

H₂S 在 Fe(100) 面吸附的第一性原理研究*罗强^{1)2)†} 唐斌²⁾ 张智¹⁾ 冉曾令^{3)‡}

1) (西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

2) (西南石油大学理学院, 成都 610500)

3) (电子科技大学光纤传感与通信教育部重点实验室, 成都 611731)

(2012 年 11 月 17 日收到; 2012 年 12 月 6 日收到修改稿)

基于密度泛函理论第一性原理, 在广义梯度近似下, 研究了表面覆盖度为 0.25 ML (monolayer) 时硫化氢分子在 Fe(100) 面吸附的结构和电子性质, 并与单个硫原子吸附结果进行了对比. 结果表明: 硫化氢分子吸附在 B2 位吸附能最小为 -1.23 eV, 最稳定, B1 位吸附能最大为 -0.01 eV, 最不稳定; 并对硫化氢分子在 B1 位和 B2 位吸附后的电子态密度进行了分析, 也表明了吸附在 B2 位稳定, 且吸附在 B2 位后硫化氢分子几何结构变化不大; 将硫化氢中硫原子吸附与单个硫原子吸附的电子性质进行了比较, 发现前者吸附作用非常微弱; 同时对吸附后的 Fe(100) 面进行了对比, 单个硫原子吸附的 Fe(100) 面电子态密度出现了一系列峰值且离散分布, 生成了硫化亚铁, 表明在硫化氢环境下, 主要是硫化氢析出的硫原子发生了吸附.

关键词: 第一性原理, Fe(100) 表面, 吸附能, 硫化氢

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 71.23.-k, 73.20.hb

DOI: 10.7498/aps.62.077101

1 引言

近些年来随着石油天然气勘探开发的不断深入, 含硫化氢腐蚀介质的油气田相继发现, 对硫化氢的研究引起了人们高度的重视. 硫化氢不仅会造成严重的腐蚀^[1], 还会诱发油气田重大安全事故, 造成严重的经济损失和灾难性后果, 对经济和人生安全产生严重威胁, 因此, 开展硫化氢对相关金属的作用进行研究, 为防止和减少硫化氢腐蚀行为的微观机理提供理论依据, 具有重要的现实意义.

人们采用了大量实验和理论研究了硫化氢与过渡金属相互作用^[2-5], 大多数理论研究都表明, 由于硫化氢具两个氢原子, 当氢原子沉积在过渡金属表面时, 氢原子会对过渡金属产生氢脆^[6-11]. 不过 Narayan 等采用 X 射线光电子能谱学 (XPS) 实验方法, 在温度为 100 K 到 773 K 的不同条件下, 对铁在硫化氢环境中的硫化作用进行了研究, 表明

100 K 下硫化氢吸附以分子形式存在, 从 190 K 到室温的温度范围内, 硫化氢发生分裂, 当温度大于 423 K 时, 发现了 FeS 结构. 但是无直接证据表明在 100 K 下硫化氢分子吸附在 Fe 表面^[12].

对于气体分子在材料表面的吸附第一性原理计算已有报道^[13,14], 而对硫化氢吸附在 Fe 表面的第一性原理研究鲜见报道. Jiang 等^[15] 采用 VASP 软件包计算了 H₂S 在 Fe(100) 面的吸附, 但未考虑到所有的高对称位, 且对吸附后的结构缺乏电子性质的研究. 本文采用第一性原理方法, 从 H₂S 分子在 Fe(100) 面上不同位置吸附的稳定性入手, 对比 S 原子在 Fe(100) 面上不同位置吸附的情况^[16], 进一步研究吸附 H₂S 分子的 Fe(100) 面的结构、吸附能及电子性质等, 从而弄清 H₂S 与 Fe 表面作用的量子力学机理.

2 计算方法及过程

基于密度泛函理论 (DFT)^[17,18] 的第一性原理

* 国家自然科学基金 (批准号: 50904050) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: luoqiang@swpu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: ranzi@uestc.edu.cn

方法, 我们计算了 H_2S 分子吸附在 $\text{Fe}(100)$ 面的基态几何结构和电子性质, 采用的是剑桥大学凝聚态物理研究组开发的量子力学程序 CASTEP 进行计算, 该程序可靠性已经得到大量实际计算的验证.

