arXiv:2305.05357v1 [cond-mat.mtrl-sci] 9 May 2023

图灵专利 图灵图案与金属玻璃的化学中程有序

Song Ling Liu (刘松灵)[1,2], Xin Yu Luo (罗新宇)[1,2], Jing Shan Cao (曹景山)[1,2], Zhao Yuan Liu (刘召远)[3], Bei Bei Xu (许贝贝)[4],Yong Hao Sun (孙永昊)[1,2,5,✉], 以及 Weihua Wang (汪卫华)[1,2,5]*1.*中国科学院物理研究所，北京，*100190*，中国。*2.*中国科学院大学物理科学学院，北京，*100190*，中国。*3.*齐鲁工业大学（山东省科学院）山东省计算中心（国家超级计算济南中心），济南，山东，*250014*，中国。*4.*中国科学院上海微系统与信息技术研究所，上海，*200050*，中国。*5.*松山湖材料实验室，*523808*，东莞，广东，中国，以及✉ 通信作者：ysun58@iphy.ac.cn（日期：2023年5月10日）。

摘要

块体金属玻璃的形成要求其组成元素具有负的混合热，但对其大小没有限制。由于缺乏一种有效描述金属玻璃化学有序的方法，人们对这一问题尚缺乏认识。例如，径向分布函数无法有效识别堆积原子的元素偏好。在此，我们表明，利用分子动力学模拟，可以通过持久同调评估液态合金的化学中程有序。金属玻璃中这种自发形成的化学中程有序，完全受组成元素的激活与抑制所调控，使金属玻璃的拓扑呈现为图灵斑图。同类原子的连接方式形成三个不同区域，反映短程和中程尺度上的不同关联，而这些连接方式之间的差异则对应于化学有序。通过改变元素种类，我们证明化学中程有序强烈取决于原子间势阱的相对深度。本研究通过强调金属玻璃与晶体在原子间势上的根本差异，将二者区分开来，即使它们都具有负混合热。

介绍

根据 Inoue 的经验法则，铸造块体金属玻璃（MGs）的先决条件之一是组成元素中任意两种元素之间的混合热为负（ΔH_{mix}） [1]。负的 ΔH_{mix} 意味着成键倾向于异类原子而非同类原子，因此可以避免相分离等不利于铸造过程中玻璃形成的因素。由此或许可以推断，通过持续降低 ΔH_{mix}，或选择 ΔH_{mix} 绝对值更高的元素，就能制备出巨型 MG。不幸的是，事实并非如此：对 7688 种合金的研究表明，二元金属玻璃的临界冷却速率（R_{c}）与负 ΔH_{mix} [2, 3]的绝对值仅呈弱相关。目前尚不清楚，为什么负 ΔH_{mix} 很重要，而其大小却与 MG 形成无关。

由于混合涉及元素的化学亲和力，这项研究需要理解金属玻璃中的化学有序 [4, 5], ，其中包括成键偏好，以及局部化学环境偏离随机熔体的程度。然而，我们对此所知甚少，研究重点大多集中在第一个径向分布函数（RDF）峰上。尽管已有许多描述第一近邻结构有序和化学有序的有序特征被提出 [6–14],，但尚不清楚哪些有序特征会影响第一个峰之后的 RDF 峰。此外，尽管 Miracle [7, 15–17] 通过采用各种半径，并结合 Bernal 硬球模型 [18–22], 来模拟合金中溶质原子与溶剂原子的化学亲和力，这些方法仍不足以解开金属玻璃形成过程中负 ΔH_{mix} 的奥秘。我们需要一种强调化学有序的模型，因为即使半径固定，合金化元素的亲和力发生变化也会改变原子构型。为了理解非晶材料的中程有序（MRO），人们开展了大量模拟研究 [23–25], ，但这些研究都有一些不足。键角或二面角分布只能突出第三近邻的构型 [26, 27]。环统计仅适用于聚合物玻璃和晶体 [28–30]。早期的持久同调分析研究定义了 MRO 的拓扑，却忽略了化学影响 [31, 32]。另一方面，DNA 的类比有助于我们理解在液体中发现化学中程有序（CMRO）的意义。X射线衍射的统计结果帮助人们理解反映 MRO 的 DNA 双螺旋结构，而代表化学有序的 DNA 互补碱基配对序列，则构成了生命多样性的基础。因此，亟待解决的问题是开发一种能够呈现化学中程有序（CMRO）的新模型。

本研究提出了一个简单的数学模型。该模型虽忽略了具体细节，却揭示了复杂成玻璃液体中的逻辑联系。其概念源自图灵反应扩散理论 [33, 34], ，该理论解释了有序图案如何仅凭借激活剂和抑制剂，便从随机复杂体系中自发形成；这一理论已应用于生物学 [35–37], 、化学 [38–41], 和二维材料 [42, 43]等多个领域。具体而言，首先通过连续图案化呈现铜$_{50}$锆$_{50}$ 金属玻璃中的元素分布，随后确认其为图灵斑图。其次，采用持久同调分析研究温度和原子间势如何影响拓扑。第三，在负 ΔH_{mix} 之外提出一项新判据，以区分形成金属玻璃与形成晶体的条件。持久同调分析表明，原子间势的势阱深度相对大小决定了液态合金的中程结构，并使产物分为不同类别，包括金属玻璃。

结果

建模及其验证

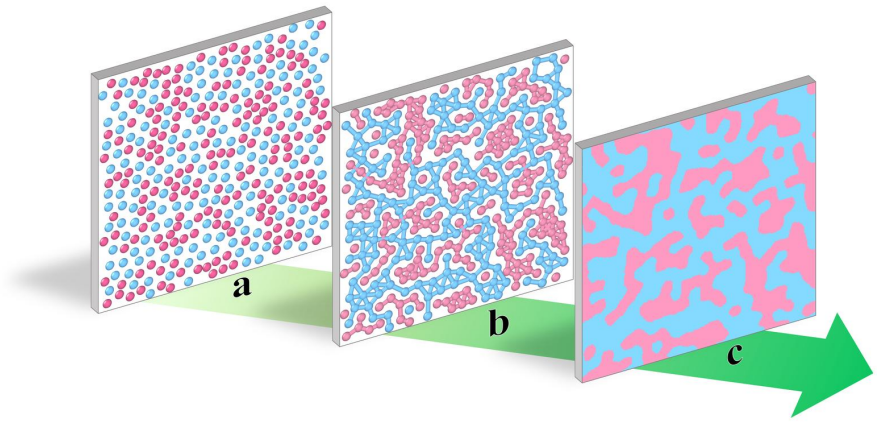

图 1：**二维铜$_{50}$锆$_{50}$ 液体**。(a) 红色（表示铜）和蓝色（表示锆）的球体标示原子位置。(b) 红色（表示铜-铜）和蓝色（表示锆-锆）的线条标示原子键。(c) 连续图案化标示化学有序。表示图的尺寸为 $5 \times 5\ \mathrm{nm}^2$。

金属熔体的革新性微观描述有助于我们理解化学中程有序（CMRO）。以 $Cu_{50}Zr_{50}$, 这一模型金属玻璃形成液体为例。该模型是一个 $45.6 \times 45.6\ \mathrm{nm}^2$ 2D 正方形区域

