解 説

# 細孔中に閉じ込めたシクロヘキサンの 新規な相転移とそれに伴う構造変化

辰巳 創一, 上原 拓, 小國 正晴

## 東京工業大学理工学研究科化学専攻

(受取日:2015年9月4日,受理日:2015年10月1日)

# A New Phase Transition and Involved Structural Change of Confined Cyclohexane

Soichi Tatsumi, Taku Uehara, and Masaharu Oguni

### Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

(Received Sep. 4, 2015; Accepted Oct. 1, 2015)

Abstract: We found by adiabatic calorimetric and X-ray powder diffraction measurements that cyclohexane confined into pores with a diameter of nm scale exhibits first order phase transition of a new type at 154 K. Emergence of the 1st order transition was restricted only to pores whose diameter was smaller than 3.0 nm, the transition temperature was independent of the pore sizes of confinement, and the transition enthalpy revealed a peak at around the diameter of 2.5 nm. These imply this transition is a liquid-liquid transition. Temperature dependence of X-ray diffraction intensities indicated development of a structural correlation around 0.3 nm at lower temperatures in accompany with the transition: This is consistent with the calorimetric findings.

142

Keywords: confined cyclohexane, liquid-liquid transition, adiabatic calorimeter, X-ray powder diffraction



辰巳 創一(現 京都工芸繊維大学) Soichi Tatsumi E-mail: statsumi@kit.ac.jp



上原 拓 Taku Uehara E-mail: encounter-key-no13xr@hotmail.co.jp



小國 正晴 Masaharu Oguni E-mail: moguni8134@gmail.com

#### 1. はじめに

高温から液体を結晶化させること無く冷却すると,過冷 却液体を経て分子運動が凍結し,液体はガラス状態へと移 行する。多くの分子性液体において,このガラス転移温度

(*T<sub>g</sub>*)に到達する直前のわずか 10-20 K の間に,緩和時間 が 10 桁近くも上昇するという劇的な変化が起きる。この 劇的な変化は,液体の構造エントロピーの急激な減少と対 応しており,<sup>1)</sup>この急激なエントロピーの減少を低温側へ ガラス転移点を越えて外挿すると有限温度で液体の構造エ ントロピーが負になってしまう。これは本来乱雑な状態で ある液体状態のエントロピーが,秩序化している結晶状態 のエントロピーよりも有限温度で小さくなるという矛盾し た状況の実現を示しており,最初に指摘したカウツマンの 名前をとって,カウツマンパラドックスと呼ばれてい る。<sup>2)</sup>

このパラドックスに対する回答としては、構造エントロ ピーが 0 になるカウツマン温度  $T_{\rm K}$  で転移が起きる,<sup>3-6)</sup>  $T_{\rm g}$ 以下でエントロピーの減少がなだらかになる,<sup>7)</sup> など色々 な説が提起されているが、それらと並んで  $T_{\rm g}$ 以下で液体— 液体転移が生じ、より安定な液体状態へと転移する、とい う説も有力視されている。<sup>8)</sup>

液体-液体転移として実験的に示唆されているものとし ては、以前の本誌での解説記事にもあるような水系 9-13)の 他にも, 高圧下のリン<sup>14)</sup> やヨウ化スズ(IV),<sup>15)</sup> 高分子溶 液<sup>16)</sup> など実に多岐にわたる。また数値的にも MD シミュ レーションの発展に伴い、熱容量異常と空間不均一性の同 時比較や、17)水中の水素結合ネットワークの結合様式の 分類<sup>18)</sup> などを通じて、検証されるようになって来ている。 しかしながら,以上についてもう少し詳細に見て行くと, こうして液体-液体転移が示唆されているような物質系は 全て共通して、水素結合のような構成要素間に強い相互作 用を有しており、分子間の相互作用が分散力に限られるよ うな系において、同様のことが起こるのかについては何も わかってはいなかったと言って良い。ここでは、そうした 分子間の相互作用が分散力に限られており、非常に弱い分 子のうち、シクロヘキサンを非晶化した時にどのような振 る舞いを示すのか調べた結果について報告する。

