

SUPPORTING INFORMATION

**On the Role of the Termolecular Reactions $2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HO}_2$ and
 $2\text{O}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{HO}_2 + \text{O}_2$ in Formation of the First Radicals in Hydrogen Combustion:
Ab Initio Predictions of Energy Barriers**

M. Monge-Palacios and Homayoon Rafatijo

The Z-matrix (distances in angstroms and angles in degrees) and the eigenvectors (mass weighted Cartesian coordinates), with the corresponding harmonic frequency (cm^{-1}), of each stationary point are shown:

SP1 (symmetric), CCSD=FC/cc-pVTZ:

H

O 1 1.525

O 2 1.215 1 112.6

H 1 0.825 2 173.0 3 -4.688

O 4 1.525 1 172.9 2 -35.98

O 5 1.215 4 112.6 1 -6.537

Atom	Mode 12 (621i cm^{-1})			Mode 11 (16 cm^{-1})			Mode 10 (50 cm^{-1})		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.47	-0.15	-0.41	0.02	0.12	0.00	-0.50	-0.21	-0.07
2 (O)	0.00	0.00	0.28	-0.01	0.52	0.00	-0.05	0.07	-0.06
3 (O)	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.46	0.01	0.10	0.06	-0.42
4 (H)	-0.51	-0.27	0.29	0.11	-0.08	0.01	-0.48	-0.25	-0.06
5 (O)	0.06	0.02	-0.28	0.37	-0.36	0.04	0.00	-0.09	0.05
6 (O)	0.00	0.00	0.00	-0.34	0.30	-0.06	0.02	-0.01	0.44

Table 1. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP1.

	Mode 9 (136 cm ⁻¹)			Mode 8 (377 cm ⁻¹)			Mode 7 (672 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.33	-0.57	-0.12	-0.09	0.68	-0.12	0.48	0.50	0.09
2 (O)	0.08	0.08	-0.12	0.07	-0.02	-0.08	-0.05	-0.01	0.08
3 (O)	-0.03	-0.01	0.14	-0.01	0.00	0.09	0.01	0.00	-0.05
4 (H)	0.23	-0.62	-0.14	-0.41	0.54	-0.16	0.70	0.02	0.06
5 (O)	-0.09	0.01	-0.14	-0.01	-0.06	-0.08	-0.03	-0.03	-0.09
6 (O)	0.00	0.00	0.14	-0.02	0.00	0.09	0.00	0.00	0.06

Table 2. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP1.

	Mode 6 (967 cm ⁻¹)			Mode 5 (1013 cm ⁻¹)			Mode 4 (1135 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.41	0.57	-0.10	0.33	0.12	0.61	0.61	0.16	-0.32
2 (O)	0.03	-0.01	-0.03	-0.03	0.00	-0.04	-0.01	0.00	0.05
3 (O)	-0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.02
4 (H)	0.13	-0.69	0.06	-0.43	-0.22	0.51	-0.45	-0.30	-0.45
5 (O)	0.01	0.02	0.04	0.03	0.02	-0.03	0.00	0.00	0.05
6 (O)	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.01	-0.02

Table 3. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP1.

	Mode 3 (1296 cm ⁻¹)			Mode 2 (1458 cm ⁻¹)			Mode 1 (2216 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.40	-0.04	-0.48	-0.01	0.00	-0.49	-0.16	-0.01	0.68
2 (O)	0.22	0.00	0.00	-0.33	0.00	-0.11	0.05	0.00	0.05
3 (O)	-0.23	0.00	-0.10	0.34	0.00	0.14	-0.05	0.00	-0.02
4 (H)	0.14	0.27	0.54	0.11	0.06	-0.48	0.03	-0.04	-0.70
5 (O)	0.14	0.16	0.04	0.24	0.25	-0.04	0.04	0.04	-0.03
6 (O)	-0.17	-0.18	0.05	-0.25	-0.26	0.07	-0.04	-0.04	0.01

Table 4. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP1.

SP2 (asymmetric), MP2/6-31G:

H

O 1 1.520

O 2 1.240 1 117.2

H 1 2.314 2 175.6 3 -163.3

O 4 0.989 1 177.3 2 0.738

O 5 1.381 4 106.3 1 102.0

	Mode 12 (2096i cm ⁻¹)			Mode 11 (9 cm ⁻¹)			Mode 10 (20 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.11	0.00	0.99	0.14	0.26	0.02	-0.43	-0.26	-0.11
2 (O)	-0.06	0.00	-0.08	0.01	0.50	0.02	-0.08	0.15	-0.12
3 (O)	0.05	0.00	0.02	-0.03	-0.47	0.11	0.05	0.00	-0.37
4 (H)	0.00	0.00	-0.01	0.32	-0.04	-0.02	-0.28	-0.42	0.01
5 (O)	0.00	0.00	0.00	0.35	-0.19	-0.03	0.03	-0.15	-0.02
6 (O)	0.00	0.00	0.00	-0.36	0.15	-0.09	0.05	0.04	0.52

Table 5. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP2.

