

2017-02-28

## Aligning Electronic Energy Levels on the Anatase TiO<sub>2</sub>(101) Surface

Jun-jie ZHAO

Jun CHENG

*Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China.;* chengjun@xmu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Jun-jie ZHAO, Jun CHENG. Aligning Electronic Energy Levels on the Anatase TiO<sub>2</sub>(101) Surface[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(1): 45-52.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160418

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss1/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160418

Artical ID:1006-3471(2017)01-0045-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(1): 45-52

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面电子能带结构的理论研究

赵俊杰,程俊\*

(厦门大学化学化工学院,福建 厦门 361005)

**摘要:** 二氧化钛作为一种理想的光催化和光电转换半导体材料,受到了广泛的关注和研究,其表面的电子能带结构作为其本征的化学性质之一,决定着表面上氧化还原反应发生的可能性. 对二氧化钛表面电子能带结构进行深入研究对于我们从微观上认识并改良二氧化钛这一光电催化材料, 以及进一步开发利用更好的光催化材料都具有非常好的指导意义. 本论文采用密度泛函理论,计算研究了锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面的电子能带结构,并通过与金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面的对比,系统分析了两个表面电子能带结构的不同以及水分子的溶剂化作用对电子能带结构的影响.

**关键词:** 锐钛矿; 价带顶; 导带底; 电子能级排列; 密度泛函理论

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

电子能带结构在固体化学中占有非常重要的地位,根据电子能带结构的不同,固体分为导体、半导体和绝缘体. 在导体中存在被电子部分占据的能带结构,而在半导体和绝缘体中,电子恰好充满较低的一部分能带,更高的能带全部是空的. 被电子占据的能带部分叫做价带, 而没有被电子占据的能带部分叫做导带,在价带顶(VBM)和导带底(CBM)之间的部分被称为禁带. 导体的禁带宽度几乎为零,绝缘体的禁带宽度很大,几乎不容许电子跃迁通过,而半导体的禁带宽度适中,在外界光、热等的激发作用下,电子可以从价带顶跨越禁带,跃迁到导带上,从而实现导电过程. 同时,电子的跃迁会在价带上留下空穴,这样导带上的激发电子和价带空穴分别具有一定还原性和氧化性,该氧化还原性的强弱与半导体的禁带宽度有关,同时与半导体价带顶和导带底的位置密切相关. 基于这些特性, 半导体被广泛地应用于光催化和光电转换等方面. 因此,对于固体,尤其是半导体的电子能带结构的研究具有重要的科学意义. 目前,不论在实验上还是在理论模拟方面,关于电子能带结构的研究都非常多<sup>[1-9]</sup>.

对于固体来说,表面区域的活性较高,是化学

反应发生的地方,而表面的电子结构与体相会有所差异,当固体浸入水溶液中时,在固相和液相接触的地方会形成固/液界面,在界面上两相的电子结构会受到相互的影响,因此固/液界面的电子结构与固相/真空表面的电子结构也会不尽相同<sup>[7-8]</sup>. 然而,目前已发表的文献中并没有明确地说明这一问题,很容易把固体、固体/真空表面、固/液界面的电子能带结构混淆在一起.

二氧化钛作为一种非常有前景的光催化和光电转换半导体材料已经被广泛地研究了四十多年<sup>[9-14]</sup>,但其光催化效率低下的问题一直限制着二氧化钛在光催化制氢、光催化降解、太阳能电池等方面的大规模推广. 从理论模拟的角度,对二氧化钛的电子能带结构进行研究能够帮助人们从微观上更深入地认识并改良二氧化钛这一光电催化材料,对于进一步开发利用更好的光催化材料也具有非常好的指导意义. 本论文分别研究了锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  干净表面和 1 ML(monolayer)水分子吸附的晶面的电子能带结构,并和金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面进行对比,分析了两种表面的电子能带结构的差异以及水的溶剂化作用对界面电子能带结构的影响.

