

液态金属 Li 的表面张力 及其温度导数计算*

李 树 山

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 本文用梯度近似下的密度泛函理论^[1]计算了液态金属 Li 的表面张力及其温度导数。本文提出了一种确定四个计算参数的新方法, 即由液体在熔点和零压下的等温压缩系数与密度的实验值以及定义式 $\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n$ 和极值条件 $dF/d\eta = 0$ 来联立求解赝势参数 r_c , r_{co} , 刚球直径 σ 和刚球填充分数 η 四个待定参数。计算的表面张力及其温度导数与实验值符合较好。

关键词 表面张力, 液态金属 Li, 密度泛函理论

近些年来, 许多作者分别用密度泛函理论^[1-4]和赝势微扰理论^[5-7]计算了液态碱金属的表面张力。除 Li 之外, 对其他碱金属都取得了令人满意的计算结果。遗憾的是, 对液态 Li, 只有少数几篇文献涉及^[2,4,5], 而且计算结果的误差较大。两种理论都采用了刚球流体模型和 Ashcroft 空核赝势^[8], 但在刚球直径 σ , 刚球填充分数 η 和赝势参数 r_c 的确定和选取上, 不同文献却有不同假设, 因而带有一定的随意性。文献[1]把 σ 定为两个相互作用离子的最近距离, 而 η 则由极值条件 $dF/d\eta = 0$ 确定。然而所得的 η 和 σ 值并不满足定义式 $\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n$ 。文献[3]干脆假定 $\eta = 0.45$, σ 则由定义式求出。在文献[5]中, 作者给出两组 r_c 和 η 参数, 算出两组表面张力结果。可是第二组参数 ($\eta \approx 0.45$) 的结果对其他金属较好, 对 Li 则误差很大。鉴于这种情况, 本文在密度泛函理论的基础上, 提出了一种确定计算参数的新方法, 即由液体在熔点和零压下的等温压缩系数与密度的实验值以及 η 的定义式和极值条件 $dF/d\eta = 0$ 来联立求解赝势参数 r_c 和 r_{co} 以及 σ 和 η 四个待定参数。下面给出主要的计算公式, 并对文献[1]的若干印刷错误做了修正。

一、理论模型

本文计算公式中均采用原子单位, 即 $\hbar = m = e^2 = 1$, 其长度单位是 Bohr 半径 a_0 , 能量单位是 Hartree (即 e^2/a_0)。离子数密度 n 用通常的电子密度参数 r_s 表示, 设 z 为原子价, 则有

* 本文为国家自然科学基金资助课题。
本文于 1991 年 12 月 7 日收到。

$$n = \left(z \frac{4\pi}{3} r_i^3 \right)^{-1} \quad (1)$$

1. 表面张力的变分原理

在梯度近似下的密度泛函理论中, 非均匀液态金属的 Helmholtz 自由能可以表示为

$$F[n(\mathbf{x})] = \int f(n(\mathbf{x})) d\mathbf{x} + \int K(\bar{n}(\mathbf{x})) |\nabla n|^2 d\mathbf{x} \quad (2)$$

$$K(\bar{n}) = \frac{K_B T}{12} \int C(r, \bar{n}) r^2 d\mathbf{x} \quad (3)$$

其中 $f(n)$ 和 $C(r, \bar{n})$ 分别是均匀液态金属的自由能密度和直接关联函数, T 是绝对温度, K_B 是 Boltzmann 常数, \bar{n} 是某个适当的中间密度。

对于存在液-汽界面的液体, 表面张力是由于表面的存在每单位面积的附加“巨势”。对于一个平面表面, 表面张力 τ 的积分形式为

$$\tau = \int_{-\infty}^{\infty} [f(n(z_1)) - \mu n(z_1) + P] dz_1 + \int_{-\infty}^{\infty} K(\bar{n}(z_1)) \left(\frac{dn}{dz_1} \right)^2 dz_1 \quad (4)$$

其中 μ 是离子的化学势, P 是压力。方程 (4) 定义了一个表面张力的变分原理: 在满足边界条件的所有可能的函数 $n(z_1)$ 数值范围内, τ 是 (4) 式右端的极小值。平面表面的边界条件是

$$\left. \begin{aligned} n &\rightarrow n_l \quad (z_1 \rightarrow +\infty) \\ n &\rightarrow n_v \quad (z_1 \rightarrow -\infty) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中 n_l 和 n_v 分别是在温度为 T , 压力为 P 时均匀液体和汽相的平衡密度。计算中我们选取 T 为熔点, $P \cong 0$, $n_v \cong 0$ 。

