

O₂ 在不同终端 Fe₃₁MnC(001) 表面吸附与解离的理论研究

牛雪莲¹, Julius Jellinek²

(1. 大连海洋大学 海洋科技与环境学院, 辽宁 大连 116023)

(2. 美国阿贡国家实验室, 伊利诺伊州 60439)

摘要: 采用密度泛函理论中的广义梯度近似方法 (GGA) 研究了氧分子在 Fe₃₁MnC(001) 表面的 3 种不同吸附位 (顶位、桥位和面心间位) 的吸附行为和 C 对 Fe₃₁Mn 磁性的影响。通过吸附能结果发现, 氧分子倾向于垂直吸附在四配位饱和的空穴位, 而氧原子强烈吸附在相邻的四配位空穴中。以 Mn 为表层原子的表面均发生了氧分子的解离吸附, 桥位吸附对应的吸附结构最稳定。C 原子增加了基体的磁化强度杂化, 抑制近邻 Fe 和 Mn 原子之间的反铁磁相互作用。

关键词: 钢; 第一性原理; 吸附; 解离; 磁性

中图分类号: O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4527-06

适用于轻量化新一代汽车用钢的孪晶诱导塑性钢 (TWIP) 兼具高强度、高塑性和较高吸收能。暴露在大气环境下的钢材料不可避免地会受到氧化的腐蚀, 研究 O₂ 在固体表面的吸附对深入了解氧化机制、钢的成分优化设计和表面抗氧化改性研究有重要意义^[1]。

关于 Fe-Mn-C 合金的表面吸附和磁性能的研究少有报道, 尤其是 O₂ 与 Fe₃₁MnC 三元合金表面的吸附性能和扩散很难通过实验实现。Chen^[2]等根据第一性原理方法计算了 O₂ 在 α -Fe₂O₃(001) 表面的吸附能, 为 -170 kJ/mol, Fe-O 键长约为 0.185 nm, 吸附能力较强。Medvedev^[3]等已经证实, 可以通过合金化手段调控 Fe₃₁MnC 在变形过程中产生孪晶诱导塑性效应, 稳定奥氏体组织, 抑制 Fe₃₁MnC 表面发生氧化, 获得高强度和高塑性。但文献仅关注新型 TWIP 钢材料本身的力学性能研究, 对基体材料的界面研究未涉及^[4-7]。

本研究主要探索 O₂ 在 Fe₃₁MnC(001) 表面不同初始位置中最佳吸附位置, 分析以不同原子作为表层原子与吸附分子 O₂ 之间的相互作用, 以及基体的磁性对氧分子吸附行为的影响, 以期阐明钢的氧化过程动力学机制, 金属表面与吸附物的成键行为, 为 TWIP 表面抗氧化提供理论依据。

1 计算模型和方法

1.1 计算模型

收稿日期: 2021-12-05

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究项目 (JL202005)

作者简介: 牛雪莲, 女, 1982 年生, 博士, 讲师, 大连海洋大学海洋科技与环境学院, 辽宁 大连 116023, 电话: 0411-84763016, E-mail: niuxuelian@dlou.edu.cn

纯金属 Fe 为面心立方结构, 优化后得到的晶格参数和磁性分别为 0.348 nm 和 4.13 μ B, 与实验值^[8] ($a=3.485$, 4.09 μ B) 符合较好。构建包含 32 个 Fe 原子的超胞, C 原子置于八面体间隙位, Mn 原子取代不同占位的 Fe 原子。由于掺杂 3at% 的 C 使晶格常数略有增加, 达到 0.3482 nm。Mn 在超胞中考虑 4 种不同占位, 通过对比图 1 中不同占位的基态能量, Mn 原子更容易占据 C 原子的最近邻。相对于 Fe₃₁MnC 其它晶面, Fe₃₁MnC(001) 面更稳定, 故选择 Fe₃₁MnC(001) 作为研究对象。分别对比 Fe₃₁MnC(001) 3 层和 5 层表面模型, 第 1 层和第 2 层的收缩率都在 2.91% 左右。随着原子层的增加对吸附能的影响并不明显, 因此选择 3 层结构 2 \times 1 的超胞为计算模型, 真空层厚度 1.1 nm, 确保层晶之间没有相互作用。为了模拟真实表面, 只弛豫 3 层原子层表面的中第 1 层原子, 冻结第 2 和第 3 层原子。

