

H₂O 分子在 Fe(100), Fe(110), Fe(111) 表面吸附 的第一性原理研究*

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)

(2008 年 5 月 14 日收到, 2008 年 8 月 6 日收到修改稿)

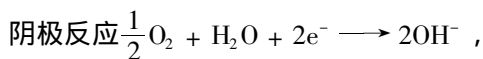
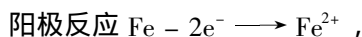
采用第一性原理研究了 H₂O 分子在 Fe(100), Fe(110), Fe(111) 三个高对称晶面上的表面吸附. 结果表明, H₂O 分子在三个晶面上的最稳定结构皆为平行于基底表面的顶位吸附结构. H₂O 分子与三个晶面相互作用的吸附能及几何结构计算结果表明 H₂O 分子与三个晶面的相互作用程度不同, H₂O 分子与 Fe(111) 晶面的相互作用最强, 其次是 Fe(100), 相互作用最弱的是 Fe(110) 表面, 而这与晶面原子的排列密度相关. 吸附体系的电子结构计算结果也得出了相似的结论. 同时电荷布居分析表明, H₂O 分子与 Fe 表面相互作用时, O 原子与基底原子之间的电荷交换使基底 Fe 原子表面带负电, 导致表面电位降低, 也促使 Fe 表面更易于发生电化学腐蚀反应.

关键词: 第一性原理, Fe 单晶表面, H₂O 分子, 分子吸附

PACC: 7115M, 6820, 6845, 7320A

1. 引 言

金属 Fe 是工业界使用最广泛的材料, 但是由于 Fe 的金属活泼性, 在日常使用中极易发生腐蚀, 全世界每年因腐蚀而造成的损失是 GDP 的 3%. 金属 Fe 发生的电化学腐蚀反应是



当前, 对于金属电化学腐蚀发生机理的研究主要集中在对于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/溶液的界面结构对电化学腐蚀发生的影响研究不多. 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^[3,4]. 而在双电层结构中, 水分子是重要的组成部分, 水分子在金属表面的吸附将直接引起金属/溶液电化学体系表面电位的变化, 进而影响体系电极电位. 因此, 从原子尺度上研究水分子在金属表面的吸附状态, 可以为金属表面发生电化学腐蚀反应的

机理研究提供关键性的理论基础. 目前, 虽然基于催化机理研究等原因, 对于水分子以及 CO 等小分子在 Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Cu, Ag 等惰性贵金属表面吸附行为已有广泛的研究报道^[5-19], 然而, 对于水分子在较活泼金属 Fe 表面的吸附行为研究, 无论理论与实验研究报道都还很少见.

本文主要采用第一性原理计算方法, 计算研究 H₂O 分子在 Fe(100), Fe(110), Fe(111) 三个高对称晶面上的吸附稳定几何结构及电子结构, 以期获得 H₂O 和金属 Fe 表面之间的相互作用关系, 为进一步深入研究金属 Fe/溶液界面双电层结构与腐蚀发生之间的关系做铺垫.

2. 计算方法与模型

2.1. 计算方法

计算采用基于密度泛函理论的第一性原理数值计算方法^[20]. 其中, 电子交换相互作用采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Wang PW91^[21]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

* 国家自然科学基金(批准号: 50505020)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB707702)资助的课题.

† E-mail: Chendr@tsinghua.edu.cn

渊区 K 点取样为 $3 \times 3 \times 1$, 自洽场循环收敛于 2.0×10^{-6} eV. 采用这些计算参数对 H_2O 及晶体 Fe 的一些结构参数进行了测试计算: H_2O 的 $\text{O}-\text{H}$ 键长、 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角计算值分别为 0.972 nm , 104.8° , 与实验值 0.971 nm , 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.

2.2. 计算模型

计算模型采用广泛用于各种表面计算的 slab 模型^[7-11, 18]. 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, 计算模型构建时, 采用 $p(2 \times 2)$ 的 3 层 Fe 原子来模拟 $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$, $\text{Fe}(111)$ 表面. 为进一步验证计算模型的可靠性和精度, 计算了 3 层 $p(2 \times 2)$ 和 4 层 $p(2 \times 2)$ $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$ 和 $\text{Fe}(111)$ 表面的表面能. 表面能采用如下计算方法^[22, 23]:

$$E_{\text{surf}} = \frac{1}{2}(E_{\text{slab}} - nE_{\text{bulk}}),$$

其中 E_{slab} 为每个单胞总能量; E_{bulk} 为体材料每个原子能量; n 每个单胞内原子数.

