

非晶合金及合金液体的局域五次对称性

李茂枝

Five-fold local symmetries in metallic liquids and glasses

Li Mao-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176107 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176107

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176107>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶合金的离子辐照效应

[Ion irradiation of metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 178101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101>

非晶纤维的制备和力学行为

[Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers](#)

物理学报.2017, 66(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178102>

$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x$ ($x=3, 7, 12$) 块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究

[Study of \$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55-x}\text{Al}_x\$ \(\$x=3, 7, 12\$ \) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation](#)

物理学报.2014, 63(11): 118101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101>

通过 AC-HVAF 方法制备铁基非晶合金涂层的结构分析

[Structured analysis of iron-based amorphous alloy coating deposited by AC-HVAF spray](#)

物理学报.2014, 63(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.078101>

金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系

[Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses](#)

物理学报.2014, 63(5): 058101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101>

专辑: 非晶物理研究进展

非晶合金及合金液体的局域五次对称性*

李茂枝†

(中国人民大学物理系, 北京 100872)

(2017年6月1日收到; 2017年7月18日收到修改稿)

简要回顾了从20世纪30年代至今, 有关非晶合金及合金液体的局域结构五次对称性的实验、理论和模拟研究. 在简单液体的早期研究中, 人们已经意识到五次对称性在简单液体的无序结构、过冷和晶化等起着重要作用, 二十面体短程序作为五次对称性的典型代表受到了广泛关注. 自从Frank提出简单液体中二十面体短程序的结构单元, 大量的理论和实验研究已经明确在简单液体、合金液体和金属玻璃中存在局域五次对称性, 并且建立了局域五次对称性与合金液体复杂动力学行为、玻璃转变、液体-液体相变以及非晶合金的形变等统一的定量描述和物理图像, 表明了局域五次对称性作为结构参量的简单、普遍和有效性.

关键词: 非晶合金, 合金液体, 局域五次对称性

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.70.pe, 64.70.Q-

DOI: 10.7498/aps.66.176107

1 引言

探索物质的微观结构特征及其与宏观性能之间的关系一直是凝聚态物理和材料科学领域的核心科学问题. 非晶合金和合金液体的结构长程无序, 非常复杂, 现代微观结构分析和表征技术对其结构的分析能力非常有限, 也无法用现代晶体学对其认识和理解, 所以建立非晶合金和合金液体的微观结构和宏观性能的关系一直是科学难题^[1]. 难点主要体现在以下三方面: 第一, 微观结构的表征, 到目前为止, 还没有找到合适的结构参量、发展相应的理论方法来描述非晶合金和合金液体的微观结构特征^[1]; 第二, 合金液体的复杂动力学, 在快速冷却合金液体、制备非晶合金的过程中, 液体的黏度急剧增大十几个数量级, 然而, 黏度急剧变化的微观结构起源仍然是科学难题^[2-7]; 此外, 在冷却过程中, 合金液体还表现出复杂的动力学转变(dynamic crossover), 包括结构弛豫时间由Arrhenius行为转变为non-Arrhenius行为, 扩散系

数与黏度的关系由Stokes-Einstein (SE) 关系转变为Fractional SE关系, 动力学由均匀性转变为非均匀性, 这些动力学转变的微观机理仍不清楚, 它们之间的因果关系更是存在很大的争议^[7]; 这些动力学转变都发生在玻璃转变之前, 因此探索它们的微观机理及相互关系对最终理解液体的性质和玻璃转变至关重要; 第三, 非晶合金的形变机理, 非晶合金结构无序, 没有晶体中的缺陷或位错等, 非晶合金如何耗散外力作用而发生形变、其微观结构起源等仍是关键难题, 严重制约着非晶合金材料的研发和工程应用^[8-10].

到目前为止, 大量的研究试图采用原子短程序(原子团簇)来理解非晶合金和合金液体的微观结构及性能关系^[1]. 然而, 原子短程序的种类繁多, 不同非晶合金或合金液体中的短程序种类和含量也各不相同, 用原子短程序描述其微观结构及性能关系缺乏统一性和普适性, 无法给出简单、清晰的物理图像. 找到一个简单、普适的结构参量成为解决非晶合金和合金液体的结构表征难题、建立结构

* 国家自然科学基金(批准号: 51631003)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB856800)、中央高校基本科研专项资金和中国人民大学科研基金(批准号: 16XNLQ01)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: maozhili@ruc.edu.cn

与性能关系的关键^[11,12].

本文简要回顾了从20世纪30年代至今,有关合金液体和非晶合金微观结构的理论、实验和模拟研究,总结了简单液体结构的早期研究中所提出的二十面体短程序和无规密堆模型中局域五次对称性的重要性,以及80年代以来研究人员为寻找合金液体和非晶合金中的局域五次对称性在理论和实验等方面所做出的努力. 本文最后简单总结了近几年采用局域五次对称性为结构参量定量描述合金液体及非晶合金结构和性能关系的主要研究进展.

2 简单液体结构的早期研究

对液体结构的认识可以追溯到20世纪30年代,研究人员通过衍射方法或者构建模型,希望能够得到液体中分子的排列规律,从而了解液体的微观结构并解释液体的各种性质. 早在20世纪30年代, Bernal 和 Fowler^[13]研究了水和离子溶液,并认为水的结构是类似于二氧化硅中的四面体结构的混合物,根据这个结构模型,可以估算出不同温度下水的X射线衍射结构因子. 为了认识简单液体,如合金液体和惰性气体液体的微观结构, Bernal^[14]将水的四面体结构模型应用到密堆的单原子液体,试图通过配位数描述简单液体的结构. 后来, Bernal^[15]自己也认识到该模型太过人为化,并没有得到任何定量的结果. 之后的很长时间内, Bernal 的注意力更多地集中于蛋白质和病毒,还有战争. 在这期间,研究人员对液体结构的研究付出了很大的努力,形成以下三种观点. Born 和 Green^[16]从高密度气体理论出发,研究液体中分子之间的相互作用势,先考虑两个分子对,再处理三个,依次类推. 该模型不可避免地要处理非常复杂的数学公式,却无法得到非常有用的结果. 另一方面, Kirkwood 等^[17]把液体看成是具有非常多缺陷的固体,也就是从固体中抽取一部分原子,该模型也被称为液体的孔洞理论(hole theory of liquids). 当液体的密度变化不大时,一般小于相应晶体的15%,该模型能够对液体的动能和势能给出近似正确的结果. 然而,该模型不能正确描述液体的熵以及熵相关的其他性质. 第三种模型是以 Eyring^[18]为代表,他们将液体看成是由微小晶粒构成的,晶粒内部是有序的,而晶粒之间是无序

的或者存在缺陷或位错. 该模型介于上面两个模型之间.

