

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 特殊缔合体系 TFE 水溶液分子动力学模拟

张 荣<sup>1,\*</sup> 谭载友<sup>1</sup> 郑敦胜<sup>1</sup> 罗三来<sup>1</sup> 李浩然<sup>2</sup><sup>1</sup> 广东药学院药科学院, 物理化学教研室, 广州 510006; <sup>2</sup> 浙江大学化学系, 杭州 310027

**摘要:** 三氟乙醇(TFE)水溶液是一类特殊的缔合体系. 采用分子动力学模拟方法结合核磁共振化学位移研究了 TFE 水溶液体系全浓度范围的氢键网络, 并对动力学模拟结果和核磁共振化学位移进行了比较. 从径向分布函数(RDF)发现, TFE 水溶液中存在强氢键, 而体系中的 C—H···O 弱相互作用较为明显, 也不能忽略. 氢键网络分析发现 TFE 水溶液体系的氢键大致分为以下三个区域: 在水富集区域, 水分子倾向于自身缔合形成稳定的簇结构, 随着 TFE 浓度的增加, 水的有序结构受到破坏, 水分子和 TFE 分子发生交叉缔合作用形成氢键; 在 TFE 富集区域, 水分子较少, TFE 分子自身通过氢键形成多缔体结构. 此外, 分子动力学统计的平均氢键数的变化和文献报导的核磁共振化学位移变化趋势相同, 实验和理论的结果吻合较好.

**关键词:** TFE 水溶液; 分子动力学模拟; 核磁共振化学位移; 氢键网络

**中图分类号:** O641

## Molecular Dynamics Simulations on the Special System of TFE Aqueous Solution

ZHANG Rong<sup>1,\*</sup> TAN Zai-You<sup>1</sup> ZHENG Dun-Sheng<sup>1</sup> LUO San-Lai<sup>1</sup> LI Hao-Ran<sup>2</sup><sup>1</sup>Laboratory of Physical Chemistry, College of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, P. R. China;<sup>2</sup>Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China

**Abstract:** 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) aqueous solution is a special associate system. Molecular dynamics (MD) simulations combined with the chemical shifts in NMR were used to investigate the hydrogen-bond network in TFE-water system. The strong hydrogen bonds and weak C—H···O contacts were found existing in the TFE-water mixtures from the information of radial distribution function (RDF). And the TFE-water mixtures could be divided into three different regions from the analysis of the hydrogen-bonding network. In the water rich region, water molecules prefer to form the hydrogen bonds with themselves and establish the stable clusters. With the concentration of TFE increasing, the stable structure of water molecules was broken down. In the TFE rich region, the self-associated clusters of TFE were dominant. In addition, the chemical shifts were adopted to study the interactions in the mixtures. The varieties of the average hydrogen bond numbers from MD simulations and the chemical shifts in NMR showed good agreement.

**Key Words:** TFE-water system; MD simulation; Chemical shifts in NMR; Hydrogen-bonding network

生物分子大都是在溶液尤其是水溶液中才具有特定的生理活性, 这些分子起作用时周围的溶液环境显得非常重要, 从而使得充当环境介质的一些缔合水溶液体系具有特殊的生物意义. 三氟乙醇(TFE)水溶液就是一类特殊的缔合体系, 研究发现, TFE 水

溶液在稳定蛋白质结构方面有着重要的作用<sup>[1,2]</sup>, 这与 TFE 水溶液内部的弱相互作用有密切的关系. 弱相互作用主要有氢键、范德华力、疏水作用等. 我们已经对酰胺体系中氢键作用进行深入研究, 发现了氢键网络的一些有趣的现象<sup>[3-6]</sup>. 而分子动力学模拟

Received: September 10, 2007; Revised: November 17, 2007; Published on Web: January 22, 2008.

\*Corresponding author. Email: zhangr@china.com.cn; Tel: +8620-39352119.

