

H₂S, HS 自由基以及S原子在Fe(111)表面吸附的密度泛函研究*

张凤春¹⁾ 李春福^{1)†} 张丛雷¹⁾ 冉曾令²⁾

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)(电子科技大学, 光纤传感与通信教育部重点实验室, 成都 611731)

(2013年12月19日收到; 2014年3月12日收到修改稿)

采用广义梯度近似下的密度泛函理论方法, 研究了不同覆盖度下 H₂S, HS 自由基以及 S 原子在 Fe(111) 表面的吸附结构和吸附特性, 计算了吸附能、功函数、差分电荷密度、态密度和电荷布居, 讨论了覆盖度对表面吸附的影响作用, 对比分析了 H₂S, HS 自由基, S 在 Fe(111) 表面的吸附强弱. 研究表明: 随着覆盖度的增大, 吸附物与表面的作用力逐渐减弱; H₂S, HS 自由基, S 三者与 Fe(111) 表面的作用力大小依次为: H₂S < HS < S, 表面容易形成 Fe_xS_y 腐蚀产物膜, 只是随着覆盖度的不同, 其致密度将发生变化. 各吸附物在低指数晶面上的吸附结果表明: Fe(111) 面吸附作用最强, 而 Fe(110) 和 Fe(100) 吸附作用相对较弱, 二者吸附能相差不大.

关键词: 密度泛函理论, Fe(111) 表面, 表面吸附, H₂S 分解片段

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.hb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.63.127101

1 引言

随着高含硫油气田的相继发现, 油气田酸性腐蚀成为了油气田开发中的一大难题, 特别是 H₂S 酸性腐蚀问题, 其往往能够导致硫化物应力腐蚀开裂以及氢致开裂, 常常诱发重大安全事故, 造成严重的经济损失以及人员伤亡^[1-3]. 因此, 研究 H₂S 及其分解片段与金属 Fe 的相互作用, 不仅有利于完善 H₂S 酸性腐蚀过程的微观机制, 而且可为耐蚀材料的研发提供一定的理论依据, 具有极其重要的现实意义和科研价值.

长期以来, H₂S 酸性腐蚀一直是研究的热点问题, 人们已经围绕它开展了大量研究工作, 但大多数研究都是从实验方面入手^[4-10], 从理论方面特别是从微观角度的电子结构层次的研究却鲜有报道. Jiang 等采用基于密度泛函理论的 VASP

软件包研究了 H₂S 在 Fe(110)^[11] 和 Fe(100)^[12] 面上的吸附, 但并未讨论覆盖度对吸附的影响作用, 对 H₂S 在常见低指数晶面 Fe(111), Fe(110) 和 Fe(100) 面上的吸附作用也未做深入的对比分析. 罗强等^[13] 采用第一性原理方法计算了 H₂S 在 Fe(100) 表面的吸附作用, 但并未对 H₂S 所有分解片段的吸附情况做对比分析, 也未涉及覆盖度对吸附的影响.

因此, 本文采用基于密度泛函理论^[14,15] 的第一性原理方法, 研究了 0.25 ML, 0.5 ML 和 1.0 ML (ML, monolayer 的缩写, 覆盖度单位, 表示吸附原子占基底原子的比例) 三种覆盖度下 H₂S 及其分解片段 HS 自由基、S 原子在 Fe(111) 表面的吸附特性, 得到了三者 Fe(111) 面的最稳定吸附位和最优构型; 计算并分析了吸附能、功函数、态密度、差分电荷密度和电荷布居, 详细解析了硫化物应力腐蚀初期 H₂S 及其分解片段在 Fe(111) 面的吸附情况, 并

* 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA06A105)和西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室基金(批准号: PLN0609)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lichunfu10@163.com

对比了它们在常见低指数晶面 Fe(111), Fe(110) 和 Fe(100) 上的吸附. 以期完善 H₂S 在金属表面的吸附理论以及硫化物应力腐蚀电子结构理论, 也为 H₂S 在金属表面的详细解离过程、活性氢在金属晶格中吸收、溶解、扩散以及集聚过程等后续研究奠定电子理论基础.

2 计算模型与方法

本文所有计算采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP^[16,17] 模块完成, 该模块是剑桥大学凝聚态物理研究小组开发的基于密度泛函理论的量子力学程序. 电子波函数采用平面波基组进行展开, 而交换关联势则采用广义梯度近似 (GGA)^[18] 中的修改的 Perdew-Burke-Ernzerhof (RPBE)^[19,20] 泛函形式. Fe(111) 表面采用六层平板模型 (Slab) 进行模拟计算, 为了减小不同平板之间的相互作用, 在平板之间添加了 15 Å 的真空区域^[21]. 六层平板模型中, 固定下面三层原子用于模拟体相, 而上面三层原子用于模拟表面原子, 在结构优化中可以弛豫, 如图 1 所示. 对于平板模型 (Slab) 的总层数和弛豫层数的选取, 则分别通过对弛豫层数不变或总层数不变的模型进行几何优化, 并对比各个模型的表面能, 以便得到最恰当的结构体系. 结果表明, 采用上述平板模型结构 (Slab) 能够保证计算的可靠性.

