

Formation Properties and Characterization of Nano-Clusters during Solidification Processes of Liquid Metals Al

Rang-su Liu^{1,*}, Hai-rong Liu², Li-li Zhou¹, Ze-an Tian¹, Yong-chao Liang¹

¹ Department of Physics, Hunan University, Changsha, 410082, China

² College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China

*Email: liurangsu@sina.com

Abstract: A simulation study has been performed for a large liquid metal system consisting of 1,000,000 Al atoms to investigate the formation and evolution of nano-clusters during the solidification processes, adopting the Honeycutt-Andersen (HA) bond-type index method and the cluster-type index method (CTIM-2) to analyze and characterize various types of basic clusters. The result indicates that during the solidification processes of liquid metal Al, the basic icosahedron clusters of (12 0 12 0 0 0), related to 1551 bond-type plays the most important role in the microstructure transition; The nano-clusters are mainly formed by the mutual combination of basic icosahedron clusters and other basic clusters of (13 1 10 2 0 0), (14 2 8 4 0 0) and so on. Within the nano-clusters, the center atoms of various basic clusters are all bonded each other with single-bond or multi-bonds, and the more the number of the center atoms bonded with multi-bonds, the more stable the nano-cluster would be. In this system, there are always a few basic cluster of hcp (12 0 0 0 6 6) and tDh (12 0 2 0 0 10) related to the crystal structures.

Keywords: liquid metal; solidification processes; nano-cluster structure; characterization method; computer simulation.

液态金属 Al 凝固过程中纳米级团簇的形成特性与表征研究

刘让苏¹, 刘海蓉², 周丽丽¹, 田泽安¹, 梁永超¹

¹ 湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙, 中国, 410082

² 湖南大学材料科学与工程学院, 长沙, 中国, 410082

Email: liurangsu@sina.com

摘要: 本文采用分子动力学方法对含有 100 万个 Al 原子的液态金属大系统的凝固过程进行了模拟跟踪研究, 特别对其中纳米级大团簇结构的形成与演变, 采用 Honeycutt-Andersen (HA)键型指数法和原子团类型指数法 (CTIM-2) 进行了深入的基本原子团分析与表征。结果表明: 对液态金属 Al 的凝固微结构的变化起关键作用的是与 1551 键型密切相关的二十面体基本原子团 (12 0 12 0 0 0); 纳米级大团簇结构主要是由二十面体基本原子团与其它基本原子团 (13 1 10 2 0 0), (14 2 8 4 0 0) 等结合而成。组成纳米级大团簇结构各基本原子团的中心原子是彼此相互成多键或单键连接的, 团簇结构内呈多键结合的中心原子的数目越多, 团簇将越稳定。系统中一直存在着极小量的与晶态结构相关的六角密集 (hcp) 基本原子团 (12 0 0 0 6 6) 与 截角十面体 (tDh) 基本原子团 (12 0 2 0 0 10)。

关键词: 液态金属; 凝固过程; 纳米团簇结构; 表征方法; 计算机模拟

1 引言

关于团簇结构、特别是纳米级大团簇结构的形成

基金项目: 国家自然科学基金 (50831003; 50571037)

特性的研究, 目前虽已成为物理学、化学和材料科学中一个非常活跃的研究领域^[1-9], 但对液态金属凝固过程中团簇结构、特别是纳米级团簇结构的形成及特性, 还远未得到深入的研究。可是, 这一类大团簇结构的

形成及特性的研究对于深入理解整个金属凝固过程中微观结构的演变机理起着十分重要的作用。然而, 为要深入研究液态金属凝固过程中纳米级团簇结构的形成、演变特性, 就必须对整个凝固过程进行跟踪探讨。但在目前的实验条件下, 要实现跟踪研究却是难以完成的。随着计算机技术的飞速发展, 已有可能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组态的瞬变过程, 进行模拟跟踪研究。由于算法的不断改进, 其所能模拟研究的系统, 也在不断扩大。特别是并行算法的引入, 已使我们模拟研究的系统由原来 500 - 1000 个原子的小系统^[10-11], 逐步扩大到 5 万、10 万、40 万直至 100 万个原子的大系统, 并相继取得了比较重要的研究成果^[12-14]。

本文在已有研究工作的基础上^[12-14], 进一步对 100 万个 Al 原子系统的凝固过程进行了模拟研究, 在“中心原子法”^[10]的基础上, 进一步采用“原子团类型指数法”^[10-12], 深入分析凝固过程中各种原子团、特别是大团簇结构的形成、演变机理, 在纳米级团簇结构的形成和稳定性方面获得了一些新的认识和理解。

