

高温高压下水的剪切粘滞度的 平衡分子动力学计算^{*}

Equilibrium Molecular Dynamics Calculation of the Shear Viscosity of Water at High Temperatures and Pressures

郭永贵 张毅刚

Guo Yonggui and Zhang Yigang

(中国科学院地质研究所, 北京, 100029)

(*Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029*)

摘要 本项工作用 TIP4P 模型对水分子进行了平衡分子动力学模拟。根据 Green-Kubo 理论, 计算了温度从 652K 到 814K, 密度从 0.5360g/cm^3 到 0.8638g/cm^3 六个不同温度和密度水的剪切粘滞度, 并和实验值进行了对比。在所计算的温度和密度范围, 平衡分子动力学计算结果与实验值的平均绝对值差别为 15%, 好于使用非平衡分子动力学方法获得的粘滞度值。平衡分子动力学的方法将是获得地学中高温高压下流体输运性质的重要途径。

Abstract This study presents an equilibrium molecular dynamics simulation of water molecules using the TIP4P model. The shear viscosity in the temperature range of 652 to 814K and in the density range of 0.5360 to 0.8638g/cm^3 are calculated using Green-Kubo formula and compared with available experimental data. The averaged absolute difference between simulated results and experimental data is 15%, which is better than the case using non-equilibrium molecular dynamics. The equilibrium molecular dynamics simulation will be an important way to obtain transport properties of fluids in many geological processes at high temperatures and pressures.

主题词 高温高压; 超临界水; 剪切粘滞度; 平衡分子动力学; 剪切压力自相关函数

Key words: High temperatures and pressures; Supercritical water; Shear viscosity; Equilibrium molecular dynamics; Shear stress auto-correlation function

分类号: P589.1; P592

Classific. code: P589.1; P592

* 1997-09-05 收到, 1997-11-30 改回。

本文为国家杰出青年基金 (49725205 号项目) 资助研究成果之一。

第一作者简介: 郭永贵, 男, 1973 年出生, 硕士研究生, 岩石学专业。

1 前言

许多地质过程中都存在着大量流体的渗透作用,在流体的流动是线性的和没有化学反应进行的简化条件下,流动过程可以用 Darcy 方程来描述:

$$Q = -\frac{K}{\mu} \nabla P \quad (1)$$

式中 Q 为流体通过岩石的流量, K 为岩石孔隙度, μ 为流体粘滞度, ∇P 为压力梯度。由 (1) 式可知,为了了解流体流动的动态过程,我们有两个重要的参数首先要考虑,一个是岩石的渗透率,另一个是流体的粘滞度。因而要想对流体的渗透过程进行精细地研究,作为研究基础,我们必须首先获得流体的剪切粘滞度。

关于水的剪切粘滞度方面的实验工作有许多(见 Bruges and Gibson, 1969),但适合于地学研究的同时达到相对高温和高压的水的剪切粘滞度实验数据却很少(Dudziak and Franck, 1966)。这主要是因为实验的方法获得高温高压下水的剪切粘滞度有一定的困难,而且随着温度和压力的升高,实验的技术难度和花费也越来越大。这就迫使我们寻找其它方法来获得地球上极其需要的在更广泛的温度和压力条件下的水粘滞度值。

分子动力学(Molecular Dynamics,以下简称 MD)计算机模拟的方法是近年来被广泛采用的获得高温高压下各种物质的物理化学性质的一条新的途径。MD 方法在研究水的压力-体积-温度(PVT)性质方面获得了较大的成功(如:Belonoshko and Saxena, 1991; Brodholt and Wood, 1993; Duan et al., 1995)。在此基础上,该方法又被应用到对水的其它性质的研究,如自扩散系数(Kalinichev, 1993),介电常数(Wasserman et al., 1994)和振动光谱(Kalinichev and Heinzinger, 1995)等。以上研究均是采用平衡分子动力学方法(Equilibrium Molecular Dynamics,以下简称 EMD)。Cummings and Varner (1988)利用非平衡分子动力学方法(Non-Equilibrium Molecular Dynamics,以下简称 NEMD),在 303.15K 和不同密度的条件下,获得了水的剪切粘滞度。计算结果比实验值小 50%。目前国际上还没有见到用 EMD,当然更没有用 EMD 在高温高压下研究水的剪切粘滞度的工作。

