

# Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x = 1—2, y = 1—3) 分子几何结构 与稳定性的 DFT 研究\*

谌晓洪<sup>1)†</sup> 高 涛<sup>1)</sup> 罗顺忠<sup>2)</sup> 马美仲<sup>1)</sup> 谢安东<sup>1)</sup> 朱正和<sup>1)</sup>

1) 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

2) 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

3) 西华大学物理实验中心, 成都 610039)

(2005 年 5 月 24 日收到, 2005 年 7 月 12 日收到修改稿)

用密度泛函理论(DFT)的 B31yp 方法在 6-311++g\*\* 水平上对 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x = 1—2, y = 2—3) 分子的几何构型、电子结构、振动频率等性质进行了理论研究. 通过对基态结构的几何参数分析发现, 它们的基态结构趋于直线或平面结构. 对基态结构的绝热电离能讨论表明, 金属铝原子数一定时, 氧原子数从 1 增加到 3, 其气态分子越来越稳定, 铝原子数少的分子体系更稳定. 系统给出了该系列分子基态的几何参数、电子结构、光谱性质. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 C<sub>2v</sub> 三重态是该分子的能量最低结构.

关键词: Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 分子, 密度泛函理论, 结构与稳定性

PACC: 3640, 3640B, 3120, 3120A

## 1. 引 言

氧化铝不仅是陶瓷材料的重要成分, 重要的工业原料, 也广泛存在于矿石中. 人们通过对各种氧化表面的研究, 了解材料缺陷对其特性的影响<sup>[1]</sup>. 氧化物可以作为催化剂载体, 感光材料和防气体扩散剂等, 又金属原子与氧的化学反应是非常重要的化学反应之一, 还有一般催化剂都由被金属氧化物包裹的金属微小颗粒组成, 而这种氧化物是诸如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等构成<sup>[2—8]</sup>. 对氧化铝分子的几何结构与电子状态的了解有助于为了解铝氧化物表面的物理化学性质提供有用的物理模型<sup>[2]</sup>, 由于它们的分子比较小, 用量子力学计算它们的几何结构、电子状态、振动频率和红外光谱性质成为可能. 因而, 人们从理论和实验上对氧与金属铝原子形成的小分子进行了研究, 希望更多了解它们的结构和铝氧之间的键结合情况. Desai 等人用基质隔离技术实验研究了氧化铝分子 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x = 1—2, y = 1—5) 的中性原子和 -1 价阴离子的光电子吸收谱(PES), 得到了它们

负 1 价离子的结合能数据和部分结构的电子状态及基态、激发态结构<sup>[1]</sup>, Wu 等用同样方法研究了(x = 3, y = 0—5) 时的情况<sup>[9]</sup>, Desai 等用 HF 和 MP2 方法在 6-31g(d) 基组水平上, 研究了(x = 1—2, y = 1—5) 时的结构和电子状态, Peterson 等人用 MP4SDTQ 方法研究了 AlO<sup>-1</sup> 等双原子分子阴离子的结构<sup>[10]</sup>, Nemukhin 等人用 HF 和 MP2 方法在 6-31g(d) 基组水平上研究了(x = 2, y = 1—4) 时的几何结构和电子状态并用自然键轨道(natural bond orbital)法对其电子状态进行了分析<sup>[11]</sup>, Jacox 等测量了 AlO 的振动频率<sup>[12]</sup>, Huber 等人测量了 AlO 的键长等数据<sup>[13]</sup>. 实验发现氧化铝分子有非常多的同分异构体, 不同的化学组分和多种自旋状态<sup>[11]</sup>. 本文用密度泛函理论(DFT)的 B31yp 方法, 在 6-311++g\*\* 基组水平上对 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 分子进行了理论研究, 得到了其基态结构. 这对理解小尺寸团簇、分子的形成机理和稳定性规律, 金属铝的缺陷对其性能的影响机理, 以及氧化铝的催化作用等都有重要意义. 本文系统给出了(x = 1—2, y = 1—3) 时该分子体系各分子的基态构型、几何参数、红外光谱、电子组态、振动频率、能量及热力

\* 中科院重大基金(批准号: 2003Z0501)和国家自然科学基金(批准号: 10376022)资助的课题.

