

金红石相二氧化钛表面吸附氢气的微观机制与光学特性

霍雅洁¹, 罗磊², 岳远霞², 朱洪强^{2*}

¹重庆移通学院数理教学部, 重庆 401520;

²重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331

摘要 采用基于密度泛函理论体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,研究了金红石相二氧化钛[$\text{TiO}_2(110)$]表面吸附氢气(H_2)的微观机制,计算了 TiO_2 表面的吸附能、态密度、电荷布局和光学性质的变化。结果表明:单碳(C)、单钼(Mo)以及C、Mo共掺杂的金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 表面均容易吸附 H_2 ,吸附方式属于化学吸附。掺杂后,禁带中形成的杂质能级可以诱导光生电子与空穴的分离,为电子在禁带中的跃迁提供“阶梯”,改善了 TiO_2 表面的光学性质,在可见光380~780 nm范围内C、Mo共掺,单Mo掺杂和单C掺杂材料的光学性能依次降低。C、Mo共掺时, TiO_2 表面的吸收系数和反射率峰值较未掺杂时分别提高了约5倍和6倍。本工作加深了人们对 TiO_2 表面吸附 H_2 的微观机制的理解,利用掺杂方法改善了材料的光学性能,为 TiO_2 在 H_2 传感器中的应用提供了理论支持。

关键词 原子与分子物理学; 氢气; 密度泛函理论; 二氧化钛; 吸附

中图分类号 O469

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2202001

Microscopic Mechanism of Hydrogen Adsorption on Rutile Titanium Dioxide Surface and Its Optical Properties

Huo Yajie¹, Luo Lei², Yue Yuanxia², Zhu Hongqiang^{2*}

¹Department of Mathematics and Physics, Chongqing College of Mobile Communication, Chongqing 401520, China;

²College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China

Abstract This paper studies the microscopic mechanisms of H_2 adsorption on the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface by the first-principle plane-wave ultrasoft pseudopotential method based on density functional theory. The changes in the adsorption energy, density of states, distribution of charges, and optical properties on the TiO_2 surface are calculated. The experimental results indicate that the rutile $\text{TiO}_2(110)$ surfaces doped with C, Mo, and C-Mo separately can easily adsorb H_2 in the way of chemical adsorption. After doping, the impurity level formed in the forbidden band can induce the separation of photogenerated electrons and holes. This provides a "step" for electron transitions in the forbidden band and improves the optical properties of the TiO_2 surface. In the visible light range of 380–780 nm, the optical performance of C-Mo co-doping, Mo doping, and C doping materials decreases in turn. The absorption coefficient and reflectance peak of the TiO_2 surface doped with C-Mo are increased by about 5 times and 6 times, respectively, compared with those of the undoped one. This study deepens the understanding of the microscopic mechanism of H_2 adsorption on the TiO_2 surface and improves the optical properties of the material by using the doping method, which provides theoretical support for the application of TiO_2 in hydrogen sensors.

Key words atomic and molecular physics; hydrogen; density functional theory; titanium dioxide; adsorption

收稿日期: 2022-03-22; 修回日期: 2022-05-13; 录用日期: 2022-05-23

基金项目: 重庆自然科学基金(cstc2019cyj-msxmX0560)、重庆师范大学校级基金(21XLB050)

通信作者: *20132013@cqu.edu.cn

1 引言

氢气(H_2)作为一种理想、高效、清洁的新型能源,是未来替代化石能源的最佳选择之一^[1-3]。但是 H_2 作为一种无色、无味、易燃烧的气体,具有易爆炸的特点。当空气中 H_2 的体积分数达到4%以上(4.65%~75%)时,极易发生强烈爆炸。传统的电阻型气敏传感器的工作温度高、选择性和稳定性较差,不利于对低于爆炸极限的氢气含量进行及时可靠的检测和报警。为了保障 H_2 能源在生产、储存、运输和使用过程中的安全,研发安全稳定且高性能的 H_2 传感器来检测 H_2 泄漏以及 H_2 含量已成为当下的热点问题^[4-7]。