广东省自然科学基金博士科研启动基金(7301567)及广东药学院人才引进科研启动基金(2006YKX05)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

在研究微观结构方面是强有力的工具,具有广泛的应用前景<sup>[7,8]</sup>.在 TFE 研究方面,Harris 等人<sup>[9]</sup>通过扩散系数、密度、核磁共振和红外光谱等方法研究了 25 °C 下的三氟乙醇和乙醇水溶液体系溶液结构,表明热力学数据和光谱数据同时反应了三氟乙醇和乙醇体系不同的变化情况.Senent 等人<sup>[10]</sup>通过量子化学理论计算的方法研究了 TFE 顺式和反式结构,并对 TFE 不同分子簇结构进行了理论计算分析.

研究者对 TFE 体系虽然进行了一定的研究,但是由于水溶液体系的复杂性,并未对其全浓度范围的溶液结构进行系统的分析,研究方法也缺乏理论和实验的共同验证.本文采用分子动力学模拟方法研究全浓度范围 TFE 水溶液的氢键网络结构,分析不同浓度区域的内部溶液结构.并对分子动力学模拟的统计结果和核磁共振化学位移进行了比较.

## 1 计算方法

### 1.1 分子模型

TFE 和水分子都采用简单刚性势能模型.分子的总作用能由分子内相互作用和分子间相互作用两大部分构成,分别对应于键伸缩、角弯曲、扭转运动、范德华相互作用和静电相互作用等.这些相互作用的总和( $E_{\text{total}}$ )一般可用下式来计算:

$$E_{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} K_r(r-r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \sum_{\text{torsions}} \frac{V_n}{2} \cdot [1 \pm \cos(n\phi)] + \sum_{\text{non-bonded}} \left[ \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right] \quad (1)$$

其中  $r$ 、 $\theta$ 、 $\phi$ 、 $q$  分别表示键长、键角、二面角和原子所带电荷. $K$ 、 $A$ 、 $C$  是常数.非键作用力由 Lennard-Jones 项和库仑项组成,具体形式如下:

$$E_{\text{ab}} = \sum_i^{\text{ona}} \sum_j^{\text{onb}} [q_i q_j e^2 / r_{ij} + 4\epsilon_{ij} (\sigma_{ij}^{12} / r_{ij}^{12} - \sigma_{ij}^6 / r_{ij}^6)] f_{ij} \quad (2)$$

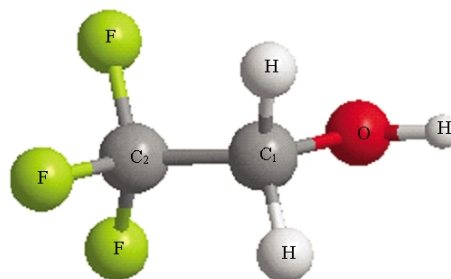
其中  $E_{\text{ab}}$  表示分子 a 和 b 之间的非键相互作用能, $\epsilon$  和  $\sigma$  为势能参数.混合规则采用普遍的几何平均:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i \sigma_j)^{1/2}, \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (3)$$

分子内三键或三键以上原子对的非键作用力也采用上述同样的方法计算.除了 1,4-分子内相互作用的系数  $f_{ij}$  取 0.5,其余的都取 1.0.三氟乙醇分子结构见示意图 1.对于 TFE 分子采用 OPLSAA 全原子力场<sup>[11]</sup>,水分子采用 SPC 模型<sup>[12]</sup>.各原子的类型在表 1 中给出.

### 1.2 模拟细节

MD 模拟采用二次开发的 Tinker4.2 软件包<sup>[13]</sup>.



Scheme 1 Structure of 2,2,2-trifluoroethanol (TFE) molecule

计算选择 NPT 系综,在 TFE 摩尔分数分别为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.5、0.65、0.8、0.95 的各个不同浓度下进行模拟,体系分子数保持 512 个.体系温度为 298 K,压力为  $1.01 \times 10^5$  Pa.运动方程的积分采用改进的 Beeman 方法<sup>[14]</sup>;用 Nosé-Hoover<sup>[15]</sup>和 Berendsen<sup>[16]</sup>方法维持体系的温度和压力;采用周期边界条件和球形截断半径;长程作用力用光滑函数的方法处理;所有 TFE 分子的键长用 RATTLE 算法限制<sup>[17]</sup>,其它参数则保持柔性,水分子采用 Settle 方法处理<sup>[18]</sup>.长程静电作用力用 Ewald 方法处理<sup>[19]</sup>.