在以上背景下,在本项工作中我们用 EMD 计算了高温高压水的剪切粘滞度,并和实验值进行了对比。对比结果表明,除了低密度 0.5360g/cm^3 的计算值比实验值小 31%外,其它计算值与实验值的偏差均小于 20%。平均绝对值差别(averaged absolute difference)为 15%,整个结果好于 Cummings and Varner (1988)用 NEMD 得出的计算结果。这表明用 EMD 方法研究高温高压下水的剪切粘滞度的可行性。用 EMD 成功地计算水的剪切粘滞度的意义不仅仅在于获得剪切粘滞度的值,更重要的是通过对水的剪切粘滞度的计算,说明了 EMD 有可能用来计算其它物质的这一输运性质。这就为获得地学中意义重大、更加复杂的化学体系,即高温高压下不同成分的流体和熔体的剪切粘滞度提供了一种可以选择的方法。本项工作为今后开展这方面的研究打下了良好的基础。

2 模拟方法和模拟条件

正确的模拟方法和模拟条件对最后获得较好的粘滞度值起着至关重要的作用。影响粘滞

度准确性的因素有很多。下面我们首先讨论利用 EMD 计算剪切粘滞度的方法，然后将详细讨论本项工作中势能的选取，MD 本身的一些基本运算方法，系统平衡的判断，单步时间间隔和总步长的选取。

利用 EMD 计算平衡系统输运性质的基础是 Green-Kubo 理论。根据该理论，剪切粘滞度由下式给定：

$$\eta = \frac{V}{K_B T} \int_0^{\infty} dt \langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (2)$$

式中 V ， T 分别是系统的体积和温度（单位 K）， K_B 是玻尔兹曼常数， t 为时间， α 和 β 代表了坐标轴 x ， y 和 z 三个方向。 $P_{\alpha\beta}$ 是压力张量非对角线上的分量（即 $\alpha \neq \beta$ ），其定义为：

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i p_{i\alpha} p_{i\beta} / m_i + \sum_i r_{i\alpha} F_{i\beta} \right) \quad (3)$$

式中 V 仍然是系统的体积， i 指系统中第 i 个分子， $p_{i\alpha}$ 和 $p_{i\beta}$ 分别为分子 i 在 α 和 β 方向上的动量， m_i 为第 i 个分子的质量， $r_{i\alpha}$ 为第 i 个分子在 α 方向上的位置， $F_{i\beta}$ 为第 i 个分子在 β 方向上所受的力。式 (2) 中 $\langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle$ 为剪切压力自相关函数 (shear stress auto-correlation function, 以下简称 SSACF)。尖括号 $\langle \rangle$ 代表对括号中量的平均。计算剪切粘滞度的方法是首先计算自相关函数，然后对该自相关函数在时间从 0 到 ∞ 间进行积分。从式 (3) 中可以看出， $P_{\alpha\beta}$ 是对系统中每个分子求和得出的，反映了系统的整体性质。因此，与系统的其它输运性质相比，剪切粘滞度的统计误差要大一些，有必要采用一些方法来降低这一误差。

势能模型是分子动力学最基本最重要的假设，它规定了分子间的相互作用力。本项工作中我们选取了 TIP4P 模型作为水分子间的相互作用势能。

目前有许多水的势能模型，如普通的 Lennard-Jones 势能，MCY 势能 (Matsuoka et al., 1976)，WK 势能 (Watanabe and Klein, 1989)，CF 势能 (Stillinger and Rahman, 1978)，BJH 势能 (Bopp et al., 1983)，BS 势能 (Belonoshko and Saxena, 1991)，SPC 势能 (Berendsen et al., 1981)，TIP4P 势能 (Jorgensen et al., 1983) 等。Jorgensen et al. (1983) 比较了多个半经验势能模型 (SPC, TIP3P, BF, TIPS2, 和 TIP4P) 的模拟结果，发现 TIP4P 模型的模拟数据与通过中子衍射 (Thiessen and Narten, 1982) 所得到的氧-氧径向分布函数的实验值非常一致。Reddy and Berkowitz (1987) 以及 Madura et al. (1988) 利用 TIP4P 模型计算出了水在 10^9 Pa、298 K 时的准确的密度值，而 Fraser and Refson (1992) 则用之计算了水在压力达 57.8 GPa，温度达 1532 K 的 PVT 性质，不久 Brodholt and Wood (1993) 将这一温度范围扩大到了 2500 K (压力达 35 GPa)。所有的计算都得到了非常好的结果。同时也为我们选取 TIP4P 模型计算水的剪切粘滞度奠定了坚实的基础。

