



液态金属铜 Cu 凝固过程中团簇结构的形成以及成核生长特性的模拟

易学华

(嘉应学院 物理与光信息科技学院, 梅州 514015)

摘 要: 采用分子动力学方法和 Quantum Sutton-Chen 多体势, 对 2 万个液态金属铜(Cu)原子在两个不同冷速凝固过程中其微观团簇结构的形成特性以及晶体的成核生长进行模拟。运用双体分布函数、Honeycutt-Andersen(HA)键型指数法、原子团类型指数法(CTIM-2)和可视化分析等方法, 对凝固过程中微观结构转变和原子团簇的微观结构演变特性进行分析。结果表明: 冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 时, 系统形成以 1421、1422 键型或由这两种键型构成的面心立方(FCC)(12 0 0 0 12 0)和六角密集(HCP)基本原子团(12 0 0 0 6 6)为主体的晶体结构; 尤其是由 1421 键型构成的面心立方(12 0 0 0 12 0)基本原子团在晶体生长和对微观结构演变的影响占主导地位。两种冷却速度下的结晶温度分别为 673 K 和 773 K, 即冷却速度越慢, 结晶温度越高; 系统最终形成了由 FCC 和 HCP 组成的混合晶体结构, 但以 FCC 晶体结构为主; FCC(12 0 0 0 12 0)基本原子团在慢速低温时具有较好的遗传特性, 基本原子团之间很容易连接在一起构成较大的纳米级大团簇结构。

关键词: 液态金属 Cu; 分子动力学模拟; Q-SC 多体势; 微观结构演变; 成核; 生长

中图分类号: TG111.4; O561

文献标志码: A

Simulation of cluster structures formation and nucleation-growth characteristic during solidification processes of liquid metal Cu

YI Xue-hua

(School of Physics and Optical Information Sciences, Jiaying University, Meizhou 514015, China)

Abstract: A simulation study was performed on the formation properties of micro-cluster structures and nucleation and growth of crystals during solidification process of 20000 liquid metal Cu atoms at two different cooling rates by adopting the molecular dynamics method and Quantum Sutton-Chen multi-body potential. The pair distribution function, the bond-type index method of Honeycutt-Andersen(HA), cluster-type index method(CTIM-2)and visualization analysis were used to analyze and study the transition of microstructures and evolution properties of micro-cluster configurations during solidification process. The results show that the crystal structures form mainly with the 1421 and 1422 bond-types or the FCC(12 0 0 0 12 0) basic cluster, and the HCP(12 0 0 0 6 6) basic cluster being composed of the two bond-types at the cooling rates of 4.0×10^{12} K/s and 2.0×10^{12} K/s. Especially, the FCC(12 0 0 0 12 0) basic clusters consisting of 1421 bond-type occupy a dominant position in crystal-growth and the effect of microstructures evolution. Meanwhile, it has been found that the temperatures of crystallization are 673 K and 773 K under two cooling rates, respectively. Namely, the lower the cooling speed is, the higher the crystal temperature is, and finally the system forms the crystal and amorphous mixed coexistence structures of FCC and HCP, but the FCC crystal structures is major. When the cooling rates and temperature are lower, the FCC(12 0 0 0 12 0) basic cluster possesses better genetic characteristic, and the basic clusters are easier to form bigger nano-cluster structure by bonding together.

Key words: liquid metal Cu; molecular dynamics simulation; Q-SC multi-body potential; microstructure evolution; nucleation; growth

受具体实验条件的限制,对金属熔体凝固过程中晶体成核生长和微观结构的精确测定尚比较困难。但近年来,随着计算机技术的快速发展,采用分子动力学方法对液态金属凝固过程中微观结构演变机理和转变规律的模拟研究变得十分活跃^[1-3],可以获得目前在实验上尚无法得到的有关微观结构演变信息,特别是晶化过程中成核生长和纳米团簇结构的形成与演变特性,这对寻找材料凝固的最佳工艺以获得更好的材料性能具有重要的理论和实际指导意义,为材料的合理设计和改性提供科学依据。

迄今为止,已将分子动力学这一物理概念和物理图像都十分清晰的方法应用于对液态金属凝固过程中微观结构演变规律和特性的模拟研究,并取得许多重要的研究成果^[4-9]。同时,在晶体生长和团簇结构的形成与演变中的信息已逐渐引起了广泛的研究和讨论^[10-16]。研究者采用的模型势有 EAM 势^[5-6, 8]、TB 势^[1]和 FS 势^[9]等,从不同的侧面对 500 至 5000 个液态金属 Cu 原子的凝固过程进行微观结构转变特性研究;ZHOU 等^[11]采用了由 WANG 发展的扩展非局域模型势理论对 Pb 的原子团簇结构形成和生长的动力学机制进行了相关的研究,这些模拟研究的结果都有其互补性。但这些都尚未涉及到用 Quantum Sutton-Chen 多体势对金属 Cu 凝固形成晶态时原子团簇结构演变特性与规律及晶体生长的演变机理进行较为详细的研究。尤其值得注意的是:金属 Cu 在慢速凝固成晶体时,系统是以面心立方(FCC)结构为主体,同时夹杂着一定量的六角密集(HCP)结构,而他们都未能用(12 0 0 0 12 0)(FCC)和(12 0 0 0 6 6)(HCP)这两种基本原子团构成的原子团簇来描述和表征金属 Cu 的这种晶体结构属性。

