



# 天体化学中的气相分子反应动力学

宋凯胜<sup>†</sup>, 李俊龙<sup>†</sup>, 李军<sup>\*</sup>

重庆大学化学化工学院, 化学理论与机制重庆市重点实验室, 重庆 401331

<sup>†</sup> 同等贡献

<sup>\*</sup> 联系人, E-mail: [jlil15@cqu.edu.cn](mailto:jlil15@cqu.edu.cn)

2025-04-02 收稿, 2025-06-04 修回, 2025-06-05 接受, 2025-06-06 网络版发表

国家自然科学基金(21973009)资助

**摘要** 从行星、恒星到星系际介质等星际天体中存在着丰富的化学分子和相应的物理、化学行为, 天体化学正是一门研究宇宙中物质的化学成分、形成、演化及其与辐射相互作用的学科. 分子反应动力学起着关键作用. 星际分子云是恒星诞生的摇篮, 其中复杂的化学反应决定了分子的种类和丰度, 而这正是分子反应动力学的研究范畴. 随着天体化学的不断进展, 对分子反应动力学的需求愈发显著. 例如, 在研究行星大气的化学组成和气候演变过程中, 精确了解各种分子间的反应速率和机制, 对于揭示行星大气的奥秘至关重要. 通过分子反应动力学的研究, 我们能更好地理解诸如地球大气中温室气体的产生与消耗过程, 以及其他行星大气中独特的化学现象. 本文综述了天体化学中气相反应类型、分子反应动力学的理论方法和应用, 以及反应动力学数据集, 旨在加深对分子反应动力学在天体化学中的理解, 以期分子反应动力学为天体化学的深入研究提供帮助.

**关键词** 天体化学, 反应动力学, 速率系数, 势能面, 动力学方法

天体化学(Astrochemistry)作为一门研究宇宙环境中的化学物质及其化学反应过程的交叉学科, 涉及实验化学、计算化学、生物化学、光谱学、天体物理学、行星科学等众多相关学科领域<sup>[1]</sup>. 它诞生于20世纪60年代, 当时射电天文学的发展使得人们首次用微波探测到了宇宙中的羟基自由基<sup>[2]</sup>、氨<sup>[3]</sup>、水<sup>[4]</sup>和甲醛<sup>[5]</sup>等物质, 从而让人们意识到星际空间中不仅存在原子形态的各种元素, 还存在着与地球上具有类似化学组成的分子, 包括无机分子和有机分子, 其中甲醛更是人类探测到的首个星际有机多原子分子, 标志着人类对星际复杂分子的认知迈出关键的一步.

天体化学的研究对象极为广泛, 涵盖分子云、恒星形成区域、原行星盘、系外行星系统, 以及太阳系中的行星、小行星、彗星和陨石等天体, 并且随着观测手段的不断进步, 像大麦哲伦云等遥远河外星系中的复杂化学物质也逐渐被纳入其研究范畴<sup>[6]</sup>. 这一学

科致力于解答诸多关键问题<sup>[7]</sup>, 例如星际空间中存在着哪些分子、这些分子可以复杂到何种程度、星际分子在宇宙环境中的形成与消亡动力学及其激发态演化, 以及星际分子会对天体的结构、动力学和演化产生怎样的影响等. 其最终目标是探索宇宙中的生命起源, 探究构成生命所必需的化学物质在恒星与行星形成过程中的演化<sup>[8,9]</sup>.

在众多的天体化学过程中, 气相碰撞传能和气相化学反应占据着重要地位<sup>[10,11]</sup>. 气相反应是指所有反应物和产物均处于气体状态的一种反应类型, 比如大气中的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)或一氧化氮(NO)与氧(O<sub>2</sub>)的氧化反应等就属于此类反应. 在宇宙环境中, 气相反应广泛存在于各类天文场景之中, 从弥散的星际介质、致密分子云, 到恒星周围的原行星盘及恒星形成区, 无处不在的气相反应在塑造宇宙的化学组成以及天体的演化等方面都起着不可忽视的作用<sup>[12]</sup>. 首先, 气相反应是星

**引用格式:** 宋凯胜, 李俊龙, 李军. 天体化学中的气相分子反应动力学. 科学通报, 2025, 70: 5075–5088

Song K, Li J, Li J. Gas-phase molecular reaction dynamics in astrochemistry (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5075–5088, doi: [10.1360/CSB-2025-0426](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0426)

际分子形成的关键途径之一。由宇宙中最重要的氢、氦等元素驱动,原子之间相互结合、重组,逐渐形成了种类繁多的分子,从简单的双原子分子如氢气( $\text{H}_2$ )、一氧化碳( $\text{CO}$ )等到复杂的有机分子等,这些分子不断丰富着星际空间的化学物质种类,为后续更复杂的天体化学过程奠定基础。例如在一些星际云环境中,碳原子和氢原子可以逐步结合生成甲烷( $\text{CH}_4$ )等分子,进而参与到更复杂分子的构建过程中。其次,气相反应对于宇宙中能量的传递和耗散意义重大。很多气相反应伴随着能量的吸收或释放,比如一些高温环境下的气相反应释放出的能量可以影响周围气体的温度、压强等物理性质,进而影响星际物质的聚集、坍缩等过程。例如在恒星形成区域,剧烈的气相反应释放的能量会对周围星际物质的动力学过程产生作用,推动物质的运动和聚集,助力恒星形成;而在一些较冷的星际云环境中,通过吸收光子等能量发生的气相光化学反应则可以调节星际云的能量状态,对云的稳定性等产生影响。再者,气相反应在探索宇宙生命起源方面也有着重要价值。生命的起源离不开复杂有机分子的形成和积累,而气相反应是合成这些有机分子的重要环节<sup>[13]</sup>。在原行星盘等环境中,一系列气相反应能够产生如氨基酸、醛、羧酸等与生命息息相关的有机分子。科学家通过研究不同天体环境中的气相反应及其产物,可以不断深入探寻生命起源的奥秘,推测宇宙中其他地方存在生命的可能性。

