[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201202072

www.whxb.pku.edu.cn

Al_nO₂[±]团簇结构的几何特征与稳定性

马文瑾^{1,2,*} 刘 将¹ 宋 翔¹ 张献明¹ 武海顺^{1,*}

(¹山西师范大学化学与材料科学学院, 山西 临汾 041004; ²山西师范大学化工技术研究所, 山西 临汾 041004)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法, 在6-311G**水平上对Al_nO₂[±] ($n=1-10$)团簇的几何和电子结构进行了理论计算. 讨论了混合团簇的基态结构与振动频率, 以及电荷转移与分子轨道. 结果表明, Al_nO₂[±] ($n>1$)团簇的基态结构都是2个较小的Al_mO ($m<n$)分子碎片通过Al原子或1个Al₄O₂局部结构与Al簇相结合形成的. 通过对基态结构的能量分析, 得到了Al_nO₂团簇的稳定性信息.

关键词: Al_nO₂团簇; 基态结构; 密度泛函理论; 稳定性

中图分类号: O641

Structure Characteristics and Stability of Al_nO₂[±] Clusters

MA Wen-Jin^{1,2,*} LIU Jiang¹ SONG Xiang¹ ZHANG Xian-Ming¹ WU Hai-Shun^{1,*}

(¹School of Chemistry and Material Science, Shanxi Normal University, Linfen 041004, Shanxi Province, P. R. China;

²Institute of Chemical Technology, Shanxi Normal University, Linfen 041004, Shanxi Province, P. R. China)

Abstract: The geometric configurations and electronic structures of Al_nO₂[±] ($n=1-10$) clusters were studied using the B3LYP density functional theory (DFT) at the 6-311G** level. The ground state structure, vibrational frequency, charge transfer, and molecular orbital of the doped clusters are discussed. The results showed that the ground states of the Al_nO₂[±] ($n>1$) clusters were combinations of two smaller Al_mO ($m<n$) fragments and the Al clusters shared an Al atom or local structure of one Al₄O₂. Stability information for the Al_nO₂[±] clusters was obtained by analyzing the energy of the ground state structure.

Key Words: Al_nO₂ cluster; Ground state structure; Density functional theory; Stability

1 引言

氧化物作为氧和金属原子反应的催化剂和基板材料, 同时又可作为催化剂载体广泛应用于石油精炼等工业生产中.¹⁻⁴ 氧化铝陶瓷具有熔点高, 硬度大, 高温结构稳定, 绝缘和抗氧化性能好的特性, 在材料领域有着广泛的应用前景.^{5,6} 近年来, 随着氧化铝材料的特殊性能以及Al_nO_m团簇理论和实验研究的进展, 对Al_nO₂中性和离子团簇的理论研究开始引起人们的广泛关注.⁷⁻¹⁶ Nemukhin等^{7,8}分别采用HF

和MP2方法研究了AlO₂, Al₂O₂和Al₂O₂[±]团簇的几何构型和自然键轨道. Ghanty等⁹分别采用HF和B3LYP方法研究了Al₃O₂中性和负离子团簇的多种几何构型, 并得出了其基态结构. Martínez等¹⁰⁻¹³分别采用B3LYP和QCISD方法研究了AlO₂和Al₃O_n ($n=2-5$)中性和阴离子团簇的几何结构与电子结构, 以及振动频率和电子亲和能. Archibong等^{14,15}分别采用B3LYP、CCSD和MP2方法研究了Al₂O₂团簇的多种几何构型, 并得到了其基态结构. Gowtham等¹⁶

Received: November 3, 2011; Revised: January 12, 2012; Published on Web: February 7, 2012.

*Corresponding authors. MA Wen-Jin, Email: ma_w_j@163.com; Tel: +86-357-2051375. WU Hai-Shun, Email: wuhs@dns.sxnu.edu.cn; Tel: +86-357-2051002.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20771069, 20871077) and Natural Science Foundation for University Scientists of Shanxi Province, China (20091015).