TFE 和水分子混合后,先用 TINKER 软件中的“MINIMIZE”程序进行能量最小化,然后每个体系都预先充分地平衡,确保势能不随时间发生系统的偏移;体系的平衡通过监控径向分布函数(RDF)和给定氢键的数目来判断;时间步长为 1 fs;每 0.1 ps 取样一次,平衡后的 100 ps 进行统计分析.

### 1.3 定义

氢键网络分析被用于研究水溶液的具体结构.对于溶液中分子是否形成氢键存在着多种判定方法,例如能量标准、几何构型标准.氢键的形成具有方向性和饱和性,从几何构型判断氢键的形成更为直观.论文中采用 Luzar 等<sup>[20]</sup>所用的几何构型标准来判断,例如判断形成水分子形成氢键的标准: $R(\text{OW} \cdots \text{HW}) \leq 0.245$  nm,  $R(\text{OW} \cdots \text{OW}) \leq 0.360$  nm,角度  $\phi(\text{HW}-\text{OW} \cdots \text{OW}) \leq 30^\circ$ .体系中的强氢键作用都采用上述标准.对于 C—H $\cdots$ O 一类的弱相互作用采用的几何构型标准为  $R(\text{O} \cdots \text{H}) < 0.28$  nm, 0.30

表 1 TFE 水溶液中的原子类型  
Table 1 Atom types in TFE aqueous solution

H <sub>2</sub> O	TFE
OW(oxygen atom in water)	OH(oxygen atom in hydroxyl group)
HW(hydrogen atom in water)	HO(hydrogen atom in hydroxyl group)
	C <sub>1</sub> (carbon atom in methylene)
	HC(hydrogen atom in methylene)
	C <sub>2</sub> (carbon atom in CF <sub>3</sub> group)
	F(fluorine atom)

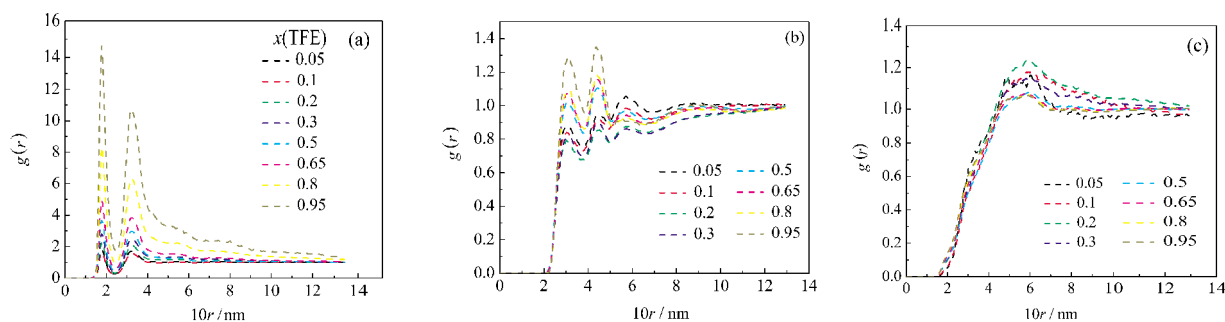


图1 TFE 水溶液体系的径向分布函数

Fig.1 Radial distribution function of TFE in aqueous solution

a)  $g(r)$ [HW—OW]; (b)  $g(r)$  [HC—OW]; (c)  $g(r)$  [F—HO]

$\text{nm} < R(\text{C} \cdots \text{O}) < 0.40 \text{ nm}$ , 成键角度  $\phi(\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}) > 110^\circ$ <sup>[21,22]</sup>, 体系的其他较弱的相互作用参照 C—H $\cdots$ O 的几何构型标准.

## 2 结果与讨论

### 2.1 径向分布函数分析

溶液的结构可以用径向分布函数  $g(r)[x-y]$  来进行表征.  $g(r)[x-y]$  表示原子  $y$  在距离  $r$  的位置找到原子  $x$  的概率. 图 1 中给出了相关的径向函数分布图, 原子类型的定义见表 1.

