

文章编号:1673-0062(2009)03-0061-04

## 单斜态 TiO<sub>2</sub> 电子结构的第一性原理研究

赵玉宝<sup>1</sup>, 秦 军<sup>1</sup>, 吴兆锋<sup>1</sup>, 张 娜<sup>1</sup>, 韩 露<sup>2</sup>

(1. 南华大学 化学化工学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

**摘 要:** 基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 对锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和单斜态 TiO<sub>2</sub> 的电子结构, 能带、电子态密度进行了分析. 结果表明: 相对于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>, 单斜态 TiO<sub>2</sub> 的原子布居、Ti-O 键长及重叠布居数发生了变化; 单斜态 TiO<sub>2</sub> 的禁带变宽, 理论预测其光吸收波长可发生蓝移.

**关键词:** 密度泛函; 单斜态二氧化钛; 能带结构; 电子结构; 计算模拟

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## First - principle Calculation of the Electronic Structure of TiO<sub>2</sub> ( B )

ZHAO YU-bao<sup>1</sup>, QIN Jun<sup>1</sup>, WU Zhao-feng<sup>1</sup>, ZHANG Na<sup>1</sup>, HAN Lu<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510006, China)

**Abstract:** The density functional theory (DFT) and the plane wave pseudo potentials (PWPP) method were employed to investigate the band gap, density of states of anatase TiO<sub>2</sub> and monoclinic TiO<sub>2</sub> ( B ). It is shown that Ti - O bonds and their populations of TiO<sub>2</sub> ( B ) are polydispersed compared to anatase TiO<sub>2</sub>. The band gap of monoclinic TiO<sub>2</sub> ( B ) was wider than that of anatase TiO<sub>2</sub>, thus a blue shift is expected in the absorption spectrum of monoclinic TiO<sub>2</sub> ( B ).

**Key words:** DFT; monoclinic TiO<sub>2</sub>; band structure; electronic structure; simulation

自 Fujishima 等<sup>[1]</sup>发现受紫外光照的 TiO<sub>2</sub> 具有光催化效应以来, 以 TiO<sub>2</sub> 为代表的光催化材料得到了广泛地研究. 实验研究表明, 在锐钛矿、金红石、板钛矿及单斜态的四种晶型 TiO<sub>2</sub> 中, 锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 具有优异的光催化性能, 单斜新结构 TiO<sub>2</sub> ( B ) 具有独特的电化特性和光催化活性,

同时 TiO<sub>2</sub> ( B ) 还是甲苯催化氨氧化负载型钒氧化物催化剂的优良载体<sup>[2]</sup>. 本研究组对室温制备 TiO<sub>2</sub> ( B ) 于暗黑环境中催化降解有机物的活性评价结果显示, TiO<sub>2</sub> ( B ) 对甲基橙-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的催化降解活性远高于其他晶型的 TiO<sub>2</sub><sup>[3]</sup>.

收稿日期: 2009-06-22

基金项目: 湖南省科技厅科研基金资助项目( 07FJ4151; 06FJ41404 )

作者简介: 赵玉宝 ( 1974 - ), 男, 安徽临泉人, 南华大学化学化工学院副教授. 主要研究方向: 功能材料, 环境保护.

为深入探究  $\text{TiO}_2$  的构效关系,近年来对  $\text{TiO}_2$  的理论模拟已引起了广泛关注. 1964 年密度泛函理论(DFT)的建立,及在局域密度近似(LDA)条件下导出著名的 Kohn - Sham(KS)方程,为 DFT 的平面波超软赝势等方法用于材料的结构模拟提供了可能. Asahi 等采用全势线性缀加平面波法(FLAPW)计算了锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构及光学特性<sup>[4]</sup>; Fahmi 等则采用正交线性原子轨道法(OLCAO)计算了三种晶型  $\text{TiO}_2$  的电子结构和光学性质<sup>[5]</sup>. 尽管对锐钛矿和金红石相结构的  $\text{TiO}_2$  基于第一原理的模拟计算已有较多的研究<sup>[6-7]</sup>,但对单斜态  $\text{TiO}_2$ (B)的模拟分析尚未见报道.