## 1 理论与方法

### 1.1 电子能级位置的确定

对于电子能级位置的确定最重要的是参照电势的选取,在本文的模型体系中使用了三维的完全周期边界条件,因此采用密度泛函计算输出的体系的最高被占轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能量值没有实际的意义<sup>[8,15]</sup>,必须选取体系中本身的哈特里势能(Hartree Potential,  $V_0$ )作为参照,才能得到体系的价带顶(VBM)和导带底(CBM)相对于真空或者标准氢电极的真实能级位置.图 1 描述了含有真空层的  $\text{TiO}_2$  模型体系中哈特里势能在垂直于表面方向上的分布情况,图中左半边曲折的部分是二氧化钛固体层的哈特里势能,右边与坐标横轴平行的线是二氧化钛表面上方真空层的哈特里势能,由于周期边界条件的加入等因素这部分真空层的哈特里势能并不为零,因此,在选取体系中真空作为参照时,需要将计算输出的 HOMO 和 LUMO 轨道能量的负值( $-\varepsilon_{\text{HOMO}}$ ,  $-\varepsilon_{\text{LUMO}}$ )加上这部分势能,得到相对于真空的电子能级位置,同时,根据标准氢电极(SHE)相对于真空的绝对电极电位值,4.44 eV<sup>[16]</sup>,由公式(1)和(2),可以得到 VBM 和 CBM 相对于标准氢电极的位置.

$$\text{VBM}_{(\text{SHE})} = -\varepsilon_{\text{HOMO}} + V_0 - 4.44 \quad (1)$$

$$\text{CBM}_{(\text{SHE})} = -\varepsilon_{\text{LUMO}} + V_0 - 4.44 \quad (2)$$

### 1.2 计算的参数设置

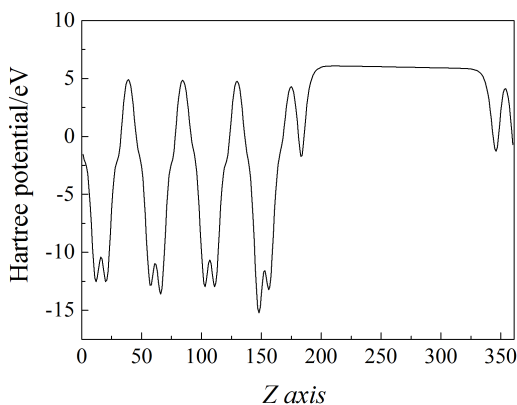


图 1 含有真空层的  $\text{TiO}_2$  模型体系中哈特里势能在垂直于表面方向上的分布图(横轴表示模型体系 Z 方向平分分为 360 等份)

Fig. 1 The Hartree potential energy profile along the vertical direction of surface in the  $\text{TiO}_2/\text{vac.}$  model system (The horizontal axis indicates that Z direction of the model system is divided into 360 equal pieces)

锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  体系采用的分别有 3、4、5、6 层的 O-Ti-O 的结构,在 XY 方向上  $3 \times 1$  的超晶胞,真空层厚度为 1.5 nm,体系(101)面的大小为  $1.02 \times 1.14 \text{ nm}^2$ ,三个方向上都使用了周期边界条件,1 ML 水分子吸附模型中,上下两个表面上各吸附 6 个水分子.

金红石  $\text{TiO}_2(110)$  体系采用的分别是 3、4、5 层的 O-Ti-O 的结构,在 XY 方向上  $4 \times 2$  的超晶胞,真空层厚度为 1.5 nm,体系(110)面的大小为  $1.19 \times 1.32 \text{ nm}^2$ ,三个方向上都使用了周期边界条件,1 ML 水分子吸附模型中,上下两个表面上各吸附 8 个水分子.

计算使用的泛函为 GGA-PBE (The gradient-corrected Perdew-Burke-Ernzerhof functional)泛函<sup>[17]</sup>,同时计算中考虑了范德华作用力的影响,采用了 Grimme 的 DFT-D3 范德华修正<sup>[18-19]</sup>,计算过程使用了完全免费的 CP2K/Quickstep 软件包<sup>[20]</sup>,进行了 Born Oppenheimer 静态结构优化<sup>[21]</sup>.计算中把氧原子的  $2s^2 2p^4$  和钛原子的  $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$  作为价层电子,内层电子使用 GTH (Goedecker-Teter-Hutter) 赝势表示<sup>[22-23]</sup>,使用的基组为 DZVP (Double- $\zeta$  Basis Functions with one Set of Polarization Functions)<sup>[24]</sup>,截断密度为 400 Ry,静态结构优化采用的是 BFGS 方法,计算中所有原子位置均未固定,因为计算的表面体系足够大,计算中只考虑了  $\Gamma$  点布里渊区,在文章[25]和[26]中有更多的计算细节,这里不再赘述.

