

メソポーラスシリカ細孔中の水— 電解質系の結晶化・融解挙動

西岡 義仁*¹, 吉見 岳久*², 名越 篤史*³, 本波 裕美*⁴
清田 馨*⁵, 柳川 昭久*⁶, 藤森 裕基*⁷

Freezing/ Melting Behavior of Water-Electrolyte Binary Systems Confined within Mesoporous Silica Pores

Yoshihito Nishioka*¹, Takehisa Yoshimi*², Atsushi Nagoe*³, Hiromi Honnami*⁴
Kaoru Kiyota*⁵, Akihisa Yanagawa*⁶, Hiroki Fujimori*⁷

Abstract: Freezing/melting behavior of water in water-electrolyte binary solutions confined within mesoporous silica pores was investigated by differential scanning calorimetry DSC measurements. Fusion temperature T_{fus} of water in confined solutions decreased linearly with decrease of the logarithm of molar fraction of water in the solution $\ln(x_{\text{water}})$, which is a typical behavior of freezing point depression. Molar entropy of fusion for the pore water $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m,pore}}$ was derived from the slope of the linearity, and was compared with entropy difference between those of bulk solid and bulk liquid $\Delta_{\text{s-l}}S_{\text{m,bulk}}$. We found that pore walls do not affect structural features of water locating in an internal part of the pore through a formation of a non-freezing molecular layer locating on an interfacial part of the pore.

Key words: Phase transition, interfacial free energy, water, freezing-point depression, mesoscopic systems

要旨: メソポーラスシリカ細孔中に封じた電解質水溶液中の水の結晶化・融解挙動を示差走査熱量計(DSC)によって調査した。細孔内の水溶液中の水の融点は、水のモル分率の対数 $\ln(x_{\text{water}})$ の低下に対し、ほぼ直線的に低下し、理想的な凝固点降下挙動を示した。その傾きからモル融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{m,pore}}$ を導出した。また、バルクにおける固相-液相間のエントロピー差 $\Delta_{\text{s-l}}S_{\text{m,bulk}}$ と比較し、細孔に封じたことによる液体相への熱力学的影響を明らかにすることを試みた。その結果、細孔内の水は、界面に界面水層を形成することで、内部の水に細孔壁の影響を及ぼさないことがわかった。

*¹ 日本大学大学院総合基礎科学研究科相関理化学専攻 理学修士
Graduate, Department of Correlative Study in Physics and
Chemistry, Graduate School of Integrated Basic Science,
Nihon University; Master of Science

*² 理工学部教務助手 理学修士
Assistant, Department of Science and Engineering, School of
Science and Engineering, Master of Science

*³ 理工学部理工学科講師 理学博士
Lecturer, Department of Science and Engineering, School of
Science and Engineering, Doctor of Science

*⁴ 理工学部非常勤講師 理学博士
Part-time Lecturer, School of Science and Engineering,
Doctor of Science

*⁵ 理工学部非常勤講師 理学博士
Part-time Lecturer, School of Science and Engineering,
Doctor of Science

*⁶ 日本大学文理学部非常勤講師 工学博士
Part-time Lecturer, College of Humanities and Science,
Nihon University, Doctor of Engineering

*⁷ 日本大学文理学部化学科教授 理学博士
Professor, Department of Chemistry, College of Humanities
and Science, Nihon University, Doctor of Science

1. 序 論

分子数個から数十個の大きさに対応する狭い空間(約2–50 nm)は、メゾスコピック(中間)領域と呼ばれる。このような空間に制限された物質は、無限大のサイズを持つと近似できるマクロな領域(バルク)と異なり、系のサイズや外部との境界の状況に応じて多様な性質を示す。また、その振る舞いは、分子数個からなるミクロな領域の物質よりも、複雑である¹⁾。

メゾスコピックな空間内にサイズを制限された物質は、分子間に働く遠距離の相互作用が抑制されるとともに、外部との境界部分である界面の全体に占める割合が増大する。界面の状況は、その化学的な構造に強く依存する。また、界面に大きなストレス(表面張力あるいは界面自由エネルギーで表される)が存在する場合は、内部と異なる構造が形成されることがある²⁾。メゾスコピックな空間に閉じ込められた物質の構造・性質と、バル