由图 1(a) 可知, 对于 OW 原子和 HW 原子来说,  $g(r)[\text{OW}-\text{HW}]$  在 0.19 和 0.33 nm 附近出现了明显的两个峰, 说明 OW $\cdots$ HW 形成了明显的有序结构. 两个原子的距离只有 0.19 nm, 证明了一类较强的相互作用存在于这两个原子之间.  $g(r)[\text{HC}-\text{OW}]$  函数(图 1(b))表明了 TFE 的亚甲基氢原子在 0.28 nm 附近出现了比较明显的峰, 说明了 C—H $\cdots$ O 弱相互作用在 TFE 水溶液中是广泛存在的, 不能被忽略. C—H $\cdots$ O 弱相互作用是相比强氢键而言更弱的一类相互作用, 它被认为广泛地存在于一些重要的生物体系如核酸、蛋白质中, 最近也越来越受到人们的关注<sup>[23-26]</sup>. 图 1(c) 的  $g(r)[\text{HO}-\text{F}]$  说明 F 原子在 0.4 nm 以内没有明显的峰存在, 说明氢键 HO $\cdots$ F 对 F 原子来说并不占主导作用, 还存在其他的相互作用.

### 2.2 氢键网络分析

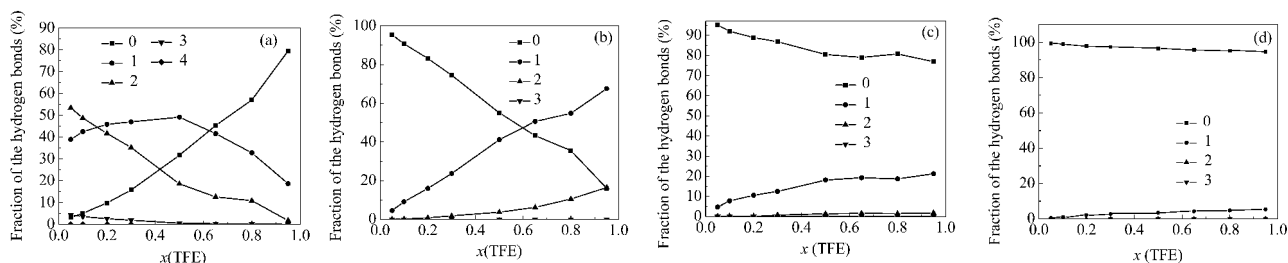
氢键网络常用来研究体系的溶液结构, 包括一个分子与其它分子形成的氢键类型和平均数目. 我们采用氢键网络分析来研究混合体系的相互作用. 在溶液中, 分子聚集体出现的概率由浓度和分子间作用力共同决定. 形成氢键的判断标准采用上文所提的几何构型标准. 表 2 给出了 TFE 摩尔分数为 0.1 时, 形成的 OW $\cdots$ HW—OW, OW $\cdots$ HO—OH 氢键

数目的百分比. 可以看出, 在低浓度区域氢键 OW $\cdots$ HW 不缔合的百分比要明显少于氢键 OW $\cdots$ HW, 也说明在低浓度区域水分子倾向于和自身分子形成氢键. 图 2 给出了几种代表性的氢键缔合情况在 TFE-水体系中全浓度的变化情况.

对于氢键 OW $\cdots$ HW(图 2(a)), 随着 TFE 浓度的增大, 自由的 OW 原子数目是增多的, 一个 OW 原子接受一个 HW 和两个 HW 原子的分子簇占的比例较高. 氢键 OW $\cdots$ HO 随着 TFE 浓度的增大, 自由的 OW 原子数目减少(图 2(b)). 这就说明了在水富集区域, OW 与 HW 形成的氢键是最容易的, 水中的氧原子更倾向于结合水分子自身的氢原子. 也就是说水分子更倾向于自身形成稳定的分子簇结构, 而大量水分子通过氢键的协同效应, 能形成很稳定的簇结构<sup>[27]</sup>; 当  $x_{\text{TFE}} \approx 0.15$ , 一个 OW 原子接受两个 HW 原子的分子簇比接受一个 HW 形成的分子簇所占比例要少, 也就说明随着 TFE 浓度的增大, 水分子的稳定簇结构开始受到破坏, TFE 分子和水分子共同参与形成稳定的氢键网络结构. 随着 TFE 浓度的进一步增大, 当  $x_{\text{TFE}} \approx 0.5$  时, 所有水分子自身形成氢键的趋势逐渐下降, 这时水分子的簇结构进一步减少, TFE 分子自身形成氢键的微观结构开始占主导地位. 到了 TFE 富集区域, 水分子很少, TFE 则倾向于形成自身缔合的稳定簇结构.

