

Cl与H₂O在Fe(100)表面共吸附的稳定结构与电子特性

赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 陈大融*

清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: chendr@tsinghua.edu.cn

2008-09-27 收稿, 2008-12-05 接受

国家自然科学基金(批准号: 50675112, 50721004)和教育部博士点基金(编号: 20070003103)资助项目

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理研究了 Cl 与 H₂O 共同吸附于 Fe(100) 晶面上的稳定几何结构与电子特性, 得出了 Cl 与 H₂O 在 Fe(100) 晶面上的最稳定吸附位置、相应的能量关系及表面电子结构特性. 研究表明, Cl 与 H₂O 在 Fe(100) 晶面上的最稳定吸附位置为 Cl 在桥位, H₂O 在顶位; Cl 的存在使 Fe(100)/(H₂O+Cl) 共吸附体系能量升高, 表面功函数减小, H₂O 与 Fe(100) 表面夹角增大, 基底表层 Fe 原子有明显的弛豫与再构现象发生, 0 2p 轨道在 5 eV 附近有明显肩峰, Fe 3d 轨道在费米能级附近电子态密度显著改变. 研究从几何结构和表面电子特性两方面说明了有 Cl 存在时表层 Fe 原子更趋于不稳定而易于失去电子.

关键词

密度泛函理论

Fe(100)晶面

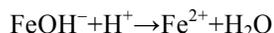
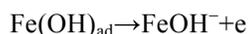
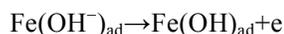
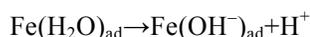
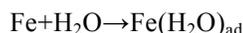
H₂O

Cl

分子吸附

全世界每年因腐蚀而造成的损失约占 GDP 的 3%. 虽然对腐蚀的研究已经有上百年的历史, 然而目前对于金属电化学腐蚀发生机理的研究主要集中在对材料本身结构与性能的讨论上, 如晶体缺陷、材料应力集中等^[1,2], 而对于金属/溶液的界面结构与电化学腐蚀发生机理之间的关系研究不多. 事实上, 金属/溶液界面双电层结构是腐蚀发生的重要影响因素, 同时也具有相当的复杂性^[3,4]. 因而, 从原子水平上研究腐蚀发生最初阶段的界面结构, 对深入理解电化学腐蚀发生的机制具有重要的现实意义.

金属 Fe 发生阳极溶解反应的步骤^[5]如下:



阳极溶解的反应步骤显示, H₂O 分子在金属表面的吸附是阳极溶解反应的第一步. 同时, 如果溶液中有氯离子存在, 腐蚀反应将加剧. 然而, 许多研

究^[6-11]表明氯离子本身并未参加电化学腐蚀反应, 但是氯离子在溶液中的浓度及离子强度变化却显著影响电化学腐蚀反应发生的热力学及动力学规律, 研究者普遍认为, 氯离子对电化学腐蚀反应的影响与其具有高的吸附活性而作为特性吸附阴离子吸附于金属/溶液界面, 从而影响界面双电层结构有直接关系. 近年来, 许多研究工作^[12-20]采用扫描隧道显微镜 (STM) 和理论计算等方法研究了 H₂O 单体分子在金属表面的吸附与解离; 也有研究工作^[21-29]采用了高分辨电子能量损失谱 (HREELS)、电子诱导脱附的离子角分布 (ESDIAD) 和低能电子衍射 (LEED) 等实验技术研究了 H₂O 分子与卤素原子共吸附于金属表面的金属/溶液界面特性. 然而, 这些研究大多集中于 Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Cu, Ag 等惰性贵金属材料, 而对于 H₂O 分子与卤素原子共吸附于较活泼金属 Fe 表面的吸附行为的报道很少. 另一方面, 由于实验仪器本身的限制, 难以准确检测金属/溶液界面的几何结构及电子特性. 相比之下, 随着计算能力的迅速提高, 采用理论计算模拟金属/溶液界面结构可以为实验研究提供指导. 目前, 基于气体小分子和原子 NH₃, O₂,

引用格式: 赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 等. Cl 与 H₂O 在 Fe(100) 表面共吸附的稳定结构与电子特性. 科学通报, 2009, 54(6): 740-746

Zhao W, Wang J D, Liu F B, et al. Equilibrium geometric structure and electronic properties of Cl and H₂O co-adsorption on Fe(100) surface. Chinese Sci Bull, 2009, 54(8): 1295-1301, doi: 10.1007/s11434-009-0199-y

CO, O 等在 Ir, Al, Rh, Cu 等金属表面和金刚石等非金属表面吸附的理论研究已广泛开展^[30-35]. 理论计算的模拟仿真方法也已经成为研究金属/溶液界面结构不可或缺的方法之一^[36,37].