クと同じ物質の構造・性質の違いは、そのような制限サイズ効果と界面効果のどちらか、あるいは両方によって説明されるが、その詳細はまだまだわからないことが多い。その原因として、それぞれの効果の寄与を分けて定量的に取り扱うことが実験的に困難であることがあげられる³⁾。

結晶は、分子の配置秩序に明瞭な秩序を持つ。界面が存在する場合、多くの場合でその秩序は、外部と不連続になり、大きな界面自由エネルギーが生じる。一方、液体は、分子の配置構造に、結晶ほどの明瞭な秩序が存在せず、界面での不整合を緩和するように構造を変化させることができる。このことは、界面を持つ系での液体相の安定化、つまり、融点の低下として作用する¹⁻⁴⁾。具体的に説明すると、界面を持つ系での液体相の安定化は、以下のように表せる。まず、表1に議論で用いる記号をまとめる。

結晶相と液体相で A が変化しないものとする、 Δ_{s-l} を用いて、 $\Delta_{s-l}G_{\text{pore}}$ は(1)式で表せる。

$$\Delta_{s-l}G_{\text{pore}} = \Delta_{s-l}G_{\text{bulk}} + A \Delta_{s-l}\gamma \quad (1)$$

一方で、 $\Delta_{s-l}G_{\text{bulk}}$ は、(2)式のように書ける。

$$\Delta_{s-l}G_{\text{bulk}} = -n\Delta_{s-l}S_{m,\text{bulk}} dT \quad (2)$$

ここで、界面のない系の融点(つまり $A=0$ かつ $T=T_{\text{fus,bulk}}$)で、 $\Delta_{s-l}G_{\text{bulk}}=0$ であるため、両者の釣合から界

表1 序論で用いられている記号とその意味

記号	意味
A	細孔壁との界面の表面積
$\Delta_{s-l}\gamma$	結晶相と外部との間の界面自由エネルギーと、液体相と外部との間の界面自由エネルギーの差
$\Delta_{s-l}G_{\text{pore}}$	界面を持つ系の結晶相と液体相のギブズエネルギー差
$\Delta_{s-l}G_{\text{bulk}}$	バルクにおける結晶相と液体相のギブズエネルギー差
$\Delta_{s-l}S_{m,\text{bulk}}$	バルクにおける結晶相と液体相のモルエントロピー差
$T_{\text{fus,bulk}}$	バルクにおける融解温度
d	細孔直径
ρ	数密度(体積当たりの物質質量)
$\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{bulk}}$	バルクにおけるモル融解エントロピー
$\Delta_{s-l}S_{m,\text{pore}}$	細孔内における結晶相と液体相のモルエントロピー差
$\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$	細孔内におけるモル融解エントロピー

面のある系での融点($T=T_{\text{fus}}$)では、(3)式のように表現できる。

$$-n \int_{T_{\text{fus,bulk}}}^{T_{\text{fus}}} \Delta_{s-l} S_{m,\text{bulk}} dT + A \Delta_{s-l} \gamma = 0 \quad (3)$$

ここで系を、1次元シリンダー状細孔を仮定した場合、 d 、 ρ を用いて、 $(A/n) = 4N_A/\rho d$ となるため、1次元シリンダー状細孔では(3)式は以下の(4)式になる。

$$- \int_{T_{\text{fus,bulk}}}^{T_{\text{fus}}} \Delta_{s-l} S_{m,\text{bulk}} dT + \frac{4N_A}{\rho d} \Delta_{s-l} \gamma = 0 \quad (4)$$

$\Delta_{s-l}S_{m,\text{bulk}}$ が温度に依存せず一定であると近似すると、以下のギブズ・トムソン式(5)が成り立つ⁵⁾。

$$T_{\text{fus}} - T_{\text{fus,bulk}} = \frac{4N_A \Delta_{s-l} \gamma}{\rho \Delta_{\text{fus}} S_{m,\text{bulk}}} \left(\frac{1}{d} \right) \quad (5)$$