计算中几何优化采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)^[22-25] 算法, 离子实部分采用超软赝势^[26], 自洽计算中每个原子的能量、原子间的最大作用力以及原子的最大位移收敛判据分别设置为 1.0×10^{-5} eV, 0.3 eV/nm 和 1×10^{-4} nm. 布里渊区的 k 点取样采用 Monkhorst-Pack^[27] 网格, 本文所有计算体系的截断能取 425 eV, 体相 k 点设置为 $19 \times 19 \times 19$, 体相 α -Fe 几何优化后, 晶格常数为 2.845 Å, 与实验值 2.866 Å^[28] 符合得很好, 这说明本文的计算方法和参数是可靠的. 对于吸附物 H₂S, HS 自由基和 S 原子的几何优化计算, 则是将它们分别放入 $15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$ 的三维立方盒子中, 鉴于它们是孤立的小分子或原子, 布里渊区 k 点仅选取为 Gamma. 采用 (2×2) , (1×2) 和 (1×1) 周期超原胞作为初始表面, 分别讨论 H₂S, HS 自由基以及 S 原子在 0.25—1.0 ML 覆盖度下的吸附情况, 如图 1 所示. (2×2) , (1×2) 和 (1×1) 超原胞的布里渊区 k 点取

样分别为 $4 \times 4 \times 1$, $7 \times 4 \times 1$ 和 $7 \times 7 \times 1$. 上述所有参数均通过改变截断能、 k 点取样等进行了收敛性测试, 测试结果表明上述所有参数足以保证计算的精确度, 又不至于使计算体系过于庞大从而降低计算效率.

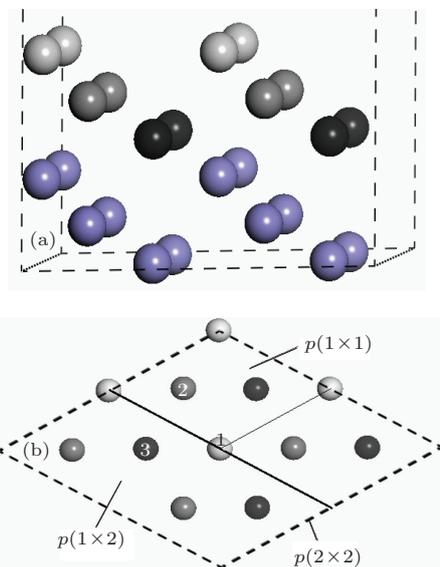


图1 (网刊彩色) (2×2) -Fe(111) 超胞表面结构 (其中, 小球颜色由浅到深分别对应平板 (Slab) 模型中模拟表面的第一、二、三层铁原子, 而侧视图最下面的三层蓝色原子在结构弛豫中固定不动, 用于模拟体相; 图 (b) 中的黑色细线与虚线所围菱形框为 (1×1) 原胞, 黑色粗线与虚线所围框图为 (1×2) 超胞, 而虚线与虚线所围菱形框则为 (2×2) 超胞) (a) 侧视图; (b) 俯视图

本文主要研究 0.25 ML—1.0 ML 覆盖度下 H₂S 分子、HS 自由基以及 S 原子在 Fe(111) 表面的吸附情况, 分子或原子在 Fe(111) 表面的吸附能可以通过吸附前后各体系的能量差来计算, 体系的吸附能定义式^[29] 如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{X/\text{Fe-Slab}} - E_{\text{Fe-Slab}} - E_X, \quad (1)$$

其中, $E_{X/\text{Fe-Slab}}$, $E_{\text{Fe-Slab}}$ 和 E_X 分别为吸附 X 后的 Slab 模型、吸附前的 Slab 模型和孤立 X 的总能量, X 为 H₂S 分子、HS 自由基或 S 原子. 由定义式可知, 吸附能为负值, 吸附过程为放热反应, 且值越负, 说明吸附后体系越稳定.

3 计算结果与分析

3.1 吸附结构与吸附能

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了 0.25 ML—1.0 ML 覆盖度下 H₂S, HS 自由基和 S 原子在 Fe(111) 表面的吸附情况, 分析讨

论了常见的高对称吸附位: 顶位 (T)、桥位 (B) 以及穴位 (H). 鉴于 Fe(111) 面的表面三层原子均裸露在外, 因此计算了 T_1 , T_2 , T_3 , B 和 H 位, 其中下标 1, 2, 3 分别代表 Fe(111) 表面的第一、二、三层原子. 图 2 所示为 0.25 ML 覆盖度下 H_2S 在 Fe(111) 表面吸附的结构俯视图和侧视图, H_2S 自由基和 S 原子在 Fe(111) 表面的吸附结构与此类似.

本文对上述各个不同吸附位分别进行了几何优化, 得到了功函数、态密度、差分电荷密度以及电荷布局, 并计算了吸附物在各个吸附位的吸附能. 计算结果表明, 覆盖度为 0.25 ML 时, H_2S 优先吸附于 B 位, 不过由于吸附能绝对值较小, 说明吸附作用较弱, 吸附不稳定, 可能容易发生解离. 而 T_3 和 H 位结构发生了解离, T_2 位则弛豫到了桥位, 这也进一步证实了 B 位是 H_2S 在 Fe(111) 表面的最优吸附位.

0.5 ML 和 1.0 ML 覆盖度下, 情况则较为类似, T_2 和 T_3 位均弛豫到了 B 位, 而 H 位则发生了解离, B 位仍为最优吸附位. 但与 0.25 ML 相比, 吸附能绝对值有所降低, 这说明低覆盖度下 H_2S 与表面作用较强.

HS 自由基的几何优化表明, 0.25 ML 覆盖度下, H 位吸附最稳定, B 位次之, T_1 位发生解离, T_2 位和 T_3 位则弛豫到 H 位. 而 0.5 ML 和 1.0 ML 覆盖度下, H 位仍为最优吸附位, T_1 位次之, T_2 , T_3 以及 B 位均弛豫到 H 位, 这也再次说明 H 位是 HS 自由基的最稳定吸附位.

而 S 原子的吸附计算结果则表明, 0.25 ML 时, 穴位吸附最稳定, B 位次之, 剩余的三个顶位则都弛豫到了 H 位. 0.5 ML 时, H 位仍为最稳定吸附位, 而其余吸附位也都弛豫到 H 位. 1.0 ML 时, 情况则有所不同, H 位仍最稳定, B 位次之, T_1 位最后, 而 T_2 和 T_3 位也在几何优化后弛豫到 H 位. 综上所述, H 位是 S 原子在 Fe(111) 表面的最优吸附位, 位于 H 位的 S 原子受到周围 4 个 Fe 原子的吸引, 从而成为最稳定结构.

