

解 説

純水および部分的に氷結した水溶液中の氷の誘電緩和

佐々木 海渡^a, 新屋敷 直木^b

^a東海大学 マイクロ・ナノ研究開発センター

^b東海大学 理学部 物理学科

(受取日: 2018年4月25日, 受理日: 2018年7月4日)

Dielectric Relaxation of Pure Ice and Ice in Partially Crystallized Aqueous Mixtures

Kaito Sasaki^a and Naoki Shinyashiki^b

^aTokai University, Micro/Nano Technology Center

^bTokai University, School of Science, Department of Physics

(Received Apr. 25, 2018; Accepted July 4, 2018)

Recent progress on the dielectric studies of pure ice and partially crystallized aqueous mixtures are reviewed. Dielectric relaxation of ice has been controlled by preparation methods. This implies that the dynamics of ice seems to be affected by the impurity content in ice crystal. In dilute gelatin-water mixtures with gelatin concentration up to 5 wt%, dielectric relaxation processes of ice have been found, and those behavior depend strongly on gelatin concentration. In partially crystallized aqueous protein mixtures, three dielectric relaxation processes have been found and these are originated from dynamics of uncrystallized water, ice, and hydrated solute molecules.

Keywords: ice, water, aqueous mixture, dielectric relaxation.

1. はじめに

水は身の周りに多く存在する物質の一つであり、生体組織を含む様々な物質の構造や機能に大きく関わっている。水の研究が、地球表層で水が偏在していることに鑑みると、大きな意味を持つことは想像に容易い。しかし、理論的な側面而言えば水は複雑液体に分類されその取扱が容易でないこと、実験的な側面からは例えば不純物が容易に混入してしまうなど、水の物性を解き明かすことの難しさは読者の皆様にも共通の認識であろう。このような状況において、熱を用いた測定手法の多くが水を含んだ物質はもちろん、純粋な水や氷の研究にもたらした恩恵は計り知れない。一方で、熱的なイベントが全て計測の対象となるので、例えば示差走査型熱量計により氷結する高分子水溶液の加熱過程を測定したとき、氷のメルトの直前にガラス転移が観測される場合があるが、氷のメルトによる大きな吸熱ピークから小さなガラス転移のステップを分離し、融解エンタルピーやガラス転移温度を一意に求めることは簡単ではない。また、熱的な測定手法の多くは観測時間窓が 10^2 秒以上の長時間であることから、観測されるイベントについて分子運動の詳細を議論することは難しい。

分子運動を観測する手法は熱的な手法はもちろん、核磁気共鳴法や、動的粘弾性測定、中性子散乱法、光散乱法など様々である。誘電分光法はその中でもとりわけ観測時間窓が広く、周波数ではサブ μHz からサブ THz 、緩和時間而言えばメガ秒からピコ秒のおよそ 18 桁をカバーする強力な手法である。筆者らが所属する分子複雑系研究グループでも、17 桁の周波数域をカバーする広帯域誘電分光システ

ムが日夜稼働している。周波数下限および上限付近での測定は現在でも一級の技術と習熟を要するが、数十 mHz から数 MHz の周波数域での測定であればほど困難なく実施できるようになってきた。¹⁾

氷や部分的に氷結した系の中の分子運動は複雑で理解しにくい。とくに部分的に氷結する系については水溶液が凍結によって濃縮（ここでは凍結濃縮と呼ぶ）され、濃厚溶液相と氷の二相に相分離する。この相分離はマクロスコピックに水溶液を不均一にし、種々の実験、解析を困難にする。さらに、この後で説明する様に、氷の緩和時間を再現させることは容易でない。これこそがこれまで長きに渡って部分的に氷結する水溶液系の研究が敬遠されてきた一番の理由であると思われる。

本解説では筆者らが近年取り組んできた部分的に氷結した水溶液中の主に氷の分子運動について、広帯域誘電分光測定により得られた結果をまとめた。

2. 誘電分光測定

線形応答理論を用い、刺激として電場 E^* を、応答として電気変位 D^* を選ぶ。この二つの関係を与えるのが複素誘電率 ϵ^* である。つまり

$$D^* = \epsilon^* \epsilon_0 E^* \quad (1)$$

と表記される。ここで ϵ_0 は真空の誘電率である。 ϵ^* は通常 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$

