

# $(\text{TiO}_2)_n$ ( $n = 3-6$ ) 团簇吸附水分子的理论研究\*

陈宏善<sup>†</sup> 孟凡顺 李向富 张素玲

(西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

(2007 年 12 月 27 日收到, 2008 年 7 月 2 日收到修改稿)

给出了优化小分子在团簇表面吸附结构的遗传算法, 结合经验势函数, 搜寻了水分子在  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n = 3-6$ ) 团簇上可能的吸附方式, 利用 B3LYP/6-31G\*\* 方法对各种吸附结构进行了优化. 结果表明水分子主要通过 O 原子以非解离方式吸附到团簇中配位数较低或位置比较凸出的 Ti 原子上. 分子轨道分析表明, 水分子与团簇之间的成键主要来自吸附位 Ti 原子 3s3p 轨道的贡献, 水分子的轨道保持了气相水分子中的基本特征, 但离域化程度增大. NBO 分析表明, Ti 原子通过 3sp 向水中氧原子转移电荷, 而水分子又通过轨道离域把电荷反馈到由 Ti 的 3d4s 等轨道形成的反键轨道. 虽然吸附后水中 O-H 原子的净电量增加, 但 O-H 键减弱, 吸附后水分子的振动频率发生红移.

关键词:  $\text{TiO}_2$  团簇,  $\text{H}_2\text{O}$  吸附, 遗传算法, DFT

PACC: 3120A, 3640

## 1. 引 言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>发现二氧化钛电极光催化解离水以来, 许多物理和化学工作者致力于催化机理的认识和提高催化效率的研究<sup>[2,3]</sup>, 但对  $\text{TiO}_2$  光催化机理的认识至今仍不十分清楚<sup>[4]</sup>. 对于水的解离或非解离吸附方式, 表面缺陷、吸附量对吸附方式的影响等基本问题仍然存在争论, 理论研究和实验结果之间仍存在矛盾. Vittadini 等<sup>[5]</sup>用 DFT 方法模拟计算了水在锐钛矿(101)和(001)表面的吸附结构和吸附能. Schaub 等<sup>[6]</sup>结合 STM 实验及 DFT 计算, 认为水在金红石(110)表面的氧缺陷位发生解离吸附. Harris 等<sup>[7]</sup>利用周期性边界条件的 DFT 方法(VASP)研究认为水在理想金红石(110)表面以非解离方式吸附. Lindan 等<sup>[8-10]</sup>用平面波赝势密度泛函方法(CASTEP)研究认为水在金红石(110)表面同时存在解离和非解离吸附方式, 分析了解离吸附过程的势能变化. Lindan 等还结合从头计算分子动力学方法研究了水的多层吸附及与氧的共吸附问题<sup>[11-13]</sup>. 最近, Redfern 等<sup>[14]</sup>和 Koparde 等<sup>[15]</sup>分别用从头计算方法和分子动力学方法模拟计算了水在具有锐钛矿和金红石结构特征的纳米颗粒表面的吸附

问题. Mamontov 等<sup>[16]</sup>利用准弹性中子散射实验研究了水在金红石纳米颗粒表面的吸附并结合分子动力学方法讨论了吸附的动力学.

团簇是从原子分子到宏观材料的过度体系, 其表面复杂, 具有极大的表体比, 催化活性好, 为研究多相催化提供了极好的平台<sup>[17]</sup>. 研究小分子在  $\text{TiO}_2$  团簇表面的吸附将为深入理解  $\text{TiO}_2$  的催化机理提供帮助, 但有关水分子在  $\text{TiO}_2$  团簇上的吸附仍未见报道. 本文用遗传算法结合经验势搜寻了水分子在  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n$  为 3-6) 团簇上的吸附结构, 并用 B3LYP/6-31G\*\* 方法对吸附结构进行了优化. 对水分子的吸附方式、成键性质、电荷转移及振动频率等问题进行了分析.

