

两体扰动势和 H₂O 通道反应的三原子体系解析势*

张文霞

田凤惠

陈守刚

王泽新

(山东师范大学化学系, 济南 250014)

摘要 提出了两体扰动势的概念. 通过两体扰动势构造多原子相互作用体系解析势的理论方法, 获得了非线性三原子 H₂O 相互作用体系的解析势函数. 用势能面正确描述了 O(¹D) + H₂ → H₂O → OH + H 通道反应的性质. 理论分析和实验结果非常符合. 该方法比较容易推广构造多原子相互作用体系解析势.

关键词: H₂O, 两体扰动势, 三原子体系, 解析势能面, 通道反应

中图分类号: O643

分子反应动力学理论研究的一个核心问题是获得反应体系的势能面. 而多体势能面, 特别是解析势能面的构造, 是个比较困难的课题, 至今人们研究最多的是三体解析势能面. 对一个势能面的评价, 不但要求分子在平衡临界态和实验相符, 重要的是反应通道性质和实验符合. 同时, 一种理论方法的确认, 通常是从人们最熟悉的分子作起, 如气态 H₂O, CO₂ 等. H₂O 分子是自然界中最普通的分子之一, 人们对于 O(¹D) + H₂ → H₂O → OH + H 反应, O 原子的垂直插入和共线抽提反应通道的势能面进行了大量的研究. Gangi 和 Bader^[1] 最早通过大基组的 SCF 方法理论计算了垂直和共线反应的活化能, 认为垂直插入需要克服一个 0.373 eV 的势垒. 最早为人接受的三体解析势函数是 Sorbie 和 Murrell^[2] 给出的 SM 势. SM 势考虑了两体和三体相互作用, 通过光谱数据拟合, 给出了基态 H₂O 分子体系的解析势能面. 由于引入的两体 H-H 势存在不连续点, 因此在三体势函数上也出现了不连续尖点. 后来, 他们在 SM 势的基础上引进了转换函数^[3], 消除了尖点, 这就是人们熟知的 MC 势. MC 势获得的垂直和共线反应通道均是无垒的, 但是势能面显示共线抽提反应通道是起决定作用的^[4]. Schinke 和 Lester^[5] 拟合了 *ab initio* 数据获得了解析势能面 (SL 势). SL 势对两体 H-H 势做了特殊连接处理, 如图 1 所示. Ho 等^[6] 考虑了单体、两体

和三体的影响, 根据得到的 *ab initio* 数据, 通过 RKHS^[7-9] 方法 (reproducing Kernel Hilbert space) 插入 *ab initio* 数据来分别计算单体、两体和三体势, 在此基础上获得了解析势能面 (RKHS 势). 最近, Dobbyn 和 Knowles^[10] 也给出了 *ab initio* 势能面. 从 *ab initio* 数据拟合的势能面, 获得的垂直插入反应通道是无垒的, 但是共线抽提反应通道是有垒的. 交叉分子束实验^[11-13] 和时间飞秒技术 (TOF)^[14] 表明, O(¹D) + H₂ → OH + H 反应是无垒的, 并推测出, 插入反应通道是主要反应通道.

尽管人们看好的是 *ab initio* 势能面^[14-15], 但是

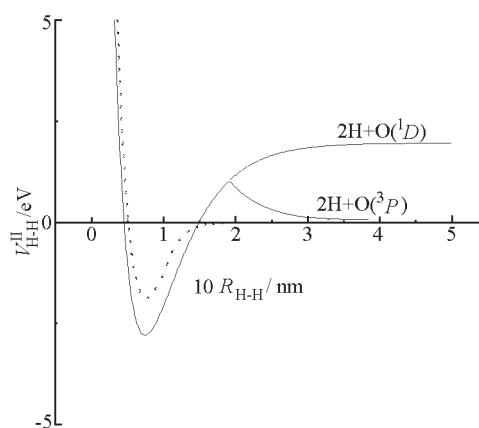


图 1 SM 和 SL H-H 两体势函数的对比
Fig. 1 Comparison of the SM and the SL H-H two-body potentials

SM: full line, SL: dotted line, R_{H-H} : H-H distance

获得精确的 *ab initio* 解析势能面非常不容易. 因此, 半经验解析势函数的研究还是非常有意义的工作. 为了研究三原子分子和金属表面的相互作用, 需要构造一种特殊形式的气态三原子势函数. 本文提出了一种创建多原子分子势函数的半径经验方法, 称之为两体扰动势方法, 即把多体相互作用融合到两体势中. 对于三原子势函数简化为三对两体扰动势之和, 我们已经使用该方法处理了非线性分子 H₂O 和线性分子 CO₂ 的相应通道反应的势能面. 本文以 H₂O 体系为例, 介绍该理论方法和结果.

