

卤化氢气体在二氧化钛表面的吸附及氧空位氧化特性研究

朱洪强^{1,2} 冯庆^{1,2}

¹重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331

²重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331

摘要 采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势方法,研究了卤化氢气体(HX, X=F、Cl、Br)在二氧化钛表面吸附和氧空位氧化特性。计算结果显示:1) 含有氧空位表面更容易吸附卤化氢气体,吸附方式为化学吸附,其中HF和HCl被表面氧空位还原,而HBr被表面氧空位氧化,吸附的稳定程度顺序为HF>HBr>HCl;2) 吸附卤化氢气体分子能极大地改善二氧化钛(110)表面的光学特性(包括介电常数、吸收系数和反射率等),改善能力顺序为HF>HBr>HCl。

关键词 材料; 卤化氢; 密度泛函理论; TiO₂; 表面吸附

中图分类号 O469

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0806004

A Study on Titanium Dioxide Surface Adsorption Hydrogen Halide Gas and Oxygen Vacancy Oxidation Characteristics

Zhu Hongqiang^{1,2} Feng Qing^{1,2}

¹College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

²Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China

Abstract Using the first-principles plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on density functional theory (DFT) system, the study on titanium dioxide surface adsorption hydrogen halide gas (HX, X=F, Cl, Br) and oxygen vacancy oxidation characteristics is carried out. The calculation results show that: 1) The surface containing oxygen vacancy adsorbed hydrogen halide gas easier, whose adsorption method is chemical adsorption, among them, HF and HCl reduced by surface oxygen vacancy while HBr oxidized by surface oxygen vacancy, and the stable level of adsorption is HF>HBr>HCl; 2) adsorption hydrogen halide gas molecules can improve optical properties including dielectric constant, absorption coefficient and reflectivity of the TiO₂ (110) surface, and the order of improvement ability is HF>HBr>HCl.

Key words materials; hydrogen halide; density functional theory; TiO₂; surface adsorption

OCIS codes 160.4760; 160.1245; 160.2120

1 引言

卤化氢气体(HX, X=F、Cl、Br)是大气污染物之一,具有刺激性气味,与空气中水相遇会形成强腐蚀性酸雾。当人不慎吸入后,会严重腐蚀呼吸道粘膜及皮肤,造成强烈刺激,引起急性中毒甚至死亡^[1-2]。为了检测污染物气体,人们会用到气敏传感器,其中光学气敏传感是依据吸附污染物后气敏材料的光学性质变化作为测量指标,较电阻型气敏传感有着更高的灵敏度、分辨率及更短的响应时间。当前,光学气敏材料吸附大气污染物的研究已经成为一个热门课题。

收稿日期: 2015-03-23; 收到修改稿日期: 2015-04-17

基金项目: 国家自然科学基金(61274128)、重庆市自然科学基金(cstc2014jcyjA50015)、重庆市教委科学技术研究(KJ1400524)

作者简介: 朱洪强(1988—),男,硕士研究生,主要从事金属氧化物半导体功能材料方面的研究。

E-mail: 346033480@qq.com

导师简介: 冯庆(1978—),男,博士,教授,主要从事半导体功能材料方面的研究。E-mail: fengq_126@163.com(通信联系人)

自 Fujishima 等^[3]发现了受辐射的 TiO₂可使水发生持续的氧化还原反应产生 H₂后, TiO₂以其化学性质稳定、无毒、价廉等特点引起了人们的高度关注,并被广泛地运用到食品、化工、涂料、废水处理等领域^[4-8]。同时,作为重要的半导体光催化材料和光学气敏材料,探寻表面吸附气体分子的微观特性与光学特性是最重要的研究部分。金红石相 TiO₂的禁带宽度为 3.0 eV,最为稳定的表面为以二配位的 O_{2c}为终止原子的(110)表面^[9-10]。在实际情况下,(110)表面通常存在氧空位缺陷^[11]且含氧空位的表面具有氧化性^[12]。虽然已有科研人员对大气污染物 CO、NO、NH₃、H₂S 等分子在 TiO₂表面的吸附情况进行了研究^[13-17],发现表面能吸附并氧化污染物气体分子,但是对表面的氧化能力强弱并未说明,同时对污染物卤化氢气体(HX,X=F、Cl、Br)在金红石相 TiO₂(110)面吸附的研究也相对缺乏。因此,本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波超软赝势方法,研究卤化氢气体 HF、HCl、HBr 在金红石相 TiO₂(110)面的吸附及其光学特性,为相关实验研究提供理论依据。