## 2. 计算方法

遗传算法是模拟生态系统进化过程, 采用某种编码技术将研究对象进行编码形成“基因串”并进行全局优化的方法<sup>[18]</sup>. 对于研究团簇及其吸附体系的结构, “基因串”即为体系中原子的坐标. 要研究小分子在团簇上的吸附结构, 一是要确定小分子在团簇表面的吸附位置; 二是要确定小分子与团簇的结合方式, 在几何上表现为确定小分子的取向. 为实现遗

\* 国家自然科学基金(批准号: 10347007)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chenhs@nwnu.edu.cn

传算法中的算符操作,我们首先将坐标系的原点放在  $\text{TiO}_2$  团簇的几何中心,团簇中原子的位置用直角坐标表示.为搜寻水分子的吸附方式,采用了两个变异算符:第一个算符是将水分子中氧原子的位置用球坐标  $(R, \alpha, \beta)$  表示,通过变异  $\alpha, \beta$  来改变水分子的位置,并通过调节  $R$  使水分子的中心离团簇中近邻原子的距离在  $1.8\text{--}4.5 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ) 范围;另一个算符是通过图 1 中的三个角度  $(\theta, \varphi, \chi)$  表征水分子的空间取向,这三个角度可以通过水分子绕 O 原子所在处的局域直角坐标的坐标轴的三次旋转得到,使得算符的操作容易实现,并能方便地进行水分子中各原子的直角坐标与水分子自由度之间的转换<sup>[19]</sup>.

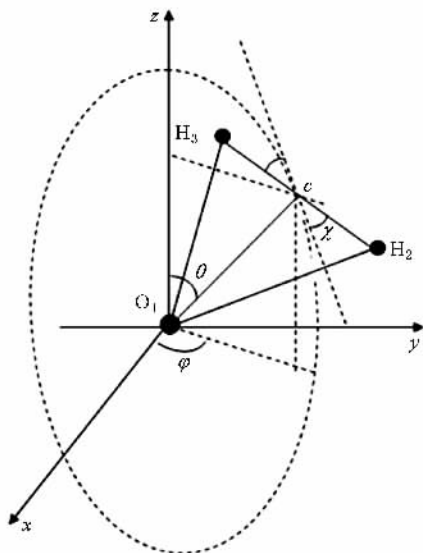


图 1 表征水分子取向的自由度

将两个遗传算符串联使用,可以实现水分子在团簇表面任意位置的任意取向.对每次变异后的结构,利用共轭梯度法进行局域优化,使之弛豫到邻近的能量极小结构,然后依据能量最低原理进行筛选,收敛条件为进行 5000 代循环最低能量结构保持不变.对于局域优化,可以对水分子和团簇的所有原子进行优化,也可以仅对水分子的自由度进行优化.通过计算发现,吸附水分子后  $\text{TiO}_2$  团簇的结构变化不大,并且对于遗传算法得到的结构我们要利用 DFT 方法进一步优化,因此我们在遗传算法的优化中保持团簇结构不变.

在遗传算法中采用的能量计算方案是 Bandura 等<sup>[20]</sup>用从头计算得到的经验势函数,它被 Předota 等<sup>[21]</sup>和 Mamontov 等<sup>[16]</sup>成功应用于分子动力学模拟

水与金红石表面的相互作用.