为确保计算中采用的方法和模型的合理性, 首先计算单原子 Fe、Mn、C、O 的自旋和二聚体 Fe-Mn、Fe-Fe、Fe-C 的键长和键能, 如表 1 所示^[8-17]。采用 GGA-PBE 泛函计算得到弛豫结果均要比 GGA-PW91 泛函的计算结果准确, 本研究列出的吸附能量与稳定的吸附构型都采用自旋极化的 GGA-PBE 泛函得到。

1.2 计算方法

本研究计算采用基于密度泛函理论的 VASP 程序包^[18]。应用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函描述电子交换关联函数^[19], 用投影缀加平面波 (PAW) 描述离子实和价电子之间的相互作用^[20]。平面波截断能为 350 eV, *K* 点取样为 2×2×1, 离子弛豫运动限制 1.0 ×10⁻⁵, 总能量收敛值为 1.0 ×10⁻⁶。离子运动算法采用共轭梯度 (CG) 的离子弛豫 (平面波系数并行), 用高斯展开描述电子占据数。自洽场循环的最大迭代数目设置为 999 步。自洽场施加在弛豫原子上的力 < 0.05 eV/nm。原子轨道分别取 Fe-3d⁶4s²、Mn-3s²3p⁶3d⁵4s²、C-2s²2p² 和 O-2s²2p⁴。结构优化和能量计算的过程中, 没有对称性限制, 原胞大小和形状及原子位置同时弛豫, 计算采用共轭梯度算法计算每个原子的受力, 直到达到收敛标准。

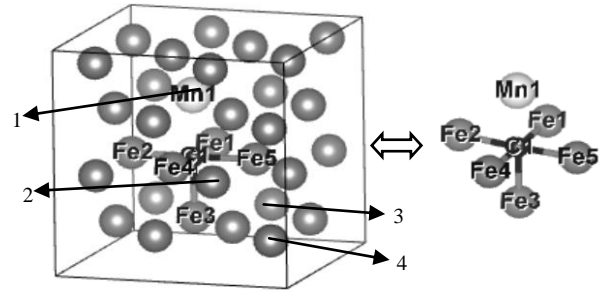


图 1 Fe₃₁MnC 模型中锰占位和碳的八面体间隙
Fig.1 Manganese and carbon occupation in Fe₃₁MnC model (Fe: grey, Mn: white, C: black; four occupations of Mn atom are marked 1, 2, 3 and 4)

表 1 Fe、C、Mn 和 Fe-Fe、Fe-C、Fe-Mn 的计算结果

Table 1 Calculated results for single atom and bonds in this paper and other works

Single atom/chemical bond	Parameter	PBE	PW91	Reference value
Fe	Multiplicity	5	5	5 ^[8]
	Low energy/eV	-3.4638	-3.0573	-
C	Multiplicity	3	3	3 ^[9]
	Low energy/eV	-1.2591	-1.2087	-
Mn	Multiplicity	6	6	6 ^[10]
	Low energy/eV	-5.1680	-4.8545	-
Fe-Fe	Multiplicity	7	7	7
	Bond length/×0.1 nm	1.9819	1.9792	Exp. 2.02 ^[11] /PBE 1.98 ^[12]
	Bond energy/eV	2.5219	2.9335	PBE 2.03 ^[12] /LDA3.54 ^[12]
Fe-C	Multiplicity	3	3	3
	Bond length/×0.1 nm	1.5796	1.5737	Exp. 1.569 ^[13] /PBE 1.59 ^[14]
	Bond energy/eV	5.2078	5.4924	NL. 4.94 ^[15] /LDA 6.21 ^[15]
Fe-Mn	Multiplicity	10	10	10
	Bond length/×0.1 nm	2.3836	2.3775	Exp. 2.42 ^[16]
	Bond energy/eV	1.6750	1.8135	PBE 1.76 ^[17] /PW91 1.57 ^[17]

