

# 掺 Fe 和 V 的金红石电子结构的第一性原理计算研究

吴婧 巫翔 朱峰 张倩 秦善 李艳 鲁安怀

(造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学地质学系, 北京 100871)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 对掺杂 Fe 和(或)V 的金红石型  $\text{TiO}_2$  的电子结构进行了计算。理论模拟的结果表明, 纯金红石的禁带宽度为 1.98 eV, Fe 掺杂金红石型  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 2.18 eV, 由 Fe3d 和 O2p 轨道杂化在禁带中间形成了两条杂质能级; V 掺杂金红石型  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度减小为 1.80 eV, 由 V3d 和 O2p 轨道杂化形成的杂质能级位于金红石的导带底, 引入了一个浅施主能级; Fe 和 V 共掺杂的金红石禁带中存在一个较宽的杂质能带, 禁带宽度减小为 1.73 eV。杂质能级的出现以及禁带宽度的减小使得 Fe 和 V 掺杂的金红石具有更好的可见光响应能力。同时, Fe 和 V 的类质同像替代使得金红石中  $\text{MO}_6$  八面体具有较大的畸变程度, 有助于表面缺陷的增加, 从而为光催化反应提供天然活性位。为进一步深入揭示含铁、钒等杂质的天然金红石的可见光催化机制提供了理论支持。

**关键词:** 第一性原理计算, 金红石, Fe 和 V 共掺杂, 光催化

中图分类号: P578.4<sup>+</sup>7; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2012)03-0441-06

## The electronic structures of Fe- and V-doped rutile $\text{TiO}_2$ from first-principles calculations

WU Jing, WU Xiang, ZHU Feng, ZHANG Qian, QIN Shan, LI Yan and LU An-huai

(Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution of MOE, Department of Geology, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** In this study, the electronic structures of Fe- and/or V-doped rutile  $\text{TiO}_2$  have been investigated using the first-principles calculations based on the density functional theory. Theoretical results show that the band gap of pure rutile is 1.98 eV. The top of the valence band is mainly formed by O2p and Ti3d states, in which O2p state plays a major role, while the conduction band is dominated by Ti3d state. In the calculations of doped models, a  $2 \times 2 \times 2$  super-cell structure ( $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ) is built based on the optimized geometric parameters of rutile. One Ti atom is replaced by a Fe or V atom with a doping amount of 6.25%. Fe and V are used to substitute the two nearest-neighbor Ti atoms parallel to the *c*-axis respectively so as to form the co-doped rutile with a doping quantity of 12.5%. The results show that Fe-doped rutile  $\text{TiO}_2$  has a band gap of 2.18 eV, and the hybridization of Fe3d and O2p orbital introduce two intermediate bands in the middle of the forbidden band. The band gap of V-doped rutile is reduced to 1.80 eV and the intermediate state right below the bottom of the conduction band is attributed to the hybridization of V3d and O2p orbital, which acts as a shallow donor level. Fe- and V-codoping reduces the band gap of rutile to 1.73 eV and introduces a wide intermediate band into the forbidden gap. The emergence of the intermediate state and the decrease of the band gap make Fe- and V-codoped rutile possess a better

收稿日期: 2011-10-30; 修订日期: 2012-01-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”资助项目(2007CB825602)

作者简介: 吴婧(1985-), 女, 汉族, 博士研究生, 从事矿物学研究, E-mail: wujing0730@126.com; 通讯作者: 秦善, 教授, 主要从事矿物学的教学和研究, E-mail: sqin@pku.edu.cn.

responding capability to visible light. Meanwhile, isomorphous substitution of Fe or V atoms for Ti causes significant distortion to  $\text{MO}_6$  octahedra, which could increase the concentration of surface defects, and thereby provide active sites for photocatalysis. These results supply theoretical aids to profound understanding of the photocatalytic mechanism of Fe- and V-bearing natural rutile under visible light.

