高温高压下の水の構造

Structure of Water at High Temperatures and Pressures

松林伸幸

Matubayasi, Nobuyuki

中原勝

Nakahara, Masaru

Recent progress in the structural studies of water in the super- and subcritical conditions is reviewed with an emphasis on the hydrogen bonding. The structural characteristics of water at high temperatures and pressures predicted from computer simulations are briefly presented and compared to the results from neutron scattering experiments. The NMR experiments on water in extreme conditions are then described in detail, and the strength of the hydrogen bonding in supercritical water is discussed in terms of the chemical shift. The NMR chemical shift experiments and the computer simulations support the persistence of the hydrogen bonding in supercritical water.

[supercritical water, structure, hydrogen bonding, Proton chemical shift, computer simulations, neutron scattering, X-ray diffractometry]

1. はじめに

超臨界状態を含む高温高压の水は、新しい可能性を持った溶媒として、理学的なレベルにおいても工学的なレベルにおいても、近年大きな期待が寄せられている[1,2]。水の溶媒としての性質は、常温常圧下から超臨界状態に移ると大きく変化し、たとえば、イオンは水によく溶け油は溶けないという室温での常識は、超臨界状態においては逆転し、疎水性物質が界面活性剤なしでよく溶け、イオンはほとんど溶解しない[1,2]。そのため、温度と圧力によって反応場としての水の性質を制御でき、水溶液内反応の新領域の創出が可能となる。高温高压下で水の溶解能が劇的に変化する実例を、地下や海底での自然現象に見い出すことができる。潜水艦からの映像や写真でもおなじみのように、海底から噴き出す熱水はチムニー（煙突）やブラックスモーカー（黒煙噴出物）に見えるが、この現象は、初め高温高压下において水に溶けていた疎水性物質が冷水と出会って析出し不透明になることによるものであり、水の溶解能の温度圧力によるスイッチングがその原因である。この現象に見られるような、水の溶媒としての溶解能の大きな温度圧力依存性は、水の微視的な構

造の温度圧力依存性と不可分の関わりを持つ。そのため、超臨界水の科学技術の基礎を体系化するためには、高温高压下での水の構造を分子論的に捉えることが必要となる。本稿では、近年、中性子散乱やX線回折、NMR分光法、計算機シミュレーションによって得られた、高温高压下での水の構造に関する微視的な知見を紹介する。

超臨界水は、水の持つ高い臨界温度と臨界圧力（ $T_c = 374^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 22.1\text{ MPa}$ ）のために、精密な実験の困難な系であるといえる。このような系の微視的構造を見通しよく解析する際に、計算機シミュレーションは大きな威力を発揮する。超臨界水の構造の研究においても、90年代初頭から計算機シミュレーションが先導的な役割を果たし[3-11]、中性子散乱[12,13]やX線回折[14]、NMR分光法[15]による実験データはそのあとに現われた。この歴史的経緯をふまえて、2節では、まず、高温高压水の構造について、計算機シミュレーションによって得られた結果を解説する。さらに、3節で中性子散乱の結果を概説し、4節でX線回折の結果を紹介する。5節では、筆者らの研究室で最近行われた、高温高压の水のプロトン化学シフトの測定方法および結果と解釈について詳述する。

2. 高温高压水の計算機シミュレーション

コンピューターシミュレーションによる高温高压水の研究としては、広い温度密度範囲の水の動径分布関数を算出したMountainのシミュレーションが代表例である[3]。TIP4Pモデルを使ったこの計算によって得られた、液体密度 (1 g/cm^3) における酸素-酸素、および、酸素-水素の間の動径分布関数をFig. 1に掲げる。Fig. 1から水の動径分布関数は温度の上昇によって、次のような変化をすることがわかる。

- 1) g_{OO} の4.5 Å付近の第2ピークが消える。
- 2) g_{OH} の1.9 Å付近の第1ピークは低くなるが、消失はしない。

上記性質の1)は水の正四面体的構造が崩壊していることを示し、2)は水素結合種が高温下においても残っていることを示す。つまり、3分子以上をつなぐ水素結合ネットワークは消失しているが、2分子間の水素結合は残存している。温度効果に関するこれらの定性的結論は密度が臨界密度 ($\rho_c = 0.32 \text{ g/cm}^3$) の前後まで減少したときにも成り立つことがわかり、また、TIP4Pモデル以外のモデルを用いたときにも妥当であることが確かめられた[4-10]。

Fig. 1. (a) Oxygen-oxygen radial distribution function. (b) Oxygen-hydrogen radial distribution function. The solid lines stand for 0°C , and the dotted lines stand for 397°C . The density is 0.999 g/cm^3 [3].