† E-mail: shengxiaohongb@163.com

学性质,其中  $\text{AlO}_3$  的情况尚未见报道.通过对基态结构的几何参数分析发现,它们的基态结构趋于直线或平面结构.对基态结构的绝热电离能讨论表明,金属铝原子数一定时,氧原子数从 1 增加到 3,其气态分子越来越稳定,铝原子数少的分子体系更稳定.

## 2. 计算方法

首先用 gaussview3.1 辅助软件根据不同氧原子数在平面上构建不同的对称性,按尽可能多的不同方式将其余的 Al, O 原子加到相对应称性结构上去,再调节各原子的编号和键角,二面角,作出 gaussian03 的输入卡,在 HF/3-21g 水平,不同多重性上对 ( $x = 1-2$ ,  $y = 1-3$ ) 对该分子优化并算出相应频率,对其中无负频率的能量最低的 3—10 种结构,在 b31yp/6-311 + +  $g^{**}$  水平上更精确的优化和频率计算,并对某些有单个负频率态,更改输入参数的值反复计算,最终确定该分子的基态结构.

## 3. 结果讨论

### 3.1. 基态结构的选择

研究分子的第一步是确定它的几何结构和基态,我们在找该分子基态结构过程中,优先考虑相应的  $\text{O}_y$  ( $y = 1-3$ ) 团簇与  $\text{Al}_x$  原子 ( $x = 1-2$ ) 在各种位置上结合形成的结构,同时考虑一定对称性.对所有可能的结构和多重性进行优化得到能量最低且无负频率的结构确定为基态结构.下面根据氧化铝化学组分不同分别给出相应能量较低的部分无负频率的若干稳定结构,并找出相应的基态结构.

#### 3.1.1. $\text{AlO}$

$\text{AlO}$  分子为双原子直线分子,对多重性分别为  $2A$  优化,都得到了无负频率,稳定结构,但其能量随多重性的增加而增加.多重性为 2 时,能量最低,

表 1  $\text{AlO}$  分子的键长、电子状态、振动频率、能量及其与实验值的比较

方法	电子状态	键长/nm	能量/a. u.	频率/ $\text{cm}^{-1}$
B31yp	$2\Sigma$	0.1645	-317.6632	923.4
实验		0.1618		979.2
B3p86	$2\Sigma$	0.1636	-318.0203	950.6
实验		0.1618		979.2

为该分子的基态.表 1 给出了  $\text{AlO}$  分子分别用 b31yp 和 b3p86 方法在 6-311 + +  $g^{**}$  基组水平上,得到的基态结构的键长、能量、频率、电子状态和键长、频率的实验值<sup>[12,13]</sup>.可以看出,b31yp 和 b3p86 得到的结果是相似的,差别不大,并且都能很好地与实验数据相符合,所以本文就只列出 b31yp 方法的结果.

#### 3.1.2. $\text{AlO}_2$

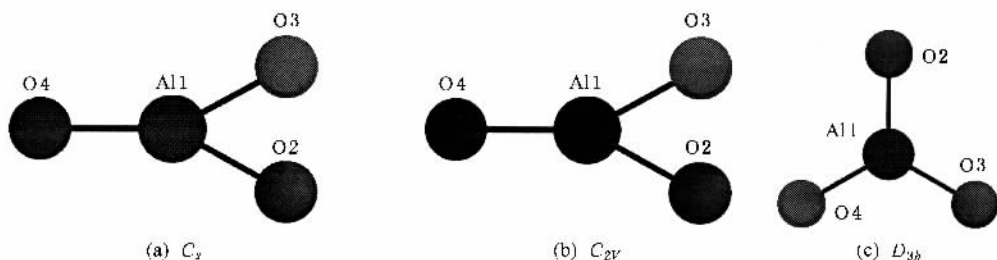
$\text{AlO}_2$  分子有两种无负频率且能量最低,对称性分别为  $D_{\infty h}$  和  $C_{2v}$  的几何构型,其中  $D_{\infty h}$  构型还有两个相似的构型,即两个 Al—O 键键长不完全相等的直线型  $C_{\infty v}$  对称性和连这两个键长形成的键角也不完全为  $180^\circ$  (相差  $0.05^\circ$ ) 的  $C_s$  对称性,它们能量完全相同,电子状态不同,振动频率相似.它们可能是三重能量简并分子态,也可能是该方法的精度不够,需要进一步的实验和理论研究才可以判别.我们根据对称性,选对称性最高的  $D_{\infty h}$  构型为其基态构型.  $C_{2v}$  构型也还有一个相似的构型,即两个 Al—O 键键长不完全相等的  $C_s$  对称性,虽然它也有无负频率的稳定态,但它比  $C_{2v}$  对称性结构的能量高  $0.57\text{eV}/\text{分子}$ .对上述结构的多重性分别为  $2A$ ,  $6$ ,  $8$ ,  $10$  优化得到,随多重性的增加,稳定结构的能量也增加.  $C_{2v}$  结构在 2 重态时,除了 Al 原子与两个 O 原子成 Al—O 键外,两个氧原子还会化学成键.  $D_{\infty h}$ ,  $C_{2v}$  构型的二重态总能量分别为  $-392.891\text{a. u.}$ ,  $-392.853\text{a. u.}$ . 故  $D_{\infty h}$  结构为该化学组分分子无负频率且能量最低结构,即该分子的基态结构.

