二氧化钛与水界面的理论研究进展

唐振坤^{①②}, 殷文金^②, 耿巍^②, 闻波^②, 张登玉^①, 刘利民^{②*}

① 光电信息技术湖南省应用基础研究基地; 衡阳师范学院物理与电子信息科学系, 衡阳 421008

② 先进功能材料与绿色能源实验室; 北京计算科学研究中心, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: limin.liu@csrc.ac.cn

收稿日期: 2015-04-07; 接受日期: 2015-06-23; 网络版发表日期: 2015-07-21

doi: 10.1360/N032015-00051

摘要 二氧化钛(TiO_2)具有优良的电学性能和独特的光学性质, 在光学材料、光电化学和光电池、光催化和环境治理等方面具有广泛的应用前景. 然而, 这些功能的实现都离不开周围的水环境, 因此关于 TiO_2 与水界面相互作用问题的研究至关重要. 随着当前理论计算方法和计算机计算能力的提高, 人们可以在原子层次来深入讨论和理解 TiO_2 与水界面问题. 采用第一性原理的量子化学计算方法, 可以研究和解决 TiO_2 与水界面的一些根本问题, 如界面处水分子吸附结构和水分子与 TiO_2 表面相互作用动力学行为. 本文中, 我们系统回顾了 TiO_2 与水界面的第一原理计算的研究进展, 并展望了固液界面理论计算模拟领域的发展前景.

关键词

二氧化钛
水分子吸附
光催化
溶剂化模型

1 引言

从新能源和环境保护的角度考虑, 氢能是一种可再生的绿色能源. 但是传统的氢气制备方法, 要消耗大量的常规能源, 严重限制了氢能的推广利用. 早在 1972 年, 日本东京大学 Fujishima 和 Honda 教授^[1]就报道了 TiO_2 单晶电极光催化分解水从而产生氢气这一现象, 开启了利用催化剂光解水制氢研究的新领域. TiO_2 具有低廉的成本、较强的催化活性、较好的化学稳定性以及较高的光生载流子寿命等特性, 是目前研究最多的半导体光催化材料^[2,3]. 值得注意的是, 在自然条件下的所有 TiO_2 材料表面都会覆盖着一层水薄膜, 这层水薄膜厚度取决于周围环境的相对湿度. 而且, 在光催化裂解水的反应中, TiO_2 催化剂更是直接沉浸在水溶液中, 因此研究水在 TiO_2 表面的吸附以及 TiO_2 与水界面的特性对于理解 TiO_2 材料的抗腐蚀性、表面特性和光催化等性能至关重要.

众所周知, 固体氧化物与水界面的特性取决于氧化物表面与水之间的相互作用以及水与水之间相互作用的竞争平衡关系. 其中, 固体氧化物表面与水之间的相互作用依赖于所选取的氧化物表面的几何结构和电子性质, 而水与水之间则通过氢键而产生相互作用. 深入理解这两种相互作用, 是研究固体氧化物表面水分子的结构和动态特性的关键. 尽管目前人们在氧化物与水界面这方面做了大量的研究工作, 但是在原子尺度上研究和探索氧化物与水界面的性质仍然是一个具有挑战性的课题, 还有一些重要问题(如水分子怎样在氧化物表面吸附和解离? 水分子覆盖层对表面结构的影响是什么? 水溶液环境对固体材料的性质又有什么影响?)亟待进一步解决. 上述的第一个问题事实上就是: “水在氧化物表面到底是以分子态的水还是 OH 基团的形式存在?” 这个问题在湿润的氧化物界面上存在争议, 且已经激烈争论了多年. 同时, 这也是一个非常重要的问题, 因为氧化物界面稳定性和其他化学性质都敏感地依赖

于界面上是否覆盖有水分子或 OH 基团^[4,5]。因此,有必要对这些重要问题的辩论和研究进展进行回顾分析。

人们最初对固体氧化物与水界面的原子水平的结构和动力学的一些理解主要来源于在超高真空条件下进行的实验结果,而且关于固体氧化物与水界面的研究工作已有较多文章进行了综述^[4,6-9]。然而,随着第一性原理计算方法的发展(主要是密度泛函理论)和计算机计算速度的大幅度提升,理论计算模拟越来越多地被用来理解和补充氧化物与水界面的实验研究。尽管目前的理论模拟计算方法在精度上受到一定的限制,但是它已经被证明是研究固体氧化物与水界面特性的一种有效的手段,能够有效地解释和指导实验。在本文中,我们选择在光催化中广泛使用的典型氧化物 TiO_2 与水界面作为模型,并结合本课题组在 TiO_2 与水界面的一些工作对该领域的研究和发展进行简单的回顾和综述。

2 理论方法

第一性原理计算是从量子力学的基本原理出发,根据原子核和电子互相作用的规律,直接求解体系薛定谔方程的方法。密度泛函理论是目前在凝聚态系统中使用最广泛的第一性原理计算方法。对于 N 个电子体系,它包含有 $4N$ 个变量(其中 $3N$ 个空间坐标变量和 N 个自旋变量)。求电子结构的经典方法是求解基于复杂的多电子波函数的 Hartree-Fock 方程,而密度泛函理论则是通过计算电子的密度来简化复杂的 $4N$ 个变量的体系。由于电子密度仅是三个变量的函数,比波函数更方便处理,且电子密度在实验上可准确测定,而波函数则不能。所以,密度泛函理论常用来研究分子和凝聚态物质的物理和化学性质。虽然密度泛函理论现在还不能解决凝聚态体系的所有物理问题,但是它能够帮助我们在原子尺度上理解固体氧化物与水界面的几何结构和电子特性。