#### 2. 細孔中の液体の転移点の振る舞い

分子間の相互作用が小さく、また分子としても単純であ るようなシクロヘキサンの液体の性質について調べようと 思うと結晶化が大きな障害となる。一般に単純な分子は容 易に結晶化してしまうため、単純な分子液体の性質を調べ るためには何らかの工夫をする必要がある。そのための手 法としては、違う分子を混合する、蒸着法などにより急冷 することで結晶化を阻害するなど、いろいろな方法がある が、ここでは、細孔内に分子を閉じ込め、結晶化を抑制す る、という手法を選択した。数 nm 程度の制限空間に分子 を拘束することで、分子の長距離秩序の形成を阻害し、エ ネルギー的に不安定にすることが出来る。この制限空間に おける融解温度の低下は Gibbs-Thomson 式によって記述さ れ、融解温度の差 $\Lambda T_m$ を具体的に書き下すと、以下の式の ようになる。<sup>19</sup>

 $\Delta T_m = T_m - T_m(d)$  $= \frac{4\sigma_{sl}T_m}{d\Delta H_f \rho_s}$ 

ここで、 $T_{\rm m}$ はバルクの融点、 $T_{\rm m}(d)$ は細孔径 dのときの融点、  $\sigma_{\rm sl}$ は液体 - 固体の界面の表面エネルギー、 $\Delta H_{\rm f}$ は1g当た

(1)



**Fig.1** Pore diameter dependence of the phase transition temperature of confined cyclohexane, referred to Dosseh *et al.*<sup>25)</sup>

りのバルクの融解エンタルピー, ρ<sub>s</sub>は固体の密度である。 この式から,一般にσ<sub>sl</sub>>0 であるので,細孔径を小さくす ればするほど細孔径の逆数に比例した融点降下が起きるこ とがわかる。厳密に考察するならば,封入した壁と物質と の相互作用についても考察する必要があるが,我々が用い たメソポーラスシリカ材料は MCM-41,<sup>20)</sup> SBA-15,<sup>21)</sup> TMPS<sup>22)</sup>であり,これらは共通してシリカで構成されたア モルファスの壁を持っている。シリカとシクロへキサンの 相互作用はシクロへキサン同士と同様に極めて弱く,壁の 影響は小さいと考えて良い。こうしたナノ細孔を利用する ことによる融点の降下現象は,水<sup>23)</sup>や,様々な有機物 質<sup>24)</sup>によって,実際に確認されている。

実際,本研究で扱うシクロヘキサンは,186 K に結晶相 から柔粘性結晶相への転移が,280 K に柔粘性結晶相から, 液体相への転移があることが知られているが,これらの転 移点が細孔径に入れることにより,それぞれ低下すること が Dosseh らによって報告されている。<sup>25)</sup> こうしたシクロ ヘキサンの転移温度の細孔径依存性を Fig.1 に示した。こ の図からもわかるように,シクロヘキサンの持つ2つの転 移温度(結晶相-柔粘性結晶相,柔粘性結晶相-液体相) がともに細孔径が小さくなると共に前掲の式(1)に従って 直線的に低下し,最終的には転移が消失することが示唆さ れる。実際,Dosseh らは4.7 nmの細孔にシクロヘキサンを 封入することで,転移が DSC で観察出来るかたちでは発現 しないことを報告している。

こうした中,我々は Fig.1 の?で示した領域のシクロヘ キサンの相挙動について断熱型熱量計を用いることで,新 たな相変化を発見した。その概要について第 3-4 節で述べ ると共に,その相変化に伴う構造変化の詳細についても X 線粉末構造解析により調べた結果について,第5節で述べ る。そしてそれらの結果から推察される液体構造の秩序化 について,局所最適構造と細孔径の関係性の立場から第6 節で議論する。

#### 3. 細孔中のシクロヘキサンの新規な転移現象

細孔中のシクロヘキサンの熱容量を, Fig.2 に示した。 封入した細孔の直径は, 図の上から順番に, 6.8 nm, 3.8 nm, 3.2 nm, 2.9 nm, 2.2 nm, 1.9 nm である。まず細孔径 6.8 nm 中 のシクロヘキサンは, 160 K と 200 K に 2 つの一次転移が 発現していることがわかる。これらの転移は, Fig.1 で示し 解 説



**Fig.2** Heat capacities of confined cyclohexane: diameters of confined pores are 6.8 nm, 3.8 nm, 3.2 nm, 2.9 nm, 2.2 nm, and 1.9 nm, respectively. Transition temperature ( $T_{trs} = 154$  K) to a new phase is indicated with a dashed line.