对于  $\text{TiO}_2$  团簇的结构,我们采用了 Qu 等<sup>[22]</sup>用密度泛函方法 B3LYP 及价电子基组 LANL2DZ 得到的最低能量结构,并用包含极化基函数的全电子基组 6-31G\*\* 进行了重新优化.对遗传算法得到的各种吸附结构用 B3LYP/6-31G\*\* 进行进一步优化,优化中团簇和水分子的所有原子自由弛豫.对优化后的结构结合 NBO<sup>[23]</sup>分析对成键性质、电荷转移及振动频率进行了分析.从头计算用 Gaussian 03 程序<sup>[24]</sup>完成.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 水分子在 $\text{TiO}_2$ 团簇表面吸附的结构

$\text{TiO}_2$  团簇的结构及吸附水分子后的优化结构如图 2 所示.从图中可以看出,水分子都是以非解离方式通过 O 原子吸附到  $\text{TiO}_2$  团簇中的 Ti 原子上.  $(\text{TiO}_2)_3$  具有  $C_s$  对称性,  $\text{Ti}_2$  和  $\text{Ti}_3$  以近似四面体的配位方式与 4 个 O 配位,水分子吸附在有 3 个配位 O 的  $\text{Ti}_1$  上.  $(\text{TiO}_2)_4$  具有  $C_{2v}$  对称性,  $\text{Ti}_1/\text{Ti}_2$  是四面体配位的,  $\text{Ti}_3/\text{Ti}_4$  是 3 配位的,水分子以唯一的方式吸附在  $\text{Ti}_3$  或  $\text{Ti}_4$  上.  $(\text{TiO}_2)_5$  具有  $C_s$  对称性,  $\text{Ti}_2, \text{Ti}_4, \text{Ti}_5$  处在对称面上,每个 Ti 原子都与 4 个 O 配位,  $\text{Ti}_1$  是四面体配位的.根据吸附能大小,水分子可依次吸附在位置比较凸出的  $\text{Ti}_5$ ,具有悬挂氧的  $\text{Ti}_2$  及位置等价的  $\text{Ti}_1/\text{Ti}_3$  上( $(\text{TiO}_2)_5\text{H}_2\text{O-d}$  的结构下面讨论).  $(\text{TiO}_2)_6$  具有  $C_2$  对称性,  $\text{Ti}_1$  与  $\text{Ti}_2, \text{Ti}_3$  与  $\text{Ti}_4, \text{Ti}_5$  与  $\text{Ti}_6$  分别处在等价的位置,每个 Ti 原子均与 4 个 O 配位.  $\text{Ti}_3/\text{Ti}_4$  是四面体配位,且有悬挂 O,水分子可吸附在凸出的  $\text{Ti}_5/\text{Ti}_6$  或  $\text{Ti}_1/\text{Ti}_2$  上.在这些吸附结构中  $(\text{H}_2\text{O})\text{--Ti}$  键长在  $2.133\text{--}2.164 \text{ \AA}$  之间,比水分子在金红石及锐钛矿各表面吸附时的键长都略小一些<sup>[13, 14, 25, 26]</sup>.

在  $(\text{TiO}_2)_5\text{H}_2\text{O-d}$  所示的结构中  $(\text{TiO}_2)_5$  在吸附水分子后结构发生较大的畸变.  $\text{Ti}_2$  上的悬挂 O 与水分子形成氢键  $(\text{Ti})\text{O}\text{--H}$  距离为  $1.897 \text{ \AA}$ ,  $\text{O}\text{--H}\text{--O}$  键角为  $150.6^\circ$ .这是在得到的所有吸附结构中唯一形成氢键作用的吸附方式.

水分子吸附到  $\text{TiO}_2$  团簇后,其结构发生了微小改变.在所有的吸附结构中,  $\text{OH}$  键长及  $\text{H}\text{--O}\text{--H}$  键角均增大,除形成氢键的  $(\text{TiO}_2)_5\text{H}_2\text{O-d}$  结构外,  $\text{O}\text{--H}$  键长增大约  $0.005 \text{ \AA}$ ,  $\text{H}\text{--O}\text{--H}$  键角增大约

$4^\circ$ , 而在  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-d}$  结构中, 形成氢键的  $\text{H}-\text{O}(\text{H})$  键长为  $0.994 \text{ \AA}$ .

