

# 液态 Ta 快凝过程中团簇的遗传及其与局域对称性的关联\*

文大东<sup>1)†</sup> 祁青华<sup>1)2)</sup> 黄欣欣<sup>1)</sup> 易洲<sup>1)</sup> 邓永和<sup>1)</sup> 田泽安<sup>3)</sup> 彭平<sup>3)</sup>

1) (湖南工程学院计算科学与电子学院, 湘潭 411104)

2) (吉首大学物理与机电工程学院, 吉首 416000)

3) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2023 年 7 月 17 日收到; 2023 年 9 月 2 日收到修改稿)

金属玻璃是液态金属在某种程度上的“冻结”, 探明液态金属的结构特征及其在快凝过程中的演化特性, 有助于理解玻璃转变和玻璃形成能力的微结构机制. 为此, 本文采用分子动力学, 模拟研究了液态金属 Ta 的快凝过程. 并用双体分布函数、最大标准团簇、遗传跟踪等方法, 对快凝 Ta 的微结构特征及其演化特性进行了表征和分析. 结果表明, 快凝金属 Ta 的原子组态是各种 Kasper 团簇及变形结构, 其中占比最高的是 Z13 Kasper 团簇. 连续遗传起始温度和阶段遗传分数均可用来表征团簇结构遗传能力的大小. 最大标准团簇的对称性可以采用局域对称性参数 (LSP) 来定量表征, 局域五次对称参数 ( $LSP_5$ ) 越大其遗传能力越强. 各类团簇在能量区间出现的频率均服从高斯分布, 其平均原子势能期望值 ( $E_{\text{exp}}^j$ ) 与  $LSP_5$  呈近似线性关系, 且  $E_{\text{exp}}^j$  随  $LSP_5$  的增大而降低. 高的局域五次对称性降低了团簇的平均原子势能, 从而增强了这类团簇的结构遗传能力.

**关键词:** 分子动力学, 团簇, 遗传, 局域对称性

**PACS:** 61.25.Mv, 61.50.Ks, 87.15.nt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231153

## 1 引言

金属玻璃作为玻璃家族的新成员<sup>[1-3]</sup>, 具有优异的力学性能、良好的耐腐蚀性和较大的弹性变形极限, 受到非晶态物理和材料科学领域的广泛关注<sup>[3-5]</sup>. 与传统的氧化物玻璃相比, 金属玻璃的形成能力非常有限, 严重制约了这类材料在工程上的应用<sup>[3]</sup>. 因此, 玻璃形成能力 (glass-forming ability, GFA) 成为非晶材料研究领域的热点科学问题<sup>[6,7]</sup>. 目前, 科技工作者已充分认识到 GFA 与熔体局域原子结构及其演化特性密切相关<sup>[8]</sup>, 尤其是二十面体短程

序 (short-range order, SRO)<sup>[9]</sup> 和中程序 (medium-range order, MRO)<sup>[10]</sup>. 然而, 并非所有金属玻璃的特征团簇都是二十面体, 如 Pd-Si 金属玻璃<sup>[11]</sup> 以双帽阿基米德反棱柱为特征, 而  $\text{Al}_{90}\text{Sm}_{10}$  金属玻璃<sup>[12]</sup> 中占主导地位的原子结构是指数为“3661”的 Voronoi 团簇. 因此, 迫切需要建立一个更具普适性和有效性的简单结构参数来表征 GFA. 近年来, 局域对称性<sup>[13-16]</sup> 被证实为研究金属玻璃形成液体动力学性质和 GFA 等问题的普适结构参数. 如采用核磁共振技术, Xi 等<sup>[16]</sup> 发现 CeAlCuCo 合金 GFA 的提高与该体系中 Al 原子周围环境的局域原子对称性的增强相关. 前期工作表明, 团簇的结构遗传是快

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51701071)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2021JJ30179, 2018JJ3100) 和湖南省教育厅科研项目 (批准号: 22A0524) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ddwen@hnu.edu.cn

凝合金的固有属性<sup>[11,17,18]</sup>, 特征团簇的结构遗传参数可以定量表征 GFA 的相对大小. 最近, Hu 等发现高局域五次对称性团簇的遗传特性与 Cu-Zr 合金熔体的脆强转变<sup>[19,20]</sup>、液-液相变<sup>[20]</sup>密切相关, 并决定合金 GFA 的大小. 因此, 探明特征团簇结构遗传性与局域对称性之间的关联, 有助于深刻理解玻璃转变和 GFA 的微结构机制<sup>[15]</sup>.

液态金属 Ta 因其能在超高冷速下制备成玻璃态<sup>[21,22]</sup>且无复杂的化学相互作用, 成为研究局域原子结构及其对称性与 GFA 关联的理想模型体系<sup>[23,24]</sup>. 例如, Zhang 等<sup>[23]</sup>采用从头算分子动力学 (*ab-initio* molecular dynamics, AIMD) 模拟系统研究了 Ta 液体和金属玻璃中的原子级结构, 发现 Ta 金属玻璃的主要多面体是缺陷二十面体. 采用经典分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟, Khmich 等<sup>[24]</sup>研究了快凝 Ta 中的 SRO 和 MRO, 并发现局域五次对称性决定了玻璃态的形成. 然而, 快凝 Ta 的局域原子结构是否仍有类似于合金体系的结构遗传性, 以及遗传能力与局域对称性有无关联等问题仍值得进一步研究. 为此, 本文采用 MD 方法, 模拟研究了液态 Ta 的快速凝固过程, 并用双体分布函数、最大标准团簇、遗传跟踪等方法对快凝 Ta 的微结构特征与演化特性进行了表征和分析, 最后讨论了快凝 Ta 的团簇结构遗传性及其与局域对称性的关联.

## 2 模拟条件与方法

采用开源 MD 模拟软件 LAMMPS<sup>[25]</sup>对液态金属 Ta 的快速凝固过程进行了模拟. 首先将 54000 个 Ta 原子随机地放入边长  $L$  为 10.34 nm 的立方盒中作为初始构型, 并施加三维周期性边界条件. 原子运动数值积分采用 Verlet 速度算法, 积分步长设为 2 fs. Ta 原子间的相互作用采用 Zhong 等<sup>[21,26]</sup>最近发展的嵌入原子势描述. 采用 NPT 系综 ( $P = 0$  Pa), 并用修正的 Nose-Hoover 方法<sup>[27]</sup>控制压力  $P$  和温度  $T$ . 首先让系统在 4000 K (注: Ta 晶体的熔点  $T_m$  约为 3290 K<sup>[21]</sup>) 等温运行 1 ns ( $10^6$  个时间步) 使之处于平衡态, 接着以  $5 \times 10^{12}$  K/s 的速度快冷至 300 K. 在此过程中, 每隔 20 K 记录一次体系原子的速度和位置信息, 以备分析系统的微结构特征与演化特性.

