

H + DN ($v = 0, 1; j = 0$) $\rightarrow$ HD + N 及其同位素效应的量子 and 准经典动力学研究

顾殿雨, 王玉良, 郭云超, 孙 江

海军航空大学航空基础学院, 山东 烟台

收稿日期: 2024年11月13日; 录用日期: 2024年12月23日; 发布日期: 2024年12月31日

摘 要

本文采用含时波包(TDWP)和准经典轨线(QCT)方法, 在反应阈值到1.0 eV的碰撞能量范围内, 在4A''态新势能面(PES)上研究了标题反应及其同位素效应。我们考虑了科里奥利耦合(CC)效应, 并给出了CC和CS近似计算的结果比较。在不同总角动量J值下, 比较了用不同方法得到的反应几率与碰撞能量的关系。CC和CS结果的积分截面有显著差异。在大部分碰撞能量范围内, QCT计算的截面很好地再现了CC结果。此外, 还计算了J = 0时标题反应随攻击角变化的反应几率。研究发现, 反应几率与攻击角密切相关。此外本文还详细研究了反应物振动激发对依赖攻击角的反应几率的影响。

关键词

H + DN反应, 攻击角, 反应几率, 反应动力学

Study on Quantum and Quasi-Classical Dynamics of Reaction H + DN ($v = 0, 1; j = 0$) $\rightarrow$ HD + N and Its Isotopic Variants

Dianyu Gu, Yuliang Wang, Yunchao Guo, Jiang Sun

School of Basic Sciences for Aviation, Naval Aviation University, Yantai Shandong

Received: Nov. 13th, 2024; accepted: Dec. 23rd, 2024; published: Dec. 31st, 2024

Abstract

Time-dependent wave packet (TDWP) and quasiclassical trajectory (QCT) methods were employed to study the title reaction and its isotopic variants on a new potential energy surface (PES) of 4A'' state over the range of collision energies starting from the reaction threshold to 1.0 eV. We

文章引用: 顾殿雨, 王玉良, 郭云超, 孙江. H + DN ($v = 0, 1; j = 0$) $\rightarrow$ HD + N 及其同位素效应的量子 and 准经典动力学研究[J]. 应用物理, 2024, 14(12): 823-831. DOI: 10.12677/app.2024.1412088

took the Coriolis coupling (CC) effect into account and presented the comparison between the CC and the centrifugal sudden (CS) approximation calculations. Reaction probabilities obtained using the different methods were thoroughly compared as a function of the collision energy for a series of total angular momentum J values. Significant differences of integral cross section between CC and CS results have been observed. The QCT-calculated cross sections and probabilities reproduced well the CC results over most of the collision energy range. In addition, the attack angle dependent reaction probabilities of the title reaction at $J = 0$ were calculated. The reaction probabilities were found to be strongly dependent on the attack angle. The influences of the reactant vibration excitation on the attack angle dependent reaction probabilities were also studied in detail.

Keywords

H + DN Reaction, Attack Angle, Reaction Probability, Reaction Dynamics

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于 NH 的衰退在氨氮热解和氮化合物气相燃烧反应中起关键作用, H + NH 的基态吸氢反应在亚胺根(NH)的衰变中起着关键作用。近年来人们对 H + NH 的基态氢提取反应越来越感兴趣[1][2]。从理论上报道的文献来看,许多经典动力学和量子动力学的研究都集中在 NH₂ 体系上[3]。Adam 等人基于多参考构型相互作用(MRCI)计算,构建了 NH₂ 系统(4A'') [4]和 NHD 系统(2A'') [5]基态的全局势能面(PESs)。然后,他们使用其全局势能面进行准经典轨线(QCT)计算[4]。几个版本的过渡态理论(TST)被用来从理论上确定较宽温度范围内的速率常数[6]。Rascual 等人[7]利用 QCT 和变分 TST 方法在各自的势能面上进行了计算。同时, Poveda 和 Varandas [8]报道了基于 MRCI/avg-cc-pVQZ 水平的双多体展开(DMBE)理论的真实全局 PES。Han 等人[9]在 DMBE PES 上使用 QCT 和量子力学(QM)方法进行了计算。重要的是,不同研究小组[10][11]用三个 PESs 上详细研究了 Renner-Teller (RT)耦合对 NH₂ 体系的影响。最近有研究小组对基态用多体展开法求解二体项,用神经网络方法求解三体项,构建了一个新的高质量 PES [12]。在 0~1.0 eV 的碰撞能量范围内,利用新 PES 对 H + HN 反应进行了量子反应散射动力学计算。