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究 H₂O 分子和 Cl 原子共吸附于 Fe(100)晶面上的吸附稳定几何结构及电子特性, 以期获得 Cl 的存在对 Fe/(H₂O+Cl)界面结构的影响, 以及 Cl 和 H₂O 分子与金属 Fe 表面之间的相互作用关系, 为深入研究金属 Fe/溶液界面双电层结构与腐蚀发生机理之间的关系提供新的研究思路.

1 计算方法与模型

采用基于密度泛函理论的 CASTEP 代码进行第一性原理数值计算^[38], 其中电子交换相互作用采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Wang PW91^[39]交换关联函数描述. 计算中选取平面波的截断能为 340 eV, 布里渊区 K 点取样为 3×3×1, 自洽场循环收敛于 2.0×10⁻⁶ eV. 采用这些计算参数对 H₂O 及晶体 Fe 的一些结构参数进行了测试计算: H₂O 的 O—H 键长、H—O—H 键角计算值分别为 0.972 nm 和 104.8°, 与实验值 0.971 nm 和 104.5°有较好的一致性; Fe 的晶格常数计算值为 0.287 nm, 与实验值 0.289 nm 具有很好的一致性.

计算模型采用广泛用于各种表面计算的薄片 (slab)模型^[16,19,36]. 金属 Fe 的晶体结构是体心立方 (bcc)结构, 考虑到计算精度与计算效率, 构建计算模型时, 采用 p(2×2)的 3 层 Fe 原子来模拟 Fe(100)表面, 表面同时放置一个 H₂O 分子和 Cl 原子, H₂O 分子的结构参数取实验值. 相邻厚片层间真空层厚度取 15 Å, 以保证相邻层晶间的相互作用足够小. H₂O 分子和 Cl 原子在表面的覆盖率是 0.25 ML. 计算模型包括 H₂O 分子和 Cl 原子在 Fe(100)表面上可能的 9 种高对称性吸附位——H₂O 顶位-Cl 顶位, H₂O 顶位-Cl 桥位, H₂O 顶位-Cl 穴位, H₂O 桥位-Cl 顶位, H₂O 桥位-Cl 桥位, H₂O 桥位-Cl 穴位, H₂O 穴位-Cl 顶位, H₂O 穴位-Cl 桥位, H₂O 穴位-Cl 穴位, 同时, H₂O 分子平行于 Fe(100)表面存在.

2 计算结果与讨论

2.1 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系几何结构

() 吸附体系稳定几何结构. 表 1 给出了 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系 H₂O 与 Cl 可能的几种最初吸附位置的吸附能. 吸附能按以下公式计算:

$$E_{ad} = E_{slab/H_2O+Cl} - E_{clean} - E_{H_2O} - E_{Cl},$$

其中 E_{slab/H_2O+Cl} 为共吸附体系总能量, E_{clean} 为清洁表面能量, E_{H_2O} 为气相水分子能量, E_{Cl} 为气相氯原子的能量.

表 1 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系 H₂O 与 Cl 可能的最初吸附位置吸附能

H ₂ O 与 Cl 的最初位置	E_{ad}/eV
H ₂ O 顶位-Cl 顶位	-6.13
H ₂ O 顶位-Cl 桥位	-6.47
H ₂ O 顶位-Cl 穴位	-6.44
H ₂ O 桥位-Cl 顶位	-6.22
H ₂ O 桥位-Cl 桥位	-5.32
H ₂ O 桥位-Cl 穴位	-6.45
H ₂ O 穴位-Cl 顶位	-6.45
H ₂ O 穴位-Cl 桥位	-6.31
H ₂ O 穴位-Cl 穴位	-5.17