CASTEP 程序是基于总能量赝势方法和平面波展开计算编写的^[19,20], 要求系统具有周期性. 对结构进行计算时, 首先对铁原胞及 $\text{Fe}(100)$ 面进行了结构优化, 然后选用了三层铁原子构成晶体结构来模拟表面, 同时按照本软件包的要求, 其中非表面层原子固定, 而表层原子与吸附的硫化氢分子在结构优化计算中位置可变, 以此模拟出表面原子对 H_2S 分子的吸附. 在表面结构优化的计算中, 考虑自旋极化的影响, 并在 Z 方向 (即 $[100]$ 方向) 周期性排列的相邻层晶之间留有厚度 1.5 nm 的真空区域, 以避免层晶之间干扰. 计算结果与 Jiang 等^[15] 的结论进行了对比, 结果表明这个结构模型足以保证计算的精确度, 又不至于使计算量过于庞大.

本文采用 $p(1 \times 1)$ Fe 超级原胞, 先对其进行结构优化, 然后采用 $p(2 \times 2)$ 的 3 层 Fe 原子构成的晶格结构来模拟 $\text{Fe}(100)$ 面, 并在各个高对称位下进行 H_2S 吸附优化计算, 同时也考虑了在相同高对称位下, 计算了几个不同 H_2S 吸附位置的吸附结果, 对于结构的优化, 为了有一个较好的收敛结果, 采用 Broyden 等提出的 BFGS 优化算法^[21-24] 进行几何优化; 在交换关联能采用 Perdew 等^[25] 提出的一种广义梯度近似法 (generalized gradient approximation, GGA-PBE) 所得到的, 并选取平面波截止能为 400.0 eV , 自洽场循环收敛为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 力收敛为 0.1 eV/nm , K 点网格^[26] 尺寸采用 $4 \times 4 \times 1$. 硫化氢优化后键长变为 0.136 nm , 键角为 91.7° , 与 Jiang 等^[15] 采用 VASP 软件包计算的结果键长为 1.349 \AA , 键角为 91.6° 符合得很好. 至于 Fe 晶体为体心立方 (bcc) 结构, 初始的晶格常数为实验值 0.286 nm ^[27], 优化后的晶格常数为 0.275 nm , 如图 1(a) 所示; 优化后 $\text{Fe}(100)$ 面的基态几何结构如图 1(b) 所示.

3 计算结果及分析

本文中, 我们采用 $p(2 \times 2)$ 周期超级原胞作为初始表面来讨论硫化氢分子覆盖度 θ_S 在 0.25 ML 的吸附情况, 图 2 为 $p(2 \times 2)$ 表面上高对称吸附位示意图.

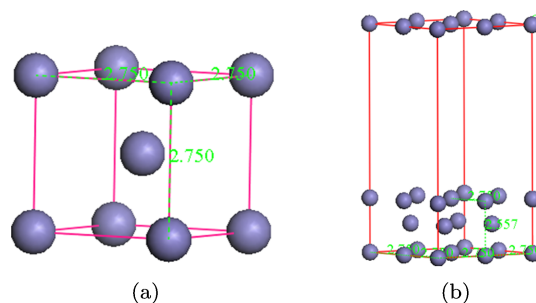


图 1 Fe 的优化结构 (a) Fe 晶胞; (b) $\text{Fe}(100)$ 面

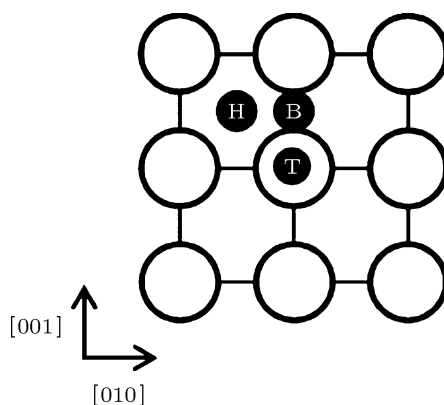


图 2 $p(2 \times 2)$ 的 $\text{Fe}(100)$ 面上高对称吸附位: 上位 (T)、桥位 (B) 和表面四重洞位 (H)

图 3(a), (b) 分别对应 T 位硫化氢分子中两个氢原子沿 (010) 方向 (T1 位) 及 (011) 方向 (T2 位) 的吸附情况. 其中图 3(a) 黄色的是 S 原子, 浅灰色的为 Fe 原子, 白色为氢原子; 图 3(b) 红色原子为固定位置原子, 深灰色的为非固定原子.

