

# Transport Properties and Entropy-Scaling Laws in Simple Liquid Metals under High Pressures

Panpan Wang<sup>1</sup>, Juxiang Shao<sup>1</sup>, Qilong Cao<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Physics and Electronic Engineering, Yibin University, Yibin Sichuan

<sup>2</sup>Key Laboratory of Computational Physics, Yibin University, Yibin Sichuan

Email: [qlcao@mail.ustc.edu.cn](mailto:qlcao@mail.ustc.edu.cn)

Received: Nov. 7<sup>th</sup>, 2015; accepted: Nov. 24<sup>th</sup>, 2015; published: Nov. 27<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Molecular dynamic simulations are applied to study the temperature and pressure dependences of self-diffusion coefficient, viscosity and pair correlation entropy of the liquid Fe, Mo, Ta, W, Ni and Cu under high temperature and high pressure conditions. Our results suggest that the temperature dependences of self-diffusion coefficients and viscosity are well described by the Arrhenius law at given pressure and that the activation energy increases with increasing pressure. In particular, we find that the entropy-scaling laws proposed by Rosenfeld for self-diffusion coefficients and viscosity still hold well for the liquid metals under high temperature and pressure conditions. Using the entropy-scaling laws, we can obtain transport properties that are difficult to measure from the structural properties (the pair distribution functions or structural factor) which are easier to measure.

## Keywords

High Temperature High Pressure, Liquid Metals, Transport Property, Entropy, Scaling Law

# 高压条件下简单金属熔体的输运性质及其熵标度关系

汪盼盼<sup>1</sup>, 邵菊香<sup>1</sup>, 曹启龙<sup>1,2\*</sup>

\*通讯作者。

<sup>1</sup>宜宾学院物理与电子工程学院, 四川 宜宾

<sup>2</sup>宜宾学院计算物理四川省高校重点实验室, 四川 宜宾

Email: qlcao@mail.ustc.edu.cn

收稿日期: 2015年11月7日; 录用日期: 2015年11月24日; 发布日期: 2015年11月27日

## 摘要

本文利用经典分子动力学方法研究了在高温高压条件下Fe, Mo, Ta, W, Ni和Cu六种金属熔体的自扩散系数、粘度系数以及对关联熵随温度和压强的变化, 验证了Rosenfeld提出的运输系数熵标度关系在高压条件下对金属熔体的适用性。研究结果表明金属熔体的自扩散系数(粘度系数)在给定的压强下满足Arrhenius关系, 并且扩散激活能和粘度激活能随压强的增大而增大; Rosenfeld提出的运输系数熵标度关系在高温高压条件下对金属熔体依然使用。为此, 在高温高压条件下实验中很难测量得到的金属熔体的运输性质(自扩散系数和粘度)可以通过较容易测量得到的结构性质(对分布函数或结构因子)利用运输系数熵标度关系计算得到。

## 关键词

高温高压, 金属熔体, 运输性质, 熵, 标度关系

## 1. 引言

当液体中存在着某种物理量的梯度时, 液体中就会有输运过程。输运过程是一种非平衡过程, 其中质量和动量的输运是两个最为重要的输运过程, 它们分别对应扩散和粘度[1]。金属熔体运输性质的研究对金属玻璃的形成、行星演化过程的理解以及工业生产实践具有重要的理论和现实意义, 其研究一直是物理、化学化工和生命科学等学科中十分重要的研究领域。在过去一百多年的时间里, 人们对金属熔体的运输性质(扩散系数和粘度系数)进行了很多的实验测量。然而由于缺少专门的放射性同位素, 到目前为止, 在常压条件下在实验上清楚测量了自扩散系数的液态金属只有十几种。在高温高压条件下, 由于实验条件更加的苛刻, 实验数据就更加困乏, 为此更多的有关金属熔体运输性质的研究是通过计算机模拟实现的。然而, 对于某些金属, 不同的测量、计算方法得到的粘度系数(扩散系数)之间存在很大的差异, 尤其对高温高压条件下金属熔体更是如此。以铁(Fe)为例, Brazhkin 等人[2] [3]认为 Fe 的粘度在地核压强条件下比在常压下高 5 到 12 个数量级, 而 Fomin 等人[4]认为 Fe 的粘度沿熔化曲线随压强的增大而缓慢的增大, 同时第一性原理和经典分子动力学研究表明在 Fe 的粘度地核压强条件下与在常压条件下是相似的。

