Supporting information

-for-

Effect of Water, Ammonia and Formic Acid on HO_2 + Cl Reactions in Troposphere: Competition between Stepwise Route and One Elementary Step

Tianlei Zhang [a,d,*], Yongqi Zhang [a,d,#], Mingjie Wen [a,d,#], Zhuo Tang [a,#], Bo Long[b,*], Xiaohu Yu[a], Caibin Zhao[a], Wenliang Wang[c,*]

[a] *Shaanxi Key Laboratory of Catalysis, School of Chemical & Environment Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723001, P. R. China;*

[b] *School of Materials Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, P. R.China*

[c] *Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an, Shaanxi 710062, P. R. China*

[d] *Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China*

---

[*] Corresponding authors. Tel: +86-0916-2641083, Fax: +86-0916-2641083.

e-mail: ztianlei88@l63.com (T. L Zhang); longbo@gzmu.edu.cn (B Long); wlwang@snnu.edu.cn (W. L. Wang).

[#] Yongqi Zhang, Mingjie Wen, and Zhuo Tang contributed equally to this work.

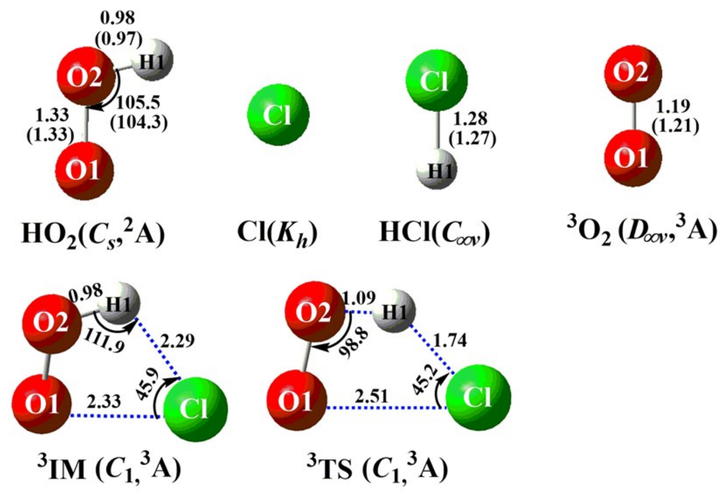

Fig. S1 Geometrical parameters for the naked reaction of HO_2 + Cl optimized at the M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of theory. (Bond length Å, Bond angle °) The values with parentheses were the experimental data from the NIST chemistry Webbook

Table S1 Zero point energy (ZPE/(kcal·mol^{-1})), relative energies (ΔE and $\Delta(E$ + ZPE)/(kcal·mol^{-1})), enthalpies (ΔH(298 K)/(kcal·mol^{-1})), and free energies (ΔG(298 K)/(kcal·mol^{-1})) for the HO_2 + Cl reaction [a]

System	ZPE	S	ΔE	ΔH(298 K)	ΔG(298 K)	$\Delta(E$ + ZPE)
HO_2 + Cl	0.0	92.6	0.0	0.0	0.0	0.0
IM	10.7	67.8	-6.6	-6.0	1.4	-5.1
TS	7.4	66.5	-1.1	-4.0	3.8	-2.9
HCl + $^3O_2$	6.8	93.5	-51.0	-54.2(-53.1 ± 1.3)[b]	-53.3	-53.5

[a] ZPE and S values obtained at M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of theory; The energy values are obtained at CCSD(T)-F12A/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level.

[b] Value was from the NIST chemistry Webbook, http:// webbook.nist.gov/chemistry.

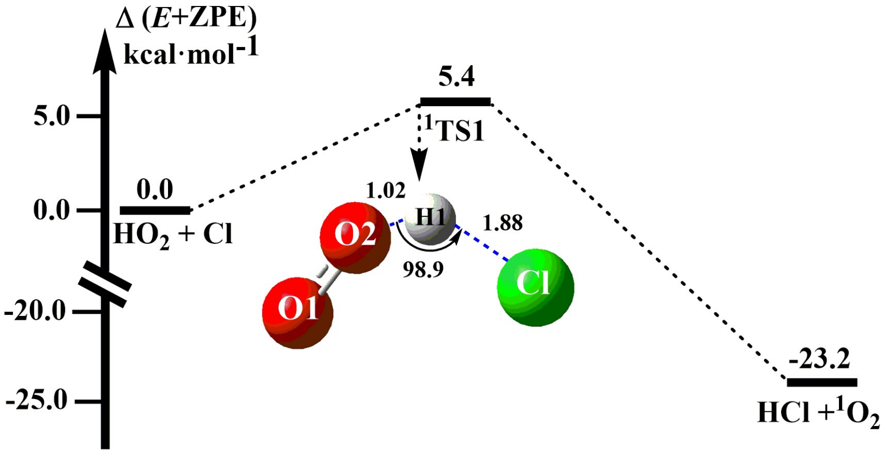

Fig. S2 Schematic energy diagrams of another pathway for the dominant channel of HCl + $^{1}O_2$ without the water (kcal•mol^{-1})

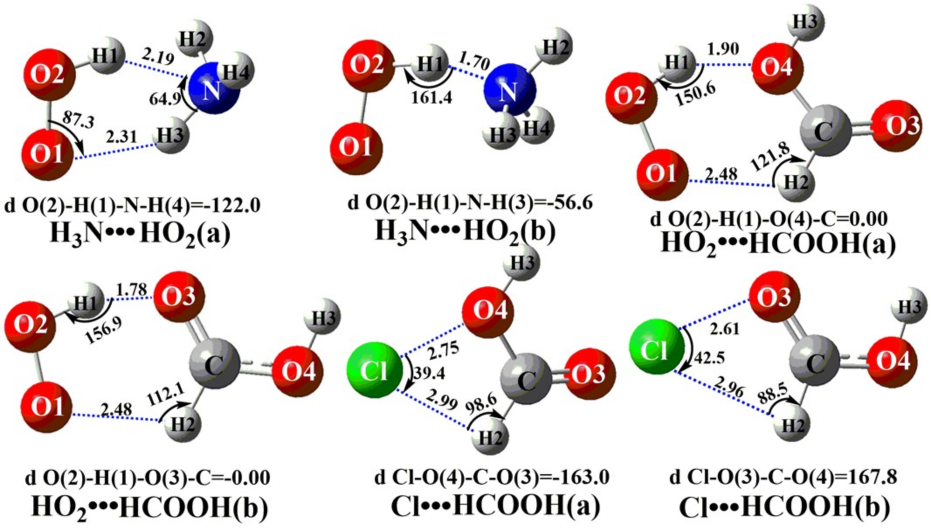

Fig. S3 Optimized geometries of reactions less advantageous complexes for HO_2 + Cl → HCl + $^3O_2$ reaction with catalyst *X* (*X* = H_2O, NH_3, HCOOH) at the M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of theory

Table S2 Zero point energy (ZPE/(kcal·mol[-1])), entropies (S/(cal·mol^{-1}·K^{-1})), relative energies (ΔE and $\Delta(E$ + ZPE)/(kcal·mol^{-1})), enthalpies (ΔH(298 K)/(kcal·mol^{-1})) and free energies (ΔG(298 K)/(kcal·mol^{-1})) values for all complexes.[a]

