高温高圧水の構造とダイナミックス

The Structure and Dynamics of Water at High Temperature and Pressure

中原 勝

Nakahara, Masaru

We have discussed how the tetrahedral structure and dynamical properties of water are varied with pressure and temperature, focusing on the hydrogen-bonding interactions and the molecular packing efficiency. Anomalous properties of water are controlled by the strong and directional hydrogen bonds which are bent by an increase in pressure or temperature. It is shown that the hydrogen bonds are not completely broken in hot dense water near the critical temperature.

[hot water, compressed water, structure, dynamics, hydrogen bonds, NMR, chemical shift, rotational relaxation, activation energy]

1. はじめに

高温高圧水は人工的には発電所などに、天然には地下、海底での噴水口（チムニー）付近に大量に存在する。天然の熱水は地球上の生命の発生・進化とその後の化石燃料の熱成に密接な関係をもったと考えられる。これらの理由で水の臨界現象、超臨界流体としての性質は物理、化学、地球科学、海洋科学の分野で関心が高まっている。技術的にも、熱水、超臨界水は発電所でのより高いエネルギー変換効率を求めて大規模に利用されており、熱水の物性と反応性の研究はエネルギー・資源・環境問題と密接な関係にある。

水は（すべてITS-90目盛）

273.2 K (D_2O , 277.0 K) で凝固点、

373.2 K (D_2O , 374.6 K) で沸点、

647.1 K (D_2O , 643.8 K) で臨界点

に達する。臨界条件は

臨界圧力が22.1 MPa (D_2O , 21.7 MPa) で、

臨界密度が $322 \pm 3 \text{ kg m}^{-3}$ (D_2O , $356 \pm 5 \text{ kg m}^{-3}$)

である[1]。通常の分子性液体と比較すると凝固

点、沸点、臨界温度、臨界圧力、臨界数密度が異常に高い。これは水の強い分子間引力の結果である。重水は軽水より凝固点は高いが臨界点は低い。

三重点として、通常の気-液-固三重点以外に

水-氷I-氷III— (251.2 K で209.9 MPa)、

水-氷III-氷V— (256.2 K で350.1 MPa)、

水-氷V-氷VI— (273.3 K で632.4 MPa)、

水-氷VI-氷VII— (355 K で2216 MPa)

が存在する[2]。このように高圧では種々の氷が水と共存する。氷VIなどの高圧氷はBridgmanが言ったように“熱い氷”である。

密閉容器内で飽和蒸気圧と平衡にある水を加熱したときの圧力は

448.2 K で0.5 MPa、

473.2 K で1.0 MPa、

573.2 K で7.5 MPa、

623.2 K で15.0 MPa

に上昇する[3]。ガラスに封じ込めた水はこのような飽和蒸気圧曲線に沿って加熱されることに留意しなければならない。

〒611 宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji-city, Kyoto 611, Japan

Fig. 1. Molecular structure and parameters of water [4]. I , moment of inertia; μ , dipole moment (D, Debye); θ , bond angle $\angle \text{H-O-H}$.

2. 水の分子構造

原理的には、分子の性質から出発して物質の構造と性質を説明することが出来るはずである。分子間の引力的、斥力的相互作用および分子運動（熱）によって物質の性質は決まるからである。

水分子の大きさと形（対称性、 C_{2v} ）をFig. 1に描いた[4]。分子集合体としての水に種々の異常な性質をもたらす分子の特徴は次の通りである。

- (i) サイズが小さい（斥力効果小）。
- (ii) 軽い分子（分子運動の熱励起大）。
- (iii) 慣性モーメント(I)が小さい；重心はほぼ酸素原子上。
- (iv) O-H結合のエネルギー大（493 kJ mol⁻¹）。
- (v) 結合角 $\angle \text{H-O-H}$ は正四面体角に近い。
- (vi) 電荷分離度が非常に大きい；Table 1のモデル[5-9]の部分電荷を参照。
- (vii) 双極子モーメント（ μ ）が大きい。
- (viii) 強い水素結合能（指向性の引力）。

性質(i)-(iii)によって水分子の（並進、回転）運動は速い（psのオーダー）。

性質(iv), (v)によって分子内振動（O-H伸縮： $\nu_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$ ；変角： $\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$ ）は速い（10 fsのオーダー）。