表 1 所示为不同覆盖度下 H_2S , HS 自由基和 S 原子在 Fe(111) 面最优吸附位的吸附能和几何结构参数. 可以看出, 不同覆盖度下, 各个吸附物在 Fe(111) 表面的最优吸附位并未发生变化, 只是吸附能的数值有所不同, 这就表明吸附物的最优吸附位与覆盖度无直接关系.

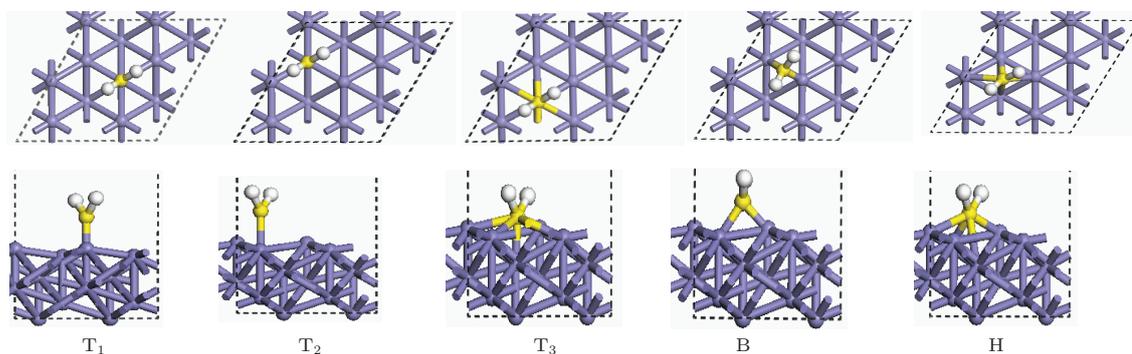


图 2 (网刊彩色) H_2S 在 (2×2) -Fe(111) 表面吸附的初始结构俯视图和侧视图

表 1 H_2S , HS 自由基和 S 在 Fe(111) 面最优吸附位的吸附能和几何结构参数

吸附物	最优吸附位	θ/ML	E_{ad}/eV	$h_{X-Fe}/\text{\AA}$	$d_{X-Fe}/\text{\AA}$	键长/ \AA	键角/ $(^\circ)$
H_2S	B	0.25	-1.354	1.391	2.178	H—S: 1.373	93.186
		0.5	-1.255	1.437	2.189	H ₁ —S: 1.377 H ₂ —S: 1.375	93.013
		1.0	-0.852	1.578	2.176	H—S: 1.391	91.204
HS	H	0.25	-4.535	1.049	2.224	H—S: 1.378	—
		0.5	-4.426	1.079	2.307	H—S: 1.376	—
		1.0	-4.205	1.137	2.320	H—S: 1.372	—
S	H	0.25	-7.528	1.025	2.256	—	—
		0.5	-7.301	1.010	2.152	—	—
		1.0	-6.936	0.879	2.203	—	—

注: θ , 覆盖度; E_{ad} , 吸附能; h_{X-Fe} , 吸附物距铁顶层质心的高度; d_{X-Fe} , 吸附物与顶层最近邻铁原子之间的键长.

吸附能随着覆盖度的增大而单调增加, 如图3所示. 这说明随着覆盖度的增大, 吸附物与Fe(111)表面的作用力逐渐减弱, 导致上述效应的原因可能是覆盖度增大后, 相邻吸附物之间的排斥力也逐渐增强, 这种排斥力削弱了吸附物与Fe(111)表面的作用力.

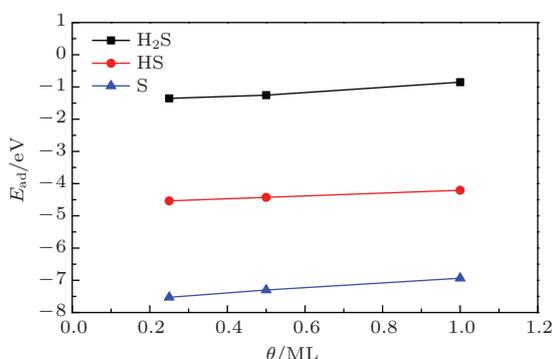


图3 各吸附物在Fe(111)表面最优吸附位的吸附能随覆盖度的变化

为了详细说明上述问题, 以便更好地理解吸附物与Fe(111)表面的相互作用, 以H₂S最优吸附为例, 对比分析了不同覆盖浓度的H₂S在Fe(111)表面吸附后表面原子层的弛豫情况, 如表2所示. H₂S在Fe(111)表面最优吸附后, 相邻第*i*层和第*j*层层间距变化 Δd_{ij} 定义如下^[30]:

$$\Delta d_{ij} = \frac{d'_{ij} - d^0_{ij}}{d^0_{ij}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, d'_{ij} 为吸附后Fe(111)表面第*i*和第*j*层原子层间距, d^0_{ij} 为吸附前Fe(111)表面第*i*和第*j*层原子层间距.

表2 H₂S在Fe(111)表面B位吸附的相邻层间距弛豫情况

θ/ML	Δ <i>d</i> ₁₂ /%	Δ <i>d</i> ₂₃ /%	Δ <i>d</i> ₃₄ /%
0.25	+63.65	-15.11	+4.24
0.5	+28.25	-6.32	-5.58
1.0	-8.24	+9.62	-14.65

从表2中可以看出, H₂S在Fe(111)表面吸附后, 表面各原子层发生了不同程度的弛豫. 0.25 ML和0.5 ML下, 最外层Fe原子间距扩展幅度都较大, 分别为63.5%和28.25%, 次外层Fe原子则都出现收缩趋势, 收缩幅度分别为-15.11%和-6.32%, 而第三层Fe原子弛豫程度略小, 0.25 ML下扩展幅度为4.24%, 0.5 ML下收缩幅度为-5.58%. 覆盖度为1.0 ML时, 最外层原子弛豫程度相对较小, 原子层

间距呈收缩趋势, 收缩幅度为-8.24%, 次外层和第三层Fe原子层间距则分别出现了一定程度的扩展和收缩趋势, 幅度分别为9.62%和-14.65%.