计算结果如表 1 所示.

表 1 3 层与 4 层 $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$ 和 $\text{Fe}(111)$ 晶面的表面能

晶面	$\text{Fe}(100)$		$\text{Fe}(110)$		$\text{Fe}(111)$	
	表面能/eV	相对误差/%	表面能/eV	相对误差/%	表面能/eV	相对误差/%
3 slabs	-215.68	—	-216.01	—	-214.56eV	—
4 slabs	-215.74	0.029	-216.04	0.014	-214.73	0.079

从表 1 中可以看到, 对于 $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$, $\text{Fe}(111)$ 三个晶面, 三层 slab 与四层 slab 模型所计算表面能的相对误差很小, 最大不超过 0.08%. 因此, 如果考虑计算效率, 选择三层 slab 完全可以满足 H_2O 在 Fe 单晶表面吸附的理论计算要求.

$\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$, $\text{Fe}(111)$ 晶面一侧放置一个 H_2O 分子, H_2O 分子的结构参数取实验值. 相邻厚片层间真空层厚度取 15 \AA , 以保证相邻层晶间的相互作用足够小. H_2O 分子在表面的覆盖率是 0.25 ML. 计算模型考虑了 H_2O 分子在 $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$, $\text{Fe}(111)$ 三个表面上可能的 3 种高对称性吸附位——顶位 (atop), 桥位 (bridge) 和穴位 (hollow), 同时考虑了 H_2O 分子在 Fe 单晶表面的可能存在形式, 平行于基底表面或垂直于基底表面.

3. 计算结果与讨论

3.1. $\text{Fe}(100)/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(110)/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(111)/\text{H}_2\text{O}$ 几何结构

3.1.1. 吸附体系稳定结构

图 1 给出了 H_2O 分子在三个晶面吸附后的几何优化结构图. 图 1 中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, 深灰色大球为第三层原子; 图 1(a)(b)(c), 两个白色小球与黑色小球组成的是 H_2O 分子, 白色小球为氢的原子, 黑色小球为氧原子. 表 2 给出了 H_2O 分子在三个晶面最初位置吸附时的吸附能. 吸附能按以下公式计算:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{slab}/\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{clean}} - E_{\text{H}_2\text{O}},$$

其中, $E_{\text{slab}/\text{H}_2\text{O}}$ 为吸附体系总能量; E_{clean} 为清洁表面总能量; $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水分子总能量.

从图 1(a) 中可以看到, 对于 $\text{Fe}(100)$ 晶面, 当将 H_2O 分子平行置于表面, 无论最初假定 H_2O 分子的稳定结构是顶位, 桥位还是穴位, 体系能量平衡后, H_2O 分子都趋于在 Fe 原子的顶位存在. 而从表 1 中的吸附能数据可以看出, 体系 6 种初始位置的吸附能大小顺序为: 桥位-平行 > 桥位-垂直 > 穴位-平行 > 顶位-平行 \approx 穴位-垂直 > 顶位-垂直, 其中, 桥位-平行的初始位置吸附能最大 ($E_{\text{ad}} = 1.68 \text{ eV}$), 顶位-垂直的初始位置的吸附能最小 ($E_{\text{ad}} = 0.70 \text{ eV}$). 而与最大吸附能比较接近的初始位置是桥位-垂直

表 2 H_2O 分子在三个晶面上不同初始位置时的吸附能

晶面	H_2O 分子放置的初始位置					
	顶位-平行	桥位-平行	穴位-平行	顶位-垂直	桥位-垂直	穴位-垂直
$\text{Fe}(100)$	-0.82	-1.68	-1.37	-0.70	-1.42	-0.82
$\text{Fe}(110)$	-1.46	-1.23	-1.46	-1.43	-1.44	-1.44
$\text{Fe}(111)$	-2.09	-2.09	-1.12	-2.08	-1.12	-2.08

