



## 论文

# 水在金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面 $\langle 001 \rangle$ 阶梯边缘吸附的第一性原理研究

洪峰\*, 徐文娟, 倪宇恒, 马忠权, 李拥华, 徐飞

上海大学理学院物理系索朗光伏材料与器件 R&amp;D 联合实验室, 上海 200444

\*通讯作者, E-mail: fenghong@shu.edu.cn

收稿日期: 2011-04-18; 接受日期: 2011-06-28; 网络版发表日期: 2012-05-29

doi: 10.1360/032011-260

**摘要** 利用第一性原理计算方法, 研究了水在金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  表面及  $\langle 001 \rangle$  阶梯边缘处的吸附. 关于水在  $(110)$  表面上的吸附, 研究表明, 对不同的吸附率, 水都是以分子模式吸附在表面. 关于水在  $\langle 001 \rangle$  阶梯边缘处的吸附, 研究表明, 其吸附模式和吸附率有密切的联系. 当水的吸附率为一个单层 (1 ML) 时, 分子吸附和解离吸附对应的吸附能分别为 0.92 和 0.60 eV, 分子吸附模式更稳定. 当吸附率降为 1/2 ML 时, 分子吸附和解离吸附所对应的吸附能分别为 0.86 和 0.84 eV, 两种吸附模式都可能存在. 在表面上, 不同吸附模式的吸附能随吸附率变化趋势是一致的. 而在  $\langle 001 \rangle$  阶梯边缘处, 对于不同的吸附模式, 吸附能随吸附率的变化呈现出不同的变化趋势. 这是由在  $\langle 001 \rangle$  阶梯边缘处低吸附率时解离模式的独特结构引起的.

**关键词**二氧化钛  
水  
吸附  
阶梯  
第一性原理

## 1 引言

表面缺陷是影响表面化学活性的一个主要因素. 缺陷的存在, 例如台阶、表面空位、吸附杂质原子等都可以对表面的化学活性产生极大的影响<sup>[1, 2]</sup>. 而单原子高度的阶梯边缘作为表面的组成部分, 是在表面上普遍存在的一种固有缺陷, 它在各种表面过程中都起到了关键的作用, 例如: 刻蚀、晶核形成、化学作用等<sup>[3-6]</sup>. 目前人们对金属和半导体表面上阶梯的性质进行了大量的研究<sup>[7, 8]</sup>. 但对于金属氧化物人们在研究表面活性和缺陷的关系时, 经常选取表面的氧空位作为研究对象, 对于阶梯的研究, 尤其理论研究相对较少.

$\text{TiO}_2$  作为一种重要过渡金属氧化物, 因其表面的化学性质, 在许多领域都引起了人们的广泛关注, 如光催化、电化学、化学涂料、防腐蚀等<sup>[9, 10]</sup>. 随着

新能源的开发利用,  $\text{TiO}_2$  在光催化分解水产氢方面具有广阔的发展前景<sup>[11]</sup>, 因此人们对水在  $\text{TiO}_2(110)$  表面的吸附做了大量的实验与理论研究, 其中一个主要的研究问题是关于水在  $\text{TiO}_2(110)$  表面的吸附模式. 大量实验研究结果表明, 水在无缺陷的  $\text{TiO}_2(110)$  清洁表面是以分子吸附模式存在的<sup>[12-16]</sup>. 而理论计算结果却存在较大差异, 一些工作表明分子吸附模式比较稳定, 另外一些则表明解离吸附模式比较稳定. 因此, 有人认为理论计算结果与所选择的计算参数有密切的关系, 尤其与水的吸附率、基底的厚度以及泛函的选取等有关<sup>[17-26]</sup>. 而实际情况中,  $\text{TiO}_2(110)$  表面一般都会存在缺陷. 实验结果<sup>[27-32]</sup>和计算结果<sup>[1, 2, 25, 26, 27, 28]</sup>均表明, 表面氧空位具有较强的化学性质, 可以促进水的解离. 阶梯作为  $\text{TiO}_2$  表面上另外一种普遍存在的固有缺陷, 它对表面的活性也会产生重要的影响. 此外, 对阶梯性质的研究将有助于

人们更好地理解  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的性质, 因为对于纳米颗粒来说, 有相当一部分原子都处在阶梯上. 早期实验中, 在经磁控溅射和超高真空退火的  $\text{TiO}_2(110)$  表面上, 可以观测到沿 $[001]$ 和 $[1\bar{1}1]$ 方向的阶梯, 并且还观测到水以解离的形式吸附在阶梯的边缘<sup>[33]</sup>. Luterell 等人<sup>[34]</sup>成功制备出了处于热力学亚稳态的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 阶梯. 一般来说具有较高形成能的阶梯边缘, 其化学活性更强. 因此 Luterell 等人的工作有助于人们对  $\text{TiO}_2$  阶梯的性质进行深入研究. 但是, 最近有关锐钛矿结构  $\text{TiO}_2(101)$ 面上阶梯边缘的研究表明, 阶梯处的活性主要依赖于台阶或者是阶梯的局域结构, 并非所有阶梯处的化学活性都比台阶面上的高<sup>[35]</sup>. 在某些情况下, 阶梯上的化学活性低于台阶面.