	Mode 9 (40 cm ⁻¹)			Mode 8 (57 cm ⁻¹)			Mode 7 (99 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.65	-0.41	-0.17	-0.44	-0.29	0.33	0.09	0.93	-0.02
2 (O)	0.12	0.05	-0.17	-0.05	0.01	0.34	0.02	-0.03	-0.02
3 (O)	-0.08	0.00	0.21	0.10	0.00	0.05	-0.01	0.00	0.03
4 (H)	0.15	-0.41	-0.19	-0.33	-0.24	-0.38	-0.34	0.09	0.00
5 (O)	-0.12	-0.01	-0.15	-0.04	-0.05	-0.40	0.00	-0.03	-0.05
6 (O)	0.02	0.01	0.13	0.04	0.06	0.01	0.00	0.00	0.04

Table 6. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP2.

	Mode 6 (151 cm⁻¹)			Mode 5 (771 cm⁻¹)			Mode 4 (1361 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.08	0.37	0.02	0.99	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.01
2 (O)	-0.02	-0.01	0.03	-0.07	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00
3 (O)	0.01	0.00	-0.02	0.01	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00
4 (H)	0.79	-0.46	-0.12	-0.01	0.01	0.00	-0.42	-0.73	-0.03
5 (O)	-0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.35	-0.07
6 (O)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.16	-0.31	0.07

Table 7. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP2.

	Mode 3 (1435 cm⁻¹)			Mode 2 (1537 cm⁻¹)			Mode 1 (3498 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.00	0.00	-0.01	0.06	0.00	0.85	0.00	0.00	0.00
2 (O)	0.00	0.00	0.00	0.34	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
3 (O)	0.00	0.00	0.00	-0.34	0.00	-0.18	0.00	0.00	0.00
4 (H)	0.48	0.86	-0.09	0.02	0.02	0.01	-0.12	0.04	-0.99
5 (O)	0.01	0.03	-0.07	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.06
6 (O)	-0.04	-0.08	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 8. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP2.

SP3, MP2/6-31G:

H

O 1 3.408

O 2 1.342 1 117.2

H 1 2.699 2 175.6 3 17.00

O 4 0.989 1 177.3 2 -32.39

O 5 1.382 4 106.3 1 102.0

	Mode 12 (5i cm ⁻¹)			Mode 11 (4 cm ⁻¹)			Mode 10 (6 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.67	0.39	-0.03	-0.02	-0.86	0.07	0.69	0.57	-0.10
2 (O)	-0.04	0.21	-0.02	0.02	0.19	0.08	0.10	0.04	-0.10
3 (O)	0.05	-0.24	-0.20	0.00	-0.10	0.12	-0.08	-0.07	0.24
4 (H)	-0.35	0.11	-0.01	-0.10	-0.30	0.05	0.01	0.15	-0.15
5 (O)	-0.16	0.01	0.01	-0.10	-0.06	0.05	-0.14	0.01	-0.17
6 (O)	0.22	-0.01	0.21	0.09	0.04	-0.25	0.07	-0.03	0.04

Table 9. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP3.

	Mode 9 (16 cm ⁻¹)			Mode 8 (20 cm ⁻¹)			Mode 7 (26 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.28	0.81	-0.05	0.96	-0.06	0.09	0.02	0.91	0.11
2 (O)	-0.10	-0.01	0.36	-0.07	0.02	0.06	0.01	0.00	-0.05
3 (O)	0.08	0.01	0.01	0.02	-0.02	-0.11	-0.01	0.00	-0.01
4 (H)	-0.03	0.06	-0.23	0.20	0.00	0.06	0.02	-0.28	0.18

5 (O)	0.02	-0.01	-0.22	-0.04	0.00	0.03	-0.01	-0.06	0.17
6 (O)	0.01	-0.04	-0.13	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	-0.13

Table 10. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP3.

	Mode 6 (75 cm⁻¹)			Mode 5 (118 cm⁻¹)			Mode 4 (942 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.23	-0.01	-0.01	-0.05	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
2 (O)	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.63	0.00	0.32
3 (O)	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.63	0.00	-0.32
4 (H)	0.96	0.06	0.11	0.00	0.03	-0.04	0.01	0.00	0.00
5 (O)	-0.05	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00
6 (O)	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 11. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP3.

