



N₂H 体系的势能面及振动激发态的理论研究

杨俊英, 胡茜茜, 谢代前*

介观化学教育部重点实验室; 南京大学化学化工学院, 理论与计算化学研究所, 南京 210093

*通讯作者, E-mail: dqxie@nju.edu.cn

收稿日期: 2015-07-29; 接受日期: 2015-09-24; 网络版发表日期: 2015-11-16

doi: 10.1360/N032015-00147

摘要 本文采用含 Davidson 校正的多参考组态相互作用 MRCI+Q 方法以及 aug-cc-pVQZ 基组计算了 N₂H 体系的基态与第一激发态近 24000 个从头算能量点, 使用三次样条插值法构建了高精度的全域绝热势能面. 基态势能面具有一个极小点以及高于极小点 0.44 eV 的鞍点. 基于该势能面上发生的 $N(^4S) + NH(X^3\Sigma^-) \rightarrow H(^2S) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反应是一个无能垒的放热反应, 放热量为 6.172 eV, 比过去的势能面更接近实验值(5.956 eV). 基态与第一激发态势能面间存在明显的锥形交叉, 说明两个态之间存在非绝热耦合. 此外, 采用 Lanczos 算法预测了基态 N₂H 分子的振动能级.

关键词

分子反应动力学
势能面
振动能级

1 引言

N_xH_y 体系在燃烧化学、大气化学及天体化学中扮演着重要的角色, 从而引起了广泛关注. 例如, NH 自由基在形成氨的自由基反应中具有重要的作用^[1], N₂H 是 NO_x 污染物还原过程中的关键中间体^[2-5]. 此外, 反应 $N + NH \rightarrow N_2 + H$ 是含氮物^[6]如氨^[7,8]和肼^[9]等燃烧过程中的关键步骤. 为了理解相关反应过程, 揭示反应的微观反应动力学机制, 需要构建反应体系的高精度全域势能面.

对于 N₂H 体系的势能面, 文献上已有一些报道, 如 Walch 等^[10-12]及 Koizumi 等^[13]在 CASSCF/CCI 水平上分别使用 [4s3p2d1f/3s*2p] 和 [5s4p3d2f/4s*3p2d] 两个基组构建了 $H + N_2$ 通道的势能面, 发现 $N_2H \rightarrow N_2 + H$ 反应的能垒各为 0.442 和 0.490 eV. 随后, 他们又运用 CASSCF/ICCI 方法及 cc-pVDZ、cc-pVTZ、cc-pVQZ 和 cc-pV5Z 基组系统地计算了 N₂H 的能量^[14], 并采用完备基组外推方法校正, 得到的能垒为 0.492 eV. 然而, 上述势能面均只覆盖了

N₂+H 通道, 未能完整地描述 N₂H 体系. Gu 等^[15]在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 水平上计算了 N₂H 体系的各驻点能量, 他们预测 $N_2H \rightarrow N_2 + H$ 反应热为 0.165 eV, 能垒为 0.434 eV. 2003 年, Varandas 课题组^[16]在 MRCI/aug-cc-pVQZ 水平下计算了约 900 个能量点, 构建了第一个 N₂H 体系的 DMBE 全域势能面, 称为 DMBE 1v-I. 然而, Dickinson 等^[17]指出, 该势能面在长程区域存在一个 0.5 K 的虚假能垒. 为了更好地描述该体系, Varandas 等^[18]随后在 N+NH 通道增加了一些能量点, 构建了包含 1074 个 MRCI/aug-cc-pVQZ 能量点的新势能面, 命名为 DMBE 1v-II. 此后, 为考虑 $1^2A'/2^2A'$ 电子态之间的非绝热耦合, 他们采用 MRCI/aug-cc-pVTZ 方法构建了非绝热 DMBE 势能面, 称为 DMBE 2v-I^[19]与 DMBE 2v-II^[20]. 基于以上势能面, 人们采用不同的方法进行了一系列动力学研究^[18,20-24], 如反应速率常数、反应几率、产物振转态分布、积分和微分截面等. 然而, 计算得到的速率常数与室温下的实验值相差较大. 本文在 MRCI 基础上包含 Davidson 修正(MRCI+Q)并在构建参考波函数时

选用不同的态平均方法, 计算了约 24000 个电子基态与第一激发态能量点, 覆盖了与反应 $\text{N}+\text{NH}\rightarrow\text{N}_2+\text{H}$ 相关的所有重要区域, 计算的反应热更接近实验值, 并用三次样条插值方法获得体系的全域势能面.