2 模型构建与计算方法

属四方晶系结构的金红石相 TiO₂空间群为 P42/mnm,晶格参数的实验值 $a=0.4593$ nm, $c=0.2961$ nm。终止原子为二配位 O_{2c}的 TiO₂(110)表面原子结构如图 1 所示。

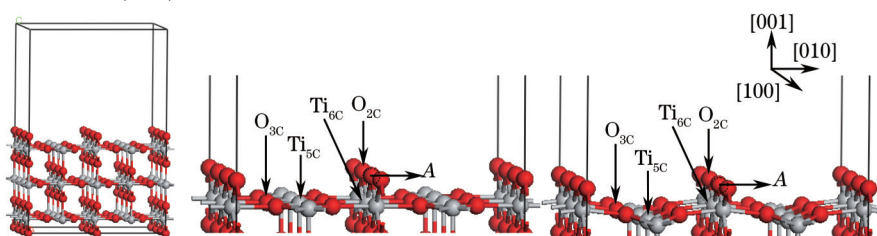


图 1 优化前后金红石相 TiO₂(110)表面原子结构。(a) 超晶胞模型; (b) 优化前; (c) 优化后

Fig.1 Atomic structures of rutile TiO₂(110) surface. (a) Supercell; (b) before optimization; (c) after optimization

所有计算均使用 CASTEP 软件完成,相关模型与计算参数如下:选用平面波超软赝势方法,离子实用赝势替代,电子间交换关联能选用 PBE 广义梯度近似, Kohn-Sham 方程和能量泛函采用自洽求解,平面波截断能取为 $E_{cut}=340$ eV,收敛精度为 2×10^{-5} eV,参与计算的价电子为 H1s、O2s²2p⁴、F2s²2p⁵、Cl3s²3p⁵、Ti3d²4s²和 Br3d¹⁰4s²4p⁵。考虑到实际情况,构造了由 12 个原胞构成的(2×2×3)超晶胞,共 9 层原子(底层固定,表面弛豫),z 方向上建立 10 Å (1 Å=0.1 nm,下同)的真空层以避免分子层间相互影响,如图 1(a)所示。几何优化后,表面原子弛豫,但是终止原子仍是 O_{2c},如图 1(c)所示。优化后模型的晶格参数 $a=4.594$ Å, $c=2.959$ Å,与实验值误差分别为 0.02%和 0.07%,构建模型符合实际。构建完整表面(A 处有氧原子)和含氧空位表面(A 处无氧原子),卤化氢气体 HF、HCl、HBr 到表面的距离定义为 d ,气体放置的初始距离为 $d_{min}=1.700$ Å。卤化氢气体 HX(X=F、Cl、Br)以 H 端、X 端、水平放置分别吸附于金红石相 TiO₂(110)表面,用模型(a)~(i)表示,分子到表面距离分别用 d_{x1-3} 表示。

3 结果与讨论

3.1 吸附距离及吸附能

吸附能^[18] $E_{ads}=(E_{substrate+HX})-E_{(substrate+HX)}$, E_{ads} 为吸附能, $E_{substrate}$ 为 TiO₂(110)表面能量, E_{HX} 为卤化氢分子能量, $E_{(substrate+HX)}$ 为卤化氢分子吸附于 TiO₂(110)表面能量。模型(a)~(i)的吸附能分别用 E_{F1-3} 、 E_{Cl1-3} 、 E_{Br1-3} 表示。由于 HF、HCl、HBr 的分子量不同,为了体现表面对单位质量的分子的吸附效果,采用 E' 表示, E' =吸附能(eV)/分子质量。HF、HCl、HBr 吸附于完整表面和含氧空位表面,优化后的原子结构如图 2 和图 3 所示,表 1 归纳了表面吸附分子的距离和吸附能。

从图 2、图 3 和表 1 中可以看出:

1) 在完整表面, HF、HCl、HBr 吸附优化后,仅在 HF 以 H 端放置吸附略微靠近了表面($E'_{F3}=0.00358$ eV 不稳定),其余放置均远离了表面,说明完整表面不容易吸附 HF、HCl、HBr 分子;