表 2 OW $\cdots$ HW—OW 和 OW $\cdots$ HO—OH 形成氢键的摩尔分数( $x_{\text{TFE}}=0.1$ )Table 2 The fraction of the accepted H-bonds for OW $\cdots$ HW—OW and OW $\cdots$ HO—OH at  $x_{\text{TFE}}=0.1$ 

Accepted H-bonds	$x(\text{OW} \cdots \text{HW}-\text{OW})(\%)$	$x(\text{OW} \cdots \text{HO}-\text{OH})(\%)$
0	5.09	21.35
1	42.53	68.01
2	48.74	10.60
3	3.61	0.03
4	0.03	0.00

图2 TFE- $\text{H}_2\text{O}$ 体系中的氢键类型与数目Fig.2 Type and number of hydrogen bonds in TFE- $\text{H}_2\text{O}$  system

fraction (%) of OW atoms accepting hydrogen bonds to (a) HW atoms, (b) HO atoms, (c) HC atoms, (d) HO atoms. The atom types refer to those in Table 1. Number of hydrogen bonds: zero (■), one (●), two (▲), three (▼), four (◆)

对于氢键  $\text{OW}\cdots\text{HC}$ (图 2(c)), 在 TFE 水溶液中形成  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  的平均氢键数在水富集区域都较低, 说明在水富集区域,  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  弱相互作用不是很明显, 不占主导地位, 在这个区域内, 水分子更倾向于和水分子自身形成更稳定的分子簇结构. 随着 TFE 浓度的增大, 水分子簇的稳定结构受到一定的破坏, 同时也表明比起水富集区域, TFE 富集区域的  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  弱相互作用更明显. 而氢键  $\text{F}\cdots\text{HO}$  变化与氢键  $\text{OW}\cdots\text{HC}$  类似.

图 3 给出了不同浓度时模拟得到的 TFE 分子周围微观结构图, 分别反映了三个不同的浓度区域, TFE 分子周围簇结构的变化. 从图 3(a)中可以看出, 在低浓度区域, 水分子自身形成了稳定的氢键网络结构; 浓度增大到 0.35(图 3(b)), TFE 分子和水分子共同参与形成氢键, 水分子在其中充当了桥梁的作用. 浓度再增大到 0.8(图 3(c)), TFE 分子周围基本都是自身的分子, 形成的是 TFE 自身缔合的簇结构.

### 2.3 与核磁共振化学位移比较

由核磁共振得到的原子化学位移能体现出核外电子云密度的变化, 常用来研究溶液中分子的弱相互作用. 对于氢键来说, 形成氢键对化学位移的影响是比较大的. 缔合形成氢键的质子受到两个拉电子

基团的诱导作用, 使得氢核的核外电子云密度降低, 发生去屏蔽效应, 导致峰的位置在磁场较低的地方(低场)出现, 化学位移变大. 形成的氢键越强, 去屏蔽效应越明显, 化学位移偏移也越大. 所以氢原子化学位移值的变化值也可以作为研究氢键缔合体系内部结构的一个有效手段<sup>[23-30]</sup>. MD 模拟根据形成氢键的定义, 可以得到每种原子平均形成的氢键数目. 图 4 给出了分子动力学模拟统计得到的平均氢键数和文献获得的核磁共振化学位移随浓度的变化情况.

