

# 二核钛氧簇 $Ti_2O_4^{+/-}$ 离子裂解水脱氢的机理研究

夏婵娟<sup>1</sup>, 林淑娟<sup>2</sup>, 关力畅<sup>1</sup>, 王彬<sup>3</sup>

(1. 湖南警察学院 刑事科学技术系, 长沙 410138;

2. 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350116; 3. 福州大学 化学学院, 福州 350116)

**摘要:** 采用密度泛函理论对化学计量比钛氧簇  $Ti_2O_4^{+/-}$  离子裂解水脱氢的反应进行理论研究. 研究表明:  $Ti_2O_4^{+/-}$  阳离子和阴离子的基态结构类似, 均为两个端氧以反式对称 (*trans*-) 的方式分别加在  $Ti_2O_2$  四元环平面的两个 Ti 原子上.  $Ti_2O_4^-$  阴离子的最稳结构中的单电子分布于其中一个 Ti 原子上; 而  $Ti_2O_4^+$  阳离子的单电子位于一个端氧上, 形成一个拉长带有自由基的 (Ti-O·) 键. 通过计算反应势能面研究  $Ti_2O_4^{+/-}$  裂解水脱氢的机理, 考虑了  $H_2O$  分子在阳离子和阴离子  $Ti_2O_4^{+/-}$  上活化解离的多种可能的路径. 结果表明: 两者的反应机理相似, 水分子在钛氧簇上发生解离, 形成 -OH 基团; 通过分子内 H 转移形成 Ti-H 和 Ti-OOH 基团; 这两个基团相互作用形成 H-H 键后脱去  $H_2$  分子.

**关键词:** 钛氧簇; 密度泛函理论; 水裂解

中图分类号: O641

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2026.062003

## Study on the reaction mechanisms of $H_2$ generation by titanium oxide ions $Ti_2O_4^{+/-}$ reacting with $H_2O$

XIA Chan-Juan<sup>1</sup>, LIN Shu-Juan<sup>2</sup>, GUAN Li-Chang<sup>1</sup>, WANG Bin<sup>3</sup>

(1. Department of Criminal Science and Technology, Hunan Police Academy, Changsha 410138, China;

2. Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350116, China;

3. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

**Abstract:** The reaction mechanisms of  $H_2$  generation by titanium oxide ions  $Ti_2O_4^{+/-}$  reacting with  $H_2O$  are studied by DFT calculations. The results show that the ground-state structures of  $Ti_2O_4^+$  and  $Ti_2O_4^-$  are similar, both featuring two terminal oxygens symmetrically attached in a *trans*- manner to the two Ti atoms in the  $Ti_2O_2$  four-membered ring plane. For the ground state structure of  $Ti_2O_4^-$ , the unpaired electron is localized on one of the Ti atoms; whereas in  $Ti_2O_4^+$ , the unpaired electron resides on a terminal oxygen, forming an elongated radical-containing (Ti-O·) bond. The reaction mechanisms of  $Ti_2O_4^{+/-}$  in cleaving water for dehydrogenation were investigated by calculating the reaction potential energy surfaces, considering various possible pathways for the activation and dissociation of  $H_2O$  molecules on  $Ti_2O_4^{+/-}$ . The results indicate that the anionic and cationic  $Ti_2O_4^{+/-}$  share similar process of  $H_2$  generation via splitting water;  $H_2O$  molecules are firstly dissociated on  $Ti_2O_4^{+/-}$  forming -OH groups; Ti-H and Ti-OOH groups are then formed by intra-molecular hydrogen transfer;  $H_2$  is produced via the interaction of these two groups and finally desorbed.

**Key words:** Titanium oxide cluster; Density functional theory; Water splitting

收稿日期: 2025-06-05

基金项目: 湖南省教育厅科研项目 (24C0669, 24B0954); 国家自然科学基金 (21301030)

作者简介: 夏婵娟 (1990—), 女, 硕士, 主要从事理论计算化学研究. E-mail: 471398601@qq.com

## 1 引言

目前,全球面临环境污染与破坏、清洁能源和自然资源紧缺的严重问题. 1972年, Fujishima 和 Honda 发现光催化裂解水<sup>[1]</sup>, 该课题在新能源、材料、催化等领域备受关注. 光催化裂解水过程具有环境友好、安全节能的优点, 对减少环境污染、缓解能源短缺等方面具有重要的意义. 钛氧化物材料是典型的光催化剂, 它具有良好的化学稳定性、无毒性以及高催化活性. 已有大量的分子光谱实验对二氧化钛光催化反应体系、光催化机理和动力学等进行研究, 并在此基础上, 开发了许多钛氧基光催化剂. 它们已经在污水废气的处理、玻璃瓷砖的自清洁等方面广泛应用<sup>[2]</sup>. 研究表明,  $\text{TiO}_2$  纳米粒子或者粉末在可见光的条件下, 不需要外接电路就能裂解水制氢<sup>[3-6]</sup>. 这个光催化过程以贵金属(Au、Pt、Ru等)作为催化剂; 乙醇胺(DEA)或者三乙醇胺(TEA)作为电子供体参与反应. 早期很多实验工作对  $\text{TiO}_2$  裂解水制氢的转化率和量子产率进行研究, 而具体的  $\text{H}_2$  形成机理目前还知之甚少. 一般认为,  $\text{H}_2$  是通过激发电子还原  $\text{H}^+$  离子形成的<sup>[7]</sup>. 目前, 对于反应中间体、能垒大小等具体的反应机理的信息还很不完善.

目前, 采用固体材料的周期性模型描述水裂解反应机理是比较常见的做法, 通过计算水分子, 相关中间体(\*OH, \*O, \*OOH)和产物的吸附能, 描绘整个反应路径. 但存在局限: 难以精确构建非均匀活性位点(如氧空位、缺陷), 且依赖的 Bronsted-Evans-Polanyi (BEP) 原理并非普适. 采用团簇模型研究反应机理可精准构建关键活性位点及邻近原子环境; 可精确计算基元步骤能垒与过渡态, 清晰描绘反应路径; 帮助我们原子、分子层面理解反应机理以及反应活性位等. 过去的实验和理论工作对气相下 IVB 过渡金属氧簇与  $\text{H}_2\text{O}$  的反应做了一些研究<sup>[8-12]</sup>. Dixon 等人采用密度泛函(DFT)和耦合簇[CCSD(T)]的理论计算, 对中性钛氧簇( $\text{TiO}_2$ )<sub>n</sub> ( $n=1\sim 4$ )的水解反应进行了研究<sup>[9]</sup>. 研究表明, 水解反应的第一步是一个物理吸附过程, 形成路易斯酸-碱复合物; 接着  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 H 原子转移到氧簇的  $\text{Ti}=\text{O}$  或者  $\text{Ti}-\text{O}$  上, 形成  $\text{Ti}-\text{OH}$  键. 在第一步的物理吸附过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  分子倾向于吸附在有一个  $\text{Ti}=\text{O}$  双键和两个  $\text{Ti}-\text{O}$  单键或者是三个  $\text{Ti}-\text{O}$  单键的 Ti

位上; 在解离吸附过程中, 反应放出大量的热. 该研究小组还将体系拓展到同族的  $4d/5d$  金属氧簇( $\text{MO}_2$ )<sub>n</sub> ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}; n=1\sim 4$ )的水解反应<sup>[13]</sup>. 计算结果显示, Zr/Hf 金属氧簇的水解过程与 Ti 氧簇相似, 并且 Zr 和 Hf 两个体系反应的热力学数值基本相当. 不同于 Ti 金属氧簇, Zr/Hf 金属氧簇水解过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  吸附在  $M(\text{III})$  或者  $M(\text{IV})$  位的放热相当. 从水解产物到生成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  这个过程需要大量的热. 通过密度泛函和耦合簇理论计算的方法对( $\text{MO}_2$ )<sub>n</sub> ( $M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; n=1\sim 3$ )裂解水产生  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的研究<sup>[10]</sup>发现:  $\text{H}_2$  是含有  $M-\text{H}$  键的中间体通过重组形成的, 并且从  $M_n\text{O}_{2n}(\text{OH})_2$  或者  $M_n\text{O}_{2n+2}$  上脱去; 形成  $M-\text{H}$  键的氢转移过程是一个质子耦合电子转移过程(PECT), 并且是反应的决速步;  $\text{O}_2$  是通过一个带有  $\text{O}_2$  分子的中间体  $M_n\text{O}_{2n}\cdot\text{O}_2$  上两个弱的  $M-\text{O}$  键断裂而形成的. 除了大量的热力学数据, 上述工作还描述了 IVB 族过渡金属氧簇与  $\text{H}_2\text{O}$  反应的反应路径.

钍元素与钛元素有着相同的价电子, 近年来, 本小组已经采用 DFT 方法研究了钍氧簇  $\text{ThO}_2^{+0/-}$  参与 CO 与  $\text{N}_2\text{O}$  间氧化还原反应的反应机理, 探讨了钍氧团簇所带的电荷对该反应的影响<sup>[14]</sup>, 本小组还研究了钍的卤化物  $\text{ThX}_4$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}$ ) 的水解反应机理<sup>[15]</sup>, 并发现氢键在反应中起到重要作用, 空间位阻和化学键差异是造成钍的卤化物与  $\text{MCl}_4$  ( $M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 水解反应机理不同的重要原因. 这部分研究基础可以为钛氧簇离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{+/-}$  裂解水提供一定的参考. 此外, 已有小组研究了 IVB 过渡金属氧簇的电荷态对反应性的影响<sup>[16, 17]</sup>, 例如: He 小组通过碰撞诱导解离实验和密度泛函的理论计算相结合的方法对锆离子簇  $\text{Zr}_3\text{O}_7^{-/+}$  与 CO 的作用进行了研究, 结果表明 CO 分别氧化和非氧化吸附在  $\text{Zr}_3\text{O}_7^-$  和  $\text{Zr}_3\text{O}_7^+$  离子簇上<sup>[1-6]</sup>. Castleman 小组研究了一系列过渡金属氧簇与 CO 的反应机理. 例如, 通过引导离子束(Guided-ion-beam)质谱实验和密度泛函理论计算相结合的方法系统地研究了化学计量比锆阳离子簇( $\text{ZrO}_2$ )<sub>x</sub><sup>+</sup> ( $x=1\sim 4$ )和 CO 的反应, 其研究结果表明锆阳离子簇( $\text{ZrO}_2$ )<sub>x</sub><sup>+</sup> ( $x=1\sim 4$ )中存在( $\text{Zr}-\text{O}\cdot$ )自由基, 使其在 CO 氧化反应中具有很高的选择性和反应活性<sup>[17]</sup>.