对比上述三种覆盖度下Fe(111)表面原子层间距的弛豫情况, 不难发现, 覆盖度越低, 表面弛豫效应越明显, 原子层间距变化也越大. 这说明低覆盖度下, H₂S与表面的作用力相对较强, 这就从另一个角度证实了H₂S与Fe(111)表面的作用力随覆盖度的增大而逐渐减弱.

由此可以得出, H₂S分子, HS自由基以及S原子都能够吸附在金属表面, 在低覆盖度下, 即H₂S浓度较低时, 吸附物与表面吸附作用较强, 表面可能形成了较为致密的Fe_xS_y腐蚀产物膜, 由于其较为致密, 或将有利于降低腐蚀速率. 而在高覆盖度下, 即H₂S浓度很高时, 由于吸附物之间的排斥力较强, 吸附物与表面之间的吸附作用较弱, 难以形成致密的腐蚀产物膜, 可能会加速材料的腐蚀, 这与实验研究结果是较为符合的^[31,32].

由于吸附能绝对值的大小直接反映出吸附的强弱, 因此可以通过对比H₂S, HS自由基以及S原子的吸附能绝对值来判断它们与Fe(111)表面的作用强弱. 不难发现, S原子的吸附能绝对值最大, HS自由基次之, 而H₂S最弱. 换言之, 它们三者与Fe(111)面的作用强弱关系为: H₂S < HS < S. 而从三者距铁顶层质心的高度可以看出, S原子吸附最小, HS自由基次之, 而H₂S最大, 这也再一次印证了三者与Fe(111)面的作用强弱关系. 因此, H₂S, HS自由基以及S在Fe(111)表面吸附时, 由于S与表面吸附作用最强, 表面很可能将形成Fe_xS_y腐蚀产物膜, 这与实验结果是一致的^[33].

另外, 从表1中还可以看出, 0.25 ML覆盖度下, H₂S在B位吸附时, 优化结构中的H₂S的H—S键长和键角分别为1.373 Å, 93.186°, 这与吸附前的键长1.349 Å和键角91.554°相比, 键长和键角都增大了, 说明H—S键已经活化, 这可能会导致H₂S容易解离, 也证实了H₂S分子在Fe(111)面的吸附作用是较弱的.

表3为0.25 ML覆盖度下, H₂S, HS自由基和S在Fe(111), Fe(110)和Fe(100)三个晶面上最优吸附位的吸附能和几何结构参数对比. 对比表中的吸附能数据, 覆盖度为0.25 ML时, H₂S在Fe(111)面的吸附作用最大, Fe(110)次之, 而Fe(100)最弱, 不过由于吸附能绝对值并不大, 说明H₂S在这三个晶面上的吸附作用都较弱, 容易发生解离. 而从

表中还可以看出, 各吸附物在 Fe(111) 面吸附作用最强, 而 Fe(110) 和 Fe(100) 面的吸附作用则较为相近. 由此可以得出, H₂S, HS 自由基以及 S 原子在

Fe 表面的吸附与晶面有关, 在不同晶面上吸附的相互作用是不同的, 这可能是由于不同晶面上原子的排列密度不同所导致的差异性.

表 3 0.25 ML 覆盖度下 H₂S, HS 自由基及 S 在 Fe(111), Fe(110) 和 Fe(100) 面最优吸附位的吸附能和几何结构参数

	Fe(111)				Fe(110)				Fe(100)			
	最优 吸附位	吸附能 /eV	键长 /Å	角度 /(°)	最优 吸附位	吸附能 /eV	键长 /Å	角度 /(°)	最优 吸附位	吸附能 /eV	键长 /Å	角度 /(°)
H ₂ S	B	-1.35	H—S: 1.37	θ _{HSH} : 93.2	SB ^[11]	-0.50	H—S: 1.38	θ _{HSH} : 91.7	B ^[12]	-0.46	H—S: 1.37	θ _{HSH} : 91.7
							Fe—S: 2.25					
HS	H	-4.54	H—S: 1.38	θ _{surf-H} : 60.9	LB ^[11]	-3.47	H—S: 1.37	θ _{surf-HS} : 0	H ^[12]	-3.56	H—S: 1.39	0
							Fe—S: 2.21					
S	H	-7.53	Fe—S: 2.25	θ _{surf-HS} : 27.9	LB ^[11]	-5.79	Fe—S: 2.18	θ _{surf-S} : 1.53	H ^[12]	-6.0	—	—

3.2 电子特性

3.2.1 功函数

H₂S, HS 自由基以及 S 原子在 Fe(111) 表面最优吸附位的功函数变化量 ΔΦ 与覆盖度 θ 的关系如图 4(a) 所示. 从图中可以看出, 无论是 H₂S 分子在 B 位吸附, 还是 HS 自由基或者 S 原子在 H 位吸附, 功函数变化量 ΔΦ 与覆盖度 θ 都呈近线性关系, ΔΦ 随着覆盖度 θ 的增加而增加, 而 H₂S 分子在 B 位吸附以及 HS 自由基在 H 位吸附的功函数变化量 ΔΦ 都大于 S 原子在 H 位时, 这可能和吸附物与金属间的电负性有关, 各个吸附物与金属 Fe 的电负性差别各不相同, 将导致功函数变化量也各不相同^[34].