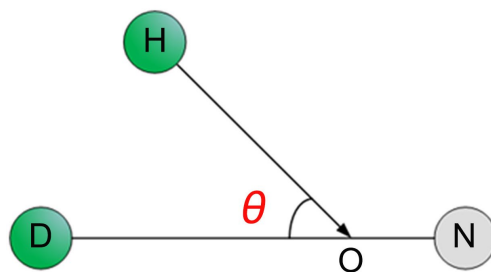


Figure 1. The definition of the attack angle θ which is the angle between lines HO and DO

图 1. HO 和 DO 连线间攻击角的定义

尽管 H + HN 反应及其同位素效应引起了人们的广泛关注,但对于该体系的研究仍存在一些关键问题。首先,人们对其同位素变效应的动力学知之甚少。此外,以往的一些研究主要集中在产物极化和反应标量性质上。为了更好地理解 H(D) + H(D)N 反应的动力学,还需要研究化学立体动力学,它可以为碰

撞过程提供有价值的信息。众所周知,反应几率取决于反应物的相互取向。然而,到目前为止,还没有报道解决 $\text{H} + \text{DN}$ 反应的这个问题。相互取向用攻击原子的接近方向与双原子间轴的夹角(称为攻击角)来描述,我们在图 1 中定义攻角。O 点是反应物 DN 的质心,由于 N 原子较重,它位于 N 原子一侧附近。 θ 为线 DN 与线 HO 之间的夹角,即攻击角。

目前的工作将试图通过量子波包计算来揭示标题反应及其同位素效应的交换反应动力学。此外,为了分析反应碰撞过程的机理,本文还在新的解析势能面上(4A¹)进行了详细的 QCT 研究,揭示标题反应依赖攻击角的反应动力学。

2. 理论

在讨论计算结果之前,我们简要概述本工作中采用的 QCT [13]和 TDWP [14]方法的相关计算细节。

利用标准蒙特卡罗采样生成 QCT 计算的初始条件,并对 Hamilton 运动方程进行六阶辛积分三维积分。以 0.1 eV 为步长,在 0 eV 和 1.0 eV 之间连续变化碰撞能量,进行了计算。每个能量点总共运行 10 万条轨迹。为了比较,将反应物的初始旋转振动量子数 v 和 j 设为 $v = 0, 1$ 和 $j = 0$ 。为了保证总能量和总角动量守恒,本文采用了 0.1 fs 的数值积分步长。所有的轨迹都是从 A-BC 核间距 15 Å 开始的,这个值被认为足够大,可以确保它们之间没有相互作用。我们使用公式 $b = \sqrt{J(J+1)\hbar}/\mu v$ 来确定 J 依赖的反应几率,其中 b 为碰撞参数, J 为总角动量, μ 和 v 分别为系统约化质量和相对速度。在本工作中,随碰撞能量和反应物振动激发演化的反应几率定义为 $P^{J=0}(E_{\text{col}}, v) = N_R/N_T$ (N_R 表示总计算的反应轨迹数 N_T 中的反应轨线数)。反应积分截面用式 $\sigma_R = \pi b_{\text{max}}^2 N_R/N_T$ 计算。定义抽样误差为 $\sigma = \sqrt{(N_T - N_R)/N_T N_R} \times 100\%$, 统计不确定度为 $\sigma_{rs} = \sigma \sigma_R$ 。

TDWP 方法是一种强大的计算工具,可以提供精确的量子反应动力学,并已被许多研究小组广泛使用。本文还采用该方法计算了初始状态选择的总反应几率和总反应截面。量子计算中使用的参数如表 1 所示。