#### 3.1.3. $\text{AlO}_3$

图 1 给出了  $\text{AlO}_3$  分子能量最低且无负频率,对称性分别为  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $D_{3h}$  的 (a) (b) (c) 三种几何构型,其总能量分别为 (a)  $-468.0762\text{a. u.}$ , (b)  $-468.0715\text{a. u.}$ , (c)  $-468.0447\text{a. u.}$  (a) (b) 结构的多重性均为 2,由于 (c) 结构在多重性为 2 时,平衡态能量比多重性为 4 时还高,且四重态是稳定的,所以给出的 (c) 结构的能量是四重态的.可以看出 (a) 结构是基态构型.

#### 3.1.4. $\text{Al}_2\text{O}$

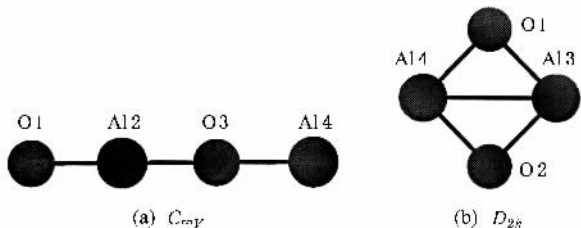
$\text{Al}_2\text{O}$  分子能量最低且无负频率的构型是对称性为  $D_{\infty h}$  几何构型,另外还有两个与该构型极为相似(键长,键角有极为微小差别),即两个铝氧键相同键角,不完全为  $180^\circ$  的  $C_{2v}$  构型与连两个铝氧键也不完全相等的  $C_s$  构型,它们的能量相等为

图 1  $AlO_3$  分子的几何构型

-560.2475 a.u., 频率也没有太大的差别, 电子状态不同. 要判断其结构, 需进一步的实验和理论研究. 我们以对称性最高的  $D_{\infty h}$  为其基态构型.

### 3.1.5. $Al_2O_2$

图 2 给出了  $Al_2O_2$  分子能量最低且无负频率, 对称性分别为  $C_{\infty v}$  和  $D_{2h}$  的 (a) (b) 两个几何构型. 还有一个与 (a) 构型相近的, 原子不完全在一条直线上的  $C_s$  构型, 它们电子状态不同, 但能量、频率相同. 与 (b) 相近的 Al—O 键不全相等的  $C_{2v}$  构型, 其电子状态不同, 但能量、频率都相近. 其能量分别为 (a) -635.4966 a.u., (b) -635.4926 a.u.. 根据对称性认为, 应该是对称性最高的  $C_{\infty v}$  的 (a) 为该分子的基态结构.