さらに、Mountainは、水素結合の数を、1つの酸素原子の周りにある水素原子のうち g_{OH} の第1ピークに属するものの個数として定義し、その挙動を温度と密度の関数として検討した[3]。Fig. 2に水素結合数を密度

で除したものを示す。Fig. 2によると、低密度領域を除くと水素結合数は密度に比例し、また、各密度において、水素結合数は高温で一定値を取ることが分かる。Mountainは、この現象に関する分子論的解釈を与えていないが、Fig. 2は、超臨界水の構造、特に、水素結合が密度によって特徴づけられるべきものであるということを示唆している。

Fig. 2. The ratio, n_{HB}/ρ , of the number of hydrogen bonds per water molecule to the density of the system as a function of the temperature. The symbols indicate the density in the unit of g/cm^3 ; 0.999—□, 0.950—○, 0.900—△, 0.850—+, 0.750—◇, 0.600—× plus □, 0.450—"pinched" square, 0.250—+ plus ○, 0.150—+ plus □, and 0.100—×[3].

Mountainが超臨界水のシミュレーションを行ったときには、超臨界水の構造についての詳細な実験データの蓄積はまだなかったが、水素結合の残存を示す証拠が、すでに1967年にFranckとRothによって、重水素置換水のO-D伸縮スペクトルから得られていたこと[16]を付記しておく。

3. 超臨界水の中性子散乱実験

前節で紹介したような計算機シミュレーションによる超臨界水の構造の予測を実際に確かめるための最初の実験 (400°C , 0.66 g/cm^3) が、英国のNeilsonらのグループによって中性子散乱を用いて行われた[12,13]。彼らは、水の重水素置換体を用いることによって、Fig. 3に掲げる部分動径分布関数 g_{OO} 、 g_{OH} 、 g_{HH} を求め、 g_{OH} の第1ピークの消失から、超臨界状態においては水の水素結合は残存していないという結論を下し、水の水素結合は残存するとしてきたそれまでの計算機シ

ミュレーションの結果を全般的に否定した[12,13]。

Fig. 3. Three partial distribution functions for water at 25 °C (full curve), 300 °C (○), and 400 °C (+) [13].

Neilsonらの報告に喚起されて、コンピューターシミュレーションの側からも様々なポテンシャル関数を用いた見直し、再検討が行われた。また、中性子散乱の実験においてFig. 3を得るための解析方法自体についても批判があり、400 °Cでの g_{OO} にみられる2 Åあたりの肩がartifactであって、実は g_{OH} に帰属されるべきものであるという指摘もある[7]。

4. 高温高压水のX線回折

山口らのグループは高温高压水の g_{OO} を精度よく得るために、X線回折の高温実験を0.70、0.80、0.90、0.95 g/cm³において行った[14]。ただし、この実験は、0.70 g/cm³を除いては臨界温度より低い温度でなされたが、臨界現象を調べている訳ではないので、高温高压水に関する一定の知見が得られることには問題がない。この実験から得られた第1配位圏の水分子の個数をFig. 4に示す。Fig. 4によると、配位数は、温度にあまり依存せず、密度によって決定されていることが分かる。

Fig. 4. Temperature dependence of the coordination number n in the first shell of water[14].

さらに、コンピューターシミュレーションの結果や中性子散乱の結果と同様に、水の正四面体的構造を特徴づける g_{OO} の4.5 Å付近の第2ピークが消失していることが示され、3つ以上の水分子を含む水素結合ネットワークが崩壊していることについては疑問の余地がない。ただし、X線回折では酸素-酸素間の相関は見えないので、2分子間の水素結合の様相については直接的には何も言えない。

5. 高温高压水のNMR

2分子間の水素結合に関する直接的な情報はNMRのプロトン化学シフトからも得られる[15]。最近、筆者らは毛細管法を用いて高温高压下にある水のプロトン化学シフトを測定した。以下では、まず、測定法および解析法について述べて、その後、実験結果およびその解釈を示す。

5.1 測定法および解析法

高温高圧下で水のNMRスペクトルを取るために、Fig. 5に示すように、水をキャピラリー（毛細管）につめた。測定装置は、日本電子製の高温プローブを装備したJEOL EX-270である。ここで、DEMNUM S-200とは試料管に入れておくフッ素系の熱媒体である。試料系は、試料管の下から高温窒素を流すことによって高温に保たれる。すると、キャピラリー内は密封されているので、高温になると同時に高圧も達成される。もちろん、コイル等の検出系は、温度変化させない。

Fig. 5. Schematic diagram of the experimental setup.