2 计算机模拟条件与方法

模拟计算的条件为: 将 1,000,000 个 Al 原子置于一立方体盒中, 按周期性边界条件运行, 其原子间相互作用势采用由 Wang^[15, 16]等人所发展的扩展非局域模型势理论中的双体有效势函数

$$V(r) = \left(Z_{\text{eff}}^2 / r \right) \left[1 - \left(\frac{2}{r} \right) \int_0^{\infty} dq F(q) \sin(rq) / q \right]$$

式中 Z_{eff} 和 $F(q)$ 分别表示有效离子价和归一化能量波数特性函数, 其定义详见文献 [15,16]。双体势的截止距离为 20 a.u. (原子单位)。运行的时间步长为 10^{-15} s。

模拟计算从 943K (Al 的熔点为 933K) 开始, 首先让系统等温运行, 使之处在平衡态 (以系统的能量处于平衡为准)。然后再让系统以 8.4×10^{12} K/s 的速度快速冷却至所拟定的温度: 900, 850, 800, 750, 700, 650, 600, 550, 500, 450, 400, 350 和 300K 等点, 在每一个温度点测量该系统的结构组态, 即每个原子的空间坐标, 再用 Honeycutt-Andersen (HA) 键型指数法^[17]和原子成团类型指数法^[11-13]进行结构分析, 以测定各有关原子成键类型和成团类型及其指数, 以进行各种分析比较, 进一步探讨原子团、特别是大团簇结构的形成特性与稳定性。

必须强调指出: 我们这里在记录每一个温度点的

结构组态数据方面, 已经改变了通常在 500 -1000 个原子的小系统中的作法 (即在每一个温度点再让系统等温运行 4000 步, 每 200 步记录 1 次结构数据, 共获得 20 组结构数据, 再进行统计平均, 以确定该温度下的结构组态的方法), 而是采用只等温运行 2 步, 记录 1 次数据。其目的在于尽量减小由于等温运行时的步数过多将对系统微结构组态所带来的影响, 因而其结果将更接近于在该温度下的实际瞬态状态。同时, 由于系统本身已经拥有足够多的 (100 万个) 原子, 相当于 1000 个原子小系统等温运行 1000 步时所能获得的数据, 因而在进行双体分布函数 $g(r)$ 等统计分析时仍能获得相当平滑的分布曲线, 也不会对统计分析的实际效果造成影响。

3 模拟计算结果分析

3.1 双体分布函数分析

众所周知, 由于系统中原子的双体分布函数 $g(r)$ 曲线与 X 射线衍射实验所获得的结构因子 $S(q)$ 互为 Fourier 变换, 它已成为目前液态、非晶态结构的理论研究结果与实验结果相互验证的重要手段并被广泛使用的重要分析方法。当我们考察由模拟所得到的该系统在 943K 时的双体分布函数 $g(r)$ 时, 如图 1 所示, 它与 Waseda 所给出的实验结果^[18] 甚为相符。这就从一个重要方面表明, 本模拟研究所采用的有效双体势函数比较成功地反映了该系统在微观结构方面的客观物理本质。

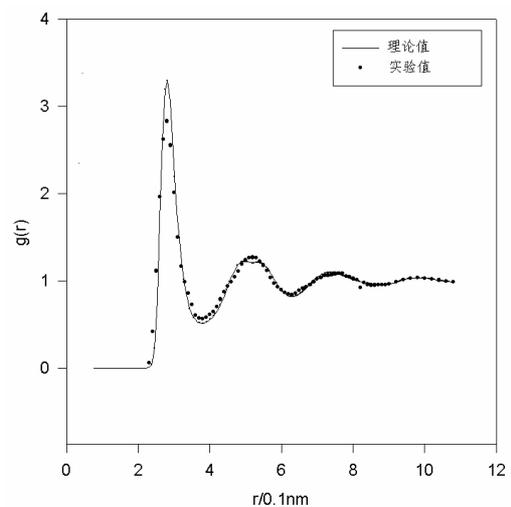


Figure 1. Pair distribution function of liquid Al at 943K

图 1. 液态金属 Al 的双体分布函数 (943K 时)

