arXiv:2601.07680v1 [cond-mat.mtrl-sci] 12 Jan 2026

镁及镁基合金上氨基酸的密度泛函理论研究

John Bolin、Amanda Goold、Olof Hildeberg、Alva Limbäck 和 Elsebeth Schröder*微技术与纳米科学，*MC2*，查尔姆斯理工大学，*SE-41296*，瑞典哥德堡（日期：2026年1月12日）

镁（Mg）的力学性能与骨组织相似，镁离子也参与代谢。因此，镁可用于生物相容性可降解人体植入物，前提是其较高的腐蚀速率能够得到抑制。对镁进行轻微合金化并添加表面涂层，可以减缓腐蚀过程，同时不会显著改变其力学性能。使用人体自身含有的涂层分子（例如氨基酸），更有可能使表面具有生物相容性。本文采用密度泛函理论（DFT），研究甘氨酸、L-脯氨酸和L-羟脯氨酸（Hyp）这几种氨基酸在Mg(0001)上的吸附；它们是胶原蛋白中的主要氨基酸成分。我们考察了当Mg(0001)以锌、锂或铝进行轻微合金化时，Hyp的官能团结合会受到怎样的影响；此外，我们还模拟了这些体系浸入水环境的情形，以研究其对结合的影响。

关键词：密度泛函理论、镁、范德华密度泛函、氨基酸、可降解植入物

I. 引言

镁（Mg）合金因其力学性能和生物相容性，成为用于可降解植入物的理想材料。镁合金质量轻，密度接近骨骼，强重比高，且其刚度比钛等材料更接近骨骼。镁是人体必需元素，通过代谢吸收 [1–3]。纯镁或近乎纯镁会以不受控制的方式迅速腐蚀降解，导致材料极快分解，并在腐蚀过程中产生过量氢气（H_2），其产生量超过人体的处理能力 [4, 5]。即使浓度较低，合金化也能显著改变表面性质，有助于控制腐蚀，但未必能充分减缓腐蚀，使植入物在临时植入物所需的时间尺度内保持稳定。表面涂层可以进一步控制腐蚀速率，同时改善植入物与人体组织之间的界面。目标是将腐蚀速率维持在足够低的水平，并使结构足够稳定，从而让植入物在骨愈合过程完成之前保持力学完整性；这一过程通常需要约一年 [5]。

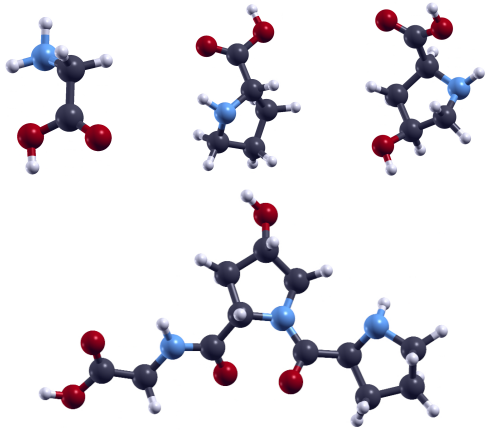


图 1。上方图组：本文研究的三种氨基酸——甘氨酸（Gly，$C_2H_5NO_2$）、L-脯氨酸（Pro，$C_5H_9NO_2$）和L-羟脯氨酸（Hyp，$C_5H_9NO_3$）。下方图：胶原蛋白（I型胶原蛋白）三螺旋中一段链的 Gly-Hyp-Pro 片段。图中所示原子包括氧（红色）、氮（蓝色）、碳（黑色）和氢（白色）。

从力学角度来看，可以使用多种不同材料进行涂层处理。然而，为避免使用有毒材料并确保植入物具有生物相容性，可选用的材料受到限制。正如例如参考文献 [6], 中所讨论的，氨基酸作为植入物涂层的一部分具有若干优点：它们对环境安全、无毒，天然存在于生物体中，而且成本低廉，易于通过实验制备。从计算角度来看，它们尺寸相对较小也是一项额外优势。

我们首先通过第一性原理理论计算，研究镁及稀合金化镁的表面如何与人体内含量最丰富的几种氨基酸——甘氨酸（Gly）、L-脯氨酸（Pro）和L-羟脯氨酸（Hyp）相互作用。研究目的有两方面：一是更好地理解这些氨基酸作为镁基植入物的潜在（仿生）涂层的作用；二是模拟主要由这些选定氨基酸组成的胶原蛋白与镁合金之间的相互作用，将其作为生物材料黏附过程的初始阶段。

本文结构如下。第二节介绍本文研究的表面和分子，第三节介绍所采用的计算方法。第四节展示并讨论镁(0001)表面合金化、氨基酸在这些表面上的吸附，以及基于胶原蛋白链中一段由三个氨基酸组成的片段的吸附，对胶原蛋白吸附进行建模所得的结果。我们还讨论了在水环境中吸附氨基酸的结果及其差异。最后，第五节总结全文。

* 通讯作者：E. Schröder，schroder@chalmers.se

II. 材料：分子与表面

A. 分子

胶原蛋白是细胞间基质中的一种重要蛋白质，占人体蛋白质成分的30% [7]。因此，它是骨植入物周围环境中存在的分子之一。最常见的胶原蛋白I型胶原蛋白由氨基酸序列构成的三股螺旋组成，其氨基酸重复序列为Gly-X-Y，其中每三个氨基酸中就有一个甘氨酸，而X和Y为其他任意氨基酸，最常见的是仲环状氨基酸脯氨酸和羟脯氨酸。甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸合计约占胶原蛋白中氨基酸单元的一半 [8]。

图 1 展示了甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸的原子结构。氨基酸含有羧基（-COOH）和胺基（-NH_2）官能团；少数情况下，其结构中则含有仲胺（-NH），该仲胺与吡咯烷环中的两个碳原子成键，脯氨酸和羟脯氨酸这两种仲氨基酸便是如此。甘氨酸在胶原蛋白中的作用主要是稳定三股螺旋：甘氨酸一条链上的氨基与相邻两条链之一的羧基中的羰基（-C=O）形成氢键，既可以直接形成氢键，也可以通过水介导键形成。因此，与其他氨基酸相比，甘氨酸通常位于胶原蛋白螺旋中心附近。相反，脯氨酸和羟脯氨酸的吡咯烷环则伸出螺旋之外。因此，甘氨酸较少参与胶原蛋白与周围环境的相互作用，在研究胶原蛋白与植入物表面的相互作用时，其相关性也较低。不过，从涂层的角度来看，建立涂层时会纳入多种氨基酸，因此没有理由不纳入甘氨酸 [6]。

本研究聚焦于氨基酸甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸，以及一段胶原蛋白链，该链由甘氨酸、羟脯氨酸和脯氨酸分子各一个组成。这些是研究胶原蛋白与植入物相互作用的自然选择。就涂层而言，其他氨基酸（或类似分子）也可能具有相关性，但甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸这三种氨基酸是具有生物相容性的分子的原型，因此也是本文的重点。