キャピラリー内の水の状態は相図および状態方程式によって決まる。Fig. 6に水の相図の模式図を示す。Fig. 6に見るように、水は、キャピラリー中の仕込み量によって決まる転移温度 T_t までは液相と気相が共存する2相共存領域にあり、転移温度 T_t より高い温度になると、キャピラリー内は1相になる。キャピラリーの体積が一定であるため、 T_t 以上の温度では、温度を変えても水の密度は一定である。そこで、室温での水の仕込み体積のキャピラリーの全体積に対する比（充填率）を x とすると、1相領域における水の密度は、室温での水の密度を 1 g/cm^3 と近似して、 $x \text{ g/cm}^3$ で与えられる。よって、転移温度 T_t より高い温度では、温度と密度を独立変数に取ることができる。このように、1

相領域において密度を簡単に制御できることが、キャピラリーに水を密封して高温高圧を達成する方法の利点である。筆者らの実験は、 $x = 0.19, 0.41, 0.49, 0.60$ の4つの充填率で行った。

Fig. 6. Schematic phase diagram of water. x denotes the ratio of the volume of water in the capillary to the total volume of the capillary at room temperature. Up to the transition temperature T_t , water is on the saturation curve, and beyond T_t the density of water remains constant. The transition temperature T_t is uniquely determined by x and is equal to or smaller than the critical temperature T_c .

一般に、化学シフトを決定する際には、基準物質を設定してやる必要がある。基準物質が内部基準として取られたときには、基準物質が安定であり、かつ、基準の遮蔽定数が系の状態によって変化しないことが要求される。しかし、ここでのNMR実験のような高温高圧下においては、その要求が満たされるという保証はどこにもない。そこで、本実験では一種の外部基準法を採用する。以下の解析法で示すように、基準物質としては、テトラメチルシラン（TMS）などの一般に使われる有機分子ではなく、気相中の孤立水分子を採る。よって、ここでは、流体中での水分子間の相互作用がクリアな形で表れるように、化学シフトは、孤立水分子の遮蔽定数と流体中での水分子の遮蔽定数との差として定義する。

キャピラリーは、超伝導マグネットによる外部磁場 H_0 に平行であるため、水のプロトンにかかる磁場は、 $\chi(T)$ を温度 T における水の（体積）磁化率とすると、 $H_0 \left(1 + \frac{4\pi}{3} \chi(T)\right)$ で与えられる。そこで、共鳴条件は

$$\omega(T) = \gamma H_0 \left(1 - \sigma(T) + \frac{4\pi}{3} \chi(T) \right) \quad (1)$$

となる。ただし、 γ はプロトンの磁気回転比であり、 $\omega(T)$ および $\sigma(T)$ は、それぞれ、温度 T における水のプロトンの共鳴周波数と遮蔽定数である。ここでの化学シフト $\delta(T)$ は、気相中の孤立水分子の遮蔽定数と流体中での水分子の遮蔽定数 $\sigma(T)$ との差として定義されるので、 $\omega(T)$ の情報から $\delta(T)$ を決定するためには、 $\chi(T)$ を知ることが必要となる。水の質量磁化率が系の温度圧力によらないものとする[17]と、温度 T における水の密度を $\rho(T)$ としたとき、 $\chi(T)$ は

$\frac{\rho(T)}{\rho(30^\circ\text{C})} \chi(30^\circ\text{C})$ で与えられる。すると、式(1)より、化学シフト $\delta(T)$ に関する次の関係式が得られる。

$$\delta(T) - \delta(30^\circ\text{C}) = \frac{\omega(T) - \omega(30^\circ\text{C})}{\omega(30^\circ\text{C})} - \frac{4\pi}{3} \chi(30^\circ\text{C}) \left(\frac{\rho(T)}{\rho(30^\circ\text{C})} - 1 \right) \quad (2)$$

