

基于第一性原理研究 H₂O 分子在双相 TiAl 合金表面的吸附行为

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.05.001

肖鹏 王鑫
唐卿 刘伦峰
李文元 廖翠姣

湖南工业大学
机械工程学院
湖南 株洲 412007

摘要: 为研究电场作用对 H₂O 分子在 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 表面的吸附行为影响, 采用第一性原理方法对 H₂O 分子在 γ -TiAl (111) 和 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面不同吸附位置的吸附能、态密度、几何结构、电荷布局进行分析。结果发现, H₂O 分子在 γ -TiAl (111) 和 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面上的 top Ti 位置吸附最为稳定, 但电场更容易促进 H₂O 分子与 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面的相互作用, 即 α_2 -Ti₃Al 更易与 H₂O 分子发生反应, 从而优先形成 Ti 的致密氧化膜, 致使 α_2 -Ti₃Al 被保护。探究 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 单相具有相同溶解速度的条件, 对提升双相 (γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相) TiAl 合金电解加工表面质量具有十分重要的意义。

关键词: 第一性原理; H₂O 分子; 吸附行为; γ -TiAl 合金; α_2 -Ti₃Al 合金

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)05-0001-07

引文格式: 肖鹏, 王鑫, 唐卿, 等. 基于第一性原理研究 H₂O 分子在双相 TiAl 合金表面的吸附行为 [J]. 包装学报, 2023, 15(5): 1-7.

1 研究背景

当水系电解液与金属界面接触时, 电荷会在金属表面重新分布, 在金属/电解液界面处会形成双电层。双电层是电化学反应过程中物质和能量交换的场所。而溶液中的 H₂O 分子在金属表面的吸附行为及双电层结构对电化学反应机理也有着重要影响^[1]。研究人员通常利用实验探究 H₂O 分子在金属表面的吸附行为对双电层结构的影响^[2-4], 然而, 实验很难直接获得电子结构信息及 H₂O 分子与基底相互作用中的电子转移等微观信息。计算模拟技术则可以解决该类问

题^[5-12]。

第一性原理 (first principles) 又称为从头计算, 是仅依据晶体结构、原子坐标等结构参数, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 求解相关电子的波函数并分析方法^[13]。Zhu S. L. 等^[14]使用密度泛函理论研究了 H₂O 分子在 γ -U (110) 表面的吸附行为, 结果发现, H₂O 分子倾向于在顶部位点发生平行吸附, 表面轴的 6d 轨道和氧的 2p 轨道之间的杂化起主导作用。陈荐等^[15]对 H₂O 在 Cu (111) 表面的吸附和解离进行了研究, 结果发现, H₂O 以分子形态稳定吸附在 Cu (111) 表面的顶部位点 (top

收稿日期: 2023-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22072040); 湖南省自然科学基金资助项目 (2023JJ50163)

作者简介: 肖鹏 (1998-), 男, 河南南阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为电解加工仿真,

E-mail: 1398332273@qq.com

通信作者: 廖翠姣 (1977-), 女, 湖南新化人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事精密电解加工机理及工艺优化研究,

E-mail: xiaocuijiao@163.com

位), 主要是 O 2p 态与 Cu 3d 态有较强的杂化作用。L. Bellarosa 等^[16]采用第一性原理分子动力学研究了 Pd、Pt 和 Ru 上薄水膜的性质, 发现水与 Pd 和 Pt 之间的界面处, 存在五元环和七元环的结构模式, 导致靠近表面的水界面层致密化。厦门大学的李剑锋团队研究了 Pd 单晶表面上的界面水, 发现由于偏置电位的存在, 界面水结构发生由随机分布到有序结构的动态变化, 促进了界面上的电子高效转移^[17]。由此可见, H₂O 分子在金属表面的吸附行为对金属表面的电子转移以及电化学反应的过程起着不可忽视的作用。

目前, 尚未见到 H₂O 分子在 TiAl 表面的吸附行为或机理的相关报道, 而 H₂O 分子在 TiAl 合金表面的吸附行为是探索 TiAl 合金电化学溶解机理的重要基础。由于 γ -TiAl 沿着 (111) 密排面连续形核生长^[18], 其在双相 TiAl 合金中与 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面形成界面, 且 (0001) 表面在 α_2 -Ti₃Al 中最稳定^[19], 因此, 研究 γ -TiAl (111) 表面和 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面更为合适。基于此, 本研究采用第一性原理研究 H₂O 分子在 γ -TiAl (111) 表面和 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面上的吸附行为, 并探索电场对 H₂O 分子吸附行为的影响, 为探寻双相 (γ -TiAl 相和 α_2 -Ti₃Al 相) TiAl 合金均匀溶解机理提供分子水平的理论支撑。