500米口径球面射电望远镜(FAST)、阿塔卡马大型毫米波/亚毫米波阵列(ALMA)、伊贝斯(Yebes)、绿岸望远镜(GBT)以及毫米波射电天文望远镜(IRAM)等观测设备极大地推动了天文观测及天体化学的发展<sup>[14]</sup>。截至2025年2月,人类已经探测到了332种天体化学分子<sup>[15-17]</sup>。这些分子间的能量传递和化学反应逐渐成为天体化学中的一个重要研究方向。2022年9月, *The Journal of Physical Chemistry A* 组织了虚拟特刊庆祝美国化学会物理天文化学分部成立10周年<sup>[18]</sup>, 该特刊介绍的新方法和化学洞见不仅仅局限于天体化学,也对天文学、生物化学、材料科学等领域产生深刻影响。本文简要概述了天体化学中气相分子间的碰撞传能、反应动力学的理论方法和研究发展。

## 1 天体化学中的气相物种间的碰撞传能

气相环境中的分子处于不停的热运动状态,当它们相互碰撞时,便有可能发生能量的转移。这种能量转

移可以涉及分子的平动能、转动能、振动能以及电子能等不同形式的能量<sup>[19,20]</sup>。影响碰撞传能的因素包括分子自身的性质、碰撞的相对速度和空间角度,以及环境温度和压力等。(1) 不同的分子由于其结构、质量、化学键特性等的差异,在碰撞传能过程中会表现出不同的行为。例如,双原子分子和多原子分子相比,其转动和振动模式相对简单,在碰撞时能量转移的途径和效率就与多原子分子有很大区别。质量较大的分子在碰撞时,动量变化相对更困难,从而影响到能量传递的效率。(2) 分子之间碰撞时的相对速度对碰撞传能有着关键影响。相对速度较快时,碰撞往往更剧烈,能量传递的量可能更大,并且可能激发更高能级的能量状态,比如从低振动能级跃迁到高振动能级等;而相对速度较慢时,能量传递可能主要集中在低能级之间的转移或者仅仅是微小的平动能调整。碰撞角度同样重要,擦边碰撞可能更多地改变分子的运动方向,而对心碰撞则更有利于能量在分子内部不同能量模式之间的高效转移。(3) 环境温度决定了分子的平均热运动动能,温度升高,分子热运动加剧,碰撞频率增加,同时也使得高能态的分子所占比例增大,更有利于涉及高能量状态改变的碰撞传能过程发生。压力影响分子的浓度和碰撞概率,在高压环境下,分子间碰撞更为频繁,单位时间内传能发生的次数也就更多,但更高的碰撞频率会压缩分子内部弛豫的时间,最终表现为能量分布的非均匀性;而低压环境下,碰撞相对稀疏,传能过程则相对不那么容易发生。

气相分子间的碰撞传能在天体化学中至关重要,推动了星际介质的化学演化、恒星的形成与演化,以及彗星大气层的物理化学过程。(1) 在星际介质中,分子通过碰撞交换能量,激发或去激发,影响化学反应的发生。(2) 在低温、低密度的星际云中,分子碰撞频率较低,生成简单分子;随着云的坍缩,碰撞频繁,促使更复杂分子的形成,丰富星际介质的化学成分。(3) 在恒星形成过程中,气相分子间的碰撞传能调节云团的温度和引力势能转换,维持动态平衡,影响吸积盘物质的分布与化学组成,进而影响行星的形成。(4) 恒星辐射与周围分子相互作用,通过碰撞传能调节分子能级,形成复杂的辐射-碰撞耦合过程,影响物质与能量的交换。(5) 彗星大气层中,碰撞传能促使气体分子加热、发生化学反应,改变大气层的温度和化学组成,进而影响彗星的光学性质与辐射特性,帮助我们理解太阳系早期的物质演化。

## 2 天体化学中的气相反应

一般来说,在星际空间中,分子的形成与转化主要是在气相、尘埃颗粒表面以及冰幔中进行的<sup>[21]</sup>。而气相化学反应是星际介质(interstellar medium, ISM)分子演化的核心驱动力之一。宇宙中的原子和分子通过化学反应得以重新组合,从简单物种逐渐形成更复杂的分子结构。这一过程高度依赖环境参数(如温度、辐射场和密度),且其效率和主导机制因环境而异,例如在弥散云和致密分子云中呈现出不同的化学特征。理解气相化学反应不仅有助于揭示分子云的内部化学过程,还为星际分子形成的理论研究提供了关键基础<sup>[10,22]</sup>。

如表1所示,气相反应可根据化学键的变化分为键的形成、断裂、重排等反应。

### 2.1 键形成反应

辐射缔合反应是天体化学气相反应中一类重要的键形成过程<sup>[23-26]</sup>。在这类反应里,通过碰撞产物发射光子来实现稳定。例如,像 $H + C \rightarrow CH$ 这样的反应,两个原子在气相中碰撞结合后,处于激发态的“CH”分子随即发射光子以释放多余的能量,从而转变为稳定的分子态存在于星际空间中。在星际化学中,辐射缔合反应对于许多分子的形成起着关键作用,尤其是在一些多环芳香烃分子等复杂分子的光化学过程中,辐射缔合反应及其逆反应(即单分子光解反应)均有显著影响,对于我们理解星际介质中大分子的形成、演化以及分布等情况都有着重要意义。

### 2.2 键断裂反应

(1) 光解反应。光解反应是天体化学气相反应中典型的键断裂过程<sup>[27,28]</sup>。在弥漫星际介质里,光解反应是破坏小分子的主要机制。通常分子的化学键能处于5 ~

10 eV范围,对应的波长在约3000 Å及更短,这意味着此波段的光子就有可能引发分子的光解。不过,分子直接吸收到基态的解离连续区的情况一般可以忽略不计,更多时候,解离是通过跃迁到电子激发态的连续区来实现的,或者是激发态与解离态混合(预解离)而发生解离。对于像 $H_2$ 分子这种特殊情况,则是在UV激发电子态辐射衰变至基态电子态的连续区后才发生解离<sup>[29]</sup>。