寻找运输系数与结构性质之间的关系是一个具有重要科学意义和研究价值的方向, 同时也是凝聚态物理领域最具挑战性的方向之一。从 1977 年至今, 很多研究表明在常压条件下约化后的运输系数(扩散系数或粘度系数) $X^*$ 与过剩熵  $S_{ex}$ (对关联熵  $S_2$ )满足形式如  $X^* = A \exp(BS_{ex})$  的关系[5]-[10], 我们称之为运输系数的熵标度关系, 其中  $A$  和  $B$  是约化参数。正如 Rosenfeld 所指出, 虽然这种熵标度关系只是一种半量化的模型, 但是这种经验标度关系把试验中难于测量的运输系数和可直接计算、试验中可直接测量的力学量(结构性质)联系起来[6]。相较于对金属熔体的运输性质的认识, 对金属熔体的结构性质对认识比较统一。为此, 金属熔体在高压条件下运输系数的熵标度关系的研究就显得非常有意义。

为了更进一步了解高压条件下金属的运输性质及其与结构性质之间的关系, 从 2013 年起我们陆续运

用分子动力学方法研究了液态 Fe、钼(Mo)、钽(Ta)、钨(W)、镍(Ni)以及铜(Cu)在高温高压条件下的自扩散系数、粘度系数、对关联熵随温度和压强的变化,并分析了自扩散系数和粘度系数的熵标度关系在高温高压条件下的适用性[11]-[14]。本文对前期结果做了汇总整理,并做了适当补充。主要添加了在一定压强和温度范围内 W, Cu 和 Ni 的粘度系数, W 和 Cu 的自扩散激活能以及 W, Cu 和 Ni 的粘度激活能,并对这些数据进行了进一步分析讨论。

## 2. 理论基础

本文分子动力学模拟是通过 large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS)程序包在 NPT(等压等温)系宗下实现的,模拟中体系包含  $12 \times 12 \times 12$  个立方盒子,边界条件采用立方周期性边界条件。时间步长选为 2 飞秒,对分布函数  $g(r)$  是通过 50 个不同构型平均得到的。

### 2.1. 输运系数熵标度关系

Rosenfeld[5] [6]借助宏观约化参数平均原子距离  $d = \rho^{-1/3}$  和热运动速率  $v = (k_B T/m)^{1/2}$  定义了约化自扩散系数  $D_R$  和约化粘度系数  $\eta_R$ :

$$D_R = D \frac{\rho^{1/3}}{(k_B T/m)^{1/2}} \quad (1)$$

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

其中  $D$  和  $\eta$  分别是未约化的自扩散系数和粘度系数,  $\rho$  和  $T$  分别是体系的数密度和温度,  $m$  是粒子质量,  $k_B$  是玻尔兹曼常数。约化自扩散系数  $D_R$  和约化粘度系数  $\eta_R$  与过剩熵  $S_{ex}$  之间分别满足如下关系式:

$$D_R \approx 0.6e^{0.8S_{ex}} \quad (3)$$

$$\eta_R \approx 0.2e^{-0.8S_{ex}} \quad (4)$$

其中  $S_{ex}$  的单位为  $k_B$ 。在液态密度范围内,对关联熵  $S_2$  贡献了过剩熵  $S_{ex}$  的 85% 以上,并且两者之间的差值在相当大的密度范围内是个常量。为此,过剩熵  $S_{ex}$  可以用关联熵  $S_2$  来近似计算,并且对关联熵  $S_2$  可以很容易的通过结构信息得到:

$$S_2 = -2\pi\rho \int_0^\infty \{g(r)\ln g(r) - [g(r)] - 1\} r^2 dr \quad (5)$$

其中  $g(r)$  和  $\rho$  分别为体系的对分布函数和数密度。正如引言中所讲,该输运系数标度关系在常压条件下已经被广泛的验证。其不仅适用于几种简单的模型液体(Lennard-Jones 体系和硬球体系) [6] [7], 而且适用于液态金属(Al, Ag, Au, Cu, Co, Mg, Ni, Pb, Pd, Pt) [8] [9]。

### 2.2. 势函数和模拟方法

选择恰当的势函数来描述原子间的相互作用对分子动力学模拟是至关重要的。我们用 Mishin 等人[15] 给出的镶嵌原子势(EAM)来描述 Cu 原子间的相互作用,即体系的总能为:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (6)$$

其中  $V_{ij}$  是短程两体势函数,  $r_{ij}$  是  $i$  原子和  $j$  原子间的距离。  $F(\rho_i)$  是镶嵌能, 其中  $\rho_i$  是基体电子密度, 并且基体电子密度  $\rho_i$  是原子电子密度  $\varphi$  的线性组合, 即:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) \quad (7)$$

函数的具体形式及参数取值见文献 15。Extend Finnis-Sinclair (EFS) 势被广泛的应用在对过渡金属在高压条件下的分子动力学模拟中[16]。我们选用 EFS 势描述 Mo, Ta 以及 W 原子间的相互作用。在 EFS 势中, 体系的总能为:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(r_{ij}) - \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} A^2 \varphi(r_{ij})} \quad (8)$$

