

Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃弹性模量遗传性的电子结构起源

李明泽¹, 杨卫明¹, 黎嘉威²

(1. 中国矿业大学 力学与土木工程学院, 江苏 徐州 221116)

(2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

摘要: 金属玻璃的弹性模量通常被认为“遗传”于其溶剂组元(主组元), 然而这一规律在Cu基金属玻璃体系中存在显著例外。为揭示此类反常遗传现象的物理机制, 本研究选取Cu-Zr-Hf-Ti体系作为研究对象, 基于第一性原理计算, 系统开展了从宏观弹性模量、原子尺度键合特性到电子结构的多尺度分析。研究发现, 该体系的弹性模量受控于以Zr-Zr和Zr-Ti键为代表的低刚度原子间相互作用的集体响应, 而非主组元Cu。电子结构分析进一步证实, 尽管Cu在成分上占主导地位, 但费米能级附近的电子态密度主要由次要组元Zr和Hf的d轨道电子贡献。Hf的引入增强了Cu-3d与Hf-5d的轨道杂化, 降低了费米能级附近的电子态密度, 通过提升键合的方向性与共价性显著提高了刚度, 同时体积模量与剪切模量比值(B/G)及泊松比(ν)数值的降低预示了韧性的潜在下降趋势。本研究证实, 金属玻璃弹性模量的遗传性本质上取决于对费米能级附近电子态密度起主导作用的关键组元, 这为从电子结构层面出发, 理性设计具有特定力学性能的金属玻璃提供了理论依据。

关键词: 金属玻璃; 弹性模量; 遗传性; 电子态密度

中图分类号: TG139+.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2274-08

1 引言

金属玻璃(metallic glasses, MGs)具有长程无序、短程有序的原子结构, 展现出高强度、高弹性极限、优异的耐腐蚀性以及良好的软磁性能等一系列独特的物理与力学性质, 在基础研究与工程应用领域均备受关注^[1-6]。金属玻璃独特的性能从根本上源于其非晶态结构^[7-11]。因此, 阐明宏观性能与微观结构之间的内在关联, 是实现金属玻璃材料理性设计的关键; 明确决定其宏观性能的关键物理参量, 更是推动材料基因工程研发范式的迫切需求。

弹性模量作为联系原子尺度键合特性与宏观力学行为的核心物理量, 是调控金属玻璃热力学、动力学及力学性能的重要指标。通过弹性模量可以深入理解金属玻璃的本质特性, 如玻璃转变和变形行为等^[12-18]。研究表明, 金属玻璃的弹性模量普遍呈现显著的“遗传性”特征, 即其数值在很大程度上由溶剂元素(主组元)的本征模量所决定^[19-20]。这一规律为预测和设计具有特定力学性能的金属玻璃提供了一个简洁有效的经验准则。

然而, 该规律并非普适。例如, 在多种Cu基金属玻璃体系中, 其弹性模量明显偏离主组元Cu的模量值。以Cu₆₀Zr₂₀Hf₁₀Ti₁₀金属玻璃为例, 其杨氏模量与剪切模量远低于Cu, 反而更接近次要组元Zr的相应数值^[21]。此类反

常的遗传现象表明, 决定金属玻璃弹性模量的关键因素远比传统的“混合法则”^[15]或“主组元决定论”复杂, 其背后暗藏更深层次的原子间相互作用与电子结构机制。

那么, 究竟是何种关键因素主导了金属玻璃弹性模量的遗传行为? 为回答这一问题, 本研究选取了典型的表现出反常模量遗传行为的Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃体系作为研究对象。基于第一性原理计算, 系统研究了从Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀到Cu₆₀Hf₃₀Ti₁₀的成分演变过程中, 宏观弹性模量、原子间成键特性及电子结构的演化规律, 旨在从原子与电子层次的多尺度视角, 揭示该体系中弹性模量由次要组元Zr、Hf而非主组元Cu主导的物理机制。本研究为理解金属玻璃中复杂的性能遗传规律提供了新的物理图像。

2 模拟方法

本研究使用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的VASP(Vienna ab initio simulation package)^[22]软件包进行第一性原理计算。电子-离子相互作用通过投影缀加波(projector-augmented waves, PAW)^[23]方法描述, 电子交换关联能采用广义梯度近似(generalized-gradient approximation, GGA)下的Perdew-Burke-Ernzerhof^[24]泛函进行处理, 平面波基组的截断能设置为

收稿日期: 2025-09-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52571202); 中国矿业大学研究生创新计划项目(2025WLJCRCZL050)

作者简介: 李明泽, 男, 2000年生, 硕士生, 中国矿业大学力学与土木工程学院, 江苏 徐州 221116, E-mail: ts23030007a31@cumt.edu.cn

500 eV。初始体系为包含 100 个原子的立方超胞,并施加周期性边界条件。超胞的尺寸根据室温下合金的密度确定。为了获得非晶结构,采用熔融-淬火方案进行第一性原理分子动力学(ab initio molecular dynamics, AIMD)模拟。模拟在正则系综(NVT)下进行,温度通过 Nosé-Hoover^[25]温控器进行调控。AIMD 模拟过程中的布里渊区积分仅在 Γ 点进行。首先,将体系升温至 2000 K 并弛豫 5000 个离子步,以消除初始结构记忆效应。随后体系被依次降温至 1800、1500、1200、900、600 K,最终达到 300 K。在每个温度平台,体系均弛豫 2000 个离子步,并通过调整超胞的体积使体系的压强约等于 0。最后,对 300 K 下获得的最终构型进行充分的结构优化,直至力与能量均满足收敛条件。弹性常数通过应力-应变方法计算得到。电子结构计算采用 Monkhorst-Pack 方案 $5\times 5\times 5$ 的 k 点网格。为定量表征键的刚度与强度,使用 Critic2^[26] 软件,通过识别电荷密度场中的键临界点(bond critical points, BCP)来确定原子成键路径及截断距离;采用有限位移法计算原子间力常数以表征键的刚度;利用 LOBSTER^[27] 软件计算晶体轨道哈密顿布居(crystal orbital Hamilton populations, COHP)^[28]以评估键的强度。