(2) 复合解离反应。复合解离反应是指离子捕获电子形成处于激发态的中性分子,该中性分子随后解离的过程,例如常见的 $OH^+ + e \rightarrow O + H$ 、 $CO^+ + e \rightarrow C + O$ 、 $H_2O^+ + e \rightarrow O + H + H$ 等电子复合反应。对于多原子分子而言,其复合解离反应后产生的中性产物以及各产物的比例往往较为复杂且难以明确。不过,对于像多环芳香烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)这类大的分子物种,其复合解离反应又有独特之处,当中性产物形成后,电子激发能会迅速转移到振动能级上,然后通过红外振动发射将这部分能量辐射出去,使得它们的电子复合速率相比其他情况要高很多<sup>[29]</sup>。

### 2.3 键重组反应

(1) 离子-分子反应。通常情况下,离子-分子反应能够较为迅速地发生。原因在于离子与中性分子之间存在强极化诱导相互作用,该作用足以克服反应过程中涉及的活化能。其中,质子转移反应在离子-分子反应里是特别值得关注的一类情况,当“受体”物种的质子亲和力大于“供体”物种的质子亲和力时,质子转移反应就会发生。以 $H_2 + NH_2^- \rightarrow NH_3 + H^-$ 反应为例<sup>[30]</sup>,首先, $H_2$ 与 $NH_2^-$ 通过电荷诱导偶极相互作用形成稳定的反应复合体,随后在 $NH_2^-$ 较高的质子亲和力作用下, $H_2$ 中的质子转移到 $NH_2^-$ ,从而生成稳定的 $NH_3$ 和 $H^-$ 。

(2) 中性-中性反应。中性-中性反应是天体化学中

表1 天体化学中的气相化学反应类型

Table 1 Reaction types of the gas-phase reaction in the astrochemistry

| 反应类型                                  | 化学反应                                                                                        | 速率常数                                                                                                                                                               |                                                                   |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 成键过程<br>辐射缔合<br>缔合脱附                  | $A + B \rightarrow AB + h\nu$<br>$A^- + B \rightarrow AB + e$                               | $\sim 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$                                                                                                                      | 反应速率具有高度特异性<br>反应在放热方向上的速率                                        |
| 断键过程<br>光解反应<br>复合解离反应                | $AB + h\nu \rightarrow A + B$<br>$A^+ + e \rightarrow C + D$                                | $\sim 10^{-9} \text{ s}^{-1}$<br>$\sim 10^{-7} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$                                                                                     | 未屏蔽辐射场中的反应速率                                                      |
| 化学键重排过程<br>离子-分子反应<br>电荷转移<br>中性-中性反应 | $A^+ + B \rightarrow C^+ + D$<br>$A^+ + B \rightarrow A + B^+$<br>$A + B \rightarrow C + D$ | $\sim 2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$<br>$\sim 10^{-9} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$<br>$\sim 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ | 反应在放热方向上的速率<br>反应在放热方向上的速率<br>反应在放热方向上的速率,假设无活化能垒<br>(即自由基-自由基反应) |



涉及键重排的重要反应类型之一。这里的中性物种包括中性分子、原子、自由基。相比离子-分子反应,中性-中性反应通常存在一定的反应能垒。这主要是因为这类反应涉及分子重排时必要的键断裂过程,需要克服一定的能垒才能发生<sup>[28]</sup>。例如,  $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$  便是一个典型的中性-中性反应实例。该反应首先通过 OH 与 CO 的碰撞翻过能垒形成 HOCO 中间体,该中间体对应于势能面上的一个深势阱<sup>[31]</sup>。尽管反应整体上是放热的,但由于通道中存在显著的能垒,使得反应速率在低温下几乎不变,而在温度升高至约 500 K 以上时迅速加快。在不同的温度环境下,中性-中性反应的重要性有所不同。在暖气体环境中,例如恒星抛射物、与原恒星相关的热核、与亮星相关的致密光解区域或者激波环境里,气体温度相对较高,能够为反应提供足够的能量克服活化能障碍,使这类反应可以顺利进行<sup>[32]</sup>。然而,在冷暗云等低温条件下<sup>[33,34]</sup>,如星际介质中典型的 10 ~ 100 K 环境,仅仅依靠分子的热运动往往难以跨越活化能垒,绝大多数中性-中性反应就变得很难发生了,只有那些涉及原子或自由基,且电子基态通常为非单重态的反应才较易发生。

### 3 电子结构方法

量子化学方法是研究天体化学中分子结构、光谱和反应网络的有力工具。其中,基于第一性原理(*ab initio*)的方法被广泛应用,旨在获取那些通过实验难以直接测量的信息,进而深入了解星际介质中的各类过程。常用的电子结构计算方法可以分为波函数方法<sup>[35,36]</sup>和密度泛函方法<sup>[37,38]</sup>。

波函数方法(wavefunction methods)是以电子波函数为核心变量,旨在通过求解电子的多体薛定谔方程或其近似形式以获取系统的电子波函数。电子波函数全面描述了系统中所有电子的空间分布、自旋状态以及彼此间的相互作用,提供了最为详尽的电子结构信息。如图 1(a)<sup>[39]</sup>所示,最简单的波函数方法——HF (Hartree-Fock)方法,它以单行列式波函数来近似描述多电子体系,能够精确描述电子间的交换相互作用。然而,由于该方法基于平均场理论,电子间的瞬时库仑关联效应(即动态相关能)未被纳入计算,所以对于需要精确考虑电子相关效应的体系,其结果往往不够准确。为弥补 HF 方法的不足,进一步考虑电子相关能,发展了多种后 HF (post-Hartree-Fock, Post HF)方法,包括微扰理论(Møller Plesset perturbation theory)、组态相互作用

