

Three-phase Junction for Modulating Electron-Hole Migration in Anatase/Rutile Photocatalysts

Wei-Na Zhao, Sheng-Cai Zhu, Ye-Fei Li, Zhi-Pan Liu*

Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Material, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Key Laboratory of Computational Physical Science (Ministry of Education), Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

*email: zpliu@fudan.edu.cn

Structure of pure phases

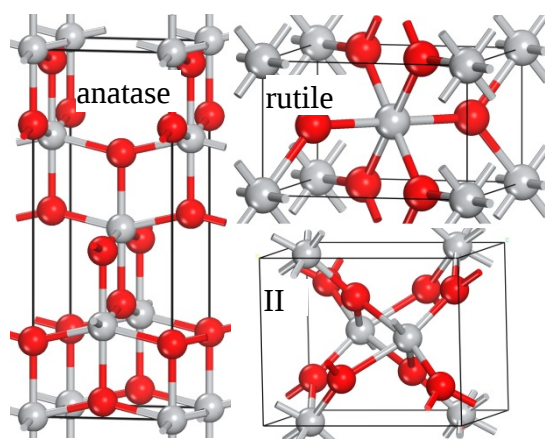


Figure S1 DFT optimized bulk structure for anatase, rutile and TiO₂-II. Ti: Grey; O: Red.

Table S1. Other models for anatase-rutile phase junction and the computed strain energy. The phase junction is constructed by joining two phases (P1 and P2) according to the OR.

OR	P1		P2		S
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	
Direct Model					
I	9.68	3.81	4.65	2.97	5.98
II	6.57	2.97	5.54	3.81	2.36
III	5.54	3.81	4.65	2.97	3.07
IV	7.21	7.21	7.62	7.62	2.30
Indirect Model					
V	5.38	5.54	4.60	4.95	2.63
VI	7.24	6.76	5.38	5.54	3.30

* The OR include a pair of parallel crystallography planes $(hkl)_{P1} // (hkl)_{P2}$ that attach with each other (with lattice parameter *a* and *b*) and a pair of parallel directions $[uvw]_{P1} // [uvw]_{P2}$. Here OR are follows. **I**: $(100)_A // (100)_R$, $[001]_A // [001]_R$; **II**: $(110)_R // (101)_A$, $[1-10]_R // [010]_A$; **III**: $(101)_A // (100)_R$, $[010]_A // [001]_R$; **IV**: $(101)_R // (001)_A$, $[11-1]_R // [100]_A$; **V**: $(112)_A // (010)_{II}$, $[1-10]_A // [001]_{II}$; **VI**: $(111)_{II} // (112)_A$, $[1-10]_{II} // [1-10]_A$.

The DFT optimized coordinates of structures

(1) anatase (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE
PBC      3.8076      3.8076      9.6754      90.0000      90.0000      90.0000 (P1)
Ti1      0.000000000      0.000000000      0.000000000 XXXX 1      xx      Ti      0.000
Ti2      1.903778919      1.903778919      4.837690490 XXXX 1      xx      Ti      0.000
Ti3      0.000000000      1.903778919      2.418845245 XXXX 1      xx      Ti      0.000
Ti4      1.903778919      0.000000000      7.256535735 XXXX 1      xx      Ti      0.000
O1       0.000000000      0.000000000      2.005760906 XXXX 1      xx      O       0.000
O2       1.903778919      1.903778919      6.843451396 XXXX 1      xx      O       0.000
O3       0.000000000      1.903778919      4.424606151 XXXX 1      xx      O       0.000
O4       1.903778919      0.000000000      9.262296642 XXXX 1      xx      O       0.000
O5       1.903778919      0.000000000      5.250774829 XXXX 1      xx      O       0.000
O6       0.000000000      1.903778919      0.413084339 XXXX 1      xx      O       0.000
O7       1.903778919      1.903778919      2.831929584 XXXX 1      xx      O       0.000
O8       0.000000000      0.000000000      7.669620074 XXXX 1      xx      O       0.000
end
end

```

(2) rutile (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE

```

```

PBC      4.6474    4.6474    2.9667    90.0000    90.0000    90.0000 (P1)
Ti1      0.000000000    0.000000000    0.000000000 XXXX 1      xx      Ti  0.000
Ti2      2.323719461    2.323719461    1.483358865 XXXX 1      xx      Ti  0.000
O1       1.418163368    1.418163368    0.000000000 XXXX 1      xx      O   0.000
O2       3.229275553    3.229275553    0.000000000 XXXX 1      xx      O   0.000
O3       0.905556093    3.741882829    1.483358865 XXXX 1      xx      O   0.000
O4       3.741882829    0.905556093    1.483358865 XXXX 1      xx      O   0.000
end
end

```

(3) TiO₂-II (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE
PBC      4.5898    5.5988    4.9341    90.0000    90.0000    90.0000 (P1)
O        1.049250686    4.925464587    2.865924622 CORE 1      O      O   0.000
O        1.245658168    3.472799963    0.398898403 CORE 2      O      O   0.000
O        3.540567086    4.925464595    4.535154034 CORE 3      O      O   0.000
O        3.344159601    3.472799970    2.068127815 CORE 4      O      O   0.000
O        3.540567109    0.673378458    2.068127815 CORE 5      O      O   0.000
O        3.344159627    2.126043083    4.535154034 CORE 6      O      O   0.000
O        1.049250708    0.673378451    0.398898403 CORE 7      O      O   0.000
O        1.245658194    2.126043075    2.865924622 CORE 8      O      O   0.000
Ti       -0.000000033    4.600978034    1.233513109 CORE 9      Ti      Ti  0.000
Ti       2.294908896    3.797286524    3.700539328 CORE 10     Ti      Ti  0.000
Ti       0.000000012    0.997865012    3.700539328 CORE 11     Ti      Ti  0.000
Ti       2.294908899    1.801556522    1.233513109 CORE 12     Ti      Ti  0.000
end
end

```

(4) 3R/4II structure (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE
PBC      4.6088    5.5723    17.4876    92.4848    90.0057    90.0170 (P1)
O        2.509544583    0.519353315    5.297063301 CORE 1      O      O   0.000
O        2.427688756    0.356233038    10.303376121 CORE 2     O      O   0.000
O        2.399604422    3.607340951    15.348495654 CORE 3     O      O   0.000
O        2.714973017    4.548712281    7.755295104 CORE 4     O      O   0.000
O        2.378766871    1.946181354    12.841945021 CORE 5     O      O   0.000
O        0.411616451    0.491349540    6.977490356 CORE 6     O      O   0.000
O        0.101776086    0.652973282    11.902743336 CORE 7     O      O   0.000
O        0.126787126    3.903639574    16.948157953 CORE 8     O      O   0.000
O        0.182892787    4.561724402    9.411720910 CORE 9     O      O   0.000
O        0.083737925    2.298671893    14.411250546 CORE 10    O      O   0.000
O        0.449079875    1.774160572    9.426680451 CORE 11    O      O   0.000
O        0.538205709    -0.485814933    14.419435367 CORE 12    O      O   0.000
O        0.231147875    3.277695901    6.964214132 CORE 13    O      O   0.000
O        0.536326084    3.438398397    11.888688446 CORE 14    O      O   0.000
O        0.507341349    1.117534532    16.961410991 CORE 15    O      O   0.000
O        2.531203986    1.760882196    7.766654292 CORE 16    O      O   0.000
O        2.847329997    4.731170803    12.827719137 CORE 17    O      O   0.000
O        2.729500758    3.303815019    5.285710344 CORE 18    O      O   0.000
O        2.813923500    3.141474821    10.287457905 CORE 19    O      O   0.000
O        2.836691401    0.818421417    15.361453867 CORE 20    O      O   0.000
O        2.480906443    0.474925822    0.356752941 CORE 21    O      O   0.000
O        2.725928719    4.639524563    2.809648554 CORE 22    O      O   0.000
O        0.414709485    0.544472191    2.018169219 CORE 23    O      O   0.000
O        0.212897414    4.627319151    4.493068269 CORE 24    O      O   0.000
O        0.423421281    1.840935883    4.504915935 CORE 25    O      O   0.000
O        0.233917466    3.328326929    2.006579167 CORE 26    O      O   0.000
O        2.524317069    1.852058986    2.826694978 CORE 27    O      O   0.000
O        2.757210036    3.259761858    0.349170029 CORE 28    O      O   0.000
Ti       1.462261823    0.099112626    8.595219260 CORE 29     Ti      Ti  0.000
Ti       1.447743524    3.434536936    13.634493225 CORE 30     Ti      Ti  0.000
Ti       3.757780258    4.950279970    6.128555174 CORE 31     Ti      Ti  0.000
Ti       3.778733723    4.586809531    11.097483653 CORE 32     Ti      Ti  0.000
Ti       3.772145466    2.287345123    16.156445930 CORE 33     Ti      Ti  0.000
Ti       1.483952689    2.160546417    6.135419977 CORE 34     Ti      Ti  0.000
Ti       1.461977190    1.807519098    11.110933132 CORE 35     Ti      Ti  0.000