式(2)は、30℃の水を（外部）基準とする温度 T の水の化学シフトを与える。 $\delta(30^\circ\text{C})$ については、Hindmanによる文献値[18]があるので、NMRスペクトルから $\omega(T)$ を求め、状態方程式から $\rho(T)$ を算出すると[19]、孤立水分子を基準とする化学シフト $\delta(T)$ が決定される。この方法では、磁化率補正をしてやることで、孤立水分子を基準とすることができ、他のいかなる基準物質をも必要としないことに注意されたい。また、 $\delta(T)$ は水分子間の相互作用の効果のみを拾い、 $\delta(T) = 0$ は水分子が相互作用していないことを表す。

5.2 実験結果およびその解釈

Fig. 7(a)に各充填率のキャピラリーについて、化学シフト $\delta(T)$ を温度 T の関数として示す。臨界温度（374℃）以下の温度では、水は2相共存しており、気相での値と液相での値に対応する2つの化学シフトの値がある。 $\delta(T)$ の低磁場側の曲線は液相にある水によるものであり、高磁場側の曲線は気相にある水によるものである。キャピラリー内の水が転移温度 T_t までは共存曲線上にあることに対応して、各キャピラリーから得られる液相ピークと気相ピークはそれぞれ T_t までは $\delta(T)$ の低磁場側の曲線と高磁場側の曲線の上にある。当然、温度が下がるにつれて、低磁場側の曲線と高磁場側の曲線との差は大きくなる。

温度が転移温度 T_t を越えて1相領域に入ると、化学シ

フト $\delta(T)$ は温度と密度の両方の関数になる。充填率 x のキャピラリーには、1相になった $x \text{ g/cm}^3$ の水が含まれ、各 x に対して違った曲線になる。超臨界および亜臨界領域における化学シフト $\delta(T)$ をFig. 7(b)に示す。温度 T が臨界温度より高いとき、 $\delta(T)$ は密度に対して単調に増加する。一方、各密度について、 $\delta(T)$ は転移温度 T_t を越えると誤差の範囲内で温度変化に対して一定である。

Fig. 7. (a) The chemical shifts $\delta(T)$ as functions of the temperature T . The dashed line stands for $x = 0.60$, the dotted line stands for $x = 0.49$, the upper solid line stands for $x = 0.41$, and the lower solid line stands for $x = 0.19$. In the two-phase region, the curves from different capillaries overlap[15]. (b) A magnification of (a) in the super- and subcritical region. $\circ$, $\square$, $\triangle$, and $\diamond$ stand for $x = 0.60$, 0.49 , 0.41 , and 0.19 , respectively[15].

Fig. 7に示した化学シフトの値は、水の水素結合の

強さの尺度である。高温（400 °C）における各密度での $\delta(T)$ と、常温下での有機溶媒中の水分子の化学シフトとの比較を Table 1 に示す。これに見るように、臨界密度（0.32 g/cm³）より高い密度領域にある水の化学シフトは、無極性溶媒又は弱い極性溶媒の中での水の化学シフトより低磁場側にある。そこで、超臨界水中では水素結合は切れておらず、また、その強さは、温度が変わっても変化しないということがわかる。

Table 1. Proton chemical shifts of water in high temperature water and in ambient organic solvents.

System	Chemical Shift (ppm)
water (30 °C)	4.3
water (300 °C)	2.2
water (400 °C, 0.60 g/cm ³)	1.7
water (400 °C, 0.49 g/cm ³)	1.4
water (400 °C, 0.41 g/cm ³)	1.2
water (400 °C, 0.19 g/cm ³)	0.9
chloroform	1.2 ^{a)}
cyclohexane	1.0 ^{a)}
CCl ₄	0.7 ^{a)}

a) Values taken from Ref. [20].

Fig. 8. The chemical shift divided by the density $\delta(T)/x$ as a function of the density x .

Fig. 8には化学シフトを密度で割ったもの、 $\delta(T)/x$ 、を400 °Cにおいて密度 x の関数として示す。もちろん、 $\delta(T)$ は臨界温度以上ではほぼ一定であるため、380 °Cや390 °Cでのグラフも同様である。Fig. 8に見るように

$\delta(T)/x$ は低密度領域を除いて、密度に依存しない。よって、Fig. 7とFig. 8から、高温の水の化学シフトは、温度によらず、また、低密度領域を除くと密度に比例することが分かる。2節でMountainによる高温水の計算機シミュレーションを紹介したが、そこでは、Fig. 2に示すように、高温水の水素結合数は温度によらず、また、低密度領域を除くと密度に比例する[3]。よって、化学シフト $\delta(T)$ と水素結合数の密接な対応関係が見られる。