为此,本文作者在原有研究工作^[16-18]的基础上,继续采用 Quantum Sutton-Chen(Q-SC)多体势,对 2 万个液态金属铜(Cu)原子在两个较慢冷却速率下的凝固过程进行模拟研究,并采用双体分布函数、键型指数法(HA)^[19]、原子团类型指数法(CTIM-2)^[2, 20]和可视化分析等方法,对凝固过程中原子的微观结构演变信息和团簇结构演变特性进行更为深入的研究。

1 模拟计算的条件与方法

原子间相互作用势是分子动力学模拟的基础,其准确性直接影响到计算结果的正确性。本文作者所采用的原子间相互作用势是与实验符合得较好的 Quantum Sutton-Chen 多体势^[21],模拟计算的条件为:

将 20000 个原子置于一立方体盒中,施加周期性边界条件,系统的总能量(U_{tot})按照 Quantum Sutton-chen (Q-SC)多体势^[22]有

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} D_{ij} V(r_{ij}) - C_i D_{ii} \rho_i^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1)$$

式中: U_i 代表第 i 个分子的能量; C_i 是一个无量纲的参量; D_{ij} 和 D_{ii} 为原子 i 和 j 以及 i 和 i 的总能量, meV; r_{ij} 是两原子 i 与 j 之间的距离; $V(r_{ij})$ 是原子 i 与 j 之间的双体排斥势, 即

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^n \quad (2)$$

ρ_i 是与 i 原子相关的局域能量密度, 可表示为

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^m \quad (3)$$

式中: α_{ij} 为一个任意长度参量。

这个势的截止距离为 22.0 a.u.。模拟计算从 1773 K 开始(Cu 的熔点为 1356 K),首先让系统在 1773 K 等温运行 500 步,使之处于平衡态(根据系统的能量变化程度来判断系统是否处于平衡态)。然后,再让系统按 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 这两个速率冷却至所拟定的温度 1673、1573、1473、1373、1273、1173、1073、973、873、773、673、573、473、373、273、173 K,在每个温度点再让系统等温运行 400 步,以测量该系统的结构组态。然后再用双体分布函数、Honeycutt-Andersen(HA)键型指数法^[18]、原子团类型指数(CTIM-2)^[2, 20, 23]、原子平均总能量等方法来进行微观结构分析,进一步总结探讨及弄清其晶体成核生长和微观结构的演变机制。

2 模拟结果与分析

2.1 双体分布函数分析

由于系统中原子的双体分布函数 $g(r)$ 与 X 射线衍射实验得到的结构因子 $S(q)$ 互为 Fourier 变换,因而,广泛用来描述液态、非晶态和晶态结构等体系的结构特征。首先考察由上述模拟所得到两个冷却速率下在该系统的双体分布函数 $g(r)$,发现这两个冷速在 1573 K 温度时所得到的 $g(r)$ 模拟结果与由 WASEDA^[24]所给出的实验结果符合得较好,如图 1 所示。这就意味着本文作者所用的 Quantum Sutton-Chen 多体势能比较

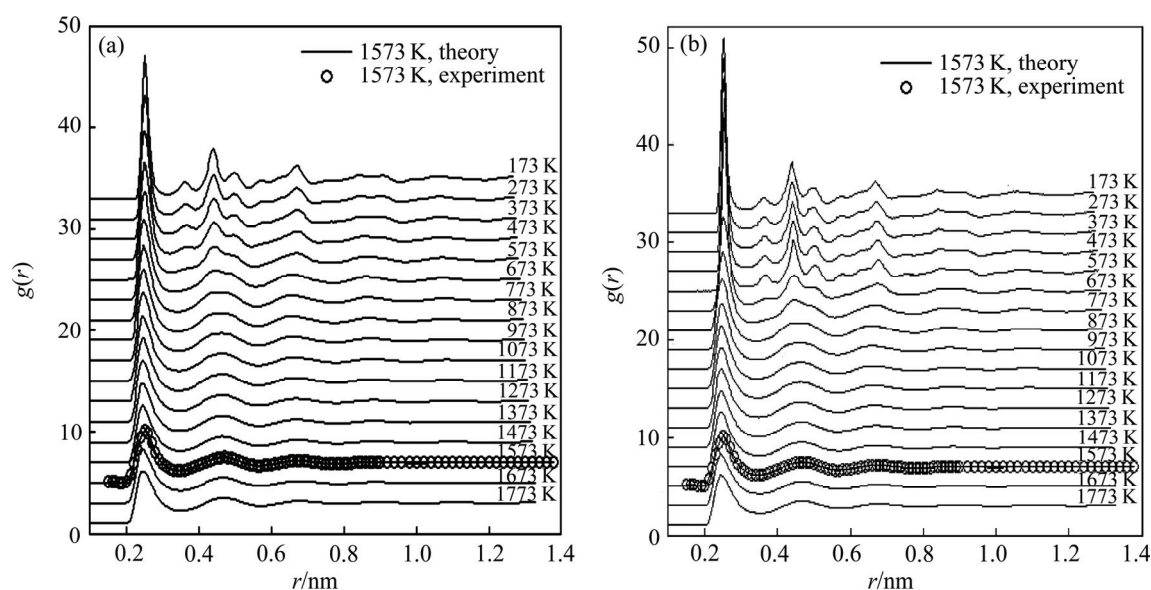


图 1 液态金属 Cu 在 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 冷却速率下的双体分布函数

Fig. 1 Pair distribution function of liquid metal Cu at cooling rate of 4.0×10^{12} K/s(a) and 2.0×10^{12} K/s(b)