由 29600 个原子组成。样品经 1 ns 弛豫后，在 2000 K 下达到平衡。取出正方形区域的一部分，即 5 nm $\times$ 5 nm，并在图 1 中展示。图 1a 展示了表示铜原子（红点）和锆原子（蓝点）位置的离散点。然而，这种呈现方式存在缺陷：它忽略了本应占据图 1a 白色空间的原子相互作用。作为替代方法，图 1b 用彩色线条展示了铜-铜原子对（红线）和锆-锆原子对（蓝线）之间的键合，由此呈现出铜和锆的不同形貌。这里，铜区域彼此分离，而锆区域相互连通。由于铜原子和锆原子的原子比例相同，均为 50%，这种形貌差异源于化学特性。此外，通过三次插值填充图 1a 中的白色空间（更多细节见图 S1），以图 1c 的方式突出显示铜和锆区域，强调二者的形貌差异。在这种描述中，原子位置、原子尺寸和键合的细节被忽略，而化学分布的要点则得到凸显。这些形貌特征被称为铜$_{50}$锆$_{50}$ 液体的化学有序。

图 1c 类似于图灵斑图。然而，要判定为图灵斑图，必须满足四项要求：(i) 体系由一种提供短程正反馈的激活剂和一种提供长程负反馈的抑制剂组成 [34, 42, 44, 45]；(ii) 静态图像由动态演化产生 [36]；(iii) 不同的初始状态不会影响最终结构的拓扑性质 [34, 35]；(iv) 关联长度固定，且与样品尺寸无关 [38, 39]。现在我们来考察这四项标准在 $Cu_{50}Zr_{50}$ 液体中的适用性。

激活剂和抑制剂由原子间势决定。根据势函数的谷深（$|E_{\text{Zr-Zr}}|$ 锆-锆键、$|E_{\text{Cu-Zr}}|$ 铜-锆键和 $|E_{\text{Cu-Cu}}|$铜-铜键），可以评估原子之间的化学亲和力。对于铜-锆体系，势阱深度依次由大到小为锆-锆、铜-锆和铜-铜。锆-锆键和铜-锆键的形成具有活性，促进锆-锆键的自激活，并解释了锆相互连通的形貌（图1c）。另一方面，铜-铜键的被动形成会导致铜发生长程聚集，并形成富铜区域。然而，由于铜-锆键在能量上更有利，也就是说，以断开铜-铜键和锆-锆键为代价形成两个铜-锆键是放热的（$\Delta H_{\text{mix}} = -23$ 千焦·摩尔$^{-1}$ [1]），因此锆区域不会继续扩大，而铜区域则彼此分离。换言之，铜-锆键会抑制锆区域的长距离扩展，将锆-锆键激活限制在短距离内。在此，$\Delta H_{\text{mix}} < 0$的作用是防止锆-锆区域富集。图2总结了铜和锆的激活与

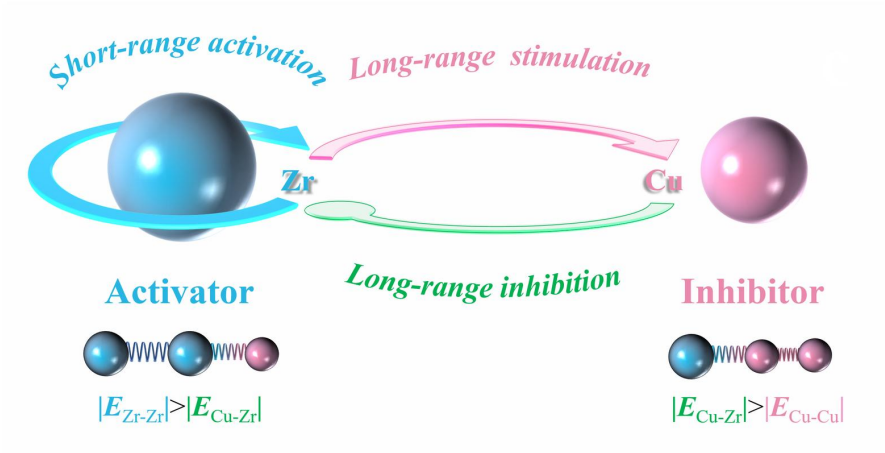

图 2：**图灵斑图的形成机制**。这里，激活剂和抑制剂分别为锆（蓝色球体）和铜（红色球体）。

抑制机制。

图灵斑图应当独立于激活剂和抑制剂的初始分布。否则，激活剂的扩散可能会产生一种伪图灵斑图，该斑图由类似图案的化学梯度驱动。图灵斑图的本质是激活剂与抑制剂之间的反应，这种反应能够消除初始形貌的记忆。从不同的 Cu_{50}锆$_{50}$, 初始分布出发，我们发现，最终形成的稳定形貌始终是图灵斑图（图 3）。尽管最终图案并不完全相同，但蓝色区域和红色区域的形貌相似。视频 S1 和 S2也证明，Cu_{50}锆$_{50}$ 的静态图灵斑图是通过动态演化形成的。此外，模型体系的尺寸对该图案没有影响。在另一个尺寸为 22.7 × 22.7 纳米^2 、由 7360 个原子组成的样品中，视频 S2 和图 S3 所呈现的图案与图 3 中的图案相似。因此，Cu_{50}锆$_{50}$ 液体的形貌满足图灵斑图的所有要求。

通过持久同调进行模式分析：温度效应

上述二维 $Cu_{50}Zr_{50}$ 液体的结果为图灵斑图提供了基础。现在我们转向三维 $Cu_{50}Zr_{50}$ 液体进行拓扑分析。对一个由 256000 个原子组成的、尺寸为 $17 \times 17 \times 17$ nm^3, 的立方体形式模型体系进行模拟。截取边长为 2 nm 的立方体，突出显示 Cu（红色）和 Zr（蓝色）的形貌，如图 4a 所示

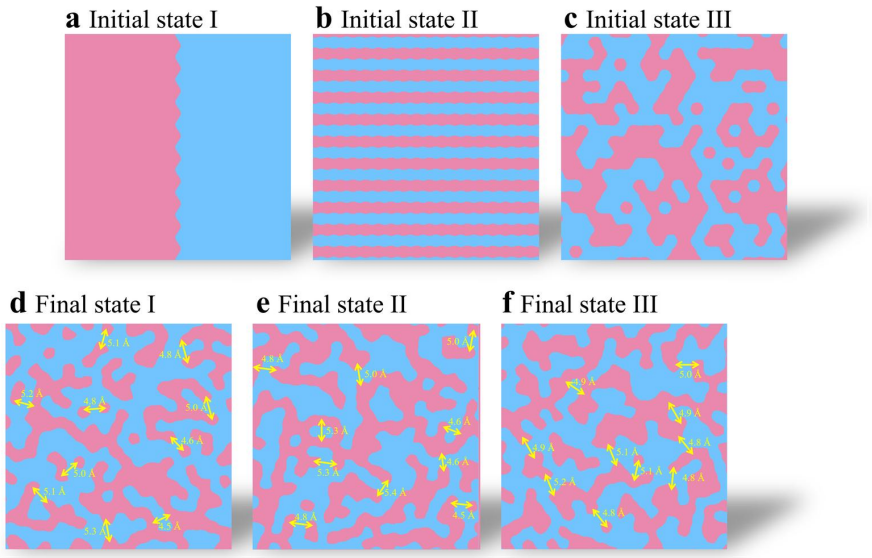

图 3： **$Cu_{50}Zr_{50}$ 的形貌演变，始于三种初始条件，包括**

(a) 状态 I：铜（红色）和锆（蓝色）完全分离；(b) 状态 II：铜和锆交替排列成条纹；(c) 状态 III：铜和锆随机排列。退火后的最终状态如 (d)、(e) 和 (f) 所示，分别对应样品在 2000 K 下退火 (d) 20 ns、(e) 1 ns 和 (f) 1 ns 的结果。黄色双向箭头表示化学中程有序的特征长度。表示图的尺寸为 5×5 nm^2。

