



Quantum Chemistry Research on Zinc Electrodeposition in KCl Solution

Zhiliang Chen

Chongqing Chang'an Industry (Group) Co., Ltd., Chongqing, China

Email: Chenzhiliang1929@163.com

How to cite this paper: Chen, Z.L. (2023) Quantum Chemistry Research on Zinc Electrodeposition in KCl Solution. *Open Access Library Journal*, 10: e9762. <https://doi.org/10.4236/oalib.1109762>

Received: January 14, 2023

Accepted: March 28, 2023

Published: March 31, 2023

Copyright © 2023 by author(s) and Open Access Library Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Employing ub3lyp/6-311+(3df, 2p) method in gaussian 09 Software, first do research on zinc electrodeposition in KCl solution. The result has shown that at the electrode surface when electrodepositing, the HOMO of Zn atom is much lower for the impact of k^+ (the cathode adsorbs the positive ions and repels negative ions in polarization process), also the LUMO of $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ is much lower for the impact of k^+ , and this makes Zn^{2+} is easier to get electrons. So KCl can increase $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ electrodepositing speed. When the distance from k^+ to Zn^{2+} is at the range of 3.5 - 4.5 angstrom, the value of LUMO(Zn^{2+})-HOMO(Zn) (Zn^{2+} and Zn at the same location) is the highest, and is much higher than the value of LUMO(Zn^{2+})-HOMO(Zn) without KCl in water solution. And this makes Zn atoms more stable and moving freely on the electrode surface, making electroplating layer more smooth and flat. When the electroplating additive O-Chlorobenzaldehyde is absorbed on Zn atoms, accumulating within 3 - 5 angstrom from electroplating surface, the energy of the system formed by Zn and O-Chlorobenzaldehyde decreases, the HOMO of Zn atom and the LUMO of Zn^{2+} also decrease. The HOMO of Zn atom decreases more, the value of LUMO(Zn^{2+})-HOMO(Zn) (Zn^{2+} and Zn at the same location) is higher than the value of LUMO(Zn^{2+})-HOMO(Zn) without O-Chlorobenzaldehyde. This makes the Zn atoms more stable and move freely on the electrode surface, and helps to form a smooth and flat electroplating surface. However, if o-chlorobenzaldehyde is directly adsorbed on the electrode surface, it means o-chlorobenzaldehyde and Zn on the same surface, the HOMO energy of the nearby Zn atom may be decreased, or may be increased; that is, it is possible for o-chlorobenzaldehyde to stabilize or destabilize the Zn atoms. Therefore, the direct adsorption of o-chlorobenzaldehyde on the electrode is not as effective as the enrichment in the range of 3 - 5 angstroms from the electrode surface. The stabilizing effect on Zn atom is by the whole O-chlorobenzaldehyde molecule. A large number of electroplating additives contain O and N, which may be related to their stabilizing effect on the atoms

formed by electrodeposition. The KCl and electroplating additives are substances other than Reactants and products in chemical reaction, their action principle is that intermolecular force by KCl and electroplating additives can affect the HOMO and LUMO of reactants and products, so can affect electron transfer rate and process. This principal is similar to catalysts, so can be applied to select catalysts of chemical reaction. Some molecules may increase the HOMO energy of the molecular which gets electron and reduce the LUMO energy of the molecular which give electron. Such molecules can increase electrons transfer rate to the product orbital and speed up chemical reaction. Such molecules have catalytic effect. Therefore, the catalysts for chemical reactions can be preliminarily selected by calculating and analyzing the catalytic properties of molecules. And the corrosion inhibitor increases the LUMO energy of the molecular which gets electron and reduces the HOMO energy of the molecular which give electron. Also the polarization process when electroplating is researched. When Zn^{2+} approaching to the electrode surface, Zn^{2+} interacts with atom, atom cluster on electrode surface and interacts with metal surface, the LUMO energy of Zn^{2+} which gets electrons rises, and the HOMO energy of atom, atom cluster on electrode surface and metal surface which give electrons decreases, these two aspects of reason cause electroplating more difficult, we must give higher voltage when electroplating.

Subject Areas

Quantum Chemistry and Electrochemistry

Keywords

Electrodeposition, Chloridesolution, Quantum Chemistry, Electrochemistry, Gaussian09, Polarization Process, O-Chlorobenzaldehyde, HOMO, LUMO

1. 引言

电沉积锌镀层是工业上广泛应用的阳极性镀层。这种镀层腐蚀发生时，牺牲镀层锌阳极而基体不会受到影响。电沉积时，主盐、导电盐与添加剂一般必不可少。氯化钾是氯化物电镀体系广泛应用的导电盐类，其作用一般认为是增加电沉积过程的导电性等[1] [2]。氯化物镀锌常用的添加剂有苯叉苯酮及邻-氯苯甲醛等[1]。对于电镀添加剂，目前研究较多的一般是加入某种添加剂，获取光滑平整的镀层，对于添加剂作用机理通常未深入研究；即使研究，也基本上是对添加剂本身研究，未从添加剂引起沉积过程中电沉积离子及形成的原子能级变化角度进行研究[3] [4]。还有一些采用量子化学方法对于电沉积的研究，这些研究绝大多数都是研究添加剂一类物质，在电极表面，尤其是活性点的吸附，由此对电沉积的影响[5] [6]。

电沉积过程的本质是电子转移过程，电子转移过程与离子的 LUMO 能级与原子的 HOMO 能级密切相关，一些不参加反应的物质，通过影响反应物或产物的 HOMO 与 LUMO 能级，对化学反应过程和速度产生影响。Plieth W [7]

等指出, 电极通过隧道效应向电极表面离子转移电子形成吸附原子, 吸附原子在电极表面自由运动扩散, 当运动到扭结点就结合进了镀层。这种电子隧道转移与提供电子一方的 HOMO (电子最高占据轨道, 下同)能级及接受电子一方的 LUMO (最低空轨道, 下同)能级密切相关。供电子方 HOMO 电子能量大于或等于接收电子方 LUMO 轨道能级能量的情况下, 才可能发生电子隧道转移, 也就是电子从能量高处向低处隧道转移[8], Marcus [9] [10] [11] [12] [13]等研究了在电子能量高于接受电子能级的情况下发生的隧道转移效应, 揭示了电子能量与分子间相互作用势能之间的转化关系。

目前量子化学已经能够比较准确地计算原子及其电子能级能量, 也能够比较准确计算电极表面其他分子或离子对于沉积离子及形成原子的 HOMO 能级与 LUMO 能级影响, 也就是能够比较准确地计算 KCl 等盐类离子及添加剂等对于沉积离子及形成原子的 HOMO 能级与离子 LUMO 能级产生的影响。因此能够研究 KCl 等盐类离子及添加剂对电子隧道跃迁转移过程的影响, 从而能够很好地研究 KCl 等盐类离子及添加剂对于电沉积过程的影响。

本作者前阶段采用 ub3lyp/6-311+G(3df)方法, 计算原子或离子的电离能, 表明与文献值能较好吻合[14]。通过对锌铁合金沉积前后锌铁离子与原子的 HOMO 及 LUMO 能级研究, 成功解释了电沉积锌铁合金过程中存在的异常共沉积现象[14]。

本研究正是在本作者前阶段研究及其他前人研究的基础上, 通过计算电极表面原子与离子的 HOMO、LUMO 能级, 进行电子转移研究; 通过计算电极表面 KCl 及添加剂邻 - 氯苯甲醛对于 Zn^{2+} 与 Zn 原子的 HOMO、LUMO 能级影响, 研究 KCl 及添加剂邻 - 氯苯甲醛对电沉积锌过程中电子转移的影响, 探讨其影响的本质原因, 从而解释各种实验现象, 掌握导电盐 KCl 的作用原理、添加剂作用原理等, 以达到最终通过计算选择导电盐与电镀添加剂等进行研究或生产应用的目的。同时通过 Zn^{2+} (ZnCl₂)接近电极表面过程中, 其本身 LUMO 能级的变化, 以及引起电极表面原子、原子团及表面 HOMO 能级的变化, 对电沉积过程中极化产生的原因进行研究。

2. 研究方法

采用 GAUSSIAN 09 软件计算, 对于导电盐 KCl 的作用, 采用 ub3lyp/6-311+G(3df)方法, 根据本作者前期研究[14], 这种方法与实验值结合较好。这种开壳层的密度泛函方法, 内层由 6 个 GTO 模拟一个电子轨道, 外层由 3 个 GTO 组合 + 1GTO + 1GTO 模拟一个电子轨道, 外加一个极化函数和由 3df 决定的弥散函数。采用该法计算原子与离子的 HOMO 与 LUMO 能级, 电子隧道跃迁时, 电子跃迁出的轨道能量必然高于或等于接受电子的轨道能量, 跃迁出的电子能量(HOMO)越高, 接受电子轨道(LUMO)能量越低, 则电子转移越容易发生, 电沉积反应速度越快。在电极表面的计算, 电场强度设置为软件能够模拟的最小电场强度 0.0001 au, GAUSSIAN 09 电场强度设置比实际应用大得多, 因此该种设置能够体现出电场强度对电沉积过程的影响。涉及 Fe 元素计算, 多重度设置为 5, 其他多重度设置均为 1, 这样计算的能量最低。

对于添加剂邻 - 氯苯甲醛与电极表面 Zn 原子的研究, 采用

6-311++G(3df, 2p)计算含 H 的添加剂, 比较计算获取结构数据与文献值数据, 确认该方法的准确性后再进行添加剂与锌的作用研究。6-311++G(3df, 2p)与 ub3lyp/6-311+G(3df)是同一方法, 前者规定了 H 的计算波函数。

GAUSSIAN 09 软件计算溶液的情况不适用于计算多个分子相互作用的情况, 所以将多个分子作为一个分子体系进行计算, 分析比较各单个分子的 HOMO 与 LUMO 能级与计算出体系的 HOMO 与 LUMO 能级值, 同时分析计算体系 HOMO 与 LUMO 分子轨道成分构成, 最终从计算体系获取电沉积反应的反应物(Zn^{2+})与生成物(Zn)的 HOMO 与 LUMO 能级值。

3. 研究结果

3.1. 电沉积过程中氯化钾作用的研究

溶液中 KCl 对电极表面 Zn 原子稳定性的影响

当电沉积发生时, 电极表面发生反应: $Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$, 而 K^+ 则吸附在电极表面。 Zn^{2+} 获取电子与 Zn 原子失去电子同时进行。 Zn^{2+} 获取电子的能力与 Zn 原子在电极表面稳定性是影响电沉积锌的重要因素。 K^+ 影响 Zn^{2+} 的最低空轨道能量(LUMO), 从而影响 Zn^{2+} 获取电子的能力; K^+ 影响 Zn 原子最高占据轨道能量(HOMO), 影响其失去电子的能力, 从而影响 Zn 原子在电极表面稳定性。Zn 原子稳定存在于电极表面, 其自由扩散, 有利于形成平整表面, 其失去电子能力降低, 逆向反应速度减小, 也就加快了沉积反应速度。

