

La₆₅X₃₅ (X = Ni, Al) 非晶合金原子结构的第一性原理研究

刘琪 管鹏飞

First principle study on atomic structure of La₆₅X₃₅ (X = Ni, Al) metallic glasses

Liu Qi Guan Peng-Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 178101 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180992

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180992>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[非晶纤维的制备和力学行为](#)

Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers

物理学报.2017, 66(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178102>

[非晶力学流变的自组织临界行为](#)

Self-organized critical behavior in plastic flow of amorphous solids

物理学报.2017, 66(17): 178103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178103>

[非晶合金的离子辐照效应](#)

Ion irradiation of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 178101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101>

[Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x \(x=3, 7, 12\) 块体非晶合金的第一性原理分子动力学模拟研究](#)

Study of Cu₄₅Zr_{55-x}Al_x (x=3, 7, 12) bulk metallic glasses by ab-initio molecular dynamics simulation

物理学报.2014, 63(11): 118101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.118101>

[金属玻璃的断裂机理与其断裂韧度的关系](#)

Correlation between fracture mechanism and fracture toughness in metallic glasses

物理学报.2014, 63(5): 058101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.058101>

La₆₅X₃₅ (X = Ni, Al) 非晶合金原子结构的第一性原理研究*

刘琪 管鹏飞†

(北京计算科学研究中心, 材料与能源研究部, 北京 100193)

(2018年5月22日收到; 2018年6月3日收到修改稿)

运用基于密度泛函理论的第一性原理分子动力学和静态电子结构计算, 研究了La₆₅X₃₅ (X = Ni, Al) 非晶合金体系原子结构随温度演化的规律及其相关电子结构特性. 使用径向分布函数、Voronoi 团簇以及键对分析等给出了从高温液体快速冷却到玻璃态过程中原子结构的演化规律. 研究发现, 该类合金体系的原子排布符合局域密堆模型, 两体系中占比最大的特征多面体类型由溶质与溶剂原子半径比调控; 两体系中高五次对称性局域结构随温度的下降而增加验证了其在抑制晶化方面的重要作用; 利用投影态密度分析两体系电子结构之间的差异, 指出La-5d与Ni-3d电子间强烈的杂化是La—Ni间键长缩短的电子结构起源, 为理解成分相关的结构和物性提供了重要线索.

关键词: 金属玻璃, 原子结构, 第一性原理计算, 电子结构

PACS: 81.05.Kf, 61.43.Dg, 71.20.Eh, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.67.20180992

1 引言

非晶合金 (amorphous alloy), 又称金属玻璃 (metallic glass), 是典型的由金属键主导的原子玻璃体系, 其相对简单的微观结构为探索非晶态相关的基本物理问题提供了优良模型; 非晶合金无序结构所带来的优异力学、物理和化学性能, 也为其在各类新材料领域的应用提供了物性基础. 因而, 对非晶合金的研究不仅具有重要的科学意义, 也具有重要的应用价值. 对非晶合金在原子尺度上的结构的研究是当前凝聚态物理与材料科学中最基础同时也是最具挑战性的课题之一^[1]. 与晶体金属与合金不同, 非晶合金缺少对结构序的明确描述一直制约着其物理性质与结构的关联^[2-6]. 显然, 深入了解非晶合金的原子尺度上的排布极为重要. 由于实验表征手段的限制, 分子动力学模拟已成为当前研究非晶合金结构并探索其结

构物性关联的重要手段^[7-13]. 镧基非晶合金, 例如La—Ni—Al玻璃形成体系, 有很强的玻璃形成能力, Inoue等^[14]在1988年即成功制备了尺寸达5 mm的La₅₅Al₂₅Ni₂₀非晶合金; 同时该体系也具备很多新奇的物理特征, 如Okumura等^[15]在实验上通过动态力学分析 (dynamical mechanical analysis) 发现La₅₅Al₂₅Ni₂₀非晶合金的β弛豫峰非常显著, 与α弛豫峰明显分离. Zhu等^[16]进一步的研究发现La₆₅Ni₃₅拥有明显的β弛豫峰而La₆₅Al₃₅的β弛豫仅表现为一个过剩尾. 2015年, Xu等^[17]的研究还表明, La₅₀Al₃₅Ni₁₅高温液体在1000 K附近可以产生液-液相变. 显然这些新奇的性质都与非晶合金的微观结构密切相关, 但目前关于该类体系原子结构的研究尚且不足. Sheng等^[12]利用第一性原理分子动力学 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD) 结合实验研究了不同压力下La₇₅Al₂₅原子结构的变化, 但其并没有关注在玻璃形成过程