本研究在已报道中性  $\text{TiO}_2$  团簇水裂解机理基础上, 首次研究带电荷钛氧簇( $\text{Ti}_2\text{O}_4^{+0}$ )的水裂解机理. 旨在模拟实际催化剂表面因缺陷、掺杂等

造成的局域电荷不平衡位点, 从而更清晰地阐明电荷分布对水裂解机理的调控作用。

## 2 计算细节

本论文采用 B3LYP 密度泛函<sup>[18-20]</sup>对钛氧簇  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{-/+}$  的结构及其与  $\text{H}_2\text{O}$  分子反应的势能面进行研究。在实际计算中, 对 Ti 原子采用 Stuttgart 有效核势(ECP)及基组<sup>[21, 22]</sup>并加了  $2f + 1g$  的极化函数( $\zeta(f) = 0.285, 1.264; \zeta(g) = 0.636$ )<sup>[23]</sup>; 对 H 和 O 原子采用 aug-cc-pVTZ 基组<sup>[24, 25]</sup>。质量-速度(Mass-velocity)效应和达尔文(Darwin)效应主要通过使用相应的准相对论赝势来实现。对于初始反应物钛氧簇  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{-/+}$ , 在密度泛函理论水平下搜索得到的能量相近的异构体, 进一步采用 CCSD(T)方法对 B3LYP 所得到的结构进行单点能计算。对势能面上的所有结构, 包括反应物、产物、中间体和过渡态, 均在 B3LYP 计算水平下进行全优化得到。频率的计算被用来确认各个驻点(Stationary point)的性质, 如局域极小值点(没有虚频, 包括反应物、产物和中间体)或者过渡态(有一个虚频)。采用拉点法得到过渡态的初始结构, 通过内禀反应坐标(IRC)<sup>[26, 27]</sup>计算对优化得到的过渡态加以确认。所有的 DFT 计算均是运用 Gaussian 09<sup>[28]</sup>程序来完成。CCSD(T)计算由

MOLPRO 2010.1<sup>[29]</sup>程序实现。分子结构图和自旋密度图的可视化由 GaussView 4.1.2<sup>[30]</sup>软件实现。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$ 阴离子的结构分析

本论文通过高精度理论计算对化学计量比的二核钛氧簇阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的势能面进行广泛的搜索, 考虑了多种可能存在的结构和自旋多重度。图 1 所示为 B3LYP 水平下优化得到的基态结构及相对能量在 0.50 eV 以内的异构体。在 B3LYP 计算水平下, 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的最低能量结构是一个二重态( $C_s, ^2A'$ ) (图 1a)。在该结构中, 两个端氧( $\text{O}_1$ )以反式对称(*trans*-)的方式分别加在  $\text{Ti}_2\text{O}_2$  四元环平面的两个 Ti 原子上。其中, 两个 Ti- $\text{O}_1$  的键长近似, 约为 1.67 Å; 而 Ti- $\text{O}_b$  ( $\text{O}_b$  代表桥氧)键长则有所差异, 分别为 1.828 和 1.920 Å。另一个二重态结构( $C_{2v}, ^2A_1$ ) (图 1b)在能量上仅比最低能量结构高出 0.01 eV。该结构也是在  $\text{Ti}_2\text{O}_2$  四元环平面加两个端氧形成, 与最低能量结构( $C_s, ^2A'$ ) (图 1a)所不同的是, 两个端氧呈顺式对称(*cis*-)。其 Ti- $\text{O}_1$  键长为 1.663 Å, Ti- $\text{O}_b$  键长为 1.866 Å。另一个具有三个桥氧、一个端氧的异构体( $C_{3v}, ^2A_1$ ) (图 1c)的相对能量为 0.31 eV。

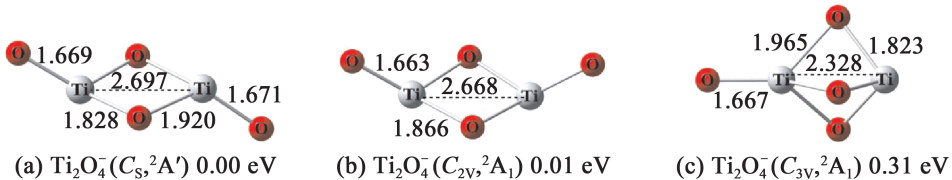


图 1 钛氧簇阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的结构及相对能量( $\sim 0.50$  eV 以内)示意图(键长单位为 Å)

Fig. 1 Optimized global minima and selected low-lying structures (within 0.50 eV) for  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  clusters at the B3LYP level. The bond lengths are in angstroms.

表 1 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的异构体在 B3LYP 优化和 CCSD(T) 单点计算的相对能量比较

Table 1 Relative energies of anionic  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  isomers optimized at the B3LYP level and those by CCSD(T) single point calculation

	B3LYP-OPT (eV)	CCSD(T)-SP (eV)
$\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_s, ^2A')$	0.00	0.10
$\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_{2v}, ^2A_1)$	0.01	0.00
$\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_{3v}, ^2A_1)$	0.31	0.34

对于以上三个在 DFT 优化得到的结构, 采用耦合簇 CCSD(T)单点能计算进行进一步验证, 结果如表 1 所示。CCSD(T)计算结果更倾向于两个

端氧呈顺式的结构( $C_{2v}, ^2A_1$ ) (图 1b)是基态结构, 它比反式结构( $C_s, ^2A'$ ) (图 1a)在能量上低了 0.10 eV。在先前的文献中, Dixon 小组采用 DFT 与 CCSD(T)相结合的方法对一系列化学计量比钛氧簇( $\text{TiO}_2$ )<sub>n</sub><sup>-/0</sup> ( $n = 1 \sim 4$ ) 的结构进行计算研究, 其在 CCSD(T)/O/aug-cc-pVDZ/Ti/aug-cc-pVDZ-PP 计算水平下得到的结果与我们当前 CCSD(T)下计算的结果一致<sup>[31]</sup>。值得注意的是, 该小组采用纯泛函(PW91 和 BP86)计算得到的反式结构为  $C_{2h}$  对称性。该结构( $C_{2h}, ^2A_g$ )在 B3LYP 杂化泛函计算水平下有一个虚频, 目前对此的普遍解释是杂化泛函(例如 B3LYP)相较于纯泛函

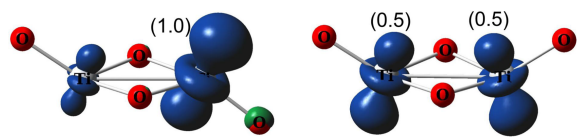
(BP86、PW91等)更倾向于对称性破缺(Symmetry breaking)的结果<sup>[32, 33]</sup>. 近期, Neumark小组借助慢光电子速度成像光谱仪(Slow photoelectron velocity-map imaging spectroscopy)实验手段对阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的结构进行研究<sup>[34]</sup>, 其研究表明顺式  $C_{2v}$  结构为阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的基态结构, 反式  $C_{2h}$  异构体的贡献也可以在谱图观察到一小部分, 这与当前 CCSD(T) 的计算结果一致. 由于在 B3LYP 计算中, 顺式结构  $\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_{2v}, {}^2A_1)$  与反式结构  $\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_s, {}^2A')$  能量非常接近, 并且在后续的反应路径中, 两者经过相同的中间体. 早期研究工作采用 B3LYP 密度泛函和 CCSD(T) 相结合的方法中性钛氧簇与水反应进行研究, 并提出 B3LYP 的计算结果相对可靠<sup>[9, 10]</sup>. 因此, 后面的讨论仍采用 B3LYP 的计算结果.

图2所示为 B3LYP 计算水平下得到的  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  阴离子的最低能量结构和次稳结构的自旋密度分析. 分析结果表明, 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  上的自旋单电子分布于 Ti 原子上, 并且单电子所占据的轨道(SOMO)的主要成分为 Ti 原子的  $3d_{z^2}$ . 对于反式结构( $C_s, {}^2A'$ ), 带有自旋单电子的 Ti 原子所连接的 Ti-O<sub>b</sub> 键长较长, 可以理解为单电子与桥氧原子的空间排斥所致. Wang 小组采用阴离子光电子能谱(PES)的方法对一系列化学计量比钛氧簇( $\text{TiO}_2$ )<sub>n</sub><sup>-</sup> ( $n=1\sim 10$ ) 的电子结构进行研究<sup>[35]</sup>. 其研究表明, 该系列阴离子钛氧簇的 PES 均显示出比较明显的带隙(其中  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的 HOMO-LUMO gap 为 2.59 eV). 这是由于阴离子钛氧簇( $\text{TiO}_2$ )<sub>n</sub><sup>-</sup> 的单电子位于 Ti 原子的 3d 轨道, 激发该单电子所需要的能量比较小. 而对应中性( $\text{TiO}_2$ )<sub>n</sub> 的 HOMO 轨道的主要成分为 O 的 2p 轨道, 所需要的激发能量比较高. 因此, 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  上的单电子可能具有更高的反应活性. 在接下来的工作中, 我们以阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  为分子模型研究它与  $\text{H}_2\text{O}$  分子反应的脱氢机理, 讨论 Ti 原子上的 3d 电子对该反应的影响.