1 计算方法

1.1 两体扰动势

描述两体相互作用的解析式有多种, 我们采用 Morse 势来描述两体势 V^i

$$V^i(R) = D(F^2 - 2F) \quad (1)$$

其中, $F(R) = \exp(-\beta(R - R_0))$, 该两体势是两体距离 R 的函数, 并以 $R \rightarrow \infty$ 时为势能零点. D, β 为 Morse 势参数. 两体势包括了两部分势的加和, 即排斥势和吸引势的加和. 对于多原子体系, 如果将基态原子之间距离为无穷远时的势能定为零点, 当其中任意两个原子接近时, 体系的势函数都可以用 (1) 式描述. 此时的物理图象是一个双原子分子和数个与该分子没有相互作用的孤立基态原子的多原子体系. 设想孤立的基态原子向双原子分子接近时, 双原子分子将受到扰动, 首当其冲的扰动必然是两体势 (1) 中的吸引势项. 我们将受到扰动的两体势表示为

$$V(\dots, R, \dots) = D(F^2 - GF) \quad (2)$$

显然 G 函数体现了孤立原子和双原子分子之间的相互作用, 其必然和孤立原子与双原子分子中的每个原子的距离有关, 我们称 G 为扰动函数, 此时的孤立原子称为扰动原子. 由于 (2) 式中引进了扰动函数 G , 该式是融进了多体相互作用的两体势, 我们称之为两体扰动势. 很明显, 两体扰动势不只和双原子分子的距离 R 有关, 还和多个原子对的距离有关, 因而用 $V(\dots, R, \dots)$ 表明两体扰动势的多体函数关系. 对于多原子体系, 体系中的任何原子都可以成为扰动原子和原子对中的原子, 为了叙述方便, 当我们提到某一原子对时, 另外的原子被认为是扰动原子.

两体扰动势可分解为两体势项和多体扰动项

$$V(\dots, R, \dots) = V^i(R) + V^{iii}(\dots, R, \dots) \quad (2a)$$

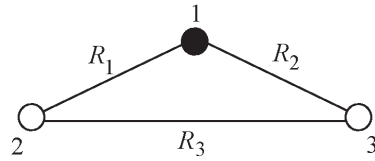


图 2 H₂O 分子坐标体系

Fig. 2 The coordinate system of H₂O

● oxygen; ○ hydrogen

当两体势 V^i 用 Morse 势描述时, 多体扰动项 V^{iii} (对三原子体系为三体扰动项) 可表示为

$$V^{iii}(\dots, R, \dots) = (2 - G)DF \quad (3)$$

从 (3) 式可知, 当扰动原子远离双原子分子一定距离, 扰动原子对双原子分子的作用消失而变成孤立原子时, 扰动函数的渐进性质为 $G \rightarrow 2$, 多体扰动项 $V^{iii} = 0$.

1.2 三原子体系相互作用势

三原子体系可视为由三对原子构成, 体系的势能是原子对距离 R_i 的函数. H₂O 分子体系的原子对编号如图 2 所示, 原子的编号 O、H、H 分别为 1、2、3. 我们用 $i(n, m)$ 表示第 n 和 m 原子构成的第 i 个原子对, 上述编号的 H₂O 体系的三个原子对为 1(1, 2)、2(1, 3)、3(2, 3). 势能表示为三对两体扰动势之和

$$E(R_1, R_2, R_3) = \sum_i V_i(R_1, R_2, R_3) \quad (4)$$

每对两体扰动势表示为

$$V_i = D_i(F_i^2 - G_i F_i) \quad (5)$$

或写成两体势和三体扰动势之和

$$V_i = V_i^i + V_i^{iii} \quad (5a)$$

其中

$$F_i(R_i) = \exp(-\beta_i(R_i - R_{0i})) \quad (6)$$

式中的 D_i, β_i 和 R_{0i} 为第 i 个原子对的 Morse 参数.