(5)式において、 $\Delta_{s-l}\gamma$ が温度や細孔径に依存せず一定であると近似すれば、融点の変化が、 d の逆数に比例する。 T_{fus} と $T_{\text{fus,bulk}}$ が大きく変わらないような細孔径が数十nm程度の比較的大きな細孔中ではそのような近似は妥当であると考えられている²⁾。ところが、実際の1次元シリンダー状の細孔を持つ多孔性シリカに封入した溶媒の T_{fus} は、 T_{fus} が30~50 K程度下がっているような細孔径が数nmのメゾスコピックな領域まで、(3)式が成立することが知られている¹⁻⁵⁾。 $\Delta_{s-l}S_{m,\text{bulk}}$ は、温度によって変化するため、このような広い温度範囲で一定であると近似することは有効ではない。したがって、 $\Delta_{s-l}S_{m,\text{bulk}}$ の変化を補償するように、 $\Delta_{s-l}\gamma$ が温度や細孔形状によって変化していることが示唆される。一般に、 $\Delta_{s-l}\gamma$ は、エンタルピー項のみからなると仮定されることは多い^{1,2,4)}。しかし、 $\Delta_{s-l}\gamma$ は、単位面積当たりの自由エネルギー差であるので、温度によって変化することを考慮すると、エントロピー項をもつことは当然と考えられる。このエントロピー項は、以下の(6)式で表現できる。

$$(A/n) (d\Delta_{s-l}\gamma/dT) = \Delta_{s-l}S_{m,\text{pore}} - \Delta_{s-l}S_{m,\text{bulk}} \quad (6)$$

エントロピーは、統計的な配置の重みとして換算できるため、界面を持つ系の分子の配置構造の変化として理解できる。そのため、細孔内のモル融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ を定量的に測定することは重要であるが、簡単ではない。理由は、細孔中における試料の結晶化率が不明であるため、1 molあたりに換算できないためである^{3,5)}。固体NMRによって、結晶化成分と非結晶化成分を定量した報告があるが⁶⁾、十分な確証が得られているとは言えない⁷⁾。

伊東らは、シリカ細孔に封じたベンゼン-トルエン二成分系溶液について、ベンゼンの融点を測定し、凝固点降下から、 $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ を導出した³⁾。 $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ は、それぞれの T_{fus} において、 $\Delta_{s-l}S_{m,\text{pore}}$ と等しくなる。凝固点降下から $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ を導出する方法は、理想溶液であれば結晶化成分の割合に依存しない。また、比較的簡易な T_{fus} の測定

から導出できる。ベンゼントルエン系は、理想溶液のモデル物質として、しばしば利用される。伊東らによって得られた $\Delta_{s-l}S_{m,pore}$ は、細孔径の減少とともに $\Delta_{s-l}S_{m,bulk}$ よりも大きく低下していた。このことは、細孔封入による液体中の分子の配置構造の秩序化として理解され、ガラス転移などの研究への発展が期待される^{5,8)}。

一方で、 $\Delta_{s-l}\gamma$ の温度・細孔径依存性は、物質の種類に依存する。特に、シリカ細孔に封じた水の場合、細孔壁との間に1分子層程度の厚みをもったバルクの水と異なる構造(界面水)を形成することが知られている^{2,5)}。この界面水は、低温において細孔中の内側の水(内部水)が結晶した場合においても、結晶化せず液体のままである。低温において、水素結合のネットワーク構造を形成する水の場合、細孔壁との間に大きな界面自由エネルギーが生じ、その構造を緩和するように界面水を形成していると考えられる。したがって、細孔水の T_{fus} を表現する(5)式における $\Delta_{s-l}\gamma$ は、界面水と内部水との界面における値である。また、細孔径も界面の厚み l を用いて実行細孔径 $d_{eff}(=d-2l)$ で表現される^{2,5)}。結晶化挙動を考慮すると、ベンゼンとは異なった $\Delta_{s-l}\gamma$ の挙動が予想される。

本研究では、シリカ細孔中の水に第二成分として電解質NaCl, KCl, CaCl₂をわずかに添加して、その凝固点降下を調査した。そして、 $\Delta_{fus}S_{m,pore}$ を導出し、 $\Delta_{s-l}S_{m,bulk}$ と比較することで細孔封入による水分子の配置構造の変化について熱力学的側面から明らかにすることを試みた。