图 2  $Al_2O_2$  分子的稳定几何构型

### 3.1.6. $Al_2O_3$

图 3 给出了  $Al_2O_3$  分子能量最低且无负频率, 对称性分别为  $D_{3h}$ ,  $D_{\infty h}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_1$ ,  $C_{3v}$  的 (a) (b), (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i) 九个构型, 表 2, 3 给出了它们分别为一、三重态时的能量, 其中 (b) (i) 没有无负频率的三重态结构. 从表中可以看出, 除 (e) 和 (h) 结构的一重态能量低于三重态 (b) (i) 没有无负频率的三重态结构外, 其他结构的三重态都是它们多重性分别为 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 且无负频率的结构中, 能量最低的, 并且三重态后, 随着多重

态数的增加, 能量增加. 分子结构无负频率时, 总能量越低分子越稳定, 那么, 对三重态而言, 它们稳定性由大到小顺序为 (c) > (e) > (g) > (a) > (h) > (d) > (f). 对一重态而言, 它们稳定性由大到小顺序为 (b) > (c) > (e) > (a) = (g) = (i) > (h) > (d) > (f). 而总的来说, 三重态的 (c) 的稳定性又大于一重态的 (b). 所以三重态的 (c) 是  $Al_2O_3$  分子的基态结构.

表 2 一重态  $Al_2O_3$  分子的总能量  $E/a.u.$ 

分子	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$Al_2O_3$	-710.6528	-710.7332	-710.7035	-710.5962	-710.6881
分子	(f)	(g)	(h)	(i)	
$Al_2O_3$	-710.5708	-710.6528	-710.6483	-710.6528	

表 3 三重态  $Al_2O_3$  分子的总能量  $E/a.u.$ 

分子	(a)	(c)	(d)	(e)
$Al_2O_3$	-710.6719	-710.7370	-710.6113	-710.6847
分子	(f)	(g)	(h)	
$Al_2O_3$	-710.5759	-710.6721	-710.6469	

## 3.2. 基态构型

图 4 给出了由 B31yp/6-311 + +  $g^{**}$  优化得到的该系列分子的基态结构示意图. 表 4 给出了这些分子的基态结构. 它们都是线性或平面结构. (a) 是对称性为  $C_{\infty v}$  的双原子分子, Al—O 键键长 0.1645 nm, 与文献 [1] 报道的实验值 0.1618 nm 具有较好的一致性. (b) 为  $D_{\infty h}$  对称性的 O—Al—O 线状结构. Al—O 键长 0.16608 nm. (c) 是以 Al 为中心, 周围与三个 O 原子非对称配位的平面结构,  $C_s$  对称性, Al-O2 = 0.17177 nm, Al-O3 = 0.17176 nm, Al-O1 = 0.17204 nm,  $\theta_{O1-Al-O3} = 152.12^\circ$ ,  $\theta_{O1-Al-O2} = 151.87^\circ$ . (d) 为  $D_{\infty h}$  对称性的 Al-O-Al 线状结构. Al—O 键长