密度泛函理论的准确性在很大程度上取决于交换关联泛函的类型。许多“成功”的密度泛函理论都将多电子体系中电子之间复杂的交换和关联相互作用简化成一个可以相当准确地描述并且计算成本适度的交换相关泛函。目前,大部分的氧化物与水界面的研究都是采用半局域的广义梯度近似(GGA)泛函,如 PW91^[10,11]、PBE^[12]和 RPBE^[13]等。但是标准 GGA

泛函仅提供电子交换和关联效应的近似描述,它不可避免地导致自相互作用误差,从而使氧化物半导体的带隙被普遍低估。人们已经提出了不同的方案来纠正该问题,如密度泛函理论加 Hubbard 参数 U (DFT+ U)^[14]、杂化泛函 B3LYP^[15,16]和 HSE06^[17,18]等。标准 GGA 泛函的另一个问题是不能够有效地描述长程作用力,而长程作用力对含有氢键的系统特别重要^[19]。目前也可以用一个额外的能量项描述长程作用力^[20,21]或者采用带范德瓦尔斯修正的密度泛函^[22,23]来处理这个问题。最近开发的 vdW-DF 泛函^[24,25]和 DFT-D3 泛函^[26]已经能够较好地描述氢键系统。这些带有长程作用修正的杂化密度泛函理论方法能够更精确地计算和改善氧化物与水界面系统的理解。

除了采用交换关联泛函近似外,在密度泛函理论还有其他几个重要的近似和问题。密度泛函理论的一个重要近似是把对外界环境不敏感的芯电子认为是冻结的,即冻结芯近似。这样,就可以用一个有效的赝势取代真正的全电子势。为了验证所构建的赝势的准确性,可以将它与全电子势进行计算比较,以确保赝势波函数与真正的全电子波函数相同。目前已经有许多不同的赝势种类如 Vanderbilt 型超软赝势^[27]和 Blöchl 的投影缀加波赝势^[28]等。密度泛函理论还有另一个重要问题,即计算精度与基组大小的选取有关。基组是用来描述体系波函数的若干具有一定性质的函数,通常可分为局域化基组和平面波基组。局域化基组是类似于原子核中心轨道的基函数,它可以采取许多不同的数学表达形式,如包括极化轨道的 Gaussian/Slater 函数,而且不同的局域化基组函数选择对计算精度也会有影响。对于周期性体系的计算,基于 Blöchl 定理的平面波基组非常受欢迎。平面波基组的尺寸和精度主要取决于体系第一布里渊区中的倒格矢网格的密度。从本质来讲,密度泛函理论是一个计算电子基态的理论,不能直接用于处理系统的激发态,因此复杂的光激发和核量子效应等不能用标准的密度泛函理论来处理。

关于固体氧化物与水界面系统的计算模拟,一般选择三维周期界面模型。如图 1 所示,界面模型的超元胞中含有固体氧化物表面层、水分子和真空层,而且所有三个维度都是周期性重复的。要得到合理的理论计算结果,需要选择合适的参数设置。首先氧化物表面层应足够厚,这样氧化物底层才会对水分子的吸附影响不大;其次,超元胞的横向尺寸也应足

够大, 以便周期性重复的水分子横向之间的相互作用可以忽略; 再次, 真空层的厚度也需要足够大, 以避免超元胞之间在真空层方向的相互作用. 特别是在模拟氧化物浸入到水溶液里时, 水分子的数目也应当足够大, 这样使水的体积性质才可以从表面到远程复制. 在具体的理论计算中, 还需要对这些参数的选择进行测试, 从而得到一个计算精度和计算量都比较合适的计算模型.

确定交换关联泛函和模型参数的选取之后, 通过密度泛函理论计算就可以得到 TiO_2 与水界面的基态几何结构、总能量和水的吸附能等重要信息. 但是, 如果要深入研究与时间相关的分子吸附和扩散性能, 则需要进一步进行分子动力学模拟. 分子动力学模拟是从经典的牛顿力学方程出发, 将系统看成微观粒子的集合, 通过研究微观状态下的粒子在不同系综的运动方程, 计算体系的构型积分, 得到原子的坐标轨迹和速度等相关信息. 根据力的计算精度, 分子动力学可以分为经典分子动力学和第一性原理分子动力学. 经典分子动力学使用基于实验/经验数据或者电子结构计算得到的经典势函数进行动力学模拟. 而第一性原理分子动力学是通过密度泛函理论计算得到体系的力场, 分子运动多少步, 就需要进行多少步电子结构的自洽计算. 因此, 第一性分子动力学的计算量非常大, 最近几年才被用于模拟固体和液体界面. 在本文中, 我们也将回顾一些利用第一性原理

分子动力学模拟的氧化物与水界面系统.

3 结果与讨论

3.1 单个水分子在 TiO_2 表面的吸附

在光催化反应中, 水在 TiO_2 表面的吸附状态直接影响材料的性能. 理论上关于水和 TiO_2 界面吸附构型已经有大量的研究, 但是关于水的吸附形态和结构存在着很大的争议. 其中最关键的问题是: 水是否在 TiO_2 表面发生自解离. 这个问题之所以重要是因为解离的水会给 TiO_2 表面带来一个吸附在表面钛原子的 OH 基团, 而 TiO_2 表面的 OH 基团在光电催化反应中起着重要的作用. 近 20 年来, 关于水在 TiO_2 表面是否解离(图 2)以及界面结构等基本问题在理论计算领域发生了非常大的争论(如表 1 所示, 采用不同的计算方法和计算模型得到的水分子在 TiO_2 表面的基态构型不同).