二氧化钛(TiO_2)以金红石相(禁带宽度为3.0 eV)、锐钛矿相(禁带宽度为3.2 eV)和板钛矿相(禁带宽度为3.3 eV)三种形式存在于自然界中^[8]。 TiO_2 具有物理化学性质稳定、催化性能好、无毒等优点,被广泛应用于气敏传感、光催化、废水处理、化工、电子等领域^[9-10]。虽然已有大量科研人员对水(H_2O)、氨气(NH_3)、甲烷(CH_4)、硫化氢(H_2S)等气体在 TiO_2 表面的吸附过程进行了研究^[11-14],但是关于 TiO_2 的氢气传感特性以及提高 TiO_2 材料气敏特性的研究相对比较缺乏。因此,本文采用基于密度泛函理论(DFT)体系下的第一性原理平面波超软赝势方法,运用CASTEP软件模拟计算 H_2 在 TiO_2 表面吸附的微观过程,计算吸附优化后 TiO_2 表面的原子结构、电荷分布以及态密度,研究 TiO_2 表面吸附 H_2 的规律及光学性

质,为制备出基于 TiO_2 材料的氢气传感器提供理论支持。

2 模型构建与计算方法

金红石相 TiO_2 属于空间群为P42/MNM的四方晶系结构。文献报道金红石相 TiO_2 的(110)面能量最低,且终止原子为二配位氧原子(O_{2c})的表面最为稳定^[15],如图1(a)所示。采用CASTEP软件基于DFT体系下第一性原理进行计算。考虑到范德瓦耳斯力、色散相互作用、长程电子关联效应等影响,采取DFT-D函数与广义梯近似(GGA)下PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)相组合的方式进行几何结构优化,使计算结果更贴近于实际情况;运用平面波超软赝势方法,离子势用赝势替代描述电子与离子实的相互作用;Kohn-Sham方程和能量泛函采用自洽求解^[16]。参与计算的价电子分别为H 1s¹、O 2s²2p⁴、Ti 3d²4s²、C 2s²2p²和Mo 4d⁵4s¹;倒易空间平面波截断能设置为 $E_{cut}=340$ eV,自洽计算的收敛精度设置为 2×10^{-6} eV,原子力收敛精度设置为 2×10^{-2} eV/Å,原子内应力小于0.1 GPa,第一布里渊区为 $3 \times 5 \times 2$ 分格;构建了 $2 \times 2 \times 3$ 的超晶胞共9层原子的模型,底层原子固定,表面原子弛豫。为了避免层间相互作用的影响,Z轴方向构建了10 Å真空层。经几何优化后, TiO_2 表面的终止原子仍为 O_{2c} ,底层原子结构无明显改变;晶格参数 $a=4.594$ Å, $c=2.959$ Å,与实验值相符^[17],说明构建的模型符合实际情况,如图1(b)所示。

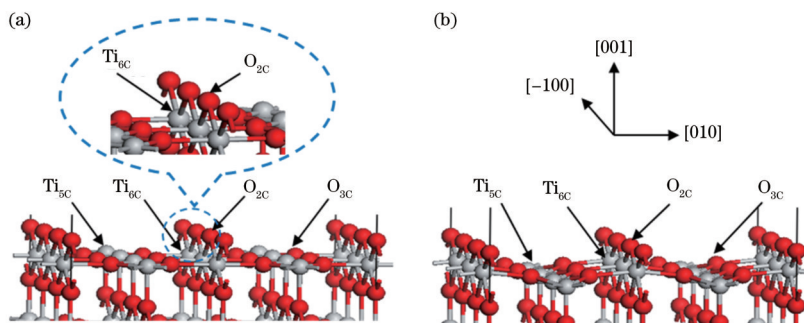


图1 优化前后金红石相 TiO_2 (110)表面原子结构。(a)表面优化前;(b)表面优化后

Fig. 1 Atomic structures of rutile TiO_2 (110) surface before and after optimization. (a) Before surface optimization; (b) after surface optimization