### 3.2 阴离子 $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$ 与水反应机理的研究

基于 B3LYP/Ti/Stuttgart+2flg/H/O/aug-cc-pVTZ 水平对化学计量比钛氧簇阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  与  $\text{H}_2\text{O}$  分子的反应势能面进行研究, 着重考察了脱氢过程的机理. 并与文献汇报的中性  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  裂解水脱氢进行比较, 探讨 Ti 原子上的 3d 电子对反应的影响. 结合早期的研究结果<sup>[10]</sup>, 实际计算所采

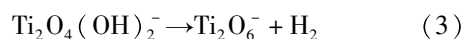
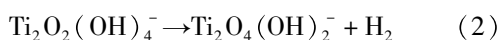
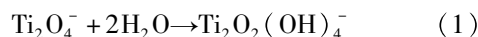
用的化学反应式如下所示:



(a)  $\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_s, {}^2A')$  0.00 eV (b)  $\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_{2v}, {}^2A_1)$  0.01 eV

图2 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的自旋密度 ( $|e|$ ) 分析示意图(蓝色区域代表单电子的分布, 括号中的数值代表自旋密度值)

Fig. 2 Numerical electron spin density (in  $|e|$ ) for  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  clusters (The blue area represents the distribution of single electrons, and the values in parentheses represent spin density values)



反应式(1)表示阴离子钛氧簇  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  活化  $\text{H}_2\text{O}$  分子, 水解得到带有四个羟基的中间体  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^-$ . 在该过程中, 考虑了阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  两个能量相近的异构体(图1a和b)的反应势能面. 它们与  $\text{H}_2\text{O}$  分子作用得到相同的  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^-$  中间体. 因此, 在后续的脱氢过程(反应式2和3)不再对两个异构体进行区分. 化学反应式(2)(3)表示从中间体  $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^-$  的两个 Ti 原子上依次解离一个  $\text{H}_2$  分子的过程.

在实际计算过程中, 考虑了二重态的势能面. 计算得到的反应势能面如图4~8所示, A, B, C 等大写英文字母代表反应涉及的中间体; 对于同一个过程存在的多种可能的反应路径的情况, 用大写英文字母加一个“'”对中间体的不同异构体进行区分, 如 B', E'等; 过渡态则用 TS 加上它所联系的相邻两个中间体的符号进行标识, 如 TS(A-B), TS(B-C), TS(B'-C)等. 反应所涉及的重要键长在图中给出, 单位为 Å; 以初始反应物, 即  $\text{Ti}_2\text{O}_4^- (C_s, {}^2A') + 2\text{H}_2\text{O}$  的能量总和为零点, 中间体和过渡态的相对能量单位为 eV. 此外, 由于阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^- \text{ trans-} (C_s, {}^2A')$  的两个 Ti 原子不是等价的, 其中一个 Ti 原子上分布有一个单电子. 为了方便描述, 在下文的讨论中, 把带有 Ti-3d 电子的 Ti 原子简称为 Ti<sup>-</sup>位(Ti<sup>3+</sup>); 另一个 Ti 原子简称为 Ti<sup>+</sup>位(Ti<sup>4+</sup>).

#### 3.2.1 水解过程

根据反应式(1),  $\text{H}_2\text{O}$  分子在阴离子钛氧簇  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  上活化, 得到带有四个羟基的中间体  $\text{Ti}_2\text{O}_2$

$(OH)_4^-$ . 中性钛氧簇  $Ti_2O_4$  的水解过程的理论研究已有文献汇报<sup>[10]</sup>. 早期的理论研究中主要考虑了两个水分子依次在中性钛氧簇  $Ti_2O_4$  上活化的过程<sup>[10]</sup>. 如上文所述, 在 B3LYP 密度泛函计算水平下, 阴离子钛氧簇  $Ti_2O_4^-$  的最低能量结构是 *trans*-( $C_s$ ,  $^2A'$ ) (图 1a). 由于有一个自旋单电子分布在 Ti 原子上, 可能存在的路径更多样. 本工作考虑了多种可能的路径, 如图 3 所示. 除了对文献所汇报的两个水分子依次被活化的路径(图 3 中 P3 和 P4)进行计算, 还考虑了两个水分子同时与

阴离子  $Ti_2O_4^-$  作用的情况(图 3 中 P1 和 P2). 值得注意的是, 在实际计算过程中, 路径 P4(图 3)中的中间体 P4\_I1 优化得到路径 P3 中的 P3\_I1. 换言之, 单个  $H_2O$  分子更倾向于吸附在没有单电子的 Ti 位上, 这与单电子对  $H_2O$  分子的排斥有关. 此外, 在 P3 路径中(图 3), 中间体 P3\_I2[ $Ti_2O_3(OH)_2^-$ ] 吸附第二个水分子得到中间体与路径 P1 中的中间体 B( $Ti_2O_2(OH)_2(O)(H_2O)^-$ )相同. 因此, 在下文中主要对 P1 和 P2 的势能面(图 4)进行描述.

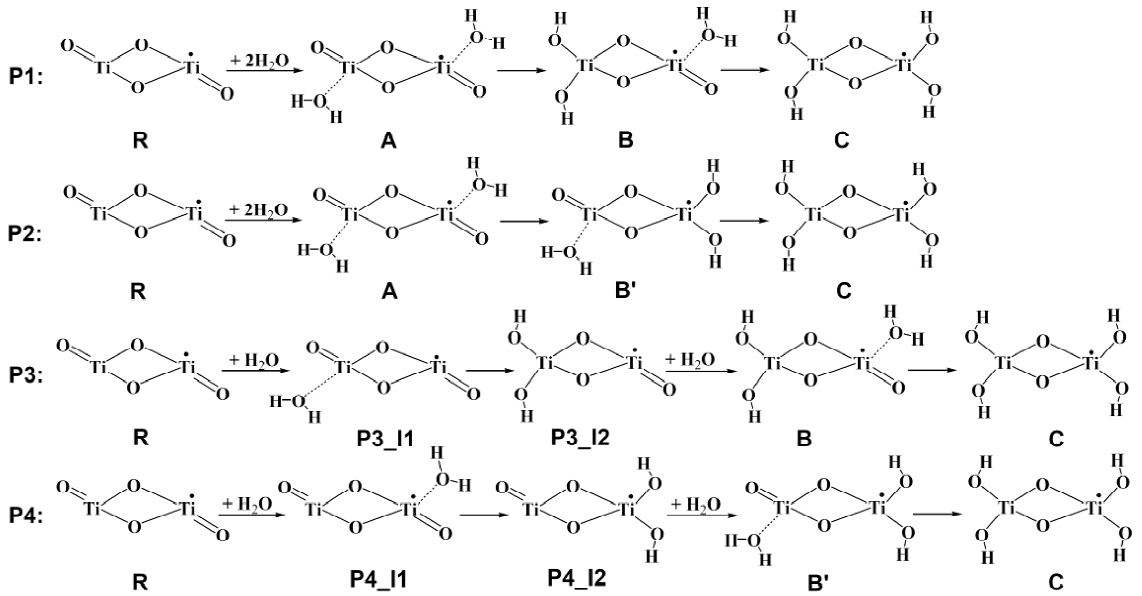


图 3  $H_2O$  分子在阴离子钛氧簇  $Ti_2O_4^-$  上活化解离的多种可能的路径

Fig. 3 Multiple possible pathways for activation of  $H_2O$  molecules on  $Ti_2O_4^-$ .

在 B3LYP 计算水平下, 阴离子钛氧簇  $Ti_2O_4^-$  的最低能量结构 *trans*-( $C_s$ ,  $^2A'$ ) (图 1a) 活化两分子  $H_2O$  的反应势能面如图 4 所示. 其中黑色线表示的路径为图 3 中的 P1, 红色线所表示的为图 3 中的路径 P2. 如上文提到,  $Ti_2O_4^-$  阴离子 *trans*-( $C_s$ ,  $^2A'$ ) 的结构特点是, 带有自旋单电子的 Ti 原子所链接的  $Ti-O_b$  键较长. 势能面上的所有结构图的摆放都是把带有单电子的 Ti 原子放在右边, 即,  $Ti^-$  位在右边.

反应开始时, 两分子  $H_2O$  以其 O 端分别吸附在  $Ti_2O_4^-$  *trans*-( $C_s$ ,  $^2A'$ ) 的两个 Ti 原子上, 形成初始络合物 A( $Ti_2O_2(O)_2(H_2O)_2^-$ ). 该络合物 A 可以看成路易斯酸碱相互作用形成, 其能量比初始反应物稳定了 1.57 eV. 其中被吸附的两个  $H_2O$  分子空间取向有所差异, 这与阴离子  $Ti_2O_4^-$  的负电荷分布有关. Ti 位与所吸附  $H_2O$  的 O 原子的距离为 2.221 Å;  $Ti^-$  位与相邻的 O 原子的距离为

2.300 Å. 如黑色线路径所示, 接下来, Ti 位上所吸附的  $H_2O$  断裂一个 O-H 键, H 原子转移到 Ti 位上的  $=O_i$  上, 形成两个 -OH 基团. 这个过程经过过渡态 TS(A-B), 能垒只有 0.02 eV. 从初始络合物 A( $Ti_2O_2(O)_2(H_2O)_2^-$ ) 到形成两个 Ti-OH 的中间体 B( $Ti_2O_2(OH)_2(O)(H_2O)^-$ ) 的过程放出了大量的热量, 在当前计算水平下为 1.79 eV. 接下来,  $Ti^-$  位发生同样的 H 转移过程, 将  $H_2O$  上的一个 H 原子转移到  $Ti^-$  位的  $=O_i$  上, 形成两个 Ti-OH. 第二次的 H 转移过程的能垒同样很小, 为 0.08 eV; 放出的热量为 1.32 eV. 红色线所示为图 3 的路径 P2. 在该条路径中,  $Ti^-$  位上先发生 H 转移, 形成两个 Ti-OH. 从势能面上可以看出, P1 路径优于 P2.

前文提到, 在 B3LYP 密度泛函计算水平下, 阴离子钛氧簇  $Ti_2O_4^-$  有两个能量相近的异构体 *trans*-( $C_s$ ,  $^2A'$ ) 和 *cis*-( $C_{2v}$ ,  $^2A_1$ ) (图 1a 和 1b).