和 4b。这里，当铜原子与铜原子之间的原子间距小于截断距离时，绘制铜-铜键（d_{cut}），并将 d_{cut} 设为径向分布函数中第一个谷的位置（如图 S2 所示，并汇总于表 S1）。锆-锆键以相同方式绘制。为便于展示，键的宽度，即圆柱直径，设为 2 ˚A。从三维立方体中切取一块长、宽均为 5 nm，厚度为 5 ˚A 的切片，所得图案（图 4c 和 4d）呈现出二维图灵斑图（图 1c）的特征。然而，要对图灵斑图中的化学中程有序进行定量研究，尤其是在三维 [46], 中，必须采用持久同调。持久同调是一种用于提取三维结构详细特性的拓扑方法 [47]。它已被用于提取氧化物玻璃和金属玻璃的结构短程有序以及结构中程有序 [31, 32]。不同于先前忽略元素类型、着重于原子结构拓扑的持久同调分析 [31]，这里采用的模型将铜原子和锆原子分别处理（图 4e 和 4f）。

持久图（PD）是通过持久同调分析获得的生灭时间图。出生时间（t_{b}）对应于形成闭环的原子间距，该闭环的

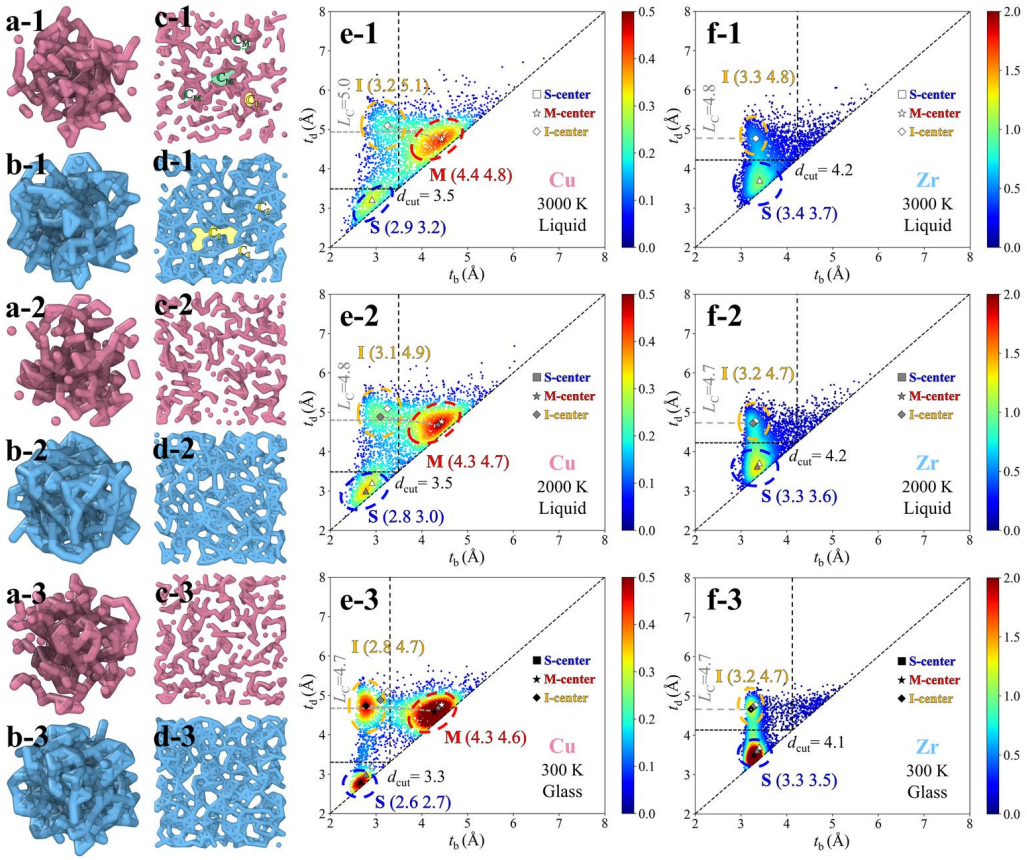

图 4：**Struc 3000 K、2000 K 和 300 K 下 $Cu_{50}Zr_{50}$ 的三维结构分析 (-1)、(-2) 和 (-3)** **开尔文，分别。** $Cu_{50}Zr_{50}$ ($2 \times 2 \times 2$ nm^3)中(a)铜-铜键和(b)锆-锆键的三维结构。(c)铜-铜键和(d)锆-锆键的切片形貌（$5 \times 5 \times 0.5$ nm^3）。(e)铜和(f)锆的持久图。 t_d、 t_b、 L_C 和 d_{cut} 分别表示死亡时间、出生时间、关联长度和截断距离。

键，而死亡时间（t_d）是完全将环分割成三角形的原子间距（更多详情请参阅方法）。在铜的配对分布中发现了三个特征区域。S区域位于 (2.9 ˚A, 3.2 ˚A)，表示（t_b, t_d），二者均小于 3.5 ˚A 的 d_{cut}，表明 S区域代表由最近邻铜原子形成的环。这里， d_{cut} 是第一近邻原子的波谷横坐标（更多详情请参阅图 S2 和表 S1）。位于 (4.4 ˚A, 4.8 ˚A) 的 M区域代表由次近邻铜原子形成的环。图 4c-1 中的“圆”C_M 就是一个例子。S区域和 M区域的 t_b 接近 t_d。以 (3.2 ˚A, 5.1 ˚A) 为中心的 I区域反映了由最近邻铜原子形成、但由次近邻铜原子终止的环。图 4c-1 中的“圆”C_I 就是一个例子，其 t_d 比其 t_b大 59%。因为它

包含一个带有 $t_{\mathrm{d}} > d_{\mathrm{cut}}$的环，I区域和M区域都包含中程信息。图4c-1展示了S区域、M区域和I区域的示例。S区域反映了由较短长度尺度上的第一近邻原子形成的环；M区域由连接两个彼此分离的铜区域所形成的环构成；I区域则代表由较长长度尺度上的第一近邻原子形成的环。对于锆的持久图（图4f-1），可以发现两个不同的区域。在4.2 ˚A的 d_{cut} 范围内，S区域的中心位于(3.4 ˚A, 3.7 ˚A)，反映短程有序。I区域的中心位于(3.3 ˚A, 4.8 ˚A)，反映中程有序。没有M区域，这使锆的持久图有别于铜的持久图。这表明不存在由两个彼此分离的锆区域形成的环（图4d-1）。这是合理的，因为所有锆原子彼此相连。因此，M区域的存在确立了铜与锆之间的区别，反映了中程化学有序。由于在5.1˚A之外找不到拓扑区域（所有拓扑区域坐标的最大值），持久同调揭示的化学中程有序仅限于第二近邻原子距离。I区域和M区域的平均 t_{d} 被用作化学中程有序的 L_{C} 。这里，定义化学中程有序的 L_{C} 对于铜原子和锆原子相近，平均为5.0 ˚A。MG图灵斑图（图1c）条纹的宽度或条纹之间的间距直观呈现了 L_{C}。

进一步研究了温度效应。在三种特征温度下，三维（图4a和图4b）与二维（图4c和图4d）中的图灵图案均呈现相似特征。然而，其持久图（PDs）中特征区域的中心颜色和位置有所不同。当温度从 3000 K 降至 2000 K 时，这些区域的中心颜色变暖，表明较低温度下液体结构的异质性更强。此外，所有区域的中心均向左下方移动，表明局部结构更加紧密。在 300 K 时，这种影响愈发显著：虚线曲线标示的区域几乎都被中心颜色填满，中心位置也进一步降低。此外，与 2000 K（图4e-2和图4f-2）相比，300 K 时（图4e-3和图4f-3）区分 S 区、I 区和 M 区的边界更加清晰。另一方面，300 K 时，CMRO 的 L_{C} 略降至 4.7 ˚A，而 2000 K 时为 4.8 ˚A，3000 K 时为 5.0 ˚A。玻璃化带来的结构有序化，体现为 L_{C} 略有缩短，以及特征局部区域的分布范围变窄。