吸附物与金属间的这种电负性差别将直接导致吸附后二者之间发生电荷转移, 金属表面电子向吸附物转移, 造成吸附物带负电, 金属带正电, 从而形成表面偶极矩 μ, 利用 Helmholtz 方程, 可以得到功函数变化量 ΔΦ 与表面偶极矩 μ 二者的关系式^[35]:

$$\mu = (12\pi)^{-1} A \Delta\Phi / \theta, \quad (3)$$

其中, A 为不同超胞的表面积, 单位是 Å². H₂S 分子、HS 自由基以及 S 原子分别吸附在 Fe(111) 表面最优吸附位时, 偶极矩 μ 与覆盖度 θ 的关系如

图 4(b) 所示. 从图中可以看出, 偶极矩 μ 随着覆盖度 θ 的增加而减小, 这主要是由于偶极矩的大小与吸附物上转移的电荷数息息相关, 随着覆盖度的增加, 金属向吸附物上转移的电子数增加, 转移难度增大, 这导致各吸附物上的电荷数减少, 进而偶极矩也减小, 最终造成退极化效应.

3.2.2 电荷布居

表 4 所示为不同覆盖度下, H₂S 分子在 Fe(111) 表面 B 位吸附的电荷分布情况. 可以看出, 吸附后 H₂S 中的 S 原子得到少量电子, 0.25 ML, 0.5 ML 和 1.0 ML 覆盖度下 S 原子所得净电荷分别为 -0.11, -0.08, -0.07, 而键布居值则分别为 0.29, 0.23, 0.13, 这表明随着覆盖度的增大, 电荷转移量减少, 键作用力减弱, 这从电子层次证实了前文中通过对比吸附能大小所得到的结果. HS 自由基以及 S 原子在最优位吸附时也得到相同结果, 此处就不再赘述.

另外, 由于低覆盖度下吸附物与金属表面作用力最强, 因此本文中对比讨论了 0.25 ML 覆盖度下各吸附物在 Fe(111) 表面最优吸附位的电荷布居情况, 如表 5 所示. 从表 5 中可以看出, H₂S 中 S 原子、HS 自由基中 S 原子以及 S 原子都得到了少量电子, 所得净电荷数分别为 -0.11, -0.19, -0.16. 虽然

从净电荷数很难直观看出吸附物与表面的作用强弱, 但仔细分析不难发现, H₂S 分子和 HS 自由基的 S 原子所得净电荷中并非全部来自 Fe 原子, 其中一部分来自与其呈共价键的 H 原子, 而 S 原子所得净电荷全部来自 Fe 原子. 因此, 仅从吸附物与表面金属原子间转移的电子数来看, S 原子最多, HS 自由基次之, H₂S 分子最少, 从而得出三者与 Fe(111) 表面作用强弱关系为: S>HS>H₂S. 再者, H₂S 分子在 B 位吸附最稳定, 其仅与两个 Fe 原子发生作用, 而 HS 自由基以及 S 原子则在 H 位吸附最稳定, 同时受到 4 个 Fe 原子的吸引, 因此, 后两者与 Fe(111) 表面作用较强.

此外, 从表 5 中还可以看出, 各吸附物在 Fe(111) 表面最优位吸附时 S 原子与最近邻 Fe 原子键布居值分别为 0.29, 0.45, 0.47. 由于键布居的大小能直接反映出成键强弱, 因此这也从另一方面反映出上述三者与 Fe(111) 表面的作用强弱, S 原子最强, 而 H₂S 分子最弱.

3.2.3 差分电荷密度

为了对吸附物与 Fe(111) 表面间的电子相互作用进行更直观的分析, 本文计算了各吸附物在 0.25 ML 覆盖度下最优位吸附模型的差分电荷密度, 如图 5 所示. 差分电荷密度的计算公式为^[36]: $\Delta\rho = \rho_{X/Fe-Slab} - \rho_{Fe-Slab} - \rho_X$, 其中 $\rho_{X/Fe-Slab}$, $\rho_{Fe-Slab}$ 和 ρ_X 分别为体系的总电荷密度、Fe 平板模型的电荷密度以及吸附在平板模型上的 X 的电荷密度, X 为 H₂S, HS 自由基或 S 原子. 电荷差分密度图能够更为直观地反映出吸附物与金属表面之间的相互作用所导致的电子重新分布情况, 其中红色表示得电子, 蓝色表示失电子.

从图 5 中可以看出, 各吸附物中的 S 原子与近邻的基底 Fe 原子之间有明显的相互作用, 这种相互作用能够引起电子之间的耦合和杂化. 再者, 基底 Fe 原子的电子密度主要集中在靠近 S 原子的一

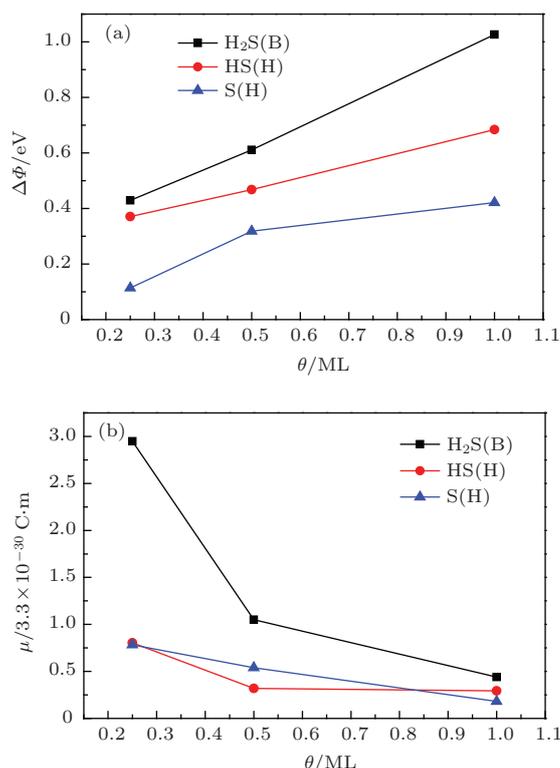


图 4 (a) H₂S, HS 以及 S 在 Fe(111) 表面最优吸附位的功函数变化量 $\Delta\phi$ 与覆盖度 θ 的变化关系; (b) H₂S, HS 以及 S 在 Fe(111) 表面最优吸附位的偶极矩 μ 与覆盖度 θ 的变化关系

方, 使得 S 原子得电子带负电, 基底 Fe 原子失电子带正电, 从而诱导产生表面偶极矩. 另外, 还可以看出, 图 5 (a) 中分布在 S 原子周围的红色区域少于 (b) 和 (c) 图, 这进一步说明 H₂S 分子在 Fe(111) 表面的吸附稳定性低于 HS 自由基以及 S 原子, 其与 Fe(111) 表面的作用较弱, 二者的相互作用较小.

