

# 基组外推方法构建 $O(^3P)+H_2$ 体系 $1^3A''$ 的全维势能面

翟红生,李媛媛,刘彦磊,刘玉芳

(河南师范大学 物理与电子工程学院,河南 新乡 453007)

**摘 要:** 使用基于全活化空间自洽场(CASSCF)的多参考组态相互作用方法(MRCI+Q)和基组 aug-cc-pV5Z 构建了  $O(^3P)+H_2$  体系能量最低的  $1^3A''$  和  $1^3A'$  两个态的势能面,对  $1^3A''$  态使用 Varandas 小组的外推方法,将基组 aug-cc-pVQZ 和 aug-cc-pV5Z 外推到完备基组极限(complete-basis-set limit). 使用含时波包方法对新势能面进行动力学计算,并对比了只使用 aug-cc-pV5Z 基组时的速率常数,结果说明外推方法改进了势能面.

**关键词:** 基组外推;势能面;动力学

**中图分类号:** O561.2

**文献标志码:** A

由于  $O(^3P)+H_2$  反应在大气化学和燃烧过程中的重要性,该反应体系得到广泛的关注<sup>[1-3]</sup>. 大量热速率常数及态分辨速率常数等实验<sup>[4-10]</sup>和势能面、准经典轨线、量子动力学、过渡态方法等理论计算<sup>[11-17]</sup>都对此体系展开了研究. 早期实验上对这个反应体系的测量难度很大,在小于 0.5 eV 的能量下, $O(^1D)+H_2$  反应截面远远大于  $O(^3P)+H_2$  的,前者大约是后者的 6 倍<sup>[4]</sup>,由于  $O(^1D)+H_2$  反应的干扰使得  $O(^3P)+H_2$  反应很难测定. 得益于高速度的纯  $O(^3P)$  原子源和交叉分子束技术,Garton 等人<sup>[5]</sup>对  $O(^3P)+H_2$  反应进行了精确的测量.

势能面在分子层次上给反应体系的相互作用提供重要信息,其精确性对动力学的计算至关重要. Johnson 和 Winter<sup>[6]</sup>最早用 Sato 参数构建了该体系的 LPES 势能面. 势能面的计算采用了 Howard 等人<sup>[1]</sup>的一阶组态相互作用(FO-CI)波函数. Walch 等人<sup>[7]</sup>构建了基于极化组态相互作用(POL-CI)方法的势能面. 电子结构理论的发展使得更精确势能面的构建成为现实. 2000 年, Rogers 等人<sup>[8]</sup>分别使用 rotating Morse spline (RMOS)方法和 generalized London-Eyring-Polanyi-Sato double-polynomial (GLDP)方法构建了关于  $O(^3P)+H_2$  反应体系在化学反应精度内两个最低能量态的势能面. 之后, Gar-ton 小组<sup>[9]</sup>, Balakrishnan 小组<sup>[10-11]</sup>和 Braunstein 小组<sup>[12]</sup>分别在这个势能面上做了大量的工作,除了反应截面在低的碰撞能下低于实验值外,其余碰撞能下跟实验值符合得很好. Brandao 等人<sup>[13]</sup>使用 Rogers 小组<sup>[8]</sup>的从头算(ab initio)能量点构建了此反应体系的基态势能面(BMS 势能面). 他们使用了双多体展开方法拟合势能面,在长程区用了半经验的方法进行处理. Atahan 等人<sup>[14]</sup>对  $O(^3P)-H_2(^1\Sigma_g^+)$  的范德瓦尔斯势阱进行了更为细致的研究,对比了不同的理论方法及不同的构型下的计算结果.

