

简单熔体粘滞系数的普适性标度关系*

黎光旭 郑定山 肖荣军 郭进

(广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

朱震刚 刘长松

(中国科学院固体物理研究所中国科学院材料物理重点实验室, 合肥 230031)

摘要 运用分子动力学方法, 对一系列简单熔体 (包括 Ag, Al, Au, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh 和 Si) 的粘滞系数和过剩熵之间的标度关系进行了深入的研究. 计算结果证实了 Rosenfeld 的粘滞系数标度关系, 应用 Dzugutov 的方法定义了一个新的约化粘滞系数, 并根据大量的模拟数据拟合出了一个新的粘滞系数标度关系. 分析了在简单熔体中存在粘滞系数与过剩熵普适标度关系的物理本质, 同时明确论证了标度关系与 Arrhenius 关系之间的密切联系, 即过剩熵与温度的倒数存在正比关系.

关键词 标度关系, 粘滞系数, 过剩熵

中图分类号 TG146.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)12-1262-05

THE SCALING LAW FOR VISCOSITY COEFFICIENTS OF SIMPLE MELTS

LI Guangxu, ZHENG Dingshan, XIAO Rongjun, GUO Jin

College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004

ZHU Zhengang, LIU Changsong

Key Laboratory of Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031

Correspondent: LI Guangxu, associate professor, Tel: (0771)3232666, E-mail: gxli@gxu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50171023 and 50561002), Key Project of Ministry of Education of China (No.03104)

Manuscript received 2006-03-31, in revised form 2006-06-23

ABSTRACT Employing a realistic many-body potentials for a series of simple melts, including Ag, Al, Au, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh and Si, and using the molecular-dynamics simulation the scaling laws of viscosity with different expressions of the reduction parameters were studied. The simulated results support the universal scaling laws proposed by Rosenfeld for transport coefficients in liquid metals. Following Dzugutov's method, a universal scaling relationship between the viscosity coefficient and excess entropy was obtained. In particular, it is found that there exists a link between the scaling law and the Arrhenius law, *i.e.*, the excess entropy scaling law for the viscosity coefficient can be interpreted as a straightforward extension of the Arrhenius law.

KEY WORDS scaling law, viscosity coefficient, excess entropy

液态物理日益引起了物理学研究者的兴趣, 然而至今没有一个统一描述液态金属输运性质的普适性关系. 寻找输运系数与物质结构之间的关系一直是凝聚态物理领域最具挑战性的方向之一. 冶金工作者和固体物理学工作者对输运问题都很感兴趣. 输运是一个相当重要的实用问题, 因为许多冶金过程中的反应常常受到输运的限制. 相

变过程、氧化过程、烧结过程以及蠕变等等都包含着原子输运问题. 质量的输运对应着扩散过程, 动量的输运对应着粘滞效应, 本文将对液态金属的粘滞系数与过剩熵的普适性关系进行系统的研究.

对液态金属的粘滞系数已有大量的实验测量, 但可靠的数据还是不够丰富. 对于一些液态金属 (如 Fe, Al, Zn), 不同的实验者得到的实验数据存在着偏差. 产生偏差的原因是液态金属有很高的活性, 以及在升温过程中精确测量的技术困难. 然而, 近年来一些研究者 (如 Iida 和 Guthrie^[1]) 指出: 导致这些大偏差的部分原因是用于计算粘度的公式过于粗糙引起的.

近年来重新兴起了对液体输运性质的普适性标度关

* 国家自然科学基金项目 50171023 和 50561002 及教育部科研重点项目 03104 资助

收到初稿日期: 2006-03-31, 收到修改稿日期: 2006-06-23

作者简介: 黎光旭, 男, 1977 年生, 副教授, 博士

系的研究. 利用宏观的约化参量 (平均粒子间距 $d = \rho^{-1/3}$, 和热力学速度 $v = (k_B T/m)^{1/2}$), Rosenfeld^[2,3] 定义了约化的粘滞系数

$$\eta_R^* = \eta \frac{\rho^{-2/3}}{(mk_B T)^{1/2}} \quad (1)$$

式中, η 为原始粘滞系数, m 是运输粒子的质量, ρ 是数密度, k_B 和 T 分别是 Boltzmann 常数和热力学温度. 约化的粘滞系数 (η_R^*) 与过剩熵 (S_{ex}) 可以通过一个准普适的关系式表示