性質(iv)によって、水素原子を含む物質の燃焼反応が大きなエネルギーを開放する。

Table 1. Partial charge on H atom, $q(\text{H})$, bond angle, $\theta = \angle \text{H-O-H}$, and bond distance, $d(\text{O-H})$, in pair-interaction models for water.

model	$q(\text{H})/e$	θ	$d/\text{\AA}$	Ref.
ST2	0.33	109.3°	0.80	5
MCY	0.72	104.8°	0.96	6
TIP4P	0.52	104.8°	0.96	7
SPC	0.41	109.5°	1.00	8
SPC/E	0.42	109.5°	1.00	9

性質(i), (v)-(viii)は、中心力に支配された単純液体とは対照的に、3原子分子である水の液体構造が強い、引力的、指向性の分子間相互作用によって支配されていることを示す。

理論計算やシミュレーションによく使われる水のモデルポテンシャル、TIP4P, SPCでは水分子 m , n 間のポテンシャルエネルギー u_{mn} は次式

$$u_{mn} = \sum_{i=1}^{onm} \sum_{j=1}^{onm} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \left[\frac{A}{r_{OO}^{12}} - \frac{B}{r_{OO}^6} \right] \quad (1)$$

で与えられ、最初の項は部分電荷 q_i と q_j 間の長距離範囲まで作用するクーロン相互作用（異方性）、[]内は近距離で作用するLennard-Jones(LJ)相互作用（中心力）を表す。水素原子間のLJ相互作用が無視されているのは一見奇妙であるが、これは水素の1s軌道の電子がかなり空で、正の部分電荷をもつことによるものと思われる。

3. 融解に伴う水の構造変化

水の回折実験[10]が1.5-80 °Cまでの温度範囲で行われるより前に、Bernal-Fowlerは水の構造を氷の構造との類似性に着目して、初めて定量的な解析を試みた[11]。この視点に沿って、まず氷の構造的特徴を整理しておく。

水分子間の水素結合の角度 $\angle \text{O-H} \cdots \text{O}$ （ $\cdot$ は化学結合； $\cdots$ は水素結合）の多様性と双極子の配向秩序の有無によって、氷には10種類以上の多形[12]が存在する。Fig. 2に示す通り、常温・常圧（水蒸気-水-氷三重点）付近で生じる氷は六方晶形の氷Ihである。中心分子の周りに4個の最近接分子が水素結合し、その距離 $r(\text{O} \cdots \text{O})$ は2.76 Åで、

$\angle \text{O} \cdots \text{O} \cdots \text{O}$ は正四面体角 $= 2\cos^{-1}(1/\sqrt{3})=109.5^\circ$ である。この角度は結合角 104.5° より少し大きいので、液体状態で正四面体配置の角度(分子配向)ゆらぎを増大させる要因となる。

氷の構造の単位として正四面体が存在し、この組み合わせによって非平面的な水分子の6員環(c軸方向にボート型、a軸方向に椅子型)が生じる。氷Ihは6員環に囲まれた空孔を有し、隙間の多い"開いた構造"をもつ。激しい分子のダイナミックスによって修飾を受けた氷の構造が水の液体構造をもたらす[4]。

Fig. 2. Hydrogen-bond network in ice Ih.

エネルギー(6.0 kJ/mol; D_2O では6.3 kJ/mol)を吸収して氷が融解すると、水分子の回転運動の相関時間が固相における値100 μs から1 psのオーダーに激減する。このとき、水分子のペア間の水素結合の角 $\angle \text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ は 180° からずれ、水素結合は曲がり、エネルギー的には不安定になるが、並進とともに配向のエントロピーは増す。氷が融解するとき、密度は減少しないで、約8%増加する(すなわち、氷は水に浮く)。この原因は配位数の変化にある。水の場合は、氷の4から水の約4.4に増加する。

固体-液体の相転移だけでなく固相間の相転移においても、水素結合の歪みが増大する高压氷III, V, VIでは、密度の増加にもかかわらず、回転緩和は氷Ihより100倍程度速くなり、 μs のオーダーの誘電緩和時間が観測される[13]。特に、歪んだ水素結合の相互貫入によって8配位をとる氷VII(密度 $= 1.66 \text{ g cm}^{-3}$)においては、self-clathrateを形成して氷Ihより70%も高い分子のパッキング率となる。中心のゲスト分子とホストのケージ分子の間では斥力が支配的となり、水素結合にフラストレーションが蓄積する。氷VIIの誘電緩和時間が0.1 μs かそれ以下になると予想されている[13]原因はこの水素結合の不安定性にあると筆者は考える。これは高密度下でのダイナミックスの高速化現象である。このような可能性

