

博士論文

メソポーラスシリカに吸着する水の分子論的研究

山下 恭平

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 ナノ多孔質材料	1
1.1.2 水蒸気吸着材としての利用	3
1.1.3 多孔質材料への吸着および移動現象	4
1.2 研究目的	7
1.3 本論文の構成	7
第2章 メソポーラスシリカ薄膜に平衡吸着する水の分子シミュレーション	8
2.1 緒言	8
2.2 計算方法	10
2.2.1 メソポーラスシリカ薄膜モデル	10
2.2.2 ポテンシャル関数とパラメータ	11
2.2.3 GCMC および NVT-MD シミュレーションの詳細	12
2.3 結果と考察	13
2.3.1 吸着特性	13
2.3.2 構造的特性	21
2.3.2.1 細孔内の密度・四面体秩序変数プロファイル	21

2.3.2.2 シラノール基付近の水の構造	23
2.3.2.3 細孔内での水素結合ネットワーク	25
2.3.3 動的特性	26
2.3.3.1 並進運動	26
2.3.3.2 回転運動	30
2.4 第2章のまとめ	32
第3章 メソポーラスシリカに吸着する水の分子動力学	33
3.1 緒言	33
3.2 計算方法	35
3.2.1 メソポーラスシリカ薄膜モデル	35
3.2.2 ポテンシャル関数とパラメータ	36
3.2.3 NVT-MD シミュレーションの詳細	36
3.3 結果と考察	38
3.3.1 吸着過程の可視化	38
3.3.2 移流と拡散による水の移動	41
3.3.3 密度・速度・拡散係数の半径方向プロファイル	42
3.3.4 吸着プロセスの緩和曲線	48
3.3.5 緩和速度の温度依存性	50
3.4 第3章のまとめ	54

第4章 親水性ナノ細孔から脱着する水の分子動力学	55
4.1 緒言	55
4.2 計算方法	58
4.2.1 ELBA 水分子モデル	58
4.2.2 親水性ナノ細孔モデル	59
4.2.3 ポテンシャルモデルの妥当性及び吸着特性の評価	59
4.2.4 真空へ脱着する動特性	60
4.3 結果と考察	62
4.3.1 親水性細孔モデルへの吸着特性	62
4.3.1.1 吸着された水の構造的・動的性質	62
4.3.1.2 吸着等温線と吸着熱	64
4.3.2 真空への脱着過程	66
4.3.2.1 脱着過程の可視化	66
4.3.2.2 脱着過程における細孔内の水の移動	68
4.4 第4章のまとめ	73
第5章 結論	74
APPENDIX	75
APPENDIX 1 細孔上下表面の親水性による吸着動特性への影響	75

APPENDIX 2 細孔内における水の流れの発達	77
APPENDIX 3 連続体によるシリカ細孔内の水の拡散の厳密解	78
謝 辞	80
参考文献	81

第 1 章 序 論

1.1 研究背景

1.1.1 ナノ多孔質材料

多孔質材料は大きな比表面積と無数の狭い空間を有し、細孔内に閉じ込められた液体はバルクの状態と異なった相変化の振る舞いを示すことから、その特徴を利用して相分離、フィルタ、センサ、触媒、貯蔵、蓄熱、吸着など多方面に応用されている。これらアプリケーションにおいて、多孔質材料への吸着現象や細孔内部における移動現象は、その性能を決定づける重要な役割を果たすことから、多くの実験的または理論的な研究がなされている[1-3]。

多孔質材料は、その材料が持つ細孔の大きさによって分類される。IUPACによると、直径 2 nm 以下の細孔を持つ多孔性材料はマイクロポーラス体、直径が 2~50 nm 程度の細孔を持つ多孔質材料はメソポーラス体、また、直径が 50 nm 以上の細孔を持つ場合はマクロポーラス体と定義される。無機材料系の多孔質材料としてよく知られているゼオライトはマイクロポーラス体に分類される。ゼオライトは結晶性の多孔質材料であり、0.2~1 nm の範囲で均一な細孔径と規則的な細孔構造を持つ。そのため、分子の大きさや形を選択的に認識することが可能であり、その特性を活かして吸着剤や触媒、イオン交換材として幅広く活用されている。ゼオライトの細孔構造は、1次元から3次元のものまで、また直管状や格子状のものまで様々な構造が存在し、これまでに合成が報告された材料以外にも、天然のものやゼオライト類似物質を含めると、その構造の種類は 150 以上にも及ぶ[4]。ゼオライトと同様に工業的に広く実用化されているシリカゲルはメソポーラス体に分類される。シリカゲルは原料が安価なため、乾燥剤、触媒担体など最も汎用的に用いられている無機多孔質材料であり、合成条件により 2~50 nm 程度の範囲で細孔径を制御可能である[5]。しかしながら、その合成過程において不規則な細孔構造となり、様々な大きさの細孔を持つことから、ゼオライトのような細孔径の大きさに依存する様々な現象に均一な特性を持たせることは難しい。一方、メソポーラスシリカは、細孔径が 2~10 nm 程度のメソポーラス領域において均一な細孔径と規則的な細孔構造を持つことを特徴としていることから、ゼオライトでは対応できない大きな分子や、不規則な構造を有するシリカゲルでは得られない均質な特性を持たせることが可能である高機能性多孔質材料として注目されている。

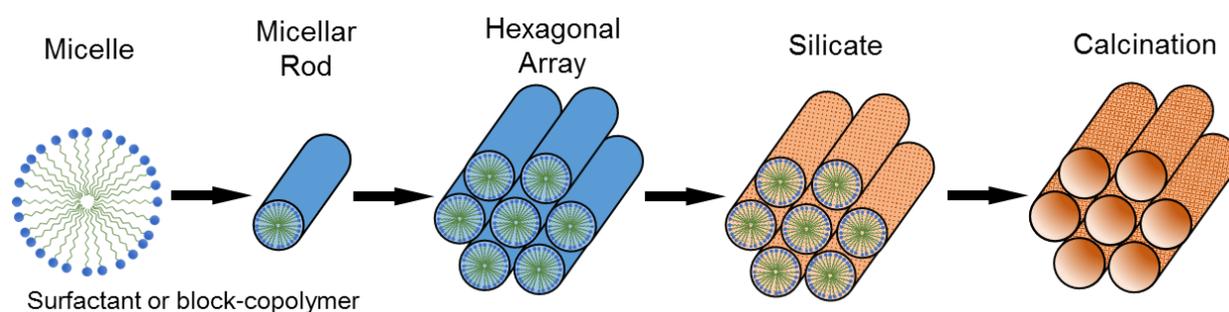


Fig. 1.1. Synthesis process of mesoporous silica.

メソポーラスシリカは、1990~1993年のKurodaら[6]やBeckら[7,8]による合成の報告以来、その合成法に関する数多くの研究が行われ、MCM-41[7,8]やFSM-16[9], SBA-15[10]など様々な種類のメソポーラスシリカが報告された。現在、メソポーラスシリカの合成技術は著しく向上しており、エレクトロニクス、吸着剤、触媒、センサ、光学デバイスなど多岐にわたる領域での応用へ向けた研究開発が進んでいる。メソポーラスシリカの合成プロセスをFig 1.1に示す。メソポーラスシリカは一般に、界面活性剤やトリブロックコポリマーが水溶液中において自己集積化して形成したミセル構造を鋳型とする手法（ミセルテンプレート）を用いて合成される。ゾルゲル反応によりミセル構造の周りにシリカまたはシリカモノマーの結晶が生成され、その後、焼成課程によりテンプレートとなったミセルを除去することで、規則的なメソ孔を持つメソポーラスシリカを得ることができる。細孔の大きさはテンプレートに用いる分子の炭化水素鎖の長さによって決まるため、界面活性剤の種類によって細孔サイズを変えることができる。先に述べたMCM-41やFSM-16は均一な大きさのシリンダ状細孔がハニカム状に配列した構造(2D-hexisagonal)を持つが、合成過程で形成されるミセルは、溶液の温度及び溶液中の界面活性剤の濃度によって、球状、シリンダ状、ラメラ等の構造をとることが報告されている[11]。そのため、合成条件によって細孔構造も制御することが可能となる。

多孔質材料への液体の吸着現象は、材料表面と液体との相互作用だけでなく、細孔の大きさや構造、規則性などによっても大きく影響される。この吸着材への吸着特性は、一般に吸着等温線の形によって評価される。吸着等温線とは、等温条件における吸着量と圧力の関係を表したものであり、横軸に相対圧力(p/p_0)、縦軸に平衡吸着量をとる。ここで、 p は絶対圧力、 p_0 はその温度における吸着質の飽和蒸気圧である。Fig 1.2にIUPACにより分類された典型的な吸着等温線の形とヒステリシスの形を示す[12]。ゼオ

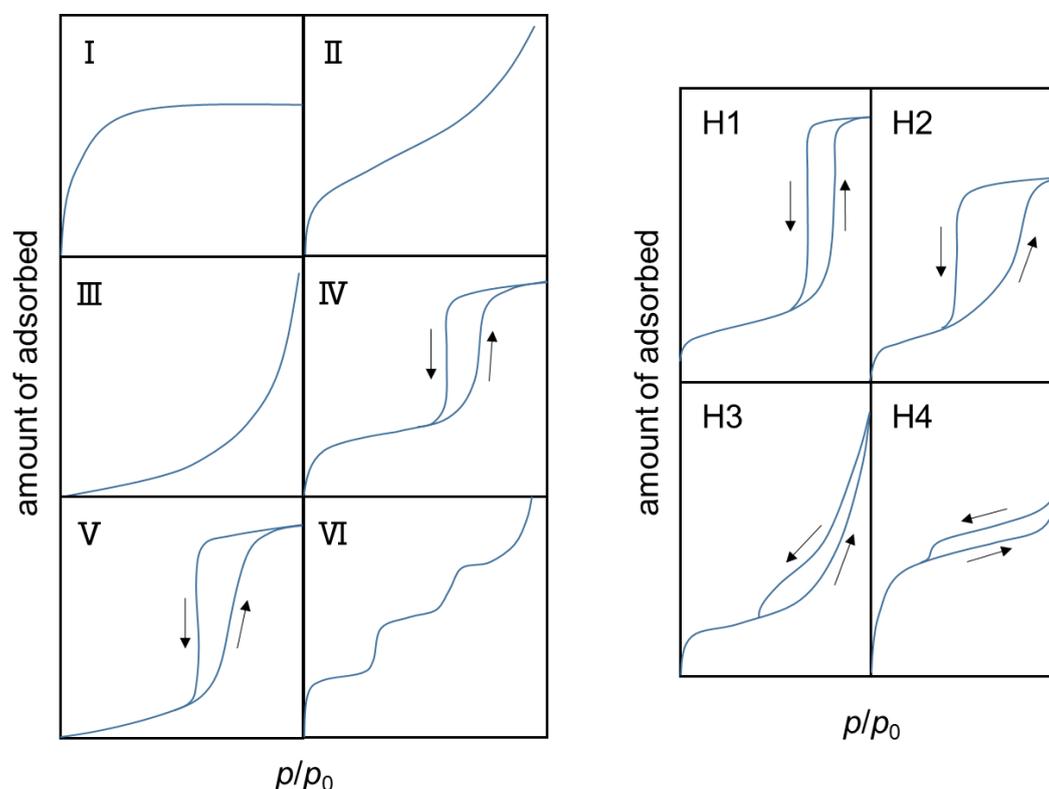


Fig. 1.2. Typical types of physisorption isotherm and hysteresis loop.

ライトのように、均一な細孔径のマイクロポーラス体は I 型に分類され、低相対圧での立ち上がりを示す。メソ細孔を有するシリカゲルやメソポーラスシリカは IV 型や V 型に分類され、ある範囲の相対圧力において、吸着量の増加及び減少を示し、吸脱着過程にヒステリシスが存在する。シリカゲルは、細孔構造が不規則で尚且つ細孔サイズに広い分布があるため、相対圧力に対する吸着量の増加がなだらかであり、また H2 型のようなヒステリシスの形となる。その一方で、均一な細孔サイズと規則的な構造を持つメソポーラスシリカの中で特にシリンダ状の細孔形状である場合、H1 のようなヒステリシスを示し吸着・脱着過程において特定の狭い相対圧力範囲で大幅な吸着量の増加・減少を示す。この相変化のような吸着量の増加・減少は、メソ細孔内部での毛管凝縮・毛管蒸発によるものであり、メソポーラスシリカの吸着特性において最も特徴的な現象である。水蒸気吸着材として見たとき、メソポーラスシリカは従来の吸着材にはない大きな吸着量を示し、更に、毛管凝縮・毛管蒸発による狭い相対圧力帯での大きな吸着量の増減を示すことから、高性能な新規水蒸気吸着材（デシカント）として近年注目されている。

1.1.2 水蒸気吸着材としての利用

居住空間の快適性や、産業における様々なプロセスの要求を満たすために湿度の調節は必要である。吸着材への水蒸気の吸着を利用することにより、湿度の調整を行うデシカント空調は環境負荷の少ない空調システムとして注目されている。従来の蒸気圧縮式サイクルを利用した空調システムでの除湿を行う場合、露点温度まで冷却することで結露した空気中の水分を取り除く方式を採用している。また、露点より設定温度が高い場合は、再加熱して温調された空気が室内に供給される。一方、デシカント空調では、吸着材に水蒸気を吸着させることで除湿を行うため、潜熱・顕熱の処理を独立して行えることに大きな利点がある。デシカントによる潜熱の制御に、ヒートポンプによる顕熱のみの制御を組み合わせたハイブリット化により大幅な省エネルギー化が期待できる。デシカント空調において、吸着材が示す水蒸気の吸着特性はシステムの性能を決定づける重要な要素となることから、要求された環境下において適切な吸着性能を有する吸着材を用いることで、除湿におけるエネルギー使用を低減することが可能となる。特に、システムを連続的に運転させることを考えると、吸着材への水蒸気の吸着及び、脱着再生を繰り返して行う必要があるため、システムの小型化や省エネルギー化のためには、要求される湿度下での大きな吸脱着量や素早い吸脱着、またより少ないエネルギーで再生可能であることが重要である。

水蒸気吸着材として、従来から使用されている多孔質材料として、ゼオライトやシリカゲル、活性炭などが挙げられる。ゼオライトは規則的な細孔子構造を持ち、耐久性にも優れているが、細孔径が 0.3~1.5nm と小さいことから水分子と細孔壁との相互作用が強く、低相対湿度にて飽和に達する。また、吸着した水の脱着には 150°C 以上の高温再生を行う必要がある。また、シリカゲルは、相対圧力に伴う吸着量の変化がなだらかであるため、特定の相対圧力の操作による吸着量が少なく、湿度調整には不向きであるといえる。一方、メソポーラスシリカは均一な細孔サイズ、高い比表面積、細孔容積を持つことから、毛管凝縮・毛管蒸発による特定の相対圧力操作によって大きな吸着量の増減を得ることができ、また 50°C 程度での比較的低温での再生も可能となる。したがって低温排熱の有効活用によって、効率的な湿度調整を可能とするデシカントシステムへの応用が大きく期待できる。

システムの省エネルギー化や小型化を実現するために、吸着材にはシステムの用途や要求に合わせて、対象とする相対圧力範囲における大きな吸着量の変化や、少ないエネルギーで脱着再生が可能であるこ

と、また吸脱着過程の緩和速度が早い事が望ましい。メソポーラスシリカは細孔径や構造を変えることができることから、システムの用途に合わせた吸着特性を持つ材料の設計が可能であり、大きな柔軟性を持っている。メソポーラスシリカへの水蒸気吸着現象において重要となる毛管凝縮・蒸発が起きる相対圧力の正確な予測法や、毛管凝縮・蒸発過程における細孔内での水の移動現象を明らかにすることによって、より高効率なシステムを実現する吸着特性を持つ吸着材の設計や、吸脱着方法の提案が可能となることが期待できる。よってメソポーラスシリカへの水の吸着現象、移動現象を明らかにする価値は非常に大きい。

1.1.3 多孔質材料への吸着および移動現象

多孔質材料が示す吸着等温線の形はその細孔サイズや形状に依存することから、吸着等温線の測定を用いた比表面積[13, 14]や細孔径分布[15, 16], 細孔形状[17-19]などの評価が古くから行われてきた。特にメソ細孔においては毛管凝縮及び毛管蒸発による細孔内での気液相転移が起きることから、毛管凝縮・蒸発に関する数多くの研究がなされ、多くの細孔径分布の評価法や毛管凝縮のモデルが提案されている。これら吸着理論は多孔質材料の合成技術の発展とともに進歩してきた。特に1990年代前半のカーボンナノチューブやメソポーラスシリカといった、メソスケールの均一な細孔分布を持つ多孔質材料の出現により、これら吸着理論モデルの実験による検証が可能となった。毛管凝縮のモデルとして Kelvin モデルがよく知られており、これまでに多くの研究者によって様々な修正を加えられてきた。また、固体表面と吸着質との相互作用を分離圧によって与えた DBdB 理論[20, 21]や、気液界面の曲率による影響を考慮することで固体表面との相互作用を与えたモデル[22, 23], また密度汎関数理論[24, 25]や分子シミュレーション[26]による統計熱力学的を用いる手法が提案されている。これらの毛管凝縮理論を用いた細孔径分布の評価において、その多くに窒素やアルゴンの吸着等温線が用いられる。これは単純な分子構造の吸着質を用いることで細孔表面構造をよく捉えられることができ、無極性分子であるため吸着材と吸着質との相互作用に依存しない吸着特性を得られるためである。一方、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着の場合シリカ表面には OH 基 (シラノール基) が存在し、吸着した水は細孔表面と水素結合を形成し、比較的強い相互作用が存在する。また、水同士にも水素結合による相互作用があることにより、吸着現象は無極性分子と比べて更に複雑となる。そのため、毛管凝縮、毛管蒸発の予測に、従来までの吸着理論をそのまま適応できない。Puibaset ら[27]は Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) を用いて $3.2 \sim 10.2 \text{ OH nm}^{-2}$ の親水性の異なるシリカ結晶表面への水蒸気吸着をシミュレーションし、親水性により吸着等温線が大きく変化することを示している。

このように、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着現象は、細孔径だけでなく細孔表面の状態にも大きく依存するが、窒素などの無極性分子の吸着に比べて実験的にメソポーラスシリカへの水蒸気吸着を調べた報告は比較的少ない。Russo ら[28]は、Al を添加したメソポーラスシリカへの水蒸気吸着等温線の測定を行い、Al の混合比 Al/Si により親水性を変化させ、吸着等温線が変化することを示した。また、吸着等温線の測定を3回繰り返して行った結果、吸脱着過程の繰り返しにより、表面が親水化し、吸着等温線の形が変化したことを示した。Endo ら[29]は $263 \sim 298 \text{ K}$ における吸着等温線の温度依存性を調べ、毛管凝縮毛管蒸発における曲率半径を GTKB-Kelvin 式により予測した。毛管蒸発はよく予測できるのに対して、毛管凝縮は温度依存性を説明できていない。水蒸気吸着等温線から Kelvin モデル[30]や DBdB モデル[28]

を用いて、細孔径分布を求め、窒素吸着により求めた分布とおおよそ一致する結果を示している。また、Gorら[31]はDBdB理論によりSBA-15の水蒸気吸着等温線を再現している。しかしながら、これらの理論においていくつかのパラメータを経験的に与えており、毛管凝縮・蒸発が何によって決定されているのかは未だ明らかにされていない。

また、理論的アプローチにおいてもメソポーラスシリカや親水性ナノ細孔内部における水の吸着現象の解析は、無極性吸着質に比べて少ない。Brovchekoら[32]は、水と細孔壁面との相互作用をLJパラメータにより様々に変化させ、GibbsアンサンブルMonte Carlo法を用いて、細孔径2.4~4.0 nmのシリンダ細孔および幅2.4 nmのスリット細孔内での気液共存線を求めた。その結果、気液共存線は細孔径や親水性に依存して変化し、親水性細孔では細孔中心部分の凝縮相だけでなく、細孔表面における吸着層形成の相転移に伴う共存線を捉えられた。典型的な親水性を示す細孔においては、2層の吸着層の形成の後に細孔中心部分の気液相変化が起こることが報告されている。Shironoら[33]はGCMCとcanonical ensemble分子動力学法を用い、 α -quartzの構造を元にして表面が完全に親水化された大きさの異なる3つのシリンダ状シリカ細孔（細孔径1.04, 1.96, 2.88 nm）内部における吸着水の相変化を調べた。その結果、細孔径に依存して、シラノール基への準単分子層吸着、単分子層の吸着、細孔内の完全な凝縮の3つの相をとることを示した。また、スリット状アモルファスシリカ細孔の表面官能基の密度の違い[34]やシリンダ細孔の親水性の違い[35]による吸着等温線の変化についてシミュレーションを行った結果も報告もされている。しかしながら、これら多くの実験的および理論的な研究にもかかわらず、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着が示す毛管凝縮・蒸発の振る舞いについての正確な予測には至っていない。

多孔質材料を用いた多くのアプリケーションにおいて、ここまで述べた平衡吸着特性だけでなく、動的な吸着特性は非常に重要である。多孔質材料への吸脱着過程において、その動特性は吸着等温線と同様に吸着材の構造や表面特性、吸着質に依存して、(1)吸着材粒子表面における物質移動、(2)細孔表面での凝縮・蒸発、(3)細孔内部での物質移動など、様々な要因によって決定されることが予測される。しかしながら、吸着等温線の形や毛管凝縮・蒸発及びそのヒステリシスに関する議論など、多孔質材料の示す平衡吸着特性については多くの研究がなされている一方で、吸着の動的性質について解析を行った例は比較的少ない。

メソ細孔を有する多孔質材料への吸着の動特性については、その多くは活性炭への吸着について古くから研究が行われている。Fletcherら[36]は様々な密度の親水性表面官能基を持つ活性炭について水蒸気吸着を行い、官能基の密度による吸着の動特性の変化を調べた。彼らは、親水性官能基の密度が高くなることによって、親水性官能基と水との相互作用により、吸着のメカニズムが変化し、水蒸気吸着の動特性において官能基間のsite-to-siteのホッピング機構が重要であることを示した。また、Hardingら[37]とFolyら[38]は、吸着等温線がIII型またはV型を示す活性炭の水蒸気吸着において、吸着動の速度定数は凝縮層の表面被覆率が増加するに伴って減少することを示した。これは、相対圧力の上昇にともなって、表面官能基周辺に水のクラスターが形成されることにより拡散の障壁が発達したためと報告した。これら、活性炭に関する一連の報告において、毛管凝縮・毛管蒸発の領域において吸着の動特性が遅くなることが共通して示されている。一方、メソポーラスシリカへの吸着については、CO₂や揮発性有機溶媒を吸着質として動特性を実験的に測定した報告[39-44]がいくつかなされ、活性炭の場合と同様に表面被覆率の増加に伴い吸着の速度定数が遅くなり、毛管凝縮の領域においてはその減少が顕著に現れていることが示されている。

このように、多孔質材料への吸着の動特性に関する報告のほとんどにおいて、無極性多孔質材料や吸着質に無極性分子が用いられ、吸着質-吸着材間の相互作用が強い系についての解析はごく僅かである。先に述べたように、シリカー水系では水素結合による比較的強い相互作用が存在することから、細孔内の移動現象はより複雑になることが予測される。Yanagihara ら[45]は、Zr を混合したメソポーラスシリカへの水蒸気吸着の動特性について、実験により圧力を小さく変化させた緩和過程を観察し、毛管凝縮・蒸発の領域における吸着の緩和時間が、層状吸着やポアフィリングより一桁程度遅いことを示した。また、毛管凝縮・蒸発の領域において相対圧力の変化幅を様々に与えた時に、相対圧力の変化の大きさによって吸脱着の緩和曲線が変化することを示し、圧力変化が小さい場合は拡散現象、圧力変化が大きい場合は毛管現象が細孔内の移動において支配的であると推測した。しかしながら、メソポーラスシリカのような数 nm オーダーの空間における液体の振る舞いを調べることは、実験的には限界がある。これまでにメソポーラスシリカ内部に吸着された水の構造的、動的な性質について、X 線回折[46]や NMR[47]、準弾性中性子散乱[48-50]による実験的な測定が報告されているが、細孔での水の局所的な振る舞いについて分離測定するには至っていない。メソポーラスシリカの水蒸気吸着には水同士、及び水とシラノール基間の強い相互作用があることから、吸着した水は、相対圧力に応じて明確な層状吸着や細孔内のブリッジ形成、ポアフィリングなどの様々な凝縮相を示し、それが吸着された水の構造的、動的性質にも大きく影響していると考えられる。したがって、細孔内で吸・脱着が進む過程で変化していく凝縮相における水の振る舞いを分子レベルで詳細に解析することにより、毛管凝縮、毛管蒸発が何によって決定されているかの有益な知見を得られることが期待される。また、同様に、凝縮相の形態による細孔内の水の移動メカニズムの違いを分子レベルで解析することで、毛管凝縮・蒸発の動特性についての知見を得られると考えられる。

分子シミュレーションは実験的に立ち入ることのできない分子一つ一つの位置や動きなどを解析できることから、数 nm オーダーの現象の解釈に広く成果を上げている。これまでに、メソポーラスシリカ内に閉じ込められた水について構造的・動的特性の解析[51-58]や、水で満たされたシリカ細孔内の移動現象についての解析[34, 59, 60]などは報告されているが、吸・脱着過程の進行に伴って変化する層状吸着やポアフィリングなどの凝縮相の違いによる吸着された水の構造的・動的性質への影響について着目した例は非常に少ない。

1.2 研究目的

本論文では、吸着剤として注目されているメソポーラスシリカについて、その応用において重要となる毛管凝縮・毛管蒸発のメカニズムを分子シミュレーションにより明らかにすることを主な目的としている。メソポーラスシリカへの水蒸気吸着において、毛管凝縮と毛管蒸発が何によって決定されているかを分子論的にアプローチし、また、毛管凝縮および蒸発が進行する動的な過程における分子論的描像を明らかにする。

1.3 本論文の構成

本論文は、以下の構成となっている。第2章では、メソポーラスシリカの吸脱着特性を理解する上で重要となる毛管凝縮や毛管蒸発が起きる相対湿度が何によって決まっているのかを明らかにすることを目的として、細孔径の違う2つのモデル化したメソポーラスシリカ薄膜（細孔半径 1.38, 1.81 nm）に平衡吸着する水について Grand canonical Monte Carlo および Canonical ensemble 分子動力学を行った。細孔径による吸着特性の違いを吸着等温線から評価し、吸着または脱着過程の進行に伴う気液界面の振る舞いや、吸着された水の構造的、動的性質の解析を行う。第3章では、メソポーラスシリカ内部における水の移動のメカニズムを明らかにするために、第2章と同様のメソポーラスシリカ薄膜（細孔半径 1.38 nm）に水が吸着される非平衡分子動力学を行った。初期条件として、メソポーラスシリカ薄膜の入口付近に異なる水分子数の凝縮した水を配置し、細孔内に吸着される水の緩和過程と細孔内の水の移動現象について解析を行う。また、緩和過程の温度依存性から水の移動の活性化エネルギーについて考察する。第4章では、脱着過程における蒸発と細孔内移動現象を明らかにするために、coarse-grained 水分子モデルを用いて、水との親和性の異なる3つのモデル化された親水性ナノ細孔薄膜（細孔半径 1.4 nm）から真空へ脱着する水について非平衡分子動力学を行った。初期条件として、ポアフィリングの平衡吸着状態を与え、真空へ脱着する緩和過程と細孔内の水の移動現象について解析を行う。最後に第5章では、本論文で得られた知見をまとめる。

第2章 メソポーラスシリカ薄膜に平衡吸着する水の分子シミュレーション

2.1 緒言

ナノスケールの空間に閉じ込められた液体は、そのバルクの状態とは非常に違う振る舞いを示す。これは、対象とする系の代表長さが、分子間相互作用の特徴長さと同程度であることに由来し、壁面と液体分子間及び液体分子間の相互作用を考慮しなければならないためである。自然界にありふれた存在であると共に、生態系や産業技術にとって欠かせない液体である水は、比較的単純な分子の構造であるにもかかわらず、水素結合ネットワークに起因する大きな相互作用により、大きな表面張力・蒸発潜熱を示す独特な液体である。それがナノスケールの空間に閉じ込められるときや界面近傍に存在するときどのような振る舞いを示すのかを明らかにすることは、非常に興味深い問題であり生物学、物理学、工業的システムなどの分野で注目されている。メソポーラスシリカは特定の相対圧力範囲で大きな水蒸気吸着または脱着量を得ることができることから、省エネルギーなデシカント材料や湿度制御システムへの応用の可能性を秘めている。

メソポーラスシリカ[6-10]は2 ~ 50 nm の範囲で均一な細孔径分布と、規則的な細孔構造を持つことを特徴とし、触媒やフィルタ、吸着材としてのりようが非常に注目されている。メソポーラスシリカへの水蒸気吸着はその吸脱着過程においてヒステリシスを伴う相変化のような振る舞いを示す[28-30, 61]。この現象は以下の過程により構成される：(1) 細孔表面への水の吸着層の形成または変形、(2) 毛管凝縮・蒸発による吸着量の急激な増加・減少、(3) 水が満たされた細孔からの吸脱着。この振る舞いについてこれまで、細孔径や表面の親水性、温度による吸着等温線への影響が実験的に調べられている。

メソポーラスシリカへの水蒸気吸脱着の振る舞いは、毛管凝縮・毛管蒸発によって特徴づけられる。毛管凝縮・蒸発が起きる相対圧力 p/p_0 は気液界面の曲率半径 ρ 、表面張力 γ 、吸着質のモル体積 V_m 、温度 T の関数で与えられる。この関係は Kelvin 式としてよく知られている。

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{\rho RT} \quad (2.1)$$

ここで、 p は水蒸気の絶対圧力、 p_0 は飽和水蒸気圧、 R は気体定数である。しかしながら、Kelvin 式は数ナノ程度の細孔については成立しないとされている。これは、数ナノに閉じ込められた液体の特性がバルクとは異なり、また界面の曲率半径が数ナノスケールの場合、曲率が表面張力に与える影響が無視できないが、Kelvin 式において、細孔内における吸着質の化学ポテンシャルはバルクと等しいことを仮定していることと、細孔内における圧力の減少は Young-Laplace の式によって与えられるためである[62]。特に、メソポーラスシリカと水との相互作用は、シリカ表面の親水性官能基（シラノール基）と水分子間の水素結合が考えられることから、水分子とシリカ表面には強い相互作用があるため、Kelvin 式はこれらの効果を考慮した修正を加える必要がある。したがって、メソポーラスシリカの水蒸気吸着における

毛管凝縮・毛管蒸発のより正確な予測や、吸着現象の解明のためには分子レベルでの詳細な解析が必要となる。分子シミュレーションは分子レベルでの現象解明だけでなく、材料設計の有用な手段である。

メソポーラスシリカへの水蒸気吸着に関して、これまで数多くの分子シミュレーションによる研究が行われている。Puibassetら[63]は平均細孔径が1.8 nmのVycorガラスへの2つの温度雰囲気下(300 K, 650 K)における水蒸気吸着について、GCMC (Grand canonical Monte Carlo) 法による計算を行った。その結果、ヒステリシスが300 Kで確認された一方、650 Kでは得られないことを示した。Bonnaudら[53]は幅1.0 nmと2.0 nmのスリット状シリカ細孔への300 Kにおける水蒸気吸着をGCMC法により計算し、その結果得られた吸着等温線は2.0 nmの細孔ではヒステリシスを示し、1.0 nmの細孔では示さなかった。Furukawaら[64]は細孔半径1.5 nmの非シリル化(親水性)およびシリル化(疎水性)されたメソポーラスシリカへの298 Kにおけるアセトンおよび水の吸着等温線をorientational-bias GCMC法を用いて計算し、計算結果が実験とよく一致していることを示した。Shironoら[33]は細孔径が0.89 nm, 1.81 nm, 2.77 nmの3つのシリカ細孔について、300 Kの水蒸気吸着をNVT-MDとGCMCによってシミュレーションした。彼らは、NVT-MD計算とcavity insertion Widom (CIW)法の組み合わせ、またGCMC法により吸着等温線を求め、どちらの結果も細孔径に依存した相変化のような振る舞いを示すことを報告している。de la Llaveら[65]は細孔径1.5と3.0 nmの親水性ナノ細孔へ吸着する水の相変化について、吸着された水分子数をパラメータとしNVT-MDシミュレーションを行った。彼らは、吸着脱着等温線のヒステリシスが細孔径約1.5 nm以上から現れ、毛管凝縮が直径1.5, 3.0 nmの細孔でそれぞれ27, 34%満たされていた時に現れた。これらの結果は、実験と定量的に一致している。

メソポーラスシリカへ水の吸着及び移動のプロセスや吸着等温線をより正確に予測や制御するために、本章では吸着過程において毛管凝縮が起きる直前の水吸着層厚さや、脱着過程における毛管蒸発が起きる直前のメニスカスの曲率半径を明らかにすることを目的とする。また、吸着状態の違いによる、吸着された水が示す構造的及び動的特性を明らかにすることにも着目した。これまでに、ナノ空間内に閉じ込められた水の構造的及び動的特性については多くの研究が行われている[32, 51-58, 66-68]。しかし、その多くの計算系には周期境界条件を与えたナノ細孔やナノスリットを用いている。吸脱着等温線がヒステリシスを示すとき、準安定状態の吸着された水は毛管凝縮または毛管蒸発により直ちに遷移するため、安定した吸着層やキャビテーションは形成されない。したがって、周期境界条件を用いた場合、吸着層の厚さやメニスカスの曲率半径を同定することは難しい。一方、もし計算系にメソポーラスシリカ薄膜を用いた場合、すなわち、計算系に有限長のシリンダ細孔と上下に表面を持つ場合、上下表面での安定した吸着層の発展または縮小に伴った、細孔内での吸着層やメニスカスが形成できる。その結果、吸着層の厚さやメニスカスの曲率半径の同定が可能となる[69]。そこで、本章では、メソポーラスシリカ薄膜に吸着された水のGCMC及びNVT-MDシミュレーションを行った。

2.2 計算方法

2.2.1 メソポーラスシリカ薄膜モデル

メソポーラスシリカ薄膜は薄膜表面と鉛直な有限長シリンダ細孔を持つ α -quartz の薄膜としてモデル化した。具体的には、 α -quartz 結晶を 2 つの平行な平面（上面，下面）でスライスし、シリンダ細孔を 2 つの平面に垂直に配置した。モデルの細孔表面及び上下表面は完全に水酸化し、2 種類の表面官能基、vicinal シラノール基（1 つの Si 原子に OH 基が一つ結合している。）と germinal シラノール基（1 つの Si 原子に OH 基が 2 つ結合している。）[70]が存在する。本章では細孔の大きさと薄膜厚さが違う 2 つのメソポーラスシリカ薄膜モデル（Model 1, Model 2）を用いた。細孔径 r_0 と薄膜厚さ L_0 はそれぞれ、Model 1 が 1.44, 5.40 nm, Model 2 が 1.87, 7.00 nm とした。メソポーラスシリカ薄膜モデルは長方形のミュレーションセル内に配置し、シミュレーションセルの薄膜厚さ方向の大きさは、薄膜厚さのおよそ 2 倍とした。これにより、薄膜の上下表面は気相と接していることを表現している。

メソポーラスシリカ薄膜モデルは、以下の 8 つの手順に従って作成した。(i) Wright と Lehmann[71]によって構造が明らかにされた三方晶の α -quartz 単位結晶を [100], [010], [001] 方向にそれぞれ l , m , n 個ずつ並べる。 l , m , n はそれぞれ、Model 1 では 9, 10, 20, Model 2 では 11, 12, 26 とした。(ii) α -quartz 結晶を菱面体から直方体に変形する。直方体の大きさはシミュレーションセルの大きさと等しく、Model 1 は $4.42 \times 4.26 \times 10.81 \text{ nm}^3$, Model 2 は $5.40 \times 5.11 \times 14.05 \text{ nm}^3$ である。(iii) [001] 方向と平行する任意の細孔軸 (z 軸) を選択し、 z 軸から半径 r_0 の範囲内にある Si 原子を取り除く。(iv) シリカ結晶における Si-O-Si 結合において、結合していた両方の Si が取り除かれた場合、O 原子を取り除く。また、片方の Si 原子のみが取り除かれた場合はダングリングボンドを防ぐために O 原子から 1 \AA の距離に H 原子を付加する。(v) 4 つ目の工程で細孔表面に生成された表面官能基がすべて vicinal シラノール基でない場合、(iii) に戻り異なる軸を選択する。(vi) z 軸に対して垂直な任意の面が選択され、その面から距離 L_0 の平行な 2 面より外側にある Si, O 原子を取り除き、4 つ目の工程と同様に H 原子を付加する。(vii) Si 原子に対して OH 基が 3 つ付加されている場合はその Si 原子を取り除き、新たに生じるダングリングボンドの O 原子から

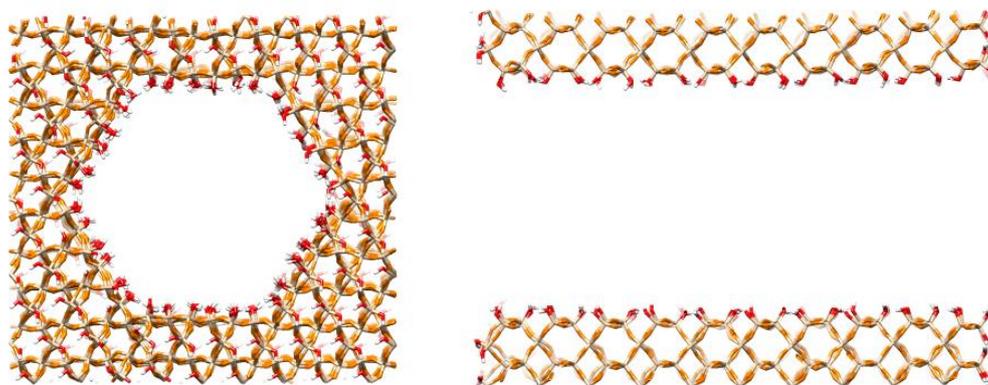


Fig. 2.1. Top view (left) and cross-sectional view (right) of the atomic model of a mesoporous silica thin film. Pore radius of $r_p = 1.38 \text{ nm}$ and film thickness of $L_p = 5.66 \text{ nm}$ (Model 1).