**Key words:** first-principles calculation; rutile; Fe- and V-codoped; photocatalysis

$\text{TiO}_2$  作为光催化降解有机污染物的研究在近年来引起了国内外不同领域学者的关注(Hoffman *et al.*, 1995; Asahi *et al.*, 2001),但是由于  $\text{TiO}_2$  为宽禁带半导体,对于占太阳光能近 43% 的可见光利用率低,因此人们利用各种改性方法力图突破此限制。大量的实验研究表明,过渡金属离子掺杂可以有效地扩展  $\text{TiO}_2$  的光吸收范围至可见光区(Choi *et al.*, 1994; Deng *et al.*, 2009; Melghit *et al.*, 2009)然而由于不同学者所用的催化剂合成方法、实验条件和光学性质鉴定标准大有不同,在分析掺杂离子的作用时难以得到较为统一的结论。

目前,基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算已被广泛应用于计算  $\text{TiO}_2$  以及掺杂或含缺陷的  $\text{TiO}_2$  的电子结构和光学性质,并成功地从理论上解释了掺杂离子等对于能带结构的影响。陈琦丽等(2006)和 Umebayashi 等(2009)利用第一性原理能带计算方法和超晶胞模型计算了金红石型  $\text{TiO}_2$  掺杂过渡金属元素的电子结构,结果表明:Zn 掺杂对  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度影响不明显,V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 的掺杂都有可能使  $\text{TiO}_2$  吸收带出现红移现象或产生在可见光区的吸收。对 V 掺杂  $\text{TiO}_2$  的研究表明 V 的  $t_{2g}$  会在费米能级  $E_f$  附近产生局域化的能带,体系呈现出铁磁性(Du *et al.*, 2006; He *et al.*, 2007; Peng *et al.*, 2008)。

自然界产出的天然含钒、铁等杂质元素的金红石矿物也已被证实具有良好的可见光催化活性(鲁安怀, 2001, 2003; 李宁, 2003; 李巧荣等, 2003),研究者将其原因归结于金红石中蕴含的杂质元素和丰富的缺陷。本文采用第一性原理计算方法,分别计算掺 Fe、掺 V 以及 Fe、V 共掺杂的金红石型  $\text{TiO}_2$  的电子结构,旨在为深入探讨天然金红石的可见光催化性质形成机制提供理论依据。

## 1 晶体模型及计算方法

金红石型  $\text{TiO}_2$  为四方晶系,空间群为  $P4_2/mnm$ ,  $Z = 2$ 。单胞结构模型采用 Ballirano 和

Caminiti(2001)的实验结果构建,金红石的 Ti 原子占据 2a 位置(0, 0, 0),O 原子占据 4f 位置(0, 0, 0.3049)。根据体系结合能最小化原理,对此模型进行了结构优化,优化后的 O 原子坐标为(0, 0, 0.3034),晶胞参数也与实验值符合得很好(表 1),表明采用的计算方法是可靠的。掺杂计算时,以优化后的金红石几何参数为基础构建  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞结构( $\text{Ti}_{16}\text{O}_{32}$ ),将其中一个 Ti 替换成为 Fe 或 V(图 1a),掺杂量为 6.25%。Fe 和 V 共掺杂时,分别取代平行于 c 轴的最近邻的两个 Ti 原子(图 1b),体系的掺杂量为 12.5%。计算工作利用基于密度泛函理论框架下的 Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)软件完成。交换关联势采用广义梯度近似(GGA),采用 PAW-PBE 赝势描述价电子和离子实的作用,平面波展开的截断能为 500 eV。用 Monkhorst-pack 法对于布里渊区(Brillouin zone)积分,选取倒格子空间网格为  $2 \times 2 \times 2$ 。自洽循环的能量收敛精度为  $10^{-4}$  eV,作用在每个原子上的力收敛精度  $< 0.01$  eV/Å。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金红石电子结构特征