$O(^3P)+H_2$  反应属于直接反应类型,其反应过程通过直线构型( $^3\Pi$ )的鞍点,生成  $OH(^3\Pi)$  和  $H(^2S)$ . 当 O 原子向  $H_2$  分子共线靠近时,简并的  $^3P$  态分裂成  $^3\Sigma^-(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2)$  和  $^3\Pi(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3)$  态,而在  $C_s$  构型下  $^3\Pi(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^1 1\pi^3)$  态分裂为  $^3A''$ ,  $^3A'$  两个态. 在垂直构型( $C_{2v}$ )下, 3 个电子态分别是  $^3B_1$ ,  $^3B_2$  和  $^3A_2$ . 之前,笔者用态平均完全活化空间自洽场方法(SA-CASSCF)和基于全活化空间自洽场(CASSCF)的

收稿日期:2014-05-22;修回日期:2014-07-24.

基金项目:河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410428);河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A140519);河南省高校科技创新团队支持计划(13IRTSTHN016)

作者简介(通信作者):翟红生(1982-),男,河南禹州人,河南师范大学讲师,博士,主要从事小分子势能函数构建及相关动力学研究,E-mail:hszhai@htu.cn.

多参考组态相互作用方法(MRCI+Q)构建了高精度的解析势能面<sup>[15]</sup>,并用含时波包方法在该势能面上进行了动力学计算,研究了科里奥利耦合(Coriolis)效应对  $O(^3P)+H_2$  反应的影响.

## 1 计算理论

本文中, $O(^3P)-H_2$  体系涉及 3 个势能面( $1^3A''$ ,  $1^3A'$  和  $2^3A''$ ),其中 ab initio 计算使用的是态平均完全活化空间自洽场方法(SA-CASSCF)和基于全活化空间自洽场(CASSCF)的多参考组态相互作用方法(MRCI+Q),基组使用的是 Dunning 的 aug-cc-pV5Z 的基组<sup>[16]</sup>. 计算软件采用的是 Molpro2006 程序包<sup>[17]</sup>,全部计算在  $C_s$  构型下完成,11 个电子分布在 11 个活化轨道上( $9a'$ ,  $2a''$ ),其中  $1a'$  轨道是冻结的. 本文采用的是非均匀取点,使用的坐标是雅克比坐标( $R, r, \theta$ ), $O-H_2$  结构的格点取值为:

1)  $r_{H_2}/nm(0.25, 0.33, 0.42, 0.54, 0.58, 0.63, 0.67, 0.75, 0.84, 0.96, 1.09, 1.21, 1.30, 1.38, 1.51, 1.63, 1.76, 1.88, 2.01, 2.13, 2.26, 2.38, 2.51, 2.72, 2.93, 3.35)$

2)  $R_{O-H_2}/nm(0.42, 0.54, 0.67, 0.79, 0.92, 1.05, 1.17, 1.30, 1.42, 1.55, 1.67, 1.84, 2.01, 2.13, 2.26, 2.38, 2.51, 2.59, 2.68, 2.76, 2.85, 2.93, 3.12, 3.34, 3.56, 3.77, 4.18, 4.60, 5.02, 5.44, 5.86)$

3)  $\theta/^\circ(0.0, 15.0, 30.0, 45.0, 60.0, 75.0, 90.0)$

H—OH 结构的格点取值为:

1)  $R_{H-OH}/nm(0.63, 0.75, 0.88, 1.00, 1.13, 1.26, 1.38, 1.51, 1.63, 1.76, 1.88, 2.01, 2.13, 2.26, 2.38, 2.51, 2.64, 2.76, 2.93, 3.14, 3.35, 3.77, 4.18)$

2)  $r_{OH}/nm(0.33, 0.42, 0.50, 0.63, 0.71, 0.75, 0.79, 0.84, 0.92, 1.00, 1.13, 1.26)$

3)  $\theta/^\circ(0.00, 15.0, 30.0, 60.0, 90.0, 120.0, 150.0, 165.0, 180.0)$

最后分别对  $O(^3P)+H_2$  体系的最低两个态( $1^3A''$ ,  $1^3A'$ )的 ab initio 能量点用 Aguado-Paniagua(AP)函数<sup>[18]</sup>拟合,

$$V_{ABC}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = V_O^{(1)} + V_H^{(1)} + V_H^{(1)} + V_{OH}^{(2)}(R_{OH}) + V_{OH}^{(2)}(R_{OH}) + V_{HH}^{(2)}(R_{HH}) + V_{OH_2}^{(3)}(R_{OH}, R_{OH}, R_{HH}). \quad (1)$$

