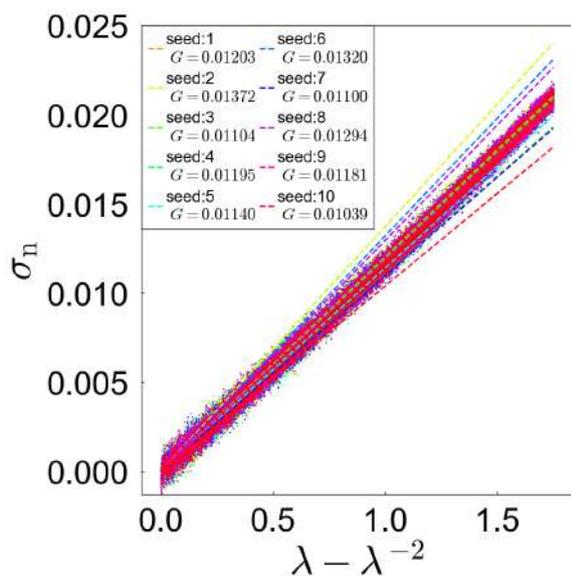


図 B.8: $k_r = 1.0$

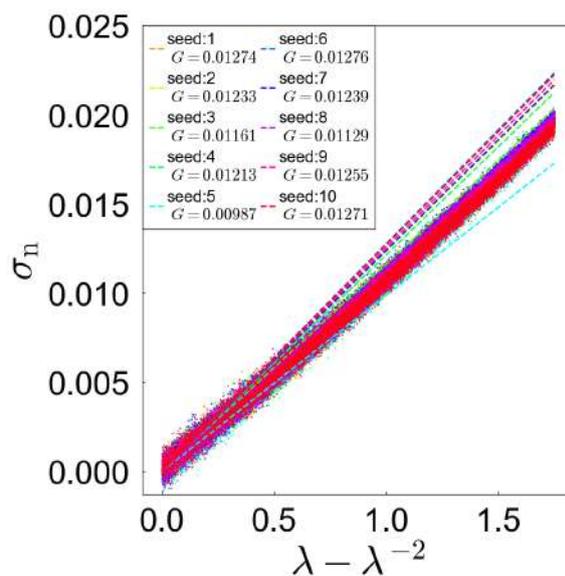


図 B.9: $k_r = 0.1$

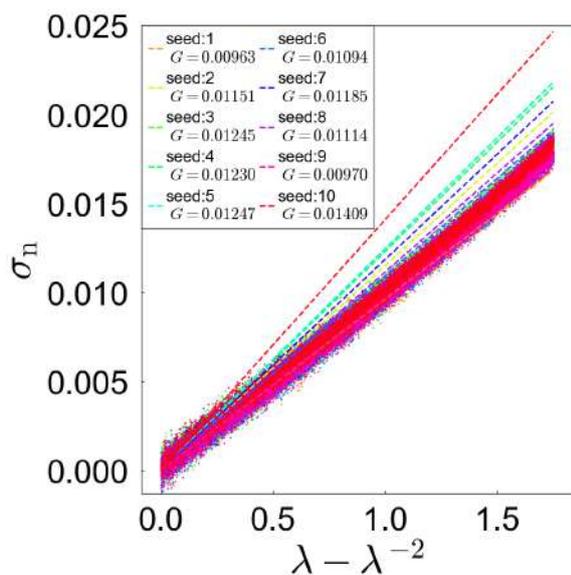


図 B.10: $k_r = 0.01$

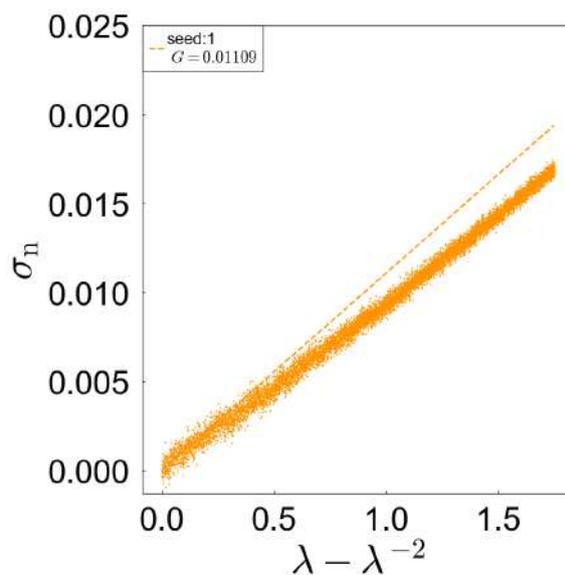


図 B.11: $k_r = 0.001$

参考文献

- [1] Toyochi Tanaka, Shao-Tang Sun, Yoshitsugu Hirokawa, Seiji Katayama, John Kucera, Yoshiharu Hirose, and Takayuki Amiya. Mechanical instability of gels at the phase transition. *Nature*, Vol. 325, No. 6107, pp. 796–798, February 1987.
- [2] Maribel I. Baker, Steven P. Walsh, Zvi Schwartz, and Barbara D. Boyan. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Vol. 100B, No. 5, pp. 1451–1457, 2012.
- [3] 日出間るり, 杉田恵一, 古川英光. レーザー走査照射による高強度ゲルの3次元光造形. 日本機械学会論文集 a 編, Vol. 77, No. 778, pp. 1002–1006, 2011.
- [4] Mitsuhiro Shibayama. Spatial inhomogeneity and dynamic fluctuations of polymer gels. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 199, No. 1, pp. 1–30, 1998.
- [5] Samuel Raymond and Lewis Weintraub. Acrylamide gel as a supporting medium for zone electrophoresis. *Science*, Vol. 130, No. 3377, pp. 711–711, 1959.
- [6] Tomohisa Norisuye, Naoki Masui, Yusuke Kida, Daigo Ikuta, Etsuo Kokufuta, Shoji Ito, Sergei Panyukov, and Mitsuhiro Shibayama. Small angle neutron scattering studies on structural inhomogeneities in polymer gels: Irradiation cross-linked gels vs chemically cross-linked gels. *Polymer*, Vol. 43, No. 19, pp. 5289–5297, September 2002.