Table 1. Parameters for the quantum calculations

表 1. 量子计算参数

Centre of initial wave packet on scattering coordinate	18
Width parameter of wave packet	0.29
Average translation energy (in eV)	0.45
Scattering coordinate (R) range	0.1~28
Number of translational basis functions	300
Number of vibrational basis functions	180
Number of rotational basis functions	160
Internal coordinate (r) range	0.5~17
Propagation time	20 000

对于原子-分子反应 $\text{H} + \text{DN}$, 用反应物雅可比坐标表示的哈密顿量可以写成

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

其中, R 定义为 H 原子与 DN 质心之间的距离, R 为 DN 键长, 为向量 $\mathbf{R}$ 与 $\mathbf{r}$ 之间的夹角, μ_R 和 μ_r 为系统和 DN 的约简质量。 $\hat{J}$ 和 $\hat{j}$ 为总角动量算符和 DN 旋转角动量算符, $V(R, r, \gamma)$ 为 4A¹ 状态下的相互作用势能面。反过来, 双原子引用哈密顿量定义为

$$h(\hat{r}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(\hat{r}) \quad (2)$$

式中 $V(\hat{r})$ 为 DN 的双原子势函数。

本文采用分裂算子(split operator, SO)算法实现初始波包随时间在势能面上的传播。随时间变化的波函数可以用固定体(BF)平移-振动-旋转基 $\{u_n^v(R)\phi_v(r)Y_{jK}^{JM\varepsilon}(R,r)\}$ 展开为

$$\psi_{v_0 j_0 K_0}^{JM\varepsilon}(R, r, t) = \sum_{n, v, j, K} F_{nvjK, v_0 j_0 K_0}^{JM\varepsilon}(t) u_n^v(R) \phi_v(r) Y_{jK}^{JM\varepsilon}(R, r) \quad (3)$$

其中 v_0, j_0, K_0 (j_0 的投影量子数) 为表示初始转振态的量子数。 n 和 v 标记了平移和振动特征函数, M 和 K 分别是总角动量 J 在空间固定 z 轴和 BF z 轴上的投影量子数。初始反应几率可以通过计算波函数含时部分经过与产物通道对应的足够长的时间后通过固定表面的总通量来提取。

$$P_{v_0 j_0 K_0}^J(E) = \frac{\hbar}{\mu_r} \text{Im} \left(\langle \psi(E) | \delta(r-r_0) | \psi(E) \rangle \right) \quad (4)$$

一旦几率确定, 总反应截面可以通过将所有部分波对反应几率的贡献加起来计算为

$$\sigma_{v_0 j_0}(E) = \frac{\pi}{k_{v_0 j_0}^2} \sum_J (2J+1) P_{v_0 j_0}^J(E) \quad (5)$$

式中 $k_{v_0 j_0}$ 为具有特定碰撞能量 E 的初始状态所对应的波数, 为 J 和 k_0 的所有可能值的和。初始状态指定几率写为

$$P_{v_0 j_0}^J(E) = \frac{1}{2j_0+1} \sum_{K_0} P_{v_0 j_0 K_0}^J(E) \quad (6)$$