与此同时,实验上对简单液体的研究也取得了很大的进展. 20世纪40年代, Turnbull^[19]发现不仅仅是二氧化硅和甘油,简单金属液体也可以被过冷到熔点以下较低的温度而不发生晶化. 这使得人们意识到液体结构也许跟晶体有本质的区别. X射线衍射数据表明简单液体中原子的最近邻配位数与相应晶体结构的非常接近,很容易晶化,这可能是研究人员认为简单液体不能被过冷的主要原因. 基于Turnbull的实验结果, Frank^[20]认为,这种理论解释有可能是错的. Frank考虑了12个原子同时围绕一个原子的堆垛方式,除了熟知的面心立方和六角密排堆垛方式外,还有一种堆垛方式就是正二十面体. 前两种堆垛形成了晶体元胞,具有晶体对称性,可以重复并充满整个三维空间. 对于正二十面体,该结构包含五次对称轴,不具有晶体对称性,因此不能连续扩展而充满整个三维空间. 如果采用 Lennard-Jones 两体势作为原子间相互作用势, Frank发现正二十面体的结合能比面心立方和六角密排大8.4%. 也就是说,尽管简单液体的配位数与晶体很接近,但堆垛方式可能有很大差别. 因此, Frank认为十二个原子围绕中心原子以二十面体方式堆垛形成的结构单元可能在简单液体中普遍存在,并以此来理解简单液体的过冷以及晶化的形核率. 这可能是第一次将五次对称性引入到简单液体的结构中. 后来 Bernal^[21]提出硬球无规密堆模型来研究简单液体的结构,通过几何方法研究结构特征,并发现局域五次对称性广泛分布于简单液体中. Hoare 等^[22]进一步研究了颗粒团簇的能量,发现包含上百个原子的颗粒仍然倾向于按照非晶体方式排列,如二十面体方式. 他们猜想在过冷液体中这些非晶颗粒的尺寸随温度降低而增大直到发生玻璃转变,形成几何阻挫效应,从而将五次对称性与玻璃转变联系起来.

20世纪50年代末, Bernal 重新开始关注简单液体结构的研究. Bernal^[15]对前面提到的三种液体结构模型都不满意,他认为,这些模型都做了很多的近似,但是只能解释液体的某些特定的性质. 例如,基于晶体结构的液体模型,尽管可以对能量给出很好的描述,然而由于模型中存在一定的长程有序,不能很好地符合液体的X射线衍射结果. Bernal^[21]于1959年提出了新的液体结构模型——

硬球无规密堆模型. Bernal 把构成液体的原子或分子看成大小相同的硬球, 并且硬球是不可压缩的, 即硬球如果相互不接触, 相互作用为零, 一旦接触, 势能则为无穷大. Bernal 认为简单液体的结构可看作是均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子球的聚集, 其中不包含任何晶体结构区域, 并且不存在可以容纳一个硬球的孔洞. 在该模型中, Bernal 特别关注了无规聚集的原子或者分子的近邻关系. 他从 Frank 和 Kasper^[23] 引入多面体来表征复杂合金的结构研究中得到启发, 意识到无序的单原子液体结构也可以采用类似的几何分析方法^[15]. 因此, Bernal 采用多面体方法分析无规密堆模型的原子结构, 并认为液体的性质可以通过不规则多面体的堆积来认识和理解, 而近邻多面体的无规性是液体区别于晶体的关键因素. Bernal 最初利用橡胶球和辐条构建了无规模型结构, 辐条长度在 2.75 和 4 英寸之间, 尽可能地使构建的结构无规则^[21], 如图 1 所示. Bernal 意识到分子或原子在三维空间的无规密堆与相同的球相切形成的各种多面体是一致的, 并试图通过数学和模型来描述这种无规特征.

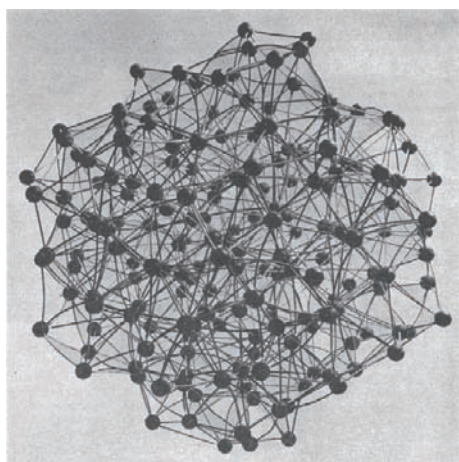


图 1 Bernal 利用橡胶球和辐条构建的无规结构模型^[21]

Fig. 1. Bernal's ball-and-spoke model of irregular structure^[21].

Bernal^[21] 利用多面体几何分析方法研究无规密堆结构, 发现了 32 种多面体, 并注意到在这些多面体中, 五边形的面占绝对主导. 这些多面体中包含 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$ 等已经很熟悉的多面体类型. 更重要的是, 他发现五边形的面分布很广, 并且认为这是硬球无规聚集的本征几何特征. 在规则的三维原子排列中, 对称性仅限于 2, 3, 4 和 6, 而五边形的排列只能出现在复

杂的无序结构中, 如合金液体. Bernal^[21] 还认为, 无规密堆与五边形的排列有着紧密关联. 但是, 由于缺乏足够的几何统计, Bernal 无法提供相应的证据. 但是, 他已经意识到五次对称性在简单液体的结构中起着非常重要的作用, 并且与液体的性质也紧密关联, 他认为简单液体中原子以五次对称的方式排列一定对应着液体的流动性.

Bernal 的无规密堆模型能详细描述简单液体中粒子的几何平均位置, 所得到的径向分布函数能与实验结果很好地吻合. 更重要的是该模型能够通过计算机模拟实现, 有效而便捷地对比真实液体和非晶体系, 并与分子动力学模拟有效衔接. 在此基础上, Bernal^[24] 还提出理想液体结构模型, 认为理想液体结构中包含五种多面体孔洞, 多面体孔洞的顶点为球心位置, 各面是等边三角形. 各种多面体靠这些三角形连接, 通常称为 Bernal 孔洞, 分别是四面体、八面体、三角棱柱、阿基米德反棱柱和四角十二面体. 在无规密堆模型中, 四面体结构占 73%. 四面体多、八面体少是非晶无序结构的重要特征. 四面体是一种短程的、局域的密堆结构. 此外, 后三种孔洞的存在阻止了任何长程序的形成. Bernal 也意识到, 即使在最无规的结构中也有可能存在由四面体相互连接构成的区域. 这些区域的密度可能比规则密排结构的要高, 但它们通常不是晶体, 而是非对称的或是包含五次对称性^[24]. 这些构型不能重复充满整个三维空间, 因此也不能作为晶体核. 这对当时理解过冷液体的形核和晶体生长等非常重要. 可以看出, Bernal 当时已经意识到简单液体结构中五次对称性的重要性.

