

非晶态固体的结构可以决定性能吗?¹⁾王云江²⁾ 魏丹 韩懂 杨杰 蒋敏强 戴兰宏

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

(中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

摘要 晶态固体的力学性能与塑性变形主要由结构缺陷, 比如位错的运动决定. 而在非晶态固体中结构如何决定性能, 仍然是固体力学、材料学和凝聚态物理学共同关心但尚未解决的核心问题之一. 传统材料学研究的经典范式为“结构决定性能”. 遵循这一信条, 已经有大量的实验表征与理论、模拟研究, 尝试将非晶态固体的某种结构特征与性能建立一一对应关系. 但是, 科学界对于非晶态固体结构-性能关系成立与否, 以及背后隐藏的规律知之甚少. 本文针对非晶态固体的变形机制以及其微结构特征, 基于分子动力学模拟, 定量评估短程简单结构与中长程复杂结构在决定非晶态固体动力学性能方面的效用. 通过海量抽样每种具体玻璃结构的激活能 (标识激发难易程度), 尝试将结构参数与激活能建立定量关系, 从而揭示出非晶态固体结构-性能关系的隐藏主控因素为结构的空间关联, 受限比几何结构本身更关键. 只有某种结构在空间上呈现亚纳米级的空间关联长度, 这种完备结构才有可能有效地决定非晶态固体的力学性能, 而短程简单结构则无效. 进一步, 给出了评价非晶态固体结构预测性能有效性的普适定量方法, 为建立广义无序物质的结构-性能关系提供了筛选准则.

关键词 非晶态固体, 结构-性能关系, 激活能, 玻璃结构

中图分类号: O344.4 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-19-368

DOES STRUCTURE DETERMINE PROPERTY IN AMORPHOUS SOLIDS?¹⁾Wang Yunjiang²⁾ Wei Dan Han Dong Yang Jie Jiang Mingqiang Dai Lanhong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The mechanical properties and plastic deformation mechanisms of crystalline solids are mainly determined by their structural defects, e.g., the motion of the versatile dislocations. However, how structures determine properties in non-crystalline solids remains as a major unsolved issue in both solid mechanics, materials sciences, as well as condensed matter physics. Structure determines property is the traditional paradigm of materials science. Following this rule, there are vast experimental characterizations, theoretical studies, and computer simulations appeared in the literature, trying to establish a one-to-one correspondence between a specific structural feature with a unique dynamic property in the general amorphous solids. However, up to date, people gain very little understanding of the structure-property relationships in

2019-12-24 收稿, 2020-01-17 录用, 2020-01-17 网络版发表.

1) 国家自然科学基金 (11672299, 11972345, 11790292), 国家重点研发计划 (2017YFB0702003, 2017YFB0701502), 中国科学院青年创新促进会 (2017025) 资助项目.

2) 王云江, 研究员, 主要研究方向: 物理力学、材料物理、计算材料学. E-mail: yjwang@imech.ac.cn

引用格式: 王云江, 魏丹, 韩懂, 杨杰, 蒋敏强, 戴兰宏. 非晶态固体的结构可以决定性能吗? 力学学报, 2020, 52(2): 303-317

Wang Yunjiang, Wei Dan, Han Dong, Yang Jie, Jiang Mingqiang, Dai Lanhong. Does structure determine property in amorphous solids?

Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2020, 52(2): 303-317

amorphous solids, not to mention whether there exists any hidden rule behind the structure-property relationships. For this purpose, we focus on the unique features of deformations mechanisms in amorphous solids as well as their microstructure characteristics. Thorough proper samplings of the activation energies of the excitation of these structural parameters by an advanced molecular dynamics technique, we are trying to quantitatively assess the validity of simple short-range structures and medium- to long-range structures in determination of their properties. This is done by examination of the possible correlation between parameters of structures with their activation energies, which implies the level of difficulty in activation of the events. By this we find that the hidden governing rule of structure-property relationship in amorphous solids involves a critical role of spatial autocorrelation length of the specific structural parameter. Constraint is more relevant than geometry itself. If only one structural descriptor presents spatial autocorrelation length up to sub nanometer level, it might effectively predict the mechanical property of amorphous solids; otherwise, the short-range local structures lacking such correlation length fails to predict property. Furthermore, we present a general metric to assess the utilities of structures in determining functions of the amorphous solids, which can be served as a screening rule to seeking for effective structures in amorphous solids.

Key words amorphous solids, structure-property relationship, activation energy, glassy structure

引 言

基于物质的微观结构解释其宏观物性是材料、物理、化学、固体力学等广义物理学的一个典型研究范式^[1]. 该范式的基本思想是化学分子的构型决定其功能. 虽然, 单晶的宏观结构是基于晶体原胞, 按照一定的平移和旋转对称性, 在空间上周期排列而成. 但是, 基于原胞的化学成分与对称性信息就可以推断单晶性质, 比如基于电子能带特征就可以判断材料是导体、半导体还是绝缘体, 所以结构决定性能也适用于单晶体. 具体来说, 真实存在的晶体性质是由多种缺陷形式的萌生、运动决定的. 而缺陷本身即是一种结构, 表示实际原子位置对理想晶格位置的偏离, 所以同样遵循“结构决定性能”的范式. 进一步讲, 如果对于某种物质, 其所有原子位置和化学成分可知, 那么其性质就可以预测, 而无论材料本身是晶态还是非晶态. 所以, 斯坦福大学的蔡巍与 Nix^[2]在他们合著的《晶态固体缺陷》一书中指出, 材料科学的准确定义可以描述为“合成有用的工程材料, 并通过控制成分与微结构调控材料的宏观性能”.

过去一个世纪以来, 人类对于传统晶态固体强度和弹塑性变形的认识取得了极大的进展^[3-5]. 在位错被发现之前, 塑性的微观机理一直是困扰材料和力学界的重大难题之一. 科学上一个重大的困扰是材料的实际强度通常低于 Frenkel 理想强度数个数量级以下, 而模型是基于理想密排面整体滑移计算^[6]. 19 世纪 30 年代, Orowan 等^[4]3 位科学家提出了塑性变形

的位错理论, 极大地丰富了人类对于材料强度和塑性的认识, 从而解开了固体力学的一个谜团. 之后的塑性力学发展, 几乎均围绕位错的均匀与非均匀形核、位错相互作用与增殖、以及位错与不同尺度晶态缺陷的相互作用展开. 特别是固体力学与经典过渡态理论相结合, 考虑位错运动与形核的热激活属性, 该理论框架成为定量预测材料强度及其温度、应力依赖性和尺寸效应的经典物理模型. 基于热激活理论框架预测材料塑性变形的 Orowan 公式 $\dot{\epsilon} = \rho v b$ (其中 $\dot{\epsilon}$ 为塑性应变率, ρ 为位错密度, v 为应力和温度相关的位错运动速度, b 为伯格斯矢量大小), 是固体塑性和强度物理模型的经典代表.

但是晶态固体只是自然界存在物质的一小部分, 更广泛的物质以非晶态呈现, 比如日常生活中常见的玻璃、橡胶、聚合物、沙粒等结构. 特别是近年来, 随着材料制备技术的进步, 新型金属结构材料形式不断涌现, 极大地提升了材料强度和塑性的调控自由度. 其中, 非晶合金 (又称金属玻璃) 作为典型的非晶态固体, 表现出与传统金属结构材料完全不同的新奇力学行为和优异的物理、化学性质, 并且该类材料隐藏着丰富的微观结构模型和未被充分认识的物理力学机制^[7-10].

按照传统研究范式, 与晶态固体类似, 自然期待使用非晶态物质的结构特征来解释其丰富的性能^[11]. 实际上, 文献中已经有大量报道, 尝试鉴定出可以决定非晶态物质性能的短程结构信息. 比如, 模拟和实验结果显示可能存在二十面体或其他短程结构, 有

利于稳定非晶态物质^[12-17]; 玻璃转变或动力学冻结现象也与某些局域的结构序参量相关^[18-20]。但是, 对于典型的非晶态固体, 比如金属玻璃来说, 并不存在一种公认的主控结构可以决定玻璃的性质^[21-22]。相反, 近来的一些研究表明, 无序合金的动力学性质并不由某种短程结构决定^[23-24]。

为什么非晶态固体不存在显著的主控结构呢? 本文中将以一种典型的 CuZr 二元金属玻璃体系, 作为广义的非晶态固体模型, 探讨短程或中、长程结构在决定非晶态固体性能方面的作用。发现基于近邻原子的短程玻璃结构不足以描述、预测非晶的性能。所以, 如果尝试从结构的角度解释非晶的性质, 那么需要考虑包含更多近邻原子以外的复杂结构, 或曰超结构。而且, 发现超结构的时空涨落和关联非常重要, 是隐藏在“结构-性能”关联背后的重要物理图像。但是, 这种超结构定义会自然引入一个基本问题: 假如一种有效的所谓玻璃结构需要基于成百上千个原子定义, 那么使用它解释性能还有物理意义吗?

而晶体则显著不同, 它的全局结构是由局部几何结构定义的, 从而可能给非晶态材料的局域结构的效应造成一定的错觉: 认为无序材料的局域结构也同样可以决定性能。但是, 可能忽略了一个重要物理图像, 即非晶态固体的全局结构不能基于任何简单、直观的规则通过局部结构组装而获得; 此外, 玻璃的局部结构通常是由其拓扑性质决定的, 而非简单的几何本身。因此, 本文的主要结论“金属玻璃的局部结构不足以解释其物理性质”, 并不与晶体中局部结构序决定性能的成功相矛盾。

本文主要回答的科学问题为, 经典的“结构决定性能”研究范式适用于广泛的非晶态固体吗? 短程结构和复杂超结构可否关联非晶态固体的性能? 背后隐藏的物理机制又是什么。为此, 基于分子动力学模拟, 通过海量抽样无序固体势能图谱 (potential energy landscape, PEL) 上的局域原子重排的激活能^[25-28], 定量探讨不同结构特征在决定玻璃性能方面的效用。从介绍非晶态固体的基本变形模式出发, 然后简述文献中几类预测性能的非晶结构指标以及分子动力学计算细节, 通过比较简单结构和超结构揭示玻璃“结构-性能”关系蕴含的物理规律, 最终提出评估与筛选有效玻璃结构的普适方法。

1 非晶态固体是如何变形的?