其中电子密度函数  $\varphi(r)$  和两体势  $V(r_{ij})$  分别为:

$$\varphi(r) = \begin{cases} (r-d)^2 + B^2 (r-d)^4, & r \leq d, \\ 0, & r > d, \end{cases} \quad (9)$$

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^2 (c_0 + c_1 r + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4), & r \leq c, \\ 0, & r > c, \end{cases} \quad (10)$$

其中  $d$  和  $c$  是截断参数, 势能函数中的参数  $A$ ,  $B$ ,  $c$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $c_4$  和  $d$  的取值如文献 16 所示。我们用 Sutton 和 Chen 提出的势能函数描述高压条件下(大于 50 GPa) Fe 和 Ni 原子间的相互作用, 体系的总能为:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \varepsilon \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n - \varepsilon C \sum_{i=1}^N \sqrt{\rho_i} \quad (11)$$

其中,  $N$  为体系所含原子数, 等号右侧的第一项为两体势, 第二项中电子密度为:

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (12)$$

对于 Fe 和 Ni, 参数  $c$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $a$  和  $\varepsilon$  的取值如[17] [18]所示。

### 3. 结果与讨论

我们首先利用单相法确定了 Fe、W、Ni 和 Cu 在一定压强范围内的熔化曲线, 同时利用两相方法得到了 Mo 和 Ta 在一定压强范围内的熔化曲线。然后选择熔化曲线以上一定温度范围作为研究金属熔体输运性质的温度区间。根据 Einstein 扩散定律, 均方根位移随时间的变化表征了原子的扩散行为:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (13)$$

其中  $D$  为自扩散系数,  $r(t)$  为原子在  $t$  时刻的位置。本文利用(13)式计算了 Fe、Mo、Ta、W、Ni 和 Cu 熔体在不同压强下一定温度范围内的自扩散系数, 并与现有数据进行了比较(见表 1), 可以看出我们的计算数据和实验数据及前人的数据是相符的较好。另外, 图 1 给出了 Fe、Mo、Ta、W、Ni 和 Cu 熔体在不同压强下自扩散系数的自然对数随温度倒数的变化关系。从该图中我们可以看出在相同温度条件下同一种金属熔体的扩散系数随压强的增大而减小, 在相同压强下同一种金属熔体的扩散系数随温度的升高而增大, 并且给定的压强下自扩散系数都满足 Arrhenius 关系:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (14)$$

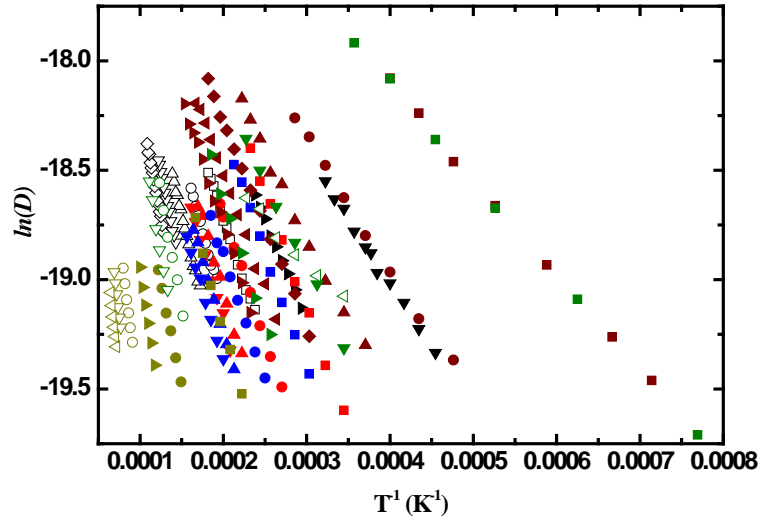
其中  $D_0$  是扩散前指数因子,  $E_D$  为扩散激活能。我们所研究的六种液态金属的在相应压强下的扩散激活能在表 2 中给出, 可以看到所有金属熔体的扩散激活能随压强的增大而增大。在表 1 中给出常压下液态 Cu 的扩散激活能地计算值与实验值的比较, 我们可以看出计算值和实验值符合的很好。

**Table 1.** Comparison of the self-diffusion coefficient ( $D$ ), viscosity ( $\eta$ ) and activation energy  $E_D$  and  $E_\eta$  with experiments and other calculations**表 1.** 本文计算得到的金属熔体的自扩散系数  $D$ 、粘度系数  $\eta$  以及扩散激活能  $E_D$  和粘度激活能  $E_\eta$  与对应的实验值以及前人计算值得比较