文献[18]表明气体分子容易吸附在含氧空位的 TiO_2 表面上,因此构建了 H_2 分子吸附在含氧空位的 TiO_2 表面(模型a)、非金属C掺杂含氧空位的 TiO_2 表面(模型b)、金属Mo掺杂含氧空位的 TiO_2 表面(模型c)以及C、Mo共掺杂含氧空位的 TiO_2 表面(模型d)4种模型。 H_2 分子与表面氧空位的初始距离均为2.0 Å,如图2所示。

3 结果与讨论

3.1 吸附距离及吸附能

优化后的 H_2 分子吸附于 TiO_2 (110)表面的原子结构如图3所示。

将 TiO_2 表面吸附 H_2 的吸附能定义为 $E_{ads} = (E_{TiO_2} + E_{H_2}) - E_{TiO_2+H_2}$,式中 E_{ads} 表示吸附能, E_{TiO_2} 表示 TiO_2 (110)表面能量, E_{H_2} 表示 H_2 分子能量, $E_{TiO_2+H_2}$ 表示 H_2 吸附于 TiO_2 (110)表面的总能量^[19-20]。 E_{ads} 大于零,表示吸附过程为放热过程,吸附后的整体结构更加稳定; E_{ads} 小于零,则表示吸附过程为吸热过程,吸附后的整体结构的能量更高,吸附过程不容易实现。

为了更直观地对比吸附优化前后 H_2 与表面距离的变化以及吸附能的大小,将4种表面的吸附模型相关数据归纳于表1中。可以发现:在含氧空位的金红石相 TiO_2 (110)表面,4种模型的 H_2 分子与表面的距离均较初始距离减小,且吸附能均为正值,说明4种模型

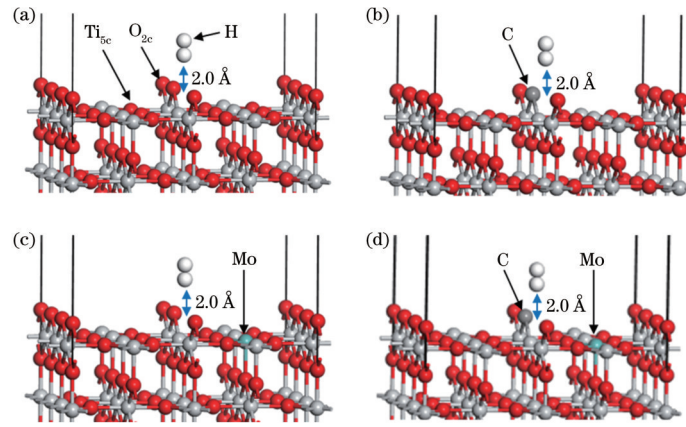


图 2 H₂分子吸附于TiO₂(110)表面的原子结构。(a)含氧空位;(b)单C掺杂;(c)单Mo掺杂;(d)C、Mo共掺

Fig. 2 Atomic structures of rutile TiO₂ (110) surface adsorption H₂. (a) With oxygen vacancy; (b) C doping; (c) Mo doping; (d) C and Mo co-doping