## 3 结果与讨论

### 3.1 平均原子势能

势能随温度演化的曲线经常被用来监测系统凝固或熔化的热力学相变过程<sup>[28]</sup>. 图 1 展示了液态 Ta 快凝过程中体系平均原子势能  $E_{\text{sys}}$  随温度  $T$  的变化关系. 由图 1 可知, 系统的  $E_{\text{sys}}$  随  $T$  连续变化, 没有出现明显的突变, 这表明液态 Ta 在快凝过程中没有发生如结晶的一级相变<sup>[29]</sup>. 从图 1 还可以看出, 在 4000—2000 K 和 1500—300 K 的两个温度区间  $E_{\text{sys}}$  随  $T$  近似线性变化, 但低温区间斜率明显变小, 这表明体系在 2000—1500 K 这温度区间内发生了玻璃转变. 通过对  $E_{\text{sys}} - T$  曲线在低温区的线性关系外推至 1500 K 以上 (图 1 的红色虚线所示), 估测出快凝 Ta 的玻璃转变温度  $T_g \approx 1640$  K. 该值略低于 Zhong 等<sup>[21]</sup> MD 模拟的结果 (1650 K), 这种差异可能是由本工作采用的冷速较低引起的.

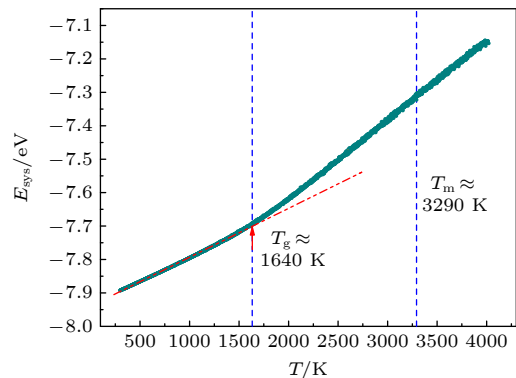


图 1 液态 Ta 快凝过程中平均原子势能  $E_{\text{sys}}$  随温度  $T$  的变化

Fig. 1. Temperature ( $T$ ) dependence of potential energy ( $E_{\text{sys}}$ ) per atom during the rapid solidification of liquid Ta.

### 3.2 双体分布函数

双体分布函数  $g(r)$  与结构因子  $S(q)$  互为 Fourier 变换, 经常被用来表征液态、晶态、非晶态系统的统计结构特征<sup>[30]</sup>. 图 2(a) 给出了 300 K Ta 快凝固体的双体分布函数  $g(r)$  曲线. 可以看出,  $g(r)$  曲线第 2 峰劈裂成了两个次峰, 表明液态 Ta 经快速凝固最终形成了玻璃态<sup>[30]</sup>, 这与  $E_{\text{sys}} - T$  曲线分析结果一致. 为了验证模拟结果的可靠性, 图 2(a) 还展示了文献<sup>[23]</sup>中 AIMD 模拟得到的  $g(r)$  结果. 可以看出, 除第 1 峰的位置略有差异外, MD 模拟的  $g(r)$

第 2 峰、第 3 峰的位置和强度都与 AIMD 模拟结果非常吻合. 本工作的  $g(r)$  第 1 峰所在位置  $r$  较小, 这可能是 MD 模拟采用的冷速比文献 [23] 中 AIMD 模拟的冷速低了一个数量级造成的. 为了与实验结果比较, 将  $g(r)$  经 Fourier 变换成结构因子  $S(q)$ , 结果发现模拟的  $S(q)$  的 3 个特征峰的位置 ( $q_1 = 2.63 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_2 = 4.47 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_3 = 5.21 \text{ \AA}^{-1}$ ) 与 X 射线衍射实验 [22] 得到的结果有着很好的对应关系 (见图 2(a)插图). 因此, 本文的 MD 模拟结果是可靠的.

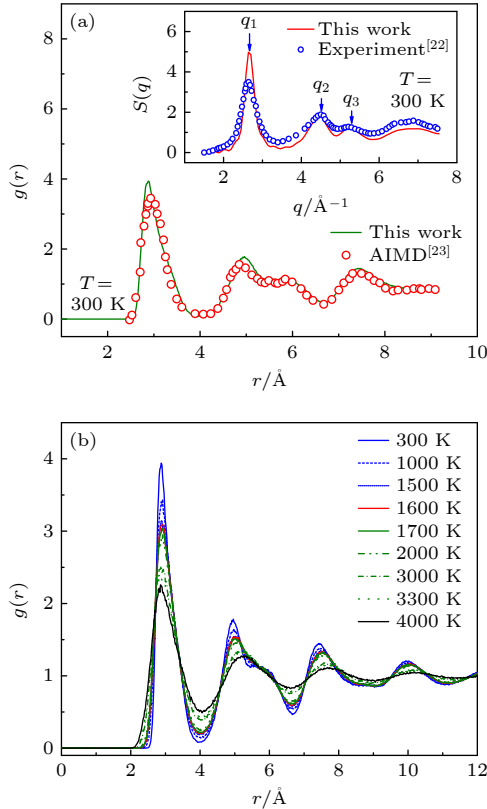


图 2 金属 Ta 系统在不同温度下的双体分布函数  $g(r)$  (a) MD 模拟与 AIMD 计算结果 [23] 的比较 ( $T = 300 \text{ K}$ ), 内插图是 MD 模拟结构因子  $S(q)$  与实验值 [22] 的比较; (b)  $g(r)$  曲线随温度  $T$  的演化

Fig. 2. The  $g(r)$  curves of metal Ta system at several selected temperatures: (a) Comparison of  $g(r)$  for Ta metallic glass at 300 K between present molecular dynamics (MD) simulation and *ab-initio* MD (AIMD) result [23]; insert is the comparison of  $S(q)$  for Ta metallic glass at 300 K between present MD simulation and experimental values [22]; (b) the evolution of  $g(r)$  curves with temperature ( $T$ ).

图 2(b) 给出了 Ta 快凝过程中  $g(r)$  随温度的演化. 可以看到, 在高于熔点的温度下 ( $T > 3290 \text{ K}$ ),  $g(r)$  的第一峰相对较矮, 而第 2 峰、第 3 峰较宽且平滑, 第 4 峰几乎消失, 呈典型的液态结构特征 [31]. 随着温度的降低,  $g(r)$  曲线的各峰变得窄而高, 尤

其是第 1 峰变得更加尖锐, 表明快凝过程中系统的 SRO 不断增强. 当温度进一步从 1600 K 降至 300 K 时,  $g(r)$  第 2 峰劈裂成两个显著的子峰, 意味着快凝 Ta 形成了玻璃态; 左侧子峰变高且向低  $r$  位置偏移, 表明 Ta 金属玻璃中的 MRO 随着温度降低而显著增强 [9].