由图4(a)可以看出, 随着TFE的浓度增大, 水分子中HW原子的化学位移值在降低, 说明体系的氢键数目在减少, 而与水中氢原子所形成的两类氢键  $\text{HW}-\text{OW}$ 和 $\text{HW}-\text{OH}$ 的平均氢键数确实随着TFE浓度的增大在减少. 所以平均氢键的数目与水中H质子的化学位移值的趋势变化一致. 从图4(b)可以看出, 形成亚甲基氢原子(HC)的模拟统计得到的平均氢键数与核磁共振化学位移值随浓度的变化趋势一致. 而在图4(c)中, 对TFE中的F原子来说, 形成氢键 $\text{F}\cdots\text{HW}$ 的数目, 随着TFE浓度的增加而降低, 降低的幅度也较大, 形成 $\text{F}\cdots\text{HO}$ 的数目却随着浓度的增大而上升, 但是上升的幅度较小. 所以总体而言, F原子形成的氢键数目是随浓度的升高而降低的, 与模

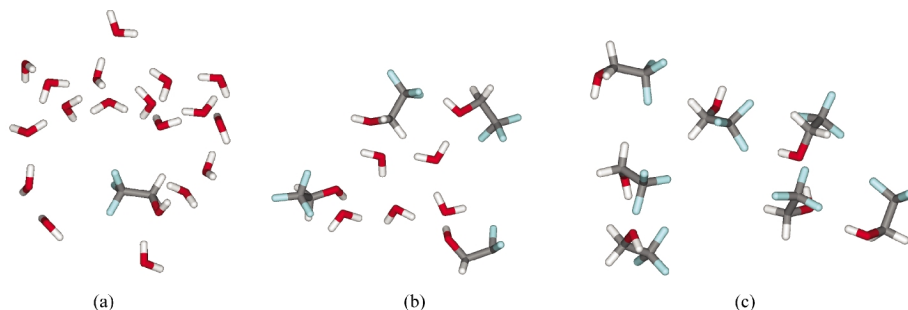


图3 TFE 水溶液不同浓度时的分子簇结构

Fig.3 The cluster structures of the TFE-water system at different concentrations

(a)  $x_{\text{TFE}}=0.1$ ; (b)  $x_{\text{TFE}}=0.35$ ; (c)  $x_{\text{TFE}}=0.8$

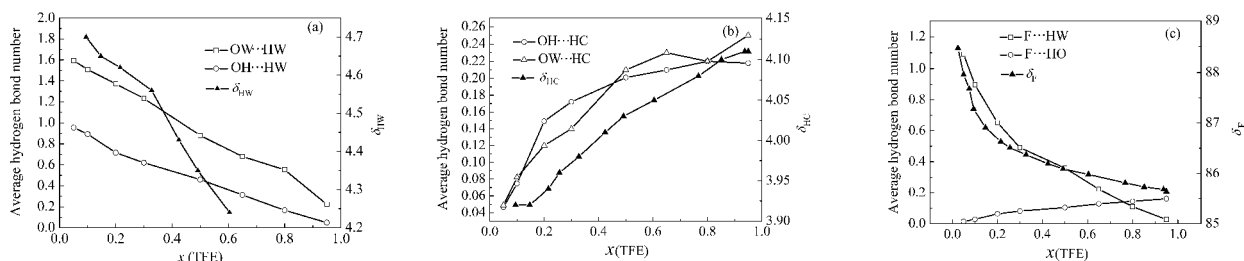


图4 TFE水溶液核磁共振化学位移和MD模拟平均氢键数的趋势比较

Fig.4 Comparisons between the average hydrogen bond numbers in MD simulation and chemical shifts of NMR spectra in TFE aqueous solution

the comparison of (a) HW atom, (b) HC atom, (c) F atom. The data of chemical shifts are from the literature [11]

拟统计的平均氢键数变化一致. 从以上的分析可以得出模拟结果和实验结果得到了很好的验证.

### 3 结论

采用分子动力学模拟结合核磁共振化学位移研究 TFE 水溶液体系, 得出以下的结论:

1) TFE 水溶液体系的径向分布函数图显示体系不仅存在着传统的强氢键也存在 C—H...O 弱相互作用.