System	ZPE	S	ΔE	ΔH	ΔG	$\Delta(E$ + ZPE)
			water molecule			
$H_2O + HO_2$	22.8	99.7	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_2O\cdots HO_2$	25.4	70.7	-9.7	-7.9	0.7	-7.1
$HO_2\cdots H_2O$	24.4	77.3	-3.5	-2.1	4.6	-1.9
H_2O + Cl	13.6	83.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_2O\cdots$Cl	14.9	64.5	-3.3	-2.7	2.8	-2.0
Cl$\cdots H_2O$	14.0	71.5	-1.4	-1.1	2.3	-1.0
			Ammonia molecule			
$HO_2 + NH_3$	30.9	102.7	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_3N\cdots HO_2$	2.6	69.5	-12.3	-11.0	-1.5	-9.8
$H_3N\cdots HO_2$(a)	2.4	75.0	-12.2	-10.5	-1.0	-9.7
$H_3N\cdots HO_2$(b)	1.7	72.5	-3.2	-2.0	6.3	-1.5
$NH_3\cdots HO_2$	1.3	80.3	-1.8	-0.5	6.2	-0.5
H_3N + Cl	21.7	92.6	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl$\cdots NH_3$	1.3	63.9	-9.6	-9.1	-2.5	-8.3
$NH_3\cdots$Cl	0.4	65.8	0.6	0.3	6.3	0.5
			Formic acid			
HO_2 + HCOOH	30.7	113.9	0.0	0.0	0.0	0.0
$HO_2\cdots$HCOOH	2.2	77.8	-15.9	-14.4	-3.6	-13.7
$HO_2\cdots$HCOOH(a)	1.9	83.3	-9.9	-8.2	-3.5	-8.1
$HO_2\cdots$HCOOH(b)	1.4	85.1	-6.5	-5.1	-0.9	-5.1
Cl + HCOOH	21.5	97.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl$\cdots$HCOOH	0.7	73.5	-5.6	-5.3	-3.3	-4.9
Cl$\cdots$HCOOH(a)	0.6	75.2	-3.6	-3.3	-1.8	-2.0
Cl$\cdots$HCOOH(b)	0.3	79.2	-2.7	-2.4	3.1	-1.9

[a] ZPE and S values obtained at M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of theory; The energy values are obtained at CCSD(T)-F12A/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level

Table S3 Equilibrium constants of complexes between HO_2 radical and catalyst X ($X = H_2O$, NH_3, HCOOH); as well as complexes between Cl radical and catalyst X ($X = H_2O$, NH_3, HCOOH). [a,b,c]

T/K	$H_2O\cdots HO_2$	$HO_2\cdots H_2O$	$H_2O\cdots Cl$	$Cl\cdots H_2O$	$H_3N\cdots HO_2$	$H_3N\cdots HO_2$(a)	$H_3N\cdots HO_2$(b)	$NH_3\cdots HO_2$
213	5.68×10^{-17}	9.01×10^{-22}	8.55×10^{-21}	5.84×10^{-21}	5.36×10^{-15}	3.09×10^{-15}	2.79×10^{-21}	3.60×10^{-23}
216	4.11×10^{-17}	8.44×10^{-22}	7.94×10^{-21}	5.70×10^{-21}	3.84×10^{-15}	2.19×10^{-15}	2.48×10^{-21}	3.55×10^{-23}
219	2.94×10^{-17}	7.92×10^{-22}	7.38×10^{-21}	5.57×10^{-21}	2.77×10^{-15}	1.57×10^{-15}	2.20×10^{-21}	3.51×10^{-23}
224	1.73×10^{-17}	7.15×10^{-22}	6.58×10^{-21}	5.37×10^{-21}	1.65×10^{-15}	9.15×10^{-16}	1.83×10^{-21}	3.44×10^{-23}
230	9.51×10^{-18}	6.38×10^{-22}	5.76×10^{-21}	5.16×10^{-21}	9.07×10^{-16}	4.95×10^{-16}	1.48×10^{-21}	3.37×10^{-23}
235	5.71×10^{-18}	5.83×10^{-22}	5.19×10^{-21}	5.00×10^{-21}	5.65×10^{-16}	3.04×10^{-16}	1.25×10^{-21}	3.31×10^{-23}
250	1.59×10^{-18}	4.58×10^{-22}	3.90×10^{-21}	4.61×10^{-21}	1.54×10^{-16}	7.93×10^{-17}	7.92×10^{-22}	3.20×10^{-23}
259	7.61×10^{-19}	4.03×10^{-22}	3.34×10^{-21}	4.41×10^{-21}	7.58×10^{-17}	3.81×10^{-17}	6.20×10^{-22}	3.15×10^{-23}
280	1.80×10^{-19}	3.12×10^{-22}	2.43×10^{-21}	4.06×10^{-21}	1.75×10^{-17}	8.31×10^{-18}	3.75×10^{-22}	3.08×10^{-23}
290	9.70×10^{-20}	2.81×10^{-22}	2.13×10^{-21}	3.94×10^{-21}	9.40×10^{-18}	4.35×10^{-18}	3.04×10^{-22}	3.07×10^{-23}
298	6.05×10^{-20}	2.60×10^{-22}	1.93×10^{-21}	3.85×10^{-21}	5.90×10^{-18}	2.68×10^{-18}	2.60×10^{-22}	3.07×10^{-23}
298	(1.39×10^{7})	(5.96×10^{4})	(4.42×10^{2})	(8.82×10^{2})	(1.26×10^{5})	(5.71×10^{4})	(5.54)	(6.54×10^{-1})
300	5.45×10^{-20}	2.55×10^{-22}	1.88×10^{-21}	3.82×10^{-21}	5.27×10^{-18}	2.38×10^{-18}	2.51×10^{-22}	3.07×10^{-23}
310	3.19×10^{-20}	2.35×10^{-22}	1.68×10^{-21}	3.73×10^{-21}	3.07×10^{-18}	1.36×10^{-18}	2.10×10^{-22}	3.08×10^{-23}
320	1.93×10^{-20}	2.17×10^{-22}	1.51×10^{-21}	3.65×10^{-21}	1.86×10^{-18}	7.99×10^{-19}	1.78×10^{-22}	3.10×10^{-23}

T/K	$Cl\cdots H_3N$	$NH_3\cdots Cl$	$HO_2\cdots$HCOOH	$HO_2\cdots$HCOOH(a)	$HO_2\cdots$HCOOH(b)	$Cl\cdots$HCOOH	$Cl\cdots$HCOOH(a)	$Cl\cdots$HCOOH(b)
213	4.53×10^{-16}	2.78×10^{-24}	2.51×10^{-12}	2.09×10^{-17}	1.16×10^{-17}	5.28×10^{-19}	1.04×10^{-20}	1.22×10^{-21}
216	3.56×10^{-16}	2.85×10^{-24}	1.59×10^{-12}	1.61×10^{-17}	9.11×10^{-18}	4.49×10^{-19}	9.43×10^{-21}	1.17×10^{-21}
219	2.81×10^{-16}	2.92×10^{-24}	1.01×10^{-12}	1.24×10^{-17}	7.18×10^{-18}	3.84×10^{-19}	8.59×10^{-21}	1.13×10^{-21}
224	1.92×10^{-16}	3.04×10^{-24}	4.93×10^{-13}	8.24×10^{-18}	4.90×10^{-18}	2.99×10^{-19}	7.41×10^{-21}	1.06×10^{-21}
230	1.25×10^{-16}	3.18×10^{-24}	2.17×10^{-13}	5.16×10^{-18}	3.18×10^{-18}	2.25×10^{-19}	6.26×10^{-21}	9.95×10^{-22}
235	8.87×10^{-17}	3.30×10^{-24}	1.13×10^{-13}	3.56×10^{-18}	2.25×10^{-18}	1.80×10^{-19}	5.48×10^{-21}	9.45×10^{-22}
250	3.45×10^{-17}	3.65×10^{-24}	1.88×10^{-14}	1.28×10^{-18}	8.77×10^{-19}	9.65×10^{-20}	3.81×10^{-21}	8.21×10^{-22}
259	2.07×10^{-17}	3.86×10^{-24}	7.07×10^{-15}	7.40×10^{-19}	5.27×10^{-19}	6.89×10^{-20}	3.13×10^{-21}	7.63×10^{-22}
280	7.12×10^{-18}	4.34×10^{-24}	9.31×10^{-16}	2.37×10^{-19}	1.84×10^{-19}	3.44×10^{-20}	2.09×10^{-21}	6.59×10^{-22}
290	4.54×10^{-18}	4.58×10^{-24}	3.94×10^{-16}	1.46×10^{-19}	1.18×10^{-19}	2.56×10^{-20}	1.77×10^{-21}	6.21×10^{-22}
298	3.24×10^{-18}	4.76×10^{-24}	2.07×10^{-16}	1.02×10^{-19}	8.51×10^{-20}	2.06×10^{-20}	1.56×10^{-21}	5.94×10^{-22}
298	(6.90×10^{1})	(1.01×10^{-4})	(1.49×10^{4})	(7.34)	(6.13)	(1.48×10^{-3})	(1.12×10^{-4})	(4.28×10^{-5})
300	2.98×10^{-18}	4.81×10^{-24}	1.77×10^{-16}	9.36×10^{-20}	7.86×10^{-20}	1.95×10^{-20}	1.51×10^{-21}	5.88×10^{-22}
310	2.02×10^{-18}	5.04×10^{-24}	8.38×10^{-17}	6.18×10^{-20}	5.37×10^{-20}	1.51×10^{-20}	1.31×10^{-21}	5.60×10^{-22}
320	1.40×10^{-18}	5.27×10^{-24}	4.16×10^{-17}	4.20×10^{-20}	3.77×10^{-20}	1.19×10^{-20}	1.14×10^{-21}	5.36×10^{-22}