从表 1 的吸附能数据可以看出, 当 H₂O 与 Cl 初始位置为 H₂O 顶位-Cl 桥位时, 吸附能最大为 6.47 eV, 但仅与 H₂O 桥位-Cl 穴位, H₂O 穴位-Cl 顶位, H₂O 顶位-Cl 穴位和 H₂O 穴位-Cl 桥位的吸附能分别相差 0.02, 0.03 和 0.16 eV. 因而, 若单从体系能量关系上看, H₂O 与 Cl 在 Fe(100)晶面共吸附的稳定结构可能是上述 5 种结构共同存在. 但是从 H₂O 与 Cl 在 Fe(100)晶面吸附平衡后的最终吸附几何结构图上看, 情况并非如此. 图 1 给出了上述 5 种 H₂O 与 Cl 在 Fe(100)晶面吸附可能的稳定几何结构, 分别为 H₂O 与 Cl 最初位置为 H₂O 顶位-Cl 穴位, H₂O 顶位-Cl 穴位, H₂O 桥位-Cl 穴位, H₂O 穴位-Cl 顶位, H₂O 穴位-Cl 桥位. 从图中可以清楚地看到, 无论最初假定 H₂O 或 Cl 是稳定存在于顶位, 桥位还是穴位, 体系进行几何优化后, H₂O 都趋于在邻近 Fe 原子的顶位, 而 Cl 都趋于稳定存在于邻近 Fe 原子的桥位上. 因而, 结合上述 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系能量关系与吸附平衡后的稳定几何结构, 可以推断 H₂O 和 Cl 在 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系稳定存在的几何结构是 H₂O 在顶位, Cl 在桥位. 对于 H₂O 单体吸附于 Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Cu, Ag 等金属表面的研究报道表明^[15-20], H₂O 在金属表面的最优化吸附位是顶位, 并平行于基底. 我们研究小组对 H₂O 在 Fe 单晶表面的单分子吸附研究

也表明, H₂O 在 Fe 表面的最优化吸附位是顶位. 因而, H₂O 和 Cl 在 Fe(100)表面共吸附的最优化吸附位置是 H₂O 在顶位, Cl 在桥位, 说明 Cl 的存在并没有对 H₂O 在 Fe 表面的优化几何位置产生较大影响.

() H₂O 分子及基底 Fe 原子的优化几何结构. 表 2 列出了 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系与 Fe(100)/H₂O 吸附体系的吸附能和 H₂O 分子优化几何结构参数, 其中 d_{O-H} 为 H₂O 分子的键长, $\angle(\text{HOH})$ 为键角, α 为 H₂O 分子与表面的倾角, d_{12} 为基底第一层 Fe 原子与第二层 Fe 原子之间的距离, d_{23} 为基底第二层 Fe 原子与第三层 Fe 原子之间的距离.

比较 Fe(100)/(H₂O+Cl)与 Fe(100)/H₂O 两个吸附体系的吸附能, Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系的吸附能比 Fe(100)/H₂O 吸附体系的吸附能大得多, 这说明 Cl 的存在使得固/液界面之间的相互作用更强. 从表 2 中数据可以看出, Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系中 H₂O 分子的几何结构参数与 Fe(100)/H₂O 吸附体系中 H₂O 分子的几何结构参数相比较有较大的变化. 在

Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系中, H₂O 分子的键长比 Fe(100)/H₂O 吸附体系中 H₂O 分子的键长增加了 0.01 Å, 键角增加了 2.3°, H₂O 分子与表面的倾角增加了 7°. 上述 H₂O 分子的几何结构参数变化表明, Cl 在 Fe(100)/H₂O 吸附体系中的存在, 显著影响了 H₂O 分子自身几何结构, 尤其是对 H₂O 分子与表面的倾角 α 的影响, 事实上, 改变了 H₂O 分子在 Fe 表面的取向排列, 进而可能改变了 H₂O 分子与表面的偶极作用, 促使 Fe 表面电荷分布发生变化.

表 2 中 d_{12} 与 d_{23} 数据表明, 在 Fe(100)/H₂O 吸附体系中, 基底 Fe 原子的层间距与清洁 Fe(100)晶面相比, 层间距缩小, 说明第二层 Fe 原子和第三层 Fe 原子都发生了垂直于表面方向的弛豫, 其中 d_{12} 与 d_{23} 大小相等. 但是, 从 d_{12} 和 d_{23} 都分别有 1.05 Å 和 1.21 Å 两个数值可以说明, 同层原子在垂直于表面方向位移发生了较大变化, 再次证明了表面原子由于 H₂O 分子的吸附作用而引起的弛豫和再构, 事实上是第