TIP4P 模型是由 Jorgensen et al. (1983) 改进了水的 TIPS 模型 (Jorgensen, 1981) 和 TIPS2 (Jorgensen, 1982) 模型而建立的。通过调整参数，TIP4P 给出的结果在能量和结构方面不仅与实验值，而且和量子力学从头计算法 (ab initio) 的计算值非常一致。TIP4P 模型是刚性结构，单个水分子的形状在模拟过程中保持不变。H—O—H 所成的角度为 104.52° ，H—O 键键长等于 0.09572 nm，这与水在气相状态下的测量值一致。根据 TIP4P 模型，每个水

分子有四个作用点。第一个作用点为氧原子。二个水分子之间的氧和氧之间的相互作用为 Lennard-Jones 方式 (以下简称 LJ), 氢原子上的 LJ 作用则被忽略。另三个作用点为水分子所带的三个电荷, 其中两个位于氢原子上, 另一个位于 H—O—H 角等分线上距氧原子 0.015nm 点处。这样两个水分子之间的相互作用势能由下式给定:

$$V = \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{\infty}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{\infty}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

其中 r_{ij} 是一个水分子上的电荷点 i 和另一个水分子上的电荷点 j 间的距离, r_{∞} 是两个水分子氧原子间的距离。LJ 参数中, 势井深度 $\epsilon = 0.64869 \text{ kJ mol}^{-1}$, 势能为零时的粒子间距 $\sigma = 0.315358 \text{ nm}$ 。氢原子上电荷为 $0.52 e$, H—O—H 角等分线上电荷为 $-1.04 e$, e 是电子的电量。

EMD 本身是一项非常成熟的方法, 有一系列成熟的技术 (Allen and Tidesley, 1987)。我们的模拟系统是正则系统 (NVE 系统), 即具有恒定粒子数、体积、能量的孤立系统。在整个模拟过程, 系统的温度和密度保持不变。当 N 个分子占有体积 V 和具有能量 E , 达到平衡时, 系统的压力 P 由下式计算:

$$P = \frac{N K_B T}{V} - \left(\frac{1}{3V} \right) \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (5)$$

式中 T 是系统的温度, \mathbf{r}_i 为第 i 个分子的位置, \mathbf{F}_i 为第 i 个分子所受到的力, K_B 是玻尔兹曼常数。所有的模拟都采用了立方周期边界条件, 系统具有 216 个水分子。氧原子间的 LJ 相互作用用严密截取 (strict cutoff) 的方法计算, 所有位于截取距离内的氧原子对的相互作用都被包括在内, 截取距离为盒长的一半。由于 LJ 势能和作用力在截取距离外并不完全等于零, 计算过程中对势能和压力进行了长程校正。分子间长程的库仑力用 Ewald 求和的方法计算。预模拟显示在倒易空间的截取距离等于 2 nm 和 Ewald 求和参数 $\alpha = 0.3$ 时势能收敛的很快。运动方程通过三阶预测-校正法 (predictor-corrector) 求解, 水分子的转动则由四元数 (quaternion) 的方法来处理。水分子的初始位置用斜排列的方法建立, 即水分子以适当的间距斜排列在 MD 格子中。

在模拟开始的最初 2500 步, 按一定比例每隔 10 步对每个水分子的速度进行调整 (velocity scaling), 使系统达到预定的温度。接下去的 2500 步用于消除速度按比例调整对系统造成的影响, 以使系统达到平衡。5000 步以后的模拟数据用于计算水的剪切粘滞度。用 EMD 的方法计算输运性质, 系统必须达到平衡, 势能的瞬时值趋于某一个定值并在较小的范围内波动是系统平衡的重要标志。由温度为 652K、密度等于 0.8638 g/cm^3 的系统前 10000 步的能量曲线 (图 1) 可知, 势能在前 600 步迅速减少, 在 2500 步接近均值 -6315 kJ/mol , 然后在小于该值 3% 的范围内波动。除了前 300 步的显著变化外, 平动动能和转动动能相对稳定, 两者的平均值 ($\approx 2080 \text{ kJ/mol}$) 和波动幅度 ($< 100 \text{ kJ/mol}$) 也基本相同。总能量主要受势能的影响, 它的变化规律和势能的变化规律类似。2500 步以后, 总能量波动很小, 在不到平均值 -2828 kJ/mol 的万分之三的范围内变化, 基本上是一条直线。因而, 我们的模拟系统在 3000 步时已经达到平衡, 5000 步以后的数据完全可以用来计算输运性质。