这些分子的官能团分别是：甘氨酸含有羧基和胺基；脯氨酸含有羧基，以及吡咯烷环上的仲胺；羟脯氨酸与脯氨酸相同，但环上还多一个羰基。在胶原蛋白链中，每个羧基都会脱去一个羟基（-OH），而（仲）胺基则会脱去一个氢原子。与单独存在的氨基酸相比，我们在此研究的三氨基酸片段由于甘氨酸-羟脯氨酸和羟脯氨酸-脯氨酸之间形成了键，少了两个羟基和氢原子，如图1下图所示。因此，在考虑位阻之前，预计该片段与表面的结合能力就弱于三个分子单独存在时吸附能之和。

B. 表面

如果只有少量镁原子被合金化原子取代（掺杂），镁的六方密堆积（hcp）结构仍会保持不变，但表面的电荷分布会发生变化，进而影响腐蚀和吸附性质。本文研究分子在洁净和掺杂的Mg(0001)表面上的吸附。Mg(0001)是洁净镁在能量上最稳定的表面，可视为镁的典型表面，值得我们研究；而Mg($10\bar{1}0$)和Mg($11\bar{2}0$)等其他低指数表面的表面能更高，且反应性更强 [9, 10]。

通过将顶层原子层中的单个镁原子替换为锂（Li）、锌（Zn）或铝（Al）中的一种元素，可以获得合金化含量较低的表面。已知这三种元素均可提高所得合金的机械强度和耐腐蚀性。含锌合金可能与植入物材料相关，因为锌是人体内一种重要且含量丰富的微量元素 [11]。与此同时，铝被认为具有神经毒性，可能是若干种神经系统疾病的病因 [3, 12–14]。对于锂而言，情况则不太明确：在镁基骨科植入物中，锂可能带来健康风险，影响肾脏和中枢神经系统，但其长期影响尚不清楚 [15]。不过，近期也有人提出，在可降解镁植入物中局部递送锂，用于治疗双相情感障碍，或许也可治疗其他疾病 [16]。在本研究中，我们纳入铝和锂，即使仅仅是为了将其作为锌的对照并研究相关趋势。

为了解镁合金表面上的吸附行为，我们重点研究羟脯氨酸（Hyp），因为在这三种氨基酸中，羟脯氨酸具有最多的官能团。我们研究合金化原子相对于分子官能团的不同战略位置，具体内容将在“方法”部分详述。

III. 方法

A. 密度泛函理论计算

我们的计算基于采用密度泛函理论（DFT）的第一性原理计算。我们使用 QuantumESPRESSO 套件中的平面波代码 pw.x[17–19] ，以及经过广泛测试的 vdW-DF-cx 泛函[20–23]。

我们使用 PSLibrary [25, 26], 中基于 PAW 的 [24] 赝势（PPs），这些赝势由 ld.x 代码生成；但镁赝势除外，它由我们其中一位作者在早期研究 [27], 中同样使用 ld.x 生成。[1] 在可能的情况下，

[1]我们使用了文献 [27], 中定义并测试的镁赝势 Mg_pbesol_paw_3d.UPF, 以及以下来自 PSLibrary 的赝势：H.pbesol-kjpaw_psl.1.0.0.UPF,

我们使用基于 PBEsol 的赝势，因为它们通常与 vdW-DF-cx [27] 配合效果最佳，而且目前还没有可用于 vdW-DF-cx 泛函的赝势生成器。然而，PSLibrary 中的 N 赝势在 PBEsol 版本中会导致收敛问题，因此我们仅对这一元素使用 PBE 版本。所有计算中，我们采用通过收敛测试确定的平面波动能截断 50 Ry，电子密度的截断为 400 Ry。

我们的计算采用周期性重复边界条件。对于 Mg(0001)，我们用五层镁原子来模拟表面。我们此前 [27] 发现，要准确研究源自 Mg(0001)表面内部的芯能级位移（例如来自最上面五层镁层内部的位移），使用从完全弛豫的23层薄板中“削取”的9层表面薄板便已足够。在本研究中，考虑镁原子上方或最顶层中的相互作用时，我们认为使用五层镁原子就足够了，其中底部三层保持在23层薄板中的位置。

在表面平面内，我们使用 $p(5 \times 5)$个六方密排晶胞。在参考文献 [27] 中，我们其中一位作者确定了本文所用镁赝势的镁六方密排晶格常数（见表 I），因此表面超胞的边长为16.0 Å。垂直于表面的方向上，我们采用36.0 Å的长度，其中包括表面上方25.5 Å的真空；吸附最大的氨基酸分子时，真空厚度至少为16.6 Å。

在参考文献 [27] 中，我们发现，对于六方密排镁块体，Monkhorst-Pack [28]k 点采样在 $40 \times 40 \times 24$ 个 k 点时已高度收敛；对于精度要求较低的情况，$10 \times 10 \times 8$ 个 k 点已足够，对应于我们表面模型中的 $2 \times 2 \times 1$ 个 k 点。由于将分子置于表面上的方式具有许多自由度，我们预计每个吸附分子的能量精度不会优于 10 meV，因此对于本研究而言，后者已足够。

在所有密度泛函理论计算中，除非明确固定原子位置（例如镁原子的下三层），否则均使用 BFGS算法 [29–33]，优化原子位置。总能量的收敛阈值为 10^{-6} 原子单位（a.u.），力的收敛阈值为 10^{-5} a.u。

我们将氨基酸对表面的吸附能计算为将分子从表面移除并使其处于孤立状态所需的能量代价，

$$E_{\mathrm{ads}} = E_{\mathrm{full}} - E_{\mathrm{mol}} - E_{\mathrm{surf}} \qquad (1)$$

当分子与表面结合时，E_{ads} 为负值；E_{full}、E_{surf} 和 E_{mol} 分别是整个体系、表面和孤立分子的总能量，

N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, C.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, O.pbesol-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Zn.pbesol-dn-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Al.pbesol-nl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF, Li.pbesol-sl-kjpaw_psl.1.0.0.UPF