成功地反映了系统在由液态金属冷却形成晶态微观结构方面的客观物理本质,因而,由此获得的其他有关微观结构信息的模拟结果也具有相当的可信度。

从图 1 中可发现:随着温度的降低,第一峰逐渐变高变锐,但图 1(b)比图 1(a)变得更加尖锐,这表明随着冷却速率的降低,每个原子第一近邻原子的数目越来越多,系统内部相邻原子成键几率越来越大,系统的有序度逐渐加强,晶体结构越明显。从图 1(a)中还可发现,当温度降到 673 K 时, $g(r)$ 曲线的第二峰开始出现劈裂,第一峰与第二峰之间及第二峰与第三峰之间开始出现一个小峰,但这个峰不很明显,这表明在冷速为 4.0×10^{12} K/s 时,体系从 673 K 时开始出现结晶现象,说明此冷却速率下的结晶温度为 673 K;当降到 173 K 时,第二峰前后出现许多小峰,说明结晶现象比较明显,这与本文作者前期研究的 5 万个铜原子在相同速率时得到的结果相一致^[6]。而当系统以 2.0×10^{12} K/s 速率冷却时,从 773 K 开始,第二峰和第三峰前后就出现了小峰,随着温度的降低,第二峰后面小峰越来越多,越来越明显,这正是晶体结构的重要特征之一,说明此冷却速率下的结晶温度为 773 K。这些结果与后面的键型分析、团簇结构分析结果相一致。通过对双体分布函数 $g(r)$ 分析,发现冷却速率越低,其系统的结晶温度越高,表明冷却速率对金属凝固过程中微观结构特性有着显著的影响。

2.2 键型指数分析

由于双体分布函数 $g(r)$ 中只能描述系统中原子的近邻、远邻原子的数量分布,而不能反映体系中原子

短程排布的几何特点。HA 键型指数法是目前对液态、非晶态和晶态体系原子结构组态及其相互转变过程中微观结构演化特点的一种有效方法。当用 HA 键型指数法来描述局域原子结构组态时,在典型的液态或非晶态中,以 1551、1541 和 1431 键型的大量存在为特征;而对于相应的各种晶体结构,面心立方(FCC)晶体则以 1421(12 个)键型的存在为特征;六角密集(HCP)晶体则以 1421(6 个)和 1422(6 个)键型的存在为特征;体心立方(BCC)则以 1441(6 个)和 1661(8 个)键型的存在为特征;菱面体结构以 1331、1321、1311 和 1301 键型的存在为特征。

图 2 所示为不同冷却速率下各键型随温度的变化。从图 2(a)和(b)可以看出,在 1373 K 附近,几种主要键型(如 1551、1441、1431、1421、1422 和 1311)有一个较明显的变化(图 2 中 1311 键型所占的比例代表 1301、1311、1321 及 1331 键型之和),说明系统此时有一个相变,即开始由液态向过冷态转变。当系统的温度降到 673 K 时,表征晶体结构的 1422 和 1421 键型突然增加,尤其是表征面心立方(FCC)晶体的 1421 键型增加最为迅猛;到 173 K 时,1422 和 1421 两键型分别达到 15.72% 和 50.22%,在系统中处于主导地位,如图 2(a)所示。这就说明液态金属 Cu 在以 4.0×10^{12} K/s 速率冷却凝固过程中,系统最终形成以面心立方晶体(12 个 1421 键型)为主,同时夹杂着一一定的六角密集(HCP)晶体;但对于冷却速率为 2.0×10^{12} K/s 情况,如图 2(b)所示。当系统温度降到 773 K 时,1421 和 1422 两键型开始明显增加,特别是 1421 键型增加更为显著,这表明系统从 773 K 就开始结晶,并

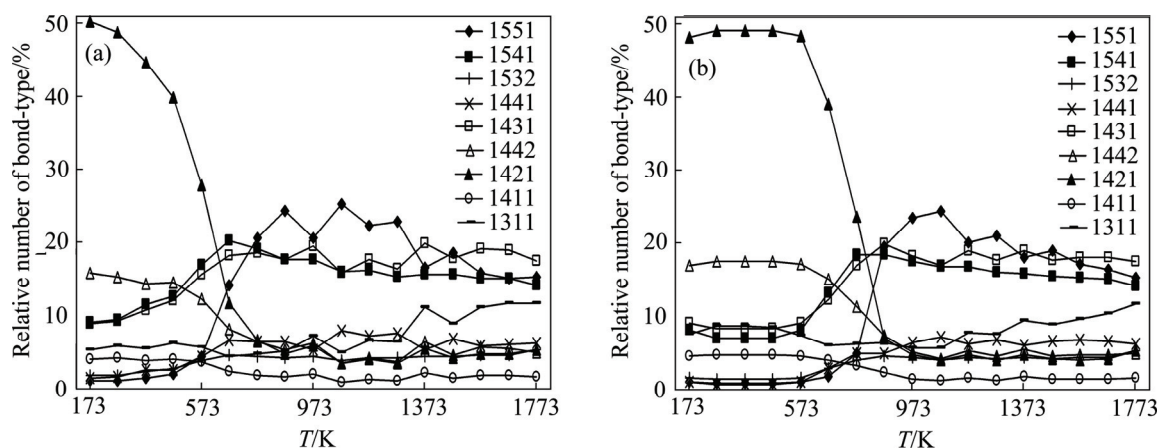


图 2 冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 时各键型相对数随温度的变化

Fig. 2 Change of bond-types with temperature at cooling rate of 4.0×10^{12} K/s(a) and 2.0×10^{12} K/s(b)