其中,双体项

$$V^{(2)} = C_0 \frac{\exp(-\alpha R)}{R} + \sum_{l=1}^M c_l \rho^l, \quad (2)$$

$$\rho = R \exp(-\beta R). \quad (3)$$

$R$  分别表示 3 个键长  $R_{OH}, R_{OH}, R_{HH}$ , 3 体项

$$V_{OH_2}^{(3)}(R_{OH}, R_{OH}, R_{HH}) = \sum_{ijk}^M d_{ijk} \rho_{OH}^i \rho_{OH}^j \rho_{HH}^k. \quad (4)$$

( $V_O^{(1)}, V_H^{(1)}, V_H^{(1)}$ ) 设为零,展开项  $M=11$ ,总共产生 140 个参数. 双体项 OH 拟合的均方差(root-mean-square, rms)是 0.025 9 kJ/mol. 双体项 HH 的均方差是 0.041 8 kJ/mol.  $1^3A''$  态 3 体项拟合的均方差是 1.0 kJ/mol,最大误差是 6.527 kJ/mol.  $1^3A'$  态 3 体项的均方差是 1.129 kJ/mol,最大误差是 10.460 kJ/mol.

本文采用的是 Molpro 软件进行单点能的计算<sup>[17]</sup>,使用 Varandas 小组<sup>[19]</sup>的外推方法将基组 aug-cc-pVQZ 和 aug-cc-pV5Z 外推到完备基组极限 CBS(complete-basis-set limit),使用含时波包方法<sup>[20-21]</sup>在新势能面进行动力学计算,其中考虑了科里奥利耦合效应,并对比只使用 aug-cc-pV5Z 基组时的动力学结果.

## 2 含时波包理论

含时波包方法的核心问题是求解含时的薛定谔方程:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(t). \quad (5)$$

$\hat{H}$  是体系的哈密顿算符,绝热近似下,哈密顿函数是如下形式:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2}. \quad (6)$$

这里所使用的坐标是雅克比坐标,  $R$  是原子  $A$  与双原子分子  $BC$  质量中心之间的距离,  $r$  是双原子分子  $BC$  的距离,  $\mu_R$  是原子  $A$  和双原子分子  $BC$  的约化质量,  $\mu_r$  是双原子分子  $BC$  的约化质量,  $\hat{j}$  是双原子分子的转动角动量算符,  $\hat{L}$  是轨道角动量算符,  $V(\hat{R}, \hat{r})$  是绝热势能面。

用量子含时波包的方法<sup>[20-21]</sup> 对该反应体系进行了动力学的计算. 计算所用参数在表 1 中, 碰撞能的取值范围是  $0.1 \sim 1.0$  eV, 总角动量  $J$  的取值是  $0 \leq J \leq J_{\max}$ , 计算中考虑了 CC (Coriolis coupling). 总角动量  $J$  的取值是  $0 \leq J \leq J_{\max}$ , 对于 CC,  $J_{\max}$  取到 48,  $K$  取 3 达到收敛, 其中  $K$  是  $J$  在空间坐标和体坐标  $Z$  轴的分量。

热速率常数公式如下:

$$k(T) = \frac{1}{(\pi\mu)^{\frac{1}{2}}} \left( \frac{2}{k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} Q^{-1} \sum_v \sum_j (2j+1) \exp(-E_{vj}/k_B T) \int_0^\infty E_c \sigma(E_c, v, j) \exp(-E_c/k_B T) dE_c. \quad (7)$$