表 1 中汇总了自 1996 年以来理论上对单个水在 TiO_2 表面分子态和解离态的吸附能. 所有这些计算都是使用密度泛函理论和周期性的层状表面模型. 但是, 从表 1 却可以明显看出, 理论上单个水分子在 TiO_2 表面是以分子态还是以解离态的形式存在没有明确的结论. 我们发现, 这些理论计算的结果敏感地依赖于泛函、表面模型层数和水分子覆盖度等参数的选取. 例如, 大部分 RPBE 泛函计算的结果是水的解离态能量更低, 但普通的 PW91 和 PBE 泛函计算的结果却表明水的分子态的能量更低. 此外, 选取不同的 TiO_2 表面模型层数, 也会明显影响计算的结果. 特别是, Kowalski 等^[29]和本课题组^[30]发现, 吸附能随着表面模型的厚度变化表现出很强的奇偶振荡行为, 如

图 1 TiO_2 和水分子的界面模型示意图(网络版彩图)

图 2 水在金红石 $\text{TiO}_2(110)$ 表面解离示意图(俯视). (a) 单个水分子解离; (b) 单层水分子解离(网络版彩图)

图 3(d)所示. 在干净 TiO_2 表面也存在类似的振荡行为, 这可以由 Ti-O 键在奇数和偶数层的表面杂化存在差异来解释^[31~33]. 根据图 3 的结果, 我们建议使用足够厚的表面模型保证计算结果收敛(水的分子态显然比解离态能量更低), 一般使用 4 层表面模型能得到正确的计算结果, 而 3 层或 5 层表面模型的结果则

表 1 采用不同交换关联泛函计算得到的单个水分子在 TiO_2 表面的分子态和解离态的吸附能(eV/水分子)^{a)}

泛函 类型	元胞 大小	覆盖 度	层数	分子 态	解离 态	参考 文献	出版 年份
PW91	(2×2)	1/4	3	0.56	-0.23	[34]	2001
PW91	(1×3)	1/3	3	0.96	1.27	[35]	2003
RPBE	(2×1)	1/2	3	0.40	0.42	[36]	2003
PW91	(2×2)	1/2	4	0.78	0.57	[37]	2004
PW91	(2×2)	1/4	4	0.76	0.53	[37]	2004
PW91	(2×2)	1/2	5	0.87	0.83	[37]	2004
PW91	(2×2)	1/4	5	0.88	0.88	[37]	2004
RPBE	(2×1)	1/2	5	0.48	0.50	[38]	2005
RPBE	(2×1)	1/3	5	0.40	0.53	[38]	2005
RPBE	(2×1)	1/4	5	0.49	0.68	[38]	2005
RPBE	(2×1)	1/4	5	0.36	0.56	[38]	2005
RPBE	(3×2)	1/6	4	0.66	0.79	[39]	2005
PBE	(4×2)	1/4	4	0.76	0.66	[40]	2005
PW91	(3×1)	1/3	4	0.80	0.58	[41]	2007
PBE	(3×1)	1/3	4	0.70	0.46	[41]	2007
PW91	(2×1)	1/2	5	1.05	1.02	[42]	2007
PW91	(2×1)	1/2	6	0.94	0.65	[42]	2007
PW91	(2×1)	1/2	7	1.01	0.90	[42]	2007
PW91	(2×1)	1/2	5	0.95	0.90	[43]	2008
PBE	(4×2)	1/8	4	0.93	1.04	[29]	2009
PBE	(2×2)	1/4	4	0.82	0.75	[29]	2009
PW91	(4×2)	1/4	5	0.86	0.76	[44]	2010
PBE	(4×2)	1/8	5	0.76	0.70	[45]	2010
PBE	(4×2)	1/2	4	0.66	0.39	[30]	2010
HSE06	(4×2)	1/2	4	0.74	0.54	[30]	2010
PBE0	(4×2)	1/2	4	0.76	0.57	[30]	2010
B3LYP	(4×2)	1/2	4	0.68	0.40	[30]	2010
PBE	(4×2)	1/2	9	0.68	0.57	[30]	2010
HSE06	(4×2)	1/2	9	0.84	0.74	[30]	2010
PW91	(6×2)	1/12	6	0.78	0.68	[46]	2011
PW91	(4×2)	1/8	6	0.76	0.62	[46]	2011
PW91	(2×2)	1/4	6	0.71	0.42	[46]	2011
PW91	(4×1)	1/4	6	0.83	0.51	[46]	2011
PW91	(2×1)	1/2	6	0.82	0.49	[46]	2011
PW91	(2×1)	1/2	4	0.73	0.57	[47]	2011
PW91 ^{b)}	(2×1)	1/2	4	0.01	-0.25	[47]	2011
PW91	(2×2)	1/4	6	0.80	0.69	[48]	2012
PBE	(2×2)	1/4	6	0.77	0.67	[48]	2012
PBE	(5×5)	1/25	12	0.63	0.38	[49]	2013

a) 优先吸附的态用黑体字标出; b) 表示在溶剂化模型中的计算结果

不一定正确. Kowalski 等^[29]采用相同的交换关联泛函和表面模型厚度(水的覆盖度 1/8)计算发现水的解离态更稳定(水的解离态吸附能比分子态高 0.09 eV), 结果与我们之前的计算^[30](水的覆盖度 1/2)存在明显差异, 这表明水分子的覆盖度也会影响水在 TiO_2 表面是否解离的计算结果.

本课题组^[9,30]比较系统地研究了水与 TiO_2 的相互作用, 在比较研究争论双方的模型、计算方法以及实验结果的基础上, 发现理论计算差异的原因是计算采用的泛函不同而导致 TiO_2 电子性质的收敛速度不同, 从而影响水在 TiO_2 表面的吸附状态. 当所用的计算模型厚度收敛的情况下, 所有的理论计算方法都给出一致的结论: 水在理想 TiO_2 表面不解离. 在本课题组的这个工作^[30]之后, 采用较多层数的 TiO_2 模型的密度泛函计算结果^[46,48~50]也均得出了单个水分子在理想 TiO_2 表面不解离的结论.