传统晶体材料的塑性变形机制在 20 世纪中得到了充分的研究, 人类对于晶体变形的机理认识已经深入到了原子层次。比如, 著名的 M. F. Ashby 变形图谱定义了不同的温度、应力、应变率条件下多晶材料的微观变形模式^[29-30]。随着外载应力水平的提高和温度的降低, 晶体的变形机制可能从晶界扩散、滑移等所谓扩散机制, 转换到位错、变形孪晶、相变等所谓位错机制^[31-36]。将不同形式晶体缺陷的几何特征, 与经典热力学和动力学理论相结合, 可以推断出晶体材料的力学性能与外部变量的定量关系, 比如引言中提到的关于位错塑性的 Orowan 方程, 就是其中一个典型代表。

而从晶体中演化出的诸多概念, 并不完全适合于分析非晶态固体。非晶态固体通常具有长程无序、短程有序的结构特点。但是, 它并不存在直观的结构缺陷^[17,37]。所以从晶格上辨识结构缺陷, 基于缺陷运动规律分析材料性质的思路在非晶态材料中不易开展。以典型的非晶态固体, 二元 CuZr 金属玻璃体系为例, 丰富的微观结构特征会引入独特的动力学拓扑信息, 如图 1 的局域黏度所示。材料黏度可以通过过渡态理论与黏滞流动激活能计算, 即 $\eta = \eta_0 \exp(\Delta Q/k_B T)$, 其中 $\eta_0 = 1.0 \times 10^{-4}$ Pa·s 为特征黏度, 即黏度的高温上限; ΔQ 为局域原子重排的热力学激活能, 其计算细节将在下文中详述; k_B 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, 故而 $k_B T$ 为热能。图 1 显示该玻璃样品中存在不均匀动力学属性, 即黏度具有空间涨落特征。在典型的实验室时间尺度 (100 s), 人们通常以 $\eta = 1.0 \times 10^{12}$ Pa·s 作为液体与固体的临界黏度^[25-26]。黏度小于这个数量级的物质为液体, 而反之则为固体。图 1 显示 CuZr 金属玻璃中同时存在类液体区域与类固体区域。两类区域的特征尺寸均在纳米量级。动力学不均匀性是非晶态固体区别于传统晶体的显著特征。特别是非晶态固体的表面相对于块体的动力学快几个数量级以上^[38]。因为类液体区域的动力学较快, 对非晶态固体施加一定的外载时, 材料首先从类液体区域开始变形。所以, 目前存在的比较成功的非晶态固体的塑性变形模型, 基本都是围绕类液体区域这个动力学缺陷开展的。

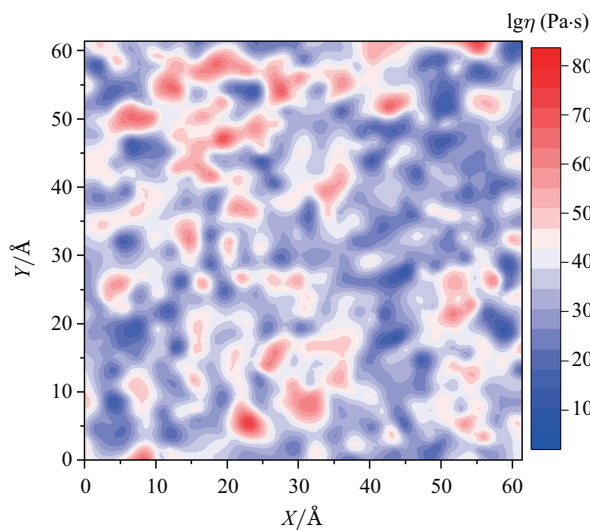


图 1 典型 CuZr 二元金属玻璃黏度的空间分布. 由于微观结构不均匀, 动力学性质具有显著的空间涨落特征, 同时存在类固体和类液体区域

Fig. 1 Contour plot of viscosity in a typical binary metallic glass $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. There is remarkable spatial fluctuation in dynamic property due to the structural heterogeneity. Both solid-like region and liquid-like region coexist in a glass sample

在典型的玻璃态中, 塑性通常被认为是包含

几十到数百原子的一个区域中发生的集团原子重排^[8-9]. 关于非晶态固体变形最典型的平均场描述包括 F. Spaepen 的过剩体积模型 (free volume model)^[39] 和 Argon 的剪切转变模型 (shear transformation model)^[40], 以及之后发展的协同剪切模型^[41]、剪切转变区模型 (shear transformation zone, STZ)^[42]、流变单元模型^[43]、振动软点模型^[44-46]等, 以及本文部分作者提出的拉伸转变区模型^[47]. 广义来说, 这些关于非晶态物质塑性变形的模型均会涉及到在应力、温度等外载条件下的热力学状态改变^[48-49], 均可以理解为在势能图谱上的固有结构状态的改变, 对应于在外载条件下发生的从 PEL 上一个局部能量极小状态到临近局部能量极小状态的变化^[27-28]. 塑性事件对应结构上的改变为应力、温度激励下的局域原子结构重排, 是一类典型的热激活事件^[5].

以上描述的独特结构和动力学特征, 使非晶态固体的塑性变形与传统多晶材料、纳米晶材料相比, 在结构、热力学和动力学上具有诸多新奇的特点, 几类显著的不同详细总结于表 1 中. 比如, 非晶态固

表 1 非晶态固体与传统粗晶 (多晶)、纳米晶固体变形热力学与动力学物理机制比较

Table 1 Summary of the thermodynamic and dynamic features of deformation mechanisms in amorphous solids, in comparison with conventional coarse-grained polycrystals, and nanocrystals

Phases and property	Polycrystal (coarse-grained)	Nanocrystal	Amorphous solid
structure	order + defects	order + defects	long-range disordered, short-range ordered, structural fluctuation
thermodynamics	stable	metastable	metastable, ageing and rejuvenation
deformation unit	dislocation, twinning, phase transformation, etc.	diffusion, grain boundary migration and sliding, dislocation nucleation, etc.	stz, free volume, flow unit, string-like motion, etc.
origin of strength	interaction between dislocation and grain boundary, precipitate, solute atoms, etc.	dislocation nucleation, grain boundary plasticity, twinning, etc.	activation stress of STZ
plasticity	large plasticity	limited plasticity	negligible tensile plasticity, viscoelasticity
instability and fracture modes	necking, crack, void growth, etc.	shear band, crack, etc.	shear band, activation
constitutive equation	orowan equation $\dot{\epsilon} = \rho v b$	thermally activated process $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{\Delta G(T, \sigma)}{k_B T}\right]$	activation of STZ $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{\Delta F(T)}{k_B T}\right] \sin\left(\frac{\sigma \Omega}{k_B T}\right)$
dynamics	homogenous	homogeneous + discontinuous transition of dynamic mechanisms	heterogeneous dynamics + continuous transition of dynamic mechanisms
activation volume	large	small	unclear, depends strongly on temperature and stress
disorder effect (entropy)	entropy-enthalpy compensation, variable entropy effect on different plastic mechanis	entropy-enthalpy compensation, strong entropic effect on the nucleation controlled mechanisms	temperature-stress dependent entropy, unique physical meanings of glass transition, etc.
size effect	no obvious size effect	strong size effect	unclear
shear-dilatation effect	no obvious shear induced dilatation	no obvious shear induced dilatation	remarkable shear induced dilatation

体的变形具有显著的滞弹性特征^[50], 变形与时间相关^[51]. 晶体变形中, 扩散、位错等塑性具有迥异的时间尺度, 易于分辨, 而非晶态物质的变形则具有连续变化的时间弛豫谱^[51-54]. 在合适的温度和应力区间, 结构无序材料可能会出现老化或年轻化趋势^[55-58]. 并且, 非晶的局域塑性在几何上存在显著的剪胀效应^[59-60], 即剪切变形通常会导致明显的局部物质密度涨落, 从而导致孔洞、剪切带形成等破坏和失稳模式^[61-62].

2 非晶态固体的结构指标

因为非晶态固体的原子结构非常复杂, 缺乏普适的平移和旋转对称性, 所以很难找到一个类似于晶体原胞的简洁结构信息作为整个材料的基本重复单元^[21]. 在非晶态物理、材料等领域, 通常的做法是定位广义的“结构”用于描述非晶体系的动力学性质. 这些广义“结构”基本上分为 3 类, 具体包括原子结构指标、热力学指标和动力学指标.

2.1 原子结构指标

第一类结构指标完全基于原子的空间排列, 比如目前被广泛采用的原子 Voronoi 多面体结构分析算法^[11-12,15]. Voronoi 多面体结构从一个具体位置的原子出发, 用中心原子与其周围最近邻原子之间的中垂面围成一个多面体, 中心原子位于这个多面体中, 通过描述包围多面体的特征, 即 Voronoi 指数来描述中心原子所处短程结构环境. 另外, Voronoi 多面体自然包含了配位数信息, 还可以定量描述原子所处的结构环境, 即最近邻原子空间分布情况. 通常, Voronoi 指数标记为 $n_3, n_4, n_5, n_6, \dots$, 其中 n_i 表示这个多面体中 i 边形的数量. 一般来说, 取前 4 个指数, 即三、四、五、六边形的数量即可完备描述一个中心原子的结构信息. 此外, 这些多面体结构以某种隐含的规律, 在中、长程上堆积, 可以填满整个空间. 由 Voronoi 多面体分析衍生出的结构指标还包括配位数 (coordination number, CN, 即 $\sum_i n_i$)、 N 重对称性参数 (N 边形在多面体所有面中所占比例, 比如五重对称性为 L5FS, 即 $d_5 = n_5 / \sum_i n_i$)、原子的 Voronoi 体积等, 以及由二十面体在空间上的堆积、连接方式形成的中程序结构^[63-64]. 近来, 本文部分作者基于短程的 Voronoi 多面体分析, 提出了用于预测非晶态固体异

常振动特征的方向序参量^[65].