计算所得的纯金红石禁带宽度为 1.98 eV。小于金红石型  $\text{TiO}_2$  的实验值 3.0 eV。计算值偏低主要是由于 DFT 计算对电子之间交换关联作用处理的理论误差引起的(Godby *et al.*, 1986)。由计算得到的电子态密度图(图 2a)可以看出,价带顶由  $\text{O}2p$  和  $\text{Ti}3d$  态组成,其中  $\text{O}2p$  态起主要作用,导带底主要来源于  $\text{Ti}3d$  以及少量的  $\text{O}2p$  态。根据晶体场理论, $\text{Ti}^{4+}$  位于  $\text{TiO}_6$  八面体中, $\text{Ti}3d$  轨道分裂为  $t_{2g}$  和

表 1 金红石型  $\text{TiO}_2$  晶胞参数的计算值与实验值  
Table 1 Calculated lattice constants of rutile  $\text{TiO}_2$ , compared with the experimental results

	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$
计算值	4.600	2.947	62.36
实验值(Ballirano and Caminiti, 2001)	4.593	2.961	62.46

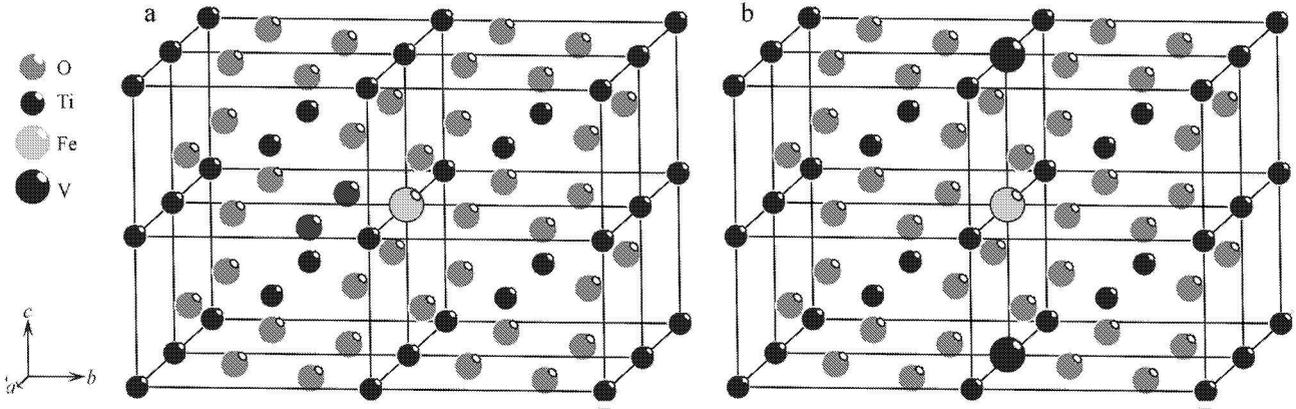


图 1 金红石型 TiO<sub>2</sub> 超晶胞结构图

Fig. 1 Structure of rutile TiO<sub>2</sub> super cell

a—Fe 或 V 掺杂金红石; b—Fe 和 V 共掺杂金红石  
a—Fe- or V-doped rutile; b—Fe- and V-codoped rutile