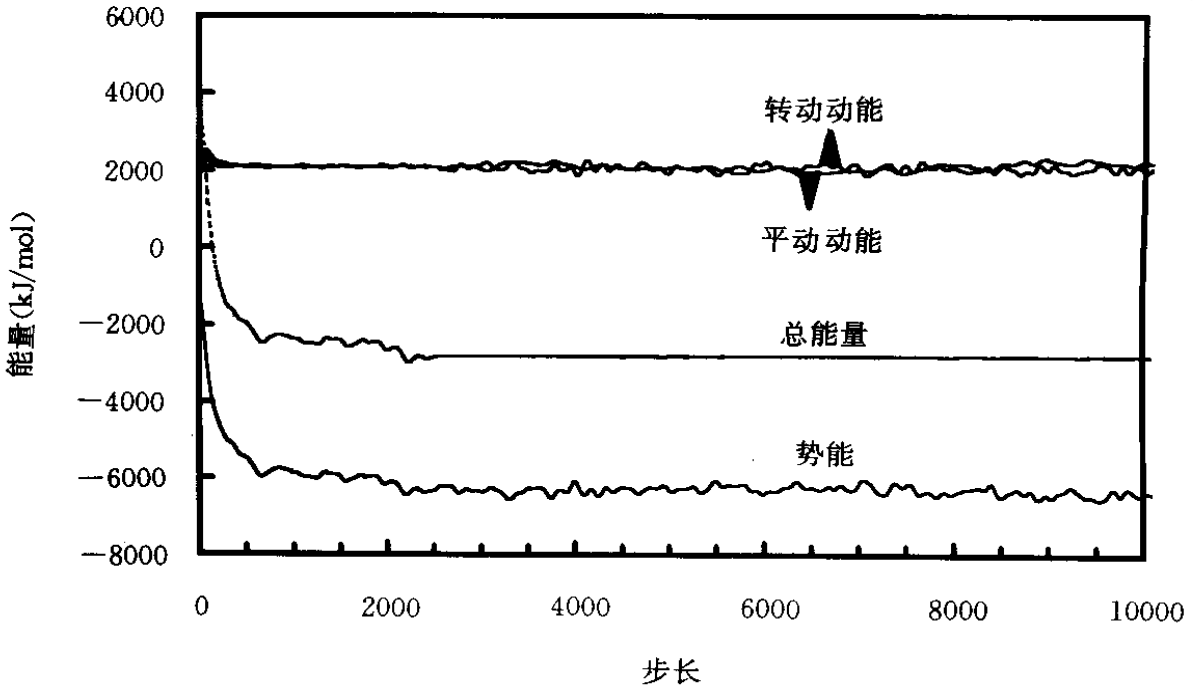


图 1 总步长达 10000 步、温度为 652K、密度等于 0.8638g/cm^3 时 TIP4P 水的平动动能，转动动能，势能和总能量的演化。在前 2500 步，按一定的比例对速度进行了调整

Fig. 1 Evolution of translational, rotational, potential, and total energies for TIP4P water at temperature 652K and density 0.8638 g/cm^3 over 10000 time steps. Velocity Scaling was carried out for the first 2500 time steps