(2) と記述される。ここで j は虚数単位である。電気電子の分野では電流 i と混同することがないように虚数単位として j がよく使われる。実数部は分極によって蓄えられるエネル

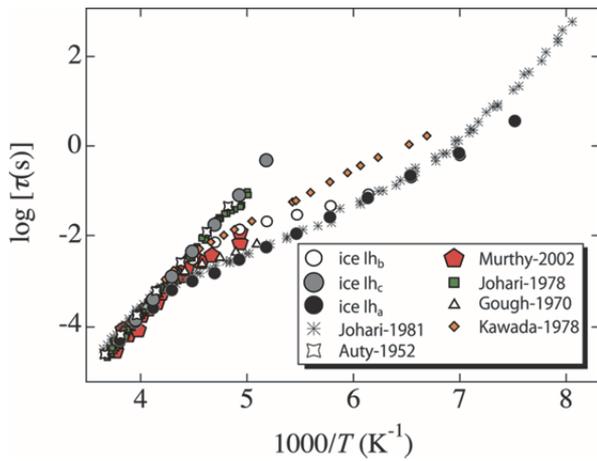


Fig.1 Temperature dependences of relaxation times of ice-Ih_a, Ih_b, and Ih_c.¹⁶⁾ For comparison, relaxation times obtained by Johari in 1981 (black star)¹⁰⁾ and in 1978 (green square),⁸⁾ Auty (open gray star),⁵⁾ Murthy (Red pentagon),⁹⁾ Gough (purple triangle),⁶⁾ and Kawada (orange diamond)⁷⁾ are plotted together. Reprinted with permission from Ref.16. Copyright (2016) American Chemical Society.

ギーに比例する量であり、比誘電率のことである。一方、虚数部は分極によって失われるエネルギーに対応する量であり、誘電損失と呼ばれる。

物質に電場を印加すると分極が誘起される。このとき、電子の重心位置や原子位置の偏りによる分極は瞬时分極と呼ばれ、かなり短い時間域で起こる振動モードであり、ラマン分光等、光学領域での分光測定で観測される。通常、誘電分光測定では瞬时分極よりだいぶ長い時間域で起こる配向分極を測定のターゲットにし、複素誘電率の実数部と虚数部の周波数依存性を得る。周波数領域で誘電緩和は実数部ではステップ状に、虚数部ではピーク状に観測される。配向分極は印加した電場による双極子モーメントの配向によるもので、これは緩和モードである。分極の形成にかかる時間は分子運動の時間スケールを反映しているため、時間領域での測定では分極の時定数が、周波数領域での測定では誘電損失の周波数依存性においてピークを示す周波数が分子運動の固有な時間もしくは速さに対応する。また、実数部におけるステップの高さである緩和強度は、注目する分子の数密度や双極子モーメントの大きさ、双極子の配向に関連で決まる。

3. 氷の誘電緩和時間

氷は現在、準安定なものも含めれば18種類の結晶構造が実験的に発見され、²⁾ シミュレーションによる予想を含めればさらに多くの結晶構造をとり得ることが分かっている。³⁾ 多様な結晶構造の存在は氷の大きな特徴の一つであるが、本稿では常圧での最安定構造である六方晶、氷 Ih のみについて言及する。以下、ただ氷と書くときは全て氷 Ih のことを指す。

氷は結晶中の水分子の酸素の位置は固定されているがプロトンの位置が無秩序で固定されていないので印加電場に応じてプロトンの配向による分極が起こる。氷の誘電緩和は古くから実験、⁴⁻¹⁰⁾ 理論¹¹⁻¹⁴⁾ の両方で研究の対象である。しかし困ったことに、実験データですら標準的な結果というものが未だ存在していない。

頻繁に引用されるのは Auty らの 1952 年の文献⁵⁾ か、Johari らの 1981 年の文献¹⁰⁾ である。これらにそれぞれ示された二つの実験データは、特に緩和時間について、全く一致しない。Auty らの 1952 年の論文では活性化エネルギー