2 计算细节

所有电子结构计算都是在 C_s 对称性下用 MOLPRO 2010^[25]软件包完成. 采用含 Davidson 修正的多参考组态相互作用方法 (MRCI+Q)^[26-28] 和 aug-cc-pVQZ^[29,30] 基组计算体系的能量. 所有 MRCI 计算都是基于等权重的 6 个 $^2\text{A}'$ 态的态平均 CASSCF 获得的参考波函数进行的. CASSCF 的活性空间包括 7 个价电子分布在 9 个活性轨道上, 这 9 个活性轨道分别来自于 H(1s) 和 N(2s 和 2p), 即 CAS(7, 9). 内层的轨道被限制为双占据, 但进行了全优化. 在 MRCI 计算中, 我们包含了 $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 电子态.

为了覆盖全部的构形空间, 在 $(R_{\text{NN}}, R_{\text{NH}}, \theta_{\text{H-N-N}})$ 内坐标下计算了 23659 个能量点. 对键长 R_{NN} 坐标, 在 $[1.5, 15.0]a_0$ 范围内选取了 29 个格点; 对 R_{NH} , 在 $[1.1, 15.0]a_0$ 范围内选取了 34 个格点; 对 $\theta_{\text{H-N-N}}$, 在 $[0^\circ, 180^\circ]$ 范围内选取了 23 个格点. 在 CASSCF 计算中遇到收敛上的困难时, 采用邻近构型收敛的自然轨道作为初始猜测来获得该点收敛的波函数. 最后采用三次样条插值得到全域势能面.

在 Jacobi 坐标 (R, r, γ) 下, 总角动量 $J=0$ 的三原子分子体系的振动 Hamiltonian 算符可以写为 (采用原子单位):

$$\hat{H}(R, r, \gamma) = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \hat{j}^2 + V(R, r, \gamma) \quad (1)$$

式中 μ_r 及 μ_R 分别为 NH 以及 N_2H 分子的约化质量, r 为双原子 NH 的键长, R 为另一个 N 原子到 NH 质心的距离, γ 为向量 $\mathbf{R}$ 和 $\mathbf{r}$ 之间的夹角 ($\gamma=180^\circ$ 对应线性 NNH 构型). 在离散变量表象 (DVR) 下, 体系的 Hamiltonian 矩阵用直积的格点展开, 分别用 100 及 110 个 PODVR^[31] 格点描述 $R \in [1.5, 5.0]a_0$ 和 $r \in [1.1, 4.6]a_0$. 角度 γ 范围为 $[0^\circ, 180^\circ]$, 选用了 80 个 Gauss-Legendre DVR^[32] 格点. 势能面截断值为 6 eV. 使用 Lanczos^[33] 迭代方法对角化稀疏 DVR Hamiltonian 矩阵, 采用 3000 步 Lanczos 迭代即可获得振动低激发态的能级和波函数.

3 结果与讨论

3.1 势能面

N_2H 的基态势能面具有一个全域极小点及其解离为 N_2+H 的鞍点. $\text{N}+\text{NH}$ 反应过程中各驻点的构型和相对能量均列于表 1 中. 势能面的全域极小值相对于 N_2+H 的能量高出 0.214 eV, 其构型是 $(2.229a_0, 1.989a_0, 116.4^\circ)$, 与 DMBE 1v-II^[18] 计算结果 $(2.226a_0, 1.983a_0, 117.2^\circ)$ 及 DMBE 2v-I^[19] 计算结果 $(2.226a_0, 1.982a_0, 117.0^\circ)$ 一致. 鞍点位于 $(2.126a_0, 2.700a_0, 118.2^\circ)$, 其能量比全域极小值的能量高 0.444 eV. 该