在计算过程中，每一步时间间隔（单步长）的选取对计算结果有很大程度的影响。首先单步长要足够短，以保证系统能量稳定和求解分子运动方程的正确性。此外，合理的选取单步长，不仅有助于获得理想的剪切粘度值，而且能用尽可能短的总步长进行有效的计算。单步长选取多大为合适，取决于模拟的对象、温度、密度以及计算机的计算能力。由于温度越高，密度越大，分子的各种性质（例如速度）变化的越快，因而单步长应该相应选取得短一些。时间间隔越短，自相关函数曲线越真实地反映了系统在不同时刻剪切压力相关性随时间的衰减规律。由于每一个 SSACF 是多个值的平均结果，要得到统计误差较小的 SSACF，总步长则越大越好。越小的单步长也意味着需要越大的总步长。必须根据计算机的计算能力在时间间隔和总步长间作出权衡。表 1 中列出了不同作者使用的单步长值。其中所使用的最小单步长为 0.15fs （即 10^{-15}s ）。取 0.15fs 作为本项工作的单步长值，我们对温度为 652K，密度等于 0.8638g/cm^3 的系统进行了 95000 步的模拟，结果表明，SSACF 短时间相关行为大约持续 0.05ps （即 10^{-12}s ）。这样我们就有足够数量 ($0.05 \times 10^{-12} / 0.15 \times 10^{-15} \approx 333$) 的值来保证 SSACF 曲线的相对平滑和对 SSACF 进行精确的数值积分以获得最后的粘滞度。同时我们发现 45000 步以后不同总步长的 SSACF 的曲线互相之间重合的很好，噪音波动也相对均匀，在较长的时间内保持了基本相同的波动趋势。因此，45000 步 SSACF 的统计误差已经

降到了较低的水平,可以用于剪切粘滞度的计算。在实际计算过程中我们采用了单步长为 0.15fs,总步长全部大于 65000 步以保证计算的精度。

表 1 不同研究者使用的单步长度

Table 1 Length of single time step used by different researchers

单步长 (fs)	势能模式	出 处
0.5	SPC	Cummings and Varner (1988)
0.5~2	exponential-6	Belonoshko and Saxena (1991)
0.2	TIP4P	Fraser and Refson (1992)
2.4	Lennard-Jones	Duan et al. (1992)
0.15	BJH	Kalinichev (1993)
0.83	TIP4P	Brodholt and Wood (1993)
0.4~1.0	SPC/E	Wasserman et al. (1995)

3 结果和讨论

为了便于与已有的水的剪切粘滞度的实验值进行对比,我们选取了温度在 652K 和 814K 之间,密度在 0.5360 和 0.8638g/cm³ 之间的六个不同温度和密度的系统进行了模拟。

图 2 显示了温度为 652K,密度为 0.8638g/cm³,总步长为 95000 步时水的 SSACF。这是本次研究所获得的 SSACF 的典型图象。相关函数比较快地降到零,随后均匀地波动。我们将这部分波动考虑为相关函数的背景值,在计算粘滞度的积分过程中被忽略过去。这部分的贡献在大多数情况下小于 20%。我们将 20%作为所计算的粘滞度的误差。这样 SSACF 可能具有的长时尾 (long time tail) (Alder and Wainwright, 1970) 也被忽略。

图 3 列出了本次计算的 6 个温度和密度条件下的 SSACF。六条 SSACF 曲线在 0.06ps 时趋于零,保持了基本相同的变化规律。一般情况下,密度越小,相关函数值明显变小,而相关时间略为更长一些。

对这 6 个自相关函数积分后所获得的剪切粘滞度值列于表 2。积分方法为辛普森规则 (Simpson's Rule)。在每一个温度和密度条件下,至少有 400 个左右的 SSACF 的值 (即 $\langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle$) 被用来进行数值积分以计算最后的剪切粘滞度,而这 400 个值中的每一个值又是通过大于 56000 个 $\langle P_{\alpha\beta}(t) P_{\alpha\beta}(0) \rangle$ 的平均得到的。为了增加计算的准确度, $\alpha\beta$ 分别取 xy , yz , 和 xz 三个方向,然后对它们所得的 SSACF 值进行平均。这样在计算 SSACF 中使用了大于 $56000 \times 3 = 168000$ 个数据来进行平均。表中温度的误差由整个模拟过程中温度的波动给出。通过对比计算和实验所得的数据,可以看出计算结果还是比较理想的。所有的剪切粘滞度的计算值均低于实验值,除了低密度 0.5360 g/cm³ 的计算值比实验值低 31%外,其它的计算结果与实验值的偏差都小于 20%。6 个数据的平均绝对值差别 (averaged absolute difference) 为 15%。使用 Haar et al. (1984) 和 Bruges and Gibson (1969) 的回归方程进行对比获得的结果与此类似。