$$\eta_R^* \approx 0.2e^{-0.8S_{ex}} \quad (2)$$

式中, S_{ex} 的单位是 k_B . 标度关系式 (2) 得到了很多模拟结果的证实^[4-6]. Rosenfeld 所用的约化参数为

$$\eta_R^\circ = (mk_B T)^{1/2} \cdot \rho^{2/3} \quad (3)$$

Dzugutov^[7] 利用微观约化参量对扩散系数进行无量纲化处理之后, 提出了一个描述扩散系数的普适性标度关系. 然而, Dzugutov 没有对粘滞系数进行无量纲化. 根据 Dzugutov 所选取的约化参量, 本文定义约化粘滞系数如下:

$$\eta_L^* = \eta \frac{D}{\Gamma m} \quad (4)$$

上述约化方法中, 约化参数

$$\eta_L^\circ = \frac{\Gamma m}{D} \quad (5)$$

式中, D 是硬球的直径, 对应于径向分布函数 $g(r)$ 的第 1 个峰值的位置; m 是粒子质量; Γ 是原子的碰撞频率, $\Gamma = 4D^2 g(D) \rho \sqrt{\pi k_B T/m}$. 基于约化关系式 (4), 粘滞系数的普适标度关系可表达为

$$\eta_L^* = 0.036e^{-0.53S_{ex}} \quad (6)$$

在两体近似下, S_{ex} 可写为^[7,8]

$$S_2 = -2\pi\rho \int_0^\infty \{g(r)\ln[g(r)] - [g(r) - 1]\}r^2 dr \quad (7)$$

式 (2) 和式 (6) 给出了形式上相似的描述粘滞系数的过剩熵标度关系. 由此可知, 约化参数的选择并不是唯一的. 此外, 基于对应态原理, 约化参数还可具有如下形式^[9]:

$$\eta_C^\circ = \frac{m^{1/2}\varepsilon^{1/2}}{D^2} \quad (8)$$

式中, ε 是原子间相互作用的特征能量. 由 10 种液态金属的数据得到 ε 与熔点 T_m 之间存在近似的线性关系^[9]: $\varepsilon/k_B T_m = 5.2$. 可见对应态原理也选用了微观量作为约化参量.

本工作采用多体相互作用势模拟研究了一系列的简单熔体, 包括 Ag, Al, Au, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Pd,

Pt, Rh 和 Si. Rosenfeld 提出的普适性标度关系根据的是宏观约化参量, 本文提出的标度关系根据的是微观约化参量. “普适性” 标度关系中的“普适性” 是指标度关系不依赖于材料、原子间势模型和系统的热力学状态. 本文采用了两种多体相互作用势对上述粘滞系数标度关系进行了研究, 用二次动量紧束缚势 (TB-SMA)^[10] 研究了一系列的液态简单金属和过渡金属; 为进行比较分析, 用 glue potential(胶势)^[11] 来研究 Al; 采用了包含键角项的 Stillinger-Weber(SW) 势^[12] 和 Tersoff 势^[13,14] 研究了半导体 Si.

首先检验了由不同约化参数 (式 (3), (5) 和 (8)) 所得到的标度关系的正确性, 然后进一步研究原始粘滞系数, 约化粘滞系数和过剩熵对温度的依赖关系, 试图探寻粘滞系数标度关系的物理本质.

1 计算方法

在计算模拟中除了 Si 之外, 其它元素都采用了等压分子动力学方法^[15]. 模拟的系统由 500 或 4000 个原子组成. 边界条件采用立方周期性边界条件. Newton 运动等式采用速度 Verlet 算法. 首先将系统加热到液态, 然后系统等温运行 50000 步以获得一个平衡的液态, 接着系统开始降温, 每降 30000 步之后再等温运行 50000 步以获得另外一个平衡态. 在每一次降温过程中, 每隔一段时间记录系统的结构组态, 并在此基础上再运行 12000 步, 获得系统的粘滞系数和过剩熵.