更精细的原子结构指标还包括诸多键序参量, 其中涵盖了原子间角度信息, 比如 Q_6 等键方向序 (steinhard bond-orientational order, Q_6 为六重键方向序). 它们可以用以区分非晶和不同对称性的晶体结构, 适合描述晶化过程. 它通过球谐函数和键角参数定义, 即 $Q_6 = \left(\frac{4\pi}{13} \sum_{-6}^6 |\overline{Y_{6m}}|^2 \right)$, 这里 Y_{6m} 是球谐函数, $\overline{Y_{6m}}$ 表示所有键的平均. 关于短程结构分析, 本文以 Voronoi 多面体结构为例, 图 2 给出了典型的 CuZr 金属玻璃中主要的 Voronoi 多面体分布情况, 还有占比较少的结构没有列出. 对 Cu 原子为中心和 Zr 原子为中心的 Voronoi 多面体加以区分. 对于两类中心原子, 最常见的 4 种多面体原子结构已在图中展示. 虽然分子动力学模拟显示, 在某些化学成分中, 随着无序材料从液体到玻璃演化, 其中的二十面体结构 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 显著增加, 但是没有任何结构相对于其他结构起到了主控作用^[66]. 这个图像与晶体截然不同, 比如在类体心立方的 B2 晶体中, 主控团簇结构是 $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$. 此外, 非晶态固体的这些短程结构的分布还具有很强的化学成分依赖性. 显而易见, 在非晶态固体中任何一种多面体结构作为其他结构的所谓“缺陷”结构, 都比较牵强. 所以, 试图通过这些短程结构信息去理解非晶态固体的动力学行为具有极大的挑战性.

其他的复杂非晶结构包括前文提到的基于短程结构空间排列方式的所谓中、长程结构信息^[9,67]. 除此之外, 特别突出的一个成功的结构指标为两体过剩熵, 或称局部结构熵^[68-69]. 以 CuZr 二元金属玻璃为例, 第 i 个原子的两体过剩熵定义为

$$S_{2,i} = -\frac{1}{2} \sum_v \rho_v \int_0^{r_{\text{cutoff}}} \left\{ g_i^{uv}(r) \ln g_i^{uv}(r) - [g_i^{uv}(r) - 1] \right\} dr \quad (1)$$

其中, v 和 u 表示原子类型 (Cu 或者 Zr), ρ_v 是 v 类型原子的数密度, g_i^{uv} 表示 u 类型的原子 i 和 v 类型的其他原子之间的局部径向分布函数 (radial distribution function, RDF), r_{cutoff} 是积分的截断半径. 两体过剩熵是过剩熵有限项展开后的两体部分, 为过剩熵最主要的部分, 它表示由于原子位置的相互关联导致的相对于理想气体状态的熵损失. 因为平衡态理想气体熵最大, 非晶态固体中的原子级别过剩熵总是负值, 绝对值越大, 则该原子越有序. 它曾被应用于预

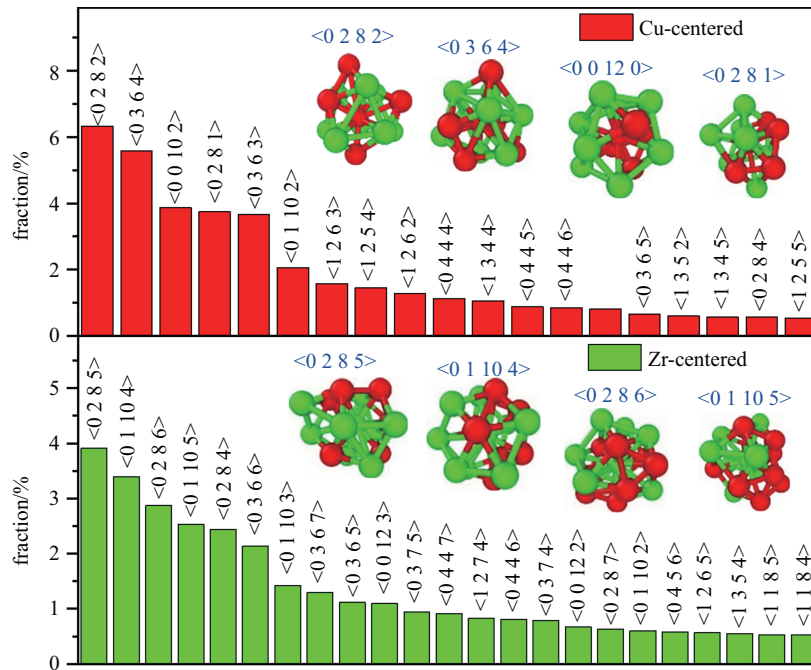


图 2 与晶体不同, 非晶态固体中通常存在丰富的短程结构, 例如图示的多种 Voronoi 多面体结构, 不存在一种所谓的主控结构. 上、下图分别对应于以 Cu 和 Zr 原子为中心的团簇

Fig. 2 In contrast with crystal, there are abundant short-range structures in amorphous solid, as demonstrated by the plenty Voronoi polyhedra that is found in the glass model. The upper and bottom panel denote those clusters which are centered at a Cu, or Zr atom, respectively

测玻璃形成液体的扩散行为和不均匀动力学, 以及软胶体玻璃的局部粒子重排^[68]. 因此, 它可以作为一种纯结构参数来探索可能的结构-性能关联. 除此之外, 由于积分截断半径的选择具有灵活性, 该自由度为检测空间关联在调节结构-性能关系中的重要作用提供很大可能性.

2.2 热力学指标

由于纯粹的原子结构信息描述非晶体系的动力学性质比较困难, 所以非晶物理领域常见的方法是定义广义的“结构”, 文献中已经由大量的报道和成功范例. 比如, 基于热力学信息预测非晶态物质的动力学行为. 这类指标包括低频振动模式参与度^[44-45]、振动均方位移^[70-72]、柔性体积^[73]、局域模量^[74-76]、局域热能^[77]等热力学参量. 下面简要介绍几种典型的热力学非晶“结构”参量.

第一种典型热力学非晶“结构”参量为振动均方位移 (vibrational mean squared distance, 简称 vMSD). vMSD 用 Δr^2 表示, 表示对原子平衡位置的偏离程度. 第 i 个原子的 vMSD 定义为

$$\Delta r_i^2 = \left| \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_{i,\text{equil}} \right|_{\tau_0}^2 \quad (2)$$

其中, τ_0 为有限的振动评估区间 (100 ps 量级, 对应几十个振动周期), 需要包含足够的振荡周期; $\mathbf{r}_{i,\text{equil}}$ 是第 i 个原子在某个非晶固有结构中 (已用 CG 算法能量最小化) 的平衡位置; $\mathbf{r}_i(t)$ 是原子在 300 K 的温度下, $\tau_0 = 100$ ps 时间内的瞬时位置. 尖括号表示时间平均. 一个合适的时间段需要保证原子围绕着它们的热力学平衡位置振动, 而又不会发生 PEL 上两个能量盆地之间的动力学跳跃, 所以评估时间也不能太长. 目前, 在玻璃形成液体中, vMSD 已经被显示是一个好的动力学预测指标, 可以预测慢冷却现象和动力学不均匀性. 从 PEL 角度分析, vMSD 表示系统状态围绕着一个能量局部最小点的热平均偏差度, 它反应了这个能量盆地的曲率大小. 具体而言, 它的物理意义为局部构型的受限程度. 因为 $k_B T / \Delta r^2$ 在简谐近似下为力常数, 所以, vMSD 和非晶固体的局部刚度 (弹性模量) 相关. 特别是在协同剪切模型中, 固体的弹性模量直接用于计算剪切转变发生的能垒. 从这个意义上来说, vMSD 可以作为玻璃的一个直接的结构指标, 用于本文中有关非晶态固体“结构-性能”关联的探讨. 后来, 马恩等提出的柔性体积概念^[73], 也是基于 vMSD 的一个体积量纲的扩展结构参数, 在其中振动部分起到了决定作用.

另外一个热力学指标为低频振动模式参与度 (participation fraction of low-frequency vibrational modes) [44-45]. 与大多数晶体相比, 结构无序固体一般会有显著的过剩低频振动模式, 并且具有空间准局域特征 [65]. 软模集中的区域通常在玻璃材料中被认为是“软点”(soft spots) [73,78]. 这种低频振动模式与非晶合金中的剪切转换事件密切相关. 塑形事件总是从某个低频振动模式的失稳开始. 那么, 软点理所当然也和过冷液体的不可逆结构重排相关 [45]. 因此, 软模也常被作为一种能有效预测玻璃性质的结构指标. 原子 i 的低频振动模式参与度定义为

$$p_i = \sum_{\omega} |e_{\omega}^i|^2 \quad (3)$$

其中, e_{ω}^i 为原子 i 对应的极化矢量. 简正模分析可以通过对角化固有结构的动力学矩阵 (Hessian matrix) 完成, 而力常数矩阵从经验势函数中计算得到. 通常, 可以经验地选择将 0.25% 的最低频振动模式求和, 作为第 i 个原子的低频振动模式参与度 [69].

2.3 动力学指标

因为剪切转变是热激活事件, 所以基于动力学参数预测非晶态固体的局部塑形激活是直观的, 虽然其物理意义和科学价值值得进一步的讨论. 实际上, 当 Argon [40] 提出剪切转变平均场模型时, 他就基于 Es-helby 夹杂的弹性应变能赋予了热激活事件的激活能显式表达式, 用以表征剪切事件发生的难易程度, 所以激活能是一个最关键的动力学参数. 之后 Johnson 的协同剪切模型, 启发于 Frenkel 关于晶体原子间滑移的剪切强度理论, 将激活能与非晶态材料的 STZ 体积、模量等参数关联, 便可以很好地描述非晶态材料的屈服行为和随温度变化的趋势 [41]. 所以激活能是最直接描述非晶态塑性的动力学参量 [79-83].