3.2.4 电子态密度

为了进一步研究 H₂S/Fe(111), HS/Fe(111) 以及 S/Fe(111) 体系的电子结构, 本文分别计算了 0.25 ML 覆盖度下 H₂S, HS 自由基以及 S 原子在 Fe(111) 表面最优位吸附构型的电子态密度, 如图 6 所示.

表 4 不同覆盖度下 H₂S 在 Fe(111) 表面桥位吸附时 S 与最近邻 Fe 原子电荷布居数

θ/ML	原子	各轨道上电子的占据数			总电荷	净电荷	键布居
		s	p	d			
0.25	S	1.79	4.32	—	6.11	-0.11	0.29
	Fe	0.54	0.70	6.81	8.05	-0.05	
0.50	S	1.79	4.29	—	6.08	-0.08	0.23
	Fe	0.57	0.44	6.80	7.82	0.18	
1.00	S	1.79	4.28	—	6.07	-0.07	0.13
	Fe	0.57	0.45	6.80	7.82	0.18	

表5 0.25 ML 覆盖度下 H₂S, HS 自由基以及 S 在 Fe(111) 表面最优位吸附时 S 原子与最近邻 Fe 原子电荷布居数

吸附物	最优吸附位	原子	各轨道上电子的占据数			总电荷	净电荷	键布居
			s	p	d			
H ₂ S	B	S	1.79	4.32	—	6.11	-0.11	0.29
		Fe	0.54	0.70	6.81	8.05	-0.05	
HS	H	S	1.80	4.39	—	6.19	-0.19	0.45
		Fe	0.60	0.36	6.78	7.74	0.26	
S	H	S	1.86	4.31	—	6.16	-0.16	0.47
		Fe	0.62	0.37	6.75	7.74	0.26	

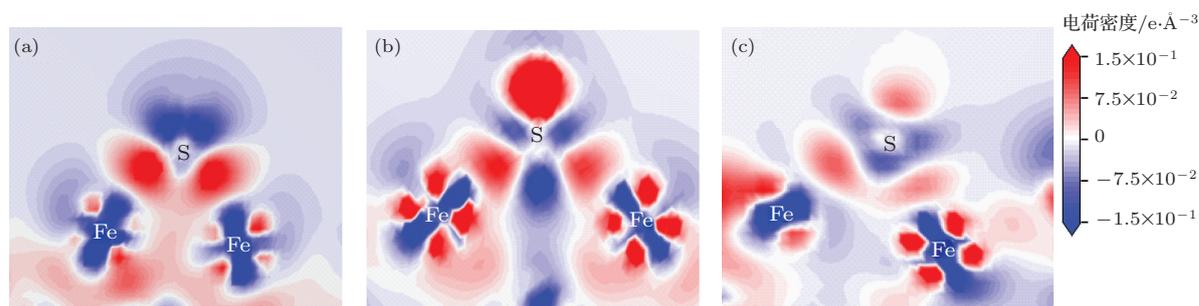


图5 (网刊彩色) 0.25 ML 覆盖度时, 各吸附物在 Fe(111) 面最优位吸附的差分电荷密度 (a) H₂S (B 位); (b) HS (H 位); (c) S (H 位)

首先讨论 H₂S 在 Fe(111) 表面 B 位的吸附情况. 从图 6(a) 中可以看出, 吸附前 H₂S 中 S 原子的 3p 轨道电子在 -5, -3, 0 和 5 eV 都有明显的波峰, 呈离散分布, 3s 轨道电子位于 -12 eV 附近, 而吸附后 H₂S 中 S 原子的 3s 和 3p 轨道电子都向深能级处移动, 3s 轨道电子左移至 -16 eV, 3p 电子波峰左移至 -5 和 -8 eV 处, 可以近似看成孤立的能级. 而 Fe 原子 3d 轨道电子在吸附后左移至 -8—1 eV. 不难发现, 在 -8 和 -5 eV 附近, Fe 的 3d 轨道电子和 H₂S 中 S 原子的 3p 轨道电子存在微弱的杂化耦合作用, 这说明 H₂S 吸附在 Fe(111) 表面后, 与表面之间确实存在一定的相互作用力, 只是这种作用力较小而已.

图 6(b) 为 HS 自由基在 Fe(111) 表面 H 位吸附的分波态密度, 吸附前 HS 自由基中 S 的 3p 轨道电子位于 -3.5, 0 以及 5—7 eV 区域, S 的 3s 轨道电子位于 -3.5 和 -11 eV 附近. Fe 的 3d 轨道电子位于 -5—1 eV 区域, 4s 轨道电子位于 -5—0 eV, 3p 轨道电子分布在 -4—0 eV 区域. 吸附后, S 的 3s, 3p 轨道电子以及 Fe 的 4s 轨道电子均向左移动, S 的 3s 轨道电子分布于 -15 eV 附近, 3p 轨道电子则出现展宽, 分布于 -8.5—1 eV 区域, 在 -7.8 和

-5.2 eV 附近存在明显波峰, Fe 的 4s 轨道电子分布在 -14.5 eV 和 -6—-1 eV 区域, 并且在 -14.5 eV 附近的小波峰与 S 的 3s 轨道电子出现重合交叠现象, 这说明 Fe 的 4s 轨道电子和 S 的 3s 轨道电子之间存在微弱的共轭, 对 HS 自由基在 Fe(111) 表面的吸附作用具有一定的贡献. 而 Fe 的 3d 轨道电子也存在展宽, 分布于 -8—1 eV 区域, 在整个区域内 Fe 的 3d 轨道电子与 S 的 3p 轨道电子都存在重合. 如此可以得出, HS 自由基在 Fe(111) 表面的吸附作用主要是 Fe 的 3d 轨道电子与 S 的 3p 轨道电子杂化共轭所贡献的. 并且与 H₂S 在 B 位吸附的分波态密度相比, 前者的重合区域更宽, 面积更大, 这表明 HS 自由基与 Fe(111) 表面的作用力比 H₂S 更强, 吸附的稳定性也更高.