Zn 单独存在于电极表面的能量 + K^+ 单独存在于电极表面的能量约为 -2379.25 (hartree)。当两者共同存在于电极表面时, 其能量值如图 1, 图 1 中横坐标是 Zn 与 K^+ 的距离。可见大多数情况下体系的能量升高, 因此大多数情况下是一种不稳定的体系。Zn 单独存在于电极表面时 HOMO 能级为 -0.18490 (hartree)、LUMO 能级 0.01891 (hartree), K^+ 单独存在于电极表面 HOMO 能级 -0.72589 (hartree)、LUMO 能级 -0.01529 (hartree)。如果将 Zn 与 K^+ 分别作为单独的分子片计算其相互作用, 对于溶液这种环境, Gaussian09 软件无法处理。因此, 只有将 Zn 与 $K^+(KCl)$ 构成一种分子体系计算, 它们分别是分子体系的组成原子。以 $Zn+K^+$ 为例, 计算出的 HOMO 值如图 2, 其值与 Zn 原子接近, 同时其组成轨道也基本由 Zn 原子的电子轨道组成, 所以认为计算出的体系的 HOMO 能级就是 Zn 与 $K^+(KCl)$ 发生作用后 Zn 原子的 HOMO 能级。实际体系的 K^+ 为 KCl, 涉及到多个分子作用的计算, 涉及的计算模型如图 3、图 4。图 3 为 Zn 原子与 $K^+(KCl)$ 作用模型, 图 4 为 $ZnCl_2$ 与 $K^+(KCl)$ 作用模型。当研究 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 与 $K^+(KCl)$ 作用时, 计算体系的 LUMO (能量最低空轨道)与 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 的 LUMO 值接近, 轨道也基本由 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 分子构成, 所以计算体系的 LUMO 值即视为 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 的 LUMO 值。而 Zn 原子的 LUMO 能级与 Zn^{2+} 的 HOMO 能级没有研究意义, 故不作详细讨论。图 5~7 是根据模型 3 计算的结果, 其中曲线 1 K^+ 对应图 3(a), 2 K^+ 模型对应图 3(b), K^+-Cl^- 3.0、 K^+-Cl^- 3.5 对应图 3(c), K^+-Cl^- 3.0、 K^+-Cl^- 3.5 分别表示 K^+-Cl^- 距离为 3.0 埃和 3.5 埃。比较 KCl 分子在有电场与无电场作用下的计算结果表明, KCl 分子键长方向与电场方向平行(一致)的情况下能量最低。但电场并不能使溶液中 KCl 分子键长有较多增加, 无电场情况下, 水溶液中

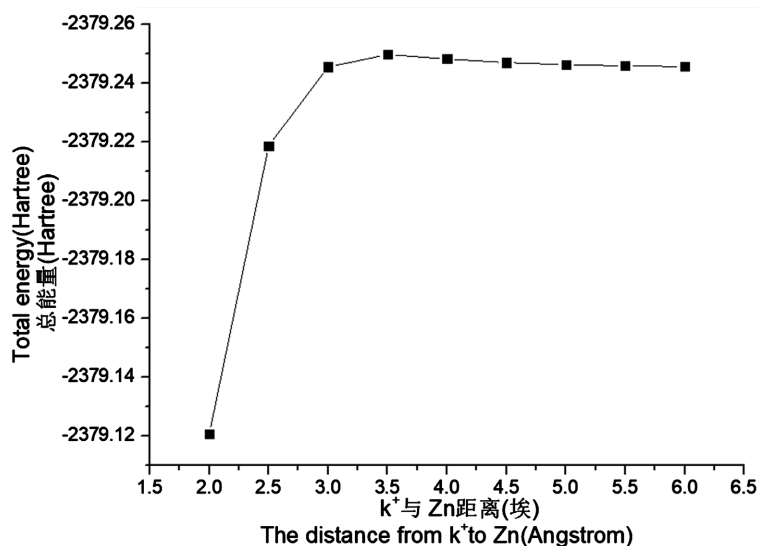


Figure 1. The energy of K⁺ + Zn on the electrode K⁺ surface (the multiplicity is 1)

图 1. 电极表面 K⁺ + Zn 体系的能量

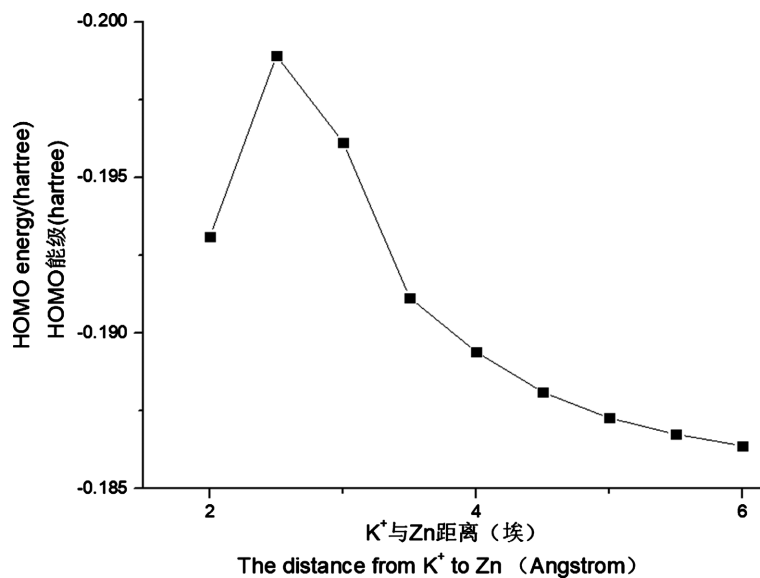


Figure 2. The HOMO energy of Zn atom on the electrode surface when exists (the multiplicity is 1)

图 2. 电极表面 K⁺ 存在情况下 Zn 原子的 HOMO 能级

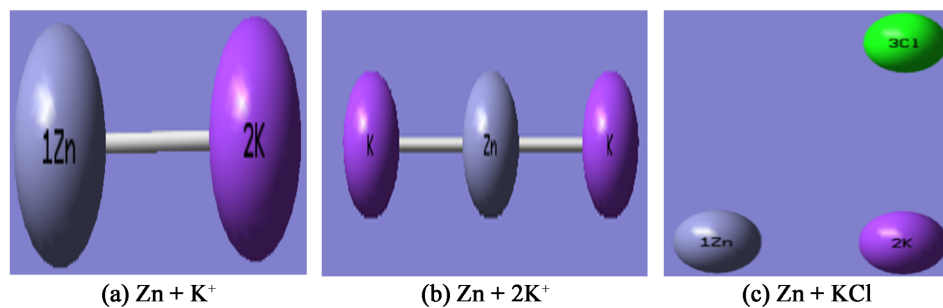


Figure 3. The computational model of Zn + K⁺ and Zn + nKCl

图 3. Zn 与不同数量 K⁺ 或 KCl 分子作用的计算模型

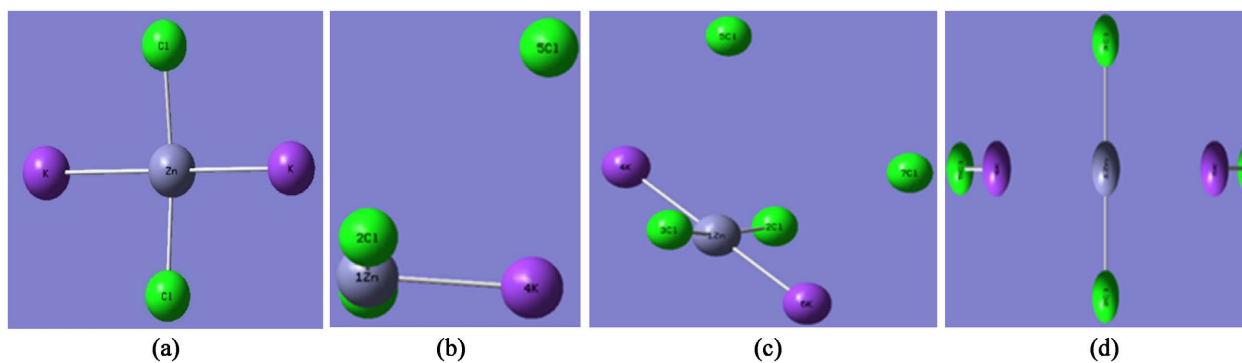


Figure 4. The computational model of $\text{ZnCl}_2 + n\text{KCl}$

图 4. ZnCl_2 与不同数量 KCl 分子作用的计算模型

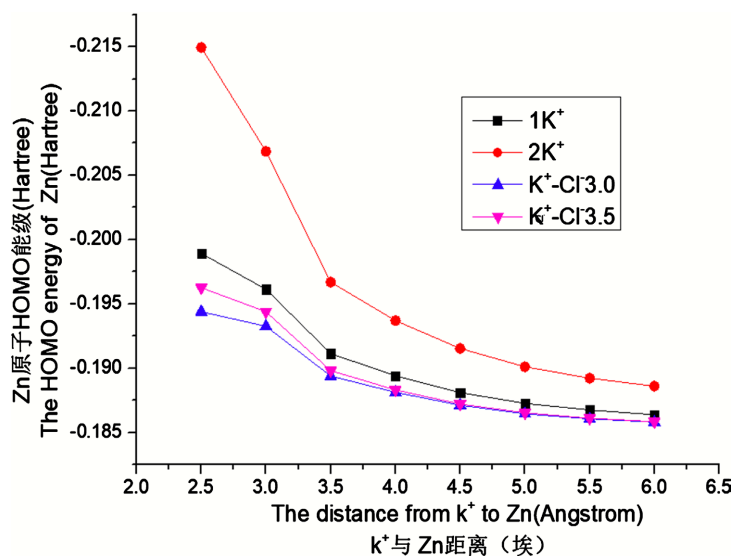


Figure 5. The influence on HOMO (Zn) by k^+ at various condition (the multiplicity is 1)

图 5. 不同情况下的 k^+ 对 Zn 原子 HOMO 能级影响

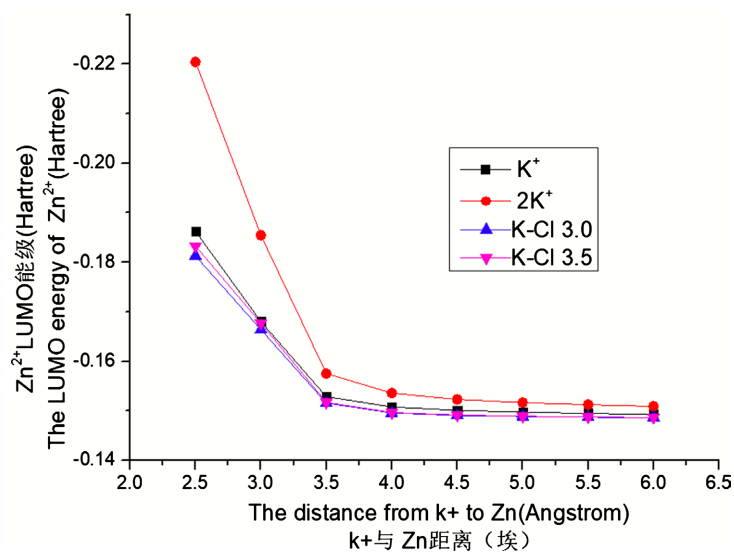


Figure 6. The influence on LUMO (Zn^{2+}) by k^+ at various condition (the multiplicity is 1)