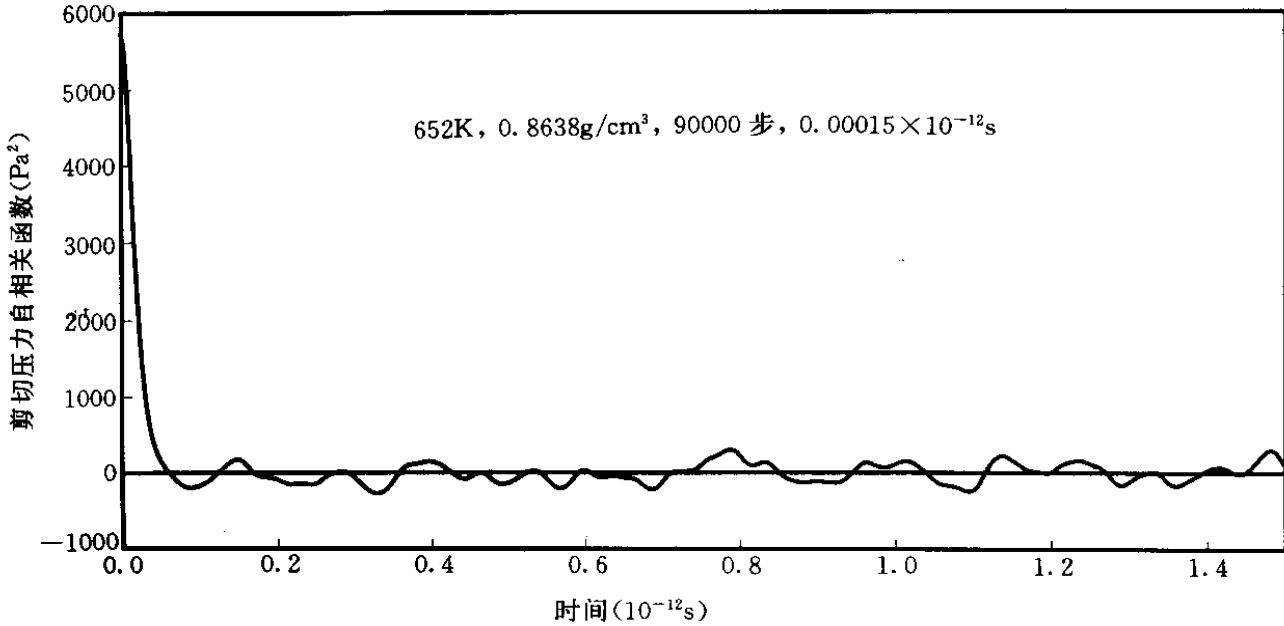


图 2 温度为 652K、密度等于 0.8638 g/cm³、总步长为 95000 步长时水分子的剪切压力自相关函数
 Fig. 2 Shear stress auto-correlation functions at 95000 total steps for water molecules temperature at 652 K and density 0.8638 g/cm³

表 2 剪切粘滞度的计算值和实验值的比较

Table 2 Shear viscosity obtained in the present study and its comparison with experimental values

序号	温度 (K)	密度 (g/cm ³)	总步长	计算压力 (Pa×10 ⁸)	计算剪切粘度 μ_{exp} (Pa·s×10 ⁵)	实验剪切粘度 μ_{calc} (Pa·s×10 ⁵)	偏差 (%)
1	652±14	0.8638	95000	3.68±0.58	10.2	11.8	14
2	709±15	0.8292	65000	3.88±0.56	10.8	10.9	1
3	736±14	0.5360	65000	1.16±0.33	4.6	6.7	31
4	768±15	0.6902	65000	2.45±0.43	7.8	8.8	11
5	793±16	0.7923	75000	4.24±0.58	9.2	10.4	12
6	814±17	0.7502	65000	3.92±0.54	8.0	9.8	18

剪切粘度的实验值据 Dudziak and Franck (1966); 偏差 = $100 \times (\mu_{exp} - \mu_{calc}) / \mu_{exp}$

由于所有的模拟都是在相同的条件进行的, 0.5360 g/cm³ 的剪切粘度的计算值显著的偏低, 反映了水的 TIP4P 模型预测低密度水分子间的相互作用还不够精确。所有剪切粘滞度的计算值均低于实验值, 一方面可能是 EMD 方法本身的局限性, 例如势能模型仅适用于一定的温度和压力范围, 为了提高运算效率在计算短程力时引入球形截取的方法, 等等; 另一方面可能是我们的计算方法本身存在着缺陷, 例如单步长仍然不够短, 而总步长不够长, 长时间相关处理的过于粗糙, 等等。Cummings and Varner (1988) 曾用 NEMD 的方法计算了 303.15K 时不同密度水的剪切粘滞度, 计算值比实验值低约 50%, 远远高于本次计算的结果