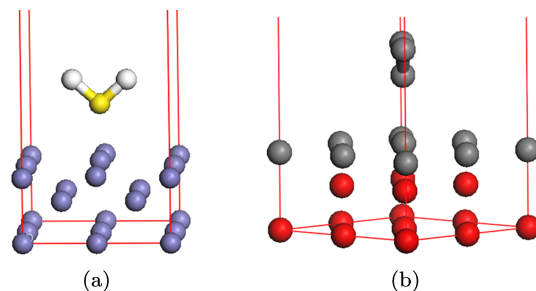


图 3 H_2S 分子在 $\text{Fe}(100)$ 面吸附优化后的结构 (a) T1 位; (b) T2 位

为了分析硫化氢分子在不同吸附位的稳定性, 我们计算了硫化氢分子吸附能 E_{ad} , 其公式如下:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{H}_2\text{S}/\text{Fe-slab}} - (E_{\text{Fe-slab}} + E_{\text{H}_2\text{S}}), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{H}_2\text{S}/\text{Fe-slab}}$, $E_{\text{Fe-slab}}$ 和 $E_{\text{H}_2\text{S}}$ 分别表示吸附硫后 $\text{Fe}(100)$ 表面结构的总能、 $\text{Fe}(100)$ 表面的总能

及单个硫化氢分子的总能.

图 4 为吸附能与吸附位置变化关系, 在 T1 位、T2 位吸附能 E_{ad} 分别为 -0.45 eV, -0.47 eV, 在 B1 位、B2 位吸附能 E_{ad} 分别为 -0.01 eV, -1.23 eV, 在 H1 位、H2 位吸附能 E_{ad} 分别为 -0.54 eV, -0.81 eV, 硫化氢分子在 B2 位的吸附能最小, 为最稳定结构, 是硫化氢最容易吸附的位置; 而在 B1 位的吸附能最大, 为最不稳定结构.

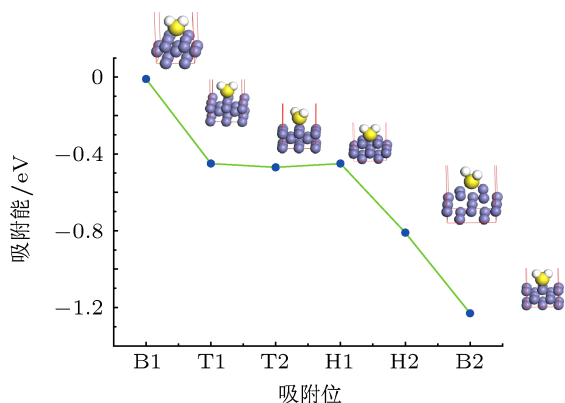


图 4 吸附能与吸附位置变化关系

为了与硫原子吸附^[16]对比, 我们计算了在表面覆盖度 $\theta_S = 0.25$ ML(实验发现此覆盖度下硫原子最容易发生吸附^[28]) 时, 硫化氢分子中硫原子与 Fe(100) 面的情况, 如表 1 所示. d_0 表示吸附后硫原子与固定层原子之间的间距, R_{S-H} 表示吸附后硫氢键长, θ_{H-S-H} 表示吸附后硫化氢的键角, E_{ad}^S 表示单个硫原子吸附能, 括号后面的值取自参考文献, 之间出现的差异主要源自于真空层高度设置差异, 本工作真空层高度为 1.5 nm 要大于参考文献 [15] 所取真空层 1 nm, 能更好的避免层晶之间的干扰.

从吸附能的角度来说, 硫化氢在 Fe(100) 面 B2 位吸附能最小为 -1.23 eV, 为最稳定吸附位, 其远大于硫在 Fe(100) 面稳定吸附位的吸附能 -7.62 eV, 这表明硫原子比硫化氢气体更容易吸附在铁的表面; 硫化氢吸附在 B2 位的键长和键角变化很小, 分别为 1.9% 和 0.6% , 同时也表明了其吸附作用非常微弱. 从硫化氢吸附在 B2 位的硫原子与单个硫原子和固定层原子之间的间距 d_0 相比, 前者为 0.308 nm, 远大于后者的 0.165 nm, 也说明了单个硫原子更易吸附.