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB00000)、国家自然科学基金 (批准号: 50875132, 60573172) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA06Z228) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pguan@csrc.ac.cn

中该体系原子结构的演化. 2018年, Li等^[13]利用AIMD系统研究了La₇₀Al₃₀与Ce₇₀Al₃₀非晶合金原子结构在短程与中程序上的区别, 并以此解释了镧基非晶合金中La对Ce的取代可以增强合金玻璃形成能力的原因. 此外, La₆₅Ni₃₅和La₆₅Al₃₅非晶合金β弛豫峰特征的差异也使得有必要系统地研究它们的原子结构特征. 本文基于AIMD模拟, 系统地研究了La₆₅Ni₃₅与La₆₅Al₃₅非晶合金体系从高温液体到玻璃态的原子结构演化规律; 并从电子结构特性的角度分析了其结构差异的电子结构起源.

2 模拟方法

使用VASP^[18,19] (Vienna *ab initio* simulation package)对La₆₅X₃₅ (X = Ni, Al)两种二元非晶合金进行了研究. 计算中采用投影缀加平面波赝势描述电子与离子间相互作用, 使用共轭梯度近似描述电子间交换关联作用. 波函数的能量截断为400 eV, AIMD计算仅考虑k空间中的Γ点. 初始体系包含140个原子, 使用周期性边界条件, 采用NVT系综, Nose热浴控制温度, 时间步长为5 fs. 具体步骤如下: 首先使体系在3000 K下充分弛豫2000离子步(1 ps), 之后体系被依次降温到2000, 1500, 1200, 1000, 800, 700, 600, 500, 400, 300 K. 在每个温度下使体系弛豫4000离子步(2 ps), 同时调整模拟盒子的大小保持压强为0 GPa. 每个温度下, 使用最后1000个构型进行结构分析. 使用300 K下最后一个构型在结构优化后进行电子结构计算. 电子结构计算使用了3 × 3 × 3的k点网格.

3 计算结果与讨论

3.1 径向分布函数

径向分布函数(radial distribution function, RDF)与部分径向分布函数(partial radial distribution function, PRDF)广泛应用于表征非晶合金及液体的结构^[20,21]. RDF与PRDF可以定义为:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (1a)$$

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N_i N_j} \left\langle \sum_{i=1}^{N_i} \frac{n_{ij}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle, \quad (1b)$$

这里V是模拟盒子的体积, N为原子数目, n(r)为距离中心原子r到r + Δr球壳内的原子数目, 脚标i, j代表不同种类的原子.

图1展示了La₆₅Ni₃₅与La₆₅Al₃₅在300 K下的RDF与PRDF. 从图1(a)中可以清晰地看到La₆₅Ni₃₅的RDF函数有两个明显的主峰, 分别代表La—La与La—Ni间键长. 同时在其左侧2.5 Å附近可以看到一个不明显的突起代表Ni—Ni间键长. 在图1(b)中, La—Al与La—La之间的键长比较接近, 两个PRDF峰重叠并组成RDF的主峰, 同时可以在主峰左侧看到一个较弱的峰代表Al—Al间键长. 对比图1(a)与图1(b), 可以发现Ni—Ni的PRDF峰高要远小于Al—Al, 说明La₆₅Ni₃₅体系中Ni的周围基本没有相同元素存在. 通过对PRDF峰值与元素间原子有效半径加和(图中用箭头表示)的比较, 可以发现PRDF的峰值在各种元