### 3.3 原子团簇结构的识别

双体分布函数  $g(r)$  仅能给出系统原子一维统计平均结构信息, 而无法描述局域原子结构的三维空间分布特征 [31]. 因此, 这里进一步采用最大标准团簇 (largest standard cluster, LSC) [32,33] 来表征和分析液态 Ta 快速凝固过程中的原子结构特征和演化行为. 在 LSC 分析方法中, 团簇定义为由一个中心原子及其近邻原子组成的局域原子结构. 在给定的原子周围, 满足拓扑条件的最大团簇是唯一的, 称为 LSC. 在一个 LSC 中, 一对参考原子 (由中心原子和某个近邻原子组成) 及其共有近邻 (common near neighbor, CNN) 形成一个共有近邻子团簇 (common neighbor subcluster, CNS), 如图 3(a)–(c) 所示. LSC 的表达式设为  $[n_1/\text{CNS}_1, n_2/\text{CNS}_2, \dots, n_m/\text{CNS}_m]$ . 这里  $\text{CNS}_i$  表示第  $i$  种 CNS,  $n_i$  表示一个 LSC 中  $\text{CNS}_i$  的数目, 且满足壳层原子数  $Z = \sum_1^m n_i$ . LSC 分析方法能够表征各种超越最近邻的局域团簇, 且不依赖于任何预置参数. 关于 LSC 的拓扑准则和实现算法的细节, 见文献 [32]. 图 3(a) 示出了一个以编号为 O 的原子为中心, 由 1 个 S444 (即 444 共有近邻子团簇), 10 个 S555 和 2 个 S666 形成的 13 配位的 LSC (即 Z13 Kasper 团簇 [4]). Z13 团簇中的一个 S444 如图 3(b) 所示, 该 CNS 由一个参考原子对 (O-A) 和 4 个共有近邻原子组成 (原子编号分别为 B1, C1, B2, C2); 参考原子对 O-C7 和 5 个共有近邻原子 (编号 B2, C2, C6, C8, C10) 组成该团簇中的一个 S555; 参考原子对 O-B2 和 6 个共有近邻原子 (编号 A, C1, C2, C4, C6, C7) 组成该团簇中的一个 S666, 如图 3(c) 所示. 因此, 该 Z13 团簇的紧缩格式表示为  $[1/444, 10/555, 2/666]$ . 类似地,  $[12/555, 2/666]$  表示由 1 个中心和 14 个近邻原子组成 (包含 12 个 S555 和 2 个 S444) 的 Z14 Kasper 团簇 [4]. 由 12 个 S555 组成的二十面体团簇 (或 Z12 Kasper 团簇) 可表示为  $[12/555]$ , 如图 3(d) 所示. 为了方便表述, 后文将使用 Z12,

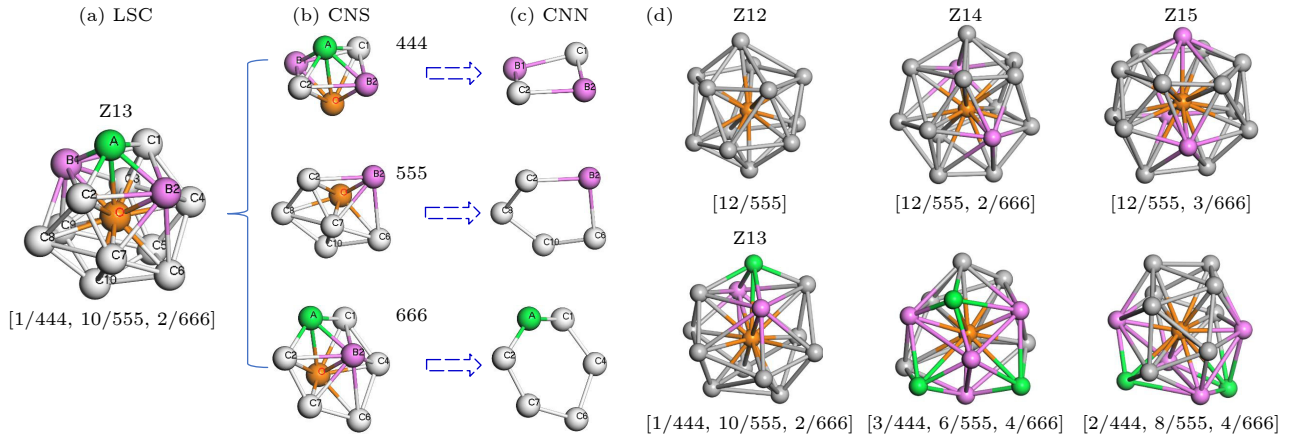


图 3 基本原子团簇表征方法和 Ta 金属玻璃中典型的团簇 (a) 最大标准团簇 (LSC) (小球上的编码用于标定原子的局域结构); (b) 共有近邻子团簇 (CNS); (c) 共有近邻 (CNN); (d) Ta 金属玻璃中典型 LSC 结构示意图. 橙色球代表团簇的中心原子; 绿色、灰色、粉色分别代表团簇中具有四次、五次和六次局域对称环境的壳层原子

Fig. 3. Characterization of basic atomic clusters and schematic diagram of typical clusters in Ta metal glass: (a) Topology of largest standard cluster (LSC) (The encoding on the ball is used to identify the local structure of atoms); (b) a common neighbor sub-cluster (CNS); (c) common near neighbor (CNN); (d) schematic diagram of typical LSC structure in Ta metal glass. The orange sphere represents the central atom of the cluster; green, gray, and pink respectively represent the coordination atoms in the cluster with fourth, fifth, and sixth local symmetric environments.

Z13, Z14, Z15 分别指代 [12/555], [1/444, 10/555, 2/666], [12/555, 2/666], [12/555, 3/666].

根据 LSC 的定义, 很容易识别金属 Ta 系统中的基本原子团簇. 统计分析发现, 当前模拟系统中 LSC 的类型超过 50 种, 但在液态 Ta 快速凝固过程中占比较高且变化显著的 LSC 却不超过 10 种. 图 4(a) 给出了 Ta 金属玻璃中典型 LSC 的数目. Ta 金属玻璃中数目较多的是 Z13 团簇和 Z12 团簇, 且 Z13 团簇的数目略高于 Z12, 这与 AIMD 模拟结果非常一致 [23]. 需要指出的是, 当冷速较低时 (高于非晶形成临界冷速), Ta 金属玻璃中的 Z12 数目将超过 Z13 并占主导 [34]. 图 4(b) 为图 4(a) 中 LSC 在系统中的比例随温度的演化. 可以看出, 在模拟初始温度 4000 K, 这些团簇的比例都非常低 (<1%), 其中 Z13, [3/444, 6/555, 4/666] 和 [2/444, 8/555, 4/666] 团簇的比例相对较高, 并随着温度 ( $T > T_m$ ) 降低缓慢升高. 随着温度从  $T_m$  冷却至  $T_g$ , 这些团簇的比例迅速增大, 其中 Z13 和 Z12 增加最为显著, 增幅分别达 3.81% 和 3.57%. 温度从  $T_g$  降至 300 K 的过程, Z13, Z12, Z14, Z15 比例增大较为显著. 其中 Z12 的比例超过了 [2/444, 8/555, 4/666] 团簇, 并在 300 K 与 Z13 接近. 这意味着正则 Kasper 团簇 [4] 共同对 Ta 金属玻璃形成起关键作用, 特别是 Z12 和 Z13. 有趣的是, 在整个冷却过程中 Z13 团簇的占比始终最高, 这意味 Z13 团簇是快凝金属 Ta 系统的特征团簇.