O₂ 分子吸附能的计算由公式(1)计算。

$$E_{ads} = E_{adsorbate} + E_{adsorbent} - E_{adsorbent-adsorbate} \quad (1)$$

本研究涉及氧原子的解离能由公式(2)和公式(3)对比计算。

$$E_{dis-ads}(O_2) = 1/2[E_{O_2} - E_{surface} - E_{surface-O_2}] \quad (2)$$

$$E_{dis-ads}(O^1) = 1/2E_{BE}(O_2) + 1/2E(O_2) - E_{surface-O^2} - E_{surface-O_2} \quad (3)$$

其中, $E_{adsorbate}$ 和 $E_{adsorbent}$ 分别是被吸附物和吸附物的总能, $E_{adsorbate-adsorbent}$ 代表系统的总能量。 $E_{surface-O_2}$ 为分子吸附在表面上的总能量, $E_{surface-O^2}$ 为第 2 个氧原子吸附于表面上的能量, $E_{surface}$ 为净表面的能量。

2 结果与讨论

面心立方结构的 Fe₃₁MnC(001)表面可能存在 3 种结构, 分别以 Fe 原子为表层原子的表面结构 (Fe-termination)、Mn 原子为表层原子的表面结构 (Mn-termination) 和 C 原子为表层原子的表面结构

(C-termination)。本研究分别对上述 3 种表面结构展开表面的吸附计算和讨论。

2.1 O₂在Fe₃₁MnC(001)中Fe-termination表面的吸附与解离

首先将孤立 O₂ 和 O 放置于 10×10×10 超原胞中心优化, 计算得到的 O₂ 的键能为 5.51 eV, 键长 0.1236 nm, 与实验值 (键能 5.25 eV, 键长 0.121 nm) 符合较好^[21]。由于氧分子的吸附导致生成新的化学键包括: Fe-O 键长 0.16158 nm, 键能 6.05 eV; Mn-O 键长 0.1639 nm, 键能 5.953 eV; C-O 键长 0.1142 nm, 键能 12.148 eV。本研究计算结果与文献中计算结果一致^[22,23]。

图 2 是以 Fe 原子为表层原子 Fe₃₁MnC(001) 表面的 6 个不同吸附位置 (2 个桥位、2 个顶位和 2 个面心间位) 的平衡吸附构型图。O₂ 在 Top-1、Top-2 和 Hollow-1 为分子吸附, O-O 键由初始的 0.1236 nm 伸长至 0.13 nm, ∠O₁-O₂-Fe 接近垂直吸附于表面, 最近

邻氧原子距离表面为 0.132、0.131 和 0.07 nm。O 与最近邻 Fe 的键长皆在 0.171 nm 左右, 与基态 Fe-O 键长非常接近。吸附能大小依次为 1.331、1.563、1.989 eV。研究发现, O₂ 相对表面越接近垂直吸附能越大, 近邻氧原子离表面越近吸附能越大。O₂ 在 Bridge-1、Bridge-2 和 Hollow-2 发生表面重聚的解离吸附现象, 吸附能均大于 3.5 eV。其吸附最终结构为 O 吸附在由 4 个表面 Fe 原子构成的 4 配位空穴中, 相邻 4 配位共享 2 个 Fe 原子。重构后的 Fe-O 键长为 0.191 nm, 2 个氧原子的距离为 0.28 nm。可见解离吸附强度要远大于分子吸附强度, 解离后的氧具有较好的活性, 与表面 Fe 之间形成较强的化学键, 导致钢基体发生氧化。图 2 中同时列出由公式(2)和公式(3)计算的结果, 对比解离能的误差在千分之一左右, 因此 2 个公式计算得