```

Ti	1.465252847	-0.488026298	16.155726752 CORE 36	Ti	Ti	0.000
Ti	3.790702509	2.880835598	8.584757576 CORE 37	Ti	Ti	0.000
Ti	3.775002519	0.644658454	13.620204978 CORE 38	Ti	Ti	0.000
Ti	1.467778086	0.194035038	3.654191885 CORE 39	Ti	Ti	0.000
Ti	3.772298045	4.960076579	1.167437056 CORE 40	Ti	Ti	0.000
Ti	1.471761753	2.169801439	1.184107207 CORE 41	Ti	Ti	0.000
Ti	3.782714803	2.979976628	3.649400675 CORE 42	Ti	Ti	0.000
end						
end						

(5) 4A/4II structure (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File
!DATE
PBC 5.5407 5.1349 18.7819 91.0589 89.9726 90.0112 (P1)
O 0.072282787 1.208198219 5.883657967 CORE 1 O O 0.000
O 2.717858032 2.349735345 8.247617278 CORE 2 O O 0.000
O 1.333234497 3.196694112 10.539569351 CORE 3 O O 0.000
O 2.759977514 2.350543475 12.797880720 CORE 4 O O 0.000
O 5.511892937 0.595759304 15.052012177 CORE 5 O O 0.000
O 2.852737295 2.432943224 17.360396374 CORE 6 O O 0.000
O 1.364947664 4.945629325 8.489721112 CORE 7 O O 0.000
O 4.117392432 -0.219238845 12.793269582 CORE 8 O O 0.000
O 1.363357149 3.163048302 15.050695493 CORE 9 O O 0.000
O 4.033542327 -0.133864093 17.358275031 CORE 10 O O 0.000
O 1.272286871 3.774969667 5.876985996 CORE 11 O O 0.000
O 4.157431757 4.914300376 8.246715054 CORE 12 O O 0.000
O 4.105351770 3.182228046 10.744906106 CORE 13 O O 0.000
O 1.343817316 -0.225703576 13.002469427 CORE 14 O O 0.000
O 4.154910901 3.199257320 15.292009966 CORE 15 O O 0.000
O 1.293927120 1.966723648 3.792695901 CORE 16 O O 0.000
O 4.025871903 3.122719846 6.184287508 CORE 17 O O 0.000
O 5.508699730 2.378011276 8.494147257 CORE 18 O O 0.000
O 2.858882936 0.558747561 6.186592864 CORE 19 O O 0.000
O 5.541268206 0.629264296 10.544868381 CORE 20 O O 0.000
O 2.769607227 0.616744921 10.746517227 CORE 21 O O 0.000
O 5.528439165 2.342697084 13.005523253 CORE 22 O O 0.000
O 0.045414077 4.534983354 3.792547751 CORE 23 O O 0.000
O 2.720672401 0.632808868 15.293340514 CORE 24 O O 0.000
O 2.811449485 0.017366747 3.409882559 CORE 25 O O 0.000
O 4.075224074 2.582268203 3.405396767 CORE 26 O O 0.000
O 4.062752497 0.789345597 1.350845179 CORE 27 O O 0.000
O 2.802986756 3.353107954 1.355594489 CORE 28 O O 0.000
O 0.036727348 3.966357314 0.981847143 CORE 29 O O 0.000
O 1.287674448 1.396791292 0.981090935 CORE 30 O O 0.000
O 1.270421366 4.357262983 17.657903894 CORE 31 O O 0.000
O 0.072117184 1.793585375 17.662138779 CORE 32 O O 0.000
Ti 5.317627515 2.880169871 4.828979882 CORE 33 Ti Ti 0.000
Ti 2.528508538 4.031593061 7.265932138 CORE 34 Ti Ti 0.000
Ti 5.273951058 4.008438538 9.519072135 CORE 35 Ti Ti 0.000
Ti 2.492251035 4.037426049 11.780943228 CORE 36 Ti Ti 0.000
Ti 1.583350465 1.515405199 14.033837990 CORE 37 Ti Ti 0.000
Ti 2.528004215 4.085018917 16.282965562 CORE 38 Ti Ti 0.000
Ti 1.565224671 0.315420629 4.832699585 CORE 39 Ti Ti 0.000
Ti 4.349639176 1.465466925 7.256627001 CORE 40 Ti Ti 0.000
Ti 1.596179991 1.444347222 9.525357759 CORE 41 Ti Ti 0.000
Ti 4.387881644 1.471188936 11.780215301 CORE 42 Ti Ti 0.000
Ti 5.287616733 4.085030335 14.033096259 CORE 43 Ti Ti 0.000
Ti 4.352112320 1.514332071 16.300619073 CORE 44 Ti Ti 0.000
Ti 2.552677837 1.688601848 2.382814010 CORE 45 Ti Ti 0.000
Ti 4.315797494 4.252818978 2.397128810 CORE 46 Ti Ti 0.000
Ti 5.320190337 0.132520488 18.737317258 CORE 47 Ti Ti 0.000
Ti 1.560669882 2.704372315 18.724845883 CORE 48 Ti Ti 0.000
end
end

```

(6) 8A/3R structure (car format file)