ギー E_a がおよそ 50 kJ mol^{-1} の Arrhenius 型の緩和時間の温度依存性を示す緩和過程が報告された。⁵⁾ 本稿ではこの温度依存性を Auty 型と呼ぶ。一方で、Johari らの 1981 年の論文では、242 K 以上の温度域 (高温域) では Auty の結果とよく一致するが、それより低温 (中温域) では E_a が突如として小さくなり (およそ 20 kJ mol^{-1})、さらに低温 (低温域) の 150 K 付近から温度の低下とともに E_a が徐々に大きくなる様子が報告された。¹⁰⁾ 本稿ではこの温度依存性を Johari 型と呼ぶ。Fig.1 にいくつかの文献⁵⁻¹⁰⁾ で示された氷の誘電緩和時間のアレニウスプロットを示す。Fig.1 から明らかなように、多くの研究で示された氷の緩和時間は Johari 型の温度依存性を示すが、中温、低温域においてなかなか一致しない。この再現性の悪さは、おそらく水が気体を含めた様々な物質を溶かしやすいことが原因であると思われる。当然のことであるが、イオンをドープした氷の緩和時間は純粋な氷の緩和時間とは大きく異なる。¹⁵⁾ 純粋な氷の緩和時間について既に確かめられていた事項は、異方性がなく⁷⁾、単結晶、多結晶の区別もない¹⁶⁾ というのみであった。

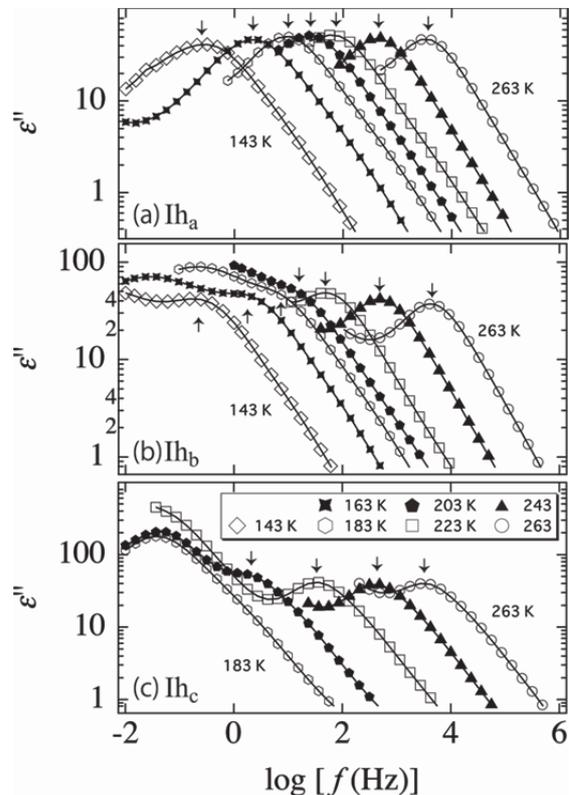


Fig.2 Frequency dependences of the imaginary parts of dielectric permittivity for ice-Ih_a (a), Ih_b (b), and Ih_c (c) at various temperatures. The data are shown at temperatures from 143 to 263 K (ice-Ih_a and ice-Ih_b) and 183 to 263 K (ice-Ih_c) in steps of 20 K. The arrows indicate the peak of the relaxation process of ices. Reprinted with permission from Ref.16. Copyright (2016) American Chemical Society.

我々は、この再現性の悪さを解決するために様々な方法で氷を調製し、緩和時間の多様性の原因を探った。¹⁶⁾ 試料として用いた水は蒸留後、イオン交換樹脂や活性炭フィルターにより処理した後、1 kPa 以下に減圧し気泡が生成されなくなるまで 1 h 以上脱気した比抵抗 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ の純水である。まず、Johari の結果を再現させるために電極に水を詰め、電極ごと 5 K min^{-1} の速さで 298 K から 113 K まで冷却し結晶化させた。結晶化に伴う発熱からラフに計算すると、5 分以内でおよそ 2 ml の水が結晶化した。この氷を