2 理论与模型

首先, 本研究需要构建 H₂O 分子在 γ -TiAl (111) 表面和 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面上的模型。 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 的晶格结构如图 1 所示^[20]。图 1a 中, γ -TiAl 为 L1₀ 结构, 面心立方结构, 单胞结构中有 2 个 Ti 原子和 2 个 Al 原子, 晶格常数: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=4.02 \text{ \AA}$, $c=4.07 \text{ \AA}$, 为 P4/mmm 空间群结构。图 1b 中, α_2 -Ti₃Al 为 D0₁₉ 点阵结构, 单胞中有 6 个 Ti 原子, 2 个 Al 原子, 晶格常数: $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $a=b=5.76 \text{ \AA}$, $c=4.66 \text{ \AA}$, 为 P6₃/mmc 空间群结构。

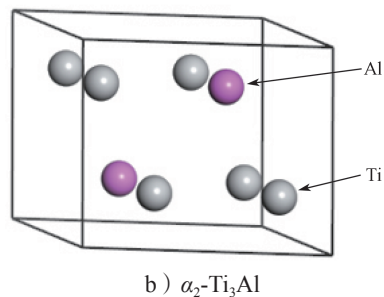
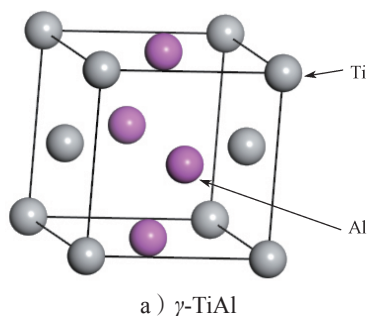


图 1 TiAl 合金晶体结构模型

Fig. 1 Crystal structure model of TiAl alloy

在此基础上, 再使用 DFT 的广义梯度近似方法^[21] (GGA-PBE) 对 γ -TiAl 单晶、 α_2 -Ti₃Al 以及 H₂O 分子进行优化计算。优化 γ -TiAl 单晶的参数设置截断能为 400.00 eV, K 点密度为 $6 \times 6 \times 6$, 赝势为 OTFG ultra 超软赝势, 当迭代的最后两次的总能量差达到 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 、原子应力偏差达到 0.02 GPa、最大位移为 0.002 \AA 时, 认为计算结果已收敛; 采用相同方式优化 α_2 -Ti₃Al 和 H₂O 分子。优化后, γ -TiAl 的晶体参数为 $a=b=3.99 \text{ \AA}$, $c=4.08 \text{ \AA}$; α_2 -Ti₃Al 的为 $a=b=5.755 \text{ \AA}$, $c=4.654 \text{ \AA}$; H₂O 分子的 O—H 键长键角分别为 0.985 \AA 和 103.217 $^\circ$ 。三者优化结构与实验测量值基本保持一致, 表明该优化参数可行^[20, 22]。

考虑到周期性结构对 TiAl 合金溶解体系可能造成的影响^[23], 在 γ -TiAl 合金 (111) 表面的 Z 方向添加 10 \AA 的真空层, 建立 6 层原子结构模型^[24] (见图 2a), 其中, 上面三层定义为表面区, 下面三层定义为体相区。采用同样方法构建 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面区和体相区结构模型 (见图 2b)。