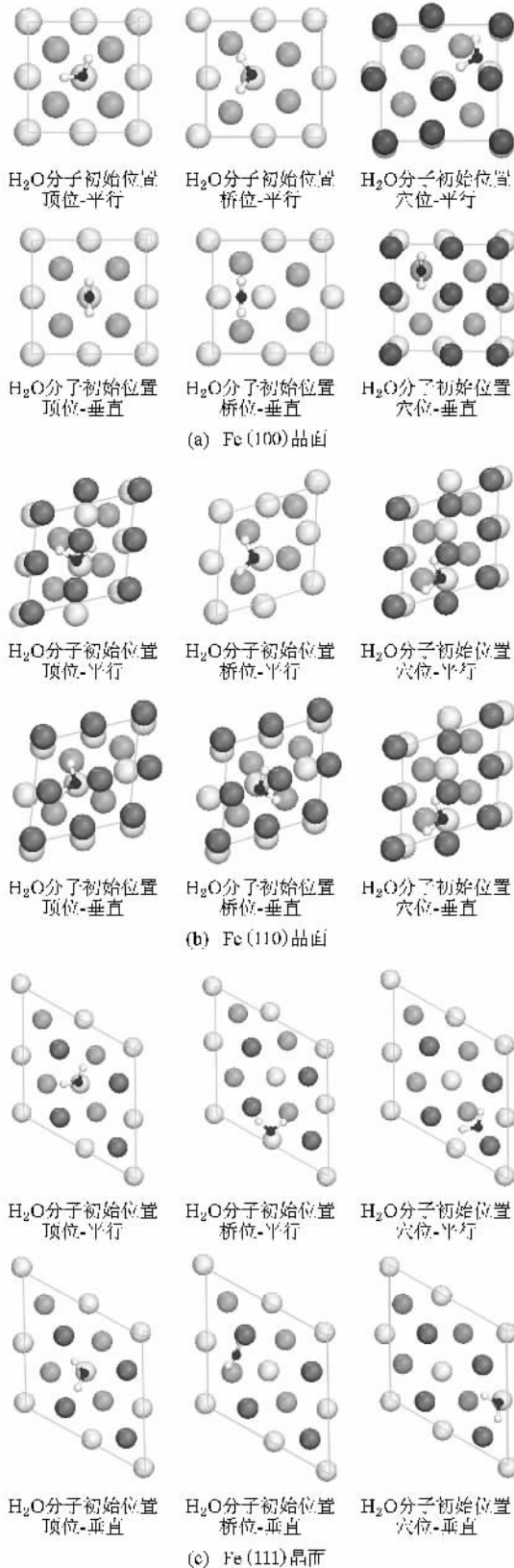


图1 H_2O 分子在三个晶面不同初始位置的吸附后几何结构优化图

($E_{\text{ad}} = 1.42 \text{ eV}$)和穴位-平行($E_{\text{ad}} = 1.37 \text{ eV}$),顶位-平行与穴位-垂直两个吸附位置的吸附能都较小($E_{\text{ad}} = 0.82 \text{ eV}$).因而,若单纯从能量关系上看,在绝对零度下,体系能量最低的稳定结构是 H_2O 分子初始位置在桥位,并以平行的方式吸附于 $\text{Fe}(100)$ 晶面时.但是,图1(a)的吸附优化几何结构图中却清楚地显示, H_2O 分子最初位置在桥位-平行时,体系能量平衡后, H_2O 分子的稳定结构仍是在顶位.因而结合体系平衡态几何结构和能量关系,可以初步推断, H_2O 分子在 $\text{Fe}(100)$ 晶面的稳定结构应该是顶位,并且是以平行于表面的形态存在.