Ice Ih_aと呼ぶ。次に、265.15 K (-8 °C) の環境試験器中でビーカーに入れた水をマグネティックスターラーで攪拌させながらゆっくりと結晶化させた。この氷を Ice Ih_c と呼ぶ。目視によるラフな計算ではおよそ 100 ml h⁻¹ で水を結晶化させた。得られたブロック状の氷を 265.15 K の環境試験機内で厚さ 5 mm ほどの板状に加工し、電極極板で挟み、氷が挿入された電極を形成した。念のため、265.15 K (-8 °C) の環境試験器中で攪拌なしに静置し得られた氷を Ice Ih_b と呼ぶ。針状に結晶化した部分が含まれたため、結晶化にかかった時間を議論することは難しかった。3 つの氷 (Ice Ih_a, Ih_b, Ih_c) の複素誘電率の周波数依存性を測定した。Fig.2 に得られた氷の誘電緩和スペクトルの虚数部を示す。Fig.2 から、明らかに Ice Ih_c のスペクトルが他 (Ice Ih_a, Ih_b) と異なることがわかる。どの氷も 263 K では数 kHz にピークを確認できる。このピークは温度の低下に伴って低周波側へシフトした。これは分子運動が温度の低下に伴って遅くなることを意味する。Ice Ih_c で観測されたピークは他の氷に比べ足早に観測周波数域を通り過ぎるため、スペクトルの見た目が大きく異なる。ちなみに、今注目しているピークより低周波側で観測されるピークは、電極分極や界面分極と呼ばれる電極-試料間の界面やサンプル内の不均一構造による界面への微量な不純物のイオンのスタックによるものであり、氷の分子運動を直接反映したものではない。

これらの氷の緩和時間の温度依存性を議論するために、誘電緩和のピーク周波数から緩和時間を計算した。得られた緩和時間は Fig.1 に Ice ● : Ih_a, ○ : Ih_b, ● : Ih_c のシンボルで示した。Fig.1 から明らかなように、Ice Ih_a と Ih_b は Johari 型、Ice Ih_c は Auty 型の緩和時間の温度依存性をよく再現した。

水の誘電緩和メカニズムとして二種類の格子欠陥とそれらの競合による説明が広く受け入れられている。二種類の内のひとつは L-, D-defect や Bjerrum defect¹²⁾ と呼ばれる。これは、結晶中のある二つの水分子に注目したとき、酸素-酸素間に二個の水素が位置すること (D-defect) や水素が存在しないこと (L-defect) による格子欠陥であり、格子欠陥の拡散ともなう氷の水素結合ネットワークの組み換えが誘電緩和として観測されるという考えである。もう一つは不純物としてのイオンの混入による格子欠陥である。Johari による説明¹⁰⁾では、高温領域では L-, D-defect が支配的で、中間の温度領域ではイオンの混入による格子欠陥が支配的となり、低温領域では L-, D-defect が支配的であると考えられている。他方、マイナーな考え方としてイオンの混入による格子欠陥ではなく、プロトントンネリングによる OH⁻ と OH₃⁺ の生成消滅による説明が試みられており、^{13,14)} 氷の誘電緩和のモデルについては現在でもしばしば議論されている。

3 種の氷が調製された状況から、それぞれの氷の緩和時間の差は結晶構造中に残り残された不純物であるイオンの量に起因すると我々は考えた。つまり、Ice Ih_b や Ice Ih_c では急速な結晶化により結晶構造中にもとの純水に不純物として極微量に含まれていたイオンが取り込まれ、そのイオンを原因とした格子欠陥が Johari 型の温度依存性をもたらしたと考えた。一方で、Ice Ih_a ではゆっくりとした結晶化によりイオンの混入による格子欠陥がなくなったと考え、これにより Johari 型の温度依存性で見られる中間の温度域がなくなり、Auty 型の温度依存性を示したのであると結論した。

4. 水溶液の誘電緩和

水を含んだ物質の誘電分光測定の多くは氷が存在しない条件で行われてきた。¹⁷⁾ これは部分的に氷結した水溶液の

測定および解析の複雑さによるものと思われる。前章で述べたように、純粋な氷の誘電緩和ですらその調製方法に大きく依存することから、水溶液の場合ではさらに複雑になる。よって、まず、より単純な氷結しない水溶液中で観測される分子運動の特徴について述べたあとに、部分的に氷結した水溶液について述べる。ただし、本稿は氷や氷結した水溶液を中心とした解説であるため、氷結しない水溶液についての詳細は他¹⁷⁾ に譲り必要最低限の解説に留める。