```

!BIOSYM archive 3
PBC=ON
CAR File

```

!DATE								
PBC	5.2288	5.5971	26.9288	91.8170	90.1065	90.5239 (P1)		
O	0.756979989		0.020705992	19.933186489	CORE 1	O	O	0.000
O	0.718436077		3.085197728	15.087155226	CORE 2	O	O	0.000
O	3.342677083		4.366242580	17.518855271	CORE 3	O	O	0.000
O	3.342272261		1.221407786	22.392266903	CORE 4	O	O	0.000
O	0.614756974		2.265805253	24.712951390	CORE 5	O	O	0.000
O	4.793804924		2.823195072	19.946647081	CORE 6	O	O	0.000
O	2.165471090		4.033928259	22.406381774	CORE 7	O	O	0.000
O	4.762459597		0.294075719	15.116822167	CORE 8	O	O	0.000
O	2.166424430		1.579271876	17.537328738	CORE 9	O	O	0.000
O	4.980749806		-0.520439308	24.691448095	CORE 10	O	O	0.000
O	2.181064939		3.683410088	19.565663380	CORE 11	O	O	0.000
O	4.817738188		-0.688121990	21.950195909	CORE 12	O	O	0.000
O	2.391764295		0.583654740	24.551084275	CORE 13	O	O	0.000
O	4.823323310		1.560891868	26.747371847	CORE 14	O	O	0.000
O	4.777127687		2.397704726	17.133817292	CORE 15	O	O	0.000
O	3.363787076		0.871716022	19.550197630	CORE 16	O	O	0.000
O	0.734850413		2.102669390	21.957423726	CORE 17	O	O	0.000
O	3.183060350		3.372739459	24.497616065	CORE 18	O	O	0.000
O	0.779958751		-0.409860249	17.111607087	CORE 19	O	O	0.000
O	0.602857743		4.380708934	26.779287628	CORE 20	O	O	0.000
O	3.417114981		4.269878344	0.461060766	CORE 21	O	O	0.000
O	4.981105425		1.082142258	2.222913724	CORE 22	O	O	0.000
O	0.335289729		3.879492526	2.220430914	CORE 23	O	O	0.000
O	2.100057418		1.512606474	0.589269473	CORE 24	O	O	0.000
O	3.349383779		1.814464500	12.719358933	CORE 25	O	O	0.000
O	2.025932615		4.620646338	12.738179411	CORE 26	O	O	0.000
O	2.140120720		1.107676866	14.720082186	CORE 27	O	O	0.000
O	3.335361040		3.896348725	14.690549419	CORE 28	O	O	0.000
O	0.467144198		0.437794862	10.110085598	CORE 29	O	O	0.000
O	3.050622472		5.047969005	7.911808728	CORE 30	O	O	0.000
O	4.809712917		3.255044511	10.150044490	CORE 31	O	O	0.000
O	2.171691259		2.260058097	7.929550303	CORE 32	O	O	0.000
O	2.182557796		4.293464794	10.010230938	CORE 33	O	O	0.000