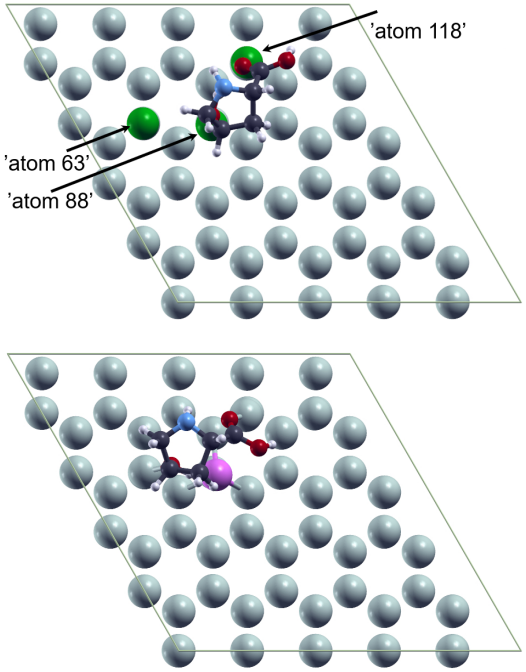


图 2。上图：吸附有L-羟脯氨酸（羟脯氨酸）的Mg(0001)中合金化原子的位置；所研究的合金位置（每次一个）以绿色标示，镁原子以灰色标示。合金位置依次命名为原子63、88、118（从左到右）。羟脯氨酸显示为其在洁净Mg(0001)表面上的弛豫位置；在三个标示位置之一引入合金化原子并弛豫后，所有原子都会移动，包括表面原子和羟脯氨酸原子。下图：Zn（紫色）位于原子位置88时，羟脯氨酸在Mg(0001)上的弛豫位置。与上图中的初始位置相比，羟脯氨酸发生了旋转，以保持一个Mg-O键合，并使羟基环上的氧原子从Zn原子正上方移至顶层一个相邻Mg原子的正上方。Zn位于原子位置118时也观察到类似的旋转，从而避免氧原子位于Zn正上方。

按照此定义，负能量表示吸附过程为放热（稳定）过程。

B. 合金化考虑

在掺杂Mg(0001)中，我们用锂、锌或铝中的一种替代表面顶层中的一个镁原子。我们仅考虑顶层位置的掺杂，因为预计其对分子吸附的影响最大，而第二层掺杂主要影响周围的镁原子位置，对分子结合的影响较小 [34]。

我们用仅在最上方两层中的原子百分比（at%）或重量百分比（wt%）表示合金化程度，因为这些原子暴露在表面上。因此，在暴露于表面的50个原子中替换一个镁原子，浓度即为2 at%；对于锂、铝和锌，分别相当于0.6 wt%、2.2 wt%和5.0 wt%。

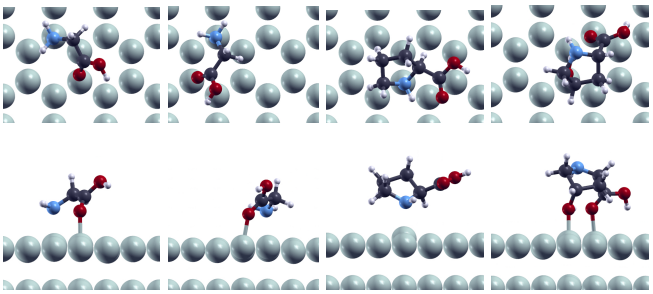


图3。从左到右：吸附在真空中 Mg(0001) 表面的甘氨酸的两个能量等价位置、L-脯氨酸和 L-羟脯氨酸；上视图（上排面板）和侧视图（下排面板）。仅显示 Mg(0001) 的中央部分。颜色编码与图1和图2相同。

虽然铝和锂与人体植入物的相关性较低，但我们仍将其纳入讨论，因为它们能够改善材料的力学性能，因此也用于其他应用。与锌类似，它们的鲍林电负性（EN）与镁相近；原子的EN表示其吸引电子密度的能力，括号中的数值分别为锂（0.98）、镁（1.31）、铝（1.61）和锌（1.65） [35]。我们预计，其影响不会像氧原子（电负性很高）在镁表面上的吸附所引起的变化那样显著[36, 37]。不过，我们预计，在Mg(0001)中掺杂锂、铝或锌会充分改变相邻镁原子周围的电子密度，从而影响氨基酸的吸附。因此，相较于洁净Mg(0001)表面上的镁原子，合金化原子或其相邻镁原子预计会更有利于分子官能团的吸附。

根据双金属相图 [38–40]，具有六方密排结构的镁中锌、锂和铝的溶解度极限分别为 6、5 和 12 wt%。这意味着，在我们的 $p(5 \times 5)$ 表面超胞中仅替换两个锌原子，就已经超过了锌在镁中的溶解度极限。

我们使用羟脯氨酸研究合金化对吸附能的影响，因为在所研究的氨基酸中，羟脯氨酸含有最多的官能团。我们将合金化原子置于相对于吸附在洁净 Mg(0001) 表面的羟脯氨酸位置的三个位置之一，如图2所示。原子88位于吡咯烷环羟基中的氧原子下方。原子118以类似方式置于羟脯氨酸另一端羧基中的羰基氧下方。虽然图2可能显示吡咯烷中的氮位于一个镁原子上方，但该镁原子是第二层镁原子，而氮原子与表面相距数 Å，这一点也可从图3最右侧的面板中看到。

为了研究给定镁原子旁的合金化原子的影响，我们将原子 63（位于原子 88 旁）替换为锌、锂或铝。选择原子 63，是因为原子 88（镁）正位于吡咯烷环羟基中的氧原子正下方。将镁原子替换为锌、锂或铝后，再次允许所有原子（薄板底部三层除外）弛豫。

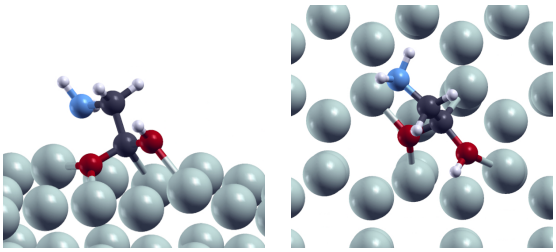


图 4. 吸附至 Mg(0001) 中的甘氨酸，侧视图和俯视图。

C. 水环境

默认情况下，我们的密度泛函理论计算描述的是处于真空中的系统。然而，为了研究水环境中吸附的影响，我们采用 Quantum Espresso 附加组件 Environ 中实现的修订的自洽连续介质溶剂化（SCCS）模型，参见文献 [41], 。我们在表面和分子之外设定体相介电常数 $\epsilon = 78.3\epsilon_0$ 。

在 SCCS 计算中，我们保留表面平面内的周期性边界条件，但去除垂直于表面方向上的周期性。我们在水环境中对原子力进行进一步弛豫后研究该体系。这些进一步的弛豫通常很小，但并非总是可以忽略。

虽然在氨基酸未阻挡接触的位置，Mg(0001) 会与水分子相互作用，而且真实的体相环境还包含其他离子，但在计算中引入具有有效介电常数的纯水模型，至少可以让我们了解真空结果发生的部分变化。

Environ 的 SCCS 模型主要针对一系列溶液（包括水）中的大量分子进行了测试 [41–43]。用于评估该方法准确性的主要量是溶剂化能，其计算方式为分子在水环境中与在真空中的总能量之差 E^{tot}

$$\Delta G^{\mathrm{sol}} = E^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{vac}} - E^{\mathrm{tot}}_{\mathrm{water}} \,. \tag{2}$$