本文利用第一性原理计算方法, 对水与金红石型  $\text{TiO}_2(110)$ 表面和  $\text{TiO}_2\langle 001 \rangle$ 阶梯之间的相互作用进行了研究. 结果表明, 在  $\text{TiO}_2(110)$ 清洁表面上, 水以分子的形式吸附存在. 在 $\langle 001 \rangle$ 阶梯上, 当吸附率比较高时, 水以分子的形式吸附; 当吸附率比较低时, 也可能存在解离的吸附模式. 同时, 我们也讨论了吸附能和局域结构之间的联系.

## 2 计算模型和方法

计算采用第一性原理模拟程序包 VASP<sup>[36, 37]</sup>, 在密度泛函理论 (DFT) 框架下, 用广义梯度近似 (GGA)描述交换关联部分, 使用 PW91<sup>[38, 39]</sup>和 PBE<sup>[40]</sup>两种不同的泛函. 利用投影缀加平面波方法 (PAW)<sup>[41]</sup>, 将离子势用赝势代替, 电子波函数通过平面波基组展开. 平面波截断能取 500 eV, 体相布里渊区取  $4 \times 4 \times 6$  的 Monkhorst-Pack k 点网格. 在结构优化时, 原子受力的收敛精度达到 0.03 eV/Å. 对 Ti 原子和 O 原子分别取 4 个 ( $3d^34s^1$ )和 6 个电子 ( $2s^22p^4$ )作为价电子处理. 根据上述计算条件, 对金红石结构的  $\text{TiO}_2$  体原胞进行结构优化, 用 PW91(PBE)泛函得到优化后的晶格常数为:  $a = b = 4.656(4.663)$  Å,  $c = 2.968(2.970)$  Å,  $u = 0.305(0.305)$ , 与实验值 ( $a = b = 4.594$  Å,  $c = 2.959$  Å,  $u = 0.305$ ) 相吻合<sup>[42]</sup>. 两种方法计算得出的禁带宽度均为 1.64 eV, 远小于实验值 3.2 eV, 并且也比前人的理论计算结果约小 0.20 eV<sup>[26]</sup>. 计算发现这种差别主要是由于对 Ti 原子芯区电子选

取的不同所引起的. 如果将 Ti 原子的 3s 和 3p 态看成半芯态(semicore), 得到的禁带宽度为 1.79 eV. Harris 和 Quong<sup>[24]</sup>对这一相关问题进行了研究, 他们对 Ti 选取不同的芯态, 得到的能量的绝对值不同, 但能量的相对值却几乎不变. 由于本工作所关注的是水在  $\text{TiO}_2(110)$ 表面及阶梯上的吸附问题, 而且吸附能是一个能量的相对值, 因此本工作中泛函的选取是可行的.

图 1 是金红石结构的  $\text{TiO}_2(110)$ 清洁表面几何结构图. 从中可以看到, 所有的原子都是沿 $[001]$ 方向成列分布. 表面上存在两种不同配位的 O 原子, 一种是二度配位的桥位氧原子 ( $\text{O}^{\text{br}}$ ), 另一种是周围环境与体内相似的三度配位的 O 原子 ( $\text{O}^{\text{3f}}$ ). 同时也存在两种不同配位的 Ti 原子,  $\text{Ti}^{\text{5f}}$ 是五度配位的,  $\text{Ti}^{\text{6f}}$ 是六度配位的. 在表面的计算中, 我们采用周期性层晶模型 (slab model) 构建超原胞, 超原胞包含 4 层 O-Ti-O<sub>2</sub>-O 结构以及厚度为 15 Å 的真空层. 计算时, 底层原子固定, 用+4/3 和+2/3 价的赝氢原子对底层五度配位的 Ti 原子和二度配位的 O 原子进行饱和.

为研究水在金红石型  $\text{TiO}_2(110)$ 面 $\langle 001 \rangle$ 阶梯边缘处的吸附, 计算选取(110)面的邻近面 ( $430$ ) 表面模拟 $\langle 001 \rangle$ 阶梯, 此表面包含了 $\langle 001 \rangle$ 阶梯以及(110)面. 其他计算参数与(110)表面相同. 每个  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附能表达式为:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{slab}}^{\text{clean}} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{slab}}^{\text{ad}}$$

$E_{\text{slab}}^{\text{clean}}$  表示未吸附水时基底的能量,  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  表示气态水分子的能量,  $E_{\text{slab}}^{\text{ad}}$  表示水分子吸附后体系的总能量.