- [7] Jionghao He, Shinjiro Machida, Hiromitsu Kishi, Kazuyuki Horie, Hidemitsu Furukawa, and Rikio Yokota. Preparation of novel, high-modulus, swollen- or jungle-gym-type polyimide gels end-crosslinked with 1,3,5-tris(4-aminophenyl)benzene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, No. 14, pp. 2501–2512, 2002.
- [8] D. G. Wallace, G. M. Cruise, W. M. Rhee, J. A. Schroeder, J. J. Prior, J. Ju, M. Maroney, J. Duronio, M. H. Ngo, T. Estridge, and G. C. Coker. A tissue sealant based on reactive multifunctional polyethylene glycol. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 58, No. 5, pp. 545–555, 2001.
- [9] Takamasa Sakai, Takuro Matsunaga, Yuji Yamamoto, Chika Ito, Ryo Yoshida, Shigeki Suzuki, Nobuo Sasaki, Mitsuhiro Shibayama, and Ung-il Chung. Design and Fabrication of a High-Strength Hydrogel with Ideally Homogeneous Network Structure from Tetrahedron-like Macromonomers. *Macromolecules*, Vol. 41, No. 14, pp. 5379–5384, July 2008.
- [10] Takuro Matsunaga, Takamasa Sakai, Yuki Akagi, Ung-il Chung, and Mitsuhiro Shibayama. SANS and SLS Studies on Tetra-Arm PEG Gels in As-Prepared and Swollen States. *Macromolecules*, Vol. 42, No. 16, pp. 6245–6252, August 2009.
- [11] Michael Rubinstein and Ralph H Colby. Networks and gels. In *Polymer Physics*. Oxford