在终态时, 1421 键型的比例占绝对优势, 达 48.03%, 而 1422 占 16.89%。说明在 2.0×10^{12} K/s 的冷却速率下, 液态金属 Cu 最终形成了 FCC 和 HCP 的混合晶体结构, 但 FCC 晶体结构占主导地位, 这个结果与 4.0×10^{12} K/s 冷速下所得到的结果是一致的。但值得注意的是: 对于冷却速率为 2.0×10^{12} K/s, 在降到 573 K 至 173 K 温度范围时, 1421 和 1422 键对的变化很小, 处于一个稳定的阶段, 其他各键型在这温度范围内的变化也是很小。而当冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 时, 在结晶过程中(673~173 K), 系统各键型的比例变化较大, 尤其是 1421 键型, 从 673 K 的 11.71% 增加到 173 K 时的 50.22%, 这正是两个冷却速率的一个明显不同之处。在这两个冷却速率下, 表征菱面体结构的 1321、1311 和 1301 键型相对数在整个降温过程中呈减少趋势, 其总数由 1773 K 的 11.61% 分别减为 173 K 时的 5.47% 和 7.57%。从以上键型分析可以得出: 对于慢速 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 冷却过程中, 在结晶温度以下, 随温度的降低, 1421 和 1422 两种键型数目明显增加, 尤其是 1421 键型的增加最为明显。但在结晶温度之上, 表征液态和非晶态无序结构特征的 1551、1541、1532、1431 键型之和处于绝对优势。另外, 所有的键型在 673 K 和 773 K 发生突变, 说明系统在该温度范围下发生了相变, 即由过冷液态开始向晶态转变, 也就是说这两个冷却速度的结晶温度分别是 673 K 和 773 K。由此也可以发现: 冷却速率越慢, 结晶温度越高, 这与作者前面研究 500 个原子的结果^[17]是一致的, 也与准静冷过程 Cu 形成 FCC 结构的实验事实相一致。

2.3 团簇结构分析

由于 HA 键型指数法难以清晰地描述各种不同类

型的原子团簇结构。为了比较清晰且直观地表征各种类型的原子团簇结构, 这里进一步采用在 QI 等^[25]的基础上已经建立起来的“新的原子团簇指数法(又称 CTIM-2 法)”来分析研究晶体的微观结构信息。

CTIM 法是采用 4 个指数(N 、 n_1 、 n_2 、 n_3)来描述每一种基本原子团(基本原子团定义见文献[26]), 其中 N 表示(与中心原子)组成原子团的原子数目(又称配位数); n_1 、 n_2 、 n_3 分别表示成键原子与中心原子组成 1441、1551 和 1661 键型的数目。CTIM-2 法是在 CTIM^[13, 20, 24]的工作基础上增加两个数码, 依次表示与中心原子形成 1421 和 1422 键型的数目, 构成一个由 6 个数码组成的基本原子团描述体系, 从而更好地反映出系统中与 1421 和 1422 键型有关的原子团簇, 尤其是能清晰地表示出 FCC 和 HCP 基本原子团, 这对于本文作者研究凝固过程形成以面心立方(FCC)和六角立方(HCP)为主体的晶体结构具有非常深远的意义。根据模拟计算的结果, 当用 CTIM-2 来描述时, 二十面体(Icosahedron)基本原子团用(12 0 12 0 0 0)表示, 即基本原子团是由 12 个近邻原子与中心原子组成, 这 12 个近邻原子与中心原子只形成 1551 键型, 与中心原子形成 1421 和 1422 键的则没有, 如图 3(a)所示, 中心原子编号为 16008 的二十面体基本原子团(12 0 12 0 0 0); 而 FCC 基本原子团用(12 0 0 0 12 0)表示, 如图 3(b)所示, 中心原子编号为 18205 的 FCC 基本原子团(12 0 0 0 12 0), 即 FCC 基本原子团是由 12 个近邻原子与中心原子构成, 这 12 个近邻原子与中心原子只形成 1421 键型。同理, HCP 基本原子团则用(12 0 0 0 6 6)表示(如图 3(c)), 中心原子编号为 19981 的 HCP 基本原子团(12 0 0 0 6 6), 即 HCP 基本原子团是由 12 个近邻原子与中心原子构成, 其中 6 个与中心原子构成 1421 键, 6 个与中心原子构成 1422 键。

图 4 所示为冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 时几种主要的基本原子团与温度的变化关系。虽然在整个凝固过程中所出现的基本原子团类型有 60 种之多,但这里只列出 5 种主要的基本原子团,因其它基本原子团在凝固过程中出现的数目较少。从图 4 中明显可见,在这两个冷却速率下,在 1773~873 K 温度区间范围内,系统的面心立方(FCC)(12 0 0 0 12 0)和六角密集(HCP)(12 0 0 0 6 6)基本原子团数目都为零或几乎为零。对于冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 情况,从 673 K 起,系统的 FCC 和 HCP 基本原子团开始明显增加,分别为 103 个和 35 个,当降到 173 K 时,分别增加到 4693 个和 1103 个, FCC 基本原子团占总原子团的比例达到 80.66%, HCP 基本原子团占总原子团的比例为 19%,这就说明系统此时形成以面心立方(12 0 0 0 12 0)原子团为主,同时夹杂着一一定量的六角密集