3 结果和讨论

3.1 弹性模量的反常遗传现象

金属玻璃的宏观力学性能,特别是弹性模量,通常表现出显著的“遗传性”,即其数值在很大程度上由溶剂金属(主组元)的本征属性所决定^[19-20]。然而,在本研究选取的 Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃体系中,观察到了明显偏离上述规律的反常现象。

图 1 展示了 Cu-Zr-Hf-Ti 体系中 3 种金属玻璃及其组成元素的杨氏模量(E)与剪切模量(G)的实验测量值^[12,15,20,29-32]。值得注意的是, $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的杨氏模量为 93 GPa, 剪切模量为 33.8 GPa, 与多晶纯 Zr 的模量($E=98$ GPa, $G=35$ GPa)非常接近, 但显著偏离主组元 Cu 的模量($E=130$ GPa, $G=48$ GPa)。这一结果表明, 该合金的弹性模量并非由主组元 Cu 所主导, 而是受到次要组元 Zr 的显著影响。当 Zr 被同族元素 Hf 完全取代后, $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的杨氏模量升高至 124 GPa, 剪切模量升高至 48 GPa。该现象进一步证实, Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃体系的弹性模量并未遵循传统“主组元决定”的遗传规律。

表 1 列出了 3 种金属玻璃弹性模量 B/G 比值与泊松比 ν 的第一性原理计算值。计算结果显示, 随着 Zr 被 Hf 取代, 杨氏模量、剪切模量与体积模量(B)均呈现单调递增趋势, 该结果与实验观测高度一致, 这不仅验证了所构建的非晶结构模型的合理性, 也为从原子及电子尺度深入揭示其物理机制提供了坚实支撑。

对于金属材料, 体积模量与剪切模量之比(B/G)或

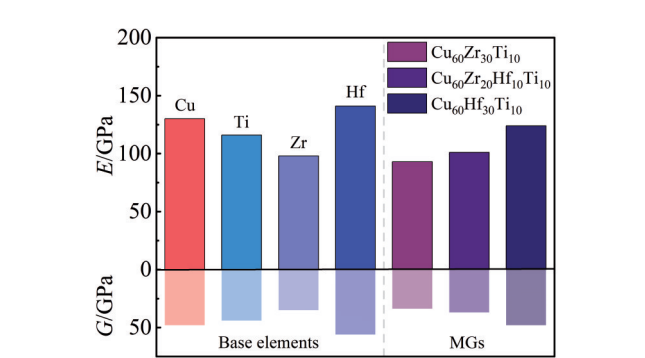


图1 Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃及其组元的杨氏模量(E)和剪切模量(G)实验值

Fig.1 Experimental values of Young's modulus (E) and shear modulus (G) of Cu-Zr-Hf-Ti MGs and their base elements

表1 Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃的弹性模量、 B/G 比值与泊松比的计算值

Table 1 Calculated elastic moduli, B/G , and Poisson's ratio of the Cu-Zr-Hf-Ti MGs

Alloy	E/GPa	G/GPa	B/GPa	B/G	ν
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	80.985	29.309	113.956	3.888	0.382
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$	83.053	30.094	115.254	3.830	0.380
$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$	97.802	35.865	119.385	3.329	0.363

泊松比(ν)常被用作评估材料脆韧特性的参数。一般而言, 较低的 B/G 或 ν 值通常对应脆性, 而较高则有利于韧性^[15,33-34]。如表 1 所示, 金属玻璃的 B/G 计算值从 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的 3.888 下降至 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ 的 3.329, 表明材料在刚度提高的同时可能伴随韧性的潜在下降。需要指出的是, 虽然 B/G 或 ν 值广泛用于评估金属玻璃的韧性, 但该准则仍存在一定的局限性。Evertz^[35] 和 Schnabel^[36] 等指出, B/G 主要反映了材料在弹性变形阶段对剪切和体积改变的相对响应, 而金属玻璃的塑性流变本质上涉及原子尺度剪切转变区(shear transformation zones, STZ)的激活与演化。因此, 本研究仅将 B/G 视为金属玻璃韧性的一个间接参考指标。

上述宏观力学性能的系统性演变, 必然源于原子尺度成键特性以及电子结构的根本性改变, 相关微观机制将在后续章节中深入探讨。

3.2 基于电子密度拓扑分析的原子成键截断长度界定

在简单的二元金属玻璃体系中, 通常以径向分布函数(radial distribution function, RDF)第一峰后第一个最小值所对应的位置作为经验性的截断距离, 用于界定原子对的成键边界^[37-38]。然而, 对于本研究的 Cu-Zr-Hf-Ti 这类多元金属玻璃体系, 其原子种类多样、化学环境复杂, 若仍采用单一 RDF 谷值作为所有原子对的通用截断标准, 可能导致部分原子对的键长范围被高估或低估, 从

而遗漏关键的成键信息,影响后续分析的准确性。

为克服这一局限,本研究引入基于电子密度拓扑分析 (quantum theory of atoms in molecules, QTAIM) 的键临界点分析方法。BCP 定义为原子间电子密度梯度为零的空间点,其存在被视为两原子间存在化学键的直接拓扑证据,已成功应用于分析金属材料的键合特性^[39-40]。通过对第一性原理计算所得的电荷密度进行拓扑分析,可精确识别非晶结构中所有实际形成化学键的原子对。