2) 在含氧空位表面, HF、HCl、HBr 均以水平放置为初始状态吸附优化后,与表面距离最近,距离分别是 0.904 Å、1.511 Å、1.518 Å, E' 分别达到 0.02183 eV、0.01327 eV、0.00364 eV,均远大于其他放置方式吸附。这说明分子以水平放置最易被氧空位表面所吸附如模型(c)、(f)、(i);

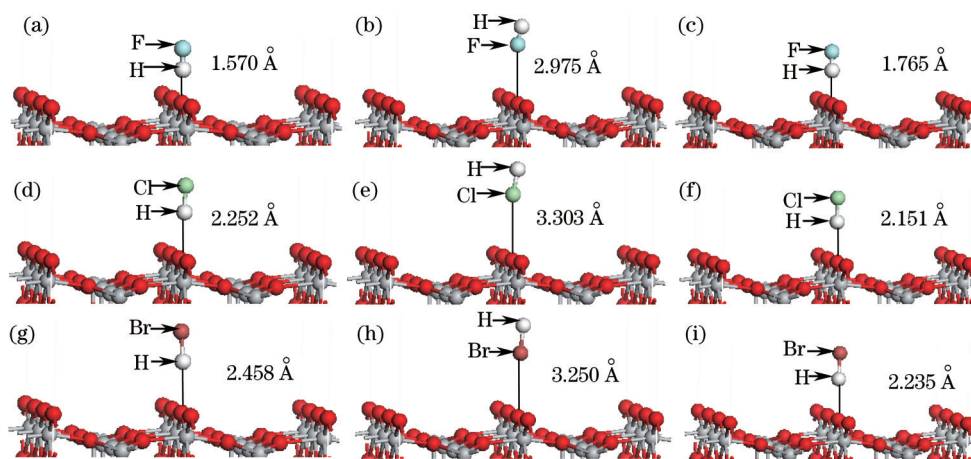


图2 优化后 HF、HCl、HBr 吸附于完整金红石相 TiO₂(110) 表面的原子结构

Fig.2 Atomic structures of rutile TiO₂(110) integrities surface adsorption HF、HCl、HBr after optimization

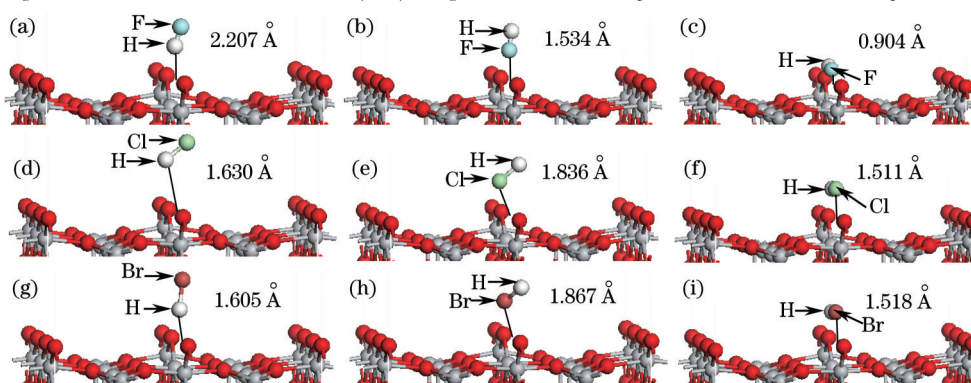


图3 优化后 HF、HCl、HBr 吸附于含氧空位的金红石相 TiO₂(110) 表面的原子结构

Fig. 3 Atomic structures of rutile TiO₂(110) surface with oxygen vacancies adsorption HF、HCl、HBr after optimization

表1 金红石相 TiO₂(110) 表面吸附 HF、HCl、HBr 的距离和吸附能

Table 1 Distance and adsorption energy of rutile TiO₂(110) surface adsorption HF、HCl、HBr