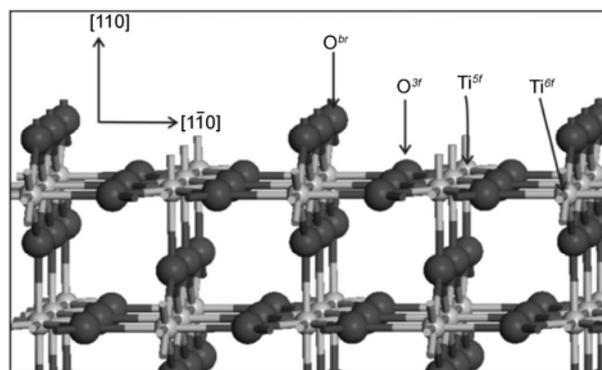


图 1 金红石结构  $\text{TiO}_2(110)$ 清洁表面原子结构图. 图中灰色表示 Ti 原子, 黑色表示 O 原子



### 3.2 水在<001>阶梯边缘的吸附

取  $\text{TiO}_2(110)$  表面的邻近面(430)表面去模拟 <001>阶梯, 结构如图 3 所示. 从图中可以看出, 这个阶梯终止于一列桥位的 O 原子, 而且阶梯上面的 Ti 原子全部是五度配位的. 经弛豫后, 阶梯处各原子位置的改变见表 2. 从表中可以看出, 弛豫后的表面  $\text{Ti}^{5f}$  (标注 2 的原子) 向下移动 0.12 Å, 有向体内移动的趋势;  $\text{Ti}^{6f}$  原子 (标注 3 和 4 的原子) 向上移动 0.20 Å; 平面内的 O 原子(标注 6 和 7 的原子)由于沿  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向的对称性被破坏, 分别向上移动了 0.32 Å 和 0.20 Å. 台阶边缘的  $\text{Ti}^{5f}$  和  $\text{O}^{br}$  分别向上和向下弛豫了 0.13 和 0.14 Å. 同时, 沿  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向, Ti 原子和 O 原子分别移动了 -0.16 和 0.32 Å. 可以看出, 表面各原子的弛豫情况与清洁表面原子弛豫趋势<sup>[43]</sup> 基本是相同的. 另外, 阶梯边缘处原子的弛豫与台阶边缘的局域结构有关. 首先由于阶梯边缘处的桥位 O 是二配位的, 弛豫后  $\text{Ti}^{5f}$  和  $\text{O}^{br}$  之间的夹角增至  $105.71^\circ$ , 这种弛豫可以用轨道杂化理论来解释<sup>[44, 45]</sup>. 首先, 由于在体内 O 原子与 3 个近邻的 Ti 原子在同一个平面内, 所以 O 原子要形成  $\text{sp}^2$  杂化, 与 3 个近邻的 Ti 原子成键. 但是, O 原子和 3 个近邻的 Ti 原子的键长不完全相同, 所以 O 原子的  $\text{sp}^2$  杂化的 3 个轨道是不等价的, 键角分别为  $98.12^\circ$ 、 $130.94^\circ$ 、 $130.94^\circ$ . 当表面存在时,  $\text{O}^{br}$  失去一个近邻的 Ti 原子, 是二度配位的. 它只与下面的两个 Ti 原子成键, 另外的两个轨道形成孤对键, 各填充两个电子, 由体内的  $\text{sp}^2$  杂化转化成四面体结构的  $\text{sp}^3$  杂化. 具有对等的  $\text{sp}^3$  杂化轨道之间的夹角约为  $109.5^\circ$ . 我们的计算弛豫结果显示阶梯边缘处的  $\text{O}^{br}$  和  $\text{Ti}^{5f}$  原子分别向下和向上弛豫, 将使

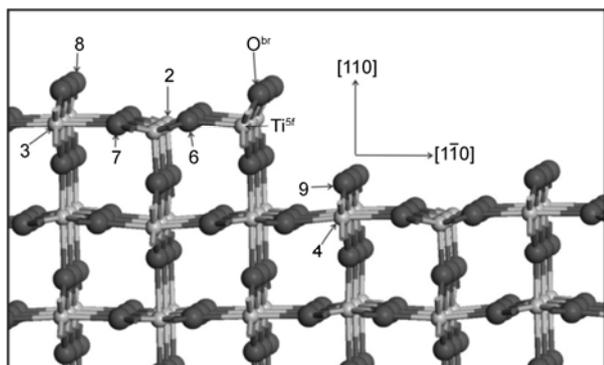


图 3  $\text{TiO}_2(110)$  表面 <001> 阶梯的弛豫结构图. 图中灰色表示 Ti 原子, 黑色表示 O 原子

$\text{O}^{br}$  和与之成键的两个  $\text{Ti}^{5f}$  之间的夹角由体内的  $98.12^\circ$  增至  $105.71^\circ$ , 使  $\text{O}^{br}$  更趋于  $\text{sp}^3$  杂化. 同时, 从图 3 可以看出 <001> 阶梯边缘沿垂直于  $[\bar{1}\bar{1}0]$  方向看与(110)表面结构类似, 因此阶梯边缘处的  $\text{Ti}^{5f}$  和  $\text{O}^{br}$  与(110)表面的  $\text{Ti}^{5f}$  和  $\text{O}^{3f}$  有相似的弛豫趋势, 其中  $\text{Ti}^{5f}$  沿  $[\bar{1}\bar{1}0]$  负方向弛豫,  $\text{O}^{br}$  沿  $[\bar{1}\bar{1}0]$  正方向弛豫(见表 2). 前人和本工作的研究均表明, 表面或台阶边缘处原子的弛豫都会导致阳离子的环境与体内相似, 这种趋势不只存在于(110)表面, 在其他的面上也有相同的结论<sup>[9, 43]</sup>.