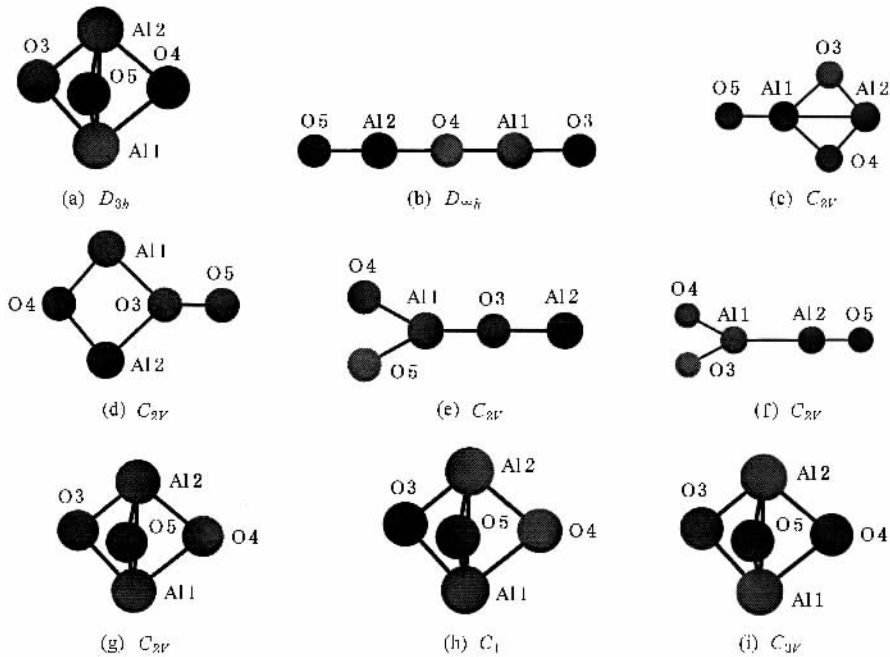


图 3  $Al_2O_3$  分子的稳定几何构型

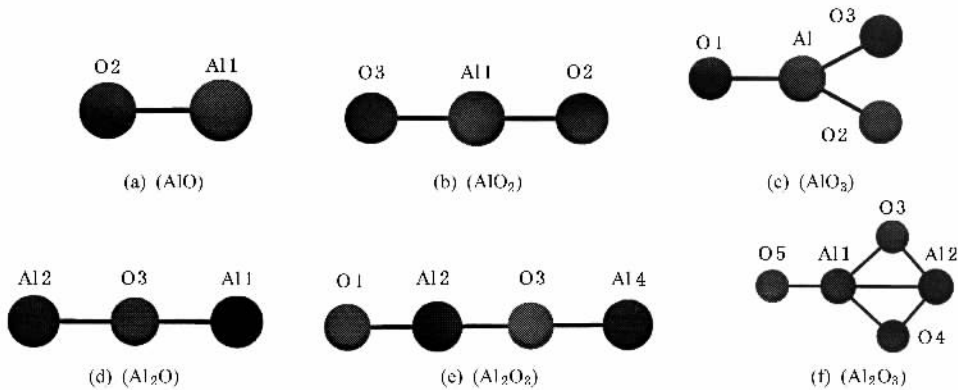


图 4  $Al_xO_y$  ( $x=1-2, y=1-3$ ) 分子基态结构的几何构型

表 4  $Al_xO_y$  分子基态结构

分子式和电子状态	键长/nm 和键角( $^\circ$ )	分子式和电子状态	键长/nm 和键角( $^\circ$ )
$AlO$ ( $a$ ) ( $\Sigma^+ C_{\infty v}$ )	$R(AlO) = 0.1645$	$Al_2O$ ( $d$ ) ( $^1\Sigma_g^+, D_{\infty h}$ )	$R(AlO) = 0.17316$
$AlO_2$ ( $b$ ) ( $\Sigma^+ 2S+1=2, D_{\infty h}$ )	$R(AlO) = 0.16608$	$Al_2O_2$ ( $e$ ) ( $^1\Sigma^+, C_{\infty v}$ )	$R(O1Al2) = 0.16090$ $R(Al2O3) = 0.16818$ $R(O3Al4) = 0.17325$
$AlO_3$ ( $c$ ) ( $^2A_2', C_s$ )	$R(AlO1) = 0.17204$ $R(AlO2) = 0.17177$ $R(AlO3) = 0.17176$ $\angle O1AlO2 = 151.87^\circ$ $\angle O1AlO3 = 152.12^\circ$	$Al_2O_3$ ( $f$ ) ( $^3B_2, C_{2v}$ )	$R(Al1O3) = R(Al1O4) = 0.17482$ $R(Al1O5) = 0.1750$ $R(Al1Al2) = 0.24274$ $\angle O3Al1O4 = 94.0^\circ$

0.1731nm.(e)为对称性为  $C_{\infty v}$  的 O—Al—O—Al 线状结构. O1-Al2 = 0.16090nm, Al2-O3 = 0.16818nm, O3-Al4 = 0.17325nm. (f)为对称性为  $C_{2v}$ , 一个 Al 与三个氧及另一个 Al 配位, 而第二个 Al 又与相邻的两个氧配位成键的平面结构. Al1-O3 = 0.17482nm, Al1-Al2 = 0.24274nm, Al1-O5 = 0.1750nm,  $\phi_{O3-Al1-O4} = 94.0^\circ$ .