		Expt.	Other calculations	Present
Fe	$D/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$		5.7 [19], 6.0 [20] (251 GPa, 6000 K)	5.85 (250 GPa, 6000 K)
	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$		$8 \pm 3$ [20] (251 GPa, 6000 K) $6.65 \pm 0.3$ [21] (141 GPa, 5000 K)	10.91 (250 GPa, 6000 K) 7.02 (150 GPa, 5000 K)
Mo	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	$5.0 \pm 0.5$ [22] [23] (0 GPa, 2896 K)		7.70 (0GPa, 2900 K)
	$E_\eta/(\text{eV})$	0.586 [22], 0.757 [23] (0 GPa)		0.567 (0 GPa)
Ta	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	8.8 [23], 8.5 [24] (0 GPa, 3293 K)		7.07 (0GPa, 3300K)
	$E_\eta/(\text{eV})$	0.815 [24], 2.211 [23] (0 GPa)		0.564 (0 GPa)
W	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	$8.5 \pm 0.9$ [23] (0 GPa, 3695 K)		11.19 (0 GPa, 4230 K)
	$E_\eta/(\text{eV})$	$1.26 \pm 0.25$ [23] (0 GPa)		0.758
Ni	$D/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	3.8 [25] (0 GPa, 1795 K)	4.4 [26] (0 GPa, 1850 K)	3.54 (0 GPa, 1443 K)
	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$		3.6-5.5 [26] (0 GPa)	3.18 (0 GPa, 1501 K)
Cu	$D/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	5.2 [27] (0 GPa, 1620 K) 4.85 [27] (0 GPa, 1570 K)		5.12 (0 GPa, 1600 K)
	$\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	4.03 [28] (0 GPa, 1356 K)	4.07 [1], 4.20 [1] (0 GPa, 1356 K)	4.16 (0 GPa, 1300 K)
	$E_D/(\text{eV})$	0.337 [27] (0 GPa)		0.382 (0 GPa)

**Table 2.** Viscosity of liquid metals Fe, Mo, Ta, W, Ni and Cu at different pressures of the self-diffusion coefficient ( $D$ ), viscosity ( $\eta$ ) and activation energy  $E_D$  and  $E_\eta$ **表 2.** 简单金属熔体 Fe、Mo、Ta、W、Ni 和 Cu 的在不同压强下的自扩散激活能  $E_D$  和粘度激活能  $E_\eta$ 

Pressure (GPa)	Fe		Mo		Ta		W		Ni		Cu	
	$E_D$ (eV)	$E_\eta$ (eV)	$E_D$ (eV)	$E_\eta$ (eV)	$E_D$ (eV)	$E_\eta$ (eV)	$E_D$ (eV)	$E_\eta$ (eV)	$E_D$ (eV)	$E_\eta$ (eV)	$E_D$ (eV)	$E_\eta$ (eV)
0			0.913	0.567	0.939	0.564	1.220	0.758	0.387	0.219	0.376	0.221
20			0.971	0.615	0.989	0.597			0.528	0.278		
40			1.145	0.695	1.114	0.677			0.693	0.354		
50	0.516	0.280	1.154	0.705	1.142	0.714	1.647	0.976			0.688	0.386
60									0.822	0.450		
80									0.896	0.490		
100	0.789	0.453					2.053	1.334	1.014	0.565	0.985	0.576
150	1.013	0.578										
200	1.194	0.667					2.562	1.619			1.249	0.704
250	1.364	0.774										
300	1.530	0.916					2.772	1.683			1.553	0.888
350	1.682	1.018										
400							3.044	1.714			1.793	1.06



**Figure 1.** The Arrhenius plots for the self-diffusion coefficients of liquid metals (Fe: black; Mo: red; Ta: blue; W: dark yellow; Ni: wine; Cu: olive) at different pressures (0 GPa: ■; 20 GPa: ●; 40 GPa: ▲; 50 GPa: ▼; 60 GPa: ◆; 80 GPa: ◀; 100 GPa: ▶; 150 GPa: □; 200 GPa: ○; 250 GPa: △; 300 GPa: ▽; 350 GPa: ◇ and 400 GPa: ◁)  
**图 1.** 简单金属熔体 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 的自扩散系数在不同压强下的自然对数与温度的倒数的关系图

粘度系数可以通过 Stokes-Einstein 关系式利用自扩散系数较容易得到, Stokes-Einstein 关系如下:

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi a D} \quad (15)$$

其中  $a$  为有效原子半径, 在本文中我们对分布函数  $g(r)$  的第一峰对应的位置为  $a$  的大小。表 1 给出了利用上式计算得到的 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 熔体的粘度与实验数据以及前人计算结果的比较, 可以看出本文的计算数据和实验数据及前人的计算数据相符的较好。另外, 图 2 给出了这六种金属熔体在不同压强下粘度系数的自然对数随温度的倒数的变化关系。从该图中可以看出在相同温度条件下同一种金属熔体的粘度系数随压强的增大而增大, 在相同压强下同一种金属熔体的粘度系数随温度的升高而减小, 并且在给定的压强下粘度系数也满足 Arrhenius 关系:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{k_B T}\right) \quad (16)$$