## 2 结果与讨论

### 2.1 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面 1 ML 水分子吸附

有文献报道,金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面的表面能会随着二氧化钛固体层的厚度呈锯齿状的波动<sup>[27]</sup>,因此在计算锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面电子能带结构之前,作者首先测定了锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面的稳定性,在这里采用 1 ML 水分子吸附时水分子的平均吸附能随固体层厚度的变化来检测.锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上 1 ML 水分子吸附状态如图 2 所示,其中(A)、(B)、(C)分别表示分子状态<sup>[28-29]</sup>、解离状态<sup>[30-31]</sup>和半分子半解离混合状态的吸附,其中在锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上混合状态的吸附跟金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面不太一样,其解离状态和分子状态的水分子之间没有较强的相互作用,但(C)构型确实是其混合吸附最稳定的状态.作者分别计算了含 3、4、5 层 O-Ti-O 固体层时单个水分子平均

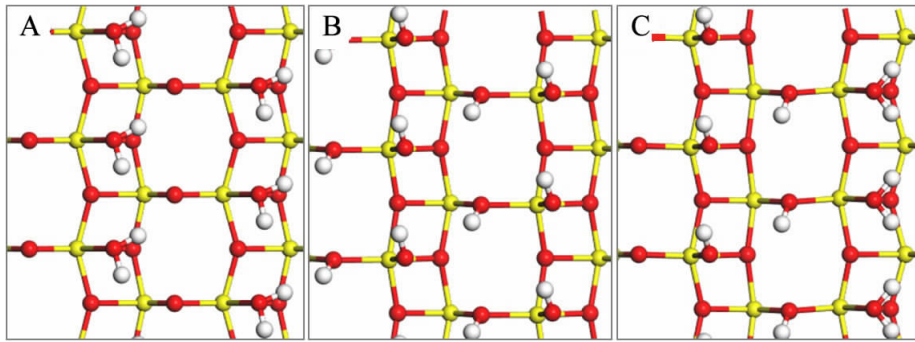


图 2 锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上不同状态的 1 ML 水分子吸附构型

A. 完全分子状态吸附; B. 完全解离状态吸附; C. 半分子半解离的混合状态吸附, Ti, O, H 分别由黄色, 红色和白色球体表示

Fig. 2 Top views of different adsorption states for monolayer (ML) of  $\text{H}_2\text{O}$  on anatase  $\text{TiO}_2$  (101) surface: molecular adsorption A; fully dissociative adsorption B; mixed adsorption state with half water molecular adsorption and half water dissociative adsorption C. Adsorption is symmetric on both surfaces of the slab under full geometry relaxation. Ti, O, and H atoms are distinguished in yellow, red, and white, respectively

吸附能的数据, 见表 1, 其中, (+vdw) 的部分加入了范德华力的矫正. 通过纵向数据的比较, 可以发现二氧化钛 O-Ti-O 的层数从 3 增加到 5, 三种状态的单分子吸附能都保持相对稳定, 在加入范德华力的矫正后, 所有的吸附能较之前有约 0.2 eV 的增加, 但整体仍然保持稳定, 这些结果从侧面证明了三层的 O-Ti-O 固体层已经能够保证锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面的稳定性, 在锐钛矿 (101) 表面的理论研究相关文献中, 2 层或者 3 层的 O-Ti-O 固体层也是用得最多的<sup>[32-33]</sup>. 另外, 通过将分子状态和解离状态的单分子吸附能作差即可得到表面水分子的解离能,  $\Delta E_{\text{ads}} = 0.2 \text{ eV}$ , 该差值为正, 也表明水分子在锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上趋向分子状态的吸附<sup>[34]</sup>.