为了研究水在 <001> 阶梯上的吸附, 计算选取  $(1 \times 1)$  和  $(1 \times 2)$  的表面原胞, 来模拟水的吸附率为 1 和 1/2 ML 的情况, 表面布里渊区在  $[\text{HO}] \times [001]$  方向上分别取为  $2 \times 6$  和  $2 \times 2$  的 Monkhorst-Pack k 点网格. 由于 <001> 阶梯局域结构和(110)表面的结构非常类似, 因此研究水在 <001> 台阶上的吸附时, 可以选择与水在(110)表面上相同的吸附构型. 图 4 给出了水在 <001> 阶梯上的优化结构. 首先, 水以分子吸附模式存在时, 水分子的最佳吸附位置是吸附在边缘  $\text{Ti}^{5f}$  原子上, 吸附能随吸附率的变化趋势与(110)表面一致. 吸附率为 1 ML 和 1/2 ML 时,  $\text{Ti}^{5f}-\text{O}_w$  键长分别是 2.23 和 2.17 Å, 比水在表面上吸附时所对应的键长稍小. 其次, 分析水在 <001> 阶梯边缘处以解离的形式存在的情况. 当水的吸附率为 1 ML 时, 吸附情况和水在(110)面上的吸附情况几乎是一致的.  $\text{Ti}^{5f}$  沿着  $\text{Ti}^{5f}-\text{OH}_w$  方向稍微有些移动, 二者之间的键长为 1.96 Å. 然而, 当水的吸附率为 1/2 ML 时, 水在 <001> 阶梯处的吸附情况与在(110)面上的情况有明显的不同. 其中最重要的一个区别在于  $\text{OH}_w$  中  $\text{H}_w$  原子的位置是不同的. 从弛豫后的图中可以很清楚的看到,  $\text{H}_w$  原子向基底方向转动,  $\text{H}_w$  与次台阶面上的桥

表 2  $\text{TiO}_2(110)$  表面 <001> 阶梯附近原子的弛豫 (单位: Å)

	PW91(PBE)			
	$[\bar{1}\bar{1}0]$		$[110]$	
阶梯处 $\text{Ti}^{5f}$	-0.16	(-0.16)	0.13	(0.13)
Ti(2)	-0.07	(-0.07)	-0.12	(-0.12)
Ti(3)	-0.10	(-0.10)	0.24	(0.22)
Ti(4)	-0.02	(0.02)	0.22	(0.21)
阶梯处 $\text{O}^{br}$	0.32	(0.32)	-0.14	(-0.14)
O(6)	-0.06	(-0.06)	0.32	(0.33)
O(7)	-0.05	(-0.05)	0.20	(0.20)
O(8)	0.00	(0.00)	0.05	(0.04)
O(9)	-0.06	(-0.06)	0.04	(0.04)

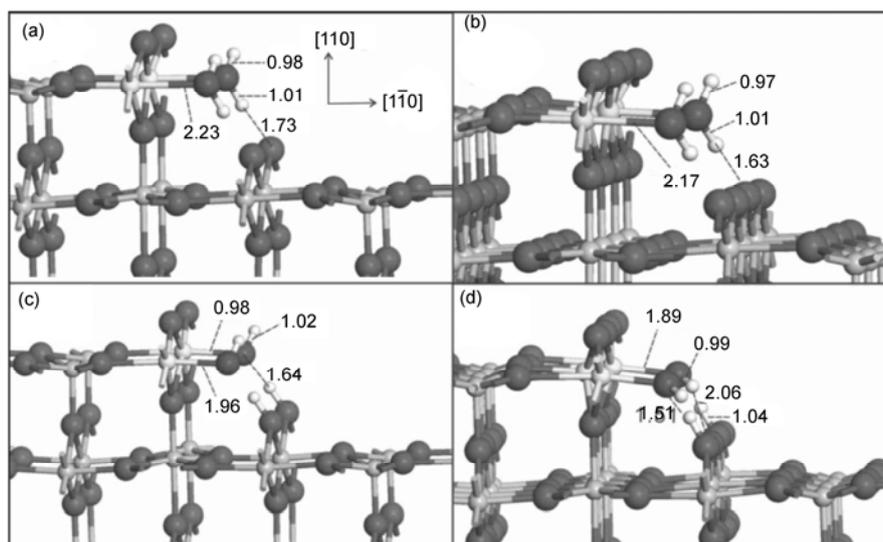


图 4 水在 TiO<sub>2</sub>(110)表面<001>阶梯上的吸附. (a)和(b)表示分子吸附模式, 吸附率分别是 1 ML 和 1/2 ML; (c)和(d)表示解离吸附模式, 对应的吸附率分别是 1 ML 和 1/2 ML. 图中灰色表示 Ti 原子, 黑色表示 O 原子, 白色表示 H 原子

位 O 原子的距离为 2.06 Å, 可以形成一个比较弱的氢键; 另一个显著的特点是, 和吸附率为 1 ML 时相比, 表面的褶皱更加的明显. 当水以解离的形式吸附在阶梯上且吸附率比较低时, 成键的 Ti<sup>5f</sup> 被 OH<sub>w</sub> 向外拉伸, 二者之间的键长为 1.89 Å; 而非成键的 Ti<sup>5f</sup> 原子向内部方向移动, 使其周围的原子环境尽量保持与其在体内时的相同. 由于成键的 Ti<sup>5f</sup> 和非成键的 Ti<sup>5f</sup> 移动的方向是相反的, 因此, 阶梯处的褶皱更加的明显.

表 3 给出了水在<001>阶梯上的吸附能(其中  $E_{ad}^{mol}$ 、 $E_{ad}^{diss}$ 、 $E_{ad}^{mix}$  和  $\Delta E_{ad}$  分别表示分子模式的吸附能、解离模式的吸附能、分子-解离混合模式的吸附能、以及分子模式和解离模式吸附能的差值), 从表中可以看出当水的吸附率为 1 ML 时, 分子吸附模式比解离吸附模式或者是分子-解离混合的吸附模式(即以分子吸附模式存在的水的附近位置上存在以解离模式吸附的水)更稳定, 所对应的吸附能分别是 0.92, 0.60 和 0.76 eV. 这和表面上的吸附情况相同.