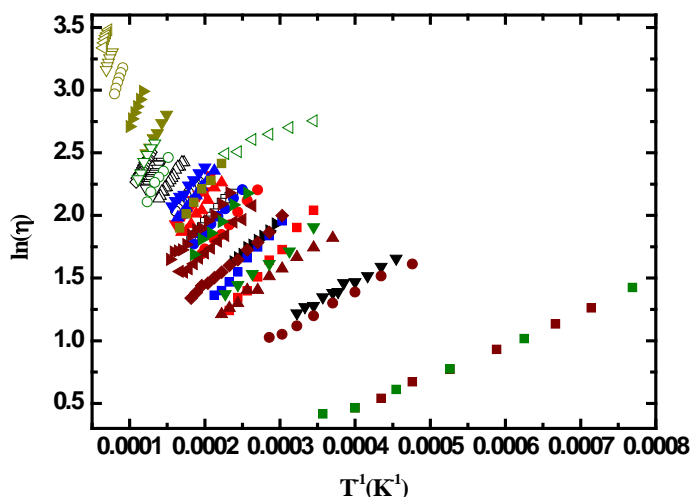
其中  $\eta_0$  是粘度指数前因子,  $E_\eta$  为粘度激活能。我们所研究的六种液态金属的在相应压强下的粘度激活能在表 2 中给出, 可以看到所有金属熔体的粘度激活能随压强的增大而增大, 而且所研究的六种金属熔体在熔点附近的粘度随压强增大而缓慢的增大, 并不存在几个数量级的变化。在表 1 中给出常压下液态 Mo, Ta, W 的粘度激活能地计算值与实验值的比较, 我们可以看出计算值和实验值符合的较好。

为了验证输运系数熵标度关系, 我们利用公式(5)计算了对关联熵  $S_2$ , 并在图 3 中给出了本文所研究的六种金属熔体的对关联熵  $S_2$  在不同压强条件下随温度的变化关系。从该图可以看出在相同压强条件下同一种熔体的  $S_2$  随温度的增大而增大, 在相同温度条件下同一种熔体的  $S_2$  随压强的增大而减小。另外, 在给定的压强下金属熔体的  $S_2$  与温度的倒数成正比, 即:

$$S_2 \propto 1/T \quad (17)$$

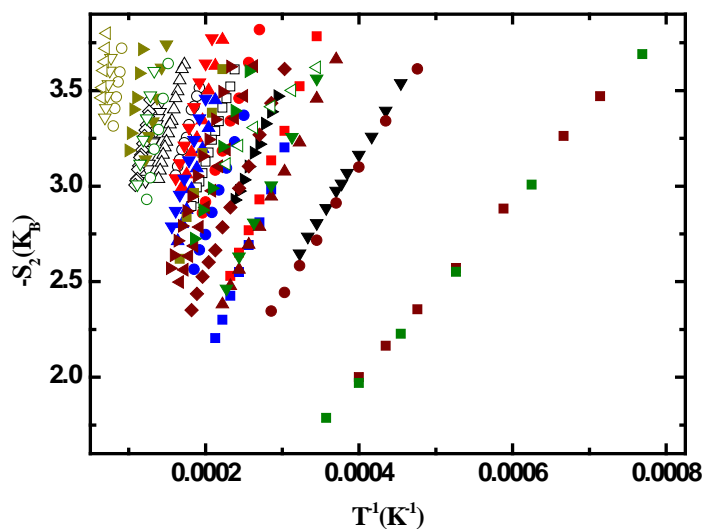
并且, 上式中的斜率因金属熔体的种类而不同。





**Figure 2.** The Arrhenius plots for the viscosity of liquid metals (Fe: black; Mo: red; Ta: blue; W: dark yellow; Ni: wine; Cu: olive) at different pressures (0 GPa: ■; 20 GPa: ●; 40 GPa: ▲; 50 GPa: ▼; 60 GPa: ◆; 80 GPa: ◀; 100 GPa: ▶; 150 GPa: □; 200 GPa: ○; 250 GPa: △; 300 GPa: ▽; 350 GPa: ◇ and 400 GPa: ◁).