は、ベンゼンのNMR回転相関時間が水溶液中よりも過冷却領域で形成されるclathrate hydrate(低温相)中の方が数分の一に低下する[14]ことから十分考えられる。最近の音速測定によって、氷VIIでは分子間力が"中心力的"であるとの見解が発表されている[15]。この平均的分子場の特性と高速回転ダイナミックスの関係に興味もたれる。

液体(溶液)であれ固体であれ、水素結合の強さと水分子の回転相関時間は強く相関している。これは水素結合系の構造(相互作用)とダイナミックスに関する重要な関係である。

この章の最後に水の正四面体的構造に起因する代表的な異常物性を整理しておく。

(i)氷が水に浮く。

(ii)水の膨脹係数が 4°C (D_2O の場合 11°C)まで負である。

(iii)水分子の移動度は構造の特性パラメータともいべき配位数と正の相関関係にある[16-18]。

最初の2つの異常性は熱力学量にみられ、温度効果に関係する。最後の1つはダイナミックスに関する異常性で、温度効果と圧力効果の両方にみられる。氷(水)の場合とは逆に、多くの単純液体や液体金属の配位数は融解によって10-20%減少し、低配位数の液体に固有の異常性である(i)-(iii)を示さない。

4. 高温水の動径分布関数

Jorgensenらは水(TIP4P)の動径分布関数 g_{OO} 、 g_{OH} 、 g_{HH} が温度によってどのように変化するかを計算機シミュレーションによって研究した[19]。その結果は次のようにまとめることができる。

(i)ピークの高さが低く、ブロードになる。

(ii)第1ピークの位置はほとんど変化しない。

(iii)第2、3ピークは短距離側にシフトする。

(iv) g_{OO} の第2、3ピークのブロード化が進み、 $\sim 100^\circ\text{C}$ 以上では不明確になる。

動径分布関数 g_{OO} 、 g_{OH} 、 g_{HH} に共通する温度効果として(i)-(iii)が、 g_{OO} には(iv)が認められる。(i)は水分子の(並進、回転)運動が激しくなり、構造の揺らぎが増大することを意味する。(ii)は水素結合による正四面体的構造が最近接距離では 100°C でも崩壊しないことを示す。

(iii)は次のように解釈される。低温・過冷却領

域では $\angle \text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ が増加し正四面体角 $=109.5^\circ$ に近づくが、高温では熱運動によって減少し、中心分子と第二近接分子間の距離が減少する。シミュレーションによれば、

-25℃で $\angle \text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=161^\circ$ 、 $\angle \text{H}\cdots\text{O}-\text{H}=100^\circ$ 、100℃で $\angle \text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=154^\circ$ 、 $\angle \text{H}\cdots\text{O}-\text{H}=98^\circ$ である。すなわち、水中の水素結合は曲がっており、曲がりの程度は温度の上昇とともに多少増加し、その結果 $\angle \text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}$ は減少する。このとき、一分子当たりの平均水素結合数は、3.76(-25℃)から3.24(100℃)に減少する。これは氷Iが圧縮されて氷IIIになったとき、非直線的水素結合が増加するのに似ている。液体の水が圧縮されたときにも同様の構造変化が起こると推測される。高温水、超臨界水の構造と熱力学量に対するシミュレーションは最近活発に行われている。他の解説[20]を参照されたい。

上述のシミュレーションによる g_{OO} の温度依存性はNarten-Levy[21]の4-200℃のX-線散乱実験の結果とよく一致している。Narten-Levyによれば200℃まで高温水の配位数はほぼ一定で、第一ピークの温度による変化は沸点までは小さいが、100-200℃の高温領域では g_{OO} の第一ピークは遠距離側にシフトし始める。これは系の巨視的体積膨脹に対応する構造パラメータの変化である。