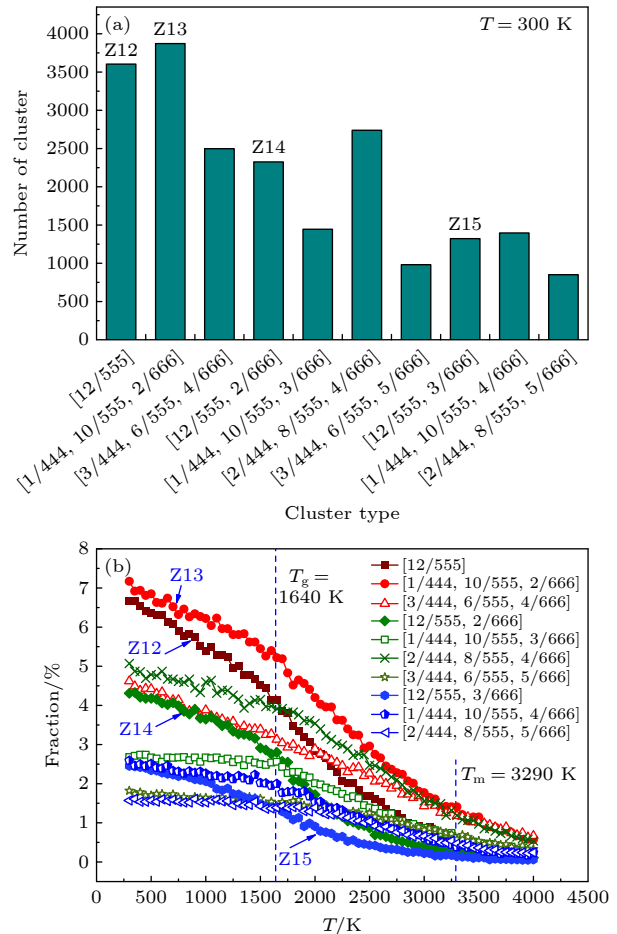


图 4 Ta 金属玻璃中典型 LSC 的数目分布 (a) 及其在系统中的占比随温度的演化 (b)

Fig. 4. Distribution of typical LSC in Ta metallic glass (a) and their evolution with temperature (b).

### 3.4 团簇的遗传特性

为了深入理解 Kasper 团簇对 Ta 金属玻璃形成的关键作用, 这里进一步分析快凝过程中 Ta 系统中典型 LSC 的结构遗传特性. 根据先前的定义 [17,18]: 当一个基本团簇从高温到低温转化为另一个具有相同中心原子的团簇时, 如果其 LSC 指数的类型和中心原子及其最近邻的编号 (identification, ID)

均保持不变, 则称该演化为完美遗传 (perfect heredity); 如果只有核心原子 ID 和 LSC 指数不变, 而部分近邻原子的 ID 发生了变化, 则转变称为核遗传 (core heredity). 很显然, 无论是完全遗传还是核遗传, 都是基本团簇的构型遗传. 从遗传持续时间上可以进一步将其分为阶段遗传 (staged heredity) 和连续遗传 (continuous heredity) [17]. 前者表示团簇的几何构型 (或 LSC 指数) 仅保持在狭窄的

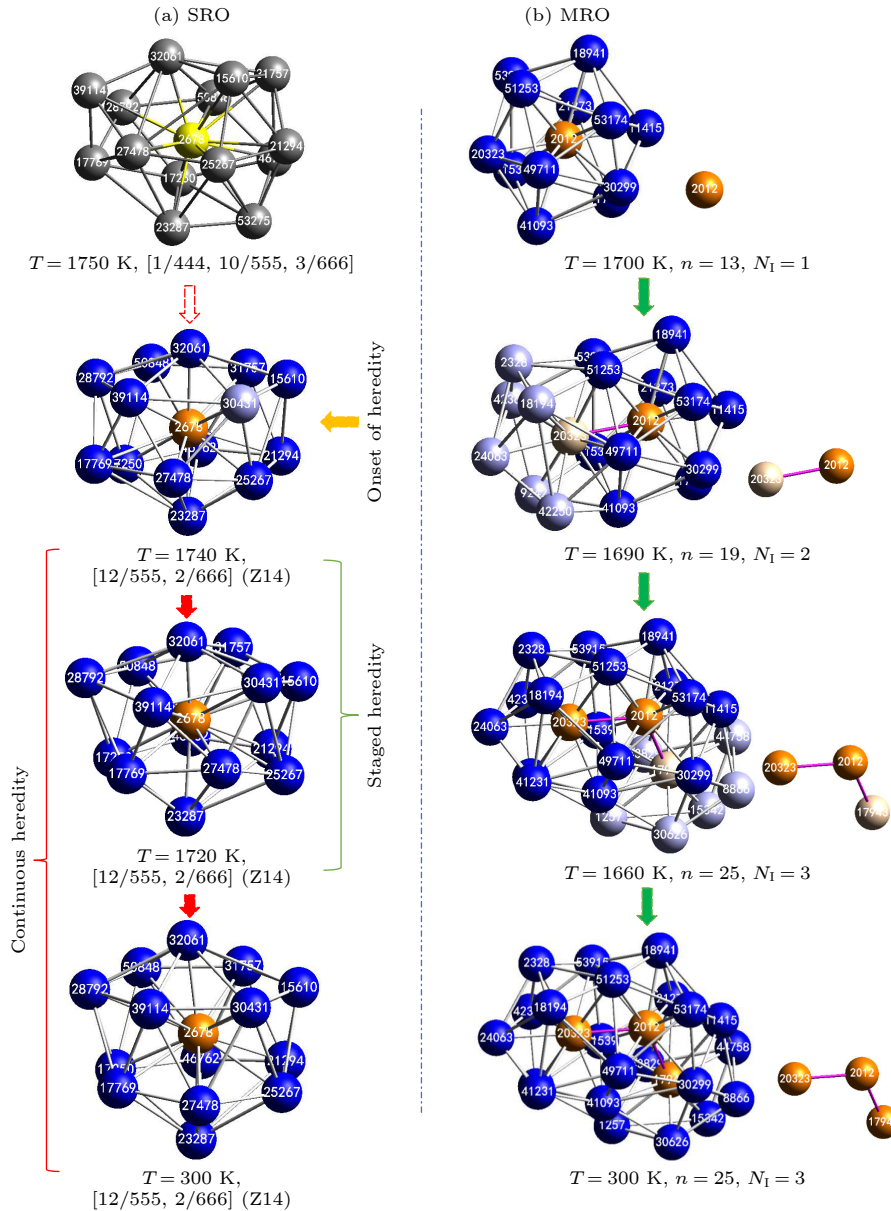


图 5 液态 Ta 快凝过程中典型 SRO 和 MRO 的遗传与演化示意图 (a) Z14 SRO 的遗传; (b) 由 Z12 形成的 MRO 的遗传与演化. 深蓝色与橙色球分别代表团簇中经遗传得到的壳层与中心原子, 浅蓝色与浅橙色分别代表团簇在演化过程中新增的壳层与中心原子,  $n$  与  $N_1$  分别表示 MRO 中的原子总数与中心数目

Fig. 5. Schematic diagram of evolution and heredity for a short-range order (SRO) and a typical medium-range order (MRO) in the rapid solidification of liquid Ta: (a) Heredity of Z14 SRO; (b) heredity and evolution of an MRO formed by Z12 basic cluster. The dark blue and orange spheres respectively represent the inherited shell and center atoms in the cluster; while the light blue and light orange represent the newly added shell and center atoms in the evolution of cluster, respectively.  $n$  and  $N_1$  represent the total number of atoms and the number of cores in MRO, respectively.