表 1 N_2H 基态势能面各驻点的构型以及相对能量

Feature	Property	CCSD(T) ^{a)}	DMBE 1v-II ^{b)}	DMBE 2v-I ^{c)}	DMBE 2v-II ^{d)}	This work
N_2H minimum	$R_{\text{NN}} (a_0)$	2.223	2.226	2.226		2.229
	$R_{\text{NH}} (a_0)$	1.985	1.983	1.982		1.989
	$\theta_{\text{H-N-N}} (^\circ)$	116.9	117.2	117.0		116.4
	$\Delta E (\text{eV})^{\text{e)}$	0.165	0.196	0.161		0.214
Saddle point	$R_{\text{NN}} (a_0)$	2.121	2.125	2.121	2.124	2.126
	$R_{\text{NH}} (a_0)$	2.688	2.688	2.712	2.701	2.700
	$\theta_{\text{H-N-N}} (^\circ)$	118.6	118.1	117.8	117.6	118.2
	$\Delta E (\text{eV})^{\text{f)}$	0.434	0.460	0.460	0.460	0.444
$\text{N}_2\cdots\text{H}$ isomerization	$R_{\text{NN}} (a_0)$		2.326	2.299	2.310	2.340
	$R_{\text{NH}} (a_0)$		2.281	2.265	2.313	2.265
	$\theta_{\text{H-N-N}} (^\circ)$		59.3	59.5	60.0	58.9
	$\Delta E (\text{eV})^{\text{f)}$		2.099	1.951	1.951	1.918

a) 引自文献[15]; b) 引自文献[18]; c) 引自文献[19]; d) 引自文献[20]; e) 相对于产物 $\text{H}+\text{N}_2$; f) 相对于全域最小值

值略低于 Varandas 课题组^[18-20]的结果(0.46 eV), 但与 Gu 等^[15]采用 CCSD(T)方法预测的结果(0.434±0.043 eV)吻合得很好. 此外, N_2H 的异构化鞍点构型为(2.340 a_0 , 2.265 a_0 , 58.9°), 与其他理论结果一致. 能垒为 1.918 eV, 略低于其他理论值.

图 1 所示为 $\theta_{\text{H-N-N}}$ 固定在 117°时 N_2H 体系 $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 两个态的势能面. 从图中可以清晰地看出, $1^2\text{A}'$ 基态势能面具有一个深势阱和一个能量略高于极小值的鞍点, 而 $2^2\text{A}'$ 激发态势能面在相互作用区具有两个势阱. 图 2 为 $\theta_{\text{H-N-N}}$ 固定在 70°时 N_2H 体系基态与第一激发态($1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$)的绝热势能面图. 从图中可以看出, $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 态之间有明显的锥形交叉, 说明这两个态之间存在非绝热耦合. 利用获得的这两个电子态的势能面可以发现, $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 态的锥形交叉点位于(2.22 a_0 , 2.73 a_0 , 67.9°). 利用基于 DMBE 势能面上的动力学研究表明^[22,24,34,35], 在室温下所有计算所得的反应速率是实验值的 3 倍. Mota 等^[19]认为, 理论计算结果与实验值之间的显著差异主要来源于非绝热效应. 最近, Yang 等^[23]运用含时量子波包法

在 $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 态非绝热势能面上进行了非绝热量子动力学计算. 结果表明, 非绝热效应对速率常数影响不大, 可以忽略不计. 本文目前暂未考虑 N_2H 体系 $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 态之间的非绝热效应. 在将来的工作中拟考虑非绝热效应的影响.

由以上 N_2H 基态势能面可以得到反应 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH}(X^3\Sigma^-) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的最小能量路径, 如图 3 所示. 图中还列出了 DMBE 2v-I 及 DMBE 1v-II^[18] 势能面的结果以作比较. 反应物双原子分子 NH 和产物 N_2 的平衡键长分别为 1.962 a_0 和 2.080 a_0 , 与 DMBE 1v-II 的计算结果(1.965 a_0 和 2.074 a_0)吻合得很好. 该反应为强放热反应. 我们计算的放热值为 6.172 eV, 低于 DMBE 1v-II^[18]的计算结果(6.33 eV)及 DMBE 2v-II^[20]的计算结果(6.36 eV), 但更接近于实验值(5.956 eV)^[18]. 利用我们的新势能面, 有望获得更精确的反应动力学性质.