HX	Dipole moment /D	Model	Complete surface			Oxygen vacancies surface		
			Distance /Å	E_{ads} /eV	E' /eV	Distance /Å	E_{ads} /eV	E' /eV
HF	1.9196 ^[19]	(a)	$d_{F1}=1.570$	$E_{F1}=0.0715$	$E'_{F1}=0.00358$	$d_{F1}=2.207$	$E_{F1}=0.0710$	$E'_{F1}=0.00355$
		(b)	$d_{F2}=2.975$	$E_{F2}=0.0892$	$E'_{F2}=0.00466$	$d_{F2}=1.534$	$E_{F2}=0.1699$	$E'_{F2}=0.00850$
		(c)	$d_{F3}=1.765$	$E_{F3}=0.2369$	$E'_{F3}=0.01185$	$d_{F3}=0.904$	$E_{F3}=0.4365$	$E'_{F3}=0.02183$
HCl	1.1802 ^[19]	(d)	$d_{Cl1}=2.252$	$E_{Cl1}=0.3175$	$E'_{Cl1}=0.00870$	$d_{Cl1}=1.630$	$E_{Cl1}=0.0107$	$E'_{Cl1}=0.00029$
		(e)	$d_{Cl2}=3.303$	$E_{Cl2}=0.3856$	$E'_{Cl2}=0.01056$	$d_{Cl2}=1.836$	$E_{Cl2}=0.3096$	$E'_{Cl2}=0.00848$
		(f)	$d_{Cl3}=2.151$	$E_{Cl3}=0.4574$	$E'_{Cl3}=0.01253$	$d_{Cl3}=1.511$	$E_{Cl3}=0.4843$	$E'_{Cl3}=0.01327$
HBr	0.9440 ^[19]	(g)	$d_{Br1}=2.458$	$E_{Br1}=0.1259$	$E'_{Br1}=0.00155$	$d_{Br1}=1.605$	$E_{Br1}=-0.1268$	$E'_{Br1}=-0.00157$
		(h)	$d_{Br2}=3.250$	$E_{Br2}=0.1898$	$E'_{Br2}=0.00234$	$d_{Br2}=1.867$	$E_{Br2}=0.1824$	$E'_{Br2}=0.00225$
		(i)	$d_{Br3}=2.235$	$E_{Br3}=0.2351$	$E'_{Br3}=0.00290$	$d_{Br3}=1.518$	$E_{Br3}=0.2950$	$E'_{Br3}=0.00364$

3) 同种分子在含氧空位表面被吸附时,与分子的吸附状态有关,水平吸附时 E' 最大,负电中心(卤素原子)向下吸附时, E' 次之;正电中心(H 原子)向下吸附时, E' 最小;

4) 不同的卤化氢分子以同种初始状态被含氧空位表面吸附,其吸附的稳定程度还与偶极矩大小有关,分子偶极矩越大,在表面吸附越稳定。

3.2 Mulliken 电荷分布和差分电荷密度

众所周知,卤素单质的氧化性为 $F_2 > Cl_2 > Br_2$, 对应卤化氢的还原性为 $HF < HCl < HBr$, HF、HCl、HBr 均为极性分子。表 2 列出了 HF、HCl、HBr 分子理想 Mulliken 电荷分布和吸附于含氧空位 TiO₂(110) 表面,即模型(c)、

(f)、(i)的 Mulliken 电荷分布。HF 被表面吸附后,有 0.12 e($1e=1.6\times 10^{-19}C$)电荷从 F 原子转移了,H 原子得到 0.18 e 电荷,从整个分子来看,共有 0.06 e 电荷从 TiO_2 表面向 HF 分子发生转移,HF 被表面氧空位所还原,键长被拉长了 0.68 Å。HCl 被表面吸附后,有 0.10 e 电荷从 Cl 原子转移了,H 原子得到 0.11 e 电荷,从整个分子来看,共有 0.01 e 电荷从 TiO_2 表面向 HCl 分子发生转移,HCl 被表面氧空位所还原,键长被拉长了 0.12 Å。HBr 被表面吸附后,有 0.11 e 电荷从 Br 原子转移了,H 原子得到 0.05 e 电荷,从整个分子来看,共有 0.06 e 电荷向 TiO_2 表面发生转移,HBr 被表面氧空位氧化,键长被拉长了 0.14 Å。可以看出,吸附本质是:HF 和 HCl 将表面氧空位氧化,自己被还原;而 HBr 则是将表面氧空位还原,自己被氧化。所以氧化能力强弱顺序为 $F_2>Cl_2>TiO_2$ 氧空位 $>Br_2$, 还原能力强弱顺序为 $HBr>TiO_2$ 氧空位 $>HCl>HF$ 。