本工作对异构体  $cis-(C_{2v}, ^2A_1)$  (图1b)与水作用的反应势能面也进行了计算,它得到的水解产物  $C(Ti_2O_2(OH)_4^-)$ 与  $trans-(C_s, ^2A')$  所得到是一样的,如图5所示.其中黑色线和红色线分别对应图3中的P1和P2.为了与图4中  $Ti_2O_4^- trans-(C_s, ^2A')$  的水解势能面进行区分,图5中  $Ti_2O_4^- cis-(C_{2v}, ^2A_1)$  的水解势能面上的所有过渡态与中间体都增加一个  $C_{2v}$  前缀(不是代表中间体与过渡态的对称性是  $C_{2v}$ ).首先,  $Ti_2O_4^-$  阴离子  $cis-(C_{2v}, ^2A_1)$  的两个Ti原子上分别吸附一个

$H_2O$ ,形成初始络合物  $C_{2v}-A$ ,其吸附能是1.51 eV.值得注意的是,在  $Ti_2O_4^-$  阴离子  $cis-(C_{2v}, ^2A_1)$  中,两个Ti连接桥氧( $O_b$ )的键长都相等,单电子平均分布在两个Ti原子上,如前文图2b所示.吸附两个  $H_2O$  分子,单电子位于初始络合物  $C_{2v}-A$  的其中一个Ti原子上,并使得带有单电子的Ti原子上的Ti- $O_b$ 键长较长.随后,两个Ti原子上依次发生H转移,形成Ti-OH.过程与  $Ti_2O_4^- trans-(C_s, ^2A')$  的水解势能面相似,不再赘述.

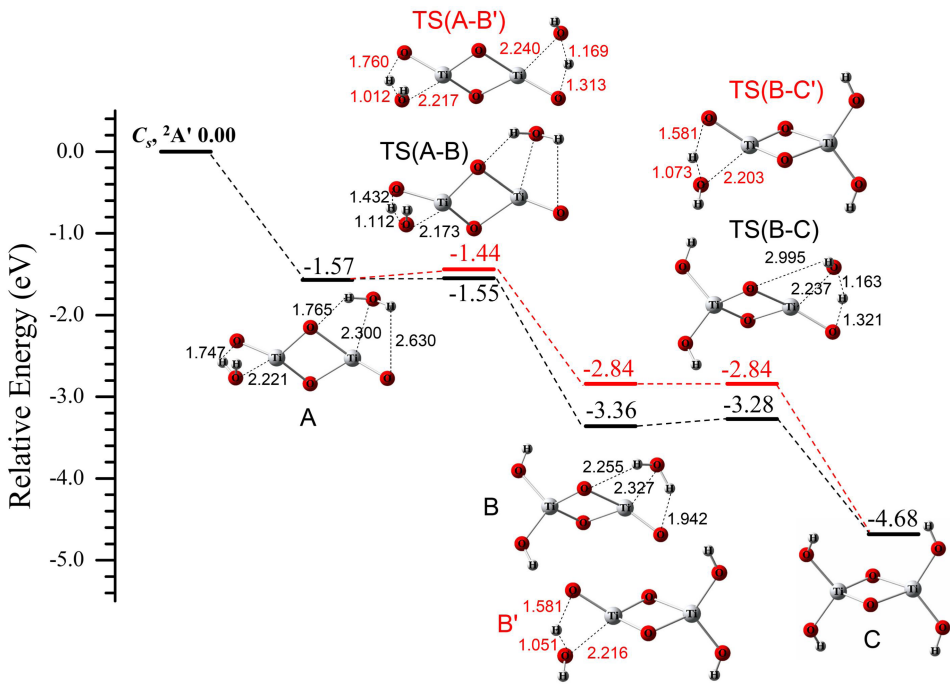


图4  $Ti_2O_4^-$  阴离子  $trans-(C_s, ^2A')$  与两分子  $H_2O$  作用的水解势能面(黑色线的路径对应图3中P1路径,红色线的路径对应图3的P2路径;键长单位为  $\text{\AA}$ ,能量单位为 eV)

Fig. 4 Calculated energy profile for the  $trans$ -structure of  $Ti_2O_4^-$  interacting with two molecules of  $H_2O$  (a)The path of the black line corresponds to P1 in Fig. 3, and the path of the red line corresponds to P2 in Fig. 3; (b)The energies are given in eV and bond lengths are in angstroms.

如上所述,  $H_2O$  与阴离子  $Ti_2O_4^-$  作用,形成水解产物  $Ti_2O_2(OH)_4^-$  的过程是一个放热过程,放出的热量在B3LYP计算水平下为4.68 eV.该过程的反应势能面的最高点位于初始反应物.该反应过程极容易发生.

### 3.2.2 脱氢过程

中性  $Ti_2O_4$  与两分子  $H_2O$  作用水解得到中间体  $Ti_2O_2(OH)_4$ . 它的两个Ti原子是等价的,分别与两个桥氧和两个-OH配位.阴离子  $Ti_2O_4^-$  含有一个Ti-3d电子,在水解反应的过程中(化学反应式1),单电子保持在其中一个Ti原子上.因此,

中间体  $Ti_2O_2(OH)_4^-$  的两个Ti原子不是等价的.相对于中性  $Ti_2O_4$  的情况,从阴离子的中间体  $Ti_2O_2(OH)_4^-$  脱去  $H_2$  的过程可能存在较多的路径.本工作参考中性  $Ti_2O_4$  裂解两分子  $H_2O$  反应机理的理论研究<sup>[10]</sup>,主要对从两个Ti原子上分别脱去一分子  $H_2$  的路径进行计算研究,如化学反应式(2)和(3)所示.本工作考虑了可能的路径:其一是先从Ti<sup>-</sup>位上脱去一分子  $H_2$ ;其二是先从Ti位上脱去  $H_2$ .对于第一条可能的路径,计算得到的反应势能面如图6和7所示.图8所示的为第二条可能的路径,其中从Ti位上脱去一分子  $H_2$  后

得到与第一条路径相同的中间体 F ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2^-$ ). 因此其后续反应过程是一样的, 这将在下文进行详细描述.

对于第一条可能的路径, 从中间体 C ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^-$ ) 的  $\text{Ti}^-$  位上脱去第一个  $\text{H}_2$  分子的反应势

能面如图 6 所示. 中间体 C 经过过渡态 TS(C-D), 将  $\text{Ti}^-$  位上一个羟基(-OH)的 H 转移到了 Ti 上, 形成了一个带有 Ti-H 键的中间体 D ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_3(\text{O})(\text{H})^-$ ).

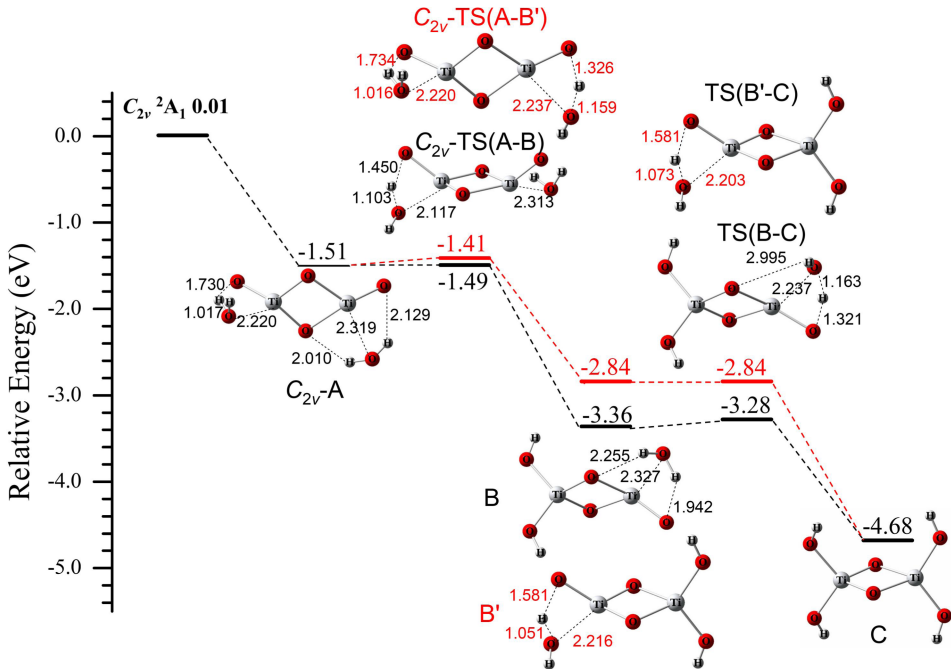


图 5  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  阴离子  $cis-(C_{2v}, ^2A_1)$  与两分子  $\text{H}_2\text{O}$  作用的水解势能面 (键长单位为  $\text{\AA}$ , 能量单位为  $\text{eV}$ )

Fig. 5 Calculated energy profile for the  $cis$ -structure of  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  interacting with two molecules of  $\text{H}_2\text{O}$ , the energies are given in  $\text{eV}$  and bond lengths are in angstroms.

该 H 转移过程的过渡态 TS(C-D) 在能量上比初始反应物低 1.96 eV, 被转移的 H 原子与  $\text{Ti}^-$  和相邻 O 原子之间的距离分别为 1.723 和 2.592  $\text{\AA}$ , 主要发生了 O-H 键的断裂和 Ti-H 的形成. 该过程所形成的中间体 D 相对于初始反应物的能量为 -2.14 eV. 它  $\text{Ti}^-$  位上的 Ti-H、Ti-O 和 Ti-OH 三个基团呈伞型分布, 其 Ti-H 键长为 1.727  $\text{\AA}$ ; Ti-O 键长为 1.861  $\text{\AA}$ . 接下来, 中间体 D 的 Ti-O 和 Ti-OH 两个基团的 O 原子相互作用, 形成了带有 Ti-OOH 的中间体 E ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H})(\text{OOH})^-$ ). 这个过程经过一个 [Ti-H-(OH)-O] 四元环的过渡态 TS(D-E), 其相对能量为 -0.13 eV. 在中间体 E 中,  $\text{Ti}^-$  位上的 Ti-H 键长为 1.796  $\text{\AA}$ ; Ti 与 -OOH 基团上的 O 原子的距离为 1.912  $\text{\AA}$ , 其 -OOH 基团中 O-O 键长为 1.498  $\text{\AA}$ ; Ti-H 与 Ti-OOH 两个基团中的 H 原子之间的距离为 2.569  $\text{\AA}$ . 这两个基团上的 H 原子相互作用, 经过过渡态 TS(E-F), 从  $\text{Ti}^-$  位上脱去第一个  $\text{H}_2$  分子, 生成中间体 F. 在这步 H-H 键的形成过程需

要翻越 0.35 eV 的能垒, 脱去  $\text{H}_2$  分子的中间体 F ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2^-$ ) 的  $\text{Ti}^-$  位上余下一个  $\mu_2$ - $\text{O}_2$  基团, Ti 位在整个过程中保持两个 -OH 基团. 过渡态 TS(E-F) 在能量上比初始反应物高 0.21 eV, 是整个势能面的最高点.