本文中所有用 TDWP 方法进行的计算都采用了 CS 近似, 并考虑了 CC 效应。

3. 结果与讨论

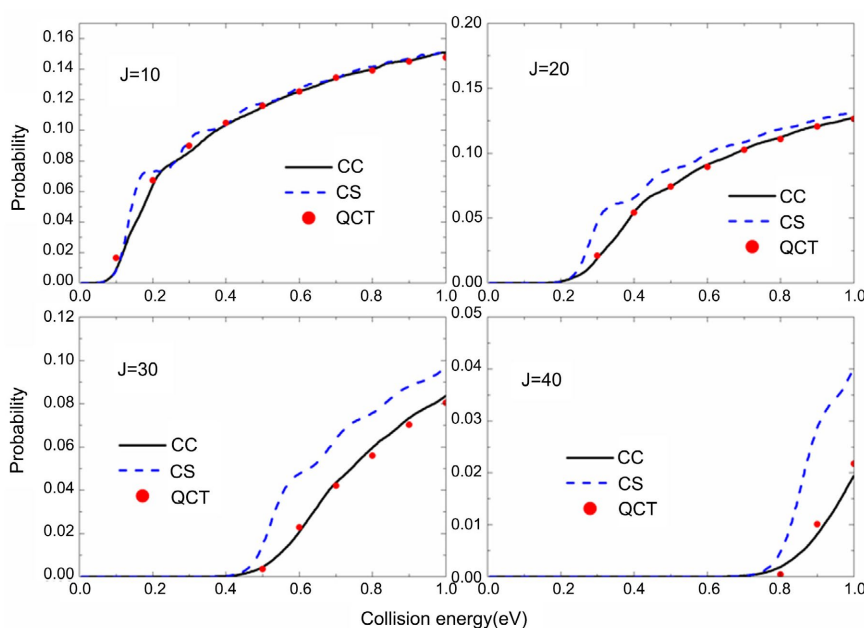


Figure 2. Comparison between the CC, CS and QCT probabilities

图 2. CC, CS, QCT 反应几率的比较

为了验证 QCT 计算的有效性, 图 2 给出了在 $4A''$ 势能面上 $0\sim 1.0\text{ eV}$ 碰撞能量范围内, 总角动量 J 分别为 0、20、30 和 40 时, $\text{H} + \text{DN} (v=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ 的 QCT 与 QM 结果的反应几率对比。观察到, 在低碰撞能量下, $J=0$ 时的 CS 几率略大于 CC 计算的几率, 而在高能量下它们几乎保持相同的值。然而, 对于更高的部分波, 特别是在更高的碰撞能量下, CC 和 CS 结果之间的差异越来越显著。这些结果表明, 随着 J 和能量的增加, 碰撞过程中的科里奥利耦合效应变得更加重要。另一个发现是, 能量阈值随着 J 值的增加而向更高的值移动, 并形成较长的阈值尾巴, 这是由于离心势垒随着 J 值的增加而增加。此外, CS 结果中发现了宽共振结构, 并且随着 J 值的增加而逐渐消失, 可能是由于寿命的缩短, 在 $\text{H} + \text{H}_2$ 和 $\text{H} + \text{HLi}$ 反应中也发现了这一点。这种现象的部分原因是 PES 的最小值随着 J 向更高的能量移动, 与 CS 结果相比, CC 共振结构更小, 并向更高的碰撞能量移动。不同总角动量 $J=0, 20, 30, 40$ 时, QCT 计算的反应几率与 CC 计算结果非常吻合。这些计算结果证实 NH_2 体系的 $4A''$ 势能面非常适合量子散射和准经典计算。

结合 QCT 计算结果, 用 CC 和 CS 方法对 $\text{H} + \text{DN} (v=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ 的反应截面进行了理论预测。这些结果如图 3 所示。很明显, 在碰撞能量为 0.1 eV 以上, CS 值总是大于 CC 值, 并且这种趋势在一定程度上逐渐扩大。而在 0.1 eV 以下, CC 和 CS 的结果表现出很好的一致性, 随着碰撞能量的增加, 科里奥利耦合效应更加重要。在整个碰撞能量范围内, QCT 结果与 CC 结果的一致性较好。所有的曲线都表现出相似的阈值行为, 并且随着碰撞能量的增加而单调增加, 这与 PES 上沿最小能量路径的入口通道存在早期势垒所期望的行为一致。