た細孔径の逆数と転移温度の線上に存在し,バルクの転移 温度が式(1)に従って降下したものである。また,細孔径 3.8 nm 試料中のシクロヘキサンについては,150 K に 1 次転移 が発現している。ここで Fig.1 において,3.8 nm は,結晶 相から柔粘性結晶相への転移と柔粘性結晶相から液体相へ の転移温度の細孔径依存性を示す直線が交わる細孔径に該 当し,また,その交わる転移温度も観察された転移温度, 150 K と整合的であることから考えてこの転移はバルクの 転移に由来すると考えられる。ここで 3.8 nm という細孔径 が Dosseh らによって,転移が消失するとされた細孔径,4.7 nm よりも小さいことに注意する必要があるが,これは転移 の強度が DSC で測定出来る限界よりも小さくなったこと に由来する。

一方,更に小さい細孔径 3.2 nm 試料中のシクロヘキサン では特別な転移は観測されておらず,従って最終的に小さ な細孔に封じ込めることでシクロヘキサンの結晶化を阻害 し,液体状態を保つことに成功していることを確認した。 ところがより小さな細孔径,2.9 nm,2.2 nm,1.9 nm 試料中 のシクロヘキサンについては,全く同じ温度,154 K に極 めて微弱な転移が発現していた。これらの転移は,極めて 微弱であることもあり,熱測定の時間スケールにおいて自



**Fig.3** Heat capacity of confined cyclohexane into 1.9 nm pores between 140 K and 160 K. Filled circle represents standard heat capacity and open circle represents heat capacity for the sample super-cooled without the transition at 154 K.



**Fig.4** Pore diameter dependence of the phase transition of confined cyclohexane including the present work: Inset shows the enthalpy associated with the phase transition at 154 K.

発的エンタルピー緩和は観測されていないが, Fig.3 に細孔 径 1.9 nm の試料の例で示すように, 過冷却現象を起こすこ とを見出しており, これから一次転移であることがわかる。

以上をまとめ、この転移における転移エンタルピーも含 めて示したのが Fig.4 である。これからもわかるように、 この一次転移は細孔径依存性のバルクの転移との連続性の 欠如という観点からも新規な相転移現象であり、ある種の 液体からより安定な液体相への転移を反映していることが 示唆される。

#### 4. 新規な転移の細孔径依存性

次に154 K の転移の性質の細孔径依存性について,低温 側の熱容量と自発的エンタルピー緩和に着目して議論した い。Fig.5 に 1.9 nm, 2.2 nm, 2.9 nm, 3.2 nm の細孔に封入 されたシクロヘキサンの 70 K~160 K の熱容量, Fig.6 に自 発的エンタルピー緩和速度を示した。

Fig.4 および Fig.5 から, 154 K の転移が 3.2 nm ではほとんど見られないのに対し, 細孔径が小さくなるに従ってその転移の強度が成長し, 2.2 nm で最大になっていることがわかる。また, 130 K 付近に熱容量の膨らみが観察されているが, この熱容量の膨らみは 154 K の転移の強度と強く相関しており,やはり細孔径 2.2 nm の試料で最大になって



**Fig.5** Heat capacities of confined cyclohexane: pore diameters of confinement are (a) 3.2 nm, (b) 2.9 nm, (c) 2.2 nm, and (d) 1.9 nm, respectively. In panels (b)-(d), heat capacity humps are found around 130 K. Transition temperature ( $T_{trs} = 154$  K) to the new phase is indicated with a dashed line. Solid lines in each figure indicate heat capacities of cyclohexane of crystalline state.