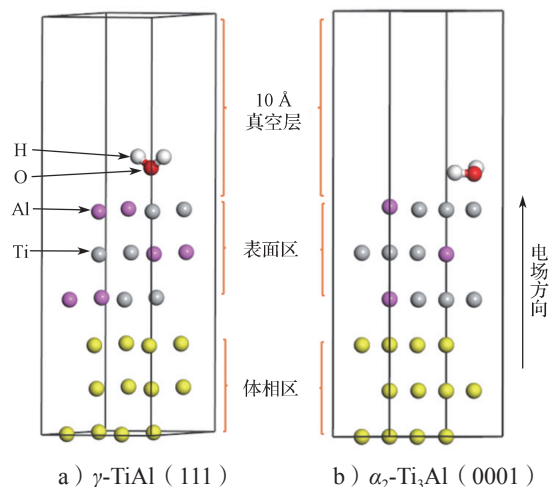


图 2 TiAl 合金表面区和体相区示意图

Fig. 2 Diagram of surface region and bulk phase region of TiAl alloy

图3为 H_2O 分子在 TiAl 合金表面吸附位置图, 其中灰色为 Ti 原子, 紫色为 Al 原子, 绿色为吸附的 H_2O 分子; 球的大小反映原子所处的层数, 从大到小依次为第一层、第二层和第三层。由图 3a 可知, 在 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 表面中存在 9 种高对称吸附位点: 2 个顶位 (top Ti 和 top Al)、3 个桥位 (bir Ti、bir Al 和 bir Ti-Al) 和 4 个空位 (hcp Ti、hcp Al、fcc Ti 和 fcc Al)。图 3b 中, $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (001) 表面也共有 9 种高对称位点, 分别是 top Ti 位、top Al 位、bri Ti-Al 位、bri Ti-Ti₁、bri Ti-Ti₂、hcp Al、hcp Ti、h1 (Ti Ti Ti 空位)、h2 (Ti Ti Al 空位)。

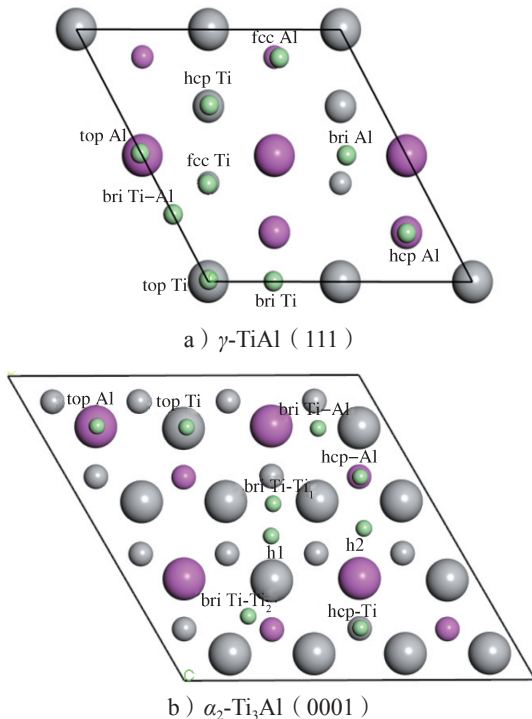


图3 H_2O 分子在 TiAl 合金表面吸附位置图
Fig. 3 Adsorption position of H_2O molecules on the surface of TiAl alloy

3 计算结果与讨论

3.1 H_2O 分子在 TiAl 合金表面的吸附行为

3.1.1 吸附能

将 H_2O 分子分别放在 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面上的 9 个吸附点的正上方 2.5 Å 处进行结构优化。 H_2O 分子分别在 $\gamma\text{-TiAl}$ 表面和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 表面的吸附能的计算公式分别为式 (1) 和式 (2) [25]。

$$E = E_{\gamma\text{-TiAl}(111)\text{H}_2\text{O}} - E_{\gamma\text{-TiAl}(111)} - E_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

$$E = E_{\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(0001)\text{H}_2\text{O}} - E_{\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(0001)} - E_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2)$$

其中: $E_{\gamma\text{-TiAl}(111)\text{H}_2\text{O}}$ 和 $E_{\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(0001)\text{H}_2\text{O}}$ 表示 H_2O 分子分别与 $\gamma\text{-TiAl}$ 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 的吸附总能量, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示单个 H_2O 分子的总能量, $E_{\gamma\text{-TiAl}(111)}$ 和 $E_{\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}(0001)}$ 分别表示 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面的总能量。

H_2O 分子在 $\gamma\text{-TiAl}$ 表面上的 9 个吸附位点优化后, 发现仅在 top Ti 和 top Al 位点的位置不变, 其它位点均将移动到 top Ti 位点。由此说明, H_2O 分子在其他 7 个位点均存在不稳定吸附。因此, 后续研究仅分析 $\gamma\text{-TiAl}$ 表面的 top Ti 和 top Al 位点吸附能。同样, H_2O 分子在 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 表面的 9 个吸附位置中仅在 top Ti 和 bri Ti₂ 发生稳定吸附 (如图 4 所示), 在其他位点均存在不稳定吸附。

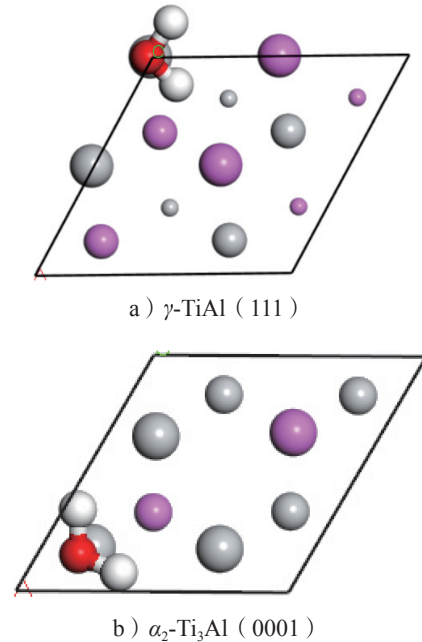


图4 H_2O 分子稳定吸附在 TiAl 表面俯视图
Fig. 4 Top view of H_2O molecules stably adsorbed on TiAl surface

