

粗略化水分子モデルを用いた非平衡 MD による親水性ナノ細孔に

吸着した水の毛管蒸発動特性の研究

Non-equilibrium Molecular Dynamics Simulations of Capillary Evaporation of Water Adsorbed on Hydrophilic Nanopores

- 山下 恭平, 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻, 東京都文京区本郷 7-3-1,
E-mail: yamashita@thml.t.u-tokyo.ac.jp
大宮司 啓文, 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻, 東京都文京区本郷 7-3-1,
E-mail: yamashita@thml.t.u-tokyo.ac.jp
Kyohei Yamashita, Department of mechanical engineering, The University of Tokyo, 7-3-1
Hongo Bunkyo-ku Tokyo
Hirofumi Daiguji, Department of mechanical engineering, The University of Tokyo, 7-3-1
Hongo Bunkyo-ku Tokyo

The combination of non-equilibrium molecular dynamics and grand canonical Monte Carlo (GCMD) simulations were performed to investigate the effect of chemical potential difference on the kinetics of capillary evaporation of water adsorbed in hydrophilic nanopores. The coarse-grained ELBA water model was employed to simulate long-time capillary evaporation process. The adsorption isotherms of water in the hydrophilic nanopore model were calculated by both GCMD and GCMC simulations. The calculation results show type V of adsorption isotherm with pronounced hysteresis loop and good agreement with those of two simulation methods. The rate of capillary evaporation increases with the difference of chemical potential. The initial desorption rate of capillary evaporation monotonically increase with difference of chemical potential and approaches to the finite rate of desorption into vacuum.

1. 序論

活性炭やシリカ, アルミナなどの親水性を示す多孔質材料は, 飽和蒸気圧よりも低い圧力において細孔内に水蒸気を凝縮させることができることから, 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. 特に, MCM-41^(4, 2)や SBA-15⁽⁹⁾に代表されるメソポーラスシリカのように, 2-10 nm 程度で均一な細孔径を持つ親水性多孔質材料への水蒸気吸着は, 特定の相対圧力範囲で大幅な吸着量の増加・減少を示すことから次世代の高性能なデシカント材への応用が期待されている⁽⁴⁾. 多孔質材料を用いた多くのアプリケーションにおいて, 細孔内部での非平衡の液体の移動や蒸発・凝縮現象を伴っていることから, ナノ細孔内部における吸着分子の気液相変化や移動現象を明らかにすることは重要である.

これまで, メソ多孔質材料への吸脱着の動特性については, 活性炭への水蒸気吸着^(5, 7)やメソポーラスシリカへの CO₂ や揮発性有機溶媒の吸着⁽⁸⁻¹⁰⁾などが実験的に研究されている. 一方, 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強い系についての吸脱着の動特性について報告された例は少ない. Yanagihara ら⁽¹¹⁾は Zr を添加したメソポーラスシリカへの水蒸気吸脱着について実験による測定を行い, その動特性を報告している. 彼らは, 毛管凝縮・毛管蒸発が起きる相対圧力からステップ状に相対圧力を変化させ, 吸着平衡に至る緩和過程を測定した. その結果, 相対圧力の変化幅によって緩和曲線が変化することが示され, 細孔内での水の移動現象が変化していることを推測した. また, Hwang ら⁽¹²⁾は細孔径と細孔長さが異なる 3 種類のメソポーラスシリカについて同様に水蒸気吸脱着の緩和過程を測定し, 相対湿度差と吸脱着速度との関係を調べた. しかしながら, 毛管凝縮・毛管蒸発の緩和速度の相対圧力差の関係は明らかにされておらず, 毛管蒸発の動特性が何によって決まっているかを理解するためには, より詳細に親水性ナノ細孔内部での水の移動や蒸発・凝縮現象を解析する必要がある.

2-10 nm 程度の細孔内に吸着した水の吸着や移動現象を詳細に

理解するためには, 分子の大きさや, 細孔表面と水との間および水同士に働く分子間力を考慮する必要がある. 分子動力学 (MD) シミュレーションはこのようなスケールの現象の理論的解釈に非常に有力なツールであるが, 従来の全原子モデルを用いた MD で取り扱える時間スケールにおいて, 常温付近での水の蒸発現象は比較的希な事象であり, 毛管蒸発過程を捉えるためには長時間のシミュレーションが必要である. そこで本研究では, MD の時間・空間的スケールを拡大するために, 近年 Orsi ら^(13, 14)によって開発された粗略化水分子モデルである ELBA water モデルを用いた. これまで多くの水分子粗略化モデル^(15, 16)が開発されてきたが, 気液界面や固液界面の存在する系へ適応できるモデルはごく一部である. ELBA water モデルは気液界面を含む系についての計算が行われ, 常温におけるバルク水の密度, 蒸発潜熱, 表面張力, 自己拡散係数をよく再現することが報告されている⁽¹⁴⁾.