3.2 键型指数分析

但由于双体分布函数 $g(r)$ 只能描述系统中原子的近邻、远邻原子的数量分布，而不能描述出原子与近邻所形成的不同键合类型。为了深入了解系统的原子结构组态，我们就不能满足于双体分布函数 $g(r)$ 的统计分析结果，就必须对每个原子与其近邻的成键关系有进一步的了解。目前，已经得到广泛采用的键对分析法、特别是 Honeycutt-Andersen (HA) 键型指数法，可以用来进行比较清晰的描述^[17]。本文的模拟结果，采用该方法分析时，其结果与我们在文献[11]中所展示的 10 万个原子系统的结果(是用各种键型的相对百分比表示的)没有太显著的差别，此处不再重复。

3.3 团簇类型指数分析

然而，由于不同的键型可以构成各种不同的原子团簇结构，而键型指数法却是难以清晰地描述各种不同类型原子团簇结构的。为了比较清晰而直观地表示各种类型的原子团簇结构，必须进一步采用我们在 Qi-Wang 工作^[19]的基础上，已初步建立起来的“原子团类型指数法”(CTIM)^[12-14]及(CTIM-2)^[20-21]来进行分析。

CTIM 是采用四个数码来描述每一种基本原子团，这四个数码表示的含义依次分别为：与一个中心原子组成该原子团的近邻原子总数；近邻原子与中心原子分别构成 1441、1551 和 1661 的键对数。CTIM-2 法则是在 CTIM 的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，从而便于统计出系统中更多与 1421 和 1422 键型相关类型的团簇，特别是能清晰地表示出 fcc 基本原子团和 hcp 基本原子团。根据模拟计算的结果，当我们用 CTIM-2 来进行描述时，二十面体原子团则用(12 0 12 0 0 0)表示，它表明：二十面体原子团是由 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 12 个 1551 键型，而没有形成 1441 和 1661 键型，如图 2(a)所示；同理，hcp 基本原子团则用(12 0 0 0 6 6)表示(如图 2(b))，即 hcp 基本原子团是由 12 个近邻原子与中心原子组成，其中 6 个与中心原子构成 1421 键，6 个与中心原子构成 1422 键；而 bcc 基本原子团则用(14 6 0 8 0 0)表示(如图 2(c))，即 bcc 基本原子团由 14 个近邻原子与中心原子组成，其中 6 个与中心原子构成 1441 键，8 个与中心原子构成 1661 键。系统中的这些基本原子团，如图 2 所示。

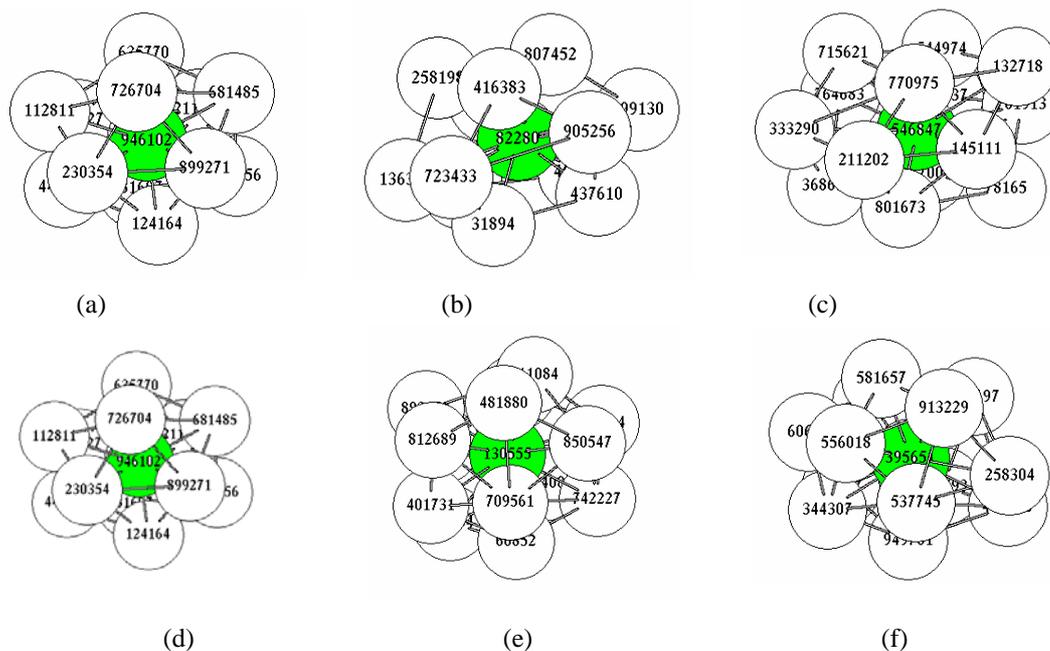


Figure 2. Schematics of several basic clusters at 300K: (a) icosahedral basic cluster(12 0 12 0 0 0)with central atom of 946102; (b) hcp basic cluster (14 6 0 8 0 0) with central atom of 82280; (c) bcc basic cluster(14 6 0 8 0 0) with central atom of 546847; (d) dDh basic cluster(12 0 2 0 0 10)with central atom of 946102; (e) basic cluster(14 2 8 4 0 0)with central atom of 130555.; (f) basic cluster(13 1 10 2 0 0)with central atom of 395651.