本文采用平面波超软赝势结合超晶胞模型的方法,首先模拟锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的电子结构以验证算法的可靠性,进而计算分析单斜态  $\text{TiO}_2$ (B)的基态几何、能带结构,态密度,并与文献报道的实验结果<sup>[8-11]</sup>进行了对比.

## 1 计算模型与方法

采用 Materials Studio 自带的数据库构建锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的正格矢晶胞,及基于文献实验数据<sup>[12]</sup>构建的单斜态  $\text{TiO}_2$ (B)的  $1 \times 1 \times 1$  晶胞模型如图 1 所示. 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属四方晶系,空间群为  $I41/amd$ ,每个晶胞包含四个  $\text{TiO}_2$  单元,其中 O 的位置只与一个内部坐标  $u$  有关,原子坐标分别为:  $\text{Ti}(0,0,0)$  和  $\text{O}(0,0,u)$ ;  $\text{TiO}_2$ (B)属单斜晶系,空间群为  $C12/m1$ ,其初始晶胞参数为:  $a = 1.21787 \text{ nm}$ ;  $b = 0.37412 \text{ nm}$ ;  $c = 0.65249 \text{ nm}$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ;  $\beta = 107.054^\circ$ <sup>[12]</sup>.

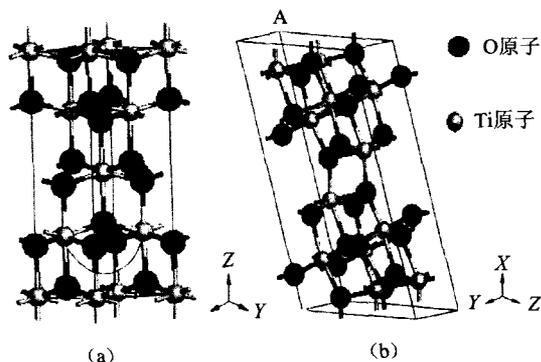


图 1 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$ (a)及单斜态  $\text{TiO}_2$ (b)的正格矢晶胞  
Fig. 1 Primitive unit cells of anatase  $\text{TiO}_2$ (a) and monoclinic  $\text{TiO}_2$ (b)

计算采用 CASTEP 模块完成,它是 DFT 总能赝势平面波方法在 LDA 或 GGA 下的量子力学计算程序,是目前较为准确的用于晶体结构第一性

原理计算的方法<sup>[13]</sup>. 研究中采用了 BFGS 算法,对体系进行了多次优化,计算精度设为  $2.0 \times 10^{-5}$ ,用 GGA 中的 RPBE 方案对优化后的理论模型进行单电子能量计算;进而对单电子能量计算的结果进行能带、态密度(DOS)、以及部分态密度(PDOS)分析,分析中采用了如下的局域轨道基作为价轨道:  $\text{O}(2s, 2p)$ ,  $\text{Ti}(3s, 3p, 3d, 4s)$ . 平面截断能设为  $380 \text{ eV}$ ,  $k$ -points 设置为  $3 \times 7 \times 3$ ,自洽场的收敛标准设置为  $5 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$ ,所有计算均在倒易空间中进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构优化

为验证本算法的精度,研究中首先对锐钛矿  $\text{TiO}_2$  进行了计算. 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  存在两种不同的 Ti - O 键长:  $d_{\text{Ti-O}}^{\text{top}}$  和  $d_{\text{Ti-O}}^{\text{bottom}}$ ,两个短键之间的角度记作  $2\theta$ . 计算得到的晶格参数及部分键长列于表 1. 为便于对比,表中还同时列出了文献报道的采用 FLAPW 方法理论计算的结果及实验测量值. 本研究所得的理论计算结果与实验值<sup>[14]</sup>偏差均小于  $0.50\%$ ,较文献中的理论计算结果<sup>[4]</sup>精度更高.