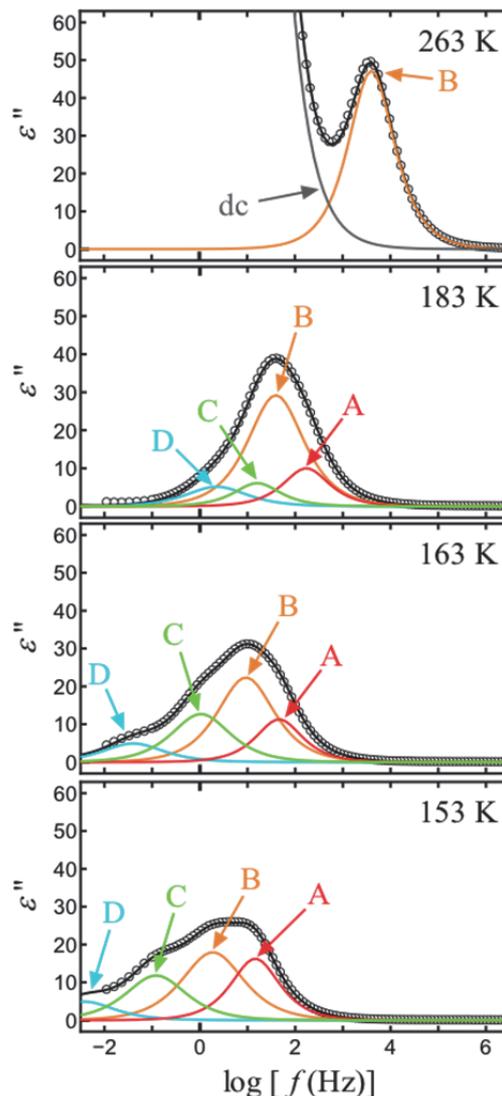


Fig.3 The imaginary parts of dielectric functions for 2 wt% gelatin-water mixture at different temperatures. The red, orange, green, light blue, and gray solid lines represent the process A, B, C, D, and dc conductivity, respectively. The black solid curves are the sum of all the processes. Reprinted with permission from Ref. 21. Copyright (2017) American Chemical Society.

4.1 氷結しない水溶液

氷結しない水溶液では溶質もしくは水化した溶質の協同運動による α 緩和と液体状態の水の局所的な分子運動を反映した ν 緩和の二つが誘電緩和として観測される。¹⁷⁾ ここで言う α 緩和はガラス形成物質において普遍的に観測されるガラス転移の原因となる構造緩和と同義である。溶質によって、α, ν 緩和の現れ方は異なっており、通常のガラス形成物質で観測される α β の分離のように水溶液において α ν の分離が起こる場合もあれば、高分子水溶液¹⁸⁾ では室温で明確な α 緩和と ν 緩和がそれぞれ観測される場合もある。さらに、この ν 緩和の特徴は Ngai らが普遍的に存在す

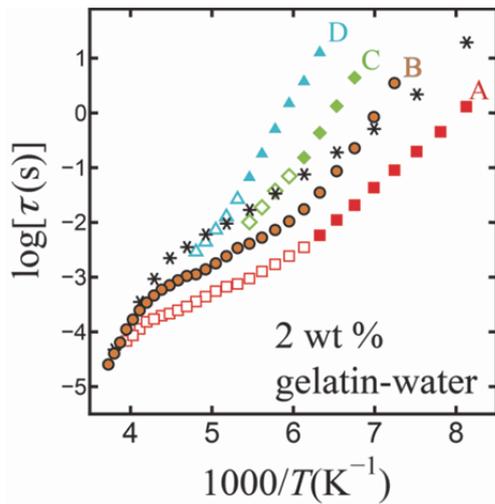


Fig.4 The reciprocal temperature dependence of the dielectric relaxation times of 2 wt% gelatin-water mixtures for processes A (red square), B (orange circle), C (light green diamond), and D (light blue triangle). The plots with black circles denote the dominant process of ice. The open plots indicate that their loss peaks are not definitely observed. The black stars denote the relaxation time of pure ice that was obtained by us. Reprinted with permission from Ref. 20. Copyright (2017) American Chemical Society.