除了计算 TiO_2 表面吸附能之外, 热力学和动力学研究也有助于了解水在界面的状态. 张等^[38]计算了单个水分子的裂解势垒值的范围是 0.36 eV ((2×1) 的元胞, 1/2 的水分子覆盖度)到 0.45 eV ((4×1) 的元胞, 1/4 的水分子覆盖度). 这个相对较大的裂解势垒合理地解释了为什么在低于 160 K 温度下实验只观察到水分子在 TiO_2 表面的吸附态^[34]. Kowalski 等^[29]采用 4×2 的元胞, 1/8 的水分子层覆盖度计算得到了一个 0.16 eV 的解离势垒. 最近, 罗毅课题组^[50]采用 3×2 的元胞, 1/6 的水分子层覆盖度和 GGA 泛函计算得到的水分子裂解势垒为 0.20 eV, 而相同的模型采用

图 3 分子态和解离态之间的能量差与在计算中使用的 TiO_2 表面模型层数的函数关系^[30] (网络版彩图)

GGA+ U 方法得到的水分子裂解势垒则仅为 0.08 eV. 这些较低的裂解势垒表明水分子在低覆盖的 TiO_2 表面解离的可能性. 此外, Lindan 等^[51]和 Langel^[52]通过第一性原理分子动力学对 TiO_2 表面的单个水分子进行了动力学模拟. 前者的研究发现, 水分子在 TiO_2 表面自发解离, 而后者则观察到解离的 H 和 OH 在表面重组成水. 遗憾的是, 两者的分子动力学模拟均有明显的不足. Lindan 等^[51]只采用了最少的 3 层 TiO_2 表面模型进行研究, 表面层数太少导致性质还没能达到收敛. 而 Langel 则仅采用 Becke 泛函进行分子动力学模拟^[52], 这个泛函会严重低估水二聚体的结合能(约 50%)^[53].

3.2 单层水分子在 TiO_2 表面的吸附

最早的 DFT 计算单层水在 TiO_2 表面采用的是用单个水分子吸附在(1×1)原胞上(即水的覆盖度为 1). 理论上关于单层水分子的基态是分子态还是解离态再次出现了争议. 例如, Goniakowski 等^[54]使用一个 3 层的(1×1)表面原胞模型和 BP88 泛函计算发现, 单层水在 TiO_2 表面的解离态吸附能比分子态的吸附能高 0.26 eV, 即水的解离态更稳定. 相反, 徐洪峰等^[48]采用 6 层(1×1)表面原胞模型研究发现, 单层水在 TiO_2 表面的分子态比解离态的吸附能高 0.14 eV, 这表明水的分子态更稳定. 值得注意的是, 如果在考虑单层水在 TiO_2 表面是否解离问题时只采用(1×1)表面原胞模型, 那么就无法描述水的吸附态. 为了避免这个问题, 可以选择(2×1)以上的表面原胞模型, 这样多个位点上允许对不同的水分子吸附或者解离态, TiO_2 表面上就可能出现水的分子和解离的混合态.

表 2 记录了自 1996 年以来理论上对单层水在 TiO_2 表面分子态和解离态的吸附能. 与单个水分子的情况相似, 理论上单层水分子在 TiO_2 表面是以分子态、解离态还是混合态的形式存在也没有明确的结论, 理论计算的结果敏感地依赖于泛函、表面模型层数的选取. 例如, Lindan 等^[32]选择 5 层的(2×1)表面原胞模型计算发现, 分子态和解离态两者的混合状态最稳定. 随后, Harris 等^[37]使用 PW91 泛函和 3 层的(2×2) TiO_2 表面模型进行计算发现混合态稳定, 如图 4(c)所示. 然而, 当层数继续增加, 最稳定的单层水在 TiO_2 表面吸附状态则变成了分子态, 如图 4(a)所示.

本课题组^[30]也研究了关于单层水分子在 TiO_2 表

表 2 采用不同交换关联泛函计算得到的单层水分子在 TiO_2 表面的分子态、混合态和解离态的吸附能(eV/水分子)^{a)}

泛函类型	元胞大小	层数	分子态	混合态	解离态	参考文献	出版年份
BP88	(1×1)	3	0.82		1.08	[54]	1996
BP88	(2×1)	3			1.35	[51]	1996
PW91	(2×1)	5	0.99	1.01	0.91	[32]	1998
PW91	(2×1)	5	1.13		0.98	[55]	1998
RPBE	(2×1)	3	0.64		0.37	[36]	2003
PW91	(2×2)	3	1.27	1.30	1.17	[37]	2004
PW91	(2×2)	4	1.03	0.97	0.82	[37]	2004
PW91	(2×2)	5	1.14	1.12	0.99	[37]	2004
RPBE	(1×1)	5	0.51		0.28	[38]	2005
PBE	(2×1)	5	0.86	0.84	0.68	[56]	2008
PBE	(2×2)	4	0.82		0.75	[29]	2009
PBE	(4×2)	4	0.82	0.77	0.63	[29]	2009
PBE	(4×2)	5	0.87		0.66	[45]	2010
PBE	(4×2)	4	0.77	0.65		[30]	2010
HSE06	(4×2)	4	0.83	0.74		[30]	2010
PBE0	(4×2)	4	0.85	0.75		[30]	2010
B3LYP	(4×2)	4	0.69	0.57		[30]	2010
PBE	(4×2)	9	0.79	0.73		[30]	2010
HSE06	(4×2)	9	0.91	0.85		[30]	2010
PW91	(2×1)	4	0.81	0.72	0.54	[47]	2011
PW91 ^{b)}	(2×1)	4	-0.15	-0.26	-0.41	[47]	2011
PW91	(1×1)	6	0.92		0.78	[48]	2012
PBE	(1×1)	6	0.90		0.76	[48]	2012

a) 优先吸附的态用黑体字标出; b) 表示在溶剂化模型中的计算结果

图 4 单层水分子在(2×2) TiO_2 表面的吸附的俯视图. (a) 分子态; (b) 解离态; (c) 两者混合态^[37]