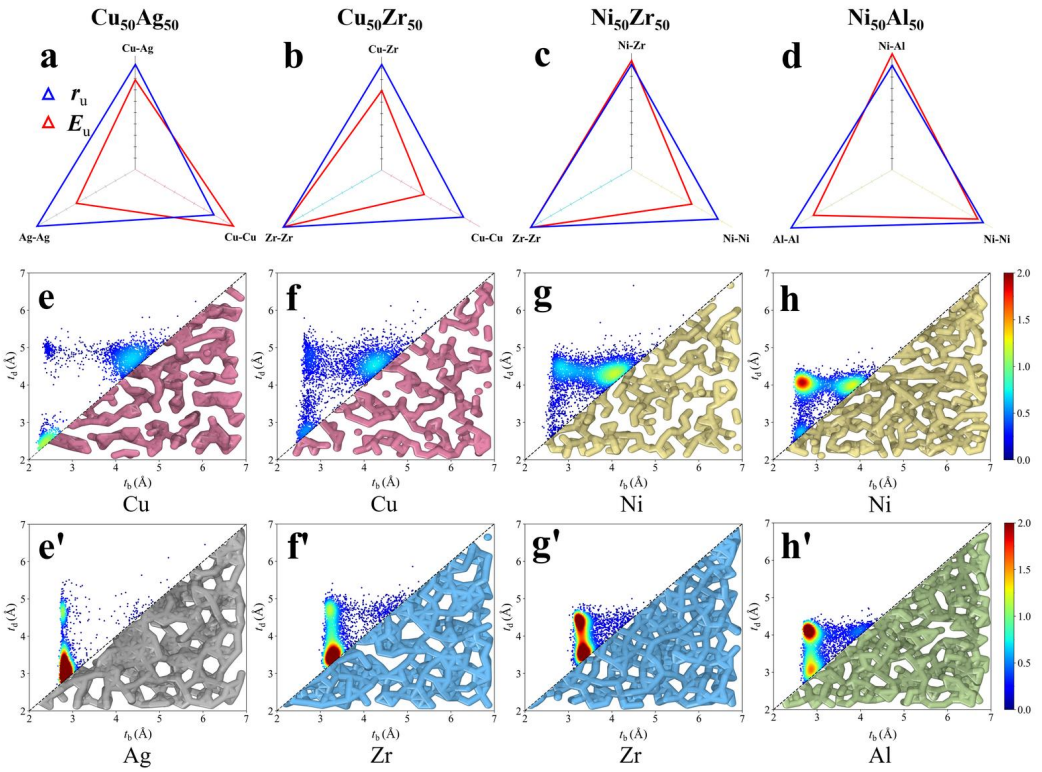

图 5：**300 K 下不同二元金属玻璃的三维结构分析**。表征 (a) Cu-Ag、(b) 铜-锆、(c) Ni-Zr 和 (d) Ni-Al 势阱的雷达图。 E_u 和 r_u 分别为归一化势阱能量和距离。(e) $Cu_{50}Ag_{50}$,、(f) $Cu_{50}Zr_{50}$,、(g) $Ni_{50}Zr_{50}$ 以及 $Ni_{50}Al_{50}$ 的持久图和切片结构（$5 \times 5 \times 0.5\ nm^3$）。其中，红色、灰色、蓝色、黄色和绿色分别代表 Cu、Ag、Zr、Ni 和 Al。左上三角为持久图，右下三角为切片结构。

通过持久同调进行模式分析：元素效应

研究了元素种类对四种等原子比成分的影响，即 $Cu_{50}Ag_{50}$,、$Cu_{50}Zr_{50}$,、$Ni_{50}Zr_{50}$ 和 $Ni_{50}Al_{50}$。其雷达图（图5a、图5b、图5c和图5d）展示了势阱归一化深度（$E_u = \frac{E}{E_{min}}$）和势阱归一化距离（$r_u = \frac{r}{r_{max}}$）的变化。此处，E 和 r 分别是势函数的谷底能量和距离，而 E_{min} 和 r_{max} 分别表示 E 的最低值，反映最深的谷，以及所有合金组分中最高的 r。因此，较大的 E_u表示原子结合更强，较小的 r_u表示原子键更短。对于 $Cu_{50}Ag_{50}$ （图5a）和 $Cu_{50}Zr_{50}$ （图5b）， r_u-三角形相近，但 E_u-三角形有所不同。Cu-铜

$Cu_{50}Ag_{50}$ 中的键最强，而在$Cu_{50}Zr_{50}$中最弱。因此，$Cu_{50}Ag_{50}$ 中Cu的持久图（图5e）的S区域，以及$Cu_{50}Zr_{50}$ 中Cu的持久图（图5f）的M区域，都是最强的。然而，$Cu_{50}Ag_{50}$ 中Ag的持久图（图5e’）与$Cu_{50}Zr_{50}$ 中Zr的持久图（图5f’）相似，二者都包含S区域和I区域。尽管 E_{u}三角形各不相同，但相似的拓扑性质是由Ag和Zr较大的势阱距离决定的（r_{u}=1）。鉴于Cu和Ag的S区域在各自的S、I和M区域中颜色都最暖，这表明$Cu_{50}Ag_{50}$ 中的激活剂和抑制剂在拓扑上都紧密堆积（图5e和图5e’），形成相分离的微观结构，因此与$Cu_{50}Zr_{50}$ 的拓扑结构不同（图5f和图5f’）。Cu-Ag[1] 的正 ΔH_{mix} 预示了这一点，并得到了实验依据的支持 [48, 49]。对于$Ni_{50}Zr_{50}$,，它同样具有与$Cu_{50}Zr_{50}$, 相似的 r_{u}三角形，但从 E_{u} 来看，Ni-Zr键比铜-锆键更强（图5b和图5c）。因此，Ni和Zr的配对分布中的I区域（图5g和图5g’）比Cu和Zr的配对分布中的I区域（图5f和图5f’）更强。与之矛盾的是，Ni-Al具有负ΔH_{mix} [1]，且据报道是一种不良金属玻璃形成体[50]。对于$Ni_{50}Al_{50}$，Ni-Al键最强（图5d），因此容易断裂Ni-Ni键和Al-Al键。这使Ni和Al的I区域强度都升高（图5h和图5h’），从而容易形成二元晶体结构。因此，玻璃形成的线索存在于这些持久图区域的强度顺序中。

讨论

现在，我们利用等原子比二元合金（$A_{50}B_{50}$）的数据，对化学亲和力如何影响固相作示意性说明（图6）。这些合金具有相似的r_{u}-三角形，但原子间势的组合不同。这里，化学亲和力以键能或原子间势的深度（$E<0$）表示。假设 A-A 键的 E 绝对值 $|E_{\mathrm{AA}}|$大于 B-B 键的，即 $|E_{\mathrm{AA}}|>|E_{\mathrm{BB}}|$。

如果当 $|E_{\mathrm{AA}}|>|E_{\mathrm{BB}}|>|E_{\mathrm{AB}}|$时发生 $\Delta H_{\mathrm{mix}}>0$，样品将完全不互溶。如果在 $|E_{\mathrm{AA}}|>|E_{\mathrm{AB}}|>|E_{\mathrm{BB}}|$下获得 $\Delta H_{\mathrm{mix}}>0$，则该体系为部分互溶，并发生相分离。此处，B-B键合最不受青睐，因此富B区域的形成受到阻碍。另一方面，A-A仍保持彼此键合的化学亲和力，从而使A-A键富集。由于A-B键强于B-B键，富A区域被A-B键隔开，并被被动形成的富B区域包围，最终导致相分离。对于 $\Delta H_{\mathrm{mix}}<0$，如果通过 $|E_{\mathrm{AA}}|>|E_{\mathrm{AB}}|>|E_{\mathrm{BB}}|$获得，则会形成金属玻璃