其中,  $Q$  是波尔兹曼分布的配分函数,  $k_B$  是波尔兹曼常数, 由于简并态的存在,  $O(^3P) + H_2$  反应的速率常数是对  $^3A''$  和  $^3A'$  两个态的速率常数的加和, 然后乘以多态的权重系数  $\eta = \frac{1}{3}$ 。

### 3 基组外推理论

由 Dunning 小组<sup>[16]</sup> 发展的一系列基组已经被广泛地应用, 并发展到可以用经验技术外推到全基组 (Complete Basis Set, CBS) 极限, 可以修正由于忽略更高角动量量子数的原子轨道基函数而将基函数截断至一定的角动量量子数带来的误差. 基组外推的技术方法有很多种, 这里采用的是 Varandas 小组发展的方法<sup>[19]</sup>, 他们把能量分成两部分, 即:

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{CAS}} + E^{\text{cor}}. \quad (8)$$

第一部分是 CASSCF 计算的能量值  $E^{\text{CAS}}$ , 第二部分是 MRCI 方法在 CASSCF 基础的修正值  $E^{\text{cor}}$ . 对于第一部分, 外推方式采用的是 Karton-Martin 方案<sup>[22]</sup>

$$E_X^{\text{CAS}} = E_\infty^{\text{CAS}} + A(X+1) \exp(-9\sqrt{X}), \quad (9)$$

其中  $A$  是参数变量.

第二部分使用的是 USTE 方案<sup>[23]</sup>

$$E_X^{\text{cor}} = E_\infty^{\text{cor}} + A_3 Y^{-3} + A_5 Y^{-5}, \quad (10)$$

其中  $Y = X + \alpha$ ,  $A_5$  定义成:

$$A_5 = A_5^0 + cA_3^m. \quad (11)$$

对于 MRCI(+Q) 方法, 优化的参数为:  $A_5^0 = 0.003769 E_h$ ,  $c = -1.1784771 E_h^{(1-m)}$ ,  $\alpha = -3/8$ ,  $A_5/A_3 = -3/4$ ,  $X$  在这里表示 Dunning 基组中的数字, 在本论文中计算所用到的基组分别是 aug-cc-pV5Z 和 aug-cc-pVQZ,  $X$  分别表示 5 和 4.

本文对最低的  $^3A''$  态进行了基组外推, 对 8852 个能量点分别用 aug-cc-pV5Z(AV5Z) 和 aug-cc-pVQZ(AVQZ) 的基组进行计算, 将势能值分成  $E^{\text{CAS}}$  和  $E^{\text{cor}}$  两部分, 代入公式(9)和公式(10), 再通过公式(8)得到外推后的总能量, 然后用 AP 函数<sup>[18]</sup> 来对所得到的能量点进行拟合.

### 4 结果与分析

从前面计算结果<sup>[16]</sup> 看,  $^3A''$  态和  $^3A'$  态都是在直线构型 ( $180^\circ$ ) 下能垒最小, 随着夹角  $\angle OHH$  和  $\angle HOH$  的逐渐变小, 能垒是不断增加的, 说明抽取反应 ( $O+H_2$ ) 和交换反应 ( $H+OH$ ) 的过渡态都是直线构型. 本文使用 AP 函数拟合外推后的能量点, 由于  $^3A''$  态和  $^3A'$  态的双体项是简并的, 所以双体项的拟合是一样的. 表 1 和表 2 给出了  $^3A''$  态在使用基组外推方法前后的拟合结果. 表 1 是双体项, 可以看出基组外推对双体项的影响很大, 提高了双体项 OH 和 HH 的解离能, 其中 HH 的解离能更接近于实验值, 而 OH 的解离能大于实验值. 直线构型下, OHH 构型和 HOH 构型的过渡态的位置以及过渡态的势垒如表 4 所示, 使用基组外推后, 两个构型下的势垒都比外推前的垒高降低. 图 1 和 2 分别给出了夹角  $\angle OHH$  和  $\angle HOH$  在  $180^\circ$  下,  $^3A''$

态势能等高图. 其中, OHH 构型的势垒降低的不多 (0.544 kJ/mol), HOH 构型的势垒降低的非常明显 (16.736 kJ/mol). 表 3 和 4 分别给出了  $^3A''$  态和  $^3A'$  态的抽取反应和交换反应的过渡态位置和能垒高度, 并对比了 Rogers 小组<sup>[8]</sup> 和 Brandao 小组<sup>[13]</sup> 的理论值. 从表中可以看到, 对于抽取反应,  $^3A'$  态的势垒值要高于  $^3A''$  态的值, 而对于交换反应,  $^3A'$  态的能垒低于  $^3A''$  态的能垒, 这和文献<sup>[8,12]</sup> 中的趋势是一样的. 不同的是, 对于抽取反应, 拟合的能垒略高于文献<sup>[8]</sup> 的结果, 而交换反应中的能垒低于文献<sup>[8]</sup> 的结果.

表 1 基组外推前后的双体项解离能

变量	AV5Z	CBS	实验值
$E_{OH}/(\text{kJ/mol})$	446.01	447.38	446.01
$E_{HH}/(\text{kJ/mol})$	457.31	457.96	458.15

表 2 基组外推前后  $^3A''$  态势能面能垒位置和高度

变量	O-H-H		H-O-H	
	AV5Z	CBS	AV5Z	CBS
$R_{HH}/(\text{bohr})$	1.677	1.685	2.31	2.243
$R_{OH}/(\text{bohr})$	2.280	2.300	2.31	2.243
$E/(\text{kJ/mol})$	56.06	55.52	158.6	141.5

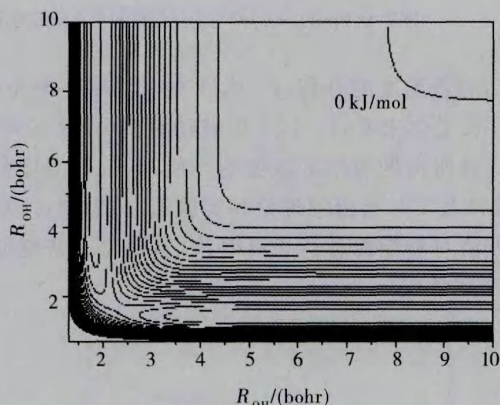
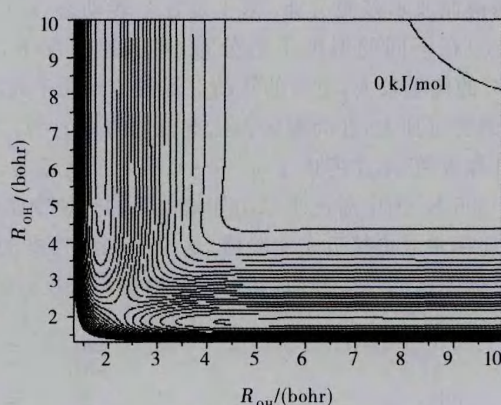
图1 在180°时  $3A''$  态势能面的等高图 (能量间隔21kJ/mol)图2 在180°时  $3A''$  态势能面的等高图 (能量间隔21kJ/mol)

表 3 抽取反应鞍点位置和能垒高度

变量	$^3A''$				$^3A'$		
	AP	GLDP <sup>a</sup>	RMOS <sup>a</sup>	BMS1 <sup>b</sup>	AP	GLDP <sup>a</sup>	RMOS <sup>a</sup>
$R_{HH}/(\text{nm})$	0.089	0.090	0.086	0.921	0.657	0.902	0.883
$R_{OH}/(\text{nm})$	0.121	0.121	0.124	0.120	0.122	0.122	0.119
$E/(\text{kJ/mol})$	55.52	54.56	55.48	54.73	56.15	55.31	56.23

<sup>a</sup>文献[8], <sup>b</sup>文献[13].