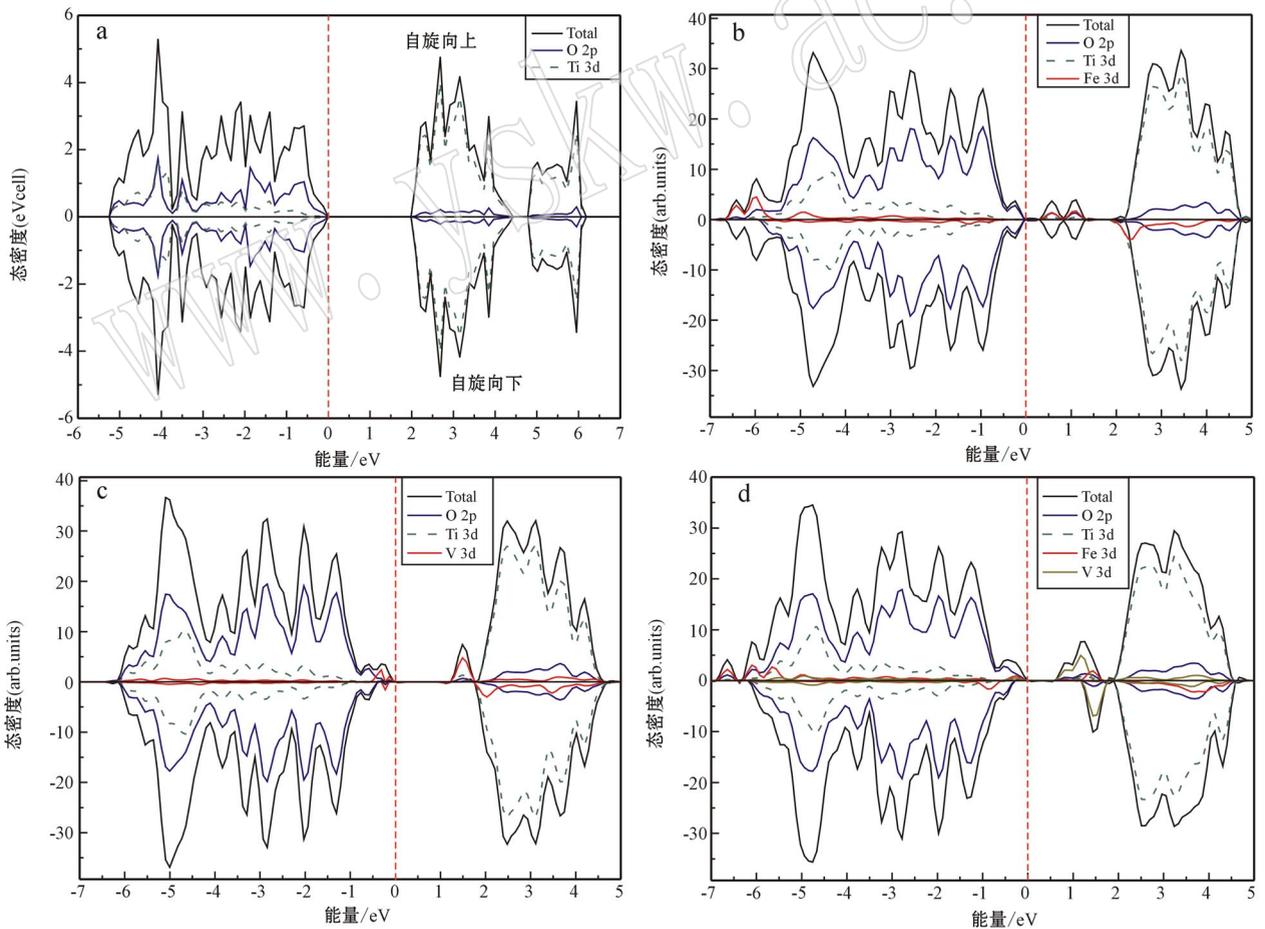


图 2 不同计算模型的电子态密度图(竖直虚线表示费米能级  $E_f=0$  eV)

Fig. 2 Total and projected density of states for various models(the vertical dash line indicates the Fermi energy  $E_f=0$  eV)

a—纯金红石型 TiO<sub>2</sub>; b—掺 Fe 的 TiO<sub>2</sub>(Ti<sub>15</sub>FeO<sub>32</sub>); c—掺 V 的 TiO<sub>2</sub>(Ti<sub>15</sub>VO<sub>32</sub>);  
d—Fe 和 V 共掺杂的 TiO<sub>2</sub>(Ti<sub>14</sub>FeVO<sub>32</sub>)

a—pure rutile TiO<sub>2</sub>; b—Fe-doped TiO<sub>2</sub>(Ti<sub>15</sub>FeO<sub>32</sub>); c—V-doped TiO<sub>2</sub>(Ti<sub>15</sub>VO<sub>32</sub>); d—Fe- and V-codoped TiO<sub>2</sub>(Ti<sub>14</sub>FeVO<sub>32</sub>)