对于液态 Si 采用等温等容分子动力学方法. 对于 SW 势, 选取的温度分别为 1700, 1800, 1900, 2000 和 2100 K; 对于 Tersoff 势, 选取的温度分别为 3000, 3200, 3400, 3600 和 3800 K; 对应的密度分别为 2.61, 2.59, 2.57, 2.55 和 2.53 g/cm³, 这些密度与实验值相当. 本文取含有 512 个原子的立方晶胞作为计算单胞, 同时在单胞的 3 个方向上采用周期性边界条件. Newton 方程用 Verlet 方法求解, 时间步长 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-3}$ ps. 系统从金刚石结构加热到所需的温度. 然后在该温度下等温 30000 步. 再运行 12000 步, 在此期间采样 60 次, 所得结果用以分析系统的粘滞系数和过剩熵.

在分子动力学模拟中, 剪切粘滞系数通过 Green-Kubo 公式求得

$$\eta(t) = \frac{1}{V k_B T} \int_0^\infty J_P^{\alpha\beta}(t) J_P^{\alpha\beta}(0) dt \quad (9)$$

式中, V 是系统的体积, 微观应力张量 $J_P^{\alpha\beta}$ 可通过下式求得:

$$J_P^{\alpha\beta}(t) = m \sum_{i=1}^N v_i^\alpha(t) v_i^\beta(t) + \sum_{1=i<j}^N r_{ij}^\alpha(t) F_{ij}^\beta(t) \quad (10)$$

式中, $\alpha, \beta = x, y, z$; v_i 为第 i 个原子的速度, r 为原子间距, F 为原子间相互作用力; 过剩熵 S_{ex} 通过两体近似式 (7) 求得.

2 粘滞系数标度关系的计算验证

图 1 给出了由 3 种不同约化方法 (式 (3), (5) 和 (8)) 得到的约化粘滞系数与过剩熵的关系. 由图可见, 除了液态 Si 以外其它元素都符合得相当好. 因此, 计算结果不仅支持了 Rosenfeld^[2,3] 提出的标度关系, 而且对于形如 $\eta^* = Ae^{-BS_{ex}}$ 的标度关系, 存在着多种不同形式的约化参数. A 和 B 的大小依赖于约化参数的选取. 另外, 由 TB-SMA 和 glue 势得到的关于 Al 的数据相差非常小, 然而由 SW 和 Tersoff 势得到的 Si 的数据相差较大, 这是由于 Tersoff 势过高地估算了 Si 的熔点所致^[13,14]. 液态 Si 数据点的斜率比其它金属元素的大.

液态物质的扩散系数和粘滞系数与温度的依赖关系都遵从 Arrhenius 关系. 对于粘滞系数, Arrhenius 关系为

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (11)$$

式中, η_0 和 E 是常量, η_0 为粘滞系数指数前因子, E 为粘滞流动激活能. 在式 (11) 的提示下, 作原始粘滞系数 (η) 和约化粘滞系数 (η_R^* , η_L^* 和 η_C^*) 的自然对数与温

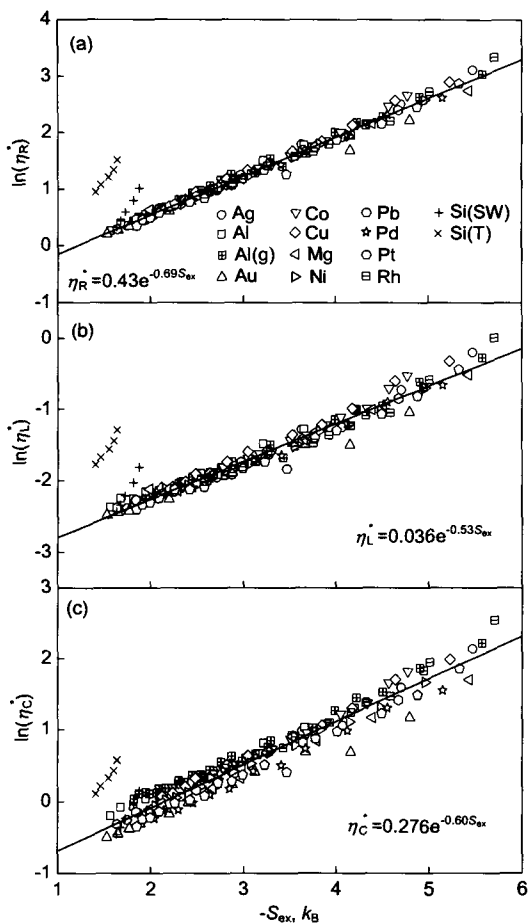


图 1 约化粘滞系数 η^* 与过剩熵 S_{ex} 的关系图

Fig.1 Reduced viscosity coefficients η^* as a function of the excess entropy S_{ex} . η_R^* (a), η_L^* (b) and η_C^* (c) are scaled by Eqs.(3), (5) and (8), respectively, the solid lines are the best fit to the data

度的倒数关系, 如图 2 所示. 有意思的是, 原始粘滞系数的数据和约化粘滞系数的数据都能非常准确地进行线性拟合.