图 2 展示了基于 BCP 分析统计得到的 3 种金属玻璃中各类原子对的键长分布。结果显示,不同原子对的键长分布范围存在明显差异。为合理界定各类原子对的成键临界距离,本研究遵循以下规则确定截断值:对样本数充足的原子对,取其键长分布的 95% 分位数 (p95) 并增加 0.01 nm 作为截断值,以涵盖绝大多数成键情况;对因成分占比低或化学特性导致样本稀少的原子对,则直接取其最大键长并增加 0.01 nm 作为截断值。最终确定的各类原子对键长截断值汇总于表 2。该方法为后续的力常数计算以及晶体轨道哈密顿布居分析提供了高可靠度的输入参数,从源头上保障了微观尺度键合特性分析的准确性。

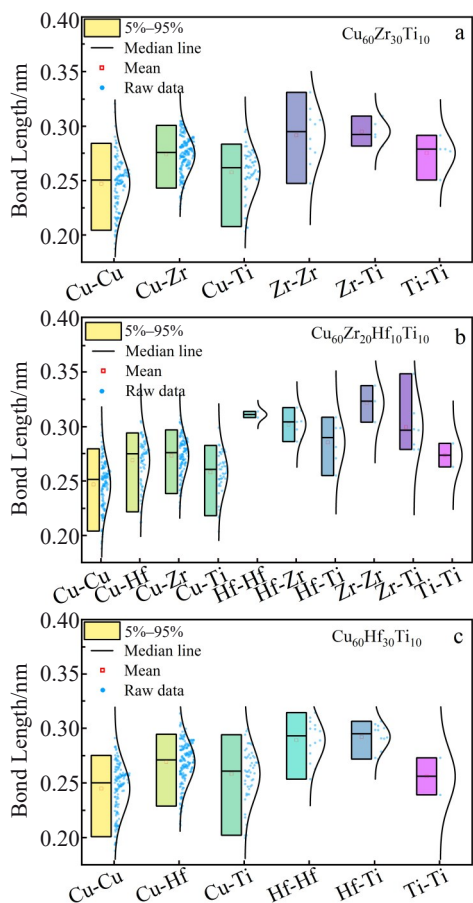


图 2 Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃中各类原子对的键长分布

Fig.2 Bond length distributions of different atomic pairs in Cu-Zr-Hf-Ti MGs

表 2 Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃中各类原子对的键长截断值

Table 2 Bond length cutoff values of different atomic pairs in Cu-Zr-Hf-Ti MGs (nm)

Atomic pair	Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu ₆₀ Hf ₃₀ Ti ₁₀
Cu-Cu	0.2920	0.2891	0.2853
Cu-Hf	-	0.3037	0.3045
Cu-Zr	0.3105	0.3065	-
Cu-Ti	0.2916	0.2917	0.3001
Hf-Hf	-	0.3236	0.3216
Hf-Zr	-	0.3272	-
Hf-Ti	-	0.3183	0.3152
Zr-Zr	0.3409	0.3474	-
Zr-Ti	0.3191	0.3582	-
Ti-Ti	0.3014	0.2943	0.2832

3.3 原子间力常数

金属玻璃的宏观弹性模量源于其内部所有原子间相互作用的集体响应。研究表明,金属玻璃与高熵合金的宏观弹性模量 (尤其是体积模量),均与微观尺度的平均原子间力常数呈现显著正相关性^[38,41]。为从本质上揭示第 3.1 节中观察到的反常模量遗传行为,系统计算了 3 种金属玻璃中各类原子对的力常数 (k),该参数可直接反映原子键的刚度。

图 3 与表 3 分别展示了 3 种金属玻璃中各类原子对力常数的分布特征及其平均值 ($\bar{k}$), 1.5IQR 用于界定正常波动范围。Ma 等^[19]的研究表明,金属玻璃的弹性特征通常由结构中最弱的溶剂-溶剂键主导。然而,在 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 中,尽管 Cu 作为主组元,即溶剂元素,但 Cu-Cu 键的 $\bar{k}$ (181.7 eV/nm²) 并非体系中最低;相反,Zr 参与形成的原子间相互作用,特别是 Zr-Ti 键 ($\bar{k}$ =154.9 eV/nm²) 和 Zr-Zr 键 ($\bar{k}$ =178.9 eV/nm²) 表现出更低的刚度,构成了结构中刚度最低的单元。这一结果与前人在 Zr-Cu 体系金属玻璃中的实验和模拟结论一致^[42-43]。由此可以推断,正是这类由 Zr 参与形成的低刚度原子间相互作用显著降低了体系整体的刚度,导致宏观弹性模量未遗传自平均刚度更高的 Cu-Cu 键,反而趋近于纯 Zr 的模量水平。

当 Zr 被同族元素 Hf 完全取代后,体系的原子间力常数分布发生了系统性变化。原有体系中刚度最低的 Zr-Zr 与 Zr-Ti 等键被新的 Hf-Hf ($\bar{k}$ =233.5 eV/nm²) 和 Cu-Hf 等键 ($\bar{k}$ =203.2 eV/nm²) 取代。此类替换有效提升了体系的平均刚度,宏观上表现为杨氏模量与剪切模量的显著提升。

此外,力常数的分布特征也揭示了不同类型原子对局域环境的显著差异。根据元素周期表中的位置,将 Ti、Zr、Hf 归类为前过渡金属 (early transition metal, ETM), Cu 归类为后过渡金属 (late transition metal, LTM)。如图 3 所示,涉及 LTM 的原子对,包括 LTM-LTM 型的 Cu-Cu