从势能面 (图 6) 上可以看出, 初始反应物到脱去第一个  $\text{H}_2$  分子的反应过程为放热反应, 放出热量为 0.47 eV; 能垒最大的步骤是中间体 C 中  $\text{Ti}^-$  位上的 H 转移生成 Ti-H 键的过程. 计算得到的反应活化能是 0.21 eV, 因此在适宜的条件下,  $\text{H}_2\text{O}$  分子在阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的作用下脱去一个  $\text{H}_2$  分子的反应是比较容易发生的.

从中间体 C ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{OH})_4^-$ ) 的  $\text{Ti}^-$  位上脱去一个  $\text{H}_2$  分子之后得到中间体 F ( $\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{OH})_2^-$ ) (图 6). 中间体 F 的  $\text{Ti}^-$  位上的  $\mu_2$ - $\text{O}_2$  基团的 O-O 键长约为 1.48  $\text{\AA}$ , 可以认为是一个过氧基团; Ti 位上保持两个 -OH 基团. 图 7 所示为从中间体 F 的 Ti 位上脱去第二个  $\text{H}_2$  分子的反应势能面. 首先, 中间体 F 的 Ti 位上发生 H 转移, 得到带有 Ti-H

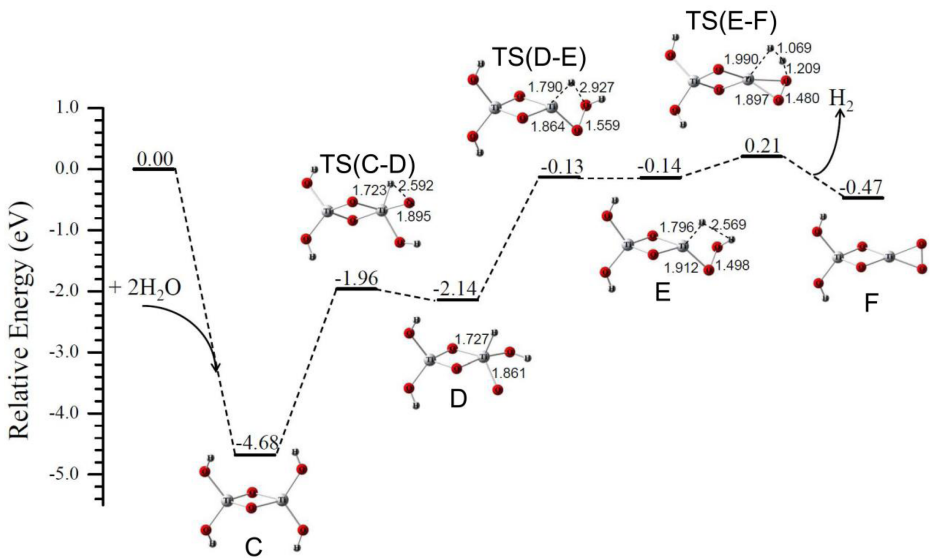


图 6 阴离子  $Ti_2O_4^-$  与水作用脱去第一个  $H_2$  分子的第一条路径(键长单位为  $\text{\AA}$ , 能量单位为 eV)

Fig. 6 The first pathway for the removal of the first  $H_2$  molecule by the interaction of anion  $Ti_2O_4^-$  with  $H_2O$ , the energies are given in eV and bond lengths are in angstroms.

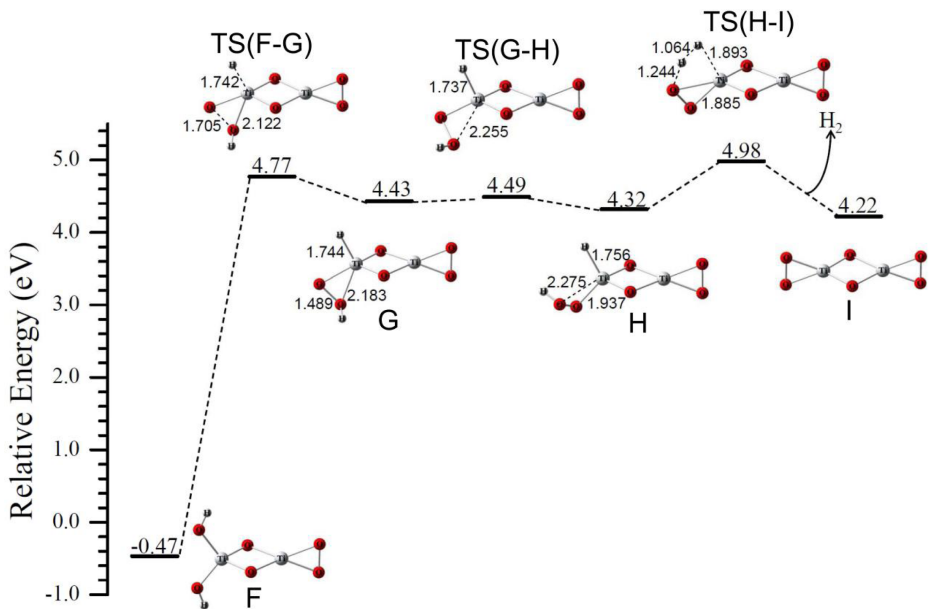


图 7 阴离子  $Ti_2O_4^-$  与水作用脱去第二个  $H_2$  分子的第一条路径图(键长单位为  $\text{\AA}$ , 能量单位为 eV)

Fig. 7 The first energy profile for the removal of the second  $H_2$  molecule by the interaction of anion  $Ti_2O_4^-$  with  $H_2O$ , the energies are given in eV and bond lengths are in angstroms.

键的中间体 G. 与从中间体 C 的  $Ti^-$  位上发生的 H 转移所不同的是, 中间体 F 的 Ti 位上在 H 转移的过程中形成了 O-O 键. 这个 H 转移耦合 O-O 键形成的过程克服 5.24 eV 的能垒, 经过过渡态 TS (F-G). 过渡态 TS (F-G) 中 Ti 位上的 Ti-H、Ti-O 以及 Ti-OH 基团中的 O 原子形成一个近似平面的 Ti-H-O-O 四元环. 中间体 G 相对于初始

反应物的能量为 4.43 eV, Ti 位上形成了 Ti-H 基团和 Ti-OOH 基团. 其中, Ti-H 键长为 1.744  $\text{\AA}$ ; Ti-OOH 基团中的 O-O 键长为 1.489  $\text{\AA}$ , 可以认为是一个过氧基团. Ti-H 与 Ti-OOH 两个基团上的 H 相互作用可以形成 H-H 键(如上文所描述的脱去第一个  $H_2$  分子的过程). 然而, 中间体 G 的 Ti 位上的 Ti-H 与 Ti-OOH 两个基团上的 H 距

离较远(4.033 Å). 因此, 接下来 Ti-OOH 基团的 Ti-O-O 三元环平面以 Ti 原子为顶点, 发生旋转, 使得 Ti-OOH 上的 H 原子靠近 Ti-H 基团. 这个过程经过 TS(G-H) 越过一个 0.06 eV 的小能垒, 得到中间体 H. 中间体 H 在能量上比初始反应物高 4.32 eV, 相对于中间体 G, 中间体 H 的 Ti 位上的 Ti-H 和 Ti-OOH 的空间排布更有利于 H-H 键的形成. 其中, Ti-H 键长为 1.756 Å; Ti-OOH 中的 Ti-O 键长为 1.937 Å. 形成 H-H 键需要经过过渡态 TS(H-I), 它相对于初始反应物的能量为 4.98 eV, 是整个脱氢反应势能面的最

高点. 脱去两分子  $H_2$  之后, 得到 I ( $Ti_2O_6$ ) 中间体, 它于初始反应物的相对能量为 4.22 eV, 是一个带有两个  $\mu_2-O_2$  基团的结构.

阴离子  $Ti_2O_4^-$  与  $H_2O$  分子作用脱去第二个  $H_2$  分子的反应是一个吸热过程, 所需的热量为 4.22 eV. 从中间体 F 的 Ti 位上脱去第二个  $H_2$  分子的反应势能面(图 7)可以看出, 所有的中间体和过渡态相对于初始反应物的能量都大于 4.0 eV. 反应所需要的活化能为 4.98 eV. 综上, 我们认为该过程在一般条件下难以发生.

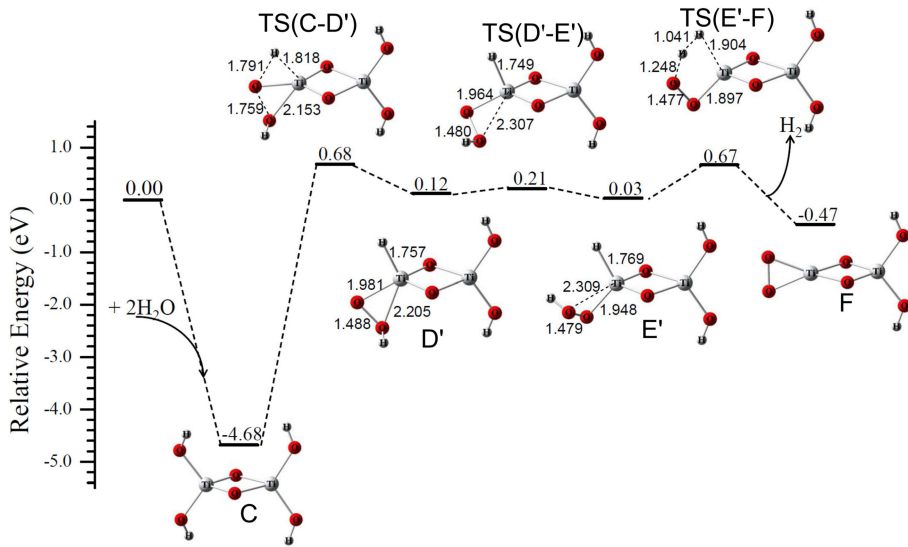


图 8 阴离子  $Ti_2O_4^-$  与水作用脱去第一个  $H_2$  分子的第二条路径图(键长单位为 Å, 能量单位为 eV)

Fig. 8 The second energy profile for the removal of the first  $H_2$  molecule by the interaction of anion  $Ti_2O_4^-$  with  $H_2O$ , the energies are given in eV and bond lengths are in angstroms.