从图 2b—d 可见, 对于所研究的液体, 约化粘滞系数 η_R^* , η_L^* 和 η_C^* 对于温度的依赖关系的规律是一致的. 对图 2 中的 η , η_R^* , η_L^* 和 η_C^* 的对数曲线进行线性拟合, 可以得到它们的截距 (I_{un} , I_R , I_L 和 I_C) 和斜率 (E_{un} , E_R , E_L 和 E_C). 图 3 给出了过剩熵与温度倒数的关系. 由图 3 可知, S_{ex} 和 $1/T$ 之间存在线性关系, 并与粘滞系数 η (或 η^*) 与 $1/T$ 之间的关系相类似. 对于每一个所研究的液体元素, 对 S_{ex} 和 $1/T$ 关系图进行线性拟合所

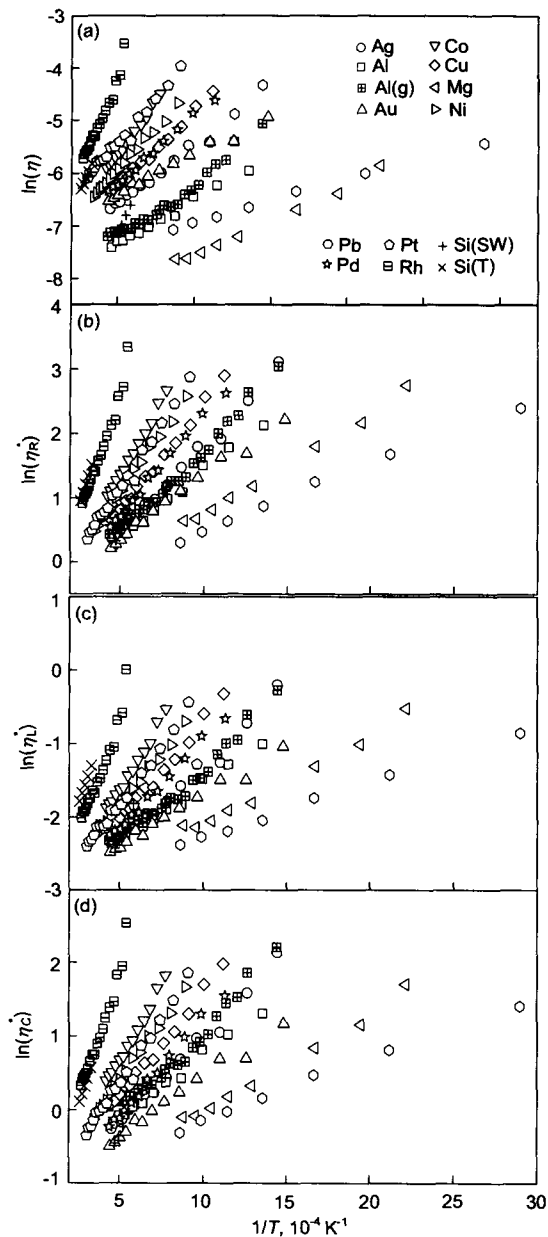


图 2 原始粘滞系数和约化粘滞系数与温度的关系

Fig.2 Arrhenius plots for the original viscosity coefficient η (a) and three reduced viscosity coefficients η_R^* (b), η_L^* (c) and η_C^* (d) vs temperature

得到的截距 I_S 和斜率 E_S 的绝对值示于图 4 中。其中, E_S 具有能量的量纲。因为 η (或 η^*) 与 $\exp(1/T)$ 成线性关系, 并且 S_{ex} 与 $-1/T$ 也成线性关系, 所以推出粘滞系数和过剩熵之间的函数关系形式为 η 或 (η^*) 与 $\exp(-S_{ex})$ 成线性关系。

由图 4a 可见, 对于各种不同的液态金属, I_S 在 0 附近有很小的涨落, 而且非常接近于 0。这说明了表达式 $S_{ex} = -E_S/T$ 能普适性的描述 S_{ex} 和 $1/T$ 之间的关系; 即, 过剩熵 S_{ex} 可以用温度普适性表示为 $-E_S/T$ 。