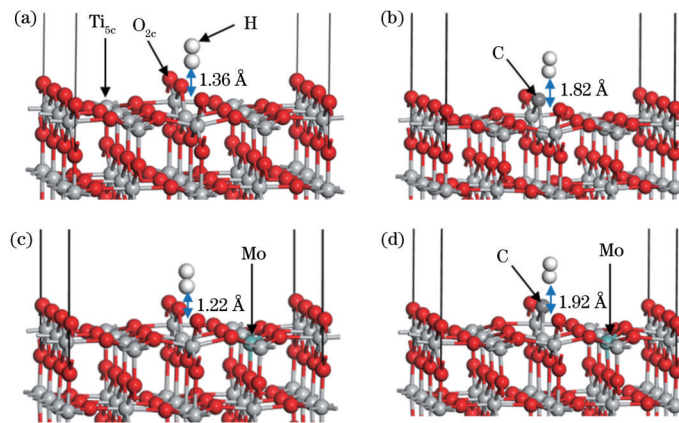


图 3 优化后H₂分子吸附于TiO₂(110)表面的原子结构。(a)含氧空位;(b)单C掺杂;(c)单Mo掺杂;(d)C和Mo共掺

Fig. 3 Atomic structures of H₂ adsorption on rutile TiO₂ (110) surface after optimization. (a) With oxygen vacancy; (b) C doping; (c) Mo doping; (d) C and Mo co-doping

下,H₂均容易被TiO₂(110)表面吸附。

表 1 金红石相TiO₂(110)表面吸附H₂的距离和吸附能

Table 1 Distance and adsorption energy of H₂ adsorbed on rutile TiO₂ (110) surface

Model	Initial distance /Å	Distance before optimization /Å	Adsorption energy /eV
a	2.0	1.36	0.18
b	2.0	1.82	0.15
c	2.0	1.22	0.19
d	2.0	1.92	0.08

3.2 Mulliken 电荷分布

H₂属于非极性分子,键长为0.74 Å。表2列出了H₂分子吸附于4种模型的Mulliken电荷分布。可以看出4种模型中,H₂分子的布居数均增加了。模型a中,有0.07个电子电荷从TiO₂表面向H₂分子发生转移,H₂被表面还原,分子键长被拉长了0.015Å。模型b中,有0.05个电子电荷从TiO₂表面向H₂分子发生转移,H₂被表面还原,分子键长被拉长了0.013Å。模型c中,有0.08个电子电荷从TiO₂表面向H₂分子发生转

移,H₂被表面还原,分子键长被拉长了0.012 Å。模型d中,有0.05个电子电荷从TiO₂表面向H₂分子发生转移,H₂被表面还原,分子键长被拉长了0.010 Å。4种模型吸附H₂的本质均为TiO₂(110)表面将H₂还原。

3.3 表面电子态密度

金红石相TiO₂(110)表面吸附H₂的态密度如图4所示,能量零点表示费米能级。TiO₂的禁带宽度为3.0 eV,价带由O的2p轨道和Ti的3d轨道构成,导带由Ti的3d轨道构成。氧空位的出现使得费米能级附近形成了新的能级,其单元电子态密度约为4.0 eV⁻¹,如图4(a)所示。当C与Mo分别掺杂TiO₂表面且吸附H₂后,费米能级附近分别形成了由C的2p轨道与Mo的4d轨道构成的新的杂质能级,电子态密度分别为6.8 eV⁻¹与7.6 eV⁻¹,分别如图4(b)、(c)所示。当C和Mo共掺杂TiO₂表面吸附H₂后,费米能级附近形成了由C的2p与Mo的4d轨道叠加构成新的杂质能级,电子态密度达到约11.4 eV⁻¹,如图4(d)所示。C掺杂在费米能级附近形成的受主能级、Mo掺杂在费米能级附近形成的施主能级和受主能级均能为电子在禁带中的跃迁提供中间“阶梯”。禁带中的这些杂质能级可

表 2 H₂ 分子的 Mulliken 电荷分布
Table 2 Mulliken charge distribution of H₂ molecule

Model	Type	s electron	Total number / electron	Change / electron	Molecular charge / electron	Population number	Bond length / Å
H ₂	H	1.00	1.00	0	0	0.88	0.740
	H	1.00	1.00	0			
a	H	1.15	1.15	-0.15	-0.07	0.96	0.755
	H	0.92	0.92	0.08			
b	H	1.10	1.10	-0.10	-0.05	0.94	0.753
	H	0.95	0.95	0.05			
c	H	1.17	1.17	-0.17	-0.08	0.97	0.752
	H	0.91	0.91	0.09			
d	H	1.09	1.09	-0.09	-0.05	0.94	0.750
	H	0.96	0.96	0.04			