5. 熱水のビリアル圧力

PVTデータは物質の状態方程式に関する基礎研究と応用研究の両面で重要である。水・水蒸気の場合はことさらそうである。

我々は最近水の平均ビリアル圧力 F が圧力によってどのように変化するかを検討した[18]。詳細は論文[18]に譲るが、 F は分子間の相互作用によるビリアル圧力をあらゆる分子配置（距離と配向）にわたって平均化したもので、分子衝突によるkineticな圧力を含まない量として定義されている。水の F は常温常圧で $\sim 0.02 \text{ MPa M}^{-2}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$)である。

正の F は引力が支配的分子間相互作用であり、負の F は斥力が支配的であることを意味する。常温常圧で凝縮した状態が安定である液体の F は正である。圧縮されると液体の分子パッキング率が上昇し、ある圧力以上で F は負となる。この符号反転の圧力は液体の種類を分子間力によって区別

Fig. 3. Variation of the average virial pressure with pressure in water at high temperatures.

する際に有用である。

常温常圧においては、水の F は他の液体と同様に正であり、圧力とともに直線的に減少して、約150 MPaでゼロ点を通り負の領域に入り、300 MPaで約 -0.02 MPa M^{-2} となる。この挙動は F が常にゼロである理想気体に見かけ上似ており、水における引力と斥力の微妙なバランスを物語る。 F がゼロとなる圧力の値はアセトニトリル、クロロホルム、ベンゼン、四塩化炭素の場合、それぞれ50、33、29 MPaである。引力領域から斥力領域への移行の圧力が水の場合異常に大きいことがわかる。これは水が圧縮に抵抗する自由度（動径圧縮ではなく回転圧縮）が大きく、広い圧力の範囲にわたって“引力的”であることを示す。分子間相互作用が弱い単純液体の F は容易に圧力に降伏（動径圧縮）して、斥力領域に入る。

水の平均ビリアル圧力は高温のときどのように振る舞うであろうか。国際的に認知されたデータ[3]より求められた F を圧力に対してプロットしたのがFig. 3である。 F の値が正（引力的）であり、圧縮および相変化によって斥力効果の方向へシフトすることがわかる。しかし、高温状態においても依然 F は正であり、引力領域にとどまる。もしも水素結合が高温により完全に切れ、斥力的分子間相互作用が支配的になれば、 F は負の領域に突入すると考えられるが、 F はそのような挙動を全く示さないことが注目される。

密度の低い水蒸気では平均ビリアル圧力が低温になるほど引力的であるが、密度の高い水ではその逆である。臨界温度以下では平均ビリアル圧力にもジャンプがみられるが、臨界温度以上では変化は滑らかとなっている。臨界点近傍の水のFは密度の低下によって気相に似た正の値をとる。これは強い双極子-双極子相互作用の影響と考えられる。

6. 高温水のプロトン化学シフト

NMRの化学シフトのデータから、200-300℃程度の高温でも水の特異的構造は残っていると予測されることを示そう。

水のプロトン（ジュウテロン）化学シフト（ δ ）は水素結合の強さの目安であり、温度に敏感である。水素結合が強くなるほど電子のshielding効果が減少するので、化学シフトは大きく（低磁場側）なる。水分子と周囲の分子との水素結合が強いほど δ の値は大きく、その温度係数も大きいことがわかっている[21]。

これまでの測定データ[14]を整理すると、水の δ (ppm; TMS基準) は近似的に温度T (°C)の2次関数として

$$\delta = 5.058 - 1.199 \times 10^{-2} T + 2.03 \times 10^{-5} T^2 \quad (2)$$

で与えられる。この式をプロットし実験値と比較したのがFig. 4である。

Fig. 4. Effect of temperature (T) on the deuteron chemical shift (δ) in water. The dashed and solid lines indicate the first- and second-order fits, respectively. ○, experimental data [14].

Fig. 5. Effect of pressure (p) on the deuteron chemical shift (δ) in water.

化学シフトは

- 100℃での4.1 ppm、
- 200℃で2.9-3.5 ppm（外挿値）、
- 300℃で2.0-3.3 ppm（外挿値）

である（最初の外挿値は1次式より、二番目の外挿値は2次式より）。水素結合が完全に切れたとき、単分子状の水は ~ 1 ppm（シクロヘキサン、四塩化炭素中での単分子状態の水の値）である[22]。これまでのデータの外挿からは300℃でも水分子間の水素結合は完全には切れていないと予測される。臨界点近傍、超臨界での化学シフトの実測に興味もたれる。

水の水素結合が圧力により強くなるか弱くなるかを化学シフトから検討した[23]結果をFig. 5に示す。水素結合の密度が上昇しているにもかかわらず、凝固点近くでは加圧により高磁場シフトし、水素結合は弱まる。室温ではこのような異常性は観測されないことがわかる。

7. 熱水の回転ダイナミクス

水の特筆すべき異常性は粘性係数、自己拡散係数(D)、回転相関時間(τ_{2R})などの輸送係数が圧力に対して極値を示すことである。水分子間の水素結合に敏感な水分子の τ_{2R} に対する温度効果

Table 2. Rotational correlation times τ_{2R} for pure D_2O as a function of temperature [24].