1 Å の位置に H 原子を付加する。このプロセスによって、モデル内の Germinal シラノール基は Si 原子に 2 つの水酸基がついた種類のみとなる。(viii) 結晶性の高い構造から形成されたメソポーラスシリカ薄膜モデルの応力を最小化するため、NVT-MD シミュレーションによる緩和計算を 300 K において 200ps 行った。Fig. 2.1 は Model 1 で最終的に得られたメソポーラスシリカ薄膜モデルを示す。NVT-MD シミュレーションの後、緩和された細孔の断面形状は六角形となる。そのため、細孔径 r_p は z 軸から vicinal シラノール基の O 原子との平均距離と定義し、Model 1 と Model 2 でそれぞれ $r_p = 1.38, 1.81$ nm を得た。更に、緩和計算により薄膜厚さは大きくなることから、薄膜厚さ L_p を上下表面の geminal シラノール基の O 原子間の平均距離と定義し、Model 1 と Model 2 でそれぞれ $L_p = 5.66, 7.30$ nm を得た。メソポーラスシリカ薄膜モデルの OH の表面密度は細孔内部表面で 7.2 OH nm⁻²、上下表面で 9.6 OH nm⁻² となった。この細孔内部表面の OH 密度は、先行研究における実験的及び理論的研究とよく一致する[34, 53, 69, 72-74]。

2.2.2 ポテンシャル関数とパラメータ

本章では、シリカ/シラノール基間及び、シリカ/シラノール基と水分子間の相互作用をクーロン相互作用と Born Myer Huggins ポテンシャル関数による分子間相互作用にて与えた。

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (2.2)$$

ここで、 $U_{ij}(r_{ij})$ は原子 i と j 間の原子間距離 r_{ij} の関数で与えられる分子間ポテンシャルであり、 Z は形式電荷、 e は電気素量である。原子の固有値である a_i Å, b_i Å, c_i eV^{1/2} Å³ は、原子 i についてのサイズと硬さおよび van der Walls 相互作用に関するパラメータであり、また、 f_0 は単位変換のための定数 $f_0 = 1$ kcal Å⁻¹ mol⁻¹ = 4.3384×10^{-2} eV Å⁻¹ である。シリカ/シラノール基の O, Si 原子 (O_s/O_s*, Si_s/Si_s*) について、分子間相互作用及びクーロン相互作用パラメータは Tsuneyuki モデルを用いた[75]。シラノール基の H 原子 (H_s*) についてはクーロン力のみを考慮し、H 原子の電荷を $Z = 0.6$ とすることでメソポーラスシリカ薄膜モデルの電気的中性を実現する。シラノール基の構造については Si-O, O-H の結合距離、Si-O-H の結合角度をそれぞれ、1.61 Å, 1.0 Å, 109.47° とした。

水分子には SPC/E 剛体モデル[76]を用いた。SPC/E は、1 つの O 原子 (O_w)、2 つの H 原子 (H_w) の 3 つの単純な点電荷で構成されるモデルである。分子間相互作用は、O_w-O_w 間にもみ Lennard-Jones ポテンシャル関数により表現され、OH の結合距離が 1.0 Å, 2 つの OH の角度が 109.47° の剛体として扱われる。水分子とシリカ・シラノール基間 (O_w-O_s/O_s*) の BMH ポテンシャル関数のパラメータは、Shirono ら [33] と同様に SPC/E モデルの LJ ポテンシャル関数を BMH ポテンシャル関数にフィッティングすることで求められた値を用いた。本章では O_w-Si_s/Si_s*, O_w-H_s, H_w-Si_s/Si_s*, H_w-O_s/O_s*, H_w-H_s* についての BMH 相互作用は考慮しなかった。本章で用いたポテンシャルパラメータを Table 2.1 に示す。

Table 2.1. Parameters of potential functions. [33, 75]

Atom	Z	a_i (Å)	b_i (Å)	c_i (eV ^{1/2} Å ³)
O _s , O _s *	-1.2	2.0474	0.17566	14.657
Si _s , Si _s *	+2.4	0.8688	0.03285	4.828
H _s *	+0.6	0.0	0.0	0.0
O _w	-0.8476	1.694	0.1179	5.21
H _w	+0.4238			

2.2.3 GCMC および NVT-MD シミュレーションの詳細

本章では、300 K におけるメソポーラスシリカ薄膜モデルの水蒸気吸着等温線を求めるために GCMC シミュレーションを行った。吸着過程は空のメソポーラスシリカ薄膜モデルから開始し、化学ポテンシャル μ を段階的に増加させた。 i 番目に得られた平衡配置は μ を少し増加させた $i+1$ 番目の初期配置として用いた。飽和に達した後、脱着過程を開始し、吸着過程と同様に μ を段階的に減少させた。GCMC の試行には以下の4種類である：並進、回転、挿入、削除。それぞれの吸着状態において、各々の水分子に 4.0×10^5 回以上のこれら4種類の試行を行い、平衡状態を得た。その後、平衡状態の吸着した水分子の数を調べるため、それぞれの水分子に 6.0×10^4 回以上の試行を行った。並進及び回転の試行は受諾率が 0.5 になるように調整した。一方、挿入と削除の試行はより小さい許諾率であり、平衡化した後の挿入と削除の許諾率は吸着状態により依存し、0.005 – 0.01 程度である。Si_s と O_s が存在する場所を除いてシミュレーションセルの全領域を水分子挿入の試行の対象とした。GCMC シミュレーションにおいて、計算時間を短縮化するため、Si_s と O_s 原子は前節により得られた初期位置に固定された。2つの種類のシラノール基において Si_s*-O_s* と O_s*-H_s* の結合距離を 1.61, 1.0 Å, また Si_s*-O_s*-H_s* の角度を 109.47° に固定した。シラノール基については Si_s* 原子周りの回転のみを試行した。化学ポテンシャル μ は理想化学ポテンシャル μ^{id} と過剰化学ポテンシャル μ^{ex} の和により与えられる。理想化学ポテンシャルは SPC/E 水分子の回転分布関数を含んだ以下の式で表される。

$$\mu^{id} = kT \left\{ \ln(n\Lambda^3) - \ln \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_A^{x,y,z} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (2.3)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 n は水の数密度、 Λ は熱 de Broglie 波長、 σ は対称数 (SPC/E の場合には 2)、 I_x 及び I_y , I_z は SPC/E モデルの主軸慣性モーメント、 h は Planck 定数である。

メソポーラスシリカ薄膜に吸着した水の構造的、動的特性を調べるために、NVT-MD シミュレーションが行われた。初期条件として、計算セル内に N 個の水分子をランダムな位置及び配向に配置した。全ての粒子運動の時間積分には速度バルレ法[77]を用い、時間刻みは 1.0 fs とした。系の温度は Nose の方法[78]を用いて 300 K に制御を行った。水分子及びシラノール基の形状は RATTLE 法[77]により拘束を行った。Si_s*-O_s* と O_s*-H_s* の結合距離、および Si_s*-O_s*-H_s* の角度距離をそれぞれ 1.61, 1.0 Å, および

109.47°に拘束した。したがって、Vicinal, germinal シラノール基の自由度はそれぞれ 6, 9 となる。長距離に及ぶ波数空間のクーロン相互作用は Ewald 法[77]により計算し、周期境界条件を全方向に適応した。分子間相互作用とクーロン相互作用の実空間にはカットオフ距離 12.5 Å を用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 吸着特性

Fig. 2.2 に Model 1 のメソポーラスシリカ薄膜に吸着する水の NVT-MD シミュレーションにより得られたスナップショットを示す。計算の結果から、Model 1 と Model 2 の両方で、水分子数 N に依存して細孔壁面への水分子の多層吸着層を形成する層状吸着状態と、細孔内に水分子が満たされメニスカスを形成するポアフィリング状態の 2 つの平衡状態が得られた。

吸着した水はその位置に依存して以下の 2 つの集団に分類した：(1)上面または下表面に吸着した水 ($|z| > z_0$)、(2)細孔内に吸着した水 ($|z| \leq z_0$)、ここで、Model 1, 2 でそれぞれ $z_0 = 2.525, 3.53$ nm と定めた。上面および下表面に吸着した水分子数 N_1 と、細孔内部に吸着した水分子数 N_2 はそれぞれの吸着状態において計算を行った。Fig. 2.3a に GCMC 及び NVT-MD シミュレーションにより得られた N_1 - N_2 曲線を示す。互いの計算結果は Model 1, 2 共に良い一致を示した。Henry の法則を仮定すると、 N_1 は計算系の圧力に比例することから、 N_1 - N_2 曲線は Model 1, 2 の吸着等温線に相当していると考えられる。全ての計算条件において、気相の水分子数がほぼゼロであるため Henry の法則は良い近似になる。たとえば、Henry の法則が適応できないとしても、 N_1 は依然として圧力の関数と考えられることから、 N_1 - N_2 曲線と吸着等温線は似た形を示すはずである。Fig 2.3b に、GCMC により得られた水の化学ポテンシャルに対する水分子数の変化 (N - μ 曲線) を示す。また、Fig 2.3c と 2.3d に分割された N - μ 曲線：水の化学ポテ

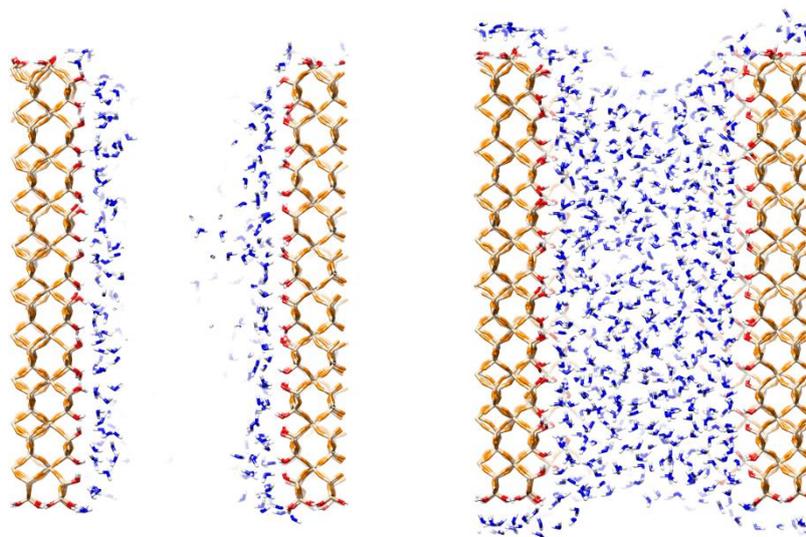


Fig. 2.2. Snapshots of NVT-MD simulations of water adsorbed on a model mesoporous silica thin film. Number of water molecules of $N = 500$ (left) and 1200 (right) (Model 1).

ンシャルに対する上下表面に吸着した水の面密度の変化 ($n_1-\mu$ 曲線), 及び水の化学ポテンシャルに対する細孔内に吸着した水の数密度 ($n_2-\mu$ 曲線) を示す. ここで, n_1 は上下表面の単位表面積あたりの N_1 , n_2 は単位細孔容積あたりの N_2 として定義した. $n_1-\mu$ 曲線において, n_1 は低い μ の領域でほとんど一定であり, ある μ の閾値から急激に増加した. Model 1 と Model 2 の $n_1-\mu$ 曲線はおおよそ一致し, また曲線はヒステリシスを示さなかった. これより, 上下表面に吸着した水の化学ポテンシャルは, 水の面密度 n_1 に依存し, 吸脱着過程に依存しないことが示される. 一方, $n_2-\mu$ 曲線は明確なヒステリシスを示し, また細孔径によっても変化した. n_2 は細孔内への吸着量であることから, これらの曲線は吸脱着等温線とみなすことができる. 細孔径が大きい Model 2 では, 毛管凝縮と蒸発がより高い μ で開始し, またヒステリシスの幅がより広くなった. この傾向は, 実験により得られる細孔径による吸着等温線の変化と一致している.

ここで, GCMC シミュレーションの妥当性を検証するために, Derjaguin-Broekhoff-de Boer (DBdB) 理論による吸着等温線の予測を行い, $n_2-\mu$ 曲線との比較を行った. DBdB 理論では, 固体-液体間の相互作用を表現するために分離圧を導入し, 吸着過程は細孔表面への吸着層の形成として取り扱う. 半径 r_p のシリンダ状細孔において, 圧力 p 及び温度 T の平衡状態における厚さ t の吸着層の化学ポテンシャルは Derjaguin 式を用いて以下のように与えられる[31].

$$\mu - \mu_0 = RT \ln(p/p_0) = - \left(\Pi(t) + \frac{\gamma}{r_p - t} \right) V_L \quad (2.4)$$

ここで, μ_0 は飽和蒸気圧 p_0 における水蒸気の化学ポテンシャル, $\Pi(t)$ は分離圧, γ は気液界面の表面張力, V_L は吸着質のモル体積である. 表面張力, モル体積にはバルクの水の物性値が与えられ, $\gamma = 7.2 \times 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$, $V_L = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ を用いた. また, μ_0 は気相中においては過剰化学ポテンシャルが無視できると仮定し, Eq. 2.3 において飽和蒸気の数密度を与えることにより計算し, $-55.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られた. 本章では, 分離圧を Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 式により次のように与える.

$$\Pi(h) = \frac{RT}{V_L} \frac{k}{(t/t_0)^m} \quad (2.5)$$

ここで, k , m , t_0 は経験的パラメータであり, Russo ら[28]のメソポーラスシリカへの水蒸気吸着の実験的研究において用いられた値と同様に $k = 9.5$, $m = 2$, $t_0 = 1 \text{ \AA}$ を与えた. 毛管凝縮や蒸発が開始される μ および t の値は Gor と Neimark による報告[31]と同様の手法により定めた. 吸着層の水が均一な密度であると仮定し, 吸着層厚さ t を細孔内に吸着された水の数密度 n_2 に換算することにより, $n_2-\mu$ 曲線を得ることができる. Fig. 2.3d に DBdB 理論に基づき理論的に予測された $n_2-\mu$ 曲線を示す. 実線および破線は, 細孔半径 1.38, 1.81 nm についてそれぞれ理論的に予測された $n_2-\mu$ 曲線であり, GCMC により計算された $n_2-\mu$ 曲線と DBdB 理論に基づいたモデルは良い一致を示した.

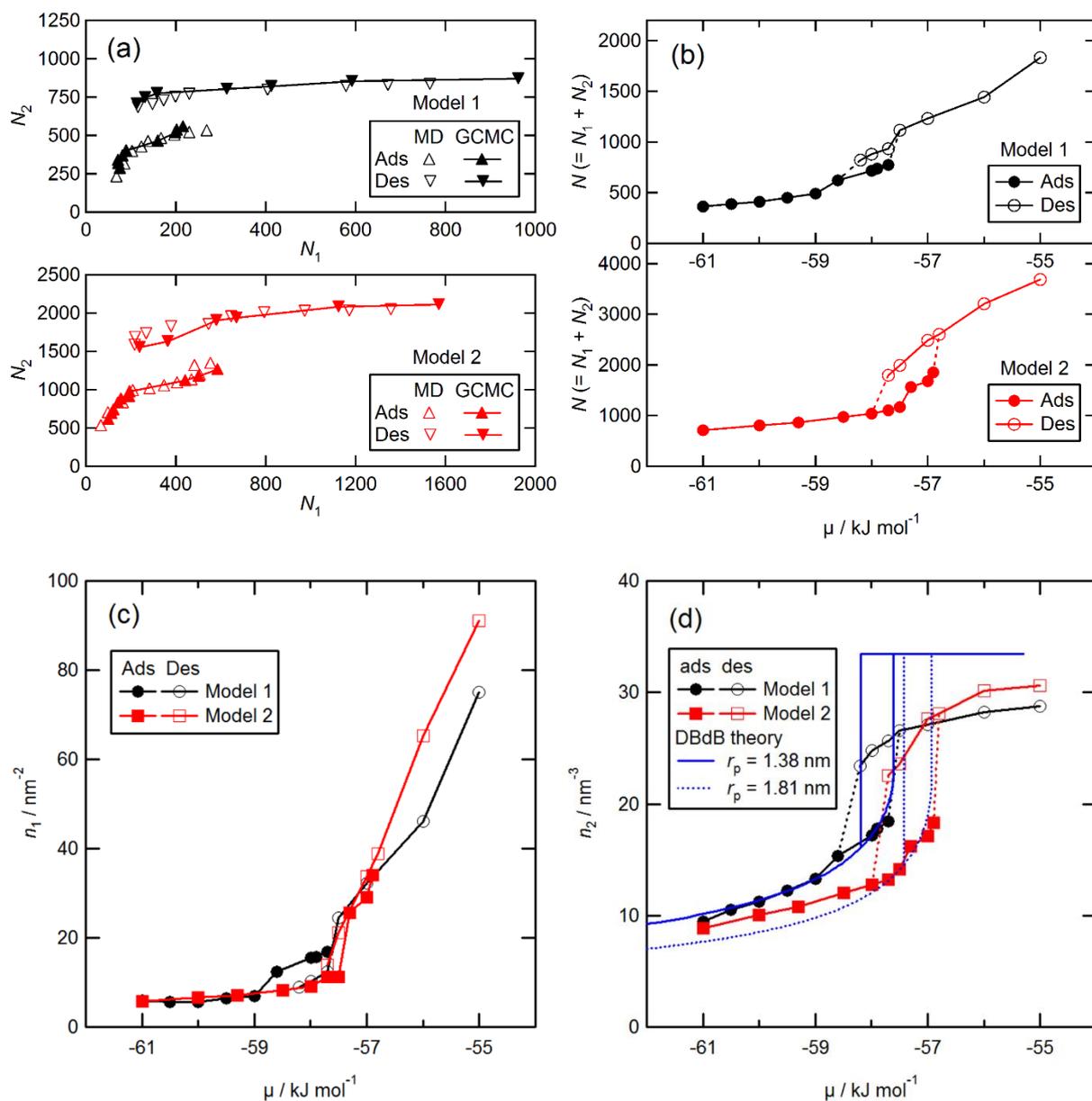


Fig. 2.3. (a) N_1 - N_2 curves, (b) chemical potential of water vs. the number of water molecules (N - μ) curves, (c) chemical potential of water vs. the area number density of water molecules on the upper or lower surface (n_1 - μ) curves, and (d) chemical potential of water vs. the number density of water molecules in the pore (n_2 - μ) curves and the theoretical model base on the DBdB theory.

また、系の内部エネルギーを評価するため微分吸着熱の計算を行った。微分吸着熱 Q_{diff} は以下の式によって与えられる。

$$Q_{diff} = \left| \frac{\partial H}{\partial N} \right| = \left| \frac{\partial U}{\partial N} + RT \right| \quad (2.6)$$

ここで、 $\partial U / \partial N$ はポテンシャルエネルギーの水分子数による導関数であり、*NVT*-MD により得られた離散的な U と N のデータを 2 次補間することにより計算した。Fig. 2.4 に Model 1 と Model 2 それぞれについて、水分子数 N に対する U および Q_{diff} の変化を示す。得られた微分吸着熱は水の蒸発潜熱に近い値を示し、また、 N の減少に伴い増加を示した。

Fig. 2.5 に Model 1 と Model 2 についてそれぞれ得られた水の密度等高線図を示す。ここで、密度等高線図は時間・空間平均された水の密度が z 軸を中心とした軸対称であると仮定して求めた。吸着過程において、 N の増加に伴って細孔内に安定した吸着層が離散的に形成し、吸着層に存在しない余分な水は上下表面に移動した。Fig. 2.6a と 2.6b に Model 1 および Model 2 の吸着過程でそれぞれ得られた吸着層の気液界面プロファイルを示す。プロファイルは N の増加にともなって単調には変化せず、1 層と 2 層の吸着層が離散的に現れた。これらの結果は、1 層目及び 2 層目の安定した吸着層が形成でき、毛管凝縮は 3 層目の吸着層が形成される前に起きることを示唆している。シリカ細孔[51, 66, 67]及びシリンダ状の親水性細孔[32, 54]内に閉じ込められた水の分子シミュレーションによる研究は、細孔表面に明確な 2 層の吸着層を形成することを報告している。これらの報告は、シリカ表面に 2 層までの安定した吸着層が形成された結果と一致する。Fig. 2.6c に系全体の水分子数 N または細孔内の水分子数 N_2 に対する吸着層の平均

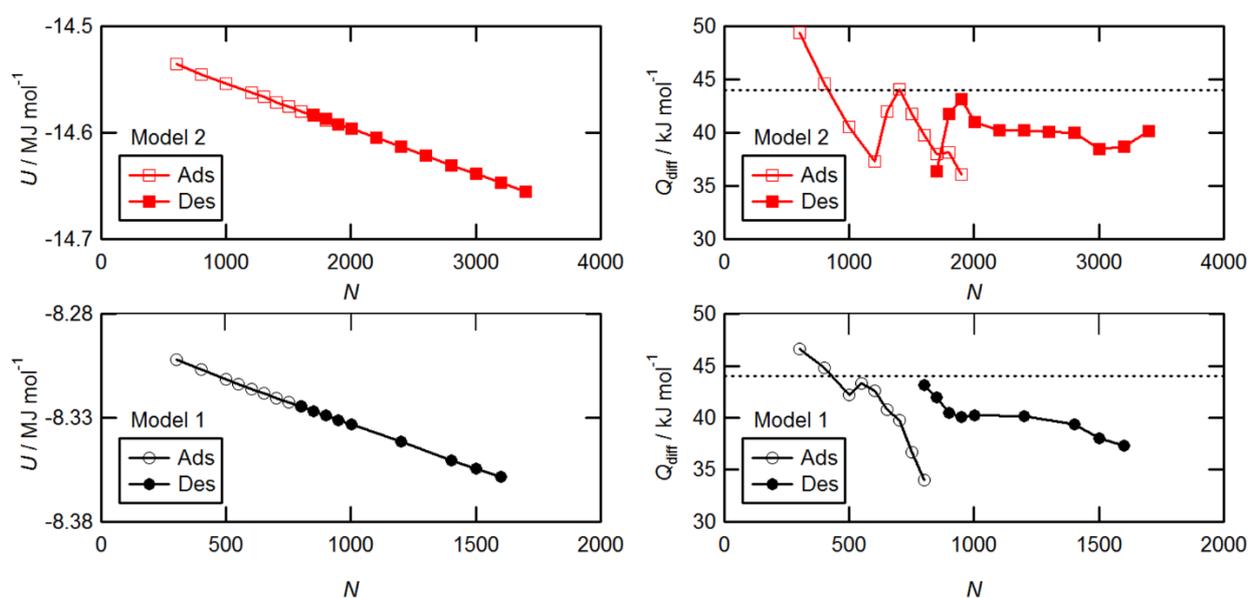


Fig. 2.4. Potential energy vs. the number of water molecules ($N-U$) curves (left) and the differential heat of adsorption, Q_{diff} , for water adsorption (right) on two models of mesoporous silica thin films.

厚さの変化 ($t-N$ 曲線, $t-N_2$ 曲線) を示す. 吸着層の平均厚さ t は水分子数の増加に伴って増加していく. ここで, 均一密度の水が細孔内にシリンダ状の吸着層を形成すると仮定すると, t の増加は N_2 の関数として表すことができる.

$$t(N_2) = r_p - \sqrt{r_p^2 - vN_2/2z_0\pi} \quad (2.7)$$

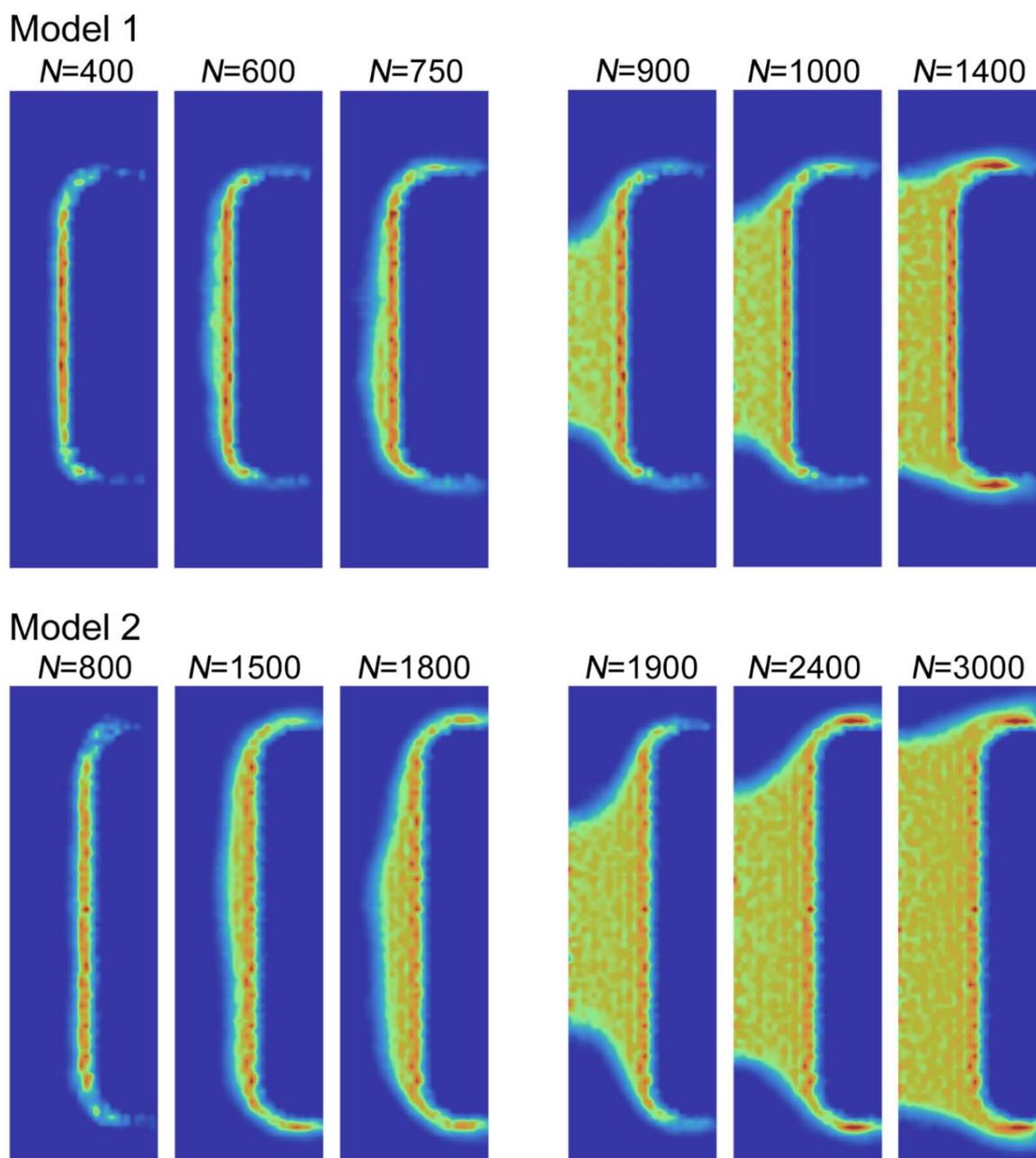


Fig. 2.5. Contour plots of water density as a function of N in Models 1 and 2.

ここで、 v は水分子あたりの平均体積である。Eq. 2.7において、 v をパラメータとして計算により得られた t - N_2 曲線にフィッティングを行った。ここで、Model 1 では $397 \leq N_2 \leq 531$ ($500 \leq N \leq 800$)、Model 2 では $834 \leq N_2 \leq 1345$ ($1000 \leq N \leq 1900$) の領域を用いた。フィッティングの結果、得られた v は Model 1、Model 2 でそれぞれ $41.26, 37.57 \text{ \AA}^3$ であり、Model 2 に吸着する吸着層の平均密度は Model 1 より少し大きいことが示唆される。フィッティングの結果を Fig. 2.6c に実線で示す。Model 1 および Model 2 において得られた最大の t の値は、それぞれ $6.24, 8.65 \text{ \AA}$ であった。これらの値は、毛管凝縮が起きる時の吸着層厚さとして見積もることができる。先に述べた DBdB 理論による吸着等温線の予測において、毛管凝縮が起きる時の吸着層厚さは半径 $1.38, 1.81 \text{ nm}$ の細孔でそれぞれ $6.04, 7.46 \text{ \AA}$ であり、得られた最大吸着層厚さより少し小さい値を示した。

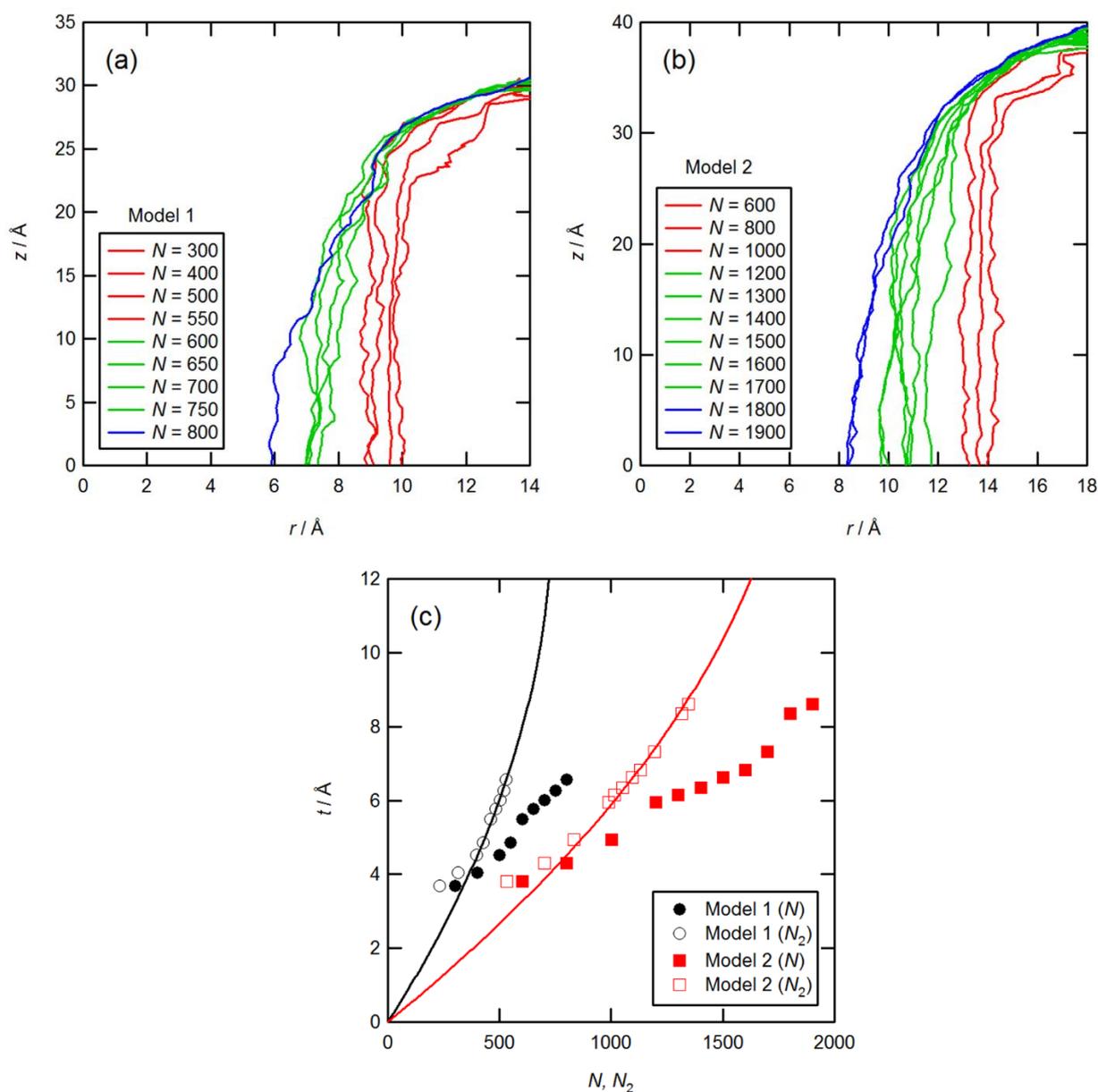


Fig. 2.6. Profiles of the vapor-liquid interface in the layer adsorption process in (a) Model 1 and (b) Model 2, (c) average thickness of adsorption layer vs. number of water molecules (t - N) curves.

一方、脱着過程においては、細孔上下の入り口に安定したメニスカスが形成される。Fig. 2.7a と 2.7b は Model 1 および Model 2 の脱着過程における気液界面プロファイルをそれぞれ示す。N が減少するに伴って、メニスカスは平面から凹面へと滑らかに変化した。メニスカスの曲率半径 ρ はメニスカスに回転楕円体をフィッティングすることで計算した。具体的には、Fig. 2.7 に示す r - z 平面における気液界面プロファイルのメニスカス曲線に楕円弧をフィッティングし、回転楕円体の局所曲率 ρ_1 を求めた。フィッティングの領域は $0 \leq r \leq r_0$ とし、ここで、 r_0 はメニスカス曲線の変曲点とした。もう一つの回転楕円体の局所曲率 ρ_2 はフィッティングされた楕円弧の接線及び法線方向に垂直方向の曲率として計算した。回転楕円体において、表面要素の平均曲率半径は以下のように定義した。

$$\rho'^{-1} = 2(\rho_1 + \rho_2)^{-1} \quad (2.8)$$

続いて、回転楕円体の平均曲率半径を以下のように定義した。

$$\rho = \frac{1}{s_0} \int_0^{s_0} \rho' ds \quad (2.9)$$

ここで、 ds はフィッティングされた楕円弧の線要素であり、 s_0 は楕円弧の全長である。Fig. 2.7c に水分子数に対するメニスカスの曲率半径の変化 (ρ - N 曲線) を示す。Model 1 と Model 2 共に、 ρ は N の減少に伴って小さくなり、一定の値に近づくことがわかる。これらの曲線は以下の冪関数によりフィッティングを行った。

$$\rho = \rho_0 + BN^C \quad (2.10)$$

ここで、 ρ^0 および B , C はパラメータである。フィッティングの結果得られた ρ^0 の値は Model 1 と Model 2 でそれぞれ 11.31, 13.46 Å であり、これらの値は毛管蒸発の起きるときの曲率半径として見積もることができる。

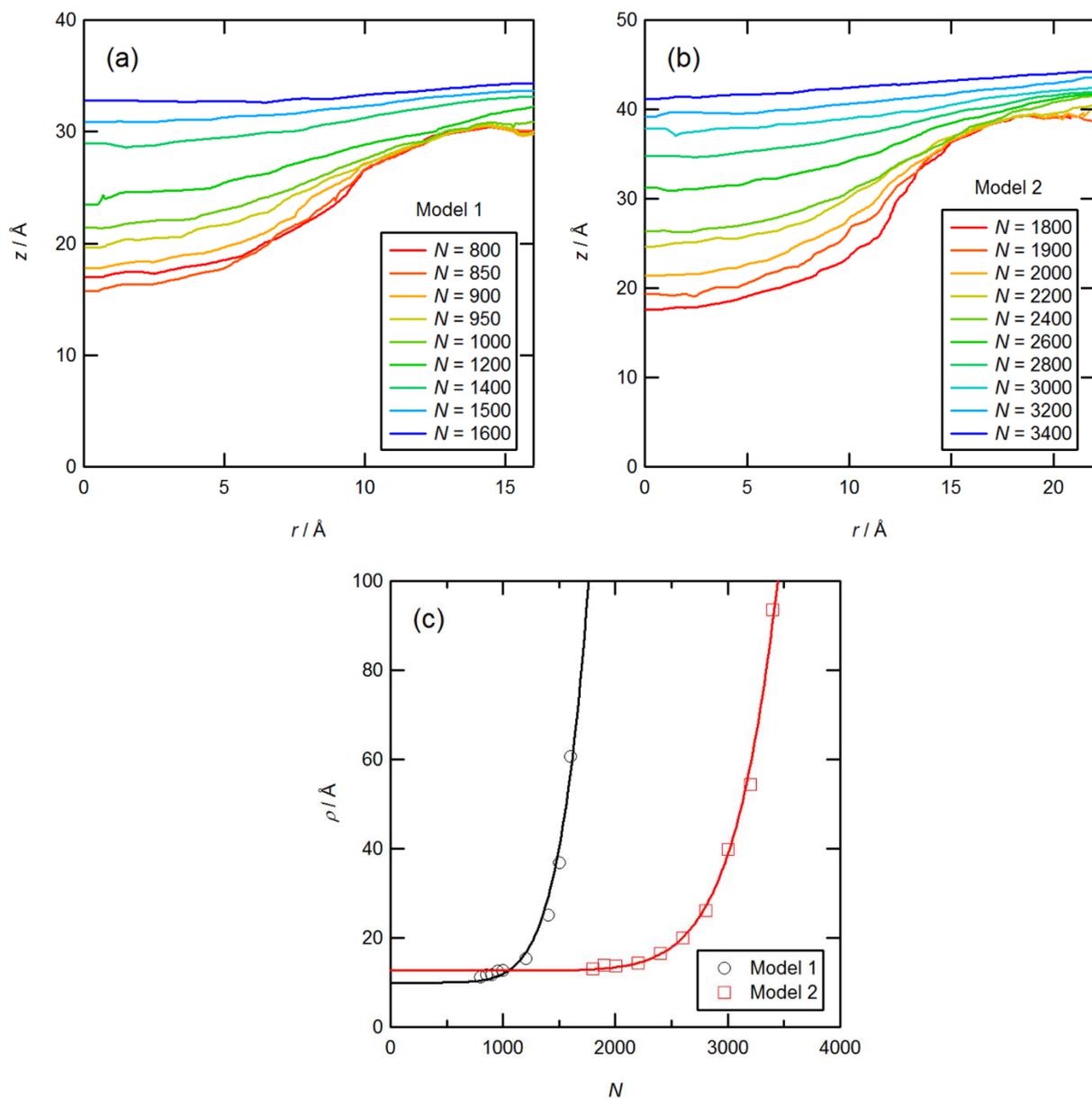


Fig. 2.7. Profiles of the vapor-liquid interface in the desorption process in (a) Model 1 and (b) Model 2, (c) curvature radius of meniscus vs. number of water molecules (ρ - N) curves.

2.3.2 構造的特性

2.3.2.1 細孔内の密度・四面体秩序変数プロファイル

メソ細孔内に吸着した水の構造的性質を調べるために、水の密度等高線図の計算を行った。Fig. 2.8 にポアフィリング状態 (Model 1 : $N=1400$, Model 2 : $N=3000$) における細孔断面 (x - y 平面) の密度等高線図を示す。本章では結晶構造を基にした細孔をモデル化しているため、Fig. 2.1 に示すように細孔の断面は6つの結晶面により構成される六角形である。Model 1, 2 共に細孔表面付近に密度が高い1層目の吸着層が明確に観察できる。2層目以降の吸着層は1層目の吸着層と平行に形成され、細孔中心付近まで層状の密度分布を示した。

更に詳しく細孔内の密度分布を評価するために、ポアフィリング状態 (Model 1 : $N=1400$, Model 2 : $N=3000$) における x , y および r 軸方向の密度プロファイルの計算を行った。すなわち、細孔構造の六角形における対角成分である x 軸方向と、結晶面に対して垂直成分である y 軸方向、および細孔中心からの距離の半径方向についての密度分布を計算した。ここで、 x 軸方向の密度プロファイルはそれぞれ、 $|y| < 1.5 \text{ \AA}$, $|x| < 1.5 \text{ \AA}$ の密度を平均化し、また、半径方向の密度プロファイルは z 軸を軸対称と仮定した。Fig. 2.9a に x , y , r 軸方向のそれぞれの密度プロファイル (ρ_{x-x} 曲線, ρ_{y-y} 曲線, ρ_{r-r} 曲線) を示す。全ての密度プロファイルは明確な1層目の吸着層で最大の密度を示し、細孔中心においてバルクの値に近づいていく。注目すべきは、 ρ_{y-y} 曲線において、1層目以降の吸着層がほぼ等間隔に現れており、細孔内における水の層状な分布は六角形の細孔構造に由来する結晶面によって促進されていることが示唆される。 ρ_{x-x} 曲線, ρ_{y-y} 曲線が示す1層目のピーク位置の違いは、細孔中心からの細孔壁面までの距離の違いに起因し、異方性が存在する。しかしながら、 z 軸を軸対称として平均化した ρ_{r-r} 曲線において、ピークの位置は ρ_{y-y} 曲線とよく一致する。したがって、 ρ_{r-r} 曲線によって十分に細孔内の密度分布

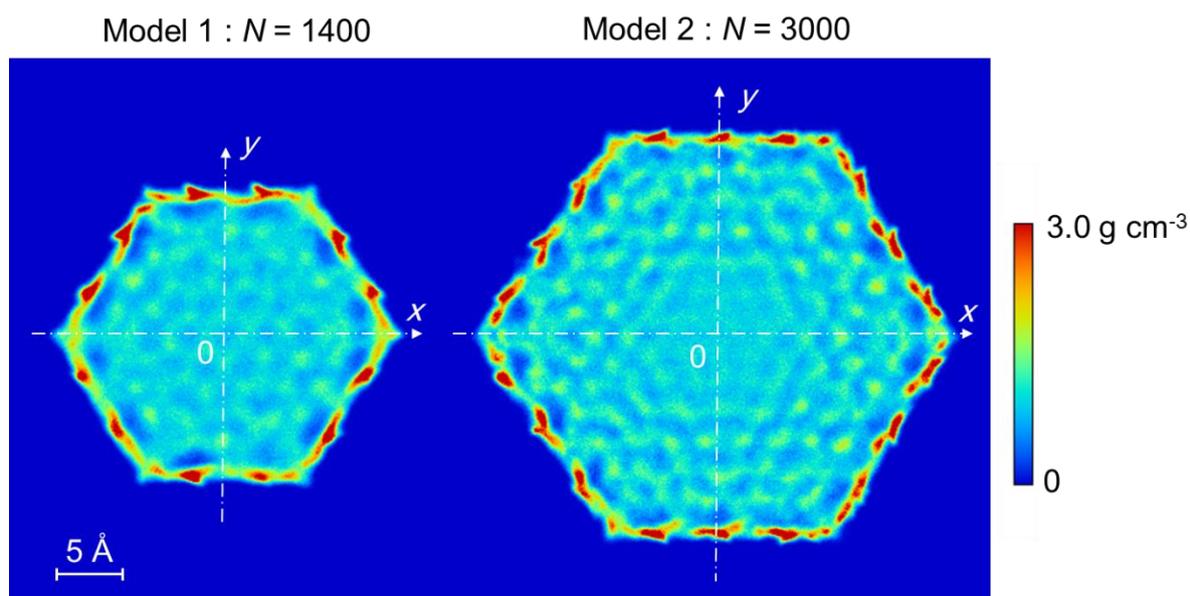


Fig. 2.8. Contour plot of water density for $N=1400$ (Model 1) and $N=3000$ (Model 2) in x - y plane.