温度范围内,而后者表示某团簇可以在逐渐升高的温度下不间断地被检测到,该类团簇能够被追踪的最高温度被定义为 LSC 的遗传起始温度  $T_{\text{onset}}$ . 这意味着,在  $T_{\text{onset}}$  至少有一个 LSC 可以直接向下遗传到快凝固体的终态<sup>[17]</sup>. 作为一个例子,图 5(a) 给出了在液态金属 Ta 在快速凝固中,以编号为 2678 的原子为中心的 Z14 团簇的遗传和演化. 该 LSC 可以从 300 K 连续追踪到 1740 K 的过冷液相区,而在 1750 K 及以上温区其几何构型发生了变化,因此,该团簇的遗传起始温度  $T_{\text{onset}}$  约为 1740 K. 基于这一观点,还可以观察到一些 MRO 的遗传<sup>[17,18]</sup>. 图 5(b) 示例了一个 MRO 遗传与生长过程. 该 MRO 在 1690 K 仅有 19 个原子和 2 个中心原子(编号为 20323 和 2012),随着温度降低至 1660 K,该 MRO 在保持原有构型不变的情况下与中心原子编号为 27943 的二十面体团簇合并,生长成为原子总数  $n = 25$  和中心原子数  $N_1 = 25$  的一个较大 MRO,并将该构型保持到 300 K 的终态. 显然,1690 K 也可以视为以 20323, 2012, 27943 为中心的 MRO 的遗传起始温度. 在前期研究<sup>[17,18]</sup> 和本工作中,我们均发现 LSC 的遗传特征与其对应 MRO 的遗传特征参量变化趋势高度一致,为了方便定量分析,文中仅给出 SRO 的遗传特征参数.

前期研究表明,特征团簇的遗传起始温度可以用来评估合金的 GFA<sup>[18]</sup>,因此,首先考察基本团簇的连续遗传. 图 6(a) 给出了图 4(a) 中所列 LSC 的遗传起始温度. 可以看出, Z12, Z14, Z15 的遗传起始温度明显高于其他 LSC,其中 Z12 的遗传起始温度最高,即连续遗传能力最强. 这意味着 Kasper 团簇确实对 Ta 金属玻璃的形成起关键作用. 然而,有趣的是,尽管 Z13 团簇在液态 Ta 凝固过程中的比例一直最高(见图 4(b)),但其遗传起始温度比 Z15 团簇的还低. 这再次表明金属玻璃中特征团簇的数目只能用来量度玻璃化转变程度,而非 GFA<sup>[35]</sup>. 快凝 Ta 中 Z13 的比例很高而连续遗传能力相对较低,说明该团簇结构在不断形成的同时也在向其他类型的 LSC 转变,即 Z13 团簇是液态 Ta 玻璃化转变过程中的亚稳中间结构单元. 为了深入理解 Kasper 团簇与液态金属 Ta 玻璃形成间的关联,进一步采用遗传分数研究了图 4(a) 中所给 LSC 的阶段遗传性<sup>[18]</sup>. 阶段遗传分数定义为  $f_{\text{SH}} = N_{T_2} / N_{T_1} \times 100\%$ ,其中  $N_{T_1}$  表示  $T_1$  时 LSC

的数目,  $N_{T_2}$  表示从  $T_2 (> T_1)$  遗传至  $T_1$  温度的 LSC 的数目. 显然,  $f_{\text{SH}}$  的大小与温度区间长度  $\Delta T = T_2 - T_1$  相关. 由连续遗传分析可知, LSC 的构型遗传起始于  $T_g$  附近的过冷液相区,因此,这里主要考察  $T_g + \Delta T$  到  $T_g$  的遗传分数  $f_{\text{SH}}$ . 图 6(b) 给出了图 4(a) 中所列 LSC 的遗传分数  $f_{\text{SH}}$ ,  $\Delta T$  分别取 20 K 和 50 K. 尽管不同  $\Delta T$  会导致  $f_{\text{SH}}$  的绝对值不同,但其所反映的不同 LSC 的相对遗传能力的趋势仍然成立. 与连续遗传所给出的结果一致, Z12, Z14, Z15 的遗传分数  $f_{\text{SH}}$  显著高于其他类型的 LSC,且 Z12 的遗传分数最高. Z13 较低的阶段遗传分数  $f_{\text{SH}}$  清晰地表明其构型在 Ta 玻璃化的过程中发生了转变. 综上我们得出结论, Kasper 团簇对 Ta 金属玻璃形成起关键作用,并且连续遗传与阶段遗传揭示的 LSC 团簇遗传能力趋势一致<sup>[35]</sup>.

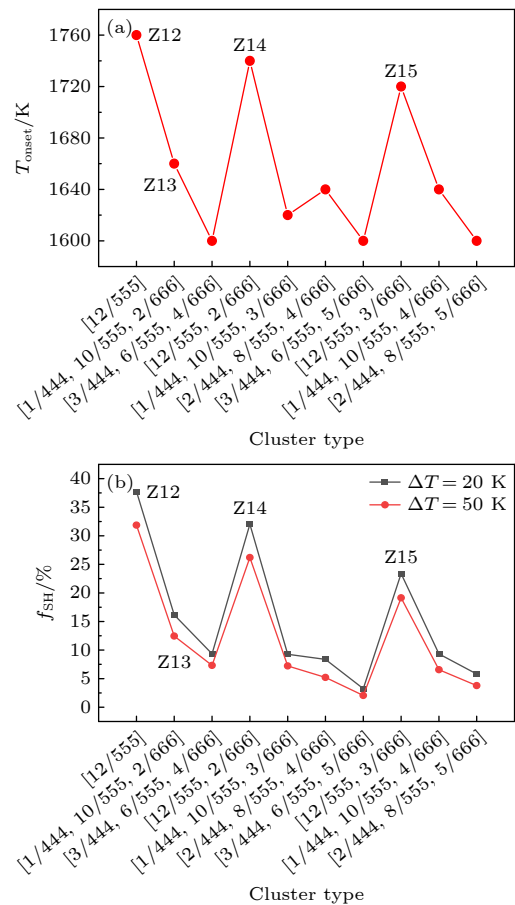


图 6 Ta 快凝过程中典型团簇的遗传起始温度与阶段遗传分数 (a) 遗传起始温度  $T_{\text{onset}}$ ; (b) 阶段遗传分数

Fig. 6. Onset temperature as well as the fraction of staged heredity of typical clusters during rapid solidification of liquid Ta: (a) The onset temperature  $T_{\text{onset}}$  of typical LSCs; (b) the fraction of staged heredity for different LSCs.

### 3.5 团簇结构遗传与局域对称性的关联

深入分析发现,上述 LSC 遗传能力差异与其包含的 CNS 的对称性(具体参见图 3(d))和数目密切相关.为了定量分析 LSC 遗传能力与 CNS 的关系,这里进一步研究了 LSC 的局域对称性<sup>[13-15]</sup>.需要说明的是,本文的局域对称性参数基于 LSC 和 CNS 定义,而非 Voronoi 多面体<sup>[13-15]</sup>.定义局域对称性参数  $LSP_i = n_i / \sum_1^m n_i$ ,其中  $n_i$  表示一个 LSC 中第  $i$  种 CNS 的数目, $m$  表示该 LSC 中 CNS 的种类.如果未作特别说明, $i = 4, 5, 6$  分别表示 444, 555, 666 子团簇(即 CNS).根据  $LSP_i$  的定义,Z12 中仅含 555 子团簇,因此其  $LSP_5$  为 1 而  $LSP_4$  和  $LSP_6$  均为 0.由于 Z14 中含 12 个 555 和 2 个 666,故其  $LSP_5$  和  $LSP_6$  分别为 0.8571 和 0.1429,而  $LSP_4$  为 0.金属玻璃 Ta 中典型 LSC 的对称性参数  $LSP_i$  见表 1 所列.

表 1 Ta 金属玻璃中典型 LSC 的局域对称性参数 LSP

Table 1. Local symmetry parameters (LSP) of typical LSC in Ta metal glass.