对于 $\text{Fe}(110)$ 晶面,图1(b)吸附后几何优化结构显示,无论最初假定 H_2O 分子稳定存在于顶位、桥位或穴位上,体系能量平衡后, H_2O 分子都趋于在邻近Fe原子的顶位.并且从 H_2O 分子在表面的形态看,即便最初假定 H_2O 分子以垂直于表面的形态存在,体系能量平衡后, H_2O 分子也基本平行于表面.从能量关系上看,表1吸附能数据显示,体系6种初始位置的吸附能大小顺序为,顶位-平行 \approx 穴位-平行 $>$ 桥位-垂直 \approx 穴位-垂直 $>$ 顶位-垂直 $>$ 桥位-平行.与 $\text{Fe}(100)$ 晶面不同的是,几种初始位置的吸附能大小极为相近,吸附能最大的初始位置顶位-平行与穴位-平行的 1.46 eV 与桥位-垂直和穴位-垂直的 1.44 eV 和顶位-垂直的 1.43 eV 也仅分别相差 0.02 eV 和 0.03 eV ,而吸附能最小的初始位置桥位-平行的吸附能也为 1.23 eV ,与最大值也仅相差 0.23 eV .上述能量关系显示,似乎 H_2O 分子在 $\text{Fe}(110)$ 晶面的稳定存在结构可能是顶位、桥位、穴位三个位置共同存在.但是体系能量平衡后的几何优化结构显示的所有可能的稳定存在位置,最终都趋于在Fe原子的顶位,且平行于表面,同时顶位的吸附能也是最大的.因而可以推断,水分子在 $\text{Fe}(110)$ 晶面的稳定存在结构是顶位并平行于表面.

对于 $\text{Fe}(111)$ 晶面,从图1(c)可以看到,与 $\text{Fe}(110)$ 晶面相似,体系能量平衡后, H_2O 分子仍是趋于在邻近Fe原子的顶位,并趋于平行于表面的形态存在.表1的吸附能数据则显示,体系6种初始位置的吸附能大小顺序为,顶位-平行 \approx 桥位-平行 $>$ 顶位-垂直 \approx 穴位-垂直 $>$ 穴位-平行 \approx 桥位-垂直.如果单纯从体系吸附能看,初始位置为顶位-平行和桥位-平行吸附能最大($E_{\text{ad}} = 2.09 \text{ eV}$),其次是初始位

置为顶位-垂直和穴位-垂直 ($E_{ad} = 2.08$ eV), 两者仅差 0.01 eV, 吸附能最低的初始位置是穴位-平行和桥位-垂直 ($E_{ad} = 1.12$ eV). 体系的稳定结构是 H_2O 分子在顶位, 桥位和穴位都有可能. 但与 $F\bar{c}(100)$ 和 $F\bar{c}(110)$ 晶面相似, 体系能量平衡后, H_2O 分子仍是趋于在邻近 Fe 原子的顶位平行于表面的形态存在. 而且此时的吸附能最大. 因而, 可以最后推断, H_2O 分子在 $F\bar{c}(111)$ 晶面的最稳定存在结构是 Fe 原子的顶位, 并以平行于表面的形态存在.

上述 H_2O 分子在 $F\bar{c}(100)$, $F\bar{c}(110)$ 和 $F\bar{c}(111)$ 晶面的稳定结构与 H_2O 分子在其他惰性贵金属 Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Cu, Ag^[8] 等表面的稳定结构相似,

都以平行表面的顶位方式稳定存在.

3.1.2. 吸附能及 H_2O 分子的优化几何结构

比较 H_2O 分子在 $F\bar{c}(100)$, $F\bar{c}(110)$, $F\bar{c}(111)$ 三个晶面的稳定结构, 都是顶位, 且平行于表面存在. 但 H_2O 分子在三个晶面吸附的吸附能, 以及 H_2O 分子表现出的几何结构特性不同. 表 3 列出了 H_2O 分子在 $F\bar{c}(100)$, $F\bar{c}(110)$, $F\bar{c}(111)$ 三个晶面吸附稳定结构的吸附能和 H_2O 分子的几何结构参数. 表 2 中 d_{O-H} 为 H_2O 分子的键长, $\angle(\text{HOH})$ 为键角, α 为 H_2O 分子与表面的倾角, $d_{O-metal}$ 为 H_2O 分子距离表面的高度, $d_{\Delta metal}$ 为 H_2O 分子下方 Fe 原子与其他原子之间的垂直距离.