表 4 交换反应鞍点位置和能垒高度

变量	$^3A''$				$^3A'$		
	AP	GLDP <sup>a</sup>	RMOS <sup>a</sup>	BMS1 <sup>b</sup>	AP	GLDP <sup>a</sup>	RMOS <sup>a</sup>
$R_{OH}=R_{OH'}/(\text{nm})$	0.119	0.120	0.119	0.118	0.134	0.118	0.118
$E/(\text{kJ/mol})$	141.5	185.8	155.6	155.6	155.6	154.0	153.6

<sup>a</sup>文献[8], <sup>b</sup>文献[13].

本文在基组外推后的势能面上进行动力学计算, 并在计算过程中加入了 Coriolis 耦合项, 所用的参数如表 5 所示. 计算的能量范围是 0.1~1.0 eV, 图 3 给出了  $O(^3P)+H_2(v=0, j=0)$  反应总的积分反应截面, 总截面是  $^3A''$  态和  $^3A'$  态上的反应截面的加和乘以多态的权重系数  $\eta = \frac{1}{3}$ . 其中对比了基组外推前后的截面, 可以看到经过基组外推后得到了总的反应截面在总体上大于外推之前的结果.

图 3  $O(^3P)+H_2(v=0, j=0)$  总的反应截面与文献的对比 (实线表示外推后的结果, 虚点线表示 AV5Z 基组加入 Coriolis 耦合项的计算结果, 虚线和点线分别是 Balakrishnan 等人<sup>[11]</sup> 的理论结果, 实圆圈和实方格分别是 Garton 小组的量子<sup>[6]</sup> 和实验<sup>[9]</sup> 结果).

表 5 量子计算参数(除特殊说明外,均取原子单位)

参数	取值
初始波包位置	18.0
波包宽度参数	0.25
平均平动能/(eV)	0.52
散射坐标范围	0.2~20
平动基函数数目	300
振动基函数数目	180
转动基函数数目	160
内坐标范围	0.5~15
传播时间	30 000

从公式(7)可以看到各个振转态对热速率常数的影响,各个态遵循波尔兹曼分布.图4是各个转动态( $v=0, j=0\sim 5$ )在不同的温度下的分布,在低温情况下, $j=0, 1, 2$ 的比重较大,更高的转动对低温贡献几乎为零,随着温度的升高, $j=0, 1$ 的比重在不断下降,其它转动态的比重加大,在高温区占比重较大的是 $j=1, 2, 3$ .总体来看, $j=1, 2$ 的转动对整个反应的影响很大,为了计算收敛,本文考虑了 $j=0\sim 4$ 的5个转动态,计算所得的速率常数如图5所示,选取温度范围在200 K~1 000 K.图中对比了基组外推前后的热速率常数以及文献给出的理论和实验值.从图中可以看到,外推后的速率常数更接近于实验值.这说明基组外推的方法对势能面进行了有效改进,降低了势能面的能垒,增加了低能区的反应截面,从而有效地提高了反应的速率常数.

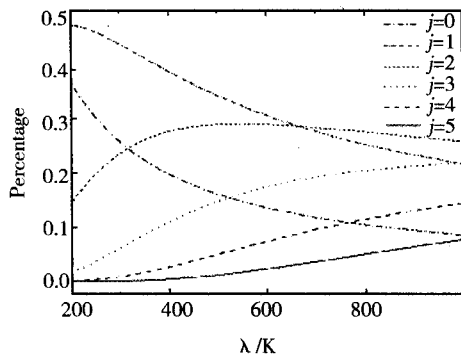
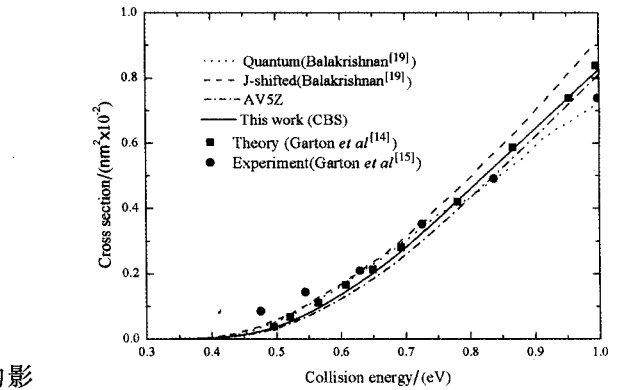
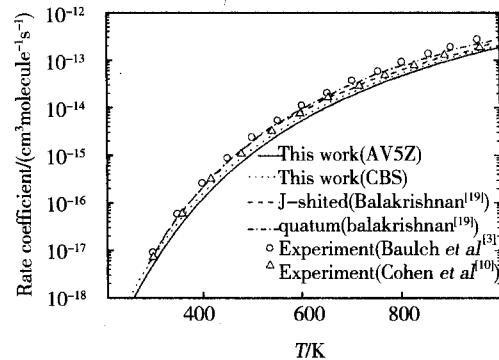
图4 不同的转动态( $j=0\sim 5$ )在各个温度下的波尔兹曼分布图3  $O(^3P)+H_2(v=0, j=0)$ 总的反应截面与文献的对比