(configuration interaction, CI)、耦合簇方法(coupled cluster, CC)、全组态相互作用(full configuration interaction, FCI)。特别是耦合簇方法中的 CCSD(T)方法(包含单、双激发以及对三激发的微扰处理),搭配相关一致基组 aug-cc-pVTZ, 被视为量子化学计算中的“黄金标准”<sup>[40]</sup>,在计算分子的能量、结构以及反应能垒等方面能够给出高精度的结果,对于研究星际化学中气相反应的势垒高度、反应速率等关键量有着重要意义。然而,其计算成本随着体系规模的增大增长极快,对于大分子体系的应用存在一定限制<sup>[41]</sup>。此外,对于具备多参考特性的体系,比如具有近简并电子态或在化学反应过程中涉及电子态变化较大的情况,多参考态方法(multi-reference, MR),例如多参考组态相互作用方法(multi-reference configuration interaction, MRCI)能够更准确地描述体系的电子结构和相关性质,但同样由于计算量十分庞大,目前仅适用于较小体系。

密度泛函理论(density functional theory, DFT)的核心在于将多电子体系的基态能量表示为电子密度的能量泛函,通过求解单电子的 Kohn-Sham 方程来获取电子密度以及体系的能量等相关信息。而且,电子密度只与三个变量有关,使得其计算量显著降低。密度泛函方法的一个关键问题是能量泛函的精确表达式是未知的,且任何近似都会带来一定程度的误差<sup>[42]</sup>。一般来说,对交换相关能描述得越准确,相应的 DFT 方法也就越精确,计算量也随之增加,如图 1(b)<sup>[43]</sup>所示。其中,最准确的双杂化泛函方法可以逼近 CCSD(T)的精度,且计算量要小很多。

电子结构计算在天体化学中的应用<sup>[14]</sup>主要包括:识别(指证)星际分子、确定分子丰度、反应性研究。在天体化学研究中,准确的分子光谱参数是识别星际分子的重要手段。利用上述的电子结构计算方法,可以计算分子的转动常数、振动频率、偶极矩等光谱相关参数<sup>[44-46]</sup>。例如,通过高精度的量子化学计算结合组合方法等手段,可以为那些尚未在实验室中完全表征或者在星际环境中难以直接测量的分子提供可靠的光谱预测<sup>[47]</sup>,辅助射电天文观测对分子进行识别和分析,有助于判断它们在星际介质中的存在情况。

准确的电子结构计算结合碰撞动力学计算,可以为模拟星际分子的丰度提供理论基础<sup>[48]</sup>。在星际介质这种局部非热平衡的环境下,分子的能级布居受碰撞过程影响显著,而碰撞速率系数的准确获取依赖于精确的分子间相互作用势能面。通过从头算方法计算分

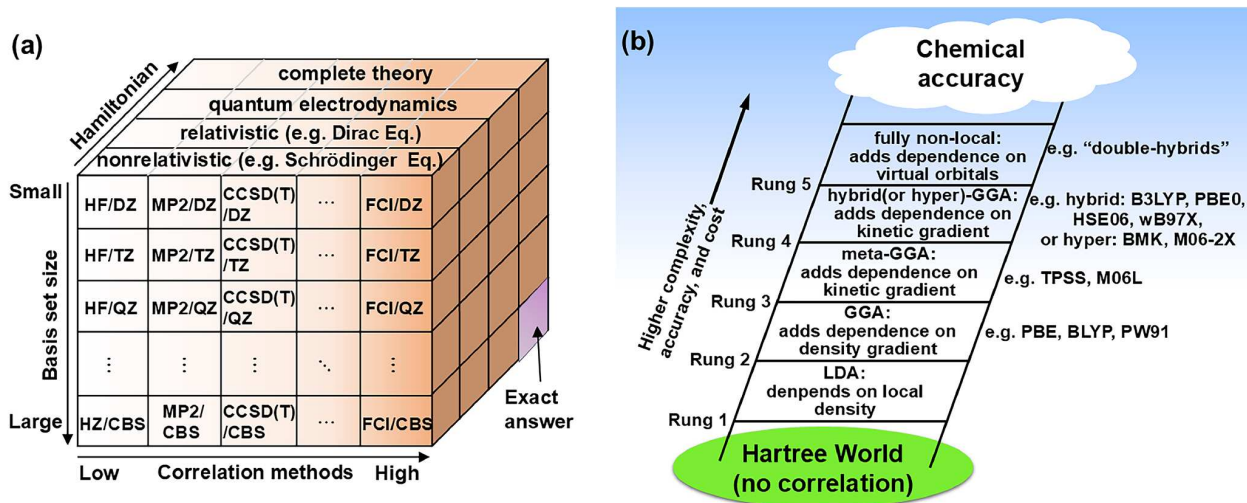


图1 波函数与泛函方法的层次精度演进。(a) 相关波函数方法层次结构的“魔方”<sup>[39]</sup>示意图；(b) Kohn-Sham密度泛函理论方法层次结构的“Jacob天梯”<sup>[43]</sup>示意图

Figure 1 Hierarchical accuracy evolution of wavefunction and functional methods. (a) “Magic cube”<sup>[39]</sup> depiction of hierarchies of correlated wavefunction approaches; (b) “Jacob ladder”<sup>[43]</sup> depiction of hierarchies of Kohn-Sham density functional theory (DFT) approaches

子与环境物种(如 $\text{H}_2$ 、H、He等)之间的相互作用势能面,求解散射方程得到碰撞动力学相关参数,再借助辐射传输计算,就可以模拟星际环境中观测到的分子转动跃迁信息,从而推算分子的丰度,帮助人们更好地理解星际介质中的化学组成以及演化情况<sup>[14]</sup>。

对于星际介质中的气相化学反应,电子结构计算可以确定反应的势能面(potential energy surfaces, PES),从而预测反应过程中的能量变化以及可能存在的反应路径<sup>[14]</sup>。比如在研究中性-中性气相反应时,通过从头算确定反应的活化能垒(对于那些在星际条件下能发生的反应,往往要求是无势垒或者势垒较低且反应是放热的),进而基于相关理论(如过渡态理论、变分过渡态理论等)来计算反应速率常数,评估反应在星际介质环境下的可行性。以甲基胺与氰基自由基等反应为例<sup>[49]</sup>,通过详细的电子结构计算,可以分析出不同反应通道的能量情况,判断哪些产物通道是在低温、低密度的星际条件下能够实际发生的,为构建星际化学网络提供关键的动力学信息。