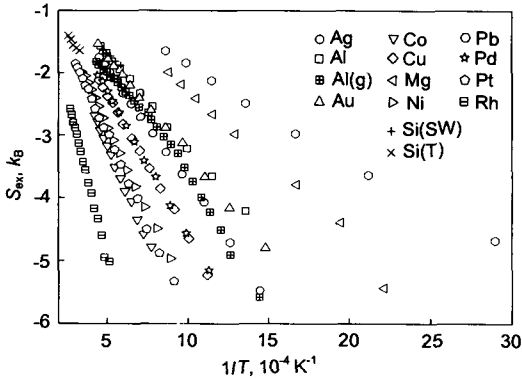


图 3 过剩熵与温度倒数的关系图

Fig.3 Relationships of excess entropy S_{ex} (in unit of k_B) and the reciprocal of temperature

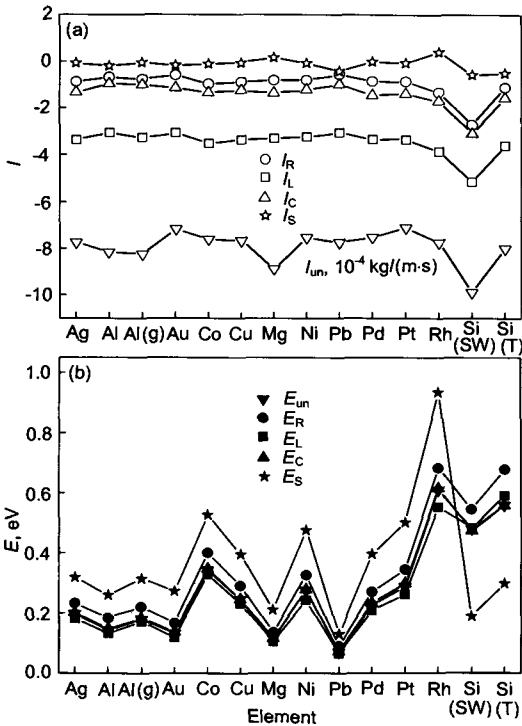


图 4 由图 2 与图 3 得到的各液态元素的截距 (I_{un} , I_R , I_L , I_C 和 I_S) 和斜率 (E_{un} , E_R , E_L , E_C 和 E_S)

Fig.4 The intercepts (I_{un} , I_R , I_L , I_C and I_S) and the slopes (E_{un} , E_R , E_L , E_C and E_S) for various liquids obtained from Fig.2 and Fig.3

除了由 SW 势描述的 Si 之外, 其它各种液态金属的 I_R , I_L 和 I_C 分别在 -0.85 , -3.34 和 -1.28 附近有很小的涨落。相对于 I_R , I_L 和 I_C 而言, I_{un} 的涨落幅度更大一些。总之, 对于所研究液体, 除了由 SW 势描述的 Si 外, I_S , I_R , I_L 和 I_C 几乎与元素的种类无关。从图 4b 可见, 除液态 Si 外, 其它各种液态金属的 E_{un} , E_R , E_L 和 E_C 的差异成一定的比例。根据粘滞系数求出的粘滞激活能 E_{un} , E_R , E_L 和 E_C 与通过过剩熵求出的激活能 E_S 的比率如图 5 所示, 此图给出了更清晰的关系, 即不同元素的激活能比值基本上保持不变。对于各种液体 (除了液态 Si 之外), E_{un}/E_S , E_R/E_S , E_L/E_S , E_C/E_S 分别为 0.58 , 0.69 , 0.53 和 0.60 , 也就是说 E_{un}/E_S , E_R/E_S , E_L/E_S , E_C/E_S 与元素种类无关。

