

Al₂O₃H_x (x = 1—3) 分子团簇的结构与光谱研究*

谌晓洪^{1)†} 高 涛²⁾ 朱正和²⁾ 罗顺中³⁾

1) 四川大学物理实验中心, 成都 610039)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

3) 中国工程物理研究院, 绵阳 621900)

(2006 年 4 月 5 日收到, 2006 年 5 月 16 日收到修改稿)

用密度泛函理论(DFT)的 B3lyp 方法在 6-311++g(d,p)水平上对 Al₂O₃H_x (x = 1—3) 分子的几何构型, 电子结构, 振动频率等性质进行了系统研究. 并给出了它们可能基态结构的总能量(E_T), 零点能(E_z), 摩尔热容(C_v), 标准焓(S), 原子化能(ΔE_m), 垂直电离能(IP)及垂直电子亲和能(E_A). Al₂O₃H 和 Al₂O₃H₂ 分子可能的基态的几何构型都为平面结构. Al₂O₃H₃ 的两个可能为基态的几何构型都是在立体 Al₂O₃(D_{3h})的几何结构基础上加三个氢原子构成. 这三个分子的能量最低结构为 Al₂O₃H(¹A')C_s, Al₂O₃H₂(¹A')C_s, Al₂O₃H₃(²A)C₁.

关键词: Al₂O₃H_x 分子, 垂直电离能, 垂直电子亲和能

PACC: 3640 3640B, 3120, 3120A

1. 引 言

铝化合物用途广泛, 火箭推进材料, 爆炸材料里也用到铝的化合物, 近年来进一步得到人们的重视. 对若干铝化合物的光谱, 动量, 能量和结构进行了大量的理论和实验研究. 一些重要铝氧化物分子的气态分子的光谱进行了大量的研究^[1-3], 一些铝氧化物分子还被用低温基质隔离技术进行了光谱研究^[4-6]. 它们中的一些化合物有有趣的不同的化学组分, 多样几何结构异构体, 多电荷状态和多自旋状态. 从动能的角度来看, 铝的化合物的反应, 在高温环境的反应中, 如焰火, 燃烧化学中, 有重要的作用^[7-16]. Al₂O₃H_x (x = 1—3) 系列分子可能产生于 Al₂O₃ 与氢气或水在铝或氧化铝被切割, 溅射, 燃烧或焰火反应. 虽然理论上, Cobos^[17]用 B3lyp/6-311++g(3df,2p), 等方法研究了 AlH, AlOH, OAlH 和 OAlOH 以及它们一价阳离子的形成热, Vacek^[18]用 CCSD(T)/TZ(2df,2pd) 等方法研究了 AlOH 和 HAIO 两个异构体的结构等性质和它们间的转换能, 实验上: Pilgrim 等^[18]观察到了 AlOH 分

子基态的电子光谱, NIST-JANAF 给出了 AlOH 的部分热力学数据. 然而目前还没有该系列气态分子的分子结构的理论研究的报告, 实验数据也不多. 由于空气中广泛存在水, 所以它们的结构研究有利于搞清楚 Al₂O₃ 薄膜被腐蚀的机理. 本课题组^[19]在研究了 Al_xO_y (x = 1—2, y = 1—3) 系列分子团簇的结构与光谱的基础上, 为了进行 Al₂O₃ 吸附氢的同位素效应和它吸附氢的同位素效应的热力学函数研究, 进一步研究了 Al₂O₃H_x (x = 1—3) 系列分子团簇的结构与光谱.

2. 计算方法

首先用 gaussview3.1 辅助软件构建不同的对称性的 Al₂O₃ 的各种可能结构, 按尽可能多的不同方式将其余的 H 原子加到相应对称性结构上去, 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—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结构, 在 b3lyp/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

* 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: shengxiaohong@163.com

频率态,更改输入参数值,反复计算,最终确定该分子的基态结构. 对与最低能量结构的能量相差不到 2 eV 的结构,本文将它们作为可能的基态结构一并列出. 具体哪个是基态,由实验来最后确定.

2.1. 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 Al_3O_2 团簇与 H_x 原子($x=1-3$)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. 下面根据氢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.