2. 実験

水溶液を封入するために用いたシリカ多孔性物質は、FSM-16, NPM4, MSU-Hである。これらは、それぞれ異なる界面活性剤のミセルを鋳型とした均一なサイズからなる、1次元シリンダー状の細孔をもち、メソポーラスシリカと総称される。この報告で用いたFSM-16は、細孔径の異なる3種類の試料がある。それぞれ界面活性剤のアルキル基の炭素数によってFSM8, 12, 16と呼称した。FSM8, 12, 16は富士シリシアから、NPM4は太陽化学から提供された。MSU-Hはシグマ・アルドリッチから購入した。それぞれの平均細孔径・比細孔容積は、窒素吸着測定とBJH法による解析によって決定された⁹⁾。具体的な値は、表2の通りである。それぞれのメソポーラスシリカは400 Kで3時間真空乾燥したものをを用いた。

電解質には、KCl, NaCl, CaCl₂を用いた。それぞれ、5.0, 10.0, 15.0 wt%に調製した水溶液を、細孔容積の80%にあたる体積の量だけシリカに加えた。100%以上にならなかった理由は、細孔外にとどまる成分を除くためである。添加した後、ガラス容器で封じ、ボルテックスミキサーで30分間攪拌し、試料とした。各試料は、示差走

表2 メソポーラスシリカの細孔特性

多孔性物質名	平均細孔径(nm)	比細孔容積(cm ³ g ⁻¹)
FSM8	1.4	0.34
FSM12	2.2	0.78
FSN16	3.1	0.90
NPM4	4.1	0.97
MSU-H	7.1	0.91

査熱量計DSC用のアルミニウム密閉パンに封じた。また、純水の試料では、細孔容積と比べて十分過剰な量を添加した。過剰量を添加した理由は、純水では、細孔内外での濃度の変化が生じないためである。バルクの試料についてはそのままアルミニウムパンに封じた。

T_{fus} の測定は、セイコー電子社製のDSC120を用いた。DSC120は熱流束型のDSCに分類される。測定温度範囲100–300 Kを、走査速度7 Kmin⁻¹で、すべて昇温方向で測定を行った。装置の温度較正にはシクロヘキサンを用いた¹⁰⁾。

3. 結果と考察

図1に、細孔に封じた純水のDSC曲線を示した。DSC曲線は、熱浴から試料容器へ流入する熱流の温度依存性を示している。今回提示した図では、試料の吸熱を下方方向で示して、DSC曲線の縦軸の絶対値は比

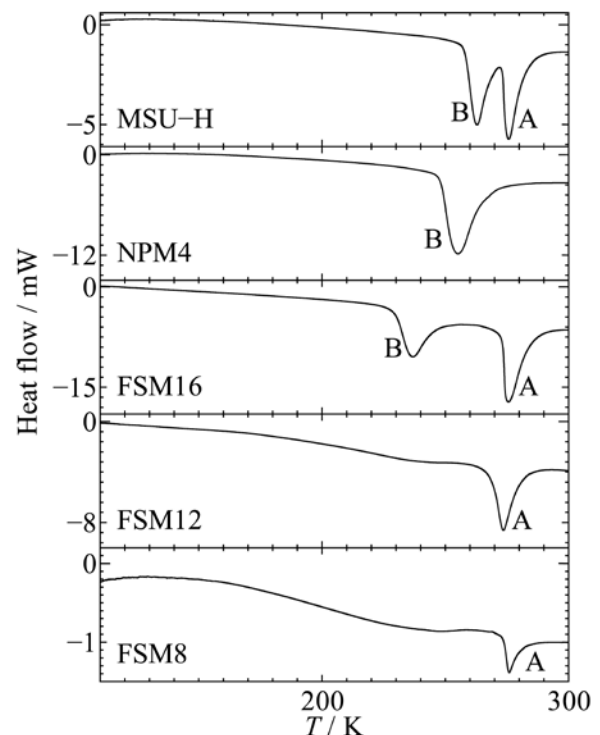


図1 メソポーラスシリカ細孔中の水のDSC曲線

熱に対応する。図中のAの吸熱ピークは細孔外に存在するバルクの水の融解であり、Bは細孔内の水の融解である。FSM12およびFSM8では細孔内の水の融解が観測されなかった。これは、細孔径が小さすぎて、安定な氷を形成できないためであり、過去の報告と一致する^{2, 5, 11, 12}。細孔内の水の融解を示す吸熱ピークは、細孔径の減少とともにブロードになっている。これは、シリカの細孔径分布の影響であると考えられる。通常のDSC測定では、融解開始温度と T_{fus} は一致するため、 T_{fus} は立ち上がり温度から決定される。しかし、ピークがブロードである場合、融解開始温度と融点は一致せず、吸熱が最大となる温度を T_{fus} とする方が妥当である³。したがって、本研究では細孔内の試料に関しては吸熱が最大となる温度を T_{fus} と決定した。