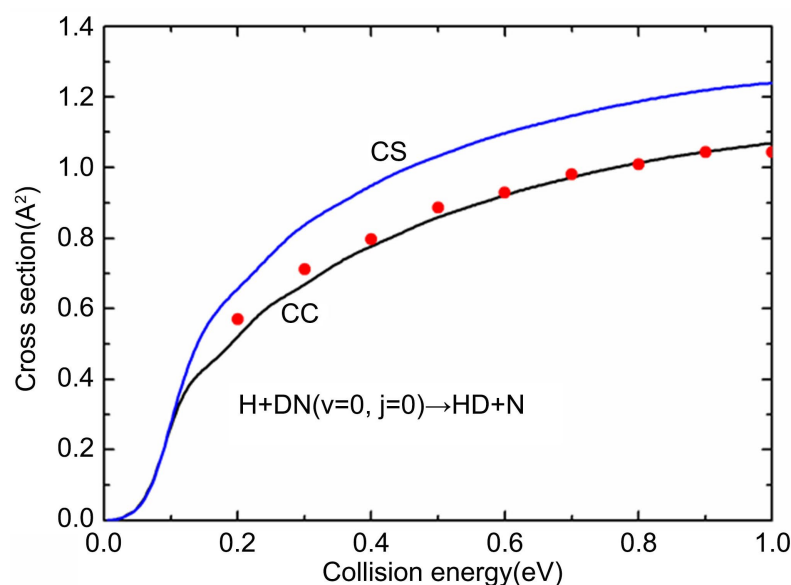


Figure 3. Reaction cross sections for $\text{H} + \text{DN} (v=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$

图 3. $\text{H} + \text{DN} (v=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ 反应的积分截面

如前所述, 依赖攻角的动力学包含了有关原子-双原子反应化学过程的丰富信息。图 4 为初始态 ($v=0, j=0$) 和图 5 为初始态 ($v=1, j=0$) 反应 $\text{H} + \text{DN} \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ 在 $4A''$ 面上的反应几率随碰撞能量和攻击角的变化曲线。很明显, 反应物在基态和第一振动激发态的反应几率都强烈依赖于攻击角。这可以归因于在不同攻击角下, 攻击角对势垒高度的影响是不相同的。很明显, 当攻击角大于 50° 时, 反应被限制在一个有限的角度范围内, 很难进行。从势能面上的特征可以看出, 势垒随着攻击角的变化而变化, 在小于 50° 的范围内, 势能面上势垒非常低, H 分子很容易跨过势垒发生反应。当攻击角大于 50° 时, 势垒迅

速升高, 反应物没有足够的能量跨过势垒而发生反应, 因此反应几乎难以进行。如上所述, 本研究的碰撞能量不足以在攻击角 50~180 度范围内跨越壁垒并发生反应。从图 5 中可以看出, 与图 4 相比, 反应物振动激发对几率分布的影响是显著的。对于图 4 中 $\text{H} + \text{DN} (\nu=0, j=0)$, 反应倾向于主要发生在 0~30 度范围内, 碰撞能量低于 0.6 eV。随着碰撞能量的增加, 这个角度范围最终转变为 20~50 度。而图 5 中 $\text{H} + \text{DN} (\nu=1, j=0)$ 在碰撞能量为 0.1 eV 时, 有效攻击角范围相对较宽, 且随着碰撞能量的增加, 有效攻击角范围急剧向 30~50 度移动, 比 $(\nu=0, j=0)$ 状态时更窄。从整个反应过程来看, 上述特征表明 H 原子优先攻击反应物分子中 D 原子一侧, 并立即生成产物 HD。

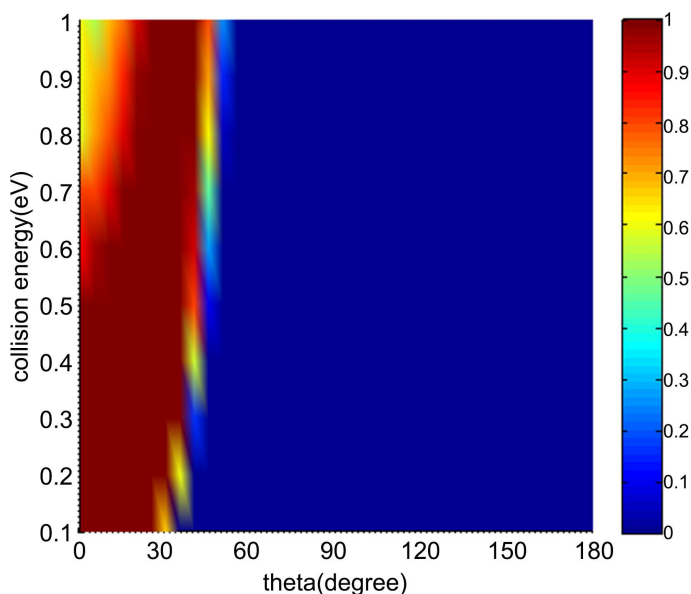


Figure 4. Attack angle dependent reaction probabilities of reaction $\text{H} + \text{DN} (\nu=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$
图 4. 攻击角依赖的 $\text{H} + \text{DN} (\nu=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ 反应的反应几率