图 6. 不同情况下的 k^+ 对 Zn^{2+} LUMO 能级影响

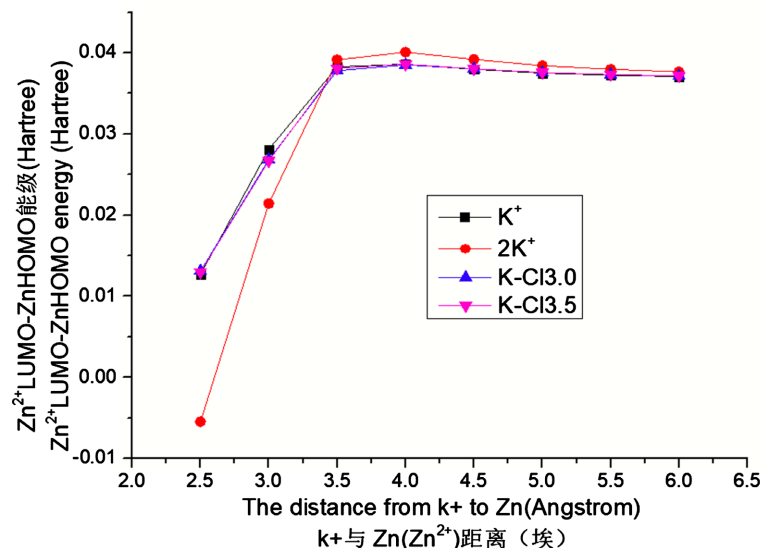


Figure 7. The influence on LUMO (Zn^{2+})-HOMO(Zn) by k^+ at various condition (the multiplicity is 1)

图 7. 不同情况下的 k^+ 对 LUMO (Zn^{2+})-HOMO(Zn) 能级影响

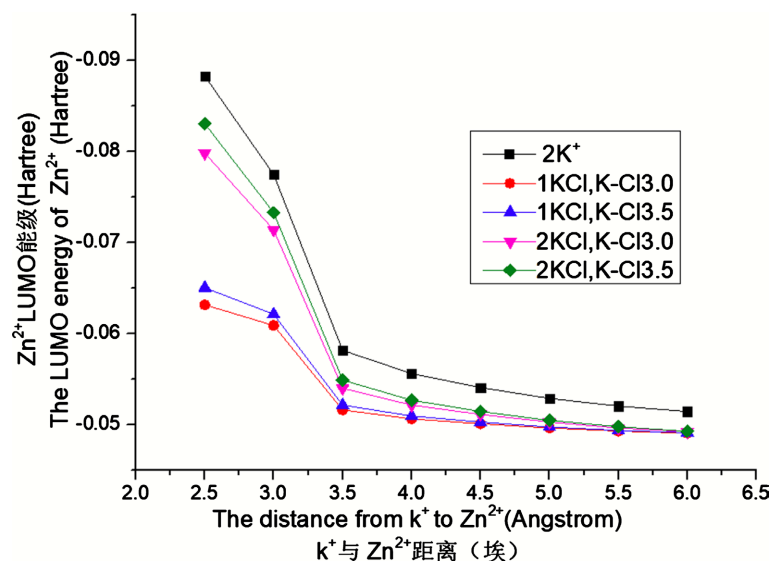


Figure 8. The influence on LUMO ($ZnCl_2$) by k^+ at various condition (the multiplicity is 1)

图 8. 不同情况下的 k^+ 对 $ZnCl_2$ LUMO 能级影响

KCl 分子键长(能量最低处)为 3.0345 埃, 而再施加电场, KCl 分子键长(能量最低处)为 3.0398 埃, 可见电场对于溶液中 KCl 分子键长影响并不明显。所以取 3.0 埃与 3.5 埃两个值计算, 方向垂直于电极表面, 与电场方向平行。从图 5 与图 6 可以看出, K^+ 离子使 Zn 原子的 HOMO 能级下降, 也使 Zn^{2+} 的 LUMO 能级下降。在 K^+ -Zn(Zn^{2+}) 距离大于 2.5 埃情况下(小于 Zn 的直径), 随着 K^+ 越靠近 Zn(Zn^{2+}), 对 Zn 原子 HOMO 能级降低越大, 对 Zn^{2+} LUMO 能级降低也越大。 $Zn(Zn^{2+})$ 附近 K^+ 增多, 对 Zn 原子 HOMO 能级降低越大, 对 Zn^{2+} LUMO 能级降低也越大。图 7 为 K^+ (KCl) 对处于相同位置的 Zn HOMO 与 Zn^{2+} LUMO 降低值的差, 这个指标可以说明 K^+ 不但促进 Zn^{2+} 获取电子, 还有利于 Zn 原

子稳定, 形成光滑平整镀层, 稍后将详细讨论。而实际体系的 Zn^{2+} 还以 ZnCl_2 形式存在, $\text{K}^+(\text{KCl})$ 也能使 ZnCl_2 中 Zn^{2+} 的 LUMO 降低, 其计算结果如图 8。图 8 模型如图 4 所示, 图 8 曲线 2K^+ 对应图 4 模型(a)、 1KCl K^+-Cl^- 3.0 与 1KCl K^+-Cl^- 3.5 对应图 4 模型(b), 2KCl K^+-Cl^- 3.0 与 2KCl K^+-Cl^- 3.5 对应图 4 模型(c)。(d)是(c)模型的最优构型, 也就是能量最低的构型。采用本文方法计算 ZnCl_2 在溶液中的最优构型: $\text{Zn}-\text{Cl}$ 键长 2.1815, $\text{Cl}-\text{Zn}-\text{Cl}$ 键角 169.2662。施加电场后, 键长与键角基本不发生变化, 但 Zn 会在电极表面, 两 Cl 原子均分在两侧且远离电极表面。否则若改变电场方向, 计算出的能量会增大。在实际电沉积过程中, ZnCl_2 的 Zn^{2+} 获取电子后, Cl^- 向远离电场的方向扩散, 构型处于变化之中, 所以这里对各种情况下的构型都进行计算。电场作用下, ZnCl_2 的 LUMO 能级为 -0.048661 (hartree), 由图 8 可以看出, ZnCl_2 由于受到 KCl 影响, 不同情况下其 LUMO 能级都有不同程度下降, 获取电子能力增强。

图 8 说明当电极表面为 ZnCl_2 时, 其受到不同情况下 $\text{K}^+(\text{KCl})$ 影响后, 其 LUMO 变化规律与 Zn^{2+} 完全相同, 当 ZnCl_2 与 2KCl 作用, 优化构型后其 HOMO 能级值为 -0.05284 (hartree), 其构型如图 4(d)。可见 Zn^{2+} 无论以怎样的形式存在, $\text{K}^+(\text{KCl})$ 都使其 LUMO 能级降低。

图 9 与图 10 为 Zn 与 1KCl 作用时的计算数据, 模型可参见图 3(c)。从图 9 可以看出, 随着 Cl^- 离子离开 K^+ 越远, 对 Zn 原子 HOMO 能级降低越大。同样对 Zn^{2+} LUMO 能级降低也越大(数据这里未列出), 单独的 K^+ 对 Zn 原子 HOMO 及 Zn^{2+} 的 LUMO 影响比 KCl 影响强。对 Zn 原子 HOMO 能级与 Zn^{2+} LUMO 能级降低越大, 也就是使 Zn 原子 HOMO 能级及 Zn^{2+} LUMO 能级降低更多, 从而使 Zn^{2+} 更容易获取电子, 加速 Zn^{2+} 在电极表面的沉积。

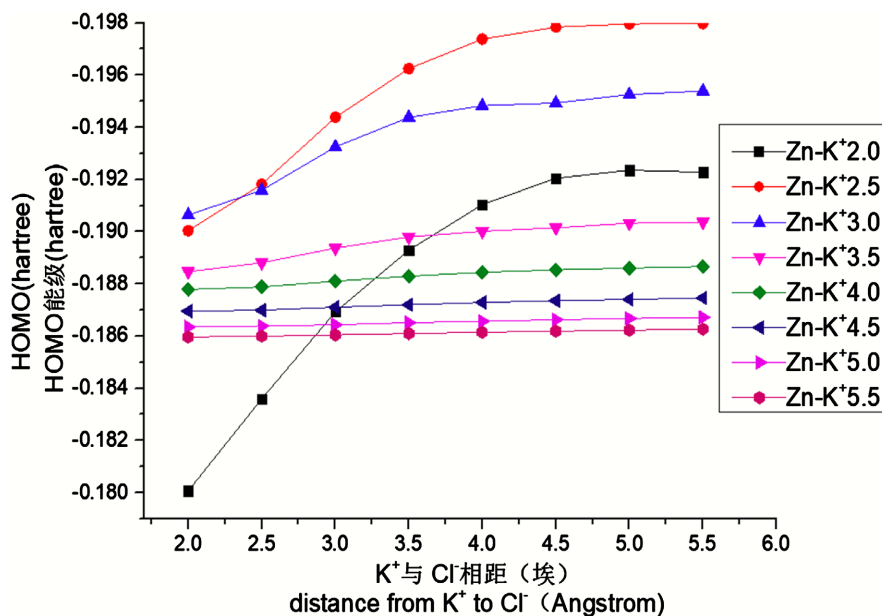


Figure 9. The HOMO energy of Zn atom on the electrode surface when 1KCl exists (the multiplicity is 1)

图 9. Zn 原子与 1KCl 分子作用时, Zn 原子 HOMO 能量

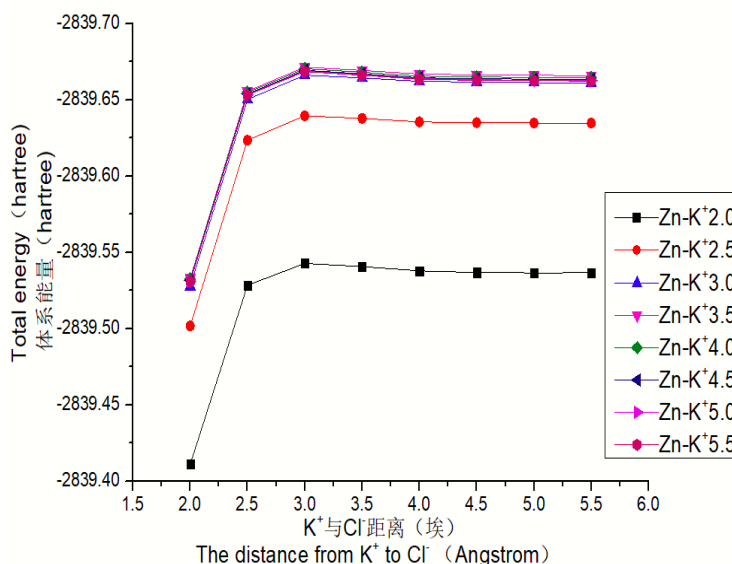


Figure 10. The energy of Zn + 1KCl on the electrode surface (the multiplicity is 1)
图 10. Zn 原子与 1KCl 分子作用体系能量