根据式 (1)、(2) 计算得到 H_2O 分子分别在 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面上的 2 个稳定位点的吸附能如表 1 所示。 H_2O 分子在 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 表面上的 top Ti 和 top Al 位点的吸附能分别为 -0.675 eV 和 -0.090 eV。由此说明, top Ti 位置为 H_2O 分子在 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 表面的最稳定吸附位点。 H_2O 分子在 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面上的 top Ti 和 bri Ti₂ 位点的吸附能分别为 -2.214 eV 和 -2.171 eV。由此说明, H_2O 分子在 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面的 top Ti 位置更稳定。进而说明, H_2O 分子在双相 TiAl 合金表面优先与 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 相发生吸附, 然后与 $\gamma\text{-TiAl}$ 发生吸附。

表1 H₂O分子在 γ -TiAl(111)和 α_2 -Ti₃Al(0001)表面的吸附能

金属表面	初始吸附位点	吸附能/eV	优化后位置
γ -TiAl(111)	top Ti	-0.675	不变
	top Al	-0.090	不变
α_2 -Ti ₃ Al(0001)	top Ti	-2.214	不变
	bri Ti ₂	-2.171	不变

注：吸附能为正，为吸热反应；吸附能为负，为放热反应。

3.1.2 态密度

态密度是固体自由表面的电子能级和电子态分布特征，表示单位能量范围内($E \sim E + \Delta E$)的电子数目^[26]。图5~6分别是H₂O分子吸附在 γ -TiAl(111)和 α_2 -Ti₃Al(0001)表面前后top Ti位置处的态密度图。

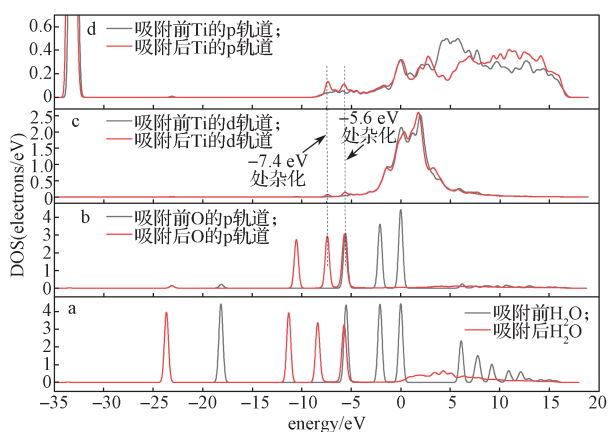


图5 H₂O分子吸附在 γ -TiAl(111)表面top Ti位置的前后分态密度

Fig. 5 The front and back fractal density of H₂O adsorbed at the top Ti position on γ -TiAl(111) surface

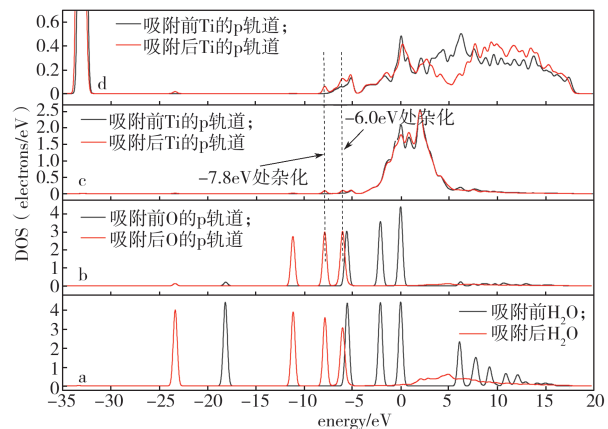


图6 H₂O分子吸附在 α_2 -Ti₃Al(0001)表面top Ti位置的前后分态密度

Fig. 6 The front and back fractal density of H₂O adsorbed at the top Ti position on α_2 -Ti₃Al(0001) surface