2.1.1. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子可能的结构非常多,在 Al_2O_3 的各种结构的基础上再分别在每一个 Al 或 O 原子上分

别加一个氢原子,用 b3lyp 方法,6-311++g(d,p) 基组多重性分别为 2, 4, 6, 8, 10 时分别优化. 取能量最低,无负频率的 8 种结构. 它们与用原子分子反应静力学分析的可能多重性只能为 2 或 4 的结果是一致的. 其能量如表 1,图 1 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子的几何结构图. 从该表可以看出,这 8 种结构的能量从低到高的顺序为 $\text{d}(2) < \text{e}(2) < \text{k}(2) < \text{a}(2) < \text{d}(2) < \text{d}(4) < \text{l}(2) < \text{l}(4)$, 其中()内的数值为该结构的多重性. 由于这些能量都是同一种方法,同一种基组算出来的,是有可比性的. 能量越低就越稳定,所以,它们的稳定性由高到低的顺序为 $\text{d}(2) > \text{e}(2) > \text{k}(2) > \text{a}(2) > \text{d}(2) > \text{d}(4) > \text{l}(2) > \text{l}(4)$. 其中 $\text{d}(2)$ 和 $\text{e}(2)$ 的能量差只有 0.003 eV,理论上无法判断哪个是最稳定结构,需要其他理论或实验来进一步判断,本文就将它们都列为可能的基态结构, $\text{d}(2)$ 比 $\text{k}(2)$ 低 1.67 eV,所以 $\text{k}(2)$ 及其以后的结构就不考虑为基态结构了.

表 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 能量

结构	能量/a. u.	结构	能量/a. u.	结构	能量/a. u.
$\text{d}(^2\text{A}')$	-711.29331324	$\text{k}(^2\text{A}')$	-711.31463409	$\text{e}(^2\text{A})$	-711.24865187
$\text{d}(^4\text{A})$	-711.23110990	$\text{a}(^2\text{A}')$	-711.37590842	$\text{d}(^2\text{B}_2)$	-711.37581289
$\text{l}(^2\text{B}_2)$	-711.22239694	$\text{l}(^4\text{A}_1)$	-711.1261		

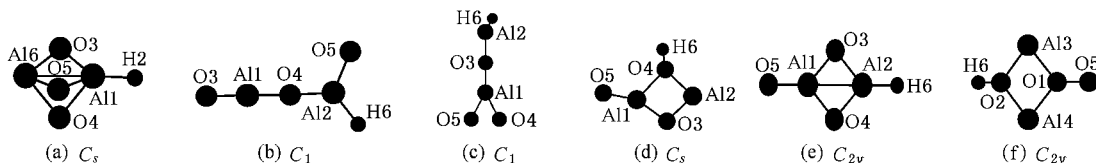


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子的几何结构

2.1.2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的结构非常复杂,用以上的方法得到能量最低的 26 个可能的态. 其能量见表 2,其几何结构见图 2. 从表 2 可以看出,这 26 个能量最低态中,能量由低到高的顺序为 $\text{l}(1) < \text{d}(1) < \text{e}(1) < \text{d}(1) < \text{j}(1) < \text{n}(1) < \text{k}(1) < \text{j}(3) < \text{n}(3) < \text{l}(3) < \text{g}(3) < \text{e}(3) < \text{m}(1) < \text{k}(1) < \text{m}(3) < \text{g}(1) < \text{i}(1) < \text{k}(1) < \text{d}(3) < \text{l}(3) < \text{k}(3) < \text{a}(1) < \text{d}(1) < \text{k}(3) < \text{d}(5) < \text{k}(5)$. 能量越低就越稳定,所以,它们的稳定性由高到低的顺序为 $\text{l}(1) > \text{d}(1) > \text{e}(1) > \text{d}(1) > \text{j}(1) > \text{n}(1) > \text{k}(1) > \text{j}(3) > \text{n}(3) > \text{l}(3) > \text{g}(3) > \text{e}(3) > \text{m}(1) > \text{l}(1) > \text{m}(3) > \text{g}(1) > \text{i}(1) > \text{k}(1) > \text{d}(3) > \text{j}(3) > \text{k}(3) > \text{a}(1) > \text{d}(1) > \text{k}(3) > \text{d}(5) > \text{k}(5)$. 其中