到的解离能全部正确。

2.2 O₂ 在 Fe₃₁MnC(001) 中 C-termination 表面的吸附与解离

图 3 是 C 原子为表层 Fe₃₁MnC(001) 表面 6 个不同吸附位(2 个桥位、3 个顶位和 1 个面心间位)的平衡吸附构型。计算得到的吸附能结果表明, 其中 Hollow-1、Bridge-1 和 Top-1 3 个吸附位的 O₂ 吸附未发生解离, 吸附能 2.643 eV > 2.630 eV > 2.557 eV。Fe-O 键长均为 0.206 nm, O₂ 分子的键长延长至 0.138 nm, 并垂直吸附于表面, 近邻氧原子与表面的距离为 0.07 nm。Bridge-2 未达到收敛, 为不稳定吸附构型。Top-2 和 Top-3 吸附稳定构型为解离后的氧原子吸附在表面生成的相邻 4 配位空穴上。Top-3 的稳定吸附构型为相邻 4 配位共享 Fe62 和 Fe67, O-O 距离 0.2838 nm, 吸附

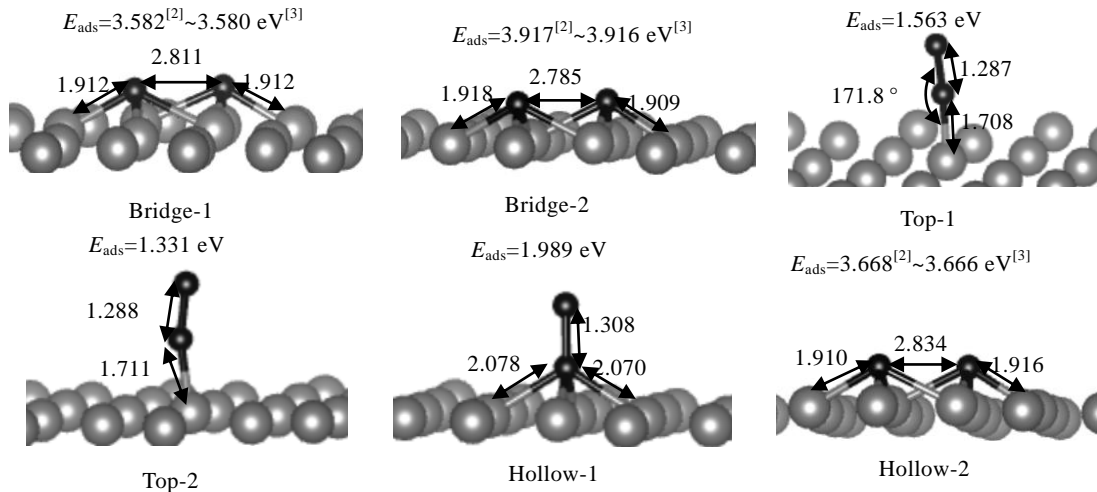


图 2 氧气分子在以 Fe 原子为终端 Fe₃₁MnC(001) 表面的平衡吸附构型
Fig.2 Equilibrium adsorption of O₂ on different sites of Fe-termination surface