本工作考虑了从中间体 C ( $Ti_2O_2(OH)_4^-$ ) 脱去  $H_2$  分子的第二种可能的路径. 计算得到的从中间体 C 的 Ti 位上先脱去一分子  $H_2$  的势能面如图 8 所示. 首先, 中间体 C 的 Ti 位上发生 H 转移, 生成 Ti-H 键. 该过程的过渡态 TS(C-D') 在能量上比初始反应物高 0.68 eV. 过渡态 TS(C-D') 的 Ti 位上的 Ti-H、Ti-O 以及 Ti-OH 基团中的 O 原子形成一个 Ti-H-O-O 四元环平面. 与上文所描述从 F ( $Ti_2O_2(O_2)(OH)_2^-$ ) 的 Ti 位上氢转移的中间体 TS(F-G) 相似, 在氢转移的过程中 O-O 相互作用. 所形成的中间体 D' 的相对能量为 0.12 eV. 其 Ti-H 键长为 1.757 Å; O-O 键长为 1.488 Å, 形成 Ti- $(\mu_2-O_2)$ -H 基团. 随后, 该基团的 Ti-O-O 平面以 Ti 原子为顶点发生旋转, 使其所带的 H 原子靠近 Ti-H. 这个过程经过 TS(D'-E'),

需要克服的能垒为 0.09 eV, 得到中间体 E'. 经过过渡态 TS(E'-F), 中间体 E' 的 Ti 位上的两个 H 相互作用, 形成 H-H 键, 脱去  $H_2$  得到中间体 F. 该过程发生了 Ti-H 键的断裂、Ti-OOH 基团中的 O-H 键断裂以及 H-H 键的形成, 其过渡态 TS(E'-F) 的相对能量为 0.67 eV.

值得注意的是, 从初始反应物到 E' 的过程中, Ti<sup>-</sup> 位上保持两个 -OH, 其单电子不参与反应过程的电子转移. 脱去  $H_2$  分子后, 中间体 F 上的单电子位于连接  $\mu_2-O_2$  基团的 Ti 位上. 与第一条路径中, 先从 Ti<sup>-</sup> 位上脱去一分子  $H_2$  后得到的中间体相同. 我们认为第二条路径中, 从中间体 E' 到 F 的过程, Ti<sup>-</sup> 位上的单电子被 Ti 位上的  $\mu_2-O_2$  基团吸引过来, 原因与 O 的高电负性有关. 此外, 从中间体 F ( $(Ti_2O_2(O_2)(OH)_2^-)$ ) 的稳定

性考虑, 氧化性强的  $\mu_2\text{-O}_2$  基团与还原性较高的  $\text{Ti}^-$  位连接更有利于该中间体的稳定. 后续反应为中间体 F 上脱去第二个  $\text{H}_2$  分子, 前文图 7 的势能面已进行讨论, 不再赘述.

对于第二条可能的路径, 其势能面的最高点在中间体 C 的 Ti 位上发生 H 转移的过程. 该过程需要克服 5.36 eV 的能垒, 其过渡态 TS(C-D') 在能量上比初始反应物高 0.68 eV, 是该路径的反应决速步. 第一条路径的势能面最高点比初始反应物高 0.21 eV, 优于第二条路径.

### 3.3 阳离子 $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$ 的结构分析

对于阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$ , 通过考虑不同的构型以及同一构型不同的自旋多重度对大量初始构型进行优化, 优化结果如图 9 所示. 图 9a 是在 B3LYP 计算水平下得到的阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  基态结构 ( $C_s, ^2A''$ ). 该结构可以看成是在  $\text{Ti}_2\text{O}_2$  四元环平面的基础上增加两个反式对称 (*trans*-) 的端氧形成. 在该结构中,  $\text{Ti-O}_i$  的键长有所差异, 为 1.738 和 1.915 Å; 两个  $\text{Ti-O}_i$  的键长也存在较大差异, 分别为 1.580 和 1.805 Å. 结合相关的钛氧簇文献分析, 较短的  $\text{Ti-O}_i$  键长 (1.580 Å) 是典型的  $\text{Ti}=\text{O}$  双键键长<sup>[27]</sup>; 而较长的  $\text{Ti-O}_i$  键 (1.805 Å) 可以视为带有一个氧自由基的  $\text{Ti-O}\cdot$  单键. 与该基态结构相似, 电子态不同的异构体 ( $C_s, ^2A'$ ) (图 9c) 的相对能量为 0.20 eV. 次稳构型 ( $C_s, ^2A''$ ) (图 9b) 在能量上比基态高出 0.11 eV, 它与基态结构的区别在于两个端氧原子呈顺式 (*cis*-) 分布. 与之相似的异构体 ( $C_s, ^2A'$ ) (图 9d) 的相对能量为 0.34 eV.

在 B3LYP 密度泛函理论计算水平下得到的相对能量在 0.50 eV 以内的异构体进一步采用耦合簇 CCSD(T) 单点能计算验证, 其计算结果与 DFT 得到的结果一致 (如表 2 所示). 先前的文献汇报化学计量比钛氧簇阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  与  $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等小分子的反应机理, 所提出阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  的基态结构也是两个端氧呈反式对称 (*trans*-) 的结构<sup>[36]</sup>, 与当前的计算结果一致. 综上, 我们认为  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  ( $C_s, ^2A''$ ) (图 9a) 为阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  的基态结构.

如上文所述, 阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  的基态结构的两个  $\text{Ti-O}_i$  键长有所差异, 分别为 1.580 和 1.805 Å. 其中较短的  $\text{Ti-O}_i$  键 (1.580 Å) 是典型的  $\text{Ti}=\text{O}$  双键; 而较长的  $\text{Ti-O}_i$  键 (1.805 Å) 可以视为带有氧自由基的  $\text{Ti-O}\cdot$  单键. 自旋密度分析进一步证明了在阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  基态结构中存在  $\text{Ti-O}\cdot$  氧自由

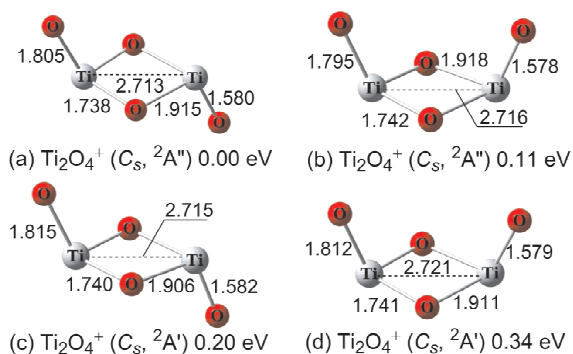


图 9 钛氧簇阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  的结构及相对能量 ( $\sim 0.50$  eV 以内) 示意图 (键长单位为 Å)

Fig. 9 Optimized global minima and selected low-lying structures (within  $\sim 0.50$  eV) for  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  clusters at the B3LYP level. The bond lengths are in angstroms.

表 2 阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  的异构体在 B3LYP 优化和 CCSD(T) 单点计算的相对能量比较

Table 2 Relative energy of isomers of anion  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  in B3LYP optimization and CCSD(T) single point calculation

	B3LYP - OPT (eV)	CCSD(T) - SP (eV)
$\text{Ti}_2\text{O}_4^+$ <i>trans</i> - ( $C_s, ^2A''$ )	0.00	0.00
$\text{Ti}_2\text{O}_4^+$ <i>cis</i> - ( $C_s, ^2A''$ )	0.11	0.11
$\text{Ti}_2\text{O}_4^+$ <i>trans</i> - ( $C_s, ^2A'$ )	0.20	0.22
$\text{Ti}_2\text{O}_4^+$ <i>cis</i> - ( $C_s, ^2A'$ )	0.34	0.36

基 (图 10). He 小组综述了 2013 年以来金属氧化物团簇中氧自由基反应性的研究进展, 总结了  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  等多种金属氧化物中氧自由基在分子反应性、生成机制及在催化反应中的作用<sup>[37]</sup>. Sauer 小组研究了  $\text{NiAl}_2\text{O}_4^+$  与  $\text{CH}_4$  在气相中的反应机制, 研究表明, 甲烷可以沿着两条竞争的途径反应, 形成甲基自由基或甲醛, 这两种反应路径都是由氢原子从甲烷转移到末端  $\text{O}\cdot^-$ , 证明  $\text{O}\cdot^-$  在反应中有重要作用<sup>[38]</sup>. 早期文献通过质谱实验方法也提出了化学计量比钛氧簇 ( $\text{TiO}_2$ ) $_n^+$  ( $n=1\sim 5$ ) 阳离子中存在氧自由基, 并且该类氧自由基有很高的反应活性, 可以活化 C-H 键等<sup>[39]</sup>. Castleman 小组通过质谱实验和理论计算相结合的方法对阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  与一系列小分子 ( $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等) 的反应机理进行研究, 表明阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  上的  $\text{Ti-O}\cdot$  氧自由基具有高反应活性和选择性<sup>[32]</sup>. 下节内容主要是采用密度泛函理论计算的方法对钛氧簇阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  分子反应的脱氢过程进行研究, 探讨  $\text{Ti-O}\cdot$  氧自由基对该反应的影响. 并结合文献, 将不同电荷的  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{+/0/-}$

与两分子水作用的机理进行对比, 研究电荷对钛氧簇裂解水脱氢反应的影响. 因布居分析方法存在基组依赖性, 本文采用自旋密度分析已充分支持结论.