不同之处在于, 分子形式的吸附能和分解形式的吸附能差值为 0.32 eV, 比(110)表面上吸附能的差值大. 而当吸附率减小到 1/2 ML 时, 分子吸附和解离吸附的吸附能分别是 0.86 和 0.84 eV, 相差较小, 表明在<001>阶梯处也可能发生解离, 这与实验结果<sup>[33]</sup>是一致的. Gong 等人<sup>[35]</sup>发现, 水在锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>(101)表面阶梯上吸附时, 两种吸附模式对应的

吸附能也几乎是相等的(吸附能差值为 0.03 eV). 他们通过研究发现, 如果阶梯的局域结构与某个表面的结构相似, 那么可以认为阶梯上的性质和此表面的性质也是类似的. 从表 3 中可以看出水在<001>阶梯上以分子吸附模式存在时, 相应的吸附能  $E_{ad}^{mol}$  以及吸附能随吸附率的变化趋势, 都与水在 TiO<sub>2</sub>(110)面上得出的结论是一致的, 这与 Gong 等人的结论相符合. 然而当水以解离模式吸附在<001>阶梯时, 却得出不同的结果, 即当水的吸附率从 1 降低到 1/2 ML 时, 吸附能  $E_{ad}^{diss}$  却增大了 0.24 eV. 前人的工作中也有类似的结果<sup>[22, 23, 26]</sup>. 但一般的来说, 随着吸附率的增加, 由于吸附原子之间的相互作用增强, 吸附能应该随之增加. Kowalski 等人<sup>[26]</sup>对此做了深入的研究, 发现这种结果是由吸附所引起的基底再弛豫能导致的.

表 3 水在 TiO<sub>2</sub>(110)表面<001>阶梯上的吸附能 (单位: eV/分子)

	PW91 (PBE)	
	1 ML	1/2 ML
$E_{ad}^{mol}$	0.92 (0.89)	0.86 (0.83)
$E_{ad}^{diss}$	0.60 (0.57)	0.84 (0.82)
$E_{ad}^{mix}$	0.76 (0.73)	- (-)
$\Delta E_{ad}$	0.32 (0.32)	0.02 (0.01)

从表 3 中还可以看出, 吸附模式不同时, 吸附能随着吸附率的改变呈现出不同的变化趋势, 随着吸附率的降低, 分子形式的吸附能逐渐减小, 而解离形式的吸附能却逐渐增大. 但前人的研究结果以及本文对(110)表面研究表明,  $E_{\text{ad}}^{\text{mol}}$  和  $E_{\text{ad}}^{\text{diss}}$  随吸附率的变化改变趋势总是一致的. 那么, 为什么在<001>阶梯上和在(110)面上得到不同结果呢? Kowalski 等人<sup>[26]</sup>和 Meyer 等人<sup>[48]</sup>曾通过研究水从基底脱附的过程来分析水的吸附能. 把水分子从基底脱附的过程分成四个部分, 得到水和基底之间的相互作用能  $E_{\text{w-sub}}$ , 水与水之间的相互作用能  $E_{\text{w-w}}$ , 吸附后基底的再弛豫能  $E_{\text{relax-sub}}$ , 和水的弛豫能  $E_{\text{relax-w}}$ <sup>[26, 48]</sup>. 在本工作中, 我们将通过类似的分析方法对吸附能做进一步的分析.  $E_{\text{w-sub}}$ ,  $E_{\text{w-w}}$ ,  $E_{\text{relax-sub}}$  和  $E_{\text{relax-w}}$  表达式如下:

$$\begin{aligned} E_{\text{w-sub}} &= E_{\text{slab}}^{\text{w-freestanding}} + E_{\text{slab}}^{\text{sub}} - E_{\text{slab}}^{\text{ad}} \\ E_{\text{w-w}} &= E_{\text{slab}}^{\text{w-single}} - E_{\text{slab}}^{\text{w-freestanding}} \\ E_{\text{relax-sub}} &= E_{\text{slab}}^{\text{clean}} - E_{\text{slab}}^{\text{sub}} \\ E_{\text{relax-w}} &= E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{slab}}^{\text{w-single}} \end{aligned}$$

其中,  $E_{\text{slab}}^{\text{ad}}$  表示吸附体系的总能量;  $E_{\text{slab}}^{\text{w-freestanding}}$  表示将基底从吸附体系中去除, 静态计算得到的吸附后单层水的总能量;  $E_{\text{slab}}^{\text{sub}}$  表示将水从吸附体系中去除, 静态计算得到的基底总能量;  $E_{\text{slab}}^{\text{w-single}}$  表示吸附体系中单个水分子的总能量;  $E_{\text{slab}}^{\text{clean}}$  表示清洁的基底弛豫后的总能量,  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  表示单个水分子的总能量. 对分解吸附而言, 可以用  $\text{OH}_w\text{H}_{\text{br}}$  基团代替  $\text{H}_2\text{O}$ , 此时对应的各部分能量  $E_{\text{w-sub}}$ ,  $E_{\text{w-w}}$ , 和  $E_{\text{relax-w}}$ , 分别是  $\text{OH}_w\text{H}_{\text{br}}$  与基底之间的相互作用能,  $\text{OH}_w\text{H}_{\text{br}}$  基团之间的相互作用能以及  $\text{OH}_w\text{H}_{\text{br}}$  的弛豫能. 计算结果如表 4 所示, 为了更好的理解水在阶梯处的吸附, 表 4 还给出了水在(110)面上的相应的能量值.