因为非晶态固体局域塑性具有热激活特征, 所以最关键的物理参数为激活自由能函数. 而激活自由能是温度、应力、化学势等热力学量的函数. 那么, 自然可以通过调控温度或应力激励塑性事件的发生 [49,84]. 从这个角度看, 应力与温度具有一定的等价性, 前者通过对 PEL 的偏置实现自由能势垒的降低, 等效于温度升高. 从应力角度出发, Patinet 等 [85] 提出了局域屈服应力的概念, 它可以作为一种有效预测塑性事件位置和大小动力学参数, 其优势在于即使材料经历了大变形, 在数十个事件之后仍然

具有一定的预测性. Xu 等 [86] 从 PEL 抽样过程出发, 发现沿 STZ 事件发生的最小能量路径的应力梯度方向可以有效预测非晶态固体塑性事件发生的宏观应变、位置、结构变形形貌特征, 也是一种用于预测非晶塑性的动力学指标.

3 分子动力学模拟与激活能抽样

本文基于大规模分子动力学模拟和势能面抽样技术, 选用具有较好玻璃形成能力的二元金属玻璃体系, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, 作为广义的非晶态固体模型, 探讨其“结构-性能”关系及其背后隐藏的物理机制. 非晶合金样品的制备采用分子动力学技术, 计算使用 LAMMPS 程序包开展 [87]. 力场采用 Finnis-Sinclair 类型的嵌入原子经验势 (embedded-atom method, EAM) 描述 [88]. 该经验势函数被广泛应用于研究玻璃结构、玻璃转变、热力学和动力学等性质. 本文研究的体系包含 19652 个原子, 3 个方向均为 7 nm 尺寸, 该尺寸远大于径向分布函数所显示的短、中程序. 分子动力学模拟中, 模型的 3 个方向都采用周期性边界条件描述. 分子动力学运动方程时间积分步长为 2 fs. 首先, 将体系在液体态 (2000 K) 充分融化 4 ns 时间, 由于该时间远远大于体系的 α 弛豫时间, 所以可以保证体系始终处于热力学平衡态. 然后将平衡液体以 10^{10} K/s 的冷却速率快速冷却到 0 K. 模拟采用等温等压系综, 过程中温度使用 Nose-Hoover 热浴控制 [89-90], 每个方向的外部压力通过 Parrinello-Rahman 压浴保持为零应力状态 [91]. 在冷却结束后, 通过共轭梯度算法, 将体系完全弛豫到局部势能极小点, 即玻璃形成液体的某个固有结构. 通过追踪体系热力学函数, 比如体积、势能的变化, 可以判断该二元体系的玻璃转变温度在 650 K 左右, 与实验结果吻合. 此外, 采用 Voronoi 多面体分析等方法分析该玻璃体系的短程原子结构, 并通过 Ovito 软件可视化 [92], 结果如图 2 所示, 该体系中存在着广泛的短程结构.

如前文所述, 非晶态固体的局部激活事件激活能是最直观和关键的动力学参数, 可以定量表征事件发生的难易程度, 这一点已经在之前的工作中得到充分验证 [69]. 但是, 非晶态物质的 PEL 是个高自由度的、异常复杂的多维平面. 在 $3N$ 维空间中, 高效、准确抽样 PEL 拓扑信息绝非易事 [26-27,93]. 针对该问题, 加拿大蒙特利尔大学的 Mousseau 等 [94-96] 发

展了 ART(activation-relaxation technique) 算法, 后又经过多人改进. 该算法可以通过随机抽样鞍点态来获得体系中不同事件的激活能, 从而克服了分子动力学模拟上的时间尺度限制, 属于加速分子动力学模拟的一类. 它的优势在于可以高效处理无序体系等复杂系统的 PEL 抽样, 而不依赖于原子晶格等信息, 也无需事先定义激活的初态与末态. 并且, 初始激活方向随机, 高效海量抽样后, 可以潜在穷尽所有可能的局部激活时间, 给出完备的激活能图谱.

ART 算法的核心思想如图 3 所示. 产生事件以评估其激活能的过程包括 3 个基本步骤^[97]. 首先, 从一个局部势能最小点开始, 以随机方向扰动某一集团原子使其离开势阱; 然后, 基于 Lanczos 算法, 通过 Hessian 矩阵求解, 评估可能能量路径的最弱方向, 即能量曲面的最小弧度方向, 并沿该方向收敛到鞍点, 鞍点能量与初态状态的势能相比, 获取该事件激活能; 最后, 将状态弛豫到一个新的相邻局部势能最小态.

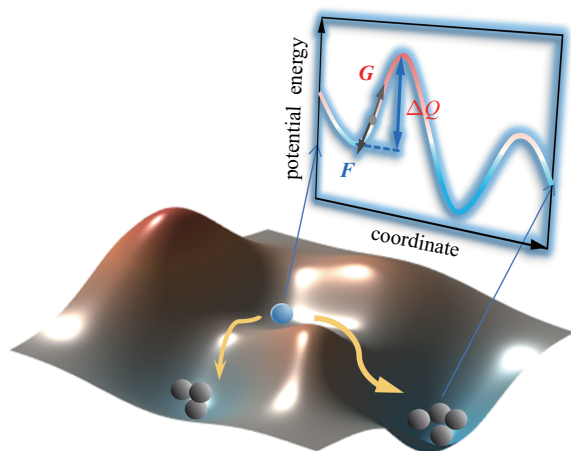


图 3 使用 ART 技术从势能平面抽样结构激发事件激活能的示意图
Fig. 3 Schematic illustration of the ART technique, which is capable of sampling activation energies for local structural excitations from potential energy landscape

本文所采用的 ART nouveau(ARTn) 程序抽样激活能的计算参数设置如下. 初始扰动以随机位移的方式施加到单个或集团原子上, 扰动位移的大小固定为 0.1 \AA , 扰动方向随机选取. 位移增量设定为 0.15 \AA . 为了限制激活作用到单个原子, 从而得到原子量级的激活能, 设置的扰动截断距离为 2 \AA (小于体系 RDF 第一峰的位置约 2.8 \AA). 激活能为鞍点态和初始能量最小点之间的能量差. 当搜索的 PEL 片段曲率小于

-0.30 eV/\AA^2 时, 认为系统逃出势阱. 之后沿着 Hessian 矩阵最小特征值方向推向鞍点. 当系统中任何原子的受力均小于 0.05 eV/\AA 时, 系统达到鞍点态.

4 评估结构性能关联

4.1 短程结构与动力学关联

首先, 定量评估特定短程结构的激活能, 以探索短程结构与动力学性能之间可能存在的关联. 图 4 展示了不同原子类型主要 Voronoi 多面体结构的激活能分布情况. 对于每种原子, 均选取了图 2 中最常见的四种短程结构进行展示. 不难发现, 不论是 Cu 原子还是 Zr 原子, 每一种短程结构都对应于非常宽频的激活能分布, 即一种 Voronoi 结构对应于时间尺度迥异的激活事件. 此图像与晶体中的动力学载体形成了极大的反差. 在晶体中, 空位扩散、位错形核、变形孪晶等塑性事件具有鲜明的动力学特征和不同的时间尺度, 它们的激活能通常容易区分. 事件与特征激活能一一对应, 所以可以通过力学实验或模拟方法计算塑性变形的激活能, 从而判断变形机制. 但是, 在非晶态合金中, 特定的短程 Voronoi 结构不具有唯一的激活能. 进一步分析发现, 不同的 Voronoi 结构的激活能分布情况基本相同, 即不同的结构可能具有相同的性能. 这些数据初步提示, 非晶态物质的动力学特征具有极大的不均匀属性, 非晶体系的 PEL 拓扑结构异常复杂. 即使从同一个固有构型出发, 高维势能平面上可能对应于不同的邻近势能盆地, 从而可能经历具有不同结构和动力学特征的原子局域重排过程. 虽然塑性事件在统计上可能具有特定的路径偏好, 但是每一次激活的路径选择是随机的.

但这些发现并不足以说明非晶态固体的简单局部短程序不能控制其物理性质. 而最直接评估“结构-性能”的策略是将结构与性能作直接定量关联. 为此, 调查了另外 5 个局部结构参数与激活能的关系. 研究的短程结构参数包括: ①原子 Voronoi 体积 Volume, ②配位数 CN, ③ Steinhard 六重键方向序 Q_6 , ④ Voronoi 多面体五重对称性指标 L5FS 和 ⑤ 六重对称性指标 L6FS. 这 5 个参数都可以基于中心原子的最近邻原子数唯一确定, 所以是典型的短程结构. 以上结构与激活能关联的定量评估数据总结于图 5 中. 图 5 具体展示了每一个原子的激活能和 5 个结构参

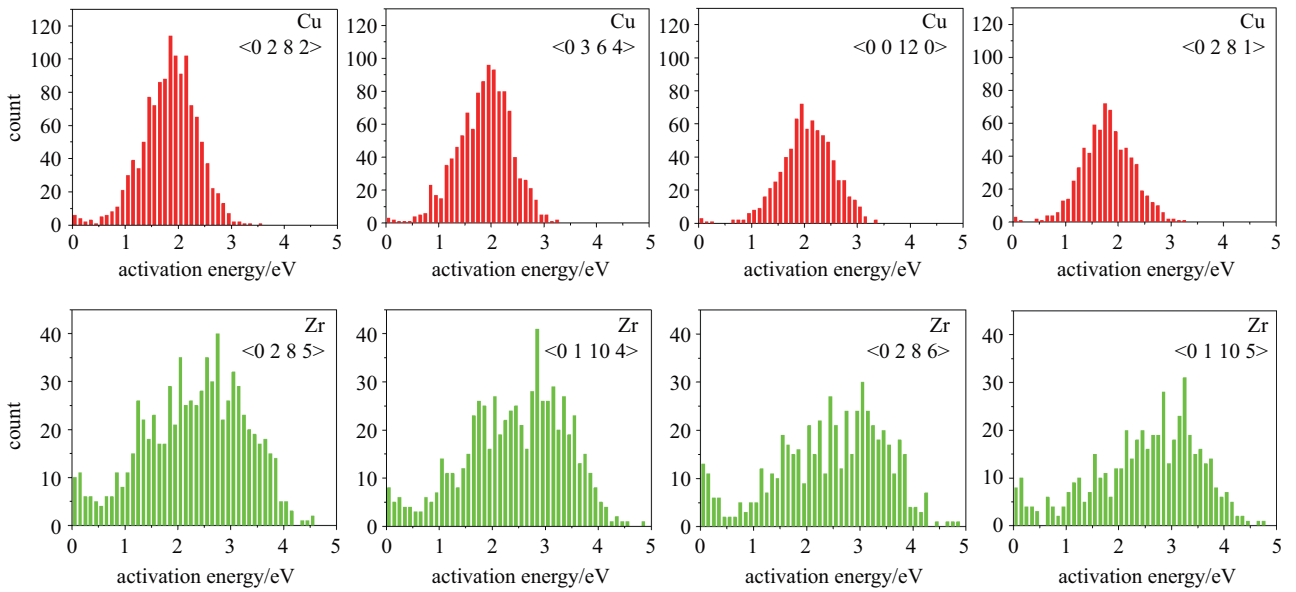


图 4 非晶态固体中一种特定的短程 Voronoi 多面体结构, 可以对应于非常宽频的激活能分布, 即不存在直观的、一一对应的短程结构性能关联. 上、下图分别对应于 Cu 原子与 Zr 原子为中心的、前 4 种最频繁出现的 Voronoi 多面体结构的激活能分布