因此, 在简单液体结构的早期研究中, 无论是 Frank 的二十面体短程序的猜想, 还是 Bernal 的无规密堆模型, 其核心内容是五次对称性. 对于二十面体短程序, 五次对称性是其本征性质. 而在无规密堆模型中, 五次对称性并不是显而易见的, 而是模型的其中一个结果, 表明了简单液体结构的几何统计性质, 并且 Bernal 已经意识到该性质与液体结构的无规性、流动性等相关联.

3 寻找简单液体中的局域五次对称性

Frank 从 13 个原子密堆形成的短程序结构出发, 猜想二十面体可能是简单液体中的结构单元. 由于二十面体短程序具有五次对称性, 能够很好地

理解金属液体过冷的微观机理, 因此研究人员一直试图从实验和理论方面证明简单液体中存在二十面体结构单元, 从而证明五次对称性的存在. 1960年, 加州理工学院 Duwez 教授等^[25]制备出金属玻璃, 也称非晶合金, 更激发了研究人员对过冷液体和金属玻璃微观结构的兴趣和广泛关注, 并希望从微观结构的演化解理解合金过冷液体的动力学性质和玻璃转变机理. 然而, 对于无序体系, 散射实验只能得到平均的结构信息, 无法获得微观结构的信息, 因此也无法明确二十面体结构单元的存在. 研究人员更多地从理论出发, 发展各种结构分析方法, 研究简单液体和合金过冷液体的微观结构特征, 寻找具有五次对称性的二十面体.

Steinhardt 等^[26,27]首先从局域结构的对称性出发, 提出了 bond-orientational order (BOO) 参数, 系统分析了面心立方、六角密堆和正二十面体结构单元的不同 BOO 所对应的数值. 考虑一个中心原子和其近邻原子组成的结构单元, 中心原子 i 与近邻原子 j 形成的键可以用球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 表示如下:

$$Q_{lm} \equiv \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^Z Y_{lm}(\theta(\mathbf{r}_{ij}), \varphi(\mathbf{r}_{ij})),$$

这里 $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, Z 代表中心原子 i 的近邻数或配位数. 由于 Q_{lm} 对于特定的 l 、不同的 m 相应的 Q_{lm} 变化较大, 通常考虑旋转不变性组合, BOO 参数可以表示为

$$Q_l = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2 \right)^{1/2}.$$

相应的三阶不变量可以表示为

$$W_l = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1+m_2+m_3=0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} Q_{lm_1} Q_{lm_2} Q_{lm_3},$$

其中 $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ 为 Wigner 3- j 符号. 归一化的三阶不变量为

$$\hat{W}_l = \frac{W_l}{\left[\sum_{l=-m}^m |Q_l|^2 \right]^{3/2}}.$$

这样, 可以计算不同结构的 BOO 参数, 从而表征这些结构单元的对称性. 图 2 给出了二十面体、面心立方、六角密排和体心立方结构单元的 Q_l , 可

以看出不同结构单元的 Q_l 不尽相同, 原则上可以通过 Q_l 值对这些结构单元加以区分.

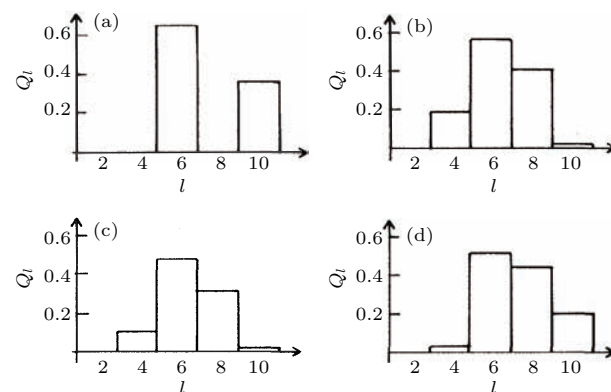


图 2 二十面体 (a)、面心立方 (b)、六角密排 (c) 和体心立方 (d) 结构的 Q_l 值, 其中 $l=2, 4, 6, 8, 10$ ^[27]

Fig. 2. Q_l ($l=2, 4, 6, 8, 10$) values of icosahedron (a), face-centered cubic structure (b), hexagonal closed-packed structure (c), and body-centered cubic structure (d), respectively^[27].

对于 fcc, bcc, hcp 和 icosahedron 而言, $\hat{W}_6$ 值分别为 -0.01316 , 0.01316 , -0.01244 和 -0.16975 . 可以看出, BOO 参数 $\hat{W}_6$ 可以将五次对称性与晶体对称性完全区分开. 因此, 该参数被广泛用来分析合金液体和金属玻璃中原子短程序的局域对称性. Steinhardt 等^[26,27]利用他们所提出的 BOO 参量分析了 Lennard-Jones (LJ) 过冷液体的键向序, 发现当温度低于熔点温度 10% 左右时, 长程键向序涨落出现, 并且以二十面体键向序为主导, 表明了过冷液体中二十面体的存在.

1987 年, Honeycutt 和 Andersen 提出了新的表征合金液体中原子的堆积方式及特征, 通常被称为 Honeycutt-Andersen (HA) 指数^[28]. HA 指数用来描述两个键对原子及其共同近邻原子之间的多体关联, 通常用 $ijkl$ 四个指标表征堆垛方式. i 表示该键对原子对是否为最近邻原子, $i=1$ 表示近邻, $i=2$ 表示非近邻, 通常只考虑两个键对原子为近邻的情况; j 表示两个键对原子共有的最近邻原子数; k 表示 j 个共有近邻原子中所形成的键对数目; l 则用来区分 ijk 指标相同、但所形成的键对方式不同的拓扑结构. 为了简单起见, 通常的分析中不区分 l 这个指标, 也就是用 ijk 三个指标来表征. 因此, 155 指数代表了这两个键对原子的 5 个共同最近邻原子形成一个五边形的环, 而 154 或者 153 指数表示在这 5 个共同最近邻原子其中两个或

三个原子之间没有成键. 此外, 166, 165, 144, 142 这些 HA 指数分别代表了晶体中的面心立方、体心立方和六角密堆结构中的键对特征. 因此, HA 指数可以表征局域原子堆垛和对称性特征, 也被用来研究液体在冷却过程中微观结构的演化以及玻璃转变机理等. Jonsson 和 Andersen^[29] 利用 HA 指数研究了 LJ 液体在玻璃转变过程中微观结构的演化, 发现随着温度的降低, 以 155 指数为代表的局域五次对称性变得越来越多, 并且通过相互贯穿或面连接的方式发生逾渗, 表明了局域五次对称性的演化与玻璃转变的关联性.