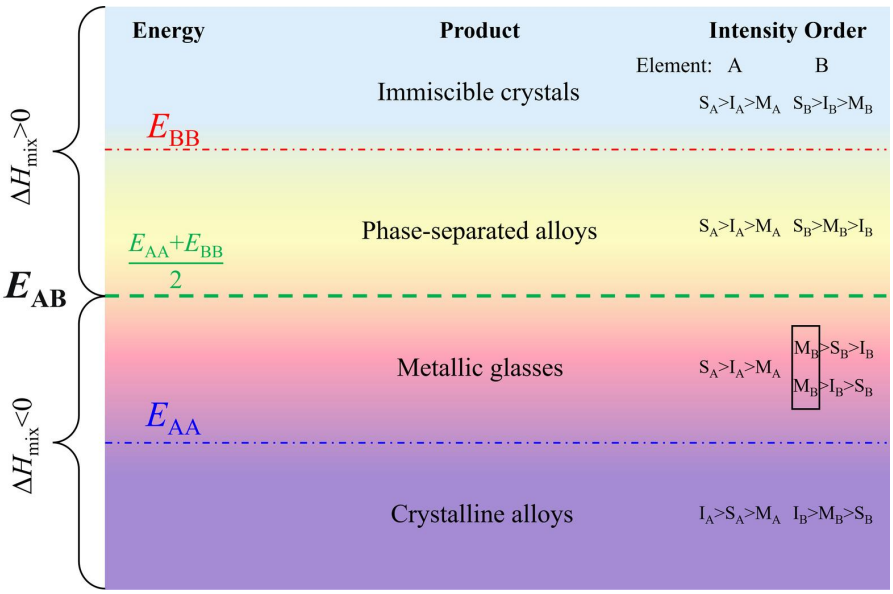

图6：**说明原子间势能深度（E_{AA}、 E_{BB}和 E_{AB}）以及PD区域的强度顺序如何影响产物的示意图。由于混合热为** $\Delta H_{\mathrm{mix}} = E_{\mathrm{AB}} - \frac{(E_{\mathrm{AA}}+E_{\mathrm{BB}})}{2}$ [2, 51], ，因此根据 E_{AB}的相对位置，产物被分为虚线所示的四个区域。S_A（S_B）、I_A（I_B）和M_A（M_B）分别表示元素A（或B）的PD区域S、I和M的峰强度。

。由于A-A键具有最强的化学亲和力，A-A键合仍更受青睐；但随着A-B键影响不断增强，富A区域的生长受到严重抑制，使得富A区域难以发生晶化。另一方面，如果在 $|E_{\mathrm{AB}}| > |E_{\mathrm{AA}}| > |E_{\mathrm{BB}}|$下获得 $\Delta H_{\mathrm{mix}} < 0$，则A-B键合在能量上更有利，因此富含A-B键的区域会生长。在这种条件下，很可能会生成晶态二元合金。

PD分析为这些观察提供了结构基础。当A和B原子完全不互溶时，它们彼此分离排列，且S_A 和S_B 在其PDs上最强。对于相分离，由于A原子的主动富集和B原子的被动富集，S_A 和S_B 仍然最强。但是，由于富B区域是被动形成的，彼此之间缺乏连接，因此在拓扑上获得了类似于孤立区域之间强 M_B 连接的结构，从而产生关系$S_B > M_B > I_B$。在MG形成的情况下，A原子是激活剂，其强度顺序保持不变，其中S_A 最强。然而，由于B原子与A原子的键合更强，富B区域被A原子包覆，形成离散岛状区域的空间分布。这使得M_B 在其PD中最强。最后，对于晶态合金，I_A 和I_B 在各自的PD上最强，反映了

强A-B键合的影响。在这种情况下，尽管 $\Delta H_{\mathrm{mix}} < 0$ 其强度并不能促进MG形成，反而会推动晶化。因此，在保持负 ΔH_{mix} 的同时，维持$|E_{\mathrm{AA}}| > |E_{\mathrm{AB}}| > |E_{\mathrm{BB}}|$ 至关重要，以形成金属玻璃。这是通过我们的拓扑分析得到的判据。

最后，我们强调这项研究可能具有的广泛意义。该模型的基础完全取决于结合能顺序，而不受物体类型或体系规模的影响。除了原子之外，这些基本构成单元还可应用于团簇或天体等任何物体。从理论上讲，任何具有竞争关系的体系都可能具有共同的拓扑模式。各组成部分之间相互作用的不同方式，正是使空间排列从混沌中形成有序结构的原因。

结论

本文建立了一种可视化金属玻璃化学中程有序的新模型，并回答了为什么负混合热的大小与玻璃形成无关。通过将微观呈现从离散图案转变为连续图案，本研究揭示了一种具有动态发展、与初始结构无关以及与样品尺寸无关等特征的图灵斑图。这些图案通过持久同调进行定量分析，从而揭示组分之间的拓扑差异。温度和元素类型会影响持久图中呈现的拓扑性质。除负混合热之外，异类原子的键合能还必须设定在同类原子键合能的中间，使持久同调区域的强度顺序有利于金属玻璃形成。

方法

分子动力学模拟

在 LAMMPS [52]软件上进行了分子动力学（MD）模拟。本文使用了铜-锆 [53], Cu-Ag [54], 镍-锆 [55]和 Ni-Al [56] 的势函数。采用等压等温（NPT）系综，并在周期性边界条件下将体系压力设为 0。对含有 29600 个原子的二维 $Cu_{50}Zr_{50}$, 进行了建模，其尺寸为 45.6 nm $\times$ 45.6 nm 的正方形区域；所有三维样品均建模为含有 256000 个原子的立方体。二维和三维搭。

通过在 2000 K 和 3000 K 下对样品进行 1 ns 退火，模拟液体，以确保其液体构型均匀。三维玻璃通过以 2.7×10^{13} K s^{-1} 的冷却速率将液体从 3000 K 淬火至 300 K 来模拟。

持久同调

构建持久图以分析不同种类原子的拓扑结构。其原理 [31, 32] 是确定虚拟环的出生时间（t_b）和死亡时间（t_d）。由于软件对原子数量的限制，研究采用了从三维样品中心截取的 5000 个原子。本文所有持久图均基于约 5000 个原子的分析结果获得。本研究采用了基于 Vietoris-Rips [57] 的 Ripser 工具包 [58]。在该工具包中，虚拟环通过连接围绕原子轨道运行的虚拟圆而生成，并在被三角形环完全分割时消亡。图 t_b S4给出了和的判定示例。

致谢

本研究得到国家重点研发计划（2018YFA0703603）、中国科学院战略性先导科技专项（XDB30000000）、国家自然科学基金（51971239 和 92263103）以及广东省自然科学基金（2019B030302010）的资助。有关通信及材料索取事宜，请联系 Y.H.S.（ysun58@iphy.ac.cn）。支持本研究结论的数据，可在合理请求后向通信作者获取。

---

[1] A. Takeuchi 和 A. Inoue，《根据组成元素的原子尺寸差、混合热及周期分类块体金属玻璃，并将其应用于主要合金元素的表征》，Mater. Trans.**46**, 2817（2005）。[2] Y.-C. Hu、J. Schroers、M. D. Shattuck 和 C.S. O'Hern，《通过能量挫折调控金属玻璃的玻璃形成能力》，Phys. Rev. Mater.**3**, 085602（2019）。[3] Y.-C. Hu 和 J. Tian，《利用监督式机器学习数据驱动预测模型合金的玻璃形成能力》，Journal of Materials Informatics**3**, 1（2023年）。