通常，误差小于 1 千卡/摩尔；但据报道，对于胺和羧酸，误差最高可达 4–5 千卡/摩尔 [41]。因此，我们研究关注的分子属于溶剂化能计算中精度较低的一类。不过，在计算含有这些问题基团的吸附分子的吸附能时，这些基团既存在于包含溶液的完整体系总能量（E_{full}）中，也存在于分子在溶液中孤立时的总能量（E_{mol}）中，因此至少会有一定程度的误差抵消。

IV. 结果与讨论

我们首先介绍将合金化原子置换到表面后对 Mg(0001) 的影响。接着，我们计

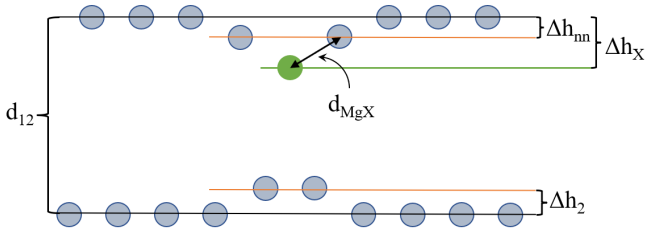


图5. Mg(0001)中镁（灰色）顶层的示意图，其中标出了合金化原子（绿色），并夸大显示了垂直位置变化。如果测量的原子位于平面下方，Δh 值为负。

算并分析氨基酸分子在洁净 Mg(0001) 上的吸附，以及羟脯氨酸在掺杂了单个锂、铝或锌原子的 Mg(0001) 上的吸附。最后，我们研究类水环境如何影响吸附能和结构。

A. Mg(0001)表面和合金

已知，与体相相比，Mg(0001)表面的最顶层镁层间距略有增大；对于此处使用的特定镁赝势，我们此前发现，该间距比体相层间距增大了 $+1.55\%$ [27]。

表 I 列出了锂、铝和锌的体相六方密排晶格常数 a 和 c [44]，以及采用我们选定的交换-相关泛函和赝势 [27] 计算得到的镁晶格常数。锂、铝和锌的六方密排 a 和 c 值比镁的相应值小 1.5–18%。因此，我们预计以合金化原子取代镁原子后，表面原子位置会发生一些变化；但由于掺杂量较低，Mg(0001)的整体结构预计仍将保持，不会发生表面重构。用于说明距离和变化的示意图见图 5，计算值列于表 I。

用合金原子替代 25 个顶层镁原子中的一个后，允许两个顶层中的所有原子进行弛豫。我们根据该层中镁原子垂直位置的平均值（不包括顶层中的合金化原子及其六个镁最近邻原子（nn），以及第二层中距离合金化原子最近的三个镁原子；见图 5），确定两个上层镁层的高度及其间距 d_{12}。我们发现，无论合金种类如何，与 d_{12} 洁净 Mg(0001) 的情况相比，它们之间的间距 d_{12} 进一步扩大，见表 I。

对于锂，结构的进一步变化幅度不大：锂的位置在最上层镁平面下方 $\Delta h_{\mathrm{X}} = -0.026$ Å 处，六个最近邻镁原子位于最上层镁平面下方 $\Delta h_{\mathrm{nn}} = -0.009$ Å 处，最近邻镁原子与锂之间的距离 d_{MgX} 为 3.193 Å，仅略大于洁净 Mg(0001) 表面的 3.192 Å。如同另外两种元素（见下文）的情况，第二层也受到轻微影响：锂原子正下方的原子向上起伏，起伏幅度为 $\Delta h_2 = +0.024$ Å。鉴于六方密排锂的晶格常数仅略小于六方密排镁，这种微小变化是合理的。

在含铝或锌合金化原子的表面上，变化更加明显，但整体上仍保持 Mg(0001) 的结构。铝（锌）原子的位置比顶层镁层低 $\Delta h_{\mathrm{X}} = -0.248$ Å（-0.335 Å），这一差异明显大于锂的情况。与洁净 Mg(0001) 相比，其与最近邻镁原子之间的距离更小，铝（锌）对应为 $d_{\mathrm{MgX}} = 3.136$ Å（3.116 Å），这反映出铝和锌六方密排相的面内晶格常数小于镁，见表 I。最近邻镁原子在横向和垂直方向上均发生移动。在这两种情况下，最近邻镁原子的垂直位置都低于顶层平面。对于锌，顶层镁层向下朝锌原子弯曲；而对于铝，次近邻镁原子向上移动，使该平面产生轻微波纹。在这两种情况下，第二层镁原子层在合金化原子下方略微向下弯曲，$\Delta h_2 < 0$，这与锂情况下向上弯曲相反。

随着镁原子面的起伏以及原子面内位置的微小变化，局部镁-X距离通常会调整得比体相镁-镁距离更短。这也与铝和锌六方密堆积体相中原子间距较小的情况一致，见表 I；而锂的晶格常数则更接近镁。

Zhang等人 [45] 研究了将单个合金化原子替换到 Mg(0001) 顶层时（以及其他性质）的原子结构变化。他们采用了 $p(4\times4)$ 超胞，而我们采用的是 $p(5\times5)$，因此其合金化原子浓度（1/32）高于本研究（1/50）；本研究的体系中仅有一个合金原子。除此之外，他们的研究方法与本研究类似。他们发现，除较大的钇原子外，所考察的所有合金化元素（砷、锗、镉、锌、镓、铝）都会导致表面凹陷，即负Δh_{X}。然而，他们没有观察到我们所发现的铝周围的小波纹；但在他们的 $p(4\times4)$ 超胞中，顶层可用于测量波纹的第三近邻镁原子寥寥无几。

Zhang等人[45] 也测量了距离 d_{MgX}，他们发现，与本文结果一样，该距离相较于洁净 Mg(0001) 中的镁-镁距离有所减小。事实上，对于铝和锌，我们得到的 Δh_{X} 和 d_{MgX} 与文献[45],中的结果非常吻合（铝）或吻合良好（锌），见表 I。

B. 洁净 Mg(0001) 表面上的氨基酸

当分子吸附在 Mg(0001) 上时，表面和分子都会调整其原子位置。我们首先关注在洁净 Mg(0001) 上的吸附，即表面上没有任何合金化原子的情况，并在干燥（真空）环境中进行计算。氨基酸和胶原蛋白 Gly-Hyp-Pro 片段的吸附能，E_{ads}，汇总于“Vacuum”列“Mg”项中，见