を評価できると考えられる. ρ_r - r 曲線から, Model 2 については細孔壁面から 5 層の吸着層が示唆され, 細孔中心付近で層状の密度分布はほとんど失われる. 一方, Model 1 においては細孔壁面から 4 層の吸着層が示唆され, 細孔中心まで層状の密度分布が影響している. Fig. 2.9b は Model 1, 2 それぞれについて異なる水分子数 N で得られた ρ_r - r 曲線を示す. 細孔表面に 1 層のみが形成されている水分子数のとき (Model 1 : $N = 400$, Model 2 : $N = 800$), 1 層目の密度はポアフィリングの場合と同様であり, 1 層目の水の構造は水分子数に依存しないことが示唆される.

続いて, メソ細孔内に吸着された水同士が形成する四面体性を評価するため, 半径方向の四面体秩序変数 (tetrahedrality order parameter) [79] の計算を行った. 四面体秩序変数 q は以下のように定義される.

$$q_i = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left(\cos(\psi_{kj}) + \frac{1}{3} \right) \quad (2.11)$$

ここで, ψ_{kj} は水分子の O 原子 i とその隣接する分子の O 原子 j および k のなす角度であり, シラノール基の O 原子も隣接する原子として含まれている. 六方晶氷 (正四面体) である場合 q の値は 1 を示し, 300 K における SPC/E のバルクの水では 0.632 を示す. Fig. 2.10a は密度プロファイルと同様に, ポアフィリング状態 (Model 1 : $N = 1400$, Model 2 : $N = 3000$) において計算された x , y , r 軸方向の四面体秩序変数プロファイル ($\langle q_x \rangle$ - x 曲線, $\langle q_y \rangle$ - y 曲線, $\langle q_r \rangle$ - r 曲線) を示す. 全てのプロファイルにおいて q の値は細孔壁面付近を除くほとんどの領域でバルクの値を示し, 細孔中心付近の水の四面体性は密度分布とは異なりバルク液体と似ていることが示唆される. 一方, 細孔表面付近について着目すると, $\langle q_x \rangle$ - x 曲線と $\langle q_y \rangle$ - y 曲線では, 1 層目の吸着層に相当する領域で異なる振る舞いを示した. すなわち, 細孔壁面へ向かって $\langle q_x \rangle$ - x 曲線はなだらかに降下していく一方で, $\langle q_y \rangle$ - y 曲線は僅かな変動しか示さなかった. q の

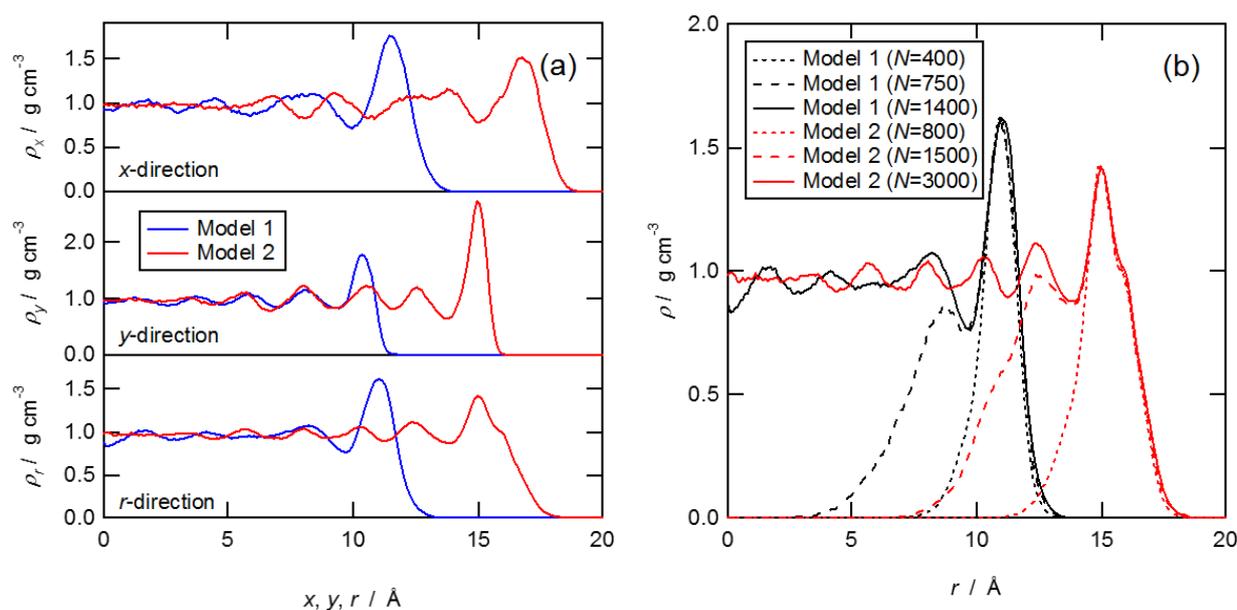


Fig. 2.9. The profiles of water density along x , y and r direction.

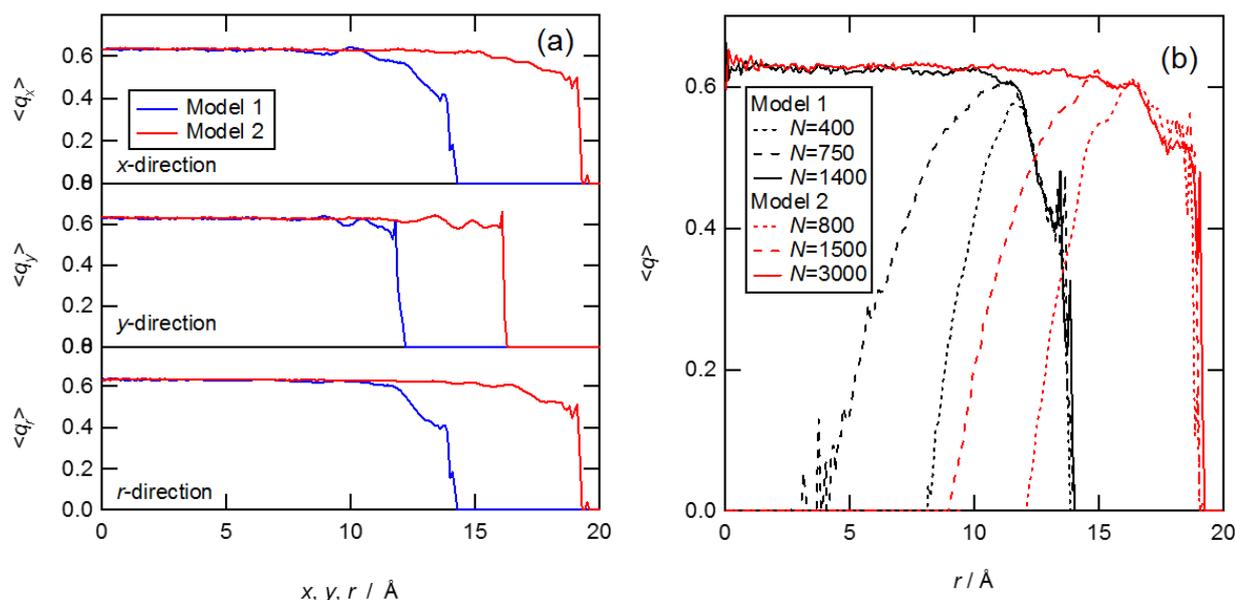


Fig. 2.10. The profiles of tetrahedrality order parameter along x , y and r direction.

計算にはシラノール基の O 原子も含まれていることから、六角形の結晶面において、シラノール基の O 原子の配位構造がバルクの水に似ているため水の四面体配位構造が細孔壁面付近においても保持されたと考えられる。Fig. 2.10b は Model 1, 2 それぞれについて異なる水分子数 N で得られた $\langle q_i \rangle - r$ 曲線を示す。密度プロファイルで得られたように、層状吸着状態においても細孔壁面付近の $\langle q_i \rangle - r$ 曲線に変化が無いことが示され、1 層目の水の構造は水分子数に依存しないことが示唆される。

2.3.2.2 シラノール基付近の水の構造

Fig. 2.11 に Model 1, Model 2 におけるシラノール基の酸素原子周りの水の酸素原子 ($g_{O_S^* - O_W}$) およびシラノール基の水素原子周りの水の酸素原子 ($g_{O_S^* - H_W}$), シラノール基の水素原子周りの水の酸素原子 ($g_{H_S^* - O_W}$) の動径分布関数を示す。 $g_{O_S^* - O_W}$ において、どちらのモデルでも第 1 のピークは $r = 2.8 \text{\AA}$ に位置した。このピークはシラノール基と水素結合している水の酸素原子の位置を表している。第 2 及び第 3 のピークは、Model 1 で $r = 3.7, 4.5 \text{\AA}$, Model 2 で $r = 3.6, 4.8 \text{\AA}$ にそれぞれ得られた。バルクの水では氷の構造にみられる正四面体配が存在するため、第 2 のピークは第 1 のピーク位置の $2(2/3)^{0.5}$ 倍の距離の約 4.5\AA に位置している[80]。その一方で、Model 1, 2 に吸着している水は、第 2 のピークは近接したシラノール基と水素結合している水にであり、第 3 のピークがバルクの水における第 2 のピークに対応していると考えられる。更に、Model 2 における第 3 のピーク位置は、Model 1 より大きく、また Model 2 の動径分布関数の波形が Model 1 よりも明確であることから、Model 2 のシラノール基はより広範囲の水の配位構造に影響していることが示唆される。 $g_{O_S^* - H_W}$ において第 1 のピークは 1.90\AA に位置し、その一方、 $g_{H_S^* - O_W}$ では 1.75\AA に位置していた。これらの値はそれぞれ、水分子がプロトン供給体となった水素結合における $O_S^* - H_W$ の距離、プロトン受容体となった水素結合の $H_S^* - O_W$ の距離を表し、シラノール基との水素結合において水がプロトン供給体とプロトン受容体である場合で結合距離が異なることを示している。

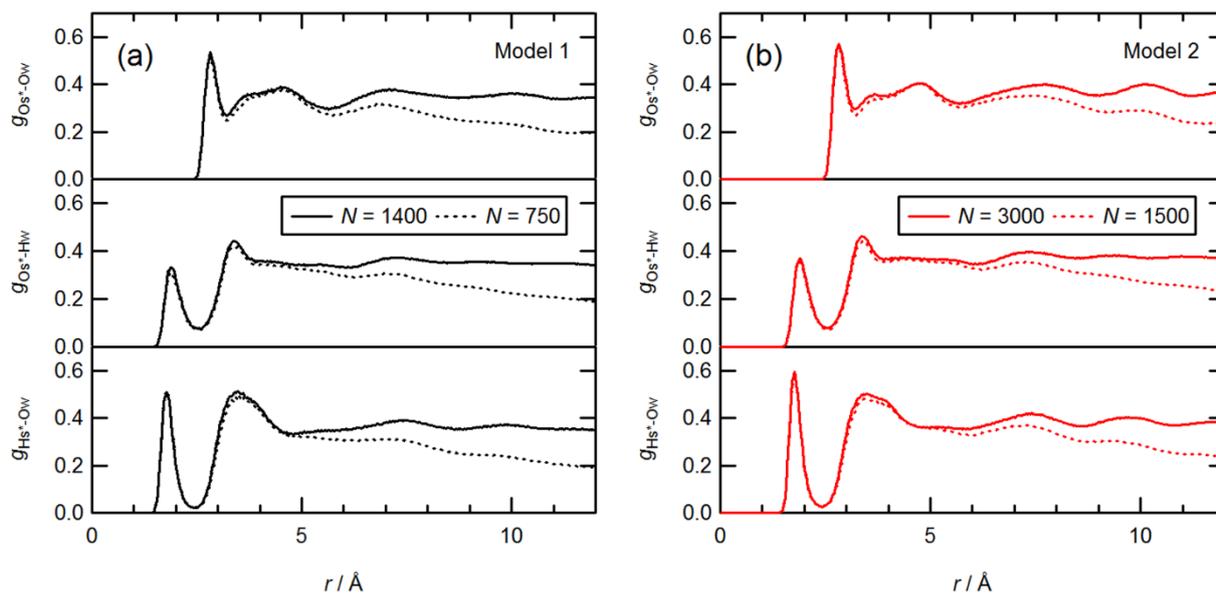


Fig. 2.11. Radial distribution functions of oxygen in water (O_w) around oxygen in silanol group (O_s^*), and hydrogen in water (H_w) around oxygen in silanol group (O_s^*), and oxygen in water (O_w) around hydrogen in silanol group (H_s^*) in (a) Model 1 and (b) Model 2.

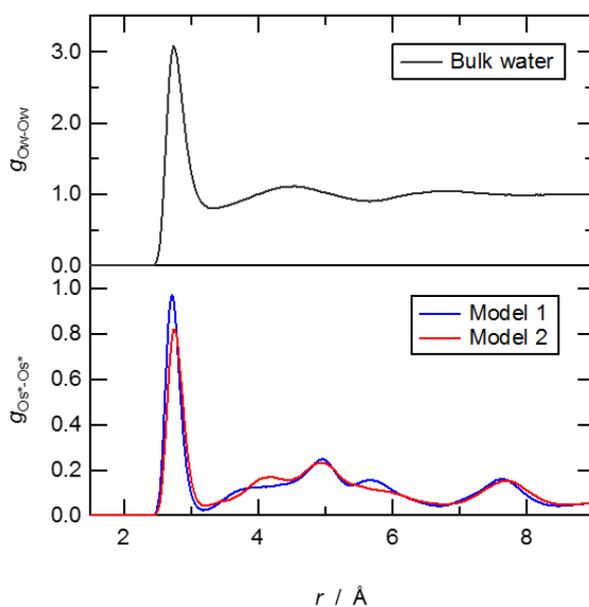


Fig. 2.12. Radial distribution functions of oxygen in water (O_w) around oxygen in water (O_w) in bulk water, and oxygen in vicinal silanol group (O_s^*) around oxygen in vicinal silanol group (O_s^*)

Fig. 2.12 にバルクの水の酸素原子周りの水の酸素原子 (g_{Ow-Ow}), および viccinal シラノール基の酸素原子周りの viccinal シラノール基の酸素原子 ($g_{Os^*-Os^*}$) の動径分布関数を示す. どちらのモデルも $g_{Os^*-Os^*}$ の第 1 のピークは 2.7 \AA に位置し, バルクの水の g_{Ow-Ow} と非常によく一致する. 一方, 2 つ目以降については, $r = 3.5 \sim 6.0$ において $\sim 5 \text{ \AA}$ を中心とした依存してブロードなピークを示し, 3 つ目は 7.7 \AA に現れた. この結果より, 隣接するシラノール基の O 原子間の配位関係がバルクの水に似ているため, 結晶面に吸着する水の構造化が助長されていると考えられ, 先に述べた y 軸方向の密度や四面体秩序変数プロファイルの結果を支持している.

2.3.2.3 細孔内での水素結合ネットワーク

分子シミュレーションにより得られた結果から水素結合を定義する方法は幾つか提案されている[81]. 本章では Luzar と Chandler[82]により用いられている手法と同様に幾何学的基準を用いた. 具体的に, 幾何学的基準は以下のように定める: (1) プロトン供給体分子の酸素原子 (O_d) とプロトン供給体分子の酸素原子 (O_a) の距離 R_{Od-Oa} が基準の値 $R_{Od-Oa}^{(c)}$ よりも小さく, 且つ (2) プロトン受容体の水素原子 (H_d) と O_a との距離 R_{Hd-Oa} が基準の値 $R_{Hd-Oa}^{(c)}$ よりも小さい場合, 水素結合と定義する. 水分子同士の水素結合において, $R_{Od-Oa}^{(c)}$, $R_{Hd-Oa}^{(c)}$ は, バルクの SPC/E について MD シミュレーションにより得た g_{Ow-Ow} , g_{Hw-Ow} の第 1 の最小ピークの位置として定めた. 得られた値 $R_{Od-Oa}^{(c)} = 3.35 \text{ \AA}$ と $R_{Hd-Oa}^{(c)} = 2.45 \text{ \AA}$ は同様の系について得られた報告と良く一致している[83]. 水とシラノール基間の水素結合についての $R_{Od-Oa}^{(c)}$, $R_{Hd-Oa}^{(c)}$ も同様に, g_{Os^*-Ow} と g_{Os^*-Hw} から決定し, $R_{Od-Oa}^{(c)} = 3.2 \text{ \AA}$ and $R_{Hd-Oa}^{(c)} = 2.6 \text{ \AA}$ を得た.

Fig. 2.13 は細孔内の水分子数 N_2 に対する水分子あたりの水素結合数 n_{HB} の変化を示す. また, n_{HB} は水分子同士の水素結合数と水シラノール基間の水素結合数に分割した. 層状吸着の初期の段階において (Model 1 : $N_2 = 231$ ($N = 300$), Model 2 : $N_2 = 532$ ($N = 600$)), 水分子同士および, 水とシラノール基間の n_{HB} はそれぞれ約 2.2 と 0.8 であり, n_{HB} の総和はおよそ 3.0 であった. N_2 の増加にともなって水分子同士の n_{HB} は単調増加した一方, 水とシラノール基間の n_{HB} は単調減少を示した. ポアフィリング状態では (Model 1 : $N_2 = 834$ ($N = 1600$), Model 2 : $N_2 = 2041$ ($N = 3400$)), 水分子同士および, 水とシラノール基間の n_{HB} はそれぞれ約 3.5 と 0.3 であり, 総和はおよそ 3.8 であった. バルクの水において n_{HB} は 3.8 であり, ポアフィリング状態の水素結合数は, バルクの水と極めて近い. Fig. 2.9, 2.10 及び 2.11 はシラノール基付近の水の局所的な配位構造だけでなく, 細孔中心付近の水の配位構造や密度も細孔表面の状態や細孔径に依存することを示している. Fig. 2.13 は層状吸着の初期段階において n_{HB} はバルクの水より大きく逸脱しているが, N_2 の増加に伴ってバルクの値に近づくことを示した. この結果から, 層状吸着の初期段階において, 細孔表面状態や細孔径はシラノール基周りの水の配位構造に直接影響を及ぼすことを示唆している. 対照的に, ポアフィリング状態では, 細孔内の水素結合ネットワークはバルクの液体に似ている. しかしながら, 細孔壁の存在によって水分子の相対的な位置関係は厳密にはバルクの液体とは異なる. この微細な違いがメソポーラスシリカに閉じこめられた水の独特な特性を与えていると考えられる.

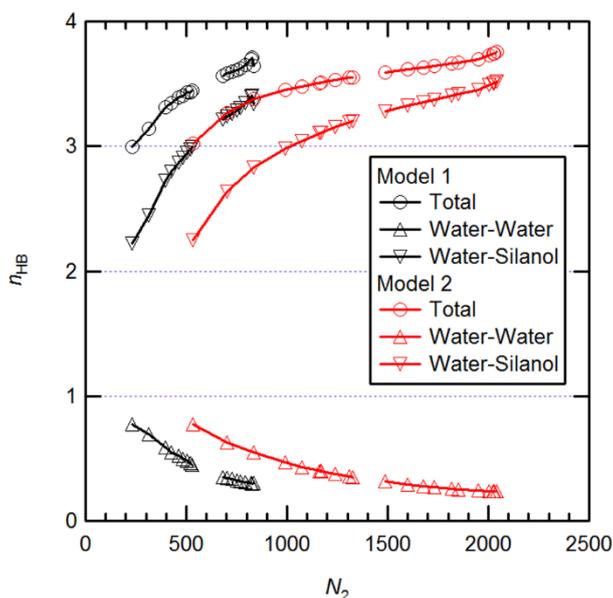


Fig. 2.13. The number of hydrogen bonds per one water molecule, n_{HB} , as a function of the number of water molecules inside the pore, N_2 . n_{HB} was decomposed into the number of hydrogen bonds between water molecules and water-silanol group's water molecules.

2.3.3 動的特性

2.3.3.1 並進運動

Fig. 2.14 に MD シミュレーションにより得られた Model 2 に吸着された水分子の並進振動スペクトル密度を示す。これらのスペクトル密度は、標準化された水の並進速度の速度自己相関関数をフーリエ変換することにより計算した[84]。Fig. 2.14a は細孔内が水で満たされた状態 ($N=3000$) における細孔内の吸着領域 (surface, middle, center) による影響を説明している。ここで、細孔内部に 3 つの同心円のシリンダ状の検査体積 center, middle, surface を定義する。center-middle と middle-surface の境界の半径は Model 1 で $r=5.65, 9.55 \text{ \AA}$, Model 2 で $r=8.95, 13.7 \text{ \AA}$ とした。 50 cm^{-1} における第 1 のピークは水素結合の変角 ($\text{OW}\cdots\text{OW}\cdots\text{OW}$) 振動, また 200 cm^{-1} 付近のブロードなピークは水素結合の伸縮 ($\text{OW}\cdots\text{OW}$) と変角 ($\text{OW}-\text{HW}\cdots\text{OW}$) により構成されるクラスター振動を表す[80, 84, 85]。 surface の水について、第 1 のピークは 10 cm^{-1} 程度高振動数にシフトしており、 60 から 200 cm^{-1} の領域で総和のスペクトル密度は増加し、 200 cm^{-1} 以上でバルクの水と一致している。その一方で、 middle と center でスペクトル密度はバルクとほぼ等しい。これらの結果は、細孔表面の水分子はシラノール基に強く結合しており、より柔軟性に劣る水素結合ネットワークを形成することによって第 1 のピークの高周波数へのシフトを生じたことを示唆する。一方、水素結合の伸縮 ($\text{OW}\cdots\text{OW}$) および変角 ($\text{OW}-\text{HW}\cdots\text{OW}$) 振動には大きな変化は見られなかった。 Fig. 2.14b は吸着された水分子数 ($N=800, 1500, 3000$) による影響を示す。 $N=800$ と 1500 はそれぞれ 1 層目, 2 層目の吸着層が形成されている状態である。 $N=800$ のスペクトル分布は、 surface

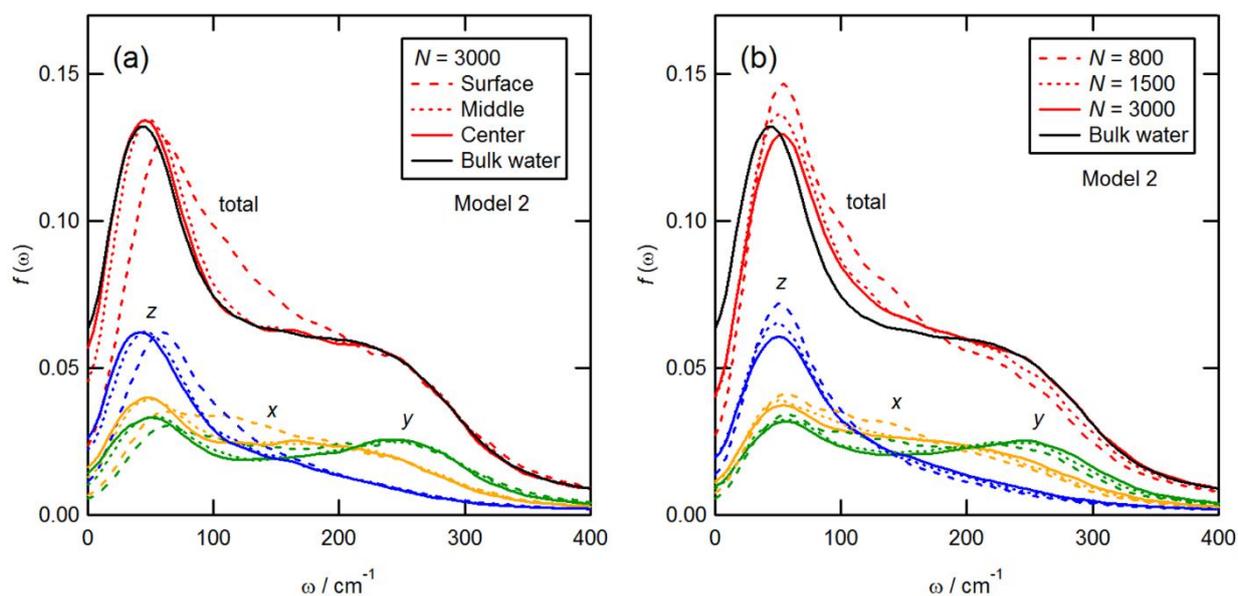


Fig. 2.14. Spectral densities of the translations of water molecules in mesoporous silica (Model 2) from MD simulations. (a) Effect of adsorption region (surface, middle and center) at $N = 3000$ and (b) effect of the number of adsorbed water molecules ($N = 800, 1500,$ and 3000).

と似た振る舞いを示したが、気相と吸着層との境界のため、 200 cm^{-1} 周辺のピークはバルクの水より小さくなった。 N が増加するに伴い、スペクトル分布曲線はよりバルクの水の曲線に近づいていく。しかしながら、 50 cm^{-1} のピークについては細孔表面の水により、高振動数にシフトしている。同様の傾向は Model 1 についても観察された。 Le Caër ら[86]は $8 \sim 320 \text{ nm}$ の範囲で細孔径がよく制御されたガラスに閉じ込められた水について赤外スペクトルの測定を行った。彼らは、細孔径が小さくなるに伴って、細孔内の水が示す結合性バンド ($\sim 150 \text{ cm}^{-1}$) のピークが高い周波数にシフトすると報告した。この結果は、本章で得られたスペクトル密度の傾向と一致する。しかしながら、Model 1 と Model 2 ではピーク位置の違いは観察することができなかった。

局所的な自己拡散係数 D は平均二乗変位 (Mean square displacement, MSD) を計算することで求めた。MSD は NVT-MD により得られた位置データより、surface, middle, center のそれぞれの領域について計算を行った。水分子は MSD の計算において $t=0$ の位置によって領域の分類を行った。 Fig. 2.15 は Model 2 で得られた代表的な MSD の計算結果と 300 K のバルクの水で得られた MSD を示す。 Fig. 2.15a は水で満たされた状態 ($N = 3000$) での細孔内の吸着領域 (surface, middle, center) による影響、 Fig. 2.15b は Surface における吸着された水分子数 ($N = 800, 1500, 3000$) による影響を示す。局所的な自己拡散係数 D は時間に対する MSD の曲線に $2 \sim 5 \text{ ps}$ の範囲に直線でフィッティングすることで求めた。 Fig. 2.15 に示すように MSD が示す曲線は、 5 ps 程度の短い時間においてほぼ直線であるが、より長い時間スケールになると細孔表面や気液界面によって水分子の並進運動が影響され非線形な振る舞いを示す。計算された D の値を Table 2.2 にまとめる。計算されたバルクの水の自己拡散係数は $2.73 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、同様の系について求められた結果 ($2.7 \sim 2.8 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) とよく一致している[83]。ポアフィリング状態にお

いて (Model 1 : $N = 1400$, Model 2 : $N = 3000$), middle と surface の D はそれぞれ center の 74 ~ 75, 30 ~ 32% であり, Model 2 の D は対応する Model 1 の値より小さかった. この結果は, Fig. 2.9, 2.10 及び 2.11 に示された半径方向のプロファイルと動径分布関数により示唆されている Model 2 において細孔表面付近の水はより強く且つより広く細孔表面に拘束されていることを支持している.

密度プロファイルにより, 細孔内には細孔構造の六角形に由来する異方性が存在し, 厳密に動的性質を評価するためには異方性を考慮する必要があると考えられる. そこで, 六角形の細孔構造に由来する細孔内における水の動的性質の異方性を調べるために, Fig. 2.8 に示した座標系において, 結晶面に垂直な y 軸方向について局所的な自己拡散係数の計算を行った. ここで, $|x| < 1.5 \text{ \AA}$ の範囲について, y 軸方向に Model 1 では 1.45 \AA , Model 2 では 2.0 \AA ごとに 10 個の直方体検査体積を定義し, それぞれの検査体積内に初期に位置していった水分子について計算される平均二乗変位から局所的な自己拡散係数 D の計算を

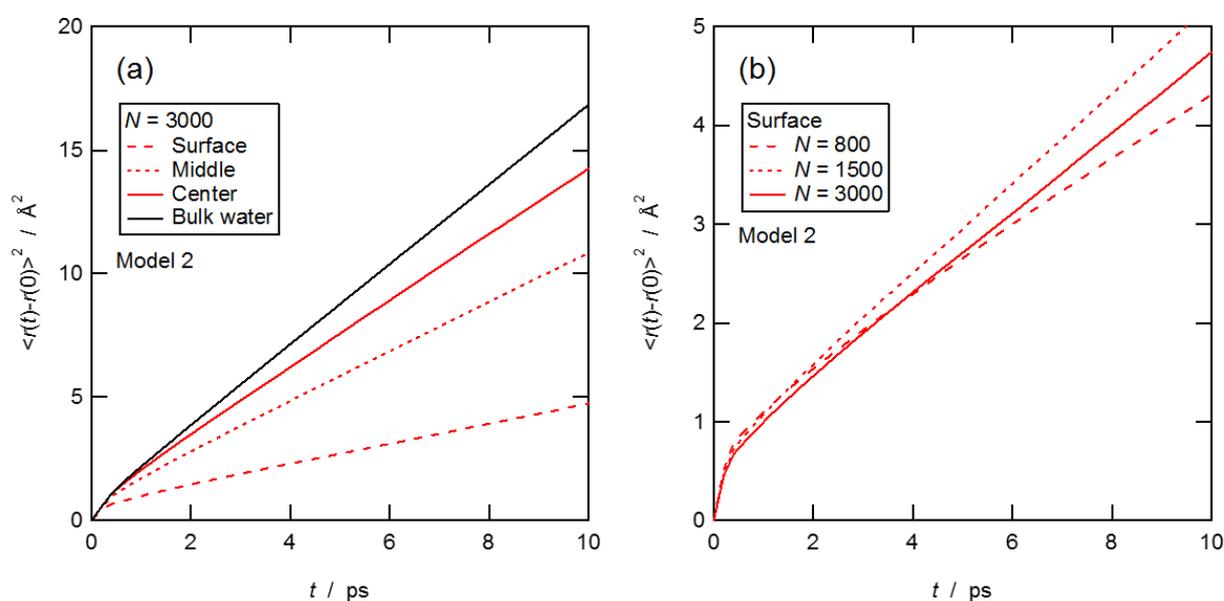


Fig. 2.15. The mean square displacements of water molecules in Model 2 and in the bulk liquid at 300 K as a function of time. (a) Effect of the adsorption region (surface, middle and center) at $N = 3000$, and (b) effect of the number of water molecules ($N = 800$, 1500, and 3000) at surface.

Table 2.2. Calculated local self-diffusion coefficients of water adsorbed on mesoporous silica thin films. The unit is $\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

	Model 1			Model 2		
	$N = 400$	$N = 750$	$N = 1400$	$N = 800$	$N = 1400$	$N = 3000$
Center	-	-	2.50	-	-	2.28
Middle	-	2.13	1.86	-	1.83	1.71
Surface	0.74	0.99	0.81	0.64	0.76	0.68

行った. x , y , z 方向の自己拡散係数 D_x , D_y , D_z はそれぞれ以下のように定義する.

$$D_x = \langle |r_{x(t)} - r_{x(0)}| \rangle / 2t$$

$$D_y = \langle |r_{y(t)} - r_{y(0)}| \rangle / 2t \quad (2.12)$$

$$D_z = \langle |r_{z(t)} - r_{z(0)}| \rangle / 2t$$

Fig. 2.16a および 2.16b はポアフィリング状態 (Model 1 : $N = 1400$, Model 2 : $N = 3000$) において計算した自己拡散係数の y 軸方向のプロファイルである. どちらのモデルも細孔表面付近において D_x と D_z が良い一致を示し, D_y は小さい値を示した. これは細孔表面付近の異方性に由来し, 結晶面に平行な水分子の可動性よりも垂直な可動性のほうが抑制されていることを示唆している. 一方, 細孔中心付近において Model 1, 2 共に D_x , D_y が一致を示す一方, D_z は少し大きい値を示した. この要因として, Fig. 2.9a により示されたように, 吸着層の影響が細孔中心まで及ぶことから, 細孔内に閉じ込められる効果により細孔断面方向の可動性が僅かに抑制されたと考えられる. しかしながら, 自己拡散係数 D に対する D_x , D_y , D_z が示す異方性の影響は 10% 程度であり, 半径方向プロファイルの変化に対してその影響は小さい.

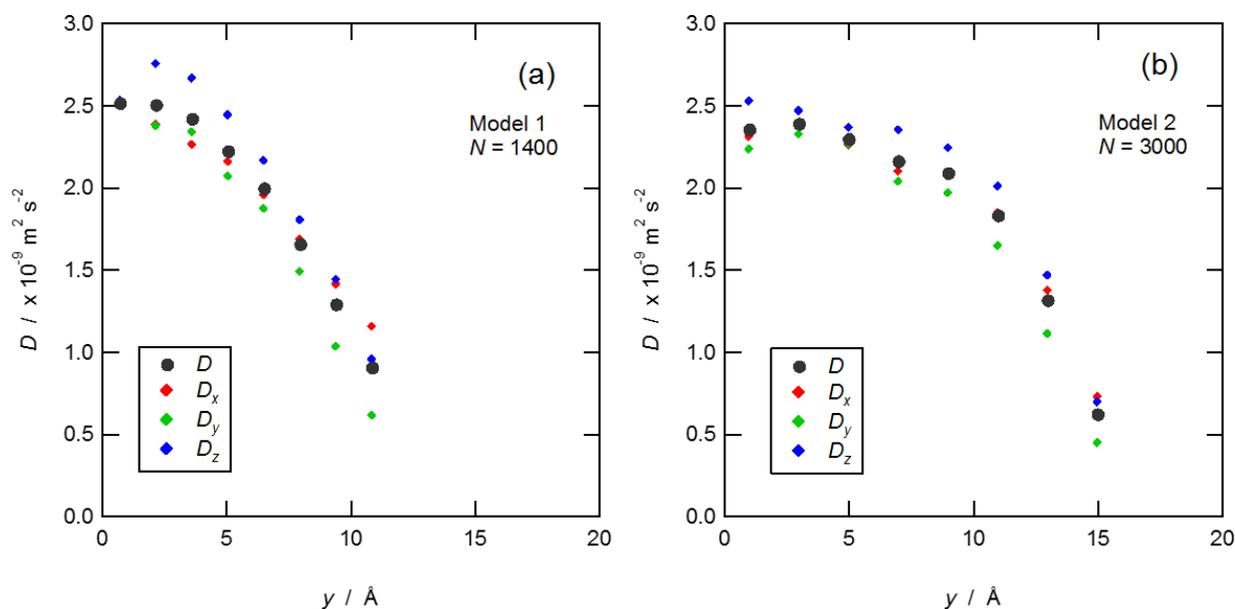


Fig. 2.16. Local self-diffusion coefficient profiles of water in the y direction.

2.3.3.2 回転運動

Fig. 2.17 は MD シミュレーションにより得られた Model 2 に吸着された水分子の回転振動スペクトル密度を示す。これらのスペクトル密度は、標準化された水の角速度の速度自己相関関数をフーリエ変換することにより計算した[84]。Fig. 2.17a は細孔内が水で満たされた状態 ($N=3000$) における細孔内の吸着領域 (surface, middle, center) による影響を示している。液体の水の赤外スペクトルは、他の水との水素結合による制約を受け、振動倍音と回転振動の組み合わせにより、水蒸気よりもはるかに複雑となる。0°Cの液体の水では回転振動バンド L_1 , L_2 はそれぞれ、 395.5 cm^{-1} , 686.3 cm^{-1} に得ることができる。温度の上昇するに伴って L_1 バンドのピーク密度が高くなり、一方、 L_2 バンドのピーク密度は減少し、低周波にシフトしてブロードになることが報告されている[87]。surface, middle, center で得られたスペクトル密度はいずれもバルクの水と似ている。ただし、surface のスペクトル密度については、 400 cm^{-1} 以下についてバルクの水より少しだけ大きく、一方、 $400\sim 600$ 及び $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ については減少した。この結果から surface の水のスペクトル密度はより高い温度のバルクの水と似ていることが示唆される。Fig. 2.17b は吸着された水分子数 ($N = 800, 1500, 3000$) による影響を示す。 $N = 800$ のスペクトル分布は surface で得られた分布と同じ傾向を示し、 N の増加にともなって分布はバルクの水に近づいていった。また、Model 1 についても同じ傾向が得られた。

局所的な回転拡散定数 D_R は角速度の自己相関関数より、Green-Kubo 公式を用いて計算を行った。その結果を Table 2.3 にまとめる。ポアフィリング状態において (Model 1 : $N = 1400$, Model 2 : $N = 3000$)、surface の D_R は center の 82~83% であり、回転振動は並進運動のように大きな拘束を受けていないことが示唆される。更に、バルクの水において計算された D_R ($2.75 \times 10^{-9}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$) は center の値に近く、細孔中心付近の水の回転運動はバルクと似ていることを暗示している。しかしながら、Model 2 の D_R は全ての領域で Model 1 のそれよりも小さく、細孔表面の状態と細孔径は細孔内の水の回転運動に影響をおよぼすことが確認された。更に、surface の D_R は N が減少に伴って増加し、回転振動は気相と吸着層の境界において増長されることが示唆された。同様の理由により、middle の D_R は 1 層目の吸着層が形成されたとき (Model 1 : $N = 400$, Model 2 : $N = 800$) バルクの値より大きくなり、center の D_R は 2 層目の吸着層が形成されたとき (Model 1 : $N = 750$, Model 2 : $N = 1500$) にバルクの値より大きくなった。

計算された水の動的性質から、閉じ込められることによる回転運動への影響は並進運動より小さいことが示された。この結果は、Faraone ら[50]による実験的な観察結果と一致する。彼らは、メソポーラスシリカ内部の水の並進及び回転運動についてインコヒーレント準弾性中性子散乱 (QENS) 及び核磁気共鳴 (NMR) により調べ、回転運動の緩和時間は並進振動に比べて細孔内に閉じ込められることによる影響を受けないことを報告した。この結果は、長さスケールが 2 nm 程度の細孔内部においても回転運動に拘束による効果的な影響は与えられないという見解を支持している。

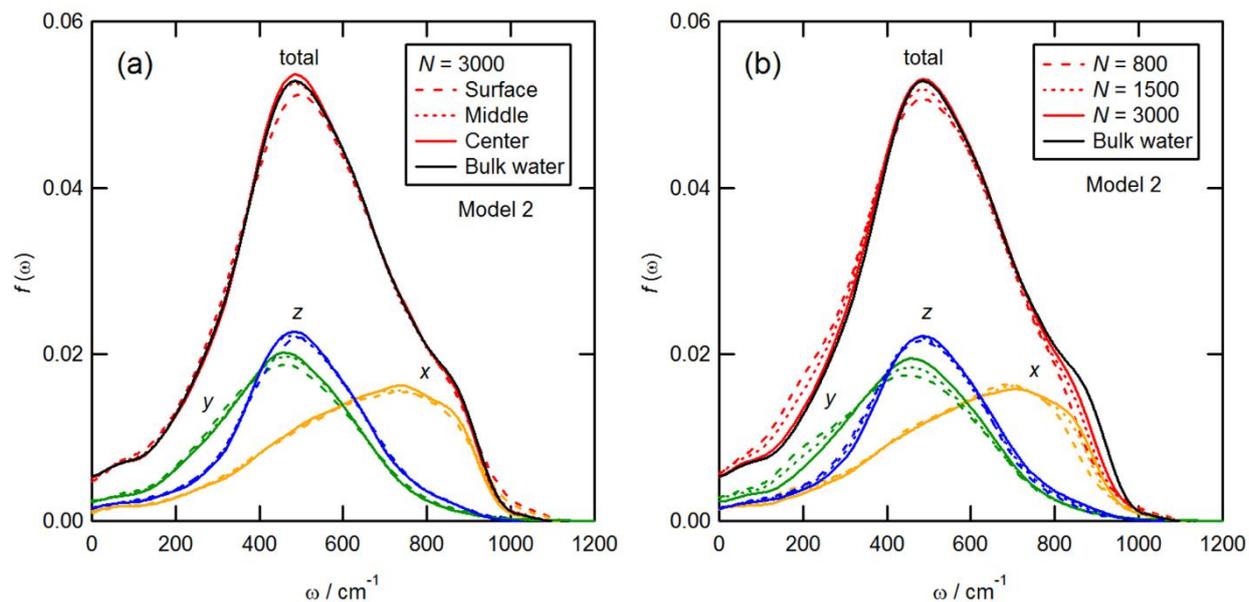


Fig. 2.17. Spectral densities of the librations of water molecules in mesoporous silica (Model 2) from MD simulations. (a) Effect of adsorption region (surface, middle and center) at $N = 3000$ and (b) effect of the number of adsorbed water molecules ($N = 800, 1500$, and 3000).