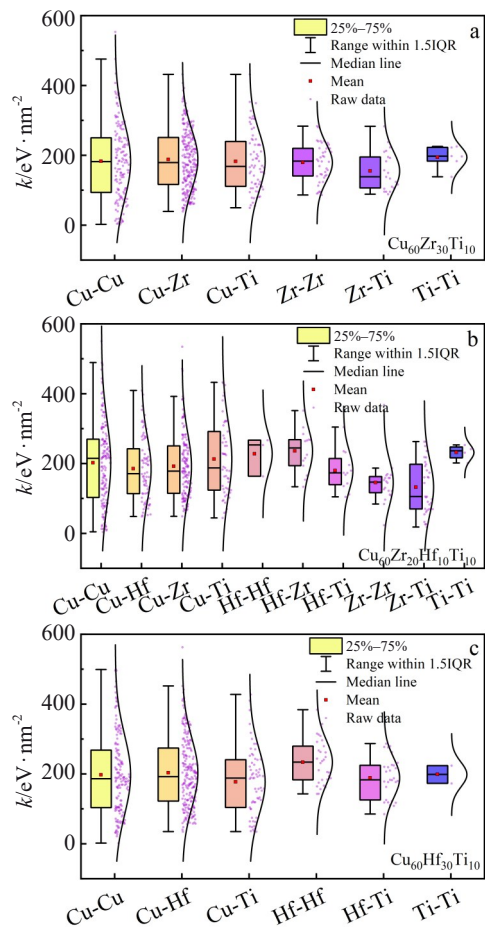


图3 Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃中各类原子对的力常数(k)分布
Fig.3 Distributions of interatomic force constant (k) of different atomic pairs in Cu-Zr-Hf-Ti MGs

表3 Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃中各类原子对的平均力常数 $\bar{k}$
Table 3 Average interatomic force constants $\bar{k}$ of different atomic pairs in Cu-Zr-Hf-Ti MGs (eV/nm²)

Atomic pair	Cu ₆₀ Zr ₃₀ Ti ₁₀	Cu ₆₀ Zr ₂₀ Hf ₁₀ Ti ₁₀	Cu ₆₀ Hf ₃₀ Ti ₁₀
Cu-Cu	181.7	202.0	197.3
Cu-Hf	-	184.8	203.2
Cu-Zr	188.0	191.8	-
Cu-Ti	182.5	212.4	177.0
Hf-Hf	-	227.8	233.5
Hf-Zr	-	235.8	-
Hf-Ti	-	179.7	188.7
Zr-Zr	178.9	145.3	-
Zr-Ti	154.9	132.2	-
Ti-Ti	194.0	231.7	198.3

键以及ETM-LTM型的Cu-Zr、Cu-Hf键，其力常数分布范围较宽，这反映了Cu原子局域配位与成键状态具有较高的多样性与非均匀性，这种非均匀性主要源于Cu原子高

度位点依赖的电子结构差异：蒋元祺等^[44]的研究表明，在Cu-Zr团簇中，中心Cu原子与壳层Cu原子的电子结构及成键性质截然不同。这种强烈的电子与结构非均匀性导致部分Cu原子在成键时处于较弱的键合状态。这些亚稳区域构成了易被激发的“流变单元”或“几何不利基元”，从而成为剪切转变的优先形核点^[45-49]。相比之下，ETM-ETM键，如Zr-Zr、Hf-Hf键的力常数分布则相对集中，表明键的刚度具有更高的一致性。键的局域化学环境是影响其刚度的重要因素，化学短程有序已被证实对合金的强度与塑性有显著影响^[50]。Liu等^[51]在对Al-TM (TM=Ti, Zr, Hf)合金体系的研究中也指出，键的局域化学环境是影响其刚度的重要因素。在本研究体系中，这种高度一致性的ETM-ETM原子间相互作用构成了结构中占据主导地位的骨架，从而在很大程度上决定了体系弹性模量的上限。

3.4 电子态密度

为从电子结构层面揭示金属玻璃模量变化的机理，本研究计算了3种金属玻璃的总态密度(total density of states, TDOS)与分波态密度(projected density of states, PDOS)，结果如图4所示。电子结构，特别是费米能级(E_F)附近的电子态密度，直接关联原子间的键合特性与结构稳定性，是理解宏观力学性能的关键因素^[52]。

近期研究将费米能级处的电子态密度 $N(E_F)$ 确立为评估金属刚度的有效描述符：较低的 $N(E_F)$ 通常对应更显著的带隙特征，反映更强的共价键合作用与更高的结构稳定性，从而有利于提升弹性模量^[41]。为此，计算了 $\int_{-0.5}^{0.5} \text{TDOS}(E) dE$ 作为 $N(E_F)$ 的度量，计算结果显示，3种金属玻璃的 $N(E_F)$ 依次为：Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ (86.85 states/eV) > Cu₆₀Zr₂₀Hf₁₀Ti₁₀ (84.21 states/eV) > Cu₆₀Hf₃₀Ti₁₀ (80.37 states/eV)。该变化趋势与弹性模量的提升呈明显负相关，与上述理论预期一致。

进一步的PDOS分析为模量反常遗传现象提供了电子结构层面的直接证据。在过渡金属合金中，体系的稳定性与力学性能主要由d轨道电子填充与杂化行为主导^[52]。Yang等^[53]的研究表明，金属玻璃的弹性模量倾向于遗传自对 $N(E_F)$ 起主导作用的组元。图4d显示，在Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀的 E_F 附近，Zr-4d态的贡献显著高于Cu-3d态。这一现象与Bakonyi等^[54]在(Ti, Zr, Hf)-(Ni, Cu)金属玻璃体系中的观测结果一致，说明尽管Cu为体系主组元，决定整体稳定性和弹性模量的关键电子态密度实际上由Zr主导，因此合金的宏观弹性模量趋近于Zr的本征值，而非Cu。