Fig. 4 A specific short-range Voronoi structure corresponds to wide range of activation energies, i.e. there does not exist a straightforward, one-to-one structure-property correlation in amorphous solids. The upper and bottom panel denote those clusters which are centered at a Cu, or Zr atom, respectively. Only the spectra of activation energies for the most four frequent Voronoi polyhedra are shown

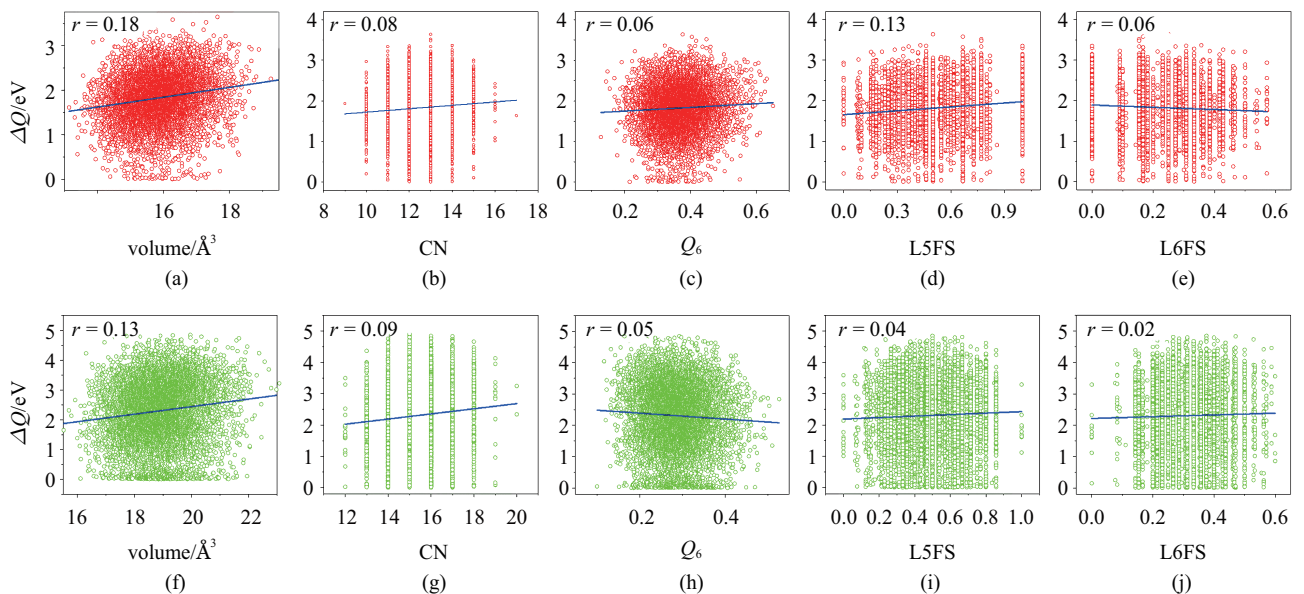


图 5 非晶态固体的激活能和 5 种短程结构指标之间的散点图, 短程结构指标包括①原子 Voronoi 体积 Volume, ②配位数 CN, ③键序 Q_6 , ④五重对称性 L5FS, ⑤六重对称性 L6FS 等. (a)~(e) 和 (f)~(j) 分别对应于 Cu 与 Zr 原子的情况

Fig. 5 Scattered plots of the activation energies as a function of short-range structural indexes. The structural indexes include ① Voronoi Volume, ② coordination number, ③ bond-orientational order Q_6 , ④ local five-fold symmetry L5FS, and ⑤ local six-fold symmetry L6FS, respectively. (a)~(e) and (f)~(j) are corresponding to the cases of Cu and Zr atoms, respectively

量之间的散点图, 其中上下两行分别显示 Cu 原子和 Zr 原子的数据. 从图中可以看出, 无论对于何种原子, 短程结构指标与激活能之间的关联非常弱, 数据表观线性拟合的 Pearson 关联系数均不超过 0.2, 即

在此框架下结构与性能基本上不存在任何关联规律. 这说明局部短程结构并不能决定原子的激活能. 换言之, 最近邻结构不能提供足够的物理信息, 预测 CuZr 非晶合金体系中一个给定原子的长时间动力学性质.

严格来说, 以上数据并没有从数学上严格推演出以下结构, 即非晶固体局部简单结构对于预测长时间性质无效. 但是, 至少它们已经表明了最标准的局部结构表征方法在预测非晶态物质热激活性能时大概是无效的. 所以, 应该从另外一个角度出发, 可能需要用更复杂的结构表征方法, 比如启用超越最近邻原子的复杂结构指标, 尝试与动力学性质建立更加有效的关联. 比如从一个原子出发, 基于数个近邻原子层, 定义式 (1) 中的原子级两体过剩熵 $S_{2,i}$. 之前的研究发现, 如果用来定义这个结构参数的原子范围超过第四近邻 (11.2 Å), 那么过剩熵与激活能之间就可以建立起非常强的关联, 其线性拟合的 Pearson 关联系数, 对于 Cu 原子为 0.95, Zr 原子为 0.72, 说明完备的非晶结构信息是非局部的 [69].

4.2 中、长程结构与动力学关联

既然短程简单玻璃结构不能有效预测局域塑性事件的激活能, 即其动力学性质; 那么需要考虑中、长程复杂结构在决定非晶态物质性能方面的效应. 为此, 特别考虑一种有效的广义热力学“结构”参数, 即式 (2) 中定义的振动均方位移 $vMSD$. 由于振动行为 (晶格振动集体元激发, 即声子) 通过原子间作用势自然考虑了周围原子环境和长程相互作用, 如果作用是长程的, 那么该物理量会自然将此信息包含在内.

图 6 展示了 Cu 和 Zr 原子的激活能和振动均方位移 $vMSD$ 之间的定量关系. 首先, 这个关系看起来比图 5 中局部结构参数的预测性好很多. 这里已经将原子按照其 $vMSD$ 的大小进行排序, 每 100 个原子分为一组做粗粒化处理, 取其平均值表示图 6 中的一个数据点. 结果显示, 无论对于 Cu 原子还是 Zr 原子, 其振动特征量 $vMSD$ 与激活能的 Pearson 关联系数均接近于 0.9, 意味着两者之间存在非常强的关联. 强关联说明相对于短程简单结构, $vMSD$ 基本上已经具备了预测非晶体系动力学行为的属性, 从而可以认为是一种有效的广义“结构”物理参数.

但问题是相比于最近邻结构参数, 为什么基于振动的 $vMSD$ 能更好地预测长时间物理性质? 在看来, 这是因为给定原子的 $vMSD$ 不仅仅是最近邻几何结构的函数, 它表现了一种协同效果, 即长程作用. 除了非局域特征, $vMSD$ 也代表了局部结构的一种隐含的物理特征, 比如原子局部受力的对称性或对称性破缺情况, 但是这种高阶性质并不能被已有的拓

扑表征方法所捕捉. 由此引出一个关于非晶态固体性能的广义结构解释, 即其性能究竟是起源于结构还是结构受限?

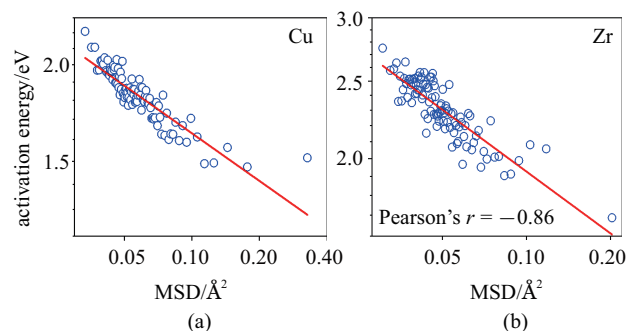


图 6 非晶固体的激活能与原子振动均方位移 $vMSD$ 存在显著关联. 图中的每个数据点代表 100 个相邻数据的平均值. (a) 和 (b) 分别对应于 Cu 与 Zr 原子的情况

Fig. 6 Correlation between activation energy and vibrational MSD. Every data point stands for the average value of 100 neighbouring data. (a) and (b) are corresponding to the cases of Cu and Zr atoms, respectively

5 结构还是受限?

实际上, 振动 MSD 绝非如它的定义中看起来那么局域. 假设一个物理图像, 有一个外力作用在一个原子上, 但是通过固定远离原子的边界使整个固体不发生刚体运动, 根据统计力学知识, 知道这个原子的位移反比于弹性常数; 而弹性常数就是热能 ($k_B T$) 除以力矢量方向上的平衡振动幅度, 即 $vMSD$. 然而, 真实的物理图像是不仅仅受力的原子会移动, 它周围为数众多原子也会从它们的平衡位置被瞬间移动. 而且, 离这个原子越远移动距离越小. 该物理图像意味着 $vMSD$ 不是仅仅依赖于最近邻原子之间的弹性相互作用, 在相当意义上, 它反应了原子周围超越最近邻范围的弹性常数的权重平均, 即弹性的空间关联.