(12 0 0 0 6 6)基本原子团的晶体结构,同时,表明此冷却速率下的结晶温度为 673 K。

而对于系统在以 2.0×10^{12} K/s 速率冷却时,在 773 K 以上,描述晶体结构的(12 0 0 0 12 0)、(12 0 0 0 6 6)及(14 6 0 8 0 0)原子团几乎没有,如图 4(b)所示。从 773 K 开始,体系的 FCC 和 HCP 基本原子团数目开始猛增,到 573 K 时分别达到 4184 个和 1094 个,分别占总原子团数目的 79%和 20.65%,说明此时系统几乎全部是由面心立方和六角密集构成,但面心立方占主导地位。随后在 473 K 至 173 K 之间,(12 0 0 0 12 0)、(12 0 0 0 6 6)及(14 6 0 8 0 0)基本原子团的数目基本保持不变,说明在以 2.0×10^{12} K/s 速率冷却时,系统从 773 K 就开始结晶,到 473 K 时,系统已全部凝固成稳定的晶体结构。综上分析,以 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 速率冷却时,系统最终都凝固成以面心

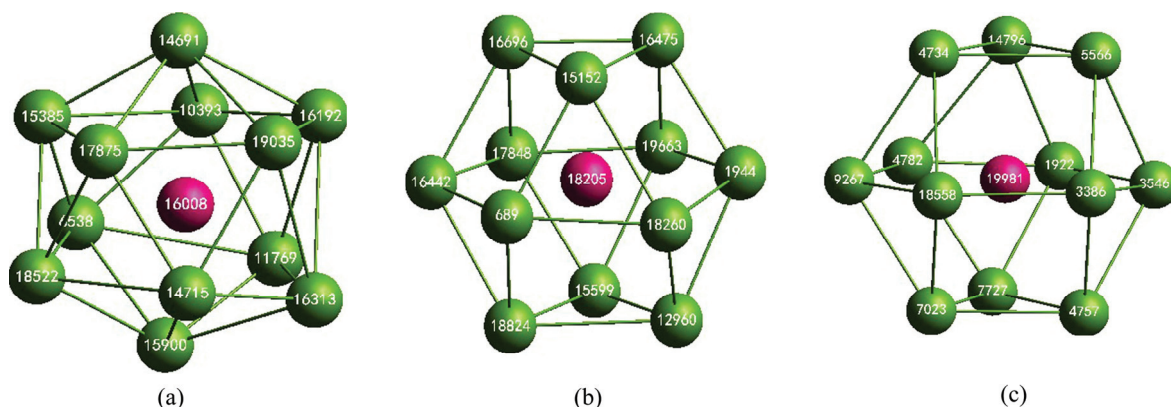


图 3 系统中基本原子团结构图

Fig. 3 Structural schematics of basic clusters in system: (a) Icosahedron cluster (12 0 12 0 0 0) with center atom of 16008; (b) FCC cluster (12 0 0 0 12 0) with center atom of 18205; (c) HCP cluster (12 0 0 0 6 6) with center atom of 19981

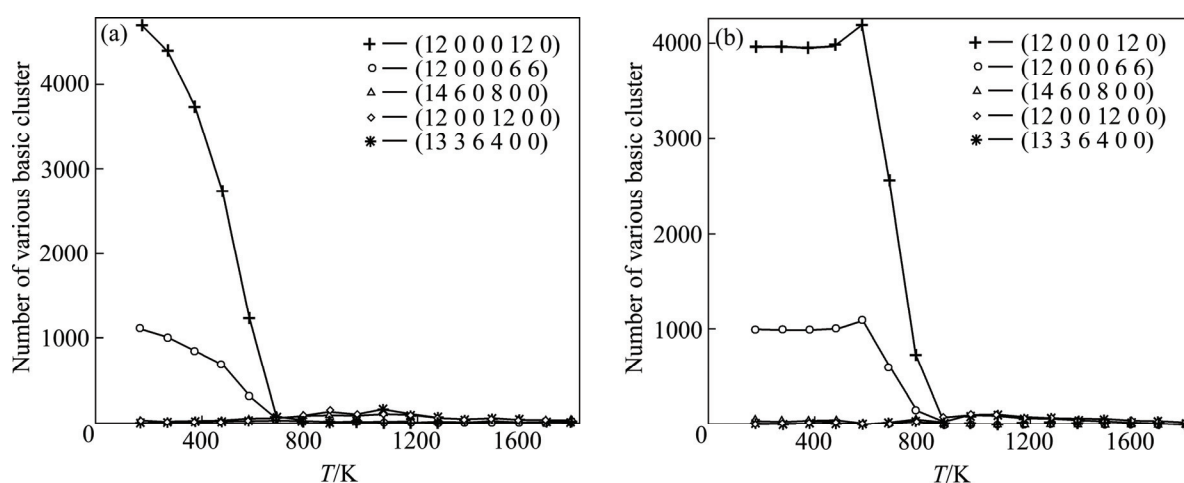


图 4 不同冷却速率下基本原子团数目随温度的变化

Fig. 4 Change of basic primary clusters number with temperatures at different cooling rates: (a) 4.0×10^{12} K/s; (b) 2.0×10^{12} K/s

立方(12 0 0 0 12 0)晶体结构为主,同时存在一定量的六角密集(12 0 0 0 6 6)基本原子团的晶体结构,而结晶温度分别为 673 K 和 773 K,这与前面的双体分布函数与键型分析所得到的结果相一致。

2.4 原子团簇结构可视化分析

为了更加直观地反映液态金属 Cu 凝固过程中形成晶体时原子排布的总体情况,采用可视化方法清晰地展现了冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 时在 173 K 温度下 20000 个原子在立方体盒子中的排列分布情况和体系原子总体分布 2D(1 1 1)截面示意图,如图 5 所示。其中图 5(a)是由 4693 个面心立方(12 0 0 0 12 0)、1103 个六角密集(12 0 0 0 6 6)、14 个体心立方(14 6 0 8 0 0)及 8 个截角十面体(tDh)(12 0 2 0 0 10)基本原子团组成的具有多个纳米级原子团簇结构的晶体。由 5(b)图可见,系统在 173 K 时原子排列得相当致密均匀有序,说明系统已形成了由多块比较完美的 FCC 晶体结构与一定量的 HCP 晶体结构相互紧密结合的混合晶体。