T/°C	τ_{2R}/ps	T/°C	τ_{2R}/ps	T/°C	τ_{2R}/ps
-20	16.9	20	2.78	100	0.606
-10	8.79	30	2.08	120	0.483
0	5.43	40	1.66	140	0.393
10	3.76	60	1.10	160	0.329

をTable 2に示す。回転相関時間は低温・過冷却領域で急激に増大（回転拡散の低下）し、100°C以上の高温領域で急速に減少する。

水素結合の形成が不可能な、無極性の四塩化炭素中で“孤立した”水分子の回転相関時間は30°Cで～0.1 psで、回転緩和は非常に高速である[25]。少々乱暴ではあるが、このデータを高温領域に外挿すると、熱水（ D_2O ）の τ_{2R} は300 °Cで0.13 ps、400 °Cで0.09 psである。四塩化炭素中では300 °Cで0.02 ps、400 °Cで0.01 psである。純水中の値は約1桁大きい。よって、熱水においては無極性有機溶媒中ほど完全には水素結合が切れているとは考えられない。先に述べた化学シフトとともに回転相関時間の熱水中での実測に興味もたれる。

最後に、水の回転相関時間のArrhenius活性化エネルギー（対数を取って温度の逆数で偏微分したもの；符号には注意）の温度依存性が自己拡散係数のそれに比較して異常である[26]ことを示しておく。

Fig. 6に示す通り、水分子の回転相関時間の活性化エネルギーは低温領域で急激に立ち上がる。また、高温側では減少するが、減少の度合は次第に低下し、一定になる傾向が感じられる。この高温領域で一定になる傾向も熱水の水素結合がまだかなり生き残っていることを示唆する。

回転の運動（ τ_{2R} ）モードの活性化エネルギーを並進の運動（D）モードのそれ[27,28]と比較すると、高温領域と低温領域で前者が後者よりも大きくなる。この相違は回転拡散に伴って“切断”される水素結合の数と並進拡散に必要なその数との差を反映しているのではないかと考えられる。ある水分子がケージから出るとき、移動先の水分子と新たに水素結合を形成し、配位した最近接分子と水素結合の一部分だけを切断すればよい。この機構上の相違が活性化エネルギーの差に寄与して

Fig. 6. Effect of temperature on the Arrhenius activation energies E_a for the rotational correlation time τ_{2R} for D_2O , self-diffusion coefficients D for D_2O [27] and H_2O [28], and the rotational correlation time for benzene- d_6 in water [14].

いると考えられる。

溶質と溶媒間に強い水素結合の形成がないベンゼン／水系におけるベンゼン分子の回転の相関時間の活性化エネルギーの温度依存性は温度とともに単調に減少し、高温領域で水の回転の場合のように一定となる傾向を示さない。

文献

- [1]IAPWS (Int. Asso. Prop. Water & Steam), St. Petersburg (1992), "IAPWS Release on the Values of Temperature, Pressure, and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at their Respective Critical Points".
- [2]IAPWS, Milan (1993), "Release on Pressure along the Melting and Sublimation Curves of Ordinary Water Substances".
- [3]IAPWS, Orlando (1994), "IAPWS Release on Skeleton Tables 1985 for the Thermodynamic Properties of Ordinary and Heavy Water Substances".
- [4]中原勝：「溶液の分子論的描像」、日本化学会編（大瀧仁志、中原勝、野村浩康）、学会出版センター、