国家自然科学基金(20771069, 20871077)和山西省高校科技研究基金(20091015)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

分别采用 B3LYP 和 QCISD 方法研究了 Al_nO_n ($n=6-8$) 团簇的几何结构. 本文通过对 Al_nO_n^+ ($n=1-10$) 团簇的理论研究, 得到了它们的基态结构和稳定性规律.

2 计算方法

首先对 Al_nO_n^+ ($n=1-10$) 团簇的各种可能构型进行了结构设计和点群确定, 并在 B3LYP/3-21G 水平上考虑不同自旋多重度对所有可能构型进行初次结构优化, 从而验证计算结构存在的可能性; 其次将初次优化得到的各团簇中能量较低的 3-10 个结构及其可能存在的对称性进行点群调整, 作为 B3LYP/6-31G* 水平上的初始参数重新进行结构优化, 继而确定能量较低的稳定结构; 最后将所得能量较低的稳定结构在更高层次上用 B3LYP/6-311G** 方法进行更精确的优化和频率计算, 最终确定了 Al_nO_n^+ ($n=1-10$) 团簇的基态结构. 全部工作均采用 Gaussian 03 程序,¹⁷ 在山西师范大学材料化学所与化工技术研究所联合完成.

3 结果讨论

3.1 基态结构的几何构型

3.1.1 基态结构的选择和确定

理论上对于给定尺寸的 Al_nO_n^+ 团簇, 各种拓扑构型均为初次输入的可能构型. 因此, 在确定 Al_nO_n^+ ($n \leq 5$) 团簇基态结构的过程中, 采用穷举法设计了各种不同的可能构型, 计算结果与文献⁸⁻¹²报道的结论基本一致, 表明采用梯度校正的密度泛函理论计算 Al_nO_n^+ 体系是适当的. 然而, 随着 Al_nO_n^+ 团簇几何尺寸的增加, 各种可能构型的数目急剧增多. 基于其它金属与非金属团簇基态结构构型的文献^{18,19}报道, 考虑 O_2 分子或 2 个 O 原子与 Al_n 簇在各种位置上的结合, 以及在寻求 Al_nO_n^+ 团簇基态结构的过程中发现, 能量较低的 Al_nO_n^+ 团簇异构体都具有一定的规律性.

图 1 为采用 B3LYP/6-311G** 理论优化得到的 Al_nO_n^+ ($n=1-10$) 团簇的基态结构示意图, 以及相应的对称性和部分几何参数. 可以看出, $n \leq 5$ 的 Al_nO_n^+ 团簇基态结构中所有原子均处在同一平面内, $n > 5$ 时趋向于三维立体构型.

富氧的 AlO_2^+ 团簇分别为具有 C_s 和 $D_{\infty h}$ 对称性的折线和直线状结构(后文对 Al_nO_n^+ 团簇进行讨论时, 均分别指正、负离子的情况). AlO_2^+ 中的 2 个 Al—O 键的键长为 0.164 nm, 与采用 QCISD 方法得到的结

构与键长(0.164 nm)⁷ 完全一致. AlO_2^+ 团簇是图 1 中唯一 O—O 成键的结构, O—O 键长 0.120 nm, 是所有结构中最短的化学键.

$n=2-4$ 的 Al_nO_n^+ 团簇基态结构均可以看成是 2 个较小的 Al_mO ($m < n$)⁶ 分子碎片通过共用 Al 原子相互结合形成的. Al 和 O 原子具有交替排列的特征, 结构中只存在 Al—O 键. Al_2O_2^+ 团簇的基态结构是 2 个 Al_2O 分子碎片通过共用 Al 原子形成具有 D_{2h} 对称性的菱形结构. Al_2O_2^+ 结构中的 4 个 Al—O 键长为 0.179 nm, 比相应的中性结构(0.178 nm)¹⁵ 略有伸长. 键角 θ_{AlOAl} 与 θ_{OAlO} 分别为 88.9° 和 91.1°, 与相应中性结构的键角 87.2° 和 92.8° 相差 1.7°. Al_3O_3^+ 结构中的 4 个 Al—O 键长 0.175 nm, 键角 θ_{AlOAl} 和 θ_{OAlO} 分别为 86.3° 和 93.7°. 与采用 MP2 方法得到的键长和键角 ($R_{\text{Al—O}}=0.176$ nm, $\theta_{\text{AlOAl}}=86.3^\circ$, $\theta_{\text{OAlO}}=93.7^\circ$)⁸ 几乎完全一致.

Al_3O_3^+ 团簇的基态结构分别为具有 $D_{\infty h}$ 和 C_{2v} 对称性的直线和平面状结构. Al_3O_3^+ 结构是由 1 个 O 原子三配位的 Al_3O 与 1 个 O 原子二配位 Al_2O 分子碎片通过共用 Al 原子结合形成的. 这一结果支持了文献^{9,12}报道的结论. Al_3O_3^+ 结构是 2 个 Al_2O 分子碎片通过共用端位 Al 原子结合形成的. 结构中所有的 O 原子均为二配位. Al_4O_4^+ 团簇的基态结构都是 2 个 O 原子三配位形成的 Al_3O 分子碎片通过共用 Al 原子结合形成分别具有 D_{2h} 和 C_{2h} 对称性的平面结构. 结构中的 Al—O 平均键长均为 0.187 nm, 比 O 原子二配位的 Al_2O_2^+ 结构中的 Al—O 平均键长(0.179 和 0.175 nm)分别伸长了 0.008 和 0.012 nm.

$n \geq 5$ 的 Al_nO_n^+ 团簇基态结构分别可以看成是 2 个 Al_mO ($m < n$) 分子碎片通过 Al 原子或 1 个 Al_2O_2 局部结构与 Al 簇相结合形成的. 其中 Al_5O_5^+ 团簇的基态结构均为具有 C_{2v} 对称性的平面结构. Al_5O_5^+ 是 2 个 O 原子二配位的 Al_2O 分子碎片端位与 Al 原子相连形成的. 结构中的 Al—O 和 Al—Al 平均键长分别为 0.172 和 0.246 nm. Al_5O_5^+ 是 1 个 O 原子三配位的 Al_4O_2 局部结构桥位与 Al 原子相连形成的. 结构中的 Al—O 和 Al—Al 平均键长分别为 0.188 和 0.297 nm. O 原子三配位的 Al_5O_5^+ 结构中的 Al—O 平均键长比 O 原子二配位的 Al_3O_3^+ 结构中的 Al—O 平均键长伸长了 0.016 nm. $n > 5$ 的 Al_nO_n^+ 团簇基态结构均为立体结构. 结构中的 O 原子多为三配位. Al_nO_n^+ 结构中的 Al—O 和 Al—Al 键长变化范围分别为 0.165–0.214 和 0.251–0.361 nm; Al_nO_n^+ 结构中 Al—O

图1 Al_nO_3^+ 团簇基态结构的几何构型和对称性Fig.1 Geometric configurations and symmetries of the ground state structures of Al_nO_3^+ clusters

bond length in nm

和 Al—Al 键长变化范围分别为 0.164–0.208 和 0.246–0.299 nm.

由以上构型分析可以看出, $n \leq 5$ 的 Al_nO_3^+ 团簇基态结构分别以线状或面状结构稳定. 双聚体和富铝的基态结构构型分别为 2 个较小的 Al_mO ($m < n$) 分子碎片通过共用 Al 原子或与 Al 原子相结合形成的. n 为偶数时的基态结构构型相似, n 为奇数时有差异. $n > 5$ 的 Al_nO_3^+ 团簇基态结构趋向于立体结构.

基态结构构型分别为 2 个 Al_mO 分子碎片通过 Al 原子或 1 个 Al_4O_2 局部结构与 Al 簇相结合形成. 分析各基态结构的化学键特征可以发现, 结构中的 O 原子多为 2 或 3 配位, Al 原子分别为 3 或 4 配位. 与文献^{20–22}报道的在非晶态铝氧团簇中, 大多数氧原子配位数为 3, 铝原子配位数为 4 的结论是一致的. 因此, 在 $n < 5$ 的 Al_nO_3^+ 团簇基态结构中只存在 Al—O 键; $n \geq 5$ 的结构中, 由于 O 原子成键达到饱和, Al 原

子间成键机会增加, 结构中 Al—O 和 Al—Al 键共存. 这为今后能较快找到更大尺寸的 Al_nO_2^+ 团簇基态结构提供了一条有效途径.

3.1.2 振动频率

在 B3LYP/6-311G** 水平上计算图 1 所示结构的振动频率, 可得到表 1 给出的 Al_nO_2^+ ($n=1-10$) 团簇基态结构的最小振动频率(ν)和振动强度(I)最大值对应的振动频率, 括号中为对称振动方式. 由表 1 可以看出, Al_nO_2^+ ($n=1-10$) 团簇基态结构的最小振动频率主要集中在 20–330 和 10–260 cm^{-1} 区间, 振动强度最大值对应的振动频率主要集中在 600–1200 和 500–1200 cm^{-1} 区间, 最小振动频率段的振动模式主要是 Al—Al 键和 Al—O 键的弯曲振动, 最强振动峰的振动模式主要是 Al—O 键的伸缩振动. 所有结构振动频率的波数均为正值, 表明优化所得结构均为势能面上的稳定点.

3.1.3 原子上净电荷分布与成键

结合 Al_nO_2^+ ($n=1-10$) 团簇基态结构的几何构型, 通过分析其自然键轨道(NBO)中各原子上的净电荷分布可以看出, O 原子位于 Al_m 团簇中心形成的 Al_mO 分子碎片, 有利于电子从 Al 原子转移到 O 原子上, 从而使得 O 原子呈负电性, Al_m 原子显正电性, 其它 Al 原子带有少量负电荷. 随着 n 的增大, Al

原子上的平均净电荷数略有减少, O 原子上的净电荷数明显上升. 表明 Al_nO_2^+ 团簇随着 n 的增大其金属特性有下降趋势.

最高占据轨道(HOMO)与次最高占据轨道(NHOMO)的成键方式与形状直接反映了化学键结构的特点, 图 2 只给出了正负离子几何结构相似的 Al_2O_2^+ 和 Al_4O_2^+ 的 HOMO 与 NHOMO 电子密度分布图. 可以看出, 各结构的 HOMO 对分子中的 Al—O 成键有贡献. 从分子轨道系数可以发现, NHOMO 为叠加而成的 π 型成键分子轨道, 对分子中的 Al—Al 成键作用明显. 进一步检测 HOMO 与 NHOMO 不同轨道成分(s , p , d)的局部态密度可知, O 原子的 s 轨道对 Al—O 成键贡献较小, 成键轨道主要是由 Al 原子的 s 和 p 轨道同 O 原子的 p 轨道杂化. Al 和 O 原子 p 轨道形成了大 π 键, 产生的电子离域效应有利于提高整个结构的稳定性.

3.2 基态结构的稳定性

3.2.1 热力学性质和原子化能

为了寻求 Al_nO_2^+ ($n=1-10$) 团簇基态结构随 n 变化的规律, 表 2 给出了各团簇基态结构的总能量(E_T), 零点能(E_z), 摩尔热容(C_p)和标准熵($S^\ominus$). 可以看出, Al_nO_2^+ 的 E_z 、 C_p 和 $S^\ominus$ 数值随着 n 的增大均呈现线性增大趋势, 其中 E_z 的平均增大幅度分别约为 3.36 和

表 1 Al_nO_2^+ 团簇基态结构的振动频率

Table 1 Vibrational frequencies of the ground state structures of Al_nO_2^+ clusters

Structure	ν/cm^{-1}	$I/(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$	Structure	ν/cm^{-1}	$I/(\text{km}\cdot\text{mol}^{-1})$
AlO_2^+	80.55 (A')	14.26	AlO_2^+	257.70 (II_u)	64.43
	129.95 (A')	49.71		1160.82 (Σ_u)	83.09
Al_2O_2^+	325.33 (B_{3u})	110.61	Al_2O_2^+	248.17 (B_{3u})	0.36
	760.80 (B_{2u})	147.49		516.07 (B_{1u})	157.97
Al_3O_2^+	38.86 (II_u)	0.11	Al_3O_2^+	66.23 (B_2)	0.05
	1165.66 (Σ_u)	446.15		756.44 (B_2)	285.91
Al_4O_2^+	49.40 (B_{3u})	0.23	Al_4O_2^+	23.18 (B_u)	2.45
	631.70 (B_{1u})	855.25		483.37 (B_u)	2343.05
Al_5O_2^+	33.05 (B_1)	0.77	Al_5O_2^+	29.26 (A_1)	0.48
	703.75 (B_2)	686.09		979.23 (B_2)	1056.51
Al_6O_2^+	39.90 (E)	0.15	Al_6O_2^+	42.00 (A'')	1.78
	638.38 (B_2)	1064.82		725.68 (A')	223.03
Al_7O_2^+	30.89 (B_1)	0.00	Al_7O_2^+	30.97 (A'')	0.00
	663.26 (A_1)	697.14		662.83 (A')	703.351
Al_8O_2^+	20.41 (A)	0.02	Al_8O_2^+	21.63 (A'')	0.22
	726.26 (A)	678.00		726.76 (A')	834.41
Al_9O_2^+	31.94 (A'')	0.05	Al_9O_2^+	31.04 (A'')	0.00
	705.06 (A')	385.40		734.09 (A')	995.76
$\text{Al}_{10}\text{O}_2^+$	29.98 (A'')	0.06	$\text{Al}_{10}\text{O}_2^+$	17.28 (A)	0.04
	700.11 (A')	555.16		577.98 (A)	308.51

ν : vibrational frequency, I : vibrational intensity; the symmetry of the vibrational mode is in parenthesis.

图2 Al_nO_2^+ 团簇基态结构的HOMO和NHOMOFig.2 HOMO and NHOMO of the ground state structures of Al_nO_2^+ clusters

HOMO: the highest occupied molecular orbital; NHOMO: the next highest occupied molecular orbital

$3.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; C_p 的平均增大幅度分别约为 22.61 和 $22.58 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^\ominus$ 的平均增大幅度分别约为 39.22 和 $41.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Al_nO_2^+ 团簇基态结构的 E_z 、 C_p 和 $S^\ominus$ 数值平均增加幅度基本一致.

在研究 Al_nO_2^+ 团簇稳定性规律的过程中,可考虑如下化学变化:

相应的能量变化定义为:

$$\Delta E_n^+ = [(n-1)E_{\text{Al}} + E_{\text{Al}^+} + E_{2\text{O}}] - E_{\text{Al}_n\text{O}_2^+} \quad (2)$$

式(2)的能量变化 ΔE_n^+ 为 Al_nO_2^+ 团簇的原子化能. 由式(2)得到表2所示的 Al_nO_2^+ 团簇原子化能数值可以看出, Al_nO_2^+ 团簇的原子化能随着 n 的增大均呈现出近似等梯度的增加趋势, 正、负离子基态结构 ΔE_n^+ 的平均增大幅度分别约为 267.32 和 $235.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.2.2 离解能、电离能与亲和能

通过分析团簇的离解能、电离能与亲和能随团

簇几何尺寸变化的特点,可进一步考察 Al_nO_2^+ 团簇的相对稳定性. 考虑如下化学反应:

相应的能量变化定义为:

$$\Delta E_d^+ = [E_{\text{Al}_{n-1}\text{O}_2^+} + E_{\text{Al}}] - E_{\text{Al}_n\text{O}_2^+} \quad (4)$$

式(4)的能量变化 ΔE_d^+ 为 Al_nO_2^+ 团簇的离解能. ΔE_d^+ 可作为比较团簇相对稳定性的依据,²³ 其数值越大,相应的结构稳定性越好. 由式(4)得到图3所示 Al_nO_2^+ 团簇的 ΔE_d^+ 与 n 的关系曲线可以看出,随着 n 的递增, ΔE_d^+ 值开始急剧下降, ΔE_d^+ 值在 $n > 4$ 和 ΔE_d^+ 值在 $n > 6$ 后逐渐趋于上升,当 $n=9$ 时都出现峰值. 图3表明 Al_2O_2^+ 和 Al_6O_2^+ 较相邻团簇的稳定性好.

团簇的电离能与亲和能可以通过计算中性和正负离子基态结构能量之差得到. 正离子与中性团簇基态结构能量之差定义为绝热电离能(E_{AIP}); 负离子与中性团簇基态结构能量之差定义为绝热亲和

表2 Al_nO_2^+ 团簇基态结构的能量及热力学参数Table 2 Energy and thermodynamical parameters of the ground state structures of Al_nO_2^+ clusters

Structure	$E_T/\text{(a.u.)}$	$E_z/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E_d/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_p/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
AlO_2^+	-392.537187	11.00	1064.92	41.43	292.65
Al_2O_2^+	-635.179589	21.51	1737.91	51.28	275.69
Al_3O_2^+	-877.786631	22.82	2318.06	82.64	337.56
Al_4O_2^+	-1120.268153	23.12	2568.66	104.28	379.18
Al_5O_2^+	-1362.739851	25.84	2793.47	127.00	442.62
Al_6O_2^+	-1605.187526	26.66	2955.20	153.09	485.19
Al_7O_2^+	-1847.637908	29.72	3124.04	176.81	520.75
Al_8O_2^+	-2090.100198	36.77	3324.15	195.19	557.81
Al_9O_2^+	-2332.577544	43.31	3563.78	215.10	562.62
$\text{Al}_{10}\text{O}_2^+$	-2575.047387	45.55	3783.72	239.01	614.29
AlO_2^-	-393.006537	14.83	1754.20	39.13	235.30
Al_2O_2^-	-635.560140	19.33	2194.05	54.27	280.11
Al_3O_2^-	-878.069228	20.88	2517.02	79.49	342.64
Al_4O_2^-	-1120.518303	22.35	2682.43	104.59	401.77
Al_5O_2^-	-1362.988013	28.04	2902.02	124.36	454.67
Al_6O_2^-	-1605.455184	31.26	3114.94	147.64	471.45
Al_7O_2^-	-1847.916587	34.30	3312.71	171.65	503.28
Al_8O_2^-	-2090.383843	37.26	3525.85	194.85	553.76
Al_9O_2^-	-2332.872816	42.78	3796.02	215.85	564.83
$\text{Al}_{10}\text{O}_2^-$	-2575.345926	46.17	4024.53	238.26	613.45

E_T : total energy; E_z : zero-point energy; ΔE_d : atom energy; C_p : molar heat capacity; $S^\ominus$: standard entropy

图3 Al_nO₂[±]团簇的ΔE_d[±]与n的关系Fig.3 Dissociation energy (ΔE_d[±]) of Al_nO₂[±] clusters versus n 图4 Al_nO₂[±]团簇的E_{AIP}和Al_nO₂[±]团簇的E_{AEA}与n的关系Fig.4 Adiabatic ionization potential (E_{AIP}) of Al_nO₂[±] and adiabatic electron affinity (E_{AEA}) of Al_nO₂[±] clusters versus n

能(E_{AEA})。团簇的E_{AIP}和E_{AEA}数值越大,相应结构的稳定性就越高。由图4所示的Al_nO₂[±] (n=1–10)团簇的E_{AIP}和E_{AEA}值随n递增的变化曲线可以看出,E_{AIP}和E_{AEA}曲线开始几乎直线下降,继而逐渐开始上升,最后逐渐趋于定值。E_{AIP}和E_{AEA}曲线具有较好的平行性,并与ΔE_d[±]的稳定性规律具有较好的一致性。AlO₂[±]和Al₂O₂[±]基态结构的E_{AIP}和E_{AEA}值较大,表明其具有相对较低的化学活性和较高的动力学稳定性。解释了实验^{24,25}中易于发现AlO₂和Al₂O₂团簇的原因。

4 结论

Al_nO₂[±] (n=2–10)团簇的基态结构都是2个较小的Al_mO (m<n)分子碎片通过Al原子或1个Al₄O₂局部结构与Al簇相结合形成的。n≤5的基态结构以线状或面状结构稳定;n>5时趋向于立体结构。

Al_nO₂[±]团簇基态结构中的O原子多为2、3配位,Al原子分别为3、4配位。因此,n<5的双聚体和富铝结构中只存在Al–O键;n≥5的基态结构中Al–O和Al–Al键共存。

在Al_nO₂[±] (n=1–10)团簇的基态结构中,AlO₂[±],

Al₂O₂[±]和Al₃O₂[±]结构的稳定性较好。

References

- (1) Henrich, V. E.; Cox, P. A. *The Surface Science of Metal Oxides*; Cambridge, U. P.: New York, 1994.
- (2) Wang, C. M.; Wang, P.; Wang, H.; Zhao, B. Y.; Zhu, Y. X.; Xie, Y. C. *Chin. J. Catal.* **2005**, *26*, 797. [王春明, 王培, 王晖, 赵璧英, 朱月香, 谢有畅. 催化学报, **2005**, *26*, 797.]
- (3) Liu, J. F.; Liu, Y. C.; Xue, L.; Yu, Y. B.; He, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 997. [刘俊峰, 刘永春, 薛莉, 余运波, 贺泓. 物理化学学报, **2007**, *23*, 997.]
- (4) Li, L.; Sang, G.; Zhang, P. C.; Jiang, G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1912. [李磊, 桑革, 张鹏程, 蒋刚. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1912.]
- (5) Yin, X. G.; Zhang, Q. K.; Liu, J. K.; Zhong, X. H.; Chai, R.; Lian, J. S.; Chai, C. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1443. [尹晓光, 张琪凯, 刘金库, 钟新华, 柴瑞, 连加松, 柴春芳. 物理化学学报, **2009**, *25*, 1443.]
- (6) Sun, J.; Lu, W. C.; Wang, H.; Li, Z. S.; Sun, C. C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2729.
- (7) Nemukhin, A. V.; Almlöf, J. *J. Mol. Struct. -Theochem* **1992**, *253*, 101.
- (8) Nemukhin, A. V.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3420.
- (9) Ghanty, T. K.; Davidson, E. R. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 8985.
- (10) Martínez, A.; Tenorio, F. J.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8787.
- (11) Martínez, A.; Tenorio, F. J.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 11291.
- (12) Martínez, A.; Sansores, L. E.; Salcedo, R.; Tenorio, F. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10630.
- (13) Martínez, A.; Tenorio, F. J.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2589.
- (14) Archibong, E. F.; Sullivan, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15830.
- (15) Archibong, E. F.; Stamant, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1109.
- (16) Gowtham, S.; Lau, K. C.; Deshpande, M.; Pandey, R.; Gianotto, A. K.; Groenewold, G. S. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5081.
- (17) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, Revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (18) Zhai, H. J.; Wang, B.; Huang, X.; Wang, L. S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3866.
- (19) Ngan, V. T.; Haack, J. D.; Le, H. T.; Gopakumar, G.; Lievens, P.; Nguyen, M. T. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9080.
- (20) Keen, D. A.; McGreevy, R. L. *Nature* **1990**, *344*, 423.
- (21) Lamparter, P.; Kniep, R. *Physica B* **1997**, *405*, 234.
- (22) Gutiérrez, G.; Johansson, B. *Phys. Rev.* **2002**, *65*, 104202.
- (23) Bonacic, K. V.; Fantucci, P.; Koutecky, J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1035.
- (24) Bencivenni, L.; Pelino, M.; Ramondo, F. *J. Mol. Struct. -Theochem* **1992**, *253*, 109.
- (25) Andrews, L.; Burkholder, T. R.; Yustein, J. T. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10182.