Zn²⁺在电极表面获取电子形成原子，原子并不一定能立刻结合进镀层，原因将在讨论部分结合相关文献阐述。电沉积形成的原子在电极表面自由扩散运动，当扩散到活性点则结合进镀层。自由扩散运动的原子容易再次失去电子，因此原子越不容易失去电子，越稳定，则越容易在电极表面自由扩散，有利于形成光滑平整的表面。原子的稳定性与原子的 HOMO 能级与离子的 LUMO 能级密切相关。原子 HOMO 能级相对于离子 LUMO 能级越低，则原子越稳定，越容易在电极表面自由扩散，效果越好。当 Zn 原子 HOMO 能级与 Zn²⁺LUMO 能级同时降低，则 Zn 原子失去电子的趋势需要通过 LUMO(Zn²⁺)-HOMO(Zn)的差值来衡量。当没有其他影响时，LUMO(Zn²⁺)-HOMO(Zn) = -0.14852 - (-0.18490) = 0.03638 (hartree)，与图 6 比较可见，在 K⁺-Zn(Zn²⁺)距离为 3.5~4.5 埃时，相同位置 LUMO(Zn²⁺)-HOMO(Zn)值最大，且大于 0.03638 (hartree)，则由于 K⁺的作用，使得 Zn 原子在电极表面不容易向 Zn²⁺转移电子，更加稳定，利于在电极表面自由扩散运动，形成光滑平整的镀层，这个浓度范围就是最佳浓度范围。而当 K⁺-Zn(Zn²⁺)距离小于 3.0 埃时(也就是 KCl 浓度太高时)，虽然 KCl 有利于 Zn²⁺获取电子，却不利于 Zn 原子稳定，不利于形成光滑平整镀层。而当 K⁺-Zn(Zn²⁺)距离太大，也就是 KCl 浓度太低时，则不能达到最佳效果。

3.2. 电沉积极化过程中电压升高原因的研究

根据 3.1 节研究，Zn²⁺的 LUMO 能级比 ZnCl₂的 LUMO 能级低得多，所以无论是 Cl⁻离开电极表面 K⁺越远，还是 Cl⁻离开电极表面 Zn²⁺越远，Zn²⁺的 LUMO 能级都会降低，获取电子能力增强，不会导致沉积电压增高，也就是不会导致极化产生。

电沉积过程中，除了负离子离开电极表面外，Zn²⁺还与电极表面、电极表面原子及结核接近。先考察单个 Zn²⁺与单个 Fe 与单个 Zn 原子作用的情况。

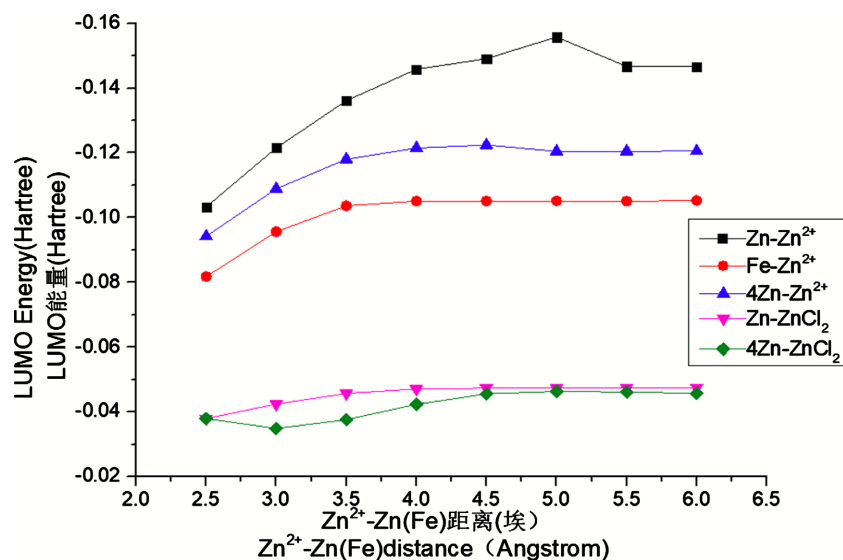


Figure 11. The LUMO energy of Zn^{2+} affected by Zn, Fe and 4Zn on electrode surface when Zn^{2+} approaching the electrode (the multiplicity of Fe is 5, the other is 1)

图 11. Zn^{2+} 接近电极过程(极化过程)中电极表面 Zn、Fe 及 4Zn 的 LUMO 能级变化

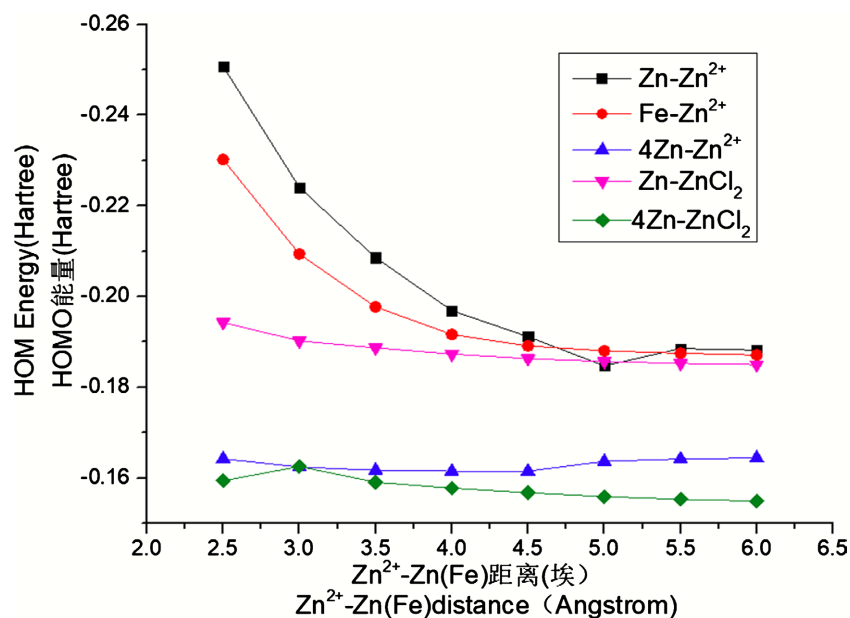


Figure 12. The HOMO energy change when Zn^{2+} approaching the electrode (the multiplicity of Fe is 5, the other is 1)

图 12. Zn^{2+} 接近电极过程(极化过程)中其 HOMO 能级变化

如图 11 和图 12 中的曲线 Zn-Zn^{2+} 与 Fe-Zn^{2+} , 可以看出, 当 Zn^{2+} 与 Zn 原子接近, 会导致 Zn^{2+} LUMO 能级增高, 而 Zn 的 HOMO 能级降低, 这两方面的原因都会导致 Zn^{2+} 获取电子更加困难, 必须施加更高的电压, 增高供电子一方(这里就是 Zn 原子)的 HOMO 电子能级, 才能使 Zn^{2+} 获取电子。同样, 当单个 Zn^{2+} 与 Fe 接近, Zn^{2+} LUMO 能级增高, 而 Fe 的 HOMO 能级降低, 会得出相同结论。

根据文献[14]研究, 4 个 Zn 原子能够形成稳定的核, 该核的 HOMO 能

级为 -0.15341 hartree, 当该核与 Zn^{2+} 接近时, 电子能级变化如图 11 与图 12 中的 $4\text{Zn}-\text{Zn}^{2+}$ 曲线(4Zn 结核与单个 Zn^{2+} 作用)和 $4\text{Zn}-\text{ZnCl}_2$ 曲线(4Zn 结核与 ZnCl_2 作用)。可见 4Zn 结核的 HOMO 电子能级比单个 Zn 还高, 会导致表面带负电, 此处不详细讨论。 $4\text{Zn}-\text{Zn}^{2+}$ 曲线的 HOMO 能级都小于 -0.16 hartree, 可见 Zn^{2+} 使 4Zn 核的 HOMO 能级降低, 而 Zn^{2+} 的 LUMO 能级增高更多。这两方面原因都使 Zn^{2+} 获取电子更加困难, 必须施加更高的电压, 才能使 Zn^{2+} 沉积为 Zn 原子。在多分子体系计算中, 位置设置至关重要, 分子相互间距离以那个分子为准, 细微的差异都会导致计算值的差异, 这也是采用本文对照研究应当注意的。但只要以相同的参照进行计算和比较, 就会得出相同的结论。

根据图 11 与图 12, 单个 Zn 或 Fe 原子随着与 Zn^{2+} 距离的变化, Zn 或 Fe 的 HOMO 能级与 Zn^{2+} 的 LUMO 能级随距离变化较大, 与 4Zn 核作用时, 4Zn 核的 HOMO 能级及 Zn^{2+} 则随距离变化相对较平缓。

电沉积过程中绝大多数情况下, 电极都是金属电极, 由大量的金属原子构成。这种大量金属的计算, Gaussian09 通常比较困难, 其对 Zn^{2+} LUMO 能级的影响, 以及本身 HOMO 能级受到的影响无法准确计算。但我们根据 4 个 Zn 的结核(4Zn)比单个 Zn 影响更强烈的情况, 可以肯定地预测, 金属电极使 Zn^{2+} LUMO 能级更大程度增高, 增加获取电子的难度, 这就是电沉积过程中极化产生的原因。也就是获取电子的 Zn^{2+} 与供电子的原子系统相互电子作用, 得电子方 Zn^{2+} 能级升高, 失电子方电子能级降低, 使得电子转移更加困难, 产生极化作用。

图 11 与图 12 计算中, 都采用同一氯化物构型。电子的反应比原子运动快得多, 因此具有一定的合理性。但当氯化物接近电极表面很近时, 对 Cl^- 排斥作用强烈, 极化作用的机制更与单独的 Zn^{2+} 作用机制类似, 也就是越接近电极表面, Zn^{2+} 与供电子方的电子相互作用越强烈, 电子隧道转移更加困难, 产生极化作用。只有升高电压, 使供电子方的电子能级升高, 才能发生电子转移。所以图 11 与图 12 中含氯化物曲线, 在靠近电极表面处与实际情况可能有所差别, 实际情况应该是电子相互作用更加强烈, 产生极化作用。

3.3. 电沉积锌添加剂邻氯苯甲醛的研究

采用 `ub3lyp/6-311++g(3df, 2p) scrf = (solvent = water) pop = regular opt` 优化构型, 计算甲醇的 C-O 键长为 1.43, 而苯酚的 C-O 键长为 1.37, 计算出苯酚 O 原子的孤对电子参与苯的作用。计算出苯的 C-C 键为 1.39~1.40, C-H 键长为 1.08~1.09, 与文献值常见有机共价键数值非常接近[15]。如不考虑电场作用, 优化后邻-氯苯甲醛键长数据也与有机共价键数值非常接近[15], 说明这种方法能够比较准确地对有机化合物邻-氯苯甲醛进行计算。而对 Zn 原子的计算, 文献[14]已表明其与实验值符合较好。因此, 首先将电场设置为 `field = z-1`, 优化邻-氯苯甲醛结构, 构置其在坐标系中的位置见表 1, 编号与图 13 对应, 邻-氯苯甲醛基本在 x-y 轴平面, 与电场方向垂直。然后将 Zn 原子置于坐标系的不同位置, 计算 Zn 原子处于各种位置的情况下, 其 HOMO 能级受到的邻-氯苯甲醛的影响。研究显示, Zn 原子对于邻-氯苯甲醛的键

长等影响极小, 只在个别位置(当 Zn 靠近苯一侧时), 对 C-Cl 有极微小的影响, 这种影响仅相当于 C-Cl 本身键长的万分之 5 左右, 这里忽略这种影响, 不一一列出各计算模型中邻 - 氯苯甲醛的位置。因此在后面图所列计算数据中, 只列出 Zn 原子在坐标系中的位置, 邻 - 氯苯甲醛的位置都采用表 1 数据。计算 Zn 原子处于不同位置时 Zn 的 HOMO 能级、Zn²⁺的 LUMO 能级以及与邻 - 氯苯甲醛作用体系的总能量值, 研究邻 - 氯苯甲醛对于 Zn 的 HOMO 能级、Zn²⁺的 LUMO 能级的影响, 以及随 Zn 与 Zn²⁺位置变化, 体系的稳定性情况。显然, Zn 原子不可能在邻 - 氯苯甲醛表面, 而只能在电极表面, 邻氯苯甲醛吸附在锌原子上。或者锌原子在邻 - 氯苯甲醛周围这些地方。而 Zn²⁺