为定量阐述以上的空间关联信息, 在图 7 中计算了不同温度的 $vMSD$, 即 100 K, 200 K, 300 K 和 400 K 等几种情况. 在一定的温度下, 模型被保持在等温等压系综中以处于其热力学平衡状态, 从而记录所有原子的轨迹. 对于第 i 个原子而言, 其振动 MSD 根据式 (2) 计算, 即 $\Delta r^2 = (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_i)^2$. 这里 \mathbf{r}_i 是第 i 个原子的平衡位置 (从对应的固有结构中获得, 或在一定时间内的平均位置), $\mathbf{r}(t)$ 是 i 原子在 100 ps 的分子动力学运行中不同时刻的瞬时位置矢量. 进一步细

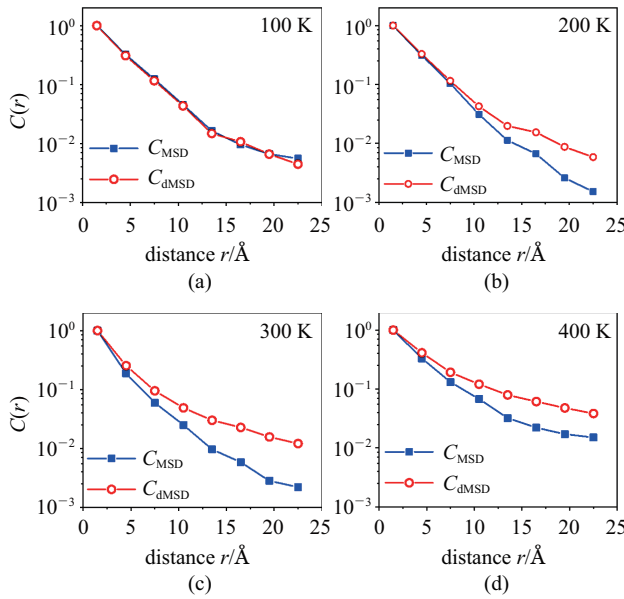


图 7 不同温度下总振动均方位移 $vMSD(\Delta r^2)$ 和方向解耦的 $vMSD(\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2)$ 的空间自关联函数. 方形符号代表任意方向 $\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2$ 总振动均方位移的空间自关联函数 $C_{\Delta r^2}(r)$, 而圆形符号则代表 3 个特定方向 $\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2$ 均方位移空间自关联函数的平均值 $C_{\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2}(r)$

Fig. 7 The spatial autocorrelation function of total vibrational MSD (Δr^2) and directional resolved vibrational MSDs ($\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2$) at different temperatures. The squares denote the correlation function $C_{\Delta r^2}(r)$ of total vibration MSD in any direction, i.e. $\Delta r^2 = \Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2$. And circle stand for the correlation functions $C_{\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2}(r)$ for the directional MSDs $\Delta x^2, \Delta y^2$, and Δz^2 , respectively

化, 将 MSD 按照方向解耦, x 方向的 $vMSD$ 可以写作 $\Delta x^2 = (x(t) - x_i)^2$, 同样 x_i 是平衡位置处 x 方向的坐标; 另外两个方向 y, z 的 $vMSD$ 采用类似的公式计算, 即 $\Delta y^2 = (y(t) - y_i)^2$ 和 $\Delta z^2 = (z(t) - z_i)^2$.

为了阐明弹性的空间关联特征和 $vMSD$ 的各向异性特点, 关键的数据支撑是 $vMSD$ 在不同温度下的归一化空间自关联函数 $C_{\Delta r^2}(r)$. 为计算空间关联函数, 需要先定义另一个物理量, 即每个原子的 $vMSD$ 对于系综平均值的偏差, $\Delta vMSD_i = vMSD(i) - vMSD$, 其中 $vMSD$ 表示所有原子 $vMSD$ 的系综平均值. 那么, $vMSD$ 的空间自关联函数定义为

$$C_{\Delta r^2}(r) = \frac{\Delta vMSD(r_0 + r) \Delta vMSD(r_0) - \Delta vMSD(r_0)^2}{\Delta vMSD(r_0)^2 - \Delta vMSD(r_0)^2} \quad (4)$$

其中, r_0 表示空间中任意一个参考原子的位置, r 表示周围原子距离参考原子位置 r_0 的距离. 每个特定方向 (x, y, z) 解耦的空间自关联函数遵循同样的规则定义, 即 $C_{\Delta x^2}, C_{\Delta y^2}, C_{\Delta z^2}$. 总振动均方位移 $vMSD(\Delta r^2)$ 和

方向解耦 $vMSD(\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2)$ 的空间自关联函数如图 7 所示, 其中方向解耦的均方位移关联函数取 3 个方向振动关联函数的算数平均值, 即 $C_{\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2}(r) = [C_{\Delta x^2}(r) + C_{\Delta y^2}(r) + C_{\Delta z^2}(r)]/3$.

从图 7 中可以看出, 振动 MSD 的空间自关联函数衰减是连续的, 说明振动的相互作用是长程的, 所以没有理由将相互作用截断在某个空间位置. 但是很显然, 关联尺度远超过该 CuZr 体系的最近邻距离 (即 RDF 第一高峰位置, 约 2.8 Å). 作为初级近似, 采用经验函数描述, $C(r) \propto \exp(-r/\xi)$, 其中 ξ 为关联长度. 那么, 可以经验地认为, 当距离为 $r_c = 3\xi$ 时, 关联函数衰减到 $\exp(-3) \approx 0.05$, 这时自关联消失^[98]. 如果采用此种定义, 那么 $vMSD$ 的自关联长度 r_c 大概在亚纳米的量级. 这与短程结构的空间关联函数具有极大的区别. 在之前的研究中发现, 短程结构, 例如五重对称性参数 L5FS, 其空间关联函数随距离衰减很快, 远低于纳米的量级^[69].

所以, 一个有效的非晶态固体结构参量, 必须具有一个公共的空间关联特征, 大概在亚纳米的量级. 从这个角度讲, 可以将广义结构参量的空间关联长度作为控制非晶态固体动力学性质的隐藏物理量^[69,98-99]. 除非一个超级复杂玻璃结构, 具备了亚纳米量级的空间关联属性, 那么它在预测玻璃性能方面才是完备的. 然而这大概需要数百或数千量级的原子来定义这种复杂结构, 从而为建立有效的无序物质“结构-性能”关系带来了极大的挑战, 这也是为什么到目前为止探索非晶态物质的结构-性能关联仍是研究热点. 也许最近邻结构不能决定玻璃性质的结论听起来有点令人失望, 但从另外一个角度看, 这其实是一个好消息. 每个原子都有很多种可能的局部结构定义, 却只有一个振动 MSD, 从而可以从广义“结构”的角度, 另辟蹊径建立起超越传统晶态物质的新型无序物质构效关系. 的数据和讨论显示, 在非晶态固体中受限比几何结构本身更关键. 最后, 空间关联的重要性是普遍的, 激活能、两体过剩熵、低频振动模式参与度、柔性体积、异常振动方向序等物理参量也被发现具有亚纳米的空间关联长度^[65,69]. 基于机器学习的非晶结构参量—软度—也被发现在跨空间尺度多种材料中适用^[99].

除此之外, 还发现一个有趣的现象, 图 7 中所示的所有空间自关联函数总是正值. 这说明所谓的软点原子, 即具有比较大的 $vMSD$ 的原子, 总是倾向于

被另外一些软点原子所包围. 这反映了 vMSD 不仅是由最近邻结构控制的, 还具有协同性. 有趣的是, 如果观察方向解耦的 vMSD, 它们的平均空间关联函数 $C_{\Delta x^2, \Delta y^2, \Delta z^2}(r)$ 会延伸到更远的位置. 尤其是随着温度的升高, 方向 vMSD 空间关联尺度会变长, 这说明局部各向异性对于玻璃性质来说非常重要, 一维运动模式变得更可能发生, 这可能就是结构无序体系中经常发现类链式集体运动的物理起源^[84,100].

6 评估无序固体结构的效用

基于微观结构解释材料性质和行为是广义物理学的常用方法. 因此, 人们很自然的认为非晶态材料的性能也应该建立在类似的结构解释基础之上. 晶体有着以单胞为基本单元的周期性排列结构, 只需要极少的信息就可以确定体系的整体结构. 但在无序固体中, 情况却大不相同. 从严格意义上来说, 任何有用的结构描述都是不完整的. “有用”是指一种结构描述方法能在一定程度上给出每个原子的位置信息, 但却可能是不完备的. 也就是说, 任何一种结构描述方法都不可避免的需要去选择应该保留什么信息, 同时舍弃何种信息. 只能说, 一些结构选择可能会比另外一些选择更有用.

这里重点讨论如何定量评价无序材料中某一种结构描述的效用. 所谓“效用”, 就是这种结构在描述性能方面的量化有用程度. 但是在给出具体策略之前, 首先回顾一下到底什么是材料结构, 材料结构的物理意义究竟意味着什么? 答案无非包括以下几点:

(1) 结构作为信息的压缩体. 在晶体中确定所有原子位置所需的信息很少, 仅需原胞对称性和晶格常数, 与材料尺寸无关. 这种极大的信息压缩使得晶体材料的结构信息非常容易储存、再现和使用.

(2) 结构作为材料物理性质的解释. 基于固有结构的观念可以理解液体结构, 这与结构作为性质解释有共同的出发点. 如果无序材料的稳定性和动力学是和某种指定的局部结构密切相关, 那么这些结构反过来也可以提供材料性质的一个解释, 这是本文探讨的主题.

(3) 结构作为衡量体系有序程度的物理量. 比如 Frank^[101]于 1952 年提出局部二十面体可以有效稳定纯液体结构, 使其可以进入过冷态. 所以, 由于某些几何结构的存在, 同时导致了整体上无序结构的

产生. 因此, 结构可以用来表示体系接近有序的程度, 即结构对于晶体对称性的相似度.