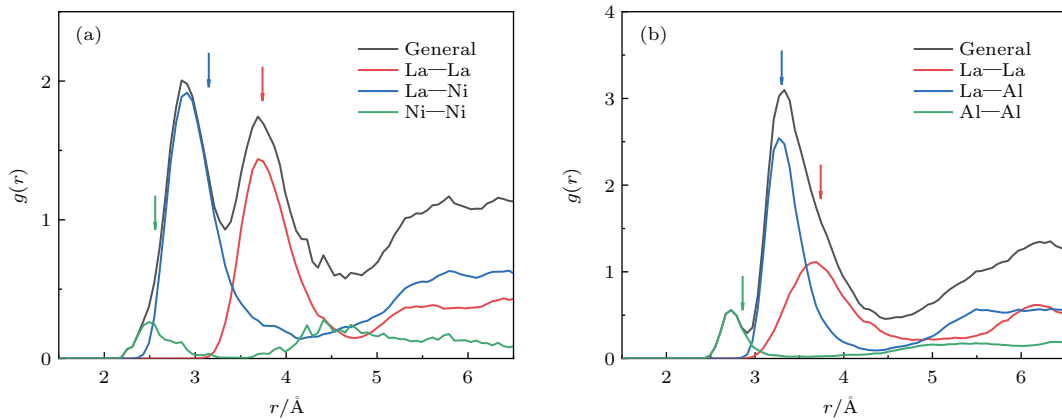


图1 300 K下AIMD计算得到的RDF与PRDF (a) La₆₅Ni₃₅; (b) La₆₅Al₃₅(图中箭头标注了各元素间有效半径的加和, PRDF按元素比例画出)

Fig. 1. AIMD calculated RDF and PRDF at 300 K: (a) La₆₅Ni₃₅; (b) La₆₅Al₃₅ (the sum of efficient radius between different type of elements is pointed with arrows; the partial radical distribution functions are scaled with element fraction).

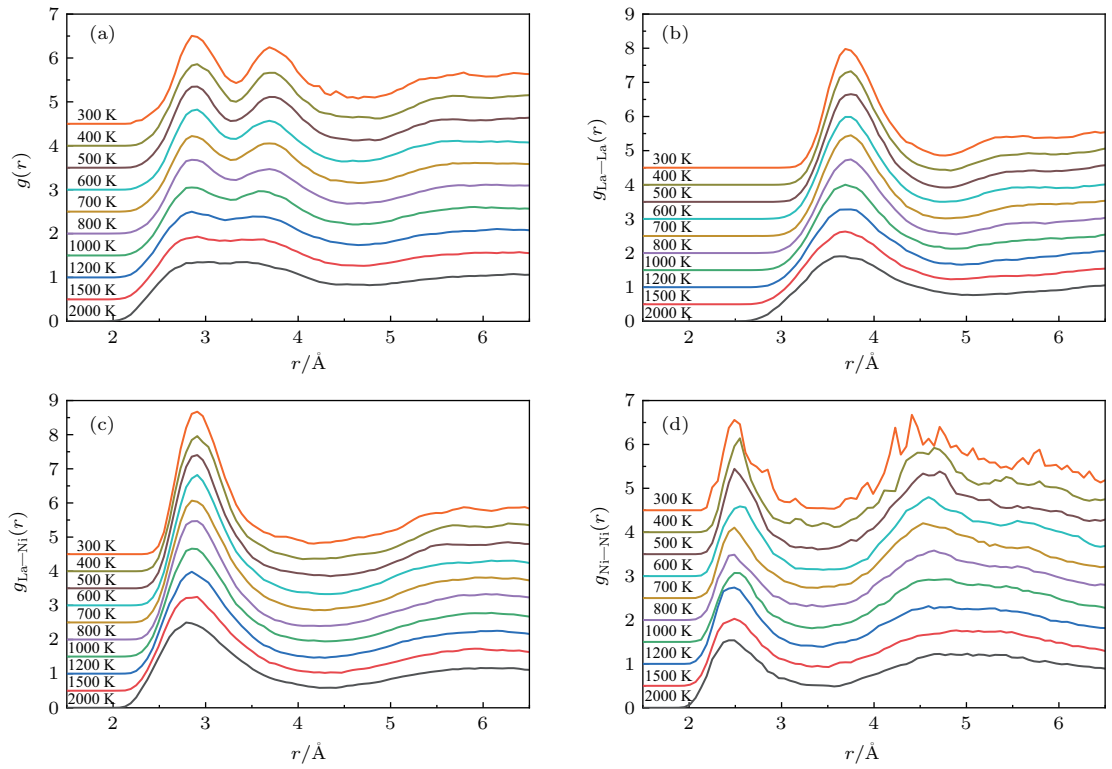


图2 $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 在 300—2000 K 下的 (a) RDF, (b) La—La PRDF, (c) La—Ni PRDF, (d) Ni—Ni PRDF
 Fig. 2. The RDF and PRDF of $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ ranging from 300 K to 2000 K: (a) RDF; (b) La—La PRDF; (c) La—Ni PRDF; (d) Ni—Ni PRDF.