图 6 所示为 173 K 时包含 1564 个 Cu 原子由 FCC 多面体构成的最大纳米级团簇结构示意图。从图 6 中可看出,各原子排列得井然有序,呈现出长程有序的层状结构,且这个团簇全是由面心立方基本原子团构成的。从图中还可看出,几乎所有原子之间都是双线

或多线相互纽结连接在一起,因而,原子之间连接得就更为紧密,团簇突出的角隅比较少,这样的团簇也比较稳定,也是典型的晶体结构特征。

每个基本原子团必须有一个原子作为核心,一个大的原子团簇,既可以是一个基本原子团为核心按一定规则不断长大而成,也可以由若干个基本原子团相互结合而成,这样就形成一个纳米级团簇,以此团簇作为核心,即晶核,构成更大的晶胞,这便是晶体成核生长的基本过程与特性^[27]。

在金属凝固过程中,团簇的稳定性不仅与构成团簇的基本原子团类型有关,还与中心原子类型以及中心原子之间的连接方式有关。由于(12 0 0 0 12 0)和(12 0 0 0 6 6)基本原子团能量较低并且在慢冷低温下具有较好的遗传特性,基本原子团之间很容易连接在一起形成更大的团簇。从图 4 明显可见,在 673 K 和 773 K 以上,(12 0 0 0 12 0)和(12 0 0 0 6 6)以及其他基本原子团数目都比较少,表明团簇处于不断解离和再聚集的不稳定状态;随着温度的降低,其它基本原子团逐渐消失,而具有遗传性的(12 0 0 0 12 0)和(12 0 0 0 6 6)基本原子团数目急剧增加,这就是在低温段(12 0 0 0 12 0)和(12 0 0 0 6 6)基本原子团具有较高遗传性是其具有较大数目的根源,这也进一步说明了在 173 K 时能够形成像如图 6 所示包含由 1564 个 Cu 原子构成的面心立方 FCC (12 0 0 0 12 0)纳米级大团簇

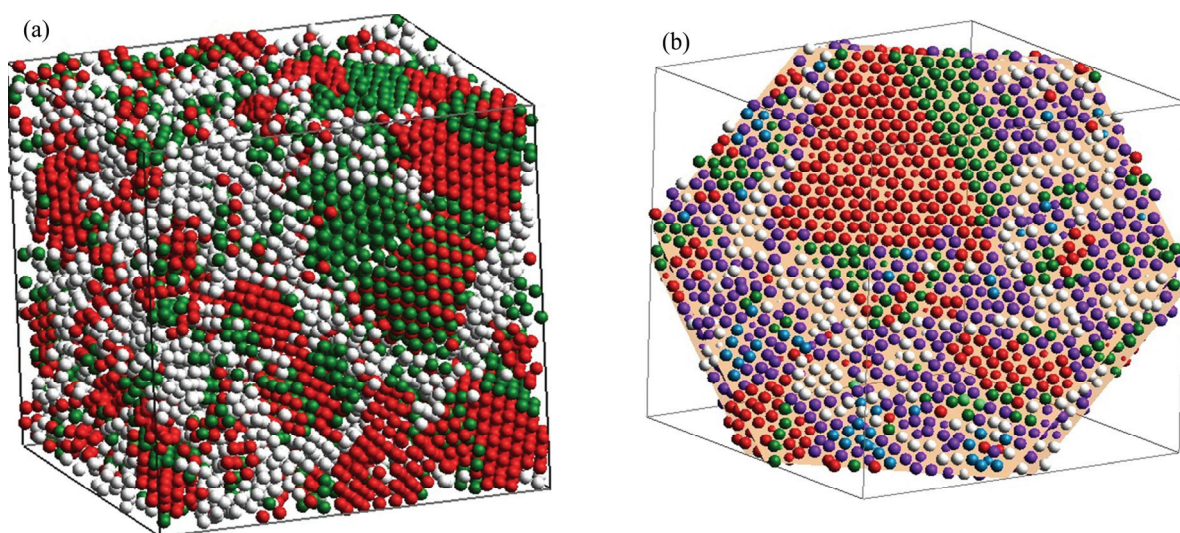


图 5 体系 2 万个原子在 173 K 时包含 5818 个基本原子团结构示意图

Fig. 5 Schematic diagrams of structural configuration containing 5818 basic clusters for 20000 atoms in system at 173 K: (a) Atoms distribution in cubic box (white represents five fold symmetrical atoms including icosahedron and clusters containing 1551 bond-types, red represents atoms forming FCC polyhedron, green represents atoms forming HCP polyhedron); (b) 2D(1 1 1) cross section for whole atoms (blue represents atoms forming BCC polyhedron, purple represents atoms forming other polyhedron except for five fold symmetrical atoms, FCC, HCP and BCC polyhedron.)