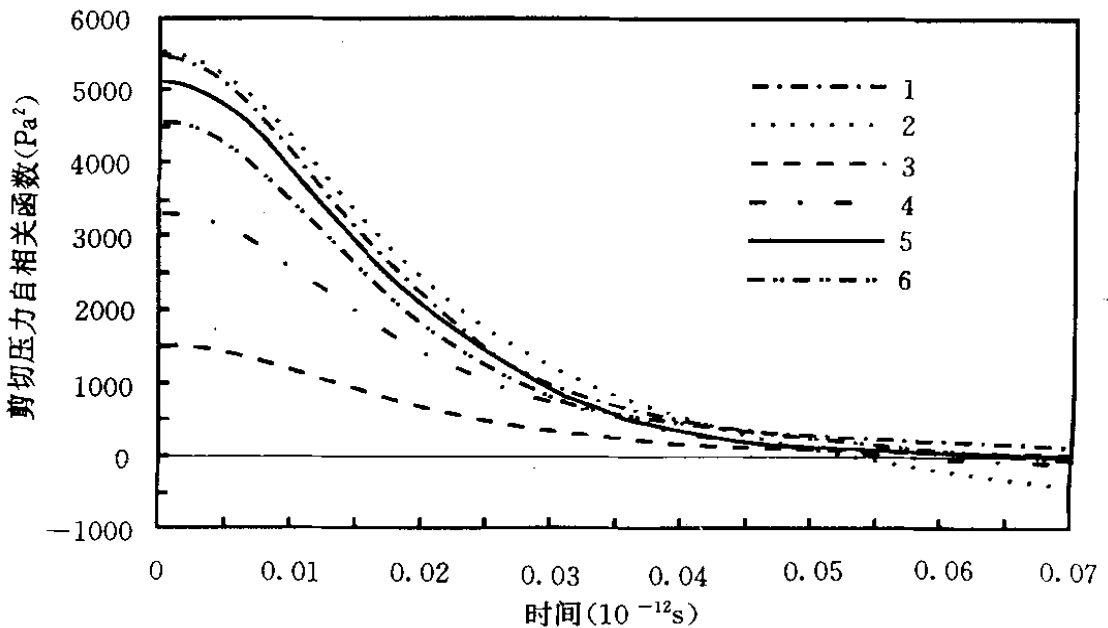


图3 不同温度和密度条件下 216 个水分子的剪切压力自相关函数

1. 652K、0.8638g/cm³; 2. 709K、0.8292g/cm³; 3. 736K、0.5360g/cm³;
4. 768K、0.6902g/cm³; 5. 793K、0.7923g/cm³; 6. 814K、0.7502g/cm³

Fig. 3 Shear stress auto-correlation functions of 216 water molecules at different temperatures and densities

与实验的差别。用 NEMD 计算粘滞度所需时间较短, 精确度也较高。但 NEMD 需要将不同应变速率 (strain rate) 下获得的粘滞度外推到应变速率为零时的值。由于我们对应变速率与粘滞度的相互关系并不十分了解, 这种外推有可能造成更大的误差。由此可见, 尽管 EMD 在计算剪切粘滞度时需要较长的总步长, 计算精度也不如 NEMD, 但计算结果比 NEMD 得出的水的剪切粘滞度更接近实验值, 如果能更准确的掌握相关函数的变化规律, EMD 的方法将是计算各种物质输运性质值得选取的途径。

4 结语

本研究利用平衡分子动力学方法获得了高温高压下水的剪切粘滞度, 在模拟结果与实验值的吻合程度方面获得了重要的进展。这项工作的意义体现在: (1) 平衡分子动力学方法完全可以用来获得较广泛的温度和密度范围, 尤其是在实验很难达到的更高的温度和密度的水的剪切粘滞度的值; (2) 在具有这些粘滞度值后, 配合岩石渗透率值, 就可以对流体渗透的地质过程进行研究。如在沉积盆地模拟和变质岩石的形成过程的模拟工作中就可以使用这些值。反之, 缺乏对这些重要参数的认识, 再复杂的模式也如空中阁楼, 失去了它应有的参数基础; (3) 本项工作为开展对成分更复杂的流体甚至熔体粘滞度的研究打下了良好的基础。