此外，本研究还定量计算了金属玻璃中各类元素在 E_F 处d轨道的PDOS。在Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀中，各元素的贡献分别为：Cu-12.547、Zr-24.421、Ti-13.043 states/eV；而在Cu₆₀Hf₃₀Ti₁₀中，对应的值分别为：Cu-11.879、Hf-20.385、

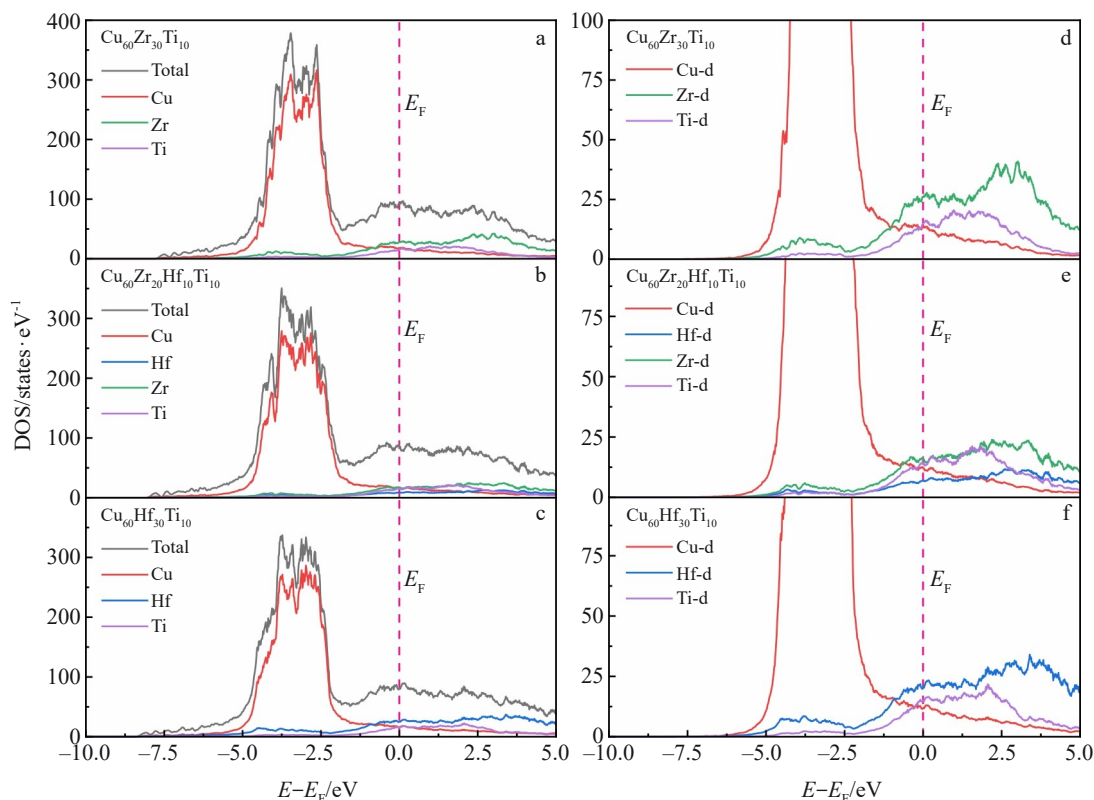


图4 Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃的电子态密度

Fig.4 Electronic density of states (DOS) of Cu-Zr-Hf-Ti MGs: (a–c) TDOS and element-projected PDOS; (d–f) d-orbital PDOS of each constituent element

Ti-13.849 states/eV。可见, $N(E_F)$ 总体数值的降低主要源于Zr被Hf替换时相应元素本征态密度的减少, 而Cu与Ti的贡献变化相对较小。另一方面, 图4a~4c中Cu元素d轨道主峰强度随Hf含量增加而略有衰减, 且峰形呈现轻微展宽, 说明相较于Cu-3d与Zr-4d轨道, Cu-3d与Hf-5d的轨道杂化作用更为显著。

3.5 晶体轨道哈密顿布居(COHP)

从原子轨道相互作用层面深入揭示键合特征, 本研究进一步开展了晶体轨道哈密顿布居分析。COHP可用于量化原子间轨道相互作用的能量贡献, 其中负值代表成键态, 正值代表反键态, 积分至 E_F 处所得到的ICOHP值可作为衡量成键强度的有效指标。图5与表4分别展示了3种金属玻璃及其各类原子对的COHP曲线以及归一化的ICOHP值。在 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 中, Zr-Zr键的ICOHP (-1.451 eV/bond) 绝对值最大, 表明其键合强度最高; 然而该键的平均力常数却较低。这一“强而软”的键合特征揭示了金属玻璃弹性行为的微观本质: Zr-Zr键的势能阱较深, 但其势能曲线在平衡位置处的二阶导数(曲率)较小, 因此在外力作用下易发生弹性形变。

随着Zr被Hf逐步取代, 原子间相互作用发生系统性重构。Hf-Hf键(ICOHP = -1.313 eV/bond)与Hf-Ti键

(ICOHP = -1.216 eV/bond) 仍保持较高的键合强度。图5b、5d显示, Hf-Hf键的主要成键态位于 E_F 以下并得到充分填充。对比 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 中Cu-Zr与 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ 中Cu-Hf的pCOHP曲线可以发现, Cu-Hf键在成键态表现出更宽的能量分布范围, 反映了更强的轨道杂化作用; 同时, 其在反键态能量范围内的强度明显低于Cu-Zr键, 且Cu-Hf键在 E_F 处的反键态强度也低于Cu-Zr键。这使得 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ 在 E_F 处总的反键态最弱, 与DOS分析中 $N(E_F)$ 降低的趋势一致。