## 2.2 锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 表面电子能带结构

对于锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  晶面体系电子能带结构, 首先分别研究了含有 3、4、5、6 层 O-Ti-O 固体层的锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面在不吸附水分子和吸附 1 ML 水分子时的电子能带结构, 具体结果列在表 2 中, 并在图 3 中画出了其 HOMO 和 LUMO 的具体位置以便于直观地分析讨论. 从图 3 中表面吸附 1 ML 水分子与不吸附水分子的干净表面的 HOMO 和 LUMO 的位置可以看出, 随着 O-Ti-O 固体层的层数从 3 到 6 的增加, 不吸附水分子的干净表面的 HOMO 位置几乎保持不变, 而其 LUMO 的位置略微下移, 导致其禁带宽度稍有减小. 同时, 吸附 1 ML 水分子的表面 HOMO 和 LUMO

表 1 1 ML 水分子在不同厚度的锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上的吸附能

Tab. 1 The adsorption energy (eV per molecule) of water on anatase  $\text{TiO}_2(101)$  in vacuum with the number of  $\text{TiO}_2$  layers

No. of $\text{TiO}_2$ layer	$E_{\text{M}}^{\text{a}}/\text{eV}$	$E_{\text{X}}^{\text{a}}/\text{eV}$	$E_{\text{D}}^{\text{a}}/\text{eV}$
3(+vdw) <sup>b</sup>	0.79	0.66	0.60
4(+vdw)	0.81	0.70	0.62
5(+vdw)	0.81	0.70	0.61
3	0.56	0.44	0.38
4	0.57	0.47	0.41
5	0.58	0.49	0.39

a. 表中  $E_{\text{M}}$ ,  $E_{\text{D}}$  和  $E_{\text{X}}$  分别表示分子状态、解离状态和半分子半解离混合状态下的单个水分子平均吸附能. b. (+vdw) 表示该部分计算加入了范德华作用力的矫正.

a.  $E_{\text{M}}$ ,  $E_{\text{D}}$  and  $E_{\text{X}}$  denotes, respectively, the free energy of molecular adsorption, fully dissociative adsorption, and mixed adsorption of water monolayer. b. (+vdw) means that in the calculations we used van der waals correction.

的位置相对较为稳定, 只是在 O-Ti-O 固体层数为 6 时, HOMO 和 LUMO 同时有一定的上移. 另外, 吸附 1 ML 水分子后, 表面 HOMO 和 LUMO 的位置较干净的表面均有明显向上移动, 但是 HOMO 上移的幅度 (约 0.6 V) 要比 LUMO (约 0.5 V) 稍大一些, 这导致了表面吸附 1 ML 水分子后的禁带宽度比干净的表面小了大约 0.1 eV.

表 2 锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面体系电子能带结构数据Tab. 2 Results for the electronic band structure on the anatase  $\text{TiO}_2(101)$  surface

Anatase	3 layers/PBE		4 layers/PBE		5 layers/PBE		6 layers/PBE		TiO <sub>2</sub> /dry surface	TiO <sub>2</sub> /wet surface
	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	(Exp.)	(Exp.)
Band-gap	2.42	2.60	2.34	2.47	2.31	2.38	2.28	2.34	3.20	3.20
LUMO	0.05	0.48	0.08	0.59	0.08	0.65	-0.08	0.70	0.66	-0.55
HOMO	2.47	3.08	2.43	3.06	2.39	3.03	2.20	3.04	3.86	2.65

注: TiOH<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 分别表示 1 ML 水分子吸附和没有水分子吸附的表面, 计算所用泛函为 PBE, 3、4、5 表示 O-Ti-O 固体层层数, HOMO 和 LUMO 单位为 V, 禁带宽度单位为 eV, 参照电势为标准氢电极电势 (SHE).

Note: Surfaces with and without one monolayer water molecules are distinguished in TiOH<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The used functional is PBE. 3, 4, 5 layers correspond to the number of O-Ti-O slabs. HOMO and LUMO are in unit of V, while band-gap is in eV. All numbers are vs. SHE.