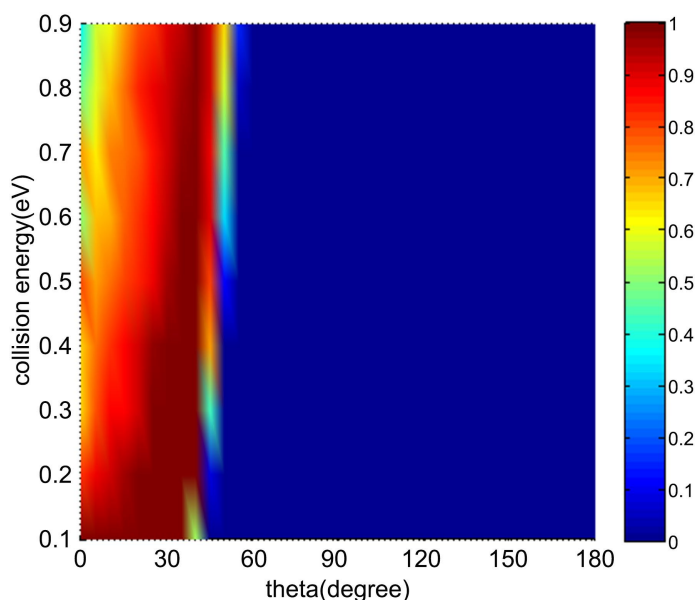


Figure 5. Attack angle dependent reaction probabilities of reaction $\text{H} + \text{DN} (\nu=1, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$
图 5. 攻击角依赖的 $\text{H} + \text{DN} (\nu=1, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ 反应的反应几率

图6和图7分别显示了在0~1.0 eV的碰撞能量范围内, $D + HN \rightarrow DH + N$ 和 $D + DN \rightarrow D_2 + N$ 反应在选定 J 值下指定初始状态($v = 0, j = 0$)的QCT和QM几率。可以看出, 当 J 值较低时, 如 $J = 10$, CC几率与CS几率之间的差异很小, 但当 J 变大时, 如 $J = 40, 50, 60$, 则差异变大。尤其需要注意, 在所有 J 值情况下, 在整个能量范围内, CC值总是小于CS值。在 J 和碰撞能量固定的情况下, $D + DN$ 的碰撞参数虽然小于 $D + HN$, 但 $D + HN$ 的反应几率大于 $D + DN$ 。

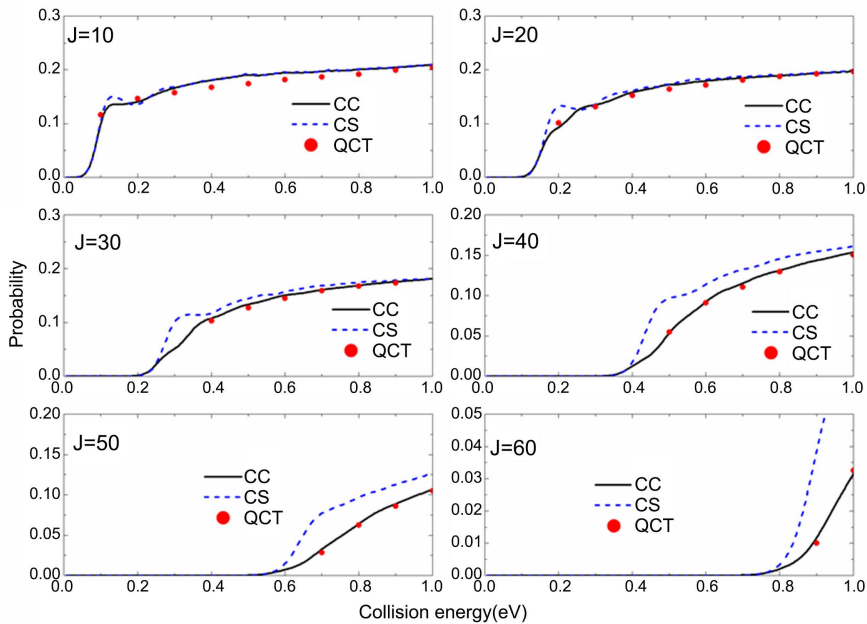


Figure 6. Reaction probabilities for $D + HN (v = 0, j = 0) \rightarrow DH + N$ with selected J values
图 6. 不同 J 值下 $D + HN (v = 0, j = 0) \rightarrow DH + N$ 的反应几率