Table 2.3. Calculated local rotational diffusion coefficients of water adsorbed on mesoporous silica thin films. The unit is $\times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

	Model 1			Model 2		
	$N = 400$	$N = 750$	$N = 1400$	$N = 800$	$N = 1500$	$N = 3000$
Total	3.02	3.02	2.68	2.57	2.70	2.43
Center	-	8.49	2.99	-	5.45	2.62
Middle	5.32	3.75	2.75	5.37	3.12	2.54
Surface	2.87	2.50	2.48	2.28	2.21	2.16

2.4 第2章のまとめ

本章では、細孔径及び薄膜厚さが異なるメソポーラスシリカ薄膜 (Model 1 : $r_p = 1.38$, $L_p = 5.66$ nm, Model 2 : $r_p = 1.81$, $L_p = 7.30$ nm) に吸着された水について GCMC および NVT-MD シミュレーションを行い、その結果以下の結論を得た。

メソ細孔内部に吸着された水の吸着層またはメニスカスは、細孔上下表面における吸着層の成長または収縮を伴って形成する。どちらのモデルでも、吸着過程において安定した1層目と2層目を形成するが、毛管凝縮は3層目が形成される前に開始した。一方、メニスカスの曲率半径は単調減少し、一定の値に近づき、その後毛管蒸発が開始する。毛管凝縮が起きる直前の吸着層厚さと、毛管蒸発が起きる直前のメニスカス曲率半径が確認された。

結晶を基にした六角形の細孔構造に由来して、結晶面に平行な水の構造化が確認された。これは、シラノール基間の配位構造がバルクの水の配位構造と似ているためである。どちらのモデルでも細孔中心付近における水同士の四面体配位構造はバルクと同じであり、Model 2 では細孔中心付近において結晶面による層状密度分布の影響が失われるが、Model 1 では細孔中心においても層状の密度分布が確認された。この僅かな水の相対的な配位の違いが水の動的特性に影響を与えたと考えられる。

ポアフィリング状態において、surface における局所自己拡散係数 D は center の 30 ~ 32% である一方、surface の局所回転拡散係数 D_R は center の 82 ~ 83% を示し、水の回転運動は並進運動に比べて拘束されていないことが示された。一方、surface の D_R は N の減少に伴って増加し、水の回転運動は気相と吸着層との境界で増長される。最後に、Model 2 における D および D_R の値は Model 1 よりも小さかった。より細孔径が大きいにもかかわらず、Model 2 において細孔内の水の並進運動及び回転振動はより大きな拘束を受けることがわかった。これは結晶面による規則的な水の層状構造が Model 2 がより明確に形成されているためと考えられ、細孔内の水の動的特性は細孔の表面特性や半径に影響を受けやすい。

第3章 メソポーラスシリカに吸着する水の分子動力学

3.1 緒言

ナノスケールの細孔における液体の移動現象は多くの物理学、地質学、生物学における過程において重要な役割を果たす[88, 89]. 細孔サイズが分子間相互作用の特性長さと同程度になるとき、液体の移動特性を理解するためには液体分子と壁面分子間および液体分子同士に働く相互作用を考慮しなければならない. 特に、シリカナノ細孔内の水について考えると、シリカ壁面付近に存在している水は、水同士と同じように、細孔表面のシラノール基との水素結合を形成し、この比較的強い相互作用は分子の移送特性に大きく影響し、また複雑な移動のメカニズムを生じることが予測される. 本章では、分子動力学シミュレーションにより水がメソポーラスシリカ薄膜に吸着する動力学を調べる.

多孔質材料への水の吸着のメカニズムの一として、毛管力により駆動される自発的な液体の吸収が挙げられる. 多孔質材料への液体の毛管上昇のメカニズムはマイクロから数ナノに至るまで様々なオーダーの細孔サイズについて、実験的[90-93]および理論的[94-102]に行われている. Gruener ら[90]は不均一な3次元ネットワークの細孔構造を有する平均細孔径 3.4, 4.9 nm の2種類の Vycor ガラスへ自発的吸収する水を実験により観察した. 彼らは、水の吸着量の時間発展（吸収曲線）が Lucas-Washburn 則によって表現できることを示し、シリカ表面と水との強い相互作用によって細孔表面から2層分の水は動かないことを仮定した. Stukan ら[94]は coarse-grained 粒子により表現された液体ドデカンが異なる表面粗さや濡れ性を持つ半径~10 nm の細孔に自発的に吸収する MD シミュレーションを行った. 彼らは、吸収過程における接触角の変動（動的接触角）を考慮した修正された Lucas-Washburn 式により、液体の毛管上昇の振る舞いを表現できることを示した. また、表面粗さや濡れ性の増加により、細孔内の液体流動の効果的な水力直径が減少し、毛管上昇の速度が遅くなることを報告している. Bakli と Chakraborty[101]は細孔表面の濡れ性や荒さ、流れの加速度に依存した動的なスリップ長さを特徴づけるために、ナノ細孔への水の自発的吸収について非平衡 MD シミュレーションを行った. 彼らは、吸収の間に動的に変化するスリップ長さを考慮することで、水の吸収について解析的に説明した.

多孔質材料への液体の自発的吸収についての研究のほとんどにおいて、多孔質材料はバルクの液体リザーバに接触している. この条件において、吸収曲線は Lucas-Washburn 則によって表現することができる[103]. この説明のため、Schebarchov と Hendy[104]は液体金属の液滴をカーボンナノチューブに毛管上昇させる MD シミュレーションを行った. 彼らのシミュレーションにおいて、液滴のサイズは細孔内の吸着量が増加するに伴って小さくなる. 言い換えると、液体リザーバは限られた大きさを持ち、時間とともに小さくなっていく. 彼らは、細孔外の液滴の大きさに応じて働く Laplace 圧を考慮した汎用的な Lucas-Washburn 式が理論的に導出され、MD シミュレーションの結果が予測できることを示した.

多孔質材料が水蒸気または湿潤な環境にさらされたときの水の吸着のメカニズムは、自発的な水の吸収とは異なることが予測できる. 例えば、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着は特徴的な吸着特性を示す. 2D-hexagonal の細孔構造を有するメソポーラスシリカの吸着等温線は IUPAC により分類される V 型の吸着等温線を示す. すなわち、水蒸気の相対圧力に対する平衡吸着量の変化は吸着・脱着過程において

明確なヒステリシスを伴う相変化のような振る舞いを示す。一般に、低い相対圧において細孔表面に水の吸着層が形成され、一方、高い相対圧では凝縮した水が細孔内に満たされる[28-30, 61]。これら2つの吸着状態は毛管凝縮または毛管蒸発により遷移し、狭い相対圧力の範囲で吸着量が大きく変化する。しかしながら、メソポーラスシリカ内における水蒸気吸着や脱着、及び移動の動特性はいまだ明らかになっていない。

一般的に水蒸気吸着または脱着の速度は、相対圧力を微小に変化させることにより得られる水蒸気吸着または脱着の緩和曲線を測定することによって得られる。しかしながら、相対圧力の変化を大きくした場合、例えば0.1から0.9に変化させる場合、水はメソ細孔内に凝縮し、移動機構は単純な分子拡散でも、自発的吸収でもないと考えられる。更に、たとえ相対圧力の変化が層状吸着の領域で小さい場合であっても、移動機構は依然として複雑であることが予測できる。一般的な拡散の理論によると、水蒸気の平均自由行程 ($\sim 2 \mu\text{m}$) がメソ孔のサイズ ($2 \sim 10 \text{ nm}$) に比べて十分に大きいことから、メソポーラスシリカ-水の系では Knudsen 拡散状態が予測される。したがって移動機構は気相における単純な分子拡散ではない。更に、メソポーラスシリカの表面には2層の吸着層が安定して形成されることから、全体の表面が吸着層により被覆されている場合の移動機構は(1)水分子は細孔表面に沿っての拡散や、(2)吸着層からの蒸発した分子の気相中での移動と吸着層への再凝縮が考えられる[45]。

本章では、シリカナノ細孔内部における水の移動機構を調べるために、シリカナノ細孔に水が吸着されるカノニカルアンサンブル分子動力学 (NVT-MD) シミュレーションを行った。毛管上昇のメカニズムについての古典的な分子動力学法による研究の多くは、初期配置で空の細孔を液体リザーバに接触させ、平衡状態では細孔が液体で満たされる。しかしながら、もしリザーバの液体の量が平衡状態において細孔が満たされる量より十分に少ない場合、異なった水の移動機構が起きると考えられる。本章では、初期に薄膜の上下表面に異なる水分子数を配置し、メソポーラスシリカ薄膜内部に吸着する水のシミュレーションを行い、ナノ細孔内での吸着層や液柱の流れの解析を行った。また、ナノ細孔内を流れる水の密度や速度、自己拡散係数の半径方向のプロファイルを分子レベルで明らかにした。更に、様々な温度における水の吸着の速度を計算し、それぞれの水分子数について移動の活性化エネルギーの評価を行った。

3.2 計算方法

3.2.1 メソポーラスシリカ薄膜モデル

メソポーラスシリカ薄膜は第2章と同じ手法を用いてモデル化した。すなわち、 α -quartzの薄膜に、薄膜表面と垂直な有限長のシリンダ細孔を有する。結晶構造は2つの平行な面（上面及び下面）でスライスし、シリンダ細孔を2つの平面に垂直に配置する。モデルの細孔表面及び上下表面は完全に水酸化されており、2種類の表面官能基、vicinal シラノール基（1つのSi原子にOH基が一つ結合している。）とgerminal シラノール基（1つのSi原子にOH基が2つ結合している。）[70]が存在する。本章では、細孔径 $r_0 = 1.44 \text{ nm}$ と薄膜厚さ $L_0 = 7.50 \text{ nm}$ のメソポーラスシリカ薄膜をモデル化した。メソポーラスシリカ薄膜モデルは長方形のミュレーションセル内に配置する。薄膜に接線方向のミュレーションセルと薄膜モデルの大きさは等しく、一方、薄膜に垂直方向のミュレーションセルの大きさは薄膜厚さの約2.5倍とした。これにより、薄膜の上下表面は気相と接していることを表現している。メソポーラスシリカ薄膜モデルは、以下の8つの手順より作成した。(1) Wright と Lehmann[71]によって構造が明らかにされた三方晶の α -quartz単位結晶を[100], [010], [001]方向にそれぞれ9, 10, 16個ずつ並べた。(2) α -quartz結晶を菱面体から直方体に変形する。ミュレーションセルは[001]方向に拡大され、大きさは $4.42 \times 4.26 \times 20.0 \text{ nm}^3$ とした。(3) [001]方向と平行する任意の細孔軸 (z 軸) を選択し、 z 軸から半径 r_0 の範囲内にあるSi原子を取り除く。(4) シリカ結晶におけるSi-O-Si結合において、結合していた両方のSiを取り除いた場合、O原子を取り除く。また、片方のSi原子のみを取り除いた場合はダングリングボンドを防ぐためにO原子から 1 \AA の距離にH原子を付加する。(5) 4つ目の工程で細孔表面に生成された表面官能基がすべてvicinal シラノール基でない場合、(3)に戻り異なる軸を選択する。(6) z 軸に対して垂直な任意の面が選択され、その面から距離 L_0 の平行な2面より外側にあるSi, O原子を取り除き、4つ目の工程と同様にH原子を付加する。(7) Si原子に対してOH基が3つ付加されている場合はそのSi原子を取り除き、新たに生じるダングリングボンドのO原子から 1 \AA の位置にH原子を付加する。このプロセスによって、モデル内のGerminal シラノール基はSi原子に2つの水酸基がついた種類のみとなる。(8) 結晶性の高い構造から形成されたメソポーラスシリカ薄膜モデルの応力を最小化するため、 $T = 275, 300, 325, 350 \text{ K}$ のそれぞれの温度におけるNVT-MDシミュレーションによる緩和計算を200 ps行った。NVT-MDシミュレーションの後、細孔の断面形状は六角形になる。そのため、細孔径 r_p は z 軸からvicinal シラノール基のO原子との平均距離と定義し、 $r_p = 1.38 \text{ nm}$ を得た。また、緩和計算により薄膜厚さは大きくなるため、薄膜厚さ L_p は上下表面のgerminal シラノール基のO原子間の平均距離と定義し、 $L_p = 5.66 \text{ nm}$ を得た。Fig. 3.1に示すように、 z 軸の原点は薄膜の中央平面に定義され、またシリンダ細孔内の半径方向 (r 軸) は z 軸に垂直に定義された。メソポーラスシリカ薄膜モデルのOHの表面密度は細孔内部表面で 7.2 OH nm^{-2} 、上下表面で 9.6 OH nm^{-2} となった。この細孔内部表面のOH密度は、先行研究における実験的及び理論的研究とよく一致する[34, 53, 69, 72-74].

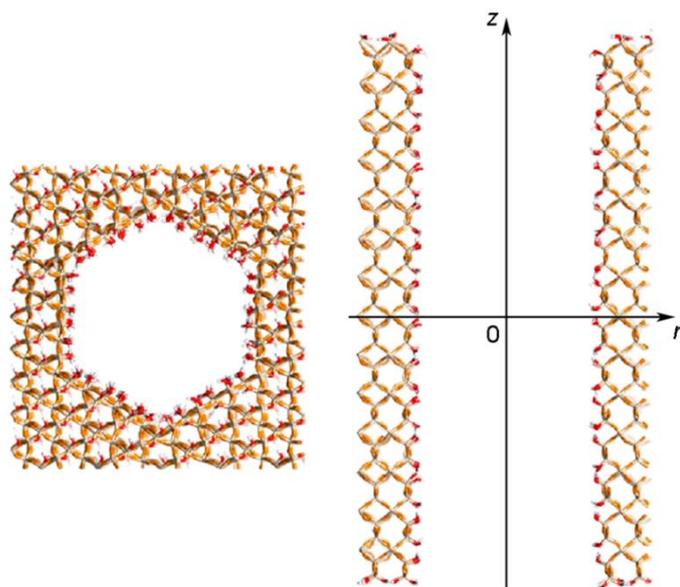


Fig. 3.1. Top view (left) and cross-sectional view (right) of the atomic model of a silica nanopore with pore radius $r_p = 1.38$ nm and film thickness $L_p = 7.93$ nm.

3.2.2 ポテンシャル関数とパラメータ

本章では、第 2 章と同じポテンシャル関数及びパラメータを用いた。シリカ及びシラノール基同士とシリカ/シラノール基と水間の分子間相互作用は、クーロン相互作用及び Born-Mayer-Huggins (BMH) 相互作用により構成される。シリカ/シラノール基の O, Si 原子 (O_s/O_s^* , Si_s/Si_s^*) について、分子間相互作用及びクーロン相互作用パラメータは Tsuneyuki モデルを用いた[75]。シラノール基の H 原子 (H_s^*) についてはクーロン力のみを考慮し、H 原子の電荷を $Z = 0.6$ とすることでメソポーラスシリカ薄膜モデルの電気的中性を実現する。水分子には SPC/E 剛体モデル[76]を用いた。水分子とシリカ・シラノール基間 (O_w-O_s/O_s^*) の BMH ポテンシャル関数のパラメータは、Shirono ら[33]と同様に SPC/E モデルの LJ ポテンシャル関数を BMH ポテンシャル関数にフィッティングすることで求められた値を用いた。本章では O_w-Si_s/Si_s^* , O_w-H_s , H_w-Si_s/Si_s^* , H_w-O_s/O_s^* , $H_w-H_s^*$ についての BMH 相互作用は考慮しなかった。これらのシリカ・シラノール基と水の間ポテンシャルモデルについては、第 2 章において微分吸着熱と吸着等温線の計算により検証されている。

3.2.3 NVT-MD シミュレーションの詳細

本章では、メソポーラスシリカ薄膜に吸着される水の動特性を調べるために、様々な温度について水分子数を変えた NVT-MD シミュレーションを行った。Fig. 3.2 は 300 K における $N = 750$ および 2500 で得られたスナップショットである。初めに、直方体の計算系におけるバルクの水の NVT-MD シミュレーションを行った。ここで、 x および y 軸方向の辺長はシミュレーションセルと等しく、 z 方向の長さは水分子数と密度により決定した。周期境界条件は全方向に適応した。続いて、平衡状態にて得られたバルクの

水のスナップショットを、メソポーラスシリカ薄膜上面および下面に z 方向に 3.0 \AA の間隔を開けて配置する。最後に、温度 $T=275, 300, 325, 350 \text{ K}$ においてそれぞれ、 $N=500, 750, 1000, 1250, 1500, 2000, 2500, 3000$ の水がメソポーラスシリカ内に吸着される *NVT-MD* シミュレーションを行った。全ての粒子運動の時間積分には速度ベルレ法[77]を用い、時間刻みは 1.0 fs とした。系の温度は *Nose-Hoover* 熱浴[78]を用いて 300 K に制御した。水分子及びシラノール基の形状は *RATTLE*[77]法により拘束を行う。ここで、 $\text{Si}_s^*-\text{O}_s^*$ と $\text{O}_s^*-\text{H}_s^*$ の結合距離、および $\text{Si}_s^*-\text{O}_s^*-\text{H}_s^*$ の角度距離はそれぞれ $1.61, 1.0 \text{ \AA}$ 、および 109.47° に拘束した。したがって、*Vicinal*, *germinal* シラノール基の自由度はそれぞれ $6, 9$ となる。長距離に及ぶ波数空間のクーロン相互作用は *Ewald* 法[77]により計算し、周期境界条件を全方向に適応した。分子間相互作用とクーロン相互作用の実空間にはカットオフ距離 12.5 \AA を用いた。解析のため、原子の位置は 0.2 ps 毎に記録した。

3.3 結果と考察

3.3.1 吸着過程の可視化

Fig. 3.2 は 300 K の $N = 750$, 2500 についてメソポーラスシリカ内に水が吸着する NVT-MD シミュレーションにより得られた異なる時刻におけるスナップショットである。どちらのシミュレーションにおいても時間の経過と共に水は細孔内に移動していく。

これより水の吸着機構について考察する。まず、それぞれの時刻 t における気液界面プロファイルの水の密度等高線図より計算を行った。時刻 t における密度等高線図は、 $t - 20$ から $t + 20$ ps までのそれぞれの位置における密度を平均化することによって計算した。ここで、気液界面は時間平均された水の密度がバルクの半分の密度の半分を示す位置として定義した。Fig. 3.3 は 300 K における気液界面プロファイルの時間発展を示す。ここで、密度は z 軸を軸対称に平均化し、また、 $z = 0$ の面を中心に細孔の上下で平均化した。 N に依存して明らかに異なる 2 つの水の吸着メカニズムが観察された。 $N \leq 1000$ では、水の液膜が細孔表面に沿って移動し、液膜の移動する速度は N が増加するに伴って速くなった。一方、 $N \geq 1250$ では細孔内の液柱の先端にメニスカスが形成されて移動した。液柱の移動する速度は液膜の場合と同様に N の増加に伴い速くなった。 $N = 1250$ と 1500 においては、液柱の先端と同様に、細孔の入り口においてもメニスカスを形成した。

Fig. 3.4a と 3.4b はそれぞれ液膜 ($N \leq 1000$) と液柱 ($N \geq 1250$) の先端が示す z の位置の時間変化 ($z-t$ 曲線) を示す。ここで、 z の位置は Fig. 3.3 に示された気液界面のプロファイルより定めた。 $z-t$ 曲線から、水の移動速度が N の増加に伴って速くなることが明確に示される。また、 $N = 2500$ と 3000 の結果は互いに良く一致している。 $N = 2500$, 3000 において、平衡に至った後も液体の水が細孔の外側に残存していることから、メソポーラスシリカは水のリザーバに接触していると考えられる。これらの条件において、液柱の長さの時間発展は Lucas-Washburn 則により表現することができる [90, 95, 103]。Lucas-Washburn 則によると、液柱には時間不変の毛管力と細孔内の液柱の長さの増加にともなって増加する粘

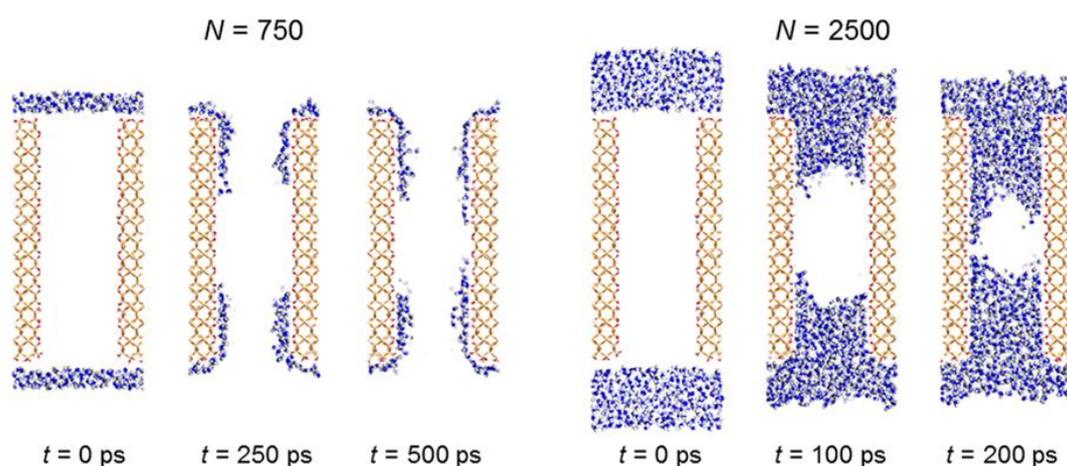


Fig. 3.2. Snapshots of NVT-MD simulations at 300 K for water films of $N = 750$ at $t = 0, 250$, and 500 ps (left) and water columns of $N = 2500$ at $t = 0, 100$, and 200 ps (right).

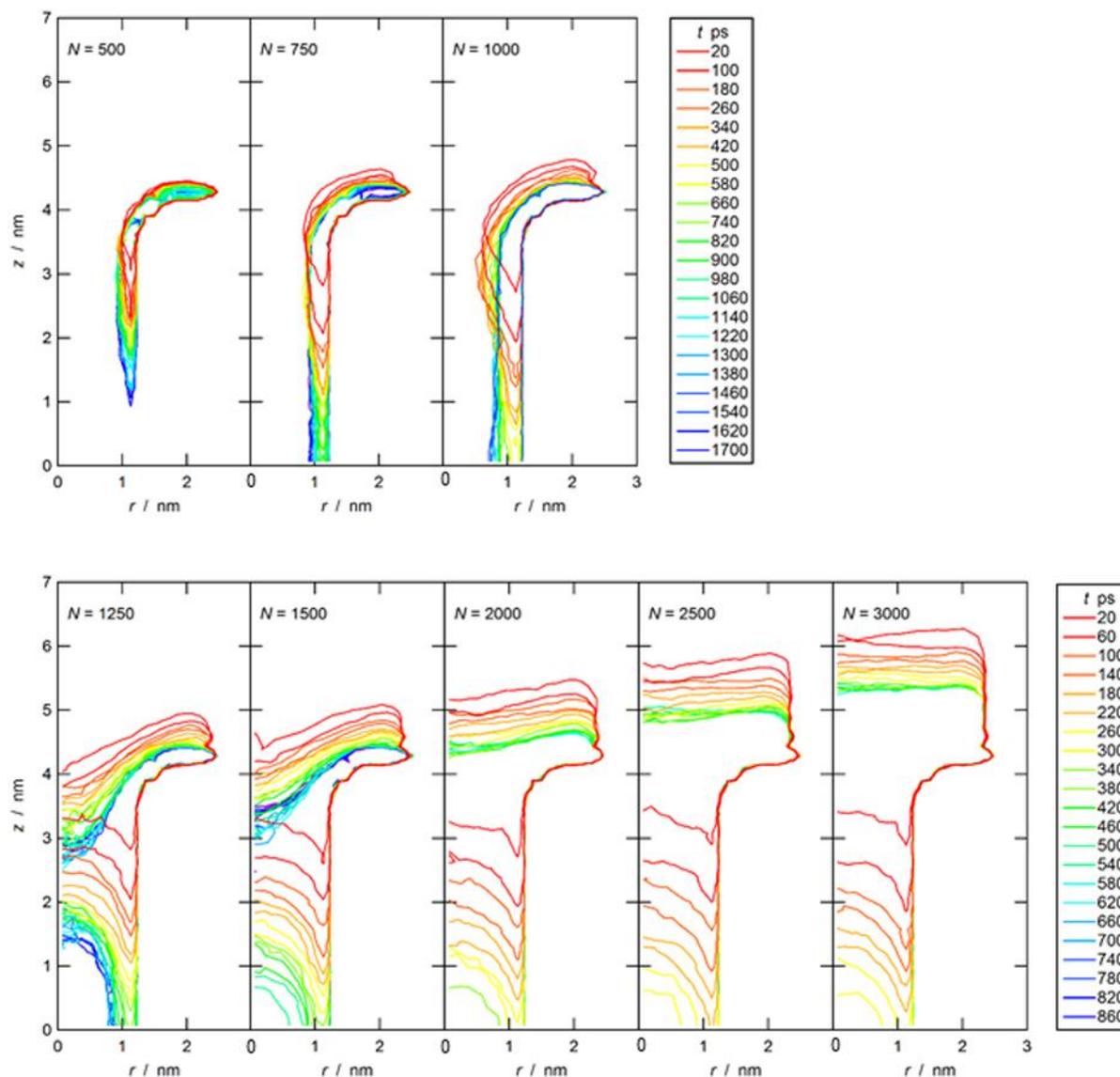


Fig. 3.3. Time evolution of vapor-liquid interface profiles for water films ($N \leq 1000$) (upper) and water columns ($N \geq 1250$) (lower) at 300 K.

性抗力が働き、液柱の長さは $t^{0.5}$ に比例する。 $z-t$ 曲線を以下の関数によりフィッティングを行った。

$$\frac{z - z_0}{\Delta z} = -\sqrt{k_1 t} \quad (3.1)$$

ここで、 z_0 と k_1 はフィッティングパラメータである。ただし、 $\Delta z = L_p/2 = 3.965 \text{ nm}$ とした。フィッティングに用いた時間範囲、及び得られたパラメータを Table 3.1 にまとめる。また、得られたフィッティング曲線を Fig. 3.4 に示す。全ての $z-t$ 曲線は Eq. 3.1 により良くフィッティングでき、全ての条件において、

Lucas-Washburn 則により表現される水の吸着の移動機構であることが示された。Lucas-Washburn 則に従うと、以下の式が満たされる[90, 95].

$$(z - z_i)^2 = (\Delta z)^2 k_1 t = \xi \frac{\gamma \cos \theta}{\eta} t \quad (3.2)$$

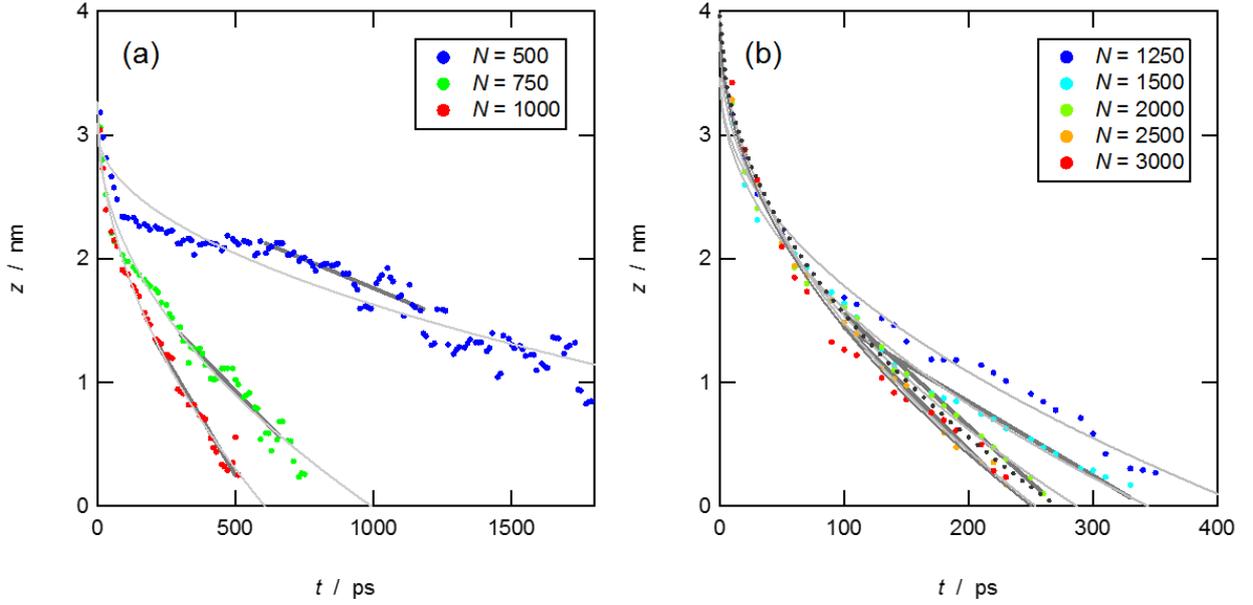


Fig. 3.4. The z position of the front of (a) water films ($N \leq 1000$) and (b) water columns ($N \geq 1250$) as a function of time at 300 K. The curves show the curves fit by Eq. 3.1. The dashed curve shows the $z-t$ curve predicted by the Lucas-Washburn law using the surface tension and viscosity of bulk water.

Table 3.1. Fitted parameters and fitting ranges for water transport.

	$[t_{\text{start}}, t_{\text{end}}]$ (ps)	z_i (nm)	k_1 (ps^{-1})
$N = 500$	[0, 1850]	3.04 ± 0.49	$1.27 \times 10^{-4} \pm 1.62 \times 10^{-5}$
$N = 750$	[0, 750]	3.10 ± 0.33	$6.14 \times 10^{-4} \pm 1.84 \times 10^{-5}$
$N = 1000$	[0, 510]	3.27 ± 0.25	$1.12 \times 10^{-3} \pm 1.52 \times 10^{-5}$
$N = 1250$	[0, 350]	3.46 ± 0.30	$1.80 \times 10^{-3} \pm 3.13 \times 10^{-5}$
$N = 1500$	[0, 330]	3.46 ± 0.24	$2.21 \times 10^{-3} \pm 2.15 \times 10^{-5}$
$N = 2000$	[0, 260]	3.75 ± 0.24	$3.12 \times 10^{-3} \pm 2.81 \times 10^{-5}$
$N = 2500$	[0, 230]	3.98 ± 0.16	$3.97 \times 10^{-3} \pm 1.39 \times 10^{-5}$
$N = 3000$	[0, 230]	3.91 ± 0.41	$3.89 \times 10^{-3} \pm 9.07 \times 10^{-5}$
Predicted	–	3.965	3.70×10^{-3}

ここで、 γ は表面張力、 θ は接触角、 η は粘性係数、 ζ は細孔の形状や表面状態に関する比例定数である。半径 R のシリンダ状細孔においてスリップ長さ b の場合、 $\xi = (R/2) \times (1 + 4b/R)$ [95]。ここで、 $R = r_p (= 1.38 \text{ nm})$ 、 $b = 0$ (速度スリップなし)、 $\theta = 0$ 、 $z_1 = \Delta z (= 3.965 \text{ nm})$ を仮定すると、 k_1 は以下のように与えられる： $k_1 = r_p \gamma / (\Delta z)^2 \eta$ 。300 K におけるバルクの水の表面張力と粘性係数を用いて計算した k_1 は $3.70 \times 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ であり、 $N = 2500$ と 3000 により得られた k_1 と近い値を示した。Fig. 3.4 の破線は $z = \Delta z \times (1 - (k_1 t)^{0.5})$ により予測された曲線を示す。

本章で用いている細孔モデルにおいて、上下表面の OH 基密度は 9.6 OH nm^{-2} であり細孔内部表面の 7.2 OH nm^{-1} よりも高い。Puibasset と Pellenq[27]はシリカ表面の OH 基密度は吸着過程において重要なパラメータであることを示している。特に、 N が十分に小さいとき、細孔内における水の吸着速度は上下表面の水の移動速度により制限されることが予測される。上下表面の親水性による水の吸着速度への影響を調べるために、上下表面の OH 基密度を減少させた細孔をモデル化し、同様の水の吸着の NVT-MD シミュレーションを行った。その結果、上下表面が $6.9 \sim 9.6 \text{ OH nm}^{-1}$ の範囲では、 $N = 500$ においても上下表面の親水性は水の吸着速度にあまり大きく影響しないことが示された。(詳細は APPENDIX 1 参照)

3.3.2 移流と拡散による水の移動

液膜や液柱の速度が時間とともに減少していくことから、細孔内の水は非定常流れである。しかしながら、液膜または液柱の先端が細孔中央 ($z=0$) に到達するまでの短い時間範囲において、水の流れを定常流れとみなすことができる。我々は、この時間範囲における水の流れが移流と拡散の組み合わせであると考えた。1次元の系において、点供給源の移流・拡散方程式は以下の式で与えられる。

$$n(\Delta z, \Delta t) = \frac{n_0}{\sqrt{4\pi D \Delta t}} \exp\left[-\frac{(\Delta z - w \Delta t)^2}{4D \Delta t}\right] \quad (3.3)$$

ここで、 Δz は注入された位置からの距離、 w は平均流速、 $w \Delta t$ は時間 Δt での重心の移動距離、 D は拡散係数、 n_0 と n はそれぞれ $(z, t) = (z_0, t_0)$ 、 $(z_0 + \Delta z, t_0 + \Delta t)$ における数密度を示す。最初に $2.5 \leq |z| \leq 3.5 \text{ nm}$ に位置する水分子の位置データを用いた。計算する位置データの時間範囲は、メニスカス領域を除いた液柱または均一な液膜が $|z| = 2.5 \text{ nm}$ に達した時刻 t_0 から、気液界面の先頭が $z = 0$ に達する時刻 t_1 までとした。具体的に、計算に用いた時間範囲は $N = 500, 750, 1000, 1500, 2000, 2500$ において、それぞれ $t = 600 \sim 1180, 300 \sim 660, 200 \sim 500, 100 \sim 340, 100 \sim 260, 100 \sim 220 \text{ ps}$ とした。Fig. 3.4 に示した灰色の太線はこの時間範囲における $z-t$ 曲線に直線をフィッティングした結果を示す。全ての直線は、 $z-t$ 曲線との良い一致を示し、これらの時間範囲において、定常流れとしてみなせることを示唆している。

Fig. 2.5 は $\Delta t (= t - t_0) = 0$ で $\Delta z (= z - z_0) = 0$ に配置されている水分子について、時刻 t での z 方向の水の平均数密度プロファイル $\bar{n} = ndz / \int dz$ を示す。全ての条件において、細孔中央 ($z = 0$) に向かって数密度プロファイルの平均値は Δz の負の方向にシフトし、時間の経過によってプロファイルはブロードになった。この結果より、水の流れは移流と拡散の組み合わせであることが示唆された。また、分子間相互作用

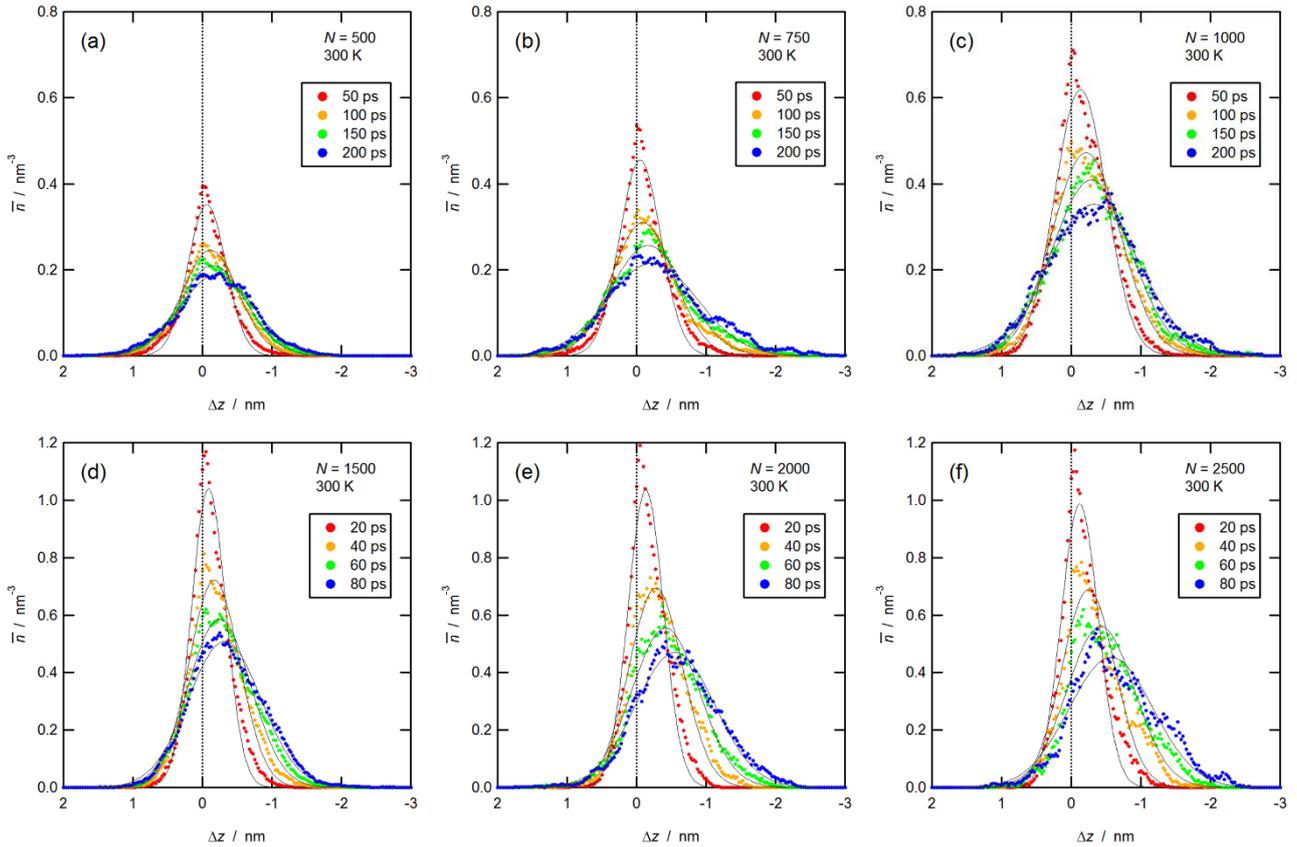


Fig. 3.5. Average number density profiles of water in the z direction at t , $\bar{n} = ndz / \int dz$, when water molecules are initially placed at $\Delta z (= z - z_0) = 0$ and $\Delta t (= t - t_0) = 0$ for (a) $N = 500$, (b) $N = 750$, (c) $N = 1000$, (d) $N = 1500$, (e) $N = 2000$, and (f) $N = 2500$. Solid curves show the curves fit by Eq. 3.3.