## 4 化学动力学

随着科学技术的进步,针对化学反应动力学的研究揭示了许多重要化学现象,如模式特异性、键选择性、产物分支、隧穿效应、共振效应以及非绝热效应等,尤其在星际的超冷条件下,这些现象还会表现出不同的动力学特征<sup>[50–52]</sup>。下面将讨论气相反应动力学的

基本理论框架,并结合最新的实验与理论进展,针对星际环境下的反应动力学研究进行系统综述。

### 4.1 气相动力学

早在40年前,气相反应动力学实验就已经用于常温或高温条件下的反应。随着实验技术的进步,气相反应的研究范围扩展至更低温度的区域,特别是在温度10~50 K的密集星际云(interstellar cloud, ISC)中<sup>[53]</sup>。实验中常利用分子束技术<sup>[54,55]</sup>等手段来模拟星际环境中的气相分子碰撞情况。该技术通过产生具有特定能量和速度分布的分子束,使其相互碰撞,并采用光谱学等方法来检测碰撞前后分子的能级变化,进而分析碰撞传能的情况<sup>[56]</sup>。例如,利用激光诱导荧光光谱技术可以精确探测分子在碰撞后特定能级上的粒子数分布变化,从而推算出能量传递的效率和具体的能级跃迁情况。不过实验方法往往受到实验条件的限制,很难完全模拟出真实星际环境中的复杂情况,像星际空间中复杂的辐射背景等很难在实验室中精准复现。为深入研究低温条件下气相反应的动力学行为,研究者们开发了一系列先进的实验装置以制备低温条件,如:冷却法<sup>[57]</sup>、膨胀技术<sup>[58]</sup>和超低温连续流反应装置<sup>[59]</sup>等,这些方法为低温气相反应的研究提供了重要的环境支持。此外,诸如Rydberg标记和速度图成像等新技术,也大幅提高了我们测量产物量子态及分支比的能力<sup>[60]</sup>。

尽管这些实验技术为气相反应动力学研究提供了

前所未有的细节和精度,但它们仍然无法揭示化学反应的全部微观机制.随着计算机性能的提升,量子化学方法也取得了显著进展,能够为气相反应提供更为精确的理论支持<sup>[61-63]</sup>.为了弥补实验方法的局限性,理论计算成为探究化学反应微观机制的重要手段.研究者可以通过量子散射理论<sup>[64,65]</sup>或者经典轨线方法<sup>[66-68]</sup>来模拟分子间的碰撞.量子散射理论从量子力学的角度来处理分子间的碰撞问题,它可以精确地描述分子在碰撞过程中的能量传递、能级跃迁概率等.经典轨线方法则是基于经典力学的思想,把分子看作具有一定质量、速度等经典物理属性的粒子,通过模拟分子碰撞的大量轨线来统计分析能量传递的规律.它在处理复杂多原子分子体系以及较高温度、压力等条件下的碰撞传能问题时有着一定优势<sup>[69]</sup>.同时,机器学习和神经网络的应用,使我们能够有效地捕捉反应体系中的非线性和多体效应,显著提高了计算效率并大幅降低了计算成本<sup>[70,71]</sup>.尽管理论方法已经取得了不错的进展,但在实际应用中,气相反应速率系数计算仍然面临许多挑战.实验观测到的星际云层中分子的丰度远低于天体化学模型预测的结果,这一差异主要源于模型中缺乏对关键基元反应速率系数的精确描述<sup>[72]</sup>.尤其是在天体环境中,对于一些重要的反应类型(如吸附、解吸、低温氢化等)涉及的速率系数往往存在较大的不确定性.

## 4.2 理论方法

在实验与理论方法的协同推动下,气相反应动力学的研究逐步突破了极端条件的限制.然而,无论是实验室的低温模拟技术,还是量子动力学、经典动力学方法,其核心目标均指向一个关键科学问题:如何精准获取不同环境条件下基元反应的速率系数.本节将系统梳理星际化学研究中常用的速率计算模型,以期对复杂气相反应网络的定量化研究提供理论支持.

### 4.2.1 Arrhenius 方程

Arrhenius 方程<sup>[73]</sup>自1889年提出以来,一直作为描述化学反应速率系数与温度关系的基础模型.其一般形式为

$$k = Ae^{-E_a/RT}. \quad (1)$$

该方程揭示了反应速率随温度变化的指数关系,并且具有广泛的适用性<sup>[74]</sup>.然而,其未充分考虑反应机理以及压力、溶剂效应和量子隧穿等因素,在某些极端条

件下会产生较大偏差.

### 4.2.2 过渡态理论

过渡态理论(TST)假设反应物在与环境快速能量交换的过程中达到热力学平衡,并通过反应坐标上能量最高的过渡态转化为产物<sup>[75,76]</sup>.该理论给出的反应速率系数公式为

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT}. \quad (2)$$

该理论模型在热力学平衡条件下能有效描述大多数反应,尤其在星际化学中广泛用于预测基元反应的速率<sup>[77]</sup>.

### 4.2.3 变分过渡态理论

变分过渡态理论(variational transition state theory, VTST)是对经典过渡态理论的拓展,旨在通过变分方法寻找更加精确的过渡态位置<sup>[78]</sup>.在VTST中,有几种常见的变分策略,最典型的包括:正则变分过渡态理论(canonical variational transition state theory, CVT),CVT通过将过渡态定义为相空间的超曲面,使用 $k(s, T)$ 对反应坐标 $s$ 变分来求 $k_{\min}(s, T)$ ,不再局限于反应途径的鞍点或者依赖于鞍点的分割面<sup>[79]</sup>;改进的正则变分过渡态理论(improved canonical variational transition state theory, ICVT),相较于CVT的主要改进在于更准确地处理了隧穿效应和非经典反射<sup>[79,80]</sup>;微正则变分过渡态理论(microcanonical variational transition state theory,  $\mu$ VT),基于微正则系综的特性,通过构造量子变分RRKM速率系数的算法,用于计算化学反应的 $k(E, J)$ 、 $k(E)$ 和 $k(T)$ <sup>[81]</sup>.这些方法在处理隧穿效应和非经典散射问题上相较于传统过渡态理论表现更好<sup>[82]</sup>.