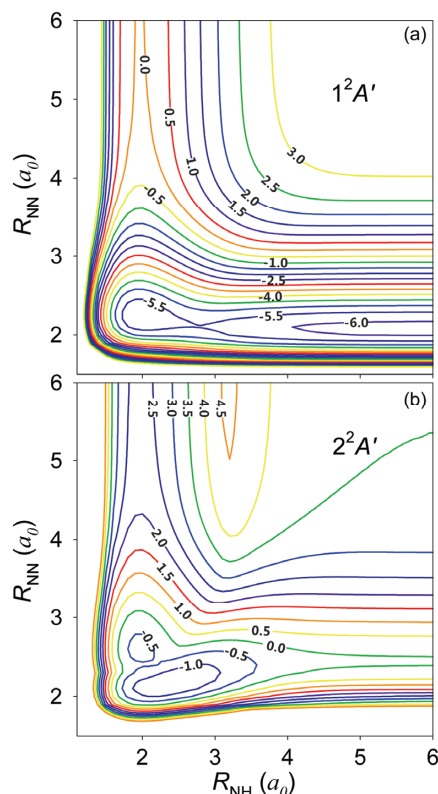


图 1 N_2H 体系 $1^2\text{A}'$ 和 $2^2\text{A}'$ 两个态的势能面, 其中 $\theta_{\text{H-N-N}}$ 固定为 117° (网络版彩图)

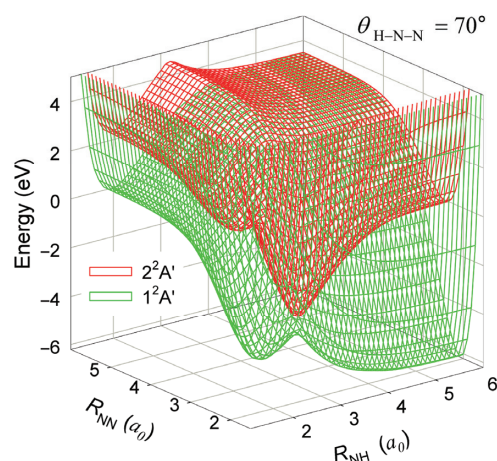


图 2 N_2H 体系基态与第一激发态的绝热势能面(网络版彩图)

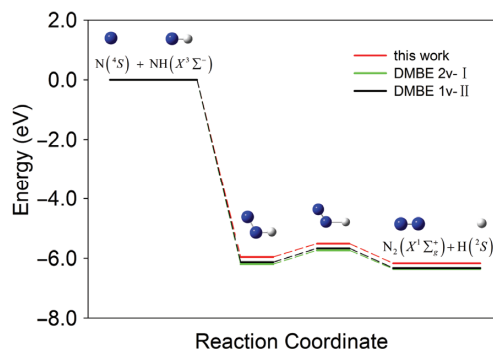


图 3 $\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$ 反应的最小能量路径(网络版彩图)

3.2 振动激发态

表 2 列出了基态 N_2H 分子相对于振动基态的较低振动激发态能级, 并列出了以前的理论预测值作为比较. 振动能级用 3 个振动量子数(n_1, n_2, n_3)来标记, 分别代表 N-H 键的伸缩振动、弯曲振动和 N-N 键的伸缩振动. 由于 NH 分子的质心很靠近 N 原子, Jacobi 坐标(R, r, γ)与内坐标($R_{\text{NN}}, R_{\text{NH}}, \theta_{\text{H-N-N}}$)相近. 因此, 能级的指认是通过观察相应的本征波函数在 Jacobi 坐标(R, r, γ)下各个方向的节点数来确定. 图 4 给出了 Jacobi 坐标下(0, n_2 , 0), (1, n_2 , 0), (0, 0, n_3)系列的 6 个振动波函数的等高线图. 从图中可以看出, 这些振动波函数的节点结构非常清晰, 很容易指认.