によって、計算されたプロファイルは非対称となった。マクロな流体系において、シリンダ状で半径方向に均質な場合、すなわち、粘性を持たない非粘性流れを仮定した場合、数密度プロファイルは Eq. 3.3 により与えられるように対称となる。更に、Lucas-Washburn 則において、液柱に時間不変の毛管力のみが働き粘性抗力がない場合、液柱の長さは t に比例する。つまり、流速が一定となる。Fig. 3.4 に示された z - t 曲線が直線ではなく、Fig. 3.5 の数密度プロファイルの非対称は、水分子同士及び水と細孔壁面との強い相互作用によって起因している。数密度プロファイルの非対称の起源を明らかにするため、細孔内における水の密度、速度、自己拡散係数の半径方向のプロファイルの計算を行った。

3.3.3 密度・速度・拡散係数の半径方向プロファイル

MD シミュレーションにより得られたデータを解析することにより、細孔内の水の半径方向における平均密度、速度、局所自己拡散係数のプロファイルを調べた。ここで、 z 軸の軸対称であると仮定している。水の半径方向密度プロファイルは平衡に至った後に $|z| < 2.5$ nm に存在する水の密度を平均化することによって計算した。Fig. 3.6a と 3.6b に液膜 ($N = 500, 750, 1000$) 及び液柱 ($N = 2500$) において計算された密度プロファイルにそれぞれ示す。

速度プロファイルは、吸着層または液柱の先端が細孔中央 ($z=0$) に到達するまでの短い時間間隔において、水の流れが定常流れにみなせると仮定して計算を行った。ここで、 z 方向に流速 w の定常流れ系を仮定すると、時刻 t における液体分子の z 方向の平均変位は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle \Delta z_i \rangle &= \langle wt + \Delta z_i' \rangle \\ &= \langle wt \rangle + \langle \Delta z_i' \rangle \\ &= wt \end{aligned} \quad (3.4)$$

Δz_i は分子 i が時間 t の間に z 方向に移動する距離、括弧 $\langle \rangle$ はアンサンブル平均を意味する。分子 i の変位 Δz_i は、移流による変位 wt と自己拡散による変位 $\Delta z_i'$ により構成される。 $\Delta z_i'$ のアンサンブル平均はゼロとなることから、Eq. 3.4 が成立する。したがって、 $\langle \Delta z_i \rangle - t$ 曲線の傾きは w を表す。Fig. 3.7a と 3.7b に $N=750$ と $N=2500$ でそれぞれ計算された代表的な $\langle \Delta z_i \rangle - t$ 曲線を示す。細孔内は半径方向の速度プロファイルを得るために 20 個の同心円の円筒状検査体積に分割した。1 番目の検査体積 (1st shell) は細孔中心、20 番目の検査体積 (20th shell) は最外殻であり、 i 番目と $i+1$ 番目の境界の半径は $r_i = (i/20)^{0.5} r_p$ と定義した。初期に重心が $2.5 \leq |z| \leq 3.5$ nm の領域に存在している水分子について平均変位の計算を行い、初期の重心の位置によってそれぞれの検査体積に分類した。ここで、 $2.5 \leq |z| \leq 3.5$ nm において細孔内の水の流れは十分に発達していることが確認されている (詳細は APPENDIX 2 参照)。水分子が初期の検査体積から出た場合でも、平均変位の計算を続行した。それぞれの N についての平均変

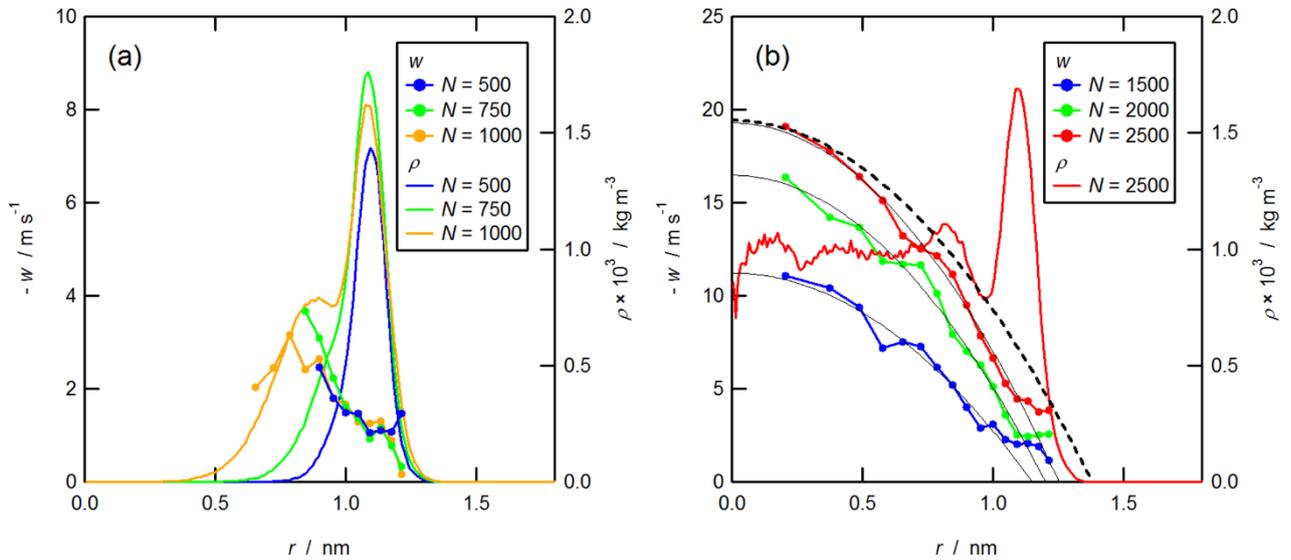


Fig. 3.6. Radial density and velocity profiles of water in a silica mesopore (a) for water films ($N \leq 1000$) and (b) water columns ($N \geq 1500$) at 300 K. The black solid curves show the fitted parabolic curves and the dashed curve shows the parabolic velocity profile predicted by the Lucas-Washburn law using the surface tension and viscosity of bulk water.

位の計算を行う時間領域は、先に述べた数密度プロファイルの計算と同じ時間範囲を用いた。Fig. 3.7に示されるように、 $\langle \Delta z_i \rangle - t$ 曲線は初期の短い時間においては線形に増加し、その後徐々に変化していく。これは、水の自己拡散による半径方向の移動に起因し、時間の経過により水分子が初期に位置していた領域から離れたと考えられる。Fig. 3.7bに示すように $N = 2500$ において 1st と 7th の $\langle \Delta z_i \rangle - t$ 曲線の傾きは時間とともに減少していき、水分子が細孔表面（遅い移動領域）に向かって移動したことが示唆される。一方、15th では時間とともに傾きが増加していき、水分子が細孔中心（速い移動領域）に向かって移動したことが示唆される。そのため、本章では $0 \leq t \leq 5$ ps の時間範囲で $\langle \Delta z_i \rangle - t$ 曲線に直線をフィッティングすることにより、それぞれの領域での局所的な速度を求めた。

平均変位の計算の結果より得られた、液膜 ($N = 500, 750, 1000$) 及び液柱 ($N = 2500$) での局所速度のプロファイルを図 3.6a および 3.6b にそれぞれ示す。液膜の場合 (Fig. 3.6a)、密度プロファイルから $N = 500$ では 1 層目だけの吸着層が形成され、一方、 $N = 1000$ では 2 層目の吸着層が形成された。1 層目における水の平均速度は内側の領域に比べて小さいが、速度はゼロではなく動けることがわかる。また、 $N = 500, 750, 1000$ の 1 層目の吸着層における平均速度プロファイルは良い一致を示した。これより、1 層目の水の可動性は 2 層目の存在に依存しないことが示唆された。水が流れる速さが水分子数の増加により速くなったことは、2 層目以降の吸着層における水の移動によって起因していると考えられる。液柱の場合においても (Fig. 3.6b)、1 層目の平均速度は抑制された。しかしながら、1 層目を除いて速度プロファイルは放物線状となった。Fig. 3.6b に示す実線は、放物線をフィッティングした結果である。この結果はメソポーラスシリカ内部における水の流れは Hagen-Poiseuille 流れとして表現できることを示唆している。平均速度は N の減少に伴って減少したのは、細孔入り口に形成したメニスカスにより水の流れと逆の方向に毛管力が働くためと考えられる。ナノ細孔内の液体の流れが Hagen-Poiseuille 流れのように説明できることは、多くのシミュレーションによる研究によって報告されている。本章で得

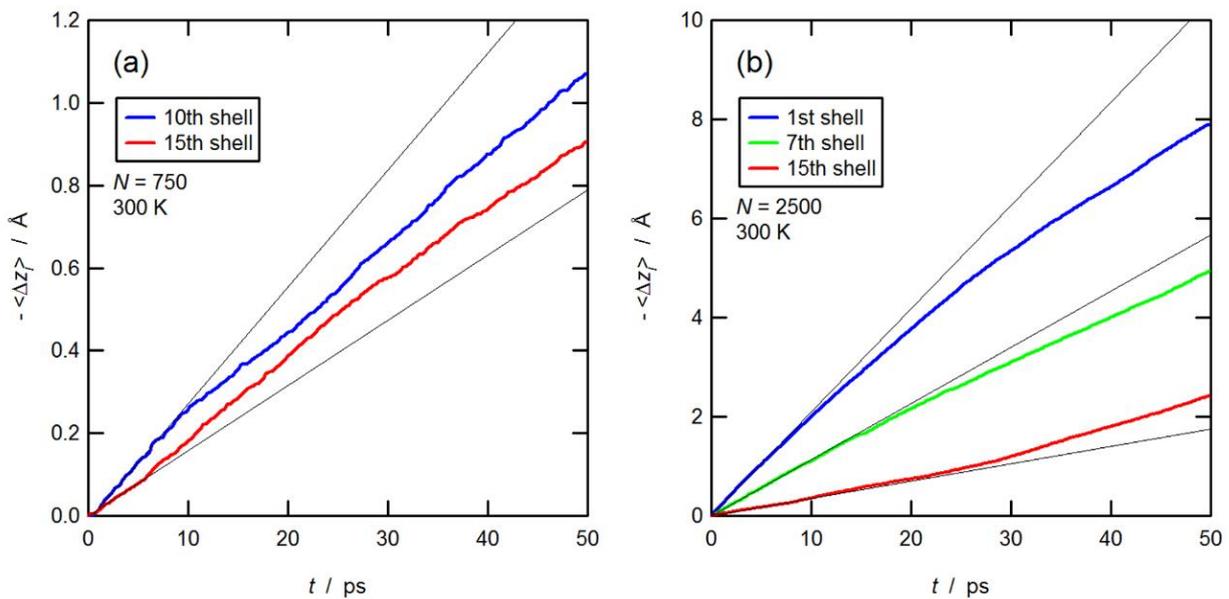


Fig. 3.7. Calculated mean displacement of water molecules as a function of time for (a) $N = 750$ and (b) $N = 2500$. The black solid lines show the lines fit to the $\langle \Delta z_i \rangle - t$ curve at $0 \leq t \leq 5$ ps.

られた結果と同様な放物線の速度プロファイルや密度プロファイルは、シリンダ状シリカ細孔[59]やアモルファスシリカのスリット細孔[34]内を水が流れる系についてシミュレーションを行った研究により報告されている。Lucas-Washburnによると、 t_0 から t_1 までの軌跡の間の平均速度は、 $\bar{w} = (z(t_1) - z(t_0)) / (t_1 - t_0)$ により与えられる。ここで、 $z(t) = \Delta z \times (1 - (k_1 t)^{0.5})$ である。 $N = 2500$ において得られた平均速度は $\bar{w} = -9.71 \text{ m s}^{-1}$ であった。Fig. 3.6bに示す破線は以下の式によって予測された速度プロファイルである： $w(r) = 2\bar{w} \times (1 - (r/r_p)^2)$ 。

z 方向及び r 方向の水の局所自己拡散係数 (D_z 及び D_r) の半径方向プロファイルは、速度プロファイルと同様に、 z 方向及び r 方向の平均二乗変位 ($\langle (\Delta z)^2 \rangle$ 及び $\langle (\Delta r)^2 \rangle$) から計算を行った。先に述べた平均変位と同様に水分子の変位は移流および自己拡散の変位により構成されるため、定常流れ系における z 方向の平均二乗変位は以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle |\Delta z_i|^2 \rangle &= \langle |wt + \Delta z_i'|^2 \rangle \\ &= |wt|^2 + 2wt \langle |\Delta z_i'| \rangle + \langle |\Delta z_i'|^2 \rangle \\ &= \left| \langle \Delta z_i' \rangle \right|^2 + \langle |\Delta z_i'|^2 \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

$\Delta z_i'$ のアンサンブル平均はゼロとなることから、Eq. 3.5が成立する。これより、自己拡散による平均二乗変位の成分 $\langle |\Delta z_i'|^2 \rangle$ は、 $\langle |\Delta z_i|^2 \rangle$ から平均変位の二乗 $| \langle \Delta z_i \rangle |^2$ を減ずることにより得ることができる。Fig. 3.8a と 3.8b は $N = 750$ と $N = 2500$ でそれぞれ計算された代表的な $\langle |\Delta z_i|^2 \rangle - t$ 曲線と $\langle |\Delta z_i'|^2 \rangle - t$ 曲線を示す。破線は $\langle |\Delta z_i|^2 \rangle - t$ 曲線、実線は $\langle |\Delta z_i'|^2 \rangle - t$ 曲線である。 $\langle |\Delta z_i'|^2 \rangle - t$ 曲線は初期の短い時間では線形増加を示すが、その後平均変位と同様に変化していく。そこで、 z 方向の局所的な自己拡散係数はそれぞれの領域の $\langle |\Delta z_i'|^2 \rangle - t$ 曲線に $2 \leq t \leq 5 \text{ ps}$ の時間範囲で直線をフィッティングすることにより求めた。ここで、 $t = 0$ からが選択されなかった理由は、平均二乗変位が 2 ps 程度まで非線形を示すためである。一方、半径方向の水の自己拡散は、 z 方向の流れに関係していないことから、 r 方向の自己拡散係数は $\langle |\Delta r_i|^2 \rangle - t$ 曲線によって計算できると考えられる。ここで、 Δr_i は分子 i が時間 t の間に r 方向に移動する距離である。Fig. 3.9a と 3.9b に $N = 750$ と 2500 でそれぞれ計算された代表的な $\langle |\Delta r_i|^2 \rangle - t$ 曲線を示す。本章では r 方向の局所的な自己拡散係数はそれぞれの領域の $\langle |\Delta r_i|^2 \rangle - t$ 曲線に $2 \leq t \leq 5 \text{ ps}$ の時間範囲で直線をフィッティングすることにより求めた。

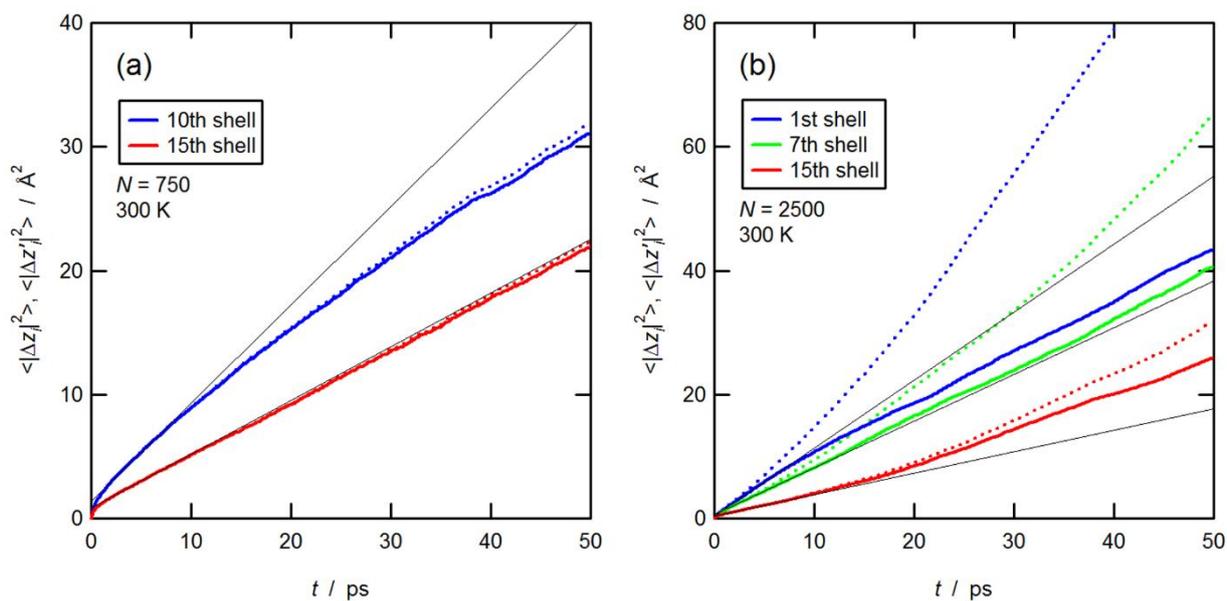


Fig. 3.8. Calculated mean square displacement of water molecules in the z direction as a function of time for (a) $N = 750$ and (b) $N = 2500$. The black solid lines show the lines fit to the $\langle |\Delta z_i|^2 \rangle - t$ curve at $2 \leq t \leq 5$ ps.

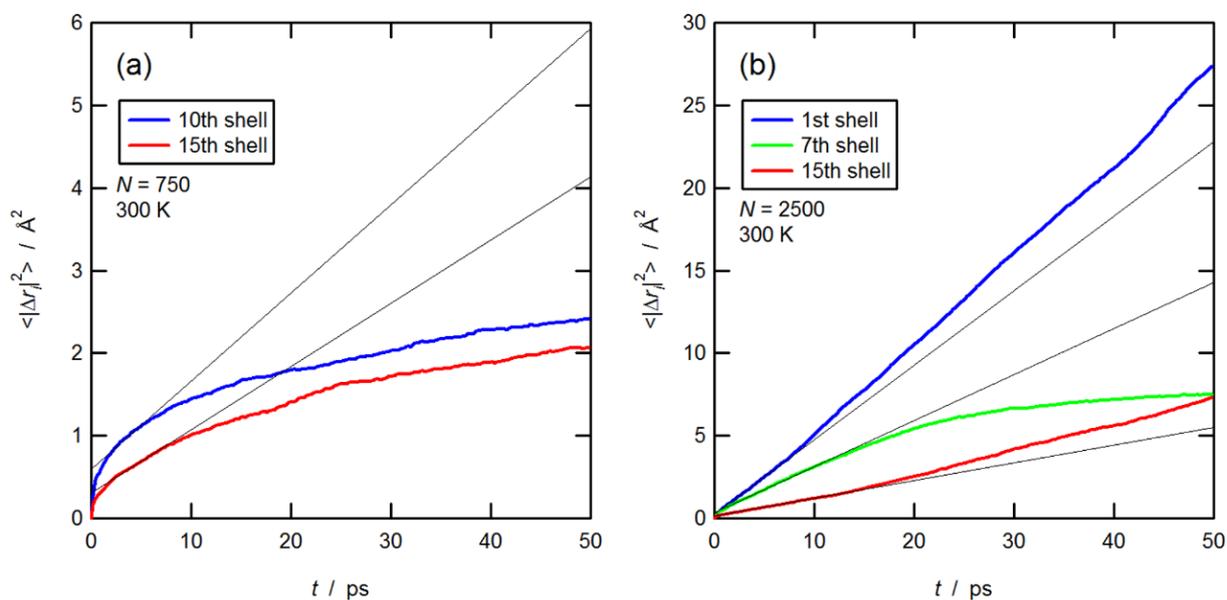


Fig. 3.9. Calculated mean square displacement of water molecules in the r direction as a function of time for (a) $N = 750$ and (b) $N = 2500$. The black solid lines show the lines fit to the $\langle |\Delta r_i|^2 \rangle - t$ curve at $2 \leq t \leq 5$ ps.

平均二乗変位の計算の結果から得られた、 z および r 方向における局所自己拡散係数の半径方向のプロファイルをそれぞれ Fig. 3.10a 及び 3.10b に示す。 z 方向の局所自己拡散係数 D_z は N に依存しない一方で、 r 方向の局所自己拡散係数 D_r は N に依存し、特に、1層目のは N に大きく依存した。1層目の吸着層において、 $N=1000$ と 2500 の D_r は $N=500$ と 750 に比べてより大きくなったことから、2層目の吸着層によって1層目の水の半径方向の可動性が活性化されることが示唆される。Fig. 3.5 に示した非対称な水の数密度プロファイルは、得られた密度、速度、自己拡散係数の半径方向のプロファイルから以下のように説明できる。細孔壁面付近において、遅い速度と小さい自己拡散係数により、局所的な数密度プロファイルは $\Delta z=0$ 付近で鋭い形となる。一方、細孔中心付近においては、速い速度と大きな自己拡散係数により、プロファイルは流れ方向にシフトしたブロードな形となる。これらの局所的な数密度プロファイルを半径方向に細孔内部全てについて積分すると、数密度プロファイルは非対称で流れ方向に幅広い形となる。

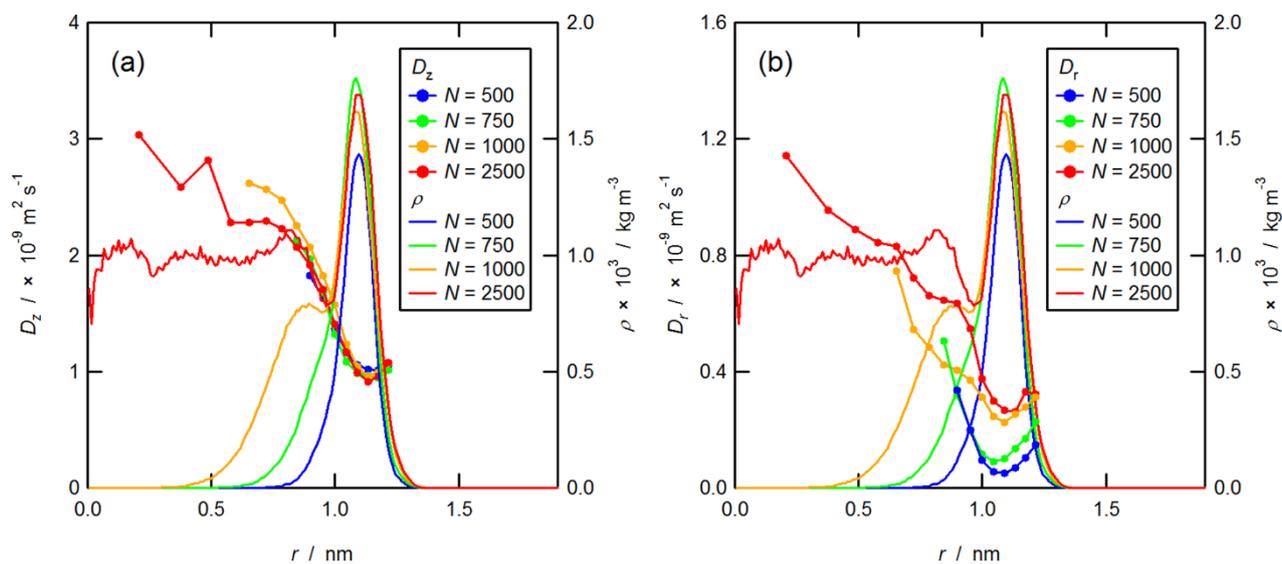


Fig. 3.10. Radial local self-diffusion coefficient profiles of water in the (a) z and (b) r directions at 300 K, along with the radial density profiles of water.

3.3.4 吸着プロセスの緩和曲線

細孔内に吸着された水分子数 N_{in} は、 $|z| \leq z_0$ に存在する水分子数として定義し、それぞれの時間について計算を行った。ここで、閾値 z_0 は細孔入り口の影響を受けないよう定められ、3.5 nm とした。Fig. 3.11 は 300 K における N_{in} の時間発展 ($N_{in}-t$ 曲線)、すなわち、吸着の緩和曲線を示す。吸着の速さは N の増加に伴い速くなった。 $N \geq 2000$ において、 N_{in} は素早く平衡の値に達し、その後一定の値となる。一方、 $N \leq 1500$ では N_{in} はなだらかに平衡の値に近づいていく。我々は、以下の2つの異なる水の吸着メカニズムを考慮した：(1) Lucas-Washburn 則により表現される毛管上昇、(2) Fick の拡散式により表現される拡散。緩和曲線は以下の関数によりフィッティングを行った (APPENDIX 3 参照)。

$$\frac{N_{in} - N_{in_0}}{\Delta N} = \sqrt{k_2 t} \quad (3.6)$$

$$\frac{N_{in} - N_{in_0}}{N_{in_{eq}} - N_{in_0}} = \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n \sin(2\zeta_n z_0 / L_p)}{2\zeta_n z_0 / L_p} \exp(-\zeta_n^2 k_3 t) \right] \quad (3.7)$$

ここで、 N_{in_0} 、 $N_{in_{eq}}$ 、 k_2 、 k_3 はパラメータであり、 $\zeta_n = (\pi/2)(2n-1)$ 、 $C_n = (4 \sin \zeta_n) / (2\zeta_n + \sin(2\zeta_n))$ である。 ΔN は $N = 2500$ の $N_{in}-t$ 曲線において平坦域の値を平均化して求め、1164.6 とした。Eq. 3.6 のフィッティング領域は時刻 $t=0$ から吸着層または液柱の先端が細孔中央付近 ($z=0.75$ nm) に到達するまでとした。一方で、Eq. 3.7 によるフィッティングは $0.5 < N_{in} / N_{in_{eq}} < 1$ の領域で行った。フィッティング領域と、得られたパラメータを Table 3.2 にまとめる。Eq. 3.6 と 3.7 のフィッティングにより得られた曲線を Fig. 3.11 に示す。 $N \geq 2000$ において、 $N_{in}-t$ 曲線は Eq. 3.6 により良くフィッティングされた。一方、 $N = 1250$ と 1500 では、最初の短い時間において $N_{in}-t$ 曲線は Eq. 3.6 により良くフィッティングできたが、平衡に近い領域では逸脱した。Fig. 3.3 に示すように、 $N = 1250$ と 1500 では時間の経過とともに細孔入り口のメニスカスが変形し、 $N = 2000$ では細孔入り口の気液界面がわずかに窪む。この気液界面の変形により、水の流れと反対方向の毛管力が働き、水の吸着が遅くなったと考えられる。 $N = 2000$ では、細孔入り口に形成されたメニスカスの曲率半径は細孔内のメニスカスに比べて十分に大きいため、水の流れの反対方向に働く毛管力は流れ方向に比べて十分小さく、 $N_{in}-t$ 曲線は Eq. 3.6 によりよくフィッティングされた。一方、 $N = 1250$ では細孔入り口のメニスカスの曲率半径は徐々に小さくなり、細孔内のメニスカスと同程度となる。そのため、水の流れと逆方向に働く毛管力は流れ方向の毛管力と同程度になることから、 $N_{in}-t$ 曲線は Lucas-Washburn 則により予測される曲線から逸脱していく。 $N \leq 1000$ においては、吸着層が細孔中央 ($z=0$) に到達するまでは Eq. 3.6 により良くフィッティングされた。また、 $N \leq 1500$ において、平衡状態に近い領域での $N_{in}-t$ 曲線が Eq. 3.7 によって良くフィッティングされたが、全範囲ではフィッティング曲線が一致しなかった。フィッティングの結果から吸着のメカニズムは以下のように示唆される。液柱 ($N \geq 1250$) の場合、Lucas-Washburn 則により表現される毛管上昇が支配的なメカニズムである。 $N = 1250$ と 1500 において細孔入り口に形成したメニスカスは水の吸着速度を遅くする。一方、液膜 ($N \leq 1000$) では、液膜の先頭が細孔中央 ($z=0$) に達するまでは毛管上昇と拡散が観察され、その後は吸着層の不均一な厚さの緩和過程に起因する拡散が支配的なメカニズムである。

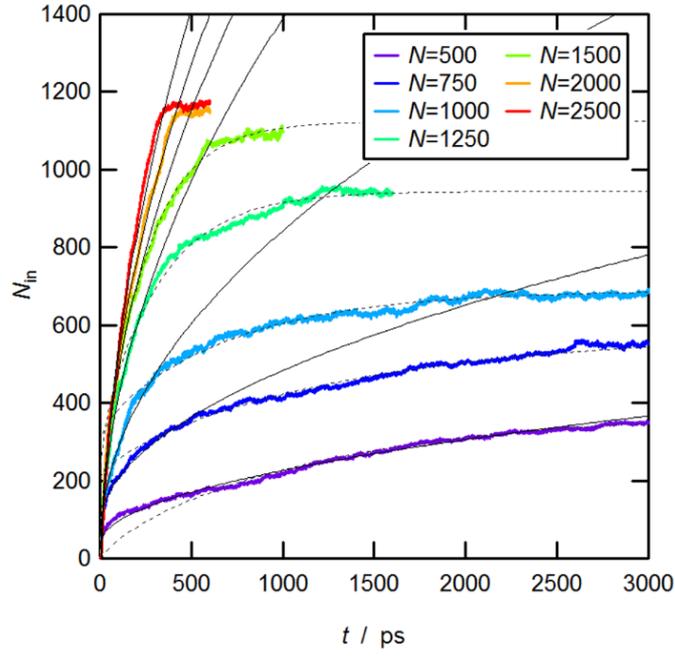


Fig. 3.11. N_{in} - t curves at 300 K. The black solid and dotted curves show the curves fit with Eqs. 3.6 and 3.7, respectively.

Table 3.2. Fitted parameters and fitting ranges for the relaxation curves of water uptake by either the Lucas-Washburn law (Eq. 3.6) (upper) or Fickian diffusion equation (Eq. 3.7) (lower).

	$[t_{start}, t_{end}]$ (ps)	N_{in_0}	k_2 (ps $^{-1}$)
$N = 500$	[0, 2000]	35.1 ± 23.3	$2.70 \times 10^{-5} \pm 4.00 \times 10^{-7}$
$N = 750$	[0, 600]	77.2 ± 39.2	$1.22 \times 10^{-4} \pm 3.77 \times 10^{-6}$
$N = 1000$	[0, 380]	25.9 ± 50.6	$4.92 \times 10^{-4} \pm 9.91 \times 10^{-6}$
$N = 1250$	[0, 260]	-42.0 ± 46.5	$1.51 \times 10^{-3} \pm 1.22 \times 10^{-5}$
$N = 1500$	[0, 220]	-65.1 ± 43.1	$2.18 \times 10^{-3} \pm 1.25 \times 10^{-5}$
$N = 2000$	[0, 190]	-103.2 ± 52.7	$2.78 \times 10^{-3} \pm 2.17 \times 10^{-5}$
$N = 2500$	[0, 160]	-177.5 ± 61.7	$3.73 \times 10^{-3} \pm 3.51 \times 10^{-5}$

	$[t_{start}, t_{end}]$ (ps)	N_{in_0}	$N_{in_{eq}}$	k_3 (ps $^{-1}$)
$N = 500$	[800, 4600]	0.0 ± 0.0	375.9 ± 24.8	$3.36 \times 10^{-4} \pm 3.49 \times 10^{-5}$
$N = 750$	[225, 4200]	213.2 ± 68.4	579.6 ± 13.0	$3.00 \times 10^{-4} \pm 8.12 \times 10^{-5}$
$N = 1000$	[140, 3800]	310.1 ± 86.8	689.5 ± 20.0	$5.66 \times 10^{-4} \pm 2.04 \times 10^{-4}$
$N = 1250$	[130, 1600]	239.5 ± 188.6	944.3 ± 33.3	$1.25 \times 10^{-3} \pm 4.44 \times 10^{-4}$
$N = 1500$	[120, 1000]	56.3 ± 175.1	1123.9 ± 35.2	$1.65 \times 10^{-3} \pm 3.68 \times 10^{-4}$

3.3.5 緩和速度の温度依存性

緩和曲線の温度による依存性を調べるため、275, 325, 350 K おいて同じ NVT -MD シミュレーションを行った。Fig. 3.12 は $N=500, 750, 1000, 2500$ それぞれの N_{in} - t 曲線の温度依存性を示す。前節において述べたように、閾値 z_0 は 3.5 nm とした。全ての N について、水が吸着する速度は温度の上昇に伴って速くなった。吸着の緩和速度を調べるために、 $N=500, 750, 1000$ の N_{in} - t 曲線に Eq. 3.6 及び 3.7 によるフィッティングを行い、 $N=2500$ については Eq. 3.6 によるフィッティングを行った。ここで、 ΔN は $N=2500$ の N_{in} - t 曲線における平坦域の値を平均することにより求め、 $T = 275, 300, 325, 350$ でそれぞれ 1176.8, 1162.3, 1138.6, 1122.1 と定めた。平坦域の N_{in} の平均値は温度上昇に伴って単調減少したのは、

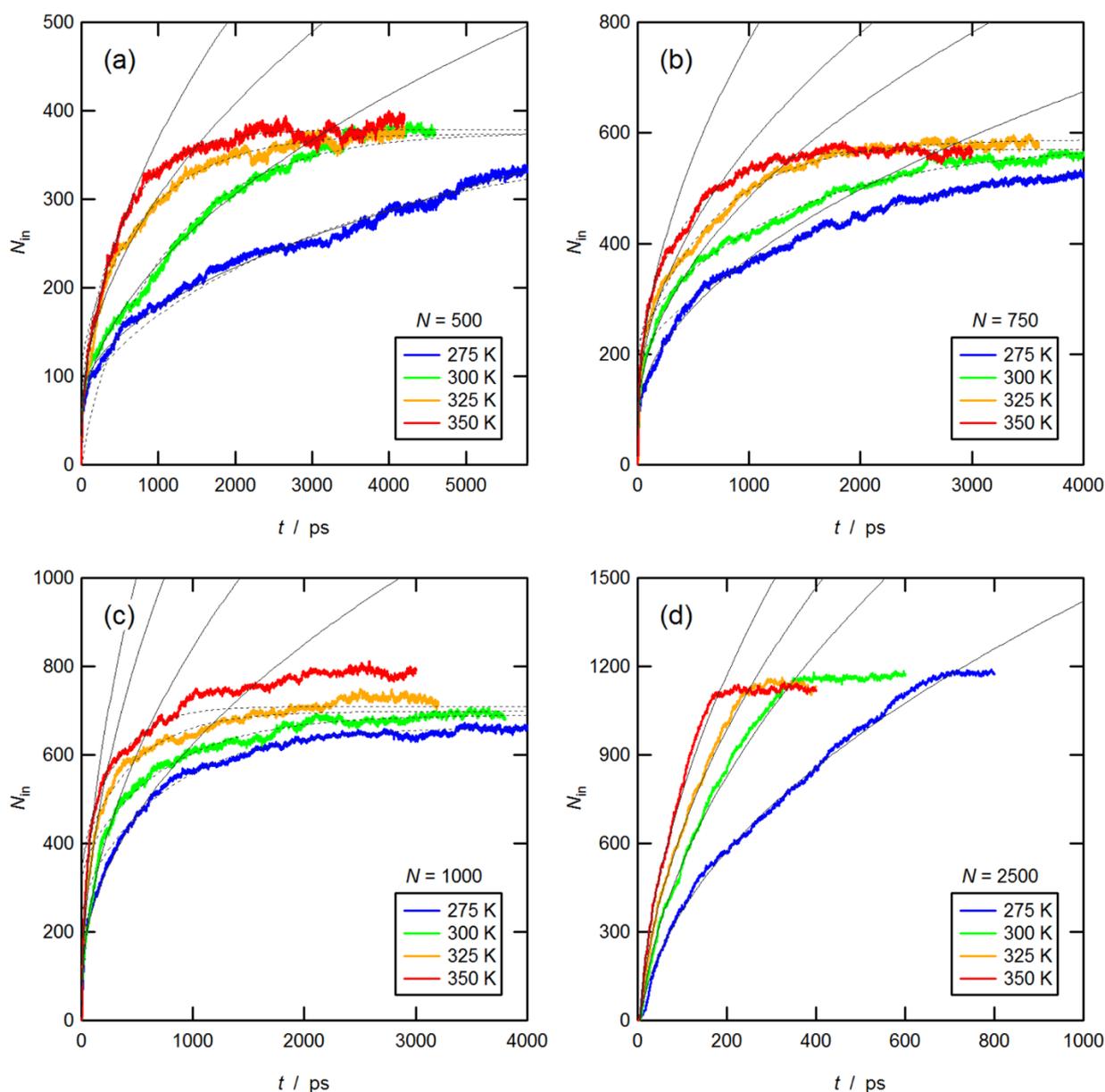


Fig. 3.12. N_{in} - t curves for different T for (a) $N = 500$, (b) $N = 750$, (c) $N = 1000$, and (d) $N = 2500$. The black solid and dotted curves show the curves fit by Eqs. 3.6 and 3.7, respectively.

水の密度が温度の上昇に伴い減少するためである. $T=275, 325, 350$ K についての Eq. 3.6 及び 3.7 のフィッティング領域は先に述べた $T=300$ K と同様とした. ただし, 325 及び 350 K の $N=1000$ については, 吸着過程の途中で細孔内にブリッジが形成され, その時に N_{in} が急に増加する. これらの条件において, Eq. 3.7 のフィッティング領域はブリッジが形成される前の時刻までに制限した. すなわち, 325 K では $t < 2000$ ps, 350 K では $t < 900$ ps とした. Fig. 3.12 に示した実線及び破線は, それぞれ Eq. 3.6 及び 3.7 により得られたフィッティング曲線である. これらの結果から, 液膜 ($N=500, 750, 1000$) の場合, 初期の短い時間範囲のみの $N_{in}-t$ 曲線が Eq. 3.6 によりフィッティングでき, その後の $N_{in}-t$ 曲線は Eq. 3.7 がよくフィットした. 一方, 液柱 ($N=2500$) については, Eq. 3.6 により全体の領域がよくフィットされた.

Fig. 3.13 はフィッティングにより得られた k_2 及び k_3 についての Arrhenius プロットを示す. 2つの異なる吸着メカニズムにおける活性化エネルギー E_{a2} および E_{a3} を見積もるために, k_2 と k_3 の Arrhenius プロットはそれぞれ以下の式によりフィッティングを行った.

$$\ln k_2 = \ln A_2 - \frac{E_{a2}}{RT} \quad (3.8)$$

$$\ln k_3 = \ln A_3 - \frac{E_{a3}}{RT} \quad (3.9)$$

ここで, R は気体定数, A_2 と A_3 はパラメータである. Table 3.3 にそれぞれの N の緩和速度定数について得られた Arrhenius パラメータを示す. フィッティングパラメータの k_2 および k_3 は吸着の緩和速度を示し, k_2^{-1} は毛管上昇において, $(N_{in} - N_{in,0}) / \Delta N = 1.0$ となる緩和時間, 一方 k_3^{-1} は拡散の緩和時間である. ここで, 2つの速度定数の定義が異なることから, k_2 と k_3 の絶対値は直接比較できないことに留意する必

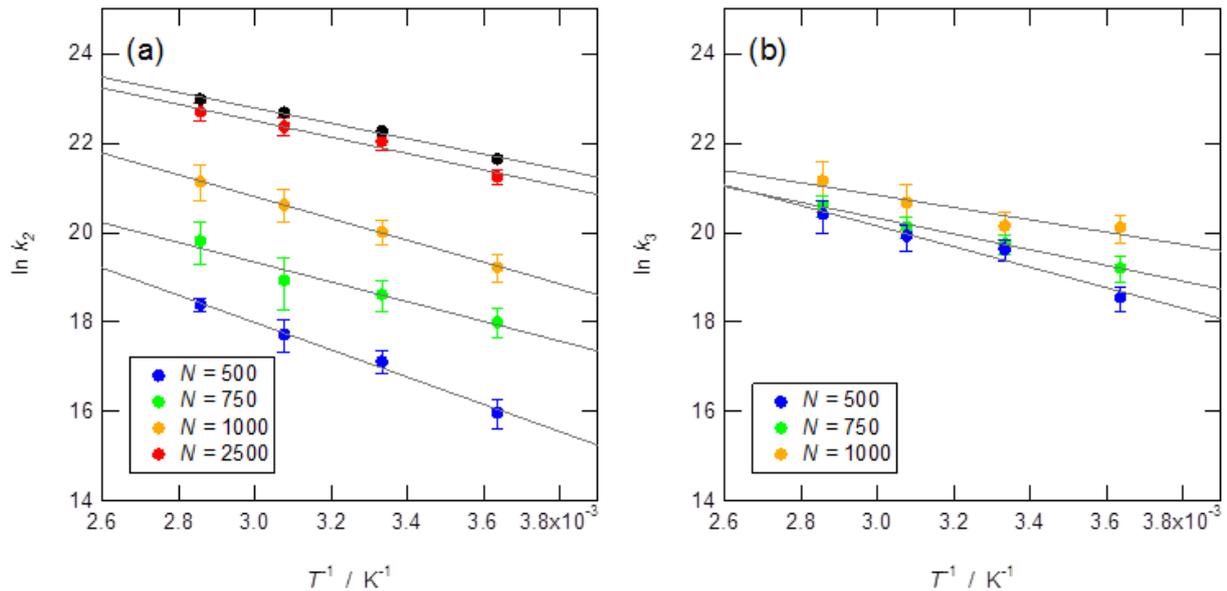


Fig. 3.13. Arrhenius plot for fitted parameters (a) k_2 (Eq. 4) and (b) k_3 (Eq. 5). Black circles show the relaxation rate constant of k_2 predicted by the Lucas-Washburn law using the surface tension and viscosity of bulk water.