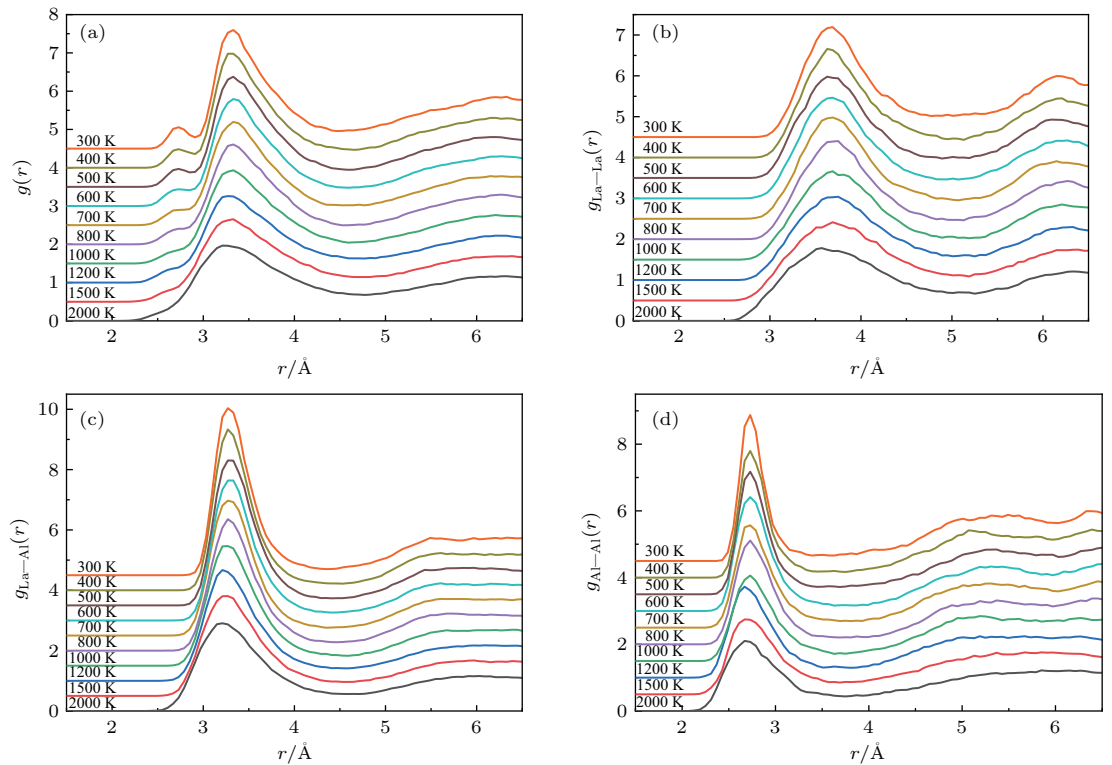


图3 $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 在 300—2000 K 下的 (a) RDF, (b) La—La PRDF, (c) La—Al PRDF, (d) Al—Al PRDF
 Fig. 3. The RDF and PRDF of $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ ranging from 300 K to 2000 K: (a) RDF; (b) La—La PRDF; (c) La—Al PRDF; (d) Al—Al PRDF.

素对之间均小于元素对有效原子半径加和. 尤其对于La—Ni, 其键长显著小于La与Ni的有效半径加和. 键长的缩短说明合金体系中存在电子间的强相互作用, 也就是说合金中的原子不能简单地看作硬球, 元素之间的键长与元素所处的化学环境紧密相关.

接下来我们计算了两体系从2000 K到300 K共10个温度下的RDF与PRDF, 以展示两体系从液体到玻璃态的原子结构演化. 在图2(a)与图3(a)中, 两体系的RDF在1200 K以上都比较平滑, 反映出液体的典型特征. 随着温度的下降, RDF的主峰(La₆₅Ni₃₅ 2.9 Å与3.7 Å, La₆₅Al₃₅ 3.4 Å)与次峰(La₆₅Al₃₅ 2.7 Å)变得更加显著, 标志着两体系短程序的形成. 图2(b)—(d)与图3(b)—(d)中展示了两体系PRDF随温度的变化, 其与RDF中所反映的规律类似. 除了Ni—Ni的PRDF在各个温度下都没有产生很大变化, 这更加说明了在La₆₅Ni₃₅体系中Ni—Ni的直接成键很少.