2) 氢键网络分析 TFE 水溶液体系, 其溶液结构可分为三个区域: 水富集区域, 水分子自身形成的稳定分子簇结构占主导地位; TFE 浓度升高后, 水分子簇结构遭到破坏, TFE 分子和水分子共同参与形成稳定的氢键网络结构; TFE 富集区域, TFE 分子自身缔合形成的簇结构在溶液中占主导地位.

3) 分子动力学模拟统计得到的各个原子形成的平均氢键数与该原子核磁共振化学位移随浓度的变化体现出一致性. 理论和实验结果吻合较好.

### References

- Fioroni, M.; Diaz, M. D.; Burger, K.; Berger, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**: 7737
- Chitra, R.; Smith, P. E. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **114**: 426
- Zhang, R.; Li, H. R.; Lei, Y.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 7482
- Zhang, R.; Li, H. R.; Lei, Y.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 12596
- Zhang, R.; Li, H. R.; Lei, Y.; Han, S. J. *J. Mol. Struct.*, **2004**, **693**: 17
- Zhang, R.; Li, H. R.; Lei, Y.; Han, S. J. *Acta Chimica Sinica*, **2004**, **62**: 667 [张荣, 李浩然, 雷毅, 韩世钧. 化学学报, **2004**, **62**: 667]
- Ye, Y. J.; Zhang, L. T.; Cheng, L. F.; Xu, Y. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(7): 878 [叶雅静, 张立同, 成来飞, 徐永东. 物理化学学报, **2006**, **22**(7): 878]
- Zhou, J.; Zhu, Y.; Wang, W. C.; Lu, X. H.; Wang, Y. R.; Shi, J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(3): 207 [周健, 朱宇, 汪文川, 陆小华, 王延儒, 时钧. 物理化学学报, **2002**, **18**(3): 207]
- Harris, K.R.; Newitt, P. J.; Derlacki, Z. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1998**, **94**: 196
- Senent, M. L.; Nino, A.; Muoz-Caro, A.; Smeyers, Y. G.; Dominguez-Gomez, R.; Orza, J. M. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 10673
- Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**: 11225
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Gunsteren, W. F.; Hermans, J. In: *Intermolecular Forces*. Pullman, B. Ed. Dordrecht, Reidel: 1981: 331-342
- Dudek, M. J.; Ramnarayan, K.; Ponder, J. W. *J. Comput. Chem.*, **1998**, **19**: 548. Available from <http://dasher.wustl.edu/tinker>
- Brooks, B. R. Algorithms of molecular dynamics at constant temperature and pressure. DCRT Reprint: NIH, April 1988: 33
- Evans, D.J.; Holian, B. L. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 4069
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**: 3684
- Andersen, H. C. *J. Comput. Phys.*, **1983**, **52**: 24
- Miyamoto, S.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.*, **1992**, **13**: 952
- Toukumaji, A. Y.; Board, Jr. J. A. *Comput. Phys. Commun.*, **1996**, **95**: 73
- Luzar, A.; Chandler, D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 8160
- Lei, Y.; Li, H. R.; Pan, H. H.; Han, S. J. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 1574
- Chakrabarti, P.; Shakrabarti, S. *J. Mol. Biol.*, **1998**, **284**: 867
- Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.*, **1996**, **29**: 441
- Chang, H.; Jiang, J.; Lin, M.; Kao, H.; Feng, C.; Huang, Y.; Lin, S. H. *Chem. Phys.*, **2002**, **117**: 3799
- Bhattacharjya, G.; Savitha, G.; Ramanathan, G. *J. Mol. Struct.*, **2005**, **752**: 98
- Raymo, F. M.; Bartberger, M. D.; Houk, K. N.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 9264
- Head-Gordon, T.; Hura, G. *Chem. Rev.*, **2002**, **102**: 2651
- Mizuno, K.; Miyashita, Y.; Shindo, Y. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 3225
- Mizuno, K.; Imafuji, S.; Fujiwara, T.; Ohta, T.; Tamiya, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 3972
- Mizuno, K.; Kimura, Y.; Morichika, H.; Nishimura, Y.; Shimada, S.; Meada, S.; Imafuji, S.; Ochi, T. *J. Mol. Liq.*, **2000**, **85**: 139