表 I. 来自 Materials Project [44]（锂、铝、锌）和参考文献 [27]（镁，采用本文所用赝势计算的数值）的双原子六方密排结构的晶格常数 a 和 c；本文计算的第一层至第二层间距 d_{12}；镁与合金化原子 X 最近邻之间的键长 d_{MgX}；合金原子及其最近邻相对于第一层镁原子平面的垂直偏移 Δh_{X} 和 Δh_{nn}（见正文和图5）；以及第二层镁原子的起伏 Δh_2。向上的变化为正，所有数值单位均为 Å。

	a	c	d_{12}	d_{MgX}	Δh_{X}	Δh_{nn}	Δh_2
镁	3.192[a]	5.186[a]	2.633[a]	3.192, 3.192[c]	0	0	0
Li	3.01[b]	5.11[b]	2.646	3.193	−0.026	−0.009	+0.024
Al	2.81[b]	4.87[b]	2.655	3.136, 3.138[c]	−0.248, −0.246[c,d]	−0.017	−0.016
Zn	2.61[b]	4.87[b]	2.650	3.116, 3.131[c, d]	−0.335, −0.273[c, d]	−0.022	−0.008

[a]赝势 Mg_pbesol_paw_3d.UPF [27]。[b]来自 Materials Project [44]。[c]引自参考文献 [45] 的密度泛函理论计算值。
[d]根据参考文献 [45] 中的图表仔细读取的数值。

表 II. 分子在 Mg(0001)表面的 $p(5\times5)$ 超胞上的吸附能。羟脯氨酸“合金”表示表面暴露的每 50 个镁原子中一个置换合金原子的位置（参见图2中标示的原子编号）。能量单位为电子伏特/分子。

	真空				水	
	Mg	Li	Al	Zn	Mg	Zn
表面内甘氨酸	-1.63				-1.25	
表面甘氨酸	-1.05				-0.95	
Pro	-1.03				-0.89	
羟脯氨酸，合金63（吡咯羟基下方的最近邻镁）	-1.28	-1.29	-1.31	-1.31	-0.82	-0.84
羟脯氨酸，合金88（ =O下方）	-1.28	-1.32	-0.96	-1.36[a]	-0.82	-0.88[a]
羟脯氨酸，合金 118（吡咯烷羟基下方）	-1.28	-1.37	-1.38[a]	-1.39[a]	-0.82	-0.88[a]
Gly-Hyp-Pro	-1.79				-1.32	

[a]分子发生旋转，使合金原子上方的 O 移至最近邻的顶层镁原子上，从而与合金原子的两个最近邻镁原子形成两个 O-Mg键。

表 II，且相应的吸附几何构型见图 3、4 和 6。

我们注意到，单个氨基酸分子的吸附能范围为−1.6 至 −1.0 eV，而含有这三种氨基酸的胶原片段尽管体积几乎是单个氨基酸分子的三倍，其键合仍略强，吸附能为 −1.8 eV。每种氨基酸都带有一些孤对电子，位于羧基（羧基）中的 O 原子上，以及氨基（-NH_2）中的 N 原子上（甘氨酸），或吡咯烷环中的 N 原子上（脯氨酸和羟脯氨酸）。这些孤对电子可能与金属原子（例如表面上的镁原子）成键。在环境中不存在例如 H_2O 提供的离子的情况下，这些孤对电子可通过与镁原子的价电子以及 O 原子或 N 原子之间的电荷转移，与表面上的镁原子形成键。

我们发现，在这三种分子中，O 和/或 N 原子都会与镁表面原子成键。甘氨酸既能以较弱的吸附能稳定吸附，也能以较强的吸附能稳定吸附；较弱的结合情况对应图 3(a) 和 (b)，较强的成键情况对应图 4。对于甘氨酸吸附较弱的情况（两种能量相当的结构），羧基中的 =O 的氧-镁键长为 2.147 Å，而羧基中的羟基部分远离表面。-NH_2 中的 N 与镁形成的氮-镁键长为 2.310 Å。甘氨酸在 Mg(0001) 上的这些氧-镁和氮-镁键长与 Fang 等人的研究结果一致。 [34], 不过，他们得出的 E_{ads} 吸附能为 −1.12 电子伏特/分子，略强于我们得到的 −1.05 电子伏特/分子。我们发现，吸附并未显著影响分子内结构。

与此同时，我们发现，吸附能较强的甘氨酸吸附结构（图4）具有更复杂的吸附构型。甘氨酸的羧基中两个氧原子均形成了O-Mg键。甘氨酸的四个原子靠近镁表面： =O原子与两个相邻Mg原子的距离分别为1.944 Å和 2.009 Å；羟基中的O原子与另一个Mg原子的距离为 2.159 Å；-NH_2 中的N原子与和 =O原子共用的Mg原子形成键，键长为2.280 Å；最后，羧基中的C原子也被拉近至表面，与一个Mg原子的距离为2.216 Å。这使分子内氧-碳距离拉伸至1.4 Å，而孤立且仅弱键合的甘氨酸中该距离为1.2 Å。 =O原子吸附在Mg(0001)上，其位置类似于单氧吸附 [10, 36, 46] 的四面体位点，其余原子

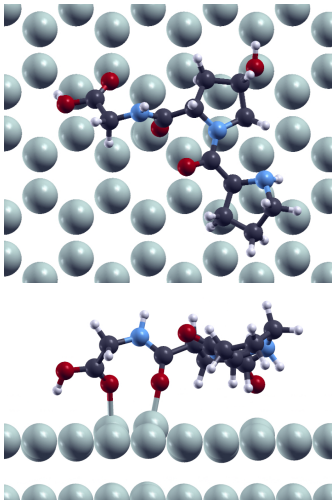


图 6. Mg(0001) 表面上的一段胶原蛋白链片段，由 Gly-Hyp-Pro 组成。图中显示的是原子在力最小化、从而使能量最小化后的最终位置。

则停留在表面上方的位置。由于一个O原子嵌入表面，且其他原子也靠近表面，这种结构自然具有更大的吸附能，为$E_{\mathrm{ads}} = -1.63$ eV；相比之下，较弱的吸附能为$E_{\mathrm{ads}} = -1.05$eV，且仅形成一个O-Mg键和一个N-Mg键。

在脯氨酸的吸附过程中，无论我们研究的初始构型如何，弛豫计算中吡咯烷环上的氮原子始终趋近镁表面。N-Mg 距离为 2.278 Å，而羧基中的两个氧原子离表面远得多，分别为 3.673 Å（=O）和 4.223 Å（-OH）。在这一吸附几何构型中，氮原子下方的镁原子被拉出顶层镁原子的平均高度约 0.4 Å，而羟基下方的镁原子则向表面内下沉 0.1 Å。因此，显然位阻并不是键合发生在氮原子而非氧原子上的原因。

羟脯氨酸的结构与脯氨酸相似，但吡咯烷环上新增的羟基在吸附过程中起着重要作用，O-Mg 距离为 2.139 Å。同时，羧基中的 =O也靠近表面，距离为 2.198 Å，而氮原子则不靠近任何镁原子。换言之，与脯氨酸相比，羟脯氨酸新增的羟基显著改变了吸附结构。