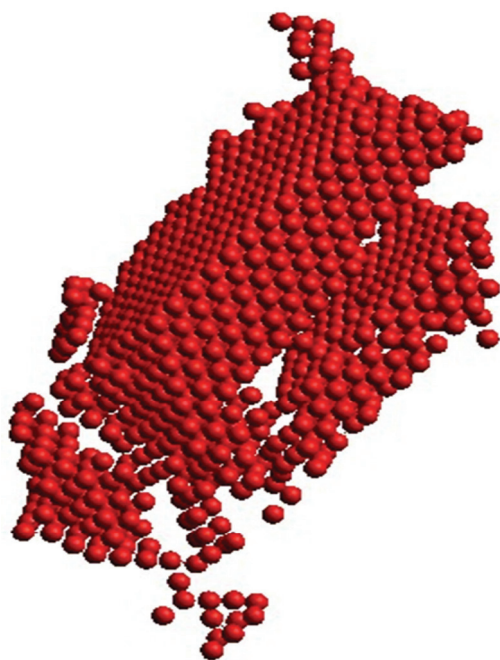


图 6 173 K 时包含 1564 个 Cu 原子由 FCC 多面体构成的纳米级大团簇结构图

Fig. 6 Structural schematics of larger nano-cluster consisting of FCC polyhedron with 1564 Cu atoms at 173 K

结构的原因。

3 结论

1) 模拟中得到的双体分布函数 $g(r)$ 曲线在 1573 K 时与实验结果符合得相当好, 从而可以说明用 Q-SC 多体势能很好地描述液态金属 Cu 凝固过程中的微观结构变化特性, 能客观地反映系统微观结构变化的客观物理本质。

2) 液态金属 Cu 以冷却速率为 4.0×10^{12} K/s 和 2.0×10^{12} K/s 冷却时都形成晶体结构。通过对双体分布函数、键指数类型和基本原子团簇结构的分析, 得出其结晶转变温度分别为 673 K 和 773 K 左右, 且冷却速率越慢, 结晶转变温度越高。

3) 当系统为慢速冷却时, 对凝固过程中微观结构演变起关键作用的是 1421 和 1422 两种键型以及由这两种键型构成的面心立方(12 0 0 0 12 0)和六角密集(12 0 0 0 6 6)基本原子团, 尤其是 1421 键型和由这键型构成的面心立方基本原子团在晶体生长和纳米团簇结构形成特性的过程中占主导地位。在这两个冷却速率下, 系统最终都形成以面心立方(FCC)(12 0 0 0 12 0)基本原子团为主, 同时存在着一定量的六角密集

(HCP)(12 0 0 0 6 6)基本原子团的晶体结构。

4) 构成纳米级大团簇结构的基本原子团之间大多数是双线或多线连接, 使得团簇突出的角隅较少, 因而具有晶体结构的特征。团簇稳定性不仅与构成团簇的基本原子团类型有关, 还与中心原子之间的连接方式有关。FCC(12 0 0 0 12 0)基本原子团在慢速低温时具有较好的遗传特性, 基本原子团之间很容易连接在一起构成较大的纳米级大团簇结构。

5) 不同冷却速率对系统的微观结构的影响在系统处于液态和过冷态时并不明显, 但在液-固转变温度以下, 即固化过程中, 也就是晶化过程中, 这种影响就明显地表现出来。

REFERENCES

- [1] LIU C S, XIA Jun-chao, ZHU Z G, SUN D Y. The cooling rate dependence of crystallization for liquid copper: A molecular dynamics study[J]. J Chem Phys, 2001, 114(17): 7506-7512.
- [2] TIAN Ze-an, LIU Rang-su, LIU Hai-rong, ZHENG Cai-xing, HOU Zhao-yang, PENG Ping. Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354: 3705-3712.
- [3] HOU Zhao-yang, LIU Rang-su, XU Chun-long, SHUAI Xue-Min, SHU Yu. Molecular dynamics simulation of relationship between local structure and dynamics during class transition of $Mg_{70}Zn_{30}$ alloy[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(4): 1086-1093.
- [4] 郑乃超, 刘海蓉, 刘让苏, 梁永超, 莫云飞, 周群益, 田泽安. 冷速对液态合金 $Ca_{50}Zn_{50}$ 快速凝固过程中微观结构演变的影响[J]. 物理学报, 2012, 61(24): 246102.
ZHENG Nai-chao, LIU Hai-rong, LIU Rang-su, LIANG Yong-chao, MO Yun-fei, ZHOU Qun-yi, TIAN Ze-an. Effects of cooling rates on microstructural evolution during solidification process of liquid $Ca_{50}Zn_{50}$ alloy[J]. Acta Phys Sin, 2012, 61(24): 246102.
- [5] CHEN F F, ZHANG H F, QIN F X, HU Z Q. Molecular dynamics study of atomic transport properties in rapidly cooling liquid copper[J]. J Chem Phys, 2004, 120(4): 1826-1831.
- [6] CHEN Kui-ying, LIU Hong-bo, LI Xiao-ping, HAN Qi-yong, HU Zhuang-qi. Molecular dynamics simulation of local structure of aluminum and copper in supercooled liquid and solid state by using EAM[J]. J Phys: Condens Matter, 1995, 7: 2379-2394.
- [7] LIU Hai-rong, LIU Rang-su, ZHANG Ai-long, HOU Zhao-yang, WANG Xing, TIAN Ze-an. A simulation study of microstructure evolution during solidification process of liquid metal Ni[J]. Chinese Physics, 2007, 16(12): 3747-3753.
- [8] 王 丽, 边秀房, 李 辉. 金属 Cu 液固转变及晶体生长的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 825-829.