いる。従って、130K付近の熱容量の膨らみと、154Kの転 移はお互いに強く相関していることが示唆される。一方, 急冷試料(冷却速度10Kmin<sup>-1</sup>~20Kmin<sup>-1</sup>)と徐冷試料(冷 却速度 20 mK min<sup>-1</sup>~30 mK min<sup>-1</sup>)の自発的エンタルピー緩 和速度を見てみると(Fig.6), 徐冷試料について, 130 Kの 熱容量の膨らみに対応して、3.2 nmの試料以外のどの細孔 径においても120Kから150Kにかけて大きな吸熱が見ら れていることがわかる。熱容量の膨らみがほとんど見られ ない3.2 nmの試料についてはこの吸熱が全く見られないこ とから、この吸熱が熱容量の膨らみを反映していることが わかる。さらに細孔径2.2 nmの試料において顕著であるが, 急冷試料の自発的エンタルピー緩和についても,同じ温度 域で大きな吸熱が発現していることから、この熱容量の膨 らみはガラス転移というよりもブロードな熱容量極大を反 映している可能性があり、154 Kの秩序化と一体となった ある種の液体の秩序化を反映したものであることが示唆さ れる。また,80Kから110Kのエンタルピー緩和速度と熱 容量の変化はガラス転移由来のものであると考えられる。

以上を 154 K の転移とあわせまとめると、細孔中のシクロヘキサンにおいて 70 K 以下の低温相ではガラス化して



**Fig.6** Spontaneous enthalpy-relaxation rate of confined cyclohexane: pore diameters of confinement are (a) 3.2 nm, (b) 2.9 nm, (c) 2.2 nm, and (d) 1.9 nm, respectively. In panels (b)-(d), large heat-absorption effects are observed around 130 K.

運動が凍結した低温液体相が実現しており、それが 80 K~ 110 K でガラス転移を起こす。この時点では、低温液体相 は、ある程度の長距離秩序構造を持っているが、130 K 付 近からその長距離秩序構造が徐々に壊れて行く。そして、 最後に残った短距離の最安定構造が 154 K で一気に崩壊す ることで、154 K の一次転移を引き起こす、という経過を たどっていると考えられる。

120 K から 150 K にかけての吸熱,特に急冷試料,徐冷 試料ともに観測されている 130 K より高温部の吸熱の起源 については,高分子のガラス転移点より高温におけるゴム 領域に見出されるような分子の並進過程に誘起されるブロ ードな構造化,<sup>26)</sup> 154 K の転移のある種の過冷却の反映, 低温液体相のガラス転移など,種々の可能性がありうるが, 現時点で確定的なことを言うのは難しい。

#### 5. 154 K の転移に伴う構造変化

次に、154 K の転移に伴う細孔内分子の構造の変化を調 べるため、KEK の Photon Factory 内の BL-8A にて、粉末 X 線回折実験を行った結果について示す。試料としては、太 さ1 mm のシリカのキャピラリー内にシクロヘキサンを細 孔径 1.9 nm と、2.9 nm の MCM-41 に詰めた試料を準備し た。12.4 keV のエネルギーを持った X 線を Si(111)結晶を二 枚用いたモノクロメーターで単色化したものを入射 X 線と し、最終的な入射波長は CeO<sub>2</sub> の粉末回折によって 0.998 Å と決定した。温度変化は窒素吹き付け方式によって行い, 別にシクロヘキサンを詰めていない空の MCM についても 同じ温度範囲で X 線回折強度を調べ,シクロヘキサンを詰 めた試料との差をとって,細孔内のシクロヘキサンのみに 関連した X 線回折強度の変化を取り出した。最終的に,温 度範囲としては,130 K ~ 300 K,測定 Q 領域としては,0.7 Å<sup>-1</sup>~12 Å<sup>-1</sup>の範囲における粉末 X 線回折強度を得ることが 出来た。



**Fig.7** X-ray powder diffraction results of confined cyclohexane: pore diameters of confinement are (b) 2.9 nm and (c) 1.9 nm, respectively. Diffraction data are divided by using the phase-transition temperatures from liquid to plastic crystal (250 K) and plastic crystal to crystal (186 K), and the new phase-transition temperature (154 K), which may indicate liquid to stable liquid. Panel (a) shows the diffraction intensity obtained for bulk sample with the same experimental setup.