图 2 系统在 300K 时含有的几种基本原子团结构简图：(a)以 946102 号原子为中心的二十面体基本原子团(12 0 12 0 0 0)；(b)以 82280 号原子为中心的 hcp 基本原子团(12 0 0 0 6 6)；(c)以 546847 号原子为中心的 bcc 基本原子团(14 6 0 8 0 0)；(d)以 946102 号原子为中心的截

角十面体(tDh)基本原子团(12 0 2 0 0 10); (e) 以 130555 号原子为中心的基本原子团(14 2 8 4 0 0); (f) 以 395651 号原子为中心的基本原子团(13 1 10 2 0 0)。

根据 CTIM, 我们得到各温度下的原子团类型的统计结果, 如表 1 所示。

由表 1 明显可见, 在快速凝固过程中, 在 CTIM-2 中用(12 0 12 0 0 0)表示的二十面体基本原子团的数目从 943K 时的 2106 个急剧增加至 300K 时的 33853 个, 增加了 16 倍, 占总原子团数的 54.79%, 它在这里对系统微观结构的变化起着非常关键的、决定性的作用。其次是(13 1 10 2 0 0), (14 2 4 8 0 0), (14 1 10 3 0 0)等三种基本原子团。

由表 1 还可见到一个重要的特点: 在系统所有基本原子团类型中, 当按 1441, 1551, 1661 键型的数目依次排序时, 则明显可分为五个区段(第六个区段不够明显), 每一个区段有一个极大值, 如在 300K 时, 各个区段具有极大值的基本原子团类型依次为(12 0 12 0 0), (13 1 10 2), (14 2 8 4), (13 3 6 4)和(14 4 4 6)。再进一步分析又可见到: 系统中 1441 键型数依次为 0,

1, 2, 3, 4(为连续递增整数-每个区段对应一个整数); 1551 键型数依次为 12, 10, 8, 6, 4(为连续递减偶数-每个区段对应一个整数); 1661 键型数依次为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7(为连续递增整数-每个区段对应几个整数)。正是这三种键型以三个不同的数列相互配合, 使得各类型基本原子团在该区段中按照构形几何学(欧拉定理)、热力学和动力学三方面的不同优势, 而决定其形成能力的强弱, 及至其最后出现数量的多少(其具体机制仍有待于进一步研究)。

由表 1 还可见到另一个重要的特点: 系统中存在着两种与晶体结构相关的六角密集基本原子团(hcp)(12 0 0 0 6 6)与截角十面体基本原子团(tDh)(12 0 2 0 0 10), 但它们的数目都很少, 在整个凝固过程中, hcp 时隐时现, tDh 虽有点增加趋势, 仍难以对系统结构产生什么明显的影响。

Table 1. Relations of the number of various basic clusters with temperature (K)