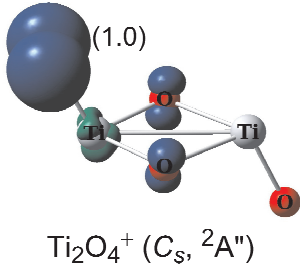


图 10 阳离子  $Ti_2O_4^+$  的自旋密度 ( $|e|$ ) 分析示意图 (蓝色区域代表单电子的分布, 括号中的数值代表自旋密度值)

Fig. 10 Numerical electron spin density (in  $|e|$ ) for  $Ti_2O_4^+$  clusters (The blue area represents the distribution of single electrons, and the values in parentheses represent spin density values)

### 3.4 阳离子 $Ti_2O_4^+$ 与水反应机理的研究

表 3 对比了  $Ti_2O_4^+$  阳离子与  $Ti_2O_4^-$  阴离子水解过程势能面中反应物、中间体、过渡态、产物的能量, 数据表明:  $Ti_2O_4^+$  阳离子和  $Ti_2O_4^-$  阴离子的水解均极易发生, 脱去第一个  $H_2$  分子也较容易, 脱去第二个  $H_2$  分子较难发生. 具体如下:

第一步是水解作用(反应物—中间体 C).  $H_2O$  分子与阳离子钛氧簇  $Ti_2O_4^+$  作用, 得到带有四个羟基的中间体  $Ti_2O_2(OH)_4^+$ . 与阴离子的情况类似, 阳离子钛氧簇  $Ti_2O_4^+$  的两个 Ti 不是等价的, 可能存在的水解路径较为多样, 这些不同的水解路径能够得到相同的中间体, 因此在本文中只描述一条路径的势能面. 从初始反应物  $Ti_2O_4^+$  到水解产物 C 是一个放热过程, 放出热量为 4.62 eV; 反应势能面的最高点在初始反应物, 因此, 该过程极容易发生.

第二步是脱氢过程(中间体 C—产物 I). 阳离子  $Ti_2O_4^+$  上含有一个  $Ti-O_1$ · 氧自由基, 活化两分子水得到中间体  $Ti_2O_2(OH)_4^+$ . 本工作仅对最优路线进行详细描述. 如表 3 所示所示, 阳离子  $Ti_2O_4^+$  与两分子水作用, 脱去第一个  $H_2$  分子的过程是一个放热反应, 放出热量为 1.36 eV; 反应势能面的最高点在于初始反应物. 因此, 该过程极容易发生. 反应过程中, 能垒最大的步骤是中间体 C ( $Ti_2O_2(OH)_4^+$ ) 的  $Ti^+$  位上 H 转移的过程, 可以认为是该过程的决速步. 通过对比  $Ti_2O_4^+$  阳离子与  $Ti_2O_4^-$  阴离子脱去第一个  $H_2$  分子的最优势能面,

表 3  $Ti_2O_4^+$  阳离子与  $Ti_2O_4^-$  阴离子分别与水作用脱去两个  $H_2$  分子的势能面对比

Table 3 Comparison of the potential energy surfaces for the dissociation of two  $H_2$  molecules from  $Ti_2O_4^+$  and  $Ti_2O_4^-$  anions upon interaction with  $H_2O$ .

	$Ti_2O_4^+$ 与水作用脱去两个 $H_2$ 分子势能面(单位: eV)	$Ti_2O_4^-$ 与水作用脱去两个 $H_2$ 分子势能面(黑色路径)(单位: eV)
反应物	0.00	0.00
中间体(A)	-3.80	-1.57
过渡态(A-B)	-2.68	-1.55
中间体(B)	-3.74	-3.36
过渡态(B-C)	-2.61	-3.28
中间体(C)	-4.62	-4.68
过渡态(C-D)	-0.30	-1.96
中间体(D)	-0.44	-2.14
过渡态(D-E)	-0.41	-0.13
产物(E)	-0.49	-0.14
过渡态(E-F)	-0.25	-0.21
中间体(F)	-1.36	-0.47
过渡态(F-G)	4.62	4.77
中间体(G)	4.14	4.43
过渡态(G-H)	5.39	4.49
中间体(H)	4.05	4.32
过渡态(H-I)	5.09	4.98
产物(I)	4.29	4.22

发现阳离子和阴离子的第一步脱氢反应类似, 都是放热反应(中间体 C—中间体 F). 之后, 从中间体 F( $Ti_2O_2(O_2)(OH)_2^+$ ) 到产物 I 脱去第二个  $H_2$  分子的过程是一个吸热反应, 并且所有的过渡态和中间体的相对能量都很高, 一般条件难以发生(中间体 F—产物 I).

### 3.5 电荷对钛氧簇裂解水脱氢过程的影响

本工作主要内容是综合上述阴离子  $Ti_2O_4^-$  与阳离子  $Ti_2O_4^+$  的裂解水脱氢的反应势能面的研究结果, 以及结合相关文献探讨钛氧簇裂解水脱氢的机理以及电荷对该过程的影响.

对于水解过程(反应式 1), 带不同电荷的钛氧簇水解机理相似: 首先,  $H_2O$  分子以 O 端进攻钛氧簇的 Ti 原子, 形成初始络合物 A; 随后, 先后在两个 Ti 位上发生 H 转移过程, 把  $H_2O$  中一个 H 原子转移到  $=O_1$  上, 形成  $-OH$  基团. 在  $H_2O$  物理吸附的过程中, 钛氧簇中 Ti 原子的 3d 轨道接

受  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 原子的孤对电子, 形成路易斯酸碱络合物, 这个过程放出了大量的热量. 对于阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$ , 吸附两分子  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附能为  $-1.57$  eV; 阳离子的为  $-3.80$  eV, 吸附过程放出的热量大于阴离子的. 这是由于在该吸附过程中, 钛氧簇作为路易斯酸接受  $\text{H}_2\text{O}$  分子给的电子, 阳离子上的 Ti 位路易斯酸性更强, 更有利于接受电子. 其次, 对比阴离子和阳离子的初始络合物 A, 可以发现阴离子络合物  $\text{A}^-$  中, Ti-O 键长在  $\sim 2.20$  Å 左右; 阳离子  $\text{A}^+$  中则约为  $\sim 2.09$  Å. 这说明, 正电荷环境更有利于  $\text{H}_2\text{O}$  分子在空间上的接近 (负电荷环境对  $\text{H}_2\text{O}$  排斥), 使得  $\text{H}_2\text{O}$  分子与 Ti 原子作用更强. 已有大量的理论和实验工作对  $\text{H}_2\text{O}$  分子与  $\text{TiO}_2$  表面作用过程进行研究. 其中, Engel 小组采用调制分子束散射 (Modulated molecular beam scattering) 的方法测得水分子在金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  表面的物理吸附能为  $-17 \sim -24$  kcal/mol ( $-0.6 \sim -1.0$  eV)<sup>[40]</sup>. 本工作考虑了吸附两分子水的情况, 并且簇模型本身比表面更有利于水分子在空间上的靠近. 因此当前吸附能的计算值比实验测得的表面数据大. 扫描能谱光电衍射实验 (Scanned-energy mode photoelectron diffraction) 测得  $\text{TiO}_2(110)$  表面与被吸附  $\text{H}_2\text{O}$  分子之间的 Ti-OH<sub>2</sub> 键长为  $2.21 \pm 0.02$  Å<sup>[41]</sup>, 我们的计算结果与该实验值接近.

Henrich 等人通过紫外光电子能谱 (Ultraviolet photoelectron spectroscopy) 实验发现, 水分子和金红石型  $\text{TiO}_2(110)$  表面相互作用, 在 300 K 形成 OH 基团<sup>[42]</sup>. 其中, 被吸附的  $\text{H}_2\text{O}$  分子与  $\text{TiO}_2$  表面的 O 原子作用形成 OH 基团, 在 160 K 以下发生  $\text{H}_2\text{O}$  分子的吸附, 在 200 K 以上形成 OH 基团. 当前计算结果表明, 通过 H 转移形成 OH 基团的过程是很容易发生的. 先前的理论研究表明  $\text{H}_2\text{O}$  分子在  $\text{TiO}_2(110)$  解离的能垒为  $5 \sim 10$  kcal/mol ( $0.22 \sim 0.43$  eV)<sup>[43-45]</sup>. 在本工作中, 阴离子水解的 H 转移过程的能垒都小于 0.10 eV; 阳离子则约为  $\sim 1.1$  eV. 在这个水解过程中, 阴离子和阳离子分别放热 4.68 eV 和 4.62 eV. 与先前理论计算得到的  $\text{H}_2\text{O}$  在  $\text{TiO}_2(110)$  表面的解离吸附能为  $-121.2$  kcal/mol ( $-5.26$  eV)<sup>[46-48]</sup> 基本一致.

阴离子和阳离子的脱氢过程的机理相似: 带有四个羟基的中间体 C 发生 H 转移, 形成 Ti-H 和 Ti-OOH 基团; 这两个基团上的 H 相互作用,

生成 H-H 键; 最后脱去  $\text{H}_2$  分子. 其中 Ti-H 和 ·OOH 都是在  $\text{TiO}_2$  钛氧化物上发生脱氢过程的重要中间体, 早期研究已通过 EPR 等手段在实验中检测到<sup>[49]</sup>. 值得注意的是, 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  与阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  作用的脱氢过程, 脱去一分子  $\text{H}_2$  在动力学和热力学上是可行的; 而脱去第二分子  $\text{H}_2$  则难以实现. 文献汇报的中性钛氧簇裂解  $\text{H}_2\text{O}$  脱氢也有类似现象<sup>[10]</sup>: 在 B3LYP/DZVP2 计算水平下, 脱去第一分子  $\text{H}_2$  的活化能大约为 13.3 kcal/mol (0.58 eV); 脱去第二分子  $\text{H}_2$  则需要 127.0 kcal/mol (5.51 eV). 他们认为在脱去第一分子  $\text{H}_2$  的时候, 克服能垒所需要的能量由体系吸附质子提供, 因此, 所需的活化能比较小; 而在脱去第二分子  $\text{H}_2$  的时候, 吸附第一个质子脱去  $\text{H}_2$  后剩余的能量以及吸附第二个质子的能量需要用来克服很高的能垒才能发生 H 转移过程. 此外, 由于在脱去第一分子  $\text{H}_2$  后, 体系的中间体是一个富氧体系, 比较不容易继续发生脱氢反应. 从能量上对不同电荷的钛氧簇  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{-/0/+}$  的裂解水脱氢过程进行比较, 可以发现阳离子在脱去第一分子  $\text{H}_2$  的时候不需要额外的活化能, 阴离子则与中性相当. 对比三者的势能面上的中间体, 我们认为, 阳离子发生 H 转移所形成 Ti-H 中间体中, 自旋密度大部分位于 H 上, 形成一个近乎游离的质子, 减弱了 Ti-H 键, 有利于后续过程中  $\text{H}_2$  的形成和脱去.