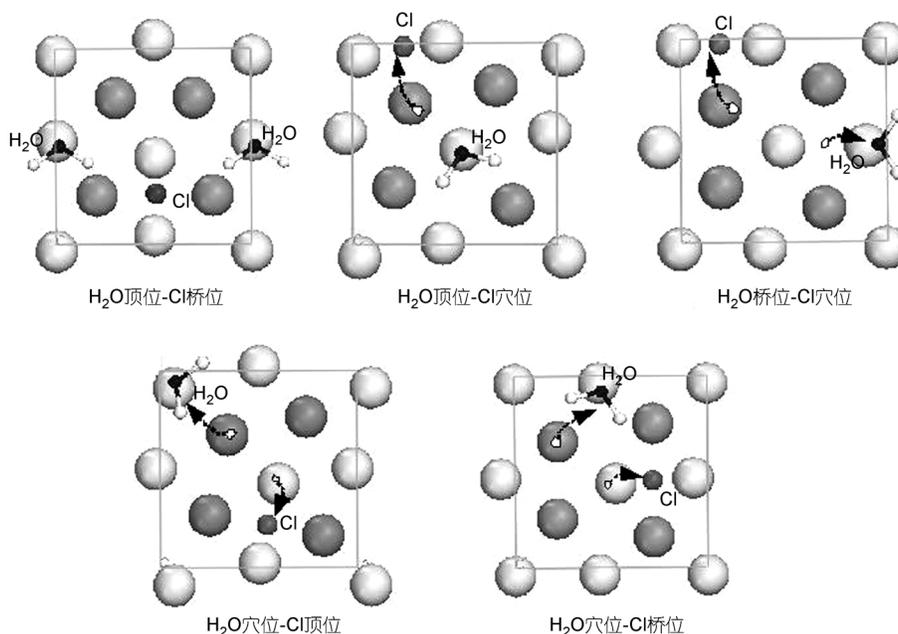


图 1 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系稳定几何结构图

白色大球为基底第一层 Fe 原子, 浅灰色大球为基底第二层 Fe 原子, 灰色小球为 Cl 原子, 两个白色小球与黑色小球组成了 H₂O 分子, 白色小球为氢原子, 黑色小球为氧原子

表 2 吸附能及 H₂O 分子和基底 Fe 原子几何结构参数

吸附体系	E_{ad}/eV	$d_{O-H}/\text{Å}$	$\angle(\text{HOH})/(\text{°})$	$\alpha/(\text{°})$	$d_{12}/\text{Å}$	$d_{23}/\text{Å}$
清洁 Fe(100)	-	0.97	104.5	-	1.31	1.31
Fe(100)/H ₂ O	-1.68	0.98	106.9	19.4	1.05, 1.21	1.05, 1.21
Fe(100)/(H ₂ O+Cl)	-6.47	0.99	109.2	26.4	1.01, 1.45	0.90, 1.29

二层原子在 x, y, z 方向都有较大幅度的位移. 而对于 Fe(100)/(H₂O+Cl)吸附体系, 相对于清洁 Fe(100)晶面, 层间距 d_{12} 和 d_{23} 均缩小, 但相对于 Fe(100)/H₂O 吸附体系, 第一层与第二层的层间距 d_{12} 有缩小, 有增大, 而第二层与第三层的层间距 d_{23} 变化不大, 而 d_{12} 与 d_{23} 之间的距离相差较大, 这表明, Cl 在 Fe(100)/(H₂O + Cl)吸附体系的存在, 使基底 Fe 表层原子的几何位置发生较大的变化, Cl 对 Fe(100)/(H₂O+Cl)吸附体系有较大的影响. 而与 Fe(100)/H₂O 吸附体系相类似, Fe(100)/(H₂O+Cl)吸附体系 d_{12} 和 d_{23} 分别有两个不同数值可以说明, 同层原子在垂直于表面方向位移也发生了较大变化, 证明了表面原子由于 H₂O 分子和 Cl 的共同吸附作用而引起的弛豫和再构.

2.2 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系电子特性

() 吸附体系的功函数. 表面功函数反映了表面电子的稳定性, 功函数越大, 表面电子越稳定. 表面功函数的计算用下式表示:

$$\Phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}}$$

其中 E_{vacuum} 为真空能级, E_{Fermi} 为费米能级.

表 3 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系和 Fe(100)/H₂O 吸附体系的功函数

吸附体系	Φ/eV
清洁 Fe(100)	6.20
Fe(100)/H ₂ O	5.50
Fe(100)/(H ₂ O+Cl)	4.91

表 3 给出了 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系和 Fe(100)/H₂O 吸附体系的功函数 ϕ . 结果表明, 当 Fe(100)晶面吸附 H₂O 分子时, 体系表面功函数比清洁表面降低了 0.7 eV, 而当 Cl 与 H₂O 分子共同吸附于 Fe(100)晶面时, 体系表面功函数比清洁表面降低了 1.29 eV, 比 Fe(100)晶面仅吸附 H₂O 分子时的表面功函数降低了 0.59 eV. 这说明 H₂O 分子的吸附使得 Fe(100)表面电子趋于不稳定, 而 Cl 进一步的加入, 使 Fe(100)表面电子趋于更加不稳定. 因而可以说, Cl 虽然没有直接参加电化学腐蚀反应, 但是却促进了 Fe 表面电子的活性. 上述表面功函特性与 Cl 与 H₂O 在 Pd(111)表面共吸附的功函数结果一致^[40].