表 3 H_2O 分子在三个晶面稳定结构的吸附能及几何结构参数

晶面	E_{ad}/eV	$d_{O-H}/\text{\AA}$	$\angle(\text{HOH})/^\circ$	$\alpha/^\circ$	$d_{O-metal}/\text{\AA}$	$d_{\Delta metal}/\text{\AA}$
$F\bar{c}(100)$	-1.68	0.98	106.9	19.4	2.06	0.07
$F\bar{c}(110)$	-1.46	0.98	106.2	9.9	2.07	0.24
$F\bar{c}(111)$	-2.09	0.98	107.9	13.6	1.95	0.46

表 3 中数据表明, H_2O 分子在 $F\bar{c}(111)$ 晶面的吸附能最大为 2.09 eV, 其次是 $F\bar{c}(100)$ 晶面, 吸附能为 1.68 eV, 吸附能最小的是 $F\bar{c}(110)$ 晶面, 吸附能为 1.46 eV. 这说明, 相比较而言, H_2O 分子与 $F\bar{c}(111)$ 晶面的相互作用最强, 其次是 $F\bar{c}(100)$ 晶面, 相对较弱的是 $F\bar{c}(110)$ 晶面. 因而说明, 晶面不同, 表面原子密度不同, H_2O 分子与表面的相互作用强度上有差别. 此外, H_2O 分子在三个晶面上吸附时, H_2O 分子本身的结构发生变化, 键长比气相 H_2O 分子的 0.97 \AA 增长 0.01 \AA , 键角比气相 H_2O 分子的 104.5 $^\circ$ 增加 2 $^\circ$ —3 $^\circ$. 这基本与 H_2O 分子在惰性贵金属 Au, Pt, Ru, Rh, Pd, Cu, Ag^[8] 等表面吸附时 H_2O 分子的结构变化相似. 而 H_2O 分子在三个晶面吸附时, 本身几何结构参数的变化虽然相似, 但是其与基底表面的倾角却因晶面不同而有所区别. H_2O 分子在 $F\bar{c}(100)$ 晶面的倾角最大为 19.4 $^\circ$, 其次是 $F\bar{c}(111)$ 晶面为 13.6 $^\circ$, 倾角最小是 $F\bar{c}(110)$ 晶面为 9.9 $^\circ$, 也基本与吸附能的大小相对应. 这表明, 晶面不同, H_2O 分子与表面相互作用不同, 因而产生 H_2O 分子与基底偶极作用的差别, 最终可能导致 H_2O/Fe 界面不同晶面间的表面电势差. 另外, 从 H_2O 分子在三个晶面吸附时 H_2O 分子距离表面的高度 $d_{O-metal}$ 看, 三个晶面大体相似, 大约在 2 \AA 左右. 而吸附引起基底原子的弛

豫却因晶面不同而不同, 基底原子垂直距离 $d_{\Delta metal}$ 变化最大的是 $F\bar{c}(111)$ 晶面, 其次是 $F\bar{c}(110)$ 晶面, 变化最小的是 $F\bar{c}(100)$ 晶面. 基底原子的弛豫与吸附能并没有一定的对应性, 这可能是由于除去 H_2O 分子对表面的吸附作用, 不同晶面的表面原子排列的稀疏程度最可能引起不同的表面原子弛豫.

3.2. $F\bar{c}(100)/H_2O$, $F\bar{c}(110)/H_2O$, $F\bar{c}(111)/H_2O$ 吸附体系电子结构

H_2O 分子在 Fe 表面吸附, 必然伴随着原子间的电荷转移和表面电子结构的变化. 因此, H_2O 分子吸附前后, 从 Fe 表面的 Mulliken 电荷布居分析和态密度 (DOS) 分析可以得出 H_2O 分子与 Fe 表面相互作用的信息. 表 3 分别列出了 H_2O 分子在 $F\bar{c}(100)$, $F\bar{c}(110)$, $F\bar{c}(111)$ 晶面吸附前后的电荷布居数. 从表 4 可以看出, 1) 对于 H_2O 分子, 在 $F\bar{c}(100)$, $F\bar{c}(110)$, $F\bar{c}(111)$ 晶面吸附前后, H_2O 分子的正电荷数都增加, 而在 $F\bar{c}(111)$ 晶面吸附时, H_2O 分子正电荷数增加最多为 0.09, 其次是在 $F\bar{c}(100)$ 晶面吸附时, H_2O 分子正电荷增加 0.04, 而在 $F\bar{c}(110)$ 晶面吸附时, H_2O 分子正电荷数增加最少为 0.02; 2) 对于基底 Fe 原子, H_2O 分子吸附前后, Fe 表层原子总的负电荷数增加, 与 H_2O 分子的正电荷数增加相对应,