本研究では, 親水性ナノ細孔に吸着した水の毛管蒸発過程の動特性が相対圧力の変化幅によってどのように変化するかを ELBA water モデルを用いた非平衡 MD によりシミュレーションし, 脱着速度と相対圧力差との関係を明らかにすることを目的とする. 等温過程において気体の相対圧力変化は化学ポテンシャルの変化としても与えることができることから, 本研究では, 親水性ナノ細孔に吸着した水が蒸発する非平衡 MD の計算系において, 気相空間の制御を GCMC 計算により行うことにより, 気相と凝縮相間の化学ポテンシャル差を与えた. このような非平衡 MD と GCMC を組み合わせたシミュレーション手法は, 細孔への吸脱着現象を計算する GCMD シミュレーション^(17, 18)だけでなく, 浸透膜や多孔体の両端に化学ポテンシャル差を与え, 細孔内部での分子の移動を計算する DCV-GCMD シミュレーション⁽¹⁹⁻²²⁾などが古くから行われている. 本研究では, まず, ELBA water モデルを用いて, 親水性ナノ細孔薄膜のモデル化を行った. 続いて, 様々な化学ポテンシャルを与えた GCMD シミュレーションを平衡状態に至るまで行い, 平衡吸着特性である吸着等温線を評価し, 且つ

GCMC による計算結果との比較を行った。最後に、毛管蒸発が起きる直前の平衡状態を初期条件として、気相の化学ポテンシャルを様々に変化し、化学ポテンシャル差による毛管蒸発の動特性への影響を調べた。

2. 計算方法

2.1. 粗略化水分子(ELBA water)モデル

本研究で用いた ELBA water モデル^(13,14)において水分子は、理想化された極性流体を表現する Stockmayer 流体⁽²³⁾としてよく知られるように、Lennard-Jones 球体の重心に永久電気双極子モーメントを持たせた一つの相互作用サイトとして表現される。ELBA water モデルは、水の物理量を用いてパラメータ化され、常温におけるバルク水の密度、蒸発潜熱、表面張力、自己拡散係数をよく再現することが報告されている⁽¹⁴⁾。分子 i, j 間の総ポテンシャルエネルギー U_{ij}^{ELBA} は Lennard-Jones 項と電気双極子項の和により与えられる。

$$U_{ij}^{\text{ELBA}} = U_{ij}^{\text{LJ}} + U_{ij}^{\text{dip}} \quad (1)$$

ELBA water 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、ポテンシャルエネルギー ($U_{ij}^{\text{LJ}}, U_{ij}^{\text{dip}}$) 及びその傾き ($dU_{ij}^{\text{LJ}}/dr_{ij}, dU_{ij}^{\text{dip}}/dr_{ij}$) がカットオフ距離 r_c にて滑らかに 0 に漸近する。ここで、 r_{ij} は分子 i と j 間の距離である。Lennard-Jones 項については、Stoddard と Ford⁽²⁴⁾により提案された以下のポテンシャル関数が与えられる。

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

ここで、 σ と ϵ は Lennard-Jones パラメータである。一方、電気双極子項は、Shifted-force 型に修正した一般的な双極子間相互作用ポテンシャル関数により与えられる。

$$U_{ij}^{\text{dip}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[1 - 4 \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^3 + 3 \left(\frac{r_{ij}}{r_c} \right)^4 \right] \times \left[\frac{1}{r_{ij}^3} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - \frac{1}{r_{ij}^5} (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right] \quad (3)$$

ここで、 $\mathbf{r}_{ij} (= \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ は分子 i, j 間のベクトル、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\boldsymbol{\mu}_i$ は分子 i の双極子モーメントベクトルである。ELBA water モデルのポテンシャルパラメータ及び質量 m 、主軸慣性モーメント I を Table 1 にまとめる。

Table 1. The parameters of the coarse-grained ELBA water model.