() 吸附体系 Mulliken 电荷布局分析. 表 4 列出了 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系和 Fe(100)/H₂O 吸附体系的 Mulliken 电荷布局数. 可以看出, (1) 对于

H₂O 分子, H₂O 分子在 Fe(100)晶面的吸附使 H₂O 分子本身正电荷增加 0.04 eV, 而 Cl 的加入, 使 H₂O 分子表面正电荷数减少了 0.03 eV; (2) 对于基底 Fe 原子, H₂O 分子在 Fe(100)晶面的吸附, 使 Fe 表层原子总的负电荷数增加 0.04 eV, 而 Cl 的加入使 Fe 表层原子总的负电荷数减少, 正电荷数增加至 0.28 eV; (3) Cl 在 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系中, 自身负电荷数增加至 -0.29 eV; (4) 从表层原子的电荷分布来看, 对于 Fe(100)/H₂O 吸附体系, 第二层 Fe 原子的表面电荷数变化最大, 第一层和第三层 Fe 原子的表面电荷数几乎没有变化, 而对于 Cl 参加的 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系中, 第一层和第二层 Fe 原子表面电荷数都有较大变化, 而第三层 Fe 原子表面电荷数几乎没有变化. 从以上结果可以推断出, H₂O 分子单独在 Fe(100)晶面吸附时, 与基底 Fe 原子相互作用的结果是促使 Fe 表面得到电子, 带更多负电荷, 而 H₂O 分子失去电子, 带更多正电荷. H₂O 分子 sp 杂化轨道上的电子与 Fe 表面原子 3d 轨道可能发生了电子交换. 而 Cl 的加入, 显然改变了 Fe(100)/H₂O 界面的电荷分布, 使 Fe 表面失去更多电子而趋于带更多正电荷, H₂O 分子得到电子, 正电荷数减少. 同时, Cl 可能与周边的 H₂O 和基底 Fe 原子同时发生相互作用, 而使自身带更多负电荷. 因而, 由于 Cl 本身极强的电负性, Cl 在 Fe(100)/(H₂O+Cl)吸附体系的存在, 一方面极大地改变了 Fe(100)/(H₂O+Cl)界面中金属一侧的电荷分布, 另一方面使 H₂O 分子在界面的排列取向发生变化. 两方面的作用都促使表面偶极作用发生改变, 降低表面电位, 使 Fe 表面功函数减小, 更易于失去电子, 促使电化学腐蚀反应的发生. 这一分析与 H₂O 分子在吸附前后的几何结构变化是一致的.

表 4 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系和 Fe(100)/H₂O 吸附体系的 Mulliken 电荷布局数

原子层	吸附前 H ₂ O 及 清洁 Fe(100)	Fe(100)/H ₂ O	Fe(100)/(H ₂ O+Cl)
H ₁	0.53	0.43	0.40
H ₂	0.53	0.43	0.42
O	-1.06	-0.82	-0.81
H ₂ O	0	0.04	0.01
Cl	0	-	-0.29
第一层 Fe 原子	0.56	0.56	0.72
第二层 Fe 原子	-1.12	-1.16	-1.00
第三层 Fe 原子	0.56	0.56	0.56
表层总原子数	0	-0.04	0.28