Table 3.3. Fitted Arrhenius parameters for the relaxation rate constants of water uptake, k_2 and k_3 .

	E_{a2} (kJ mol ⁻¹)	A_2 (ps ⁻¹)
$N = 500$	25.4 ± 3.36	$6.12 \times 10^0 \pm 1.66 \times 10^0$
$N = 750$	18.3 ± 5.85	$1.88 \times 10^0 \pm 1.65 \times 10^0$
$N = 1000$	20.3 ± 0.69	$1.65 \times 10^1 \pm 5.02 \times 10^{-1}$
$N = 2500$	15.2 ± 3.67	$1.45 \times 10^1 \pm 4.60 \times 10^0$
Predicted	14.3 ± 1.91	$1.37 \times 10^1 \pm 1.52 \times 10^0$

	E_{a3} (kJ mol ⁻¹)	A_3 (ps ⁻¹)
$N = 500$	19.1 ± 5.96	$5.53 \times 10^0 \pm 5.08 \times 10^0$
$N = 750$	14.7 ± 1.28	$1.35 \times 10^0 \pm 8.66 \times 10^{-2}$
$N = 1000$	11.4 ± 6.22	$6.94 \times 10^{-1} \pm 7.11 \times 10^{-1}$

要がある．初期の短い時間の吸着過程について，得られた活性化エネルギー E_{a2} は $15.2 \sim 25.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲にあり， N が増加すると小さくなった．一方，平衡状態に近づく吸着過程では，活性化エネルギー E_{a3} は $11.4 \sim 19.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲であり， N の増加により小さくなった．また， E_{a3} は E_{a2} より小さい値を示し，吸着層内の水が移動するエネルギー障壁はシリカ細孔表面を移動するよりも小さいことが示された．

初期の吸着過程において，Lucas-Washburn 則に従うと，Eq. 3.2 の代わりに以下の式を満たす．

$$(N_{\text{in}} - N_{\text{in},0})^2 = (\Delta N)^2 k_2 t \quad (3.10)$$

ここで， n を水分子の数密度とし，シリンダ状細孔内の水分子数 $\Delta N = 2n\pi R^2 z_0$ を仮定すると， k_2 は $k_2 = k_1 (\Delta z / z_0)^2 = r_p \gamma / 2 z_0^2 \eta$ により与えられる．バルクの水の表面張力と粘性係数を用いて計算した k_2 を Fig 3.13a に黒丸で示す．計算された緩和速度 k_2 は $N = 2500$ で得られた値に近く，温度依存性は良い一致を示した一方，絶対値はわずかに過大評価された．ここで， k_2 の温度依存性を決定するために，バルクの水の表面張力と粘性係数の温度依存性の評価を行う． $275 \sim 350 \text{ K}$ の温度範囲において， $\Delta\gamma/\gamma = (\gamma_{275 \text{ K}} - \gamma_{350 \text{ K}}) / \gamma_{300 \text{ K}} \approx 16.1\%$ ，また $\Delta\eta/\eta \approx 78.0\%$ である[105]．Vargaftik 式[106]によると，この温度領域において水の表面張力は，温度上昇に伴いほぼ線形に減少する．一方，水の粘性係数は温度上昇により急激に減少する．Eyring の式[107]に従うと， $\eta = C \exp(E/RT)$ と表される．ここで， C は定数， E は活性化エネルギー， R はガス定数， T は温度である．SPC/E モデルは表面張力[108]および粘性係数[109]の温度依存性を良く再現することができることから，Arrhenius プロットにおいて， T^{-1} の増加により $\ln k_2$ が線形に減少した支配的な要因は， $N = 2500$ における凝縮した水の粘性の温度依存性であると考えられる．

緩和速度 k_2 が少し過大評価された理由として以下の 3 つが考えられる．(1) シリンダ細孔の半径 R は水力半径でもあり，1 層目の吸着層において水の可動性が抑制されていることから r_p よりも小さくなる．(2) Stokes-Einstein 式によると粘性係数は，拡散係数の逆数に比例する．細孔表面付近における局所的な自

己拡散係数が抑制されていることから、粘性係数はバルクの値よりも大きいことが予測される。(3) Gibbs-Tolman-Koenig-Buff (GTKB) 式[62, 110-112]によると、メニスカスの曲率が大きくなることで、表面張力が増加するため、表面張力はバルクの値よりも大きいと考えられる。

液膜 ($N \leq 1000$) について、水が移動する活性化エネルギーは N が減少すると増加し、 E_{a2} の値は対応する E_{a3} よりも大きかった。初期の吸着過程の活性化エネルギー E_{a2} は水分子間に存在するエネルギー障壁、すなわち、凝縮した水の粘性に関係していると考えられる。細孔表面付近において、シリカ表面と水との間の相互作用によってエネルギー障壁は高くなることから、水分子間のエネルギー障壁はバルクの水よりも大きくなる。また、細孔表面からの距離が離れると共に、相互作用が小さくなるためエネルギー障壁の大きさは減少していく。一方、活性化エネルギー E_{a3} は表面に位置するエネルギー障壁、すなわち、水の表面拡散における拡散係数に関係している。吸着層の気液界面付近におけるエネルギー障壁はシリカ細孔表面よりも小さくなると考えられ、吸着層の厚さが増加するに伴い障壁の高さが減少する。

3.4 第3章のまとめ

本章では、メソポーラスシリカ内に吸着する水の動特性を調べるために、NVT-MD シミュレーションを行い、その結果以下の結論を得た。

水分子数に依存して、細孔表面に沿った液膜または液柱が移動する 2 つの明確に異なる水の吸着メカニズムが現れた。どちらのメカニズムにおいても、初期の短い時間範囲において、凝縮した水が移流と拡散により移動した。液柱では素早く平衡に到達する一方、液膜の場合は、素早い液膜の流れの後に形成した不均一な吸着層厚さの緩和を通して、なだらかに平衡に近づいていく。初期の素早い過程は Lucas-Washburn 則により説明され、また、後半の遅い過程は Fick の拡散法則によって説明できる。

液膜の場合、1 層目の吸着層における水の可動性は水分子数に依存しない。水分子数が増加するに伴って吸着の速度が速くなるのは、2 層目以降における水の移動に起因する。液柱の場合は、半径方向の速度プロファイルが 1 層目を除いて放物線となった。したがって、1 層目を除く細孔内の水の流れは Hagen-Poiseuille 流れのように表現することができる。

それぞれの水分子数について緩和速度定数の温度依存性を調べた。初期の素早い過程および後半の遅い過程において、緩和速度定数は水分子数の増加にともなって増加した。細孔表面から離れることにより水が動きやすくなるため、液膜における水が移動する活性化エネルギーは吸着層の厚さに依存する。一方、液柱の移動に関して、活性化エネルギーは水の粘性によって支配される。

第4章 親水性ナノ細孔から脱着する水の分子動力学

4.1 緒言

ナノスケールの細孔構造を持つ多孔質材料は、触媒や吸着、相分離をはじめとして、光学、エレクトロニクス、バイオなど様々な分野での応用が期待されている。活性炭などの無極性多孔質材料や、シリカやアルミナを始めとする極性多孔質材料は、飽和蒸気圧よりも低い圧力で水蒸気を凝縮させることが可能であることから、空調や様々な工業プロセスにおいて広く応用されてきた。1990年代より、MCM-41[7, 8]やSBA-15[10]を代表とする2~10 nm程度の大きさの細孔を有するメソポーラス材料の合成技術が発展し、メソサイズの均一な細孔径を有し高度に配列された細孔構造を持つ多孔質材料の合成が盛んに行われている。メソサイズの均一な細孔径を持つ多孔質材料への水蒸気吸着現象は、毛管凝縮・蒸発に起因する特定の相対圧力で急激な吸着量の増加・現象を示し、吸着等温線は明確なヒステリシスを伴う相変化のような振る舞いを示すことが知られている[28-30, 61]。メソポーラスシリカは、この特性を利用した次世代の高効率な除湿を可能とするデシカント材料への応用が期待されている。

多孔質材料内部での気液相変化や移動現象は、相分離やフィルタ、センサ、触媒、吸着剤などにおいて重要な役割を果たす。これら多孔質材料のアプリケーションの多くにおいては、細孔内における非平衡の液体の移動や凝縮・蒸発過程が伴っている。メソ細孔への吸脱着過程の動特性については、活性炭へ水蒸気吸着[36-38]や、メソポーラスシリカへのCO₂や揮発性有機溶媒の吸着[39-44]などが実験的に研究され、様々な解釈や動特性モデルの提案が行われている。しかしながら、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着のように細孔表面と吸着質との相互作用が比較的大きな系についての吸着の動特性について実験された例は極端に少ない。Yanagiharaら[45]は、Zrを添加したメソポーラスシリカへの水蒸気吸着について、実験による動特性の評価を行った。その結果、相対圧力を段階的に微小に変化させた場合、吸脱着の緩和時間は毛管凝縮・蒸発の領域で遅くなる。その一方で、相対圧力の変化幅を様々に与えた場合、その幅に応じて吸脱着の緩和曲線が変化することを示し、細孔内での水の移動機構が変化していると推測した。

親水性ナノ細孔内にポアフィリング状態で吸着している水が毛管蒸発により層状吸着に遷移する過程での物質移動を考えると、(1)気液界面からの蒸発及び気相中の移動、(2)細孔内での凝縮した水の移動の2つが考えられる。(1)については、気液界面における凝縮相と気相間での物質移動であり、気液界面の形状によって大きく影響されることが予測できる。脱着過程が進む細孔内に形成される気液界面について簡単に考えると、メニスカスを形成している領域と層状吸着を形成している領域に分けることができる。平衡吸着状態においては、メニスカスの曲率や吸着層の厚さによって気相の平衡圧力が変化する。ナノ細孔内において、これらの平衡圧力と気液界面形状の関係は細孔表面と液体との相互作用に大きく依存することから、蒸発による物質移動は、単に気液界面の形状だけでなく、壁面との相互作用を考慮する必要がある。一方、(2)についても、第3章において示されたように細孔内に形成された吸着層の厚さやメニスカスの曲率など凝縮相の形態によって変化することが予測される。

マクロスケールの毛細管に凝縮した水が蒸発する過程については、連続体理論を用いた解析[113, 114]が行われている。Narayananら[113]は細孔半径が30~500 nmのシリンダ状細孔に閉じこめられた水の蒸発について、静電相互作用とvan der Waalsを考慮して連続体による解析を行い、細孔半径と細孔壁の温

度、気相の飽和度が蒸発の流束を決める重要なパラメータであることを示した。細孔半径が小さくなると、壁面と水との相互作用によってメニスカスの細孔径に対する相対的な表面積が増加し、また分離圧や毛管圧の圧力勾配が相対的により長距離に及ぶことに起因してメニスカスの先頭への水の流れが促進される。その結果、小さな細孔径 (50 nm) において細孔断面積あたりの大きな蒸発量が得られることが示された。

しかしながら、細孔径がメソスケール (2 ~ 10 nm 程度) まで小さくなると、細孔内において示される水の性質はバルクと非常に異なることがよく知られている。このようなナノスケールの空間内での移動現象を明らかにするために分子論的なアプローチは非常に有力なツールである。平面の気液界面[115-120]や微小液滴[121-123]の蒸発過程については分子動力学により広範囲にわたって研究がなされ、また、固体表面との相互作用に起因する分離圧の影響[124]も調べられている。一方、毛管凝縮・毛管蒸発については非常に多くの研究がなされているが、そのほとんどは平衡状態についてのみに着目している。

ナノ細孔内に吸着または閉じこめられた液体が蒸発する動特性について、これまで理論的なアプローチとしては、疎水性細孔に凝縮した液体の自発的な毛管蒸発についての蒸発速度の研究が行われてきた[125-129]。一方、親水性細孔についての分子レベルでのアプローチは非常に限られている。Bucior ら[130]は、壁面分子と液体分子とのポテンシャルの深により濡れ性を変化させた 2 つの平板に閉じこめられた Lennard-Jones 液体について、その蒸発過程を調べている。彼らは、NVT-MD により得たスリット細孔内の気液平衡状態を初期配置として、気相部分に真空空間を追加することで蒸発過程を観察した。また、Monson らはナノ細孔内に閉じ込められた液体について格子ガスモデルを用いた動的平均場理論[131]や動的 Monte Carlo 法[132, 133]により、スリット細孔内への吸脱着過程の動特性を解析している。

親水性ナノ細孔から毛管蒸発する過程を捉えるためには、これまで蒸発の分子動力学による蒸発の計算で適応された温度範囲よりも比較的低温での解析が必要である。それは、ナノ細孔内において、液体の臨界温度は細孔サイズや細孔壁面と液体間の相互作用の強さに大きく依存するためである。Brovechenko ら[32]は細孔壁面と水との相互作用の強さを変えたナノ細孔内における気液共存線を Gibbs Ensemble Monte Carlo シミュレーションにより求め、細孔半径 1.2 ~ 2.0 nm の親水性細孔内の臨界温度は 400 ~ 500 K 程度であることを報告している。したがって、親水性ナノ細孔内に凝縮した水の毛管蒸発の過程を調べるためには、比較的低温について着目する必要がある。しかしながら、気液界面からの蒸発は分子シミュレーションの時間スケールにおいて比較的希少な事象であり、従来の水モデル (SPC/E, TIP4P など) を用いた分子動力学によって取り扱える時間スケールには限りがあることから、毛管蒸発過程を捉えるのは困難である。

分子動力学で解析可能な空間・時間スケールを拡大する有効な手法として、多原子分子、もしくは幾つかの分子集団を 1 つのサイトとして粗略化することにより計算負荷を大幅に低減する手法があり、水分子についても古くから多くの Coarse-grained モデルが提案されている[134, 135]。これらの多くは、凝縮したバルクの水について、その密度や蒸発潜熱、動径分布関数、自己拡散係数などを合わせるようにモデル化されているため、気液界面を含む系に用いることは適切ではない。本章では、Orsi らによって最近開発された ELBA モデル[136, 137]を用いた。ELBA モデルは水分子を一つのサイトで表現し、Lennard-Jones 相互作用サイトに点永久電気双極子を組み合わせたモデルである。このような液体モデルは Stockmayer 液体[138]としてよく知られており、理想化された極性液体として多くの研究がなされているが、ELBA モデルは水の物理量としてパラメータ化されている。また、同様に水を表現するモデルとして、LJ 相互作用

と双極子相互作用に、水素結合を表すため tetrahedral sticky 相互作用を加えた Soft Sticky Dipole (SSD) モデル[139]や、四重極及び八重極相互作用を追加した soft sticky dipole-quadrupole-octupole (SSDQO) モデル[140]などが開発され、密度、蒸発潜熱、自己拡散係数などをよく再現することが報告されているが、気液界面が存在する系について研究した例は未だに報告されていない。また、表面張力をよく表すことができる報告された coarse-grained 水モデルとして、Molinero らによって開発された mW 水モデル[141]がある。mW モデルは Stillinger-Webber (SW) silicon ポテンシャルを基に水分子が単原子分子で表現される。3 体相互作用により水分子同士の水素結合に由来する四面体配位が表されることから、水の構造的な特性や蒸発潜熱、表面張力をよく再現することができる。これまでに、mW 水モデルを用いて、シリンダ状の親水性及び疎水性ナノ細孔への吸着現象[35, 65, 142]、細孔内部での凝固現象[143, 144]についての研究が報告されている。しかしながら、水の自己拡散係数については実験値の 3 倍程度を示すため、動特性を評価するには適切ではない。ELBA 水モデルは、バルクの水の密度、蒸発潜熱、自己拡散係数などをよく再現し、また表面張力の温度依存性も実験値とよく一致することが報告されている[137]。

本章の目的は親水性ナノ細孔に吸着した水が毛管蒸発する過程において、その動特性が何によって決まっているのかを明らかにし、また細孔表面と水との親和性による影響を評価することである。ナノ細孔内に閉じこめられた液体について報告している Stockmayer 流体を用いた先行研究[145,146]では、細孔壁面もしくは細孔粒子と液体との相互作用を分子間相互作用のみにより与えている。しかしながら、シリカゲル、メソポーラスシリカなどの親水性表面への水蒸気吸着において、表面官能基の密度の極性は、その吸脱着過程に非常に大きな影響を及ぼすことから、細孔表面と水との間の極性による相互作用は重要なパラメータである。そこで、本章では、単純なアモルファス構造を持つシリンダ状の親水性ナノ細孔薄膜として、ELBA 水モデルにより構成される細孔をモデル化した。すなわち、バルクの液体で得られた瞬間的な配位を切り抜くことによりシリンダ状のナノ細孔薄膜を得た。細孔壁分子は隣接する分子間で調和振動子相互作用により初期配置付近での並進振動のみが許され、双極子の回転運動は固定された。細孔壁分子と水分子間には ELBA ポテンシャルが与えられ、細孔壁分子の双極子モーメントの大きさと、LJ ポテンシャル深さを変えることによって、親和性を変えた細孔をモデル化した。このような細孔のモデル化の手法は Molinero らの mW 水モデルでも同様に行われている[35, 142, 144]。彼らは、mW 分子により構成される細孔壁分子を調和振動子により固定し、また、細孔の親和性を変えるために細孔壁分子と水分子間の mW ポテンシャルにおいて 2 体ポテンシャルの強さと、水素結合に起因する四面体配位を表す 3 体ポテンシャルの強さを変えることによって様々な親和性の細孔表面をモデル化した。また、細孔分子の双極子を変えることによって親水性を変化させた壁面のモデル化は、シリカの原子モデルを用いた系についても行われている。Debenedetti ら[147, 148]はシリカ表面のシラノール基の双極子モーメントの大きさをスケールリングすることにより、親水性の異なる表面をモデル化している。

本章では、coarse-grained ELBA 水モデルを用い、長時間スケールである蒸発現象について分子動力学によりアプローチする。まず、パラメータを変えてモデル化した細孔表面と ELBA 水モデルとの親和性を、平板への液滴の接触角や吸着等温線により評価しポテンシャルの妥当性を確かめ、続いて、親水性ナノ細孔薄膜へのポアフィリング吸着状態を初期条件として、真空中への脱着過程を MD シミュレーションにより観察した。気液界面の形状とともに変化する水の蒸発および移動の機構を解析し、毛管蒸発過程における細孔内での水の移動現象を明らかにすることを目的とする。

4.2 計算方法

4.2.1 ELBA 水分子モデル

本章では、先に述べたように、水のモデルに Orsi ら[136, 137]により近年開発された ELBA ポテンシャルを用いた。ELBA モデルにおいて、水分子は点永久電気双極子モーメントを重心に持つ一つの相互作用サイト (coarse-grained 分子) として表現される。分子 i, j 間の総ポテンシャルエネルギー U_{ij} は、Lennard-Jones 項と電気双極子項の和によって以下のように与えられる。

$$U_{ij}^{\text{ELBA}} = U_{ij}^{\text{LJ}} + U_{ij}^{\text{dip}} \quad (4.1)$$

このように Lennard-Jones サイトと双極子を組み合わせたモデルは Stockmayer ポテンシャルとして知られている。ELBA モデルでは“Shifted-force”型のポテンシャル関数を用いることにより、両方のポテンシャル及びその傾きがカットオフ距離において滑らかに 0 に漸近する。Lennard-Jones 項において、“Shifted-force”型のポテンシャル関数は Stoddard と Ford[149]により提案された以下の式で与えられる。

$$U_{ij}^{\text{LJ}} = 4\varepsilon \left\{ \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \left[6 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 3 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^2 - 7 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + 4 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right\} \quad (4.2)$$

ここで r_{ij} は粒子 i と j との距離、 r_c はカットオフ距離であり、 σ と ε は Lennard-Jones パラメータである。一方、電気双極子項については、古典的静電相互作用モデルを“Shifted-force”型に修正して以下のように与えられる。

$$U_{ij}^{\text{dip}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left[1 - 4 \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^3 + 3 \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^4 \right] \left[\frac{1}{r_{ij}^3} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - \frac{3}{r_{ij}^5} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] \quad (4.3)$$

ここで、 ε_0 は真空の誘電率、 $\boldsymbol{\mu}_i$ は粒子 i の点電気双極子モーメントベクトル、 \mathbf{r}_{ij} は分子 i と j 間のベクトル ($\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$) である。本章で与えた ELBA 水モデルのポテンシャルパラメータ及び、質量 m 及び主軸慣性モーメント I を Table 4.1 にまとめた。

Table 4.1. The parameters of the coarse-grained ELBA water model[137].

ε	0.55 kcal mol ⁻¹	$r_c / \text{\AA}$	12.0 \AA
σ	3.05 \AA	m	18.0 g mol ⁻¹
μ	2.6 D	I	30.0 g \AA mol ⁻¹

Table 4.2. Potential parameters, contact angles, isosteric heat of adsorption for three different pore model.

	ε_{wp} kJ mol ⁻¹	μ_p D	Contact angle deg	Q_{st} kJ mol ⁻¹
Pore 1	0.50	2.0	45.5	~42
Pore 2	0.55	2.6	0	~55
Pore 3	0.80	4.0	0	~88

4.2.2 親水性ナノ細孔薄膜モデル

細孔薄膜モデルはバルク液体の水の構造を基にして、細孔半径 $r_p = 1.4$ nm、薄膜厚さ $L_p = 10.0$ nm の親水性ナノ細孔薄膜モデルを以下のように作成した。大きさ $4.0 \times 4.0 \times 11.2$ nm³ のシミュレーションセル内に配置された $N = 6000$ の ELBA 水分子 (300 K, 1 atm のバルクの水の密度に対応している) について 300 K の NVT-MD を 1 ns 行い平衡状態の液体の配置を得る。得られた配置において、任意に選択された z 軸を中心として r_p 以内に存在する分子を取り除き、シリンダ状を得る。続いて、任意に選択された xy 平面から $\pm L_p/2$ より外に存在する分子を取り除き、薄膜とする。最後に z 方向のシミュレーションセルを 30.0 nm に拡大し、細孔薄膜はセルの中央に配置した。細孔壁分子は、近接する分子間に調和振動子相互作用を与えることにより、初期位置付近での並進振動のみを許した。すなわち、初期配置にて近接する分子間 ($r_{ij}^0 < 3.5$ Å) の相互作用を以下のように与えた。

$$U_{ij}^{HB} = K(r_{ij} - r_{ij}^0) \quad (4.4)$$

ここで、結合定数 K は 50 kcal mol⁻¹ Å² とした。また、壁分子の双極子モーメントは初期の配向に固定した。細孔壁面の粒子と水分子間の相互作用には、ELBA ポテンシャルを用い、細孔壁分子と水分子間の Lennard-Jones ポテンシャルの深さ ε_{pw} および細孔壁分子の電気双極子の大きさ μ_p を変えることによって、水との相互作用の強さが異なる 3 つのナノ細孔薄膜 (Pore1, 2, 3) をモデル化した。Table 4.2 に細孔モデルとパラメータを示す。

4.2.3 ポテンシャルモデルの妥当性及び吸着特性の評価

水の構造を元にした細孔薄膜モデルと ELBA 水モデルの妥当性を調べ、また、ポテンシャルパラメータが異なる細孔壁面と水との親和性を評価するために、平板上に接触する液滴の接触角、細孔内に吸着された水の構造的・動的性質、及び吸着等温線を調べた。

まず、接触角を調べるために、平板上に接触する液滴の NVT-MD シミュレーションを行った。細孔薄膜モデルと同様に 300 K, 1 atm における平衡状態のバルク水の配置から $20.0 \times 20.0 \times 1.0$ nm³ の平板を作成し、大きさ $20.0 \times 20.0 \times 20.0$ nm³ の立方体シミュレーションセルの底面に配置した。続いて、300 K において 3000 個の ELBA 水分子により形成される液滴を NVT-MD シミュレーションにより計算し、平板の上面に近接して配置する。平板に液滴が接触し平衡に至るまでの 10 ns と、その後水の密度分布を求める

ための 1 ns の NVT-MD シミュレーションを行った。NVT-MD において、全粒子の運動の時間積分には速度ベルレ法[77]を用いられ、時間刻みは 5.0 fs とした。細孔壁面分子の温度のみを Langevin 熱浴により 300 K に制御し、熱浴の時定数は 0.5 ps^{-1} とした。周期境界条件を x , y 方向に適応し、鏡面反射条件を z 方向に適応した。

続いて、細孔薄膜モデルに吸着した水の構造的・動的性質を評価するために、前節で作成した細孔薄膜モデルに平衡吸着した水の NVT-MD シミュレーションを行い、半径方向の密度と自己拡散係数の計算を行った。ポアフィリングの吸着状態を得るために、Pore 1, 2, 3 それぞれに 2100, 2300, 2600 個の水分子をセル内にランダムに配置し、平衡緩和のための 2 ns と、その後の解析のための 1 ns の NVT-MD シミュレーションを行った。温度制御は、Langevin 熱浴によって細孔壁分子の温度のみを温度 T に制御した。また、全方向に周期境界条件を適応した。

最後に、それぞれの細孔薄膜モデルへの吸着特性を評価するために、GCMC シミュレーションにより吸着等温線の計算を行った。吸着過程では空の細孔薄膜モデルを初期配置として化学ポテンシャル μ を段階的に増加させた。飽和に達した後に脱着過程を開始し、 μ を段階的に減少させた。 i 番目に得られた平衡配置は、 μ を少し変化させた $i+1$ 番目の初期配置として用いた。水分子に対して並進、回転、挿入、削除の 4 種類の試行を行った。それぞれの吸着状態について平衡吸着状態の配置を得るために、1 つの水分子につき 4.0×10^5 回以上のこれら 4 種類の試行を行った。その後、吸着された水分子の数を調べるため、それぞれの水分子に 6.0×10^4 回以上の試行を行った。ここで、並進及び回転の試行は受諾率が 0.5 になるように調整した。一方、挿入と削除の許諾率は吸着状態に依存し、平衡吸着状態では 0.005 – 0.01 の範囲である。計算時間を短縮化するため、細孔壁分子は初期位置に固定した。化学ポテンシャル μ は理想化学ポテンシャル μ^{id} と過剰化学ポテンシャル μ^{ex} の和により与えた。理想化学ポテンシャルは線形分子の回転分布関数を含んだ以下の式で表される。

$$\mu^{\text{id}} = kT \left[\ln(n\Lambda^3) - \ln\left(\frac{8\pi^2 I_w kT}{\sigma h^2}\right) \right] \quad (4.5)$$

n は水分子の数密度であり、 $n = N_{\text{in}} / V_{\text{eff}}$ により与えられる。ここで、 N_{in} は細孔内に吸着された水分子数 ($|z| \leq L_p/2$ に存在する水分子数)、 V_{eff} は有効吸着体積であり $V_{\text{eff}} = 2\pi r_p^2 L_p$ と定めた。また、 k はボルツマン定数、 Λ は熱 de Broglie 波長、 σ は対称数 (ELBA 水モデルのように対称な線形分子は 2)、 I_w は ELBA 水モデルの慣性モーメント、 h は Plank 定数である。

4.2.4 真空へ脱着する動特性

本章では、親水性ナノ細孔薄膜モデルに吸着した水が真空へ脱着する動特性を MD により調べる。Pore 1, 2, 3 それぞれに 2100, 2300, 2600 個の水分子をセル内にランダムに配置し、温度 T におけるポアフィリングの吸着状態を NVT-MD により計算した。平衡状態を得るために 5 ns の計算を行い、周期境界条件は全方向に適応した。ここで、それぞれの Pore に初期に与えられた N は、100 個ごとに N を変えた緩和計算を行った結果得られた平衡状態のスナップショットから計算される密度等高線図より気液界面を求め、細孔入口付近の気液界面が平面となる最小の N として定めている。続いて、得られた平衡吸着状

態を初期配置として、真空中に脱着する緩和過程を非平衡 MD によりシミュレーションした。ここで、脱着して気相に飛び出した水分子をすべて削除することにより真空中への蒸発過程を模擬している。すなわち、 z 方向の周期境界条件を取り除き、水分子が $z=0.5$ または 29.5 nm を超えた場合にその水分子を削除した。このように、真空への蒸発の計算として境界を通る蒸気分子を全て削除する境界条件は、多くの研究で行われている[115, 150]。MD 計算において、全粒子の運動の時間積分には速度ベルレ法[77]が用いられ、時間刻みは 5.0 fs とした。細孔壁の温度は Langevin 熱浴により温度 T に制御され、熱浴の時定数は 0.5 ps⁻¹ とした。

4.3 結果と考察

4.3.1 親水性細孔モデルへの吸着特性

4.3.1.1 吸着された水の構造的・動的性質

モデル化した 3 つのナノ細孔薄膜モデルに吸着する水が示す構造的・動的性質を調べるために、平板への液滴の接触角、ナノ細孔内の密度及び自己拡散係数のプロファイルの評価を行った。

初めに、接触角を評価するために、平板上で平衡状態に達した液滴の気液界面プロファイルの計算を行った。気液界面は、時間・空間平均された水の密度が液滴の重心を中心軸とした軸対称であると仮定し、 r - z 平面の密度等高線図においてバルクの半分の密度を示す位置を気液界面として定義した。Fig. 4.1 に平衡状態における平板上に接触した液滴の気液界面プロファイルを示す。Pore 2 および 3 において、平衡状態に到達すると気液界面は完全な平面となり、接触角はゼロであった。一方、pore 1 の気液界面は円弧形を示した。接触角を求めるため、得られた r - z 曲線に以下の楕円関数によりフィッティングを行った。

$$z = (z_0 + b) \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} + b \quad (4.6)$$

ここで、 z_0 は $r=0$ における気液界面の位置、 a 、 b はフィッティングパラメータである。フィッティングは、細孔表面付近に形成される吸着層（先行液膜）の領域を除くため、 $r=0$ から r - z 曲線の変曲点までの区間を用いた。Fig. 4.1 に示した実線は Eq. 4.6 によるフィッティング結果であり、 $z=0$ における接触角は 45.5° であった。計算の結果得られた接触角は Table 4.2 にまとめる。

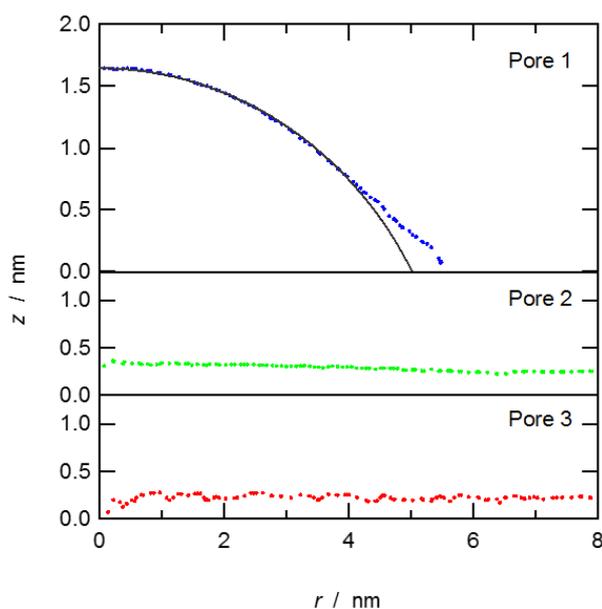


Fig. 4.1. Vapor-liquid interfaces of water droplet on the plane surface. The black solid curve shows fitted curve by Eq. 4.6.

続いて、ナノ細孔内に吸着された水の半径方向の密度及び自己拡散係数のプロファイルの計算を行った。局所的な自己拡散係数を求めるために、細孔内を 20 個の同心円の円筒状領域に分割した。ここで、それぞれの領域の境界の半径は、全ての円筒状領域の体積が等しくなるように決定している。水分子は初期の位置によりそれぞれの領域に分類し、平均二乗変位の計算を行った。水分子が初期の領域から出た場合においても、平均二乗変位の計算は続けた。局所的な自己拡散係数はそれぞれの領域で得られた平均二乗変位の $2 \leq t \leq 5$ ps 時間範囲に直線をフィッティングすることで求めた。Fig. 4.2a と 4.2b に得られた細孔内の密度、局所的な自己拡散係数についての半径方向のプロファイルを示す。Fig. 4.2a より、全ての密度プロファイルは、細孔表面付近での明確な吸着層の形成を示し、細孔中心付近でバルクの密度に近づく。吸着層が示す密度のピーク位置は Pore に依存し、 ϵ_{wp} と μ_p が大きくなるに伴って細孔壁面に向かってピークの位置がシフトした。細孔壁分子の持つ電気双極子の大きさに依存した壁面付近での密度プロファイルのシフトは、Castrillo らにより報告されたスケールされた双極子モーメントを持つシラノール基を持つスリットシリカ細孔内の水についてのシミュレーションの結果でも示されている[148]。一方、自己拡散係数のプロファイルについては、Fig. 4.2b に示すように細孔中心付近では 300 K におけるバルクの水の系について計算された自己拡散係数の値 D_{bulk} に近いが、細孔壁面に向かって自己拡散係数は小さくなっていく。この、壁面付近での水の自己拡散係数の抑制は Pore に依存し、 ϵ_{wp} と μ_p が大きくなるに伴って細孔表面付近の水分子の並進運動はより拘束されていることが示された。

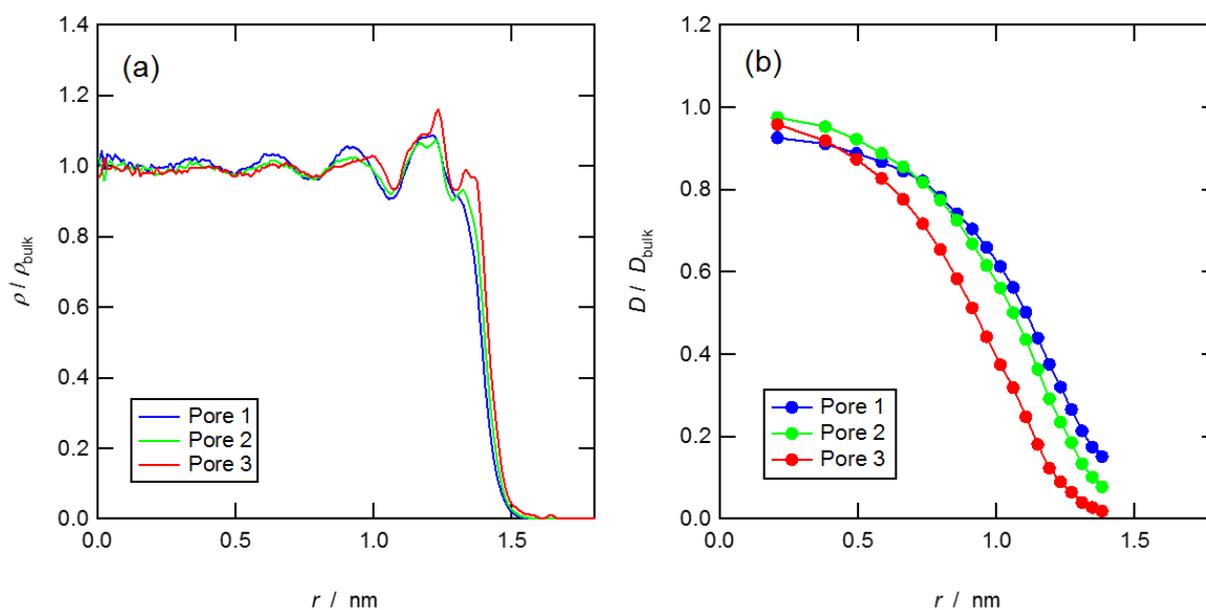


Fig.4.2. Normalized density and local self-diffusion coefficient of water adsorbed on the Pore 1, 2 and 3 along radial direction at 300 K.

4.3.1.3 吸着等温線と吸着熱

Fig. 4.3a に 350 K の GCMC シミュレーションにより得られた化学ポテンシャル μ に対するナノ細孔薄膜に吸着した水分子数 N_{ads} の変化 ($N_{\text{ads}}-\mu$ 曲線) を示す. N_{ads} は気相空間の水分子を除くため, $8.0 \leq z \leq 22.0$ nm に位置している水分子数と定めた. また, 第 2 章と同様に, N_{ads} を細孔内部へ吸着した水分子数 N_{pore} と細孔上下表面へ吸着する水分子数 N_{surf} に分類することにより, 細孔内部への吸着量を吸着等温線としてみなすことができる. ここで, $10.0 \leq z \leq 20.0$ nm に位置している水分子数を N_{pore} , $8.0 \leq z < 10.0$ nm 及び $20.0 < z \leq 22.0$ nm に位置している水分子数を N_{surf} として定義している. Fig. 4.3b および 4.3c に分割された $N_{\text{ads}}-\mu$ 曲線, すなわち化学ポテンシャル μ に対する細孔内部の水分子数の変化 ($N_{\text{pore}}-\mu$ 曲線) および細孔上下表面の水分子数の変化を示す. すべてのモデルにおいて, 吸着等温線 ($N_{\text{pore}}-\mu$ 曲線) は明確なヒステリシスを伴う V 型を示した. 親和性が強くなるにつれて毛管凝縮・蒸発が起きる μ が共に小さくなり, また, 層状吸着過程における吸着量が増加した. このような傾向は, Coarse-grained モデルを用いてモデル化したシリンダ状ナノ細孔[35]や異なる OH 基表面密度を持つアモルファスシリカのスリット細孔[34]への水蒸気吸着のシミュレーションによって得られている. また, 第 2 章において示されたように, $N_{\text{surf}}-\mu$ 曲線は脱着過程でヒステリシスを示さず, 上下表面への吸着量は化学ポテンシャルの一価関数であることが示された.

また, 細孔表面への吸着特性を評価するために, 吸着熱 (isosteric heat of adsorption: Q_{st}) の計算を行った. 吸着熱は吸着過程における μ について GCMC シミュレーションの結果得られた N と全ポテンシャルエネルギー U を用いて, 以下のように定義される.

$$Q_{\text{st}} = RT - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4.7)$$

ここで, $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す. Fig. 4.3d に計算の結果得られた吸着熱と N_{ads} の関係を示す. どの Pore でも, N_{ads} が多いときに Q_{st} は 350 K におけるバルクの水の蒸発潜熱 (41.7 kJ mol^{-1}) に近い値を示した. これは細孔内部に十分な水分子数が吸着していることにより, 壁面から受ける相互作用の影響が小さくなり, 水同士の間相互作用が支配的となっているためと考えられる. 一方, N_{ads} の減少に伴い, Q_{st} は上昇し, それぞれの Pore で異なる値に近づいていく. $N_{\text{ads}} \sim 50$ における Q_{st} の値は Pore 1 では水と同程度であるに対して, Pore 2, 3 ではそれぞれ ~ 55 , $\sim 88 \text{ kJ mol}^{-1}$ であった. Pore 2 の細孔分子-水間に与えているポテンシャルは水同士と同じであるが, Q_{st} はバルクの水の蒸発潜熱よりも $\sim 25\%$ 程度大きな値を示した. この結果は mW モデルにより水と細孔壁面とのポテンシャルを水同士と等しくした場合に得られた吸着熱と似ている. 一方, Pore 3 は水同士よりも強い相互作用により, Q_{st} はバルクの値の 2 倍程度を示した. 低い表面被覆率における $80 \sim 90 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度の吸着熱は Vycor ガラス[27]やシリカスリット細孔[49]への水吸着のシミュレーションにより示されている.