ると主張し、様々な物質で観測されている Johari-Goldstein (JG) β緩和の特徴を備えている。¹⁹⁾ 二成分系であれば溶質、溶媒それぞれの分子運動の運動性が異なる場合、それぞれのα緩和が観測されるが²⁰⁾、氷結しない水溶液は二成分系であるにも関わらず、まるで一成分系の様に一組のα、ν緩和が観測され、ν緩和がJGβ緩和と同一の特徴を示す。

4.2 部分的に氷結した水溶液

部分的に氷結した水溶液の場合、上記のα、ν緩和に加え最低もう一つ、氷の分子運動に起因する緩和が観測される。部分的に氷結した水溶液で観測される氷の誘電緩和の特徴を明確にするために、溶質濃度の低い(1~5 wt%)ゼラチン水溶液の誘電緩和²¹⁾について紹介する。本稿での濃度もしくはwt%は全て溶質の濃度を意味する。この濃度域では水溶液中の水はほとんど結晶化するため、低温でも結晶化しない水の誘電緩和は小さすぎて観測されていない。また、溶質濃度が低いのでゼラチン分子の分子運動による誘電緩和も観測されず、緩和スペクトルに現れる全ての誘電緩和は氷の分子運動によるものと考えられる。

Fig.3 にいくつかの温度での 2 wt%ゼラチン水溶液の複素誘電率の虚数部の周波数依存性を示す。263 K で数 kHz 付近に存在する明確なピークが氷の誘電緩和である。ここではこの緩和を B 緩和と呼ぶ。この誘電緩和は温度の低下に伴って複数の誘電緩和、A, B, C, D 緩和に分離した。濃度 2 wt%の水溶液では B 緩和が高温から続く緩和過程であり、これをこの濃度の水溶液における「主な氷の緩和」とした。主な氷の緩和は濃度によって変化し、より低濃度では A 緩和に、高濃度になるにつれ D 緩和に変化した。10 wt%以上の水溶液では緩和の分離は起こらず、主な氷の緩和は Auty 型の温度依存性を示した。また、合成高分子水溶液ではこのような氷の誘電緩和の多様化はかなり高い溶質濃度でないと起こらないことを確かめた。²²⁾

多様化した氷の誘電緩和を特徴付けるため、複素誘電率の周波数依存性に対し、緩和関数の重ね合わせによるカーブフィットを行った。観測された氷の誘電緩和時間のアレニウスプロットを **Fig.4** に示す。参考のため、ゼラチン水

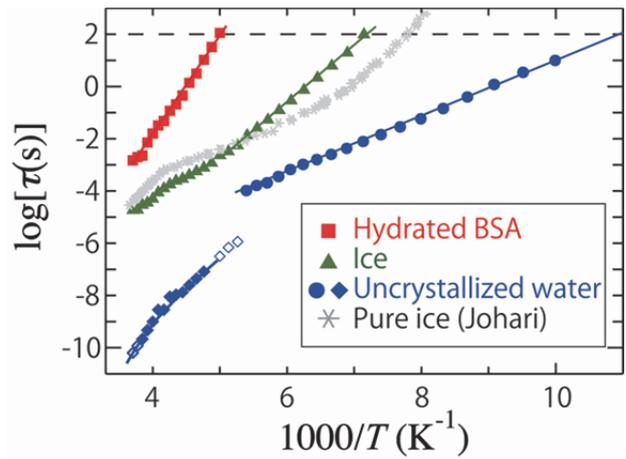


Fig.5 The reciprocal temperature dependence of the dielectric relaxation times of 20 wt% BSA-water mixture. The black stars denote the relaxation time of pure ice that was obtained by Johari. Reprinted with permission from Ref.25. Copyright (2017) American Chemical Society.

溶液と同じ条件で測定した純粋な氷の緩和時間を*で示す。この純粋な氷の緩和時間は Johari 型の温度依存性を示した。**Fig.4** から、温度の低下によって B 緩和から A, D, C 緩和の順番で緩和の分離が起こっていることが分かった。この誘電緩和の分離は氷の分子運動の多様化を意味している。また、部分的に氷結した水溶液中の氷の誘電緩和が取り得る E_a の値が大きく分けて二つ存在することが分かる。一つは Auty 型、もしくは Johari による研究^{5,10)} の高温域と低温域で得られた 50 kJ mol^{-1} 、もう一つは Johari らによる研究¹⁰⁾において中間の温度域で観測された 20 kJ mol^{-1} である。この多様化が意味するところは、先に示した純粋な氷で得られた結果に鑑みれば、水溶液中での溶質からの距離によって氷の成長の速さが異なり、水溶液中でゆっくりと成長した氷ほど中間の温度域が狭くなり Auty 型 (D 緩和側) に近い温度依存性を、急速に結晶化した氷は Johari 型 (A 緩和側) に近い温度依存性を示したのだと考えた。