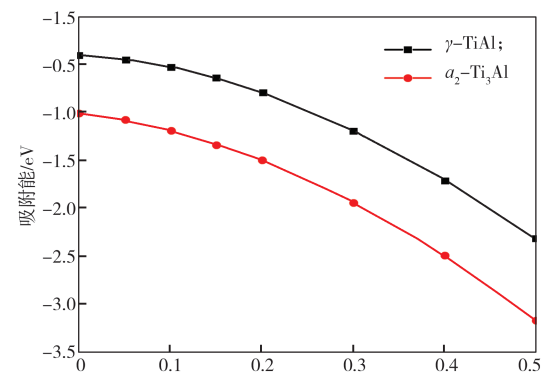
由图5a、图6a可知，H₂O分子吸附在 γ -TiAl(111)和 α_2 -Ti₃Al(0001)表面后，水的总态密度曲线均整体向低能量区移动、且峰值降低，即吸附后H₂O分子的能量降低，结构更加稳定，这与上述的负吸附能相吻合^[27]。H₂O分子吸附在 γ -TiAl(111)表面时，分子中O的p轨道与Ti的p、d轨道分别在-7.4、-5.6 eV处有一定重叠(见图5b~d)，由此表明，O的p轨道与Ti的p、d轨道分别存在一定的杂化作用。H₂O分子吸附在 α_2 -Ti₃Al(0001)表面，H₂O分子中O的p轨道与Ti元素的p、d轨道也分别在-7.8、-6.0 eV处有一定重叠(图6b~d)。由此表明，H₂O分子与双相TiAl表面的吸附作用主要是O的p轨道分别与Ti元素的p、d轨道杂化引起的^[28]。

3.2 电场对吸附行为的影响

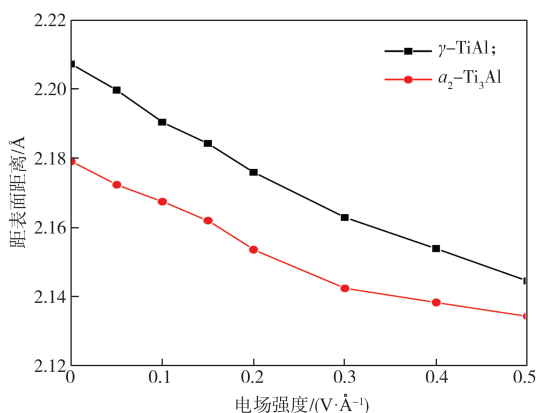
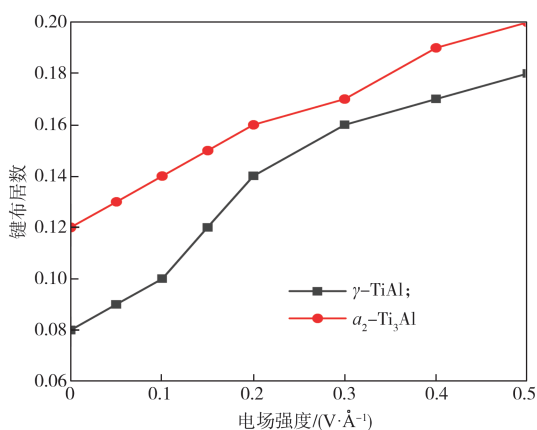
为了分析电场对双相TiAl合金中 γ -TiAl(111)以及 α_2 -Ti₃Al(0001)表面吸附行为的影响，分别在H₂O分子与 γ -TiAl(111)及 α_2 -Ti₃Al(0001)表面建立的吸附体系上，添加平行于Z方向的电场^[29](0.1~0.5 V/Å，见图2)。添加电场后H₂O分子分别与 γ -TiAl(111)及 α_2 -Ti₃Al(0001)表面的吸附能、表面距离、键布居数、电子转移及生成的角度等吸附行为参数信息如图7所示。

由图7a可知，随着电场增强，H₂O分子分别与 γ -TiAl(111)和 α_2 -Ti₃Al(0001)表面之间的吸附能几乎平行下降，趋于负值，说明添加电场后体系均发生放热反应，且越来越剧烈。由图7b可知，随着电场增强，H₂O分子与两表面的距离越来越小，两曲线逐渐靠近，说明添加电场后H₂O分子与TiAl合金发生吸附作用越强，并减小了H₂O分子与两相反应的差异。由图7c可知，随着电场增强，H₂O分子分别与 γ -TiAl(111)和 α_2 -Ti₃Al(0001)表面的键布居数以较快速度上升，表明H₂O分子中的O和TiAl合金中的Ti元素的共价键越来越强。但随着电场增强，H₂O分子中的O与 α_2 -Ti₃Al中的Ti共价键强度大于H₂O分子中的O与 γ -TiAl中的Ti的共价键，表明在电场作用下，H₂O分子与 α_2 -Ti₃Al相互作用更强，在开路状态下H₂O分子与 α_2 -Ti₃Al相更容易生成氧化物，发生钝化。由图7d可知，随着电场增强，H₂O分子中电荷数逐渐增加，说明此时H₂O分子失去电子越来越多，转移到TiAl合金表面的电子也越来越多；且随着电场增强，H₂O分子中的电子转移到 α_2 -Ti₃Al(0001)表面的更多，再一次说明，H₂O分子