表 1 各种基本原子团的数目与温度 (K) 的关系

| Types of clusters | Temperature(K) and the number of various cluster-types | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|--|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 943 | 883 | 833 | 780 | 730 | 675 | 625 | 550 | 500 | 450 | 400 | 350 | 300 |
| (12 0 0 0 6 6) | 0 | 6 | 2 | 1 | 3 | 2 | 1 | 0 | 1 | 2 | 3 | 0 | 2 |
| (12 0 2 0 0 10) | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 | 9 | 9 | 9 | 9 | 15 | 15 | 20 | 28 |
| (12 0 12 0 0 0) | 2106 | 2819 | 3671 | 4867 | 6389 | 8698 | 10833 | 14857 | 18328 | 22216 | 26207 | 30153 | 33853 |
| (14 0 12 2 0 0) | 183 | 210 | 253 | 368 | 447 | 564 | 751 | 881 | 1007 | 1189 | 1203 | 1360 | 1416 |
| (15 0 12 3 0 0) | 78 | 68 | 103 | 126 | 165 | 208 | 262 | 358 | 410 | 391 | 478 | 472 | 550 |
| (16 0 12 4 0 0) | 8 | 19 | 17 | 27 | 31 | 40 | 34 | 46 | 55 | 63 | 74 | 83 | 91 |
| (13 1 10 2 0 0) | 1544 | 1919 | 2341 | 3078 | 3750 | 4870 | 5357 | 6522 | 7244 | 8125 | 8974 | 9417 | 9930 |
| (14 1 10 3 0 0) | 427 | 536 | 684 | 894 | 1113 | 1366 | 1585 | 1881 | 2136 | 2382 | 2638 | 2892 | 3004 |
| (15 1 10 4 0 0) | 172 | 213 | 285 | 366 | 452 | 568 | 647 | 845 | 899 | 1026 | 1092 | 1117 | 1191 |
| (16 1 10 5 0 0) | 29 | 37 | 42 | 67 | 76 | 95 | 104 | 111 | 127 | 136 | 163 | 175 | 186 |
| (17 1 10 6 0 0) | 2 | 6 | 2 | 4 | 4 | 3 | 6 | 9 | 5 | 7 | 4 | 5 | 3 |
| (10 2 8 0 0 0) | 13 | 7 | 16 | 13 | 15 | 11 | 12 | 3 | 5 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| (11 2 8 1 0 0) | 231 | 243 | 260 | 269 | 273 | 274 | 250 | 215 | 188 | 173 | 148 | 110 | 107 |
| (12 2 8 2 0 0) | 969 | 1066 | 1208 | 1440 | 1624 | 1865 | 1974 | 2117 | 2037 | 2067 | 2051 | 1956 | 1902 |
| (13 2 8 3 0 0) | 396 | 452 | 548 | 585 | 740 | 882 | 933 | 960 | 1051 | 1029 | 999 | 1035 | 1038 |
| (14 2 8 4 0 0) | 735 | 865 | 1014 | 1291 | 1632 | 1992 | 2194 | 2635 | 2758 | 2985 | 3286 | 3363 | 3628 |
| (15 2 8 5 0 0) | 188 | 224 | 288 | 346 | 415 | 573 | 619 | 750 | 810 | 791 | 939 | 1023 | 1082 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (16 2 8 6 0 0) | 23 | 26 | 52 | 59 | 56 | 75 | 86 | 94 | 77 | 102 | 110 | 122 | 104 |
| (17 2 8 7 0 0) | 0 | 3 | 2 | 6 | 5 | 5 | 7 | 8 | 4 | 0 | 2 | 3 | 3 |
| (10 3 6 1 0 0) | 3 | 6 | 5 | 2 | 1 | 5 | 4 | 3 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| (11 3 6 2 0 0) | 41 | 36 | 38 | 33 | 29 | 23 | 19 | 19 | 20 | 13 | 5 | 8 | 5 |
| (12 3 6 3 0 0) | 288 | 260 | 301 | 359 | 375 | 345 | 322 | 253 | 276 | 199 | 174 | 140 | 146 |
| (13 3 6 4 0 0) | 914 | 1016 | 1191 | 1412 | 1651 | 1810 | 1951 | 1936 | 1884 | 1857 | 1782 | 1689 | 1726 |
| (14 3 6 5 0 0) | 318 | 400 | 527 | 570 | 669 | 739 | 800 | 845 | 884 | 834 | 853 | 868 | 842 |
| (15 3 6 6 0 0) | 103 | 106 | 149 | 182 | 227 | 224 | 295 | 267 | 358 | 330 | 364 | 371 | 386 |
| (16 3 6 7 0 0) | 11 | 9 | 13 | 12 | 14 | 28 | 25 | 28 | 29 | 30 | 25 | 27 | 32 |
| (11 4 4 3 0 0) | 19 | 16 | 21 | 13 | 21 | 16 | 15 | 11 | 6 | 5 | 2 | 2 | 4 |
| (12 4 4 4 0 0) | 102 | 106 | 83 | 80 | 95 | 88 | 89 | 63 | 47 | 55 | 33 | 33 | 29 |
| (13 4 4 5 0 0) | 131 | 112 | 124 | 151 | 133 | 192 | 149 | 131 | 102 | 107 | 85 | 65 | 71 |
| (14 4 4 6 0 0) | 175 | 225 | 226 | 261 | 266 | 332 | 354 | 336 | 311 | 258 | 268 | 269 | 267 |
| (15 4 4 7 0 0) | 42 | 56 | 59 | 58 | 62 | 76 | 105 | 101 | 88 | 84 | 113 | 83 | 126 |
| (16 4 4 8 0 0) | 5 | 5 | 3 | 6 | 3 | 7 | 10 | 10 | 9 | 6 | 5 | 13 | 8 |
| (12 5 2 5 0 0) | 7 | 9 | 17 | 10 | 11 | 3 | 8 | 5 | 4 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| (13 5 2 6 0 0) | 27 | 30 | 33 | 30 | 40 | 30 | 30 | 39 | 15 | 18 | 23 | 17 | 16 |
| (15 5 2 8 0 0) | 1 | 4 | 1 | 7 | 5 | 6 | 5 | 7 | 12 | 2 | 5 | 4 | 5 |
| (14 6 0 8 0 0) | 4 | 2 | 6 | 8 | 3 | 8 | 9 | 9 | 5 | 4 | 1 | 3 | 3 |
| Total number of all clusters | 9300 | 11117 | 13589 | 17006 | 20796 | 26029 | 29854 | 36365 | 41203 | 46498 | 52122 | 56885 | 61786 |
| Icosahedrons expressed by (12 0 12 0) related to the total numbers of all clusters (%) | 22.65 | 25.36 | 27.01 | 28.62 | 30.72 | 33.42 | 36.29 | 40.85 | 44.48 | 47.78 | 50.28 | 53.01 | 54.79 |