	Mode 3 (1359 cm⁻¹)			Mode 2 (1431 cm⁻¹)			Mode 1 (3511 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2 (O)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3 (O)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4 (H)	0.04	-0.85	0.07	-0.07	0.99	0.05	0.12	-0.01	-0.99
5 (O)	-0.03	0.39	0.05	-0.01	0.03	0.07	-0.01	0.00	0.06
6 (O)	0.03	-0.34	-0.05	0.01	-0.09	-0.07	0.00	0.00	0.00

Table 12. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP3.

Complex-1, CCSD=FC/cc-pVTZ:

H

O 1 0.981

O 2 1.322 1 103.2

O 1 1.842 2 151.4 3 0.042

O 4 1.322 1 105.4 2 -0.034

H 5 0.981 4 103.2 1 -0.022

	Mode 12 (106 cm ⁻¹)			Mode 11 (205 cm ⁻¹)			Mode 10 (255 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.00	0.18	0.00	-0.33	0.00	0.40	0.46	0.00	-0.12
2 (O)	0.00	0.48	0.00	-0.18	0.00	0.38	0.16	0.00	-0.11
3 (O)	0.00	-0.49	0.00	-0.13	0.00	0.18	0.03	0.00	0.49
4 (O)	0.00	-0.49	0.00	0.13	0.00	-0.18	-0.03	0.00	-0.49
5 (O)	0.00	0.48	0.00	0.18	0.00	-0.38	-0.16	0.00	0.11
6 (H)	0.00	0.18	0.00	0.33	0.00	-0.40	-0.46	0.00	0.12

Table 13. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-1.

	Mode 9 (278 cm ⁻¹)			Mode 8 (561 cm ⁻¹)			Mode 7 (707 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.50	0.00	0.28	0.00	0.71	0.00	0.00	0.71	0.00
2 (O)	-0.05	0.00	0.28	0.00	-0.03	0.00	0.00	-0.04	0.00

3 (O)	0.08	0.00	-0.29	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.03	0.00
4 (O)	0.08	0.00	-0.30	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.03	0.00
5 (O)	-0.05	0.00	0.28	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.04	0.00
6 (H)	-0.50	0.00	0.28	0.00	0.71	0.00	0.00	-0.71	0.00

Table 14. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-1.

	Mode 6 (1203 cm⁻¹)			Mode 5 (1210 cm⁻¹)			Mode 4 (1568 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.21	0.00	-0.09	-0.22	0.00	0.09	-0.70	0.00	-0.03
2 (O)	-0.47	0.00	-0.08	0.47	0.00	0.09	0.02	0.00	-0.04
3 (O)	0.45	0.00	0.09	-0.46	0.00	-0.09	0.03	0.00	0.04
4 (O)	0.46	0.00	0.09	0.45	0.00	0.09	0.03	0.00	0.04
5 (O)	-0.48	0.00	-0.08	-0.46	0.00	-0.09	0.02	0.00	-0.04
6 (H)	0.22	0.00	-0.09	0.21	0.00	-0.09	-0.70	0.00	-0.03

Table 15. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-1.

	Mode 3 (1593 cm⁻¹)			Mode 2 (3475 cm⁻¹)			Mode 1 (3546 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.70	0.00	0.02	0.02	0.00	0.71	-0.01	0.00	-0.71
2 (O)	-0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.04
3 (O)	-0.02	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4 (O)	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5 (O)	0.01	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04
6 (H)	-0.71	0.00	-0.02	-0.02	0.00	-0.71	-0.01	0.00	-0.71

Table 16. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-1.

Complex-2, CCSD=FC/cc-pVTZ:

H

O 1 0.973

O 2 1.327 1 103.8

O 1 1.914 2 173.2 3 14.44

O 4 1.322 1 103.5 2 413.0

H 5 0.970 4 104.3 1 184.7

Atom	Mode 12 (23 cm ⁻¹)			Mode 11 (53 cm ⁻¹)			Mode 10 (96 cm ⁻¹)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.20	0.24	-0.01	0.31	-0.02	0.07	0.41	0.22	-0.19
2 (O)	-0.03	0.36	-0.01	0.07	0.25	0.07	0.12	-0.13	-0.19
3 (O)	0.03	-0.43	-0.25	-0.02	-0.05	0.41	0.01	0.01	0.25
4 (O)	-0.37	-0.11	-0.02	-0.16	-0.20	-0.05	-0.13	0.09	-0.29
5 (O)	0.36	0.16	0.27	0.11	-0.01	-0.40	0.00	0.05	0.23
6 (H)	0.30	0.02	0.25	-0.39	0.12	-0.50	-0.39	-0.51	0.16

Table 17. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-2.