表 1 在表面覆盖度 $\theta_S = 0.25$ ML 下 H_2S 吸附在 Fe(100) 表面的相关性能

吸附位	上位 (T)		桥位 (B)		表面四重洞位 (H)	
	T1	T2	B1	B2	H1	H2
E_{ad}/eV	-0.45	-0.47 (-0.33)	-0.01 (-0.46)	-1.23	-0.54	-0.81 (-0.13)
d_0/nm	0.345	0.345	0.323	0.308	0.267	0.278
R_{S-H}/nm	1.356	1.356(1.362)	1.381(1.373)	1.375	1.417	1.401(1.399)
$\theta_{H-S-H}/(^{\circ})$	96.379	96.653(91.0)	88.728(91.7)	92.215	83.969	88.077(86.5)
$E_{ad}^S/eV^{[16]}$	-5.82		-6.87		-7.62	
$d_0/nm^{[15]}$	0.198		0.165		0.122	

图 5 为 H_2S 在 B1 和 B2 位吸附后的态密度, 从图中可以看出, H_2S 在 Fe(100) 面的 B1 位吸附后电子态密度 (红色曲线) 和 B2 位 (蓝色曲线) 相比, 后者分布的能量区域更低, 说明了 H_2S 在 B2 位吸附下 Fe(100) 面的能量更小一些, 吸附后更稳定, 这从另一个角度说明在 B2 位吸附要稳定一些.

图 6 为 H_2S 中的硫原子和单个硫原子在表面覆盖浓度 $\theta_S = 0.25$ ML 时吸附在 Fe(100) 面 B 位后的态密度, 从图中可以看出, H_2S 中的硫原子在 B 位吸附后电子态密度 (红色曲线) 和单个硫原子 (蓝色曲线) 相比, 前者电子集中分布在 -16 eV, -8 eV 以及 -5 eV 区域附近, 可以近似看成为孤立的能级; 而后者电子分布出现在 -16 eV 至 -12 eV 以及 -8 至 12 eV 的较大区域, 表明了单个硫原子明显吸

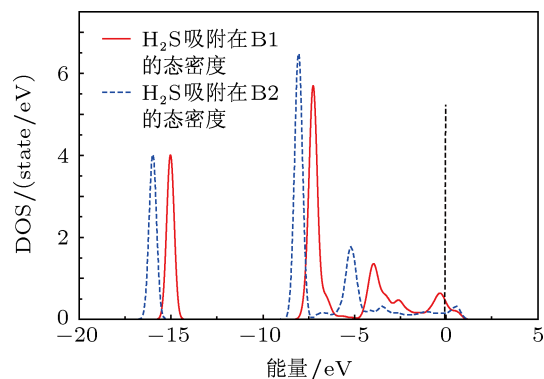


图 5 覆盖度在 0.25 ML 时, H_2S 分吸附在 B1 和 B2 位的态密度, 虚线表示费米能级

附在 Fe(100) 面上, 说明了硫比硫化氢更容易在 Fe(100) 面吸附, 与实验符合.

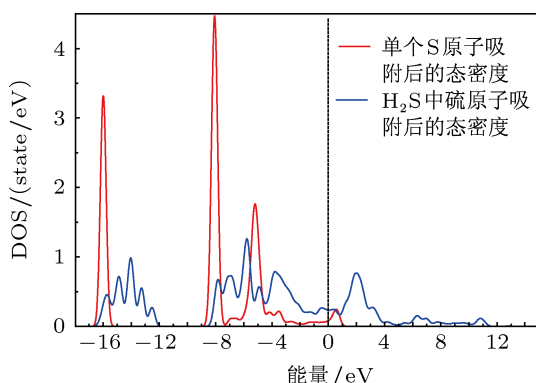


图6 覆盖度在 0.25 ML 时, H_2S 中的硫原子与单个硫原子吸附之后的态密度

图7为 H_2S 覆盖度在 0.25 ML 情况下, Fe(100) 表面吸附 H_2S 在 B2 位吸附前后分波态密度 (partial density of states, PDOS) 对比图. 电子态密度 (橙色)