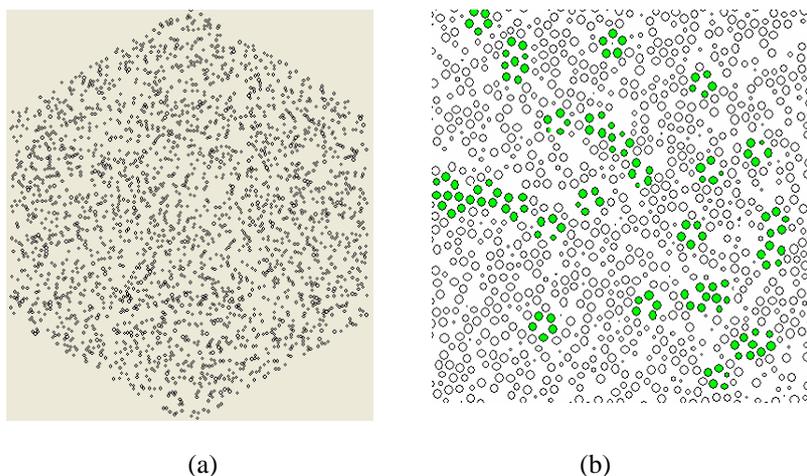


Figure 3. The 2D schematic of the whole system consisting of 1,000,000 Al atoms at 300K:

(a) Whole (111) cross section; (b) a 1/16 part of (111) cross section.

图 3. 1,000,000 个 Al 原子系统在 300K 时的 2D (111) 截面示意图。

3.4 纳米级大团簇结构的形成

为进一步研究纳米级大团簇结构的形成与演变特征,我们首先从总体上来考察系统的微观结构组态,图3(a),(b)分别展示出系统在300K时的(111)的截面图。明显可见:系统在由液态形成非晶态结构时,其微观结构,有原子相对密集的区域,也有原子相对游离的稀疏区域。在其原子相对密集的区域,的确形成了各种尺寸(大小)不同的纳米级原子团簇结构。特别在图(b)中还可以清晰地看到五边形图样及其组合,正是各个大团簇结构中所包含的二十面体基本原子团的截面图。这正是该非晶态结构主要是由二十面体结构组成的一个非常确切的证明。