另一方面, 研究人员通过发展新的实验技术探测液体和玻璃结构中的局域五次对称性, 从而从实验上验证 Frank 的猜想, 验证液体中五次对称性的存在. 2000 年, Reichert 等^[30,31] 发展了对固液界面上液体结构敏感的 totally internally reflected X-ray 技术, 克服了当前散射实验技术的限制, 通过研究 Si(111) 表面上 Pb 液滴的结构, 观测到了 Pb 液体中的局域五次对称性. Wochner 等^[32] 发展了新的 X 射线 cross correlation analysis, 该技术能够分辨出无序体系中隐含的局域结构序. 通过研究胶体玻璃, 他们发现不同的局域对称性对应着不同的波矢值, 而这些波矢值并不对应着无序结构的结构因子峰位. 在这些局域对称性中, 分布最多的就是局域五次对称性, 从而表明在胶体玻璃中存在局域五次对称性.

除了发展新的实验表征技术和理论分析方法, 研究人员还结合常规实验表征技术和模拟方法, 寻找过冷液体和非晶合金中的二十面体短程序. Di Cicco 等^[33] 结合 X 射线吸收边数据和逆蒙特卡罗方法, 利用逆蒙特卡罗方法拟合实验数据, 得到 Cu 过冷液体的原子构型, 并采用 BOO 方法分析了 Cu 过冷液体的 $\hat{W}_6$ 分布, 从而发现在 Cu 过冷液体中有一部分局域结构是很接近于二十面体构型, 表明简单过冷液体或合金过冷液体中存在二十面体构型. Luo 等^[34] 测量了 Ni-Ag 金属玻璃的扩展 X 射线吸收精细结构和 X 射线吸收近边结构, 并通过逆蒙特卡罗方法拟合这些实验测量数据得到原子构型. 他们通过分析 NiAg 金属玻璃中共同近邻原子对, 发现 NiAg 金属玻璃中存在极高程度的二十面体短程序. 这些研究结果都表明合金过冷液体或金属玻璃中都存在一定程度的二十面体短程序.

Kelton 长期致力于合金液体中二十面体短程

序及其与玻璃转变、晶化等关联的实验研究. 2003 年 Kelton 等^[35] 采用 X 射线技术研究了静电悬浮的金属液体, 观测到了在降温过程中晶化的形核势垒与增长的二十面体短程序之间存在紧密关联. Kelton 等^[36] 还通过对比 TiZrNi 合金的单晶相, 二十面体准晶相和多四面体相的约化过冷度, 发现液体形成准晶相的过冷度较小, 表明 TiZrNi 合金过冷液体中的局域结构是二十面体短程序, 与 Frank 的猜想是一致的.

2013 年, 陈明伟研究组^[37] 通过发展埃尺度电子束衍射技术并结合计算机模拟, 观测到非晶合金中的二十面体以及其他类型的原子短程序, 发现所观测到的二十面体短程序都发生了扭曲, 从实验上给出了二十面体在非晶合金中存在的直接证据. 不仅如此, 他们还发现这些扭曲的二十面体短程序不仅仅包含五次对称性, 还包含部分 fcc 晶体对称, 并且其他类型的原子短程序也具有类似的结构特征. 该结果不仅给出了非晶合金中存在二十面体短程序的证据, 还对扭曲的二十面体短程序以及其他类型短程序的对称性特征给出了新的认识.

以上这些理论和实验结果都直接或者间接地表明在简单液体、合金液体或者非晶合金中二十面体短程序或者五次对称性的存在, 一方面验证了 Frank 的猜想, 另一方面也表明二十面体或者五次对称性在这些体系中起着非常重要的作用.

4 二十面体短程序与性能的关联

研究人员一方面通过发展实验技术和理论分析方法寻找液体和玻璃中二十面体短程序存在的证据, 从而证明合金液体和玻璃态中存在五次对称性; 另一方面, 在凝聚态物理和材料科学领域, 建立材料的结构和性能之间的关系对理解材料的物理、化学、力学性质等至关重要. 然而, 合金液体和玻璃态的结构无序, 不存在晶体结构中的原胞或晶胞, 如何描述其微观结构成为建立结构和性能关系的关键. 二十面体短程序这样一个极具代表性的微观结构单元很自然地成为人们关注的焦点, 大量的研究试图从二十面体短程序出发理解液体的动力学、力学性质、玻璃转变的结构起源以及合金玻璃形成能力的微观机理等^[1,38-50]. Ma 等在这方面做了大量系统的研究工作. 他们采用 Voronoi 空间分割法研究了各种原子短程序随温度、组分以及外力

作用的演化, 探讨了各种原子短程序与非晶合金和合金液体动力学、力学以及玻璃形成能力之间的关联性. 详见 Cheng 和 Ma^[1] 于 2010 年发表在《Prog. Mater. Sci.》的综述文章. 可以看出, 二十面体短程序在合金液体的玻璃转变、动力学演化、非晶合金的形变和晶化以及玻璃形成能力等扮演着非常重要的角色. 然而, 在表征二十面体短程序及其与性能关联的研究中, 研究人员更多地从结构短程序的角度出发, 二十面体短程序作为一类特殊的结构单元, 其几何构型和密堆性质受到更多的关注, 也更容易与非晶合金和合金液体的微观结构特征、动力学和力学等性能之间建立直观的联系. 然而, 大量的研究也表明, 除了二十面体短程序, 其他一些含量较多的原子短程序在玻璃转变、形变、玻璃形成能力等也扮演着重要的角色^[51–57]. 由于这些原子短程序构型各异, 与非晶合金和合金液体的性能关联行为也不尽相同, 如何理解各种不同原子短程序与性能的关联性并没有统一的认识. 这也是从原子短程序出发建立非晶合金和合金液体的结构和性能的关系所面临的问题和困难. 此外, 如果仅仅考虑二十面体短程序, 只能从定性上理解结构和性能的关系, 而不能建立定量描述^[58].

Ma 等^[59] 仔细分析了非晶合金中不同构型的原子短程序参与准局域软模的程度, 将不同构型的原子短程序进行分类, 那些倾向于对软模有贡献的原子短程序定义为 geometrically unfavored motifs (GUMs), 而那些对软模贡献很小的原子短程序定义为 geometrically favored clusters (GFCs). 这样, 可以通过软模将不同构型的原子短程序统一起来. 可以看出二十面体短程序和 Kasper 多面体短程序属于 GFCs, 而 GUMs 则包含了除二十面体和 Kasper 短程序之外的多种原子短程序. 这样在一定程度上解决了短程序的多样性以及与性能关联性不明确的问题. 然而, GFCs 的种类和含量随着体系的不同有明显的差异, GUMs 所包含的原子短程序类型也随体系发生变化. 因此, 从原子短程序出发所面临的问题仍然存在.