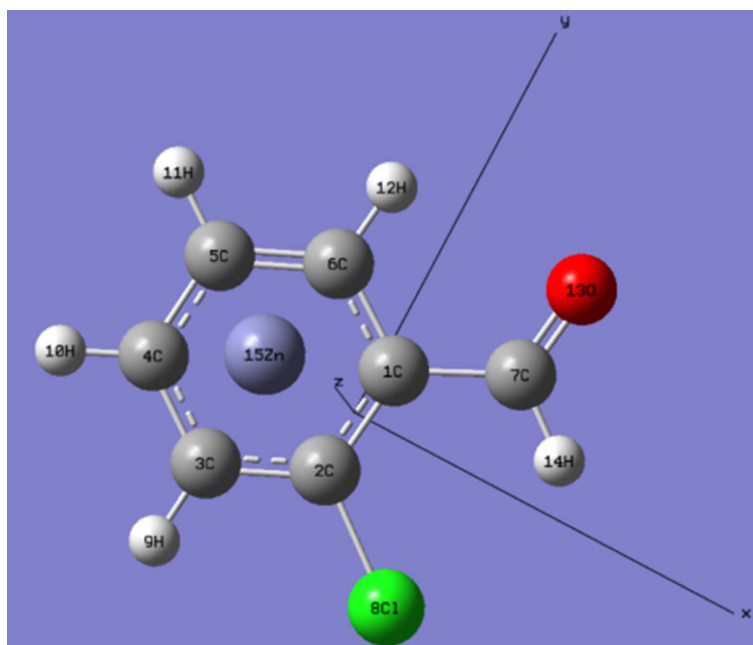


Figure 13. The computational model at different locations between O-Chlorobenzaldehyde and Zn atom (The Zn is located in the upper part of O-chlorobenzaldehyde in this fig, but it is located below O-chlorobenzaldehyde in the calculated system)

图 13. 添加剂及其与 Zn 原子的位置关系示意图(Zn 位于添加剂表面, 计算体系 Zn 位于添加剂下部)

Table 1. The location of O-chlorobenzaldehyde in the calculated system (Angstrom)

表 1. 计算体系中邻 - 氯苯甲醛位置(埃)

	1C	2C	3C	4C	5C	6C	7C
x	-0.19421	0.00254	1.27959	2.38157	2.21356	0.93647	-1.53606
y	0.63409	-0.75304	-1.29674	-0.45156	0.93161	1.46144	1.25157
z	0.00125	0.00031	-0.00087	-0.00083	0.00025	0.0012	0.00253
	8Cl	9H	10H	11H	12H	13O	14H
x	-1.349	1.40736	3.3749	3.07459	0.77891	-1.72709	-2.3868
y	-1.8644	-2.36923	-0.87918	1.58484	2.53108	2.45093	0.55561
z	-0.00028	-0.00134	-0.00117	0.001	0.00274	-0.00357	0.00909

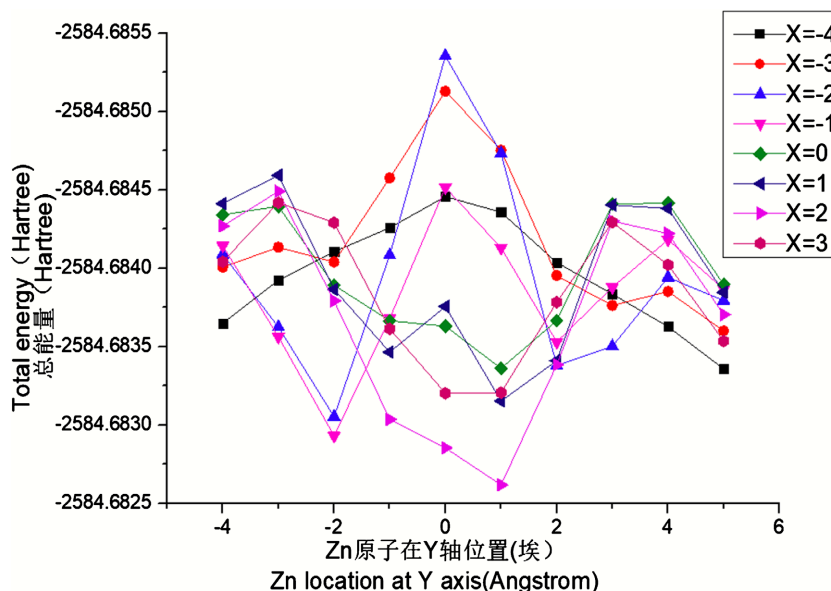


Figure 14. The energy value of the system that O-chlorobenzaldehyde formed with Zn ($Z = 3.5$ and at various location)

图 14. 当坐标 $Z = 3.5$, Zn 在不同位置与邻 - 氯苯甲醛(位置固定)构成体系能量值

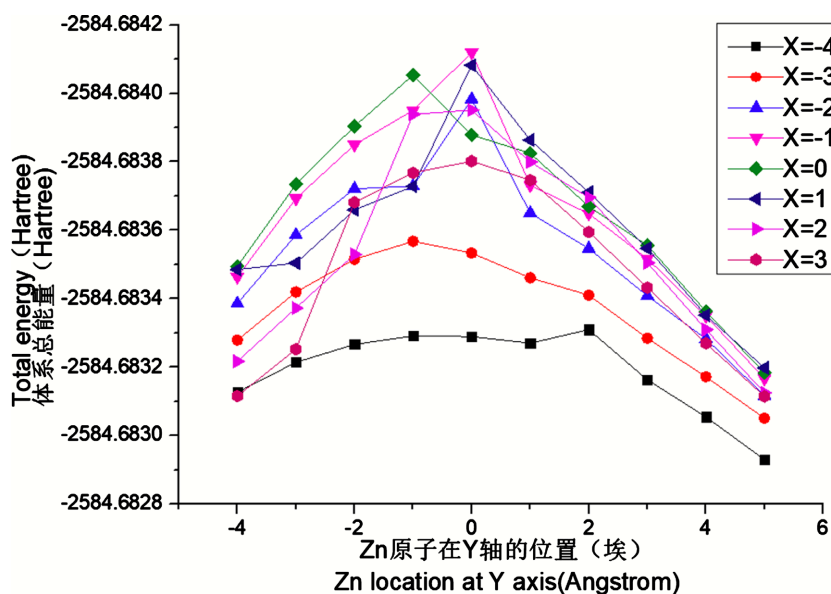


Figure 15. The energy value of the system that O-chlorobenzaldehyde formed with Zn ($Z = 5$ and at various location)

图 15. 当坐标 $Z = 5$, Zn 在不同位置与邻 - 氯苯甲醛(位置固定)构成体系能量值

则可能存在于各处,但在远离电极表面那些位置, Zn^{2+} 存在状态应该是 $ZnCl_2$ 。计算表明, Zn 的 HOMO 能级、 Zn^{2+} 的 LUMO 能级在添加剂的正反两侧基本相等,例如 Zn 或 Zn^{2+} 的位置坐标为 3.5 或 -3.5, Zn 的 HOMO 能级、 Zn^{2+} 的 LUMO 能级基本相等。在实际沉积过程中,锌原子是不可能存在于点(0, 1, -3.5) (添加剂表面)这类情况,因此不详细计算这类点的数据。邻 - 氯苯甲醛单独存在时能量 -805.322935885 (hartree), Zn 原子单独存在时能量 -1779.35951185 (hartree), 二者和 -2584.68244 (hartree), 与图 14 图 15 比较,

可见当 $Z = 3.5$ 或 $Z = 5$ (与邻-氯苯甲醛表面垂直距离) 埃时, 形成体系的能量也基本上比 -2584.68244 (hartree) 更负, 绝大多数情况下能够原子与添加剂可以形成稳定的吸附体系。

按照如图 13 计算模型, 比较 Zn 或 Zn^{2+} 、邻-氯苯甲醛及体系的 HOMO 与 LUMO 值, 以及分析 HOMO 与 LUMO 的轨道组成, 我们知道 Zn-邻氯苯甲醛体系的 HOMO 值就是 Zn 原子的 HOMO 值, 而 Zn^{2+} -邻氯苯甲醛体系的 LUMO 值, 则是 Zn^{2+} 的 LUMO 值。计算邻-氯苯甲醛的 HOMO 与 LUMO 值没有实际意义, 只有计算添加剂对于反应物与生成物的 HOMO 值及 LUMO 值的影响, 进而对于反应过程传递电子的影响才有意义。这里的反应体系就是 $Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$, 邻-氯苯甲醛通过影响 Zn 原子 HOMO 值, 影响 Zn^{2+} 的 LUMO 值, 从而影响反应过程中电子的转移, 影响 Zn 原子在电极表面的稳定性。

图 16、图 17 是当 Zn 与邻-氯苯甲醛垂直相距 3.5 埃、5 埃时的 HOMO 能级。当无添加剂邻-氯苯甲醛存在时, 采用本文方法计算的 Zn 原子 HOMO 能级为 -0.18490 (hartree)。与图 16 和图 17 比较, 可以看出绝大多数情况下, 添加剂邻-氯苯甲醛都能降低电极表面形成的 Zn 原子的 HOMO 值。图 16 可以看出, 当 Zn 原子处于邻-氯苯甲醛分子中部, 位置的变化, 使 Zn 原子 HOMO 能级产生较大差异。可见邻-氯苯甲醛的作用是整个分子产生的作用。当 Zn 原子处于邻-氯苯甲醛边缘, 位置变化产生的差异减小。比较图 16 和图 17, 邻-氯苯甲醛在距离 Zn 原子 3.5 埃 ($z = 3.5$, 图 16) 情况下, 对 Zn 原子 HOMO 值降低值较大, 但波动性也较大。随着距离增加 ($z = 5$, 图 17), 对 Zn 原子 HOMO 值降低程度减小, 但降低值波动减小。

图 18 与图 19 是当 Zn^{2+} 与邻-氯苯甲醛垂直相距 3.5 埃、5 埃时的 LUMO 能级。当无添加剂邻-氯苯甲醛存在时, 采用本文方法计算的 Zn^{2+} LUMO 能