在之前的工作中, 基于以上 3 个方面对于材料结构物理意义的理解, 提出了 3 种新的定量评估非晶态材料结构有效性的普适方法^[1]. 首先, 基于香农信息熵的概念, 即 $S = -\sum_i P_i \ln P_i$, 其中 P_i 表示体系中某种特定的 Voronoi 多面体结构 n_3, n_4, n_5, n_6 出现的概率, 定义了两个参量来定量描述非晶的结构, 即结构的多样性指数和效用指数; 这两个物理参数可以定量评价非晶结构, 以及结构在预测性质方面的效用. 发现随着受限程度增加或者能量降低, 非晶结构子集的多样性越来越低. 但是, 这种结构变化非常弱, 不足以说明某种特定结构是非晶合金物理性质的主要起因.

紧接着, 发现短程 Voronoi 多面体结构分析方法在预测非晶合金性质方面的“效用”有限, 而拓扑或者几何非局部描述可能有更强的效用. 就像本文讨论的振动均方位移的情形, 原子运动的受限程度, 足以解释材料的刚度、有序或者无序, 而不必去额外考虑影响受限性的结构, 反而画蛇添足. 从这个角度讲, 基于原子配位壳层的结构描述, 例如典型的 Voronoi 多面体分析等, 只是多种原子局部结构描述中的一种选择, 其目的也许仅仅是将受限与结构联系起来, 从而最终给出性能的结构解释.

然后, 提出一种在化合物非晶体系中度量类晶结构的数学方法, 即共晶参数法. 这种方法适用于判断何种非晶结构更容易形成晶体, 而另外一些结构却具有强的非晶形成能力. 结果发现类晶结构的缺失与缓慢晶化(玻璃形成能力相关)之间存在密切关系.

最终, 发现非晶的结构与性质因果关系并不是一一对应的, 而是部分因果关系, 即非晶性质的极值可能与单一结构有关, 但是某种结构可能同时贡献了很大范围的性质, 从而说明在非晶态体系中寻找简明的“结构-性能”关联可能是徒劳的.

7 结论与展望

在本文中, 以 CuZr 二元金属玻璃作为广义非晶态固体的代表, 通过海量抽样势能图谱上对应局域塑性事件的激活能, 定量评估了几类短程结构、振动均方位移等中、长程“结构”在预测非晶动力学性能时的效用. 基于海量数据与讨论, 可以对“无序物质结

构是否决定性能”这个深刻问题作以下两方面回答。一方面,简单短程结构不可以决定性能,例如 Voronoi 多面体和配位数这种近邻结构参数并不能很好的预测非晶态固体的动力学性质;另一方面,考虑中、长程原子环境的复杂结构可以预测非晶态材料的性能,即在定义中包含了周围多重原子壳层的复杂结构参数,比如振动幅度和两体过剩熵等,可以准确地预测无序物质的动力学特征。非晶合金中结构-性能强关联背后隐藏的准则是结构的空关联特性。即只有某种结构特征在空间上呈现亚纳米级的空关联长度,这种结构才有可能有效地决定无序固体的性能,而短程结构则无效。受限是关联非晶性能的直接因素,而非结构本身。而寻找受限的原子结构基础,无非是企图赋予性能的结构解释,有时是徒劳且没有物理意义的。

进一步,回顾了在之前的工作中提出的定量评价非晶态固体结构预测性能有效性的普适方法,为建立无序物质结构-性能关系提供了筛选准则。这些发现和策略,为广义非晶态固体神秘的“结构-性能”关联提供了更广阔的视野。给出了复杂结构能够更有效的预测玻璃动力学性质的物理原因,共同的空间关联长度可以作为寻找无序材料更物理、更高效的结构指标的参考。但是,最终建立类似于晶体中基于缺陷运动的“结构-性能”关系,在非晶态物理领域还是一个巨大的挑战,也是材料、凝聚态物理、固体力学等领域的研究热点问题。

鉴于此,扩展更全面的结构度量方法也就成为一项重要的任务。比如,随着人工智能的发展,机器学习已经被用于寻找更为合适的结构描述^[99,102-106]。机器学习的基本原理是通过调整不同类型结构在组合全局结构中的权重,使组合结构与某些特定性质的一致性最大化,从而达到用结构准确预测特定性质的目的,而不关心结构是否复杂或是否可认知。所以,即使机器学习在超越人类认知的高维空间训练出可以准确描述玻璃某种性能的所谓“超结构”,如何将黑盒子信息翻译为人类可以理解的理性语言也是一大挑战。

参 考 文 献

- Wei D, Yang J, Jiang MQ, et al. Assessing the utility of structure in amorphous materials. *J Chem Phys*, 2019, 150: 114502
- Cai W, Nix WD. *Imperfections in Crystalline Solids*. Cambridge University Press, 2016
- Kocks UF, Argon AS, Ashby MF. Thermodynamics and kinetics of slip. *Prog Mater Sci*, 1975, 19: 1-278
- Argon A. *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*. vol. 4. Oxford: Oxford University Press on Demand, 2008
- Caillard D, Martin JL. *Thermally Activated Mechanisms in Crystal Plasticity*. vol. 8. New York: Elsevier Ltd, 2003
- Frenkel J. Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper. *Zeitschrift Für Phys*, 1926, 37: 572-609
- Qiao JC, Wang Q, Pelletier JM, et al. Structural heterogeneities and mechanical behavior of amorphous alloys. *Prog Mater Sci*, 2019, 104: 250-329
- Schuh CA, Hufnagel TC, Ramamurty U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Mater*, 2007, 55: 4067-4109
- Hufnagel TC, Schuh CA, Falk ML. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments. *Acta Mater*, 2016, 109: 375-393
- Nicolas A, Ferrero EE, Martens K, et al. Deformation and flow of amorphous solids: a review of mesoscale elastoplastic models. *Rev Mod Phys*, 2018, 90: 045006
- Cheng YQ, Ma E. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses. *Prog Mater Sci*, 2010, 56: 379-473
- Cheng YQ, Ma E, Sheng HW. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 245501
- Cheng YQ, Cao AJ, Sheng HW, et al. Local order influences initiation of plastic flow in metallic glass: Effects of alloy composition and sample cooling history. *Acta Mater*, 2008, 56: 5263-5275
- Cheng YQ, Sheng HW, Ma E. Relationship between structure, dynamics, and mechanical properties in metallic glass-forming alloys. *Phys Rev B*, 2008, 78: 14207
- Sheng HW, Luo WK, Alamgir FM, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006, 439: 419-425
- Zhu F, Hirata A, Liu P, et al. Correlation between local structure order and spatial heterogeneity in a metallic glass. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 215501
- Hirata A, Guan P, Fujita T, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat Mater*, 2011, 10: 28-33
- Liu XJ, Xu Y, Hui X, et al. Metallic liquids and glasses: Atomic order and global packing. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 155501
- Liu XJ, Wang SD, Wang H, et al. Local structural mechanism for frozen-in dynamics in metallic glasses. *Phys Rev B*, 2018, 97: 134107
- Han D, Wei D, Yang J, et al. Atomistic structural mechanism for the glass transition: Entropic contribution. *Phys Rev B*, 2020, 101: 014113
- Tanaka H, Tong H, Shi R, et al. Revealing key structural features hidden in liquids and glasses. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 333-348
- Royall CP, Williams SR. The role of local structure in dynamical arrest. *Phys Rep*, 2015, 560: 1-75
- Hu YC, Li YW, Yang Y, et al. Configuration correlation governs slow dynamics of supercooled metallic liquids. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2018, 115: 6375-6380
- Tong H, Tanaka H. Revealing hidden structural order controlling both fast and slow glassy dynamics in supercooled liquids. *Phys Rev X*, 2018, 8: 011041