ϵ	0.55 kcal mol ⁻¹	r_c	12.0 Å
σ	3.05 Å	m	18.0 g mol ⁻¹
μ	2.6 D	I	30.0 g Å mol ⁻¹

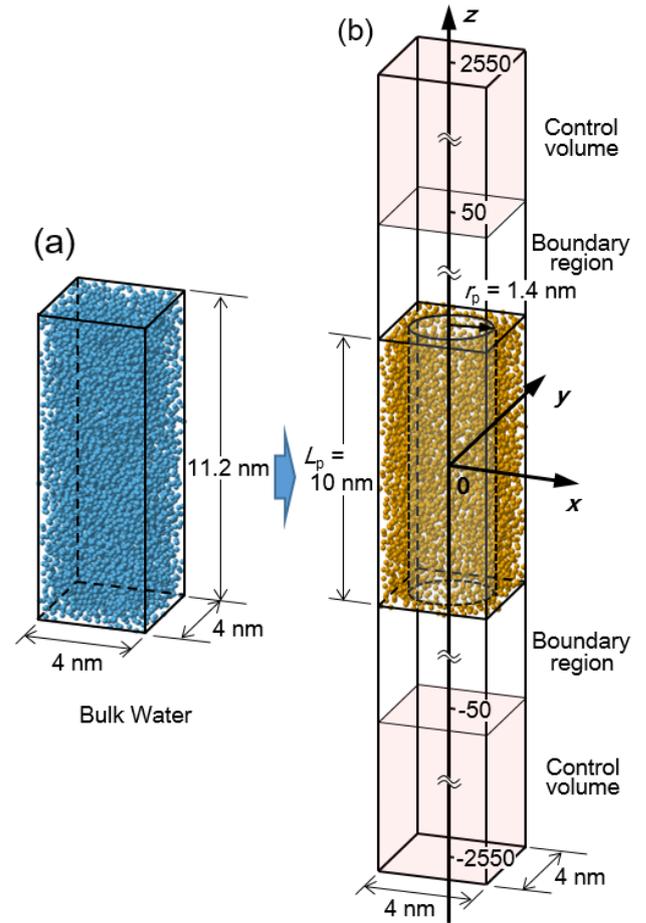


Fig. 1 Modelling of hydrophilic thin film with a cylindrical mesopore. (a) An instantaneous configuration of liquid bulk water used as a starting building block of a solid thin film and (b) the calculation system of combined non-equilibrium MD and GCMC simulations of capillary evaporation of water adsorbed in hydrophilic nanopore. The blue and orange spheres shows water and pore wall molecule, respectively.

2.2. 親水性ナノ細孔薄膜のモデル化

粗略化水分子モデルを用いて、ナノ細孔内に吸着された水のシミュレーションを行うにあたり、細孔壁面もしくは固体のモデルは重要な要素となる。これは、ナノ細孔への水の吸着特性や細孔内での水の移動が、細孔表面からの相互作用に大きく影響されるためである。Stockmayer 流体を用いてナノ細孔内に閉じこめられた液体について報告した先行研究^(25,26)では、細孔壁面もしくは細孔粒子と液体との相互作用を Lennard-Jones ポテンシャルのみにより与えている。しかしながら、メソポーラスシリカなどの親水性表面の表面官能基は電気双極子を持ち、官能基密度や双極子の大きさは水蒸気の吸脱着過程に非常に大きな影響を及ぼす。従って、細孔表面と水分子間に極性による相互作用を与えることは親水性ナノ細孔をモデル化するにあたって重要であると考えられる。

そこで、極性を持つ親水性細孔を表現するために、Molinero らにより報告された粗略化水分子 (mW) モデルを用いた親水性ナノ細孔のモデル化手法⁽²⁷⁻³¹⁾を参考に、バルク水の瞬間的な配置を固体とみなすことで、親水性ナノ細孔をモデル化した。具体的には以下の手順で、細孔半径 $r_p = 1.4$ nm、薄膜厚さ $L_p = 10.0$ nm のシリンドラ状細孔薄膜モデルを作成した。初めに、300 K、1 atm におけるバルクの水を計算する。Fig. 1(a) に示すように、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 $N = 6000$ の ELBA 水分

子を配置し, NVT-MD を 1 ns 行い平衡状態のバルク水を得る. ここで, 水分子の温度は Langevin 熱浴により 300 K に制御し, 周期境界条件を全方向に適応する. 続いて, 平衡状態における瞬間的な水分子の配置を固定することで細孔壁分子とする. 最後に, 任意の z 軸を中心として r_p の範囲内に存在する分子を取り除き, シリンダ状細孔を得る. また, 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. 得られたシリンダ状細孔薄膜のスナップショットを Fig. 1(b) に示す.