Atom	Mode 9 (191 cm ⁻¹)			Mode 8 (265 cm ⁻¹)			Mode 7 (535 cm ⁻¹)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z

1 (H)	-0.34	0.06	0.37	-0.09	0.14	0.07	0.00	0.99	0.00
2 (O)	-0.05	0.00	0.37	-0.04	-0.01	0.07	0.00	-0.03	0.00
3 (O)	0.04	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.00
4 (O)	0.01	0.04	-0.37	0.04	0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.02
5 (O)	-0.02	-0.04	-0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.02
6 (H)	0.66	-0.07	0.12	-0.88	-0.37	-0.18	0.11	0.09	0.00

Table 18. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-2.

	Mode 6 (1186 cm⁻¹)			Mode 5 (1190 cm⁻¹)			Mode 4 (1475 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.30	0.00	0.13	-0.03	-0.03	0.00	-0.07	-0.02	-0.01
2 (O)	0.66	0.00	0.14	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
3 (O)	-0.64	0.00	-0.15	-0.03	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00
4 (O)	-0.01	0.03	0.01	0.24	-0.55	-0.09	0.03	-0.04	-0.06
5 (O)	0.01	-0.03	0.00	-0.25	0.58	0.07	0.00	-0.02	0.06
6 (H)	-0.02	0.01	-0.01	0.14	-0.43	0.13	-0.37	0.92	-0.01

Table 19. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-2.

	Mode 3 (1542 cm⁻¹)			Mode 2 (3649 cm⁻¹)			Mode 1 (3716 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.99	-0.01	0.06	-0.01	0.00	1.00	0.00	0.00	0.07
2 (O)	-0.03	0.00	0.05	0.00	0.00	-0.06	0.00	0.00	0.00
3 (O)	-0.03	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4 (O)	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5 (O)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.06
6 (H)	0.00	0.07	0.01	-0.01	0.00	0.07	0.19	0.01	-0.98

Table 20. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-2.

SP, CCSD=FC/cc-pVTZ:

H

O 1 1.055

O 2 1.292 1 107.2

H 1 1.166 2 178.6 3 180.0

	Mode 6 (2077i cm ⁻¹)			Mode 5 (357 cm ⁻¹)			Mode 4 (723 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.08	0.00	0.82	-0.09	0.00	0.09	0.00	0.90	0.00
2 (O)	-0.05	0.00	-0.02	-0.06	0.00	0.09	0.00	-0.03	0.00
3 (O)	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.00
4 (H)	-0.01	0.00	-0.57	0.98	0.00	0.10	0.00	-0.43	0.00

Table 21. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP.

	Mode 3 (1224 cm ⁻¹)			Mode 2 (1413 cm ⁻¹)			Mode 1 (1650 cm ⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.39	0.00	-0.07	0.91	0.00	0.25	-0.47	0.00	0.59
2 (O)	0.24	0.00	0.11	0.04	0.00	0.03	0.09	0.00	-0.08
3 (O)	-0.22	0.00	-0.05	-0.09	0.00	-0.07	-0.06	0.00	0.00

4 (H)	0.05	0.00	-0.85	-0.08	0.00	0.28	0.05	0.00	0.64
--------------	------	------	-------	-------	------	------	------	------	------

Table 22. Eigenvectors and eigenvalues of the saddle point SP.

Complex-3, CCSD=FC/cc-pVTZ:

H

O 1 2.930

O 2 1.201 1 127.4

H 1 0.743 2 171.5 3 -23.32

	Mode 6 (2 cm⁻¹)			Mode 5 (82 cm⁻¹)			Mode 4 (133 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	0.34	-0.44	-0.01	0.71	0.08	-0.04	-0.05	0.19	0.76
2 (O)	0.12	0.21	0.00	-0.07	-0.04	0.00	-0.01	0.00	-0.01
3 (O)	-0.17	-0.14	0.00	-0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
4 (H)	0.42	-0.64	0.01	0.63	0.27	0.03	0.14	-0.13	-0.59

Table 23. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-3.

	Mode 3 (136 cm⁻¹)			Mode 2 (1666 cm⁻¹)			Mode 1 (4410 cm⁻¹)		
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 (H)	-0.18	0.73	-0.21	0.00	0.00	0.00	0.66	0.25	0.04

2 (O)	-0.01	-0.01	0.01	0.55	-0.45	0.00	0.00	0.00	0.00
3 (O)	0.00	0.00	0.00	-0.55	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00
4 (H)	0.28	-0.53	0.16	0.00	0.00	0.00	-0.66	-0.25	-0.04

Table 24. Eigenvectors and eigenvalues of the complex Complex-3.