Frank^[20] 当时提出二十面体短程序, 强调的是其五次对称性的属性. Bernal^[21] 也意识到五次对称性与无序密堆之间有着密切的关联. 大量的研究表明了二十面体的重要性, 其实更本质地反映了局域五次对称性在合金液体和玻璃态中的关键作用. 从这个意义上讲, 仅仅关注二十面体短程序是不够

的, 因为除了二十面体短程序之外, 其他各种短程序也包含不同程度的五次对称性, 正如 Bernal^[21] 当年指出简单液体的多面体中, 五边形的面占绝对主导.

5 原子短程序的共同特征: 局域五次对称性

尽管合金液体和金属玻璃的微观结构包含了多种多样的原子短程序, 但是不同原子短程序有着共同的特征, 那就是都具有局域五次对称性, 只是不同原子短程序中的局域五次对称性的程度不同, 这一点可以从 BOO 参量和 HA 指数的分析中可以看出. 在 BOO 参量中, 正二十面体结构的 $\hat{W}_6$ 值是 -0.1697 , 而面心立方、体心立方等晶体结构的数值在 0 附近. 在合金液体和金属玻璃中, $\hat{W}_6$ 有着非常宽的分布^[33,37,60], 从 -0.17 到 0.15 , 表明更多的原子短程序既不是完全的晶体对称, 也不是完全的五次对称, 而是兼而有之. HA 指数考虑的一对近邻原子及其共同近邻原子的堆垛, 反映了该 HA 键对的局域对称性. 如果考虑原子短程序的中心原子和其中一个近邻原子组成的近邻原子对及其共同近邻原子, 那么原子短程序可以拆分成多个 HA 键对, 每一个键对反映了中心原子与其不同的近邻原子堆垛方式, 表明原子短程序包含了五次对称等不同类型的局域对称性. 如果说五次对称性是合金液体和玻璃态的属性, 那么除二十面体以外的原子短程序中的局域五次对称性也应该考虑进来. Voronoi 空间分割法把合金液体和金属玻璃的结构分割成以每个原子为中心的多面体, 从几何构型上对局域原子短程序进行表征和分类, 并通过 Voronoi 指数来标识 Voronoi 多面体^[61,62]. 例如二十面体短程序可以用 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 表征, 表示二十面体的 Voronoi 多面体包含 12 个五边形的面, 而没有其他类型的面. 尽管 Voronoi 多面体指数反映了该类原子短程序的局域对称性信息, 但是人们更多地从几何构型特征和短程序的角度出发去研究 Voronoi 多面体的分布及其对动力学、力学等性质的影响, 而忽略了 Voronoi 多面体的局域对称性.

事实上, 已经有研究在 Voronoi 多面体分析基础上, 考察了组成多面体的不同类型的面, 如三角形、四边形、五边形、六边形, 在玻璃转变和形变过程中的演化行为^[63,64]. 可以看出反映五次对称的

五边形的含量随温度降低而增加, 随着应变的增大而减少. 相反, 反映晶体对称的三角形、四边形和六边形的含量随温度的降低而减少, 随着应变的增大而增大, 反映了五次对称性的特殊性. 然而, 这样的分析只是反映了整个系统五次对称性的统计平均信息, 而没有更深入地分析原子短程序的局域五次对称性. 大量的实验和理论研究表明, 局域原子结构的信息更能够清晰地反映合金液体和玻璃态的结构特征、动力学非均匀性、弛豫动力学以及形变等与微观结构的关联性, 从而有助于深入理解玻璃转变、形变以及玻璃形成能力等的微观机理.

陈明伟等^[37]通过发展埃尺度电子束衍射技术观测到非晶合金中的二十面体结构都发生了扭曲, 这样的二十面体短程序不仅仅包含五次对称性, 还包含部分的fcc晶体对称. 这些结果表明了即使对于Voronoi指数为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的二十面体短程序, 在非晶合金中的构型也是多种多样, 而其共同的特征是五次对称性. 不仅如此, 其他类型的原子短程序也具有类似的结构特征: 既包含五次对称性也包含部分晶体对称性. 该实验证实了合金液体和金属玻璃结构中各种各样的原子短程序的共同特征就是局域对称性, 同时也表明了原子短程序中不同的局域对称性是几何阻挫的起源, 导致玻璃转变的发生^[37].

Xi等^[65,66]认为局域结构在玻璃的形成和性能等扮演着非常重要的角色. 除了局域结构的拓扑短程序, 局域原子对称性是另一个重要性质, 但是人们对此却没有深入的认识. 他们发现随着Co的微量掺杂, CeAlCuCo合金的玻璃形成能力迅速增强, 同时他们利用核磁共振技术观测到该金属玻璃体系中Al原子周围环境的局域原子对称性也急剧增强^[65], 表明了局域原子对称性对合金的玻璃形成能力起着非常重要的作用.

不仅在合金液体和非晶合金中, 五次对称性在颗粒物质、胶体玻璃等也广泛存在, 并且在结构阻挫、晶化、动力学变慢等起着非常关键的作用, 与液体的脆度、玻色峰等也密切相关^[67-70].

6 原子短程序中局域五次对称性的定量表征

可以看出, 局域五次对称性是合金液体和金属玻璃微观结构的本征特性, 是普遍存在的. 如果能够对原子短程序的局域五次对称性进行定量表征,

就可以从这个普适的结构参量出发探索合金液体和金属玻璃的结构与性能的关联性. Feng等提出一个简单有效的表征方法. 基于Voronoi多面体分析, Voronoi多面体可以采用其含有的三角形、四边形、五边形和六边形面的个数来表征. 这里五边形的面可以认为代表着五次对称, 而其他面则可以粗略地认为具有部分晶体对称. 对于每一种多面体, 其中五边形面的含量可以用来表征该原子短程序中的五次对称性.

首先定义Voronoi多面体中各种面的含量^[58,71]

$$f_i^k = n_i^k / \sum_{k=3,4,5,6} n_i^k, \quad (1)$$

这里 i 代表原子, n_i^k ($k = 3, 4, 5, 6$)表示原子 i 的多面体中 k 边形面的个数. 因此, Voronoi多面体中五边形的面所占的百分比为

$$f_i^5 = n_i^5 / \sum_{k=3,4,5,6} n_i^k. \quad (2)$$

根据上式, 各种类型原子短程序中的五次对称性的含量就可以定量计算. 对于晶体中FCC, BCC结构, 其Voronoi指数分别为 $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$, $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$, 因此, 局域五次对称性含量的值都为0; 而二十面体 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的局域五次对称性含量的值为1; 再如, 非晶中Voronoi指数为 $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ 的多面体, 其局域五次对称性含量的值为0.67. 根据方程(2), 能够从原子短程序的局域对称性特征上将合金液体和金属玻璃中多种多样的原子短程序统一描述出来. 此外, 合金液体或金属玻璃结构的平均五次对称性可以表示为

$$W = \sum_i f_i^5 \times P_i, \quad (3)$$

这里 P_i 表示Voronoi多面体 i 的含量. 以上对局域五次对称性的定义较简单、粗糙, 但是基本反映了局域原子短程序中的所含有的五次对称的程度, 因此可以用来探索合金液体和金属玻璃的结构与性能的关系.