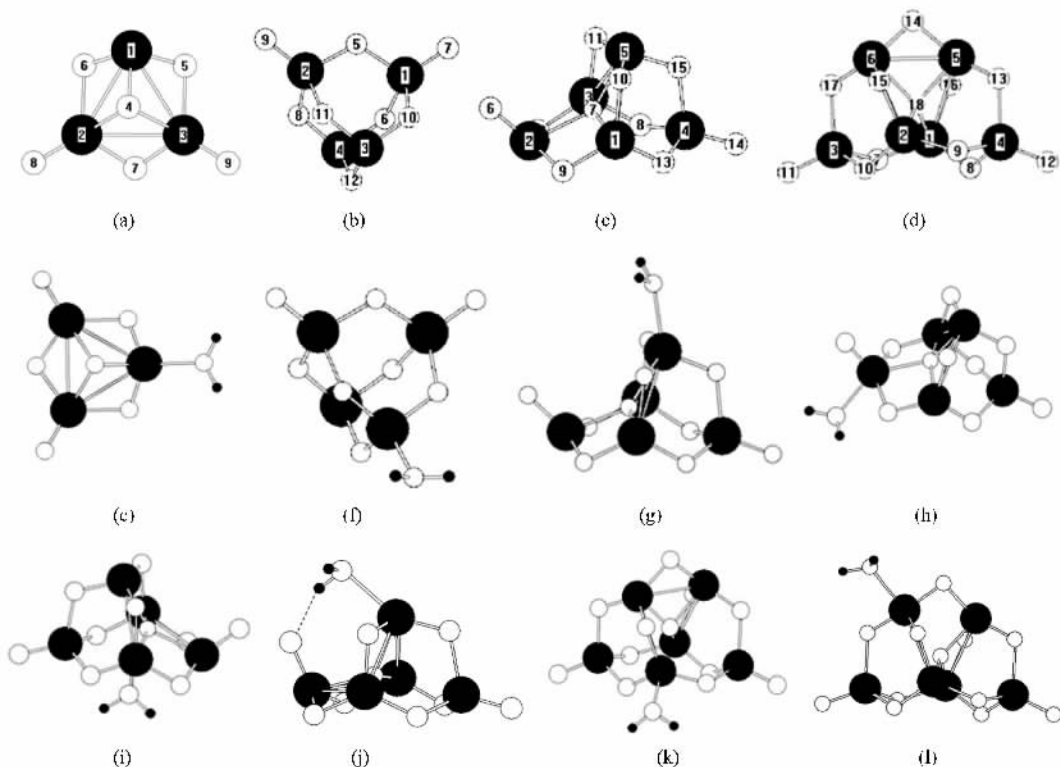


图 2  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n=3-6$ ) 及其吸附  $\text{H}_2\text{O}$  后的优化结构 黑球为 Ti, 白球为 O, 括号中为吸附能, 单位为 eV (a)  $(\text{TiO}_2)_3$  (b)  $(\text{TiO}_2)_4$  (c)  $(\text{TiO}_2)_5$  (d)  $(\text{TiO}_2)_6$  (e)  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-a}$  (1.666) (f)  $(\text{TiO}_2)_4\text{H}_2\text{O-a}$  (1.677) (g)  $(\text{TiO}_2)_5\text{H}_2\text{O-a}$  (1.529) (h)  $(\text{TiO}_2)_6\text{H}_2\text{O-a}$  (1.361) (i)  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-c}$  (1.326) (j)  $(\text{TiO}_2)_4\text{H}_2\text{O-c}$  (1.359) (k)  $(\text{TiO}_2)_5\text{H}_2\text{O-c}$  (1.430) (l)  $(\text{TiO}_2)_6\text{H}_2\text{O-c}$  (1.384)