- 25 Sastry S, Debenedetti PG, Stillinger FH. Signatures of distinct dynamical regimes in the energy landscape of a glass-forming liquid. *Nature*, 1998, 393: 554-557
- 26 Debenedetti PG, Stillinger FH. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 2001, 410: 259-267
- 27 Stillinger FH. *Energy Landscapes, Inherent Structures, and Condensed-Matter Phenomena*. Princeton: Princeton University Press, 2016
- 28 Wales D. *Energy Landscapes: Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004
- 29 Ashby MF. A first report on deformation-mechanism maps. *Acta Metall*, 1972, 20: 887-897
- 30 Zhu T, Li J. Ultra-strength materials. *Prog Mater Sci*, 2010, 55: 710-757
- 31 Yang XS, Wang YJ, Wang GY, et al. Time, stress, and temperature-dependent deformation in nanostructured copper: Stress relaxation tests and simulations. *Acta Mater*, 2016, 108: 252-263
- 32 Yang XS, Wang YJ, Zhai HR, et al. Time-, stress-, and temperature-dependent deformation in nanostructured copper: Creep tests and simulations. *J Mech Phys Solids*, 2016, 94: 191-206
- 33 Wang YJ, Gao GJ, Ogata S. Atomistic understanding of diffusion kinetics in nanocrystals from molecular dynamics simulations. *Phys Rev B*, 2013, 88: 115413
- 34 Wang YJ, Ishii A, Ogata S. Entropic effect on creep in nanocrystalline metals. *Acta Mater*, 2013, 61: 3866-3871
- 35 Wang YJ, Ishii A, Ogata S. Transition of creep mechanism in nanocrystalline metals. *Phys Rev B*, 2011, 84: 224102
- 36 Wang YJ, Ishii A, Ogata S. Grain size dependence of creep in nanocrystalline copper by molecular dynamics. *Mater Trans*, 2012, 53: 156-160
- 37 Hirata A, Kang LJ, Fujita T, et al. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses. *Science*, 2013, 341: 376-379
- 38 Ma J, Yang C, Liu X, et al. Fast surface dynamics enabled cold joining of metallic glasses. *Sci Adv*, 2019, 5: eaax7256
- 39 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metall*, 1977, 25: 407-415
- 40 Argon AS. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metall*, 1979, 27: 47-58
- 41 Johnson WL, Samwer K. A universal criterion for plastic yielding of metallic glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ temperature dependence. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 195501
- 42 Falk ML, Langer JS. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys Rev E*, 1998, 57: 7192
- 43 Wang Z, Wang WH. Flow units as dynamic defects in metallic glassy materials. *Natl Sci Rev*, 2018, 6: 304-323
- 44 Ding J, Patinet S, Falk ML, et al. Soft spots and their structural signature in a metallic glass. *Proc Natl Acad Sci*, 2014, 111: 14052-14056
- 45 Widmer-Cooper A, Perry H, Harrowell P, Reichman DR. Irreversible reorganization in a supercooled liquid originates from localized soft modes. *Nat Phys*, 2008, 4: 711-715
- 46 Shintani H, Tanaka H. Universal link between the boson peak and transverse phonons in glass. *Nat Mater*, 2008, 7: 870-877
- 47 Jiang MQ, Dai LH. The "ension transformation zone" model of amorphous alloys. *Chinese Sci Bull*, 2017, 62: 2346-2357
- 48 Guan P, Chen MW, Egami T. Stress-temperature scaling for steady-State flow in metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 205701
- 49 Wang YJ, Zhang M, Liu L, et al. Universal enthalpy-entropy compensation rule for the deformation of metallic glasses. *Phys Rev B*, 2015, 92: 174118
- 50 Cui B, Yang J, Qiao J, et al. Atomic theory of viscoelastic response and memory effects in metallic glasses. *Phys Rev B*, 2017, 96: 094203
- 51 Qiao JC, Wang YJ, Zhao LZ, et al. Transition from stress-driven to thermally activated stress relaxation in metallic glasses. *Phys Rev B*, 2016, 94: 104203
- 52 Ju JD, Atzmon M. A comprehensive atomistic analysis of the experimental dynamic-mechanical response of a metallic glass. *Acta Mater*, 2014, 74: 183-188
- 53 Lei TJ, Dacosta LR, Liu M, et al. Microscopic characterization of structural relaxation and cryogenic rejuvenation in metallic glasses. *Acta Mater*, 2019, 164: 165-170
- 54 Lei TJ, Rangel DaCosta L, Liu M, et al. Shear transformation zone analysis of anelastic relaxation of a metallic glass reveals distinct properties of α and β relaxations. *Phys Rev E*, 2019, 100: 033001
- 55 Miyazaki N, Wakeda M, Wang YJ, et al. Prediction of pressure-promoted thermal rejuvenation in metallic glasses. *Npj Comput Mater*, 2016, 2: 16013
- 56 Pan J, Wang YX, Guo Q, et al. Extreme rejuvenation and softening in a bulk metallic glass. *Nat Commun*, 2018, 9: 560
- 57 Ketov SV, Sun YH, Nachum S, et al. Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. *Nature*, 2015, 524: 200-203
- 58 Ding G, Li C, Zacccone A, et al. Ultrafast extreme rejuvenation of metallic glasses by shock compression. *Sci Adv*, 2019, 5: aaw6249
- 59 Wang YJ, Jiang MQ, Tian ZL, et al. Direct atomic-scale evidence for shear-dilatation correlation in metallic glasses. *Scr Mater*, 2016, 112: 37-41
- 60 Jiang MQ, Wilde G, Dai LH. Shear band dilatation in amorphous alloys. *Scr Mater*, 2017, 127: 54-57
- 61 Guan P, Lu S, Spector MJB, et al. Cavitation in amorphous solids. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 185502
- 62 Greer AL, Cheng YQ, Ma E. Shear bands in metallic glasses. *Mater Sci Eng R Reports*, 2013, 74: 71-132
- 63 Wu ZW, Li MZ, Wang WH, et al. Hidden topological order and its correlation with glass-forming ability in metallic glasses. *Nat Commun*, 2015, 6: 6035
- 64 Wu ZW, Kob W, Wang WH, et al. Stretched and compressed exponentials in the relaxation dynamics of a metallic glass-forming melt. *Nat Commun*, 2018, 9: 5334
- 65 Yang J, Wang YJ, Ma E, et al. Structural parameter of orientational order to predict the boson vibrational anomaly in glasses. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 015501
- 66 Han D, Wei D, Yang J, et al. Structural atomistic mechanism for the glass transition entropic scenario. *ArXiv*: 190703695 2019
- 67 Zhang Y, Zhang F, Wang CZ, et al. Cooling rates dependence of medium-range order development in $\text{Cu}_{64.5}\text{Zr}_{35.5}$ metallic glass. *Phys Rev B*, 2015, 91: 064105
- 68 Yang X, Liu R, Yang M, et al. Structures of local rearrangements in soft colloidal glasses. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 238003
- 69 Wei D, Yang J, Jiang MQ, et al. Revisiting the structure-property relationship of metallic glasses: Common spatial correlation revealed as a hidden rule. *Phys Rev B*, 2019, 99: 014115
- 70 Dyre JC. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Rev Mod Phys*, 2006, 78: 953

- 71 Pazmiño Betancourt BA, Hanakata PZ, Starr FW, et al. Quantitative relations between cooperative motion, emergent elasticity, and free volume in model glass-forming polymer materials. *Proc Natl Acad Sci*, 2015, 112: 2966-2971
- 72 Widmer-Cooper A, Harrowell P. Predicting the long-time dynamic heterogeneity in a supercooled liquid on the basis of short-time heterogeneities. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 185701
- 73 Ding J, Cheng YQ, Sheng H, et al. Universal structural parameter to quantitatively predict metallic glass properties. *Nat Commun*, 2016, 7: 13733
- 74 Fan Y, Iwashita T, Egami T. Evolution of elastic heterogeneity during aging in metallic glasses. *Phys Rev E*, 2014, 89: 062313
- 75 Dyre JC, Olsen NB, Christensen T. Local elastic expansion model for viscous-flow activation energies of glass-forming molecular liquids. *Phys Rev B*, 1996, 53: 2171
- 76 Sun BA, Hu YC, Wang DP, et al. Correlation between local elastic heterogeneities and overall elastic properties in metallic glasses. *Acta Mater*, 2016, 121: 266-276
- 77 Zylberg J, Lerner E, Bar-sinai Y, et al. Local thermal energy as a structural indicator in glasses. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2017, 114: 7289-7294
- 78 Fan Z, Ding J, Li QJ, et al. Correlating the properties of amorphous silicon with its flexibility volume. *Phys Rev B*, 2017, 95: 144211
- 79 Fan Y, Iwashita T, Egami T. Energy landscape-driven non-equilibrium evolution of inherent structure in disordered material. *Nat Commun*, 2017, 8: 15417
- 80 Fan Y, Iwashita T, Egami T. How thermally activated deformation starts in metallic glass. *Nat Commun*, 2014, 5: 5083
- 81 Fan Y, Iwashita T, Egami T. Crossover from localized to cascade relaxations in metallic glasses. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 045501
- 82 Rodney D, Schuh C. Distribution of thermally activated plastic events in a flowing glass. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 235503
- 83 Rodney D, Schuh CA. Yield stress in metallic glasses: The jamming-unjamming transition studied through Monte Carlo simulations based on the activation-relaxation technique. *Phys Rev B*, 2009, 80: 184203
- 84 Wang YJ, Du JP, Shinzato S, et al. A free energy landscape perspective on the nature of collective diffusion in amorphous solids. *Acta Mater*, 2018, 157: 165-173
- 85 Patinet S, Vandembroucq D, Falk ML. Connecting local yield stresses with plastic activity in amorphous solids. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 045501
- 86 Xu B, Falk ML, Li JF, et al. Predicting Shear Transformation Events in Metallic Glasses. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 125503
- 87 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1-19
- 88 Mendelev MI, Kramer MJ, Ott RT, et al. Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous Cu-Zr alloys. *Philos Mag*, 2009, 89: 967-987
- 89 Nosé Shūichi. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol Phys*, 1984, 52: 255-268
- 90 Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A*, 1985, 31: 1695-1697
- 91 Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J Appl Phys*, 1981, 52: 7182
- 92 Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Model Simul Mater Sci Eng*, 2010, 18: 015012
- 93 Wales DJ. Exploring Energy Landscapes. *Annu Rev Phys Chem*, 2018, 69: 401-425
- 94 Barkema GT, Mousseau N. Event-based relaxation of continuous disordered systems. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 4358
- 95 El-Mellouhi F, Mousseau N, Lewis LJ. Kinetic activation-relaxation technique: An off-lattice self-learning kinetic Monte Carlo algorithm. *Phys Rev B*, 2008, 78: 153202
- 96 Béland LK, Brommer P, El-Mellouhi F, et al. Kinetic activation-relaxation technique. *Phys Rev E*, 2011, 84: 46704
- 97 Mousseau N, Béland LK, Brommer P, et al. Following atomistic kinetics on experimental timescales with the kinetic Activation-Relaxation Technique. *Comput Mater Sci*, 2015, 100: 111-123
- 98 Wang N, Ding J, Yan F, et al. Spatial correlation of elastic heterogeneity tunes the deformation behavior of metallic glasses. *Npj Comput Mater*, 2018, 4: 19
- 99 Cubuk ED, Ivancic RJS, Schoenholz SS, et al. Structure-property relationships from universal signatures of plasticity in disordered solids. *Science*, 2017, 358: 1033-1037
- 100 Yu HB, Richert R, Samwer K. Structural Rearrangements Governing Johari-Goldstein Relaxations in Metallic Glass. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701577
- 101 Frank FC, Mott NF. Supercooling of liquids. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci*, 1952, 215: 43-46
- 102 Cubuk ED, Schoenholz SS, Rieser JM, et al. Identifying structural flow defects in disordered solids using machine-learning methods. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 108001
- 103 Schoenholz SS, Cubuk ED, Sussman DM, et al. A structural approach to relaxation in glassy liquids. *Nat Phys*, 2016, 12: 469-471
- 104 Schoenholz SS, Cubuk ED, Kaxiras E, et al. The relationship between local structure and relaxation in out-of-equilibrium glassy systems. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2016, 114: 263-268
- 105 Ma X, Davidson ZS, Still T, et al. Heterogeneous Activation, Local Structure, and Softness in Supercooled Colloidal Liquids. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 028001
- 106 Wang Q, Jain A. A transferable machine-learning framework linking interstice distribution and plastic heterogeneity in metallic glasses. *Nat Commun*, 2019, 10: 5537