Hu等^[58]发现, 合金液体的平均五次对称性在玻璃转变过程迅速增强. 不同合金液体在过冷液相区的平均五次对称性随温度的演化行为很类似, 但是在发生玻璃转变形成金属玻璃后, 不同体系中的平均局域五次对称性是不同的. 这一性质有可能与合金的玻璃形成能力密切相关. 可以看出, 玻璃形成能力越强的合金, 其金属玻璃中的平均五次对称

性越高. 局域五次对称性与玻璃形成能力的关联性还有待于进一步深入研究. 他们还建立了合金液体的黏度和结构弛豫时间与平均五次对称性之间的定量关系 [58],

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{D}{(1-W)^\delta},$$

$$\tau_\alpha = \tau_0 \exp \frac{D}{(1-W)^\delta}. \quad (4)$$

该方程与 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 方程形式上一致, 所不同的是方程 (4) 包含了一个描述五次对称性的结构参量, 建立了合金液体的结构和黏度和弛豫时间的关系, 从微观结构的演化给出了在玻璃转变过程中黏度或弛豫时间. 从图 3 中可以明显看出方程 (4) 很好地描述了不同合金液体的结构弛豫时间与平均五次对称性行为, 表明局域五次对称性参量反映了合金液体微观结构和动力学演化的本质, 具有普遍性. Lagogianni 等 [72] 将局域五次对称性与原子间相互作用势联系起来, 从而对合金液体的脆度有了新的认识.

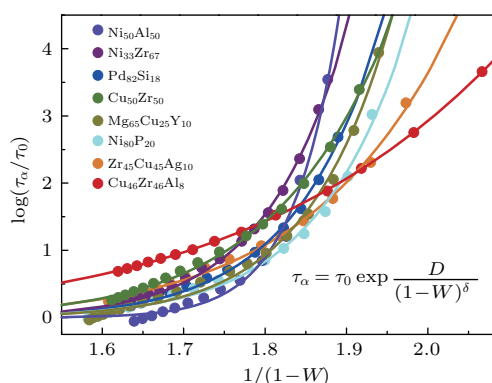


图 3 不同合金液体的结构弛豫时间与平均五次对称性的关系, 散点为分子动力学模拟结果, 实线为方程 (4) 的拟合结果 [58]

Fig. 3. Relation between structure parameter W and relaxation time. The dotted and solid curves are simulation data and the fittings with Eq. (4), respectively [58].

方程 (4) 与著名的过冷液体动力学理论——Adam-Gibbs 理论提供了微观结构的演化机理. 20 世纪 60 年代 Adam 和 Gibbs 建立了过冷液体黏度 η 与构型熵 S_c 之间的关系 $\eta = A \exp(B/TS_c)$ [73]. 根据 Adam-Gibbs 公式和方程 (4), 可以建立构型熵与合金液体平均五次对称性之间的关系: $S_c \sim (1-W)^\delta/T$. 可以看出, 当 $W \rightarrow 1$, 构型熵 S_c 将趋于 0, 这意味着理想玻璃的形成. 以上结果意味着理想玻璃结构应只具有五

次对称性, 并且其构型熵为 0. 该结果还有待于进一步的实验验证. 从以上分析可以看出, 局域结构五次对称性参量为液体的构型熵提供了清晰的物理图像和微观结构基础, 从而能够进行解析理论推导, 为实验和理论进一步探索液体动力学演化奠定了理论基础.

此外, 我们的研究还表明局域五次对称性与合金熔体中存在的具有一级相变特征的“液体-液体相变”密切相关. Xu 等 [74] 通过高温核磁共振技术观测到 $\text{La}_{50}\text{Al}_{35}\text{Ni}_{15}$ 合金液体在熔点以上温度存在的具有一级相变特征的“液体-液体相变”. 计算机模拟确认了实验结果, 并发现在相变过程中液体的密度并未发生突变, 但局域结构五次对称性却发生了突变, 表明了该“液体-液体相变”是由局域结构五次对称性为序参量的一级相变 [74]. 这也充分表明在合金液体和金属玻璃中局域结构五次对称性的本质特性, 对确定合金液体结构和动力学性质、构建液体的理论框架是极其重要的. 日本东京大学 Tanaka 教授 [75] 提出了两序参量模型, 他认为要理解液体的动力学行为、液体-液体相变以及玻璃转变机理等, 除了密度以外, 还需要一个包含局域结构对称性的序参量. Xu 等的模拟和理论分析结果确认了该两序参量模型中的局域结构对称性参量与液体的局域五次对称性相关.

以上结果都是从平均五次对称性出发理解合金液体的宏观动力学性质. 方程 (2) 定量地描述了原子短程序中的局域对称性, 因此, 还可以用局域五次对称性表征局域结构特征, 从而探索局域五次对称性与金属玻璃的结构非均匀性特征、局域化塑性形变的结构起源、合金过冷液体的动力学非均匀性以及 Stokes-Einstein (SE) 关系失效与微观结构演化的关联性 [12,71,76,77]. 其中的本质是局域五次对称性较高或较低的原子短程序倾向于聚集在一起, 产生空间关联, 形成团簇, 并且关联长度随温度的降低而增大, 从而影响合金液体和非晶合金的微观结构、动力学、力学等性质, 如图 4 所示. 可以发现与局域五次对称性相关的结构关联长度随温度的演化表现出两个特征行为, 对应的两个温度点 T_A 和 T_S 恰好与不同动力学转变温度相符合 [76]. 当温度降至 T_A , 合金液体的微观结构开始产生空间关联; 同时, 结构弛豫时间由 Arrhenius 转变为 non-Arrhenius 行为, 并且 SE 关系开始失效. 当温度降至 T_S , 微观结构的关联达到一个临界态, 此时液体动力学开始表现出非均匀性, 扩散系数和

黏度的关系开始遵从 Fractional SE 关系 [76]. 另外, 由于局域五次对称性较高的原子短程序, 与其相关的动力学也相对较慢. 相反, 局域五次对称性较低的原子短程序的动力学却相对较快, 这样合金液体的动力学在空间上分布是非均匀的. 这种非均匀性随着温度的降低而增强, 为合金过冷液体的动力学非均匀性提供了新的微观结构的演化机理 [58]. 更详细的研究进展可参阅文献 [11, 12]. 可以看出, 从局域五次对称性出发, 可以对合金液体的微观结构和复杂动力学行为、玻璃转变、非晶合金的微观结构、变形等给出统一的、简洁明了的数学描述和物理图像.