表 2 HF、HCl、HBr 分子 Mulliken 电荷分布

Table 2 Mulliken charge distribution of HF、HCl、HBr

	Model	Species	s / e	p / e	Total / e	Charge / e	Molecule charge / e	Length / Å
HF	Ideal	F	1.96	5.68	7.64	-0.64	0	9.49
		H	0.36	0.00	0.36	0.64		
	(c)	F	1.95	5.57	7.52	-0.52	-0.06	10.17
		H	0.54	0.00	0.54	0.46		
HCl	Ideal	Cl	1.93	5.42	7.35	-0.35	0	12.95
		H	0.65	0.00	0.65	0.35		
	(f)	Cl	1.93	5.32	7.25	-0.25	-0.01	13.07
		H	0.76	0.00	0.76	0.24		
HBr	Ideal	Br	1.93	5.27	7.20	-0.20	0	14.44
		H	0.80	0.00	0.80	0.20		
	(i)	Br	1.90	5.19	7.09	-0.09	0.06	14.58
		H	0.85	0.00	0.85	0.15		

差分电荷密度分布如图 4 所示,从电荷聚集的平面分布可以分析出原子的成键情况。表面吸附 HF 后,氧空位处(A)颜色深红,说明氧空位处存在大量电荷聚集,F 与表面成键较强,吸附 HCl 后,氧空位处(A)颜色浅黄,说明氧空位处仅有极少量电荷聚集,Cl 与表面成弱键,而表面吸附 HBr 后,氧空位处(A)颜色浅红,说明氧空位处存在部分电荷聚集,由于 Br 比 F 离表面的更远,因此 Br 与表面的成键强度介于 F 与 Cl 之间。表面与吸附分子 HF、HCl、HBr 之间存在电荷转移,说明吸附方式为化学吸附,分子与表面的成键强弱为 $HF>HBr>HCl$,这与吸附能分析的结论相吻合。

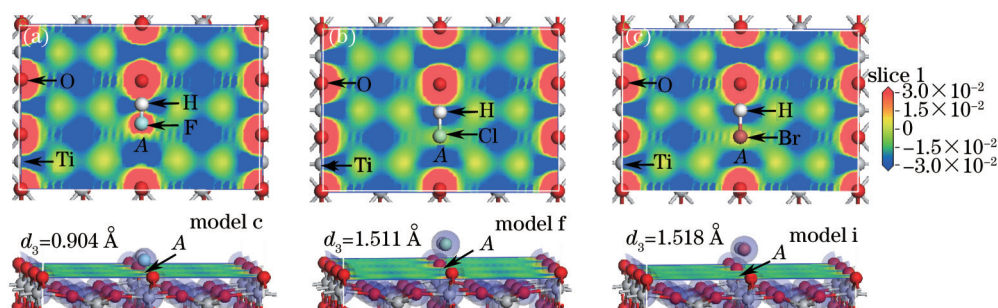


图 4 含氧空位缺陷金红石相 $TiO_2(110)$ 表面差分电荷密度图。(a) 含氧空位表面吸附 HF; (b) 含氧空位表面吸附 HCl; (c) 含氧空位表面吸附 HBr

Fig.4 Electron density difference of rutile $TiO_2(110)$ surface with oxygen vacancies. (a) Adsorption HF; (b) adsorption HCl; (c) adsorption HBr

3.3 态密度

完整金红石相 $TiO_2(110)$ 表面和含氧空位表面吸附 HF、HCl、HBr,即模型(c)、(f)、(i)的态密度(DOS)如图 5 所示。完整金红石相 $TiO_2(110)$ 表面的禁带宽度较宽,为 3.0 eV,价带是 O 的 2p 轨道和部分 Ti 的 3d 轨道所构成,而导带主要是 Ti 的 3d 轨道构成。而含氧空位的 $TiO_2(110)$ 表面吸附卤化氢后,在费米能级附近出现了 $F2p$ 、 $Cl3p$ 、 $Br4p$ 电子的态密度峰,位置位于导带底,态密度峰值 $F>Br>Cl$,与 Mulliken 电荷分布和差分电荷密