[a] All equilibrium constants were calculated by using energies computed at CCSD(T)-F12A/VDZ-F12 level and partition functions obtained at the M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level;

[b] The concentration of the corresponding complexes at 298 K;

[c] Concentrations of HO_2, Cl, H_2O (at 100%RH), NH_3(at 2900 ppbv) and HCOOH (at high concentration) is respectively 3.0×10^{8}, 3.0×10^{5}, 7.6×10^{17}, 7.1×10^{13} and 2.4×10^{11} at 298 K.

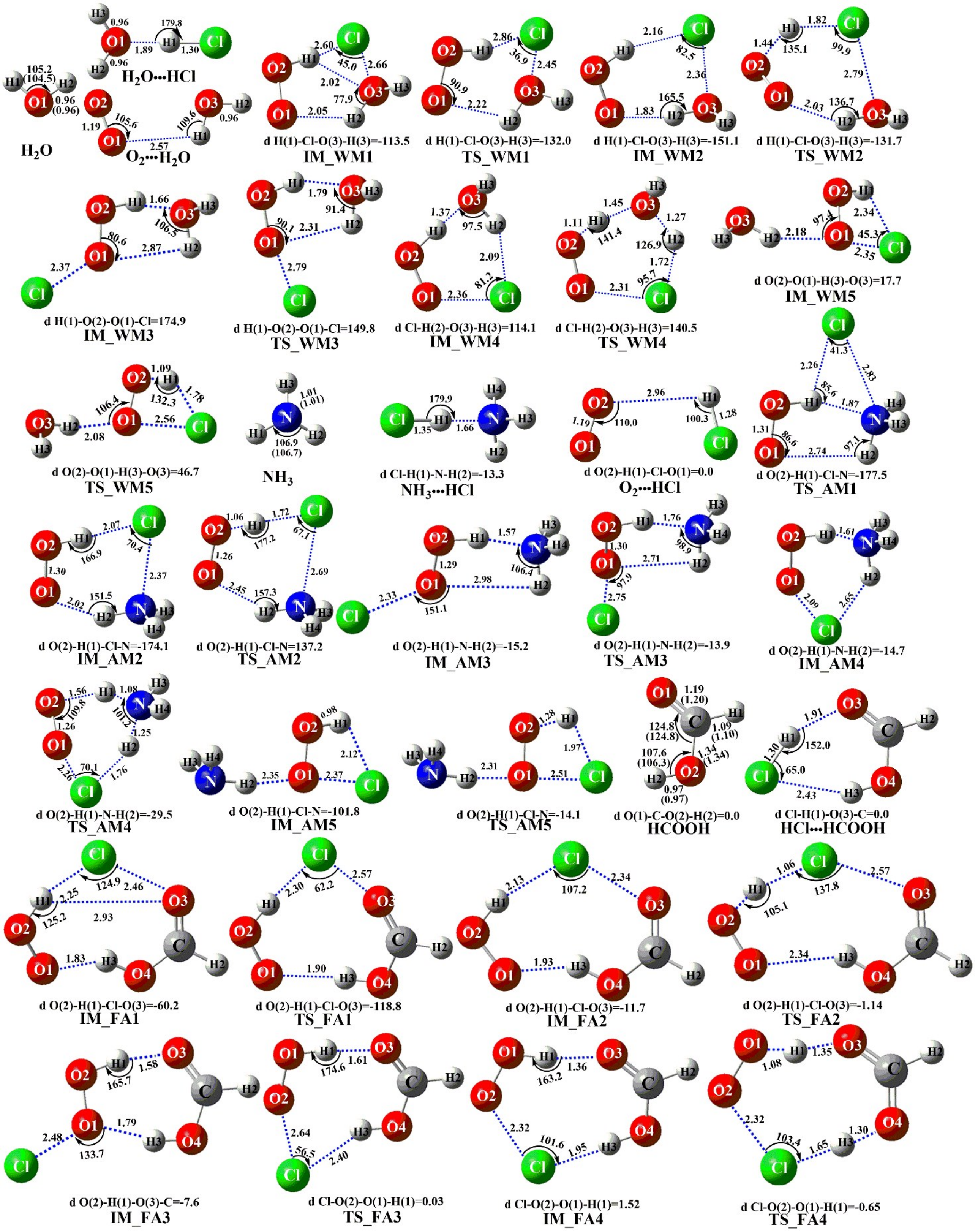

Fig. S4 The geometrical structures of the optimized the reactants, intermediates, transition states and products for the reaction of HO_2 + Cl → HCl + $^3O_2$ with catalyst *X* (*X* = H_2O, NH_3, HCOOH) at the CCSD(T)-F12A/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of theory.

[a] Value was from the NIST chemistry Webbook, http:// webbook.nist.gov/chemistry.

Table S4 Zero point energy (ZPE/(kcal·mol^{-1})), relative energies (ΔE and $\Delta(E$ + ZPE)/(kcal·mol^{-1})), enthalpies (ΔH(298 K)/(kcal·mol^{-1})) and free energies (ΔG(298 K)/(kcal·mol^{-1})) for reaction of HO_2 + Cl → HCl + $^3O_2$ with catalyst *X* (*X* = H_2O, NH_3, HCOOH)[a]