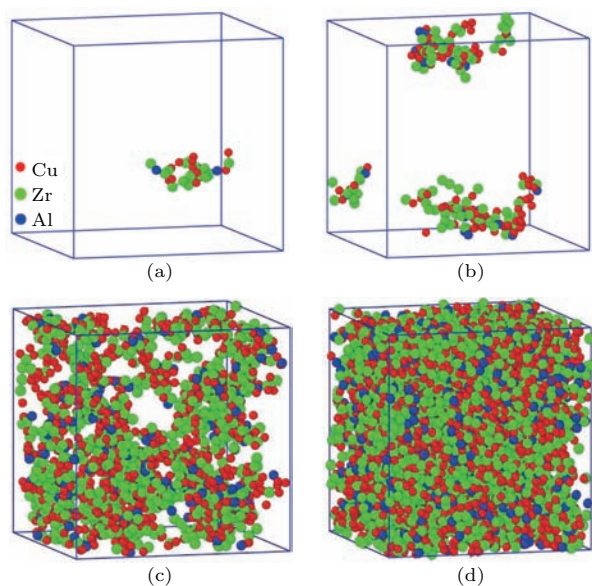


图4 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ 体系中由局域五次对称性 $f^5 \geq 0.6$ 的原子形成的最大团簇在不同温度的空间分布 (a) $2.5T_g$; (b) $2.0T_g$; (c) $1.5T_g$; (d) $0.9T_g$ ($T_g = 771$ K), 团簇包含的原子数分别为 32, 190, 1726 和 5684 [58]

Fig. 4. Snapshots of the biggest cluster formed by atoms with $f^5 \geq 0.6$ at $2.5T_g$ (a), $2.0T_g$ (b), $1.5T_g$ (c) and $0.9T_g$ (d), respectively ($T_g = 771$ K) in $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ system. The number of atoms involved in is 32, 190, 1726 and 5684 for (a)–(d), respectively [58].

7 总结与展望

综上所述, 局域五次对称性在合金液体和非晶合金中普遍存在, 是其本征性质, 在 Frank 和 Bernal 的简单液体的结构模型中也体现出了这一点. 从 Frank 的猜想至今, 大量的研究致力于证明局域五次对称性在合金液体和玻璃态的存在, 并在理论和实验方面都得到了印证. 同时, 局域五次对称性在描述液体的动力学行为、玻璃转变以及液

体-液体相变和非晶合金的形变等起着非常关键的作用, 表明了局域五次对称性的普遍性和有效性. 不仅如此, 人们可以通过调控合金液体和玻璃态的局域五次对称性的含量来改变其性质. 例如, 可以通过微量元素掺杂提高合金体系的五次对称性的含量, 提高体系的玻璃形成能力以及非晶合金的强度 [1, 65, 71, 78, 79]. 还可以通过改变温度或施加外力, 改变合金液体和玻璃态中的局域五次对称性的含量, 从而改变其性能. Wu 等还发现, 团簇的连接程度也可以改变合金液体或玻璃态局域结构的五次对称性, 从而影响系统的动力学和力学性质 [50].

要实现对合金液体和非晶合金中局域五次对称性的调控, 首先需要在实验上实现对局域五次对称性的定量测量, 这方面还存在很大的困难, 需要发展新的实验观测技术和手段, 陈明伟研究组已经取得了实质进展 [37]. 在理论方面, 还需要发展更精确的分析表征方法, 更好地描述合金液体和玻璃态的局域五次对称性. 目前的定义还很粗糙, 对局域五次对称性的描述也不精确, 还存在一定的问题.

到目前为止, 人们提出了很多描述合金液体和玻璃态的结构参量, 比如 BOO 参量 [26, 27]、HA 指数 [28]、自由体积 [80, 81]、软模 [82]、结构熵 S_2 [83]、还有局域五次对称性 [58, 71]. 在描述合金液体和非晶合金的结构与性能的关系方面, 这些结构参量各有优缺点, 系统地分析和对比这些参量之间的相关性可以帮助我们更全面地认识合金液体和非晶合金的性质, 优化结构参量, 更好地描述无序体系结构与性能的关系.

参考文献

- [1] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [2] Royall C P, Williams S R 2015 *Phys. Rep.* **560** 1
- [3] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
- [4] Andersen H C 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 6686
- [5] Roland C M 2008 *Soft Matter* **4** 2316
- [6] Mallamace F, Branca C, Corsaro C, Leone N, Spooren J, Chen S H, Stanley H E 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 22457
- [7] Ngai K 2011 *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (New York: Springer) pp1–47
- [8] Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [9] Wang W H 2012 *Prog. Mater. Sci.* **57** 487
- [10] Greer A L, Cheng Y Q, Ma E 2013 *Mater. Sci. Eng. R* **74** 71