与 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 相的吸附反应更强。由图 7e 可知, 随着电场增强, H_2O 分子与 TiAl 合金表面形成的夹角增大, 最后稳定在 90° 。在夹角达到 90° 之前, H_2O 分子与 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面形成的夹角总是大于 H_2O 分子与 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 表面形成的夹角, 再次说明 H_2O 分子与 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 的吸附反应更强。



a) 吸附能

b) H_2O 分子距表面距离

c) 键布居数

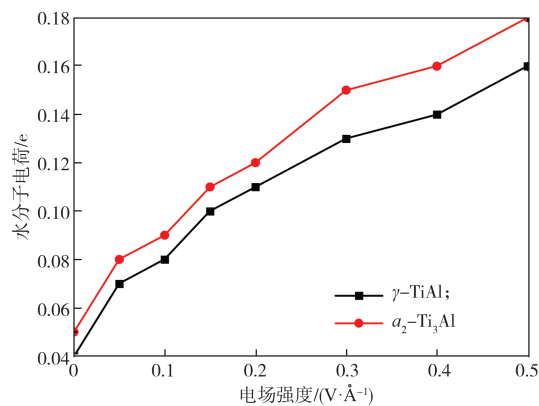
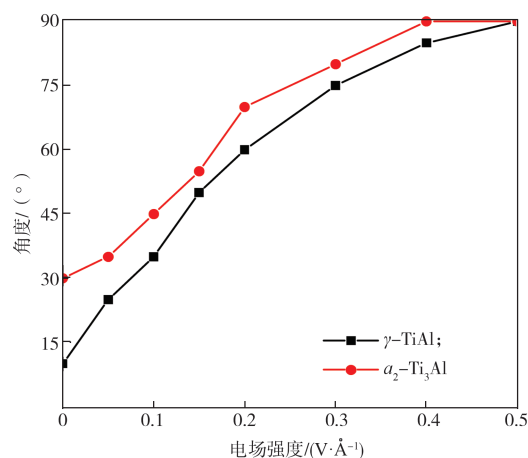
d) H_2O 分子电荷数e) H_2O 分子与 TiAl 表面夹角

图 7 H_2O 分子在 $\gamma\text{-TiAl}$ (111) 和 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) 表面吸附行为参数随电场强度的变化曲线

Fig. 7 The adsorption behavior of H_2O molecules on $\gamma\text{-TiAl}$ (111) and $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ (0001) surfaces varying with the electric field intensity

为了验证上述计算结果的准确性, 在由 SAS SP-150/20A 型电化学工作站和三电极 (裸露面积约 0.25 cm^2 的合金为工作电极; 4 cm^2 的 Pt 片为对电极; 饱和甘汞电极为参比电极) 组成的电化学测试系统平台做线性极化曲线, 电压扫描区间为开路电位 $\sim 4\text{ V}$, 扫描速率为 20 mV/s ^[30]。此处工作电极为 Ti-50Al-2Cr-2Nb 和 Ti-30Al-2Cr-2Nb 合金, 分别代替单相 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金和单相 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 合金, 测试结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 单相 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 合金的开路电位和钝化电位均比单相 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金的高, 说明 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 合金更容易生成氧化物发生钝化。由于钝化膜的机械阻隔作用, $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 合金的电流密度比单相 $\gamma\text{-TiAl}$ 合金的低, 直到两者均达到钝化, 电流密度趋于相等; 随着

电位的进一步增加, γ -TiAl 合金的电流密度又再次超过 α_2 -Ti₃Al 合金的电流密度。极化曲线揭示的结果与第一性原理计算的结果完全吻合, 证明了计算结果的可靠性。

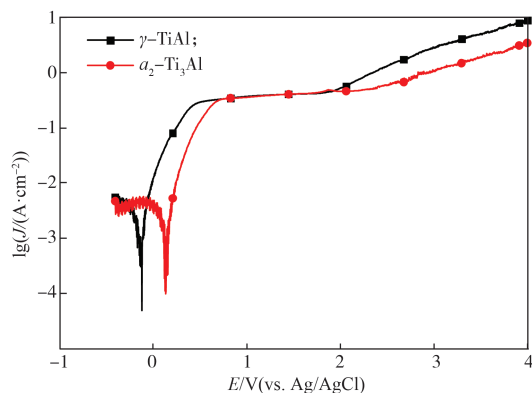


图 8 单相 γ -TiAl 合金和单相 α_2 -Ti₃Al 合金的阳极极化曲线

Fig. 8 Anodic polarization curves of single-phase γ -TiAl alloy and single-phase α_2 -Ti₃Al alloy