$e_g$  态,因此导带也分裂为两个部分,上导带主要由  $O2p$  和  $Ti e_g$  态组成,下导带则由  $O2p$  和  $Ti t_{2g}$  态构成。

## 2.2 掺杂金红石的电子结构特征

在金红石中掺入 Fe 或 V 之后,考虑到过渡金属元素 3d 电子之间的强关联作用,在计算中引入 Hubbard 参数  $U$ 。采用 DFT+ $U$  计算方法已被证实可以部分改善  $TiO_2$  的禁带宽度计算值,可以使得杂质引起的中间能级降至更深处并使其更加局域化 (Shao, 2009)。本文对 Ti、Fe、V 分别设置  $U$  值(描述库仑相互作用)为 5、6 和 3.4 eV,  $J$  值(描述交换能)为 0.95、0.95 和 0.68 eV。

从图 2b 中可以看出,掺杂了 Fe 之后的金红石型  $TiO_2$  禁带宽度略有增加,为 2.18 eV。价带仍是由  $O2p$  和  $Ti3d$  态组成,导带仍为  $Ti3d$  态,  $Fe3d$  态的贡献极小。而在禁带中间出现了两条相邻的能带,带宽分别为 0.54 eV 和 0.51 eV,主要由  $Fe3d$  与  $O2p$  轨道杂化构成。当掺铁金红石受一定能量激发后,这两条杂质能带可以作为产生的光生电子由价带向导带跃迁的“跳板”。此外,杂质能级位于价带顶上方 0.3 eV 处,距离导带顶 0.82 eV,有利于半导体在更低的能量作用下被激发,极大地拓展了可利用光源的范围,由此可以解释掺 Fe 金红石具有的良好可见光响应能力。

当 V 替代 Ti 之后,金红石型  $TiO_2$  的整体禁带宽度略有减小,为 1.80 eV。由电子态密度图(图 2c)可以看到价带和导带的构成依旧没有太大的变化,但在距离价带顶 1.22 eV 处出现了由  $V3d$  与  $O2p$  轨道杂化构成的杂质能带,带宽为 0.58 eV,这条杂质能级相当于在禁带中引入了一个浅的施主能级,增大了体系中的载流子浓度。

在自然界中产出的天然金红石中,往往存在不止一种过渡金属杂质离子,对其晶体结构及相关性质产生重要的影响。本文对 Fe 和 V 双掺杂的金红石型  $TiO_2$  超级晶胞的电子态密度进行了计算。前人的研究表明,在  $TiO_2$  中有两种不同元素共掺杂时,只有杂质离子分别取代平行于  $c$  轴的最近邻的两个 Ti 原子时体系才具有最小能量 (Murugan *et al.*, 2006; Long and English, 2010; Han and Shao, 2011)。我们的测试计算亦证实了 Fe 和 V 的共掺杂也遵循此规律。由计算得到的态密度如图 2d 所示,共掺杂的金红石在禁带中 0.58 eV 处出现了一个较宽的能带,从分波态密度图上可以清楚地看到它主

要是由两种杂质离子共同引起的杂质能带,包括  $V3d$  与  $O2p$ 、 $Fe3d$  与  $O2p$  以及少部分  $O2p$  与  $Ti3d$  轨道杂化的作用。整体的禁带宽度进一步减小至 1.73 eV。缩短的禁带宽度和杂质能级的存在是致使含钒铁杂质金红石具有良好可见光响应能力的重要原因。

我们同样计算了不同掺杂条件下金红石的磁矩。在纯金红石中总磁矩为 0,反映到态密度图上即上下自旋态密度完全对称,即纯金红石不具有任何磁性。在掺铁的金红石中总磁矩为 2.015  $\mu_B$ ,掺钒金红石的总磁矩为 1.008  $\mu_B$ ,同时含有铁和钒的金红石总磁矩为 3.008  $\mu_B$ 。过渡金属离子掺杂  $TiO_2$  在室温下的铁磁性已被多次报道过 (Murugan *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2006),掺杂元素 3d 电子的自旋极化是磁性的主要来源。