以诱导光生电子与空穴的分离,改善表面的光学性质。比较 4 种模型发现:当 C 和 Mo 共掺 TiO₂ 表面吸附 H₂ 时,C 和 Mo 在费米能级附近构成新的杂质能级,费米

能级附近的电子态密度值最大。由此推断,C 和 Mo 共掺时 TiO₂ 表面吸附 H₂ 的光学性能效果更佳。

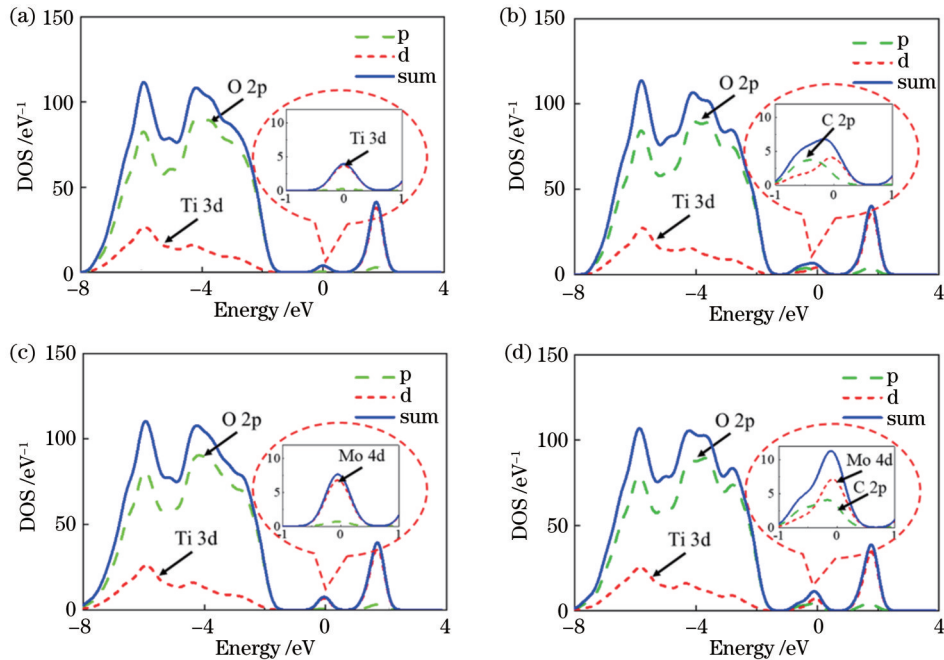


图 4 TiO₂(110) 表面吸附 H₂ 的态密度。(a) 含氧空位; (b) 单 C 掺杂; (c) 单 Mo 掺杂; (d) C 和 Mo 共掺

Fig. 4 Density of states (DOS) of adsorption H₂ on rutile TiO₂ (110) surface. (a) With oxygen vacancy; (b) C doping; (c) Mo doping; (d) C and Mo co-doping

3.4 介电函数、吸收谱和反射谱

为了验证通过态密度分析得出的光学性能的推断,分别计算了 TiO₂ 材料的介电函数、吸收谱和反射谱。电子吸收光子能量由低能级向高能级跃迁时会受到辐射电场的微扰。但是电子跃迁能量远大于声子扰动的能量,因此可以用介电函数来描述 TiO₂ 材料的光学性质。介电函数的实部与虚部是描述材料吸收与释放光子过程的函数,其复数形式 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 描述的是电子跃迁过程,式中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别表示为 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ (n 和 k 分别为折射率的实部和虚部), $\epsilon_2 = 2nk^{[21]}$ 。根据 Kramers-Kronig 色散关系可以推导

得出介电函数的实部与虚部,进而还能推导出吸收系数 $I(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 和能量损失函数 $L(\omega)^{[22-23]}$:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int d^3 k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|e \cdot M_{cv}(K)|^2}{[E_c(K) - E_v(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_c(K) - E_v(K) - \hbar^2 \omega^2]}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{B_z} d^3 k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{cv}(K)|^2 \times \delta[E_c(K) - E_v(K) - \hbar \omega], \quad (2)$$

$$I(\omega) = \frac{\sqrt{2} \omega}{c} \sqrt{-\epsilon_1(\omega) + \sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (5)$$