LSC	$LSP_4$	$LSP_5$	$LSP_6$
[12/555] (Z12)	0	1.0000	0
[1/444, 10/555, 2/666] (Z13)	0.0769	0.7692	0.1538
[3/444, 6/555, 4/666]	0.2308	0.4615	0.3076
[12/555, 2/666] (Z14)	0	0.8571	0.1429
[1/444, 10/555, 3/666]	0.0714	0.7143	0.2143
[2/444, 8/555, 4/666]	0.1429	0.5714	0.2857
[3/444, 6/555, 5/666]	0.2142	0.4286	0.3571
[12/555, 3/666] (Z15)	0	0.8000	0.2000
[1/444, 10/555, 4/666]	0.0667	0.6667	0.2667
[2/444, 8/555, 5/666]	0.1333	0.5333	0.3333

图 7(a) 进一步给出了 LSC 遗传起始温度与  $LSP_i$  的关系.可以看出,  $LSP_5$  与  $T_{\text{onset}}$  近似满足线性关系, LSC 中的  $LSP_5$  越高,即局域五次对称性越显著, LSC 的遗传起始温度越高.相反地, 444 和 666(即局域四次对称性和局域六次对称性)不利于 LSC 遗传能力的提高.随着  $LSP_4$  和  $LSP_6$  的增加, LSC 的遗传起始温度显著下降,其中  $LSP_4$  对遗传能力的影响比  $LSP_6$  更为显著.例如,尽管 Z14 含有 0.1429 的 666,但其遗传起始温度与 Z12 的  $T_{\text{onset}}$  较为接近,而 Z13 仅含 0.0769 的 444,其  $T_{\text{onset}}$  比 Z14 低 60 K 左右.图 7(b) 给出了 LSP 与 LSC 阶段遗传分数的关系.可以清楚地看到, LSC 的对称性参数 LSP 对阶段遗传分数  $f_{\text{SH}}$  的影响与

其对  $T_{\text{onset}}$  的影响几乎一样.这意味着 LSC 的局域五次对称性越显著,四次对称性越弱,其遗传能力越强.需要指出的是,这里仅从统计的角度建立了团簇结构遗传能力与局域对称性参数内在关联.这并不意味着局域对称性参数 LSP 的大小与 LSC 的遗传能力严格对应.例如, [1/444, 10/555, 4/666] 的  $LSP_5$  高于 [2/444, 8/555, 4/666] (见表 1),但是两者的遗传起始温度几乎一致(图 7(a)).因此,要全面阐明团簇结构遗传的机制,除考虑局域对称性外,还需考虑其他因素(超出本文关注范围).

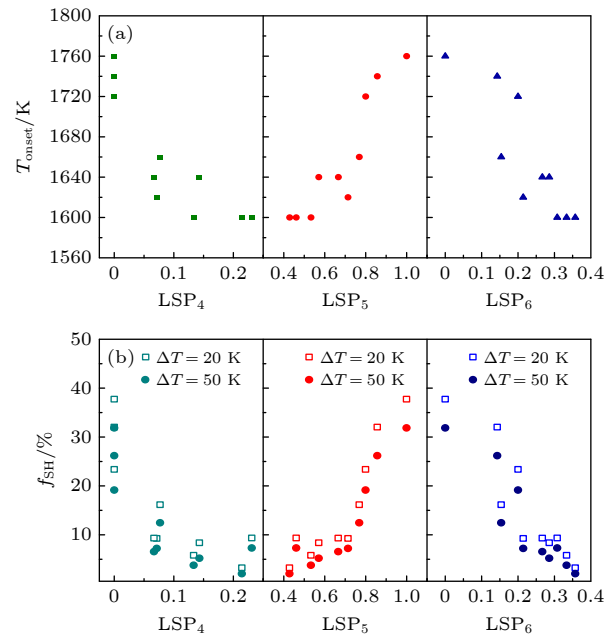


图 7 典型 LSC 遗传特性与局域对称性参数 LSP 的关系 (a) 遗传起始温度  $T_{\text{onset}}$  与 LSP 的关系; (b) 阶段遗传分数  $f_{\text{SH}}$  与 LSP 的关系

Fig. 7. Correlation of LSP with the hereditary characteristics of typical LSC: (a) The relationship between  $T_{\text{onset}}$  and LSP; (b) correlation of LSP with  $f_{\text{SH}}$ .

为了理解 LSC 的局域对称性参数对团簇遗传能力的影响.研究 LSC 的比例随平均原子势能  $E_C$  的分布  $P_j(E_C) = N_j(E_C) / \sum N_j$ ,其中  $P_j(E_C)$  表示第  $j$  种 LSC 在能量  $E_C$  附近出现的频率,  $N_j(E_C)$  表示在能量  $E_C$  附近第  $j$  类 LSC 的数目,  $\sum N_j$  表示第  $j$  类 LSC 的数目.仔细分析发现,  $P_j(E_C)$  具有高斯分布特征.为了清晰起见,图 8(a) 仅给出了 Z12 和 Z13 两种 LSC 在 300 K 金属玻璃中的  $P_j(E_C)$ .令  $\frac{\partial P_j(E_C)}{\partial E} = 0$ ,可以得到第  $j$  种 LSC 的平均原子势能期望值  $E_{\text{exp}}^j$ (参见图 8(a)).  $E_{\text{exp}}^j$  代表了  $j$  种 LSC 频率极大值对应能量或者能量统计

平均值. 为了比较不同 LSC 平均原子势能平均分布的变化, 图 8(b) 给出了 3 个特征温度的  $E_{\text{exp}}^j$ . 可以看出, LSP<sub>5</sub> 较高的 Z12, Z14, Z15 在 2000 K 以下始终具有相对较低的  $E_{\text{exp}}^j$ , 且低于系统整体的平均原子能量  $E_{\text{sys}}$ . 而 LSP<sub>5</sub> 较低的 [3/444, 6/555, 4/666] 和 [3/444, 6/555, 5/666] 团簇的  $E_{\text{exp}}^j$  明显高于其他 LSC. 随着温度降低, [3/444, 6/555, 5/666] 的  $E_{\text{exp}}^j$  甚至超过系统整体平均原子势能  $E_{\text{sys}}$ . 这意味着 LSC 中 LSP<sub>5</sub> 含量与其  $E_{\text{exp}}^j$  相关, LSP<sub>5</sub> 越大,  $E_{\text{exp}}^j$