表 4 各部分能量对吸附能的贡献 (单位: eV/分子)

		$E_{\text{w-sub}}$	$E_{\text{relax-sub}}$	$E_{\text{relax-w}}$	$E_{\text{w-w}}$
<001>阶梯	分子吸附(1 ML)	1.12	-0.30	-0.03	0.13
	解离吸附(1ML)	5.33	-1.68	-3.17	0.12
	分子吸附(1/2 ML)	1.21	-0.32	-0.04	0.01
	解离吸附(1/2 ML)	5.17	-1.78	-2.53	-0.02
(110) 表面	分子吸附(1 ML)	1.03	-0.24	-0.05	0.18
	解离吸附(1ML)	5.91	-1.55	-3.74	0.16
	分子吸附(1/4 ML)	1.02	-0.21	-0.01	0.00
	解离吸附(1/4 ML)	8.20	-2.17	-5.34	0.00

首先, 我们对分子模式计算结果(表 4)进行分析, 可以得到以下几点结论: 一, 吸附后基底的再弛豫能对吸附能的贡献比较大, 但不会随水的吸附率的改变而变化, 这与文献[18]给出的结论不相符; 二, 水分子之间的相互作用与吸附率有密切联系, 吸附率变大时吸附能增高. 这是由于吸附率较高时, 水分子之间可能存在较弱的氢键, 导致吸附能增加; 三, 水分子和基底之间的相互作用与吸附率也存在一定的关系, 较低的吸附率对应的这部分能量更大, 这一点可以从  $\text{Ti}^{5\text{f}}$  与吸附水中的  $\text{O}_w$  原子之间的键长改变来定性的解释.  $\text{Ti}^{5\text{f}}-\text{O}_w$  键长越短,  $E_{\text{w-sub}}$  越大. 当吸附率从 1 ML 降到 1/2 ML 时, 此键长相应的从 2.23 Å 减小到 2.17 Å, 从表 4 中可以清楚的看出  $E_{\text{w-sub}}$  相应的增大. 当水在表面上解离吸附时, 也有类似的结论. 从图 2(d)和(c)中可以看出在吸附率为 1/2 ML 和 1ML 时  $\text{Ti}^{5\text{f}}-\text{O}_w$  键长分别为 1.86 Å 和 1.93 Å, 表明吸附率较低时  $\text{Ti}^{5\text{f}}-\text{O}_w$  之间的相互作用比较强, 即  $\text{OH}_w\text{H}_{\text{br}}$  基团与基底之间的相互作用较大. 但是, 这部分能量的增加并不能抵消其它部分能量的减小, 因此, 随吸附率降低, 吸附能减小.

其次, 我们对阶梯边缘处解离模式的计算结果进行分析, 从表 4 中可以看出基底的再弛豫能和吸附物之间的相互作用能都是随着吸附率的增加而增大, 这与水在表面解离吸附的情况相同. 而吸附物和基底之间的相互作用比较复杂, 它们之间的相互作用大小并不能简单的从对  $\text{Ti}^{5\text{f}}-\text{O}_w$  键长的分析来解释. 从图 4(c)中可以看出, 吸附率较高时(1 ML),  $\text{Ti}^{5\text{f}}-\text{O}_w$  键长较长, 但吸附物和基底之间的相互作用能却更大. 这主要是由于吸附率较低时, 水在台阶边缘处的解离吸附具有不同于其他情形下的吸附构型. 图 4(d)表示<001>台阶边缘处低吸附率的解离吸附, 由于吸附的  $\text{OH}_w\text{H}_{\text{br}}$  基团没有相互作用, 羟基  $\text{OH}_w$  中的  $\text{H}_w$

原子不会受到邻近 O<sub>w</sub> 的吸引而在它们之间形成微弱的氢键, 使得 H<sub>w</sub> 原子有处于更靠近基底的趋势. 这种弛豫结果导致了羟基 OH<sub>w</sub> 与羟基 OH<sub>br</sub> 的偶极矩相反, 而由于它们之间排斥作用, 最终减弱了被吸附物与基底之间的相互作用能<sup>[49]</sup>. 对于<001>台阶边缘解离吸附, 在低吸附率时吸附能有所增加, 从表 4 可以看出这主要是由 OH<sub>w</sub>H<sub>br</sub> 的弛豫能贡献. 图 4(d)中显示 O<sub>w</sub> 原子和 H<sub>br</sub> 原子之间的距离为 1.51 Å, 吸附率较高时两者之间的距离为 1.64 Å. 这使得 OH<sub>w</sub>H<sub>br</sub> 组合之间的弛豫能增加了 0.64 eV, 从而使总的吸附能在较低的吸附率时变大.

为了确保所选模型的可靠性, 本文又选取了一个 6 层的层晶模型重复吸附率为 1 ML 的水在<001>阶梯上吸附的计算(由于条件的限制, 没有模拟低吸附率的情况). 和 4 层模型相比较, 我们发现吸附能

稍微增大, 但是  $E_{ad}^{mol}$  和  $E_{ad}^{diss}$  之间的能量差(0.34 eV)几乎没有变化. 说明这个模型是合理的.