細孔壁分子には, 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 ($r_{ij}^0 < 3.5 \text{ \AA}$) の相互作用を以下のように与えた.

$$U_{ij}^{\text{HB}} = K(r_{ij} - r_{ij}^0) \quad (4)$$

ここで, K は結合定数であり $K = 50 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ とした. また, 双極子モーメントの向きは固定し, 細孔壁分子同士の双極子相互作用については計算を行わなかった. 細孔壁分子と水分子間の相互作用は, 水分子同士と同様に ELBA ポテンシャルにより与えた. 細孔壁分子と水分子間のポテンシャルパラメータ σ_{pw} , ϵ_{pw} は水分子間と等しく $\sigma_{pw} = 3.05 \text{ \AA}$, $\epsilon_{pw} = 0.55 \text{ kcal mol}^{-1}$ をそれぞれ与え, 細孔壁分子の双極子モーメント μ_p についても同様に, 水分子と等しい $\mu_p = 2.6 \text{ D}$ を与えた.

2. 3. MD+GCMC ハイブリッド (GCMD) シミュレーション

本研究では, 気相の化学ポテンシャル差による毛管蒸発の動特性を調べるために, 非平衡 MD に気相の化学ポテンシャルを制御するための GCMC を組み合わせた GCMD シミュレーションを行う. 計算系の概要および座標系を Fig. 1(b) に示す. §2.2 にて作成した細孔薄膜モデルは $4 \times 4 \times 5100 \text{ nm}^3$ の直方体計算セルの中心に配置され, 細孔上下には非常に大きな気相空間が存在する. 気相空間は細孔上下表面付近の境界領域と GCMC により気相の化学ポテンシャルの制御を行う検査体積から構成され, それぞれの大きさは $4 \times 4 \times 45 \text{ nm}^3$, $4 \times 4 \times 5000 \text{ nm}^3$ とした. 検査体積と境界領域間での分子のやり取りは MD による気体分子の拡散によってのみ行われる.

MD は気相空間を含めた系全体の水分子及び細孔壁分子について行う. ここで, 運動方程式の時間積分には速度ベレル法を用い, 時間刻みは 0.5 fs とした. また, 細孔壁分子のみの温度は時定数 0.5 ps^{-1} の Langevin 熱浴により 350 K に制御した. 周期境界条件を全方向に適応した.

一方, GCMC は検査体積内部のみを対象とし, 2000 回の MD ステップ (10 ps) 毎に 1 回の GCMC ステップを行った. GCMC は水分子の並進, 回転, 挿入, 削除の 4 種類の試行から構成され, 1 回の GCMC ステップにて 2×10^4 回の試行を行った. GCMC により新たに挿入された水分子には, 350 K のマクスウェル・ボルツマン分布に従う速度および角速度をランダムに与えた. 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. 本研究では, 理想化学ポテンシャル μ^{id} を線形分子の回転分布関数の項を含んだ以下の式で定義した.

$$\mu^{\text{id}} = kT \left[\ln(n\Lambda^3) - \ln \left(\frac{8\pi^2 I_w kT}{\sigma h^2} \right) \right] \quad (5)$$

n は水分子の数密度であり, $n = N_{\text{cv}} / V_{\text{cv}}$ により与えられる. ここで, N_{cv} は検査体積内に存在する水分子数であり, V_{cv} は検査体積

の大きさ $V_{\text{cv}} = 4 \times 4 \times 5000 \text{ nm}^3$ である. また, k はボルツマン定数, Λ は水分子の熱 de Broglie 波長, σ は対称数 (ELBA water モデルのように対称な線形分子は $\sigma = 2$), I_w は ELBA water モデルの慣性モーメント, h は Plank 定数である.

2. 4. 平衡吸脱着過程のシミュレーション

GCMD シミュレーションにより得られる計算結果の妥当性を確かめるために, 様々な化学ポテンシャル μ を与えた時の平衡状態を計算することで吸着等温線の評価を行った. 初めに, 計算時間の短縮のために, ある程度水分子数が細孔内に吸着した平衡状態を NVT-MD により計算する. $N = 200, 400, 600, 800, 1800, 2000, 2200$ の水分子を系内にランダムに配置し, 5 ns の NVT-MD を 350 K において行い, それぞれの平衡吸着状態を得る. ここで, 周期境界条件は全方向に適応し, 検査体積における GCMC 計算は行わなかった. 平衡状態において $N \leq 800$ では細孔壁面に水が層状に吸着している層状吸着状態であり, $N \geq 1800$ では細孔が満たされメニスカスを形成するポアフィリング状態であった. 続いて, それぞれの N における平衡状態を初期状態として, 様々な μ を与えた GCMD シミュレーションを平衡に至るまで行った.