### 3.3. 振动频率

在确定该分子基态结构时, 每一种分子我们设计了 3—10 种能量较低且无负频率, 不同的多重性结构的谐振频率, 得到了该系列分子基态结构的谐振频率  $\nu$  和振动强度  $I$ . 表 6 给出了每一基态结构的振动强度大于 10km/mol ((a)除外)对应的振动频率, 括号中为每一振动频率的对称振动方式,  $I$  值最大的振动频率可以反映红外光谱中最强吸收峰的位置. (a)结构的频率  $923.4\text{ cm}^{-1}$  与文献 [1] 报道的实验值  $979.2\text{ cm}^{-1}$  比较接近, (b)结构的频率  $825.5\text{ cm}^{-1}$  与文献 [1] 报道的实验值  $810\text{ cm}^{-1}$  非常接近, 图 4(e)结构的三重态的频率  $844\text{ cm}^{-1}$  与文献 [1] 报道的实验值  $850\text{ cm}^{-1}$  非常接近. 图 4(e)结构的三重态, 由于不是  $Al_2O_3$  的基态, 故表 5 中就没有列出. 因此本文采用的计算方法对该系列分子体系是适当的.

### 3.4. 热力学性质

表 6 列出了该系列分子基态结构的总能量

表 6  $Al_xO_y$  ( $x=1-2, y=1-3$ ) 分子基态结构的能量及热力学性质

结构	$E_T/\text{a.u.}$	$E_z(\text{kJ/mol})$	$C_V(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$S(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta E_m(\text{kJ/mol})$	IP(kJ/mol)
(a)(AlO)	-317.66	5.52	22.75	218.58	490.79	963.33
(b)(AlO <sub>2</sub> )	-392.89	12.07	41.53	2584.59	854.07	1016.84
(c)(AlO <sub>3</sub> )	-468.08	19.95	53.84	292.65	1103.04	1134.21
(d)(Al <sub>2</sub> O)	-560.25	10.54	43.71	253.32	1010.45	769.46
(e)(Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-635.50	19.74	60.05	287.96	1558.42	829.27
(f)(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-710.74	28.70	69.26	316.32	1829.08	891.07

## 4. 结 论

1. 用  $O_y$  团簇为设计  $Al_xO_y$  团簇的母体, 辅以 gaussian3.1 软件及可能对称性, 易于得到各团簇的基态结构.

( $E_T$ ) 零点能 ( $E_z$ ) 摩尔热容 ( $C_V$ ) 标准熵 ( $S$ ) 原子化能 ( $\Delta E_m$ ) 以及绝热电离能 (IP), 当 Al 原子一定时, 氧原子数从 1 增加到 3, 零点能、摩尔热容和标准熵、绝热电离能都增加. 为考察  $Al_xO_y$  ( $x=1-2, y=1-3$ ) 分子的稳定性, 定义  $\Delta E_m = x E_{Al} + y E_O - E_{Al_xO_y}$  为该分子的原子化能, 中性和正离子基态能量之差为其绝热电离能.

表 5  $Al_xO_y$  ( $x=1-2, y=1-3$ ) 分子基态结构振动频率和振动强度大于 10km/mol((a)除外)对应的振动频率

结构	$\nu/\text{cm}^{-1}$	IR 强度/ (km/mol)	结构	$\nu/\text{cm}^{-1}$	IR 强度/ (km/mol)
(a)	923.4( $\Sigma$ )	3.2	(d)	970.8( $\Sigma_u$ )	630.9
(b)	199.8( $\Pi$ )	177.6	(e)	272.1( $\Pi$ )	85.3
	224.8( $\Pi$ )	115.4		272.1( $\Pi$ )	85.3
	825.5( $\Sigma_u$ )	1194.0		452.6( $\Sigma$ )	18.6
				933.7( $\Sigma$ )	144.2
				1179.9( $\Sigma$ )	370.2
(c)	180.7( $A'$ )	77.1	(f)	168.6( $B_2$ )	16.7
	239.3( $A''$ )	105.4		342.1( $B_1$ )	95.2
	493.3( $A'$ )	32.8		626.3( $B_2$ )	17.8
	674.3( $A'$ )	46.3		669.5( $A_1$ )	78.6
	733.2( $A'$ )	21.0		740.1( $A_1$ )	121.3
				761.8( $B_2$ )	208.4
				918.2( $A_1$ )	180.4

2. 金属铝原子数一定时, 氧原子数从 1 增加到 3, 其气态分子越来越稳定. 从绝热电离能来看, 铝原子数少的分子体系更稳定.