### 4.2.4 捕获理论

在星际介质中,离子-分子反应占据较大比重且动力学机制独特,已成为构建分子反应网络的关键.此类反应通常缺乏反应势垒,传统过渡态理论基于鞍点的理论框架难以有效描述离子与中性分子间由长程静电主导的吸引势阱<sup>[83]</sup>.捕获理论(capture theory)通过离子与中性分子之间的长程静电相互作用来估算反应速率. Langevin提出的经典捕获理论(classical capture theories)是最早的理论模型,其假设离子与中性分子接近时中性分子会被极化产生诱导偶极,从而产生有效势能,并据此推导出离子-分子反应速率系数公式<sup>[84]</sup>:

$$k_L = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}. \quad (3)$$

该经典理论无需具体势能面,仅依赖偶极矩、极



化率等分子参数即可快速估算速率常数,并且能有效解释长程相互作用控制的反应动力学.但该理论将离子、分子简化为点偶极或点极化体,忽略分子各向异性和量子效应(如隧穿效应)等,在某些反应体系中会出现显著偏差<sup>[85]</sup>.

#### 4.2.5 主方程方法

主方程方法(master equation, ME)在数值上构造了一个包含所有中间物种和通道的稀疏矩阵,通过求解本征值或稳态方程得到表观(温度-压力依赖)速率系数.该方法能够涵盖高压极限和低压极限两种情况,因此可以直接给出温度-压力依赖的速率表达式<sup>[86]</sup>.在星际介质中,自由基与分子反应常常伴随多级中间体和复杂反应通道,主方程方法能够同时处理多阱体系中各中间体的能级分布及其跃迁过程,并通过引入隧穿修正来有效地预测低温条件下的反应行为.诸如MES-MER<sup>[86]</sup>、MultiWell<sup>[87]</sup>、TUMME<sup>[88]</sup>等主方程软件具有多势阱灵活建模、高效的数值求解算法以及对非平衡能量分布和压力依赖性的准确处理,能够很好地满足天体化学中复杂反应网络和极端环境条件下动力学模拟的需求.

#### 4.2.6 轨线计算方法

轨线计算方法通过模拟分子或原子在不同动能和初始角度下的碰撞过程来进行动力学研究.通过对大量轨线进行计算,并依据玻尔兹曼分布进行统计平均,可以准确获得反应的速率系数.目前,从头算分子动力学(*ab initio* molecular dynamics, AIMD)<sup>[89]</sup>主要包括Born-Oppenheimer分子动力学(BOMD)和Car-Parrinello分子动力学(CPMD).BOMD将电子与原子核的运动分开计算,通过量子化学方法计算每一步的核受力,再按照牛顿运动方程描述原子核的运动,每一步的电子结构都通过SCF达到自洽<sup>[90]</sup>.CPMD则同时处理电子和核的运动,通过高效算法捕捉电子-核耦合效应,适用于需要考虑电子-核耦合的体系<sup>[91]</sup>.

准经典轨线方法(quasi-classical trajectory, QCT)在渐进区赋予反应物初始的振动、转动量子态,从而确定其初始构型和动量.在特定的势能面上,使用经典运动方程的数值积分方法模拟反应过程<sup>[92]</sup>.路径积分分子动力学(path integral molecular dynamics, PIMD)依据费曼的路径积分理论,通过将每个量子核映射到多个虚拟粒子组成的经典系统以模拟核量子效应,这些虚拟粒子通过谐波势能相互连接,并由一个有效哈密顿量描述<sup>[93]</sup>.在实际应用

中,对于某些强量子隧穿区域,经典速率系数会存在几个数量级的偏差,该方法仍能较为准确地获得反应速率系数<sup>[94]</sup>.

## 5 势能面和数据集

### 5.1 势能面

势能面(PES)是描述体系能量与原子坐标关系的函数,是研究化学反应动力学、热力学性质以及分子光谱的基础.在本节,我们将介绍几种常见的高维势能面构建方法.

置换不变多项式(permutational invariant polynomial, PIP)<sup>[95]</sup>:PIP利用体系势能在相同原子交换位置下保持不变的特性,通过构建一组在原子置换下不变的多项式基函数(通常使用Morse变量代替直接的原子间距离)将数以万计的从头算电子能量拟合到一个高维势能面上<sup>[96]</sup>.

置换不变多项式-神经网络(permutational invariant polynomial neural network, PIP-NN)<sup>[97,98]</sup>:在PIP的基础上,PIP-NN方法使用置换不变多项式(PIPs)作为神经网络的输入,通过非线性拟合更准确地捕捉和描述复杂体系势能面.神经网络已被证实具有强大的函数逼近能力,它们能够通过足够庞大的数据集来近似任何未知的实值多维函数,并且能够将精度提升至任意所需的水平<sup>[99]</sup>.

基本不变量-神经网络(fundamental invariant neural network, FI-NN)<sup>[62,100]</sup>:FI-NN使用基本不变量(FIs)作为神经网络的输入,这些基本不变量是PIPs的最小生成集.这意味着FIs能够以最少的不变量生成所有的不变多项式,从而显著减少了构建势能面所需的输入向量维度,使其在处理较大系统时更加灵活和高效<sup>[101]</sup>.

原子神经网络(atomistic neural network, AtNN)<sup>[102]</sup>:原子神经网络通过为系统中的每个原子单独使用前馈神经网络(feedforward neural network, FFNN)来构建势能面.其原理是将每个原子的能量贡献作为其化学环境的函数,然后通过累加所有原子的能量贡献来获得系统的总能量.该方法已被广泛应用于跨越不同尺度体系的物理化学尤其是化学反应动力学研究中<sup>[103]</sup>.