() 吸附体系电子态密度分析. 图 2 给出了 Fe(100)/H₂O 和 Fe(100)/(H₂O+Cl) 吸附体系中 H₂O 分子的 H, O 原子, Cl 原子及表面 Fe 原子的局域电子态密度(PDOS). 从图中可以看出, 相对于吸附前的气相 H₂O 分子, H₂O 分子在 Fe(100)晶面吸附时, H₂O 分子的 H 1s, O 2s, O 2p 轨道都向深能级处移动, 说明基底 Fe 原子对 H₂O 分子有一定的作用; 而 Cl 加入后, H₂O 分子的 H 1s, O 2s, O 2p 各轨道能级虽然并没有较大变化, 但是 O 2p 轨道在 -5 eV 能级附近出现了一个较为明显的肩峰, 通过对其电荷密度差分图进行分析(图 3(a))可以看出, -5 eV 能级附近的电荷分布主要是由 Cl 原子和 O 原子共同贡献的, 这说明 Cl 的存在对 O 2p 轨道的电子云分布有较大影响. 从图 2 中可以看到, 这个影响主要来源于 Cl 的 3p 轨道. 而对于基底 Fe 原子, 仅 H₂O 分子在 Fe(100)晶面吸附时, 表面 Fe 原子的最外层电子各轨道 3p, 4s, 3d 电子态密度都显著增强, 这说明 H₂O 分子的存在对基底 Fe 原子表面电子分布的影响显著, 这与前面对吸附体系优化几何结构的讨论结果是一致的; 而 Cl 在 Fe(100)/(H₂O+Cl) 吸附体系中的存在, 虽然并未使表面 Fe 原子的最外层电子各轨道 3p, 4s, 3d 的电子态密度显著增加, 但是对于 Fe 3d 轨道, 在费米能级和 -2.5 eV 能级附近都显现出较大的态密度峰型的变化, 分析其能级附近的电荷分布差分图(图 3(b))可以看出, 该能级附近的电子态密度均来源于表层 Fe 原子, 这说明无论 H₂O 分子中的 O 原子, 还是 Cl 原子, 在费米能级附近对表面 Fe 原子的电子态都没有贡献. 而另一方面, 费米能级附近态密度峰的峰型变化出现在 Cl 加入 Fe(100)/H₂O 吸附体系后, 因而, 虽然 Cl 原子本身可能未对费米能级附近的表面 Fe 原子电子态有贡献, 但是由于 Cl 对表面的吸附作用, 促使了基底原子的重排与再构, 致使表面原子外层轨道电子态密度的显著变化. 这表明 Cl 的存在, 不仅改变了 Fe(100)/(H₂O+Cl) 吸附体系溶液一侧的双电层结构, 也显著改变了基底表面原子的几何与电子结构. 而这与吸附体系几何结构和表面电荷布局分析的结果相一致. 因而, 几何结构和电子特性的分析结果都表明, Cl 的存在增强了 H₂O 分子与基底 Fe 原子的相互作用, 而这与 Cl, Br 等卤素原子与 H₂O 在 Ag(110) 等金属表面共吸附的实验结果相类似^[23,25-29].

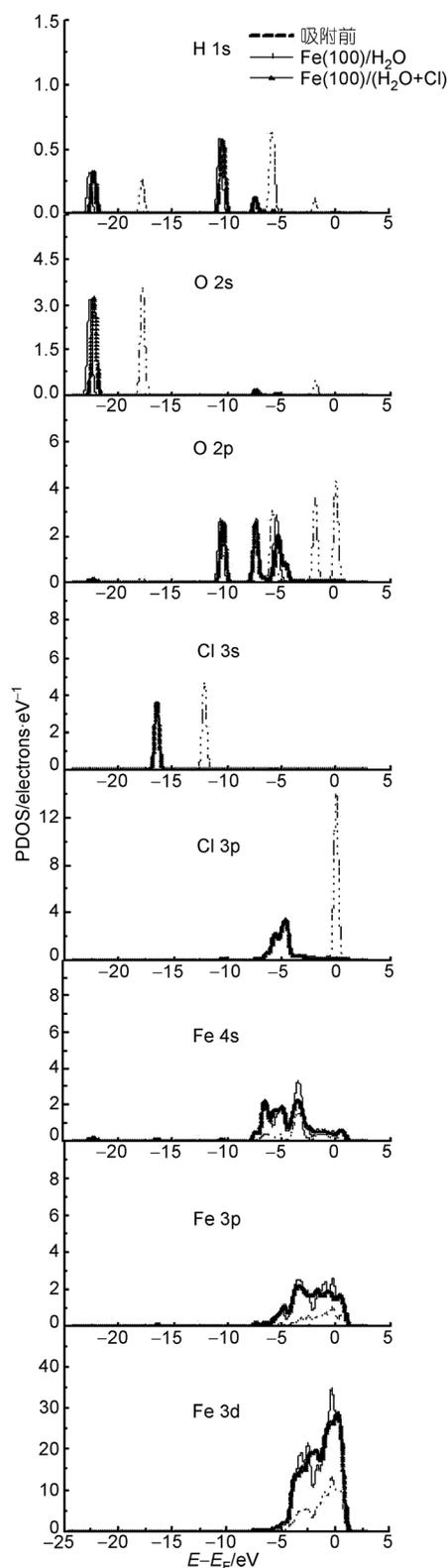


图 2 Fe(100)/H₂O 和 Fe(100)/(H₂O+Cl) 吸附体系的局域电子态密度(PDOS)