我们将扰动原子对于 $i(n, m)$ 原子对的扰动分解为对该原子对中每个原子的扰动, 扰动函数 G 表示为

$$G_i(\dots, R_{j \neq i}, \dots) = \prod_{j \neq i} G_{nj}^i(R_j) + \prod_{j \neq i} G_{mj}^i(R_j) \quad (7)$$

对于三原子体系, 扰动函数 G 简化为

$$G_i(\dots, R_{j \neq i}, \dots) = G_{nj}^i(R_j) + G_{mj}^i(R_j) \quad (7a)$$

(7) 式中, $G_{nj}^i(R_j)$ 表示扰动原子与 $i(n, m)$ 原子对中的 n 原子构成第 j 个对时的扰动函数, 其为 R_j 的函数. $G_{nj}^i(R_j)$ 的选择很关键, 并不是唯一的. 我们的选择描述如下

$$G_{nj}^i(R_j) = \exp(-\alpha_{nj}^i / R_j^{S_{nj}} + H_{nj}^i) \quad (8)$$

(8) 式中, H_{nj}^i 是和 R_j 有关的高斯函数扰动项, 表示为

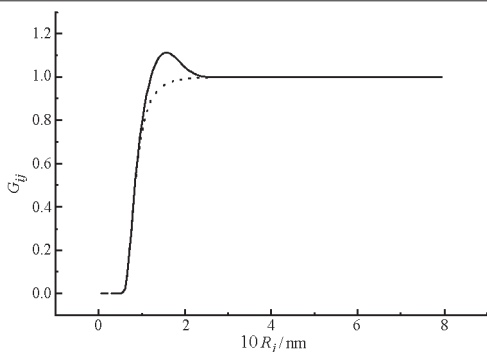


图3 扰动函数的渐进性质

Fig. 3 The character of perturbation function

Dotted line and full line denote not join and join the Gauss perturbation function, respectively.

$$H_{ij}(R_j) = x_{ij}^i \exp(-(R_j - y_{ij}^i)^2 / z_{ij}^i) \quad (9)$$

扰动函数中的 α_{ij}^i , s_{ij}^i , 以及高斯函数扰动项中的 x_{ij}^i , y_{ij}^i 和 z_{ij}^i 分别为 $i(n, m)$ 原子对中的多体扰动参数. 并非每个原子对的扰动函数中都会出现高斯函数扰动项. 如果 $x_{ij}^i = 0$, 则高斯函数扰动项 $H_{ij}^i = 0$.

在 H₂O 体系中, 对于 3(2, 3) 原子对 (HH 对), 高斯函数扰动项即为零, 其扰动函数中不会出现高斯扰动参数. 对于 1(1, 2)、2(1, 3) 是相同的原子对 (OH 对), 显然多体参数有下列关系, 即

$$\begin{aligned} \alpha_{12}^1 &= \alpha_{11}^1, \quad \alpha_{23}^1 = \alpha_{33}^1, \quad \alpha_{21}^1 = \alpha_{32}^1; \\ s_{12}^1 &= s_{11}^1, \quad s_{23}^1 = s_{33}^1, \quad s_{21}^1 = s_{32}^1; \\ x_{12}^1 &= x_{11}^1, \quad x_{23}^1 = x_{33}^1; \quad y_{12}^1 = y_{11}^1, \\ y_{23}^1 &= y_{33}^1; \quad z_{12}^1 = z_{11}^1, \quad z_{23}^1 = z_{33}^1. \end{aligned}$$

1.3 扰动函数 $G_{ij}(R_j)$ 的渐进性质

显然, 扰动原子对于原子对 i 的扰动是短程相互作用. 也就是说, 只要 R_j 达到足够远的距离时 (不需要 R_j 趋于无穷远), 扰动原子对于原子对 i 的扰动作用消失, $G_{ij}^i(R_j) \rightarrow 1$, 即 $G_i \rightarrow 2$. 多体参数 s_{ij}^i 明显影响扰动衰减的快慢. 此时, 三原子体系势 E 等于原子对 i 的两体势(1), 形成双原子分子和一个孤立基态原子的物理图象.

当扰动原子从不同方位接近原子对 i 时, 可能被吸引, 体系势能下降, 导致生成三原子分子; 也可能被排斥, 体系势能升高, 不能形成三原子分子. 前者高斯扰动起到关键作用, 使得扰动函数 $G_{ij}^i(R_j) > 1$.