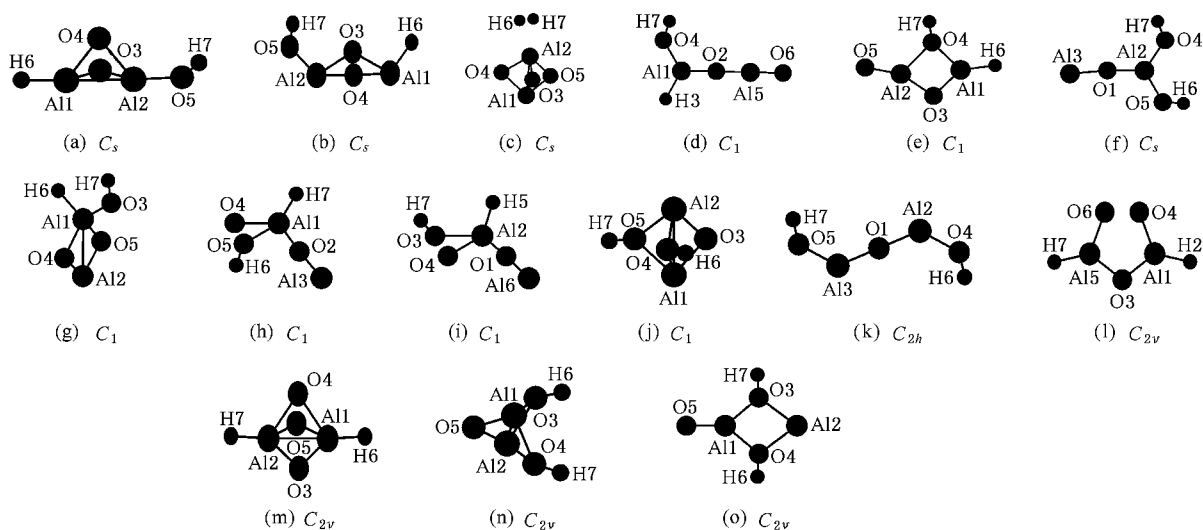
$\text{l}(1)$ 的能量比 $\text{d}(1)$ 低 1.9 eV,所以可以认为 $\text{l}(1)$ 就是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的基态结构.

2.1.3. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$

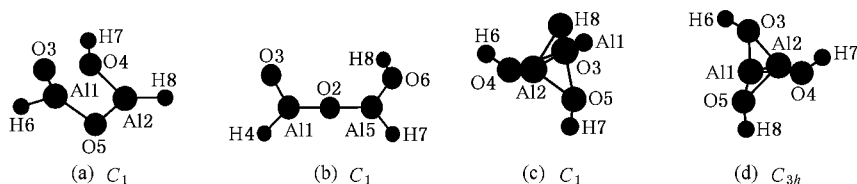
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子用同样方法得到 7 个能量最低态,其能量由低到高的顺序为 $\text{d}(2) < \text{d}(2) < \text{b}(2) < \text{a}(2) < \text{d}(4) < \text{a}(4) < \text{k}(4)$. 它们的稳定性由高到低的顺序为 $\text{d}(2) > \text{d}(2) > \text{k}(2) > \text{a}(2) > \text{d}(4) > \text{a}(4) > \text{k}(4)$. 其中 $\text{d}(2)$ 结构比 $\text{d}(2)$ 结构能量低 0.3684 eV, $\text{d}(2)$ 结构比 $\text{k}(2)$ 结构能量低 1.2763 eV,所以 $\text{d}(2)$ 和 $\text{d}(2)$ 结构的能量差没有超过 1 eV,该方法不能判断出它们哪个是基态,要判断哪个是该分子的基态需要进一步用实验或别的理论方法才可以判断. 但 $\text{k}(2)$ 以后的结构可以认为不是该分子的基态.

表 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 能量

结构	能量/a. u.	结构	能量/a. u.	结构	能量/a. u.
$\alpha(^1A')$	-711.86970897	$\text{I}(^3A')$	-711.84049443	$\alpha(^1A')$	-711.84838237
$\alpha(^1A)$	-712.01605014	$\alpha(^1A)$	-712.01444297	$\alpha(^3A)$	-711.94235006
$\alpha(^5A)$	-711.81093166	$\text{I}(^1A')$	-712.08621581	$\text{I}(^3A)$	-711.96588358
$\alpha(^1A)$	-711.92013004	$\alpha(^3A)$	-711.95863276	$\text{I}(^1A)$	-711.91254556
$\text{I}(^3A)$	-711.89176317	$\text{I}(^5A)$	-711.76920873	$\text{I}(^1A)$	-711.91267150
$\text{I}(^3A)$	-711.90155806	$\text{I}(^1A)$	-711.99861993	$\text{I}(^3A)$	-711.99107684
$\text{K}(^1A_g)$	-711.99481154	$\text{I}(^1A_1)$	-711.93336962	$\text{n}(^1A_1)$	-711.93636998
$\text{n}(^3B_1)$	-711.92316770	$\text{r}(^1A_1)$	-711.99620809	$\text{r}(^3B_1)$	-711.98914772
$\alpha(^1A_1)$	-712.01326814	$\alpha(^3B_1)$	-711.91105460		