图5 基组外推前后的热速率常数

## 5 结论

在  $O(^3P)+H_2$  反应体系两个最低能量态( $^3A''$ 和 $^3A'$ )的势能面的基础上,从头计算使用了多参考组态相互作用(MRCI)方法以及 aug-cc-pV5Z 和 aug-cc-pVQZ 基组,对 $^3A''$ 态进行了基组外推,构建出新的解析势能面.通过对比可以看出基组外推对双体项的影响很大,提高了双体项 OH 和 HH 的解离能,使 HH 的解离能更接近于实验值.基组外推方法降低了 $^3A''$ 态 OHH 构型和 HOH 构型的过渡态的能垒,其中 HOH 构型的能垒降低的比较明显.最后使用基组外推后的势能面对  $O(^3P)+H_2$  进行了反应速率常数的计算,由于有效地降低了势能面的能垒,结果表明基组外推后的结果更接近实验值.

## 参 考 文 献

- [1] Howard R E, Mclean A D, Lester W A. Extended Basis 1st-Order CI Study of the  $^1A'$ ,  $^3A''$ ,  $B^1A''$ , and  $B^1A'$ , Potential-Energy Surfaces of the  $O(^3P, ^1D)+H_2(^1\Sigma_g^+)$  Reaction[J]. J Chem Phys, 1979, 71: 2412-2420.
- [2] Reynard L M, Donaldson D J. OH production from the reaction of vibrationally excited  $H_2$  in the mesosphere[J]. Geophys Res Lett, 2001, 28: 2157-2160.
- [3] Baulch D L, Cobos C J, Cox R A, et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling[J]. J Phys Chem Ref Data, 1992, 21: 411-734.
- [4] Schatz G C. A Coupled States Distorted-Wave Study of the  $O(^3P)+H_2(D_2, HD, DH)$  Reaction[J]. J Chem Phys, 1985, 83: 5677-5686.