很明显, 当扰动原子进一步地接近原子对的任一原子时, 只要距离小于平衡距离, 都会引起体系能量的剧烈升高, 此时扰动函数 $G_{ij}^i(R_j) \rightarrow 0$. 扰动函数的渐进性质如图 3 所示.

1.4 反应通道的自旋多重态对称性匹配

考虑到基态 H₂O(¹A₁) 通道反应物种的自旋多

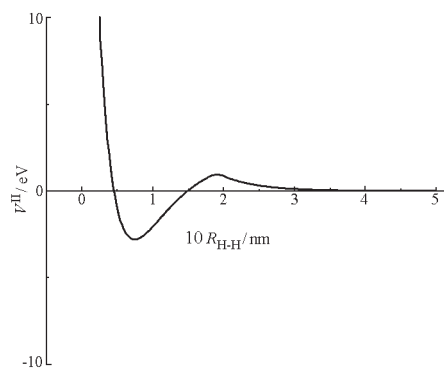
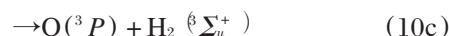
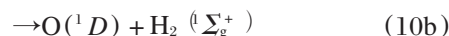
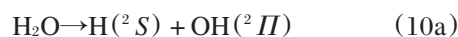


图4 加入高斯连接函数后的 H-H 对势函数曲线

Fig. 4 The potential curve of H-H after joined the Gauss connective function

重态的对称性



(10a) 反应通道为基态物种反应通道, O-H 对的两体势 V^H 可以用 (1) 式表示. 因为体系势函数以形成三个孤立基态原子时为势能零点, 基态 O(³P) 和激发态 O(¹D) 能量相差 $V_0^1 \cong 1.958$ eV. 因此必须特殊处理编号为 3 的 H-H 对的两体势 V_3^H , 以满足 (10b) 和 (10c) 通道反应自旋对称性的匹配. SM、MC 和 SL 势对 H-H 对势的处理前面 [2, 3, 5] 已经提到.

从图 1 可见, 基态 H₂(¹ Σ_g^+) 和激发态 H₂(³ Σ_u^+) 的势函数在 $R_s = 0.191$ nm (R_s 为基态和激发态氢分子键长的焦距) 处有一个交点. 我们在 R_s 附近采用了高斯连接函数

$$f = \exp(-a(R - R_s)^2) - b$$

并保持一阶导函数连续, 求得连接点 r_1 和 r_2 及联接参数 a 和 b . H-H 对两体势可表示为

$$V^H(R) = \begin{cases} D(F^2 - 2F) + V_0^1 & R \leq r_1 \\ f & r_1 < R < r_2 \\ D(F^2 + 2F) & R \geq r_2 \end{cases} \quad (11)$$

由(11)式描述的 H-H 对两体势曲线如图 4 所示.

2 计算结果与讨论

表 1 描述了 OH 和 H₂ 对两体势的 Morse 参数, 数据均取自于文献 [16]. 通过平衡态和反应通道的性质, 优选的多体扰动参数如下:

$$\alpha_{12}^1 = \alpha_{11}^1 = 0, \quad \alpha_{23}^1 = \alpha_{33}^1 = 0.3, \quad \alpha_{21}^1 = \alpha_{32}^1 = 2;$$

$$s_{12}^1 = s_{11}^1 = 4, \quad s_{23}^1 = s_{33}^1 = 5, \quad s_{21}^1 = s_{32}^1 = 5;$$

$$x_{12}^1 = x_{11}^1 = 0.05, \quad x_{23}^1 = x_{33}^1 = 0.145; \quad y_{12}^1 = y_{11}^1 = 0.4,$$

$$y_{23}^1 = y_{33}^1 = 0.3; \quad z_{12}^1 = z_{11}^1 = 0.9575, \quad z_{23}^1 = z_{33}^1 = 1.45.$$