对 (4) 式再进一步简化, 将 K 中的 $\bar{n}(z_1)$ 用平均离子密度 $n_{av} = \frac{1}{2} (n_l + n_v)$ 代替, 用 \mathcal{Q} 表示巨势密度 $f - \mu n$, 则 (4) 式化为

$$\tau = \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \mathcal{Q}(n(z_1)) + K'(n_{av}) \int_{-\infty}^{\infty} dz_1 \left(\frac{dn}{dz_1} \right)^2 \quad (6)$$

我们采用了一个单参数可变的试验密度函数

$$n(z_1) = \frac{1}{2} (n_l + n_v) + \frac{1}{2} (n_l - n_v) \tanh(\Gamma z_1) \quad (7)$$

将 (7) 式代入 (6) 式, 并将 τ 对参数 Γ 取极小值, 结果得到

$$\tau = 2\sqrt{AB}, \quad \Gamma = \sqrt{A/B}, \quad 2w = \frac{2}{\Gamma} \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} A &= \int_{-\infty}^{\infty} d(\Gamma z_1) \mathcal{Q}(n(z_1)) \\ B &= \frac{K'(n_{av})}{3} (n_l - n_v)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

$2w$ 是表面厚度, 它表示汽液交界处密度从 $0.1n_l$ 变到 $0.9n_l$ 的表面层厚度。

2. 自由能和直接关联函数的微观计算

均匀液态金属每个离子的 Helmholtz 自由能 $F(n, T) = f(n, T)/n$ 可以写成如下的结构展开式

$$F = E_{ee} + E_{Mad} + E_0 + E_b + \frac{3}{2} K_B T - T(S_{id} + S_{ex} + S_{ele}) \quad (10)$$

其中 E_{ee} 是传导电子气的动能, 交换能和关联能, E_{Mad} 是 Madelung 能, E_0 是 Hartree 能, E_b 是带结构能, $\frac{3}{2} K_B T$ 是离子动能, S_{id} 是理想气体对离子熵的贡献, S_{ex} 是附加离子熵, S_{ele} 是电子熵. 在计算 E_{Mad} 和 E_b 时, 液体结构因子采用了 Percus-Yevick 刚球流体的结构因子 $S_{PYHS}(q\sigma)$. 以上各项的表达式为

$$E_{ee} = \frac{z}{2} \left(\frac{2.21}{r_i^2} - \frac{0.916}{r_i} - 0.115 + 0.031 \ln r_i \right) \quad (11)$$

$$E_{Mad} = - \frac{3z^{5/3}}{r_i} \eta^{2/3} (1 - \eta/5 + \eta^2/10) / (1 + 2\eta) \quad (12)$$

$$E_0 = \frac{z}{2} \frac{3r_{co}^2}{r_i^3} \quad (13)$$

$$E_b = - \frac{2z^2}{\pi^2} \int_0^\infty \cos^2(2K_F r_c x) \frac{F(x)/x^2}{\epsilon(2K_F x)} S_{PYHS}(2K_F \sigma x) dx \quad (14)$$

$$S_{id} = K_B \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{K_B T}{2\pi} \frac{M}{m} \right) + \ln \left(z \frac{4\pi}{3} r_i^3 \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (15)$$

$$S_{ex} = K_B \left\{ \frac{3}{2} \left[1 - \frac{1}{(1 - \eta)^2} \right] + \ln(1 - \eta) \right\} \quad (16)$$

$$S_{ele} = \frac{1}{2} K_B \left(\frac{\pi K_B T}{K_F} \right)^2 \quad (17)$$

其中 K_F 是传导电子气的 Fermi 波矢 ($K_F = (9\pi/4)^{1/3}/r_i$), $x = q/2K_F$, M/m 是离子与电子质量比, $\epsilon(2K_F x)$ 是相互作用电子气的介电函数,

$$\epsilon(2K_F x) = 1 + \frac{1}{\pi K_F} \frac{F(x)}{x^2} (1 - g) \quad (18)$$

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1 - x^2}{4x} \ln \left| \frac{x + 1}{x - 1} \right| \quad (19)$$

$$g = x^2 / \left(2x^2 + \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi K_F} \right) \quad (20)$$

计算 E_0 和 E_b 采用了 Ashcroft 空核赝势

$$V_F(q) = - \frac{4\pi z}{q^2} \cos(qr_c) \quad (21)$$

由于 E_0 只依赖于赝势在 $q \rightarrow 0$ 时的特性, 故在 E_0 中采用了与 E_b 中不同的赝势参数 r_{co} .