而 S 原子在 Fe(111) 表面 H 位吸附的分波态密度则如图 6(c) 所示, 可以看出, 吸附前, S 原子的 3s 轨道电子位于 -10.2 eV 区域, 3p 轨道电子位于 0 eV 区域, Fe 的 4s 轨道电子位于 -7—0 eV, 3p 和 3d 轨道电子都位于 -5—1 eV 区域. 吸附后, S 的 3s 轨道电子向左移动至 -14.5—13 eV 区域, 3p 轨道电子则出现明显展宽, 分布于 -7—1 eV 区域, 而 Fe 的 3d 轨道电子也出现展宽, 在 -6—1 eV 区域连续

分布, 出现了5个峰值, 并且在-5 eV附近与S的3p轨道电子之间存在明显的杂化共轭峰, 这就表明S原子与Fe(111)表面之间存在较强的作用力. 另外, 从Fe的3d轨道电子和S的3p轨道电子的重合区域面积来看, S吸附>HS吸附>H₂S吸附, 因此, 这也从另一个角度再次证实了上述三者与Fe(111)面的相互作用大小: S>HS>H₂S.

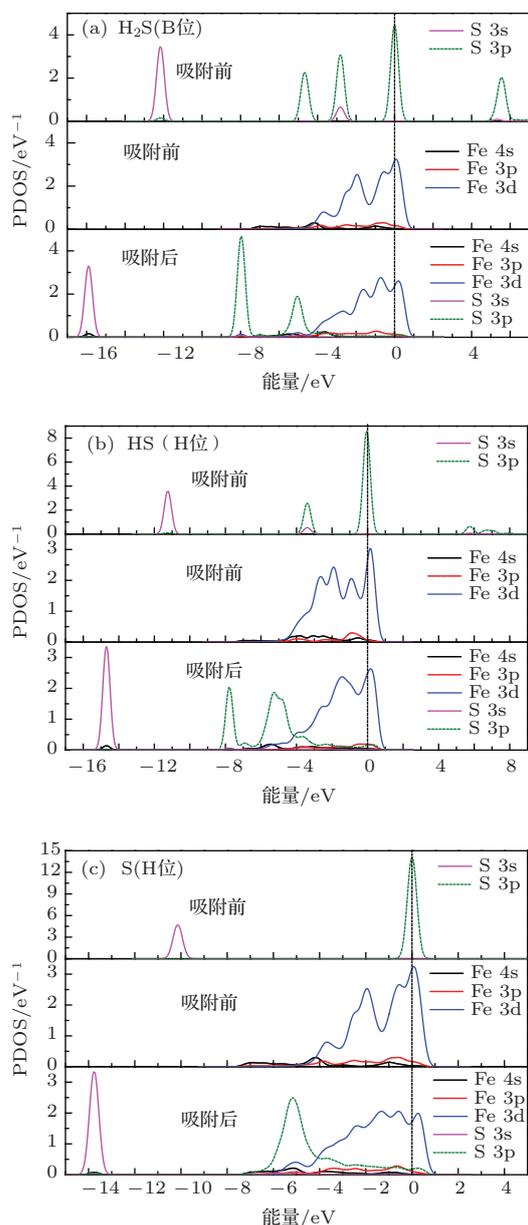


图6 (网刊彩色) 各吸附物在(2×2)-Fe(111)表面最优位的吸附前后态密度对比

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的CASTEP模块模拟了不同覆盖度下H₂S, HS自由基以及S原子在Fe(111)表面的吸附情况, 计算得到了吸附

能、功函数、电荷差分密度、态密度和电荷布居, 通过分析上述数据讨论了H₂S, HS自由基以及S原子在Fe(111)表面吸附的最稳定吸附位、吸附构型和吸附强弱, 对比分析了它们在常见低指数晶面Fe(110), Fe(100)和Fe(111)上的吸附情况.

研究结果表明: H₂S在Fe(111)表面桥位吸附最稳定, HS自由基和S原子则在Fe(111)表面H位吸附最稳定; 它们与Fe(111)表面的作用强弱分别为H₂S<HS<S, 这说明S原子容易吸附于Fe表面, 从而导致表面更容易形成Fe_xS_y腐蚀产物膜; 而上述三者与Fe(111)表面的作用力主要是S原子的3p轨道和近邻Fe原子的3d轨道共轭杂化所致, 将造成Fe表面电子向S原子迁移, 从而形成表面偶极矩, 使得功函数的变化量与覆盖度呈近线性关系.

由于低覆盖度下, 吸附物与表面吸附作用较强, 这可能导致覆盖度较低时表面容易形成致密的腐蚀产物膜, 降低腐蚀速率; 而覆盖度较高时, 由于吸附作用较弱, 将难以形成较为致密的腐蚀产物膜, 反而会加速腐蚀. 另外, 常见低指数晶面吸附结果对比表明, 各吸附物在Fe(111)面吸附作用最强, 而Fe(110)和Fe(100)面上的吸附作用相近.