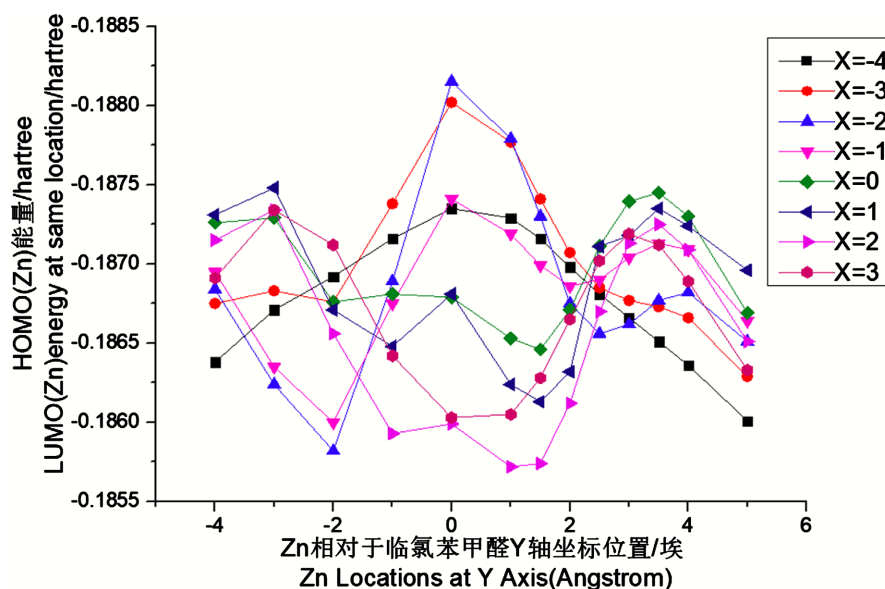


Figure 16. The HOMO energy value of Zn atom ($Z = 3.5$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 16. 当坐标 $Z = 3.5$, Zn 原子处于不同添加剂位置时其 HOMO 能级值

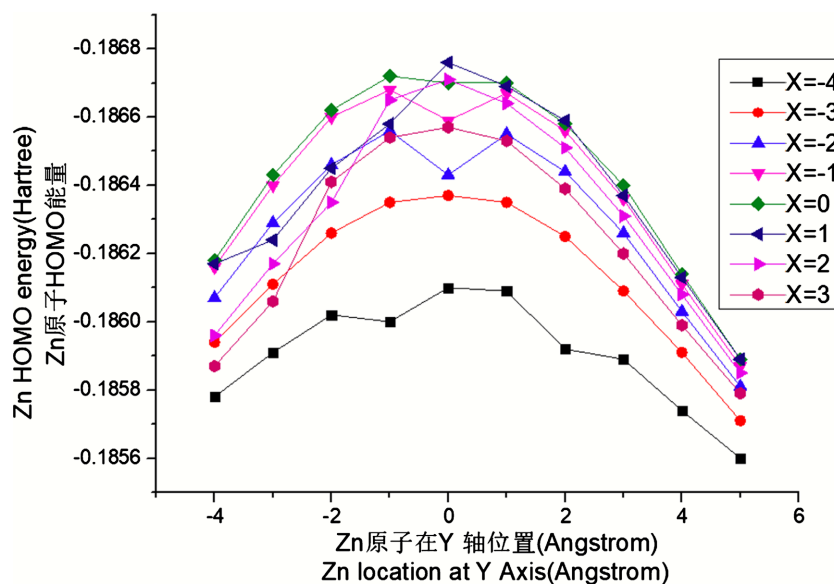


Figure 17. The HOMO energy value of Zn atom ($Z = 5$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 17. 当坐标 $Z = 5$, Zn 原子处于不同添加剂位置时其 HOMO 能级值

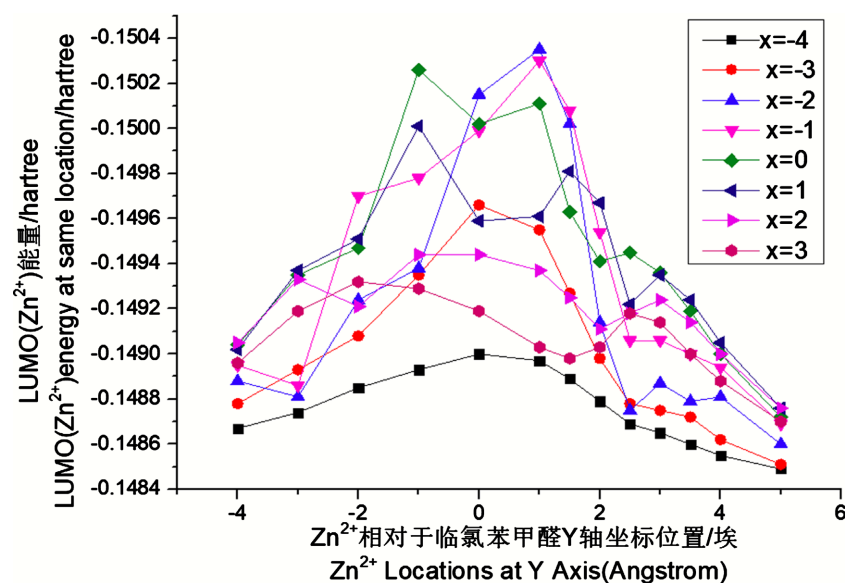


Figure 18. The LUMO energy value of Zn^{2+} ($Z = 3.5$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 18. 电极表面 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛处于不同相对位置时 ($Z = 3.5$), Zn^{2+} 的 LUMO 值

级为 0.14852 (hartree)。与图 18 和图 19 比较, 可见大多数情况下邻 - 氯苯甲醛使 Zn^{2+} 的 LUMO 能级降低, 获取电子能力增强。

根据图 16~19, 可以看出当 Zn 原子及 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛处于不同相对位置, Zn 原子具有不同 HOMO 值, 而 Zn^{2+} 具有不同 LUMO 值。Zn、 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛总是在不停运动, 所以其相对位置也在不断变化, 所以 Zn 原子的 HOMO 值与 Zn^{2+} 的 LUMO 值总是在不断变化。

邻 - 氯苯甲醛降低 Zn 的 HOMO, Zn^{2+} 的 LUMO, 如果添加剂总体上使

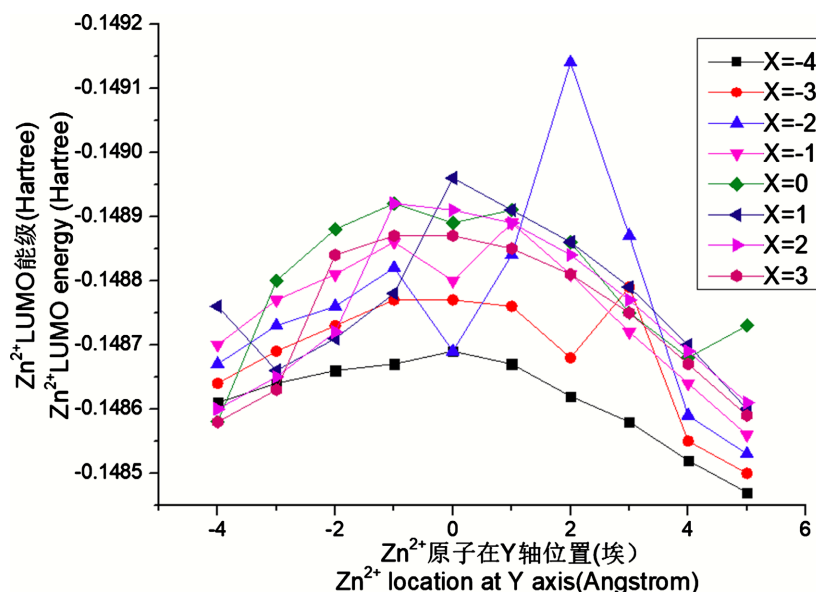


Figure 19. The Zn^{2+} 的 LUMO energy value of $Zn^{2+}(Zn)$ ($Z = 5$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 19. 电极表面 Zn 或 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛不同相对位置时($Z = 5$), Zn^{2+} 的 LUMO 值

Zn 原子 HOMO 能级降低程度更大, 则 Zn 原子不容易失去电子, 更加稳定, 有利于在电极表面自由扩散, 形成光滑平整的镀层。将某一位置 Zn 原子的 HOMO 值, 减去同一位置替换为 Zn^{2+} 后 Zn^{2+} 的 LUMO, 获取的差值对位置坐标作图, 得图 20 与图 21。当不存在邻 - 氯苯甲醛时, $Zn(\text{HOMO})-Zn^{2+}(\text{LUMO})$ 值为 -0.363 hartree 左右, 与图 20 图 21 比较, 可以看出, 当 Zn 和 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛平面垂直相距 $3.5\sim 5$ 埃(实际范围更宽), $Zn(\text{HOMO})-Zn^{2+}(\text{LUMO})$ 绝对值增大, 邻 - 氯苯甲醛基本上都使 Zn 原子更加稳定, 有利于其在电极表面自由扩散, 形成光滑平整镀层。

根据图 20 & 图 21, 比较 $Zn(Zn^{2+})$ 与临-氯苯甲醛垂直相距 $Z = 3.5$ 与 $Z = 5$ 的情况, 我们可以发现, $Zn(Zn^{2+})$ 与临-氯苯甲醛垂直相距越远, Zn 的 HOMO 与 Zn^{2+} 的 LUMO 差值变化越有规律。当 Z 轴距离增大到 $Z = 5$ 值时, 二者的差值趋于 0.037 , 变化波动性减小。总之, 在各处位置, 当邻 - 氯苯甲醛距离电极表面 $3\sim 5$ 埃范围内富集, 邻 - 氯苯甲醛使 Zn 原子 HOMO 能级降低, Zn^{2+} 的 LUMO 能级也降低, 但 Zn 原子 HOMO 能级降低程度更大, 因此 Zn 原子不容易失去电子, 更加稳定, 有助于其在电极表面自由扩散, 生成光滑平整的表面, 促进 Zn 原子在电极表面自由扩散, 形成光滑平整的表面, 且能与 Zn 原子形成能量降低的体系。这应该就是添加剂邻 - 氯苯甲醛的作用机理。

当邻 - 氯苯甲醛吸附在电极表面, 与 Zn 和 Zn^{2+} 共处一个平面, 这时的能量及 Zn 原子 HOMO 能级变化如图 22、图 23。从图 22 与图 23 可以看出, 如果邻 - 氯苯甲醛吸附在电极表面, 则其对旁边的 Zn 原子有可能产生稳定性化作用, 也有可能使 Zn 原子更加不稳定, 容易失去电子; 且构成的体系能量升高, 不稳定。所以, 吸附在电极表面的邻 - 氯苯甲醛, 其在电沉积锌过程中的作用并不理想。实际电沉积过程中, 这种情况会妨碍 Zn^{2+} 在电极表面沉积和 Zn 在电极表面扩散, 对形成光滑平整镀层有害, 反而是当邻 - 氯苯甲

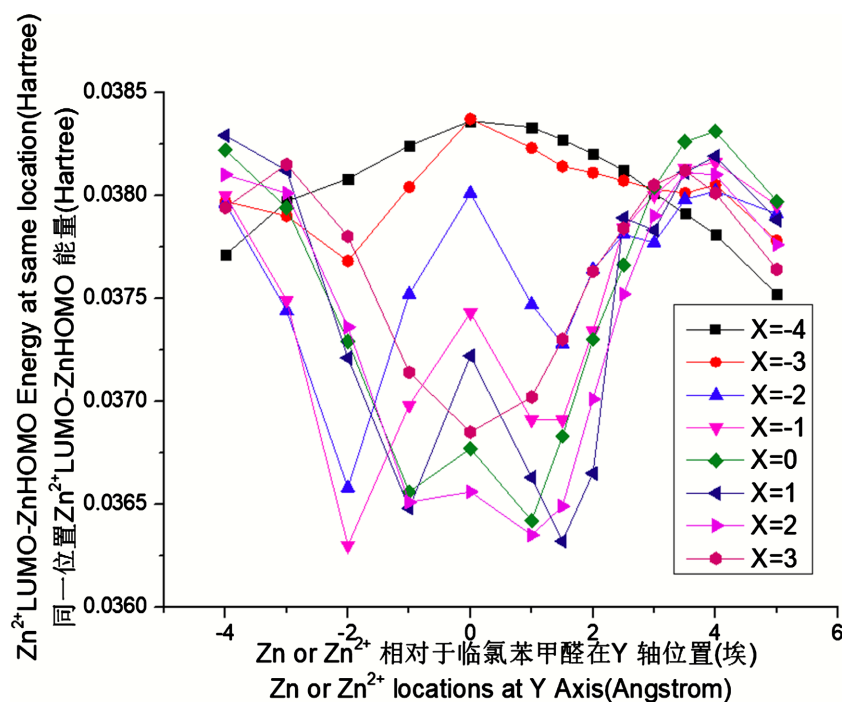


Figure 20. The Zn^{2+} (LUMO)-Zn(HOMO) energy value of Zn^{2+} (Zn) ($Z = 3.5$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 20. 电极表面 Zn 或 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛不同相对位置时 ($Z = 3.5$), Zn^{2+} 的 LUMO-Zn (HOMO) 值