方程 (3) 中的直接关联函数, 采用如下近似

$$C(r, \bar{n}) = \begin{cases} C_{PYHS}(r, \bar{n}), & r \leq \sigma \\ -\frac{1}{K_B T} V_{ii}(r, \bar{n}), & r > \sigma \end{cases} \quad (22)$$

$C_{PYHS}(r, \bar{n})$ 是离子密度为 \bar{n} 的 Percus-Yevick 刚球直接关联函数

$$C_{PYHS}(r, \bar{n}) = \begin{cases} -\left[\alpha + \beta\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \gamma\left(\frac{r}{\sigma}\right)^3\right], & r \leq \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (23)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \beta &= -6\eta \left(1 + \frac{1}{2}\eta\right)^2 / (1 - \eta)^4 \\ \gamma &= \frac{1}{2}\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4 \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

$V_{ii}(r, \bar{n})$ 是有效的离子-离子相互作用, 对于本文的赝势选择, 其 Fourier 变换为 ($x = q/2K_F$)

$$V_{ii}(2K_F x, \bar{n}) = \frac{4\pi z^2}{(2K_F x)^2} \left[1 - \frac{1}{\pi K_F} \frac{F(x)/x^2}{\varepsilon(2K_F x)} \cos^2(2K_F r_c x) \right] \quad (25)$$

将 (22) 式代入 (3) 式, 经过若干数学处理^[1], 可得到直接关联函数 $r < \sigma$ 部分和 $r > \sigma$ 部分对 K' 的贡献 K'_0 和 K'_i ,

$$K'(n_{av}) = K'_0(n_{av}) + K'_i(n_{av}) \quad (26)$$

$$K'_0(n_{av}) = -\frac{\pi}{360} K_B T \sigma^5 (24\alpha + 20\beta + 15\gamma) \quad (27)$$

$$K'_i(n_{av}) = \frac{4}{3} K_F z^2 \sigma^5 \int_0^\infty \left[1 - \frac{1}{\pi K_F} \frac{F(x)/x^2}{\varepsilon(2K_F x)} \cos^2(2K_F r_c x) \right] S_1(2K_F \sigma x) dx \quad (28)$$

$$S_1(y) = \frac{1}{y^5} [(3y^2 - 6) \sin y - (y^3 - 6y) \cos y] \quad (29)$$

(14) 式中的刚球流体结构因子可由刚球直接关联函数 (23) 式的 Fourier 变换求出 ($y = 2K_F \sigma x$),

$$S_{PYHS}(y, n) = [1 - n C_{PYHS}(y, n)]^{-1} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} C_{PYHS}(y, n) = & -\frac{4\pi\sigma^3}{y^6} \{[(\alpha + 2\beta + 4\gamma)y^4 - 24\gamma]y \sin y \\ & - [(\alpha + \beta + \gamma)y^4 - 2(\beta + 6\gamma)y^2 \\ & + 24\gamma] \cos y - 2\beta y^2 + 24\gamma\} \end{aligned} \quad (31)$$

3. 计算参数的确定方法

刚球填充分数 η 与刚球直径 σ 的关系按定义式为

$$\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n = \frac{1}{z} \left(\frac{\sigma}{2r_s}\right)^3 \quad (32)$$

因为用刚球流体模型计算的自由能 F 实际上是液态金属真实自由能的一个上限^[9], 所以在熔点和零压下通过使 F 对 η 取极小值所确定的 η 值是一个比较合理的选择, 也就是要