4 结论

本文通过第一性原理探究 H₂O 分子与双相 TiAl 合金中的 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相的吸附行为及电场对吸附行为的影响, 并采用电化学测试验证计算结果的准确性, 得出以下主要结论:

1) H₂O 分子在 α_2 -Ti₃Al (0001) 表面上的 top Ti 位点发生稳定吸附, 由 H₂O 分子中 O 的 p 轨道和 Ti 中的 p、d 轨道杂化引起吸附行为;

2) 电场改变了 H₂O 分子与 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 双相 TiAl 合金的吸附强度、表面距离、mulliken 键布居数、电荷数及吸附角度, H₂O 分子与 α_2 -Ti₃Al 相更容易生成稳定的 O—Ti 共价键;

3) 单相 γ -TiAl 和单相 α_2 -Ti₃Al 合金的极化曲线证实相同电解液中 α_2 -Ti₃Al 相更容易发生氧化生成钝化膜。

参考文献:

[1] SHIN S J, KIM D H, BAE G, et al. On the Importance of the Electric Double Layer Structure in Aqueous Electrocatalysis[J]. Nature Communications, 2022, 13: 174.
[2] LE J B, CHENG J. Modeling Electrochemical Interfaces

from Ab Initio Molecular Dynamics: Water Adsorption on Metal Surfaces at Potential of Zero Charge[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2020, 19: 129–136.
[3] LE J B, CHENG J. Modeling Electrified Metal/Water Interfaces from Ab Initio Molecular Dynamics: Structure and Helmholtz Capacitance[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2021, 27: 100693.
[4] LE J B, FAN Q Y, LI J Q, et al. Molecular Origin of Negative Component of Helmholtz Capacitance at Electrified Pt(111)/Water Interface[J]. Science Advances, 2020, 6(41): 1219.
[5] RUIZ-LOPEZ M F, FRANCISCO J S, MARTINS-COSTA M T C, et al. Molecular Reactions at Aqueous Interfaces[J]. Nature Reviews Chemistry, 2020, 4(9): 459–475.
[6] BOUZID A, PASQUARELLO A. Atomic-Scale Modelling of Electrochemical Interfaces Through Constant Fermi Level Molecular Dynamics[J]. Atomic-Scale Modelling of Electrochemical Systems, 2021: 221–240.
[7] MELANDER M M, LAURILA T T, LAASONEN K. Atomic-Scale Modelling of Electrochemical Systems[M]/LE J B, YANG X H, ZHUANG Y B, et al. Ab Initio Modeling of Electrochemical Interfaces and Determination of Electrode Potentials. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2021: 173–200.
[8] XING H R, HU P, LI S L, et al. Adsorption and Diffusion of Oxygen on Metal Surfaces Studied by First-Principle Study: A Review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 62: 180–194.
[9] BURASCHI M, SANSOTTA S, ZAHN D. Polarization Effects in Dynamic Interfaces of Platinum Electrodes and Ionic Liquid Phases: A Molecular Dynamics Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(3): 2002–2007.
[10] KNIJFF L, JIA M, ZHANG C. Electric Double Layer at the Metal-Oxide/Electrolyte Interface[M]/Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces. Amsterdam: Elsevier, 2024: 567–575.
[11] LI J Q, SUN Y, CHENG J. Theoretical Investigation on Water Adsorption Conformations at Aqueous Anatase TiO₂/Water Interfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(2): 943–952.
[12] LI L, LIU Y P, LE J B, et al. Unraveling Molecular Structures and Ion Effects of Electric Double Layers at Metal Water Interfaces[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(2): 100759.
[13] JIAN Y X, HUANG Z F, XING J D, et al. Phase Stability, Mechanical Properties and Electronic