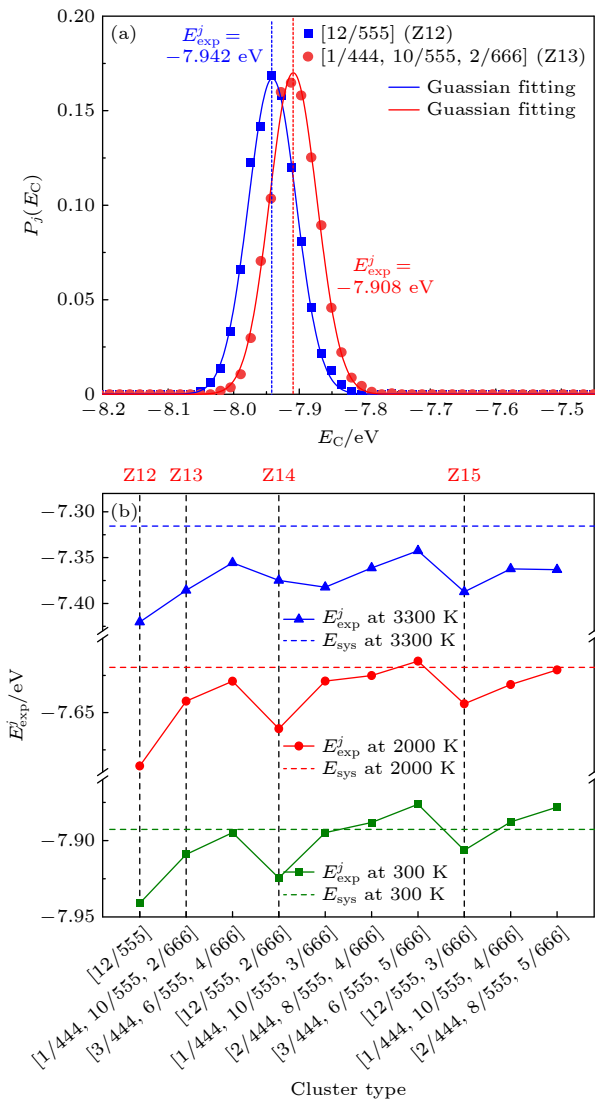


图 8 快凝 Ta 中典型 LSC 的平均原子势能 (a) Ta 金属玻璃 ( $T = 300$  K) 中 Z12 与 Z13 出现的频率  $P_j(E_C)$  随团簇平均原子势能  $E_C$  的分布; (b) 不同温度下典型 LSC 平均原子势能期望值  $E_{\text{exp}}^j$

Fig. 8. Potential energy per atom of typical LSC in rapidly solidified metal Ta: (a) The distribution of the fraction of Z12 and Z13 in Ta metallic glass with potential energy per atom  $E_C$  in LCS ( $T = 300$  K); (b) expected potential energy per atom,  $E_{\text{exp}}^j$ , for typical LSC at different temperatures.

越小, 因而遗传能力较强. 相反地, LSC 中 LSP<sub>4</sub> 和 LSP<sub>6</sub> 的含量越高其  $E_{\text{exp}}^j$  越大, 从而遗传能力较差. 我们注意到, 尽管 Z13 在各温度点的  $E_{\text{exp}}^j$  高于 Z12, 但 Z12 的比例在 Ta 快凝过程中始终低于 Z13 (见图 4(b)). 该反常现象可以用 Ostwald 分步规则来理解<sup>[36]</sup>: 一个不稳定的系统并不一定直接转变成热力学上最稳定的相态, 而可以先形成与初始的不稳定相最接近的相态. 即 Z13 可以看成是无序液体结构和 Z12 的中间相态单元, 因为 Z13 在各温度点的  $E_{\text{exp}}^j$  更接近系统整体的平均原子能量  $E_{\text{sys}}$ .

图 9 进一步给出了  $E_{\text{exp}}^j$  与局域对称性参数 LSP 的关系. 不难看出, 在不同温度下  $E_{\text{exp}}^j$  与 LSP 始终保持近似线性关系. 其中 LSP<sub>4</sub> 和 LSP<sub>6</sub> 越大, LSC 的  $E_{\text{exp}}^j$  越高. 而增大 LSP<sub>5</sub> 有利于  $E_{\text{exp}}^j$  的降低. 因此, 要提高 LSC 遗传能力, 尽量增加 LSP<sub>5</sub> 含量相对较高 LSC 的比例<sup>[15]</sup>. 团簇高的遗传能力可以归因于其大的局域五次对称性参数降低了团簇的  $E_{\text{exp}}^j$ . 这些发现对通过调节液态单原子金属或合金的对称性来提高 GFA 具有指导意义<sup>[15]</sup>. 该结论在玻璃合金中是否仍然成立, 值得进一步研究确定. 需要再次强调的是, 本文主要目标是采用统计的方法建立起团簇结构遗传能力与局域对称性之间的内在关联. 有关液态 Ta 玻璃转变过程中结构演化的微观机制, 将在后续工作中进一步报道.

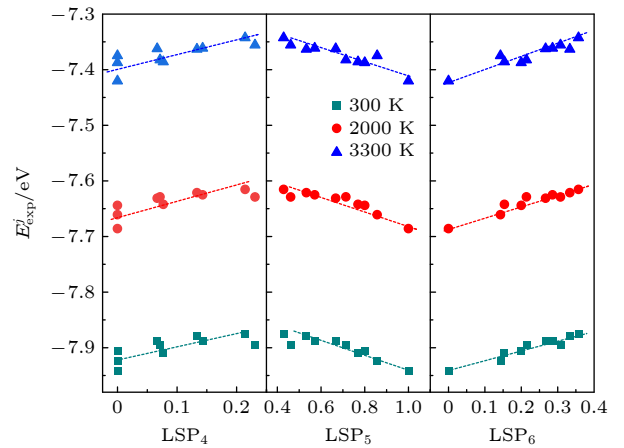


图 9  $E_{\text{exp}}^j$  与局域对称性参数 LSP 的关系

Fig. 9. Relationship between  $E_{\text{exp}}^j$  and the local symmetry parameter LSP.

## 4 结论

液态 Ta 快速凝固过程中占比最高的原子组态是 Z13 Kasper 团簇. 然而, 遗传能力最强的局

域原子结构是 Z12 Kasper 团簇, 这一点与 Cu-Zr, Cu-Zr-Al 等金属玻璃类似. 连续遗传起始温度和阶段遗传分数所揭示的团簇遗传能力趋势几乎完全一致. 团簇的遗传能力与 LSC 的局域对称性参数 LSP 密切相关, 局域五次对称性有利于遗传能力的增强, 而局域四次和六次对称性均不利于团簇的遗传. 各类 LSC 平均原子势能的期望值  $E_{\text{exp}}^j$  与 LSC 局域对称性参数 LSP 呈近似线性关系, 且  $LSP_5$  越大  $E_{\text{exp}}^j$  越低. 因此, 团簇高的遗传能力可以归因于该类 LSC 大的局域五次对称性参数 LSP 降低了团簇的  $E_{\text{exp}}^j$ . 这些发现对通过调节液态单原子金属或合金的局域对称性来提高 GFA 具有指导意义.