度分析结果一致。F、Br、Cl的电子转移到表面形成杂质能级,可引起表面的导电特性和光学性质的改变。

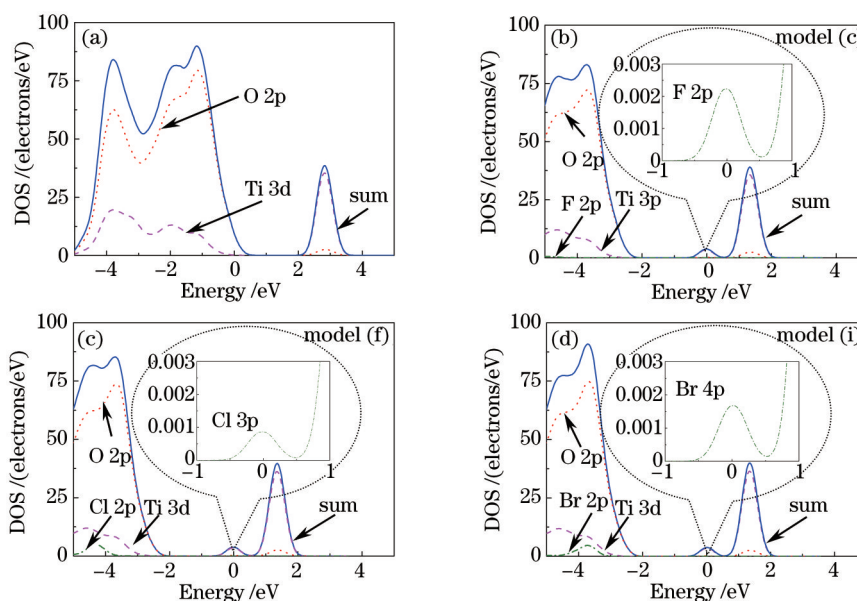


图5 金红石相TiO₂(110)表面吸附HF、HCl、HBr前后的态密度。(a)完整表面;(b)含氧空位表面吸附HF;
(c)含氧空位表面吸附HCl;(d)含氧空位表面吸附HBr

Fig.5 Density of states of rutile TiO₂ (110) surface before and after adsorption HF、HCl、HBr.(a) Complete surface; (b) adsorption HF;
(c) adsorption HCl; (d) adsorption HBr

3.4 介电函数、吸收谱和反射谱

介电函数能反映材料表面的光学信息,其实部和虚部正好与表面对可见光的反射和吸收过程有关。完整金红石相TiO₂(110)表面和含氧空位表面吸附HF、HCl、HBr,即模型(c)、(f)、(i)的介电函数如图6所示。

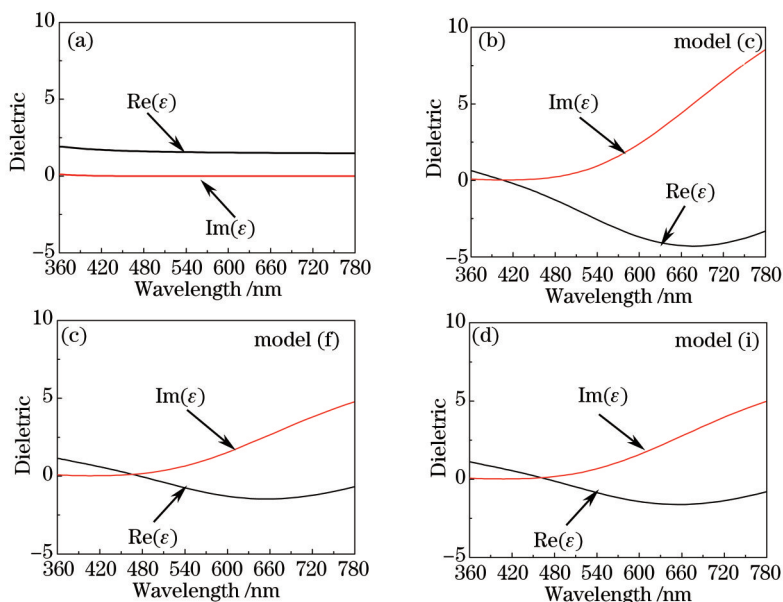


图6 金红石相TiO₂(110)表面吸附HF、HCl、HBr前后的介电函数。(a)完整表面;(b)含氧空位表面吸附HF;
(c)含氧空位表面吸附HCl;(d)含氧空位表面吸附HBr

Fig.6 Dielectric function of rutile TiO₂(110) surface before and after adsorption HF、HCl、HBr.(a) Complete surface;
(b) adsorption HF; (c) adsorption HCl; (d) adsorption HBr