式中: C、V 分别代表导带、价带; K 代表倒格矢; ω 代表角频率, B_z 表示第一布里渊区, $|e \cdot M_{CV}(K)|^2$ 代表动量跃迁矩阵元, $E_C(K)$ 、 $E_V(K)$ 分别代表导带、价带的本征能级。

介电函数的虚部 ϵ_2 取决于电子在导带与价带之间的带间跃迁, ϵ_2 的数值越大, 说明发生跃迁的概率越高, 形成激子的数量也就越多, 材料的光学性能越好。图 5 为金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 表面在可见光 380~780 nm 范围内的介电函数虚部。可以看出: 未掺杂的材料表面的介电函数虚部数值整体较低, 最大值为 700 nm 处的 0.3 左右; 单 C 掺杂与单 Mo 掺杂均能提高材料表面的介电函数虚部值, 其最大值分别为 780 nm 处的 1.2 和 1.8 左右; 而 C、Mo 共掺提高材料表面介电函数虚部值的效果最佳, 在 780 nm 处最大值能达到 2.2 左右, 是未掺杂表面数值的 7 倍多。4 种模型的介电函数虚部值顺序从大到小依次为: C、Mo 共掺, 单 Mo 掺杂, 单 C 掺杂, 未掺杂。

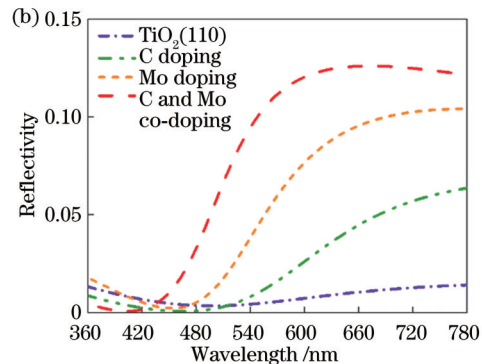
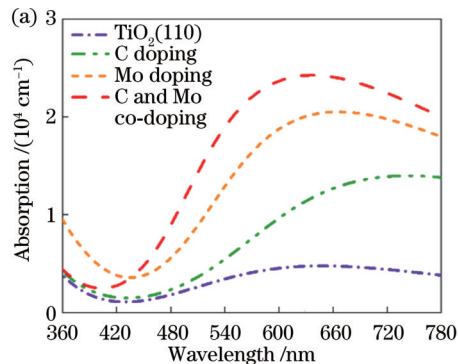


图 6 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的吸收谱和反射谱。(a) 吸收谱; (b) 反射谱

Fig. 6 Absorption spectrum and reflection spectrum of $\text{TiO}_2(110)$ surface. (a) Absorption spectrum; (b) reflection spectrum

通过对 $\text{TiO}_2(110)$ 表面掺杂前后的介电函数、吸收谱和反射谱进行比较分析, 可以发现: 掺入杂质均能不同程度地改善材料表面的光学性能。这是因为掺杂在费米能级附近形成的新的杂质能级为电子跃迁提供中间“阶梯”, C、Mo 共掺, 单 Mo 掺杂, 单 C 掺杂材料的光学性能依次降低。光学性质的计算结果与态密度分析结果一致。

4 结 论

采用基于密度泛函理论体系下的第一性原理平面波超软赝势方法, 研究了 H_2 在 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附的微观机制和光学特性。结果表明: 单 C、单 Mo 以及 C、Mo 共掺杂的金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 表面均容易吸附 H_2 ; 吸附