低濃度水溶液において、氷の誘電緩和の特徴がおおよそ明らかになったので、ν緩和やα緩和と氷の緩和が同時に観測される水溶液について議論を進めたい。このような系について最初に報告したのは Feldman のグループによる glycerol 水溶液を用いた報告であると思われる。²³⁾ この報告によれば部分的に氷結した glycerol 水溶液には3つ、凍結濃縮により仕込み濃度よりも高濃度になったグリセロール水溶液 (α緩和)、氷と濃厚溶液の界面に存在する水、氷の誘電緩和がそれぞれ存在する。グリセロール水溶液のανの分離はかなり低温で起こる²⁴⁾が、Feldman らの報告²³⁾ではその温度に達していないのでν緩和は観測されていない。

Feldman のグループによる glycerol 水溶液の報告²³⁾の次に部分的に氷結した水溶液について報告したのは、我々が行った部分的に氷結したウシ血清アルブミン (BSA) 水溶液の研究²⁵⁾であると思われる。これは Kawai らの断熱熱量計を用いた研究²⁶⁾に刺激されて開始した研究である。Kawai らの研究では、部分的に氷結した BSA 水溶液には3つ、高温から順に a) 170 K 以上で BSA のディスオーダーな部分、b) 135 K に BSA の開口部に捉えられた水、c) 110 K に BSA に水和した水の分子運動に起因するガラス転移がそれぞれ観測された。²⁶⁾一方、我々が行った BSA 水溶液の誘電分光測定でも大きく分けて3つの分子運動が観測され、緩和時間が 100 秒となる温度で定義したそれぞれのガラス転移温度が、Kawai らが観測した3つのガラス転移の温度

域と概ね一致した。Fig.5 に観測された3つの分子運動のアレニウスプロットを示す。我々はそれぞれの分子運動について、a) 水和BSAの α 緩和、b) 氷の緩和、c) 水の ν 緩和であると解釈した。²⁵⁾ここで、b) の135 Kでガラス転移する分子運動の解釈について、Kawaiらの「BSAの開口部に捉えられた水」と我々の解釈が異なった。我々はこの誘電緩和が融点以上で確認されないことや、緩和時間の温度依存性やその絶対値がJohari型の氷のそれと近いこと、そして緩和強度がバルクの氷の緩和強度に近いことから、135 K付近で見られるガラス転移は氷の分子運動の凍結によるものであると解釈した。

BSA水溶液の研究の後、我々はゼラチン水溶液に焦点を当てて研究を行った。様々な濃度(1~45 wt%)のゼラチン水溶液の研究から、ゼラチン水溶液においてもa) 水和ゼラチンの α 緩和、b) 氷の緩和、c) 水の ν 緩和として3つの分子運動が存在することが分かった。^{21,27,28)} 氷の分子運動については誘電緩和の緩和強度が溶質濃度の増加に伴って減少し、氷結しなくなる高い濃度(65 wt%付近)でゼロになった。²⁸⁾ また、先に述べたように、濃度の増加に伴って緩和時間の温度依存性が変化し、10 wt%以上の濃度ではAutyらが報告した緩和時間の温度依存性と同じ温度依存性を示した。²¹⁾

5. おわりに

本稿では氷の誘電緩和を中心として我々がこの10年ほど取り組んできた純水や部分的に氷結した水溶液を用いた研究について解説した。BSA水溶液、ゼラチン水溶液で得られた結果をまとめると、部分的に氷結する水溶液、つまり、氷と濃厚溶液の2相に分離する系において、氷の誘電緩和は結晶成長の過程を大きく反映した緩和時間の温度依存性を示すことが明らかになってきた。全てを紹介することはできなかったが、本文で挙げた我々の研究以外にもNakanishiらによる球状タンパク質(リゾチームやミオグロビン)を用いた水溶液²⁹⁾ やCervenýらによる合成高分子水溶液の等温結晶化³⁰⁾ ごく最近ではコラーゲン³¹⁾ マルトトリアース-水系³²⁾ が誘電分光法によって調べられている。今後、試料のキャラクタライズという面では温度履歴の精密なコントロールや結晶構造解析、分子運動の理解という面からは誘電分光法はもちろん、熱分析や核磁気共鳴法、中性子散乱法等による相補的な研究により、例えば氷と濃厚溶液の界面の水の分子運動や、氷の分子運動の多様性と格子欠陥の関係など、部分的に氷結した水溶液中の多彩な分子運動にまつわる詳細な議論が可能となるだろう。