表 1 锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  结构参数与文献报道及实验值的比较  
Table 1 Calculated structural parameters for anatase  $\text{TiO}_2$  compared to experimental results

Structural param	This work	Others <sup>[4]</sup>	Exp.
$a/\text{nm}$	0.3789	0.3692	0.3785
$c/\text{nm}$	0.9537	0.9417	0.9514
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{top}}/\text{nm}$	0.199385	0.1948	0.1978
$d_{\text{Ti-O}}^{\text{bottom}}/\text{nm}$	0.193440	0.1893	0.1934
$2\theta/^\circ$	156.07	152.1	156.16

### 2.2 电子结构

基于优化结构所得到的晶胞参数,利用平面波超软赝势计算得到锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和单斜态  $\text{TiO}_2$ (B)的能带结构和态密度图(取费米能级  $E_f$  为能量零点),结果示于图 2 和图 3.

对比分析图 2(a)和图 3(a)可以发现,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  费米能级附近的价带(VB)主要由 O 原子 2p 轨道组成,其宽度为  $5.77 \text{ eV}$ ;导带(CB)由 Ti 原子 3d 轨道组成,d 轨道分裂成  $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  和  $e_g(d_x^2, d_y^2, d_z^2)$  两部分,从而使得费米能附近的导带分裂成上、下两部分:上部分导带(由

O<sub>2p</sub>和Ti e<sub>g</sub>构成)宽度为3.15 eV,下部分导带(由O<sub>2p</sub>和Ti t<sub>2g</sub>组成)宽度为3.26 eV. Asahi 等<sup>[4]</sup>根据分子轨道理论,研究了纯锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 晶体的电子状态. 本研究的态密度图,与 Asahi 等<sup>[4]</sup>的上述分析一致. 通过 Milliken 布居分析发现,锐钛矿型

TiO<sub>2</sub> 中 O 原子净电荷数均为 -0.68 e,而 Ti 原子的净电荷数均为 1.35 e;锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 中两种 Ti - O 键长分别为 0.193 440 和 0.199 385 nm,对应的键布居数分别为 0.73 和 0.23,这说明 Ti - O 键呈现较强共价键特征.

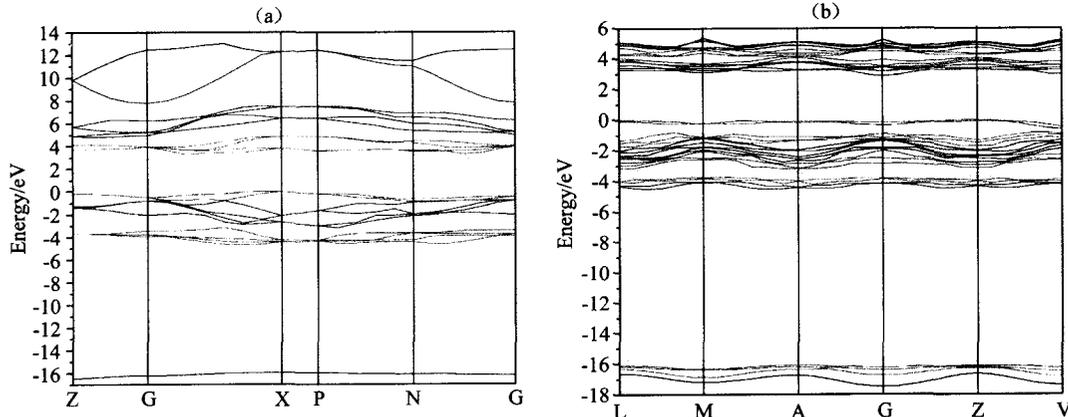


图 2 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> (a) 及单斜态 TiO<sub>2</sub> (b) 的能带结构  
Fig. 2 Band structures of anatase TiO<sub>2</sub> (a) and monoclinic TiO<sub>2</sub> (b)