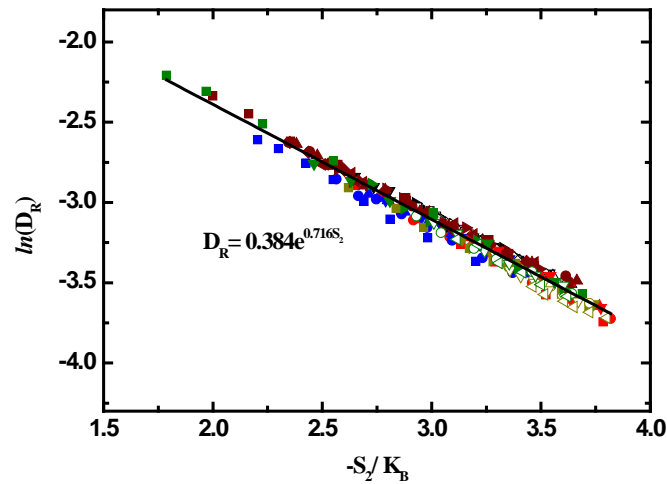
图 2. 简单金属熔体 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 的粘度系数在不同压强下的自然对数与温度的倒数的关系图



**Figure 3.** The temperature dependences of the pair correlation entropy  $S_2$  of liquid metals (Fe: black; Mo: red; Ta: blue; W: dark yellow; Ni: wine; Cu: olive) at different pressures (0 GPa: ■; 20 GPa: ●; 40 GPa: ▲; 50 GPa: ▼; 60 GPa: ◆; 80 GPa: ◀; 100 GPa: ▶; 150 GPa: □; 200 GPa: ○; 250 GPa: △; 300 GPa: ▽; 350 GPa: ◇ and 400 GPa: ◁).

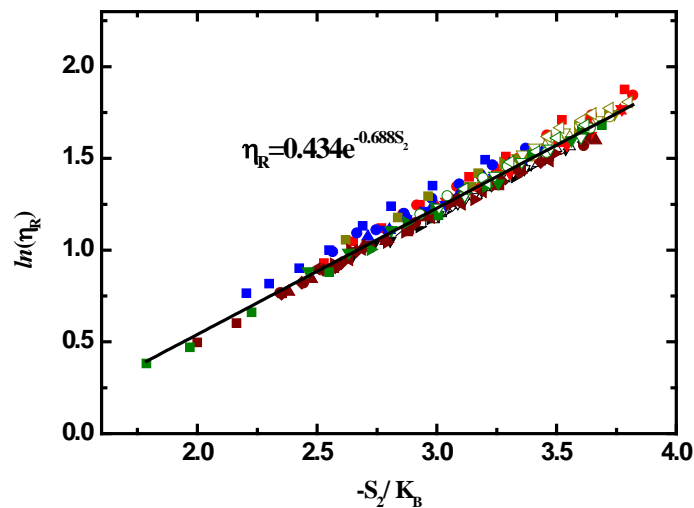
图 3. 不同压强下简单金属熔体 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 的对关联熵  $S_2$  与温度的倒数的关系图

图 4 给出了根据方程(1)得到的六种金属熔体的约化自扩散系数的自然对数随对关联熵的变化关系。从该图我们可以看出这六种金属熔体的约化自扩散系数与对关联熵之间的关系很好地符合 Rosenfeld 给出的熵标度关系式(3), 拟合斜率为 0.716 与理想值 0.8 非常接近, 并且不随压强改变。也就是说自扩散系数的熵标度关系式在高压条件下对金属熔体依然适用。图 5 给出了根据方程(2)得到的六种金属熔体的约化粘度系数的自然对数随对关联熵的变化关系。从该图我们可以看出这六种金属熔体的约化粘度系数与



**Figure 4.** The pair correlation entropy  $S_2$  dependence of the reduced diffusion coefficients of liquid metals (Fe: black; Mo: red; Ta: blue; W: dark yellow; Ni: wine; Cu: olive) at different pressures (0 GPa: ■; 20 GPa: ●; 40 GPa: ▲; 50 GPa: ▼; 60 GPa: ◆; 80 GPa: ◀; 100 GPa: ▶; 150 GPa: □; 200 GPa: ○; 250 GPa: △; 300 GPa: ▽; 350 GPa: ◇ and 400 GPa: ◊). The solid lines, the best fit to the data, represent the present scaling law of equation given in the figure.

图 4. 简单金属熔体 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 的约化扩散系数在不同压强下的自然对数与对关联熵  $S_2$  的关系图。实线为图中方程所表示的数据最佳拟合曲线



**Figure 5.** The pair correlation entropy  $S_2$  dependence of the reduced viscosity of liquid metals (Fe: black; Mo: red; Ta: blue; W: dark yellow; Ni: wine; Cu: olive) at different pressures (0 GPa: ■; 20 GPa: ●; 40 GPa: ▲; 50 GPa: ▼; 60 GPa: ◆; 80 GPa: ◀; 100 GPa: ▶; 150 GPa: □; 200 GPa: ○; 250 GPa: △; 300 GPa: ▽; 350 GPa: ◇ and 400 GPa: ◊). The solid lines, the best fit to the data, represent the present scaling law of equation given in the figure.