System	ZPE	ΔE	ΔH	ΔG	$\Delta(E + \text{ZPE})$
		water molecule			
$H_2O + HO_2 + Cl$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_2O{\bullet\bullet\bullet}HO_2 + Cl$	2.5	-9.4	-7.8	0.7	-7.1
$HO_2{\bullet\bullet\bullet}H_2O + Cl$	1.5	-3.5	-2.1	4.5	-1.9
$H_2O{\bullet\bullet\bullet}Cl + HO_2$	2.6	-12.3	-10.5	1.5	-2.0
$Cl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + HO_2$	1.3	-1.8	-0.5	6.2	-1.0
IM_WM1	2.9	-11.3	-9.3	5.2	-8.4
TS_WM1	3.7	-9.1	-7.7	10.4	-5.4
IM_WM2	3.6	-13.1	-10.9	5.3	-9.5
TS_WM2	-0.9	-1.4	-3.4	11.5	-2.3
IM_WM3	3.2	-13.6	-11.4	3.6	-10.4
TS_WM3	2.9	-10.9	-9.4	6.3	-8.0
IM_WM4	2.9	-17.9	-16.9	0.5	-15.0
TS_WM4	-2.0	5.7	1.3	19.8	3.7
IM_WM5	2.6	-8.59	-6.61	7.18	-6.0
TS_WM5	-2.0	-0.61	-3.53	11.19	2.6
$HCl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + {}^3O_2$	-1.6	-51.8	-53.0	-48.8	-53.4
${}^3O_2{\bullet\bullet\bullet}H_2O + HCl$	-1.5	-51.78	-52.3	-48.5	-53.3
		Ammonia molecule			
$NH_3 + HO_2 + Cl$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$H_3N{\bullet\bullet\bullet}HO_2 + Cl$	2.6	-12.3	-10.5	-1.5	-9.7
$NH_3{\bullet\bullet\bullet}HO_2 + Cl$	1.3	-1.8	-0.5	6.2	-0.5
$H_3N{\bullet\bullet\bullet}Cl + HO_2$	2.5	-9.4	-7.8	0.7	-8.3
$NH_3{\bullet\bullet\bullet}Cl + HO_2$	1.5	-3.5	-2.1	4.5	0.5
TS_AM 1	2.6	-13.5	-12.5	4.5	-8.8
IM_AM 2	3.0	-22.0	-20.2	-3.7	-19.0
TS_AM 2	-0.4	-6.3	-8.1	8.9	-6.7
IM_AM 3	3.1	-17.9	-15.9	-0.8	-14.9
TS_AM 3	2.9	-10.5	-9.0	7.2	-7.6
IM_AM 4	3.5	-11.9	-10.1	7.4	-8.5
TS_AM 4	-1.0	1.8	-1.4	17.5	0.8
IM_AM 5	2.3	-7.2	-5.5	8.6	-4.8
TS_AM 5	-2.0	5.6	2.9	17.7	3.6
$NH_3{\bullet\bullet\bullet}HCl + {}^3O_2$	-0.1	-59.1	-59.9	-52.1	-59.1
$NH_3{\bullet\bullet\bullet}{}^3O_2 + HCl$	-1.4	-51.6	-52.8	-48.4	-53.2

			Formic acid		
$HCOOH + HO_2 + Cl$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$HCOOH\cdots HO_2 + Cl$	2.1	-15.9	-14.4	-3.7	-13.8
$HCOOH\cdots Cl + HO_2$	0.7	73.5	-5.6	-5.3	-7.6
IM_FA1	2.6	-19.0	-17.1	-0.5	-16.4
TS_FA1	1.9	-13.3	-12.3	5.5	-10.7
IM_FA2	2.2	-13.4	-11.9	5.0	-11.3
TS_FA2	-1.7	-5.3	-7.7	8.9	-7.0
IM_FA3	2.5	-18.9	-17.2	0.3	-16.4
TS_FA3	2.3	-14.7	-13.4	4.1	-11.0
IM_FA4	1.0	-19.6	-19.6	-1.4	-13.2
TS_FA4	-3.2	-1.2	-5.7	13.5	-4.4
$HCl\cdots HCOOH + {}^3O_2$	-1.2	-57.8	-59.2	-51.5	-59.1

[a] ZPE and S values obtained at the M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of theory; The energy values are obtained at CCSD(T)-F12A/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level.

Table S5 Calculated rate constants (molecule^{-1}·cm^{3}·s^{-1}) in presence of all the catalysts using the results obtained from CCSD(T)-F12A/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of 213 - 320 K in the Earth's atmosphere.