## 参考文献

- [1] Wu Y, Liu X J, Lu Z P 2022 *Physics* **51** 691 (in Chinese) [吴渊, 刘雄军, 吕昭平 2022 *物理* **51** 691]
- [2] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 *物理学进展* **33** 177]
- [3] Wang W H 2022 *Chin. J. Nat.* **44** 173 (in Chinese) [汪卫华 2022 *自然杂志* **44** 173]
- [4] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [5] Louzguine-Luzgin D V, Miracle D B, Inoue A 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 1008
- [6] Wei G Y, Cui J Z, Wang W, Guo X X, Ren J L, Wang W H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 055601
- [7] Li J F, Li W 2022 *Acta Metall. Sin.* **58** 457 (in Chinese) [李金富, 李伟 2022 *金属学报* **58** 457]
- [8] Wang F R, Zhang H P, Li M Z 2018 *J. Alloys Compd.* **763** 392
- [9] 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
- [10] Zhang F, Ji M, Fang X W, Sun Y, Wang C Z, Mendeleev M I, Kramer M J, Napolitano R E, Ho K M 2014 *Acta Mater.* **81** 337
- [11] Gao M, Deng Y H, Wen D D, Tian Z A, Zhao H P, Peng P 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 046401 (in Chinese) [高明, 邓永和, 文大东, 田泽安, 赵鹤平, 彭平 2020 *物理学报* **69** 046401]
- [12] Sandor M T, Ke H B, Wang W H, Wu Y 2013 *J. Phys. Condens. Matter.* **25** 165701
- [13] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
- [14] Hu Y C, Li F X, Li M Z, Bai H Y, Wang W H 2015 *Nat. Commun.* **6** 8310
- [15] Li M Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176107 (in Chinese) [李茂枝 2017 *物理学报* **66** 176107]
- [16] Xi X K, Li L L, Zhang B, Wang W H, Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501
- [17] Wen D D, Deng Y H, Gao M, Tian Z A 2021 *Chin. Phys. B* **30** 076101
- [18] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Li W, Liu R S 2015 *J. Non-Cryst. Solids* **427** 199
- [19] Chu W, Shang J X, Yin K B, Ren N N, Hu L N, Zhao Y B, Dong B S 2020 *Acta Mater.* **196** 690
- [20] Zhai X T, Li X, Wang Z, Hu L N, Song K K, Tian Z A, Yue Y Z 2022 *Acta Mater.* **239** 118246
- [21] Zhong L, Wang J W, Sheng H W, Zhang Z, Mao S X 2014 *Nature* **512** 177
- [22] Zhao R, Jiang H Y, Luo P, Sun Y T, Li Z A, Wu W W, Shen L Q, Liu M, Zhao S F, Wen P, Zhang Q H, Gu L, Bai H Y, Wang W H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 131903
- [23] Zhang J C, Chen C, Pei Q X, Wan Q, Zhang W X, Sha Z D 2015 *Mater. Des.* **77** 1
- [24] Khmich A, Sbiaai K, Hasnaoui A 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **510** 81
- [25] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [26] <https://sites.google.com/site/eampotentials/Ta> [2020-5-4]
- [27] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4177
- [28] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Song W J, Liu K X 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 074502
- [29] Zhang Y, Mattern N, Eckert J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053520
- [30] Wang J C, Guo C, Zhang Q, Tang S, Li J J, Wang Z J 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 204 (in Chinese) [王锦程, 郭灿, 张琪, 唐赛, 李俊杰, 王志军 2018 *金属学报* **54** 204]
- [31] Wen D D, Deng Y H, Dai X Y, Tian Z A, Peng P 2019 *Philos. Mag.* **99** 2904
- [32] Tian Z A, Liu R S, Dong K J, Yu A B 2011 *Europhys. Lett.* **96** 36001
- [33] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [34] Wen D D, Deng Y H, Su Y F, Tian Z A 2020 *Mod. Phys. Lett. B* **34** 2050316.
- [35] Deng Y H, Wen D D, Li Y, Peng P 2018 *Philos. Mag.* **20** 1
- [36] Ostwald W 1897 *Z. Phys. Chem.* **22** 289

# Heredity of clusters in liquid Ta rapid solidification process and its correlation with local symmetry\*

Wen Da-Dong<sup>1)†</sup> Qi Qing-Hua<sup>1)2)</sup> Huang Xin-Xin<sup>1)</sup> Yi Zhou<sup>1)</sup>  
Deng Yong-He<sup>1)</sup> Tian Ze-An<sup>3)</sup> Peng Ping<sup>3)</sup>

1) (*School of Computational Science and Electronics, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China*)

2) (*School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

( Received 17 July 2023; revised manuscript received 2 September 2023 )

## Abstract

Metallic glass (MG) has received intensive attention in the fields of amorphous physics and materials science, owing to its excellent mechanical properties, good corrosion resistance, and large elastic deformation limit. Comparing with traditional oxide glass, the limited glass-forming ability (GFA) seriously restricts the application of MG in engineering. Therefore, the GFA has been a hot scientific issue in the field of amorphous material research. Recently, scientists have fully realized that GFA is closely related to the local atomic structure in liquid as well as its evolution features. Since the MG is called the “freezing” liquid, exploring the correlation of local atomic structures between liquid phase and solid phase under rapid solidification conditions is helpful in understanding the microstructural mechanism of GFA. Therefore, the rapid solidification process of liquid Ta is investigated via molecular dynamics simulation. The pair correlation function (PDF), the largest standard cluster (LSC), and the reverse atomic trajectory tracking methods are used to characterize and analyze the microstructure and its evolution during the rapid solidification of liquid Ta. The results show that the local atomic configurations of the rapidly solidified Ta are various Kasper clusters as well as their distorted configurations, among of which [1/444, 10/555, 2/666] deformed icosahedron (or Z13 cluster) accounts for the highest proportion. The trend of hereditary ability of clusters revealed by the onset temperature of continuous heredity is consistent well with that by the fraction of staged heredity. The geometric symmetry of clusters can be quantitatively characterized by using the local symmetry parameter (LSP). The hereditary ability of clusters is closely related to their LSP. The local five-fold symmetry is beneficial to enhancing hereditary ability, while local four- and six-fold symmetry are disadvantageous for that. The probability of clusters with the same LSC index emerging in the energy range follows the Gaussian distribution, and the expected average atomic potential energy  $E_{\text{exp}}^j$  is almost linearly related to the LSP, and  $E_{\text{exp}}^j$  decreases with the increase of LSP<sub>5</sub>. The high local five-fold symmetry reduces the average atomic potential energy of LSC, thereby enhancing its configurational heredity. These findings have guiding significance in improving GFA through regulating the local symmetry of liquid monatomic metals or alloys.

**Keywords:** molecular dynamics, clusters, heredity, local symmetry

**PACS:** 61.25.Mv, 61.50.Ks, 87.15.nt

**DOI:** 10.7498/aps.72.20231153

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51701071), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2021JJ30179, 2018JJ3100), and the Education Department Project of Hunan Province, China (Grant No. 22A0524).

† Corresponding author. E-mail: [ddwen@hnu.edu.cn](mailto:ddwen@hnu.edu.cn)

液态Ta快凝过程中团簇的遗传及其与局域对称性的关联

文大东 祁青华 黄欣欣 易洲 邓永和 田泽安 彭平

**Heredity of clusters in liquid Ta rapid solidification process and its correlation with local symmetry**

Wen Da-Dong Qi Qing-Hua Huang Xin-Xin Yi Zhou Deng Yong-He Tian Ze-An Peng Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 246101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231153

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231153>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

快凝Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub>合金原子团簇的演化特性及遗传机制

Evolution characteristics and hereditary mechanisms of clusters in rapidly solidified Pd<sub>82</sub>Si<sub>18</sub> alloy

物理学报. 2020, 69(4): 046401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190970>

难熔金属钒熔化行为的局域原子结构模拟与分析

Simulation and analysis of melting behavior of local atomic structure of refractory metals vanadium

物理学报. 2020, 69(20): 203601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200185>

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

钨空位捕获氢及其解离过程的分子动力学

Molecular dynamics study of trapping and detraping process of hydrogen in tungsten vacancy

物理学报. 2019, 68(24): 240201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190701>

锆铌合金的特殊准随机结构模型的分子动力学研究

Molecular dynamics study of special quasirandom structure of Zr-Nb alloys

物理学报. 2021, 70(3): 033103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201407>