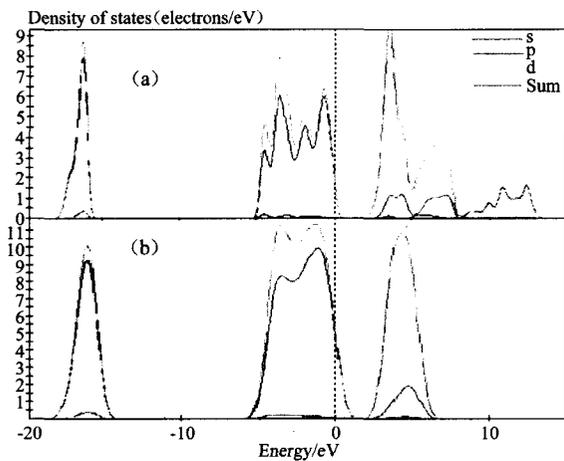


图 3 锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> (a) 及单斜态 TiO<sub>2</sub> (b) 的分态密度图

Fig. 3 Part densities of state of anatase TiO<sub>2</sub> (a) and monoclinic TiO<sub>2</sub> (b)

相对于较锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>,单斜态 TiO<sub>2</sub> (B) 费米能级附近态密度有显著增大(见图 2). 这是由于单斜态 TiO<sub>2</sub> (B) 电子参量中的电子数(96.0)较锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 电子数(48.0)多造成的. 图 2 (b)中单斜态 TiO<sub>2</sub> 的能带结构显示,其价带顶位于布里渊区的 Z 点;导带底位于布里渊区的 G 点,带隙为 2.875 eV,小于实验报道的 3.3 eV<sup>[8]</sup>,属于间接带隙半导体(见表 2). 基于第一原理理论计算得到的带隙宽度比实验值偏小是普遍现象,并不影响带隙变化趋势的分析结论正确性. 这

是由于在局域密度泛函理论中,求解 Kohn - Sham 方程没有考虑体系激发态情况,广义梯度近似所产生的较小带隙引起的,使得价带以上的能级位置偏低,从而导致带隙宽度的理论值比实验值一般小 30% ~ 50%. 表 2 中理论计算的带隙宽度表明,TiO<sub>2</sub> (B) 的 E<sub>g</sub> 比锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的要大,即 TiO<sub>2</sub> (B) 的带隙较宽. 由 λ<sub>g</sub>/nm = 1 024 eV/E<sub>g</sub> 容易推知,E<sub>g</sub> 值越大,对应的光吸收阈值 λ<sub>g</sub> 越小,吸收边将有蓝移现象,即 TiO<sub>2</sub> (B) 将较锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的吸收带向短波方向移动.

从图 3(b)单斜态 TiO<sub>2</sub> (B) 的分态密度图,可以分析影响费米能级附近能带变化的原因. 单斜态 TiO<sub>2</sub> (B) 价带由 O 原子主导,导带由 Ti 原子主导. 其导带由 Ti 原子的 3d 轨道上的电子构成,没有分裂,导带中前 4 条分别是 Ti 的 3d 和 O 的 2p 轨道;价带主要是 σ 和 π 成键轨道,导带是反键轨道,价带中能量最小的是 O 的 s 轨道,价带顶端由 O 原子的 2p 轨道和 Ti 的 3d 轨道构成. 这一结果与杂化轨道理论对成键的方式预测完全一致. 对 TiO<sub>2</sub> (B) 的轨道布居分布计算结果表明,Ti 带的正电荷与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 相一致,而 O 带的负电荷则在 -0.68e 和 -0.72e 之间,如表 3 所示. 研究中还利用赝势计算了 Ti 和 O 的价电子结构和键长布局,八对不同键长 Ti - O 键的键布居数分布于 0.14 到 0.55 之间,呈现出较强共价键特征.