图 2 中还给出了每个吸附结构的吸附能  $E_{\text{ad}} = E_{\text{cluster}} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{(\text{cluster-H}_2\text{O})}$ , 即由团簇总能量  $E_{\text{cluster}}$  和水分子总能量  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  减去团簇吸附水分子后的总能量  $E_{(\text{cluster-H}_2\text{O})}$ , 并进行了零点能校正. 计算结果表明, 水分子吸附到  $\text{TiO}_2$  团簇上的吸附能在  $1.326-1.677 \text{ eV}$  之间, 比吸附到金红石(110)表面的实验值 ( $71.2 \text{ kJ/mol}$ ,  $0.625 \text{ eV}$ )<sup>[27]</sup> 和理论值 ( $0.87 \text{ eV}$ ,  $0.40 \text{ eV}$ )<sup>[8,13]</sup> 以及吸附到锐钛矿(101)(001)表面的理论值 ( $0.74 \text{ eV}$ ,  $0.82 \text{ eV}$ )<sup>[5]</sup> 大许多, 但与 Harris 等<sup>[7]</sup> 利用周期性边界条件 DFT 方法计算得到的在金红石理想(110)表面上的吸附能 ( $1.041-1.269 \text{ eV}$ ) 接近. 此处得到的吸附能较大, 一方面可能是小团簇与块体的电子结构差别较大, 另一方面是这里仅给出了最稳定的吸附结构. 计算表明水分子还存在一些以氢原子吸附到表面氧的结构, 但这种结构的吸附能一般只有  $0.3 \text{ eV}$  左右.

### 3.2. 水分子吸附的成键方式及电荷转移

为了分析水分子吸附到  $\text{TiO}_2$  团簇的成键方式

及电子结构特征, 我们对各个吸附方式的分子轨道进行了细致分析, 发现它们有一些共同的特征. 图 3 以  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-a}$  结构为例, 给出了部分特征分子轨道, 顺序依轨道能由低到高排列.

第一, 由于 Ti 的  $3sp$  电子轨道能量较低, 它们与其他原子的价轨道混合很少. 但在所有吸附结构中, 吸附水的 Ti 原子的  $3s3p$  轨道的电子集中分布在  $\text{Ti}-\text{O}(\text{H}_2)$  之间 (如图 3(a)-(d) 所示), 因此对于水分子在团簇上的吸附有重要作用. 第二, 在各个吸附结构中, 水分子的轨道基本保持了气相水分子的轨道特征, 个别轨道会与吸附位 Ti 原子很少的  $3d4s$  轨道及团簇中 O 的  $2p$  轨道形成杂化. 例如, 图 3(e) 对应于水分子中 O 的  $2s$  为主与  $2p_z$  ( $z$  为对称轴) 及 H 的  $s$  轨道形成的全对称轨道; 3f 对应于 O 的  $2p_x$  ( $yz$  为水分子所在平面) 和 H 的  $s$  形成的轨道. 这两个轨道和气相水分子中的基本相同. 图 3(g) 是由水分子中 O 的  $2p_z$  为主与  $2s$  及 H 的  $s$  形成的轨道; 图 3(h) 是由 O 的垂直于水分子平面的  $p_x$  轨道为主形成的轨道. 随着轨道能增加, 后两个轨道中混有很小分量

的吸附位 Ti 原子的 3d4s 轨道及团簇中处在对称面上的两个近邻 O 原子的 p 轨道. 第三, 由于水分子的轨道能级比 Ti 原子价轨道 4s3d 形成的能级低, 吸

附后, 上述水分子的轨道能级被压得更低, 相关能级列在表 1 中.