此外, 研究还发现Cu-Cu键的ICOHP绝对值最小, 表明其键合强度显著弱于其他类型的原子对。较低的键能使其在局域剪切下更易发生断裂或旋转。Lobzenko等^[39,55]研究Cu-Zr金属玻璃剪切变形的原子级应力时发现, Cu子系统表现出显著的非仿射位移和剧烈的几何重排, 其局部键角变化幅度远大于Zr子系统; 而Zr子系统主要承担仿射形变。Moitzi等^[37]对Pd-Si金属玻璃的研究表明, 高比例高方向性的类共价键会形成刚性网络, 显著提高原子重排的激活能垒, 阻碍应力通过原子弛豫进行重分布, 导致应力在裂纹尖端过度集中, 从而引发断裂而非剪切带的增殖。因此推断: Cu-Cu键合网络可能是剪切转变区优先形核的位点, 而Zr或Hf则通过形成高度方向性和共价性的键, 构成刚性网络, 对整体结构的稳定

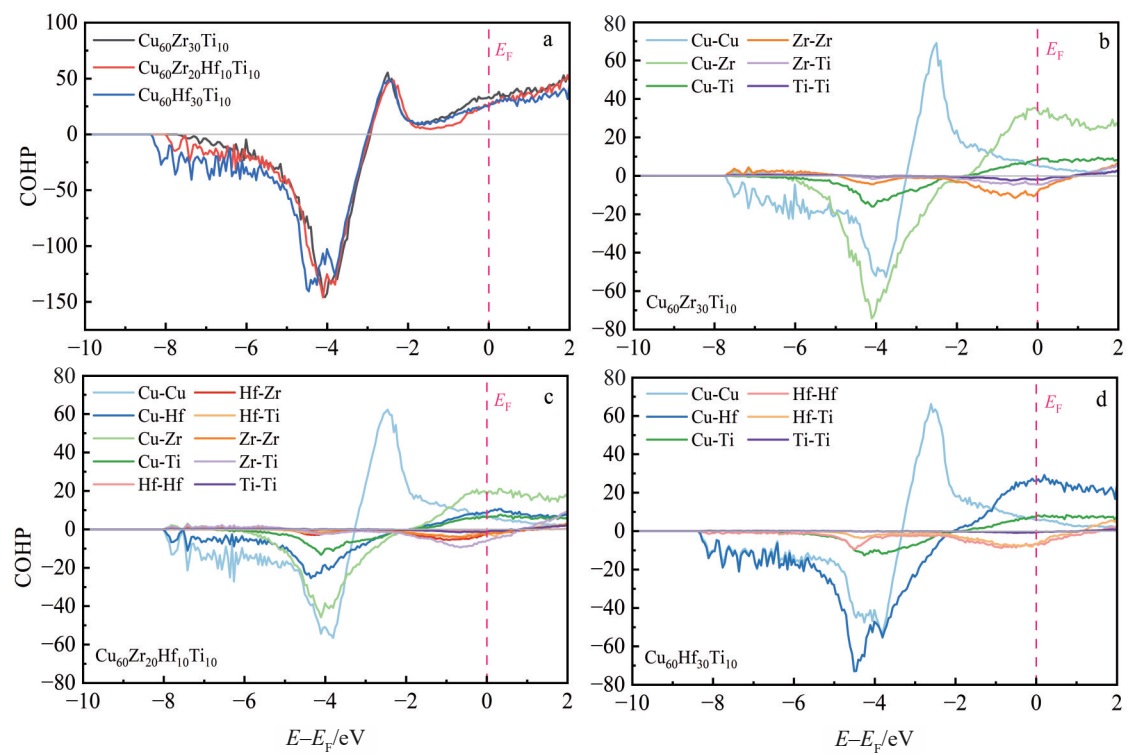


图5 Cu-Zr-Hf-Ti 金属玻璃的COHP

Fig.5 Total COHP of three Cu-Zr-Hf-Ti MGs (a); pCOHP of different atomic pairs in $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ (b), $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$ (c), and $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ (d)

表4 Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃中各类原子对的归一化ICOHP值
Table 4 Normalized ICOHP values of different atomic pairs in Cu-Zr-Hf-Ti MGs (eV/bond)

Atomic pair	$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$	$\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$
Cu-Cu	-0.224	-0.233	-0.203
Cu-Hf	-	-0.707	-0.695
Cu-Zr	-0.759	-0.762	-
Cu-Ti	-0.697	-0.671	-0.590
Hf-Hf	-	-1.268	-1.313
Hf-Zr	-	-1.438	-
Hf-Ti	-	-1.155	-1.216
Zr-Zr	-1.451	-1.205	-
Zr-Ti	-1.168	-0.996	-
Ti-Ti	-1.190	-1.349	-1.495

性与韧性具有决定性影响。该推断有待进一步通过模拟进行验证。

3.6 电子局域函数

为从空间分布上直观揭示化学键合特征的演变,本研究进一步计算了体系的电子局域函数 (electron localization function, ELF),其结果如图6所示。ELF能够有效表征电子在实空间的局域化程度,为辨识金属键与共价键的键合特征提供直观判据。

图6清晰地展示了伴随成分变化,体系内化学键合特征的根本性转变。在 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 中,Zr原子位点的价电子行为接近自由电子气特征,而Cu原子的价电子在实空间中高度离域。这些电子局域化程度较低的区域往往对应原子键合较弱的位点,易于在剪切作用下演变为流变单元或剪切转变区,从而显著降低原子剪切滑移的能垒。该微观机制有利于材料通过局部原子重排来协调宏观塑性形变,为该成分较高的B/G值与泊松比 ν 提供了微观解释。