致谢 感谢金成伟研究员、赵大升研究员、李永刚副研究员和瞿明国研究员对本文的完

成给予的帮助; 本项研究得到了中国科学院院长特别资助基金, 国家自然科学基金委员会面上基金项目和杰出青年基金的支持, 在此向他们表示衷心地感谢。

参 考 文 献

- Alder B J and Wainwright T E. 1970. Decay of the velocity auto-correlation function. *Phys. Rev.*, A1: 18~21
- Allen M P and Tildesley D J. 1987. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 385
- Belonoshko A and Saxena S K. 1991. A molecular dynamics study of the pressure-volume-temperature properties of supercritical fluids: 1. H₂O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 381~387
- Berendsen H J C, Postma J P M, Van Gunsteren W F and Hermans J. 1981. Interaction models for water in relation to protein hydration. In: *Intermolecular Forces* (ed. Pullman, B.) 331~342. Riedel, Dordrecht
- Brodholt J and Wood B. 1993. Simulations of the structure and thermodynamic properties of water at high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.*, 98B1: 519~536
- Bruges E A and Gibson M R. 1969. Dynamic viscosity of compressed water to 10 kilobar and steam to 1500 °C. *J. Mech. Eng. Sci.*, 11 (2): 189~205
- Bopp P, Jansco G and Heinzinger K. 1983. An improved potential for non-rigid water molecules in the liquid phase. *Chem. Phys. Lett.*, 98: 129~133
- Cummings P T and Varner T L Jr. 1988. Non equilibrium molecular dynamics calculation of the shear viscosity of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 89 (10): 6391~6398
- Duan Zh H, Moller N, and Weare J H. 1996. A general equation of state for supercritical fluid mixtures and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60 (7): 1209~1216
- Dudziak von K H und Franck E U. 1966. Messungen der viskosität des wassers bis 560°C und 3500 bar. *Ber. der Bunsenges.*, 70 (9/10): 1120~1128
- Fraser D G and Refson K. 1992. Estimating thermodynamic properties by molecular dynamics simulations: The properties of fluids at high pressures and temperatures. In: *Advance in Physical Geochemistry*, S K Saxena, ed. Vol 10, chapter 2: 61~79
- Haar L, Gallagher J S and Kell G S. 1984. *NBS/NRC Steam Tables, Thermodynamic and transport properties and computer programs for vapor and liquid states of water in SI units*. Hemisphere Publishing Corp., 320
- Jorgensen W L. 1981. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and esters, Application to liquid water. *J. Am. Chem. Soc.*, 103: 335~340
- Jorgensen W L. 1982. Revised TIPS model for simulations of liquid water and aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 77: 4156~4163
- Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, Impey R W and Klein M L. 1983. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79: 926~935
- Kalinichev A G. 1993. Molecular dynamics and self-diffusion in supercritical water. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 97 (7): 872~876
- Kalinichev A G and Heinzinger K. 1995. Molecular dynamics of supercritical water: A computer simulation of vibrational spectra with the flexible BJH potential. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59 (4): 641~650
- Madura J D, Pettitt B M and Calef D F. 1988. Water under high pressure. *Mol. Phys.*, 64: 325~336
- Matsuoka O, Clementi E and Yoshimine M. 1976. Study of the water dimer potential surface; *J. Chem. Phys.*, 64: 1351~1361
- Reddy M R and Berkowitz M. 1987. Structure and dynamics of high-pressure water. *J. Chem. Phys.*, 87: 6682~6686
- Stillinger F H and Rahman A. 1978. Revised central force potentials for water; *J. Chem. Phys.*, 68: 666~670

- Thiessen W E and Narten A H. 1982. Neutron diffraction study of light and heavy water mixtures. *J. Chem. Phys.*, 77: 2656~2662
- Wasserman E, Wood B and Brodholt J. 1995. The static dielectric constant of water at pressures up to 20 kbar and temperatures to 1273 K; Experiment, simulations, and empirical equations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1~6
- Watanabe K and Klein M L. 1989. Effective pair potentials and the properties of water; *Chem. Phys.*, 131: 157~167