面的吸附能随表面模型的厚度变化以及不同泛函选择对水分子吸附态的影响, 如图 3(a~c)所示. 我们发现, 选取不同的 TiO_2 表面模型的层数, 水分子吸附态的结果也存在振荡行为. 但是, 当表面模型层数足够厚时, 所有的泛函均给出同样的结果即单层水分子在 TiO_2 表面不解离. 最近, Kumar 等^[57,58]采用带有 vdW 修正的泛函在 TiO_2 表面足够厚的情况下一样得到了单层水分子不解离的结果, 如图 5 所示. 另外, 他们也考虑了 U 值对计算结构的影响, 研究发现, 当 U 值足够大时, 单层的水以分子和解离的混合态形式存在. 然后需要注意的是, 如何选取合适的经验参数 U 值来准确描述 TiO_2 表面的性质本身就是一个复杂的问题. 为了解决一般广义梯度近似对半导体电子性质描述不准的问题, 一些课题组也采用杂化泛函^[30,59,60]研究了这一表面, 均得出水在 TiO_2 表面不解离的结论.

关于单层水分子在 TiO_2 表面是否解离, 分子动力学模拟的结果也存在不同的结论. Carravetta 等^[43]通过第一原理分子动力学模拟了温度为 300 K 时 5 个水分子在 (5×1) 表面的自发解离行为. 在他们的计算中, 使用了一个 5 层的表面模型, 水分子首先随机定位在 TiO_2 表面上方 5 Å 处. 在 1 ps 的仿真时间内, 一个吸附水分子在邻近水分子的协助下解离, 并且在 3 ps 的时间内没有重组成水分子. 与之相反, 本课题组^[30]使用了 4 层 (4×2) 的表面模型吸附 8 个水分子进行了 25 ps 的第一原理分子动力学模拟来观察单层水分子的解离过程. 结果发现, 开始模拟时有一半的分子开始解离, 但是解离后的水又迅速重组成水分子, 到约 20 ps 时已经没有水的解离态存在. 有意思的是,

图 5 采用不同的泛函和表面模型层数(3~15 层)计算得到的分子态与部分解离态的能量差^[57] (网络版彩图)

单层的水分子在 3 层的 TiO_2 表面模型模拟时, 则存在明显的水分子的部分解离态. 这表明, 利用第一性原理分子动力学模拟单层水分子在 TiO_2 表面是否解离也与 TiO_2 表面模型厚度相关.

3.3 超越单层水分子

一般来讲, TiO_2 与水界面的光催化反应都是发生在水溶液环境中, 水溶液作为溶剂把溶质 TiO_2 包围. 此时, 溶质 TiO_2 将对溶剂水溶液产生极化作用, 从而引起溶剂水溶液电荷重新分布. 与此同时, 溶剂水溶液又将对溶质 TiO_2 产生极化效应, 进而引起溶质 TiO_2 表面电荷的重新分布, 最后溶质与溶剂电荷才达到平衡. 如果在理论模拟计算中忽略溶剂水溶液的影响, 进而忽略这种长程的溶质分子与溶剂分子间的静电极化作用, 则很容易造成理论模拟结果与实验不相吻合.

张等^[36,61]率先利用第一性原理开展了覆盖度大于 1 的 TiO_2 与水界面的研究. 他们在 130 K 温度下通过一系列的第一原理分子动力学模拟水分子覆盖度为 1.5~3 的界面, 发现了一些有趣的现象: (1) 水分子直接相邻的表面表现出明显的分层结构, 即第一层水分子直接与 5 配位的 Ti 离子成键, 而第二层的水分子则通过氢键与桥氧或第一层水分子相连; (2) 由于存在着氢键相互作用, 第一层和第二层水分子中的质子很容易转移. 随后, Kumar 等^[62]用第一原理分子动力学在室温附近模拟 24 个水分子组成的 TiO_2 与水界面系统, 他们也同样发现了水分子的分层结构和层间的氢键作用. 此外, 他们还发现, 在 10 ps 的动力学模拟时间内大约有 25% 的第一层水分子发生了解离. 我们注意到, 张等^[36,61]和 Kumar 等^[62]的研究均是采用 3 层的 TiO_2 表面模型, 而根据表面模型层数的测试结果(图 3 和 5), 3 层 TiO_2 表面模型可能并不是特别合理的表面模型. 本课题组^[30]采用 4 层 TiO_2 表面模型和 91 个水分子进行了较长时间的第一原理分子动力学模拟, 如图 6 所示. 此水分子层足够厚, 可以表现出部分液态水的特性, 而且我们的分子动力学模拟运行时间更长(40 ps), 以确保可以得到更精确的统计数据. 我们的研究结果与早期的研究^[62]有明显的差异, 在我们的分子动力学模拟中并没有水发生解离^[30]. 这项工作的主要结果是: 在第一层水分子和第二层水分子之间存在着一个动态的交换行为, 这个交换行为与实验测量结果相符^[63]. 此外, 由

图 6 (a) TiO_2 -液态水界面的第一原理分子动力学模拟片段; (b) 水膜密度随高度变化; (c) 水的偶极矩随高度变化^[30]

于第一层水分子键是移动较为缓慢, 而第二层水分子移动快得多, 显示出 TiO_2 和水的界面处水分子的不均匀动力学行为. 此外, 从图 6(b) 表面尖锐的峰值可以得出, 第一层水分子主要集中在 TiO_2 基底表面 2.1 Å 左右. 并且第一层水分子以吸附态的形式存在, 其偶极矩稍微远离表面(图 6(c)). 然而, 第二层水分子因为同时和桥氧以及第一层水分子通过氢键相互作用, 因此第二层水分子与 TiO_2 基底表面的距离不再像第一层水分子那样整齐. 最近的理论计算^[64]及氢原子散射实验^[65]的结果均表明, 在溶液环境下水分子在完美的金红石 TiO_2 (110) 表面不解离.