[4] Th. Voigtmann、A. Meyer、D. Holland-Moritz、S. St¨uber、T. Hansen 和 T. Unruh，二元金属熔体中的原子扩散机制，《Europhys. Lett.》**82**，66001（2008）。[5] D. Holland-Moritz、F. Yang、J. Gegner、T. Hansen、M. D. Ruiz-Mart´ın 和 A. Meyer，Ni-Nb 熔体玻璃形成的结构方面，《J. Appl. Phys.》**115**，203509（2014）。[6] Y. Q. Cheng 和 E. Ma，金属玻璃的原子尺度结构及结构—性能关系，《Prog. Mater. Sci.》**56**，379（2011）。[7] D. B. Miracle，金属玻璃的结构模型，《Nat. Mater.》**3**，697（2004）。[8] A. Hirata、P. Guan、T. Fujita、Y. Hirotsu、A. Inoue、A. R. Yavari、T. Sakurai 和 M. Chen，直接观察金属玻璃中的局部原子有序，《Nat. Mater.》**10**，28（2011）。[9] H. L. Peng、M. Z. Li、W. H. Wang、C.-Z. Wang 和 K. M. Ho，局部结构和原子堆积对 Cu_xZr_{100-x} 金属玻璃玻璃形成能力的影响，《Appl. Phys. Lett.》**96**，021901（2010）。[10] J. Dana. Honeycutt 和 H. C. Andersen，熔化与凝固小型 Lennard-Jones 团簇的分子动力学研究，《J. Phys. Chem.》**91**，4950（1987）。[11] H. B. Yu、X. Shen、Z. Wang、L. Gu、W. H. Wang 和 H. Y. Bai，具有显著弛豫行为的金属玻璃的拉伸塑性，《Physical Review Letters》**108**，015504（2012）。[12] J. M. Cowley，Cu_3Au 单晶中有序结构的X射线测量，《J. Appl. Phys.》**21**，24（1950）。[13] B. E. Warren，《X射线衍射》，纽约：Dover Publications Inc.（1990）。[14] G. Cargill 和 F. Spaepen，非晶合金中化学有序的描述，《J. Non-Cryst. Solids》**43**，91（1981）。[15] D. B. Miracle、W. S. Sanders 和 O. N. Senkov，高效原子堆积对金属玻璃组成的影响，《Philos. Mag.》**83**，2409（2003）。[16] D. B. Miracle、E. A. Lord 和 S. Ranganathan，金属玻璃结构中可能存在的原子团簇构型，《Mater. Trans.》**47**，1737（2006）。[17] K. J. Laws、D. B. Miracle 和 M. Ferry，块体金属玻璃的预测性结构模型，《Nat. Commun.》**6**，1（2015）。[18] J. D. Bernal，液体结构的几何学研究，《自然》**183**，141（1959）。[19] J. D. Bernal，单原子液体结构的几何学，《自然》**185**，68（1960）。[20] J. L. Finney，随机堆积与简单液体的结构。I. 随机紧密堆积的几何学，《Proc. R. Soc. Lond. A.》**319**，479（1970）。[21] J.-P. Hansen 和 McDonald，《简单液体理论》（第四版）（Academic Press，美国马萨诸塞州剑桥，2013）。

[22] J. C. Dyre，简单液体的准普适性与硬球范式，《凝聚态物理杂志》**28**，323001（2016）。[23] S. R. Elliott，共价玻璃结构因子中第一尖锐衍射峰的起源，《物理评论快报》**67**，711（1991）。[24] S. Susman、K. J. Volin、D. L. Price、M. Grimsditch、J. P. Rino、R. K. Kalia、P. Vashishta、G. Gwanmesia、Y. Wang 和 R. C. Liebermann，永久致密化玻璃态 SiO_2中的中程有序：中子衍射与分子动力学研究，《物理评论 B》**43**，1194（1991）。[25] G. N. Greaves 和 S. Sen，无机玻璃、成玻璃液体与非晶化固体，《先进物理学》**56**，1（2007）。[26] K. Nakamura 和 A. Ikawa，非晶硒中的中程有序：分子动力学模拟，《物理评论 B》**67**，104203（2003）。[27] Y. R. Guo、C. Qiao、J. J. Wang、H. Shen、S. Y. Wang、Y. X. Zheng、R. J. Zhang、L. Y. Chen、W.-S. Su、C. Z. Wang 和 K. M. Ho，第一性原理分子动力学模拟研究非晶 $Zr_{77}Rh_{23}$ 合金中的伯格曼型中程有序，《合金与化合物杂志》**790**，675（2019）。[28] D. E. Polk，非晶硅和锗的结构模型，《非晶固体杂志》**5**，365（1971）。[29] R. S. Le 和 V. Petkov，ISAACS——非晶和晶体系统的交互式结构分析，《应用晶体学杂志》**43**，181（2010）。[30] W. H. Zachariasen，玻璃中的原子排列，《美国化学会志》**54**，3841（1932）。[31] Y. Hiraoka、T. Nakamura、A. Hirata、E. G. Escolar、K. Matsue 和 Y. Nishiura，利用持久同调刻画非晶固体的层级结构，《美国国家科学院院刊》**113**，7035（2016）。[32] S. S. Sorensen、C. A. N. Biscio、M. Bauchy、L. Fajstrup 和 M. M. Smedskjaer，利用拓扑数据分析揭示非晶材料中隐藏的中程有序，《科学进展》**6**，10.1126/sci- adv.abc2320（2020）。[33] T. Alan，形态发生的化学基础，《伦敦皇家学会哲学汇刊 B》**237**，37（1952）。[34] S. Kondo 和 T. Miura，将反应-扩散模型作为理解生物图案形成的框架，《科学》**329**，1616（2010）。[35] A. Nakamasu、G. Takahashi、A. Kanbe 和 S. Kondo，斑马鱼色素细胞之间促成图灵图案形成的相互作用，《美国国家科学院院刊》**106**，8429（2009）。[36] S. Kondo 和 R. Asai，海水神仙鱼 Pomacanthus 皮肤上的反应-扩散波，《自然》**376**，765（1995）。

[37] R. Asai、E. Taguchi、Y. Kume、M. Saito 和 S. Kondo，斑马鱼豹纹基因是推定反应-扩散系统的组成部分，《发育机制》**89**，87（1999）。[38] V. Castets、E. Dulos、J. Boissonade 和 P. De Kepper，持续存在的定常图灵型非平衡化学图案的实验依据，《物理评论快报》**64**，2953（1990）。[39] Q. Ouyang 和 H. L. Swinney，从均匀状态向六边形和条纹图灵图案的转变，《自然》**352**，610（1991）。[40] J. Horvath、I. Szalai 和 P. De Kepper，一种能产生化学图灵图案的实验设计方法，《科学》**324**，772（2009）。[41] Z. Tan、S. Chen、X. Peng、L. Zhang 和 C. Gao，用于水净化的纳米尺度图灵结构聚酰胺膜，《科学》**360**，518+（2018）。[42] Y. Fuseya、H. Katsuno、K. Behnia 和 A. Kapitulnik，铋单层中的纳米尺度图灵图案，《自然物理学》**17**，1031（2021）。[43] A. Fang、C. Adamo、S. Jia、R. J. Cava、S.-C. Wu、C. Felser 和 A. Kapitulnik，接缝处的爆发：NbSe 上起伏的铋单层$_2$，《科学进展》**4**，eaaq0330（2018）。[44] H. Meinhardt 和 A. Gierer，基于侧向抑制的生物图案形成理论的应用，《细胞科学杂志》**15**，321（1974）。[45] H. Meinhardt 和 A. Gierer，通过局部自激活和侧向抑制形成图案，《BioEssays》**22**，753（2000）。[46] T. Leppanen、M. Karttunen、K. Kaski、R. Barrio 和 L. Zhang，图灵图案的新维度，《Physica D》**168**，35（2002）。[47] A. Patania、F. Vaccarino 和 G. Petri，数据的拓扑分析，《EPJ Data Science》**6**，7（2017）。[48] H. Chen 和 J.-M. Zuo，银–铜合金薄膜的结构与相分离，《Acta Materialia》**55**，1617（2007）。[49] S. Nag、K. C. Mahdak、A. Devaraj、S. Gohil、P. Ayyub 和 R. Banerjee，不互溶银–铜合金薄膜中的相分离，《Journal of Materials Science》**44**，3393（2009）。[50] C. Tang 和 P. Harrowell，液体表面上的化学有序与晶体成核：$Cu_{50}Zr_{50}$ 合金与 $Ni_{50}Al_{50}$ 合金的比较，《Journal of Chemical Physics》**148**，044509（2018）。[51] A. Takeuchi 和 A. Inoue，非晶合金混合焓与错配熵的计算，《Materials Transactions, JIM》**41**，1372（2000）。[52] S. Plimpton，短程分子动力学的快速并行算法，《Journal of Computational Physics》**117**，1（1995）。