表 4 吸附体系的 Mulliken 电荷布居数

原子层	Fe(100)		Fe(110)		Fe(111)	
	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后	吸附前	吸附后
H ₁	0.53	0.43	0.53	0.40	0.53	0.47
H ₂	0.53	0.43	0.53	0.40	0.53	0.47
O	-1.06	-0.82	-1.06	-0.78	-1.06	-0.85
H ₂ O	0	0.04	0	0.02	0	0.09
第一层 Fe 原子	0.56	0.56	-0.09	-0.04	0.36	0.32
第二层 Fe 原子	-1.12	-1.16	0.18	0.11	-0.68	-0.35
第三层 Fe 原子	0.56	0.56	-0.09	-0.09	0.32	-0.06
表层总原子数	0	-0.04	0	-0.02	0	-0.09

负电荷数增加最多的是 Fe(111) 晶面, 其次是 Fe(100) 晶面, Fe(110) 晶面负电荷数增加最少。3) 从表层原子的电荷分布来看, 对于 Fe(100) 和 Fe(110) 晶面, 第二层原子的电荷数变化最大, 而第一层和第三层原子的电荷数变化较小, 对于 Fe(111) 晶面, 第二层和第三层原子的电荷数变化最大, 第一层原子的电荷数变化较小。从以上信息可以推断出, H₂O 分子在 Fe 表面吸附时, 与基底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, 这一现象更进一步证明了, H₂O 分子与 Fe 表面的相互作用引起了界面双电层电荷分布的变化, Fe 表面带负电, 说明表面电势降低, 功函数减小, 从而使 Fe 更活泼, 也更易于发生电化学腐蚀反应。而表面电荷在不同晶面间的这种分布趋势与 H₂O 分子在不同晶面吸附的吸附能大小顺序相一致, Fe(111) > Fe(100) > Fe(110), 这说明了 H₂O 分子与基底原子电荷交换越多的, 其与基底之间的相互作用越强。此外, 从 Fe 表层原子的电荷分布看, Fe(100) 和 Fe(110) 晶面第二层原子的电荷数变化最大, 表明 H₂O 分子与第二层原子发生了较大的相互作用, 而与第一层原子的相互作用不大, Fe(111) 晶面的第二层和第三层原子的电荷数变化相对较大, 表明 H₂O 分子在 Fe(111) 晶面吸附时, 与第二层和第三层原子都发生了较大的相互作用, 这个结果也与晶面的几何结构变化相一致。对于 Fe(111) 晶面, 由于晶面原子排列的稀疏, 表面弛豫的结果使原子间层间距缩小较大, 结果第三层原子更靠近第二层原子。

图 2 给出了 H₂O/Fe(100), H₂O/Fe(110), H₂O/Fe(111) 吸附体系的 H₂O 分子 H 及 O 原子以及 Fe 原子的局域电子态密度。从图中可以看到, 相对于吸附前, 吸附后, H 的 1s, O 的 2s, 2p 轨道都向深能级