## 2.3 掺杂金红石的局域结构特征

由于掺杂离子与钛离子半径上存在差异,当  $Ti^{4+}$  被 Fe 或 V 替代后,金红石将出现结构畸变,最直观的表现是  $MO_6$  ( $M = Ti, Fe, V$ ) 八面体的畸变程度。Robinson 等 (1971) 最先提出使用键角变化值 (angle variation,  $\sigma^2$ ) 以及二次伸长率 (quadratic elongation,  $\lambda$ ) 表示多面体的畸变程度,并被证明是评价多面体特征和化学替代关系的有效方法 (Ertl *et al.*, 2002)。Baur (1974) 首次提出了适用于四面体的键长畸变指数 (bond length distortion index,  $D$ ), 其后 Wildner (1992) 将其应用于八面体。根据以上 3 种畸变参数的公式,对不同计算模型下的  $MO_6$  八面体进行了计算,结果列于表 2 中。

$$\sigma^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\Phi_i - 90) ^2 \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left( \frac{l_i}{l_0} \right)^2 \quad (2)$$

$$D = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}} \quad (3)$$

式中,  $\Phi_i$  为第  $i$  个 O—M—O 键角值,  $l_i$  为第  $i$  个配位的 O 到中心原子 M 的键长,  $l_0$  为相同体积的正八面体中心原子至顶点的距离,  $l_{av}$  为八面体的平均键长。

当 Fe 替代了中心原子 Ti 时,形成的八面体具有较大的畸变程度,而 V 替代 Ti 时引起的八面体畸变要稍小些,其中一类  $TiO_6$  八面体具有最小的键长畸变指数。V 和 Fe 共同存在时,沿  $c$  轴共棱链接的  $FeO_6$  八面体和  $VO_6$  八面体具有极为接近的畸变程

度,周围的 TiO<sub>6</sub> 八面体键角变化最接近纯金红石型 TiO<sub>2</sub>。在掺杂的体系中, TiO<sub>6</sub> 八面体都发生了一定程度的体积膨胀, Fe 和 V 共掺杂时 TiO<sub>6</sub> 八面体的体积膨胀程度最大。天然金红石中存在 V、Fe 等类质同像替代元素,使得金红石具有较大的结构畸变,从而增加表面缺陷,可以为光催化反应提供天然的活性位。

表 2 不同计算模型中 MO<sub>6</sub> 八面体畸变程度

Table 2 Extent of distortion in MO<sub>6</sub> octahedra of various models

	MO <sub>6</sub>	八面体体积/Å <sup>3</sup>	平均键长/Å	$\sigma^2/\text{deg}^2$	$\lambda$	D
TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>6</sub>	9.919 0	1.958 7	23.741 6	1.006 7	0.005 24
Ti <sub>15</sub> FeO <sub>32</sub>	[TiO <sub>6</sub> ] I	9.965 3	1.964 5	34.078 2	1.009 6	0.002 35
	[TiO <sub>6</sub> ] II	10.002 5	1.966 1	30.685 5	1.008 8	0.007 46
	FeO <sub>6</sub>	9.404 1	1.928 6	39.170 8	1.011 6	0.015 73
Ti <sub>15</sub> VO <sub>32</sub>	[TiO <sub>6</sub> ] I	9.952 8	1.963 4	32.932 6	1.009 3	0.000 12
	[TiO <sub>6</sub> ] II	9.974 6	1.964 3	30.925 5	1.008 8	0.005 86
	VO <sub>6</sub>	9.594 5	1.940 2	34.630 2	1.010 2	0.013 34
Ti <sub>14</sub> FeVO <sub>32</sub>	[TiO <sub>6</sub> ] I	10.012 9	1.964 9	23.338 2	1.007 0	0.012 85
	[TiO <sub>6</sub> ] II	10.044 9	1.965 6	18.852 7	1.005 4	0.006 98
	FeO <sub>6</sub>	9.364 5	1.924 7	35.657 6	1.010 1	0.004 63
	VO <sub>6</sub>	9.385 1	1.926 1	35.657 6	1.010 1	0.005 61