[53] M. I. Mendelev、Y. Sun、F. Zhang、C. Z. Wang 和 K. M. Ho，《开发一种适用于铜锆合金玻璃化分子动力学模拟的半经验势》，《Journal of Chemical Physics》**151**，10.1063/1.5131500（2019）。[54] H. H. Wu 和 D. R. Trinkle，《基于第一性原理数据优化的、适用于异质外延扩散的铜/银 EAM 势》，Comput. Mater. Sci.**47**，577（2009）。[55] S. Wilson 和 M. Mendelev，《分子动力学模拟得到的镍锆 B33 相固液界面性质的各向异性》，Philos. Mag.**95**，224（2015）。[56] M. Mendelev，《原子间势数据库》（2023），[在线；访问日期：3月14日。2023].[57] C. Tralie、N. Saul 和 R. Bar-On，《Ripser.py：一个精简的 Python 持久同调库》，The Journal of Open Source Software**3**，925（2018）。[58] N. Atienza、R. Gonzalez-Diaz 和 M. Rucco，《用于从 Vietoris-Rips 复形中区分拓扑特征与噪声的持久熵》，J. Intell. Inf. Surf.**52**，637（2019）。

arXiv:2305.05357v1 [cond-mat.mtrl-sci] 9 May 2023

补充材料：

金属玻璃的图灵斑图与化学中程有序

Song Ling Liu（刘松灵)[1,2], Xin Yu Luo（罗新宇)[1,2], Jing Shan Cao（曹景山)[1,2], Zhao Yuan Liu（刘召远)[3], Bei Bei Xu（许贝贝)[4],Yong Hao Sun（孙永昊)[1],2,5,✉，以及 Weihua Wang（汪卫华）[1,2,5]*1.*中国科学院物理研究所，北京，*100190*，中国。*2.*中国科学院大学物理科学学院，北京，*100190*，中国。*3.*山东省计算中心（国家超级计算济南中心），齐鲁工业大学（山东省科学院），山东济南，*250014*，中国。*4.*中国科学院上海微系统与信息技术研究所，上海，*200050*，中国。*5.*松山湖材料实验室，*523808*，广东东莞，中国。以及✉ 通信作者：ysun58@iphy.ac.cn（日期：2023年5月10日）

补充影片

影片S1 展示了一个二维29600原子铜$_{50}$锆$_{50}$ 体系在2000 K下的图案演变，初始状态下铜和锆完全分离。

影片S2 展示了一个二维7360原子铜$_{50}$锆$_{50}$ 体系在2000 K下的图案演变，初始状态下铜和锆被切分成多层。

补充信息

网格对原子位置进行离散表示。当铜原子的中心落在一个网格单元内时，该网格单元标记为0；当锆原子的中心落在一个网格单元内时，该网格单元标记为1。其余网格单元通过 Matlab 2018b 中 *gridata* 代码进行“立方”插值填充。随后，根据数值是否等于或大于0.5，或小于0.5，将数值矩阵中的元素设为1或0，从而对数值矩阵进行二值化。由此生成连续图案，其中红色表示值为0的元素，蓝色表示值为1的元素。

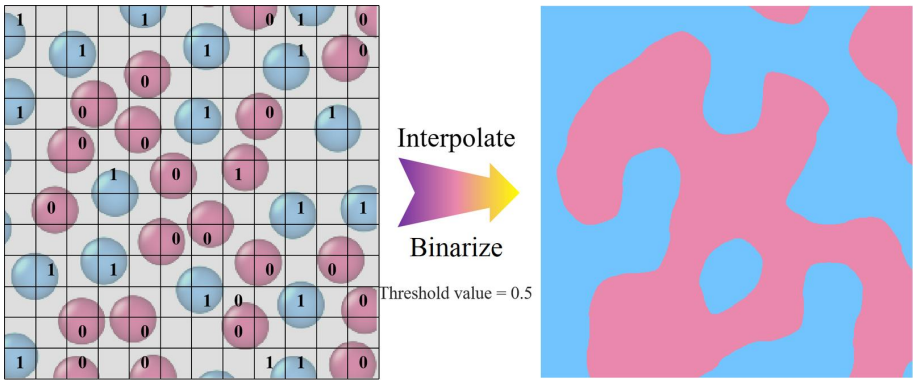

图 S1： **二维 $Cu_{50}Zr_{50}$ 结构连续过程的示意图** **e.**

图 S2 展示了 $Cu_{50}Zr_{50}$ 在二维和三维不同温度下的$g(r)$。

1st 峰及其后续谷的位置汇总于表 S1 中，其中谷的位置定义了截断距离（d_{cut}）。

时间（t）通过以每个原子为中心的圆的直径来表示。当两个圆接触时，会建立一条虚拟键，其键长等于圆的直径。本研究使用了基于 Vietoris-Rips[S2] 的 Ripser 工具包[S1]。当虚拟键连接

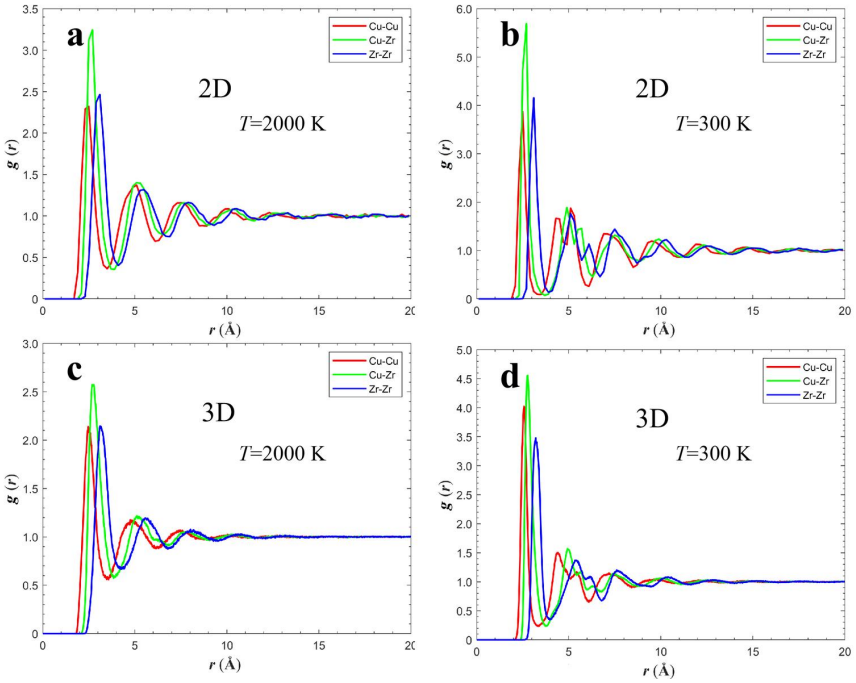

图 S2：**径向分布函数（RDF）*g*(*r*) 的**二维铜$_{50}$锆$_{50}$ 在 (a) 2000 K、(b) 300 K 下，以及三维铜$_{50}$锆$_{50}$ 在 (c) 2000 K、(d) 300 K 下的径向分布函数。