3. 气态  $Al_xO_y$  分子的基态结构更趋向与直线或平面结构.  $Al_2O_3$  的  $C_{2v}$  三重态才是能量最低结构.

4. 本文第一次对  $AlO_3$  分子的结构及光谱进行

了研究,并找到它的基态结构.发现它比  $\text{AlO}$ ,  $\text{AlO}_2$  分子更稳定.

- [ 1 ] Desai S R , Wu H B , Rohlfing C M , Wang L S 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 1309
- [ 2 ] Henrich V E , Cox P A 1994 *The Surface Science of Metal Oxides* ( New York : Cambridge U. P. )
- [ 3 ] Mao H P , Wang H Y , Ni Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1767 ( in Chinese )[ 毛华平、王红艳、倪羽等 2004 物理学报 **53** 1767 ]
- [ 4 ] Mao H P , Wang H Y , Tang Y J *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 37 ( in Chinese )[ 毛华平、王红艳、唐永键等 2004 物理学报 **53** 37 ]
- [ 5 ] Li X Q , Jia T Q , Feng D H *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2154 ( in Chinese )[ 李晓溪、贾天卿、冯东海等 2004 物理学报 **53** 2154 ]
- [ 6 ] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 ( in Chinese )[ 马春兰 2004 物理学报 **3** 1952 ]
- [ 7 ] Zheng H P , Hao J A 2005 *Chin. Phys.* **14** 529
- [ 8 ] Wang H Y , Li Z Y , Tang Y J , Zhu Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 677
- [ 9 ] Wu H B , Li X , Wang X B *et al* 1998 *Journal of Chemical Physics* **109** 449
- [ 10 ] Peterson K A , Claude Woods R 2004 *J. Chem. Phys.* **90** 7239
- [ 11 ] Nemukhin A V , Weinhold F 2004 *J. Chem. Phys.* **97** 3420
- [ 12 ] Jacox M E , Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules , *J. Phys. Chem. Ref. Data* , Monograph 3 ( 1994 )
- [ 13 ] Huber K P , Herzberg G , *Molecular Spectra and Molecular Structure* , IV. Constants of Diatomic Molecules , Van Nostrand Reinhold Co. ,1979

## Study on the structure and stability of the $\text{Al}_x\text{O}_y$ ( $x = 1-2$ , $y = 1-3$ ) molecules by deusity function theory\*

Shen Xiao-Hong<sup>1,3)</sup> Gao Tao<sup>1)</sup> Luo Shun-Zhong<sup>2)</sup> Ma Mei-Zhong<sup>1)</sup> Xie An-Dong<sup>1)</sup> Zhu Zhen-He<sup>1)</sup>

1) *Atomic and Molecular Physical Institute , Sichuan University , Chengdu 610065 ,China*

2) *China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 ,China*

3) *Laboratory Center of Physics , Xihua University , Chengdu 610039 ,China*

( Received 24 May 2005 ; revised manuscript received 12 July 2005 )

### Abstract

The geometric configuration , electronic structures and vibrational frequency of the  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $x = 1-2$  ,  $y = 1-3$ ) molecules were calculated with B3LYP method at 6-311 + + g\*\* level. The calculations show that the ground states of  $\text{Al}_x\text{O}_y$  molecules can be rapidly obtained by adding one or two O atoms to the different positions of  $\text{O}_y$  clusters with the aid of the software Gaussview 3.7 , and taking into account of possible symmetries. Analysis of the geometrical parameters of ground state structure reveals that the atoms have chained or planar structure only. Analysis of the energy of ground state structure shows that Al atoms tend to bind with three other atoms. With one Al atom in the molecule the ground state structure's multiplicity is two , with two Al atoms in the molecule , the ground state structure's multiplicity is one except for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , of which the ground state structure's multiplicity is three.

**Keywords** :  $\text{Al}_x\text{O}_y$  molecule , density functional theory ( DFT ) , structure and stability

**PACC** : 3640 , 3640B , 3120 , 3120A

\* Project supported by the Key Foundation of China Academy of Engineering Physics ( Grant No. 2003Z0501 ) and the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10376022 ).