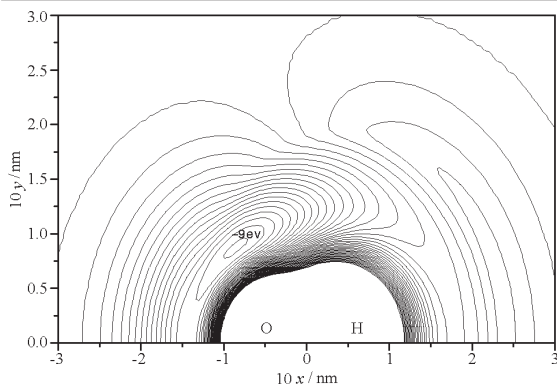


图5 H原子绕OH的中心旋转势能面

Fig. 5 The potential energy surface of H atom moving around the center of OH

The minimum energy is -9.0 eV, intervals are 0.25 eV. $R_{O-H} = 0.097$ nm

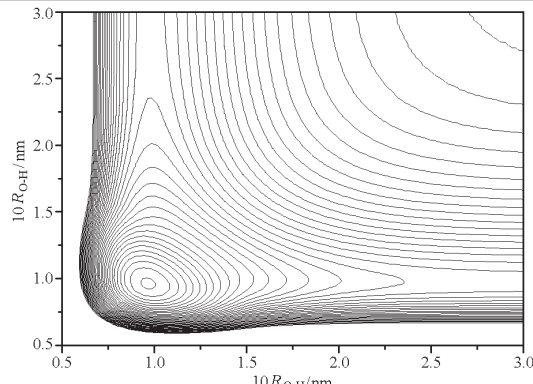
H-H 对两体势的高斯连接点为 $r_1 = 0.1783$ nm, $r_2 = 0.2006$ nm. 连接参数: $a = 974.1$ nm $^{-1}$, $b = 0.0671$ eV.

2.1 基态 H₂O 分子的平衡性质

表 2 汇总了本文和其他理论方法以及实验测量获得的基态 H₂O 分子的平衡性质数据. 本文结果和实验结果比较, 键角偏高, 结合能偏低, 反映键伸缩的两个正则振动偏低, 反映角伸缩的正则振动偏高. 总之, 除结合能外, 其它平衡数据和实验结果的相对偏差不超过 5%. 综合比较其它理论结果, 我们获得的基态 H₂O 分子的平衡性质结果和实验结果符合得很好.

2.2 H 原子对 O-H 原子对的扰动

为了考察 H 原子对 O-H 原子对的扰动, 我们

图6 H₂O 分子平衡态势能面Fig. 6 The potential surface of equilibrium state H₂O

Bond angle is 108.5° , the minimum energy is -9.0 eV, intervals are 0.25 eV.

将 O-H 原子对固定在平衡距离, 以原子对的中心为坐标零点, 允许扰动 H 原子从各种方位趋近 O-H 原子对, 获得的势能面如图 5 所示. 分析图 5 势能面可以发现, 当扰动 H 原子沿 O 原子一端接近 O-H 原子对时, 不需要克服势垒. 也就是说, 扰动 H 原子受到吸引势的作用, 一旦被和 O-H 原子对键长方向成 108.5° 角方位的势阱捕获, 则导致 H₂O 分子的生成. 当扰动 H 原子沿 H 原子一端接近 O-H 原子对时, 受到排斥势的作用, 必须跨越势垒才能进一步接近 O-H 对. 而势垒以 OH-H 共线方位最高. 扰动 H 原子即使跨越能垒, 将遭遇到更强的排斥势的作用. 图 5 势能面的性质和其它理论结果完全符合.

当然, 扰动 H 原子接近 O-H 原子对时, 受到

表 1 H₂ 和 OH 的 Morse 势参数Table 1 The Morse parameters of H₂ and OH

	R_0/nm	D/eV	β/nm^{-1}
OH($X, {}^2II$)	0.09696	4.621	22.95
H ₂ ($X, {}^1\Sigma_g^+$)	0.07414	4.747	19.44

表 2 基态 H₂O($X {}^1A_1$) 的最低能量构型Table 2 Minimum energy configuration of the 1A_1 state of H₂O

Reference	Method	R_{OH}/nm	$-E/\text{eV}$	$\theta/(\circ)$	ν/cm^{-1}		
					$W_{(\text{as})}$	$W_{(\text{s})}$	$W_{(\text{bent})}$
Bader and Gangi ^[11]	SCF	0.0967	6.76	111.70			
Whitlock <i>et al.</i> ^[5]	VB-DIM	0.0978	9.16	92.81	3682	3572	3035
HML ^[17]	FO-CI	0.0978	8.94	104.0	3797	3694	1648
SL ^[5]	<i>ab initio</i>	0.0987	8.95	104.0			
MC ^[3]			10.07		3756	3657	1596
RKHS ^[6]	<i>ab initio</i>	0.0963	9.80	103.9	3923	3800	1642
DK ^[10]	<i>ab initio</i>	0.0952		104.3	3741	3646	1579
This paper		0.0956	9.00	108.5	3655	3530	1652
Experiment ^[18]		0.0958	10.08	104.5	3756	3657	1595

$W_{(\text{as})}$, $W_{(\text{s})}$ and $W_{(\text{bent})}$ correspond to asymmetrical, symmetrical and bent vibrational modes, respectively.