图 5. 简单金属熔体 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 的约化粘度系数在不同压强下的自然对数与对关联熵  $S_2$  的关系图。实线为图中方程所表示的数据最佳拟合曲线

对关联熵之间的关系很好地符合 Rosenfeld 给出的熵标度关系式(4), 拟合斜率为 $-0.688$  与理想值 $-0.8$  也非常接近, 并且不随压强改变。为此, 我们可以得出结论: 自扩散系数和粘度系数的熵标度关系式在高温高压条件下对金属熔体依然适用。



## 4. 结论

本文利用经典分子动力学方法研究了在高温高压条件下 Fe, Mo, Ta, W, Ni 和 Cu 六种金属熔体的输运系数(自扩散系数和粘度系数)和对关联熵随温度、压强的变化,分析了这六种金属熔体的扩散激活能和粘度激活能随压强的变化。同时,验证了 Rosenfeld 提出的输运系数熵标度关系在高压条件下对这六种金属熔体的适用性。研究表明金属熔体的自扩散系数(粘度系数)在给定的压强下满足 Arrhenius 关系,随温度的升高而增大(减小),扩散激活能和粘度激活能随压强的增大而增大;金属熔体的自扩散系数(粘度系数)在给定的温度下随压强的增大而减小(增大)。Rosenfeld 提出的输运系数熵标度关系在高温高压条件下对金属熔体依然适用,自扩散系数熵标度关系的拟合斜率为 0.716 与理想值 0.8 非常接近,粘度系数熵标度关系的拟合斜率为-0.688 与理想值-0.8 也非常接近。为此,在高温高压条件下实验中很难测量得到的金属熔体的输运性质(自扩散系数和粘度)可以通过较容易测量得到的结构性质(对分布函数或结构因子)利用输运系数熵标度关系计算得到。这对于高温高压条件下熔体输运性质以及输运性质同结构性质之间关系的认识是有理论意义的。金属往往是以合金或者化合物的形式存在,故合金或化合物熔体在高温高压条件下的输运性质及其标度关系有待进一步研究。

## 基金项目

四川省教育厅科研项目(13ZB0211); 宜宾学院计算物理四川省高等学校重点实验室开放课题基金(JSWL2014KF06); 宜宾学院博士科研启动金(2011B08)资助。

## 参考文献 (References)

- [1] Iida, T. and Guthrie, R.I.L. (1988) *The Physical Properties of Liquid Metals*. Clarendon Press, Oxford.
- [2] Brazhkin, V.V. and Lyapin, A.G.E. (2000) Universal Viscosity Growth in Metallic Melts at Megabar Pressures: The Vitreous State of the Earth's Inner Core. *Physics-Uspexhi*, **43**, 493. <http://dx.doi.org/10.1070/PU2000v043n05ABEH000682>
- [3] Smylie, D.E., Brazhkin, V.V. and Palmer, A. (2009) Direct Observations of the Viscosity of Earth's Outer Core and Extrapolation of Measurements of the Viscosity of Liquid Iron. *Physics-Uspexhi*, **52**, 79-92. <http://dx.doi.org/10.3367/UFNe.0179.200901d.0091>
- [4] Fomin, Y.D., Ryzhov, V.N. and Brazhkin, V.V. (2013) Properties of Liquid Iron along the Melting Line up to Earth-Core Pressures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**, Article ID: 285104. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/25/28/285104>
- [5] Rosenfeld, Y. (1977) Relation between the Transport Coefficients and the Internal Entropy of Simple Systems. *Physical Review A*, **15**, 2545. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.15.2545>
- [6] Rosenfeld, Y. (1999) A Quasi-Universal Scaling Law for Atomic Transport in Simple Fluids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, 5415. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/11/28/303>
- [7] Dzugutov, M. (1996) A Universal Scaling Law for Atomic Diffusion in Condensed Matter. *Nature*, **381**, 137-139.
- [8] Hoyt, J.J., Asta, M. and Sadigh, B. (2000) Test of the Universal Scaling Law for the Diffusion Coefficient in Liquid Metals. *Physical Review Letters*, **85**, 594. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.594>
- [9] Li, G.X., Liu, C.S. and Zhu, Z.G. (2005) Scaling Law for Diffusion Coefficients in Simple Melts. *Physical Review B*, **71**, Article ID: 094209. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.094209>
- [10] Cao, Q.L., Kong, X.S., Li, Y.D., Wu, X. and Liu, C.S. (2011) Revisiting Scaling Laws for the Diffusion Coefficients in Simple Melts Based on the Structural Deviation from Hard-Sphere-Like Case. *Physica B: Condensed Matter*, **406**, 3114-3119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.05.023>
- [11] Cao, Q.L., Wang, P.P., Huang, D.H., Yang, J.S., Wan, M.J. and Wang, F.H. (2014) Transport Coefficients and Entropy-Scaling Law in Liquid Iron up to Earth-Core Pressures. *The Journal of Chemical Physics*, **140**, Article ID: 114505. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4868550>
- [12] Cao, Q.-L., Huang, D.-H., Yang, J.-S., Wan, M.-J. and Wang, F.-H. (2014) Transport Properties and the Entropy-Scaling Law for Liquid Tantalum and Molybdenum under High Pressure. *Chinese Physics Letters*, **31**, Article ID: 066202. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/31/6/066202>