- [11] Li M Z 2014 *J. Mater. Sci. Technol.* **30** 551
- [12] Li M Z, Peng H L, Hu Y C, Li F X, Zhang H P, Wang W H 2017 *Chin. Phys. B* **26** 016104
- [13] Bernal J D, Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515
- [14] Bernal J D 1937 *Trans. Faraday Soc.* **33** 27
- [15] Bernal J D 1964 *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **280** 299
- [16] Born M, Green H S 1946 *Proc. Roy. Soc. A* **188** 10
- [17] Kirkwood J 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 919
- [18] Eyring H 1936 *J. Chem. Phys.* **4** 283
- [19] Turnbull D 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 411
- [20] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. Lond. A* **215** 43
- [21] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
- [22] Hoare M R 1976 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279** 186
- [23] Frank F C, Kasper J S 1958 *Acta Cryst.* **11** 184
- [24] Bernal J D 1960 *Nature* **185** 68
- [25] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [26] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 1297
- [27] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 784
- [28] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [29] Jonsson H, Andersen H C 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2295
- [30] Reichert H, Klein O, Dosch H, Denk M, Honkimaki V, Lippmann T, Reiter G 2000 *Nature* **408** 839
- [31] Spaepen F 2000 *Nature* **408** 781
- [32] Wochner P, Gutt C, Autenreth T, Demmer T, Bugaev V, Ortiz A D, Duri A, Zontone F, Grubel G, Dosch H 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 11511
- [33] Cicco A D, Trapananti A, Faggioni S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 135505
- [34] Luo W K, Sheng H W, Alamgir F M, Bai J M, He J H, Ma E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 145502
- [35] Kelton K F, Lee G W, Gangopadhyay A K, Hyers R W, Rathz T J, Rogers J R, Robinson M B, Robinson D S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 195504
- [36] Lee G W, Gangopadhyay A K, Croat T K, Rathz T J, Hyers R W, Rogers J R, Kelton K F 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174107
- [37] Hirata A, Kang L J, Fujita T, Klumov B, Matsue K, Kotani M, Yavari A R, Chen M W 2013 *Science* **341** 376
- [38] Saksl K, Franz H, Jovari P, Klementiev K, Welter E, Ehnes A, Saida J, Inoue A, Jiang J Z 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3924
- [39] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [40] Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014207
- [41] Wang S Y, Wang C Z, Li M Z, Huang L, Ott R T, Kramer M J, Sordet D J, Ho K M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184204
- [42] Li M Z, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201
- [43] Shen Y T, Kim T H, Gangopadhyay A K, Kelton K F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 057801
- [44] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [45] Hao S G, Wang C Z, Li M Z, Napolitano R E, Ho K M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064203
- [46] Wang Q, Liu C T, Yang Y, Dong Y D, Lu J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 215505
- [47] Soklaski R, Nussinov Z, Markow Z, Kelton K F, Yang L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 184203
- [48] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054202
- [49] Zemp J, Celino M, Schonfeld B, Löffler J F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 144108
- [50] Wu Z W, Li F X, Huo C W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2016 *Sci. Rep.* **6** 35967
- [51] Qi D W, Wang S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 884
- [52] Sha Z D, Wu R Q, Lu Y H, Shen L, Yang M, Cai Y Q, Feng Y P, Li Y 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 043521(R)
- [53] Peng H L, Li M Z, Wang W H, Wang C Z, Ho K M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021901
- [54] Huang L, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 014108
- [55] Senkov O N, Cheng Y Q, Miracle D B, Barney E R, Hannon A C, Woodward C F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 123515
- [56] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501
- [57] Leocmach M, Tanaka H 2012 *Nature Commun.* **3** 974
- [58] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Nature Commun.* **6** 8310
- [59] Ding J, Patinet S, Falk M L, Cheng Y Q, Ma E 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 14052
- [60] Li M Z, Wang C Z, Mendelev M I, Ho K M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184202
- [61] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309
- [62] Borodin V A 1999 *Phil. Mag. A* **79** 1887
- [63] Wakeda M, Shibutani Y, Ogata S, Park J 2007 *Intermetallics* **15** 139
- [64] Lee J C, Park K W, Kim K H, Fleury E, Lee B J, Wakeda M, Shibutani Y 2007 *J. Mater. Res.* **22** 3087
- [65] Xi X K, Li L L, Zhang B, Wang W H, Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501
- [66] Sandor M T, Ke H B, Wang W H, Wu Y 2013 *J. Phys. Condens. Matter* **25** 165701
- [67] Royall C P, Williams S R, Ohtsuka T, Tanaka H 2008 *Nature Mater.* **7** 556
- [68] Li J D, Cao Y X, Xia C J, Kou B Q, Xiao X H, Fezzaa K, Wang Y J 2014 *Nat. Commun.* **5** 5014
- [69] Shintani H, Tanaka H 2008 *Nat. Mater.* **7** 870
- [70] Shintani H, Tanaka H 2006 *Nat. Phys.* **2** 200
- [71] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
- [72] Lagogianni A E, Krausser J, Evenson Z, Samwer K, Zacccone A 2016 *J. Stat. Mech.: Theor. Exp.* **8** 084001
- [73] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
- [74] Xu W, Sandor M T, Yu Y, Ke H B, Zhang H P, Li M Z, Wang W H, Liu L, Wu Y 2015 *Nature Commun.* **6** 7696
- [75] Tanaka H 2012 *Eur. Phys. J. E* **35** 113
- [76] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 205108

- [77] Gao W, Feng S D, Qi L, Zhang S L, Liu R P 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 116101
- [78] Lu Z P, Liu C T 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 3965
- [79] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540
- [80] Turnbull D, Cohen M H 1961 *J. Chem. Phys.* **34** 120
- [81] Spaepen F 1977 *Acta Metall.* **25** 407
- [82] Widmer-Cooper A, Perry H, Harrowell P, Reichman D R 2008 *Nature Phys.* **4** 711
- [83] Yang X N, Liu R, Yang M C, Wang W H, Chen K 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 238003

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Five-fold local symmetries in metallic liquids and glasses*

Li Mao-Zhi†

(Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

(Received 1 June 2017; revised manuscript received 18 July 2017)

Abstract

In this article, we review the experimental, theoretical and simulation studies on five-fold local symmetries in metallic liquids and glasses. In the early study on simple liquid structure, it has been realized that five-fold local symmetry plays a key role in irregular structures, supercooling and crystallization of simple liquids. In particular, icosahedral short-range order, representative of five-fold local symmetry, has attracted much attention. In addition, researches proposed a dense random packing model for simple liquid structure in 1959, and found a wide variety of polyhedra and absolute predominance of pentagonal faces in simple liquids, and also pointed out that pentagonal arrangements can only occur in very complex structures such as some of the alloy structures. Based on the Frank's hypothesis of icosahedral short-range order as blocking unit in a simple liquid, a lot of theoretical and experimental efforts have been made to confirm its existence in simple liquids, metallic liquids and glasses. So far, several theoretical methods have been developed for characterizing local atomic structures in simple liquids, such as bond-orientational order parameter, Honeycutt-Andersen index, and Voronoi tessellation. Although the local atomic symmetries in atomic structures in metallic liquids and glasses can be characterized by these methods and the geometries of the atomic structures in liquids and glasses have received much more attention, an atomic cluster model has been developed for establishing the structure-property relationship in metallic liquid and glass. Due to the diversity of the atomic clusters in both type and population of different metallic liquids and glasses, the atomic cluster model could not present a simple description of structure-property relationship. Based on the fundamental characteristics of metallic liquids and glasses, five-fold local symmetry, the structure-property relationship in metallic liquids and glasses, such as dynamic crossover, glass transition, liquid-liquid phase transition, and deformation can be well described in simple, quantitative and unified ways, and therefore a clear physical picture can be provided. All these studies indicate that five-fold local symmetry as a structural parameter is simple, general and effective.

Keywords: metallic glass, metallic liquid, five-fold local symmetry**PACS:** 61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.70.pe, 64.70.Q-**DOI:** 10.7498/aps.66.176107

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51631003), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB856800), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, and the Research Funds of Renmin University of China (Grant No. 16XNLQ01).

† Corresponding author. E-mail: maozhili@ruc.edu.cn