T/K	K_{eq}(RWM1_s)	k_{uni}(RWM1_s)	k_b(RWM1_s)	k_t(RWM1_s)	K_{eq}(RWM1_o)	k_{uni}(RWM1_o)	k_b(RWM1_o)	k_t(RWM1_o)
213	1.18×10^{-19}	2.00×10^{8}	2.36×10^{-11}	1.34×10^{-27}	7.15×10^{-22}	4.37×10^{8}	3.13×10^{-13}	2.67×10^{-33}
216	9.72×10^{-20}	2.75×10^{8}	2.67×10^{-11}	1.10×10^{-27}	6.82×10^{-22}	4.74×10^{8}	3.23×10^{-13}	2.57×10^{-33}
219	8.08×10^{-20}	3.40×10^{8}	2.75×10^{-11}	8.08×10^{-28}	6.52×10^{-22}	5.14×10^{8}	3.35×10^{-13}	2.47×10^{-33}
224	6.00×10^{-20}	5.40×10^{8}	3.24×10^{-11}	5.61×10^{-28}	6.07×10^{-22}	5.87×10^{8}	3.56×10^{-13}	2.34×10^{-33}
230	4.27×10^{-20}	6.67×10^{8}	2.85×10^{-11}	2.71×10^{-28}	5.59×10^{-22}	6.87×10^{8}	3.84×10^{-13}	2.21×10^{-33}
235	3.27×10^{-20}	7.73×10^{8}	2.53×10^{-11}	1.44×10^{-28}	5.24×10^{-22}	7.83×10^{8}	4.10×10^{-13}	2.13×10^{-33}
250	1.56×10^{-20}	7.96×10^{8}	1.24×10^{-11}	1.97×10^{-29}	4.39×10^{-22}	1.15×10^{9}	5.05×10^{-13}	1.97×10^{-33}
259	1.04×10^{-20}	1.10×10^{9}	1.14×10^{-11}	8.71×10^{-30}	3.99×10^{-22}	1.44×10^{9}	5.76×10^{-13}	1.92×10^{-33}
280	4.55×10^{-21}	1.24×10^{9}	5.64×10^{-12}	1.02×10^{-30}	3.27×10^{-22}	2.41×10^{9}	7.90×10^{-13}	1.92×10^{-33}
290	3.20×10^{-21}	1.79×10^{9}	5.73×10^{-12}	5.56×10^{-31}	3.02×10^{-22}	3.06×10^{9}	9.22×10^{-13}	1.97×10^{-33}
298	2.46×10^{-21}	2.53×10^{9}	6.22×10^{-12}	3.77×10^{-31}	2.84×10^{-22}	3.69×10^{9}	1.05×10^{-12}	2.02×10^{-33}
300	2.31×10^{-21}	3.14×10^{9}	7.26×10^{-12}	3.95×10^{-31}	2.79×10^{-22}	3.86×10^{9}	1.08×10^{-12}	2.02×10^{-33}
310	1.70×10^{-21}	3.79×10^{9}	6.44×10^{-12}	2.06×10^{-31}	2.60×10^{-22}	4.84×10^{9}	1.26×10^{-12}	2.11×10^{-33}
320	1.28×10^{-21}	4.43×10^{9}	5.67×10^{-12}	1.09×10^{-31}	2.44×10^{-22}	4.38×10^{9}	1.07×10^{-12}	1.61×10^{-33}
T/K	K_{eq}(RWM2_s)	k_{uni}(RWM2_s)	k_b(RWM2_s)	k_t(RWM2_s)	K_{eq}(RWM2_o)	k_{uni}(RWM2_o)	k_b(RWM2_o)	k_t(RWM2_o)
213	3.13×10^{-12}	5.54×10^{1}	1.73×10^{-10}	9.83×10^{-27}	2.13×10^{-15}	5.54×10^{1}	1.18×10^{-13}	6.89×10^{-34}
216	1.90×10^{-12}	5.94×10^{1}	1.13×10^{-10}	4.46×10^{-27}	1.61×10^{-15}	5.94×10^{1}	9.56×10^{-14}	5.45×10^{-34}
219	1.17×10^{-12}	6.39×10^{1}	7.48×10^{-11}	2.20×10^{-27}	1.23×10^{-15}	6.39×10^{1}	7.86×10^{-14}	4.38×10^{-34}
224	5.36×10^{-13}	7.21×10^{1}	3.86×10^{-11}	6.68×10^{-28}	7.94×10^{-16}	7.21×10^{1}	5.72×10^{-14}	3.07×10^{-34}
230	2.20×10^{-13}	8.35×10^{1}	1.84×10^{-11}	1.75×10^{-28}	4.83×10^{-16}	8.35×10^{1}	4.03×10^{-14}	2.08×10^{-34}
235	1.08×10^{-13}	9.46×10^{1}	1.02×10^{-11}	5.82×10^{-29}	3.25×10^{-16}	9.46×10^{1}	3.07×10^{-14}	1.54×10^{-34}
250	1.53×10^{-14}	1.39×10^{2}	2.13×10^{-12}	3.39×10^{-30}	1.09×10^{-16}	1.39×10^{2}	1.52×10^{-14}	6.98×10^{-35}
259	5.25×10^{-15}	1.76×10^{2}	9.24×10^{-13}	7.03×10^{-31}	6.01×10^{-17}	1.76×10^{2}	1.06×10^{-14}	4.66×10^{-35}
280	5.69×10^{-16}	3.14×10^{2}	1.79×10^{-13}	3.22×10^{-32}	1.74×10^{-17}	3.14×10^{2}	5.46×10^{-15}	2.22×10^{-35}
290	2.21×10^{-16}	4.16×10^{2}	9.19×10^{-14}	8.91×10^{-33}	1.03×10^{-17}	4.16×10^{2}	4.28×10^{-15}	1.69×10^{-35}
298	1.09×10^{-16}	5.23×10^{2}	5.7×10^{-14}	3.45×10^{-33}	6.91×10^{-18}	5.23×10^{2}	3.61×10^{-15}	1.39×10^{-35}
300	9.15×10^{-17}	5.54×10^{2}	5.07×10^{-14}	2.76×10^{-33}	6.28×10^{-18}	5.54×10^{2}	3.48×10^{-15}	1.33×10^{-35}
310	4.01×10^{-17}	7.40×10^{2}	2.97×10^{-14}	9.47×10^{-34}	3.96×10^{-18}	7.40×10^{2}	2.93×10^{-15}	1.09×10^{-35}
320	1.85×10^{-17}	9.91×10^{2}	1.83×10^{-14}	3.53×10^{-34}	2.57×10^{-18}	9.91×10^{2}	2.55×10^{-15}	9.30×10^{-36}
T/K	K_{eq}(RWM3)	k_{uni}(RWM3)	k_b(RWM3)	k_t(RWM3)	k_{uni}(RAM1_s)	k_b(RAM1_s)	k_t(RAM1_s)	K_{eq}(RAM1_o)
213	8.97×10^{-27}	4.37×10^{8}	3.92×10^{-18}	3.53×10^{-39}	4.39×10^{-12}	4.39×10^{-12}	2.35×10^{-26}	7.11×10^{-16}
216	9.30×10^{-27}	4.74×10^{8}	4.41×10^{-18}	3.72×10^{-39}	3.79×10^{-12}	3.79×10^{-12}	1.46×10^{-26}	4.98×10^{-6}
219	9.64×10^{-27}	5.14×10^{8}	4.95×10^{-18}	3.92×10^{-39}	3.30×10^{-12}	3.30×10^{-12}	9.14×10^{-27}	3.53×10^{-16}
224	1.02×10^{-26}	5.87×10^{8}	5.99×10^{-18}	4.29×10^{-39}	2.67×10^{-12}	2.67×10^{-12}	4.41×10^{-27}	2.03×10^{-16}
230	1.09×10^{-26}	6.87×10^{8}	7.50×10^{-18}	4.79×10^{-39}	2.13×10^{-12}	2.13×10^{-12}	1.93×10^{-27}	1.08×10^{-16}
235	1.15×10^{-26}	7.83×10^{8}	9.01×10^{-18}	5.26×10^{-39}	1.80×10^{-12}	1.80×10^{-12}	1.02×10^{-27}	6.51×10^{-17}
250	1.34×10^{-26}	1.15×10^{9}	1.54×10^{-17}	7.05×10^{-39}	1.22×10^{-12}	1.22×10^{-12}	1.88×10^{-28}	1.64×10^{-17}