图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的几何结构表 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 能量

结构	能量/a. u.	结构	能量/a. u.	结构	能量/a. u.
$\alpha(^2A)$	-712.58964618	$\alpha(^4A)$	-712.45983676	$\text{I}(^2A)$	-712.59299474
$\text{I}(^4A)$	-712.45580667	$\alpha(^2A)$	-712.63989938	$\alpha(^4A)$	-712.47866519
$\alpha(^2A'')$	-712.62635941				

图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的几何结构

2.2. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ($x = 1-3$) 分子的可能基态结构

图 4 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ($x = 1-3$) 分子的可能基态

的几何结构. 表 4—6 给出了它们的键长, 键角, 能量. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 的两个可能的基态和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的基态几何结构都是平面分子, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的两个可

能的基态结构都是立体结构. 图 4(a) 是一个变形的平面 C_{2v} 对称性的 Al_2O_3 结构的环形结构上的氧原子上加一个氢原子. 其具体的几何结构参数见表 4. 图 4(b) 结构的能量与 (a) 结构几乎相等, 它是标准的平面 C_{2v} 对称性的 Al_2O_3 结构的环形结构上的铝原子上加一个氢原子. 其具体的几何结构参数见表 4. 它仍具有平面 C_{2v} 对称性, 但是该平面 C_{2v} 对称性的 Al_2O_3 结构的环形结构比没有加氢时的也具有该对称性的基态 Al_2O_3 分子的几何参数改变很小, 两个铝原子间的距离几乎没有改变, 也就是说该结构的氢原子只与端点上的铝发生作用. 图 4(c) 是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的基态几何结构. 它是在变形的平面 C_{2v} 对称性的叉形 Al_2O_3 异构体结构的两个叉形结构

端点上的两个氧原子上分别加一个氢原子, 由于两个氢原子的加入, 原来的结构有较多的改变. 图 4(d), (e) 两个结构都可能是 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的基态结构, 从 B3lyp/6-311++g(d,p) 方法来看, 其中 (d) 结构是基态结构的可能性大些. 它们都是立体的 D_{3h} 结构上加三个氢原子. 图 4(d) 结构是在立体的 Al_2O_3 的 D_{3h} 结构上在中间三个氧原子中的两个氧原子上分别加一个氢原子, 再在两个端点的铝原子中的一个上加一个氢原子得到, 该结构原来的 D_{3h} 结构有较大变形, 变为大概是立体的 C_{2v} 结构, 而图 4(e) 结构是在立体的 Al_2O_3 的 D_{3h} 结构上在中间三个氧原子中的三个氧原子上分别加一个氢原子, 得到的 C_{3h} 结构, 该结构的原形立体的 Al_2O_3 的 D_{3h} 结

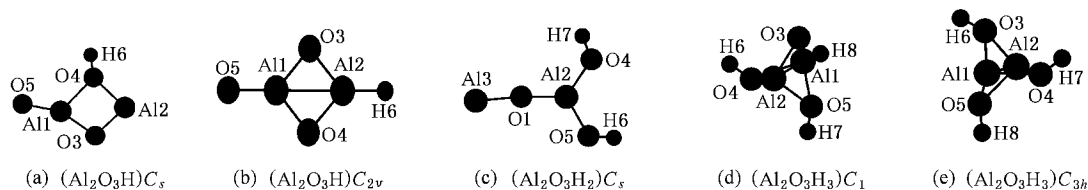


图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x(x=1-3)$ 系列分子可能的基态的几何结构

表 4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子可能基态的几何参数及能量

分子结构	几何参数	能量/a. u.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ ($^2A'$) C_s	平面分子 $R(\text{Al1O3})=0.177\text{ nm}$ $R(\text{Al1O4})=0.198\text{ nm}$ $R(\text{Al1O5})=0.162\text{ nm}$ $R(\text{Al2O4})=0.182\text{ nm}$ $R(\text{Al2O3})=0.172\text{ nm}$ $R(\text{O4H6})=0.096\text{ nm}$ $\angle\text{O3Al1O5}=155.5^\circ$ $\angle\text{O4Al2O3}=88.3^\circ$ $\angle\text{Al1O4H6}=129.3^\circ$ $\angle\text{O4Al1O5}=122.4^\circ$	- 711.3759
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ (2B_2) C_{2v}	平面分子 $R(\text{Al1O3})=R(\text{Al1O5})=0.175\text{ nm}$ $R(\text{Al1O4})=0.175\text{ nm}$ $R(\text{Al2H6})=0.156\text{ nm}$ $R(\text{Al2O4})=R(\text{Al2O3})=0.176\text{ nm}$ $\angle\text{O3Al2H6}=133.9^\circ$ $\angle\text{O4Al1O5}=\angle\text{O3Al1O5}=133.3^\circ$ $\angle\text{O4Al2O3}=88.3^\circ$	- 711.3759