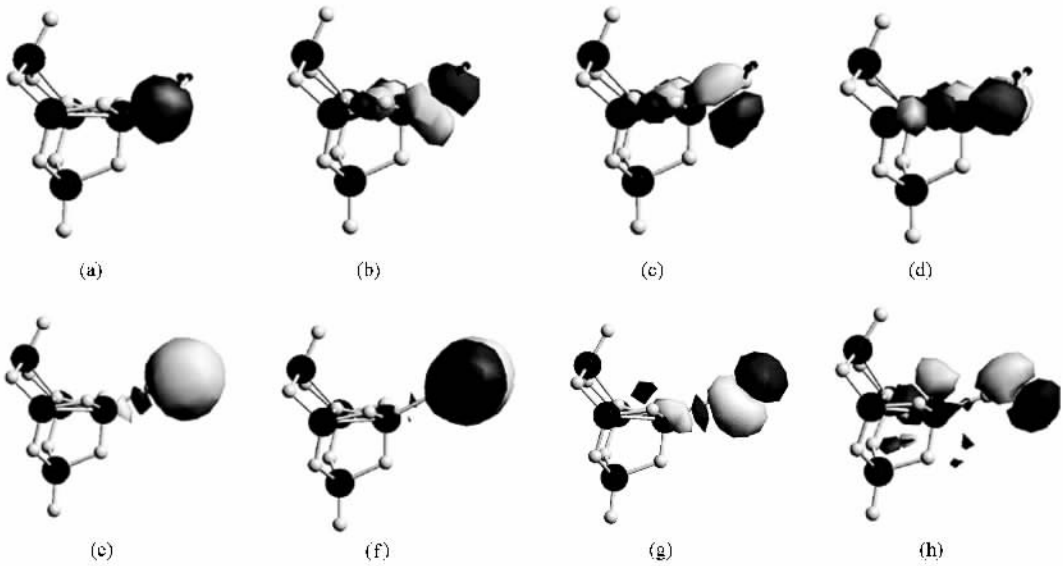


图 3  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-a}$  结构中的特征分子轨道 (a)(b)(c)(d) 主要由吸附位 Ti 原子的 3sp 轨道组成 (e)(f)(g)(h) 源于水分子的轨道

表 1 水分子吸附后的轨道能级 (Hartree) 及电荷布局

	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O}$	$(\text{TiO}_2)_4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{TiO}_2)_5\text{H}_2\text{O-a}$	$(\text{TiO}_2)_6\text{H}_2\text{O-a}$
轨道能级/eV	-0.997	-1.166	-1.154	-1.136	-1.143
	-0.515	-0.687	-0.674	-0.658	-0.664
	-0.371	-0.577	-0.559	-0.542	-0.549
	-0.292	-0.473	-0.466	-0.448	-0.457
O 原子电量/e	-0.944	-1.005	-0.993	-0.980	-0.973
H 原子电量/e	0.472	0.555	0.552	0.550	0.551/0.547

采用一致的方法(B3LYP/6-31G\*\*)对气相水分子及各吸附结构进行自然键轨道(NBO)分析<sup>[23]</sup>, 表明水分子吸附到  $\text{TiO}_2$  团簇后电荷布局有明显变化. 对气相水分子, O, H 原子的电量分别为  $-0.944e$  和  $0.472e$ . 吸附后, O 原子的电量在  $-0.973e$ — $-1.005e$  之间, H 原子的电量在  $0.550e$  左右, 即吸附后 O, H 原子的净电量(绝对值)都有所增大, 并且有电子从水分子转移到  $\text{TiO}_2$  团簇. 对电荷布局的细致分析表明, 水分子吸附后 O, H 原子的净电量增大并不是直接由 H 向 O 转移的电荷增加, 而是吸附位 Ti 原子通过 3sp 轨道向水中 O 原子贡献电子, 而水分子又通过轨道离域把电子反馈到由团簇中 Ti 的 3d4s 及 O 的 2p 形成的反键轨道上(如图 3(g)(h) 的轨道). 以  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-a}$  的吸附结构为例, 以水分

子的 O, H 原子轨道为主形成的分子轨道是离域程度最高的几个轨道之一. 图 3(g)(h) 所示的分子轨道中, O 原子的原子轨道上的电荷布局分别为  $1.979e$  和  $1.889e$ . 这种电荷转移方式表明, 虽然吸附后水分子 O, H 原子的净电量都增大, 但由于轨道的离域化, O, H 原子之间的成键反而减弱, 这与吸附后 O—H 键长增大以及后面对振动频率的分析是一致的. 计算表明, 如果将一个质子从  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-a}$  的吸附结构中解离, 所需能量仅是从气相水分子解离的 72.8%.