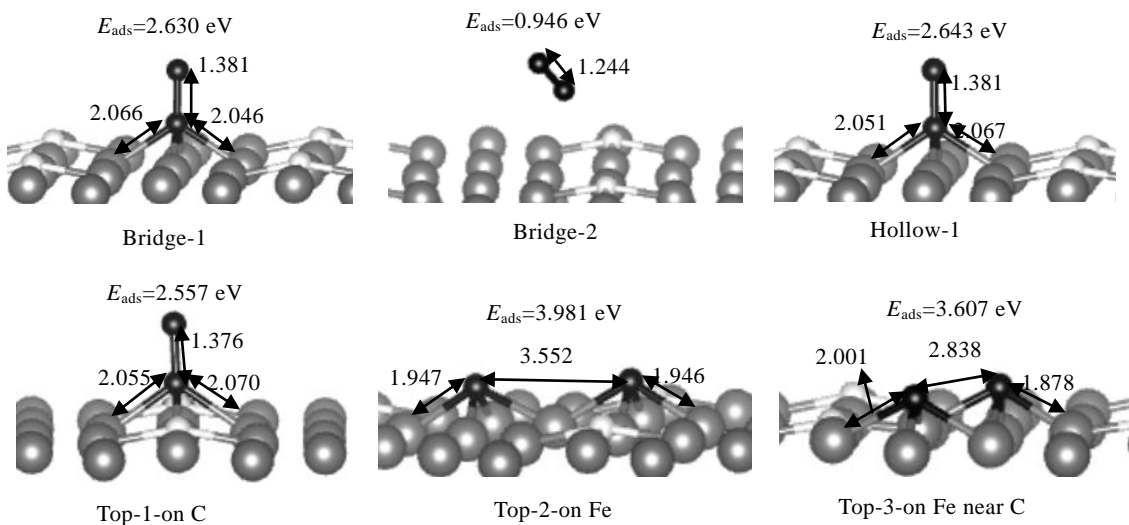


图 3 氧气分子在以 C 原子为终端 Fe₃₁MnC(001) 表面的平衡吸附构型
Fig.3 Equilibrium adsorption of O₂ on different sites of C-termination surface

能3.607 eV。Top-2的稳定吸附构型与Top-3略显不同，相邻4配位共享Fe47，2个氧原子与Fe47的键长分别为0.2000和0.2029 nm，其它Fe-O键长约为0.195 nm，O-O键打开程度增加到0.3552 nm，因此O₂在Fe原子顶位吸附能（Top-2: 3.981 eV）高于近邻C原子的Fe原子顶位吸附能（Top-3: 3.607 eV）。Top-2是吸附结构中最稳定吸附位，氧原子被稳定地吸附在钢基体表面。

2.3 O₂在Fe₃₁MnC(001)中Mn-termination表面的吸附与解离

以 Mn 原子为表层原子的 Fe₃₁MnC(001) 表面吸附比 Fe、C 为表层原子的表面吸附形式更单一，7 个不同的吸附位置（2 个桥位，2 个面心间位和 3 个顶位）皆为活化解离吸附，解离的 O 吸附在由 Fe 和 Mn 构成的 4 配位空穴中，如图 4 所示。Bridge-1、Top-3（铁原子顶位）、Bridge-2 3 个吸附位分解后的 O-O 距离 0.5435、0.4874、0.4871 nm，与表面高度为 0.07 nm，对应的解离能依次为 3.839、3.830 和 3.823 eV。Hollow-2 和 Top-1 的稳定吸附构型中，相邻 4 配位共享一个 Mn4 或 Fe69 原子，O-O 距离 0.350 nm，解离能为 3.752 和 3.733 eV。Mn-O 键长均为 0.192 nm，Fe-O 键长为 0.198 nm。Hollow-1 和 Top-2 的稳定吸附构型也是 2 个 O 占据 2 个近邻的 fcc 位置，并共享 2 个原子。O-O 距离 0.2834 和 0.2899 nm，解离能为

3.654 和 3.680 eV。

通过对比发现，平衡吸附构型中的 O-O 键长变化越明显，吸附分子与底物的作用更强烈，吸附越稳定。图 5 给出分别以 Fe、C 和 Mn 原子为表层原子 Fe₃₁MnC(001) 表面的分子和原子吸附能的散点图。结果表明 Mn 原子在表层时更容易发生基体的表面氧化现象，氧分子发生解离吸附后的吸附能均高于 3.6 eV。C 原子在表层时，顶位吸附更容易发生解离吸附，伴随着最高吸附能 3.9 eV。不管在任何吸附位，氧与基体材料之间发生了不同程度的化学吸附，电负性较大的氧原子得到电子，带负电；金属铁原子失掉电子，带正电。