また, GCMC によっても同様に吸脱着過程のシミュレーションを行い, GCMD により得られた計算結果との比較を行った. ここでは, 細孔内部および細孔上下表面付近, すなわち $|z| = 5.6 \text{ nm}$ を, GCMC を行う対象とし, 細孔内に吸着する水分子について, 並進, 回転, 挿入, 削除の試行を行った. 吸着過程では空の細孔薄膜モデルを初期配置として, μ を段階的に増加させていく. 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. 一方, 脱着過程については飽和に達し, 細孔に水が満たされた状態から吸着過程とは逆に μ を段階的に減少させていった. それぞれの吸着状態について平衡に達するまで 2×10^7 回以上の試行を行った. 計算時間の短縮のため, 細孔壁分子については GCMC 計算を行わなかった. 理想化学ポテンシャル μ^{id} は GCMD と同様に Eq. 5 により定義した. ただし, 水分子の数密度 n は, $n = N_{\text{pore}} / V_{\text{eff}}$ により与える. ここで, N_{pore} 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} は有効吸着体積とし, $V_{\text{eff}} = 2\pi r_p^2 L_p$ と定めた.

2. 5. 毛管蒸発過程のシミュレーション

気相との化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ による毛管蒸発の動特性への影響を調べるために, 非平衡の GCMD シミュレーションを行った. §2.4 の GCMD シミュレーションにより得られた毛管蒸発の直前の化学ポテンシャル μ_1 における平衡吸着状態を初期状態とし, 時刻 $t = 0 \text{ ns}$ にて気相の化学ポテンシャル μ_2 をステップ状に減少させることで毛管蒸発の緩和過程のシミュレーションを行う.

3. 結果と考察

3. 1. 平衡吸着特性

様々な気相の化学ポテンシャル μ を与えた GCMD シミュレーションを行い平衡に至ったスナップショットより, それぞれの μ における平衡吸着量を計算し, 吸着等温線の評価を行った. Fig. 2 に μ に対する細孔吸着した水分子数 N_{ads} の変化を示す. ここで, N_{ads} は細孔上下表面近傍に吸着した水分子も含めるために, $|z| \leq 7.0 \text{ nm}$ の範囲に存在する水分子数とした.

GCMD の結果, 吸着等温線は層状吸着とポアフィリング状態の 2 つに明確に分かれ, 毛管凝縮と毛管蒸発の間にヒステリシスを示す V 型の吸着等温線⁽³²⁾を示した. ここで, 飽和蒸気圧における化学ポテンシャルは, 理想気体を仮定すると相互作用に関わる過剰化学ポテンシャル μ^{ex} を無視できることから, 理想化学ポテンシャルのみから求められる. 従って, 350 K の飽和蒸気圧 ($p_0 =$

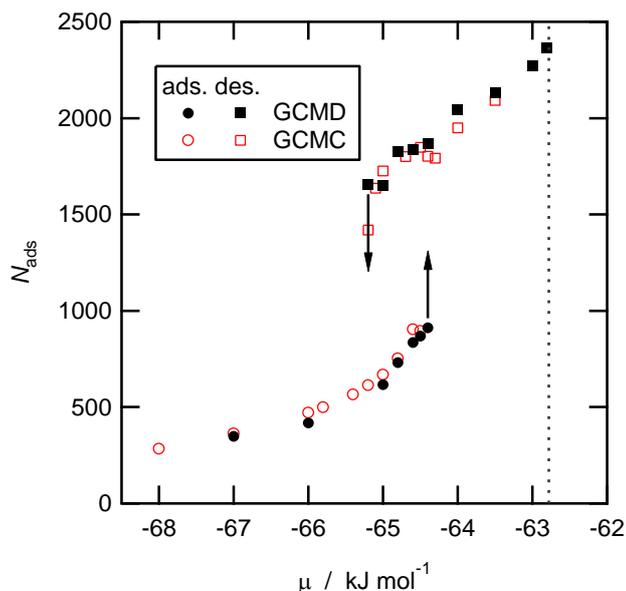


Fig. 2 Chemical potential of water .vs. number of water molecule adsorbed on nanoporous thin film ($N_{\text{ads}}-\mu$ curves). The black dashed line represents the chemical potential of saturated water vapor at 350 K.