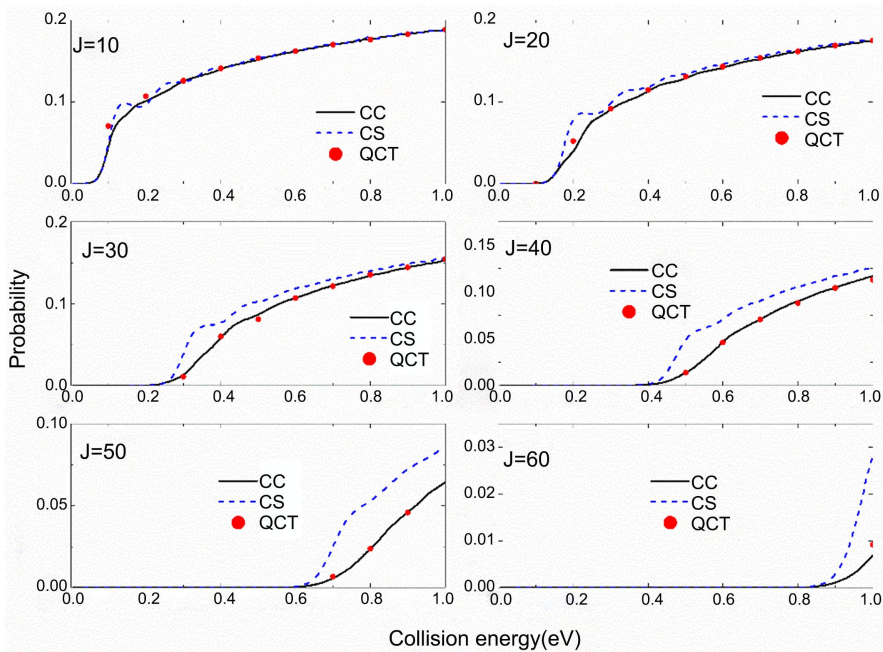


Figure 7. Reaction probabilities for $D + DN (v = 0, j = 0) \rightarrow D_2 + N$ with selected J values
图 7. 不同 J 值下 $D + DN (v = 0, j = 0) \rightarrow D_2 + N$ 的反应几率

4. 结论

我们利用含时波包方法和 QCT 方法在一个新的势能面上对 $\text{H} + \text{DN}$ 反应及其同位素变化进行了动力学研究。我们计算了碰撞能量达到 1.0 eV 时标题反应的反应几率、反应截面及其同位素变化。计算结果显示反应几率和截面随着碰撞能的增加而逐渐增大, 这符合反应入口存在早期势垒的势能面特征。同时反应物的振动激发对反应的影响是正面的, 能促进反应的进行。此外, 由于不同几何构型下的反应物分子对应的势能不同, 导致在不同攻击角下反应几率有很大的差异。