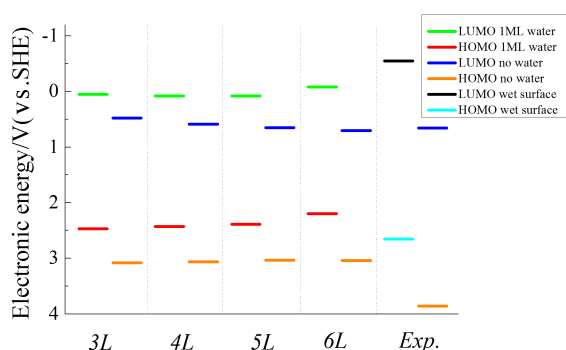


图 3 锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  晶面体系电子能带结构排列, 对应表 2 中的结果

Fig. 3 Level alignment of electronic band structure on the anatase  $\text{TiO}_2(101)$  surface

在表 2 的右侧区域列出了锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  干净表面以及含水的固/液界面的电子能带结构的实验值<sup>[1]</sup>. 通过与实验值的对比, 发现使用 PBE 计算得到干净表面的 LUMO 值与实验值很接近, 但是因为 GGA 近似方法中的电子离域误差的问题 (Delocalization Error)<sup>[35]</sup>, 导致 HOMO 的位置被抬高了约 0.8 V, 当然计算得到的禁带宽度也随之比实验值小了约 0.8 eV, 而计算得到的 1 ML 水分子吸附的表面 LUMO 值虽然比干净的表面上移了一定的距离, 但仍与固/液界面的实验值有较大的差别, 这可能是由于 1 ML 水分子吸附并不能使表面完全溶剂化的缘故.

### 2.3 与金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 晶面电子能带结构对比

金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面体系的电子能带结构

在文献<sup>[19]</sup>中已经计算过<sup>[8, 26]</sup>, 见表 3 和图 4, 在这里主要和锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  晶面进行对比. 从金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面吸附 1 ML 水分子与不吸附水分子时的 HOMO 和 LUMO 的位置可以看出, 随着 O-Ti-O 固体层的层数从 3 到 5 的增加, 不吸附水分子的干净表面的 LUMO 位置有较大的波动, 而其 HOMO 的位置相对稳定, 导致其禁带宽度随着 LUMO 位置的变化也有约 0.7 eV 的波动, 这与文献中报道的金红石 (110) 表面的表面能随 O-Ti-O 固体层的增加呈现锯齿状波动有关<sup>[25, 27]</sup>. 而当表面吸附 1 ML 水分子时, 其 HOMO 位置依然相对稳定, 而 LUMO 的位置的波动在 0.3 eV 以内, 比不吸附水分子的干净表面波动要小, 可能是由于表面水分子的吸附使表面含不饱和键的 Ti 原子趋向稳定. 另外, 与锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面体系类似, 当金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面吸附 1 ML 水分子后, 表面 HOMO 和 LUMO 的位置与不吸附水分子的干净表面相比, 均明显向上移动.

同样, 在表 3 的右侧区域列出了金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面上的电子能带结构的实验值, 通过与实验值的对比, 可以发现, 与锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面类似, 使用 PBE 计算得到的干净表面的 LUMO 值与实验值较为接近, 但同样是由于 GGA 近似方法中电子离域误差的问题<sup>[35]</sup>, 其 HOMO 的位置被抬高了约 1.2 V. 与锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面不同的是, 计算得到的 1 ML 水分子吸附的表面 LUMO 值与干净的表面相比, 不仅上移了一定的距离, 而且与含水的  $\text{TiO}_2(110)$  固/液界面的实验值几乎持平, 而在锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上吸附 1 ML 水分子后的

表 3 金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面体系电子能带结构数据<sup>[25]</sup>Tab. 3 Results for the electronic band structure on the rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface<sup>[25]</sup>

Rutile	3 layers/PBE		4 layers/PBE		5 layers/PBE		TiO <sub>2</sub> /dry surface	TiO <sub>2</sub> /wet surface
	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ti-OH <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	(Exp.)	(Exp.)
Band-Gap	1.76	1.48	1.99	2.13	1.90	1.80	3.00	3.00
LUMO	-0.14	1.42	-0.43	0.76	-0.44	1.06	1.10	-0.35
HOMO	1.62	2.90	1.56	2.89	1.46	2.86	4.10	2.65

注:TiOH<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 分别表示 1 ML 水分子吸附和没有水分子吸附的表面,计算所用泛函为 PBE,3、4、5、6 表示 O-Ti-O 固层层数,HOMO 和 LUMO 单位为 V,禁带宽度单位为 eV,参照电势为标准氢电极电势(SHE).