表 5 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子可能基态的几何参数及能量

分子结构	几何参数	能量/a. u.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ($^1A'$) C_s	该分子为平面分子 $R(\text{Al1O3})=0.177\text{ nm}$ $R(\text{Al1O4})=0.198\text{ nm}$ $R(\text{Al2O3})=0.172\text{ nm}$ $R(\text{Al2O4})=0.182\text{ nm}$ $R(\text{Al1O5})=0.162\text{ nm}$ $R(\text{O4H6})=0.096\text{ nm}$ $\angle\text{O4Al1O5}=122.4^\circ$ $\angle\text{O3Al1O5}=155.5^\circ$ $\angle\text{O4Al2O3}=88.3^\circ$ $\angle\text{Al1O4H6}=129.3^\circ$	- 712.0862

构在该过程中没有明显的改变.

2.3. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x(x=1-3)$ 系列分子可能的基态结构的频率

本文在用 B3lyp/6-311++g(d,p) 方法预测的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x(x=1-3)$ 系列分子可能的基态结构时, 每一种分子我们设计了一定数量的能量较低且无负频率, 不同的多重性的结构并计算了它们的谐振频率, 得到了该系列分子基态结构的谐振频率 ν 和振动

强度 I 的见表 7. 频率后的 () 内为该振动的对称性, 结构部分分子式后 () 内为该分子结构的电子态, 电子态后为该结构分子的对称性. 图 4(a) 结构的简谐振动中有 4 个简谐振动的红外谱强度较强即 $478.8\text{ cm}^{-1}(A'')$, $640.1\text{ cm}^{-1}(A')$, $640.1\text{ cm}^{-1}(A')$, $3876.1\text{ cm}^{-1}(A')$. 其他结构的详细情况见表 7. 虽然这个系列分子缺少实验数据, 本课题组^[13]对 $\text{Al}_x\text{O}_y(x=1-2, y=1-3)$ 系列分子研究表明用 B3lyp/6-311++g(d,p) 方法研究该系统还是可靠的.

表 6 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子可能基态的几何参数及能量

分子结构	几何参数	能量/a. u.
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ ($^2A'$) C_1	$R(\text{Al2Al1}) = 0.238 \text{ nm}$ $R(\text{Al1O3}) = 0.176 \text{ nm}$ $R(\text{Al1O4}) = 0.194 \text{ nm}$	- 712.6399
	$R(\text{Al1O5}) = 0.192 \text{ nm}$ $R(\text{Al2O3}) = 0.177 \text{ nm}$ $R(\text{Al2O4}) = 0.199 \text{ nm}$	
	$R(\text{Al2O5}) = 0.195 \text{ nm}$ $R(\text{O4H6}) = 0.096 \text{ nm}$ $R(\text{O5H7}) = 0.096 \text{ nm}$ $R(\text{Al1H8}) = 0.156 \text{ nm}$	
	$\angle\text{Al2Al1O3} = 47.6^\circ$ $\angle\text{Al1O4H6} = 123.2^\circ$ $\angle\text{Al1O5H7} = 124.2^\circ$ $\angle\text{Al2Al1H8} = 174.3^\circ$	
	$\angle\text{Al2Al1O4} = 53.7^\circ$ $\angle\text{Al2Al1O5} = 52.6^\circ$ $\varphi(\text{O3O4O5Al2}) = -52.0^\circ$	
	$\varphi(\text{O3O4O5Al1}) = 52.0^\circ$ $\varphi(\text{Al1O5H7O4}) = 47.2^\circ$ $\varphi(\text{Al1O4H6O3}) = 45.9^\circ$	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ ($^2A''$) C_{3h}	$R(\text{Al2Al1}) = 0.264 \text{ nm}$ $R(\text{Al1O3}) = R(\text{Al1O4}) = R(\text{Al1O5}) = 0.192 \text{ nm}$	- 712.6264
	$R(\text{Al2O3}) = R(\text{Al2O4}) = R(\text{Al2O5}) = 0.194 \text{ nm}$ $R(\text{O3H6}) = R(\text{O4H7}) = R(\text{O5H8}) = 0.096 \text{ nm}$	
	$\angle\text{Al2Al1O3} = \angle\text{Al2Al1O4} = \angle\text{Al2Al1O5} = 47.1^\circ$ $\angle\text{Al1O3H6} = \angle\text{Al1O4H7} = \angle\text{Al1O5H8} = 124.0^\circ$	
	$\varphi(\text{Al1O3H6O5}) = \varphi(\text{Al1O4H7O3}) = \varphi(\text{Al1O5H8O4}) = -55.2^\circ$	
	$\varphi(\text{O3O4O5Al1}) = -61.7^\circ$ $\varphi(\text{O3O4O5Al2}) = 61.7^\circ$	