满足极值条件

$$\frac{dF}{d\eta} = 0 \quad (33)$$

有了自由能 F , 可以求出压力 P 和等温压缩系数 K_T 的表达式。零压条件为

$$P = -\frac{1}{4\pi z r_i^2} \frac{dF}{dr_i} = 0 \quad (34)$$

$$K_T = -\left[\frac{r_i}{3} \frac{dP}{dr_i}\right]^{-1} \quad (35)$$

在(32)–(35)四式中, 代入熔点温度, 零压下的液体密度(即 $r_i = r_{il}$) 与 K_T 的实验值, 即可联立解出 r_c , r_{co} , σ 和 η 四个参数来。

二、计算结果与讨论

本文计算了液态金属 Li 的表面张力及其温度导数。原始数据, 计算参数以及计算结果与实验值和其他文献的理论值的比较分别列于表 1 和表 2 中。理论与实验的比较表明, 表面张力的偏差为 23%, 其温度导数在实验值的二倍以内。与其他文献的计算结果比较, 文献[5]的第一组参数计算结果比本文略好些, 但其 η 值太小, 不尽合理, 而 η 值较为合理的第二组参数, 结果却很差。文献[2]和[4]的计算结果都比本文差。关于液态 Li 的

表 1 原始数据和计算参数

Table 1 The initial input data and the calculated parameters

$T[9]$	$r_{il}[9]$	$K_T[2]$	σ	η	r_c	r_{co}/r_c
K	a_0	$10^{-12}\text{cm}^2/\text{dyn}$	a_0		a_0	
452	3.295	9.3	5.030	0.4447	1.363	0.9849

表 2 计算结果

Table 2 The calculated results

r_c	η	τ_{shev}	$\tau_{expt}[10]$	$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{shev}$	$\left(\frac{d\tau}{dT}\right)_{expt}[10]$	Reference
a_0		dyn/cm		dyn/cm°C		
1.363	0.4447	488	398	-0.27	-0.14	The present paper
1.40		242				[2]
1.32		279				[4]
1.06	0.344	332				[5]
1.40	0.455	197				[5]

表面张力温度导数, 只有文献[4]提到了计算值与实验值比较接近, 但未列出具体结果。可资间接比较的是, 文献[1]计算了液态 Na 的 $d\tau/dT$ 值, 计算值在实验值的三倍以内, 据认为计算结果还可能在实验的误差限之内。本文计算的液态 Li 表面厚度为 $2w = 3.2a_0$ 。

采用本文方法所确定的计算参数在物理上看也是较为合理的, η 和 σ 满足定义式 (32) 和极值条件 (33), 同时所得到的 η 值也恰好在合理值 0.45 左右。顺便提及, 由于 Li 的特殊性, 正如适合其他碱金属的方法不一定适合 Li 一样, 适合 Li 的方法也不一定适合于其他碱金属。

参 考 文 献

- [1] Wood D M, Stroud D. *Phys. Rev.*, 1983, B28: 4374
- [2] Mon K K, Stroud D. *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45: 817
- [3] Stroud D, Grimson M J. *J. Non-Crystalline Solids*, 1984, 68: 231
- [4] Iakubov I T, et al., *Solid State Communications*, 1985, 56: 709
- [5] Hasegawa, M Watabe M. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1982, 15: 353
- [6] Foiles S M, Ashcroft N W. *Phys. Rev.*, 1984, A30: 3136
- [7] Lai, S K. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86: 2095
- [8] Ashcroft N W. *Phys. Lett.*, 1966, 23: 48
- [9] Ashcroft N W, Stroud D. *Solid State Physics*, ed. H. Ehrenreich et al., Academic, New York, 1978, 33: 1
- [10] Allen B C. *Liquid Metals, Chemistry and Physics*, ed. S. Z. Beer, Marcel Dekker, New York, 1972: 161

CALCULATION OF THE SURFACE TENSION OF LIQUID METAL LI AND ITS TEMPERATURE DERIVATIVE

Li Shushan

(Institute of Mechanics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The surface tension of liquid metal Li and its temperature derivative are calculated using the density-functional theory within the gradient approximation^[1]. A new method for the determination of four parameters is proposed. In the method the pseudopotential parameters r_c and r_{co} , the hard-sphere diameter σ , and the hard-sphere packing fraction η are evaluated simultaneously using the experimental data of the isothermal compressibility and density of the liquid at melting point and zero pressure, the definition $\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n$, and the condition of extreme value $dF/d\eta = 0$. The resulting surface tension and its temperature derivative are in fairly good agreement with experiments.

Key words surface tension, liquid metal Li, density-functional theory