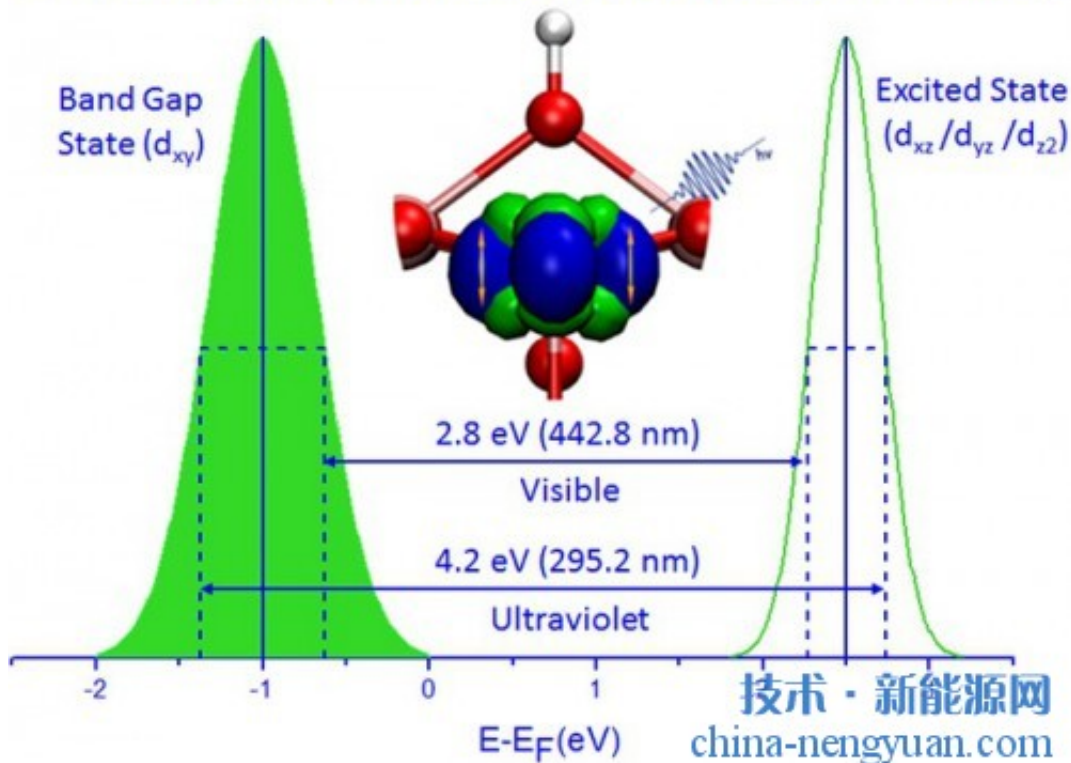


大连化物所揭示二氧化钛中Ti³⁺相关电子结构物理本质

Extended Photoabsorption via the Localized Excitation of Ti³⁺ in TiO₂



近日,中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室研究员杨学明、博士周传耀和博士生王志强等与北京计算科学研究中心研究员刘利民以及普林斯顿大学教授Annabella Selloni合作,结合双光子光电子能谱(two-photon photoemission spectroscopy; 2PPE)和理论计算,揭示了二氧化钛中Ti³⁺离子3d轨道由于John-Teller效应分裂成费米能级以下1eV的带隙态和费米能级以上2.5eV的激发态的物理本质。由于带隙态和激发态本身的宽度,通过Ti³⁺离子带隙态到激发态的跃迁(局域的d-d跃迁)将TiO₂的吸收光谱扩展到可见光区域,成功解释了Ti³⁺自掺杂导致的吸收光谱和可见光催化活性。相关研究成果以Localized Excitation of Ti³⁺ Ions in the Photoabsorption and Photocatalytic Activity of Reduced Rutile TiO₂为题在线发表在《美国化学会志》(DOI: 10.1021/jacs.5b04483)上。

作为光催化、太阳能转化等诸多研究领域的模型催化剂,二氧化钛容易被还原,形成Ti³⁺并伴随Ti 3d性质带隙态的出现。杨学明、周传耀和刘利民在前期的工作中已经确定了带隙态和Ti³⁺浓度的定量关系(J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 3839)。带隙态是TiO₂中d-d跃迁的基态电子态,与光吸收密切相关,如还原性TiO₂呈蓝色以及Ti³⁺自掺杂实现可见光催化。相比于对带隙态的透彻研究,对激发态的了解非常有限,其中一个重要的原因是实验测量的困难。

实验数据的缺乏又是导致激发态电子结构理论计算方法发展缓慢的一个重要因素。2PPE采用1+1泵浦-探测的方式,是研究激发态电子结构和超快电子动力学的有力实验方法。过去几年中,周传耀等采用该方法深入研究了醇类在TiO₂(110)表面的光催化解离(Chemical Science, 2010, 1, 575; Chemical Science, 2011, 2, 1980; Energy and Environmental Science, 2012, 5, 6833)。本工作中,周传耀和王志强等通过变波长2PPE发现TiO₂(110)费米能级以上 2.5 ± 0.2 eV处的电子激发态是一个与Ti³⁺相关的固有电子态,而不是之前报道的吸附质的空轨道(Science, 2005, 308, 1154; Science, 2006, 311, 1436)。刘利民和Annabella Selloni等应用基于杂化泛函(HSE06)的密度泛函理论计算证实了实验结果,并且明确了带隙态的dxy属性和激发态的dxz/dyz/dz²属性。

该成果一方面澄清了TiO₂(110)费米能级以上 2.5 ± 0.2 eV处电子激发态的物理本质,另一方面解释了Ti³⁺自掺杂对TiO₂吸收光谱的扩展进而实现可见光催化的原因,同时为研究金属氧化物的基态和激发态电子结构提供了一个范例。

该研究得到了国家自然科学基金委、科技部973计划和中科院重大突破择优支持等相关项目的资助。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/80461.html>