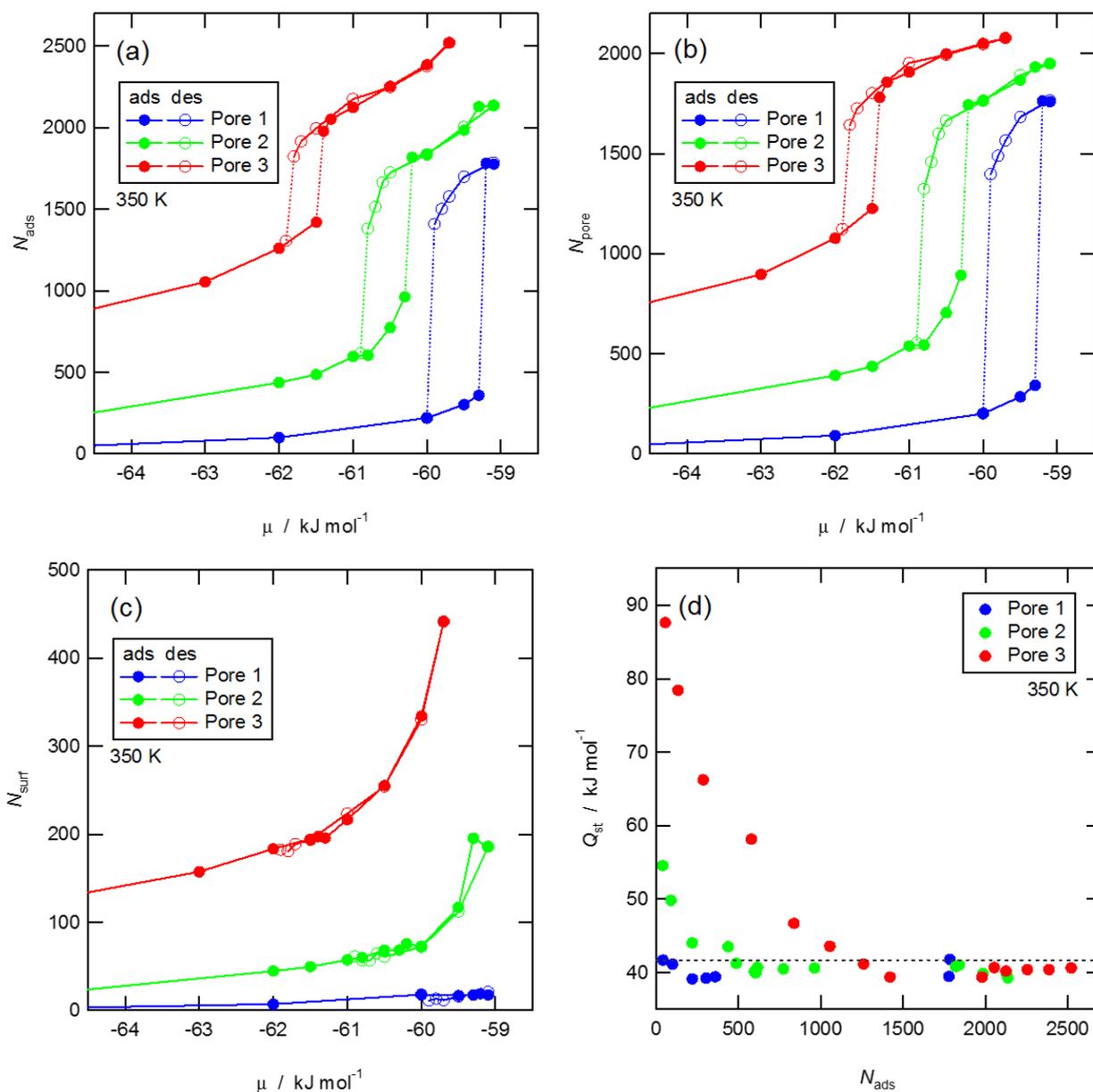


Fig. 4.3. (a) Chemical potential of water .vs. number of adsorbed water molecule ($N_{\text{ads}}-\mu$ curves), (b) chemical potential of water .vs. number of adsorbed water molecule in the pore ($N_{\text{pore}}-\mu$ curves), (c) chemical potential of water .vs. adsorbed water molecule on the upper and lower surface ($N_{\text{surf}}-\mu$ curves) and (d) number of adsorbed water molecule .vs. isosteric heat of adsorption ($Q_{\text{st}}-N_{\text{ads}}$ curves) at 350 K.

4.3.2 真空への脱着過程

4.3.2.1 脱着過程の可視化

真空への脱着のプロセスを可視化するために、水の密度等高線図より定める気液界面プロファイルの時間発展を計算した。時刻 t における密度等高線図は、細孔内の水の密度が z 軸を中心として軸対象に分布していると仮定し、 $t-0.1 \sim t+0.1$ ns の時間範囲について水の密度を空間及び時間平均することによって計算を行った。ここで、気液界面は時間平均された水の密度がバルクの半分の密度の半分を示す位置として定義している。Fig. 4.4 に 350 K における 5 ns ごとの気液界面プロファイルの時間発展を示す。全ての Pore において、最初の 25 ns までの時間範囲で平坦な気液界面が蒸発の進行と共に窪み、細孔入り口付近にメニスカスを形成する。その後、メニスカスの曲率が一定に保たれたまま細孔内の液柱が収縮していく。Pore1 では細孔内でブリッジが解消されるまでメニスカスの後退のみが観察され、明確な吸着層は得られなかった。この時、液柱は細孔上部に偏って収縮していき、細孔内で不均一な分布となった。一方、Pore 2, 3 ではメニスカスの細孔内部への後退とともに、細孔表面に吸着層が形成された。Pore 3 ではブリッジが解消された後も明確な 1 層目の吸着層が確認できる。また上下表面においても、Pore 3 では 1 層の明確な吸着層が形成されている。ブリッジが解消される時間は pore によって異なり、Pore 1 では 95 ns まで細孔内にブリッジが形成されているが、Pore 2 では 75 ns、Pore 3 では 60 ns にてブリッジが解消され層状吸着状態に遷移している。これ以降、本章ではメニスカス曲率が一定で液柱が収縮していく過程、すなわち、Pore 1, 2, 3 でそれぞれ 25~95, 25~75, 25~60 ns の時間範囲を毛管蒸発過程と呼ぶ。

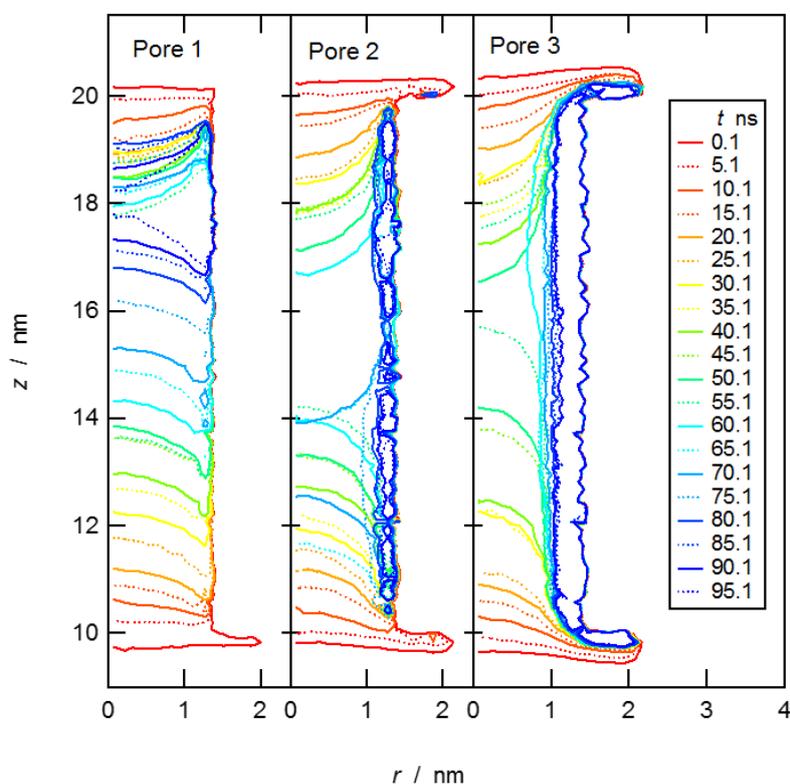


Fig. 4.4. The time evolution of vapor-liquid interface profiles.

脱着過程の速さを評価するために、細孔に吸着されている水分子数 N_{ads} の時間変化の計算を行った。Fig. 4.5a は 350 K における N_{ads} の時間発展 ($N_{\text{ads}}-t$ 曲線)、すなわち脱着の緩和曲線を示す。どの Pore においても $N_{\text{ads}}-t$ 曲線の変化は同じような傾向を示した。脱着過程の初期において、 $N_{\text{ads}}-t$ 曲線の傾きは ~ 25 ns にかけて徐々に緩やかになり、その後直線的に減少する。気液界面の時間発展から、初期の傾きの変化はメニスカス曲率が増加している過程であり、その後の直線領域は、曲率が一定のメニスカスを形成したまま液柱が収縮している毛管蒸発過程に対応している。Fig. 4.5a に示した黒の実線、点線及び破線はそれぞれ Pore 1, 2 及び 3 における毛管蒸発過程の時間範囲に直線をフィッティングした結果である。細孔内のブリッジが解消されて層状吸着に移行する時間、すなわち毛管蒸発過程の終了点における吸着量 N_{ads} は Pore によって大きく依存している。また、それ以降の吸着層厚さが薄くなる過程において、 $N_{\text{ads}}-t$ 曲線の傾きは徐々に緩やかになり、Pore に依存してある値に近づいていく。この Pore による層状吸着領域での違いは、Pore の親和性によって細孔表面に形成される吸着層厚さが異なるためであり、親和性が大きいほど細孔表面に強く水分子が吸着されるため細孔内に残る水分子数は多くなる。

脱着過程の速さを評価するために、 $N_{\text{ads}}-t$ 曲線の傾き dN_{ads}/dt の計算を行った。ここで、時刻 t における dN_{ads}/dt は、 $t-5 \sim t+5$ ns の時間範囲について $N_{\text{ads}}-t$ 曲線にフィッティングした 2 次曲線の微分により求めた。Fig. 4.5b に 350 K における dN_{ads}/dt の時間変化 ($dN_{\text{ads}}/dt-t$ 曲線) を示す。バルクの ELBA 水モデルの平坦な気液界面より 350 K にて得られた蒸発速度は 37.5 ns^{-1} ($1.17 \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$) であり、脱着の初期に得られた脱着速度と良い一致を示す。全ての Pore で、 $t \sim 25$ ns までのメニスカス曲率が大きくなる過程と、その後の毛管蒸発過程における平坦域で $dN_{\text{ads}}/dt-t$ 曲線は互いに一致し、脱着の速さは細孔壁と水分子との親和性によって大きく変化しないことが示唆される。Fig. 4.5b に示す黒の実線、点線及び破線は、毛管蒸発領域の $N_{\text{ads}}-t$ 曲線にフィッティングされた直線の傾きから得られた dN_{ads}/dt の値であり、Pore 1, 2, 3 でそれぞれ -14.8 , -16.7 , -15.5 ns^{-1} を示した。

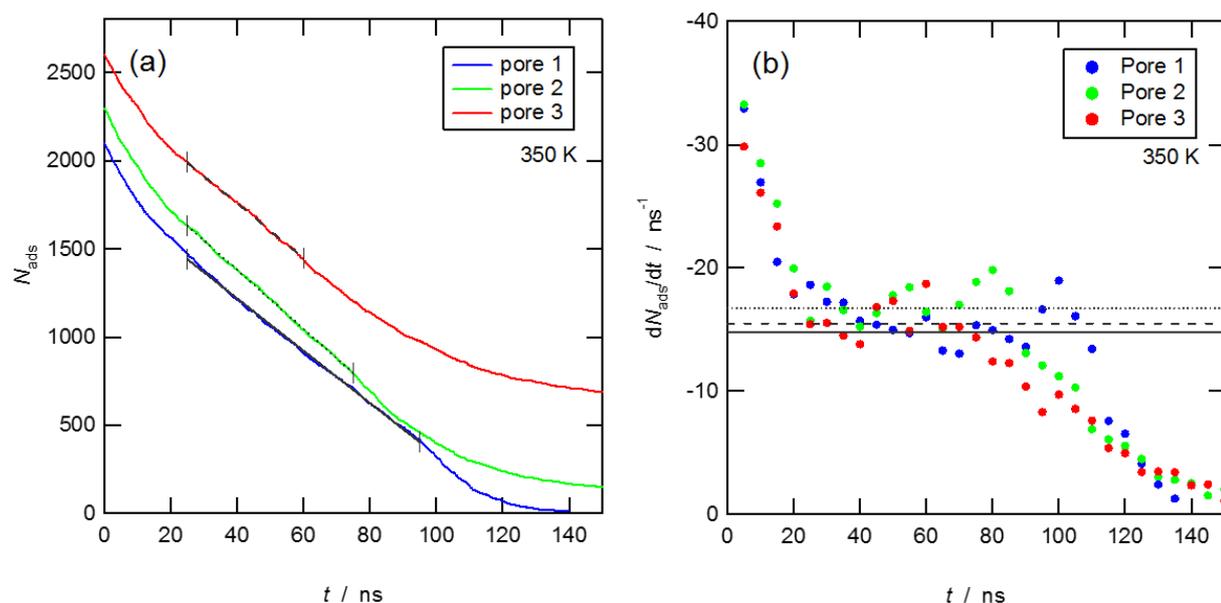


Fig. 4.5. (a) $N_{\text{ads}}-t$ curves and (b) $dN_{\text{ads}}/dt-t$ curves at 350 K. The black solid, dotted and dashed lines in Fig 4.5a shows the line fit within the capillary condensation regime for Pore 1, 2, and 3, respectively. The black solid, dotted and dashed lines in Fig 4.5b shows the slope of fitted line for Pore 1, 2, and 3, respectively.

Fig. 4.3a 及び 4.3b に示すように Pore によって毛管蒸発が起きる化学ポテンシャル μ の値は異なり、親和性が高いほど μ の値は小さくなる。本章では気相空間の両端に真空の境界条件を用いていることから、脱着過程において気相の μ は一定の条件となる。したがって、毛管蒸発過程における化学ポテンシャルの差は Pore に依存し、親和性が高いほど小さくなる。また、Fig. 4.2 に示すように、細孔の親和性は自己拡散係数に影響を及ぼす。そのため、親和性が高い細孔では、細孔壁面と水との強い相互作用により、細孔内の水の移動が抑制され、蒸発速度低下の要因となることが考えられる。しかしながら、蒸発速度が Pore に大きく依存しなかった理由としては、細孔壁面からの相互作用をあまり受けない水分子が毛管蒸発過程に寄与しているためと考えられる。Fig. 4.3d に示すように、吸着熱 Q_{st} の値は水分子数が増加するに伴ってバルクの水の値に近づいていく。これは、細孔表面の被覆率が増加に伴い、細孔壁分子からの相互作用による影響が小さくなるためである。Pore 1 では低被覆率においても Q_{st} はほとんど変化しないことから、細孔壁面と水との相互作用の強さはバルク状態と同程度であり、それ故に $N_{ads}-t$ 曲線は $N_{ads} = 0$ 付近まで直線的に減少していった。一方、Pore 2, 3 ではそれぞれ $N_{ads} \sim 500, 1000$ 以上で Q_{st} がバルクの値に近づいていく。これらの水分子数は、毛管蒸発過程の終了点における $N_{ads}-t$ 曲線が示す水分子数に近い。すなわち、 $N_{ads} \sim 500, 1000$ 以上の脱着過程において、蒸発する水分子が細孔壁分子から受ける相互作用の影響が小さいため、脱着の速度は細孔の親和性に依存しなかったと考えられる。

4.3.2.2 脱着過程における細孔内の水の移動

脱着過程において、脱着に寄与する蒸発現象が細孔のどこで起きているかを明らかにするために、気相空間へと脱着した水分子が凝縮していた位置を調べた。具体的には、細孔上下表面の近くに定めた検査面 ($z_0 = 8.0, 22.0$ nm) を超えて気相方向へ移動した水分子と脱着した水分子として定義し、その水分子が蒸発する直前に細孔内で凝縮していた位置を記録し、その分布を計算した。ここで、水分子の蒸発現象を捉えるために、系内の水分子を凝縮分子と気体分子の 2 つに区別した。本章では、ある水分子の 0.45 nm 以内に近接している水分子または細孔壁分子が 2 つ以下の場合にその水分子は気体分子として定義され、それ以外の分子は凝縮分子と定義した。Fig 4.6a 及び 4.6b は 10 ~ 20, 30 ~ 40, 50 ~ 60, 70 ~ 80, 90 ~ 100 ns の間に細孔下方から脱着した水分子が凝縮していた位置について、 z 軸方向の線密度と r 軸方向の面密度の分布をそれぞれ示す。黒の破線は細孔薄膜の下表面と細孔径の位置をそれぞれ表す。Fig 4.6a より、全ての Pore において $z < 10.0$ nm において明確なピークを示し、気相へ蒸発する分子のほとんどが細孔入り口付近から蒸発した水分子であることが示唆される。したがって、細孔内部の吸着層における気液界面から蒸発する水分子のほとんどは、細孔内で再凝縮している。ピークは Pore 1 では $z \sim 9.8$ nm (細孔表面からの距離: 0.2 nm) に位置し、一方、親和性が強くなるに伴い細孔表面から離れていく。この Pore によるピーク位置の違いは、親和性によって異なる細孔上下表面における吸着層の厚さに起因していると考えられる。親和性の弱い Pore 1 では上下表面に吸着層は形成されず、細孔表面の水が蒸発している一方、親和性が高い Pore 3 は細孔上下面に強く吸着した 1 層の吸着層が存在している。一方、Fig 4.6b から、脱着した水の分布は細孔内部 ($r < r_p$) だけでなく細孔上下表面 ($r > r_p$) においても観察され、上下表面からの蒸発が示唆される。10 ~ 20 ns の時間範囲においては $r = 0$ nm 付近にも分布しているのは、メニスカスが細孔入り口付近に位置しているためである。それ以降の時間範囲において、分布は細孔中心付近を除いて現れた。Pore に依存した分布の広さは親和性の異なる細孔内部表面への吸着層厚さの違い

いに起因していると考えられる。したがって、気相へと脱着する水分子は主に細孔の縁及び上下表面から蒸発している。Fig 4.6a と 4.6b の両方において、毛管蒸発過程の時間範囲において分布の形に大きな変化がないことから、細孔入口付近から脱着した質量流束と同等の質量流束により細孔内部から水が供給されていると考えられる。

細孔入口付近における水分子の数の変化を調べるために、それぞれの時間における上下表面に存在する水分子数 N_{surf} の計算を行った。Fig. 4.7 に N_{surf} の時間発展 ($N_{\text{surf}}-t$ 曲線) を示す。全ての Pore において、

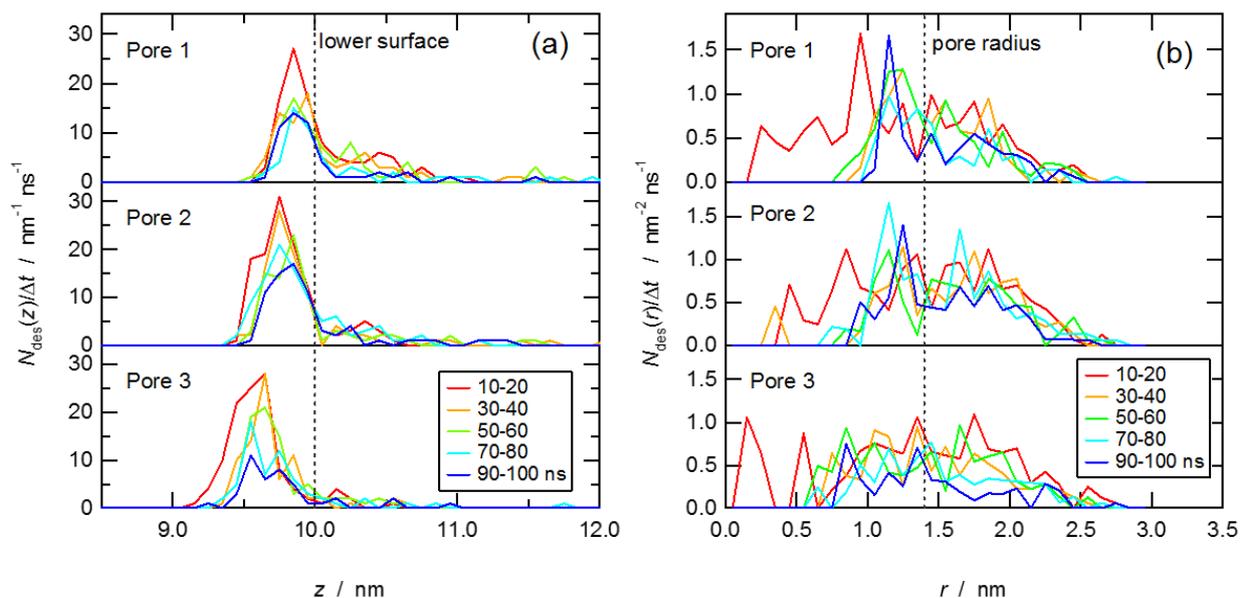


Fig. 4.6. The distribution of the position of desorbed water molecule in (a) z direction and (b) radial direction.

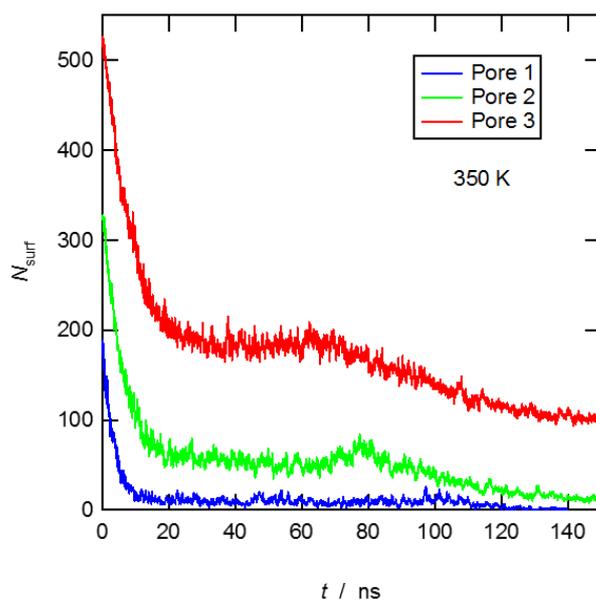


Fig 4.7. Time evolution of number of adsorbed water molecule on the upper and lower surface ($N_{\text{surf}}-t$ curves) at 350 K.

毛管蒸発過程の時間範囲にて平坦域が存在し、蒸発による質量流束と細孔内部からの水の供給による質量流束が釣り合っていることが示唆される。それぞれの Pore における平坦域の N_{surf} の値は親和性の異なる細孔表面に形成される吸着層厚さの違いに起因していると考えられ、Fig. 4.3c に示す $N_{\text{surf}}-\mu$ 曲線において得られた毛管蒸発が起きる直前の μ における N_{surf} の値とよく一致している。

脱着速度が一定である毛管蒸発過程において、細孔入り口へ向かう定常的な水の移動があると考えられる。そこで、細孔入り口付近での水の移動現象を明らかにするために、凝縮分子と気体分子それぞれについて、 z 方向の平均速度及び質量流束について半径方向のプロファイルの計算を行った。毛管蒸発の過程は、熱力学的に不安定であることから、細孔内の液柱は不規則に上下に移動する。特に液柱の移動はブリッジが解消される直前に大きくなる。そこで、本章では、液柱の移動によって影響されない時間範囲及び空間について、速度及び流束の評価を行った。具体的には、40 ~ 50 ns における細孔下方の入り口付近についての水分子の移動を対象とした。Fig. 4.8 に 40 ~ 50 ns におけるそれぞれの Pore の気液界面プロファイルを示す。この時間範囲において、液柱は細孔中央へ向かって収縮していき、細孔下方には Pore に応じた吸着層が形成されている領域が存在する。ここで、局所的な水の平均速度及び質量流束を捉えるために Fig. 4.8 に示すように $z=9.0$ から 1.0 nm ごとに分割した検査体積 Area 1, 2 及び 3 を定義した。

Fig. 4.9a 及び 4.9b に、凝縮分子と気体分子の速度 (v_{liq} , v_{vap}) についての半径方向のプロファイルを示す。黒の破線は細孔径 $r_p=1.4$ nm の位置を表す。Fig. 4.9a から、細孔内部 (Area 2, 3) における凝縮した水の水の速度は細孔壁面付近ではゼロであるが、気液界面付近において急な増加を示す。気液界面の位置は、異なる親和性に起因する吸着層厚さの違いによって Pore に依存している。一方、Fig. 4.9b の気体分子の速度プロファイルより細孔下面 (Area 1) での速度は $200 \sim 400 \text{ m s}^{-1}$ であるのに対して、細孔内においては数 10 m s^{-1} 程度であり細孔内における z 方向の気体分子の移動は非常に小さいことが示唆される。

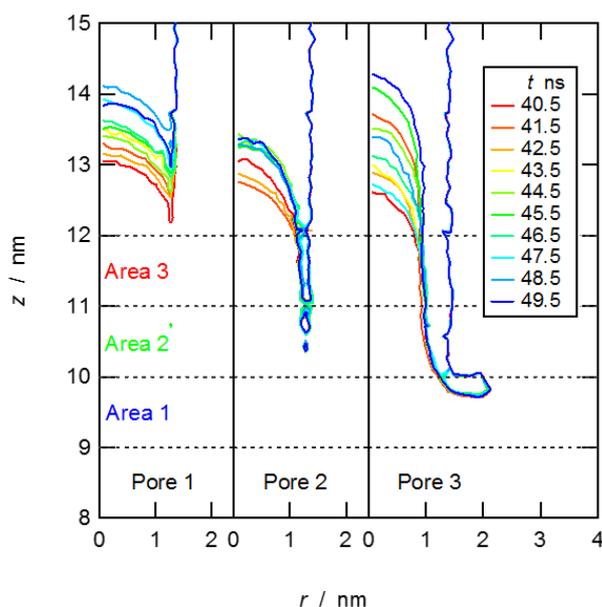


Fig. 4.8. The time evolution of vapor-liquid interface profiles within the time range of 40 ~ 50 ns.

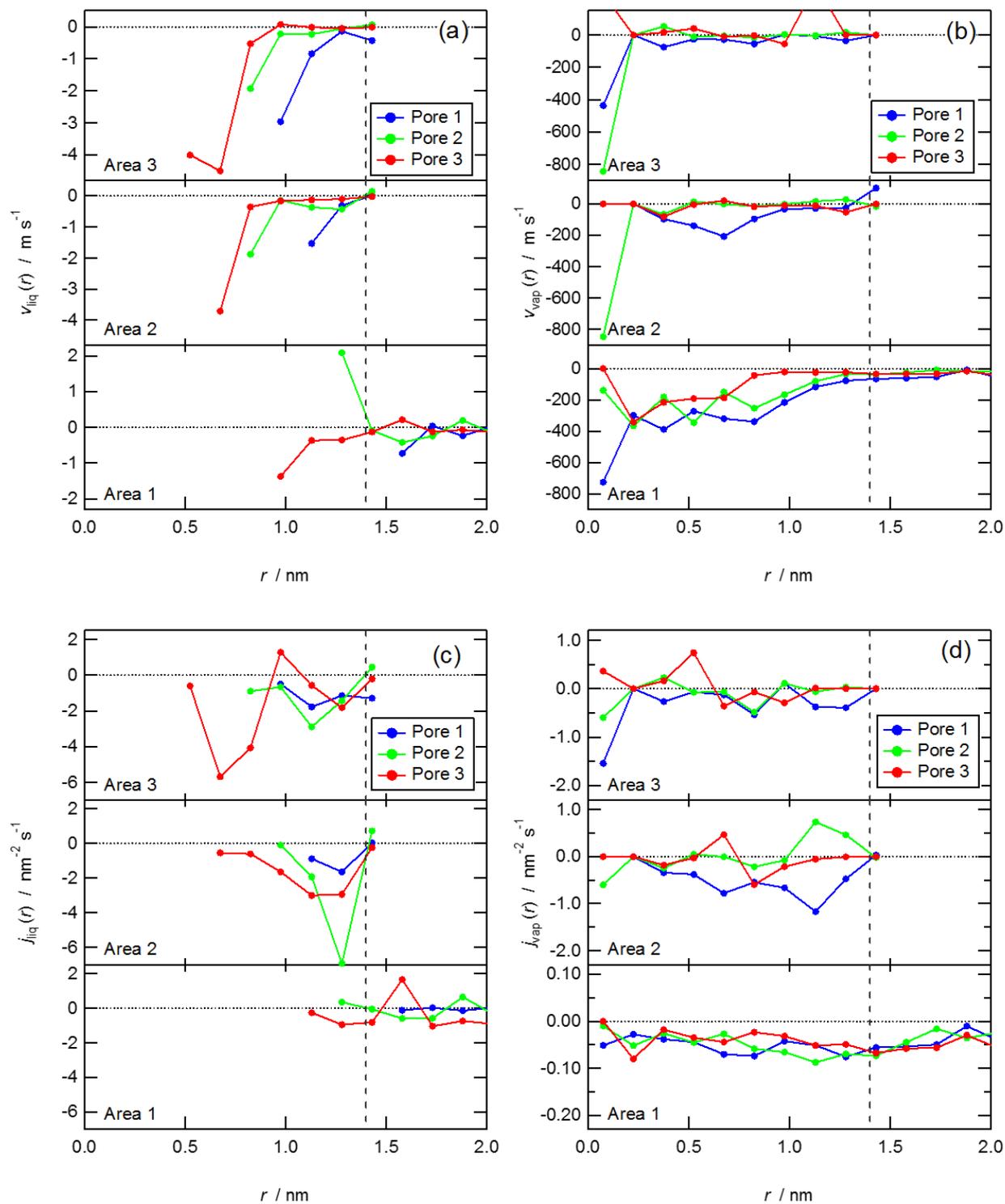


Fig. 4.9. The radial velocity profiles of (a) liquid molecule and (b) vapor molecule and radial flux profiles of (c) liquid molecule and (d) vapor molecule near the lower pore inlet.

Table 4.3. Net mass flux of condensed molecule and vapor molecule. The unit is $\text{nm}^{-2} \text{ns}^{-1}$.

	j_{liq}			j_{vap}		
	Area 1	Area 2	Area 3	Area 1	Area 2	Area 3
Pore 1	0.000	-0.423	-0.846	-0.662	-0.586	-0.244
Pore 2	0.043	-1.552	-0.846	-0.718	0.158	-0.057
Pore 3	-0.388	-1.493	-1.453	-0.522	-0.083	-0.014

Fig. 4.9c 及び 4.9d は凝縮分子と気体分子の質量流束 (j_{liq} , j_{vap}) についての半径方向のプロファイルを示す. ここで, 質量流束はそれぞれの局所的な速度 (v_{liq} , v_{vap}) に局所的な水分子の数密度 (n_{liq} , n_{vap}) を乗ずることによって求めた. Fig. 4.9c より, Pore2, 3 の細孔入り口 (Area2) において j_{liq} が最小を示す位置は細孔壁面付近であった. 凝縮分子の速度プロファイル (Fig. 4.9c) では, 細孔内部に形成した吸着層の気液界面付近で比液体分子の速度が非常に大きくなるが, 吸着層内の凝縮した水の質量流束のほうが大きいことが示された. 凝縮分子と蒸気分子の流束と比較するために, それぞれの検査体積ごとに $r=1.5$ nm までの総質量流束を積算し, その結果を Table4.3 に示す. 細孔内部 (Area 2 及び 3) において, 細孔壁面に吸着層が形成されない Pore 1 では j_{liq} と j_{vap} が同程度の値を示した. その一方で, 吸着層が形成される Pore 2 および 3 では, j_{liq} の示す値は j_{vap} よりも一桁程度大きく, 細孔内の水の移動現象は凝縮した液体の移動が支配的であることが示唆される.

4.4 第4章のまとめ

本章では、coarse-grained ELBA 水モデルを用いて、モデル化された3つの親水性ナノ細孔薄膜 Pore 1, 2, 3 (細孔半径 1.4 nm, 薄膜厚さ 10.0 nm) に吸着した水分子が真空へ脱着する過程について分子動力学によるシミュレーションを行った。

細孔壁分子と水とのポテンシャルの強さと細孔壁分子の双極子モーメントの大きさを変えることにより親和性の異なる細孔をモデル化した。吸着等温線は全て明確なヒステリシスを伴う V 型を示し、親和性が強くなるに伴って毛管凝縮・蒸発が起きる化学ポテンシャルが小さくなった。また、平板上への水の接触角や細孔内の密度・自己拡散係数の分布を評価した。

真空への脱着過程は、細孔入り口にメニスカスが形成される過程、メニスカス曲率が一定の状態では液柱が収縮する過程 (毛管蒸発)、細孔内のブリッジが解消されて吸着層が薄くなっていく過程の3つから構成される。

脱着する速さはメニスカス曲率の増加に伴い減少し、毛管蒸発過程では一定の蒸発速度を示した。親和性が高いほど毛管蒸発が起きる化学ポテンシャルが小さいにもかかわらず、毛管蒸発過程における脱着速度は細孔の親和性に大きく影響しなかった。これは毛管蒸発過程において脱着に寄与する水分子が細孔壁面から受けている相互作用が小さいためであり、親和性が強くなるに伴い脱着される水分子の数は小さくなる。

毛管蒸発過程において、脱着する水分子のほとんどは細孔入り口と上下表面から蒸発し、蒸発流束に等しい細孔入口へ向かった質量流束がある。明確な吸着層が形成されない Pore 1 において、細孔内の凝縮水と蒸気分子の質量流束は同程度であるのに対して、吸着層が形成される Pore 2, 3 では凝縮水の質量流束は蒸気分子よりも一桁大きい。したがって、細孔表面に吸着層が形成されることにより細孔内の水の移動は促進される。

第5章 結 論

メソポーラスシリカへの水蒸気吸着における毛管凝縮・毛管蒸発のメカニズムを明らかにするために分子シミュレーションによる計算機実験と解析を行った。

第2章では結晶構造を基に細孔半径 1.38, 1.81 nm の2つのシリンダ状のメソポーラスシリカ細孔薄膜をモデル化した。GCMCにより得られた吸着等温線の細孔径による変化は DBdB 理論モデルと一致した。また、吸着過程における毛管凝縮の直前の吸着層厚さ、脱着過程における毛管蒸発直前のメニスカス曲率半径を得ることができ、どちらのモデルも吸着過程においては安定した2層までの吸着層を形成することを明らかにした。それぞれの吸着状態で細孔内に吸着した水が示す局所的な構造的及び動的な特性を調べた結果、結晶を基にした細孔構造に由来する細孔表面での水の明確な構造化が得られ、細孔径が大きくなると吸着された水はより構造的となり、またそれが水の可動性の抑制に影響していることが示された。

第3章では、細孔半径 1.38 nm のメソポーラスシリカ細孔薄膜内へと水が吸着される分子動力学シミュレーションを行い、水分子数によって細孔表面を液膜が移動する過程とメニスカスを形成して液柱が進む過程の2つの異なる移動機構が得られた。どちらのメカニズムにおいても、初期の短い時間範囲では凝縮した水が移流と拡散の組み合わせにより移動することを示した。初期の素早い過程は Lucas-washburn 則により説明され、後半の不均一な吸着層厚さの緩和過程は Fick を拡散法則によって説明された。また、緩和過程の温度依存性から水の移動メカニズムと活性化エネルギーの関係が明らかにされた。液柱の移動に関して、活性化エネルギーは水の粘性によって支配される一方、液膜の場合は吸着層が厚くなり細孔表面から離れることにより活性化エネルギーは減少する。

第4章では、Coarse-grained 水分子モデルを用いることにより、モデル化された親和性の異なる3つの親水性ナノ細孔薄膜（細孔半径 1.4 nm）に吸着した水の脱着過程について非平衡分子動力学によるシミュレーションを行った。脱着過程において、毛管蒸発の領域で脱着速度は一定となった。毛管蒸発過程において脱着する水が壁面から受ける相互作用は小さく、脱着速度は親和性に大きく依存しなかった。気相中へ脱着される水のほとんどは細孔入り口付近から蒸発する水であり、毛管蒸発過程では細孔内部から細孔入口に向かって蒸発速度と等しい質量流束が発生する。

本論文では水蒸気吸着材として注目されているメソポーラスシリカへの水蒸気吸着における毛管凝縮・蒸発現象について基本的な知見を得るために、シリンダ状の均質な表面特性を有する親水性ナノ細孔への吸脱着過程における細孔内部での水の移動現象について分子論的な解析を行った。メソポーラスシリカは合成条件により細孔サイズ・構造、表面特性を制御できることから、本論文で開発を行った分子論的解析のソフトウェアを応用した解析を行うことで、吸着材だけでなく、相分離や触媒などの高機能性多孔質材料へ向けた材料設計への発展が期待できる。

APPENDIX

APPENDIX 1 細孔上下表面の親水性による吸着動特性への影響

第3章において、シリカナノ細孔は α -quartz 結晶の薄膜表面に垂直な有限長のシリンドリナノ細孔としてモデル化した。結晶構造は2つの平行な面（上面及び下面）でスライスされ、シリンドリナノ細孔は2つの平面に垂直に配置される。細孔内部と上下表面は vicinal および geminal シラノール基により完全に水酸化されている。

ランダムに選択された上下表面の geminal シラノール基 ($-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_2-\text{O}-$) を仮想的な疎水性原子 A ($-\text{O}-\text{SiA}-\text{O}-$) に置換することで、親水性を減らした上下表面を持つ細孔薄膜をモデル化した。上下表面に存在する 108 個の geminal シラノール基のうち 20 または 30 個を SiA により置換し、初期の上下表面の OH 基密度 9.6 OH nm^{-2} をそれぞれ 7.8 および 6.9 OH nm^{-2} に変更した。仮想的な疎水性原子 A は以下のようにモデル化した。Si と A との結合距離は 1.9 \AA であり、A の電荷はゼロとした。また、系の電気的中性を実現するため、Si-A における Si の形式電荷は $Z=1.2$ とした。A 同士、A とシリカ・シラノール基の酸素原子 (O_s, O_s^*) 間、および A と水分子の酸素原子 (O_w) との相互作用は Lennard-Jones (LJ) ポテンシャル関数により与えた。一方、A とシリカ・シラノール基の Si 原子 ($\text{Si}_s, \text{Si}_s^*$) 間、および A とシラノール基・水分子の水素原子 (H_s^*, H_w) 間について、相互作用を無視した。Si と A 原子間の結合距離は RATTLE 法により拘束を行った。LJ ポテンシャル関数のパラメータを Table A1 にまとめる。

Fig. A1a および A1b は、3つの異なる表面 OH 基密度 ($9.6, 7.8, 6.9 \text{ OH nm}^{-2}$) について、 $N=500$ および 1000 の結果得られた細孔に吸着した水分子数 N_{in} の時間変化 ($N_{\text{in}}-t$ 曲線) である。計算の詳細は 3.3.4 節にて述べた方法と同様である。 $N=1000$ では $N_{\text{in}}-t$ 曲線は互いに良い一致を示し、水の吸着速度は上下表面の OH 基密度に依存しないことが示唆される。一方、 $N=500$ では水の吸着速度が OH 基の表面密度が減少するに従って遅くなった。この結果は、疎水性原子 A が上下表面の水の移動の障壁となっていることに起因していると説明することができる。Fig. A2a および A2b に完全に親水化された表面 (9.6 OH nm^{-2}) と部分的に疎水化された表面 (6.9 OH nm^{-2}) の細孔モデルについて $N=500$ の MD シミュレーションを行った結果得られた $t=1000 \text{ ps}$ における上面のスナップショットである。 9.6 OH nm^{-2} では大きな水のクラスターが表面上を動いているのに対して、 6.9 OH nm^{-2} では水はより不均一に表面に吸着している。これより、疎水性原子 A が上下表面での水のクラスター形成や移動の障壁となり、水の吸着速度が抑制されたことを示唆している。しかしながら、Fig. A1 が示すように、 $6.9\sim 9.6 \text{ OH nm}^{-2}$ の範囲では上下表面の親水性による水の吸着速度への影響は大きくない。

Table A1. Parameters of the LJ potential functions for a virtual hydrophobic united atom A.