在可见光范围内(400~760 nm),完整表面介电函数的虚部为零,实部约为2。含氧空位表面吸附HF、HCl、HBr后,表面介电函数明显改善,尤其是吸附HF的表面,其虚部极大值约为8,实部极小值为-4,而吸附HCl与HBr的表面,介电函数值相差无几,虚部极大值约为5,实部极小值为-1.5。

完整金红石相 TiO₂(110)表面和含氧空位表面吸附 HF、HCl、HBr 的吸收谱和反射谱如图 7 所示。

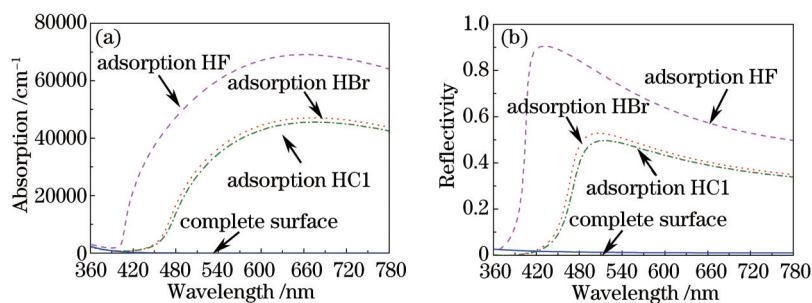


图 7 金红石相 TiO₂(110)表面吸附 HF、HCl、HBr 的(a)吸收谱和(b)反射谱

Fig.7 (a) Absorption and (b) reflection spectrum of rutile TiO₂(110) surface adsorption HF、HCl、HBr

在可见光范围内,完整表面对可见光的吸收和反射能力极差,而含氧空位表面吸附 HF、HCl、HBr 后,较完整表面的吸收和反射能力显著提高。吸附 HF、HCl、HBr 的表面在 660 nm 处吸收系数均达到极大值,分别约为 69000、59100 和 59200 cm⁻¹,吸附 HF 的表面在 420 nm 处反射率达到极大值为 0.904,吸附 HCl 和 HBr 的表面在 500 nm 处反射率达到极大值为 0.496 和 0.528。

综上所述,在整个可见光范围内,含氧空位表面吸附 HF、HCl、HBr 后能改善 TiO₂(110)表面对可见光的响应能力,改善能力顺序为 HF>HBr>HCl。其根本原因在于 HF、HCl、HBr 分子的 p 电子向表面转移,在费米能级处形成杂质能级,极大地改善了表面的光学特性。而改善能力顺序正好与态密度峰值 F>Br>Cl 的顺序相吻合。这为制造基于 TiO₂的光学气敏材料和元件提供理论支持。

4 结 论

基于密度泛函理论体系下的第一性原理,研究了卤化氢气体 HF、HCl、HBr 在金红石相 TiO₂(110)表面的吸附,计算了吸附后表面的结构、电荷分布、态密度、光学特性以及表面氧空位的氧化性质,结果发现:

1) 含有氧空位表面较完整表面更容易吸附卤化氢气体 HF、HCl、HBr,且气体分子以水平放置吸附后,与表面距离最近,吸附能最大,吸附效果最好;

2) 含有氧空位表面吸附 HF、HCl、HBr 的稳定性与分子的偶极矩大小有关,吸附的稳定程度为 HF>HBr>HCl,分子偶极矩越大吸附越稳定;

3) 通过 Mulliken 电荷分布、差分电荷密度和态密度分析,含氧空位表面与 HF、HCl、HBr 分子存在电荷转移,吸附方式为化学吸附,吸附后 HF 与 HCl 分子带负电,HBr 分子带正电。氧化能力强弱顺序为 F₂>Cl₂>TiO₂氧空位>Br₂,还原性能力强弱顺序为 HBr>TiO₂氧空位>HCl>HF;

4) 通过态密度和光学特性分析,吸附 HF、HCl、HBr 后导带底出现的态密度峰会形成新的杂质能级,能极大地改善 TiO₂(110)表面对可见光的响应能力,改善能力顺序 HF>HBr>HCl。

参 考 文 献

- Huang Jianbin. Handbook of Industrial Gas[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 248-277.
黄建彬. 工业气体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 248-277.
- Situ Jiesheng. Handbook of Chemical Products (3rd Edition)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999: 83-245.
司徒杰生. 化工产品手册[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 1999: 83-245.
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- Khan S U M, Al S M, Ingler W B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂[J]. Science, 2002, 297(5590): 2243-2245.
- Zhu Hongqiang, Feng Qing, Yue Yuanxia. Electronic and optical properties of rutile TiO₂ co-doped with nitrogen and platinum group metals (Ru,Rh,Pd)[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(s1): s106003.
朱洪强, 冯庆, 岳远霞. 氮与铂族金属(Ru,Rh,Pd)共掺杂金红石相 TiO₂的电子性质与光学性质[J]. 中国激光, 2014, 41(s1): s106003.