参考文献

- [1] Chinese Corrosion and Protection Society, Lu Q M 2001 *Corrosion and Protection in oil industry* (Beijing: Chemical Industry Press) p4 (in Chinese) [中国腐蚀与防护学会, 卢绮敏 2001 石油工业中的腐蚀与防护 (北京: 化学工业出版社) 第4页]
- [2] Kuzyukov A N 2002 *Int. J. Hydrogen Energy* **27** 813
- [3] Siddiqui R A 2005 *J. Mater. Process. Technol.* **170** 430
- [4] Kashkovskiy R V, Kuznetsov Yu I, Kazansky L P 2012 *Corros. Sci.* **64** 126
- [5] Chumalo H V 2012 *Mater. Sci.* **48** 176
- [6] Kudryavtsev D B, Panteleeva A R, Yurina A V, Lukashenko S S, Khodyrev Y P, Galiakberov R M, Khaziakhmetov D N, Kudryavtseva L A 2009 *Petroleum Chem.* **49** 193
- [7] Qi Y M, Luo H Y, Zheng S Q, Chen C F, Wang D N 2013 *Corros. Sci.* **69** 164
- [8] Braun F, Miller J B, Gellman A J, Tarditi A M, Fleutot B, Kondratyuk P, Cornaglia L M 2012 *Int. J. Hydrogen Energy* **37** 18547
- [9] Lucio-Garcia M A, Gonzalez-Rodriguez J G, Casales M, Martinez L, Chacon-Nava J G, Neri-Flores M A, Martinez-Villafañe A 2009 *Corros. Sci.* **51** 2380
- [10] Taheri H, Kakooei S, Ismail M C, Dolati A 2012 *Casp. J. Appl. Sci. Res.* **1** 41
- [11] Jiang D E, Carter E A 2005 *Surf. Sci.* **583** 60
- [12] Jiang D E, Carter E A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19140

- [13] Luo Q, Tang B, Zhang Z, Ran Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077101 (in Chinese) [罗强, 唐斌, 张智, 冉曾令 2013 物理学报 **62** 077101]
- [14] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [15] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev. A* **140** 1133
- [16] Payne M C, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [17] Milman V, Winkler B, White J A, Pickard C J, Payne M C, Akhmataskaya E V, Nobes R H 2000 *Int. J. Quantum Chem.* **77** 895
- [18] White J A, Bird D M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4954
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Zhang Y, Yang W 1998 *Phys. Rev. B* **80** 890
- [21] Peng S F, Ho J J 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 19489
- [22] Broyden C G 1970 *J. Inst. Math. Appl.* **6** 76
- [23] Fletcher R 1970 *Comput. J.* **13** 317
- [24] Goldfarb D 1970 *Math. Comput.* **24** 23
- [25] Shanno D F 1970 *Math. Comput.* **24** 647
- [26] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (7th Ed.) (New York: John Wiley & Sons)
- [29] Chen H L, Wu S Y, Chen H T, Chang J G, Ju S P, Tsai C, Hsu L C 2010 *Langmuir* **26** 7157
- [30] Ma C A, Liu T, Chen L T 2010 *Acta Phys. Chim. Sin.* **26** 155 (in Chinese) [马淳安, 刘婷, 陈丽涛 2010 物理化学学报 **26** 155]
- [31] Song J J, Pei J F, Deng X F, Qin Z J, Tang X G 2012 *Corros. Protect.* **33** 649 (in Chinese) [宋佳佳, 裴峻峰, 邓学风, 秦志坚, 汤学耕 2012 腐蚀与防护 **33** 649]
- [32] Liu W, Pu X L, Bai X D, Zhao H W 2008 *Petroleum Drilling Techniques* **36** 83 (in Chinese) [刘伟, 蒲小林, 白晓东, 赵昊伟 2008 石油钻探技术 **36** 83]
- [33] Huang B S, Lu X, Liu Q Y 2011 *Corros. Sci. Protect. Technol.* **23** 205 (in Chinese) [黄本生, 卢曦, 刘清友 2011 腐蚀科学与防腐技术 **23** 205]
- [34] Xu G G, Wu Q Y, Zhang J M, Chen Z G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1924 (in Chinese) [许桂贵, 吴青云, 张健敏, 陈志高, 黄志高 2009 物理学报 **58** 1924]
- [35] Li W X, Stampfl C, Scheffler M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075407
- [36] Wu X X, Wang Q E, Wang F H, Zhou Y S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7278 (in Chinese) [吴小霞, 王乾恩, 王福和, 周云松 2010 物理学报 **59** 7278]

Surface absorptions of H₂S, HS and S on Fe(111) investigated by density functional theory*

Zhang Feng-Chun¹⁾ Li Chun-Fu^{1)†} Zhang Cong-Lei¹⁾ Ran Zeng-Ling²⁾

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

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

(Received 19 December 2013; revised manuscript received 12 March 2014)

Abstract

In this paper, the geometries and properties of H₂S and its decomposition fragments adsorbed on Fe(111) surface are studied by means of the density functional theory based on generalized gradient approximation in wide ranges of coverage; the adsorption energy, work function, charge density difference, density of states, and charge population are calculated; the effect of coverage on surface adsorption is discussed; the adsorbability values of H₂S, HS radical and S on Fe(111) are compared and analyzed. The results show that the force between adsorbates and surface gradually weaken as the coverage increases, the interactions between the above-mentioned particles and Fe(111) are compared with each other: the magnitudes of their interactions are in the order of H₂S<HS<S, the Fe_xS_y corrosion product films are easily formed, and the compactnesses of corrosion product films change with coverage variation. A study of the adsorbability values of various adsorbates in low index crystal plane indicates that the interactive force between adsorbates and Fe(111) surface is strongest, and that between the Fe(100) surface and Fe(110) is relatively weak, the difference in adsorption energy between them is not so much.

Keywords: density functional theory, Fe(111) surface, surface absorptions, decomposition fragments of H₂S

PACS: 71.15.Mb, 68.43.-h, 73.20.hb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.63.127101

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA06A105) and the Fund of State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, China (Grant No. PLN0609).

† Corresponding author. E-mail: lichunfu10@163.com