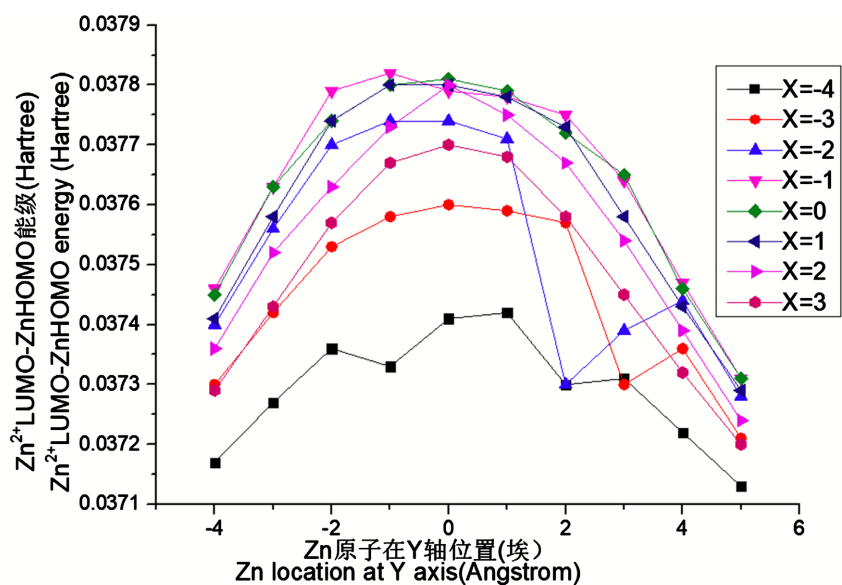


Figure 21. The (LUMO)-Zn(HOMO) energy value of Zn^{2+} (Zn) ($Z = 5$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 21. 电极表面 Zn 或 Zn^{2+} 与邻 - 氯苯甲醛不同相对位置时 ($Z = 5$), (LUMO)-Zn(HOMO) 值

距离电极表面 3~5 埃范围内的邻 - 氯苯甲醛, 基本上都对 Zn 原子有稳定化作用, 效果理想。

这里计算的是邻 - 氯苯甲醛平行富集于电极表面附近的情况, 在实际电

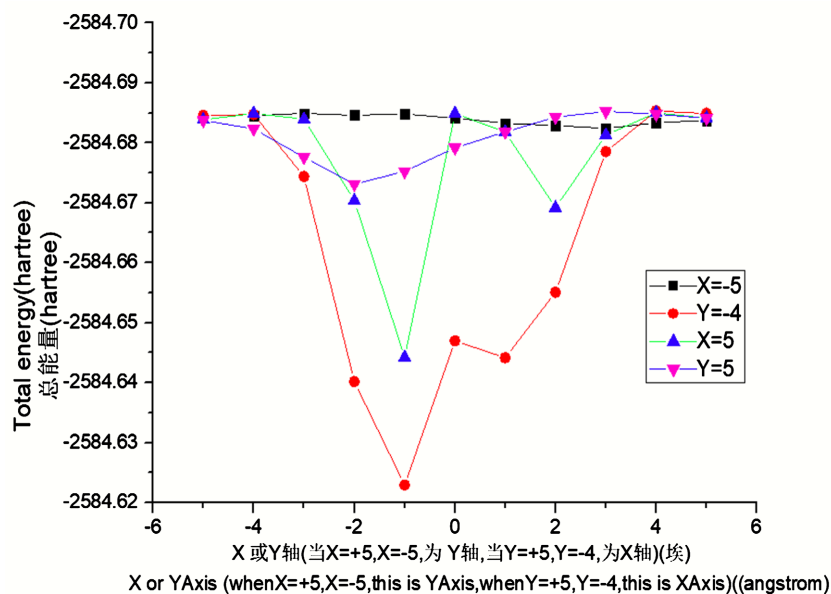


Figure 22. The energy value of the system that O-chlorobenzaldehyde formed with Zn ($Z = 0$ and at various location)

图 22. $Z = 0$, Zn 与邻 - 氯苯甲醛处于不同位置时体系总能量

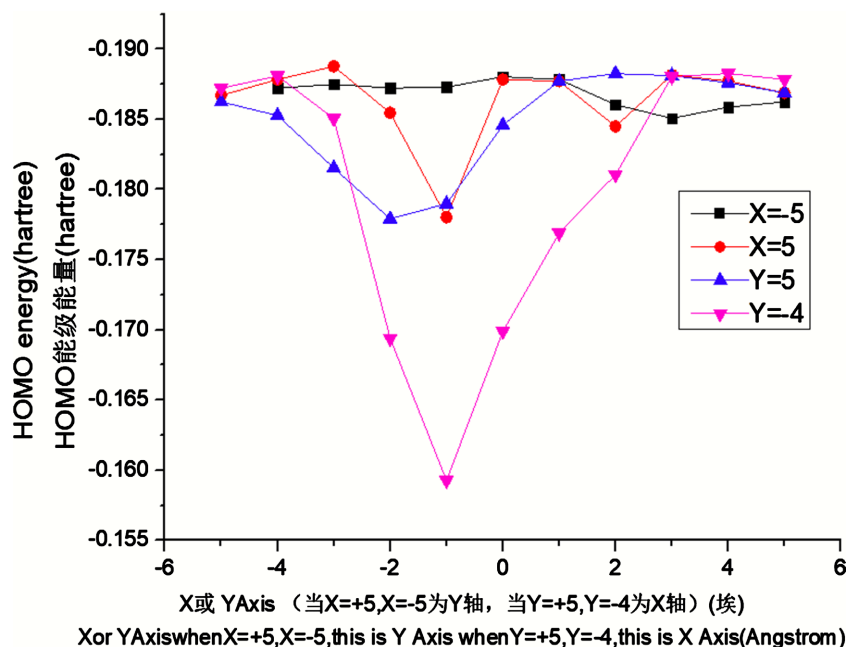


Figure 23. The HOMO energy value of Zn atom ($Z = 0$ and at various location) influenced by O-chlorobenzaldehyde

图 23. 当坐标 $Z = 0$, Zn 处于不同添加剂位置时其 HOMO 能级值

沉积过程中, 邻 - 氯苯甲醛可能与电极表面存在一个角度富集于电极表面, 且电极表面可能不仅仅是一个 Zn 原子, 而是多个 Zn 原子, 这样的情况计算数据非常多, 计算量也很大, 一一列出相关数据似无必要。计算结果几乎得出一致结论: 邻 - 氯苯甲醛距离 Zn 3.5~5 埃范围内, 使 Zn 原子 HOMO 能级降低, Zn^{2+} LUMO 能级降低。但 Zn HOMO 能级降低更多, 有利于其在电极

表面稳定存在，从而在电极表面自由扩散运动，形成光滑平整的镀层。

在电镀添加剂中，往往都含有 O 原子与 N 原子，因此 O 与 N 在降低原子 HOMO 能级方面，可能会起到某种特定的作用。如果我们去掉邻 - 氯苯甲醛中的 O 原子，则其对 Zn 原子的 HOMO 能级降低效果就会大幅度降低，体系的稳定性也会下降，这里不一一列出相关数据。

3.4. 讨论

3.4.1. HOMO 与 LUMO 能级是变化的

这里根据原子的 HOMO 能级研究原子稳定性，而根据 LUMO 能级研究离子获取电子能力，根据能量的增加或减少研究分子稳定性。应当注意的是，由于原子在不停运动，相互间位置不断变化，分子间相互作用程度发生变化，其 HOMO 能级与 LUMO 能级也在一定范围内变化。因此即使平均状态下 HOMO 能级较低，也可能存在一定 HOMO 能级较高的几率状态，因而存在一定几率的隧道跃迁。原子运动速度比电子转移慢得多，一旦原子的位置使其 HOMO 能级较高，即可能产生电子转移。计算出的 HOMO 能级较高，LUMO 能级较低，也就意味着 HOMO 能级超过 LUMO 能级的几率更大，发生电子转移的几率更大，电子转移速度越快。跃迁出的电子高出 LUMO 轨道的能量，要么使电子转移至能量更高的电子空轨道，然后回落至 LUMO，同时释放能量；要么就直接转换为原子或分子间相互作用的势能。

从 HOMO-LUMO 间电子跃迁方法入手，就能很好理解 Marcus [9] [10] [11] [12] [13] 电子转移理论。一个分子通过分子间作用力的微扰，对另一分子的 HOMO 与 LUMO 能级产生影响。如果一分子的 HOMO 能级高于另一分子的 LUMO 能级，除了向能量更高的空轨道转移之外，也可以通过分子间相互位置的变化，使一分子 HOMO 能级与另一分子 LUMO 能级相等，发生电子隧道转移，这种情况 HOMO 能级高出另一分子的 LUMO 能级部分就转化为了分子间作用的势能。

3.4.2. Zn^{2+} 在电极表面获取电子

$ZnCl_2$ 吸附在电极表面， Zn^{2+} 可能先获取部分电荷，从而促使 Cl^- 离开电极表面 [7]。 $ZnCl_2$ 中 Cl^- 离开，最终使得 $ZnCl_2$ 获取电子的能力转变为 Zn^{2+} 获取电子的能力。也就是说， $ZnCl_2$ 获取电子能力不强，其 LUMO 值较高，但 Zn^{2+} 的 LUMO 值却较低，获取电子能力强，加上 Zn 原子 HOMO 能级低，稳定性好，最终造成 $ZnCl_2$ 电极电位较低，在镀层中含量却较高的异常共沉积现象。

本研究的实质是研究分子、原子及离子间相互的微扰作用对于其 HOMO 与 LUMO 能级的影响，进而研究其获取电子能力的变化，也就是电子转移过程受到的影响。基体材料在各种情况下都产生影响，本研究认为这种影响，在添加剂或 k^+ 等作用于锌原子前后具有一致性，也就是说是一样的，所以忽略这种影响，仍然可以比较研究添加剂或 k^+ 等对于 Zn 及 Zn^{2+} 的 HOMO 与 LUMO 能级的影响，从而使研究问题得以简化，直接研究添加剂或 k^+ 等对于锌原子稳定性的影响及 Zn^{2+} 获取电子能力的影响。