表 7 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子可能基态结构的频率

结构	频率/ cm^{-1}	IR intensities/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ ($^2A'$) C_s	126.5(A'')182.5(A')307.9(A'')322.2(A')401.2(A')478.8(A'')	3.2 58.6 74.6 18.1 5.8 125.6
	640.1(A')665.0(A')808.3(A')827.6(A')1062.7(A')876.1(A')	131.1 1.6 24.8 25.9 13.8 132.2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ (2B_2) C_{2v}	130.0(B1)167.8(B2)328.7(B1)440.2(A1)490.0(B1)546.4(B2)	6.8 20.1 40.3 0.013 186.8 37.9
	655.9(B2)681.2(A1)768.8(A1)799.8(B2)924.9(A1)2049.6(A1)	4.3 64.7 175.2 343.1 190.4 117.0

表 8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子可能基态结构的频率

结构	频率/ cm^{-1}	IR intensities/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ($^1A'$) C_s	70.4(A')112.6(A'')205.4(A')266.0(A')310.4(A')352.0(A'')	0.94 0.084 37.2 35.2 18.7 284.1
	383.2(A'')468.8(A')620.9(A')639.9(A')769.7(A')	38.3 30.1 157.1 161.8 33.9
	904.7(A')1048.9(A')3934.8(A')3941.8(A')	160.0 623.0 89.3 70.2

表 9 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子可能基态结构的频率

结构	频率/ cm^{-1}	IR intensities/ $\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ (2A) C_1	227.7(A)299.4(A)341.6(A)355.8(A)492.7(A)516.2(A)	6.0 34.7 28.8 45.0 29.2 78.5
	517.5(A)556.3(A)565.7(A)596.0(A)622.7(A)694.6(A)	15.1 98.4 48.2 221.8 142.1 139.0
	784.4(A)818.8(A)848.3(A)2021.4(A)3850.8(A)3863.6(A)	108.6 152.7 177.4 178.1 42.6 58.9
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ ($^2A''$) C_{3h}	146.6(A'')286.8(E')286.8(E'')328.2(E'')328.2(E')	272.7 35.6 35.6 0 0
	447.7(A')465.6(E')465.6(E'')520.2(E')520.2(E'')	0 173.8 173.8 19.6 19.6
	521.0(A')608.9(A')801.1(A'')810.3(E'')810.3(E')	0 0 15.0 0 0
	3855.6(A')3858.2(E')3858.2(E')	0 93.7 93.7

2.4. 热力学性质

表 10 列出了该系列分子可能基态结构的总能量(E_T), 零点能(E_z), 摩尔热容(C_V), 标准熵(S), 原子化能(ΔE_m), 垂直电离能(IP)及垂直电子亲和能(E_A), 以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2A')C_s$ 为例说明零点能换算方法: 用 Gaussian03 优化得该分子的零点能为

0.0221 a. u./个, 而 1 hartree = 27.211 eV, 1 mol = 6.02×10^{23} partical, 1 eV $\approx 1.602 \times 10^{-19}$ J, 1 cal = 4.187 J, 所以其零点能为 $13.86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 其他零点能见表 10, 计算得该结构的 C_V 为 $19.21 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 80.42 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 其他见表 10. 该结构的熵 $S = 78.48 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 328.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 其他结构的熵见表 10.

表 10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x(x=1-3)$ 系列分子可能基态的能量及热力学性质

结构	$E_T/\text{a. u.}$	$E_Z/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_V/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$S/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta E_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$IP/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
(a)	-711.3759	13.86	80.42	328.58	2182.36	775.25	336.64
(b)	-711.3758	11.40	78.72	318.78	2182.11	1064.95	297.95
(c)	-712.0862	20.08	95.88	351.54	2728.60	868.70	-8.17
(d)	-712.6399	25.68	97.39	325.48	2863.62	817.88	-46.94
(e)	-712.6264	27.02	105.00	329.61	2828.07	671.05	-42.45

注:表中分子结构的分子式,电子态和对称性如下:(a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}({}^2\text{A}')\text{C}_s$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}({}^2\text{B}_2)\text{C}_{2v}$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2({}^1\text{A}')\text{C}_s$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3({}^2\text{A})\text{C}_1$, (e) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3({}^2\text{A}')\text{C}_{3h}$.