当Zr被Hf完全取代后,ELF分布发生显著变化。在 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{30}\text{Ti}_{10}$ 中,原子间隙区域出现明显的ELF高值分布,表明电子沿原子键合路径局域化。这直观印证了前述DOS与COHP分析所揭示的结论:Hf的引入增强了轨道杂化,推动键合性质向共价性转变。这种高方向性、高强度的类共价键合网络构成结构中的“硬骨架”,有效抑制了流变单元的激活与扩展。虽然这显著提升了材料的宏观刚度,但也限制了原子尺度的协同剪切变形能力,导致B/G比值下降,预示着材料韧性可能随之降低。

综上所述,金属玻璃弹性模量的电子结构本质,并不取决于主组元的原子分数,而在于对费米能级处电子态密度起主导作用的关键组元及其轨道杂化行为。通过对这些关键电子态的精准调控,可为从电子结构层面理性设计金属玻璃的刚度与韧性提供理论依据。

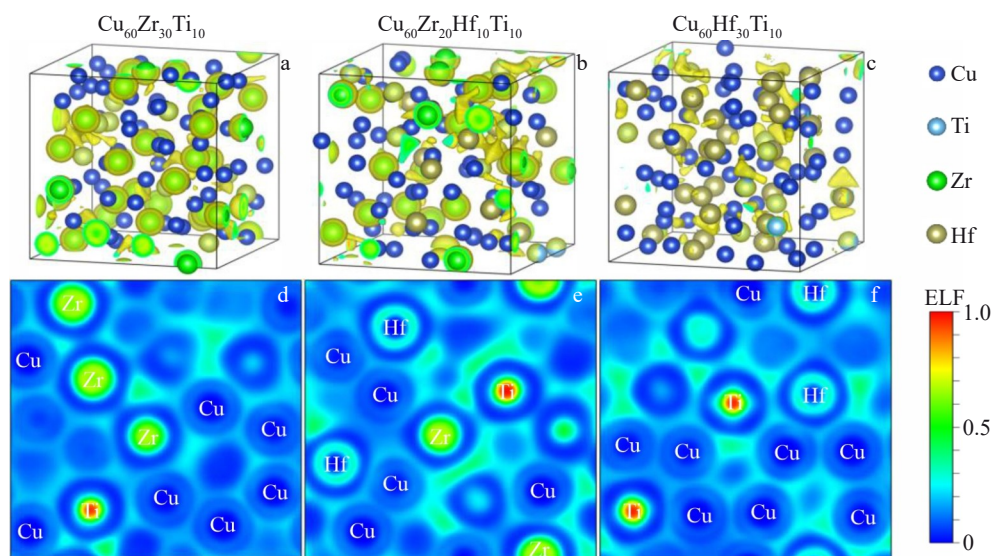


图6 Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃的电子局域函数分布

Fig.6 ELF distributions of Cu-Zr-Hf-Ti MGs: (a–c) 3D isosurfaces; (d–f) 2D contour maps on selected atomic planes

4 结论

1) Cu-Zr-Hf-Ti金属玻璃体系的弹性模量不遵循传统的主组元决定论,而是由次要组元Zr或Hf主导。随着Hf取代Zr,材料的刚度显著提升;同时 B/G 和 ν 值降低,预示了材料的韧性呈现潜在的下降趋势。

2) 该体系的宏观刚度主要受限于由Zr-Zr/Zr-Ti等构成的低刚度网络。该网络具有高键合强度与低力常数的“强而软”特征,构成可协调弹性变形的柔性骨架。Cu参与形成的各类键表现出明显的刚度分布不均匀性,平均键合强度较低且电子局域化较弱,是潜在的剪切转变的优先形核点;而Zr/Hf参与形成的键刚度分布较为集中,Hf的引入进一步强化该刚性网络,提升整体模量。

3) 费米能级附近的电子态密度主要由Zr-4d或Hf-5d轨道的电子所主导,而非主组元Cu。Hf取代Zr后,增强了Cu-3d与Hf-5d的轨道杂化,降低了 $N(E_F)$,提升了键合的共价性与方向性。

参考文献 References

- [1] Duwez P, Lin S C H. *Journal of Applied Physics*[J], 1967, 38(10): 4096
- [2] Qiu Z W J, Li Z K, Fu H M *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 46: 33
- [3] Jun W K, Willens R H, Duwez P. *Nature*[J], 1960, 187: 869
- [4] Liu Y H, Wang G, Wang R J *et al. Science*[J], 2007, 315(5817): 1385
- [5] Zhang Z F, Eckert J. *Physical Review Letters*[J], 2005, 94: 094301
- [6] Zhang Shuyan(张舒研), Zhang Zhibin(张志彬), Song Peisong(宋培松) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(9): 2669
- [7] Qin X D, Li Z K, Zhu Z W *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2018, 34(12): 2290

- [8] Xian H J, Cao C R, Shi J A *et al. Applied Physics Letters*[J], 2017, 111(12): 121906
- [9] Lou H B, Zeng Z D, Zhang F *et al. Nature Communications*[J], 2020, 11: 314
- [10] Nabahat M, Duan Y J, Xu Z R *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 47
- [11] Wang B, Gao X Q, Qiao J C. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 70
- [12] Wang W H. *Journal of Applied Physics*[J], 2006, 99: 093506
- [13] Zhang Z, Wang R J, Xia L *et al. Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2003, 15(25): 4503
- [14] Wang W H. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2005, 351(16–17): 1481
- [15] Wang W H. *Progress in Material Science*[J], 2012, 57(3): 487
- [16] Nemilov S V. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2006, 352(26–27): 2715
- [17] Zhang L T, Wang Y J, Yang Y *et al. International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2024, 281: 109661
- [18] Wang W H. *Journal of Applied Physics*[J], 2011, 110(5): 053521
- [19] Ma D, Stoica A D, Wang X L *et al. Physical Review Letters*[J], 2012, 108: 085501
- [20] Wang W H. *Journal of Applied Physics*[J], 2012, 111(12): 123519
- [21] Wang W H. *Nature Materials*[J], 2012, 11: 275
- [22] Kresse G, Furthmüller J. *Computational Materials Science*[J], 1996, 6(1): 15
- [23] Blöchl P E. *Physical Review B*[J], 1994, 50: 17953
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77: 3865
- [25] Nosé S. *The Journal of Chemical Physics*[J], 1984, 81(1): 511
- [26] Otero-de-la-Roza A, Johnson E R, Luaña V. *Computer Physics Communications*[J], 2014, 185(3): 1007
- [27] Nelson R, Ertural C, George J *et al. Journal of Computational Chemistry*[J], 2020, 41(21): 1931