本文计算所得的振动能级(1, 0, 0)和(0, 1, 0)分别为 2302.9 和 1071.5 cm^{-1} , 与 DMBE 1v-I^[16]的计算结果(2295.7 和 1084.3 cm^{-1})及 DMBE1v-II^[18]的计算结果(2292.9 和 1081.9 cm^{-1})吻合得很好. 但我们预测的(0, 0, 1)振动能级频率 1696.61 cm^{-1} 与 DMBE 1v-I 的 1771.2 cm^{-1} 及 DMBE1v-II 的 1763.8 cm^{-1} 相差较大. 而我们计算的(0, 0, 2)振动能级频率 3363.8 cm^{-1} , 比

表 2 N_2H 分子的振动能级 E (cm^{-1})

(n_1, n_2, n_3)	This work	DMBE 1v-I ^{a)}	DMBE 1v-II ^{b)}	Li and Guo ^{c)}
(0,0,0)	0.0	0.0	0.0	0.0
(0,1,0)	1071.46	1084.3	1081.9	1070.63
(0,0,1)	1696.61	1771.2	1763.8	1721.73
(0,2,0)	2124.72	2156.7	2146.3	2175.38
(1,0,0)	2302.87	2295.7	2292.9	2341.25
(0,1,1)	2737.86	2825.7	2814.9	2744.66
(0,3,0)	3156.53	3210.7	3199.9	3244.23
(1,1,0)	3307.78			3338.45
(0,0,2)	3363.79	3545.7	3528.9	3437.83
(0,2,1)	3766.80	3877.7	3863.9	3834.35
(0,4,0)	4155.52	4238.7	4233.9	4267.77
(1,0,1)	4352.96			4347.22
(0,0,3)	5251.14	5278.7	5270.9	5230.96
(0,5,0)	5307.09			5307.29

a) 引自文献[16]; b) 引自文献[18]; c) 引自文献[36]

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21273104, 21133006)和国家重点基础研究发展计划(2013CB834601)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Hwang DY, Mebel AM. Reaction mechanism of N_2/H_2 conversion to NH_3 : a theoretical study. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 2865–2874
- Bozzelli JW, Dean AM. O+NNH: a possible new route for NO_x formation in flames. *Int J Chem Kinet*, 1995, 27: 1097–1109

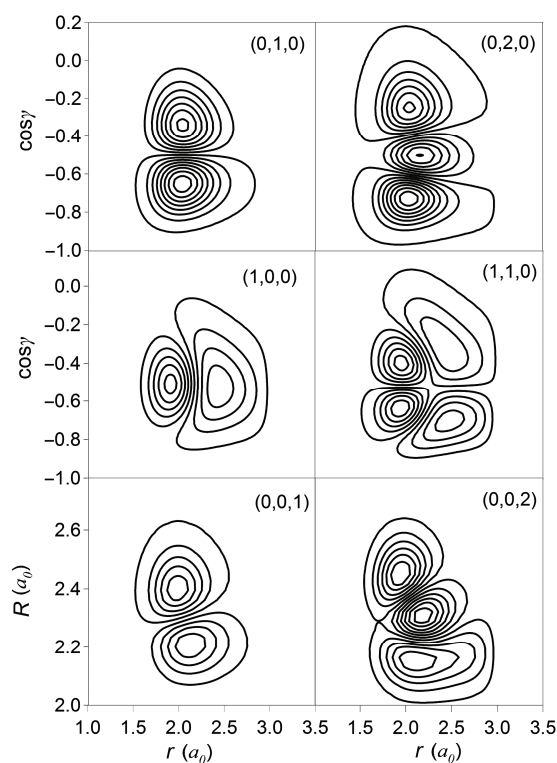


图 4 $\text{N}_2\text{H}(^2\text{A}')$ 体系 6 个振动态波函数等高线图

先前的预测值低约 200 cm^{-1} . 这些差异有待于光谱实验验证.

4 结论

本文采用 MRCI+Q 方法以及 aug-cc-pVQZ 基组构建了 N_2H 体系 $1^2\text{A}'$ 基态与 $2^2\text{A}'$ 激发态的绝热势能面, 分析了各势能面的特征以及势能面间的交叉耦合, 并预测了电子基态 N_2H 分子的振动能级. 这些振动能级会对光谱探测提供有益的帮助. 我们新构建的高精度势能面将有助于进一步研究重要反应 $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NH}(X^3\Sigma^-) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 的态-态动力学性质, 揭示该反应的微观动力学机理.