259	1.45×10^{-26}	1.44×10^{9}	2.10×10^{-17}	8.45×10^{-39}	1.03×10^{-12}	1.03×10^{-12}	7.81×10^{-28}	7.74×10^{-16}
280	1.74×10^{-26}	2.41×10^{9}	4.19×10^{-17}	1.31×10^{-38}	8.07×10^{-13}	8.07×10^{-13}	1.41×10^{-29}	1.64×10^{-16}
290	1.88×10^{-26}	3.06×10^{9}	5.74×10^{-17}	1.61×10^{-38}	1.31×10^{-12}	1.31×10^{-12}	1.23×10^{-29}	8.69×10^{-17}
298	1.99×10^{-26}	3.69×10^{9}	7.35×10^{-17}	1.91×10^{-38}	7.36×10^{-13}	7.36×10^{-13}	4.34×10^{-30}	5.20×10^{-17}
300	2.02×10^{-26}	3.86×10^{9}	7.81×10^{-17}	2.00×10^{-38}	7.32×10^{-13}	7.32×10^{-13}	3.86×10^{-30}	4.62×10^{-17}
310	2.17×10^{-26}	4.84×10^{9}	1.05×10^{-16}	2.47×10^{-38}	7.22×10^{-13}	7.22×10^{-13}	2.22×10^{-30}	2.62×10^{-17}
320	2.33×10^{-26}	6.04×10^{9}	1.41×10^{-16}	3.05×10^{-38}	7.25×10^{-13}	7.25×10^{-13}	1.35×10^{-30}	1.54×10^{-17}
T/K	k_{uni}(RAM1_o)	k_b(RAM1_o)	k_t(RAM1_o)	K_{eq}(RAM2_s)	k_{uni}(RAM2_s)	k_b(RAM2_s)	k_t(RAM2_s)	K_{eq}(RAM2_o)
213	3.88×10^{3}	2.76×10^{-12}	1.25×10^{-27}	3.48×10^{-19}	1.12×10^{4}	3.9×10^{-15}	2.09×10^{-29}	5.67×10^{-16}
216	4.53×10^{3}	2.26×10^{-12}	8.03×10^{-28}	2.98×10^{-19}	1.24×10^{4}	3.7×10^{-15}	1.42×10^{-29}	4.08×10^{-16}
219	5.30×10^{3}	1.87×10^{-12}	5.26×10^{-28}	2.56×10^{-19}	1.36×10^{4}	3.48×10^{-15}	9.64×10^{-30}	2.96×10^{-16}
224	6.90×10^{3}	1.40×10^{-12}	2.69×10^{-28}	2.01×10^{-19}	1.58×10^{4}	3.18×10^{-15}	5.24×10^{-30}	1.77×10^{-16}
230	9.46×10^{3}	1.02×10^{-12}	1.27×10^{-28}	1.53×10^{-19}	1.88×10^{4}	2.88×10^{-15}	2.61×10^{-30}	9.84×10^{-17}
235	1.23×10^{4}	8.02×10^{-13}	7.12×10^{-29}	1.23×10^{-19}	2.16×10^{4}	2.66×10^{-15}	1.5×10^{-30}	6.18×10^{-17}
250	2.73×10^{4}	4.46×10^{-13}	1.54×10^{-29}	6.70×10^{-20}	3.23×10^{4}	2.16×10^{-15}	3.33×10^{-31}	1.71×10^{-17}
259	4.38×10^{4}	3.39×10^{-13}	7.00×10^{-30}	4.82×10^{-20}	4.08×10^{4}	1.97×10^{-15}	1.49×10^{-31}	8.52×10^{-18}
280	1.30×10^{5}	2.12×10^{-13}	1.51×10^{-30}	2.44×10^{-20}	6.92×10^{4}	1.69×10^{-15}	2.95×10^{-32}	2.01×10^{-18}
290	2.36×10^{5}	2.05×10^{-13}	9.31×10^{-31}	1.84×10^{-20}	9.29×10^{4}	1.71×10^{-15}	1.61×10^{-32}	1.12×10^{-18}
298	3.17×10^{5}	1.65×10^{-13}	5.33×10^{-31}	1.47×10^{-20}	1.08×10^{5}	1.59×10^{-15}	9.37×10^{-33}	6.87×10^{-19}
300	3.49×10^{5}	1.61×10^{-13}	4.80×10^{-31}	1.40×10^{-20}	1.13×10^{5}	1.58×10^{-15}	8.34×10^{-33}	6.15×10^{-19}
310	5.60×10^{5}	1.47×10^{-13}	2.96×10^{-31}	1.09×10^{-20}	1.44×10^{5}	1.57×10^{-15}	4.82×10^{-33}	3.61×10^{-19}
320	8.88×10^{5}	1.37×10^{-13}	1.91×10^{-31}	8.63×10^{-21}	1.82×10^{5}	1.57×10^{-15}	2.92×10^{-33}	2.20×10^{-19}
T/K	k_{uni}(RAM2_o)	k_b(RAM2_o)	k_t(RAM2_o)	K_{eq}(RAM3)	k_{uni}(RAM3)	k_b(RAM3)	k_t(RAM3)	K_{eq}(RFA1_o)
213	1.32×10^{4}	7.50×10^{-12}	1.05×10^{-30}	1.66×10^{-23}	8.82×10^{6}	1.47×10^{-16}	5.29×10^{-39}	1.93×10^{-18}
216	1.43×10^{4}	5.82×10^{-12}	7.16×10^{-31}	1.74×10^{-23}	9.51×10^{6}	1.66×10^{-16}	5.89×10^{-39}	1.65×10^{-18}
219	1.54×10^{4}	4.55×10^{-12}	4.96×10^{-31}	1.82×10^{-23}	1.03×10^{7}	1.87×10^{-16}	6.55×10^{-39}	1.42×10^{-18}
224	1.74×10^{4}	3.08×10^{-12}	2.76×10^{-31}	1.96×10^{-23}	1.16×10^{7}	2.27×10^{-16}	7.82×10^{-39}	1.11×10^{-18}
230	2.02×10^{4}	1.99×10^{-12}	1.43×10^{-31}	2.13×10^{-23}	1.35×10^{7}	2.87×10^{-16}	9.67×10^{-39}	8.43×10^{-19}
235	2.29×10^{4}	1.42×10^{-12}	8.50×10^{-32}	2.27×10^{-23}	1.53×10^{7}	3.48×10^{-16}	1.15×10^{-38}	6.77×10^{-19}
250	3.34×10^{4}	5.71×10^{-13}	2.10×10^{-32}	2.75×10^{-23}	2.22×10^{7}	6.09×10^{-16}	1.95×10^{-38}	3.70×10^{-19}
259	4.18×10^{4}	3.56×10^{-13}	1.01×10^{-32}	3.06×10^{-23}	2.76×10^{7}	8.42×10^{-16}	2.65×10^{-38}	2.67×10^{-19}
280	7.02×10^{4}	1.41×10^{-13}	2.30×10^{-33}	3.84×10^{-23}	4.56×10^{7}	1.75×10^{-15}	5.40×10^{-38}	1.36×10^{-19}
290	9.40×10^{4}	1.06×10^{-13}	1.37×10^{-33}	4.33×10^{-23}	6.04×10^{7}	2.61×10^{-15}	8.03×10^{-38}	1.02×10^{-19}
298	1.09×10^{5}	7.46×10^{-14}	8.13×10^{-34}	4.59×10^{-23}	6.94×10^{7}	3.18×10^{-15}	9.78×10^{-38}	8.25×10^{-20}
300	1.14×10^{5}	7.01×10^{-14}	7.32×10^{-34}	4.68×10^{-23}	7.26×10^{7}	3.40×10^{-15}	1.04×10^{-37}	7.84×10^{-20}
310	1.45×10^{5}	5.22×10^{-14}	4.46×10^{-34}	5.13×10^{-23}	9.12×10^{7}	4.67×10^{-15}	1.44×10^{-37}	6.12×10^{-20}
320	1.83×10^{5}	4.02×10^{-14}	2.84×10^{-37}	5.60×10^{-23}	1.14×10^{8}	6.38×10^{-15}	1.98×10^{-37}	4.86×10^{-20}
T/K	k_{uni}(RFA1_o)	k_b(RFA1_o)	k_t(RFA1_o)	K_{eq}(RFA1_s)	k_{uni}(RFA1_s)	k_b(RFA1_s)	k_t(RFA1_s)	K_{eq}(RFA2_o)
213	1.21×10^{10}	2.34×10^{-8}	1.23×10^{-26}	1.00×10^{-18}	1.20×10^{10}	1.20×10^{-8}	3.01×10^{-20}	7.91×10^{-12}
216	1.28×10^{10}	2.11×10^{-8}	9.48×10^{-27}	8.17×10^{-19}	1.27×10^{10}	1.04×10^{-8}	1.65×10^{-20}	5.02×10^{-12}

219	1.36×10^{10}	1.93×10^{-8}	7.42×10^{-27}	6.69×10^{-19}	1.35×10^{10}	9.03×10^{-9}	9.12×10^{-21}	3.23×10^{-12}
224	1.51×10^{10}	1.68×10^{-8}	5.01×10^{-27}	4.86×10^{-19}	1.49×10^{10}	7.24×10^{-9}	3.57×10^{-21}	1.59×10^{-12}
230	1.70×10^{10}	1.43×10^{-8}	3.22×10^{-27}	3.38×10^{-19}	1.68×10^{10}	5.68×10^{-9}	1.23×10^{-21}	7.07×10^{-13}
235	1.87×10^{10}	1.27×10^{-8}	2.28×10^{-27}	2.53×10^{-19}	1.85×10^{10}	4.68×10^{-9}	5.29×10^{-22}	3.72×10^{-13}
250	2.48×10^{10}	9.18×10^{-9}	8.85×10^{-28}	1.15×10^{-19}	2.45×10^{10}	2.82×10^{-9}	5.30×10^{-23}	6.34×10^{-14}
259	2.92×10^{10}	7.8×10^{-9}	5.37×10^{-28}	7.50×10^{-20}	2.87×10^{10}	2.15×10^{-9}	1.52×10^{-23}	2.42×10^{-14}
280	4.18×10^{10}	5.68×10^{-9}	1.96×10^{-28}	3.11×10^{-20}	4.1×10^{10}	1.28×10^{-9}	1.19×10^{-24}	3.28×10^{-15}
290	4.92×10^{10}	5.02×10^{-9}	1.28×10^{-28}	2.14×10^{-20}	4.81×10^{10}	1.03×10^{-9}	4.06×10^{-25}	1.41×10^{-15}
298	5.57×10^{10}	4.60×10^{-9}	9.47×10^{-29}	1.63×10^{-20}	5.43×10^{10}	8.85×10^{-10}	1.83×10^{-25}	7.45×10^{-16}
300	5.75×10^{10}	4.51×10^{-9}	8.79×10^{-29}	1.52×10^{-20}	5.61×10^{10}	8.53×10^{-10}	1.51×10^{-25}	6.39×10^{-16}
310	6.69×10^{10}	4.09×10^{-9}	6.18×10^{-29}	1.10×10^{-20}	6.50×10^{10}	7.15×10^{-10}	5.99×10^{-26}	3.06×10^{-16}
320	7.73×10^{10}	3.76×10^{-9}	4.47×10^{-29}	8.20×10^{-21}	7.49×10^{10}	6.14×10^{-10}	2.55×10^{-26}	1.53×10^{-16}

T/K	k_{uni}(RFA2_o)	k_b(RFA2_o)	k_t(RFA2_o)	K_{eq}(RFA2_s)	k_{uni}(RFA2_s)	k_b(RFA2_s)	k_t(RFA2_s)
213	6.44×10^{2}	5.09×10^{-9}	2.69×10^{-27}	5.29×10^{-12}	6.44×10^{2}	3.41×10^{-9}	8.55×10^{-21}
216	7.12×10^{2}	3.57×10^{-9}	1.60×10^{-27}	3.68×10^{-12}	7.12×10^{2}	2.62×10^{-9}	4.17×10^{-21}
219	7.87×10^{2}	2.54×10^{-9}	9.75×10^{-28}	2.59×10^{-12}	7.87×10^{2}	2.04×10^{-9}	2.06×10^{-21}
224	9.30×10^{2}	1.48×10^{-9}	4.42×10^{-28}	1.47×10^{-12}	9.30×10^{2}	1.37×10^{-9}	6.75×10^{-22}
230	1.14×10^{3}	8.05×10^{-10}	1.81×10^{-28}	7.73×10^{-13}	1.14×10^{3}	8.80×10^{-10}	1.91×10^{-22}
235	1.35×10^{3}	5.02×10^{-10}	9.04×10^{-29}	4.63×10^{-13}	1.35×10^{3}	6.25×10^{-10}	7.06×10^{-23}
250	2.26×10^{3}	1.43×10^{-10}	1.38×10^{-29}	1.13×10^{-13}	2.26×10^{3}	2.56×10^{-10}	4.81×10^{-24}
259	3.09×10^{3}	7.48×10^{-11}	5.15×10^{-30}	5.27×10^{-14}	3.09×10^{3}	1.63×10^{-10}	1.15×10^{-24}
280	6.49×10^{3}	2.13×10^{-11}	7.32×10^{-31}	1.07×10^{-14}	6.49×10^{3}	6.96×10^{-11}	6.48×10^{-26}
290	9.28×10^{3}	1.30×10^{-11}	3.34×10^{-31}	5.47×10^{-15}	9.28×10^{3}	5.07×10^{-11}	2.00×10^{-26}
298	1.24×10^{4}	9.20×10^{-12}	1.90×10^{-31}	3.30×10^{-15}	1.24×10^{4}	4.08×10^{-11}	8.44×10^{-27}
300	1.33×10^{4}	8.49×10^{-12}	1.65×10^{-31}	2.92×10^{-15}	1.33×10^{4}	3.88×10^{-11}	6.87×10^{-27}
310	1.90×10^{4}	5.82×10^{-12}	8.78×10^{-32}	1.62×10^{-15}	1.90×10^{4}	3.09×10^{-11}	2.59×10^{-27}
320	2.73×10^{4}	4.18×10^{-12}	4.98×10^{-32}	9.38×10^{-16}	2.73×10^{4}	2.56×10^{-11}	1.06×10^{-27}

K_{eq}(RWM1_s) is the equilibrium constant for the process of $H_2O{\bullet\bullet\bullet}HO_2 + Cl \rightarrow$ IM_WM1, k_{uni}(RWM1_s) is the rate constant for the process of IM_WM1 → TS_WM1 → IM_WM2 → TS_WM2 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + {}^3O_2$; K_{eq}(RWM1_o) is the equilibrium constant for the process of $H_2O{\bullet\bullet\bullet}Cl + HO_2 \rightarrow$ IM_WM2, k_{uni}(RWM1_o) is the rate constant for the process of IM_WM2 →TS_WM2 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + {}^3O_2$; K_{eq}(RWM2_s) is the equilibrium constant for the process of $H_2O{\bullet\bullet\bullet}HO_2 + Cl \rightarrow$ IM_WM3, k_{uni}(RWM2_s) is the rate constant for the process of IM_WM3 → TS_WM3 → IM_WM4 → TS_WM4 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + {}^3O_2$; K_{eq}(RWM2_o) is the equilibrium constant for the process of $Cl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + HO_2 \rightarrow$ IM_WM4, k_{uni}(RWM2_o) is the rate constant for the process of IM_WM4 → TS_WM4 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}H_2O + {}^3O_2$; K_{eq}(RWM3) is the equilibrium constant for the process of $HO_2{\bullet\bullet\bullet}H_2O + Cl \rightarrow$ IM_WM5, k_{uni}(RWM3) is the rate constant for the process of IM_WM5 → TS_WM5 → ${}^3O_2{\bullet\bullet\bullet}H_2O + HCl$; k_{uni}(RAM1_s) is the rate constant for the process of TS_AM1 → IM_AM2 → TS_AM2→$HCl{\bullet\bullet\bullet}NH_3 + {}^3O_2$; K_{eq}(RAM1_o) is the equilibrium constant for the process of $H_3N{\bullet\bullet\bullet}Cl + HO_2 \rightarrow$ IM_AM2, k_{uni}(RAM1_o) is the rate constant for the process of IM_AM2 → TS_AM2 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}NH_3 + {}^3O_2$; K_{eq}(RAM2_s) is the equilibrium constant for the process of $H_3N{\bullet\bullet\bullet}HO_2 + Cl \rightarrow$ IM_AM3, k_{uni}(RAM2_s) is the rate constant for the process of IM_AM3 → TS_AM3 → IM_AM4 → TS_AM4 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}NH_3 + {}^3O_2$; K_{eq}(RAM2_o) is the equilibrium constant for the process of $H_3N{\bullet\bullet\bullet}Cl + HO_2 \rightarrow$ IM_AM4, k_{uni}(RAM2_o) is the rate constant for the process of IM_AM4 → TS_AM4 → $HCl{\bullet\bullet\bullet}NH_3 + {}^3O_2$; K_{eq}(RAM3) is the equilibrium constant for the process of $NH_3{\bullet\bullet\bullet}HO_2$+ Cl → IM_AM5, k_{uni}(RAM3) is the rate constant for the process of IM_AM5 → TS_AM5 → ${}^3O_2{\bullet\bullet\bullet}NH_3 + HCl$; K_{eq}(RFA1_o) is the equilibrium constant for the process of