上文所述（弱结合的）甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸的 O-Mg 和 N-Mg 距离，与参考文献 [34] 中其他氨基酸和二肽里相同官能团的距离相对应。在上述讨论及下文讨论中，应注意分子中距离表面较远的部分也会通过范德华相互作用等方式与表面相互作用，但对吸附能的贡献较小。

为建立更贴近实际的胶原蛋白模型，我们研究了胶原蛋白链中由三个氨基酸组成的片段，如图 6 所示。与氨基酸逐个吸附的情况不同，单个氨基酸吸附时的若干反应基团现在用于将这些氨基酸连接成胶原片段。因此，吸附能并非各氨基酸对应数值之和（表 II），而是主要由 =O 与镁原子之间的相互作用决定，如图 6 的侧视图所示。

C. 在合金表面上的吸附

为了解稀疏合金化如何影响镁表面上的吸附，我们在此聚焦于羟脯氨酸的吸附。羟脯氨酸同时具有一个羧基（-COOH）、一个位于吡咯烷环中的胺基（-NH）（取代了大多数其他氨基酸中的氨基 -NH_2 ），以及一个连接在该环中碳原子上的羟基（-OH）。因此，该分子有四个可能发生反应的部位。我们根据羟脯氨酸在洁净的 Mg(0001) 上的吸附发现，这些基团中只有两个最终靠近表面原子。我们研究了在洁净 Mg(0001) 上靠近表面的官能团下方或附近，以合金原子（锂、铝、锌）替换一个镁原子所产生的影响，具体方法见方法部分。

图3右侧面板中，羟脯氨酸在洁净 Mg(0001) 上的弛豫位置是起始位置。在该位置，两个氧原子靠近表面的镁原子，而氮原子距镁原子较远。我们计算了合金化表面上的吸附能，并分析原子位置的变化；合金化原子位于三个位置之一，即原子63、88或118，见图2上方面板。

在九次计算中，我们分别将锂、铝或锌置于这三个位置之一，结果一致表明，羟脯氨酸中的氧原子会受到锂的吸引，却受到锌和铝的排斥，这与电负性值的预期相符。排斥作用会使氧-合金键长增加（因而键变弱），或者使分子旋转，让氧原子移至最近的镁表层原子上，见图2下方面板。氧原子位于锂上方时，锂的吸引作用会使合金-氧间距缩短，即锂位于位置88或118时。

着重考察镁原子或合金原子与氧原子、吡咯烷中羟基的氧原子以及羧基中的 =氧原子之间的距离变化后，我们发现，当锂位于相邻位置（原子 63）时，与不含合金时的吸附相比，吸附分子相对于表面的结构几乎没有变化，镁-氧距离的变化小于 0.006 Å。与含锂但不含分子的 Mg(0001)表面上的情况一样，锂原子略微向表面内部移动。当锂位于一个氧原子下方时，变化则显著不同：锂原子上方的距离缩短约 0.2 Å，而另外两个结合氧原子之一与镁原子之间的距离缩短 0.03–0.04 Å。这也反映在结合能上：对于“原子 63”的情况，结合能几乎不变；而对于锂位于氧原子下方的情况，吸附能提高了 0.04 至 0.09 电子伏特/分子，见表 II 中“真空”部分的“锂”列。

以铝或锌为合金化原子时，在“原子 88”和“原子 118”这两种情况下都能观察到排斥作用，表现为合金-O 距离较长（在铝的“原子 88”中，长度.....

表 III. 分子在溶液中完全弛豫以及采用真空几何结构时的溶剂化能。计算采用高度为 36 Å 的 $p(5 \times 5)$ 六方密排晶胞。计算能量以电子伏特/分子（第一个数值）和千卡/摩尔（第二个数值）表示。参考值以千卡/摩尔表示。

	ΔG^{sol}	$\Delta G^{\mathrm{sol}}_{\mathrm{vac\text{-}geo}}$	ref.
Bz	-0.033/-0.76	-0.032/-0.75	/-0.87[a]
甘氨酸	-0.45/-10.3	-0.42/-9.8	/-10.7[b]
Pro	-0.34/-7.9	-0.33/-7.6	
羟脯氨酸	-0.58/-13.3	-0.56/-12.9	

[a]明尼苏达溶剂化数据库 [47]。[b]从头算 HF+MP2 计算（采用 def2-TZVP，含 185 个基函数） [48]。

增加了 0.06 Å，同时吸附能大幅降低了 0.32 电子伏特/分子；或者羟脯氨酸发生旋转，使两个氧原子位于与合金化原子相邻的镁原子上方。当发生旋转，或合金原子已经是相邻原子（“原子 63”）时，距离最多缩短 0.02 Å，或基本保持不变。唯一的例外是位于“原子 88”的锌，此处羟脯氨酸确实发生了旋转，但两个镁—氧键长均有所增加（对于羟基，增加 0.04 Å），而对于 =O，则显著缩短了 0.09 Å。在所有氧原子位于镁原子上方的结构中（无论从一开始就是如此，如“原子 63”，还是羟脯氨酸旋转后形成这种构型），吸附能都会增加：当只有一个镁原子与合金化原子相邻时（“原子 63”情形），增加 0.03 电子伏特/分子；当两个镁原子都与合金化原子相邻时，增加 0.08–0.11 电子伏特/分子。因此，我们得出结论：与合金原子相邻的镁原子的电子结构确实发生了改变，使其比距离更远的镁原子更有利于成键。

总体而言，合金化提高了吸附能，见表 II。尽管铝的“原子 88”位置所对应的吸附能比未进行合金化时更差，但另外两个位置更为有利，因此，在已经含有合金化原子的表面上进行吸附时，分子最终采取该特定取向的可能性不大。

D. 水环境

我们首先在 Environ 提供的模型中评估甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸在水中的溶剂化能。我们对溶剂化能本身并无先验兴趣，但确实计算了这些分子在我们所有计算所用晶胞中的溶剂化能（此时不含镁原子），以考察周期性（沿两个方向）和相对较窄的侧边长度（与最初的溶剂化能计算相比）对能量的影响。我们还通过计算溶剂化能，分离出其中$\Delta G^{\mathrm{sol}}_{\mathrm{vac\text{-}geo}}$ 仅与环境差异有关的部分

该溶剂化能以式（2）右侧两项中采用真空环境下优化的分子构型时，分子在水中的总能量为基础。我们还计算了苯（Bz），以便与文献值进行比较，见表 III。

溶剂化能结果表明（对于溶液几何结构中的苯和甘氨酸，见第一列），与文献值（最右列）基本一致。对于脯氨酸和羟脯氨酸，我们未能找到相应的文献值。我们还发现，在水中进行几何优化对溶剂化能有相对较小但显著的贡献，约为 0.02 电子伏特/分子。在所有后续涉及水的计算中，我们都纳入了弛豫。