謝 辞

本稿に挙げた研究の一部は科学研究費補助金(16K05522)、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業により実施された。また、本解説で紹介した研究成果は東海大学分子複雑系研究グループの喜多理王教授、八木原晋教授を始めとし、多くの方に支えられ明らかになったものである。この場を借りて深謝する。また、執筆の機会を与えていただいた先生方に深く感謝申し上げる。

文 献

- 1) F. Kremer and A. Schönhal, "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer (2003).
- 2) L. del Rosso, M. Celli, and L. Ulivi, *Nat. Commun.* **7**, 13394 (2016).
- 3) T. Matsui, M. Hirata, T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **147**, 091101 (2017).

- 4) O. Wörz and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **51**, 1546–1551 (1969).
- 5) R. P. Auty and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **20**, 1309–1314 (1952).
- 6) S. R. Gough and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.* **52**, 5442–5449 (1970).
- 7) S. Kawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **44**, 1881–1886 (1978).
- 8) G. P. Johari, and S. J. Jones, *J. Glaciol.* **21**, 259–276 (1978).
- 9) S. S. N. Murthy, *Phase Transitions* **75**, 487–506 (2002).
- 10) G. P. Johari and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **75**, 1333–1340 (1981).
- 11) G. P. Johari and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **115**, 3274–3280 (2001).
- 12) N. Bjerrum, *Science* **115**, 385–390 (1952).
- 13) I. Popov, A. Puzenko, A. Khamzin, and Y. Feldman, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1489–1497 (2015).
- 14) J. H. Bilgram and H. Granicher, *Eur. Phys. J. B* **18**, 275–291 (1974).
- 15) S. Kawada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3694–3697 (1988).
- 16) K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. Phys. Chem. B* **120**, 3950–3953 (2016).
- 17) N. Shinyashiki, S. Sudo, S. Yagihara, A. Spanoudaki, A. Kyritsis, and P. Pissis, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 205113 (2007).
- 18) K. Sasaki, Y. Matsui, M. Miyara, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. Phys. Chem. B* **120**, 6882–6889 (2016).
- 19) S. Capaccioli, K. L. Ngai, and N. Shinyashiki, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8197–8209 (2007).
- 20) A. Spanoudaki, N. Shinyashiki, A. Kyritsis, and P. Pissis, *AIP Conf. Proc.* **982**, 125–130 (2008).
- 21) T. Yasuda, K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. Phys. Chem. B* **121**, 2896–2901 (2017).
- 22) to be submitted
- 23) Y. Hayashi, A. Puzenko, and Y. Feldman, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4696–4703 (2006).
- 24) S. Sudo, M. Shimomura, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. non-Cryst. Solids* **307**, 356–363 (2002).
- 25) N. Shinyashiki, W. Yamamoto, A. Yokoyama, T. Yoshinari, S. Yagihara, R. Kita, K. L. Ngai, and S. Capaccioli, *J. Phys. Chem. B* **113**, 14448–14456 (2009).
- 26) K. Kawai, T. Suzuki, and M. Oguni, *Biophys. J.* **90**, 3732 (2006).
- 27) K. Sasaki, R. Kita, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *J. Chem. Phys.* **140**, 124506 (2014).
- 28) K. Sasaki, A. Panagopoulou, R. Kita, N. Shinyashiki, S. Yagihara, A. Kyritsis, and P. Pissis, *J. Phys. Chem. B* **121**, 265–272 (2017).
- 29) M. Nakanishi and A. P. Sokolov, *J. Non-Cryst. Solids* **407**, 478–485 (2015).
- 30) S. Cervený, S. Ouchiar, G. A. Schwartz, A. Alegria, and J. Colmenero, *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 3037–3041 (2010).
- 31) Y. K. Segev, I. Popov, I. Solomonov, I. Sagit, and Y. Feldman, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5340–5346 (2017).
- 32) K. Yoshida and K. Soga, *J. Biorheol.* **31**, 16–21 (2017).



佐々木 海渡
Kaito Sasaki
E-mail: kaito@tokai.ac.jp



新屋敷 直木
Naoki Shinyashiki
E-mail: naoki-ko@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp