

# $\text{AlO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}$ 分子的结构与解析势能函数<sup>\*</sup>

吕 兵<sup>1,2)</sup> 令狐荣锋<sup>1)</sup> 周 勋<sup>1)</sup> 程新路<sup>2)</sup> 杨向东<sup>2)†</sup>

1) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 7 月 3 日收到, 2007 年 10 月 23 日收到修改稿)

运用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-311++G\*\* 水平上, 对  $\text{AlO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}$  分子的结构进行了优化计算, 得到  $\text{AlO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}$  分子的稳定结构都为  $D_{\infty h}$  构型.  $\text{AlO}_2$  电子态为  $X^2\Pi_u$ , 平衡核间距  $R_{\text{Al-O}} = 0.1661 \text{ nm}$ , 离解能  $D_e = 8.9217 \text{ eV}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}$  电子态为  $X^1\Sigma_g$ , 平衡核间距  $R_{\text{O-Al}} = 0.1731 \text{ nm}$ , 离解能  $D_e = 10.5269 \text{ eV}$ . 用多体项展式理论推导了基态  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的解析势能函数, 其等值势能图准确再现了基态  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的结构特征及势阱深度与位置.

关键词:  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ , Murrell-Sorbie 函数, 多体项展式理论

PACC: 3130, 3120A, 3520D, 3520G

## 1. 引言

金属铝与氧的化学反应是非常重要的化学反应之一, 其氧化物  $\text{AlO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}$  等分子是一般催化剂的重要成分, 因此人们对金属铝氧化物产生了很大的兴趣. 对  $\text{AlO}_2$  等分子的几何结构与电子状态的了解有助于为铝氧化物表面的物理化学性质提供有用的物理模型<sup>[1]</sup>. 文献[2, 3]用 Hartree-Fock (HF) 和 Møller-Plesset 提出的二阶微扰论 (MP2) 方法在 6-31G(d) 基组水平上研究了  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $x = 1-2$ ,  $y = 1-4$ ) 分子的几何结构和电子状态. 实验上发现  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $x = 1-2$ ,  $y = 1-4$ ) 分子有非常多的同分异构体, 不同的化学组分的多种自旋状态. 最近, 谌晓洪等<sup>[4]</sup>用密度泛函理论 (DFT) 研究了  $\text{Al}_x\text{O}_y$  ( $x = 1-2$ ,  $y = 1-3$ ) 分子的几何结构与稳定性. 但目前有关  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  的势能面研究的文献报道不多.

势能函数多体项展式理论<sup>[5]</sup>是一个研究分子结构和多原子分子全空间解析势能函数很好的方法, 该方法已得到了广泛的应用<sup>[6-9]</sup>. 本文在 Gaussian03 程序下, 采用 DFT 的 B3LYP 方法, 在 6-311++G\*\* 基组水平上对  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的结构进行了优化计

算, 在优化的基础上计算了它们的平衡几何结构、离解能以及力常数等, 推导出  $\text{AlO}_2$  ( $X^2\Pi_u$ ) 和  $\text{Al}_2\text{O}$  ( $X^1\Sigma_g$ ) 分子的多体项展式势能函数, 并根据势能面讨论了它们的势能面静态特征.

## 2. 理论计算

### 2.1. $\text{AlO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_2$ 分子的势能函数及光谱常数

采用 B3LYP、单双取代 (包括三重激发) 二次组态相互作用 (QCISD(T)) 等方法和 D95, cc-pVTZ, 6-311++G(3df, 3pd) 基组对  $\text{AlO}$ 、 $\text{Al}_2$  和  $\text{O}_2$  分子的几何结构进行了优化计算. 结合实验数据, 选择 B3LYP/6-311++G(3df, 3pd) 对  $\text{AlO}$ 、 $\text{Al}_2$  分子和 QCISD(T)/6-311++G(3df, 3pd) 对  $\text{O}_2$  分子进行单点能扫描. 对应于不同核间距的势能值拟合为如下形式标准的 Murrell-Sorbie (M-S) 势函数<sup>[5]</sup>:

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (1)$$

式中  $\rho = R - R_e$ ,  $R$  为核间距,  $R_e$  为平衡核间距,  $a_1, a_2, a_3$  为拟合参数.  $\text{AlO}$ 、 $\text{Al}_2$  和  $\text{O}_2$  分子的势能函数参数列于表 1. 对于离解能  $D_e$  和平衡核间距

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574096), 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20050610010), 贵州省教育厅自然科学基金 (批准号: 2005105) 和贵州师范大学青年教师科研基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xdyang@scu.edu.cn

$R_e$  表 1 列出了本文的计算值和文献 [10] 的实验值.

表 1 AlO ,Al <sub>2</sub> 和 O <sub>2</sub> 分子基态的 M-S 势能函数参数值			
参 数	AlO	Al <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$D_e$ ( 本文 )/eV	5.303	1.575	5.226
$D_e$ ( 文献 [10] )/eV	5.2904	1.5716	5.2131
$R_e$ ( 本文 )/nm	0.1602	0.2465	0.1215
$R_e$ ( 文献 [10] )/nm	0.1618	0.2466	0.1207
$a_1$ /nm <sup>-1</sup>	23.92	4.3366	54.6871
$a_2$ /nm <sup>-2</sup>	-42.6	-183.954	791.0
$a_3$ /nm <sup>-3</sup>	1116.2	1260.17	6412.92

由 M-S 势能函数与力常数以及力常数与光谱数据的关系<sup>[5]</sup>,求得 AlO ,Al<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分子的光谱常数,列于表 2.通过表 2 中光谱常数的本文计算值与文献 [10] 的实验值的比较可知,本文的计算结果与实验值符合很好.

表 2 AlO ,Al <sub>2</sub> 和 O <sub>2</sub> 分子的光谱常数			
光谱常数	AlO	Al <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$\omega_e$ ( 本文 )/cm <sup>-1</sup>	978.02	351.53	1572.26
$\omega_e$ ( 文献 [10] )/cm <sup>-1</sup>	979.23	350.01	1580.193
$\omega_e x_e$ ( 本文 )/cm <sup>-1</sup>	6.932	2.031	12.0142
$\omega_e x_e$ ( 文献 [10] )/cm <sup>-1</sup>	6.970	2.022	11.981
$B_e$ ( 本文 )/cm <sup>-1</sup>	0.6382	0.2104	1.4426
$B_e$ ( 文献 [10] )/cm <sup>-1</sup>	0.64136	0.2054	1.4456
$\alpha_e$ ( 本文 )/cm <sup>-1</sup>	0.0042	0.0011	0.0152
$\alpha_e$ ( 文献 [10] )/cm <sup>-1</sup>	0.0058	0.0012	0.0159

图 1 和图 2 给出了 O<sub>2</sub> 和 AlO ,Al<sub>2</sub> 分子的基态势能曲线,其中实线为拟合得到的结果.数据点为单点能扫描结果.从图 1 和图 2 可以清楚地看到,拟合出的势能曲线与单点能扫描结果也符合很好,这说明拟合出的 M-S 势能函数确实正确表达了 O<sub>2</sub> 和 AlO ,Al<sub>2</sub> 分子的基态势能函数.

表 3 AlO <sub>2</sub> 和 Al <sub>2</sub> O 分子基态结构					
电子态	构 型	$R_e$ ( 本文 )/nm	$R_e$ ( 文献 [4] )/nm	$E$ ( 本文 )/a. u.	$E$ ( 文献 [4] )/a. u.
AlO <sub>2</sub> ( $X^2\Pi_u$ )	O-Al-O( $C_{2v}$ )	$R_{O-Al}$ = 0.1973	—	-392.853	—
	O-O-Al( $C_{\infty v}$ )	$R_{O-Al}$ = 0.1771	—	-392.835	—
		$R_{O-O}$ = 0.3144			
Al <sub>2</sub> O( $X^1\Sigma_g$ )	O-Al-O( $D_{\infty h}$ )	$R_{O-Al}$ = 0.1661	$R_{O-Al}$ = 0.1661	-392.891	-392.89
	Al-O-Al( $C_{2v}$ )	$R_{O-Al}$ = 0.1825	—	-560.2235	—
		$R_{O-Al}$ = 0.1752			
	Al-Al-O( $C_{\infty v}$ )	$R_{Al-Al}$ = 0.1731	—	-560.2071	—
		$R_{Al-O}$ = 0.1731	$R_{Al-O}$ = 0.1732	-560.249	-560.25

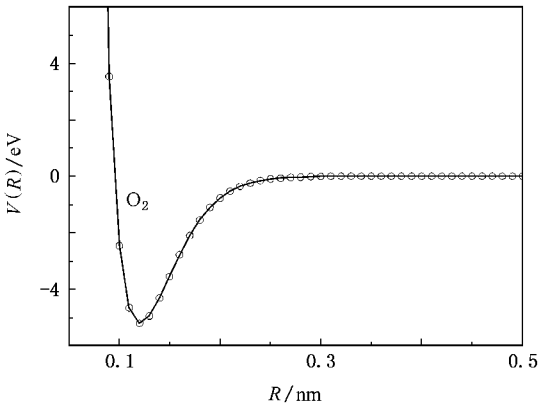


图 1 O<sub>2</sub> 分子基态势能曲线

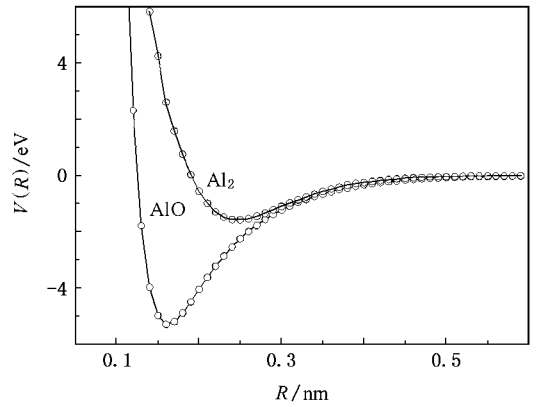


图 2 AlO 和 Al<sub>2</sub> 分子基态势能曲线

2.2. AlO<sub>2</sub>( Al<sub>2</sub>O )分子的结构和离解极限

用 B3LYP 方法在 6-311 ++ G<sup>\*\*</sup> 水平上对基态 AlO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O 分子可能的几何结构(  $C_{2v}$  , $C_{\infty v}$  , $D_{\infty h}$  )进行了计算,所得结果见表 3.从表 3 可知,基态 AlO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O 分子的能量最低结构都为  $D_{\infty h}$  构型.通过本文计算值与文献 [4] 计算值的比较,可以看出本文的计算值较为准确.

为了计算  $\text{AlO}_2(X^2\Pi_u)$  分子对应于离解极限  $\text{Al}(^2P_u) + \text{O}(^3P_g) + \text{O}(^3P_g)$  和  $\text{Al}_2\text{O}(X^1\Sigma_g)$  分子对应于离解极限  $\text{Al}(^2P_u) + \text{Al}(^2P_u) + \text{O}(^3P_g)$  的离解能  $D_e$  在 B3LYP/6-311++G\*\* 水平上,先优化出  $\text{AlO}_2(X^2\Pi_u)$  和  $\text{Al}_2\text{O}(X^1\Sigma_g)$  分子平衡结构的能量,分别为  $-392.8914$  和  $-560.2495$  a. u., 然后计算相应的  $\text{Al}(^2P_u)$  原子和  $\text{O}(^3P_g)$  原子的基态能量. 计算得到  $\text{AlO}_2(X^2\Pi_u)$  分子的离解能为  $D_e = E_{\text{Al}} + 2E_{\text{O}} - E_{\text{AlO}_2} = 8.9217$  eV,  $\text{Al}_2\text{O}(X^1\Sigma_g)$  分子的离解能为  $D_e = E_{\text{O}} + 2E_{\text{Al}} - E_{\text{Al}_2\text{O}} = 10.5269$  eV. 表 4 列出了从头算计算得到的相关参数值,对于  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子,其中的键角  $\alpha$  分别为 O—Al 键与 Al—O 键和 Al—O 键与 O—Al 键之间的夹角.

表 4 $\text{AlO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}$ 分子基态的结构参数和力常数		
参 数	$\text{AlO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}$
$R/\text{nm}$	$R_{\text{O-Al}} = 0.1661$	$R_{\text{O-Al}} = 0.1731$
	$R_{\text{O-O}} = 0.3322$	$R_{\text{Al-Al}} = 0.3462$
$\alpha(^{\circ})$	180	180
$D_e/\text{eV}$	8.9217	10.5269
$f_{11}/\text{a. u.}$	0.2724	0.2367
$f_{22}/\text{a. u.}$	0.2724	0.2367
$f_{12}/\text{a. u.}$	0.0843	0.0163
$f_{aa}/\text{a. u.}$	0.0691	0.0271

三原子体系的势能函数是研究分子碰撞反应动力学的基础,它是三维空间的一个超曲面. 根据分子反应静力学的微观可逆性原理和能量最低原则<sup>[11]</sup>,推导出了  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的合理离解极限.

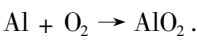
Al 原子的电子态为  $^2P_u$ , 当生成  $\text{AlO}_2$  分子时,其对称性会进一步降低. 根据原子分子反应静力学原理<sup>[11]</sup>,  $^2P_u$  分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示的直和,即

$$^2P_u(\text{Al}) \rightarrow ^2\Sigma_u^+ \oplus ^2\Pi_u.$$

基态的  $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$  分子和基态的  $\text{Al}(^2P_u)$  原子分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示的直积,并约化分解为

$$^3\Sigma_g^- \otimes (^2\Sigma_u^+ + ^2\Pi_u) \rightarrow ^{2.4}\Sigma_u^- + ^{2.4}\Pi_u,$$

式中包含了  $^2\Pi_u$ , 因此由基态的  $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$  分子和基态的  $\text{Al}(^2P_u)$  原子可以生成  $\text{AlO}_2(D_{\infty h})$  分子,表示为



O 原子基态电子组态为  $^1S_g, ^2D_g, ^3P_g$ , 当生成  $\text{AlO}_2$  分子时,其对称性也会进一步降低. 根据原子

分子反应静力学原理<sup>[11]</sup>,三者分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示的直和,即

$$^1S_g(\text{O}) \rightarrow ^1\Sigma_g^+,$$

$$^1D_g(\text{O}) \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g + ^1\Delta_g,$$

$$^3P_g(\text{O}) \rightarrow ^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g.$$

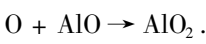
基态的  $\text{AlO}(X^2\Sigma_u^+)$  分子和基态的  $\text{Al}(^2P_u)$  原子分解为  $D_{\infty h}$  不可约表示的直积,并约化分解为

$$^2\Sigma_u^+ \otimes ^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^2\Sigma_u^+,$$

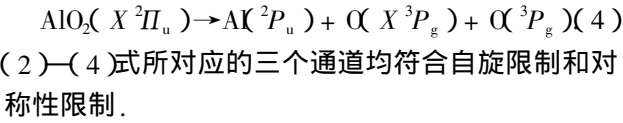
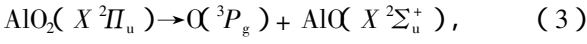
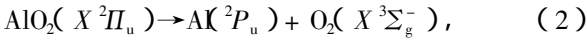
$$^2\Sigma_u^+ \otimes (^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g + ^1\Delta_g) \rightarrow ^2\Sigma_u^+ + ^2\Pi_u + ^2\Delta_u,$$

$$^2\Sigma_u^+ \otimes (^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g) \rightarrow ^{2.4}\Sigma_u^- + ^{2.4}\Pi_u.$$

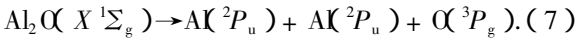
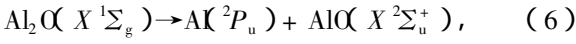
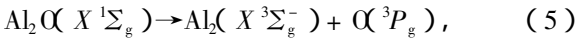
根据能量最优原理<sup>[11]</sup>,O 原子基态只取  $^3P_g$  电子态,因此由基态的 O 原子( $^3P_g$ )和基态  $\text{AlO}(X^2\Sigma_u^+)$  分子也可以生成  $\text{AlO}_2(D_{\infty h})$  分子,表示为



根据  $\text{AlO}(X^2\Sigma_u^+)$  分子的离解通道和微观过程的传递性原理<sup>[11]</sup>,由两个基态  $\text{O}(^3P_g)$  原子和基态  $\text{Al}(^2P_u)$  原子生成  $\text{AlO}_2(D_{\infty h})$  分子时的电子组态也包含  $^2\Pi_u$ . 根据微观可逆性原理<sup>[11]</sup>,基态  $\text{AlO}_2(X^2\Pi_u)$  分子的可能离解极限为



同理,根据原子分子反应静力学原理<sup>[11]</sup>,基态  $\text{Al}_2\text{O}(X^1\Sigma_g)$  分子的可能离解极限为



### 2.3. $\text{AlO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}$ 分子的多体项展式势能函数

对于  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子,设基态原子的能量为零,则满足离解极限的多体项展式势能函数<sup>[5]</sup>可写成

$$V(R_1, R_2, R_3) = V^{(2)}(R_1) + V^{(2)}(R_2) + V^{(2)}(R_3) + V^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (8)$$

其中  $V^{(2)}(R_1), V^{(2)}(R_2), V^{(2)}(R_3)$  均为两体项的势能函数,采用 M-S 势能函数来表达. 根据势能面的结构特征,采用优化内坐标,取  $\text{AlO}_2(X^2\Pi_u)$  的两个平衡核间距( $R_1^0 = R_2^0 = R_{\text{O-Al}}, R_3^0 = R_{\text{O-O}}$ )以及  $\text{Al}_2\text{O}(X^1\Sigma_g)$  的两个平衡核间距( $R_1^0 = R_2^0 = R_{\text{Al-O}}, R_3^0$

$= R_{\text{Al-Al}}$ )作为参考结构,内坐标  $\rho_i = R_i - R_i^{(0)}$  可按下式变换:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

显然,在平衡构型有  $S_1 = S_2 = S_3 = 0$  (8)式中的  $V^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$  为三体项,其形式为

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT. \quad (10)$$

这里  $P$  为多项式,  $T$  为量程函数,可分别表示为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3 + C_5 S_1 S_3, \quad (11)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)], \quad (12)$$

其中  $S_2$  对  $R_1$  和  $R_2$  的交换是反对称的,但  $R_1$  和  $R_2$  交换后的分子结构是等同的,为了满足这一物理意义上的要求,  $S_2$  只能含偶次项. 对于  $V_{\text{AlO}_2(\text{Al}_2\text{O})}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ , 可以确定 5 个线性系数 ( $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$ ) 和两个非线性系数 ( $\gamma_1, \gamma_3$ ). 对势能表面进行非线性优化, 确定出两个非线性系数, 而 5 个线性系数  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_5$  可根据分子的结构及性质参数所得. 使用表 4 中的数据, 可得到  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的解析势能函数的三体项参数值, 列于表 5.

表 5  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的分析势能函数的三体项参数值

参 数	$\text{AlO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}$
$C_1/\text{eV}$	16.128	5.3954
$C_2/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$	-16.81	2.4695
$C_3/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	-10.663	6.8498
$C_4/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-1}$	-5.0476	-1.2253
$C_5/\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	12.0588	0.0345
$\gamma_1$	1.7	1.65
$\gamma_2$	0.85	0.85

### 3. 结果及讨论

由势能函数(8)式计算得到的等值势能图如图 3、图 4 所示, 图中势能值的单位为 eV. 图 3 是根据  $\text{AlO}_2$  分子的解析势能函数在固定键角  $\alpha_{\text{O-Al-O}} = 180^\circ$  的情况下绘制的 Al—O 键对称伸缩振动的等值势能面图. 从图 3 可以清楚地看到, 其等值势能面准确地再现了  $\text{AlO}_2$  分子的  $D_{\infty h}$  结构的特征, 在 A 点处  $R_{\text{Al-O}} = R_{\text{O-Al}} = 0.1661 \text{ nm}$  存在很深的势阱, 势阱深度为 8.9217 eV, 容易生成 O-Al-O 络合物分子, 表示在该处形成稳定的  $\text{AlO}_2$  分子, 这与优化计算结果相一致. 在图 3 的静态等值势能面上, O 原子沿着

O-Al-O 连线方向与  $\text{AlO}$  反应, 反应过程中不存在明显的势垒, 因此, 这是一个很容易进行的无阈能反应. 图 4 是根据  $\text{Al}_2\text{O}$  分子在固定键角  $\alpha_{\text{Al-O-Al}} = 180^\circ$  的情况下, 绘制的 O—Al 键对称伸缩振动的等值势能面图. 从图 4 可以看出, 在 B 点处  $R_{\text{O-Al}} = R_{\text{Al-O}} = 0.1731 \text{ nm}$  同样存在很深的势阱, 势阱深度为 10.5269 eV, 表示在该处容易形成稳定的  $\text{Al}_2\text{O}$  分子, Al 原子沿着 Al-O-Al 连线方向与  $\text{AlO}$  反应, 反应过程中也不存在明显的势垒, 这同样是一个很容易进行的无阈能反应.

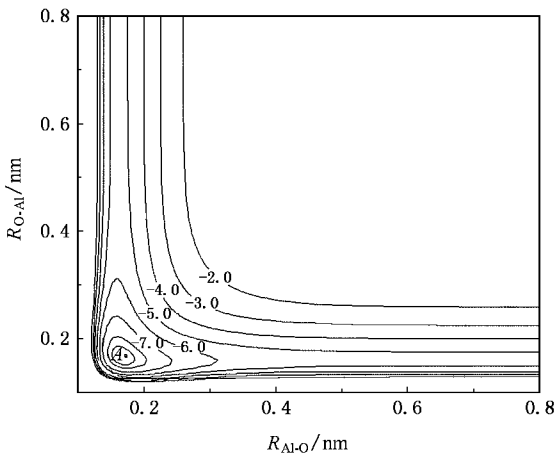


图 3  $\text{AlO}_2$  的 Al—O 键对称伸缩振动等值势能面

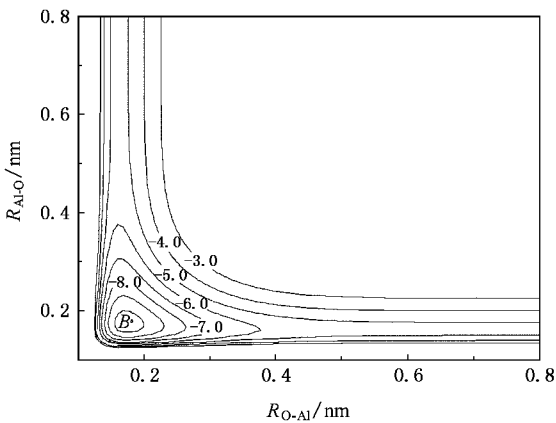


图 4  $\text{Al}_2\text{O}$  的 O—Al 键对称伸缩振动等值势能面

图 5 是使用从头算 QCISD(T)方法得到的 O 原子与  $\text{AlO}$  分子沿着 O-Al-O 连线方向的  $\text{O} + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_2$  反应的势能曲线. 图 6 是 Al 原子与  $\text{AlO}$  分子沿着 Al-O-Al 连线方向的  $\text{Al} + \text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$  反应的势能曲线. 图 5、图 6 中的实线为拟合得到的结果, 数据点为 QCISD(T)方法单点计算得到的结果. 从图 5 和图 6 可以看出,  $\text{O} + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_2$  以及  $\text{Al} + \text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$

的反应都是无阈能反应 ,其结果与图 3 和图 4 的等值势能面结果相一致 .

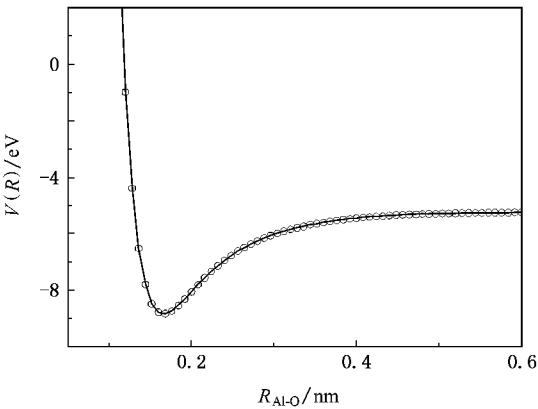


图 5  $\text{O} + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_2$  反应的势能曲线

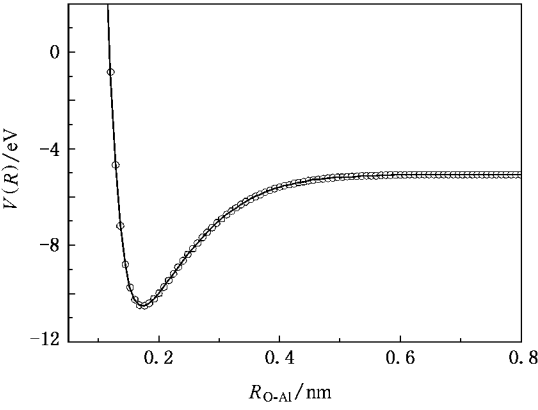
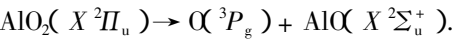
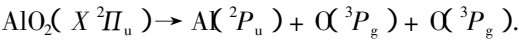


图 6  $\text{Al} + \text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$  反应的势能曲线

图 7 和图 8 是  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的键对称伸缩振动的三维势能面图 .图 7 中三维势能面的最低点 ( $A_1$  点 )代表形成稳定的  $\text{AlO}_2$  分子 , $B_1$  点和  $C_1$  点表示  $\text{AlO}_2$  分子离解为  $\alpha(^3P_g)$  原子和  $\text{AlO}(X^2\Sigma_u^+)$  分子 .当  $\text{O}$  , $\text{Al}$  和  $\text{O}$  原子相互远时 ,体系的能量趋于相对的势能零点 ( $D_1$  点 ) ,势能函数满足  $\text{AlO}_2$  分子离解极限  $\text{O} + \text{Al} + \text{O}$  的特征 .图 7 中还示出了  $\text{AlO}_2$  分子离解的三个可能通道 .通道 1 为  $A_1 \rightarrow B_1$  , $A_1 \rightarrow C_1$  ,即



通道 2 为  $A_1 \rightarrow D_1$  ,即



通道 3 为  $B_1 \rightarrow D_1$  , $C_1 \rightarrow D_1$  ,即



同样 ,图 8 中也示出了  $\text{Al}_2\text{O}$  分子离解的三个可能通

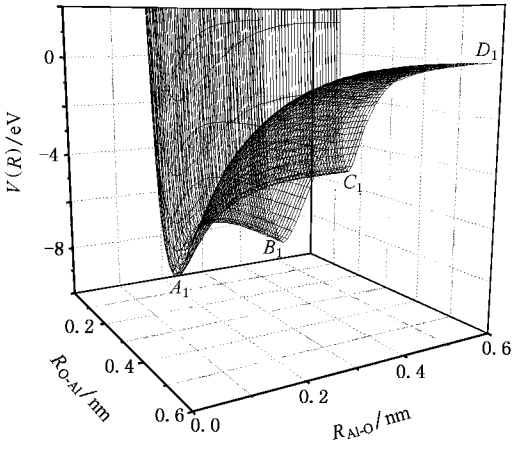


图 7  $\text{AlO}_2$  的  $\text{Al}-\text{O}$  键对称伸缩振动三维势能面

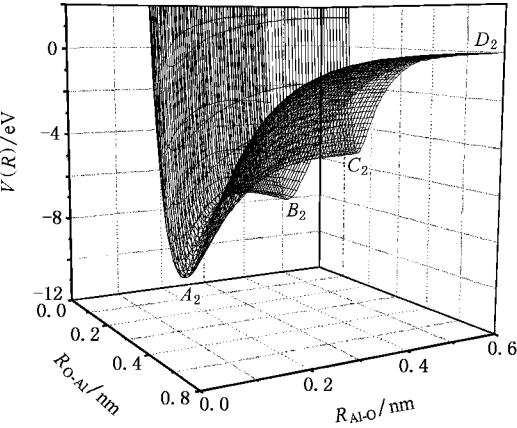
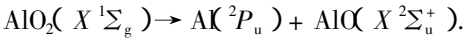
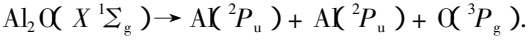


图 8  $\text{Al}_2\text{O}$  的  $\text{O}-\text{Al}$  键对称伸缩振动三维势能面

道 .在三维势能面的最低点 ( $A_2$  点 )代表形成稳定  $\text{Al}_2\text{O}$  分子 , $B_2$  点和  $C_2$  点表示  $\text{Al}_2\text{O}$  分子离解为  $\text{Al}(^2P_u)$  原子和  $\text{AlO}(X^2\Sigma_u^+)$  分子 .当  $\text{Al}$  , $\text{O}$  和  $\text{Al}$  原子相互远时 ,体系的能量趋于相对的势能零点 ( $D_2$  点 ) ,势能函数也满足  $\text{Al}_2\text{O}$  分子离解极限  $\text{Al} + \text{O} + \text{Al}$  的特征 .通道 1 为  $A_2 \rightarrow B_2$  , $A_2 \rightarrow C_2$  ,即



通道 2 为  $A_2 \rightarrow D_2$  ,即



通道 3 为  $B_2 \rightarrow D_2$  , $C_2 \rightarrow D_2$  ,即



## 4. 结 论

本文在 B3LYP/6-311++ G\*\* 水平上分别对  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的基态进行了优化计算 ,得到其基态结

构都为  $D_{\infty h}$  构型的结论,进一步的计算还得到了这两个分子的离解能和力常数等参数值.然后用最小二乘法拟合出了  $\text{AlO}$ 、 $\text{Al}_2$  和  $\text{O}_2$  分子的基态的 M-S 解析势能函数参数,并用多体项展式理论方法导出了  $\text{AlO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}$  分子的基态解析势能函数.绘出的

等值势能图准确地再现了这两个分子的平衡结构特征,同时表明  $\text{O} + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_2$  和  $\text{Al} + \text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$  反应都是一个比较容易发生的无阈能反应.这为进一步研究  $\text{O} + \text{AlO} \rightarrow \text{AlO}_2$  和  $\text{Al} + \text{AlO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}$  体系的分子反应动力学提供了依据.

- 
- [1] Henrich V E, Cox P A 1994 *The Surface Science of Metal Oxides* (New York: Cambridge University Press)
- [2] Nemukhin A V, Weinhold F 2004 *J. Chem. Phys.* **97** 3420
- [3] Jacox M E 1994 *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* **3** 3752
- [4] Chen X H, Gao T, Luo S Z, Ma M Z, Xie A D, Zhu Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1113 (in Chinese) [ 谌晓洪、高 涛、罗顺忠、马美仲、谢安东、朱正和 2006 物理学报 **55** 1113 ]
- [5] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京 科学出版社) ]
- [6] Sun J F, Wang J M, Shi D H, Zhang J C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4490 (in Chinese) [ 孙金锋、王杰敏、施德恒、张计才 2006 物理学报 **55** 4490 ]
- [7] Wu D L, Chen X L, Yang X D, Xie A D, Yu X G, Deng X H 2007 *Acta Phys. Sin.* **55** 147 (in Chinese) [ 伍冬兰、程新路、杨向东、谢安东、余晓光、邓小辉 2007 物理学报 **55** 147 ]
- [8] Yan S Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3408 (in Chinese) [ 阎世英 2006 物理学报 **55** 3408 ]
- [9] Liu Y F, Xu H J, Wu Y N, Sun J F, Cong S L, Han K L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1749 (in Chinese) [ 刘玉芳、徐后菊、吴言宁、孙金锋、丛书林、韩克利 2004 物理学报 **53** 1749 ]
- [10] Huber K P, Hertzberg G 1979 *Molecular Spectrum and Molecular Structure* (IV) (New York: Van Nostrand Reinhold Company)
- [11] Zhu Z H 1996 *Atomic and Molecular Reaction Static* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [ 朱正和 1996 原子分子反应静力学(北京 科学出版社) ]

# Structure and analytic potential energy functions of the molecules $\text{AlO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}^*$

Lü Bing<sup>1)†</sup> Linghu Rong-Feng<sup>1)</sup> Zhou Xun<sup>1)</sup> Cheng Xin-Lu<sup>2)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>2)†</sup>

<sup>1)</sup> *School of Physics and Chemistry, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*

<sup>2)</sup> *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

( Received 3 July 2007 ; revised manuscript received 23 October 2007 )

## Abstract

The density function ( B3LYP ) method has been used to optimize the possible ground-state structures of  $\text{AlO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}$  molecules. The results show that the ground state of  $\text{AlO}_2$  molecule has  $D_{\infty h}$  symmetry and is in the  $X^2\Pi_u$  state. The parameters of structure are  $R_{\text{Al-O}} = 0.1661$  nm and  $D_e = 8.9217$  eV, respectively. The results also show that the ground state of  $\text{Al}_2\text{O}$  molecule has  $D_{\infty h}$  symmetry and is in the  $X^1\Sigma_g$  state. The parameters of structure are  $R_{\text{O-Al}} = 0.1731$  nm and  $D_e = 10.5269$  eV, respectively. The potential energy functions of  $\text{AlO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}$  have been derived from the many-body expansion theory. The contours describe correctly the configurations and the dissociation energies of the two ground-state molecules.

**Keywords :**  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ , Murrell-Sorbie function, many-body expansion theory

**PACC :** 3130, 3120A, 3520D, 3520G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10574096 ), the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China ( Grant No. 20050610010 ), the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Guizhou Province, China ( Grant No. 2005105 ) and the Scientific Research Foundation for Young Teachers of Guizhou Normal University, China.

† Corresponding author. E-mail : xdyang@scu.edu.cn