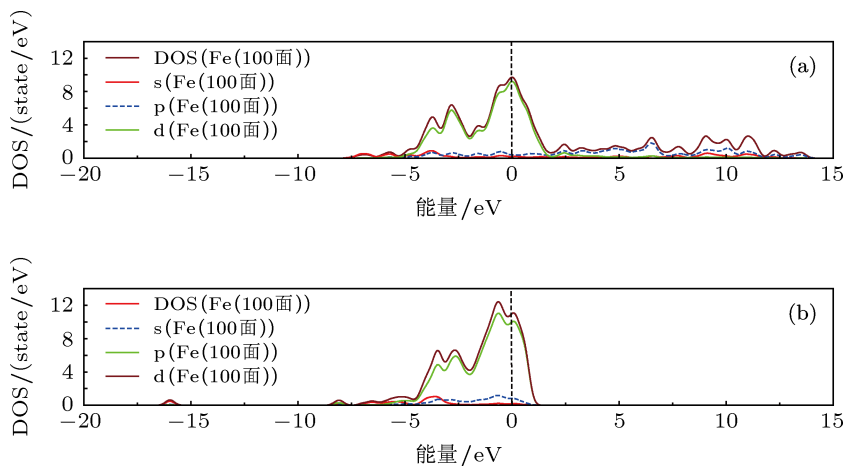


图7 H_2S 在 B2 位吸附前后 Fe(100) 面的 PDOS

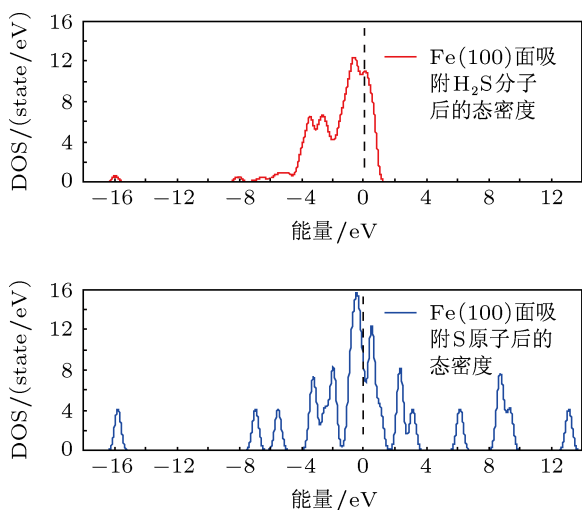


图8 Fe(100) 表面吸附硫化氢分子与硫原子后的态密度

图8是覆盖度在 0.25 ML 情况下, Fe(100) 表面

主要是 3d (绿色曲线) 电子贡献的. 吸附前, Fe 的 4s 电子 (红色曲线) 在能量为 -7.5 eV 到 $+12.5 \text{ eV}$ 区间连续分布, 出现了 13 个峰值; 吸附后, 4s 电子在能量为 -16 eV 及 -8 eV 附近出现两个孤立峰值, 而在 -7.3 eV 到 $+1.0 \text{ eV}$ 区间连续分布, 出现了 5 个峰值. 3p 电子 (蓝色曲线) 在吸附前能量为 -6 eV 到 $+14.0 \text{ eV}$ 区间连续分布, 吸附后分布在能量为 -6 eV 到 $+1 \text{ eV}$ 区间及 -8 eV 附近. 对于剩下的 3d 电子, 吸附前分布在能量为 -6 eV 到 $+1 \text{ eV}$ 区间, 吸附后分布在能量为 -8.5 eV 到 $+1 \text{ eV}$ 区间. 从图7中可以看出, 所有电子分布的峰值减小, 向左移, 能量降低, 表明了 H_2S 在 B2 位有一定的吸附. 不过, 与单个硫原子吸附相比, 其吸附效果较弱. 为了更好说明这一点, 我们对比 Fe(100) 面的吸附单个硫原子后的态密度进行分析, 如图8所示.

吸附硫化氢分子与硫原子后 DOS 对比图. 吸附硫化氢分子后, Fe(100) 表面态密度 (红色曲线) 在能量为 -7.0 eV 到 $+1.5 \text{ eV}$ 区间连续分布, 出现了 6 个峰值; 在能量为 -16 eV 和 -8.1 eV 出现了 2 个峰值. 而吸附硫原子后 (蓝色曲线), 出现了一系列峰值且离散分布, 表明了硫化亚铁^[16]的形成. 从图8中可以得出, 硫化氢比硫吸附弱的多, 且不能直接生成硫化亚铁, 与实验^[12]符合, 因此, 我们可以得出, 硫化亚铁是由硫化氢析出的硫在 Fe(100) 面吸附所生成的.

4 结论

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Fe(100) 表面吸附硫化氢的问题, 得到覆盖度

为 0.25 下硫化氢吸附在 Fe(100) 表面的结构、电子态密度和吸附能等性质, 并与硫原子吸附情况进行对比分析. 计算结果表明: 硫化氢吸附 Fe(100) 表面的 B2 位最稳定, 吸附后的硫化氢结构基本不变, 与

铁表面电子相互作用小, 其吸附作用与单个硫原子相比非常微弱, 表明了硫化氢环境下, 主要是硫原子的吸附而非硫化氢的吸附.