3 粘滞系数标度关系物理本质的讨论

基于图 1—5 所给出的主要结果, 可以认为在液态金属中存在形如 $\eta^* = Ae^{-BS_{ex}}$ 粘滞系数标度关系的原因有: (1) 原始粘滞系数和约化粘滞系数都遵从 Arrhenius 关系 [$\eta = \eta_0 \exp(E/k_B T)$]; 然而指数前因子 η_0 和粘滞激活能 E 依赖于元素的种类。(2) 表达式 $S_{ex} = -E_S/T$ 能够普适的描述过剩熵与温度的关系, 注意 E_S 也依赖于元素种类。(3) 约化参数 η^o (见式 (3), (5) 和 (8)) 消除了指数前因子的元素依赖性, 因为 I_R , I_L 和 I_C 与元素种类无关。(4) 尽管根据约化粘滞系数和过剩熵分别得到的激活能依赖于元素的种类, 但 E_R/E_S , E_L/E_S , E_C/E_S 与元素种类无关。过剩熵与温度之间的关系表明粘滞系数标度关系与描述粘滞系数的 Arrhenius 型关系之间存在十分紧密的联系。根据方程 $\eta^* = Ae^{-BS_{ex}}$ 和 $S_{ex} = -E_S/T$, 容易推导出粘滞系数遵从 Arrhenius 型关系; 另一方面, 如果给出 $\eta = \eta_0 \exp(E/k_B T)$ 和 $S_{ex} = -E_S/T$, 则粘滞系数可以通过过剩熵表示为 $e^{-S_{ex}}$ 。

粘滞系数标度关系中联系 η^* 和 S_{ex} 的两个参数 A 和 B 依赖于约化参数的选取。当约化参数依照 Rosenfeld^[2] 的建议取为 $\eta_R^o = (k_B T/m)^{1/2} \rho^{2/3}$ 时, $B = 0.69$; 当约

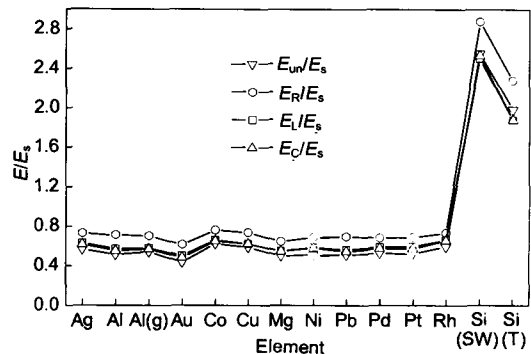


图 5 各种元素的 E_{un}/E_S , E_R/E_S , E_L/E_S 和 E_C/E_S 的关系曲线

Fig.5 Ratios of E_{un}/E_S , E_R/E_S , E_L/E_S and E_C/E_S for various liquids

化参数取为 $\eta_L^0 = \Gamma m/D$ 时, $B=0.53$; 当约化参数依照对应态原理^[9] 取为 $\eta_C^0 = m^{1/2}\epsilon^{1/2}/D^2$ 时, $B=0.60$. 如图 6 所示, η_R^0 , η_L^0 和 η_C^0 对于温度的依赖关系是不同的, 于是在不同情况下 B 值也不相同.

Hoyt 等^[16] 近年来报道了液态 Si 不满足扩散系数的标度关系. 他们将原因归结于液态 Si 的结构与普通液态金属有很大的不同. 根据本文的模拟结果, 对于标度关系在描述液态 Si 时失效可做如下解释. 从图 3 可知, 与其它的液态金属一样, 液态 Si 的过剩熵可以用温度表示为 $S_{ex} = -E_S/T$. 而由图 5 可知, 由 SW 势和 Tersoff 势描述的 Si 的激活能比值 E_R/E_S , E_L/E_S , E_C/E_S 比其它金属元素的要高很多. 粘滞系数标度关系也有可能用以描述液态 Si, 但由 SW 势和 Tersoff 势求得的激活能

E_R , E_L 和 E_C 并不准确, 特别是, 由于液态 Si 结构上的复杂性, 由两体近似求得过剩熵并不准确, 这就导致了 E_S 的偏差. 换言之, 可以用两体近似熵来代表液态金属的过剩熵, 但用来表示液体 Si 的过剩熵则会产生较大偏差.

4 结论

利用多体相互作用势模拟研究了一系列的简单熔体 (包括 Ag, Al, Au, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh 和 Si), 在不同约化参数作用下的粘滞系数标度关系. 进一步研究了原始粘滞系数与约化粘滞系数对温度的依赖关系. 所得的结果证实了 Rosenfeld 提出的粘滞系数普适性标度关系, 根据 Dzугutov 的方法定义了一个新的约化粘滞系数, 并根据大量的模拟数据拟合出了一个新的粘滞系数标度关系式——式 (6). 在液态金属中存在粘滞系数标度关系的原因有 4 点:

- (1) 粘滞系数普适地遵从 Arrhenius 关系, 然而指数前因子与粘滞激活能依赖于元素的种类.
- (2) 表达式 $S_{ex} = -E_S/T$ 能够普适地描述过剩熵与温度的关系, E_S 依赖于元素种类.
- (3) 约化参数 η^0 消除了指数前因子的元素依赖性.
- (4) 尽管根据约化粘滞系数和过剩熵分别得到的激活能依赖于元素的种类, 但 E_R/E_S , E_L/E_S , E_C/E_S 与元素种类无关.