- 3 Hayhurst AN, Hutchinson EM. Evidence for a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure. *Combust Flame*, 1998, 114: 274–279
- 4 Hughes KJ, Tomlin AS, Hampartsoumian E, Nimmo W, Zsely IG, Ujvari M, Turanyi T. An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion systems. *Combust Flame*, 2001, 124: 573–589
- 5 Tomeczek J, Gradon B. The role of N_2O and NNH in the formation of NO via HCN in hydrocarbon flames. *Combust Flame*, 2003, 133: 311–322
- 6 Miller JA, Bowman CT. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Prog Energy Combust Sci*, 1989, 15: 287–338
- 7 Kaskan WE, Hughes DE. Mechanism of decay of ammonia in flame gases from an NH_3/O_2 flame. *Combust Flame*, 1973, 20: 381–388
- 8 Skreiberg O, Kilpinen P, Glarborg P. Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor. *Combust Flame*, 2004, 136: 501–518
- 9 Catoire L, Luche J, Dupre G, Paillard C. Critical reactions for the hydrazine vapor detonations. *Shock Waves*, 2001, 11: 97–103
- 10 Walch SP, Duchovic RJ, Rohlfing CM. Theoretical characterization of the minimum energy path for hydrogen atom addition to N_2 : implications for the unimolecular lifetime of HN_2 . *J Chem Phys*, 1989, 90: 3230–3240
- 11 Walch SP. Theoretical characterization of the potential energy surface for $\text{H}+\text{N}_2\rightarrow\text{HN}_2$. II. Computed points to define a global potential. *J Chem Phys*, 1990, 93: 2384–2392
- 12 Walch SP. Theoretical characterization of the potential energy surface for $\text{H}+\text{N}_2\rightarrow\text{HN}_2$. III. Calculations for the excited state surfaces. *J Chem Phys*, 1991, 95: 4277–4283
- 13 Koizumi H, Schatz GC, Walch SP. A coupled channel study of HN_2 unimolecular decay based on a global *ab initio* potential surface. *J Chem Phys*, 1991, 95: 4130–4135
- 14 Walch SP, Partridge H. Accurate energetics for the unimolecular decomposition of HN_2 . *Chem Phys Lett*, 1995, 233: 331–334
- 15 Gu J, Xie Y, Schaefer HF. The barrier height for decomposition of HN_2 . *J Chem Phys*, 1998, 108: 8029–8030
- 16 Poveda LA, Varandas AJC. Accurate single-valued double many-body expansion potential energy surface for ground-state HN_2 . *J Phys Chem A*, 2003, 107: 7923–7930
- 17 Dickinson AS, Ern A, Vesovic V. Transport properties of H- N_2 mixtures. *Mol Phys*, 2005, 103: 1895–1904
- 18 Caridade PJSB, Poveda LA, Rodrigues SPI, Varandas AJC. Recalibrated double many-body expansion potential energy surface and dynamics calculations for HN_2 . *J Phys Chem A*, 2007, 111: 1172–1187
- 19 Mota VC, Varandas AJC. $\text{HN}_2(^2\text{A}')$ electronic manifold. II. *Ab initio* based double-sheeted DMBE potential energy surface via a global diabaticization angle. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 3768–3786
- 20 Mota VC, Caridade PJSB, Varandas AJC. Diabatic electronic manifold of $\text{HN}_2(^2\text{A}')$ and $\text{N}+\text{NH}$ reaction dynamics on its lowest adiabat. *J Theor Comput Chem*, 2009, 8: 849–859
- 21 Caridade PJSB, Rodrigues SPI, Sousa F, Varandas AJC. Unimolecular and Bimolecular Calculations for HN_2 . *J Phys Chem A*, 2005, 109: 2356–2363
- 22 Frankcombe TJ, Nymant G. Adiabatic capture theory applied to $\text{N}+\text{NH}\rightarrow\text{N}_2+\text{H}$ at low temperature. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 13163–13167
- 23 Yang H, Hankel M, Varandas A, Han K. Nonadiabatic quantum dynamics calculations for the $\text{N}+\text{NH}\rightarrow\text{N}_2+\text{H}$ reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 9619–9623
- 24 Yang H, Ge M, Zheng Y. Adiabatic wavepacket dynamics study of the N plus $\text{NH}\rightarrow\text{N}_2+\text{H}$ reaction on the ground-state potential energy surface. *Chem Phys Lett*, 2014, 592: 120–123
- 25 Werner HJ, Knowles PJ, Knizia G, Manby FR, Schütz M, Celani P, Korona T, Mitrushenkov A, Rauhut G, Adler TB, Amos RD, Bernhardsson A, Berning A, Cooper DL, Deegan MJO, Dobbyn AJ, Eckert F, Goll E, Hampel C, Hetzer G, Hrenar T, Knizia G, Köppl C, Liu Y, Lloyd AW, Mata RA, May AJ, McNicholas SJ, Meyer W, Mura ME, Nicklass A, Palmieri P, Pflüger K, Pitzer R, Reiher M, Schumann U, Stoll H, Stone AJ, Tarroni R, Thorsteinsson T, Wang M, Wolf A. Molpro quantum chemistry. Molpro Version 2010.1. Stuttgart: Technologie-Transfer-Initiative GmbH. <http://www.Molpro.net>. 2010-08-31
- 26 Langhoff SR, Davidson ER. Configuration interaction calculations on the nitrogen molecule. *Int J Quantum Chem*, 1974, 8: 61–72
- 27 Knowles PJ, Werner HJ. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations. *Chem Phys Lett*, 1988, 145: 514–522
- 28 Werner HJ, Knowles PJ. An efficient internally contracted multiconfiguration reference configuration interaction method. *J Chem Phys*, 1988, 89: 5803–5814
- 29 Dunning TH. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J Chem Phys*,