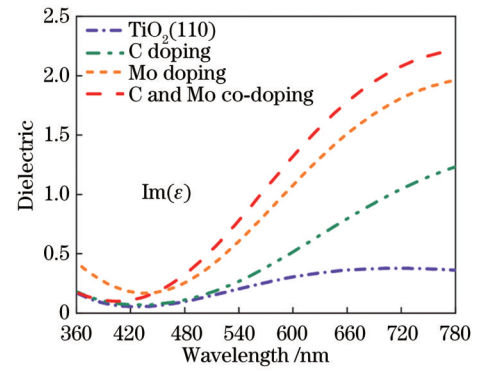


图 5 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的介电函数虚部

Fig. 5 Imaginary part of dielectric function on $\text{TiO}_2(110)$ surface

金红石相 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的吸收谱和反射谱分别如图 6(a)、(b) 所示。掺杂前在可见光 380~780 nm 范围内, $\text{TiO}_2(110)$ 表面的吸收谱和反射谱的数值整体都偏低。吸收系数峰值出现在 620 nm 处, 约为 5000 cm^{-1} ; 反射率峰值出现在 780 nm 处, 约为 0.02。单 C 掺杂与单 Mo 掺杂均能不同程度地改善材料的光学性能。而 C 和 Mo 共掺下 $\text{TiO}_2(110)$ 表面的吸收谱和反射谱的数值得到了极大的增大。吸收系数峰值在 620 nm 处达到约为 25000 cm^{-1} , 较未掺杂表面数值提高了约 5 倍。反射率峰值在 660 nm 处达到约 0.12, 较未掺杂表面数值提高了约 6 倍。

的本质为 $\text{TiO}_2(110)$ 表面将 H_2 还原, 属于化学吸附; 单 C 掺杂和单 Mo 掺杂均能在 TiO_2 的费米能级附近形成新的杂质能级, 诱导光生电子与空穴的分离, 为电子在禁带中的跃迁提供中间“阶梯”, 改善材料表面的光学性质。但是 C、Mo 共掺时, 其协同作用对改善材料表面的光学性能效果最佳, 吸收系数和反射率峰值较未掺杂时分别提高了约 5 倍和 6 倍。C、Mo 共掺, 单 Mo 掺杂, 单 C 掺杂材料的光学性能依次降低。本工作加深了人们对 $\text{TiO}_2(110)$ 表面吸附 H_2 过程的理解, 也能为制备基于 TiO_2 材料的 H_2 传感器提供理论支持。

参 考 文 献

- [1] Rincón R, Muñoz J, Morales-Calero F J, et al.