[TiO<sub>6</sub>] I 和 [TiO<sub>6</sub>] II 八面体主要是为区别具有不同畸变程度的 TiO<sub>6</sub> 八面体,位置如图 3 所示。

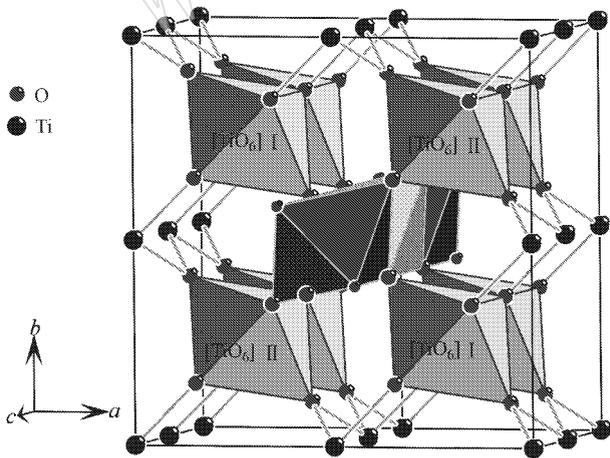


图 3 掺杂金红石超胞中的八面体

Fig. 3 Octahedra in doped rutile super cell

### 3 总结

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方

法,对掺杂 Fe 或 V 的金红石型 TiO<sub>2</sub> 的电子结构进行了计算。计算结果表明:

(1) 纯金红石的禁带宽度为 1.98 eV。Fe 掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度为 2.18 eV,由 Fe3d 和 O2p 轨道杂化在禁带中间形成了两条杂质能级,使得金红石对光的吸收产生红移。

(2) V 掺杂金红石型 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度减小为 1.80 eV,由 V3d 和 O2p 轨道杂化形成的杂质能级位于金红石的导带底,引入了一个浅施主能级,有助于增大体系中的载流子浓度。

(3) Fe 和 V 共掺杂的金红石禁带中存在一个较宽的杂质能带,禁带宽度减小为 1.73 eV,使得钒铁共掺杂的金红石具有良好的可见光响应能力。

(4) 纯金红石不具备任何磁性,掺杂的过渡金属元素 3d 电子的自旋极化导致掺杂金红石具有一定的室温铁磁性。

(5) Fe 和 V 的类质同像替代使得金红石中 MO<sub>6</sub> 八面体具有较大的畸变程度,结构畸变有助于增加表面缺陷,从而为光催化反应提供天然活性位。

### References

Asahi H, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* 2001. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 293 : 269 ~ 271.

Ballirano P and Caminiti R. 2001. Rietveld refinements on laboratory energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) data[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 34 : 757 ~ 762.

Baur W H. 1974. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group[J]. *Acta Crystallographica B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30 : 1 195 ~ 1 215.

Chen J, Rulis P, Ouyang L Z, *et al.* 2006. Vacancy-enhanced ferromagnetism in Fe-doped rutile TiO<sub>2</sub>[J]. *Physical Review B*, 74 : 235 207.

Chen Qili and Tang Chaoqun. 2006. Ab initio band calculations of transition metals doped rutile TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 24( 4 ) : 514 ~ 516 ( in Chinese with English abstract ).

Choi W Y, Termin A and Hoffmann M R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 98( 61 ): 13 669 ~ 13 679.

Deng L X, Wang S R, Liu D Y, *et al.* 2009. Synthesis, characterization of Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes with high photocatalytic activity [J]. *Catalysis Letters*, 129 : 513 ~ 518.