41.94 kPa) における数密度 $n = 8.68 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ を用いて Eq. 5 より, $\mu_0 = \mu^{\text{id}} = -62.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ が得られることができる。吸着等温線の毛管凝縮・毛管蒸発はいずれも μ_0 よりも小さく, 飽和蒸気圧よりも小さい圧力で凝縮蒸発が起こっていることが示される。また, GCMC シミュレーションの計算結果により得られた吸着等温線とも良い一致を示し, GCMD 計算により得られる平衡状態の妥当性を確かめることができた。

3. 2. 毛管蒸発の動特性

気相との化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ による毛管蒸発の動特性への影響を調べるために, §3.2 において得られた毛管蒸発の直前における化学ポテンシャル $\mu_i = 63.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ の平衡状態を初期状態として, 非平衡 GCMD シミュレーションを行った。Fig. 3 に N_{ads} の時間変化 ($N_{\text{ads}}-t$ 曲線), すなわち毛管蒸発の緩和曲線を示す。化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ の大きさに伴い, 緩和曲線の傾きが大きくなり, 脱着速度が速くなっている。毛管蒸発過程における初期の脱着速度を評価するために, $N \geq 1500$ の範囲における $N_{\text{ads}}-t$ 曲線に以下の関数によるフィッティングを行った。

$$N_{\text{ads}} = N_0 - J_{\text{ev}0} \times t \quad (6)$$

ここで, N_0 , $J_{\text{ev}0}$ はフィッティングパラメータであり, フィッティングの結果得られた直線を Fig. 3 に示す。また, 得られた初期の脱着速度 $J_{\text{ev}0}$ と $\Delta\mu$ との関係を Fig. 4 に示す。 $\Delta\mu = 0$, つまり平衡状態において $J_{\text{ev}0} = 0$ であることから, $J_{\text{ev}0}$ と $\Delta\mu$ との関係は原点を通る単調増加の関数で表すことができると考えられる。本研究で用いた計算系と同じ ELBA water モデルおよび細孔薄膜モデルを用いて真空への脱着をシミュレーションした我々の先行研究⁽³⁾において, 真空への毛管蒸発過程の初期における脱着速度 $J_{\text{ev}0}$ は 16.9 ns^{-1} を示した。真空の化学ポテンシャルは Eq. 5 からわかるように $\mu \rightarrow -\infty$ となる。従って $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 \rightarrow \infty$ の極限において $J_{\text{ev}0}$ は有限の値をとることから, $J_{\text{ev}0}$ は $\Delta\mu$ に対して非線形に増加していき, ある特定の値に近づいていくといえる。

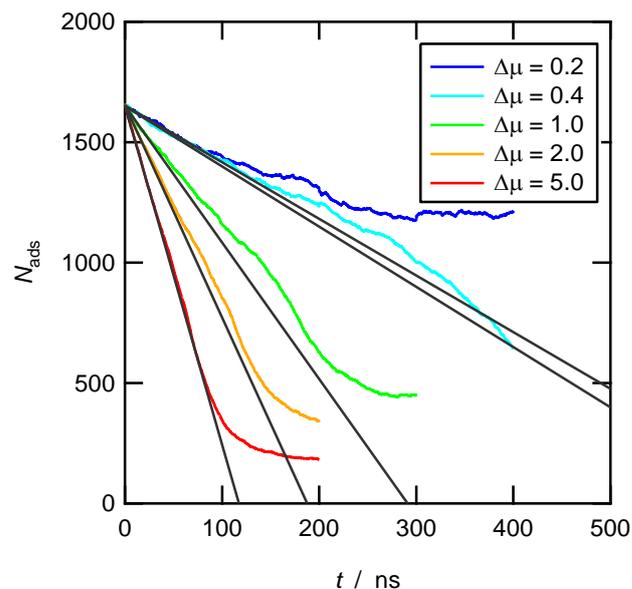


Fig. 3 Time evolution of number of water molecule adsorbed on nanoporous thin film ($N_{\text{ads}}-t$ curves). The black lines show the fitted lines by Eq. 6.