図2に5wt%のNaCl水溶液を封じた試料のDSC曲線を示した。Aに示した吸熱ピークは細孔内の水溶液中の水の融解である。FSM8, FSM12においては純水の場合と同じように融解が観測されなかった。また、Aのピークを示す試料でも、共融解は観察されないため、NaClは、細孔中の非結晶化成分に溶け込んでいるものと考えられる。細孔内の水の融解を示すピークは純水のとくに比べて、ブロードになった。これは凝固点降下により融解開始温度が大きく低下したためである。2成分系における T_{fus} は、融解終了温度に対応する。熱流束型のDSC測定では潜熱による温度のずれを無視すると、吸熱が最大となる温度が融解終了温度に対応する。したがって、

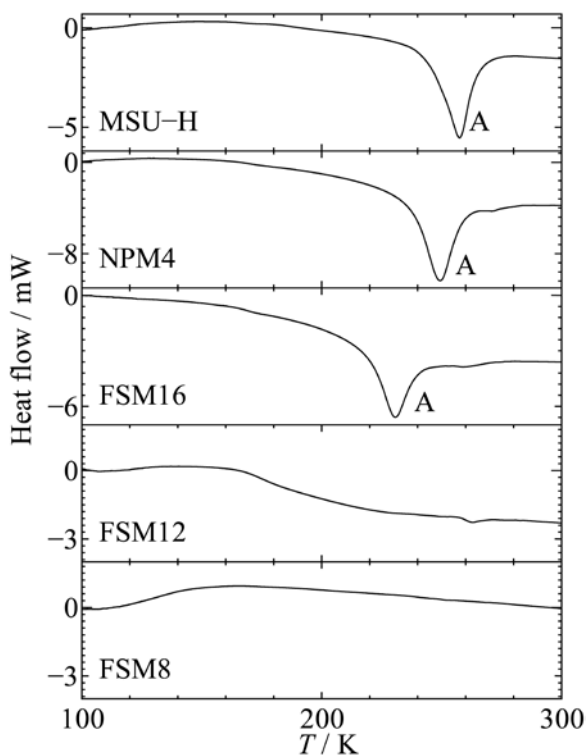


図2 メソポーラスシリカ細孔中のNaCl水溶液 (5wt%) のDSC曲線

吸熱が最大となる温度から T_{fus} を決定した。また、5wt% NaCl水溶液以外の試料についても、同様に T_{fus} を決定した。

図3に、バルクの試料とそれぞれの細孔に封じた試料で観測された融点を示す。横軸は、それぞれの電解質が完全電離したときの水のモル分率 x_{water} の対数である。それぞれの電解質は、メソポーラスシリカごとにまとめてプロットした。破線で示したように、それぞれの細孔中の水溶液は電解質の種類によらず $\ln(x_{water})$ に対し直線的に低下する。これは、典型的な凝固点降下の挙動であり、次の(7)式のように表現できる。

$$T_{fus}(x_{water}) - T_{fus}(0) = \frac{RT_{fus}(0)}{\Delta_{fus}S_m} \times \ln(a_{water}) \quad (7)$$

a_{water} は溶液中の水の活量であり、理想溶液であれば水のモル分率 x_{water} と等しい。図3におけるバルクの試料の結果の傾きから、 $a_{water} = x_{water}$ と仮定したときに導出される $\Delta_{fus}S_{m,bulk}$ は、 $19.7 \pm 2.2 \text{ JK}^{-1}$ である。細孔水においても、同様に導出した値を表3に示す。熱測定によって直接測定できるバルクの水の $\Delta_{fus}S_{m,bulk}$ は、 22.0