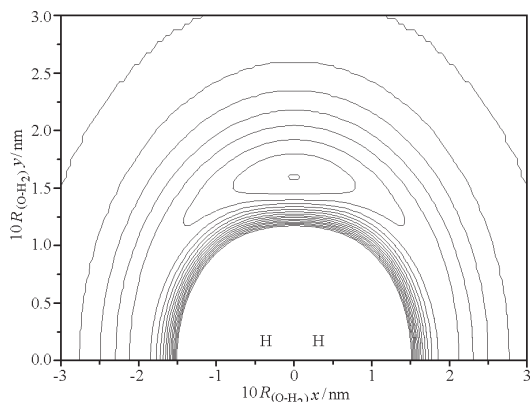
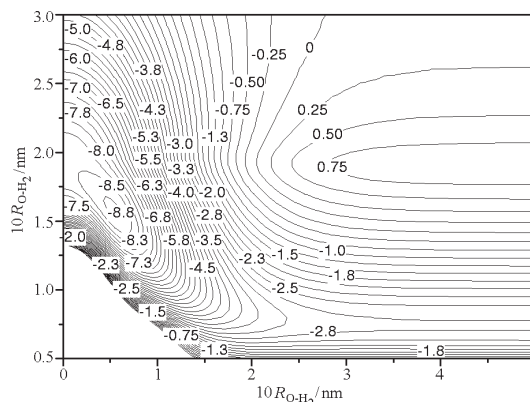
图7 氧原子绕 H_2 质心的旋转势能面

Fig. 7 The rotational potential surface of oxygen moving around the midpoint of H-H bond

The minimum energy is -9.0 eV, intervals are 0.25 eV.

图8 $\text{O}(^1D)$ 垂直插入 H_2 分子的反应势能面Fig. 8 Contours for the C_{2v} insertion of $\text{O}(^1D)$ into H_2

The minimum energy is -9.0 eV, intervals are 0.25 eV.

扰动的 $\text{O}-\text{H}$ 原子对的键长不会固定在平衡距离不变. 为此, 我们将扰动 H 原子沿着一个固定方位接近 $\text{O}-\text{H}$ 原子对, 以考察 $\text{O}-\text{H}$ 原子对键长的变化. 我们固定水分子夹角为 108.5° , 以两个 $\text{O}-\text{H}$ 键长为变量作势能面, 如图 6 所示. 该势能面表明, 当扰动 H 原子沿和 $\text{O}-\text{H}$ 原子对键长方向成 108.5° 角方位接近 $\text{O}-\text{H}$ 原子对时, 随着体系能量的降低, $\text{O}-\text{H}$ 原子对的键长也在逐渐微微降低. 当两个 $\text{O}-\text{H}$ 键长约为 0.0957 nm 时, 体系的能量最低, 形成稳定的基态三原子分子.

2.3 O 原子对 H-H 原子对的扰动

首先考察扰动的 O 原子从不同方位对 $\text{H}-\text{H}$ 原子对的扰动. 为此, 我们固定 $\text{H}-\text{H}$ 原子对在平衡距离, 并以原子对的质心为坐标零点, 计算了 O 原子对 $\text{H}-\text{H}$ 原子对扰动的势能面, 如图 7 所示. 从图 7 势能面可知, O 原子从各种方位接近 $\text{H}-\text{H}$ 原子对时均是无垒的, 但是只有 O 原子沿 C_{2v} 对称性的垂直插入方位距氢分子 0.15 nm 时出现势阱. 这和 MC 势的性质不同^[4], 他们获得的势能面势阱出现在共线性方位, 也就是认为 O 原子和 $\text{H}-\text{H}$ 原子对的碰撞以共线抽提反应通道为主. *ab initio* 势能面^[5, 6-10]支持了 O 原子 C_{2v} 的垂直插入性质, 但是在共线性方位出现了势垒, 这是和我们结果不同之处. 但是, 我们的结果和 *ab initio* 的结果都支持了 O 原子垂直插入反应通道为碰撞反应的主要反应通道的实验推测^[11-14]结果.