2.4 C插入前后对Fe₃₁MnC磁性的影响

图 6 标注了 Fe-Mn-C 构成的八面体各个原子的磁矩，用于进一步分析 Mn 和 C 对面心立方 Fe 磁矩的影响。碳原子插入到八面体间隙导致最近邻铁原子的强烈弛豫，产生晶格畸变。体系的总磁矩由孤立 Fe 原子的磁矩 4 μB 降低到 2.007 μB^[24]。图 6a 中 C 近邻铁原子的磁矩都为正，值约为 0.4 μB；而图 6b 和 6c 中 C 近邻铁原子的磁矩皆为负，大小近似相等。对比 Fe-C 和 Fe-Mn 相的总磁化强度发现，C 和 Mn 的作用相反。在铁碳固溶体中，C 增加了磁化强度杂化，Mn 作为一种反铁磁金属，更适合 Fe-Mn 合金从铁磁性向反铁磁性转变。C 抑制近邻 Fe 和 Mn 原子之间的反铁

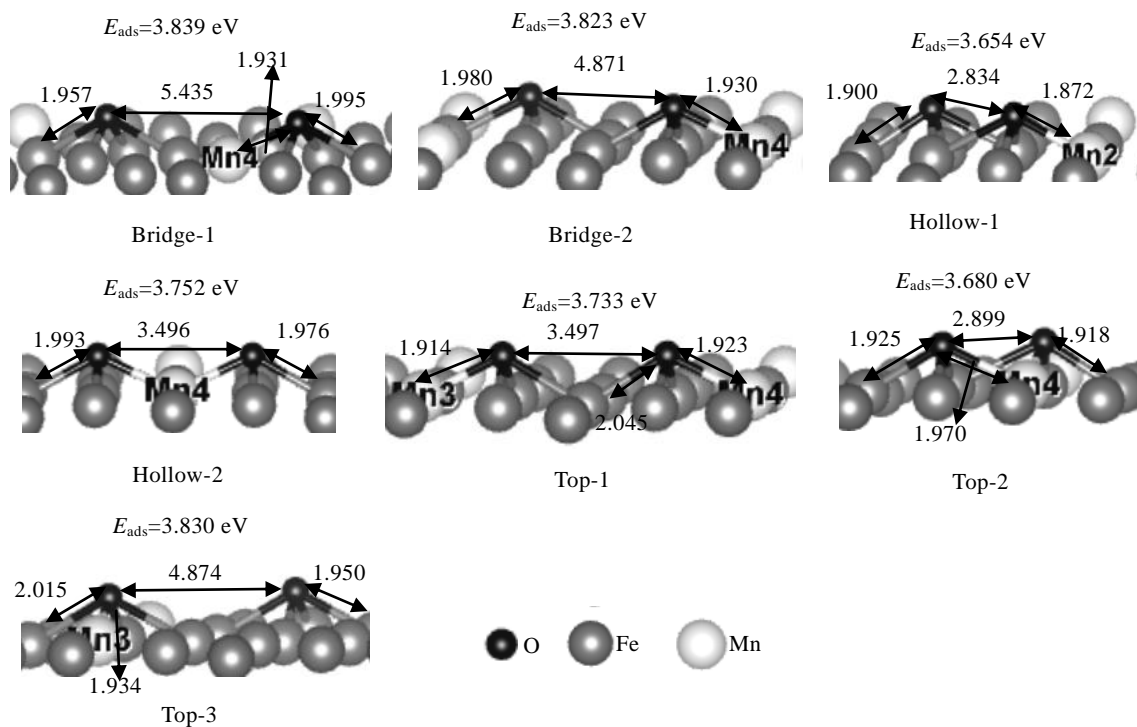


图 4 氧气分子在以 Mn 原子为终端 Fe₃₁MnC(001) 表面的平衡吸附构型
 Fig.4 Equilibrium adsorption of O₂ on different sites of Mn-termination surface