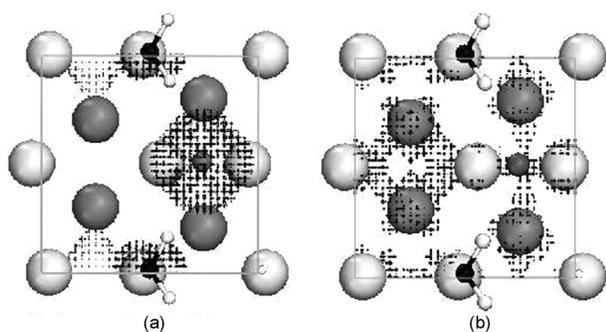


图3 Fe(100)/(H₂O+Cl)吸附体系的电荷差分图

(a) 5 eV 能级的电荷差分图; (b) 费米能级附近的电荷差分图。白色大球为基底第一层原子, 浅灰色大球为基底第二层原子, 两个白色小球与黑色小球组成的分子为 H₂O 分子, 灰色小球为 Cl 原子

3 结论

采用第一性原理研究了 Cl 与 H₂O 分子共同吸附于 Fe(100)晶面的吸附行为。结果表明, Cl 与 H₂O 分子共同吸附于 Fe(100)晶面的最稳定结构为 H₂O 顶位

-Cl 桥位, 并且 H₂O 分子平行于基底表面。吸附能及几何结构计算结果表明, 相对于 Fe(100)/H₂O 吸附体系, Cl 的存在使 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系具有较高的吸附能, 而 H₂O 分子与表面之间倾角增大, H₂O 分子在 Fe(100)晶面的排列取向显著变化, 基底表层 Fe 原子有明显的弛豫与再构现象发生, 证明了 Cl 与 H₂O 分子的共同吸附作用, 使其与表面具有更强的相互作用。表面功函数和表面电荷布局分析表明, Cl 的存在使 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系中表面功函数减小, Fe 表面电荷分布发生较大变化, 使表面 Fe 原子更趋于不稳定状态, 而易于发生电化学腐蚀反应。表面态密度分析结果进一步表明, Cl 的存在使 Fe(100)/(H₂O+Cl)共吸附体系中 H₂O 分子和基底 Fe 原子各电子轨道态密度显著改变, 而使 Fe(100)/(H₂O+Cl)界面间电子云分布显著变化, 促进了 Fe(100)/(H₂O+Cl)界面间的电子结构的改变。

致谢 感谢清华大学材料系为本文提供服务器进行第一性原理计算。

参考文献

- Schweitzer P A. Encyclopedia of Corrosion Technology. New York: Plenum Publishers, 2004
- Denny A J. Principles and Prevention of Corrosion. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 1996
- Henderson M A. The interaction of water with solid surfacvs: Fundamental aspects revisited. Surf Sci Rep, 2002, 46: 1—308
- Talbott D. Corrosion Science and Technology. New York: Plenum Publishers, 2002
- Vetter K J. Electrochemical Kinetics. New York: Academic Press, 1967
- Smart N G, Gamboa-Aldeco M, Bockris J O M. Corrosion mechanisms of iron in concentrated acidic zinc chloride media. Corr Sci, 1993, 34(5): 759—777
- Chialvo De M R G, Chialvo A C. Hydrogen evolution reaction: a kinetic study on electrodes with two domains of adsorption sites. J Electroanal Chem, 1995, 388(1-2): 215—224
- Broekmann P, Anastasescu M, Spaenig A, et al. Atomic structures and dynamics of a Cu(100) electrode in dilute hydrobromic acid: An in situ STM study. J Electroanal Chem, 2001, 500(1-2): 241—254
- Zhang Q C, Wu J S, Wang J J, et al. Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere. Mater Chem Phys, 2002, 77: 603—608
- Baghni I M, Lyon S B. The effect of strontium and chromate ions on the inhibition of zinc. Surf Coat Tech, 2004, 185(2-3): 194—198
- Popić J P, Dražić D M. Electrochemistry of active chromium: Part II. Three hydrogen evolution reactions on chromium in sulfuric acid. Electrochim Acta, 2004, 49(27): 4877—4891
- Feibelman P J. Partial dissociation of water on Ru (0001). Science, 2002, 295: 99—101
- Feibelman P J. Reactive wetting: H₂O/Rh (111). Phys Rev Lett, 2003, 90(18): 186103
- Michaelides A, Morgenstern K. Ice nanoclusters at hydrophobic metal surfaces. Nat Mater, 2007, 6: 597—601
- Michaelides A. Density functional theory simulations of water – metal interfaces: Waltzing waters, a novel 2D ice phase, and more. Appl Phys A, 2006, 85: 415—425
- Michaelides A, Ranea V A, Andres P L, et al. General model for water monomer adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces. Phys Rev Lett, 2003, 90: 216102