Note:Surfaces with and without one monolayer water molecules are distinguished in TiOH<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. The used functional is PBE. 3, 4, 5, 6 layers correspond to the number of O-Ti-O slabs,HOMO and LUMO are in unit of V, while band-gap is in eV. All numbers are vs. SHE.

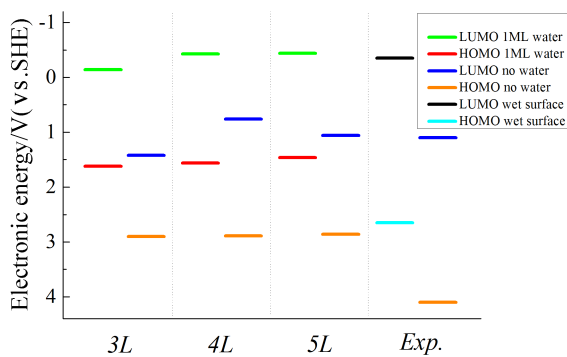


图 4 金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面体系电子能带结构排列,对应表 3 中的结果<sup>[26]</sup>

Fig. 4 Level alignment of electronic band structure on the rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface<sup>[26]</sup>

LUMO 值与固/液界面的实验值仍有一定的差距。对此,作者系统地分析了两种表面的构型,见图 5,发现金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面相对平坦,表面 1 ML 水分子吸附相对均匀,对整个表面有较好的覆盖,这可能导致了表面吸附的 1 ML 水分子上的水溶液对表面的溶剂化作用相比第一层水较小<sup>[36-37]</sup>,而锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面是锯齿状的,在表面上除了第一层水分子吸附在 5 配位的 Ti 原子上之外,还可能有第二层甚至第三层水分子的吸附<sup>[38]</sup>,这些因素可能导致了仅仅 1 ML 水分子的吸附并不能完全模拟锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)/\text{H}_2\text{O}$  固/液界面上水的完全溶剂化作用。详细的原因将在后续构建的固/液界面的模型体系中进一步研究。

### 3 结 论

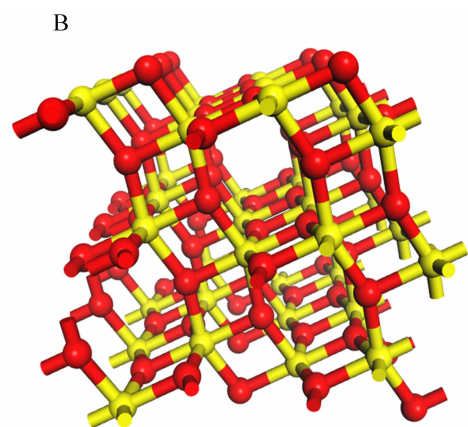
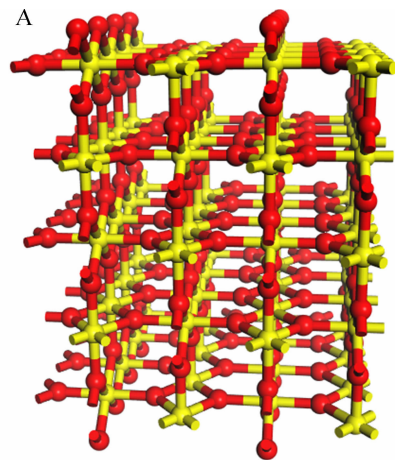


图 5 金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面(A)和锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面(B)的侧视图。Ti 和 O 分别用黄色和红色球体表示

Fig. 5 Side views of the rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface (A) and the anatase  $\text{TiO}_2(101)$  surface (B). Ti and O atoms are distinguished in yellow and red, respectively