- [5] Garton D J, Minton T K, Maiti B, et al. A crossed molecular beams study of the  $O(^3P)+H_2$  reaction: Comparison of excitation function with accurate quantum reactive scattering calculations[J]. *J Chem Phys*, 2003, 118: 1585-1588.
- [6] Johnson B R, Winter N W. Classical Trajectory Study of Effect of Vibrational Energy on Reaction of Molecular-Hydrogen with Atomic Oxygen[J]. *J Chem Phys*, 1977, 66: 4116-4120.
- [7] Walch S P, Wagner A F, Dunning T H, et al. Theoretical Studies of the  $O+H_2$  Reaction[J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 2894-2896.
- [8] Rogers S, Wang D S, Kuppermann A, et al. Chemically accurate ab initio potential energy surfaces for the lowest  $(^3A')$  and  $(^3A'')$  electronically adiabatic states of  $O(^3P)+H_2$ [J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 2308-2325.
- [9] Garton D J, Minton T K, Alagia M, et al. Comparative dynamics of  $Cl(^2P)$  and  $O(^3P)$  interactions with a hydrocarbon surface[J]. *J Chem Phys*, 2000, 112: 5975-5984.
- [10] Balakrishnan N. Quantum mechanical investigation of the  $O+H_2 \rightarrow OH+H$  reaction[J]. *J Chem Phys*, 2003, 119: 195-199.
- [11] Balakrishnan N. Quantum calculations of the  $O(^3P)+H_2 \rightarrow OH+H$  reaction[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121: 6346-6352.
- [12] Braunstein M, Adler-Golden S, Maiti B, et al. Quantum and classical studies of the  $O(^3P)+H_2(v=0-3, j=0) \rightarrow OH+H$  reaction using benchmark potential surfaces[J]. *J Chem Phys*, 2004, 120: 4316-4323.
- [13] Brandao J, Mogo C, Silva B C. Potential energy surface for  $H_2O(^3A'')$  from accurate ab initio data with inclusion of long-range interactions[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121: 8861-8868.
- [14] Atahan S, Klos J, Zuchowski P S, et al. An ab initio investigation of the  $O(^3P) H_2((1)\Sigma_g^+)(g)$  van der Waals well[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 4420-4426.
- [15] Zhai H S, Zhang P Y, Zhou P W. Quantum wave packet calculation of the  $O(^3P)+H_2$  reaction on the new potential energy surfaces for the two lowest states[J]. *Comput Theor Chem*, 2012, 986: 25-29.
- [16] Woon D E, Thom J, Dunning H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 1358-1371.
- [17] Werner H J, Knowles P J, Amos R D, et al. A package of ab initio programs[EB/OL]. [2014-04-10]. <http://www.molpro.net>.
- [18] Aguado A, Paniagua M. A New Functional Form to Obtain Analytical Potentials of Triatomic Molecules[J]. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1265-1275.
- [19] Varandas A J C. Extrapolation to the complete-basis-set limit and the implications of avoided crossings: The  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B_g^1$ , and  $B^1\Sigma_g^+$  states of  $C_2$ [J]. *J Chem Phys*, 2008, 129: 234103-234125.
- [20] Zhang J D H and Zhang J Z H. Full-dimensional time-dependent treatment for diatom-diatom reactions: The  $H_2+OH$  reaction[J]. *J Chem Phys*, 1994, 101: 1146-1156.
- [21] Xie T X, Zhang Y, Zhao M Y, et al. Calculations of the  $F+HD$  reaction on three potential energy surfaces[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 2034-2038.
- [22] Karton A, Martin J. Comment on: "Estimating the Hartree-Fock limit from finite basis set calculations"[J]. *Theor Chem Acc*, 2006, 115: 330-333.
- [23] Varandas A J C. Basis-set extrapolation of the correlation energy[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 8880-8887.

## Full Dimensional Potential Energy Surface of $1^3A''$ for $O(^3P)+H_2$ System by Basis Set Extrapolation Method

ZHAI Hongsheng, LI Yuanyuan, LIU Yanlei, LIU Yufang

(College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453007, China)

**Abstract:** New accurate potential energy surfaces (PESs) for the lowest states ( $^3A''$  and  $^3A'$ ) of the  $O(^3P)+H_2$  reaction are proposed using an ab initio multireference configuration interaction method (MRCI) with Davidson correction and a large orbital basis set (aug-cc-pv5z). The many-body expansion procedure is employed to describe the analytical PES function. The PES of the  $^3A''$  state is improved by using the extrapolation method in which aug-cc-pVQZ and aug-cc-pV5Z basis set extrapolation to the complete basis set limit (complete-basis-set limit) from the Varandas group. The topographical features of the new global PESs are presented and compared with previous surfaces. The quantum reaction scattering dynamics calculations are carried out over the collision energies range of 0.3–1.0 eV on the new PESs.

**Keywords:** basis set extrapolation; potential energy surface; dynamics