Fig.7 は以上のようにして得られた,細孔内のシクロヘキ サンの X 線回折実験の結果である。Fig.7(a)はバルクのシク ロヘキサンの X 線粉末回折実験の結果を示している。細孔 径 2.9 nm の試料の結果に顕著に見えているように,転移温 度(154 K)の前後で, *Q*=1.9~2.1 Å<sup>-1</sup>の回折強度が変化し ていることがわかる。これは単純に考えると,低温液体相 で大体 3.0~3.3 Å の長さの相関が成長していることを示し ている。シクロヘキサンのファンデルワールス半径まで含 めた形状を考えるとパンケーキ状の形をしているが,成長 している相関は丁度このパンケーキの短い方向の長さに近 い。従って,今回発見した新しい転移は,最近接の距離に 関してシクロへキサンが並ぶようになっていること,即ち, 局所的な構造化を反映していると考えられる。また,こう した変化は,バルクのシクロへキサンにおいて見られてい るものとは関係ないQ領域で生じており,今回発見した転 移がバルクの転移とは関係ないものであることを支持する 結果となっている。

#### 液体構造の秩序化

本研究では細孔内の液体が低温で安定な液体相へと転移 する過程を発見した。シクロヘキサンは分子間相互作用が 極めて弱いことを考えれば、この転移について、水系の液 体-液体転移のように、分子間の相互作用にその理由を求 めるのは難しい。このより安定な相がどのようにして生み 出されているのか、何故バルクでは見ることが出来ないの か、という点は極めて重要である。こうしたことを考える にあたって、近年、主に数値計算や局所電子線回折実験を 通じて捉えられている、局所最適構造(LFS: Locally Favored Structure)の概念は示唆的である。<sup>27,28)</sup>この概念そのもの は、1952年にFrankが提案した長距離秩序を考えない時の 局所安定構造とほぼ同一のものであり、<sup>29)</sup>分子を球とみな したときの、正二十面体の12個の頂点と中心に1個ずつ 13個の球を配置したような構造に該当し、分子の近接配置 のみをエネルギー的に最安定化したものになる。

以上を Fig.8 のような概念図を通じて解釈するならば, 高温部では Fig.8(a)に示すように,通常の液体と同様,無 秩序に分子が並んでいる状態になっているのが,低温部で は,近距離で分子が規則正しく並ぶようになっていると考 えられる。ここで,図中に示したボックスは実験で使った 細孔と同等の大きさである。これは仮に最安定な局所構造 が正二十面体構造であるとすれば,その正二十面体の大き さは、シクロヘキサンの典型的なファンデルワールス直径 を用いて計算すると,概ね2.2~2.4 nm 程度になり、Fig.4 の挿入図中で細孔中のシクロヘキサンが最も安定になると 考えられる大きさに極めて近いことも反映している。また, こうした低温での局所安定構造の生成は、154 K の転移点 でシクロヘキサンの最も近接した距離に相当する 3.0 Å 程 度の距離の相関の成長とも整合的である。

ここで局所構造としての正二十面体はあくまで1つの例 であり,実際にどのような構造をしているのかについては, 今後のより詳細な研究が必要である。しかしながら,他の 構造であったにしても,局所構造の定義が分子の近接相互 作用のみに着目して最適化する,というものである以上, 結果として出来上がる最適構造の大きさが大きく変わると は考えづらく,154Kの転移が局所構造の発現を反映して いる可能性は高い。また,こうした構造が本質的には長距 離的に不安定であり,バルクの構造としてあらわれるのは 難しい,という点も重要である。

以上をまとめると、バルクではどうしても不安定になら ざるを得ない液体の最適局所構造が細孔中に封入されるこ とでシリカ細孔壁分子とシクロヘキサンの間の分散力も手 伝って安定化され、その結果として 154 K の転移を観測す ることが出来たと考えられる。

#### まとめ

細孔中に封入したシクロヘキサンの熱挙動を通じて, 今 まで知られていなかった新規な転移を発見し, この転移が



**Fig.8** Illustration of image on the new phase transition: Panel (a) shows the image of ordering below and above the transition temperature (154 K). Horizontal length of boxes where cyclohexane molecules are confined is almost the same as the diameter of confinement in experiments. Panel (b) shows the image on the liquid-liquid transition above the glass-transition temperature.