粘滞系数标度关系对于 Si 产生很大的偏差, 主要原因是两体近似求得的过剩熵对于 Si 不准确.

参考文献

- [1] Iida T, Guthrie R I. *The Physical Properties of Liquid Metal*. Oxford: Clarendon, 1993: 148
- [2] Rosenfeld Y. *Phys Rev*, 1977; 15A: 2545
- [3] Rosenfeld Y. *J Phys: Condens Matter*, 1999; 11: 5415
- [4] Arai T, Shirasuna T. *J Non-Cryst Solids*, 2002; 312-314: 208
- [5] Grover R, Hoover W G, Moran B. *J Chem Phys*, 1985; 83: 1255
- [6] Yokoyama I, Tsuchiya S. *J Non-Cryst Solids*, 2002; 312-314: 232
- [7] Dzугutov M. *Nature*, 1996; 381: 137
- [8] Baranyai A, Evans D J. *Phys Rev*, 1989; 40A: 3817
- [9] Bretonnet J L. *J Chem Phys*, 2004; 120: 11100
- [10] Cleri F, Rosato V. *Phys Rev*, 1993; 48B: 22
- [11] Ercolessi F, Adams J B. *Eur Phys Lett*, 1994; 26: 583
- [12] Stillinger F H, Weber T A. *Phys Rev*, 1985; 31B: 5262
- [13] Tersoff J. *Phys Rev*, 1988; 38B: 9902
- [14] Tersoff J. *Phys Rev*, 1989; 39B: 5566
- [15] Andersen H C. *J Chem Phys*, 1982; 72: 2383
- [16] Hoyt J J, Asta M, Sadigh B. *Phys Rev Lett*, 2000; 85: 594

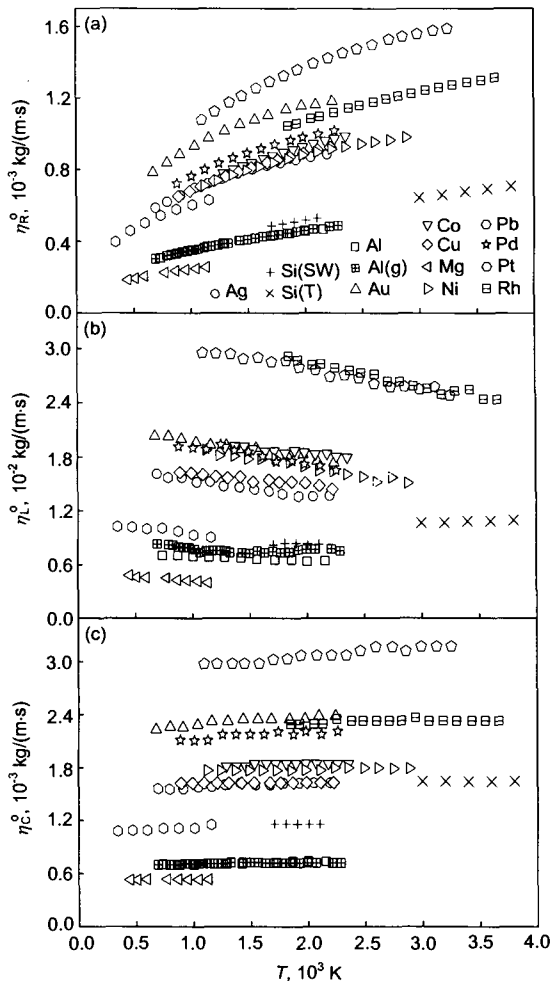


图 6 不同的约化参数 η^0 (由式 (3), (5) 和 (8) 定义) 与温度的关系

Fig.6 Relationships of reduced parameters η_R^0 in Eq.(3) (a), η_L^0 in Eq.(5) (b) and η_C^0 in Eq.(8) (c) vs temperature