## 4 结论

本文利用第一性原理计算方法研究水在金红石型 TiO<sub>2</sub>(110)表面及阶梯上的吸附. 结果表明吸附率较高时(1 ML), 在表面及阶梯边缘处, 分子吸附模式比较稳定. 吸附率比较低时, 在(110)表面上分子吸附模式比较稳定, 而在<001>阶梯边缘处, 分子吸附模式和解离吸附模式都可以存在. 从吸附能和吸附率之间的关系分析可以看出,  $E_{ad}^{mol}$  和  $E_{ad}^{diss}$  随吸附率的改变呈现出不同的变化趋势. 我们发现这种不同的变化趋势是由吸附率较低时, 解离吸附模式独特的原子结构引起的.

**致谢** 本工作得到国家自然科学基金项目(60876045, 11104117)资助, 特此致谢!

## 参考文献

- 1 Henrich VE, Cox PA. *The Surface Science of Metal Oxide*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994
- 2 Freund H J. Introductory lecture: Oxide surfaces. *Faraday Discuss*, 1999, 114: 1–31
- 3 Kasaparian J, Elwenspoek M, Allongue P. Digital computation and *in situ* STM approach of silicon anisotropic etching. *Surf Sci*, 1997, 388: 50–62
- 4 Menke EJ, Li Q, Penner RM. Bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) nanowires synthesized by cyclic electrodeposition/stripping coupled with step edge decoration. *Nano Lett*, 2004, 4: 2009–2014
- 5 Gong XQ, Selloni A, Dulub O, Jacobson P, Diebold U. Small Au and Pt clusters at the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface: Behavior at terraces, steps, and surface oxygen vacancies. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 370–381
- 6 Gong XQ, Selloni A. Role of steps in the reactivity of the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface. *J Catal*, 2007, 249: 134–139
- 7 Williams ED. Surface steps and surface morphology: Understanding macroscopic phenomena from atomic observations. *Surf Sci*, 1994, 300: 502–524
- 8 Jeong HC, William ED. Steps on surfaces: Experiment and theory. *Surf Sci Rep*, 1999, 34: 175–294
- 9 Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep*, 2003, 48: 53–229
- 10 Diebold U. Oxide surface science. *Annual Rev Phys Chem*, 2010, 61: 129–148
- 11 Fujishima A, Honda K. Photolysis-decomposition of water at surface of an irradiated semiconduction. *Nature*, 1972, 238: 37–38
- 12 Hugenschmidt MB, Gamble L, Campbell CT. The interaction of H<sub>2</sub>O with a TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Surf Sci*, 1994, 302: 329–340
- 13 Henderson MA. An HREELS and TPD study of water on TiO<sub>2</sub>(110): The extent of molecular versus dissociative adsorption. *Surf Sci*, 1996, 355: 151–166
- 14 Brinkley D, Dietrich M, Engel T, Farrall P, Gantner G, Schafer A, Szuchmacher A. A modulated molecular beam study of the extent of H<sub>2</sub>O dissociation on TiO<sub>2</sub>(110). *Surf Sci*, 1998, 395: 292–306
- 15 Henderson MA, Epling WS, Peden CHF, Perkins CL. Insights into photoexcited electron scavenging processes on TiO<sub>2</sub> obtained from studies of the reaction of O<sub>2</sub> with OH groups adsorbed at electronic defects on TiO<sub>2</sub>(110). *J Phys Chem B*, 2003, 107: 534–545
- 16 Allegretti F, Brien SO, Polcik M, Sayago DI, Woodruff DP. Adsorption bond length for H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub>(110): A key parameter for theoretical understanding. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 226104
- 17 Lindan PJD, Harrison NM, Holender MJ, Gillan MJ. First-principles molecular dynamics simulation of water dissociation on TiO<sub>2</sub> (110).