O	4.705092352		-0.189065250	12.256977821	CORE 34	O	O	0.000
O	3.099585276		1.486028908	9.994084328	CORE 35	O	O	0.000
O	0.708043501		2.591508336	12.218893043	CORE 36	O	O	0.000
O	3.001692132		2.584355309	3.147702657	CORE 37	O	O	0.000
O	5.019929971		4.995061617	4.638569603	CORE 38	O	O	0.000
O	0.255828244		2.222507761	4.632420641	CORE 39	O	O	0.000
O	2.302020475		5.389752717	3.164376855	CORE 40	O	O	0.000
O	4.785088750		3.408553080	7.231916643	CORE 41	O	O	0.000
O	0.483562412		0.604918212	7.208492119	CORE 42	O	O	0.000
O	2.039269154		3.698609668	5.643028497	CORE 43	O	O	0.000
O	3.261194998		0.899071753	5.623350020	CORE 44	O	O	0.000
Ti	3.484141450		2.637828823	18.575383403	CORE 45	Ti	Ti	0.000
Ti	0.875163064		3.870245989	20.996279414	CORE 46	Ti	Ti	0.000
Ti	3.570439936		-0.507808534	23.440031462	CORE 47	Ti	Ti	0.000
Ti	0.987492137		0.532473024	25.848903698	CORE 48	Ti	Ti	0.000
Ti	0.858557851		1.348081969	16.155357234	CORE 49	Ti	Ti	0.000
Ti	2.075701601		-0.179699243	18.558730956	CORE 50	Ti	Ti	0.000
Ti	4.659402195		1.052408441	20.981880905	CORE 51	Ti	Ti	0.000
Ti	1.999970679		2.267290406	23.429501051	CORE 52	Ti	Ti	0.000
Ti	4.650936123		4.134002842	16.128032296	CORE 53	Ti	Ti	0.000
Ti	4.545070744		3.297927920	25.821544359	CORE 54	Ti	Ti	0.000
Ti	4.073076409		2.945711874	1.513324031	CORE 55	Ti	Ti	0.000
Ti	1.269091132		0.205518263	1.603581291	CORE 56	Ti	Ti	0.000
Ti	3.446453266		0.057110249	13.750285973	CORE 57	Ti	Ti	0.000
Ti	2.011103133		2.853085598	13.691201449	CORE 58	Ti	Ti	0.000
Ti	3.372049953		3.376640793	8.899703889	CORE 59	Ti	Ti	0.000
Ti	0.763098192		4.362596689	11.306573999	CORE 60	Ti	Ti	0.000
Ti	1.899107375		0.570866260	8.869777414	CORE 61	Ti	Ti	0.000
Ti	4.552341608		1.562809114	11.254399126	CORE 62	Ti	Ti	0.000
Ti	3.895268485		1.097376648	3.903370140	CORE 63	Ti	Ti	0.000
Ti	1.302157206		3.889842428	3.946280045	CORE 64	Ti	Ti	0.000
Ti	4.327983902		5.196212877	6.402021410	CORE 65	Ti	Ti	0.000
Ti	0.899508990		2.417479004	6.417211969	CORE 66	Ti	Ti	0.000
end								
end								