3.4.3. 相应原理可应用于筛选化学反应催化剂

本文研究的内容，实质是化学反应以外物质对于化学反应的影响。其影响化学反应的机制就是不参加反应物质能够通过分子间相互作用，影响反应物与生成物的 HOMO 能级与 LUMO 能级，从而影响反应过程电子转移速度，也就是影响化学反应速度与过程。

电镀过程中，常常加入大量不参与反应的物质。电化学反应以外物质对电沉积反应的影响，若是降低反应物离子的 LUMO，加快反应进行；同时降低生成物原子的 HOMO，这样降低逆向反应速度，增强原子在电极表面的稳定性，有利于其在电极表面扩散[7]。电沉积过程生成的原子，也就是化学反应中的原子，其结合生成镀层会引起构型的变化，构型的变化需一定能量，当结合进镀层释放的能量不足以补偿构型变化所需能量，原子不能立刻结合进镀层，而是在电极表面自由扩散，直到扩散到能结合进镀层的地方，也就是通常所说的活性点。

根据本文研究，电镀添加剂作用原理与催化剂作用原理是类似的。在化学反应中，其他分子、原子及离子间相互的微扰作用对于反应物与生成物的 HOMO、LUMO 能级都会产生影响。一些分子可能升高失电子分子的 HOMO 能级、降低获电子分子的 LUMO 能级，这样的分子就能够加速反应物电子向获电子分子轨道转移，加速化学反应的发生，这种分子就具有催化作用。因此从理论上可以通过计算分析分子的催化特性，对化学反应的催化剂进行初步筛选。

而如缓释剂一类物质，也属于化学反应以外物质对于化学反应的影响，其作用是要阻止腐蚀反应的发生，正好与催化剂作用相反，它的作用，应该增高获电子分子 LUMO 能级，而降低失电子分子 HOMO 能级。

4. 结论

采用 gaussian09 软件中的 ub3lyp/6-311++G(3df, 2p)方法，对氯化物电沉积过程中极化过程电极电位升高的原因，以及 KCl 及添加剂邻 - 氯苯甲醛的作用进行了研究。研究表明在电化学极化过程中，当 Zn^{2+} 接近电极表面，受到电极表面原子、原子结核团及金属表面影响，其 LUMO 能级升高，获取电子更加困难。而 Zn^{2+} 则使原子、原子结核团的 HOMO 能级降低，不容易转移出电子，而 Zn^{2+} 与电极表面原子、原子结核及金属表面相互电子作用的结果，电子转移困难，需升高电压才能电沉积，是极化作用产生的根本原因。负电极排斥负离子的过程不会导致沉积电压升高。

在电沉积时，电极表面吸附的 K^+ 使 Zn 原子 HOMO 能级降低， K^+ 同时使 Zn^{2+} LUMO 能级降低，获取电子能力增强。当 K^+ 与 Zn 相距 3.5~4.5 埃时，HOMO(Zn)-LUMO(Zn^{2+}) 绝对值最大，超过无 K^+ 影响时的 HOMO(Zn)-LUMO(Zn^{2+}) 绝对值，这时对电极表面 Zn 原子有稳定化作用，促进其在电极表面自由扩散运动，形成平整的镀层。计算结果能很好地解释生产科研中电沉积锌镀液中都必须加入一定数量 KCl 这样的事实。

添加剂邻 - 氯苯甲醛也能使电极表面 Zn 原子 HOMO 能级降低，使 Zn^{2+} LUMO 能级降低，但 Zn 原子 HOMO 能级降低程度更大，HOMO(Zn)-

LUMO(Zn^{2+})绝对值大于无添加剂影响的情况,因此邻-氯苯甲醛在距离电极表面 3~5 埃范围内富集作用,基本都能使 Zn 原子稳定性增强,有利于其在电极表面自由扩散运动,形成光滑平整镀层。形成体系总的能量也降低,是一种较好的添加剂作用方式。但若邻-氯苯甲醛吸附在电极表面(锌与添加剂在同一表面),既可能使 Zn 原子 HOMO 能级降低,也可能使 HOMO 能级升高,也就是说既可能使 Zn 原子稳定,也可能使 Zn 原子不稳定,因此这种情况对 Zn 原子的稳定化作用效果并不理想。邻-氯苯甲醛是氯化物体系电沉积锌常用的电镀添加剂,量子化学计算结果很好解释了它在电沉积锌过程中的作用。

添加剂对 Zn 原子 HOMO 能级降低是整个分子的作用,大量电镀添加剂都含 O、N,可能与其对电沉积形成原子的稳定化作用有关。

本文研究的内容,实质是化学反应以外物质对于化学反应的影响。其影响化学反应的机制就是通过分子间作用影响反应物与生成物的 HOMO 能级与 LUMO 能级,影响电子转移,影响化学反应速度。

电镀添加剂作用原理与化学反应催化剂及缓蚀剂原理类似,都是通过加入化学反应以外的物质,对反应物 HOMO 能级与产物的 LUMO 能级的影响,从而影响电子转移速度(化学反应速度),相应原理可应用于化学反应催化剂的筛选,能使失电子分子的 HOMO 能级升高、获电子分子的 LUMO 能级降低者,就能加速化学反应的发生,有可能就是较好的化学反应催化剂。

而缓释剂则正好与此相反,需使腐蚀反应的失电子分子 HOMO 能级降低、获电子分子的 LUMO 能级升高。

Acknowledgements

在本文的研究与写作过程中,我的妻子刘菊英女士承担了许多辅助工作;长安工业集团公司积极为我进行保密和宣传审查;重庆大学陈昌国教授、刘渝萍副教授等在资料查阅等方面都给予帮助,本文作者陈治良向他们表示诚挚的感谢!

Conflicts of Interest

The author declares no conflicts of interest.

References

- [1] 张允成,胡如难,向荣. 电镀手册[M]. 北京:国防工业出版社,2007: 3.
- [2] 肖鑫,黄先威,卢耀枢,孙柱. 光亮氯化物电镀锌铁合金工艺研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(5): 208-211.
- [3] 舒余德. 锌铁合金电镀层中铁含量影响因素的研究[J]. 电镀与精饰, 1998, 17(1): 22-23.
- [4] 杨志业,王进军,胡遐林,等. 槽液成分对碱性镀锌镍氢脆性能的影响研究[J]. 材料保护, 2022, 55(10): 143-146.
- [5] Simona, F., Hai, N.T.M., Broekmann, P., *et al.* (2011) From Structure to Function: Characterization of Cu(I) Adducts in Leveler Additives by DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 3081-3084.

- <https://doi.org/10.1021/jz201430h>
- [6] 张昭. Zn-Fe-P 合金电镀工艺及基础理论研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 1999.
- [7] 普利斯. 材料电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 36.
- [8] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2009: 347-352.
- [9] Marcus, R.A. (1956) On the Theory of Oxidation. Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, **24**, 966-978.
<https://doi.org/10.1063/1.1742723>
- [10] Marcus, R.A. (1956) Electrostatic Free Energy and Other Properties of States Having Nonequilibrium Polarization. I. *The Journal of Chemical Physics*, **24**, 979-989.
<https://doi.org/10.1063/1.1742724>
- [11] Marcus, R.A. (1957) On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, **26**, 867-871.
<https://doi.org/10.1063/1.1743423>
- [12] Marcus, R.A. (1957) On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, **26**, 872-877.
<https://doi.org/10.1063/1.1743424>
- [13] Marcus, R.A. (1963) On the Theory of Oxidation. Reduction Reactions Involving Electron Transfer V. Comparison and Properties of Electrochemical and Chemical Rate Constants. *The Journal of Chemical Physics*, **67**, 853-857.
<https://doi.org/10.1021/j100798a033>
- [14] Chen, Z.L. (2021) Quantum Chemistry Research on Iron-Zinc Alloy Electrodeposition. *Open Access Library Journal*, **8**, e7703.
- [15] 刘庆俭. 有机化学[M]. 济南: 同济大学出版社, 2019: 4-13.

Appendix 1. Abstract and Keywords in Chinese

KCl 溶液中电沉积锌的量子化学研究

摘要: 采用 gaussian 09 软件中的 ub3lyp/6-311+(3df, 2p)方法, 首次对 KCl 溶液中电沉积锌进行量子化学研究。研究表明, 电沉积锌时, 电极表面吸附的 K^+ 能够降低电极表面 Zn 原子的 HOMO 能级, 同时降低电极表面 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 的 LUMO 能级, 使 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 在电极表面更容易获取电子, 因此对电沉积锌有促进作用。当 K^+ 与 Zn^{2+} 距离在 3.5~4.5 埃时, Zn 原子的 HOMO 能级降低更多, LUMO (Zn^{2+})-HOMO(Zn)值(Zn^{2+} 与 Zn 处于同一位置)更大。这种情况使得 Zn 原子更加稳定, 容易在电极表面自由扩散运动, 易于形成光滑平整的镀层表面。添加剂临-氯苯甲醛在电极表面 3~5 埃范围内(实际范围更宽), 与临-氯苯甲醛与 Zn 原子形成的体系能量降低, 因此能形成稳定体系。这时能够降低电极表面 Zn 原子的 HOMO 能级, 同时降低电极表面 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 的 LUMO 能级, 使 $Zn^{2+}(ZnCl_2)$ 在电极表面更容易获取电子, 因此对电沉积锌有促进作用。同时 Zn 原子的 HOMO 能级降低更多, LUMO (Zn^{2+})-HOMO(Zn)值(Zn^{2+} 与 Zn 处于同一位置)更大。使得 Zn 原子更加稳定, 容易在电极表面自由扩散运动, 易于形成光滑平整的镀层表面。但如果临-氯苯甲醛直接吸附在电极表面, 这时与锌原子处于同一平面, 这时既可能使 Zn 原子 HOMO 能级升高, 也可能使 Zn 原子 HOMO 能级降低, 也就是既可能使电极表面 Zn 原子稳定, 也可能使 Zn 原子不稳定。因此不利于 Zn 原子在电极表面自由扩散, 不利于形成光滑平整镀层。添加剂分子使整个分子对 Zn 原子产生作用, 大量电镀添加剂含 O 与 N, 可能是添加剂中 O 与 N 原子通过添加剂分子对 Zn 原子产生了稳定化(LUMO 降低)作用。KCl 与添加剂临-氯苯甲醛都是不参加化学反应但却对化学反应有影响的物质, 化学反应催化剂正是这类物质。当某类物质能够升高给电子分子的 HOMO 能级, 降低获取电子分子的 LUMO 能级, 这类物质就能促进化学反应过程中的电子转移, 因此能促进化学反应, 对化学反应具有催化效果。而缓释剂则正好与此相反, 需使腐蚀反应的给电子分子 HOMO 能级降低、获取电子分子的 LUMO 能级升高。因此, 催化剂与缓释剂可以通过计算加以选择。同时对电沉积过程的极化作用进行了研究。当 Zn^{2+} 不断趋近于电极表面, 其 LUMO 能级会不断升高, 获取电子更加困难。同时会使电极表面 Zn 原子和原子团的 HOMO 能级降低, 不容易转移出电子。这两方面原因使得必须施加过高电压, 才能使 Zn^{2+} 在电极表面获取电子, 这就是极化作用产生的原因。电极表面排斥负离子的过程有利于 Zn^{2+} 获取电子, 这个过程不需更高电压, 因此不是产生极化作用的原因。

关键词: 电沉积, 氯化物溶液, 量子化学, 电化学, Gaussian09, 极化过程, 临-氯苯甲醛, HOMO, LUMO