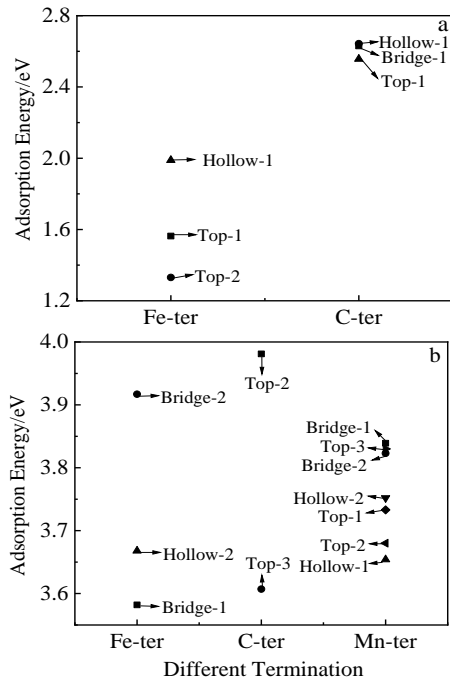


图 5 对比以不同原子为表面的分子吸附能和原子吸附能
Fig.5 Comparison of molecule adsorption energy (a) and atomic adsorption energy (b) for different termination

磁相互作用。然而，以不同原子为终端的 Fe₃₁MnC，Mn 和 C 原子近邻的 Fe 原子具有相反的磁性，但不改变碳的取向磁矩与铁磁耦合矩^[25]。同时 Fe 的磁矩来自于 d 轨道的贡献，Fe 的 3d 电子对磁性有主要贡献。4s 电子是自由电子，对磁性贡献较小^[26]。

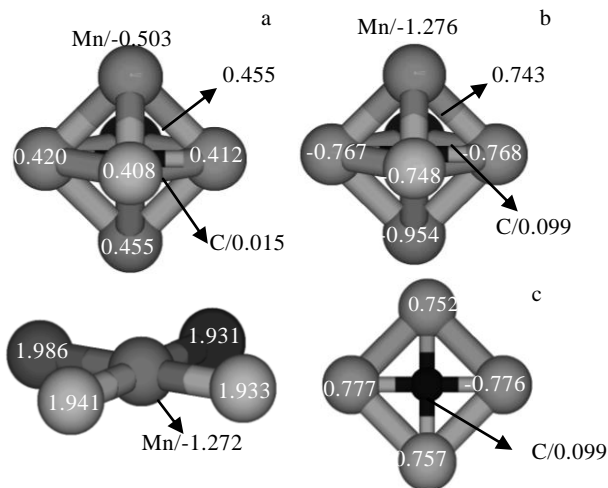


图 6 锰和碳近邻原子的磁矩
Fig.6 Magnetic moment of neighbor atoms for manganese and carbon (μB): (a) Fe-termination, (b) Mn-termination, and (c) C-termination

3 结 论

1) C 原子在 Fe₃₁MnC(001) 表层时，氧分子吸附要比 Fe 原子在表层时的吸附能高。Mn 原子在表层时更容易发生基体的表面氧化现象，氧分子均发生了解离吸附，表面反应活性高，桥位吸附对应的吸附结构最稳定。

2) 在铁碳固溶体中，C 增加了磁化强度杂化，并抑制了邻近 Fe 和 Mn 原子之间的反铁磁相互作用。Mn 和 C 原子近邻的 Fe 原子具有相反的磁性，但 C 的取向磁矩与铁磁耦合矩没有发生变化，而基体本身的磁性向铁磁性转变时有利于表面对 O₂ 分子的吸附，因此抑制 Fe₃₁MnC(001) 表面氧化必须抑制基体的铁磁性转变。