- 6 Yu Xiangyang, Liang Wen, Cheng Jijian. Ways of improving TiO₂ photocatalytic properties[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2000, 15(1): 53-56.
于向阳, 梁文, 程继健. 提高二氧化钛光催化性能的途径[J]. 硅酸盐通报, 2000, 15(1): 53-56.
- 7 Chen X B, Liu L, Yu P Y, *et al.*. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals [J]. Science, 2011, 331(6018): 746-750.
- 8 Wang Yin, Feng Qing, Wang Weihua, *et al.*. First-principles study on the electronic and optical property of C-Zn co-doped anatase TiO₂[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(19): 193102.
王寅, 冯庆, 王渭华, 等. 碳-锌共掺杂锐钛矿相 TiO₂ 电子结构与光学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(19): 193102.
- 9 Elliott S D, Bates S P. Assignment of the (1×2) surface of rutile TiO₂(110) from first principles[J]. Phys Rev B, 2003, 67(3): 035421.
- 10 Zhu Hongqiang, Feng Qing. Microscopic characteristics mechanism of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption of CO molecules[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(13): 133101.
朱洪强, 冯庆. 光学气敏材料金红石相二氧化钛(110)面吸附 CO 分子的微观特性机理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(13): 133101.
- 11 Xiao Bing, Feng Jing, Chen Jingchao, *et al.*. Study of rutile (110) surface STM image via ab initio simulation[J]. Acta Physica Sinica, 2008, 57(6): 3769-3774.
肖冰, 冯晶, 陈敬超, 等. 金红石型 TiO₂(110) 表面性质及 STM 形貌模拟[J]. 物理学报, 2008, 57(6): 3769-3774.
- 12 Wu X Y, Selloni A, Nayak S K. First principles study of CO oxidation on TiO₂(110): The role of surface oxygen vacancies[J]. J Chem Phys, 2004, 120(9): 4512-4516.
- 13 Sorescu D C, Yates J T. First principles calculations of the adsorption properties of CO and NO on the defective TiO₂(110) surface [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(24): 6184-6199.
- 14 Wang Yang. Study of NO adsorption on TiO₂(110) surface by molecular orbital theory[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(11): 1023-1027.
汪洋. 用分子轨道理论研究 NO 气体在 TiO₂ 表面吸附[J]. 化学学报, 2005, 63(11): 1023-1027.
- 15 Wang Yang, Meng Liang. Effects of the oxygen vacancy on NO adsorption at the TiO₂ surface[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(5): 2207-2211.
汪洋, 孟亮. TiO₂ 表面氧空位对 NO 分子吸附的作用[J]. 物理学报, 2005, 54(5): 2207-2211.
- 16 Zhu Hongqiang, Feng Qing. A study on microscopic mechanism and optical gas sensing material characteristics of rutile titanium dioxide (110) surface adsorption NH₃ molecules[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(10): 1016002.
朱洪强, 冯庆. 金红石相 TiO₂(110) 面对 NH₃ 吸附的微观机制和光学气敏特性研究[J]. 光学学报, 2014, 34(10): 1016002.
- 17 Zhu Hongqiang, Feng Qing, Yue Yuanxia, *et al.*. Microscopic mechanism and characteristics of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption H₂S molecules[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1206001.
朱洪强, 冯庆, 岳远霞, 等. 金红石相 TiO₂(110) 面吸附 H₂S 分子光学气敏效应的微观机制与特性[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1206001.
- 18 Han Y, Liu C J, Ge Q F. Interaction of Pt clusters with the anatase TiO₂(101) surface: A first principles study[J]. J Phys Chem B, 2006, 110(14): 7463-7472.
- 19 Stopkowicz S, Gauss J. Relativistic corrections to electrical first-order properties using direct perturbation theory[J]. J Chem Phys, 2008, 129(16): 164119.

栏目编辑: 张浩佳