- [13] Cao, Q.-L., Shao, J.X., Wang, P.P. and Wang, F.H. (2015) Entropy-Scaling Laws for Diffusion Coefficients in Liquid Metals under High Pressures. *Journal of Applied Physics*, **117**, Article ID: 135903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4916986>
- [14] Cao, Q.-L., Wang, P.-P., Huang, D.-H., Yang, J.-S., Wan, M.-J. and Wang, F.-H. (2015) Properties of Liquid Nickel along Melting Lines under High Pressure. *Chinese Physics Letters*, **32**, Article ID: 086201. <http://dx.doi.org/10.1088/0256-307X/32/8/086201>
- [15] Mishin, Y., Mehl, M.J., Papaconstantopoulos, D.A., Voter, A.F. and Kress, J.D. (2001) Structural Stability and Lattice Defects in Copper: *Ab Initio*, Tight-Binding, and Embedded-Atom Calculations. *Physical Review B*, **63**, Article ID: 224106. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.63.224106>
- [16] Dai, X.D., Kong, Y., Li, J.H. and Liu, B.X. (2006) Extended Finnis-Sinclair Potential for bcc and fcc Metals and Alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**, 4527-4542. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/19/008>
- [17] Belonoshko, A.B., Ahuja, R. and Johansson, B. (2000) Quasi—*Ab Initio* Molecular Dynamic Study of Fe Melting. *Physical Review Letters*, **84**, 3638-3641. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3638>
- [18] Pozzo, M. and Alfè, D. (2013) Melting Curve of Face-Centered-Cubic Nickel from First-Principles Calculations. *Physical Review B*, **88**, Article ID: 024111. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.024111>
- [19] Koči, L., Belonoshko, A.B. and Ahuja, R. (2007) Molecular Dynamics Calculation of Liquid Iron Properties and Adiabatic Temperature Gradient in the Earth's Outer Core. *Geophysical Journal International*, **168**, 890-894. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-246X.2006.03256.x>
- [20] Alfè, D., Kresse, G. and Gillan, M.J. (2000) Structure and Dynamics of Liquid Iron under Earth's Core Conditions. *Physical Review B*, **61**, 132-142. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.132>
- [21] Desgranges, C. and Delhommelle, J. (2007) Viscosity of Liquid Iron under High Pressure and High Temperature: Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation Studies. *Physical Review B*, **76**, Article ID: 172102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.172102>
- [22] Paradis, P.F., Ishikawa, T. and Koike, N. (2007) Non-Contact Measurements of the Surface Tension and Viscosity of Molybdenum Using an Electrostatic Levitation Furnace. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **25**, 95-100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jirmhm.2006.02.001>
- [23] Ishikawa, T., Paradis, P.F., Okada, J.T., Kumar, M.V. and Watanabe, Y. (2013) Viscosity of Molten Mo, Ta, Os, Re, and W Measured by Electrostatic Levitation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **65**, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.05.036>
- [24] Paradis, P.F., Ishikawa, T. and Yoda, S. (2005) Surface Tension and Viscosity of Liquid and Undercooled Tantalum Measured by a Containerless Method. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 053506. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1854211>
- [25] Chathoth, S.M., Meyer, A., Koza, M.M. and Juranyi, F. (2004) Atomic Diffusion in Liquid Ni, NiP, PdNiP, and PdNiCuP Alloys. *Applied Physics Letters*, **85**, 4881-4883. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1825617>
- [26] Jakse, N., Wax, J.F. and Pasturel, A. (2007) Transport Properties of Liquid Nickel near the Melting Point: An *ab Initio* Molecular Dynamics Study. *The Journal of Chemical Physics*, **126**, Article ID: 234508. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2741521>
- [27] Meyer, A. (2010) Self-Diffusion in Liquid Copper as Seen by Quasielastic Neutron Scattering. *Physical Review B*, **81**, Article ID: 012102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.012102>
- [28] Assael, M.J., Kalyva, A.E., Antoniadis, K.D., Banish, R.M., Egry, I., Wu, J., Kaschnitz, E. and Wakeham, W.A. (2010) Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **39**, Article ID: 033105. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3467496>