- Structures of TiAl Binary Compounds by First Principles Calculations[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 221: 311–321.
- [14] ZHU S L, YANG Y X, ZHANG Z F, et al. Density Functional Theory Study of Adsorption of H₂O on γ -U(110) Surface[J]. *Indian Journal of Physics*, 2023, 97(8): 2297–2306.
- [15] 陈 荐, 李 超, 任延杰, 等. H₂O 在 Cu(111) 表面吸附和解离的第一性原理 [J]. *长沙理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 14(2): 92–97.
CHEN Jian, LI Chao, REN Yanjie, et al. First-Principles Study of Adsorption and Dissociation of H₂O on Cu(111) Surface[J]. *Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science)*, 2017, 14(2): 92–97.
- [16] BELLAROSA L, GARCÍA-MUELAS R, REVILLA-LÓPEZ G, et al. Diversity at the Water-Metal Interface: Metal, Water Thickness, and Confinement Effects[J]. *ACS Central Science*, 2016, 2(2): 109–116.
- [17] WANG Y H, ZHENG S S, YANG W M, et al. In Situ Raman Spectroscopy Reveals the Structure and Dissociation of Interfacial Water[J]. *Nature*, 2021, 600(7887): 81–85.
- [18] DEY S R, BOUZY E, HAZOTTE A. Intragranular Nucleation Sites of Massive γ Grains in a TiAl-Based Alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(4): 365–368.
- [19] KOIZUMI Y, SUGIHARA A, TSUCHIYA H, et al. Selective Dissolution of Nanolamellar Ti-41 At.% Al Alloy Single Crystals[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(8): 2876–2886.
- [20] WEI Y, ZHANG Y, LU G H, et al. Effects of Transition Metals in a Binary-Phase TiAl-Ti₃Al Alloy: From Site Occupancy, Interfacial Energetics to Mechanical Properties[J]. *Intermetallics*, 2012, 31: 105–113.
- [21] 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[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [22] SANTRA B, MICHAELIDES A, FUCHS M, et al. On the Accuracy of Density-Functional Theory Exchange-Correlation Functionals for H Bonds in Small Water Clusters. II. the Water Hexamer and van Der Waals Interactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(19): 194111.
- [23] ZGHAL S, NAKA S, COURET A. A Quantitative Tem Analysis of the Lamellar Microstructure in TiAl Based Alloys[J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(7): 3005–3015.
- [24] SONG Y, DAI J H, YANG R. Mechanism of Oxygen Adsorption on Surfaces of γ -TiAl[J]. *Surface Science*, 2012, 606(9/10): 852–857.
- [25] 赵 巍, 汪家道, 刘峰斌, 等. H₂O 分子在 Fe(100), Fe(110), Fe(111) 表面吸附的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58(5): 3352–3358.
ZHAO Wei, WANG Jiadao, LIU Fengbin, et al. First Principles Study of H₂O Molecule Adsorption on Fe(100), Fe(110) and Fe(111) Surfaces[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, 58(5): 3352–3358.
- [26] 冯 晶, 肖 冰, 陈敬超, 等. 第一原理计算 α -Al₂O₃ 电子态密度性质分析 [J]. *昆明理工大学学报(理工版)*, 2006, 31(4): 18–22.
FENG Jing, XIAO Bing, CHEN Jingchao, et al. Research on Band Structure and DOS of Sapphire by “ab-Initial” Methods Based on DFT[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)*, 2006, 31(4): 18–22.
- [27] 秦 娟, 郭 平, 赵建飞, 等. CH₄、H₂O 在 CaCO₃(010) 表面吸附的第一性原理研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36(1): 165–172.
QIN Juan, GUO Ping, ZHAO Jianfei, et al. First-Principles Calculation of Adsorption for Methane and Water on CaCO₃(010) Surface[J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2019, 36(1): 165–172.
- [28] 赵新新, 宓一鸣. Cu(001) 表面 CO 吸附单层结构和电子态的第一性原理研究 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(1): 127–132.
ZHAO Xinxin, MI Yiming. First-Principle Calculations on the Atomic Geometry and Electronic States of CO Monolayer on Cu(001) Surface[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2008, 24(1): 127–132.
- [29] 闪静祎, 王军凯, 黄珍霞, 等. 外电场对水在 CaO(100) 表面吸附的第一性原理计算 [J]. *耐火材料*, 2021, 55(1): 44–50.
SHAN Jingyi, WANG Junkai, HUANG Zhenxia, et al. First-Principle Calculation of Water Adsorption on CaO(100) Face Under External Electric Field[J]. *Refractories*, 2021, 55(1): 44–50.
- [30] 罗志坚, 张显苗, 胡纯蓉, 等. Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金高电位腐蚀行为 [J]. *包装学报*, 2021, 13(1): 32–40.
LUO Zhijian, ZHANG Xianmiao, HU Chunrong, et al. Corrosion Behavior of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy with High Potential[J]. *Packaging Journal*, 2021, 13(1): 32–40.

(责任编辑: 李玉华)

(下转第 60 页)