图4所示是系统中一个含有139个原子、由26

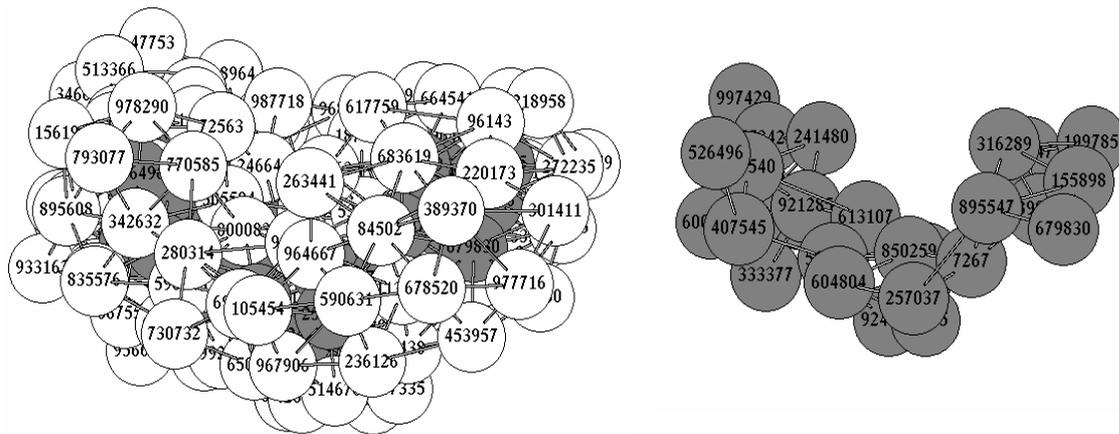


Figure 4. Schematic diagram of a larger cluster consisting of 139 atoms within 26 basic clusters with connecting bonds at 300K (the gray spheres are the center atoms of basic clusters): (a) the whole atoms; (b) the central atoms.

图4. 一个含有139个原子的纳米级大团簇结构图(300K时)(图中灰球为基本原子团的中心原子).该大团簇结构由26个基本原子团相互结合而成。(a)展现全部原子;(b)只展现基本原子团的中心原子。

当我们进一步分析图(b)时,还可以明显看到,26个基本原子团的中心原子都是相互连接即彼此互为紧邻而成键的,但有的是单键连接,有的是多键连接。按照一般情况,互为多键连接的基本原子团应该比单键连接的结合得更为紧密,因而也更为稳定。

我们的研究已经表明:纳米级大团簇结构在基本原子团数目相同的情况下,其所含的总原子数越少,则基本原子团中心原子间多键结合的数目越多、因而越紧密、越稳定;反之,其所含的总原子数越多,则基本原子团中心原子间多键结合的数目越少,因而

个基本原子团组成的纳米级大团簇结构。由图(a)粗略可见,该纳米级大团簇结构应是由几个大小不同的中、小团簇相互连接而成,但具体细节是很难分辨的;由图(b)所展示的该大团簇所包含的26个基本原子团的中心原子的分布情况,却可以非常清晰地看到,该大团簇主要是由二个较大团簇相互连结而成,而不是以某一个原子为中心按一定规则堆积为多个壳层而成。然而,这正是凝固过程中所形成的团簇结构与由气相沉积、离子溅射等方法所获得的团簇结构的本质差别所在。为确切表征该大团簇的精细结构,我们可以进一步标出该团簇所包含的26个基本原子团所属的具体类型和数量,这对于进一步深入理解该团簇的微观结构特征是非常有意义的。

越松散、越不稳定。然而,在系统中出现最多的大团簇结构确实是处于中间状态。因此,从基本原子团的观点来看,系统中出现数目最多的团簇结构类型并非是最稳定的团簇结构类型,这一点,是与我们的惯用思路相违背的,但却是我们对团簇结构认识的进一步深化。

虽然在各个温度下所形成的原子团簇的尺度大小在微观上是十分随机的,而且纳米级大团簇结构的形成,主要是通过较大团簇之间、较大团簇与较小团簇之间的拉锯式(得而复失、失而复得)的相互竞争形

式不断兼并、演变而成。但从有序度等宏观的观点来看，却是与热力学统计规律相当符合的。

虽然纳米级团簇结构的形状和大小各不相同，但它们有一个共同的特点：都具有比较突出的角隅。这些角隅正好是液态金属凝固过程中形成各种支晶的关键起点。

4 结论

根据上述 CTIM-2 对液态金属 Al 凝固过程中微观结构演变影响的模拟研究的分析和讨论，可得以下结论：

1. 对液态金属 Al 凝固微结构的变化起关键作用的是与 1551 键型密切相关的 (12 0 12 0 0 0), (13 1 10 2 0 0), (14 2 8 4 0 0), (14 1 10 3 0 0) 等四种基本原子团。

2. 凝固过程中形成的纳米级大团簇结构是由大小不同的中、小团簇相互连接而成。它们是与由气相沉积、离子溅射等方法所获得的团簇结构不同，这也正是在凝固过程中所形成的纳米级团簇结构的本质特征所在。

3. 组合成纳米级大团簇结构的各种基本原子团的中心原子都是相互连接、即彼此互为紧邻而成键的，但有的是单键连接，有的是多键连接。呈多键结合的中心原子的数目越多，则结合越紧密、也越稳定。系统中出现数目最多的团簇结构类型并非是最稳定的团簇结构类型。

4. 发现在液态金属 Al 的凝固过程中，系统中存在着两种与晶体结构相关的六角密集基本原子团(hcp) (12 0 0 0 6 6) 与截角十面体基本原子团(tDh) (12 0 2 0 0 10)，但它们的数目都很少，在整个凝固过程中，hcp 时隐时现，tDh 虽有点增加趋势，仍难以对系统结构产生什么明显的影响。

5 致谢

衷心感谢国家自然科学基金 (50831003; 50571037) 对本研究工作的支持!