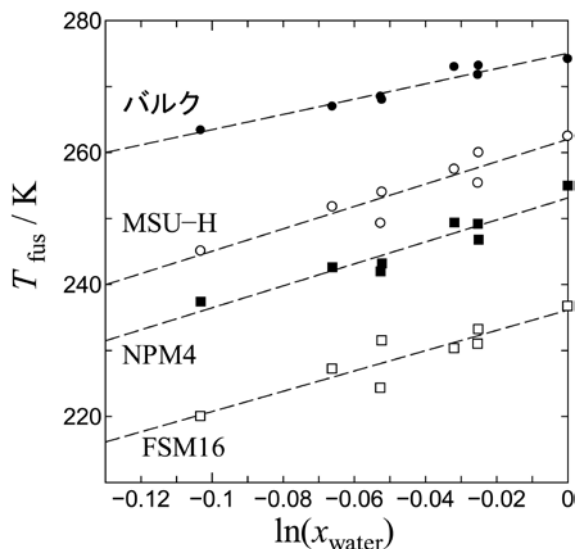


図3 各メソポーラスシリカ細孔中の凝固点降下挙動

表3 凝固点降下から導出したモル融解エントロピー

試料名	$\Delta_{fus}S_m$	
	補正前	補正後
バルク	19.7 ± 2.2	22.0 ± 2.4
MSU-H	12.9 ± 2.1	14.4 ± 2.4
NPM4	12.7 ± 1.8	14.2 ± 2.0
FSM16	12.8 ± 2.5	14.3 ± 2.8

JK⁻¹である¹¹⁾。本研究で凝固点降下から導出した値との差は、水溶液の非理想性、つまりは a_{water} と x_{water} の不一致による誤差を含む。したがって、導出した値はその差を補正することが必要であると考えられる。表3に、非理想性を補正した値を示した。

モル融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S_m$ は、それぞれの T_{fus} において $\Delta_{\text{s-l}}S_m$ と等しくなる。 T_{fus} 以外の温度では、液体相と固体相の熱容量の差である過剰熱容量 $\Delta C_{p,m,\text{bulk}}$ を用いて(8)式の形で与えられる。

$$\Delta_{\text{s-l}}S_{m,\text{bulk}}(T) = \int_{T_{\text{fus}}}^T \frac{\Delta C_{p,m,\text{bulk}}}{T} dT + \Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{bulk}} \quad (8)$$

バルクの水の場合、過冷却領域についても広く $\Delta C_{p,m}$ が測定されているので¹³⁾、 $\Delta_{\text{s-l}}S_m(T)$ が得られる。図4に $\Delta_{\text{s-l}}S_m(T)$ を破線として示した。また、導出した各試料の T_{fus} における $\Delta_{\text{fus}}S_m$ を示した。

図4において、MSU-HやNPM4では、破線と比較して、 $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ が⁸⁾、低下している。一方で、細孔径が小さくて細孔表面積の大きなFSM16では、 $\Delta_{\text{s-l}}S_{m,\text{bulk}}$ と比較して $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ の変化が小さい。伊東らが、実験したベンゼンの $\Delta_{\text{s-l}}S_m$ は、細孔径の低下に伴い顕著な低下を示していて、全く異なる挙動である³⁾。このような挙動の変化は、水と、ベンゼンのような一般的な液体との違いに起因すると考えられる。水は、一般的な分子間相互作用を担っている分散力や双極子-双極子相互作用よりはるかに強い水素結合のネットワーク構造をもち、したがって、大きな表面張力を有する。そのため、細孔壁との間に界面水が形成され、それによって内部の位置する水分子への細孔壁の影響が抑制されていることが示唆される。界面の影響によるエントロピーの変化が観測されなかったということは、内部水のバルクの水か

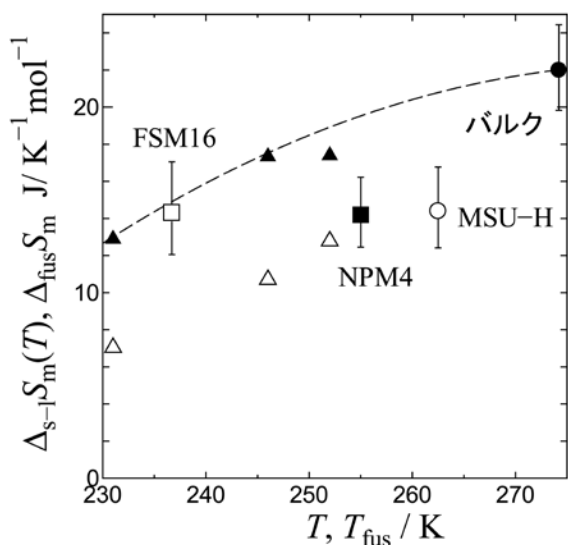


図4 細孔水のモル融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ とバルクの固液相間のエントロピー差 $\Delta_{\text{s-l}}S_{m,\text{bulk}}$