3.2 Voronoi多面体分析

为更好地了解两体系从液态到玻璃态的结构演化, 我们采用Voronoi指数^[22]对两体系各温度下的构型进行分析. Voronoi多面体的定义为以中心原子与近邻原子中垂面所构成的立体图形. Voronoi指数用 $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$ 来表示, 其中 n_i 为多面体中具有*i*个边的面的数目, n_i 的加和为中心原子周围的原子数, 即配位数. 例如Voronoi指数 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的二十面体结构即由12个五边形的面构成.

虽然模拟中可以发现很多种类的Voronoi多面体, 但其中某些类型的多面体占比更高, 为体系中

的特征多面体. 由于两体系中以La为中心的特征多面体类型较为分散, 图4中仅展示了以Ni和Al为中心且平均比例超过5%的特征多面体. 在两体系中, 这些特征多面体在高温下的比例均小于5%, 之后其比例随着温度下降而上升, 直到某个特定的温度(La₆₅Ni₃₅大约600 K, La₆₅Al₃₅大约700 K). 在此温度以下, 特征多面体的比例基本在某个固定值附近波动.

对于二元非晶合金体系, 一般认为其局域结构符合局域密堆模型, 且局域特征的Voronoi多面体类型可以近似通过溶质与溶剂原子的半径比(R^*)来判断, 同时以溶质原子为中心的特征多面体一般占比最大^[7]. 根据以往的经验, 随着 R^* 下降, 体系中占比最大的特征多面体会从Voronoi指数为 $\langle 0, 0, 12, 4 \rangle$ 的Frank-Kasper型^[23] ($R^* > 1.2$), 变为 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 的正二十面体型 ($R^* = 0.902$), 再到 $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$ 的BASP型 ($R^* = 0.835$), 最后是Voronoi指数为 $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ 的TTP型 ($R^* = 0.732$). 在La₆₅Ni₃₅与La₆₅Al₃₅中, R^* 分别为0.684 ($r_{La} = 1.87 \text{ \AA}$, $r_{Ni} = 1.28 \text{ \AA}$)与0.765 ($r_{La} = 1.87 \text{ \AA}$, $r_{Al} = 1.43 \text{ \AA}$)^[24], 说明两体系中倾向形成TTP与BASP型的团簇. 对比图4(a)与图4(b)可以发现La₆₅Ni₃₅局域占比最大的特征多面体类型Voronoi指数为 $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ 的TTP型, 而La₆₅Al₃₅中占比最大的特征多面体类型Voronoi指数为 $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$ 的BASP型同与之相似的Voronoi指数为 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 的Voronoi多面体. 其中图4(b)与Li等^[13]利用AIMD模拟得到的La₇₀Al₃₀的特征多面体类型与占比相似, 占比最大的特征多面体Voronoi指数均为 $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$. 两体系的局域结构符合先前的理论, 其局域结构的区别主要取决于 R^* .

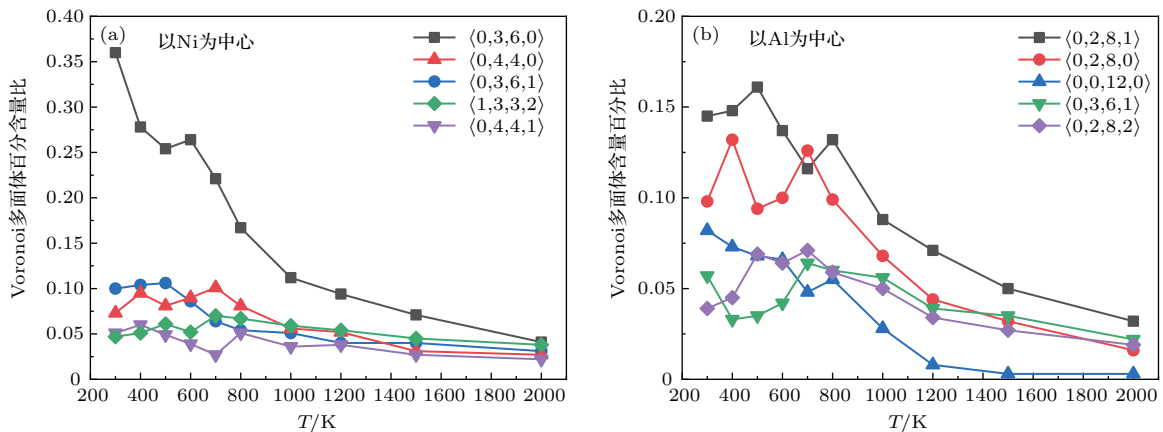


图4 特征多面体随温度的变化 (a) La₆₅Ni₃₅; (b) La₆₅Al₃₅

Fig. 4. Evolution of representative Voronoi polyhedron types with descending temperature in (a) La₆₅Ni₃₅, (b) La₆₅Al₃₅.