对于图 2 中的  $(\text{TiO}_2)_3\text{H}_2\text{O-d}$  结构, 我们计算了水分子的解离过程. 结果表明当形成氢键的氢与水中氧的键长为  $1.22 \text{ \AA}$  时体系的能量最高, 而解离的能垒仅为  $0.1796 \text{ eV}$  ( $17.33 \text{ kJ/mol}$ ). 说明当水分子通

过氧吸附到钛原子而又能与表面氧形成氢键时解离非常容易发生.

### 3.3. 振动频率分析

对 TiO<sub>2</sub> 团簇吸附水分子体系的振动频率进行了分析. 虽然简正模式包含体系中各原子的振动, 但由于 H 原子的质量远小于其他原子的质量, 水分子的振动很容易从其他振动模式中区分出来. 末端悬挂 Ti=O 键的伸缩振动在 1000—1100 cm<sup>-1</sup> 之间, 其他以团簇原子的振动为主的频率均小于 1000 cm<sup>-1</sup>. 各吸附结构中水分子的振动频率列在表 2 中. 除 (TiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O-d 外, 图 1 中各吸附结构中水分子的振

动仍可视作 O—H 键的对称伸缩( $\nu_s$ )或反对称伸缩( $\nu_a$ )及 H—O—H 键角的振动( $\delta$ ). 吸附后所有振动频率发生红移, 红移量一般为 20—60 cm<sup>-1</sup>. 水分子吸附在 TiO<sub>2</sub> 团簇上的振动频率变化与吸附在金红石(110)表面的实验结果及 Casarin 等利用簇模型的计算结果一致<sup>[26, 27]</sup>.

(TiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O-d 结构中由于形成了氢键, 两个 O—H 键的振动频率不再是对称与反对称的伸缩, 而可视作单个 O—H 键的伸缩振动. 与气相水分子相比, O—H 键的振动频率红移量很大, 而 H—O—H 键角的振动频率基本不变.

表 2 水分子及吸附在 TiO<sub>2</sub> 团簇上的振动频率(单位: cm<sup>-1</sup>)

	H <sub>2</sub> O	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O-a	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O-b	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O-c	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O-d	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O-a	(TiO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O-b
$\nu_a(\text{OH})$	3913	3889	3874	3889	3869	3878	3799	3882	3875
$\nu_s(\text{OH})$	3800	3791	3775	3778	3736	3772	3370	3775	3769
$\delta_{\text{HOH}}$	1665	1643	1637	1606	1606	1622	1668	1621	1619

## 4. 结 论

利用遗传算法结合经验势搜寻了水分子在 (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n 为 3—6) 团簇上的吸附结构, 并利用 B3LYP/6-31G\*\* 方法对吸附结构进行了进一步优化.