液体-液体転移であることを示唆する結果を得た。この液 体-液体転移は、本来ならば長距離的な整合性を必要とす るために、不安定であるはずの局所安定構造がシリカ壁に 閉じ込められ、更にシリカ壁とシクロヘキサンとの間に働 く分散力も手伝って安定化したことで発現したものではな いかと考えられる。もしこれが正しいとすれば、分子間相 互作用の弱い分子においても液体-液体転移を見出すこと が出来た、というだけではなくバルクでも我々が観測しう る時間スケールにおいては消失してしまっているが、短距 離的な素構造としての局所安定構造を取りうることを示唆 する結果である。このことは、ある適当な条件下、制限空 間への拘束を課すことでその局所構造を安定化出来れば、

一般に液体が低温で Fig.8(b)の概念図に示したようなカウ ツマン温度に達する前に更に安定な液体相への転移を起こ す,ということでもある。

とはいえこのようなことを結論づけるためには,実際に どのような構造が実現されているのか,他の物質で似たよ うな挙動を示すものはないのかについて,より一層の検証 が必要である。特に構造については,細孔に封入している が故に実験のみから確定的なことを言うのは難しく,数値 計算や,中性子準弾性散乱,NMR 測定を通じたダイナミク ス測定などを通じて,多角的に理解を深めて行くことは今 後の重要な課題である。

#### 謝 辞

本研究は科学研究費補助金(24740286, 25610119,

26400427)の補助によって行われた。また, X 線粉末回折 実験については, Photon Factory の共同利用実験課題 (2014P005)の中で行われている. X 線粉末回折実験の実施 や, 具体的な解析にあたっては, 熊井玲児, 佐賀山基の両 氏には多大なるお世話になりましたので, ここに御礼申し 上げます。

#### 文 献

- 1) G. Adam and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. 43, 139 (1965).
- 2) W. Kauzmann, Chem. Rev. 43, 219 (1948).
- J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio, J. Chem. Phys. 28, 373, (1958).
- M. H. Cohen and D. Turnbull, J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959).
- 5) C. A. Angell, J. Am. Ceram. Soc. 51, 117 (1968).
- T. R. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, *Phys. Rev.* A, 40, 1045 (1989).
- F. H. Stillinger, P.G. Debenedetti, and T. M. Truskett, J. Phys. Chem. B, 105, 11809 (2001).
- C. A. Angell and M. Hemmati, *AIP Conf. Proc.* 1518, 9 (2013).
- 9) A. Nagoe and M. Oguni, *Jour. Phys. Soc. Jpn.* 82, 124606 (2013).
- 10) 名越篤史, 小國正晴, 熱測定 42 (2), 54 (2015).
- 11) O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
- 12) Y. Suzuki and O. Mishima, J. Chem. Phys. 138, 084507 (2013).
- 13) K. Murata and H. Tanaka, Nature Materials 11, 436 (2012).
- 14) Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. Funakoshi, *Nature* 403, 170-173 (2000).
- 15) K. Fuchizaki, N. Hamaya, and Y. Katayama, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 033003 (2013).
- 16) A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, and M. Takenaka, *Phys. Rev. E* 85, 021807 (2012).
- 17) S. Saito, I. Ohmine, and B. Bagchi, J. Chem. Phys. 138, 094503 (2013).
- 18) M. Matsumoto, A. Baba, and I. Ohmine, J. Chem. Phys. 127, 134504 (2007).
- R. Dafay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, Surface Tension and Adsorption. (Wiley, New York, 1996).
- 20) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114, 10834, (1992).
- D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science* 279, 548 (1998).
- 22) 太陽化学株式会社より提供.
- 23) A. Nagoe, Y. Kanke, M. Oguni, and S. Namba, J. Phys. Chem. B, 114, 13940 (2010)
- 24) C. L. Jackson, and G.B. Mckenna, J. Chem. Phys. 93, 9002 (1990).
- 25) G. Dosseh, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, J. Phys. Chem. B. 107, 6445 (2003).
- 26) S.-S. Chang, J. Polymer Sci.: Symposium, 43, 43 (1973).
- 27) P. Royall and T. Speck, Physics Reports 560, 1 (2015).
- 28) A. Hirata, P. Guan, T. Fujita, Y. Hirotsu, A. Inoue, A. R. Yavari, T. Sakurai, and M. Chen, *Nature Materials* 10, 28 (2011).
- 29) F. C. Frank, Proc. R. Soc. London, Ser. A 215, N1120, 43 (1952).