由原子分子反应静力学可知:该系列分子的可能基态的合理离解极限通道非常复杂,但是通过相关的计算,配合原子分子反应静力学可以知道,结构图 4(a)的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}({}^2\text{A}')\text{C}_s$ 分子有如下合理离解极限 $2\cdot\text{Al}(\text{X}^2\text{P}_g)+3\cdot\text{O}(\text{X}^3\text{P}_g)+\text{H}(\text{X}^2\text{S}_g)$,其他结构的离解极限为 $2\cdot\text{Al}(\text{X}^2\text{P}_g)+3\cdot\text{O}(\text{X}^3\text{P}_g)+y\text{H}(\text{X}^2\text{S}_g)$ ($y=1-3$),为考察 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x(x=1-3)$ 分子的稳定性,定义 $\Delta E_m=2\cdot E_{\text{Al}}+3\cdot E_{\text{O}}+x\cdot E_{\text{H}}-E_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x}$ 为该分子的原子化能. $E_{\text{Al}}=-242.3864\text{ a. u.}$, $E_{\text{O}}=-75.0899\text{ a. u.}$, $E_{\text{H}}=-0.5023\text{ a. u.}$.则结构图 4(a)的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}({}^2\text{A}')\text{C}_s$ 分子的原子化能为 $2.0\times(-242.3864)+3.0\times(-75.0899)+(-0.5023)-(-711.3759)=0.8312\text{ a. u./particle}=22.62\text{ eV/个}=2182.36\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,其他结构的原子化能见表 10.垂直电离能为将所研究的分子的几何结构不变,即其键长,键角,二面角都不改变时,其电荷为 +1 价,多重性为中性分子时的多重性加 1 或减 1 时,与优化中性分子时相同的方法和基组进行单点能计算得到的能量与该结构的中性分子的能量相减,得到的能量差为其垂直电离能.优化时与以上方法相同,电荷为 -1 时,得到的能量差为其垂直电子能.以图 4(a)结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}({}^2\text{A}')\text{C}_s$ 分子为例:其中性分子的多重性为 2,总能量为 -711.3591 a. u. ,其相同几何结构,分子电荷为 +1,多重性为 1 时,其总能量为 -711.0260 a. u. ,多重性为 3 时,其总能量为 -711.0638 .显然多重性为 3 时其总能量与中性分子能量之差最小,为 $0.2953\text{ a. u./个}=775.252\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,所以该分子的垂直电离能为 $775.252\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.该分子结构的分子电荷为 -1,多重性为 1 时,其总能量为 -711.4873 a. u. ,多重性为 3 时,其总能量为 -711.3810 a. u. ,显然多重性为 1 时其总能量与中性分子能量之差最小,为 $-0.1282\text{ a. u./个}=-336.6379\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.其差为负表示该分子对电子

有吸引作用,得到一个电子后,该分子的总能量还要减小,也就是它得到一个电子后,该分子更稳定.其中性分子的电子亲和能为该差值的相反数.所以该分子的垂直电子亲和能为 $336.6379\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.其他分子结构的垂直电离能和垂直电子亲和能见表 10.

3. 结 论

本文从理论上预测了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x(x=1-3)$ 系列分子的基态结构的几何结构,简谐振动,电子状态,原子化能,垂直电子亲和能,垂直电离能,等容热容,熵及其零点能.从电子亲和能看,它们只有 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子对电子有吸引,其他两个分子的基态与电子结合为负离子时,总能量要增加,也就是它们对电子有排斥作用,图 4(b)结构的电离能最大,最不容易失去电子, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的电子亲和能最小,它对电子有排斥作用.这些研究可以为进一步研究 Al_2O_3 分子与氢气反应,生成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的热力学稳定性提供帮助.该系列分子中 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ 分子的基态可能是电子状态为 $({}^2\text{A}')$,对称性为 C_s ,平面分子,几何构型如图 4(a)的分子. C_{2v} 的平面分子的能量比前者高不了多少(高 0.0026 eV),又缺乏实验数据,两者的几何构型差距太大,它们到底谁是基态,需要进一步的理论和实验研究才可以确定.但本文趋向于认为前者为基态. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ 分子的基态的电子状态为 $({}^1\text{A}')$,对称性为 C_s ,平面分子几何构型如图 4(c). $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ 分子的基态可能是电子状态为 $({}^2\text{A})$,对称性为 C_1 ,立体的 D_{3h} 对称性的 Al_2O_3 分子在端点的铝原子上吸附一个氢原子,另外三个氧原子中的两个分别吸附一个氢原子的立体结构,几何构型如图 4(d)的分子.它的另一个也是立体的 D_{3h} 对称性的 Al_2O_3 分子在三个氧原子对称性地分别吸附一个氢原子的,具有 C_{3h} 对称性的,几何构型如图 4(e),