针对星际介质中的基元反应,高精度势能面的开发对于深入理解反应机理具有重要意义,特别是涉及氢、氧、氮、硫、卤素等常见元素的反应.表2总结了部分相关反应或非反应体系的势能面.

表 2 部分星际介质基元反应的全维高精度势能面

Table 2 The full dimensional potential energy surfaces for some interstellar medium reactions

| 体系                                                     | 计算水平              | 数据集数量              | 均方根误差(kcal/mol) |
|--------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|-----------------|
| OH + SO <sup>[104]</sup>                               | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 39200              | 0.18            |
| OH + CO <sup>[105]</sup>                               | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 74443              | 0.12            |
| CO + CO <sup>[106]</sup>                               | AE-CCSD(T)/CBS    | 16000              | 0.01            |
| HO + HO <sub>2</sub> <sup>[107]</sup>                  | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 108000             | 0.29            |
| OH + H <sub>2</sub> O <sup>[108]</sup>                 | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 48000              | 0.12            |
| HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>[109]</sup>     | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 75300              | 0.17            |
| CH <sub>3</sub> NC≡CH <sub>3</sub> CN <sup>[110]</sup> | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 30974              | 0.06            |
| H + NH <sub>3</sub> <sup>[111]</sup>                   | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 10000              | 0.08            |
| H <sub>2</sub> + NH <sub>2</sub> <sup>-[30]</sup>      | UCCSD(T)/AVTZ'    | 98154              | 0.03            |
| OH + CH <sub>3</sub> OH <sup>[61]</sup>                | Δ-ML DFT + CC     | 140000 DFT + 5% CC | 0.47            |
| (H <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> <sup>[112]</sup>       | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 106952             | 0.02            |
| (HF) <sub>3</sub> <sup>[113]</sup>                     | CCSD(T)-F12a/AVTZ | 42540              | 0.04            |

## 5.2 公共数据集

公共数据集和数据库包含了大量的分子结构数据、基元反应信息、反应速率系数以及其他重要信息,这些数据通常来源于文献、实验室观测和理论计算.下面我们将介绍几个常见的星际和天体化学数据库.

KIDA<sup>[114]</sup>: KIDA (Kinetic Database for Astrochemistry)数据库包含了大量经过严格审查的气相反应速率常数和不确定性,数据覆盖的温度范围从10 K到300 K,适用于模拟和分析低温天体环境中的化学反应.

BASECOL<sup>[115]</sup>: BASECOL数据库提供了原子或分子从态到态的非弹性碰撞速率系数,包括在目标和弹道之间的能量转移,适用于辐射转移建模,尤其适用于温度范围不满足局部热力学平衡(local thermal equilibrium, LTE)条件的地方,如星际介质(ISM)、恒星大气和彗星大气.

UMIST<sup>[116]</sup>: UMIST的最新版本-UDfA (UMIST Database for Astrochemistry)在前一版本的基础上进行了重大更新,增加了所有反应类型的反应速率系数,并新增了1171个阴离子反应.这次更新使得数据库在规模上是上一版本的50%以上,包含了8767个反应系数,涉及737个物种和17个元素.

LAMDA<sup>[117]</sup>: LAMDA数据库提供了用于天文和天体化学研究的详尽分子光谱数据、辐射跃迁几率、碰撞速率系数以及非LTE模型支持.

EMAA: EMAA (<https://emaa.osug.fr/>)提供了天体物理学感兴趣的原子和分子的激发和碰撞数据,这些

数据包括能量水平、统计权重、爱因斯坦A系数以及碰撞速率系数.该数据库目前包含7种原子/离子和50种分子的数据,并且还提供了几种同位素和氘代版本.

这些公共数据集和数据库在天体化学研究中扮演着至关重要的角色,它们为星际介质、行星大气和其他天体环境中的化学过程建模和分析提供了丰富、准确的数据支持.

## 6 总结与展望

本文针对星际介质中极端低温低压环境的独特物理条件,对气相反应动力学的基本理论与最新进展进行了系统总结.全文回顾了从气相分子的碰撞传能、反应类型(包括键形成、键断裂与键重排)、电子结构计算方法到反应动力学模型及势能面构建与公共数据库应用等多个层面的研究和应用.文章首先从分子碰撞传能的角度切入,阐述了星际介质中的分子在热运动下的平动、振动、转动等能量传递过程,以及环境参数对能量交换的影响.随后,通过几个具体反应实例对星际空间中广泛存在的三种反应类型进行了概述,详细讨论了如辐射缔合、光解、复合解离以及离子-分子和中性-中性反应等典型气相反应.在此基础上,文章还系统总结了电子结构计算方法在天体化学中的应用.波函数方法以其优秀的精度成为研究天体化学气相反应的有力工具,尤其是CCSD(T)方法作为“黄金标准”在计算精度和效率的权衡上具有显著优势.而密度泛函理论因其较低的计算成本和良好的可扩展性,为大型复杂体系的反应机理和动力学研究提供了有效手



段. 此外, 文章进一步讨论了多种高维势能面构建的新方法, 并介绍了诸如KIDA、UMIST、LAMDA、EMAA等公共数据库构建反应网络的技术路线. 对这些问题的深入探索夯实了在星际空间等极端条件下开展反应动力学理论与实验研究的基础, 而且为未来天体化学领域在宏观模拟与微观机理探究方面提供了坚实支撑.