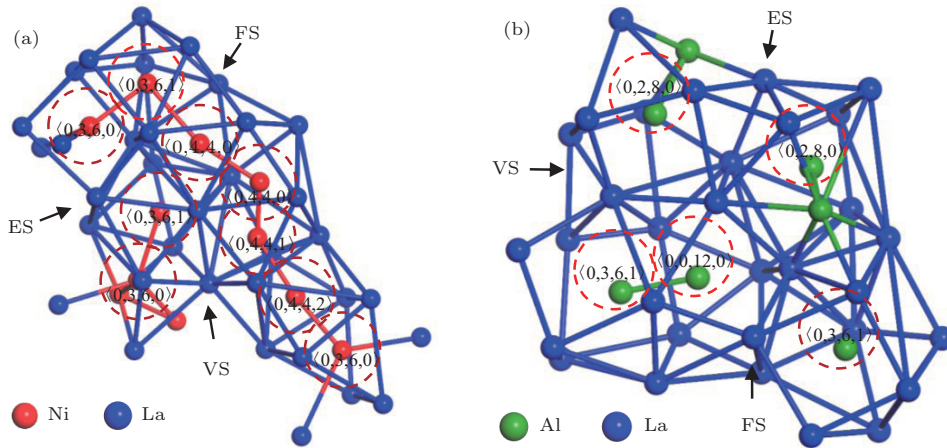


图 5 溶质中心原子团簇的连接 (a) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$; (b) $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$
 Fig. 5. The connection between solute centered clusters in (a) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$, (b) $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$.

图 5 中展示了溶质元素为中心的局域多面体通过共边(ES)、共顶点(VS)以及共面(FS)连接在一起, 并构成系统的中程序。

3.3 键对分析

为进一步了解两种非晶合金中的原子组态, 引入 Honeycutt 与 Andersen (HA) 的键对指数法 [25] 对两体系的结构进行分析. 根据 HA 指数的定义, 指数 1555 为二十面体结构的特征键对; 指数 1433 与 1544 为扭曲二十面体结构的特征键对; 6 个 1444 与 8 个 1666 为体心立方 (BCC) 结构的特征键对; 12 个 1421 为面心立方 (FCC) 结构的特征键对; 6 个 1421 与 6 个 1422 为密堆六方 (HCP) 结构的特征

键对; 1311 与 1322 为无序结构的特征键对。

图 6 展示了 $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 与 $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 中各种键对随温度变化的关系. 其中二十面体与扭曲二十面体的特征键对在两体系中占比最大; 随着温度降低, 两体系中二十面体结构的特征键对不断增加. BCC 结构的特征键对在 $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 中稍有增加, 在 $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 中基本保持不变. 两体系中扭曲二十面体, FCC, HCP 与无序结构所对应的特征键对不断减少. 如前所述, 两体系占比最大的特征多面体均具有很高的五次对称性, 且随温度降低不断增加. 这里键对分析的结果与 Voronoi 分析结果相符. 这说明高五次对称性局域结构的增加抑制了结晶, 从而使体系从液态转化到玻璃态。