为了更详细地考察 O 原子的垂直插入反应通道的性质, 我们计算了如图 8 所示的势能面. 分析图 8 势能面可知, 当扰动 O 原子以 C_{2v} 对称性垂直

地靠近氢分子时, 随着 $\text{O}-\text{H}_2$ 间距离的逐渐减小, 扰动 O 原子对 H_2 的扰动加剧, 使得 $\text{H}-\text{H}$ 对的两个 H 原子逐渐拉大距离, 体系势能逐渐减小, 在横坐标 $\text{O}-\text{H}_2$ 间距离为 0.0605 nm 和纵坐标 $\text{H}-\text{H}$ 对距离拉大到 0.156 nm 时, 生成稳定基态水分子. 此垂直插入反应通道是个无垒的反应通道, 这与实验结果^[14]及 *ab initio* 势能面^[5, 6-10]结果是一致的.

本文通过两体扰动势构造三原子通道反应体系解析势函数的理论方法, 构造和分析了非线性三原子 H_2O 通道反应体系解析势的性质, 获得了令人满意的结果. 对于 H_2O 通道反应体系解析势的进一步考察, 需要通过散射或准经典轨迹等方法的计算, 尚可获得准确的评价. 同时, 该理论方法比较容易推广到四原子体系解析势函数的构造.

References

- 1 Gangi, R. A.; Bader, R. F. W. *J. Chem. Phys.*, **1971**, **55**: 5369
- 2 Sorbie, K. S. J.; Murrell, J. N. *Mol. Phys.*, **1975**, **29**: 1387
- 3 Murrell, J. N.; Carter, S. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 4887
- 4 Michael, S. F.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 3634
- 5 Schinke, R.; Lester, W. A. Jr. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **72**: 3754
- 6 Ho, T. S.; Hollebeck, T.; Rabitz, H.; Harding, L. B.; Schatz, G. C. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **104**: 2584
- 7 Aronszajn, N. *Trans. Am. Math. Soc.*, **1950**, **68**: 337
- 8 Davis, P. J. *Interpolation and approximation*. New York: Dover, 1975, Chap. 12
- 9 Mansfield, L. E. *J. Approx. Theor.*, **1972**, **5**: 77
- 10 Dobbyn, A. J.; Knowles, P. J. *Faraday Discuss.*, **1998**, **110**: 247

- 11 Alagia, M.; Balucani, N.; Cartechini, L.; Casavecchia, P.; Kleevf, E. H.; Volpi, G. G.; Kuntz, P. J.; Sloan, J. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 6698
- 12 Ahmed, M.; Peterk, D. S.; Suits, A. G. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **301**: 372
- 13 Hermine, P.; Hsu, Y. T.; Lin, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, **2**: 581
- 14 Lin, X. H.; Lin, J. J.; Steven, H.; George, C. S.; Yang, X. M. *Science*, **2000**, **289**: 1536
- 15 Harich, S. A.; Wang, D. W. H.; Yang, X. F.; Lin, J. J.; Yang, X. M. R.; Dixon, N. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **113**: 10073
- 16 Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure, IV*. New York: van Nostrand Rdenhold, 1979
- 17 Howard, R. E.; Mclean, A. D.; Lester, W. A. Jr. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **71**: 2412
- 18 Fernley, J. A.; Miller, S.; Tennyson, J. *J. Mol. Spectrosc.*, **1991**, **150**: 597

Perturbation Potential of Two-body and Analytic Potential of Three-atom Interaction for Pathway Reaction of H₂O*

Zhang Wen-Xia Tian Feng-Hui Chen Shou-Gang Wang Ze-Xin
(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Jinan 250014)

Abstract The concept of two-body perturbation potential was introduced in this paper, and a new theoretical method was offered for the analytic potential of three-atom interaction, which is constructed by perturbation potential of two-body. Using this method, the analytic potential function of H₂O, which is a nonlinear three-atom interaction system, was obtained. The potential correctly described the character of pathways in the O(¹D) + H₂ → H₂O → OH + H reaction. The theoretical results are in well agreement with the experimental results. This method is easily extended to construct the analytic potential of four-atom interaction system.

Keywords: H₂O, Two-body perturbation potential, Three-atom system, Analytic potential energy surface, Pathway reaction