本文主要使用密度泛函理论的方法, 计算研究了锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  晶面体系的电子能带结构, 并与金红石  $\text{TiO}_2(110)$  晶面体系进行对比, 发现 GGA-PBE 在计算表面 LUMO 位置时能给出较为准确的结果, 但总是抬高 HOMO 的位置, 这主要是因为 GGA 近似方法中不能定域电子造成的误差, 同时, 水分子在两种晶面上的吸附都使晶面的 HOMO 和 LUMO 的位置向上发生移动, 且对禁带宽度的大小影响较小. 不同的是, 在金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面上吸附 1 ML 水分子后得到的 LUMO 位置就与固/液界面实验值相持平, 而在锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上吸附 1 ML 水分子则仅仅使其 LUMO 的位置处于干净表面与固/液界面的 LUMO 位置之间. 造成这种现象的原因很可能是由两种晶面不同的表面结构决定的: 金红石  $\text{TiO}_2(110)$  表面平坦, 固/液界面上 1 ML 水分子上面的水的溶剂化作用相比第一层水较小, 而锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面是锯齿状的, 在表面上除了 1 ML 水分子吸附在 5 配位的 Ti 原子上之外, 还可能有第二层甚至第三层水分子的吸附, 这些可能导致了仅仅 1 ML 水分子的吸附并不能完全模拟锐钛矿  $\text{TiO}_2(101)$  表面上水的完全溶剂化作用. 更详细的原因将在后续的  $\text{TiO}_2$  固/液界面电子能带结构及界面上水分子分布结构的研究中进一步分析总结.

### 参考文献 (References):

- [1] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, et al. Band alignment of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$ [J]. *Nature Materials*, 2013, 12(9): 798-801.
- [2] Xiong G, Shao R, Droubay T C, et al. Photoemission electron microscopy of  $\text{TiO}_2$  anatase films embedded with rutile nanocrystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17(13): 2133-2138.
- [3] Kullgren J, Aradi B, Frauenheim T, et al. Resolving the controversy about the band alignment between rutile and anatase: The role of  $\text{OH}/\text{H}^+$  adsorption[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(38): 21952-21958.
- [4] Sanches F F, Mallia G, Liborio L, et al. Hybrid exchange density functional study of vicinal anatase  $\text{TiO}_2$  surfaces [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(24): 245309.
- [5] Wang Y, Ma J, Zhou J P, et al. First-principles study of the electronic structure of nonmetal-doped anatase  $\text{TiO}_2$  [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2016, 68(3): 409-414.
- [6] Unal H, Gunceler D, Gulseren O, et al. Hybrid functional calculated optical and electronic structures of thin anatase  $\text{TiO}_2$  nanowires with organic dye adsorbates[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 354: 437-442.
- [7] Valentin C D, Selloni A. Bulk and surface polarons in photoexcited anatase  $\text{TiO}_2$ [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(17): 2223-2228.
- [8] Cheng J, Sprik M. Aligning electronic energy levels at the  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  interface[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(8): 081406.
- [9] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [10] Gong X Q, Selloni A, Vittadini A. Density functional theory study of formic acid adsorption on anatase  $\text{TiO}_2(001)$ : Geometries, energetics, and effects of coverage, hydration, and reconstruction[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(6): 2804-2811.
- [11] Wang Y, Zhang H M, Liu P R, et al. Engineering the band gap of bare titanium dioxide materials for visible-light activity: A theoretical prediction[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(23): 8777-8782.
- [12] Mao X C, Lang X F, Wang Z Q, et al. Band-gap states of  $\text{TiO}_2(110)$ : Major contribution from surface defects[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(22): 3839-3844.
- [13] Rodriguez H F, Tranca D C, Szyja B M, et al. Water splitting on  $\text{TiO}_2$ -based electrochemical cells: A small cluster study[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(1): 437-449.
- [14] Pan J, Liu G, Lu G Q, et al. On the true photoreactivity order of {001}, {010}, and {101} facets of anatase  $\text{TiO}_2$  crystals[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(9): 2133-2137.
- [15] Cheng J, Sulpizi M, Sprik M. Redox potentials and pKa for benzoquinone from density functional theory based molecular dynamics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(15): 154504.
- [16] Trasatti S. The absolute electrode potential: An explanatory note[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1986, 58(7): 955-966.
- [17] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [18] Ehrlich S, Moellmann J, Reckien W, et al. System-dependent dispersion coefficients for the DFT-D3 Treatment of adsorption processes on ionic surfaces[J]. *ChemPhysChem*, 2011, 12(17): 3414-3420.
- [19] Moellmann J, Ehrlich S, Tonner R, et al. A DFT-D study of structural and energetic properties of  $\text{TiO}_2$  modifica-