Cl•••HCOOH + HO_2 → IM_FA2, k_{uni}(RFA1_o) is the rate constant for the process of IM_FA2 → TS_FA2 → HCl•••HCOOH + $^3O_2$; K_{eq}(RFA1_s) is the equilibrium constant for the process of HO_2•••HCOOH + Cl → IM_FA1, k_{uni}(RFA1_s) is the rate constant for the process of IM_FA1 → TS_FA1 →IM_FA2 → TS_FA2 → HCl•••HCOOH + $^3O_2$; K_{eq}(RFA2_o) is the equilibrium constant for the process of Cl•••HCOOH + HO_2 → IM_FA4, k_{uni}(RFA2_o) is the rate constant for the process of IM_FA4 → TS_FA4 → HCl•••HCOOH + $^3O_2$; K_{eq}(RFA2_s) is the equilibrium constant for the process of HO_2•••HCOOH + Cl → IM_FA4, k_{uni}(RFA2_s) is the rate constant for the process of IM_FA3 → TS_FA3 →IM_FA4 → TS_FA4 → HCl•••HCOOH + $^3O_2$

k_b(RWM1_s), k_b(RWM1_o) , k_b(RWM2_s), k_b(RWM2_o), k_b(RWM3), k_b(RAM1_s), k_b(RAM1_o), k_b(RAM2_s), k_b(RAM2_o), k_b(RAM3), k_b(RFA1_o), k_b(RFA1_s), k_b(RFA2_o), k_b(RFA2_s) is the bimolecular rate constant of Channels RWM1_s, RWM1_o, RWM2_s, RWM2_o, RWM3, RAM1_s, RAM1_o, RAM2_s, RAM2_o, RAM3 , RFA1_o, RFA1_s, RFA2_o, RFA2_s; k_t(RWM1_s), k_t(RWM1_o), k_t(RWM2_s), k_t(RWM2_o), k_t(RWM3), k_t(RAM1_s), k_t(RAM1_o), k_t(RAM2_s), k_t(RAM2_o), k_t(RAM3), k_t(RFA1_o), k_t(RFA1_s), k_t(RFA2_o), k_t(RFA2_s) is the bimolecular rate constant of Channels RWM1_s, RWM1_o, RWM2_s, RWM2_o, RWM3, RAM1_s, RAM1_o, RAM2_s, RAM2_o, RAM3 , RFA1_o, RFA1_s, RFA2_o, RFA2_s

Table S6 Concentrations of all the catalysts (in molecule·cm^{-3}) within temperature range of 280 - 320 K at 0 km altitude

catalyst	content	280 K	290 K	298 K	300 K	310 K	320 K
WM	20% RH	5.2×10^{16}	9.6×10^{16}	1.5×10^{17}	1.7×10^{17}	2.9×10^{17}	4.1×10^{17}
	40% RH	1.0×10^{17}	1.9×10^{17}	3.1×10^{17}	3.4×10^{17}	5.8×10^{17}	9.4×10^{17}
	60% RH	1.5×10^{17}	2.9×10^{17}	4.5×10^{17}	5.1×10^{17}	8.8×10^{17}	1.4×10^{17}
	80% RH	2.1×10^{17}	2.9×10^{17}	6.2×10^{17}	6.9×10^{17}	1.2×10^{17}	1.9×10^{17}
	100% RH	2.6×10^{17}	4.8×10^{17}	7.7×10^{17}	8.6×10^{17}	1.5×10^{18}	2.3×10^{18}
AM	0.1 ppbv	2.6×10^{9}	2.5×10^{9}	2.5×10^{9}	2.4×10^{9}	2.4×10^{9}	2.3×10^{9}
	10 ppbv	2.6×10^{11}	2.5×10^{11}	2.5×10^{11}	2.4×10^{11}	2.4×10^{11}	2.3×10^{11}
	2900 ppbv	7.6×10^{13}	7.3×10^{13}	7.1×10^{13}	7.1×10^{13}	6.9×10^{13}	6.7×10^{13}
FA	Low	2.6×10^{8}	2.5×10^{8}	2.4×10^{8}	2.4×10^{8}	2.4×10^{8}	2.3×10^{8}
	Average	2.0×10^{10}	1.9×10^{10}	1.9×10^{10}	1.9×10^{10}	1.8×10^{10}	1.8×10^{10}
	High	2.6×10^{11}	2.5×10^{11}	2.4×10^{11}	2.4×10^{11}	2.4×10^{11}	2.3×10^{11}

Table S7 Effective rate constants (molecule^{-1}·cm^3·s^{-1}) in presence of all the catalysts using the results obtained from CCSD(T)-F12A/VDZ-F12//M06-2X/6-311++G(2*d*,2*p*) level of 280 - 320 K in the Earth's atmosphere

T/K	k_t'(RWM1_s)	k_t'(RWM1_o)	k_t'(RWM2_s)	k_t'(RWM2_o)	k_t'(RWM3)	k_t'(RAM1_s)	k_t'(RAM1_o)
280	2.64×10^{-13}	4.98×10^{-16}	6.27×10^{-15}	5.77×10^{-18}	3.41×10^{-21}	1.07×10^{-15}	1.15×10^{-16}
290	2.67×10^{-13}	9.45×10^{-16}	3.79×10^{-15}	8.11×10^{-18}	7.73×10^{-21}	8.99×10^{-16}	6.80×10^{-17}
298	2.90×10^{-13}	1.56×10^{-15}	2.69×10^{-15}	1.07×10^{-17}	1.47×10^{-20}	3.08×10^{-16}	3.78×10^{-17}
300	3.40×10^{-13}	1.74×10^{-15}	2.46×10^{-15}	1.14×10^{-17}	1.72×10^{-20}	2.74×10^{-16}	3.41×10^{-17}
310	3.08×10^{-13}	3.17×10^{-15}	1.70×10^{-15}	1.64×10^{-17}	3.71×10^{-20}	1.53×10^{-16}	2.04×10^{-17}
320	2.52×10^{-13}	3.71×10^{-15}	1.12×10^{-15}	2.14×10^{-17}	7.02×10^{-20}	9.03×10^{-17}	1.28×10^{-17}
T/K	k_t'(RAM2_s)	k_t'(RAM2_o)	k_t'(RAM3)	k_t'(RFA1_s)	k_t'(RFA1_o)	k_t'(RFA2_s)	k_t'(RFA2_o)
280	2.24×10^{-18}	1.75×10^{-19}	4.10×10^{-24}	3.09×10^{-13}	5.10×10^{-17}	1.68×10^{-14}	1.90×10^{-19}
290	1.18×10^{-18}	1.00×10^{-19}	5.86×10^{-24}	1.01×10^{-13}	3.20×10^{-17}	5.00×10^{-15}	8.35×10^{-20}
298	6.65×10^{-19}	5.77×10^{-20}	6.94×10^{-24}	4.40×10^{-14}	2.27×10^{-17}	2.03×10^{-15}	4.56×10^{-20}
300	5.92×10^{-19}	5.20×10^{-20}	7.38×10^{-24}	3.62×10^{-14}	2.11×10^{-17}	1.65×10^{-15}	3.96×10^{-20}
310	3.33×10^{-19}	3.08×10^{-20}	9.94×10^{-24}	1.44×10^{-14}	1.48×10^{-17}	6.22×10^{-16}	2.11×10^{-20}
320	1.96×10^{-19}	1.90×10^{-20}	1.33×10^{-23}	5.88×10^{-15}	1.03×10^{-17}	2.44×10^{-16}	1.15×10^{-20}

k_t'(RWM1_s), k_t'(RWM1_o) , k_t'(RWM2_s), k_t'(RWM2_o), k_t'(RWM3), k_t'(RAM1_s), k_t'(RAM1_o), k_t'(RAM2_s), k_t'(RAM2_o), k_t'(RAM3), k_t'(RFA1_o), k_t'(RFA1_s), k_t'(RFA2_o), k_t'(RFA2_s) is the effective rate constants of Channels RWM1_s, RWM1_o, RWM2_s, RWM2_o, RWM3, RAM1_s, RAM1_o, RAM2_s, RAM2_o, RAM3, RFA1_s, RFA1_o, RFA2_s, RFA2_o

Table S8 Concentrations of all the catalysts (in molecules·cm^{-3}) at various altitudes in troposphere

Altitude	T(K)	[WM]	[AM]	[FA]
0 km	298	5.20×10^{17}	2.46×10^{11}	9.00×10^{10}
5 km	259	2.40×10^{16}	7.57×10^{9}	2.00×10^{10}
10 km	230	4.90×10^{15}	8.48×10^{8}	8.30×10^{9}
15 km	213	2.00×10^{13}	1.24×10^{8}	3.20×10^{9}