表 II 的右半部分列出了 E_{ads} 在清洁 Mg(0001) 表面、处于建模水环境中时的情况，包括甘氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸以及 Gly-Hyp-Pro 片段。该表还列出了 E_{ads} 羟脯氨酸在 Mg(0001) 表面上、此前讨论的位置含有一个锌原子时的情况。

除吸附在表面上的脯氨酸和甘氨酸外，所有吸附能在嵌入类水环境后都降低了 0.4–0.5 电子伏特/分子。这些吸附分子的共同点是，吡咯烷环（羟脯氨酸）上的羧基和/或羟基至少有两个氧原子与表面形成紧密键合。对于吸附在表面上的脯氨酸和甘氨酸，则以 N-Mg 键为主；甘氨酸只有一个 O-Mg 键。这些分子的吸附能仅降低了 0.1 电子伏特。

表面和分子外部的介电常数会降低电荷重新局域化程度（相对于真空条件）。在真空条件下，单个氮原子的吸附能约为单个氧原子的四分之一，因此电荷转移较少。因此，本文讨论的分子中的 Mg-N 键受介电常数的影响小于 Mg-O 键。这一影响见表 II。

进一步观察水中的几何结构变化可以发现，在水中，键长发生了变化：对于 Pro 和 Hyp，键长主要缩短了约 0.02 Å；但在洁净 Mg(0001) 表面以及 Zn 位于“原子 63”和“原子 118”位置时，Hyp 中的 Mg-O =O 距离反而增加了 0.02–0.03 Å。对于表面上的 Gly，变化可以忽略不计；而对于位于表面中的 Gly，所有与表面相连的键均缩短了 0.01 至 0.07 Å。换言之，结构存在一定变化，但在该水模型中，所有吸附能都变得较弱，即使尚未纳入解离的水分子和其他离子。

V. 结论

我们通过密度泛函理论计算研究了纯镁表面和镁合金表面，以及它们与氨基酸甘氨酸、脯氨酸和羟脯氨酸的相互作用，还研究了它们与由这三种氨基酸组成的胶原片段的相互作用。我们的研究旨在更好地了解如何改进镁基可降解植入物

并为其提供适当的保护。这些氨基酸既可视为植入物周围人体胶原蛋白的一部分，也可作为镁表面的潜在涂层，以抑制腐蚀。

我们发现，氨基酸在表面上具有良好的黏附性；少量掺入锂、铝或锌会增强吸附强度。在以静态介电常数表示水环境时，吸附能的强度会减弱，而几乎所有分子都会更靠近表面，表面原子与分子中的原子之间的键长也会缩短。不过，在这种情况下，分子也会与表面结合。

我们展示了表面经少量合金化（在表面暴露的镁原子中占 2 at%）后 Mg(0001) 原子位置的变化，以及在干燥和水环境下，氨基酸吸附到这些表面和未处理的 Mg(0001) 表面时的吸附能与键长变化。

我们注意到，所研究的 Mg(0001) 是镁的表面取向中反应性最低的一种 [10], 因此，未来研究还应考察其他常见的镁表面以及存在缺陷的表面。这些表面也可能具有相关性，因为腐蚀大多发生在材料的裂纹和凹坑中，而这些部位的变形处会存在多种表面取向和缺陷。

致谢

我们感谢隆德大学的 Dmytro Orlov，以及施特拉尔松德应用科学大学的 Petra Maier，感谢他们提供的宝贵讨论与反馈。J.B.、A.G.、O.H. 和 A.L. 对本研究的贡献相同。

本研究获得瑞典研究理事会（VR）资助（拨款编号：2020-04997）、瑞典战略研究基金会（SSF）资助（拨款编号：IMF17-0324），以及查尔姆斯纳米先进领域的支持。计算工作使用了查尔姆斯计算科学与工程中心（C3SE）的计算和存储资源，并获得瑞典国家学术超级计算基础设施（NAISS）提供的计算机和存储资源配额，合同编号为 NAISS2024/3-16、NAISS2024/6-432 和 NAISS2025/3-25。

作者声明不存在利益冲突。

[1] N. Li 和 Y. Zheng, 《为生物医学应用开发的新型镁合金：综述》, J. Mater. Sci. Tech- nol. **29**, 489 (2013). [2] M. Rahman、N. K. Dutta 和 N. R. Choudhury, 《具有可调界面的骨植入材料用镁合金》, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology **8**, 564 (2020). [3] S. Agarwal、J. Curtin、B. Duffy 和 S. Jaiswal, 《用于骨科应用的可生物降解镁合金：关于腐蚀、生物相容性和表面改性的综述》, Mater. Sci. Eng.: C **68**, 948 (2016). [4] D. Noviana、D. Paramitha、M. F. Ulum 和 H. Her- mawan, 《镁植入物析氢对大鼠植入后死亡率的影响》, J. Orthopaedic Translation **5**, 9 (2016). [5] H. B. Amara、D. C. Martinez、F. A. Shah、A. J. Loo、L. Emanuelsson、B. Norlindh、R. Willumeit-Römer、T. Plocinski、W. Swieszkowski、A. Palmquist、O. Omar 和 P. Thomsen, 《镁植入物降解产生免疫调节和促血管生成作用，并减轻软组织中的植入物周围纤维化》, Bioactive Materials**26**, 353 (2023). [6] H. Ashassi-Sorkhabi、S. Moradi-Alavian、M. D. Esrafili 和 A. Kazempour, 《基于硅烷-氨基酸的杂化溶胶-凝胶涂层对 AZ91 镁合金的腐蚀防护：电化学和密度泛函理论研究》, Prog. Org. Coat. **131**, 191 (2019). [7] M. D. Shoulders 和 R. T. Raines, 《胶原蛋白的结构与稳定性》, Annual Review Biochemistry **78**, 929 (2009). [8] B. Brodsky 和 J. A. M. Ramshaw, 《胶原蛋白三螺旋结构》, Matrix Biology **15**, 545 (1997). [9] K. Hagihara、M. Okubo、M. Yamasaki 和 T. Nakano, 纯镁单晶以及镁铝和镁铜固溶体的晶体取向依赖的腐蚀行为, 《腐蚀科学》**109**, 68 (2016). [10] Z. Xing, M. Fanetti, S. Gardonio, E. Schröder, and D. Orlov, 通过 SCLS 和密度泛函理论研究低指数镁表面的初始氧化, 《应用表面科学》**671**, 160656 (2024). [11] H. Tapiero and K. D. Tew, 人体生理学和病理学中的微量元素：锌和金属硫蛋白, 《生物医学与药物治疗》**57**, 399 (2003). [12] S. S. A. El-Rahman, 大鼠铝毒性的神经病理学（谷氨酸和γ-氨基丁酸功能受损）, 《药理学研究》**47**, 189 (2003). [13] W. J. Lukiw, T. P. A. Kruck, M. E. Percy, A. I. Pogue, P. N. Alexandrov, W. J. Walsh, N. M. Sharfman, V. R. Jaber, Y. Zhao, W. Li, C. Bergeron, F. Culicchia, Z. Fang, and D. R. C. McLachlan, 神经系统疾病中的铝——一项历时36年的多中心研究, 《阿尔茨海默病与帕金森病》**8**, 457 (2019). [14] A. Mirza, A. King, C. Troakes, and C. Exley, 家族性阿尔茨海默病脑组织中的铝, 《医学与生物学中的微量元素》**40**, 30 (2017). [15] A. Bernard, 锂, 载于《金属毒理学手册》（爱思唯尔，2014），第969–974页。[16] K. Bhat, L. Schlotterose, L. Hanke, H. Helmholz, E. Quandt, K. Hattermann, and R. Willumeit-Römer, 用于神经系统应用的镁锂薄膜——对胶质细胞细胞相容性和神经炎症反应的体外研究, 《生物材料学报》**178**, 307 (2024).[17] QUANTUM ESPRESSO，https://www.quantum-espresso.org/manifesto/ 宣言 (2025). [18] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car,