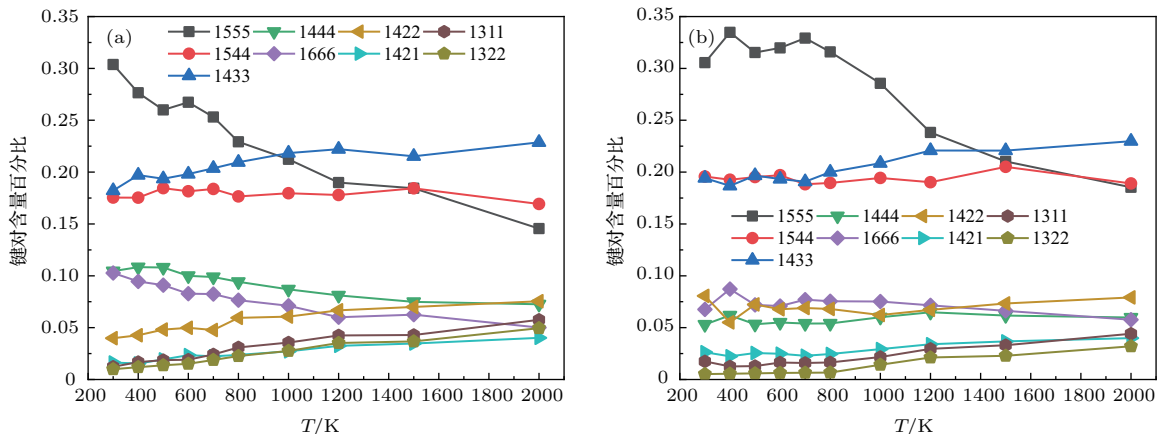


图 6 主要键对含量随温度的变化 (a) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$; (b) $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$
 Fig. 6. Evolution of representative bond pairs with descending temperature in (a) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$, (b) $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$.

3.4 电子态密度分析

图 7 展示了计算得到的 $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 与 $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 的投影态密度 (PDOS). 图 7 (a) 中, La 的 5d 电子与

Ni 的 3d 电子间有很强的杂化, 可以明显地看到 La-5d 电子带的分裂. 相对而言, $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 的电子态更加局域化, 如图 7 (b) 所示, 其 PDOS 可以分为两个区域, 其中 $-7.0 \text{ eV} < E - E_f < -2.7 \text{ eV}$ 的

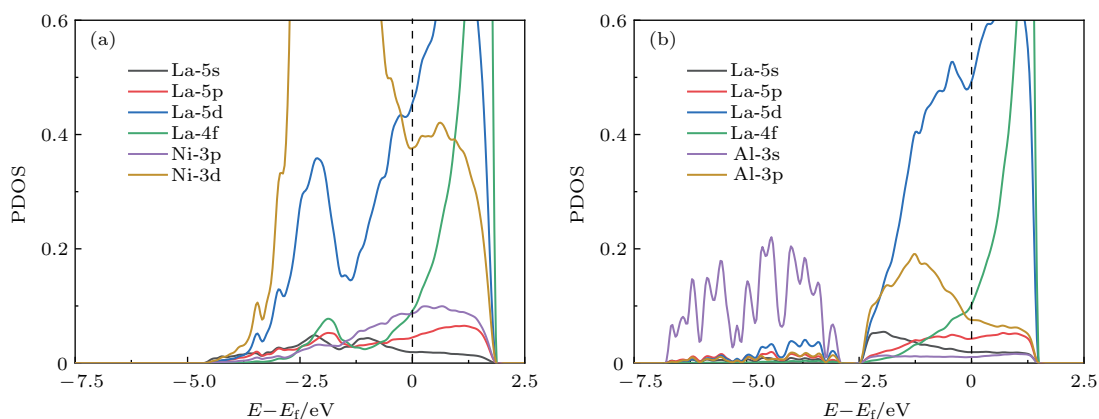


图7 投影态密度 (PDOS) (a) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$; (b) $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$

Fig. 7. The partial density of states (PDOS) of (a) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$, (b) $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$.

区域主要由Al的3s的电子构成,而 $E-E_f > -2.5$ eV的区域主要由Al-3p电子与La-5d电子杂化构成。很明显,La—Ni之间电子的相互作用要显著强于La—Al,这是造成La—Ni之间键长显著短于有效原子半径加和的原因。

4 结 论

通过对 $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 与 $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 非晶合金原子结构及其演化的第一性原理研究表明: 1) 两体系中占比最大的特征多面体类型由 R^* 决定, $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 与 $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ 占比最大的特征多面体分别为 $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$ 以及 $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$,说明该类合金体系的局域原子排布符合局域密堆模型; 2) 随着温度下降,两体系中高五次对称性局域结构的增加验证了其在抑制晶化方面的重要作用; 3) $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ 中La—Ni间键长的显著缩短由La-5d与Ni-3d电子间强烈的杂化作用引起,这为理解成分相关的结构和物性提供了重要线索。

参考文献

[1] Miracle D B 2004 *Nature Mater.* **3** 697
 [2] Greer A L, Ma E 2007 *MRS Bull.* **32** 611
 [3] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
 [4] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
 [5] Guo G Q, Yang L, Zhang G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016103 (in Chinese) [郭古青, 杨亮, 张国庆 2011 物理学报 **60** 016103]