流体の水の中の水素結合は、実際には形成しているものと切断したものとが混合した状態にあるので、水素結合の残存を論じる際には、統計的な言葉が使われなくてはならない。そこで、次に、2状態モデルを使って、2水分子間の水素結合の確率を半定量的に評価する。 ΔE_{HB} を水素結合のエネルギーとしよう。ここでは、 ΔE_{HB} の値として典型的な5 kcal/molを採る。すると、 R を気体定数とし、 V_{HB} と V_{non-HB} をそれぞれ、水素結合している水分子のペアとしていないペアの配位空間内の体積とすると、温度 T における水素結合の確率、 $P(T)$ 、は

$$P(T) = \frac{V_{HB} \exp(\Delta E_{HB}/RT)}{V_{HB} \exp(\Delta E_{HB}/RT) + V_{non-HB}} \quad (3)$$

で与えられる。式(3)によると、温度を T_1 から T_2 に上げたとき、水素結合の確率の変化は次の式(4)で与えられる。

$$\frac{P(T_2)}{P(T_1)} - 1 = (1 - P(T_2)) \times \left\{ \exp(\Delta E_{HB}/RT_2 - \Delta E_{HB}/RT_1) - 1 \right\} \quad (4)$$

Fig. 7、Fig. 8とFig. 2との対応に示唆されるように、化学シフト $\delta(T)$ が水分子1個あたりの水素結合数に比例するものとする、配位数の温度依存性が小さいこと[14]から、Fig. 7によって1相領域にある温度 T に対して $|P(400^\circ\text{C})/P(T) - 1| \leq 0.1$ であることが分かる。よって、式(4)を使うと、

$$P(400^\circ\text{C}) \geq 1 - \frac{0.1}{1 - \exp(\Delta E_{HB}/1.34 - \Delta E_{HB}/RT)} \quad (5)$$

という不等式が成り立つ。但し、ここで、 ΔE_{HB} は kcal/molの単位で表わされているものとする($\Delta E_{HB} = 5$ kcal/mol)。式(5)は $\delta(T)$ がほとんど変化しない温度領域中の任意の温度 T で成り立つ。そこで、 $P(400^\circ\text{C})$ の下限を求める際には、式(5)の右辺を最大にするために、

T として $\delta(T)$ がほとんど変化しない温度領域中の最低の温度を取ればよい。

密度が 0.60 g/cm^3 の高温水については、Fig. 7より $T=340^\circ\text{C}$ と取ることができるので、 $P(400^\circ\text{C}) \geq 0.7$ であることが分かる。同様に、密度が 0.49 g/cm^3 の高温水については、 $T=370^\circ\text{C}$ と取って $P(400^\circ\text{C}) \geq 0.4$ であることが分かり、密度が 0.41 g/cm^3 の高温水については、 $T=380^\circ\text{C}$ と取って $P(400^\circ\text{C}) \geq 0.1$ であることが分かる。但し、これらの $P(400^\circ\text{C})$ に対する下限はあくまで半定量的なものであることに注意する必要がある。水素結合以外の相互作用の寄与は、上の $P(400^\circ\text{C})$ に対する下限を引き下げるが、また、Fig. 7から化学シフトの値は 400°C を少し越えた領域までもあまり変化しないと期待されるので、上の下限の値は小さく見積もられているということもできる。

ここでの化学シフトに基づいた高温水の水素結合の解析では、化学シフトに対するvan der Waals相互作用の寄与を無視しており、また、極めて単純な2状態モデルを仮定した。そこで、上の解析をさらに精確化し高温水に対するより定量的な描像を引き出すためには、これら2つの仮定をより良いものに置き換える必要がある。実験結果の解釈に使った仮定は、実験的には検証することができないが、コンピューターシミュレーションによって検証し改良することが可能である[21]。現在、筆者らのグループでは、NMR化学シフトのデータからより精密な高温水の構造についての情報を引き出すために、コンピューターシミュレーションを並行して行っている。

6. おわりに

本稿では、高温高圧水の構造について、コンピューターシミュレーションと中性子散乱、X線回折によって得られた現状の知見を概説し、筆者らが最近行ったNMR実験について解説した。コンピューターシミュレーションは微視的解析を行う上での自由度が大きいものの現実系そのものを見ているわけではなく、中性子散乱とX線回折は構造に関する突っ込んだ描像が得られるが解析が難しく、NMR実験は多くの状態についての情報が得やすいが平均化された量しか見ることができない、というようにそれぞれの方法に長所短所がある。今後は、それぞれの方法の良いところをうまく組み合わせ、新しい可能性をもった溶媒である超臨界水の中での溶解現象や化学反応についての体系的な理解を深めていく必要がある。