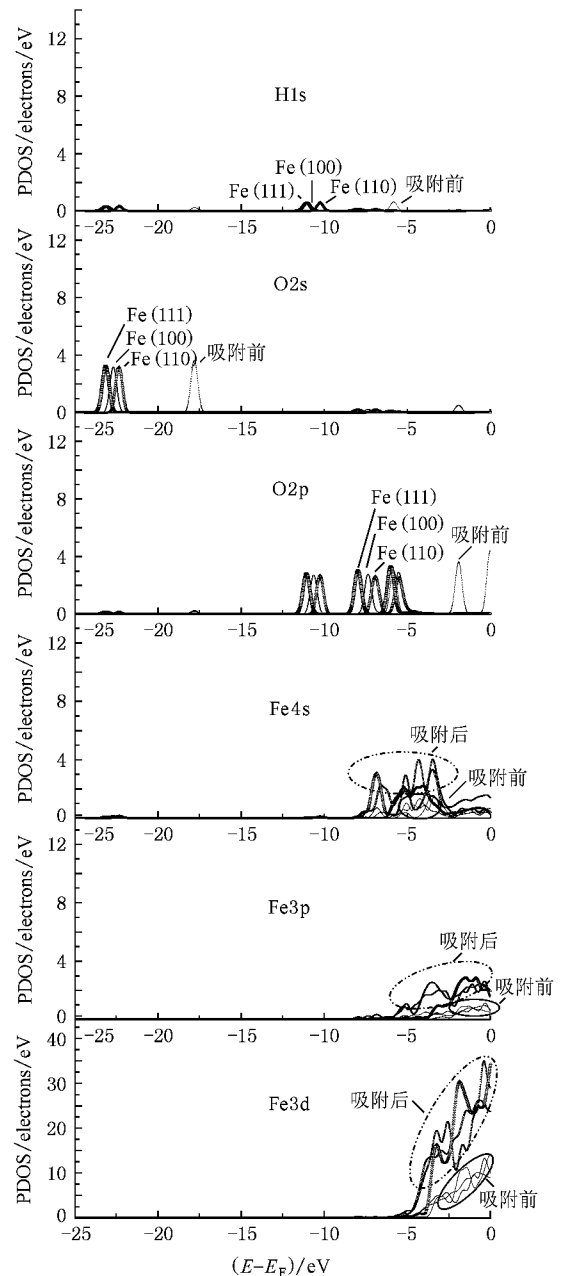


图 2 H₂O 分子在 Fe(100), Fe(110) 和 Fe(111) 表面吸附的局域电子态密度 (PDOS)

处移动,且对于 H_2O 分子在 $\text{Fe}(111)$ 晶面吸附时, H 和 O 原子各轨道能级位移最大,其次是 H_2O 分子在 $\text{Fe}(100)$ 晶面吸附时,位移最小的是当 H_2O 分子在 $\text{Fe}(110)$ 吸附时. H 的 $1s$, O 的 $2s$, $2p$ 轨道向深能级的移动说明了基底 Fe 原子对 H_2O 分子有一定的作用,而在不同晶面吸附时, H 和 O 原子各轨道能级位移大小的不同,说明 H_2O 分子对不同晶面的相互作用程度不同. H_2O 分子在 $\text{Fe}(111)$ 晶面吸附时, H 和 O 原子各轨道能级位移最大,证明了 H_2O 分子与 $\text{Fe}(111)$ 晶面的相互作用最大,其次是 $\text{Fe}(100)$ 晶面,相互作用较小的晶面是 $\text{Fe}(110)$ 晶面. 这与对吸附体系的电荷布居分析和吸附能的分析结果相一致. 而对于基底 Fe 原子, H_2O 分子在 Fe 表面吸附时, $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$ 和 $\text{Fe}(111)$ 三个晶面均表现出最外层电子各轨道 $3p$, $4s$, $3d$ 电子态密度的增强,这再一次证明了 H_2O 分子的存在对基底 Fe 原子表面电子

分布的显著影响.

4. 结 论

采用第一性原理研究了 H_2O 分子在 $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$, $\text{Fe}(111)$ 三个高对称晶面上的表面吸附. 结果表明, H_2O 分子在三个晶面上的最稳定结构都是在顶位,并以平行于基底表面的形态存在. H_2O 分子与三个晶面相互作用的吸附能及几何结构计算结果表明, H_2O 分子与 $\text{Fe}(111)$ 晶面的相互作用最强,其次是 $\text{Fe}(100)$, 相互作用最弱的是 $\text{Fe}(110)$ 表面,而这与晶面原子的排列密度相关. 吸附体系的电荷布居分析和电子结构计算结果也得出了相似的结论. 而电荷布居分析进一步表明, H_2O 分子与 Fe 表面相互作用时, O 原子与基底原子之间的电荷交换使基底 Fe 原子表面带负电,导致表面电位降低,促使 Fe 表面易于发生电化学腐蚀反应.