参考文献 References

[1] Raabe D, Springer H, Gutierrez-Urrutia I *et al. The Minerals, Metals and Materials Society*[J], 2014, 66: 1845
 [2] Chen C T, Zhao C H, Zhou X *et al. Vacuum*[J], 2021, 188: 110 164
 [3] Medvedev N I, Park M S, Aken D C V *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 582: 475
 [4] Hamza E, Said E, Elhachmi E. *Procedia Manufacturing*[J], 2018, 22: 129
 [5] Tewary N K, Ghosh S K, Chatterjee S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 733: 43
 [6] Raman S, Hoyt J J, Saidi P *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 182: 109 773
 [7] Sun Chongfeng(孙崇锋), Dang Xiaofeng(党晓凤), Xi Shengqi (席生岐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 600
 [8] Wang Fei(王 飞), Zhang Guanghua(张光华), Wang Sanjun(王三军) *et al. Journal of Zhengzhou University, Natural Science Edition*(郑州大学学报, 自然科学版)[J], 2012(3): 74
 [9] Hongo K, Kawazoe Y, Towler M D. *Journal of Chemical Physics*[J], 2004, 121: 7144
 [10] Xiao X F, Zhao X G, Guo J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 816: 152 678
 [11] Gutsev G L, Mochena M D, Jena P *et al. Journal of Chemical Physics*[J], 2004, 121: 6785
 [12] Kim E, Mohrland A, Philippe F W *et al. Chemical Physics Letters*[J], 2014, 613: 59
 [13] Nash B K, Rao B K, Jena P. *Journal of Chemical Physics*[J], 1996, 105: 11 020
 [14] Riikonen S, Krasheninnikov A V, Nieminen R M. *Physical*

- Review B*[J], 2010, 82: 125 459
- [15] Noya E G, Longo R C, Gallego L J. *Journal of Chemical Physics*[J], 2003, 119: 11 130
- [16] Datta S, Kabir M, Mookerjee A *et al. Physical Review B*[J], 2011, 83: 075 425
- [17] Yang Z X, Zhang Z P, Liu Y T *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 285: 119 815
- [18] Kresse G, Furthmuller J. *Physical Review B*[J], 1996, 54: 11 169
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Physical Review Letters* [J], 1996, 77: 3865
- [20] Kresse G, Joubert D. *Physical Review B*[J], 1999, 59: 175
- [21] Li S F, Xue X L, Li P *et al. Physics Letters A*[J], 2006, 352: 526
- [22] Medvedeva N I, Aken D C V, Medvedeva J E. *Journal of Physics-Condensed Matter*[J], 2011, 23: 326 003
- [23] Massardier V, Merlin J, Patezour E L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36A: 1745
- [24] Renan R A P, Oliveira M C, Longo E *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 861: 158 567
- [25] Qi C B, Wang T, Wang J T *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(8): 2728
- [26] Xing H R, Hu P, Li S L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 62: 180

Density Functional Theory of O₂ Adsorption and Dissociation of Fe₃₁MnC(001) Surface

Niu Xuelian¹, Julius Jellinek²

(1. School of Marine Science and Environment Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China)

(2. Argonne National laboratory, Illinois 60439, USA)

Abstract: The absorptive characters of O₂ on Fe₃₁MnC(001) surface at three different sites (top, bridge and hollow) and effect of C on the magnetic properties of Fe₃₁Mn were investigated by the generalized gradient approximation (GGA) based on density functional theory (DFT). The results indicate that O₂ tends to be vertically over the four-coordination vacancy hollow site. For Oxygen atom adsorption, it has a larger adsorption energy when oxygen atoms occupy the adjacent four-coordination vacancy hollow site. The dissociative adsorption of oxygen molecules occurs on the surface with Mn as the surface atom, and the bridge adsorption is the most favorable adsorption site. Meanwhile, carbon atom not only increases the magnetization hybridization of matrix, but also inhibits antiferromagnetic interaction of the adjacent Fe and Mn atoms.

Key words: steel; first-principles; adsorption; dissociation; magnetic properties

Corresponding author: Niu Xuelian, Ph. D., Lecturer, School of Marine Science and Environment Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, P. R. China, Tel: 0086-411-84763016, E-mail: niuxuelian@dlou.edu.cn