-
- [1] Mohsen-Nia M, Moddaress H, Mansoori G 1994 *J. Petrol. Sci. Eng.* **12** 127
- [2] Dominic R A 2008 *Surf. Sci.* **602** 2758
- [3] Wu Q F, Yakshinskiy B V, Gouder T, Madey T E 2003 *Catal. Today* **85** 291
- [4] Voznyy O, Dubowski J J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 3726
- [5] Jazayeri S M, Karimzadeh R 2011 *Energy Fuels* **25** 4235
- [6] Fletcher G, Fry J L, Pattnaik P C 1988 *Phys. Rev. B* **37** 4944
- [7] Briant C L, Sieradzki K 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 2156
- [8] Apostol F, Mishin Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 144115
- [9] Ramasubramaniam A, Itakura M, Ortiz M, Carte E 2008 *J. Mater. Res.* **23** 2757
- [10] Nazarov R, Hicel T, Neugebauer J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 224104
- [11] Wang Z F, Zhang Y, Liu F 2011 *Phys. Rev. B* **83** 041403
- [12] Narayan P B V, Anderegg J W, Chen C W 1982 *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **27** 233
- [13] Zhao W, Wang J D, Liu F B, Chen D R 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3352 (in Chinese) [赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 陈大融 2009 物理学报 **58** 3352]
- [14] Fang C H, Shang J X, Liu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **61** 047101 (in Chinese) [房彩红, 尚家香, 刘增辉 2012 物理学报 **61** 047101]
- [15] Jiang D E, Carter E A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19140
- [16] Luo Q, Zhang Z, Tang B, Shi T H, Ran Z L 2012 *J. At. Mol. Phys.* **29** 725 (in Chinese) [罗强, 张智, 唐斌, 施太和, 冉曾令 2012 原子与分子物理学报 **29** 725]
- [17] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [18] Kohn W, Sham L J, 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [19] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [20] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [21] Broyden C G 1970 *J. Inst. Math. Appl.* **6** 76
- [22] Fletcher R 1970 *The Computer Journal.* **13** 317
- [23] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23
- [24] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [27] Henkelman G, Uberuaga B P 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [28] Legg K O 1977 *Surf. Sci.* **66** 25

First principles calculation of adsorption for H₂S on Fe(100) surface*

Luo Qiang^{1)2)†} Tang Bin²⁾ Zhang Zhi¹⁾ Ran Zeng-Ling^{3)‡}

1) (State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

2) (College of Science, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

3) (Key Laboratory of Optical Fiber Sensing & Communication of the Ministry of Education, University of Electronics Science & Technology of China, Chengdu 611731, China)

(Received 17 November 2012; revised manuscript received 6 December 2012)

Abstract

In contrast to the results of sulfur atom adsorption, the adsorption of hydrogen sulfide on the Fe(100) surface has been studied using first principles method, which is based on the density functional theory (DFT). The structures, electronic properties were calculated by the generalized gradient approximation (GGA) for the coverage of 0.25 monolayer (ML). The results show that the H₂S adsorbed on B2 site is stable and the adsorption energy is -1.23 eV and the structure of H₂S is little changed. While the density of states (DOS) for the adsorption of hydrogen sulfide in the most unstable state after the adsorption at B1 and most stable adsorption at the site of B2 are analyzed. We have compared, under same conditions, the electronic properties of the sulfur atoms of the adsorbed hydrogen sulfide and a single sulfur atom adsorbed on Fe(100) surface. The adsorption effect is very weak for sulfur atoms in adsorbed hydrogen sulfide. At the same time, the density of states for the adsorption of Fe(100) surface was studied comparatively, and we found that the sulfur atom adsorption on Fe(100) showed a series of peaks that have discrete distributions generated by ferrous sulfide. It shows that the adsorption is given by sulfur atoms instead of molecules of hydrogen sulfide.

Keywords: first principles, Fe(100) surface, adsorption energy, hydrogen sulfide

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 71.23.-k, 73.20.hb

DOI: 10.7498/aps.62.077101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50904050).

† Corresponding author. E-mail: luoqiang@swpu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ranzl@uestc.edu.cn