- University Press, June 2003.
- [12] Toyochi Tanaka. Gels. *Scientific American*, Vol. 244, No. 1, pp. 124–S–17, 1981.
- [13] Leslie Ronald George Treloar. The elasticity of a network of long-chain molecules. i. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 39, pp. 36–41, 1943.
- [14] G Allen, MJ Kirkham, J Padget, and C Price. Thermodynamics of rubber elasticity at constant volume. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 67, pp. 1278–1292, 1971.
- [15] SM Gumbrell, L Mullins, and RS Rivlin. Departures of the elastic behaviour of rubbers in simple extension from the kinetic theory. *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 49, pp. 1495–1505, 1953.
- [16] Hubert M. James and Eugene Guth. Statistical Thermodynamics of Rubber Elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 21, No. 6, pp. 1039–1049, June 1953.
- [17] Fumihiko Tanaka. *Polymer Physics: Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*. Cambridge University Press, April 2011.
- [18] Yuki Akagi, Jian Ping Gong, Ung-il Chung, and Takamasa Sakai. Transition between Phantom and Affine Network Model Observed in Polymer Gels with Controlled Network Structure. *Macromolecules*, Vol. 46, No. 3, pp. 1035–1040, February 2013.
- [19] Kurt Binder. *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*. Oxford University Press, August 1995.
- [20] Michael Lang, Konrad Schwenke, and J-U Sommer. Short cyclic structures in polymer model networks: A test of mean field approximation by monte carlo simulations. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 11, pp. 4886–4895, 2012.
- [21] Yoshinori Tamai, Hideki Tanaka, and Koichiro Nakanishi. Molecular Dynamics Study of Polymer – Water Interaction in Hydrogels. 1. Hydrogen-Bond Structure. *Macromolecules*, Vol. 29, No. 21, pp. 6750–6760, January 1996.
- [22] Dongshuai Hou, Tiejun Zhao, Hongyan Ma, and Zongjin Li. Reactive Molecular Simulation on Water Confined in the Nanopores of the Calcium Silicate Hydrate Gel: Structure, Reactivity, and Mechanical Properties. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 119, No. 3, pp. 1346–1358, January 2015.
- [23] Yuichi Masubuchi. Phantom chain simulations for fracture of star polymer networks on the effect of arm molecular weight, August 2024.
- [24] Kurt Kremer and Gary S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular - dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 92, No. 8, pp. 5057–5086, April 1990.
- [25] Edgardo R. Duering, Kurt Kremer, and Gary S. Grest. Relaxation of randomly cross-linked polymer melts. *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 67, No. 25, pp. 3531–3534, December 1991.
- [26] Jianxiang Shen, Xiangsong Lin, Jun Liu, and Xue Li. Effects of Cross-Link Density and Distribution on Static and Dynamic Properties of Chemically Cross-Linked Polymers. *Macromolecules*, Vol. 52, No. 1, pp. 121–134, January 2019.
- [27] Shohei Ishikawa, Yasuhide Iwanaga, Takashi Uneyama, Xiang Li, Hironori Hojo, Ikuo Fujinaga, Takuya Katashima, Taku Saito, Yasushi Okada, Ung-il Chung, Naoyuki Sakumichi, and Takamasa Sakai. Percolation-induced gel–gel phase separation in a dilute polymer network. *Nat. Mater.*, Vol. 22, No. 12, pp. 1564–1570, December 2023.

- [28] Ikuo Fujinaga, Takashi Yasuda, Makoto Asai, Ung-il Chung, Takuya Katashima, and Takamasa Sakai. Cluster growth from a dilute system in a percolation process. *Polym J*, Vol. 52, No. 3, pp. 289–297, March 2020.
- [29] RONALD H. SCHMIDT. Gelation and Coagulation. In *Protein Functionality in Foods*, Vol. 147 of *ACS Symposium Series*, chapter 7, pp. 131–147. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, March 1981.
- [30] Pierre-Gilles de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, 1979.
- [31] Yang Yao, Takamasa Sakai, Martin Steinhart, Hans-Jürgen Butt, and George Floudas. Effect of Poly(ethylene oxide) Architecture on the Bulk and Confined Crystallization within Nanoporous Alumina. *Macromolecules*, Vol. 49, No. 16, pp. 5945–5954, August 2016.
- [32] Shohei Ishikawa, Yasuhide Iwanaga, Takashi Uneyama, Xiang Li, Hironori Hojo, Ikuo Fujinaga, Takuya Katashima, Taku Saito, Ungil Chung, Naoyuki Sakumichi, and Takamasa Sakai. Percolation induced gel-gel phase separation in a dilute polymer network. No. arXiv:2202.09754, February 2022.
- [33] P. J. Flory and W. R. Krigbaum. Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions. II. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 18, No. 8, pp. 1086–1094, August 1950.
- [34] Hiromi Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper & Row, 1971.
- [35] Shohei Ishikawa, Yasuhide Iwanaga, Takashi Uneyama, Xiang Li, Hironori Hojo, Ikuo Fujinaga, Takuya Katashima, Taku Saito, Ungil Chung, Naoyuki Sakumichi, and Takamasa Sakai. Percolation induced gel-gel phase separation in a dilute polymer network, February 2022.
- [36] Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, August 2017.
- [37] Rebecca L. Honeycutt. Stochastic Runge-Kutta algorithms. I. White noise. *Phys. Rev. A*, Vol. 45, No. 2, pp. 600–603, January 1992.
- [38] Makoto Matsumoto and Takuji Nishimura. Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, Vol. 8, No. 1, pp. 3–30, January 1998.
- [39] G. E. P. Box and Mervin E. Muller. A Note on the Generation of Random Normal Deviates. *The Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 29, No. 2, pp. 610–611, 1958.