但是, 直接把大量的显性的溶剂分子加入到理论模拟中时, 将会造成巨大的计算量. 而且, 还存在加真空层的理论模拟结果不能准确地表达溶质分子在溶剂溶液中的性质、分子在固体表面的构型将随着

加入溶剂分子数量而不同、无法准确地模拟氢键在水溶液中的重要作用^[66]等一系列困难. 因此, 人们发展新的溶剂化模型^[67-70]来处理 and 解决固体表面在水溶液中的一些重要问题过程^[71,72]. Sánchez 等^[47]采用连续介质的溶剂化模型实现了水分子在 TiO_2 表面的吸附构型的计算. 他们采用真空模型计算发现, 单个水吸附时离解态的能量比吸附态高 0.16 eV. 而在考虑溶剂化效应后水的离解态的能量比吸附态高 0.24 eV, 这说明溶剂化效应的加入并不会改变水分子的吸附状态. 同样, 溶剂化效应也不影响单层水分子的吸附结果, 考虑溶剂化效应后水的混合态和离解态的能量比吸附态分别高出 0.11 和 0.26 eV. 此外, Sánchez 等^[73]还采用连续介质的溶剂化模型实现了对 TiO_2 与水界面系统的第一原理分子动力学模拟.

4 结论和展望

本文简要阐述了 TiO_2 与水界面理论计算可能存在的问题、水在 TiO_2 表面吸附状态以及动力学的演化机制. 通过分析和比较前期的 TiO_2 与水界面理论计算结果, 并结合本课题组的一系列理论计算模拟工作, 最终得出了水在理想 TiO_2 表面不解离的结论, 结束了理论界关于水是否解离这一长达 20 年的争论, 并完美地解释了以前理论计算模型计算结果不同的实质. 最后, 简单地介绍了溶剂化模型新方法在模拟水溶液环境下 TiO_2 表面构型和光催化反应中的应用. 伴随着这些新的理论计算方法的发展, 第一性原理理论计算将可以更好地从原子尺度上研究和理解 TiO_2 表面的构型和光催化反应, 从而进一步推动 TiO_2 光催化这个学科领域的发展.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(51222212, 11447011)、国家重点基础研究发展计划(2011CB922200)、湖南省自然科学基金 (2015JJ6013)、衡阳师范学院科学基金(13B41)、衡阳师范学院光电信息湖南省应用基础研究基地开放基金(GDXX002)和湖南省重点学科建设项目资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 1972, 238: 37-38
- 2 O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, 353: 737-740
- 3 Chen X, Selloni A. Introduction: titanium dioxide (TiO_2) nanomaterials. *Chem Rev*, 2014, 114: 9281-9282
- 4 Henderson MA. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surf Sci Rep*, 2002, 46: 1-308
- 5 Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf Sci Rep*, 2008, 63: 515-582