- 17 Pozzo M, Carlini G, Rosei R, et al. Comparative study of water dissociation on Rh(111) and Ni(111) studied with first principles calculations. *J Chem Phys*, 2007, 126(16): 164706—164715
- 18 Schiros T, Hap S, Ogasawara H, et al. Structure of water adsorbed on the open Cu (110) surface: H-up, H-down, or both? *Chem Phys Lett*, 2006, 429: 415—423
- 19 Taylor C D, Wasileski S A, Filhol J S, et al. First principles reaction modeling of the electrochemical interface: Consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure. *Phys Rev B*, 2006, 73: 165402—165410
- 20 Taylor C D, Kelly R G, Neurock M. Theoretical analysis of the nature of hydrogen at the electrochemical interface between water and a Ni(111) single-crystal electrode. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: F217—F223
- 21 Kizhakevariam N, Stuve E M, Dohl-Oelze R. Coadsorption of water and chlorine on Ag (110): Evidence for adsorbate-induced hydrophilicity. *J Chem Phys*, 1991, 94: 670—678
- 22 Krasnopoler N, Johnson A L, Stuve E M. Hydrogen bonding and molecular orientation in water/fluorine adlayers on silver (110). *Surf Sci*, 1995, 328: 186—191
- 23 Endo O, Kondoh H, Yonamoto Y, et al. The effect of a water overlayer on the chlorine-chemisorbed Ag (100) surface studied by Cl K-edge X-ray adsorption fine structure. *Suf Sci*, 2000, 463: 135—144
- 24 Kokh D B, Buenker R J, Whitten J L. Trends in adsorption of open-shell atoms and small molecular fragments on the Ag (111) surface. *Surf Sci*, 2006, 600(23): 5104—5113
- 25 Kramar T, Vogtenhuber D, Podloucky R, et al. Electronic structure calculations for ac (2×2)-Cl overlayer on a Ag (001) surface. *Electrochim Acta*, 1995, 40(1): 43—51
- 26 Ménétrey M, Markovits A, Minot C. Adsorption of chlorine and oxygen atoms on clean and defective rutile-TiO₂ (110) and MgO (100) surfaces. *J Mol Struct: Theochem*, 2007, 808(1-3): 71—79
- 27 Staicu-Casagrande E M, Lacombe S, Guillemot L, et al. Interaction of hydrogen and oxygen with a chlorine covered Ag (111) surface. *Surf Sci*, 2001, 480(1-2): L411—L419
- 28 Andryushechkin B V, Eltsov K N, Shevlyuga V M, et al. Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag (111) surface. *Surf Sci*, 1998, 407(1-3): L633—L639
- 29 Guo Q, Sterratt D, Williams E M. Chemical selectivity with ESD of chlorinated silicon species. *Surf Sci*, 1996, 356(1-3): 75—91
- 30 黄武英, 谢代前. NH₃在Ir{110}(1×2)表面吸附与解离的理论. *科学通报*, 2008, 53(7): 775—777
- 31 刘峰斌, 汪家道, 刘兵, 等. 氧吸附金刚石(100)表面的电子结构. *科学通报*, 2006, 51(12): 1377—1382
- 32 张芳英, 朱圣龙, 滕英元. 氧气在Al(001)面吸附的第一原理研究. *科学通报*, 2004, 49(16): 1687—1690
- 33 肖海燕, 赖文珍, 谢代前, 等. CO吸附在Rh(111)表面上的结构和振动频率的理论研究. *中国科学B辑: 化学*, 2003, 33(3): 239—244
- 34 Alatalo M, Jaatinen S, Salo P, et al. Oxygen adsorption on Cu (100): First-principles pseudopotential calculations. *Phys Rev B*, 2004, 70: 245417
- 35 Hellman A, Razaznejad B, Yourdshahyan Y, et al. Initial sticking of O₂ modeled by nonadiabatic charge transfer. *Surf Sci*, 2003, 126: 532—535
- 36 Menzel D. Water on a metal surface. *Science*, 2002, 295: 58—59
- 37 Halley J W. Studies of the interdependence of electronic and atomic dynamics and structure at the electrode-electrolyte interface. *Electrochim Acta*, 1996, 41(14): 2229—2251
- 38 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Cond Matt*, 2002, 14(11): 2717—2743
- 39 Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*, 1992, 46(11): 6671—6687
- 40 Cao Y L, Chen Z X. Slab model studies of water adsorption and decomposition on clean and X- (X = C, N and O) contaminated Pd(111) surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 739—746