表 S1：不同条件下径向分布函数中峰和谷的位置。

状态	铜-铜（埃）		锆-锆（Å）		铜-锆（Å）	
2D	峰	谷	峰	谷		
300 K	2.5	3.4	3.0	4.0	2.6	3.8
2000 K	2.4	3.5	3.0	4.1	2.6	3.8
3D	峰	谷	峰	谷		
300 K	2.6	3.3	3.2	4.0	2.8	3.8
2000 K	2.5	3.5	3.2	4.2	2.7	3.8
3000 开尔文	2.5	3.5	3.2	4.2	2.7	3.8

成一个多边形（四边形及以上）时，环便诞生了，此时记为出生时间（t_b）。当多边形完全分解为由三角形组成的组合时，环便消亡，此时记为死亡时间（t_d）。例如，如图 S4a 所示，由四条相邻键组成的C_1 环在 $t = d_1$ 形成，却在 $t = d_2$ 结束，因为其环结构

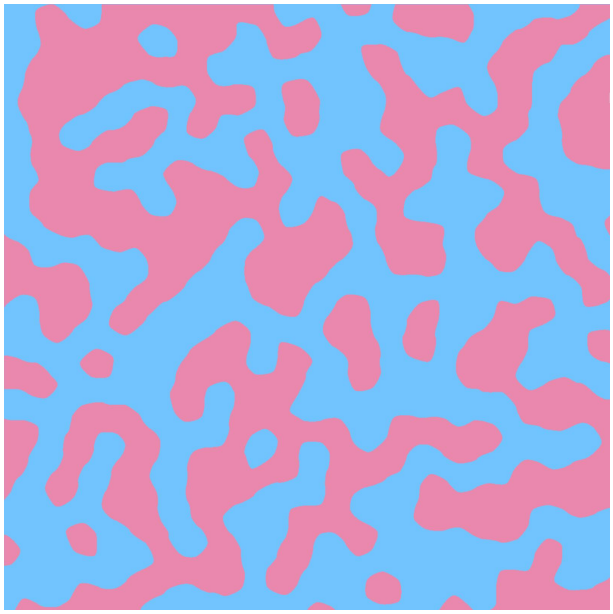

图 S3：7360 原子 $Cu_{50}Zr_{50}$ 体系在 2000 K 下退火 1 ns 后形成的图灵结构，与 29600 原子体系在 2000 K 下退火后的结构（图 3）一致，表明体系尺寸不会影响其形貌。

完全分裂成三角形环。

图 S4b 称为持久图（PD），以图 S4a 中得到的 t_{b} 和 t_{d} 分别作为横坐标和纵坐标。在图 S4b 中，选取一个时间 $t = d_{\mathrm{cut}}$，将配对分布划分为 3 个虚线区域：蓝色、黄色和红色区域，分别称为 D区（死亡）、B区（诞生）和 F区（未来）。当 $t = d_{\mathrm{cut}}$时，如图 S4a 所示，死亡环出现在 D区，未死亡环出现在 B区，即将诞生的环出现在 F区。例如，当 $d_3 \leq d_{\mathrm{cut}} < d_4$时，虚拟键的连接状态与$t = d_3$相同。此时，在图 S4a 中，$\mathbf{C_1}$ 已经死亡，$\mathbf{C_2}$ 已经诞生但尚未死亡，而$\mathbf{C_3}$ 尚未诞生。$\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$ 和$\mathbf{C_3}$ 的 t_{b} 和 t_{d} 在图 S4b 中分别绘制为蓝色、黄色和红色点，分别填入 D区、B区和 F区。

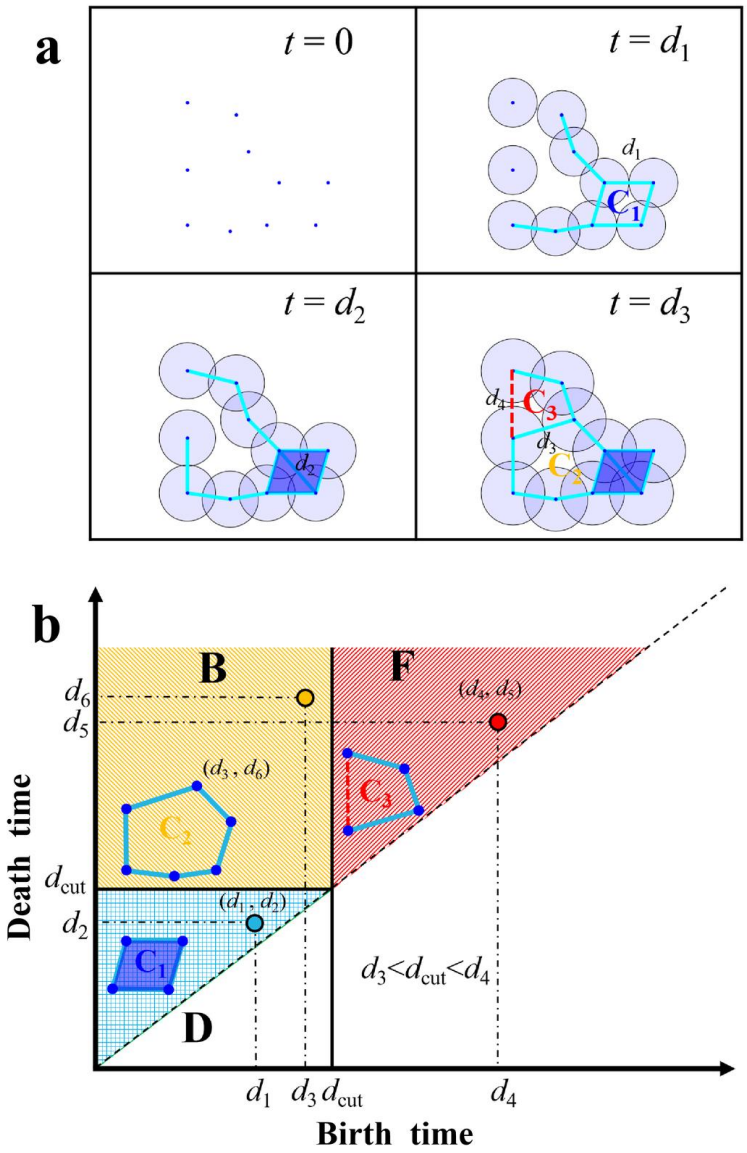

图 S4：**持久同调示意图**。(a) 说明环的诞生与消亡的示意图。此处， d 是原子间距。(b) (a) 的持久图。蓝色、黄色和红色区域分别表示消亡区、诞生区和未来区。

[S1] C. Tralie、N. Saul 和 R. Bar-On，《Ripser.py：一个精简的 Python 持久同调库》，The Journal of Open Source Software**3**，925（2018）。

[S2] N. Atienza、R. Gonzalez-Diaz 和 M. Rucco，《利用持久熵在 Vietoris-Rips 复形中区分拓扑特征与噪声》，J. Intell. Inf. Surf.**52**, 637 (2019)。