- 6 Verdager A, Sacha GM, Bluhm H, Salmeron M. Molecular structure of water at interfaces: wetting at the nanometer scale. *Chem Rev*, 2006, 106: 1478–1510
- 7 Ewing GE. Ambient thin film water on insulator surfaces. *Chem Rev*, 2006, 106: 1511–1526
- 8 Bourikas K, Kordulis C, Lycourghiotis A. Titanium dioxide (anatase and rutile): surface chemistry, liquid-solid interface chemistry, and scientific synthesis of supported catalysts. *Chem Rev*, 2014, 114: 9754–9823
- 9 Sun C, Liu LM, Selloni A, Lu GQ, Smith SC. Titania-water interactions: a review of theoretical studies. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10319–10334
- 10 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
- 11 Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, Fiolhais C. Erratum: atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*, 1993, 48: 4978
- 12 Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 13 Hammer B, Hansen LB, Nørskov JK. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7413–7421
- 14 Anisimov VI, Zaanen J, Andersen OK. Band theory and Mott insulators: Hubbard+U instead of stoner. *Phys Rev B*, 1991, 44: 943–954
- 15 Becke AD. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A*, 1988, 38: 3098–3100
- 16 Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785–789
- 17 Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys*, 2003, 118: 8207–8215
- 18 Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M. Erratum: “hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [*J Chem Phys*, 118: 8207 (2003)]. *J Chem Phys*, 2006, 124: 219906
- 19 Santra B, Klimeš J, Alfè D, Tkatchenko A, Slater B, Michaelides A, Car R, Scheffler M. Hydrogen bonds and van der Waals Forces in ice at ambient and high pressures. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 185701
- 20 Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem*, 2006, 27: 1787–1799
- 21 Marom N, Tkatchenko A, Rossi M, Gobre VV, Hod O, Scheffler M, Kronik L. Dispersion interactions with density-functional theory: benchmarking semiempirical and interatomic pairwise corrected density functionals. *J Chem Theory Comput*, 2011, 7: 3944–3951
- 22 Dion M, Rydberg H, Schröder E, Langreth DC, Lundqvist BI. van der Waals density functional for general geometries. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 246401
- 23 Dion M, Rydberg H, Schröder E, Langreth DC, Lundqvist BI. Erratum: van der Waals density functional for general geometries [*Phys Rev Lett*, 92, 246401 (2004)]. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 109902
- 24 Kristian B, Svetla DCK, Valentino RC, David CL, Elsebeth S. A van der Waals density functional study of adenine on graphene: single-molecular adsorption and overlayer binding. *J Phys: Condens Mat*, 2011, 23: 135001
- 25 Klimeš J, Bowler DR, Michaelides A. van der Waals density functionals applied to solids. *Phys Rev B*, 2011, 83: 195131
- 26 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 27 Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892–7895
- 28 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B*, 1999, 59: 1758–1775
- 29 Kowalski PM, Meyer B, Marx D. Composition, structure, and stability of the rutile TiO₂ (110) surface: oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration, and water adsorption. *Phys Rev B*, 2009, 79: 115410
- 30 Liu LM, Zhang C, Thornton G, Michaelides A. Structure and dynamics of liquid water on rutile TiO₂ (110). *Phys Rev B*, 2010, 82: 161415
- 31 Ramamoorthy M, Vanderbilt D, King-Smith RD. First-principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO₂ surfaces. *Phys Rev B*, 1994, 49: 16721–16727
- 32 Lindan PJD, Harrison NM, Gillan MJ. Mixed dissociative and molecular adsorption of water on the rutile (110) surface. *Phys Rev Lett*, 1998, 80: 762–765
- 33 Bredow T, Giordano L, Cinquini F, Pacchioni G. Electronic properties of rutile TiO₂ ultrathin films: odd-even oscillations with the number of layers. *Phys Rev B*, 2004, 70: 035419
- 34 Schaub R, Thosttrup P, Lopez N, Lægsgaard E, Stensgaard I, Nørskov JK, Besenbacher F. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO₂ (110). *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 266104
- 35 Menetrey M, Markovits A, Minot C. Reactivity of a reduced metal oxide surface: hydrogen, water and carbon monoxide adsorption on

- oxygen defective rutile $\text{TiO}_2(110)$. *Surf Sci*, 2003, 524: 49–62
- 36 Zhang C, Lindan PJD. Towards a first-principles picture of the oxide-water interface. *J Chem Phys*, 2003, 119: 9183–9190
 - 37 Harris LA, Quong AA. Molecular chemisorption as the theoretically preferred pathway for water adsorption on ideal rutile $\text{TiO}_2(110)$. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 086105
 - 38 Lindan PJD, Zhang C. Exothermic water dissociation on the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Phys Rev B*, 2005, 72: 075439
 - 39 Wendt S, Schaub R, Matthiesen J, Vestergaard EK, Wahlström E, Rasmussen MD, Thostrup P, Molina LM, Lægsgaard E, Stensgaard I, Hammer B, Besenbacher F. Oxygen vacancies on $\text{TiO}_2(110)$ and their interaction with H_2O and O_2 : a combined high-resolution STM and DFT study. *Surf Sci*, 2005, 598: 226–245
 - 40 Tilocca A, Di Valentin C, Selloni A. O_2 interaction and reactivity on a model hydroxylated rutile(110) surface. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20963–20967
 - 41 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
 - 42 Perron H, Vandenborre J, Domain C, Drot R, Roques J, Simoni E, Ehrhardt JJ, Catalette H. Combined investigation of water sorption on TiO_2 rutile (110) single crystal face: XPS vs. periodic DFT. *Surf Sci*, 2007, 601: 518–527
 - 43 Zhang W, Yang J, Luo Y, Monti S, Carravetta V. Quantum molecular dynamics study of water on $\text{TiO}_2(110)$ surface. *J Chem Phys*, 2008, 129: 064703
 - 44 Hammer B, Wendt S, Besenbacher F. Water Adsorption on TiO_2 . *Top Catal*, 2010, 53: 423–430
 - 45 Cheng J, Sprik M. Acidity of the aqueous rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface from density functional theory based molecular dynamics. *J Chem Theory Comput*, 2010, 6: 880–889
 - 46 Xu H, Zhang RQ, Ng AMC, Djurišić AB, Chan HT, Chan WK, Tong SY. Splitting water on metal oxide surfaces. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 19710–19715
 - 47 Sánchez VM, de la Llave E, Scherlis DA. Adsorption of R–OH molecules on TiO_2 surfaces at the solid-liquid interface. *Langmuir*, 2011, 27: 2411–2419
 - 48 徐洪峰, 倪宇恒, 马忠权, 李拥华, 徐飞. 在金红石型 $\text{TiO}_2(110)$ 表面<001>阶梯边缘吸附的第一性原理研究. 中国科学: 化学, 2012, 42: 806–814
 - 49 Sahoo SK, Nigam S, Sarkar P, Majumder C. DFT study of H_2O adsorption on $\text{TiO}_2(110)$ and $\text{SnO}_2(110)$ surfaces. In: *Solid State Physics: Proceedings of the 57th DAE Solid State Physics Symposium 2012*. AIP Conference Proceedings, 2013, 1512: 292–293
 - 50 Ji Y, Wang B, Luo Y. GGA+U study on the mechanism of photodecomposition of water adsorbed on rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface: free vs trapped hole. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 1027–1034
 - 51 Lindan PJD, Harrison NM, Holender JM, Gillan MJ. First-principles molecular dynamics simulation of water dissociation on $\text{TiO}_2(110)$. *Chem Phys Lett*, 1996, 261: 246–252
 - 52 Langel W. Car-Parrinello simulation of H_2O dissociation on rutile. *Surf Sci*, 2002, 496: 141–150
 - 53 Sprik M, Hutter J, Parrinello M. *Ab initio* molecular dynamics simulation of liquid water: comparison of three gradient-corrected density functionals. *J Chem Phys*, 1996, 105: 1142–1152
 - 54 Goniakowski J, Gillan MJ. The adsorption of H_2O on TiO_2 and $\text{SnO}_2(110)$ studied by first-principles calculations. *Surf Sci*, 1996, 350: 145–158
 - 55 Bates SP, Kresse G, Gillan MJ. The adsorption and dissociation of ROH molecules on $\text{TiO}_2(110)$. *Surf Sci*, 1998, 409: 336–349
 - 56 Bandura AV, Kubicki JD, Sofo JO. Comparisons of multilayer H_2O adsorption onto the (110) surfaces of $\alpha\text{-TiO}_2$ and SnO_2 as calculated with density functional theory. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 11616–11624
 - 57 Kumar N, Kent PRC, Wesolowski DJ, Kubicki JD. Modeling water adsorption on rutile (110) using van der Waals density functional and DFT+U methods. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 23638–23644
 - 58 Wesolowski DJ, Sofo JO, Bandura AV, Zhang Z, Mamontov E, Předota M, Kumar N, Kubicki JD, Kent PRC, Vlcek L, Machesky ML, Fenter PA, Cummings PT, Anovitz LM, Skelton AA, Rosenqvist J. Comment on “structure and dynamics of liquid water on rutile $\text{TiO}_2(110)$ ”. *Phys Rev B*, 2012, 85: 167401
 - 59 Liu LM, Zhang C, Thornton G, Michaelides A. Reply to “Comment on ‘Structure and dynamics of liquid water on rutile $\text{TiO}_2(110)$ ’”. *Phys Rev B*, 2012, 85: 167402
 - 60 Migani A, Mowbray DJ, Zhao J, Petek H. Quasiparticle interfacial level alignment of highly hybridized frontier levels: H_2O on $\text{TiO}_2(110)$. *J Chem Theory Comput*, 2015, 11: 239–251
 - 61 Zhang C, Lindan PJD. Multilayer water adsorption on rutile $\text{TiO}_2(110)$: a first-principles study. *J Chem Phys*, 2003, 118: 4620–4630
 - 62 Kumar N, Neogi S, Kent PRC, Bandura AV, Kubicki JD, Wesolowski DJ, Cole D, Sofo JO. Hydrogen bonds and vibrations of water on