- Assessment of two atmospheric-pressure microwave plasma sources for H_2 production from ethanol decomposition[J]. *Applied Energy*, 2021, 294: 116948.
- [2] Joy O, Al-Zaili J. On effectiveness of current energy policy instruments to make H_2 production projects financially viable for developers: case of the UK[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(65): 32735-32749.
- [3] Hu C C, Chiu W L, Wang C Y, et al. Freeze-dried dicyandiamide-derived $g-C_3N_4$ as an effective photocatalyst for H_2 generation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 129: 128-134.
- [4] Ahmad M S, Ali M S, Rahim N A. Hydrogen energy vision 2060: hydrogen as energy carrier in Malaysian primary energy mix-developing P2G case[J]. *Energy Strategy Reviews*, 2021, 35: 100632.
- [5] Haggi H, Sun W, Fenton J M, et al. Risk-averse cooperative operation of PV and hydrogen systems in active distribution networks[J]. *IEEE Systems Journal*, 2022, 16(3): 3972-3981.
- [6] Paolucci V, de Santis J, Lozzi L, et al. Layered amorphous $a-SnO_2$ gas sensors by controlled oxidation of 2D- $SnSe_2$ [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 350: 130890.
- [7] Kumar M, Bhati V S, Ranwa S, et al. Pd/ZnO nanorods based sensor for highly selective detection of extremely low concentration hydrogen[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 236.
- [8] 闫宇星, 汪帆, 夏文智, 等. 本征缺陷对锐钛矿 TiO_2 光电特性影响的第一性原理研究[J]. *稀有金属*, 2022, 46(2): 195-205.
Yan Y X, Wang F, Xia W Z, et al. First principles study of photoelectric properties of anatase TiO_2 with intrinsic defects[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2022, 46(2): 195-205.
- [9] Wang K, He S H, Lin Y Z, et al. Photo-enhanced thermal catalytic CO_2 methanation activity and stability over oxygen-deficient Ru/ TiO_2 with exposed $TiO_2\{001\}$ facets: adjusting photogenerated electron behaviors by metal-support interactions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(2): 391-402.
- [10] Benten H, Kudo N, Ohkita H, et al. Layer-by-layer deposition films of copper phthalocyanine derivative; their photoelectrochemical properties and application to solution-processed thin-film organic solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(6): 2016-2022.
- [11] 朱洪强, 冯庆, 岳远霞, 等. 金红石相 $TiO_2(110)$ 面吸附 H_2S 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.
Zhu H Q, Feng Q, Yue Y X, et al. Microscopic mechanism and characteristics of optical gas sensing material rutile titanium dioxide (110) surface adsorption H_2S molecules[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(12): 1206001.
- [12] Li X H, Li J X, Zhai H J, et al. Efficient catalytic fixation nitrogen activity under visible light by molybdenum doped mesoporous TiO_2 [J]. *Catalysis Letters*, 2022, 152(1): 116-123.
- [13] Takeuchi M, Martra G, Coluccia S, et al. Investigations of the structure of H_2O clusters adsorbed on TiO_2 surfaces by near-infrared absorption spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(15): 7387-7391.
- [14] 朱洪强, 冯庆, 周晴, 等. SP^3 杂化的气体分子在金红石相二氧化钛(110)面吸附规律与特性[J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2015, 45(7): 077301.
Zhu H Q, Feng Q, Zhou Q, et al. A study on adsorption law and characteristics of SP^3 hybrid gas molecules in the rutile titanium dioxide (110) surface[J]. *Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica)*, 2015, 45(7): 077301.
- [15] 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.
Zhu H Q, Feng Q. 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.
- [16] Orhan O K, O'Regan D D. First-principles Hubbard U and Hund's J corrected approximate density functional theory predicts an accurate fundamental gap in rutile and anatase TiO_2 [J]. *Physical Review B*, 2020, 101(24): 245137.
- [17] 朱洪强, 冯庆. 金红石相 $TiO_2(110)$ 面对 NH_3 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.
Zhu H Q, Feng Q. A study on microscopic mechanism and optical gas sensing material characteristics of rutile titanium dioxide (110) surface adsorption NH_3 molecules [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(10): 1016002.
- [18] 非胜霄, 冯庆, 陈杨, 等. N/Rh 共掺杂金红石 TiO_2 表面对 CO 气体光学气敏传感特性的影响[J]. *中国激光*, 2019, 46(11): 1103003.
Fei S X, Feng Q, Chen Y, et al. Effect of surface oxidation on optical CO gas-sensing characteristics of N/Rh-codoped rutile TiO_2 [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(11): 1103003.
- [19] Chen R X, Yan L B, Lin L, et al. Coadsorption of CO and CH_4 on the Au doped $SnO_2(110)$ surface: a first principles investigation[J]. *Physica Scripta*, 2022, 97(4): 045403.
- [20] Zhou X Y, Tao T Y, Bao Y W, et al. Dynamic reaction mechanism of P-N-switched H_2 -sensing performance on a Pt-decorated TiO_2 surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(21): 25472-25482.
- [21] Tong Z, Dumitrică T, Frauenheim T. First-principles prediction of infrared phonon and dielectric function in biaxial hyperbolic van der Waals crystal $\alpha-MoO_3$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(35): 19627-19635.
- [22] Kean Ping L, Mohamed M A, Kumar Mondal A, et al. First-principles studies for electronic structure and optical properties of strontium doped $\beta-Ga_2O_3$ [J]. *Micromachines*, 2021, 12(4): 348.
- [23] Jiang L, Tsai H L. A plasma model combined with an improved two-temperature equation for ultrafast laser ablation of dielectrics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(9): 093101.