结果表明, 水分子以非解离方式通过 O 原子吸附到团簇中配位数较低或位置相对凸出的 Ti 原子上. 分子轨道分析表明, 虽然吸附后水分子中 O, H 原子的净电量有所增加, 但由于分子轨道的离域化作用, 使得 O, H 之间的成键减弱.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Zhao Z Y, Liu Q J, Zhang J, Zhu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [赵宗彦, 柳清菊, 张 瑾, 朱忠其 2007 物理学报 **56** 1048]
- [3] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6592 (in Chinese) [徐 凌, 唐超群, 戴 磊, 唐代海, 马新国 2007 物理学报 **56** 6592]
- [4] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T 1995 *Chem. Rev.* **95** 735
- [5] Vittadini A, Selloni A, Rotzinger F P, Gratzel M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2954
- [6] Schaub R, Thostrup P, Lopez N, Laegsgaard E, Stensgaard I, Nørskov J K, Besenbacher F 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 266104
- [7] Harris L A, Quong A A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 086105
- [8] Lindan P J D, Harrison N M, Gillan M J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 762
- [9] Lindan P J D, Zhang C J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 029601
- [10] Lindan P J D, Zhang C J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 075439
- [11] Zhang C J, Lindan P J D 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4620
- [12] Zhang C J, Lindan P J D 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 9183
- [13] Zhang C J, Lindan P J D 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 3811
- [14] Redfern P C, Zapol P, Curtiss L A, Rajh T, Thurnauer M C 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11419
- [15] Koparde V N, Cummings P T 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 6920
- [16] Mamontov E, Vlcek L, Wesolowski D J, Cummings P T, Wang W, Anovitz L M, Rosenqvist J, Brown C M, Sakai V G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 4328
- [17] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers) p8 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海: 上海科学技术出版社) 第 8 页]
- [18] Wang G H 2000 *Prog. Phys.* **20** 251 (in Chinese) [王广厚 2000 物理学进展 **20** 251]
- [19] Zhang S L, Chen H S, Song Y, Yin Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2553 (in Chinese) [张素玲, 陈宏善, 宋 燕, 尹跃洪 2007 物理学报 **56** 2553]
- [20] Bandura A V, Kubicki J D 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11072
- [21] Předota M, Bandura A V, Cummings P T, Kubicki J D, Wesolowski D J, Chialvo A A, Machesky M L 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 12049
- [22] Qu Z W, Kroes G J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 8998

- [ 23 ] Reed A E ,Curtiss L A ,Weinhold F 1988 *Chem. Rev.* **88** 899
- [ 24 ] Frisch M J ,Trucks G W ,Schlegel H B ,*et al* 2004 Gaussian Inc , Wallingford CT
- [ 25 ] Casarin M ,Maccato C ,Vittadini A 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 10745
- [ 26 ] Casarin M ,Maccato C ,Vittadini A 1999 *Appl. Surf. Sci.* **142** 196
- [ 27 ] Hugenschmidt M B ,Gamble L ,Campbell C T 1994 *Surf. Sci.* **302** 329

## Theoretical study of the adsorption of water molecule on $(\text{TiO}_2)_n$ ( $n = 3-6$ ) clusters<sup>\*</sup>

Chen Hong-Shan<sup>†</sup> Meng Fan-Shun Li Xiang-Fu Zhang Su-Ling

( College of Physics and Electronic Engineering ,Northwest Normal University ,Lanzhou 730070 ,China )

( Received 27 December 2007 ; revised manuscript received 2 July 2008 )

### Abstract

Possible adsorption structures of  $\text{H}_2\text{O}$  on  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n = 3-6$ ) clusters were studied by using genetic algorithm combined with empirical potential function. The structures were further optimized using DFT method B3LYP/6-31G<sup>\*\*</sup>. The results show that  $\text{H}_2\text{O}$  molecule is adsorbed on  $\text{TiO}_2$  clusters through the attachment of oxygen atom to the titanium atom with lower coordination number. Molecular orbitals show that the bond between water and cluster is formed mainly by the 3s3p orbitals of titanium ,the orbitals of  $\text{H}_2\text{O}$  keep the basic features unchanged but are more delocalized after adsorption. Combined with population analysis and calculation of vibration frequencies ,the results show that the O—H bond becomes weaker after  $\text{H}_2\text{O}$  is adsorbed on  $\text{TiO}_2$  clusters.

**Keywords** :  $\text{TiO}_2$  cluster ,  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption , genetic algorithm , density functional theory

**PACC** : 3120A , 3640

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10347007 ).

<sup>†</sup> E-mail : chenhs@nwnu.edu.cn