- [1] Schweitzer P A 2004 *Encyclopedia of corrosion technology* (New York : Plenum Publishers) p36
- [2] Denny A J 1996 *Principles and prevention of corrosion* (U. S. A. Prentice Hall , Upper Saddle River) p 5
- [3] Cao C N 2004 *Principles of electrochemistry corrosion* (Beijing : Chemical Industry Press) p 45 (in Chinese) [曹楚南 2004 腐蚀电化学原理 (北京 : 化学工业出版社) 第 45 页]
- [4] Talbott D 2002 *Corrosion science and technology* (New York : Plenum Publishers) p134
- [5] Feibelman P J 2002 *Science* **295** 99
- [6] Feibelman P J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 186103-1
- [7] Michaelides A , Ranea V A , Andres P L , King D A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 216102-1
- [8] Michaelides A , Ranea V A , Andres P L , King D A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075409
- [9] Michaelides A 2006 *Appl. Phys. A* **85** 415
- [10] Yu Y , Xu L F , Gu C Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 (in Chinese) [于 洋、徐力方、顾长志 2004 物理学报 **53** 2710]
- [11] Luo W H , Meng D Q , Li G , Chen H Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 160 (in Chinese) [罗文华、蒙大桥、李 贇、陈虎翅 2008 物理学报 **57** 106]
- [12] Li B , Bo S N , Zhuang Y Y , Cao P L 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 202 (in Chinese) [李 波、鲍世宁、庄友谊、曹培林 2003 物理学报 **52** 202]
- [13] Meng S , Xu L F , Wang E G , Gao S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176104
- [14] Meng S , Wang E G , Gao S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195404
- [15] Ranea V A , Michaelides A , Ramirez R , Vergés J A , Andres P L , King D A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 205411
- [16] Pozzo M , Carlini G , Rosei R , Alfè D 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 164706
- [17] Schiros T , Hap S , Ogasawara H , Takahashi O , Öström H , Andersson K , Pettersson L G M , Hodgson A , Nilsson A 2006 *Chem. Phys. Lett.* **429** 415
- [18] Taylor C D , Wasileski S A , Filhol J S , Neurock M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 165402
- [19] Taylor C D , Kelly R G , Neurock M , 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** F217
- [20] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [21] Perdew J P , Chevary J A , Vosko S H , Jackson K A , Pederson M R , Sigh D J , Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [22] Casassa S , Pisani C 1995 *Phys. Rev. B* , **51** 7805
- [23] Polatoglou H M , Methfessel M , Scheffler M 1995 *Phys. Rev. B* , **48** 1877

First principles study of H_2O molecule adsorption on $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$ and $\text{Fe}(111)$ surfaces^{*}

Zhao Wei Wang Jia-Dao Liu Feng-Bin Chen Da-Rong[†]

(*State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 14 May 2008; revised manuscript received 6 August 2008)

Abstract

The adsorption of H_2O on $\text{Fe}(100)$, $\text{Fe}(110)$ and $\text{Fe}(111)$ crystal surfaces were studied by first principles. The calculation results indicate that H_2O monomers bind preferentially at top sites and lie nearly flat on the three crystal surfaces. The results of adsorption energy and geometry structure show that the effect of H_2O adsorbed on three iron crystal surfaces is different. The strongest interaction occurred between H_2O and $\text{Fe}(111)$ crystal surface and the weakest interaction is between H_2O and $\text{Fe}(110)$ crystal surface. Such relationship is related to the different surface atoms density. The similar conclusion can be drawn from the calculation results of electronic structure and Mulliken analysis. The Mulliken analysis also indicates that when H_2O is adsorbed on the iron surface, charge exchange between O atom and Fe atom make the iron surface negatively charged and reduce the surface potential, which promote the electrochemical corrosion of iron surfaces.

Keywords : first principles, Fe crystal surfaces, H_2O , molecule adsorption

PACC : 7115M, 6820, 6845, 7320A

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50505020) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB707702).

[†] E-mail : Chendr@tsinghua.edu.cn