Atom pair	σ (\AA)	ϵ (KJ mol ⁻¹)
A – O_s/O_s^*	3.364	0.697
A – A	3.923	0.599
A – O_w	3.564	0.673

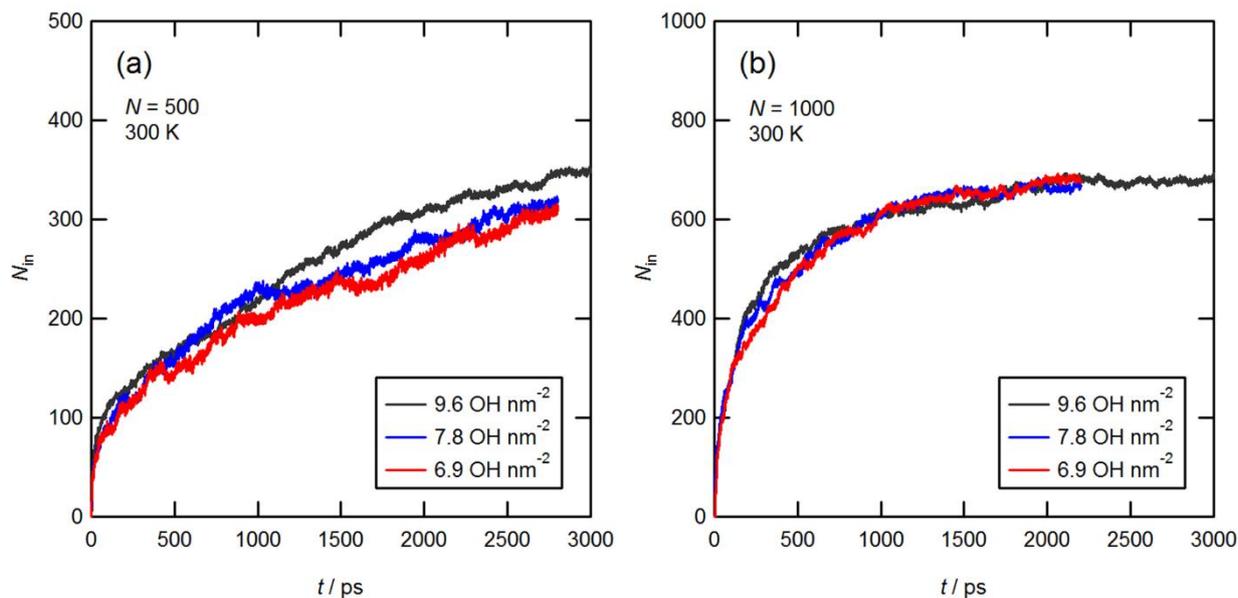


Fig. A1. Number of water molecules adsorbed in each pore, N_{in} , as a function of time ($N_{in}-t$ curves) at three different surface densities of OH: 9.6, 7.8, and 6.9 OH nm^{-2} , for (a) $N = 500$ and (b) $N = 1000$, respectively. Temperature was 300 K.

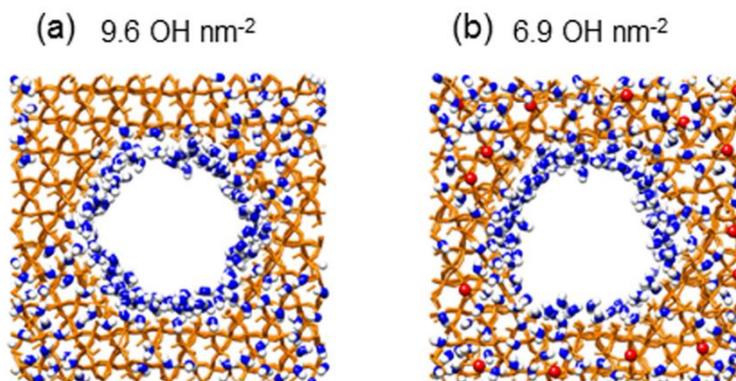


Fig. A2. Snapshots of MD simulations at $t = 1000$ ps and $N = 500$ on the upper surfaces of (a) fully hydroxylated (9.6 OH nm^{-2}) and (b) partially hydroxylated (6.9 OH nm^{-2}), respectively. Red spheres represent the hydrophobic united atoms of A.

APPENDIX 2 細孔内における水の流れの発達

第3章では、細孔内の速度や自己拡散係数のプロファイルの計算において、細孔入り口による影響を排除するために $2.5 < |z| < 3.5$ nm の検査体積を定義し、初期の重心が検査体積内に存在している水分子について平均変位および平均二乗変位の計算を行った。細孔入り口による影響を確認するために、300 K の $N = 2500$ について異なる位置に検査体積を定義して、同様の条件で半径方向の速度プロファイルが計算された。具体的には、検査体積の位置を $2.5 < |z| < 3.0$ nm, $3.0 < |z| < 3.5$ nm, $3.25 < |z| < 3.75$ nm, $3.5 < |z| < 4.0$ nm にそれぞれ定め、100–220 ps の位置データが用いられた。Fig. A3 にそれぞれの検査体積を用いて計算された半径方向の速度プロファイルを示す。全てのプロファイルは互いに良い一致を示し、特に最も細孔入り口に近い検査体積の $3.5 < |z| < 4.0$ nm においてもプロファイルに大きな変化は観察されなかった。したがって、 $2.5 < |z| < 3.5$ nm の検査体積において、水の流れは十分に発達した流れであるといえる。

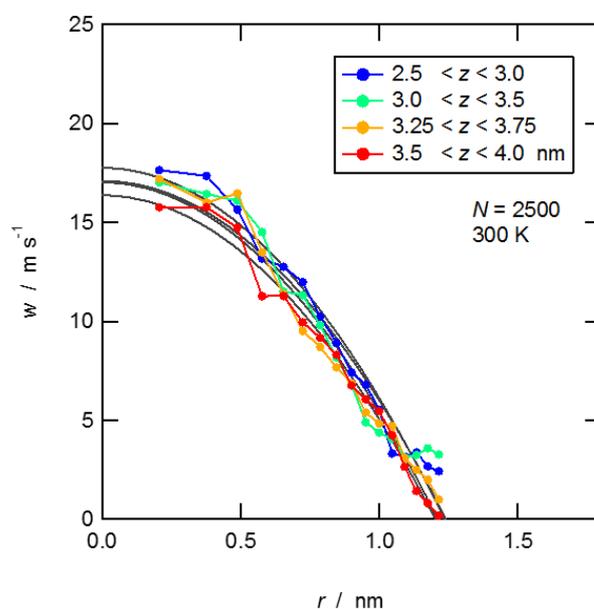


Fig. A3. Calculated radial velocity profiles for four different definition of control volume. The black solid curves show the fitted parabolic curves.

APPENDIX 3 連続体によるシリカ細孔内の水の拡散の厳密解

平板厚さ L_p の半無限空間内部における水の非定常 1 次元拡散問題について考える．初期状態において空間内は一様濃度 c_0 であり，時刻 $t=0$ で表面 $z=\pm L_p/2$ が突然濃度 c_{\max} の水に曝されるとする．ここで，無次元化された水の濃度，平板中央からの距離，時間をそれぞれ， $c'=(c-c_0)/(c_{\max}-c_0)$ ， $z'=2z/L_p$ ， $t'=4Dt/L_p^2$ と定義した．ここで， c_0 および c_{\max} は水の初期および最大濃度であり， D はシリカ細孔内での水の拡散係数である．境界は $z'=\pm 1$ に位置し，密度のプロファイルは常に平板中央 ($z'=0$) で対象となる．濃度プロファイルは以下の式で表すことができる．

$$\frac{\partial c'}{\partial t'} = \frac{\partial^2 c'}{\partial z'^2} \quad (\text{A1})$$

この式の厳密解は，

$$c' = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp(-\zeta_n^2 t') \cos(\zeta_n z') \quad (\text{A2})$$

ここで， $\zeta_n = (\pi/2)(2n-1)$ ， $C_n = (4 \sin \zeta_n) / (2\zeta_n + \sin(2\zeta_n))$ である．最大値で規格化された $|z'| \leq z_0'$ に位置する水分子数 $N_{\text{in}}' (= N_{\text{in}}/N_{\text{in,max}})$ は以下のように与えられる．

$$N_{\text{in}}' = \int_0^{z_0'} c' dz' = z_0' \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n \sin(\zeta_n z_0')}{\zeta_n z_0'} \exp(-\zeta_n^2 t') \right] \quad (\text{A3})$$

ここで， $t'=0$ において， $N_{\text{in}}'=0$ を仮定している．長時間近似 ($t' > 0.2$) では，Eq. A3 の無限級数解を第 1 項で近似することができる．

$$N_{\text{in}}' = z_0' \left[1 - \frac{C_1 \sin(\zeta_1 z_0')}{\zeta_1 z_0'} \exp(-\zeta_1^2 t') \right] = z_0' \left[1 - \frac{4 \sin((\pi/2)z_0')}{\pi (\pi/2)z_0'} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} t'\right) \right] \quad (\text{A4})$$

となる．Fig. A4a は $z_0'=1.00, 0.88, 0.20$ (つまり $z_0=3.965, 3.5, 0.793$ nm) において Eq. A3 と A4 により得られた $N_{\text{in}}'-t'$ 曲線を示す．それぞれの z_0' で $t' > 0.2$ において Eq. A4 は Eq. A3 によりよく近似された． $z_0'=1$ の場合，厳密解は以下のようにも近似することができる (短時間近似)．

$$N_{\text{in}}' = \left(\frac{4}{\pi} t' \right)^{1/2} \quad (\text{A5})$$

Fig. A4b は Eq. A3 および Eq. A5 により得られた $N_{in}' - t'$ 曲線を示す. 水の吸着メカニズムが毛管上昇であり, Lucas-Washburn 則により表現できる場合においても, N_{in}' の時間発展は Eq. A5 により与えることができる. しかしながら, 毛管上昇の場合, 水は細孔入り口から満たされていくため, $z_0' \neq 1$ の場合における N_{in}' の時間発展は以下のように与えられる.

$$N_{in}' = \begin{cases} 0 & (0 \leq t' < t_0') \\ \left(\frac{4}{\pi} t'\right)^{1/2} - (1 - z_0') & (t_0' \leq t' \leq t_1') \\ z_0' & (t_1' < t') \end{cases} \quad (\text{A6})$$

ここで, $t_0' = (\pi/4)(1-z_0')^2$, $t_1' = (\pi/4)$ である. Fig. A4b に $z_0' = 0.88$, 0.20 (つまり $z_0 = 3.5$, 0.793 nm) において, 得られた $N_{in}' - t'$ 曲線を示す. ただし, 毛管上昇の場合は無次元時間が $t' = 4Dt/L_p^2$ の代わりに $t' = \pi r_p \gamma t / 2L_p^2 \eta$ により与えられる.

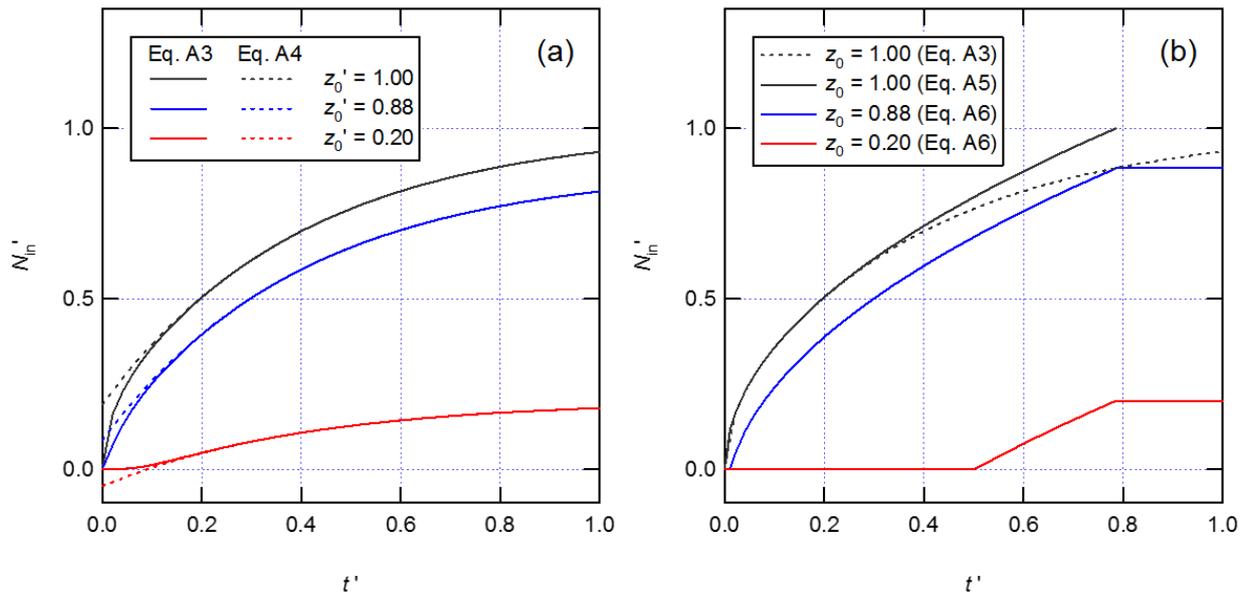


Fig. A4. $N_{in}' - t'$ curves obtained from (a) Eqs. A3 and A4 and (b) Eqs. A3, A5, and A6.

謝 辞

本研究は東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 大宮司啓文教授のご指導のもと行われました。先生には研究内容だけでなく研究生活においても様々なご助言を賜りました。また、研究環境の整備など多大な支援を頂きました。至らない部分が多く、非常に多くのご迷惑をおかけしてしまいましたが、5年間にわたり暖かくご指導いただきました。ここに感謝の意を申し上げます。

また、新領域創成科学研究科 人間環境学専攻 飛原英治教授、党超鋈准教授にも研究を進めるにあたり、多くの助言を頂きました。また、飛原先生には博士請求論文としてまとめるにあたりご指導いただきました。深く御礼を申し上げます。

本論文を博士請求論文としてまとめるにあたり、多くのご教授いただいた機械工学専攻 丸山茂夫教授、高木周教授、人間環境学専攻 陳昱准教授の各先生方に厚く御礼申し上げます。

産業技術総合研究所 遠藤明先生には吸着実験や材料合成に関して非常に多くのご助言を頂きました。ここに感謝の意を申し上げます。

松岡先生、松尾先生、柳原先生には産業的視点からの研究の位置づけなどご教授頂きました。深く御礼申し上げます。

研究室でお世話になりました岡本さん、堀江さん、田中さん、モリノさん、ファンさん始め多くの先輩方、多くの後輩たち、また、技術職員の諸山さん、秘書の篠原さんにここに感謝の意を申し上げます。

そのほか、学内外の友人など、挙げてはきりがありませんが、最後に 27 年間支え続けてくれた両親、祖父母への感謝を記して、本論文の謝辞とさせていただきます。

2015 年 2 月 12 日 山下恭平

参考文献

- [1] Davis, M. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
- [2] Daiguji, H. Ion Transport in Nanofluidic Channels. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 901–911.
- [3] Coasne, B.; Galarneau, A.; Pellenq, R. J. M.; Di Renzo, F. Adsorption, Intrusion and Freezing in Porous Silica: The View from the Nanoscale. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4141–4171.
- [4] International Zeolite Association(<http://www.iza-online.org/>)
- [5] 大久保達也; 小倉賢, 無機多孔性材料 ナノサイエンスが作る多孔性材料, 北川進監修 2010, CMC, 16-30.
- [6] Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. The Preparation of Alkyltriethylammonium–Kaneinite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988–992.
- [7] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [8] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [9] Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680–682.
- [10] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*. **1998**, *279*, 548–552.
- [11] Narayan, K. R.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1682–1701.
- [12] Sing, K. S. W. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201–2218.
- [13] Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [14] Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- [15] Barrett, E.; Joyner, L.; Halenda, P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [16] Dollimore, D.; Heal, G. An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data. *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 109–114.
- [17] Ravikovitch, P.; Neimark, A. Experimental Confirmation of Different Mechanisms of Evaporation from Ink-Bottle Type Pores: Equilibrium, Pore Blocking, and Cavitation. *Langmuir* **2002**, *18*, 9830–9837.
- [18] Thommes, M.; Smarsly, B.; Groenewolt, M.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Adsorption Hysteresis of

- Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Silicas. *Langmuir* **2006**, *22*, 756–764.
- [19] Thommes, M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chemie Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059–1073.
- [20] Broekhoff, J. C. P.; Boer, J. H. De. Studies on Pore Systems in Catalysts: IX. Calculation of Pore Distributions from the Adsorption Branch of Nitrogen Sorption Isotherms in the Case of Open Cylindrical Pores A. Fundamental Equations. *J. Catal.* **1967**, *9*, 8–14.
- [21] Broekhoff, J. C. P.; Boer, J. H. De. Studies on Pore Systems in Catalysts: XII. Pore Distributions from the Desorption Branch of a Nitrogen Sorption Isotherm in the Case of Cylindrical Pores A. An Analysis of the Capillary Evaporation Process. *J. Catal.* **1968**, *10*, 368–374.
- [22] Yoshioka, T.; Miyahara, M.; Okazaki, M. Capillary Condensation Model within Nano-Scale Pores Studied with Molecular Dynamics Simulation.pdf. *J. Chem. Eng. Japan* **1997**, *30*, 274–284.
- [23] Miyata, T.; Endo, A.; Takao, O.; Takaji, A.; Nakaiwa, M. Evaluation of Pore Size Distribution in Boundary Region of Micropore and Mesopore Using Gas Adsorption Method. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *262*, 116–125.
- [24] Ravikovitch, P. I.; Domhnaill, S. C. Ó.; Neimark, A. V.; Schuth, F.; Unger, K. K. Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41. *Langmuir* **1995**, *11*, 4765–4772.
- [25] Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Characterization of Micro- and Mesoporosity in SBA-15 Materials from Adsorption Data by the NLDFT Method. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6817–6823.
- [26] Miyahara, M.; Kanda, H.; Yoshioka, T.; Okazaki, M. Modeling Capillary Condensation in Cylindrical Nanopores: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir* **2000**, *16*, 4293–4299.
- [27] Puibasset, J.; Pellenq, R. J. M. Water Adsorption on Hydrophilic Mesoporous and Plane Silica Substrates : A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5613–5622.
- [28] Russo, P. A.; Ribeiro Carrott, M. M. L.; Padre-Eterno, A.; Carrott, P. J. M.; Ravikovitch, P. I.; Neimark, A. V. Interaction of Water Vapour at 298K with Al-MCM-41 Materials Synthesised at Room Temperature. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *103*, 82–93.
- [29] Endo, A.; Yamaura, T.; Yamashita, K.; Matsuoka, F.; Hihara, E.; Daiguji, H. Water Adsorption-Desorption Isotherms of Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica around Freezing Point. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *367*, 409–414.
- [30] Naono, H.; Hakuman, M.; Tanaka, T.; Tamura, N.; Nakai, K. Porous Texture and Surface Character of Dehydroxylated and Rehydroxylated MCM-41 Mesoporous Silicas-Analysis of Adsorption Isotherms of Nitrogen Gas and Water Vapor. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *225*, 411–420.
- [31] Gor, G. Y.; Neimark, A. V. Adsorption-Induced Deformation of Mesoporous Solids. *Langmuir* **2010**, *26*, 13021–13027.
- [32] Brovchenko, I.; Geiger, A.; Oleinikova, A. Water in Nanopores. I. Coexistence Curves from Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1958–1972.
- [33] Shirono, K.; Daiguji, H. Molecular Simulation of the Phase Behavior of Water Confined in Silica Nanopores.

- J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7938–7946.
- [34] Siboulet, B.; Coasne, B.; Dufrêche, J.-F.; Turq, P. Hydrophobic Transition in Porous Amorphous Silica. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 7881–7886.
- [35] Factorovich, M. H.; Gonzalez Solveyra, E.; Molinero, V.; Scherlis, D. a. Sorption Isotherms of Water in Nanopores: Relationship Between Hydrophobicity, Adsorption Pressure, and Hysteresis. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16290–16300.
- [36] Fletcher, A. J.; Yüzak, Y.; Thomas, K. M. Adsorption and Desorption Kinetics for Hydrophilic and Hydrophobic Vapors on Activated Carbon. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 989–1004.
- [37] Harding, A.; Foley, N.; Norman, P.; Thomas, K. M. Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/desorption on Activated Carbons. *Langmuir* **1998**, *14*, 3858–3864.
- [38] Foley, N.; Thomas, K.; Forshaw, P.; Stanton, D.; Norman, P. R. Kinetics of Water Vapor Adsorption on Activated Carbon. *Langmuir* **1997**, *13*, 2083–2089.
- [39] Berenguer-Murcia, Á.; Fletcher, A. J.; Garcia-Martinez, J.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A.; Thomas, K. M. Probe Molecule Kinetic Studies of Adsorption on MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1012–1020.
- [40] Lee, J. W.; Shim, W. G.; Moon, H. Adsorption Equilibrium and Kinetics for Capillary Condensation of Trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 109–119.
- [41] Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Modeling Adsorption of CO₂ on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. 2: Kinetics and Breakthrough Curves. *Chem. Eng. J.* **2010**, *161*, 182–190.
- [42] Shim, W.; Lee, J. W.; Rhee, H. Adsorption Dynamics for the Capillary Condensation of Trichloroethylene Vapor on Mesoporous Material. *Korean J. Chem.* **2004**, *21*, 469–476.
- [43] Shim, W.; Lee, J. W.; Moon, H. Adsorption Equilibrium and Column Dynamics of VOCs on MCM-48 Depending on Pelletizing Pressure. *Microporous mesoporous Mater.* **2006**, *88*, 112–125.
- [44] Hartmann, M.; Bischof, C. Mechanical Stability of Mesoporous Molecular Sieve MCM-48 Studied by Adsorption of Benzene, N-Heptane, and Cyclohexane. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6230–6235.
- [45] Yanagihara, H.; Yamashita, K.; Endo, A.; Daiguji, H. Adsorption–Desorption and Transport of Water in Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21795–21802.
- [46] Smirnov, P.; Yamaguchi, T. X-Ray Diffraction Study of Water Confined in Mesoporous MCM-41 Materials over a Temperature Range of 223–298 K. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5498–5504.
- [47] Grünberg, B.; Emmler, T.; Gedat, E.; Shenderovich, I.; Findenegg, G. H.; Limbach, H.-H.; Buntkowsky, G. Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹H Solid-State NMR. *Chemistry* **2004**, *10*, 5689–5696.
- [48] Bruni, F.; Ricci, M. A.; Soper, A. K. Water Confined in Vycor Glass. I. A Neutron Diffraction Study. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1478.
- [49] Takahara, S.; Nakano, M.; Kittaka, S.; Kuroda, Y.; Mori, T.; Hamano, H.; Yamaguchi, T. Neutron Scattering Study on Dynamics of Water Molecules in MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5814–5819.
- [50] Faraone, A.; Liu, L.; Mou, C.-Y.; Shih, P.-C.; Copley, J. R. D.; Chen, S.-H. Translational and Rotational Dynamics of Water in Mesoporous Silica Materials: MCM-41-S and MCM-48-S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*,

- 3963–3971.
- [51] Gallo, P.; Rovere, M.; Chen, S.-H. Anomalous Dynamics of Water Confined in MCM-41 at Different Hydrations. *J. physics. Condens. matter* **2010**, *22*, 284102.
- [52] Rovere, M.; Ricci, M. A.; Vellati, D.; Bruni, F. A Molecular Dynamics Simulation of Water Confined in a Cylindrical SiO₂ Pore. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9859–9867.
- [53] Bonnaud, P. A.; Coasne, B.; Pellenq, R. J. M. Molecular Simulation of Water Confined in Nanoporous Silica. *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 284110.
- [54] Brovchenko, I.; Geiger, A.; Oleinikova, A.; Paschek, D. Phase Coexistence and Dynamic Properties of Water in Nanopores. *Eur. Phys. journal. E* **2003**, *12*, 69–76.
- [55] Lerbret, A.; Lelong, G.; Mason, P. E.; Saboungi, M.-L.; Brady, J. W. Molecular Dynamics and Neutron Scattering Study of Glucose Solutions Confined in MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 910–918.
- [56] Milischuk, A. A.; Ladanyi, B. M. Structure and Dynamics of Water Confined in Silica Nanopores. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 174709.
- [57] Milischuk, A. A.; Krewald, V.; Ladanyi, B. M. Water Dynamics in Silica Nanopores: the Self-Intermediate Scattering Functions. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 224704.
- [58] Zhang, Q.; Chan, K.-Y.; Quirke, N. Molecular Dynamics Simulation of Water Confined in a Nanopore of Amorphous Silica. *Mol. Simul.* **2009**, *35*, 1215–1223.
- [59] Zhang, W.; Li, D. Low Speed Water Flow in Silica Nanochannel. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 422–425.
- [60] Lorenz, C. D.; Crozier, P. S.; Anderson, J. A.; Travesset, A. Molecular Dynamics of Ionic Transport and Electrokinetic Effects in Realistic Silica Channels. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10222–10232.
- [61] Inagaki, S.; Fukushima, Y. Adsorption of Water Vapor and Hydrophobicity of Ordered Mesoporous Silica, FSM-16. *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *21*, 667–672.
- [62] Melrose J. C. Thermodynamic Aspects of Capillarity. *Ind. Eng. Chem.* **1968**, *60*, 53–70.
- [63] Puibasset, J.; Pellenq, R. J.-M. Water Adsorption in Disordered Mesoporous Silica (Vycor) at 300 K and 650 K: A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study of Hysteresis. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 094704.
- [64] Furukawa, S.; Nishiumi, T.; Aoyama, N.; Nitta, T.; Nakano, M. Molecular Simulation of Water Confined in Nanoporous Silica Modified by Pore Surface Silylation. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2005**, *38*, 999–1007.
- [65] de la Llave, E.; Molinero, V.; Scherlis, D. A. Water Filling of Hydrophilic Nanopores. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034513.
- [66] Gallo, P.; Ricci, M. A.; Rovere, M. Layer Analysis of the Structure of Water Confined in Vycor Glass. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 342–346.
- [67] Gallo, P.; Rovere, M.; Spohr, E. Glass Transition and Layering Effects in Confined Water: A Computer Simulation Study. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 11324–11335.
- [68] Giovambattista, N.; Rossky P. J.; Debenedetti, P. G. Effect of Temperature on the Structure and Phase Behavior of Water Confined by Hydrophobic, Hydrophilic, and Heterogeneous Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 13723–13734.
- [69] Coasne, B.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Pellenq, R. J. -M. Molecular Simulation of Nitrogen Adsorption in Nanoporous Silica. *Langmuir* **2010**, *26*, 10872–10881.

- [70] Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- [71] Wright, A. F.; Lehmann, M. S. The Structure of Quartz at 25 and 590°C Determined by Neutron Diffraction. *J. Solid State Chem.* **1981**, *36*, 371–380.
- [72] Coasne, B.; Pellenq, R. J. M. Grand Canonical Monte Carlo Simulation of Argon Adsorption at the Surface of Silica Nanopores: Effect of Pore Size, Pore Morphology, and Surface Roughness. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2913–2922.
- [73] Pellenq, R. J. M.; Rousseau, B.; Levitz, P. E. A Grand Canonical Monte Carlo Study of Argon Adsorption/condensation in Mesoporous Silica Glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1207–1212.
- [74] Pellenq, R. J. M.; Levitz, P. E. Capillary Condensation in a Disordered Mesoporous Medium: A Grand Canonical Monte Carlo Study. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 2059–2077.
- [75] Tsuneyuki, S.; Tsukada, M.; Aoki, H. First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 869–872.
- [76] Brendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6259–6271.
- [77] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, 1987, 78–82.
- [78] Nose, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* **1984**, *51*, 511–519.
- [79] Alabarse, F.; Haines, J.; Cambon, O.; Levelut, C.; Bourgogne, D.; Haidoux, A.; Granier, D.; Coasne, B. Freezing of Water Confined at the Nanoscale. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 035701.
- [80] Rahman, A.; Stillinger, F. H. Molecular Dynamics Study of Liquid Water. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3336–3359.
- [81] Marti, J. Analysis of the Hydrogen Bonding and Vibrational Spectra of Supercritical Model Water by Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6876–6886.
- [82] Luzar, A.; Chandler, D. Structure and Hydrogen Bond Dynamics of Water–Dimethyl Sulfoxide Mixtures by Computer Simulations. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8160–8173.
- [83] Mark, P.; Nilsson, L. Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9954–9960.
- [84] Heinzinger, K. Computer Simulations of Aqueous Electrolyte Solutions. *Physica* **1985**, *131B*, 196–216.
- [85] Marti, J.; Padro, J. A.; Guardia, E. Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water along the Coexistence Curve: Hydrogen Bonds and Vibrational Spectra. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 639–649.
- [86] Le Caër S.; Pin, S.; Esnouf, S.; Raffy, Q.; Renault, J. Ph.; Brubach, J.-B.; Creff, G.; Roy, P. A Trapped Water Network in Nanoporous Material: the Role of Interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17658–17666.
- [87] Zelsmann, H. R. Temperature Dependence of the Optical Constants for Liquid H₂O and D₂O in the Far IR Region. *J. Mol. Struct.* **1995**, *350*, 95–114.
- [88] Sparreboom, W.; van den Berg, A.; Eijkel, J. C. T. Principles and Applications of Nanofluidic Transport. *Nature Nanotech.* **2009**, *4*, 713–720.
- [89] Bocquet, L.; Charlaix, E. Nanofluidics, from Bulk to Interfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1073–1095.

- [90] Gruener, S.; Hofmann, T.; Wallacher, D.; Kityk, A. V.; Huber, P. Capillary Rise of Water in Hydrophilic Nanopores. *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 067301.
- [91] Gruener, S.; Huber, P. Imbibition in Mesoporous Silica: Rheological Concepts and Experiments on Water and a Liquid Crystal. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 184109.
- [92] Gruener, S.; Huber, P. Spontaneous Imbibition Dynamics of an N-Alkane in Nanopores: Evidence of Meniscus Freezing and Monolayer Sticking. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 174501.
- [93] Oh, J. M.; Faez, T.; Beer, S.; Mugele, F. Capillarity-Driven Dynamics of Water–Alcohol Mixtures in Nanofluidic Channels. *Microfluid. Nanofluid.* **2009**, *9*, 123–129.
- [94] Stukan, M. R.; Ligneul, P.; Crawshaw, J. P.; Boek, E. S. Spontaneous Imbibition in Nanopores of Different Roughness and Wettability. *Langmuir* **2010**, *26*, 13342–13352.
- [95] Joly, L. Capillary Filling with Giant Liquid/Solid Slip: Dynamics of Water Uptake by Carbon Nanotubes. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214705.
- [96] Chen, C.; Gao, C.; Zhuang, L.; Li, X.; Wu, P.; Dong, J.; Lu, J. A Many-Body Dissipative Particle Dynamics Study of Spontaneous Capillary Imbibition and Drainage. *Langmuir* **2010**, *26*, 9533–9538.
- [97] Dimitrov, D.; Milchev, A.; Binder, K. Capillary Rise in Nanopores: Molecular Dynamics Evidence for the Lucas-Washburn Equation. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 054501.
- [98] Dimitrov, D. I.; Milchev, A.; Binder, K. Molecular Dynamics Simulations of Capillary Rise Experiments in Nanotubes Coated with Polymer Brushes. *Langmuir* **2008**, *24*, 1232–1239.
- [99] Ahadian, S.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. On the Kinetics of the Capillary Imbibition of a Simple Fluid through a Designed Nanochannel using the Molecular Dynamics Simulation Approach. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *352*, 566–572.
- [100] Stroberg, W.; Keten, S.; Liu, W. K. Hydrodynamics of Capillary Imbibition under Nanoconfinement. *Langmuir* **2012**, *28*, 14488–14495.
- [101] Bakli, C.; Chakraborty, S. Capillary Filling Dynamics of Water in Nanopores. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 153112.
- [102] Ahadian, S.; Kawazoe, Y. A Molecular Dynamics Approach to Examine the Kinetics of the Capillary Imbibition of a Polymer at Nanoscale. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 961–967.
- [103] Washburn, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 273–283.
- [104] Schebarchov, D.; Hendy, S. Dynamics of Capillary Absorption of Droplets by Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. E* **2008**, *78*, 046309.
- [105] Robert, C. W.; Melvin, J. A.; William, H. B. *Handbook of Chemistry and Physics, 69th ed.*; CRC Press: Boca Raton, U.S.A., 1988.
- [106] Vargaftik, N. B.; Volkov, B. N.; Voljak, L. D. International Tables of the Surface Tension of Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12*, 817–820.
- [107] Eyring, H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 283–291.
- [108] Vega, C.; de Miguel, E. Surface Tension of the Most Popular Models of Water by Using the Test-Area Simulation Method. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154707.

- [109] Song, Y.; Dai, L. L. The Shear Viscosities of Common Water Models by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulations. *Molecular Simulation* **2010**, *36*, 560–567.
- [110] Tolman, R. C. The Effect of Droplet Size on Surface Tension. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 333–337.
- [111] Kirkwood, J. G.; Buff, F. P. The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension. *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 338–343.
- [112] Koenig, F. O. On the Thermodynamic Relation between Surface Tension and Curvature. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 449–459.
- [113] Narayanan, S.; Fedorov, A. G.; Joshi, Y. K. Interfacial Transport of Evaporating Water Confined in Nanopores. *Langmuir* **2011**, *27*, 10666–10676.
- [114] Wang, H.; Murthy, J. Y.; Garimella, S. V. Transport from a Volatile Meniscus inside an Open Microtube. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2008**, *51*, 3007–3017.
- [115] Ishiyama, T.; Yano, T.; Fujikawa, S. Molecular Dynamics Study of Kinetic Boundary Condition at an Interface between Argon Vapor and Its Condensed Phase. *Phys. Fluids* **2004**, *16*, 2899.
- [116] Musolino, N.; Trout, B. L. Insight into the Molecular Mechanism of Water Evaporation via the Finite Temperature String Method. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 134707.
- [117] Meland, R.; Frezzotti, A.; Ytrehus, T.; Hafskjold, B. Nonequilibrium Molecular-Dynamics Simulation of Net Evaporation and Net Condensation, and Evaluation of the Gas-Kinetic Boundary Condition at the Interphase. *Phys. Fluids* **2004**, *16*, 223.
- [118] Hołyst, R.; Litniewski, M. Evaporation into Vacuum: Mass Flux from Momentum Flux and the Hertz-Knudsen Relation Revisited. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 074707.
- [119] Cheng, S.; Lechman, J. B.; Plimpton, S. J.; Grest, G. S. Evaporation of Lennard-Jones Fluids. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 224704.
- [120] Yang, T. H.; Pan, C. Molecular Dynamics Simulation of a Thin Water Layer Evaporation and Evaporation Coefficient. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2005**, *48*, 3516–3526.
- [121] Bhansali, A. P.; Bayazitoglu, Y.; Maruyama, S. Molecular Dynamics Simulation of an Evaporating Sodium Droplet. *Int. J. Therm. Sci.* **1999**, *38*, 66–74.
- [122] Walther, J. H.; Koumoutsakos, P. Molecular Dynamics Simulation of Nanodroplet Evaporation. *J. Heat Transfer* **2001**, *123*, 741–748.
- [123] Landry, E. S.; Mikkilineni, S.; Paharia, M.; McGaughey, a. J. H. Droplet Evaporation: A Molecular Dynamics Investigation. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 124301.
- [124] Han, M. Evaporation and Disjoining Pressure of Ultrathin Film on Substrate: A Molecular Dynamics Study. *J. Mech. Sci. Technol.* **2012**, *26*, 2275–2284.
- [125] Leung, K.; Luzar, A.; Bratko, D. Dynamics of Capillary Drying in Water. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 065502.
- [126] Luzar, A.; Leung, K. Dynamics of Capillary Evaporation. I. Effect of Morphology of Hydrophobic Surfaces. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5836.
- [127] Sharma, S.; Debenedetti, P. G. Evaporation Rate of Water in Hydrophobic Confinement. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 4365–4370.
- [128] Bolhuis, P. G.; Chandler, D. Transition Path Sampling of Cavitation between Molecular Scale Solvophobic

- Surfaces. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8154–8160.
- [129] Xu, L.; Molinero, V. Liquid-Vapor Oscillations of Water Nanoconfined between Hydrophobic Disks: Thermodynamics and Kinetics. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7320–7328.
- [130] Bucior, K.; Yelash, L.; Binder, K. Molecular-Dynamics Simulation of Evaporation Processes of Fluid Bridges Confined in Slitlike Pores. *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 031604.
- [131] Monson, P. A. Mean Field Kinetic Theory for a Lattice Gas Model of Fluids Confined in Porous Materials. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084701.
- [132] Valiullin, R.; Naumov, S.; Galvosas, P.; Kärger, J.; Woo, H.-J.; Porcheron, F.; Monson, P. A. Exploration of Molecular Dynamics during Transient Sorption of Fluids in Mesoporous Materials. *Nature* **2006**, *443*, 965–968.
- [133] Woo, H.-J.; Monson, P. Phase Behavior and Dynamics of Fluids in Mesoporous Glasses. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 041207.
- [134] Hadley, K. R.; McCabe, C. Coarse-Grained Molecular Models of Water: A Review. *Mol. Simul.* **2012**, *38*, 671–681.
- [135] Ingólfsson, H. I.; Lopez, C. A.; Uusitalo, J. J.; de Jong, D. H.; Gopal, S. M.; Periole, X.; Marrink, S. J. The Power of Coarse Graining in Biomolecular Simulations. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 225–248.
- [136] Orsi, M.; Essex, J. W. The ELBA Force Field for Coarse-Grain Modeling of Lipid Membranes. *PLoS One* **2011**, *6*, e28637.
- [137] Orsi, M. Comparative Assessment of the ELBA Coarse-Grained Model for Water. *Mol. Phys.* **2014**, *112*, 1566–1576.
- [138] Stockmayer, W. H. Second Virial Coefficients of Polar Gases. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 398–402.
- [139] Liu, Y.; Ichiye, T. Soft Sticky Dipole Potential for Liquid Water: A New Model. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2723–2730.
- [140] Ichiye, T.; Tan, M.-L. Soft Sticky Dipole-Quadrupole-Octupole Potential Energy Function for Liquid Water: An Approximate Moment Expansion. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 134504.
- [141] Molinero, V.; Moore, E. B. Water Modeled as an Intermediate Element between Carbon and Silicon. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 4008–4016.
- [142] Llave, E. de la; Molinero, V.; Scherlis, D. A. Role of Confinement and Surface Affinity on Filling Mechanisms and Sorption Hysteresis of Water in Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1833–1840.
- [143] Moore, E. B.; Llave, E. de la; Welke, K.; Scherlis, D. A.; Molinero, V. Freezing, Melting and Structure of Ice in a Hydrophilic Nanopore. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4124–4134.
- [144] Moore, E. B.; Allen, J. T.; Molinero, V. Liquid-Ice Coexistence below the Melting Temperature for Water Confined in Hydrophilic and Hydrophobic Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7507–7514.
- [145] Froltsov, V. A.; Klapp, S. H. L. Anisotropic Dynamics of Dipolar Liquids in Narrow Slit Pores. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 134701.
- [146] Froltsov, V. A.; Klapp, S. H. L. Dielectric Response of Polar Liquids in Narrow Slit Pores. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 114703.

-
- [147] Giovambattista, N.; Debenedetti, P. G.; Rosky, P. J. Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9581–9587.
- [148] Castrillo, S. R.; Giovambattista, N.; Aksay, I. A.; Debenedetti, P. G. Effect of Surface Polarity on the Structure and Dynamics of Water in Nanoscale Confinement. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1438–1446.
- [149] Stoddard, S. D.; Ford, J. Numerical Experiments on the Stochastic Behavior of a Lennard-Jones Gas System. *Phys. Rev. A* **1973**, *8*, 1504–1512.
- [150] Cheng, S.; Lechman, J. B.; Plimpton, S. J.; Grest, G. S. Evaporation of Lennard-Jones Fluids. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 224704.