- tions[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2012, 24 (42): 424206.
- [20] The CP2K developers group. <http://cp2k.berlios.de> (accessed Feb 2010).
- [21] VandeVondel J, Krack M, Mohamed F, et al. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach [J]. *Computer Physics Communications*, 2005, 167(2): 103-128.
- [22] Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space gaussian pseudopotentials[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(3): 1703-1710.
- [23] Hartwigsen C, Goedecker S, Hutter J. Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn [J]. *Physical Review B*, 1998, 58(7): 3641-3662.
- [24] VandeVondele J, Hutter J. Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2007, 127 (11): 114105.
- [25] Cheng J, Sprick M. Acidity of the aqueous rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface from density functional theory based molecular dynamics[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2010, 6(3): 880-889.
- [26] Cheng J, Sulpizi M, VandeVondele J, et al. Hole localization and thermochemistry of oxidative dehydrogenation of aqueous rutile  $\text{TiO}_2(110)$ [J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(5): 636-640.
- [27] Sun C H, Liu L M, Selloni A, et al. Titania-water interactions: A review of theoretical studies[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(46): 10319-10334.
- [28] He Y, Tilocca A, Dulub O, et al. Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase  $\text{TiO}_2(101)$ [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(7): 585-589.
- [29] Zhao W N, Liu Z P. Mechanism and active site of photocatalytic water splitting on titania in aqueous surroundings[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(6): 2256-2264.
- [30] Arrouvel C, Digne M, Breyse M, et al. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: A DFT comparison of anatase- $\text{TiO}_2$  and gamma-alumina catalytic supports[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 152-166.
- [31] Sanchez V M, Sued M, Scherlis D A. First-principles molecular dynamics simulations at solid-liquid interfaces with a continuum solvent[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(17): 174108.
- [32] Li Y F, Selloni A. Theoretical study of interfacial electron transfer from reduced anatase  $\text{TiO}_2(101)$  to adsorbed  $\text{O}_2$  [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (24): 9195-9199.
- [33] He Y B, Dulub O, Cheng H Z, et al. Evidence for the predominance of subsurface defects on reduced anatase  $\text{TiO}_2(101)$ [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(10): 106105.
- [34] Hiemstra T, Venema P, VanRiemsdijk W H. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (Hydr) oxides: The bond valence principle[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 184(2): 680-692.
- [35] Cheng J, Liu X, VandeVondele J, et al. Redox potentials and acidity constants from density functional theory based molecular dynamics[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(12): 3522-3529.
- [36] Cheng J, Liu X D, Kattirtzi J A, et al. Aligning electronic and protonic energy levels of proton-coupled electron transfer in water oxidation on aqueous  $\text{TiO}_2$ [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(45): 12046-12050.
- [37] Cheng J, Liu X D, VandeVondele J, et al. Reductive hydrogenation of the aqueous rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 658-667.
- [38] Cheng H Z, Selloni A. Hydroxide ions at the water/anatase  $\text{TiO}_2(101)$  interface: structure and electronic states from first principles molecular dynamics[J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11518-11525.



## Aligning Electronic Energy Levels on the Anatase TiO<sub>2</sub>(101) Surface

ZHAO Jun-jie, CHENG Jun\*

*(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University,  
Xiamen 361005, Fujian, China.)*

**Abstract:** As one of the most commonly-used materials for photocatalysis and solar energy conversion, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has been extensively studied for more than 40 years. Its photoelectrochemical activity crucially depends on the band positions at the interface. In this work, the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) of a model TiO<sub>2</sub> surface are computed using the standard work function method at the level of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) density functional, which are then converted to the scale of the standard hydrogen electrode (SHE) by subtracting the absolute SHE potential. Comparing with the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface, we find a similar upshift in the VBM and CBM upon the adsorption of water molecules on the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface, and the band gap error intrinsic to the PBE functional can be mainly attributable to mis-positioning of the VBM. In addition, in contrast to the finding on the rutile TiO<sub>2</sub>(110) surface that the adsorption of 1 monolayer water largely recovers the band alignment of the aqueous interface, our preliminary calculations indicate that on the anatase TiO<sub>2</sub>(101) surface there is a considerable difference between the simplified model with the adsorption of 1 monolayer water and the fully solvated interface, suggesting the necessity to include the water molecules beyond the first adsorption layer in order to realistically represent the anatase TiO<sub>2</sub> water interface.

**Key words:** anatase; valence band maximum; conduction band minimum; band alignment; density functional theory