- Chem Phys Lett*, 1996, 261: 246–252
- 18 Bates SP, Kresse G, Gillan MJ. The adsorption and dissociation of ROH molecules on TiO<sub>2</sub>(110). *Surf Sci*, 1998, 409: 336–349
- 19 Lindan PJD, Harrison NM, Holender MJ, Gillan MJ. Mixed dissociative and molecular adsorption of water on the rutile (110) surface. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 762–765
- 20 Stefanovich EV, Truong TN. *Ab initio* study of water adsorption on TiO<sub>2</sub>(110): Molecular adsorption versus dissociative chemisorptions. *Chem Phys Lett*, 1999, 299: 623–629
- 21 Langel W. Car–parrinello simulation of H<sub>2</sub>O dissociation on rutile. *Surf Sci*, 2002, 496: 141–150
- 22 Zhang C, Lindan PJD. Multilayer water adsorption on rutile TiO<sub>2</sub>(110): A first-principles study. *J Chem Phys*, 2003, 118: 4620–4630
- 23 Lindan PJD, Zhang C. Exothermic water dissociation on the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Phys Rev B*, 2005, 72: 075439
- 24 Harris LA, Quong AA. Molecular chemisorption as the theoretically preferred pathway for water adsorption on ideal rutile TiO<sub>2</sub>(110). *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 086105
- 25 Kamisaka H, Yamashita K. The surface stress of the (110) and (100) surfaces of rutile and the effect of water adsorbents. *Surf Sci*, 2007, 601: 4824–4836
- 26 Kowalski PM, Meyer B, Marx D. Composition, structure, and stability of the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface: Oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115410
- 27 Brookes IM, Muryn CA, Thornton G. Imaging water dissociation on TiO<sub>2</sub>(110). *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266103
- 28 Wendt S, Schaub R, Matthiesen J, Vestergaard EK, Wahlström E, Rasmussen MD, Thostrup P, Molina LM, Lagsgaard E, Stensgaard I, Hammer B, Besenbacher F. Oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub>(110) and their interaction with H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>: A combined high-resolution STM and DFT study. *Surf Sci*, 2005, 598: 226–245
- 29 Zhang Z, Bondarchuk BD, Kay O, White JM, Dohnàlek Z. Imaging water dissociation on TiO<sub>2</sub>(110): Evidence for inequivalent geminate OH groups. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21840
- 30 Teobaldi G, Hofer WA, Bikondoa O, Pang CL, Cabailh G, Thornton G. Modelling STM images of TiO<sub>2</sub>(110) from first-principles: Defects, water adsorption and dissociation products. *Chem Phys Lett*, 2007, 437: 73–78
- 31 Bikondoa O, Pang CL, Ithnin R, Muryn CA, Onishi H, Thornton G. Direct visualization of defect-mediated dissociation of water on TiO<sub>2</sub>(110). *Nature Mater*, 2006, 5: 189–192
- 32 Hammer B, Wendt S, Besenbacher F. Water adsorption on TiO<sub>2</sub>. *Top Catal*, 2010, 53: 423–430
- 33 Diebold U, Lehman J, Mahmoud T, Kuhn M, Leonardelli G, Hebenstreit W, Schmid M, Varga P. Intrinsic defects on a TiO<sub>2</sub>(110)(1×1) surface and their reaction with oxygen: A scanning tunneling microscopy study. *Surf Sci*, 1998, 411: 137–153
- 34 Luttrell T, Li WK, Gong XQ, Batzill M. New directions for atomic steps: Step alignment by grazing incident ion beams on TiO<sub>2</sub>(110). *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 166103
- 35 Gong XQ, Selloni A, Batzill M, Diebold U. Steps on anatase TiO<sub>2</sub>(101). *Nature Mater*, 2006, 5: 665–670
- 36 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys Rev B*, 1993, 47: 558–561
- 37 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 38 Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B*, 1981, 23: 5048–5479
- 39 Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*, 1992, 46: 6671–6687
- 40 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 41 Blöchl E. Projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1994, 50: 17953–17979
- 42 Abrahams SC, Bernstein JL. Rutile: Normal probability plot analysis and accurate measurement of crystal structure. *J Chem Phys*, 1971, 55: 3206–3208
- 43 Ramamoorthy M, Vanderbilt D. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces. *Phys Rev B*, 1994, 49: 16721–16727
- 44 Muscenti TM, Gibbs GV, Cox DF. A simple chemical view of relaxations at stoichiometric (110) surfaces of rutile-structure type oxides: A first-principles study of stishovite, SiO<sub>2</sub>. *Surf Sci*, 2005, 594: 70–82
- 45 Feng H, Che JG. Low photoemission intensity near EF induced by the surface relaxed structure of CrO<sub>2</sub>(001). *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 167206
- 46 Tilocca A, Valentin CD, Selloni A. O<sub>2</sub> interaction and reactivity on a model hydroxylated rutile(110) surface. *J Phys Chem B*, 2005, 109:

20963–20967

- 47 Wendt S, Matthiesen J, Schaub R, Vestergaard EK, Lagsgaard E, Besenbacher F, Hammer B. Formation and splitting of paired hydroxyl groups on reduced  $\text{TiO}_2(110)$ . *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 066107
- 48 Meyer B, Rabaa H, Marx D. Water adsorption on  $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ : From single molecules to partially dissociated monolayers. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 1513–1520
- 49 Mulakaluri N, Pentcheva R, Scheffler M. Coverage-dependent adsorption mode of water on  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ : Insights from first principles calculations. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11148–11156

## A First-principles study of water adsorption at $\langle 001 \rangle$ step edge on rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface

HONG Feng<sup>\*</sup>, XU WenJuan, NI YuHeng, Ma ZhongQuan, LI Yonghua, XU Fei

SHU-SolarE R&D Lab, Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China

\*Corresponding author (email: fenghong@shu.edu.cn)

**Abstract:** Water adsorption on rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface, as well as  $\langle 001 \rangle$  step edges has been investigated using first principles calculations. For water on  $(110)$  surface, we find that the molecular adsorption is more stable at all coverage. When water adsorbs on the intrinsic  $\langle 001 \rangle$  step edge, the adsorbed mode depends strongly on the water coverage. At 1 ML of water coverage, the adsorption energies, 0.92 and 0.60 eV for molecular and dissociative adsorption respectively, are obtained. While with water coverage decreasing to 1/2 ML, the molecular and dissociative adsorptions have very similar energies, 0.86 and 0.84 eV, respectively. Therefore, the qualitative trend of the adsorption energy with water coverage for both adsorption modes exhibits a very different behavior. We find that this unusual behavior is mainly induced by the unique atomic configuration of dissociative adsorption at 1/2 ML.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2$ , water, adsorption, step, First principles calculations