参考文献

- [1] L. W. Flanagan, P. B. Balbuena, K. P. Johnston, and P. J. Rossky: J. Phys. Chem., **99**, 5196-5205(1995), "Temperature and density effects on an $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction in supercritical water" and papers cited therein.
- [2] D. M. Pfund, J. G. Darab, J. L. Fulton, and Y. Ma: J. Phys. Chem., **98**, 13102-13107(1994), "An XAFS study of strontium ions and krypton in supercritical water" and papers cited therein.
- [3] R. D. Mountain: J. Chem. Phys., **90**, 1866-1870(1989), "Molecular dynamics investigation of expanded water at elevated temperatures".
- [4] P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, and S. Karaborni: J. Chem. Phys., **94**, 5606-5621(1991), "Simulation of supercritical water and of supercritical aqueous solutions".
- [5] Y. Guissani and B. Guillot: J. Chem. Phys., **98**, 8221-8235(1993), "A computer simulation of the liquid-vapor coexistence curve of water".
- [6] T. I. Mizan, P. E. Savage, and R. M. Ziff: J. Phys. Chem., **98**, 13067-13076(1994), "Molecular dynamics of supercritical water using a flexible SPC model".
- [7] G. Löffler, H. Schreiber, and O. Steinhauser: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **98**, 1575-1578(1994), "Computer simulation as a tool to analyze neutron scattering experiments: water at supercritical temperatures".
- [8] A. A. Chialvo and P. T. Cummings: J. Chem. Phys., **101**, 4466-4469(1994), "Hydrogen bonding in supercritical water".
- [9] A. G. Kalinichev and J. D. Bass: Chem. Phys. Lett., **231**, 301-307(1994), "Hydrogen bonding in supercritical water: Monte Carlo simulation".
- [10] R. D. Mountain: J. Chem. Phys., **103**, 3084-3090(1995), "Comparison of a fixed-charge and a polarizable water model".
- [11] E. S. Foix, M. Sprik, and M. Parrinello: Chem. Phys. Lett., **231**, 411-415(1994), "Properties of supercritical water: an ab initio simulation".
- [12] P. Postorino, R. H. Tromp, M. A. Ricci, A. K. Soper, and G. W. Neilson: Nature, **366**, 668-670(1993), "The interatomic structure of water at supercritical temperatures".
- [13] R. H. Tromp, P. Postorino, G. W. Neilson, M. A. Ricci, and A. K. Soper: J. Chem. Phys., **101**, 6210-6215(1994), "Neutron diffraction studies of $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ at supercritical temperatures. A direct determination of $g_{\text{HH}}(r)$,"

$g_{OH}(r)$, and $g_{OO}(r)$ ".

- [14] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, and H. Wakita: J. Chem. Phys., **101**, 9830-9836(1994), "Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid X-ray diffractometry using an imaging plate detector".
- [15] N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara: Phys. Rev. Lett., in press (1997), "NMR study of water structure in super- and subcritical conditions".
- [16] E. U. Franck and K. Roth: Discuss. Faraday. Soc., **43**, 108-114(1967), "Infra-red absorption of HDO in water at high pressures and temperatures".
- [17] CRCハンドブック 70-th Ed. (Chemical Rubber Co., 1989)によると、100 °C以上の蒸気の磁化率は -13.1×10^{-6} e.m.u./molであり、0 °Cの水の磁化率は -12.9×10^{-6} e.m.u./molである。
- [18] J. C. Hindman: J. Chem. Phys., **44**, 4582-4592(1966), "Proton resonance shift of water in the gas and liquid states".
- [19] The International Association for the Properties of Water and Steam: IAPWS Formulation 1995, Fredericia, Denmark(1996)
- [20] M. Nakahara and C. Wakai: Chem. Lett., 809-812(1992), "Monomeric and cluster states of water molecules in organic solvent".
- [21] I. M. Svishchev and P. G. Kusalik: J. Am. Chem. Soc., **115**, 8270-8274(1993), "Proton chemical shift of water in the liquid state: computer simulation results".

[1996年12月27日受理]