## 4 结 论

采用密度泛函理论对化学计量比钛氧簇阳离子和阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{+/-}$  与水分子反应的脱氢机理进行了系统研究, 并与文献报道的中性  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  与水分子的反应机理进行对比, 探讨钛氧簇与水反应的机理以及电荷对反应的影响. 研究表明:  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{+/-}$  阳离子和阴离子的基态结构均为含有一个单电子的二重态. 阴离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^-$  的最稳结构中的单电子分布于其中一个 Ti 原子上; 而阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  的单电子位于一个端氧上, 形成一个拉长带有自由基的 (Ti-O·) 键. 在 B3LYP 计算水平下, 通过计算反应势能面研究阴离子和阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^{+/-}$  和水作用的脱氢反应机理. 两者的反应过程与文献报道的中性  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  与水的反应相似: 水分子在钛氧簇的作用下先发生水解反应, 形成带有四个羟基的中间体; 通过 H 转移, 形成含有 Ti-H 和 Ti-OOH 的中间体; 这两个基团相互作用形成 H-H 键, 最后脱去  $\text{H}_2$  分子. 通过对比它们的势能面探讨电

荷对钛氧簇与水反应的影响: 对于不同电荷的钛氧簇, 其水解过程都是自发放热过程, 极容易发生; 阳离子  $\text{Ti}_2\text{O}_4^+$  在脱去第一分子  $\text{H}_2$  不需要额外的活化能, 阴离子所需的活化能为 0.21 eV; 对于阳离子和阴离子上脱去第二分子  $\text{H}_2$  都非常困难.

### 参考文献:

- [1] Fujishima, A, Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37.
- [2] Schneider J, Masaya M, Masato T, et al. Understanding  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: mechanisms and materials [J]. *Chem. Rev.*, 2014, 114: 9919.
- [3] Rafique M, Hajra S, Irshad M, et al. Hydrogen production using  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts: a comprehensive review[J]. *ACS Omega*, 2023, 8: 25640.
- [4] Aldosari O F, Hussain I. Unlocking the potential of  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts for green hydrogen energy through water-splitting: recent advances, future perspectives and techno feasibility assessment[J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2024, 59: 958.
- [5] Kunthakudee N, Puangpetch T, Ramakul P, et al. Light-assisted synthesis of Au/ $\text{TiO}_2$  nanoparticles for  $\text{H}_2$  production by photocatalytic water splitting [J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2022, 47: 23570.
- [6] da Cunha H O, Leite A M B, Ramesh P S, et al. Improved solar cells efficiency with  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  nanocomposite as photoanode sensitized by natural dyes from scarlet eggplant, pitomba and black grapes [J]. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2025, 36: 1.
- [7] Xing M, Zhang J, Chen F, et al. An economic method to prepare vacuum activated photocatalysts with high photo-activities and photosensitivities [J]. *Chem. Commun*, 2011, 47: 4947.
- [8] Li R Z, Xu H G, Cao G J, et al. Interaction of  $\text{TiO}_2^-$  with water: photoelectron spectroscopy and density functional calculations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139: 184303.
- [9] Chen M, Straatsma T P, Dixon D A. Molecular and dissociative adsorption of water on  $(\text{TiO}_2)_n$  clusters,  $n = 1-4$  [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119: 11406.
- [10] Wang T H, Fang Z, Gist N W, et al. Computational study of the hydrolysis reactions of the ground and first excited triplet states of small  $\text{TiO}_2$  nanoclusters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 9344.
- [11] Fang Z, Dixon D A. Computational study of  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  production from water splitting by small  $(\text{MO}_2)_n$  clusters ( $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117: 3539.
- [12] Pandey L B, Aikens C M. Theoretical investigation of the electrochemical mechanism of water splitting on a titanium oxide cluster model [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116: 526.
- [13] Fang Z, Outlaw M D, Smith K K, et al. Computational study of the hydrolysis reactions of small  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Zr}$  and  $\text{Hf}$ ) nanoclusters with water [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116: 8475.
- [14] Xia C J, Shi J H, Zhang H Z, et al. Oxidation reactions of CO by  $\text{N}_2\text{O}$  on  $\text{ThO}_2^{+0/-}$  clusters: the effect of charge states of  $\text{ThO}_2$  [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2023, 40: 011007 (in Chinese) [夏婵娟, 石锦豪, 张惠孜, 等.  $\text{ThO}_2^{+0/-}$  不同电荷态对  $\text{N}_2\text{O}$  氧化 CO 反应的影响 [J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40: 011007]
- [15] Wang B, Xia C J, Fang H L, et al. Mononuclear thorium halide clusters  $\text{ThX}_4$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ): gas-phase hydrolysis reactions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20: 21184.
- [16] Liu Q, He S. Oxidation of carbon monoxide on atomic clusters [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2014, 35: 665.
- [17] Wu X N, Ma J B, Xu B, et al. Collision-induced dissociation and density functional theory studies of CO adsorption over zirconium oxide cluster ions: oxidative and nonoxidative adsorption. [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2011, 115: 5238.
- [18] Sun Q, Rao B K, Jena P, et al. Appearance of bulk properties in small tungsten oxide clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 9417.
- [19] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the collesalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 785.
- [20] Becke A D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 1372.
- [21] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. *Ab Initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 11623.
- [22] Andrae D, Häußermann U, Dolg M, et al. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements [J]. *Theor. Chim. Acta*, 1990, 77: 123.
- [23] Küchle W, Dolg M, Stoll H, et al. Pseudopotentials of the Stuttgart/Dresden Group, revision August 11, 1998. <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopoten->

- tiale.
- [24] Martin J M L, Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the Stuttgart–Dresden–Bonn relativistic effective core potentials; the atoms Ga–Kr and In–Xe [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, 114: 3408.
- [25] Dunning T H Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 1007.
- [26] Kendall R A, Dunning J T H, Harrison R J. Electron affinities of the first–row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions [J]. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96: 6796.
- [27] Gonzalez C, Schlegel H B. An improved algorithm for reaction path following [J]. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 2154.
- [28] Gonzalez C, Schlegel H B. Reaction path following in mass–weighted internal coordinates [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 5523.
- [29] Werner H, Knowles P J, Knizia G, *et al.* MOLPRO, a package of *ab initio* programs, version 2010.1. UK: Car–diff University, 2010.
- [30] Frisch M J, Scuseria G E, Pople J A, *et al.* Gaussian 03, Revision D.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004.
- [31] Qu Z W, Kroes G J. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters  $(\text{TiO}_2)_n$  with  $n = 1 - 9$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 8998.
- [32] Cohen R D, Sherrill C D. The performance of density functional theory for equilibrium molecular properties of symmetry breaking molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, 114: 8257.
- [33] Sherrill C D, Lee M S, Head–Gordon M. On the performance of density functional theory for symmetry–breaking problems [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 302: 425.
- [34] Kim J B, Weichman M L, Neumark D M. Structural isomers of  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  and  $\text{Zr}_2\text{O}_4$  anions identified by slow photoelectron velocity–map imaging spectroscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 7159.
- [35] Zhai H J, Wang L S. Probing the electronic structure and band gap evolution of titanium oxide clusters  $(\text{TiO}_2)_n$  ( $n = 1 - 10$ ) using photoelectron spectroscopy [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 3022.
- [36] Reveles J U, Johnson G E, Khanna S N, *et al.* Reactivity trends in the oxidation of CO by anionic transition metal oxide clusters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 5438.
- [37] Zhao X G, Zhao Y X, He S G. Reactivity of atomic oxygen radical anions in metal oxide clusters [J]. *ChemPlusChem*, 2024, 89: e202400085.
- [38] Li Y K, Müller F, Schöllkopf W, *et al.* Gas–phase mechanism of  $\text{O} \cdot^-/\text{Ni}^{2+}$ –mediated methane conversion to formaldehyde [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 134: e202202297.
- [39] Zhao Y X, Wu X N, Wang Z C, *et al.* Hydrogen–atom abstraction from methane by stoichiometric early transition metal oxide cluster cations [J]. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 1736.
- [40] Brinkley D, Dietrich M, Engel T, *et al.* A modulated molecular beam study of the extent of  $\text{H}_2\text{O}$  dissociation on  $\text{TiO}_2(110)$  [J]. *Surf. Sci.*, 1998, 395: 292.
- [41] Allegretti F, O’Brien S, Polcik M, *et al.* Quantitative determination of the local structure of  $\text{H}_2\text{O}$  on  $\text{TiO}_2(110)$  using scanned–energy mode photoelectron diffraction [J]. *Surf. Sci.*, 2006, 600: 1487.
- [42] Henrich V E, Dresselhaus G, Zeiger H J. Chemisorbed phases of  $\text{O}_2$  on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SrTiO}_3$  [J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1978, 15: 534.
- [43] Zhang C, Lindan P J D. Multilayer water adsorption on rutile  $\text{TiO}_2(110)$ : a first–principles study [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118: 4620.
- [44] Zhang C, Lindan P J D. A density functional theory study of the coadsorption of water and oxygen on  $\text{TiO}_2(110)$  [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 3811.
- [45] Lindan P J D, Zhang C. Exothermic water dissociation on the rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surface [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 075439.
- [46] Ahdjoudj J, Minot C. Adsorption of  $\text{H}_2\text{O}$  on metal oxides: a periodic *ab–initio* investigation [J]. *Surf. Sci.*, 1998, 402–404: 104.
- [47] Ahdjoudj J, Markovits A, Minot C. Hartree–Fock periodic study of the chemisorption of small molecules on  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MgO}$  surfaces [J]. *Catal. Today*, 1999, 50: 541.
- [48] Fahmi A, Minot C. A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces [J]. *Surf. Sci.*, 1994, 304: 343.
- [49] Gonzalez–Elipe A R, Munuera G, Soria J. Photo–adsorption and photo–desorption of oxygen on highly hydroxylated  $\text{TiO}_2$  surfaces. Part 2—Study of radical intermediates by electron paramagnetic resonance [J]. *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. 1*, 1979, 75: 748.