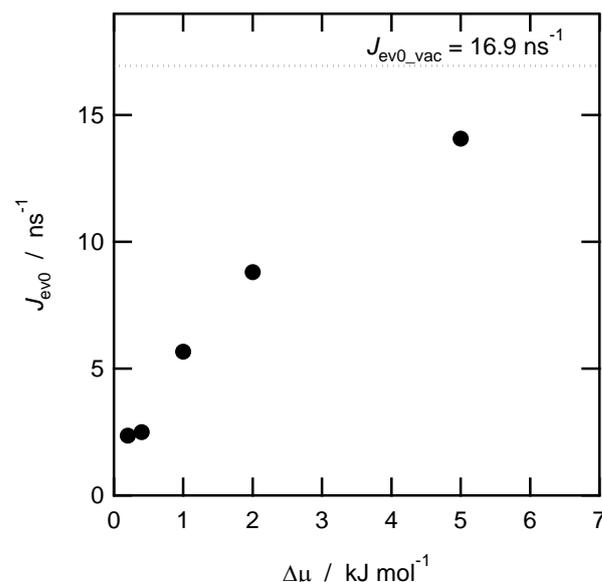


Fig. 4 Initial desorption rate of capillary evaporation process, $J_{\text{ev}0}$, as a function of chemical potential difference, $\Delta\mu$.

4. 結論

本研究では, 粗略化水分子 (ELBA water) モデルを用い, 非平衡 MD と GCMC を組み合わせた GCMD シミュレーションを行い, 親水性ナノ細孔に吸着した水が毛管蒸発する動特性について, 気相との化学ポテンシャル差による影響を調べた。

GCMD シミュレーションにより吸脱着過程のそれぞれの平衡吸着状態を計算した結果, 吸着等温線は明確なヒステリシスを伴って毛管凝縮および毛管蒸発を示す V 型の吸着等温線を示した。また, 同じ系を用いて GCMC により計算した吸着等温線の結果とも良い一致を示した。

毛管蒸発直前の平衡状態を初期状態として, 気相との化学ポテンシャル差を様々に与えた結果, 毛管蒸発過程における初期の脱着速度は $\Delta\mu$ に応じて非線形に増加していき, ある一定の速度に漸近していく。