C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougous- sis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, QUANTUM ESPRESSO：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目，《凝聚态物理学杂志》**21**, 395502 (2009). [19] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawa- mura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçkbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.- V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitso- nen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, 使用 quantum ESPRESSO 进行材料建模的高级功能，《凝聚态物理学杂志》**29**, 465901 (2017). [20] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, 适用于一般几何结构的范德华密度泛函，《物理评论快报》**92**, 246401 (2004). [21] K. Berland and P. Hyldgaard, 用于检验范德华密度泛函中等离激元描述稳健性的交换泛函，《物理评论B辑》**89**, 035412 (2014). [22] K. Berland, C. A. Arter, V. R. Cooper, K. Lee, B. I. Lundqvist, E. Schröder, T. Thonhauser, and P. Hyldgaard, 基于电子气传统构建的范德华密度泛函：应对竞争相互作用的挑战，《化学物理学杂志》**140**, 18A539 (2014). [23] E. Schröder, V. R. Cooper, K. Berland, B. I. Lundqvist, P. Hyldgaard, and T. Thonhauser, 第8章——非局域交换-相关泛函 vdW-DF 系列，载于《量子化学与物理中的非共价相互作用》，A. Otero de la Roza 和 G. A. DiLabio 编（爱思唯尔，2017），第241–274页。[24] P. E. Blöchl, 投影缀加波方法，《物理评论B辑》**50**, 17953 (1994). [25] A. Dal Corso, 赝势周期表：从 H 到 Pu，《计算材料科学》**95**, 337 (2014). [26] PSLibrary：超软赝势和 PAW 赝势库，https://dalcorso.github.io/pslibrary/ (2025). [27] Z. Xing, D. Orlov, and E. Schröder, 用于计算镁表面芯能级位移的定制赝势，《物理评论：材料》**8**, 123801 (2024). [28] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, 布里渊区积分的特殊点，《物理评论B辑》**13**, 5188 (1976). [29] C. G. Broyden, 一类双秩最小化算法的收敛性 1. 一般考量，《IMA应用数学杂志》**6**, 76 (1970). [30] R. Fletcher, 一种新的变度量算法方法，《计算机杂志》**13**, 317 (1970). [31] D. Goldfarb, 通过变分方法导出的一类变度量方法，《数学计算》**24**, 23 (1970). [32] D. F. Shanno，函数极小化中拟牛顿法的条件数，《数学计算》**24**，647（1970）。[33] J. E. Dennis Jr. 和 R. B. Schnabel，《无约束优化与非线性方程的数值方法》（工业与应用数学学会，1996）。[34] Z. Fang、J. Wang、S. Zhu、X. Yang、Y. Jia、Q. Sun 和 S. Guan，关于短肽在镁及镁基合金表面吸附的密度泛函理论研究，物理化学与化学物理**20**，3602（2018）。[35] L. Pauling，《化学键的本质》（康奈尔大学出版社，伊萨卡，纽约，1960）。[36] E. Schröder、R. Fasel 和 A. Kiejna，Mg(0001)表面的氧吸附与初始氧化，《物理评论B辑》**69**，115431（2004）。[37] Z. Xing、D. Orlov 和 E. Schröder，通过密度泛函理论探索镁氧化机制的演变，表面科学**761**，122806（2025）。[38] H. Okamoto，关于镁-锌（Mg-Zn）的评论，相平衡期刊**15**，129（1994）。[39] A. A. Nayeb-Hashemi、J. B. Clark 和 A. D. Pelton，锂-镁（Li-Mg）体系，合金相图通报**5**，365（1984）。[40] J. L. Murray，铝-镁（Al-Mg）体系，合金相图通报**3**，60（1982）。[41] O. Andreussi、I. Dabo 和 N. Marzari，电子结构计算中修订的自洽连续介质溶剂化，《化学物理学杂志》**136**，064102（2012）。[42] C. Dupont、O. Andreussi 和 N. Marzari，自洽连续介质溶剂化（SCCS）：带电体系的情形，《化学物理学杂志》**139**，214110（2013）。[43] C. Hille、S. Ringe、M. Deimel、C. Kunkel、W. E. Acree、K. Reuter 和 H. Oberhofer，通过单参数隐式溶剂化方案实现非水溶液中的广义分子溶剂化，《化学物理学杂志》**150**，041710（2018）。[44] A. Jain、S. P. Ong、G. Hautier、W. Chen、W. D. Richards、S. Dacek、S. Cholia、D. Gunter、D. Skinner、G. Ceder 和 K. A. Persson，评述：材料项目——加速材料创新的材料基因组方法，APL材料**1**，011002（2013）。[45] C. Zhang、J. Wang、X. Li、S. Wang、S. Zhuc 和 S. Guanc，利用第一性原理计算快速筛选合金化元素，以提高Mg(0001)表面的耐腐蚀性，物理化学与化学物理**23**，26887 2021( )。[46] M. F. Francis 和 C. D. Taylor，关于初始氧化镁结构及其分解不稳定性的第一性原理见解：Mg(0001)表面的氧化学吸附与热力学稳定性，《物理评论B辑》**87**，075450（2013）。[47] A. V. Marenich、C. P. Kelly、J. D. Thompson、G. D. Hawkins、C. C. Chambers、D. J. Giesen、P. Winget、C. J. Cramer 和 D. G. Truhlar，明尼苏达溶剂化数据库，2012版，https://conservancy.umn.edu/bitstream/handle/11299/213300/MNSolDatabase_v2012.zip（2012年11月26日），（访问日期：2025-06-05）。[48] R. Boča、J. Štofko 和 R. Imrich，溶剂化对甘氨酸分子的影响：理论研究，ACS 欧米伽**8**，28577 2023( )。