参考文献

- [1] Dove, J.E. and Nip, W.S. (1979) A Shock-Tube Study of Ammonia Pyrolysis. *Canadian Journal of Chemistry*, **57**, 689-701. <https://doi.org/10.1139/v79-112>
- [2] Davidson, D.F., Kohse-Höinghaus, K., Chang, A.Y. and Hanson, R.K. (1990) A Pyrolysis Mechanism for Ammonia. *International Journal of Chemical Kinetics*, **22**, 513-535. <https://doi.org/10.1002/kin.550220508>
- [3] Yao, C., Zhang, P., Duan, Z. and Zhao, G. (2014) Influence of Collision Energy on the Dynamics of the Reaction $\text{H}(\text{}^2\text{S}) + \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ by the State-To-State Quantum Mechanical Study. *Theoretical Chemistry Accounts*, **133**, Article No. 1489. <https://doi.org/10.1007/s00214-014-1489-2>
- [4] Adam, L., Hack, W., Zhu, H., Qu, Z. and Schinke, R. (2005) Experimental and Theoretical Investigation of the $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{H}(\text{}^2\text{S}) \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ Reaction. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, Article ID: 114301. <https://doi.org/10.1063/1.1862615>
- [5] Qu, Z.W., Zhu, H., Schinke, R., Adam, L. and Hack, W. (2005) Experimental and Theoretical Investigations of the Reactions $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{D}(\text{}^2\text{S}) \rightarrow \text{ND}(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{H}(\text{}^2\text{S})$ and $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{D}(\text{}^2\text{S}) \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{HD}(\text{X}^1\Sigma_g^+)$. *The Journal of Chemical Physics*, **122**, Article ID: 204313.
- [6] Xu, Z., Fang, D. and Fu, X. (1997) Ab Initio Studies on the Dynamical Properties of the Reaction $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{H} \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2$. *The Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 4432-4436. <https://doi.org/10.1021/jp970031p>
- [7] Pascual, R.Z., Schatz, G.C., Lendvay, G. and Troya, D. (2002) Quasiclassical Trajectory and Transition State Theory Studies of the $\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{H}$ Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**, 4125-4136. <https://doi.org/10.1021/jp0133079>
- [8] Poveda, L.A. and Varandas, A.J.C. (2005) Repulsive Double Many-Body Expansion Potential Energy Surface for the Reactions $\text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) + \text{H}$ from Accurate Ab Initio Calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **7**, 2867-2873. <https://doi.org/10.1039/b505590c>
- [9] Han, B., Yang, H., Zheng, Y. and Varandas, A.J.C. (2010) Quasi-Classical Trajectory and Quantum Mechanics Study of the Reaction $\text{H}(\text{}^2\text{S}) + \text{NH} \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2$. *Chemical Physics Letters*, **493**, 225-228. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.05.049>
- [10] Lin, S.Y., Guo, H., Jiang, B., Zhou, S. and Xie, D. (2010) Non-Born-Oppenheimer State-To-State Dynamics of the $\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}(\tilde{\text{X}}^3\Sigma^-) + \text{H}$ Reaction: Influence of the Renner-Teller Coupling. *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**, 9655-9661. <https://doi.org/10.1021/jp100976g>
- [11] Defazio, P., Gamallo, P., González, M. and Petrongolo, C. (2010) Renner-Teller Quantum Dynamics of $\text{NH}(\text{a}^1\Delta) + \text{H}$ Reactions on the $\text{NH}_2 \tilde{\text{A}}^2\text{A}_1$ and $\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ Coupled Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**, 9749-9754. <https://doi.org/10.1021/jp102079n>
- [12] Zhai, H. and Han, K. (2011) New *ab Initio* Potential Energy Surface and Quantum Dynamics of the Reaction $\text{H}(\text{}^2\text{S}) + \text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-) \rightarrow \text{N}(\text{}^4\text{S}) + \text{H}_2$. *The Journal of Chemical Physics*, **135**, Article ID: 104314. <https://doi.org/10.1063/1.3636113>
- [13] Li, X., Qin, Z., Chen, G. and Liu, L. (2023) Reaction Dynamics of $\text{C}(\text{}^3\text{P}) + \text{Si}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) \rightarrow \text{Si}(\text{}^3\text{P}) + \text{SiC}(\text{X}^3\Pi)$ on a Global CHIPR Potential Energy Surface of the Ground State $\text{Si}_2\text{C}(\text{X}^1\text{A}_1)$. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **522**, 3049-3057. <https://doi.org/10.1093/mnras/stad1109>

-
- [14] Chen, G., Qin, Z., Li, X. and Liu, L. (2023) Reaction Dynamics of $P(^4S) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P) + PO(X^2\Pi)$ on a Global CHIPR Potential Energy Surface of $PO_2(X^2A_1)$: Implications for Atmospheric Modelling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **23**, 10643-10659. <https://doi.org/10.5194/acp-23-10643-2023>