1989, 90: 1007–1023

- 30 Kendall RA, Dunning TH, Harrison RJ. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J Chem Phys*, 1992, 96: 6796–6806
- 31 Echave J, Clary DC. Potential optimized discrete variable representation. *Chem Phys Lett*, 1992, 190: 225–230
- 32 Lill JV, Parker GA, Light JC. Discrete variable representations and sudden models in quantum scattering theory. *Chem Phys Lett*, 1982, 89: 483–489
- 33 Lanczos C. An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators. *J Res Natl Bur Stand*, 1950, 45: 255–282
- 34 Hack W, Wagner HG. Elementary reactions of NH ($a^1\Delta$) and NH($X^3\Sigma$) with N, O and NO. *Phys Chem Chem Phys*, 1994, 98: 156–164
- 35 Yang H, Varandas AJC. Adiabatic quantum dynamics calculations of the rate constant for the N plus NH $\rightarrow$ N $_2$ +H reaction. *Chem Phys Lett*, 2010, 497: 159–162
- 36 Li GH, Guo H. Efficient calculation of resonance positions and widths using doubled Chebyshev autocorrelation functions. *Chem Phys Lett*, 2001, 347: 443–450

A theoretical study on potential energy surfaces and vibrational excited states of N $_2$ H

Junying Yang, Xixi Hu, Daiqian Xie*

Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education; Institute of Theoretical and Computational Chemistry; School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

*Corresponding author (email: dqxie@nju.edu.cn)

Abstract: Accurate global potential energy surfaces for the ground and first excited electronic states of N $_2$ H are constructed by fitting 24000 *ab initio* energy points generated from multireference configuration interaction including Davidson correction calculations with aug-cc-pVQZ basis set. The ground state PES has a deep well and a small barrier of 0.444 eV above the N $_2$ H minimum. The calculated exothermicity of the overall barrierless reaction N(4S)+NH($X^3\Sigma^-$) $\rightarrow$ H(2S)+N $_2$ ($X^1\Sigma_g^+$) is 6.172 eV, which is in better agreement with the experimental value of 5.956 eV than previous theoretical results. A conical intersection between two electronic states was located. In addition, the vibrational energy levels and wave functions for the ground electronic state of N $_2$ H were predicted by employing the efficient Lanczos algorithm.

Keywords: molecular reaction dynamics, potential energy surface, vibrational energy levels