References (参考文献)

[1] A Nasehzadeh, N Etmnan. Phase Change of Lennard-Jones Nano Clusters Containing Non Magic Numbers [J]. *J. Iranian Chemical Society*. 2010, 7: S28-33

[2] B K Min, W T Wallace, D W Goodman. Support effects on the nucleation, growth, and morphology of gold nano-clusters [J].

Surface Science, 2006, 600(2):L7-11.

[3] P Magudapathy, P Gangopadhyay, B K Panigrahi, Nair KGM, Dhara, S. Electrical transport studies of Ag nanoclusters embedded in glass matrix. *Physica B*, 2001; 299(1-2):142-146.

[4] N Spiridis, J Haber, J Korecki. STM studies of Au nano-clusters on TiO₂ (110) [J]. *Vacuum*, 2001, 63: 99-105.

[5] Xianghong Liu, Xiaoguang Zhang, Yue Li, Xiuyan Wang, Nanquan Lou. Cluster formation by direct laser vaporization: evidence for the twofold mechanism [J]. *Chemical Physics Letter*, 1998, 288(5-6): 804-808.

[6] R L Zimmerman, D Ila, E K Williams, D B Poker, D K Hensley, C Klatt, S Kalbitzer. Ion beam synthesis of Au and Cu nanoclusters in MgO[J]. *Nuclear Inst. Met. Phys. Res. B*, 1999, 148:1064-1068

[7] Yamamoto H, Asaoka H. Formation of binary clusters by molecular ion irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 169: 305-309

[8] H Gleiter. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure [J]. *Acta Material*, 2000, 48(1): 1-29.

[9] A Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Material*, 2000, 48(1): 279-306.

[10] Rangu Liu, D W Qi, S Wang. Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals. *Physical Review B*, 1992, 45(1): 451-453.

[11] Rangu Liu, Jiyong Li, Kejun Dong, Caixing Zheng, Hairong Liu. Formation and evolution properties of clusters in a large liquid metal system during rapid cooling processes[J]. *Material Science Engineering B*, 2002, 94:141-148.

[12] Kejun Dong, Rangu Liu, Aibing Yu, Riping Zou, Jiyong Li J. Simulation study of the evolution mechanisms of clusters in a large-scale liquid Al system during rapid cooling processes[J]. *Journal of Physics: Condense. Matter*, 2003, 15: 743-753.

[13] Rang-su Liu, Hai-rong Liu, Ke-jun Dong, Zhaoyang Hou, Ze'an Tian, Ping Peng, Aibing Yu. Simulation study of size distributions and magic number sequences of clusters during the solidification process in liquid metal Na [J]. *Journal of Non-Crystal Solids*, 2009, 355: 541-547.

[14] Rangu Liu, Kejun Dong, Zean Tian, Hai-rong Liu, Ping Peng, Aibing Yu. Formation and magic number characteristics of clusters formed during solidification processes [J]. *Journal of Physics: Condense. Matter*, 2007, 19: 196103-196117.

[15] D H Li, X R Li, S Wang. Variational calculation of Helmholtz free energies with applications to the sp-type liquid metals [J]. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1986, 16: 309-321.

[16] S Wang, S K Lai. Structure and electrical resistivities of liquid binary alloys[J]. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1980, 10: 2717- 2737.

[17] J.Dana Honeycutt, Hans C.Andersen. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters [J]. *Journal of Physics Chemistry*., 1987, 91: 4950-4963.

[18] Y Waseda. The structure of Non-crystalline Materials[J]. New York: McGraw-Hill, 1980, 270.

[19] D W Qi, S Wang. Icosahedral order and defects in metallic liquids and glasses[J]. *Physical Review B*, 1991, 44: 884-887.

- [20] Ze'an Tian , Ransu Liu , Ping Peng , Zhaoyang Hou , Haiyong Liu , Cai-Xing Zheng , Kejun Dong , Aibing Yu. Freezing structures of free silver nanodroplets:A molecular dynamics simulation stude[J]. *Physics Letter A*, 2009, 373(18-19): 1667-1671.
- [21] Hairong Liu, Ransu Liu, Ailong Zhang , Zhaoyang Hou , Xin Wang , Zean Tian. A simulation study of microstructure evolution during solidification process of liquid metal Ni [J]. *Chinese Physics*, 2007, 16(12): 3747-3753.