Du X S, Li Q X, Su H B, *et al.* 2006. Electronic and magnetic proper-

- ties of V-doped anatase TiO<sub>2</sub> from first principles [ J ]. *Physical Review B*, 74( 23 ): 233 201.
- Ertl A, Hughes J M, Pertlik F, *et al.* 2002. Polyhedron distortions in tourmaline [ J ]. *The Canadian Mineralogist*, 40 : 153~162.
- Godby R W, Schlüter M and Sham L J. 1986. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron [ J ]. *Physical Review Letters*, 56( 22 ): 2 415~2 418.
- Han X P and Shao G S. 2011. Electronic properties of rutile TiO<sub>2</sub> with nonmetal dopants from first principles [ J ]. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 : 8 274~8 282.
- He K H, Zheng G, Chen G, *et al.* 2007. Effects of single oxygen vacancy on electronic structure and ferromagnetism for V-doped TiO<sub>2</sub> [ J ]. *Solid State Communications*, 144 : 54~57.
- Hoffmann M R, Martin S T, Choi W Y, *et al.* 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [ J ]. *Chemical Reviews*, 95( 1 ): 69~96.
- Li Ning. 2003. Minerals Characteristics and Photocatalytic Studies of the Natural Vanadiferous Rutile [ D ]. Master 's Thesis of Peking University ( in Chinese ).
- Li Qiaorong, Lu Anhuai, Li Ning, *et al.* 2003. An experimental study on photocatalytic degradation of halohydrocarbons by natural vanadiferous rutile [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22( 4 ): 345~348 ( in Chinese with English abstract ).
- Long R and English J N. 2010. Synergistic effects on band gap-narrowing in titania by codoping from first-principles calculations [ J ]. *Chemistry of Materials*, 22 : 1 616~1 623.
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials : natural self-purification of inorganic [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20( 4 ): 371~381 ( in Chinese with English abstract ).
- Lu Anhuai. 2003. Mineralogical photocatalysis in natural self-purification of inorganic minerals [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22( 4 ): 323~331 ( in Chinese with English abstract ).
- Melghit K, Al-Shukeili O S and Ai-Amri I. 2009. Effect of M-doping ( M = Fe, V ) on the photocatalytic activity of nanorod rutile TiO<sub>2</sub> for Congo red degradation under the sunlight [ J ]. *Ceramics International*, 35 : 433~439.
- Murugan P, Belosludov R V, Mizuseki H, *et al.* 2006. Electronic and magnetic properties of double-impurities-doped TiO<sub>2</sub>( rutile ): first-principles calculations [ J ]. *Journal of Applied Physics*, 99 : 08M105.
- Peng H W, Li J B, Li S S, *et al.* 2008. First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO<sub>2</sub> [ J ]. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20 : 125 207.
- Robinson K, Gibbs G V and Ribbe P H. 1971. Quadratic elongation : a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra [ J ]. *Science*, 172 : 567~570.
- Shao G S. 2009. Red shift in manganese- and iron-doped TiO<sub>2</sub> : A DFT + U analysis [ J ]. *Journal of Physical Chemistry C*, 113 : 6 800~6 808.
- Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, *et al.* 2009. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO<sub>2</sub> based on band calculations [ J ]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63 : 1 909~1 920.
- Wildner M. 1992. On the geometry of C<sub>2</sub>( II )O<sub>6</sub> polyhedra in inorganic compounds [ J ]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 202( 1~2 ): 51~70.

## 附中文参考文献

- 陈琦丽, 唐超群. 2006. 过渡金属掺杂金红石相 TiO<sub>2</sub> 能带结构的第一性原理计算 [ J ]. *材料科学与工程学报*, 24( 4 ): 514~516.
- 李 宁. 2003. 天然含钒金红石矿物学特征及光催化活性研究 [ D ]. 北京大学硕士学位论文.
- 李巧荣, 鲁安怀, 李 宁, 等. 2003. 天然含钒金红石降解卤代烃实验研究 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 22( 4 ): 345~348.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 20( 4 ): 371~381.
- 鲁安怀. 2003. 无机界矿物天然自净化功能之矿物光催化作用 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 22( 4 ): 323~331.