- (110) rutile. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 13732–13740
- 63 Petrik NG, Kimmel GA. Hydrogen bonding, H-D exchange, and molecular mobility in thin water films on TiO₂ (110). *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 196103
- 64 Duncan DA, Allegretti F, Woodruff DP. Water does partially dissociate on the perfect TiO₂ (110) surface: a quantitative structure determination. *Phys Rev B*, 2012, 86: 045411
- 65 Osterloh N, Silber D, Traeger F, Wöll C. Water adsorption on r-TiO₂ (110): presence of a well-defined (1×1)-structure as evidenced by He-atom scattering, *phys status solidi (b)*. 2013, 250: 1235–1241
- 66 Kimmel GA, Baer M, Petrik NG, VandeVondele J, Rousseau R, Mundy CJ. Polarization- and Azimuth-resolved infrared spectroscopy of water on TiO₂ (110): anisotropy and the hydrogen-bonding network. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 778–784
- 67 Tomasi J, Mennucci B, Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem Rev*, 2005, 105: 2999–3093
- 68 Klamt A, Schuurmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J Chem Soc, Perkin Trans 2*, 1993: 799–805
- 69 Fang YH, Wei GF, Liu ZP. Theoretical modeling of electrode/electrolyte interface from first-principles periodic continuum solvation method. *Catal Today*, 2013, 202: 98–104
- 70 Hassanali AA, Cuny J, Verdolino V, Parrinello M. Aqueous solutions: state of the art in *ab initio* molecular dynamics. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2014: 20120482
- 71 Li YF, Liu ZP, Liu L, Gao W. Mechanism and activity of photocatalytic oxygen evolution on titania anatase in aqueous surroundings. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 13008–13015
- 72 Li YF, Liu ZP. Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15743–15752
- 73 Sánchez VM, Sued M, Scherlis DA. First-principles molecular dynamics simulations at solid-liquid interfaces with a continuum solvent. *J Chem Phys*, 2009, 131: 174108

Progress of theoretical research on titanium dioxide and water interface

Zhenkun Tang^{1,2}, Wenjin Yin², Wei Geng², Bo Wen², Dengyu Zhang¹, Limin Liu^{2*}

1 Hunan Provincial Applied Basic Research Base of Optoelectronic Information Technology; Departments of Physics and Electronics, Hengyang Normal University, Hengyang 421008, China

2 Advanced Functional Materials and Green Energy Laboratory; Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: limin.liu@csrc.ac.cn)

Abstract: Titanium dioxide (TiO₂) have excellent electrical properties and unique optical properties, which has broad application prospects in optical materials, photoelectrochemical and photovoltaic cells, photo catalysis and environmental governance. However, these functions achieved needs in aqueous environments, so it is very important to study on TiO₂-water interfacial interaction. Now, people can discuss and understand TiO₂ and water problems at the atomic level with the development of computing method and theory. Especially the quantum chemistry calculation method based on the first principle, is very suitable to study and solve the fundamental problem with TiO₂-water interface, such as the water molecules adsorbed structure and dynamics research at the interface. In this article we review current understanding of TiO₂-water interfaces from first-principles calculations, and forecast its development prospect.

Keywords: titanium dioxide, water molecular adsorption, photocatalysis, solvation model