らの構造的な変化が生じていないことを意味する。2 nmという小さな細孔中の水でさえ、内部にバルクの水同様の水素結合のネットワーク構造を形成していることが期待される。このことは、細孔水において、液-液相転移に起因する熱容量の凸部が観測され、その温度が細孔径に依存しなかったことや¹¹⁾、水に特有の均一核生成に関する現象が、細孔水では観察されることと整合的である^{2, 11, 12)}。図4の△は、断熱型熱量計によって測定した細孔水1 mol当たりの $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ である。細孔水1 molの中には、結晶化しない界面水を含んでいる。界面水の厚み t を1分子の厚み $t=0.3$ nmと仮定して、内部水1 molあたりに換算した $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ を▲に示す。換算した値は、今回FSM16で得られた値と近くなる。ギブズ・トムソン式から得られた界面水の厚みが0.3~0.5 nm程度と予想されているが^{2, 5, 11)}、0.3 nmが適当であることを示唆している。

しかしながら、NPM4やMSU-Hで、破線より $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ が大きく低下している。DSC測定によって決定した融点や、試料を調製したときの細孔中の濃度に関しては、大きな不確かさをともなっているはずである。図3に示されているように、データのバラつきに対し、試料の数が十分とはいえない。本研究で用いたような方法で、 $\Delta_{\text{fus}}S_{m,\text{pore}}$ を導出する場合、もっと多くの試料を用意して、統計的な確かさを保証することが重要であると考えられる。

4. ま と め

メソポーラスシリカMSU-H, NPM4, FSM-16細孔中のNaCl, KCl, CaCl₂電解質水溶液中の水の結晶化・融解挙動をDSC測定によって明らかにした。また、モル融解エントロピー $\Delta_{\text{fus}}S_m$ を凝固点降下挙動から求め、同じ温度のバルクにおける固相-液相間のエントロピー差 $\Delta_{\text{s-l}}S_{m,\text{bulk}}$ と比較した。その結果、 $\Delta_{\text{fus}}S_m$ と $\Delta_{\text{s-l}}S_{m,\text{bulk}}$ に大きな差が存在しないことが分かった。細孔水のうち、結晶化・融解を示す内部の水については、細孔に封じたことによる構造的な変化が生じていないことが分かった。この結果は、細孔中の水の示す特異な振る舞いと整合的な結果である。しかしながら、試料数の少なさによる実験結果の信頼性への懸念があるため、より多くの試料をとった確認実験が必要であると結論される。

参考文献

- 1) H. K. Christenson, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, R95-R133, 2001.
- 2) S. Kittaka, et al., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 3223-3231, 2006.
- 3) Y. Ito, et al., *Chemistry Letters*, 46, 296-298, 2017.
- 4) C. L. Jackson and G. B. McKenna, *Journal of Chemical Physics*, 93, 9002-9011, 1990.
- 5) 名越篤史, 熱測定, 44, 2-8, 2017.

- 6) W. Masierak, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 18890-18896, 2004.
- 7) A. Nagoe, M. Oguni and H. Fujimori, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 105101, 2015.
- 8) A. Nagoe, M. Oguni and H. Fujimori, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27, 455103, 2015.
- 9) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373-380, 1951.
- 10) R. A. Ruehrwein and H. M. Huffman, *Journal of the American Chemical Society*, 65, 1620-1625, 1943.
- 11) A. Nagoe, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 13940-13943, 2010.
- 12) M. Oguni, et al., *Journal of Physical Chemistry B*, 115, 14023-14029, 2011.
- 13) M. Oguni and C. A. Angell, *Journal of Chemical Physics*, 73, 1948-1954, 1980.