- WANG Li, BIAN Xiu-fang, LI Hui. Liquid-solid transition and crystal growth of metal Cu by molecular dynamics simulation[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2000, 16(9): 825–829.
- [9] 张 弢, 张晓茹, 管 立, 齐元华, 徐昌业. 金属Cu熔化及晶化行为的计算机模拟[J]. *金属学报*, 2004, 40(3): 251–256.
- ZHANG Tao, ZHANG XIAO-ru, GUAN Li, QI Yuan-hua, XU Chang-ye. The simulation of metal Cu in the melting and solidification process[J]. *Acta Metal Sin*, 2004, 40(3): 251–256.
- [10] 高廷红, 刘让苏, 周丽丽, 田泽安, 谢 泉. 液态Ca₇Mg₃合金快速凝固过程中团簇结构的形成特性[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(10): 2093–2100.
- GAO Ting-hong, LIU Rang-su, ZHOU Li-li, TIAN Ze-an, XIE Quan. Formation properties of cluster structures during the rapid solidification of liquid Ca₇Mg₃ alloy[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(10): 2093–2100.
- [11] ZHOU Li-li, LIU Rang-su, TIAN Ze-an, LIU Hai-rong, HOU Zhao-yang, PENG Ping, ZHU Xuan-min, LIU Quan-hui. Kinetic details of crystallization in supercooled liquid Pb during the isothermal relaxation[J]. *Physica B*, 2012, 407: 240–245.
- [12] HOU Zhao-yang, LIU Li-xia, LIU Rang-su, TIAN Ze-an. Tracing nucleation and growth on atomic level in amorphous Sodium by molecular dynamics simulation[J]. *Chin Phys Lett*, 2010, 27(3): 036101.
- [13] LIU Rang-su, LI Ji-yong, DONG Ke-jun, ZHENG Cai-xing, LIU Hai-rong. Formation and evolution properties of clusters in a large liquid metal system during rapid cooling processes[J]. *Mater Sci Eng B*, 2002, 94: 141–148.
- [14] ZHOU Li-li, LIU Rang-su, TIAN Ze-an, LIU Hai-rong, HOU Zhao-yang. Formation and evolution characteristics of BCC phase during isothermal relaxation processes of supercooled liquid and amorphous metal Pb[J]. *Transaction of Nonferrous Metal Society of China*, 2011, 21(3): 588–597.
- [15] HOU Zhao-yang, LIU Li-xia, LIU Rang-sua, TIAN Ze-an. Kinetic details of nucleation in supercooled liquid Na: A simulation tracing study[J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 491: 172–176.
- [16] 易学华, 刘让苏, 钟庆湖, 温建平, 曾 辉. 液态金属Cu凝固过程中晶体形核与生长及纳米团簇结构的演变特性[J]. *中国科学*, 2013, 43(6): 739–748.
- YI Xue-hua, LIU Rang-su, ZHONG Qing-hu, WEN Jian-ping, ZENG Hui. Nucleation and growth of crystals and evolution properties of nano-clusters during solidification processes of liquid metal Cu[J]. *Science in China*, 2013, 43(6): 739–748.
- [17] 易学华, 刘让苏, 田泽安, 候兆阳. 冷却速率对液态金属 Cu 凝固过程中微观结构演变影响的模拟研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(10): 5386–5393.
- YI Xue-hua, LIU Rong-su, TIAN Ze-an, HOU Zhao-yang. Simulation study of effect of cooling rate on evolution of microstructures during solidification of liquid metal Cu[J]. *Acta Phys Sin*, 2006, 55(10): 5386–5393.
- [18] YI Xue-hua, LIU Rang-su, TIAN Ze-am, HOU Zhao-yang. Formation and evolution properties of clusters in liquid metal Cu during rapid cooling processes[J]. *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*, 2008, 18(1): 33–39.
- [19] HONEYCUTT J D, ANDERSEN H C. Molecular-dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters[J]. *J Chem Phys*, 1987, 91(19): 4950–4963.
- [20] TIAN Ze-an, LIU Rang-su, PENG Ping, LIU Hai-rong, ZHENG Cai-xing, DONG Ke-jun, YU Ai-bing. Freezing structures of free silver nanodroplets-A molecular dynamics simulation study[J]. *Phys Lett A*, 2009, 373: 1667–1671.
- [21] SUTTON A P, CHEN J. Long-range finnis-sinclair potentials[J]. *Philos Mag Lett*, 1990, 61(3): 139–146.
- [22] QI Y, CAGIN T, KIMURA Y, WILLIAM A, GODDARD III. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(5): 3527–3533.
- [23] DONG Ke-jun, LIU Rang-su, YU Ai-bing, LI Ji-yong. Simulation study of the evolution mechanisms of clusters in a large-scale liquid Al system during rapid cooling processes[J]. *J Phys: Condens Matteer*, 2003, 15: 743–753.
- [24] WASEDA Y. The structure of no crystalline materials[M]. New York: Mcraw-Hill, 1981: 292.
- [25] QI D W, WANG S. Icosahedral order and defects in metallic liquids and glasses[J]. *Phys Rev B*, 1991, 44(2): 4950–4963.
- [26] 刘让苏, 董科军, 刘凤翔, 郑采星, 刘海蓉, 李基永. 液态金属Al凝固过程中大团簇结构的形成与演变机理[J]. *中国科学G辑*, 2004, 34(5): 549–559.
- LIU Rong-su, DONG Ke-jun, LIU Feng-xiang, ZHENG Cai-xing, LIU Hai-rong, LI Ji-yong. Formation and evolution mechanisms of large-clusters during rapid solidification process of liquid metal Al[J]. *Science in China Ser G*, 2004, 34(5): 549–559.
- [27] HOU Zhao-yang, LIU Rang-su, LIU Hai-rong, TIAN Ze-an, ZHOU Qun-yi. Formation mechanism of critical nucleus during nucleation process of liquid metal sodium[J]. *J Chem Phys*, 2007, 127(17): 174503.

(编辑 李艳红)