电子状态为($^2A'$)的结构的总能量比前者高 0.37 eV,由于该分子缺乏实验数据,它们两个结构到底哪个是基态,还需要进一步的实验和理论研究才可以最终确定.但本文趋向于认为前者为基态.对这些分子的基态的讨论,我们还没有从文献中查到.

研究还表明该系列分子的同分异构体比较丰富.研究还表明该系列分子的可能基态的红外谱强度不高.除几何构型为 $4(c)$ 的结构外,它们都有一到两个谐振频率非常高的振动,其频率超过 3800 cm^{-1} 可能是由于它们都有 O—H 键存在.

- [1] Linevsky M J ,White D ,Mann D E 1964 *J. Chem. Phys.* **41** 542
- [2] Cai M ,Carter C C ,Miller T A ,Bondydey V E 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 73
- [3] Desai S R ,Wu H ,Rohlfing C M ,Wang L S 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 73
- [4] Serebrennikov L V ,Osin S B ,Maltsev A A 1982 *J. Mol. Struct.* **81** 25
- [5] Sonchlk S M ,Andrews L ,Cartson K D 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 2004
- [6] Andrews L ,Burkholder T R ,Yustein J T 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 10182
- [7] Bucher P ,Yetter R A ,Dryer F L *et al* 1996 26th Symposium (International) on Combustion ,Combustion Institute ,Pittsburg ,PA , p1899
- [8] Friedman R ,MaCek A 1963 *Ninth Symposium (International) on Combustion* ,Combustion Institute ,Pittsburgh ,PA ,1963 p703
- [9] MaCek A 1967 *Ninth Symposium (International) on Combustion* , Combustion Institute ,Pittsburgh ,PA p203
- [10] Gaussian 03 ,Frisch M J ,Trucks G W ,Schlegel H B *et al* 2003 Gaussian ,Inc. ,Pittsburgh PA
- [11] 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]
- [12] 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]
- [13] Li X X ,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]
- [14] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 (in Chinese) [马春兰 2004 物理学报 **53** 1952]
- [15] Mao H P ,Yang L R ,Wang H Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5126 (in Chinese) [毛华平、杨兰蓉、王红艳等 2005 物理学报 **54** 5126]
- [16] Fang F ,Jiang G ,Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2241 (in Chinese) [方芳、蒋刚、王红艳 2006 物理学报 **55** 2241]
- [17] Cobos C J 2002 *J. Mol. Struct.* **281** 17
- [18] Pilgrim J S ,Robbins D L ,Duncan M A 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 203
- [19] Shen X H ,Gao T ,Luo S Z *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [谌晓洪、高涛、罗顺忠等 2006 物理学报 **55** 1113]

Study on the structure and stability of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ($x = 1-3$) molecules by density function theory^{*}

Chen Xiao-Hong^{1,2)†} Gao Tao²⁾ Zhu Zheng-He²⁾ Luo Shun-Zhong³⁾

1) (Laboratory Center of Physics, Xihua University, Chengdu 610039, China)

2) (Atomic and Molecular Physical Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

3) China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 5 April 2006; revised manuscript received 16 May 2006)

Abstract

The geometric configuration, electronic structures and vibrational frequency of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ ($x = 1-3$) molecules were calculated using B3LYP method at $6-311++(d,p)$ level systematically. The calculations give the total energies, zero point energies, mol heat capacities under constant volume, standard entropies, atomization energies, vertical ionization energies, vertical electron affinity energies of their possible ground state structures. The geometric configurations of possible ground state structures of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2$ molecules are planar. The geometric configurations of two possible ground state structures of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3$ molecule are solid geometric configurations which come from the solid geometry of Al_2O_3 with D_{3h} symmetry adding three hydrogen atoms to oxygen atoms and aluminum atoms. The configurations of these three molecule clusters with lowest energy are: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}(^2A')C_s$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2(^1A')C_s$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_3(^2A)C_1$.

Keywords: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_x$ molecule cluster, vertical ionization energy, vertical electronic affinity energy

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).

[†] E-mail: shengxiaohong@163.com