表2 在费米能级附近的轨道能量及理论与实验  $E_g$  值Table 2 Orbital energy near the Fermi level and the theoretic and experimental  $E_g$  results

晶胞模型	轨道	$E/eV$	理论 $E_g/eV$	实验 $E_g/eV$	半导体类型
TiO <sub>2</sub>	HOMO	-0.712 ~ 0.000	2.170	3.23	间接带隙半导体
	LUMO	2.170 ~ 3.550			
TiO <sub>2</sub> (B)	HOMO	-0.363 ~ 0.000	2.875	3.30	间接带隙半导体
	LUMO	2.875 ~ 3.305			

表3 TiO<sub>2</sub>(B)的轨道布居数Table 3 Population of orbital of TiO<sub>2</sub>(B)

Species	Ion	s	p	d	Total	Charge(e)
O	1,5	1.85	4.75	0.00	6.60	-0.60
O	2,6	1.85	4.87	0.00	6.72	-0.72
O	3,7	1.85	4.84	0.00	6.68	-0.68
O	4,8	1.85	4.83	0.00	6.67	-0.67
Ti	1,3	2.24	6.25	2.23	10.65	1.35
Ti	2,4	2.26	6.26	2.21	10.67	1.33

### 3 结论

采用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法,计算了锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和单斜态 TiO<sub>2</sub>(B) 结构参数、能带、态密度。结果表明:与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 相比,单斜态 TiO<sub>2</sub>(B) 结构中 Ti-O 键也呈现较强共价键特征,但其对称性降低,Ti-O 键长及重叠布居数也发生了变化;单斜态 TiO<sub>2</sub> 的禁带变宽,理论预测光吸收波长可发生蓝移,计算结果与已有的实验数据符合较好。

#### 参考文献:

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 238: 37 - 38.
- [2] Sanati M, Wallenberg L R, Andersson A, et al. Vanadia catalysts on anatase, rutile, and TiO<sub>2</sub>(B) for the ammoxidation of toluene; an ESR and high-resolution electron microscopy characterization [J]. J Catal, 1991, 132(1): 128 - 144.
- [3] 田晓宁,赵玉宝,秦军. 新结构 TiO<sub>2</sub>(B) 的常温合成和表征 [C] // 第十四届全国催化学术会议论文集. 南京, 2008: 126 - 127.
- [4] Asahi R, Mannstadt W. Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub> [J]. Phys Rev B, 2000, 61(11): 7459.
- [5] Fahmi A, Minot C, Silvi B. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: rutile, anatase, and brookite [J]. Phys Rev B, 1995, 51(19): 13023 - 13032.
- [6] 郭玉宝,杨儒. 金红石型纳米 TiO<sub>2</sub>(110) 表面原子结构和电子结构的理论研究 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2004, 31(5): 64 - 68.
- [7] 张勇,唐超群,戴君. 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 及其掺 Fe 所导致的红移现象研究: 赝势计算和紫外光谱实验 [J]. 物理学报, 2005, 54(1): 323 - 327.
- [8] Shieh D-L, Ho C-H, Lin J-L. Study of preparation of mesoporous TiO<sub>2</sub>-B nanofibers from mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> and interaction between CH<sub>3</sub>I and TiO<sub>2</sub>-B [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 109: 362 - 369.
- [9] Pavasupree S, Suzukil Y, Yoshikawa S, et al. Synthesis of titanate, TiO<sub>2</sub>(B), and anatase TiO<sub>2</sub> nanofibers from natural rutile sand [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178: 3110 - 3116.
- [10] Armstrong G, Armstrong A, Canales J. Nanotubes with the TiO<sub>2</sub>-B structure [J]. Chem Commun, 2005, 5(19): 2454 - 2456.
- [11] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. TiO<sub>2</sub>-B Nanowires [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43(17): 2286 - 2288.
- [12] Feist T P, Davies P K. The soft chemical synthesis of TiO<sub>2</sub>(B) from layered titanates [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1992, 101: 275 - 295.
- [13] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys Condens Matter, 2002, 14: 2717.
- [14] Howard C J, Sabine T M, Dickson F. Structural and thermal parameters for rutile and anatase [J]. Acta Crystallogr B, 1991, 47: 462.