- [28] Dronskowski R, Bloechl P E. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1993, 97(33): 8617
- [29] Wang Z X, Li F Y, Pan M X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 388(2): 262
- [30] Tarumi R, Hirao M, Ichitsubo T *et al. Physical Review B*[J], 2007, 76: 104206
- [31] Yadav S, Ramesh K T. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 246(1–2): 265
- [32] Liu Y R, Wang Z D, Liu X H. *Neurocomputing*[J], 2008, 71(4–6): 823
- [33] Harmon J S, Demetriou M D, Johnson W L *et al. Physical Review Letters*[J], 2007, 99: 135502
- [34] Hecker S S, Rohr D L, Stein D F. *Metallurgical Transactions A*[J], 1978, 9: 481
- [35] Evertz S, Kirchlechner I, Soler R *et al. Materials & Design*[J], 2020, 186: 108327
- [36] Schnabel V, Jaya B N, Köhler M *et al. Scientific Reports*[J], 2016, 6: 36556
- [37] Moitzi F, Şopu D, Holec D *et al. Acta Materialia*[J], 2020, 188: 273
- [38] Huhn W P, Widom M, Cheung A M *et al. Physical Review B*[J], 2014, 89: 104103
- [39] Lobzenko I, Tsuru T, Shiihara Y *et al. Materials Research Express*[J], 2023, 10: 085201
- [40] Eberhart M E. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(6): 2495
- [41] Pant D, Aidhy D S. *Materials & Design*[J], 2025, 253: 113885
- [42] Antonowicz J, Pietnoczka A, Evangelakis G A *et al. Physical Review B*[J], 2016, 93: 144115
- [43] Zhao W, Cheng J L, Feng S D *et al. Materials Letters*[J], 2016, 175: 227
- [44] Jiang Yuanqi(蒋元祺), Peng Ping(彭平). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2018, 67(13): 132101
- [45] Liang S Y, Zhu F, Wang Y J *et al. International Journal of Engineering Science*[J], 2024, 205: 104146
- [46] Ma E. *Advanced Materials*[J], 2026, 38(29): e15726
- [47] Wang W H, Zhao R, Han R *et al. Materials Futures*[J], 2025, 4: 033001
- [48] Zhu Fan(朱凡), Zhou Jiong(周炯), Huang Huang(黄煌) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2025, 74(16): 166102
- [49] Wang L Y, Jiang J Y, Wang D K *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(1): 78
- [50] Zhang L T, Wang Y J, Nabahat M *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2024, 174: 103923
- [51] Liu J Z, Ghosh G, van de Walle A *et al. Physical Review B*[J], 2007, 75: 104117
- [52] Qi L. *Computational Materials Science*[J], 2019, 163: 11
- [53] Yang W M, Li J W, Li H Y *et al. Materials Futures*[J], 2022, 1: 035601
- [54] Bakonyi I. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 1995, 180(2–3): 131
- [55] Lobzenko I, Shiihara Y, Iwashita T *et al. Physical Review Letters*[J], 2020, 124: 085503

Electronic Structure Origin of Elastic Modulus Inheritance in Cu-Zr-Hf-Ti Metallic Glasses

Li Mingze¹, Yang Weiming¹, Li Jiawei²

(1. School of Mechanics & Civil Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The elastic modulus of metallic glasses (MGs) is commonly considered to be “inherited” from their solvent (principal) element. However, this rule exhibits significant exceptions in Cu-based MG systems. To uncover the physical mechanism behind this anomalous inheritance, this study selected the Cu-Zr-Hf-Ti system as the research object. Based on first-principles calculations, a multi-scale analysis was conducted, including the macroscopic elastic modulus, atomic-scale bonding characteristics, and the electronic structure. The results show that the elastic modulus of this system is governed by low-stiffness interatomic interactions represented by Zr-Zr and Zr-Ti bonds, rather than by the principal element Cu. Electronic structure analysis further confirms that, although Cu dominates in composition, the electronic density of states (DOS) near the Fermi level is primarily contributed by the d-orbitals of the minor elements Zr and Hf. The introduction of Hf enhances the orbital hybridization between Cu-3d and Hf-5d, and reduces DOS near the Fermi level, thereby significantly increasing stiffness by promoting the directionality and covalency of bonding. Concurrently, the decrease in ratio of bulk modulus to shear modulus (B/G) and Poisson’s ratio (ν) values suggests a potential decline in toughness. This work clarifies that the inheritance of the elastic modulus in MGs is essentially determined by the key element that dominates the electronic DOS at the Fermi level. This finding provides a theoretical basis for the rational design of MGs with tailored mechanical properties from an electronic structure perspective.

Key words: metallic glasses; elastic modulus; inheritance; density of states

Corresponding author: Yang Weiming, Ph. D., Professor, School of Mechanics & Civil Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: wmyang@cumt.edu.cn; Li Jiawei, Ph. D., Professor, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, P. R. China, E-mail: lijw@nimte.ac.cn