[6] Bai H Y, Tang M B, Wang W H, Wang W L, Yu P 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [白海洋, 汤美波, 汪卫华, 王万录, 余鹏 2005 物理学报 **54** 3284]
 [7] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
 [8] Wei H Q, Long Z L, Xu F, Zhang P, Tang Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 118101 (in Chinese) [危洪清, 龙志林, 许福, 张平, 唐翌 2014 物理学报 **63** 118101]
 [9] Wang W Y, Fang H Z, Shang S L, Zhang H, Wang Y, Hui X, Mathaudhu S, Liu Z K 2011 *Physica B* **406** 3089
 [10] Luo W K, Sheng H W, Ma E 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 131927
 [11] Sheng H W, Cheng Y Q, Lee P L, Shastri S D, Ma E 2008 *Acta Mater.* **56** 6264
 [12] Sheng H W, Ma E, Liu H Z, Wen J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171906
 [13] Li F X, Kong J B, Li M Z 2018 *Chin. Phys. B* **27** 056102
 [14] Inoue A, Zhang T, Masumoto T 1989 *Mater. Trans. JIM* **30** 965
 [15] Okumura H, Chen H S, Inoue A, Masumoto T 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2553
 [16] Zhu Z G, Li Y Z, Wang Z, Gao X Q, Wen P, Bai H Y, Ngai K L, Wang W H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 084506
 [17] Xu W, Sandor M T, Yu Y, Ke H B, Zhang H P, Li M Z, Wang W H, Liu L, Wu Y 2015 *Nat. Commun.* **6** 7696
 [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [19] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
 [20] Guan P F, Fujita T, Hirata A, Liu Y H, Chen M W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 175501
 [21] Ren N N, Shang B S, Guan P F, Hu L N 2018 *J. Non-Cryst. Solids* **481** 116
 [22] Finney J L 1977 *Nature* **266** 309
 [23] Frank F C, Kasper J S 1958 *Acta Crystallogr.* **11** 184
 [24] Miracle D B 2006 *Acta Mater.* **54** 4317
 [25] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950

First principle study on atomic structure of $\text{La}_{65}\text{X}_{35}$ ($\text{X} = \text{Ni}, \text{Al}$) metallic glasses*

Liu Qi Guan Peng-Fei[†]

(Division of Materials and Energy, Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China)

(Received 22 May 2018; revised manuscript received 3 June 2018)

Abstract

The atomic-level structure of metallic glasses (MGs) is one of the most fundamental and challenging topics in condensed matter physics. Unlike crystalline metals or alloys, the MGs are lacking in a well-defined description of structure order, which is a major obstruction for relating its structure to physical properties. Obviously, it is vitally important to have an in-depth understanding of the atomic packing scheme in MGs. Due to the limitations of experimental characterization methods, it is hard to obtain the atomic packing scheme of MGs in experiment. Computational simulation on an atomic scale has become an important method of characterizing the atomic structure of MGs. The La-based La—Ni—Al glass forming system is well-known for its good glass-forming ability, distinctive β relaxation peak that is well separated from α relaxation, and liquid-liquid transition at a temperature around 1000 K. Many efforts have been made to investigate these novel properties. However, the atomic structure of this system is rarely studied. In this paper, the atomic structure evolution from liquids to glass states in La-based binary MGs $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ and $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$ are studied via *ab initio* molecular dynamics based on the density functional theory. The local structures are systematically analyzed by the radial distribution function, partial radial distribution function (PRDF), Voronoi tessellation method, and bond-type method in Honeycutt-Andersen. The results indicate that the PRDF of Ni—Ni is much weaker than that of Al—Al, which indicates the Ni—Ni avoidance in $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$. The major peaks of PRDFs are always smaller than the sum of efficient radius of the two kinds of atoms, especially for La—Ni pairs. Atomic structure of the two systems are coincident with dense atomic packing scheme and the difference between major Voronoi polyhedron types ($\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ for $\text{La}_{65}\text{Ni}_{35}$ and $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$ for $\text{La}_{65}\text{Al}_{35}$) in local structures is controlled by their ratio of solute to solvent atomic size. The high five-fold local symmetry structure gradually increases in both systems with the decrease of temperature, which validates its pivotal part in hindering crystallization. The electronic structure is studied with the partial density of states. It is found that the significant bond-shortening between La and Ni is due to the strong hybridization between Ni-3d and La-5d electrons and this result may play a key role in understanding composition related structure and properties in MGs.

Keywords: metallic glass, atomic structure, *ab initio* calculation, electronic structure

PACS: 81.05.Kf, 61.43.Dq, 71.20.Eh, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.67.20180992

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB00000), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50875132, 60573172), and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA06Z228).

[†] Corresponding author. E-mail: pguan@csrc.ac.cn