- 1995年, 85-99, "水分子のダイナミックス".
- [5]F. H. Stillinger, A. Rahman: J. Chem. Phys., **60**, 1545-1557 (1974), "Improved Simulation of Liquid Water by Molecular Dynamics".
- [6]O. Matsuoka, E. Clementi, M. Yoshimine, J. Chem. Phys., **64**, 1351-1361 (1976), "CI Study of the Water Dimer Potential Surface".
- [7]H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Von Gunsteren, and J. Hermans, in *Intermolecular Forces*, ed. B. Pullman, Reidel, Dordrecht (1981), 331-342, "Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration".
- [8]W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein: J. Chem. Phys., **79**, 926-935 (1983), "Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water".
- [9]H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma: J. Phys. Chem., **91**, 6269-6271 (1987), "The Missing Term in Effective Pair Potential".
- [10]J. Morgan, B. E. Warren: J. Chem. Phys., **6**, 666-673 (1938), "X-ray Analysis of the Structure of Water".
- [11]J. D. Bernal, R. H. Fowler: J. Chem. Phys., **1**, 515-548 (1933), "A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions".
- [12]D. Eisenberg, W. Kauzmann: "The Structure and Properties of Water", Oxford, London (1969).
- [13]E. Whalley, D. W. Davidson, J. B. R. Heath: J. Chem. Phys., **43**, 2384-2391 (1965), "Dielectric Properties of Ices II, III, V, and VI".
- [14]M. Nakahara, C. Wakai, N. Matubayasi: J. Phys. Chem., **99**, 1377-1379 (1995), "Jump in the Rotational Mobility of Benzene Induced by the Clathrate Hydrate Formation".
- [15]H. Shimizu, M. Ohnishi, S. Sasaki, Y. Ishibashi: Phys. Rev. Lett., **74**, 2820-2823 (1995), "Cauchy Relation in Dense H₂O Ice VII".
- [16]F. Sciortino, A. Geiger, and H. E. Stanley, Nature, **354**, 218-221 (1991), "Effect of Defects on Molecular Mobility in Liquid Water".
- [17]G. Ruocco, M. Sampoli, A. Torcini, R. Vallauri: J. Chem. Phys., **99**, 8095-8104 (1993), "Molecular Dynamics Results for Stretched Water".
- [18]C. Wakai, M. Nakahara: J. Chem. Phys., **100**, 8347-8358 (1994), Pressure Dependencies of Rotational, Translational, and Viscous Friction Coefficients in Water-d₂, Acetonitrile-d₃, Acetonitrile, Chloroform, and Benzene".
- [19]W. L. Jorgensen, J. D. Madura: Mol. Phys., **56**, 1381-1392 (1985), "Temperature and Size Dependence for Monte Carlo Simulations of TIP4P Water".
- [20]中原勝: 「熱水科学ハンドブック」、山崎仲道、平野真一、吉村昌弘編、技報堂、印刷中、"水と熱水・水溶液の構造と物性".
- [21]A. H. Narten, H. A. Levy: J. Chem. Phys., **55**, 2263-2269 (1971), "Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction".
- [22]M. Nakahara, C. Wakai, Chem. Lett., 809-812 (1992), "Monomeric and Cluster States of Water Molecules in Organic Solvents".
- [23]C. Wakai, M. Nakahara, J. Chem. Phys., (1995), in press, "Pressure- and Temperature-Variable Viscosity Dependencies of Rotational Correlation Times for Solitary Water Molecules in Organic Solvents".
- [24]M. Nakahara, C. Wakai, J. Mol. Liquids., (1995), in press, "Effect of Solvent, Temperature, and Pressure on Hydrogen Bonding and Reorientation of Water Molecules".
- [25]M. Nakahara, C. Wakai, J. Chem. Phys., **97**, 4413-4420 (1992), "Inertial and Attractive Potential Effects on Rotation of Solitary Water Molecules in Apolar and Polar Solvents".
- [26]M. Nakahara, Proc. 12th Int. Conf. Prop. Water & Steam, Orlando (1995), in press, "NMR Studies on the Effect of Temperature and Pressure on the Structure and Dynamics of Aqueous Systems".
- [27]L. A. Woolf, J. C. S. Faraday **1**, **72**, 1267-1273 (1976), "Tracer Diffusion of Tritiated Heavy Water (DTO) in Heavy Water (D₂O) under Pressure".
- [28]L. A. Woolf, J. C. S. Faraday **1**, **72**, 784-796 (1975), "Tracer Diffusion of Tritiated Water (THO) in Ordinary Water (H₂O) under Pressure".

[1995年6月26日受理]