参考文献

- (1) Kresge, C. T. Leonowicz, M. E. Roth, W. J. Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism." *Nature*, 359 (1992), pp. 710–712.
- (2) 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. and Schlenker, J. L. "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates." *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), pp. 10834–10843.
- (3) Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores." *Science*. 279 (1998), pp. 548–552.
- (4) Yamashita, K., Endo, A. and Daiguji, H., "Water Adsorption–Desorption Behavior of Two-Dimensional Hexagonal Mesoporous Silica around Freezing Point." *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013), pp. 2096–2105.
- (5) Fletcher, A. J., Yüzak, Y. and Thomas, K. M., "Adsorption and Desorption Kinetics for Hydrophilic and Hydrophobic Vapors on Activated Carbon." *Carbon N. Y.*, 44 (2006), pp. 989–1004.
- (6) Harding, A., Foley, N., Norman, P., and Thomas, K. M. "Diffusion Barriers in the Kinetics of Water Vapor Adsorption/desorption on Activated Carbons." *Langmuir*, 14 (1998), pp. 3858–3864
- (7) Foley, N., Thomas, K., Forshaw, P., Stanton, D. and Norman, P. R. "Kinetics of Water Vapor Adsorption on Activated Carbon." *Langmuir*, 13 (1997), pp. 2083–2089.
- (8) Berenguer-Murcia, Á., Fletcher, A. J., Garcia-Martinez, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. and Thomas, K. M., "Probe Molecule Kinetic Studies of Adsorption on MCM-41." *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), pp. 1012–1020.
- (9) Lee, J. W., Shim, W. G. and Moon, H. "Adsorption Equilibrium and Kinetics for Capillary Condensation of Trichloroethylene on MCM-41 and MCM-48." *Microporous Mesoporous Mater.*, 73 (2004), pp. 109–119.
- (10) Sema-Guerrero, R. and Sayari, A., "Modeling Adsorption of CO₂ on Amine-Functionalized Mesoporous Silica. 2: Kinetics and Breakthrough Curves." *Chem. Eng. J.*, 161 (2010), pp. 182–190.
- (11) Yanagihara, H., Yamashita, K., Endo, A., Daiguji, H., *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013), pp. 21795–21802.
- (12) 黄峻 浩, 坂本 数貴, 山下 恭平, 片岡 祥, 遠藤 明, 大宮司 啓文, "シリンドラー型細孔をもつメソポーラスシリカの水の吸脱着の動特性", 第 52 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2015), H131.
- (13) Orsi, M. and Essex, J. W. "The ELBA Force Field for Coarse-Grain Modeling of Lipid Membranes." *PLoS One*, 6 (2011), e28637.
- (14) Orsi, M., "Comparative Assessment of the ELBA Coarse-Grained Model for Water." *Mol. Phys.*, 112 (2014), pp. 1566–1576.
- (15) Hadley, K. R. and McCabe, C., "Coarse-Grained Molecular Models of Water: A Review." *Mol. Simul.*, 38 (2012), pp. 671–681.
- (16) Ingólfsson, H. I., Lopez, C. A., Uusitalo, J. J., de Jong, D. H., Gopal, S. M., Periole, X. and Marrink, S. J. "The Power of Coarse Graining in Biomolecular Simulations." *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 4 (2014), pp. 225–248.
- (17) Sarkisov, L. and Monson, P. A., "Hysteresis in Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Adsorption in Porous Materials." *Langmuir*, 16 (2000), pp. 9857–9860.
- (18) Sarkisov, L. and Monson, P. A. "Modeling of Adsorption and Desorption in Pores of Simple Geometry Using Molecular Dynamics." *Langmuir*, 531 (2001), pp. 7600–7604.
- (19) Heffelfinger, G. S. and Swol, F. van. "Diffusion in Lennard-Jones Fluids Using Dual Control Volume Grand Canonical Molecular Dynamics Simulation (DCV-GCMD)." *J. Chem. Phys.*, 100 (1994), pp. 7548–7552.
- (20) Thompson, A. P., Ford, D. M. and Heffelfinger, G. S. "Direct Molecular Simulation of Gradient-Driven Diffusion." *J. Chem. Phys.*, 109 (1998), pp. 6406–6414.
- (21) Furukawa, S., McCabe, C., Nitta, T. and Cummings, P. T., "Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation Study of the Behavior of Hydrocarbon-Isomers in Silicalite." *Fluid Phase Equilib.*, 197 (2002), pp. 309–317.
- (22) Firouzi, M., Tsotsis, T. T. and Sahimi, M., "Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations of Transport and Separation of Supercritical Fluid Mixtures in Nanoporous Membranes. I. Results for a Single Carbon Nanopore." *J. Chem. Phys.*, 119 (2003), pp. 6810–6822.
- (23) Stockmayer, W. H., "Second Virial Coefficients of Polar Gases." *J. Chem. Phys.*, 9 (1941), pp. 398–402.
- (24) Stoddard, S. D. and Ford, J., "Numerical Experiments on the Stochastic Behavior of a Lennard-Jones Gas System." *Phys. Rev. A*, 8 (1973), pp. 1504–1512.
- (25) Froltsov, V. A. and Klapp, S. H. L., "Anisotropic Dynamics of Dipolar Liquids in Narrow Slit Pores." *J. Chem. Phys.* 124 (2006), 134701.
- (26) Froltsov, V. A. and Klapp, S. H. L., "Dielectric Response of Polar Liquids in Narrow Slit Pores." *J. Chem. Phys.*, 126 (2007), 114703.
- (27) Llave, E. de la, Molinero, V. and Scherlis, D. A., "Water filling of hydrophilic nanopores" *J. Chem. Phys.*, 133 (2010), 035413.
- (28) Llave, E. de la, Molinero, V. and Scherlis, D. A., "Role of Confinement and Surface Affinity on Filling Mechanisms and Sorption Hysteresis of Water in Nanopores" *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), pp. 1833–1840.
- (29) Factorovich, M. H., Gonzalez Solveyra, E., Molinero, V. and Scherlis, D. A., "Sorption Isotherms of Water in Nanopores: Relationship between Hydrophobicity, Adsorption Pressure, and Hysteresis." *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014), pp. 16290–16300.
- (30) Moore, E. B., Llave, E. de la, Welke, K., Scherlis, D. A. and Molinero, V., "Freezing, Melting and Structure of Ice in a Hydrophilic Nanopore." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 (2010), pp. 4124–4134.
- (31) Moore, E. B., Allen, J. T. and Molinero, V., "Liquid-Ice Coexistence below the Melting Temperature for Water Confined in Hydrophilic and Hydrophobic Nanopores." *J. Phys. Chem. C*, 116 (2102), pp. 7507–7514.
- (32) Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pemicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W. and Unger, K. K., "Recommendations for the Characterization of Porous Solids." *Pure Appl. Chem.*, 66 (1994), pp. 1739–1758.
- (33) 山下 恭平, 大宮司 啓文, "親水性ナノ細孔に吸着した水の毛管蒸発の分子動力学シミュレーション" 第 52 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2015), H133.