展望未来, 分子反应动力学在天体化学领域的研究将围绕以下几大前沿方向展开: 首先, 通过引入显式关联耦合簇方法、多参考方法与外推复合方案等高精度量子化学技术, 以及开发专用双杂化和meta-GGA密度泛函, 力求实现“光谱精度”级别的分子结构和反应能量计算. 其次, 借助自动化反应网络生成与从头算纳米反应器技术, 深入绘制气相与固相中多步反应路径, 并评估尘埃和冰面催化对星际分子形成的贡献. 第三, 针对星际介质中普遍存在的低温、稀薄和强辐射条件, 发展非平衡态化学动力学模拟和等离子体化学模型,

以揭示辐射场和温度/密度梯度对反应速率及分子激发解离过程的影响. 第四, 构建能够精确耦合气相与颗粒表面化学的综合模型, 模拟尘埃粒径、形态与成分对吸附、解吸及表面反应效率的调控作用. 第五, 利用量子力学/分子力学(QM/MM)方法与高精度截面计算, 系统研究光解离、光电离及不同辐射源驱动的光化学机制. 第六, 开展前生物大分子(氨基酸、核苷酸、手性分子)在冰层与矿物基质中的形成与向早期行星输送的计算模拟, 为生命起源提供分子层面的机理. 第七, 通过从头算与反应性MD相结合, 阐明富勒烯、多环芳烃及长碳链在星际环境中的生成和演化路径. 最后, 将机器学习势能面、高维反应坐标自动识别及数据驱动模型融入传统理论框架, 以显著提升大规模、多组分体系的动力学模拟效率与预测准确性. 上述多维度研究将促进天体化学模型与观测数据的深度融合, 推动我们对宇宙化学演化与生命前奏的认识不断迈向新的高度.

## 参考文献

- Ouyang Z Y. Astrochemistry (in Chinese). *Adv Earth Sci*, 1994, 9: 70–74 [欧阳自远. 天体化学. 地球科学进展, 1994, 9: 70–74]
- Weinreb S, Barrett A H, Meeks M L, et al. *Radio Observations of OH in the Interstellar Medium*. Cambridge: Harvard University Press, 1979
- Cheung A C, Rank D M, Townes C H, et al. Detection of  $\text{NH}_3$  molecules in the interstellar medium by their microwave emission. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1701–1705
- Cheung A C, Rank D M, Townes C H, et al. Detection of water in interstellar regions by its microwave radiation. *Nature*, 1969, 221: 626–628
- Snyder L E, Buhl D, Zuckerman B, et al. Microwave detection of interstellar formaldehyde. *Phys Rev Lett*, 1969, 22: 679–681
- Wilkins O H, Blake G A. *Astrochemistry*. Washington DC: American Chemical Society, 2021
- van Dishoeck E F. Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview. *Faraday Discuss*, 2014, 168: 9–47
- Dalgarno A. A serendipitous journey. *Annu Rev Astron Astrophys*, 2008, 46: 1–20
- Altwegg K, Balsiger H, Fuselier S A. Cometary chemistry and the origin of icy solar system bodies: the view after *Rosetta*. *Annu Rev Astron Astrophys*, 2019, 57: 113–155
- Smith I W M. Laboratory astrochemistry: gas-phase processes. *Ann Rev*, 2011, 49: 29–66
- Klemperer W. Astronomical chemistry. *Annu Rev Phys Chem*, 2011, 62: 173–184
- Öberg K I, Bergin E A. Astrochemistry and compositions of planetary systems. *Phys Rep*, 2021, 893: 1–48
- Mathew T, Esteves P M, Prakash G K S. Methanol in the RNA world: an astrochemical perspective. *Front Astron Space Sci*, 2022, 9: 809928
- Tonolo F, Alessandrini S. *Ab initio* calculations for astrochemistry. 2024, arXiv: 240907211
- Endres C P, Schlemmer S, Schilke P, et al. The Cologne Database for molecular spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC. *J Mol Spectr*, 2016, 327: 95–104
- Müller H S, Schlöder F, Stutzki J, et al. The cologne database for molecular spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists. *J Mol Struct*, 2005, 742: 215–227
- Müller H S, Thorwirth S, Roth D, et al. The cologne database for molecular spectroscopy, CDMS. *Astron Astrophys*, 2001, 370: L49–L52
- Fortenberry R C, McMahon R J, Kaiser R I. 10 Years of the ACS PHYS astrochemistry subdivision. *J Phys Chem A*, 2022, 126: 6571–6574
- Liu Y, Jambrina P G, Croft J F E, et al. New full-dimensional reactive potential energy surface for the  $\text{H}_4$  system. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 1829–1837
- Lemmens A K, Wannenmacher A, Dias N, et al. Electronic energy transfer ionization in naphthalene- $\text{CO}_2$  clusters reveals excited states of dry ice. *Chem Sci*, 2024, 15: 13631–13637

- 21 Arumainayagam C R, Garrod R T, Boyer M C, et al. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 2293–2314
- 22 Puzzarini C. Gas-phase chemistry in the interstellar medium: the role of laboratory astrochemistry. *Front Astron Space Sci*, 2022, 8: 811342
- 23 Jones D. Formation of small molecules in space through the process of radiative association. Doctor Dissertation. Gothenburg: University of Gothenburg, 2023
- 24 Smith D. The formation of interstellar molecules: the rôle of radiative association. *Int J Mass Spectrometry Ion Processes*, 1993, 129: 1–15
- 25 Tennis J, Loison J C, Herbst E. Radiative association between neutral radicals in the interstellar medium:  $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}$ . *Astrophys J*, 2021, 922: 133
- 26 Vasyunin A I, Herbst E. Reactive desorption and radiative association as possible drivers of complex molecule formation in the cold interstellar medium. *Astrophys J*, 2013, 769: 34
- 27 Heays A N, Bosman A D, van Dishoeck E F. Photodissociation and photoionisation of atoms and molecules of astrophysical interest. *Astron Astrophys*, 2017, 602: A105
- 28 Yamamoto S. Introduction to Astrochemistry. Berlin: Springer, 2017
- 29 Tielens A G. The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium. Cambridge: Cambridge University Press, 2005
- 30 Song K, Song H, Li J. Validating experiments for the reaction  $\text{H}_2 + \text{NH}_2^-$  by dynamical calculations on an accurate full-dimensional potential energy surface. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 10160–10167
- 31 Li J, Wang Y, Jiang B, et al. A chemically accurate global potential energy surface for the  $\text{HO} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$  reaction. *J Chem Phys*, 2012, 136: 041103
- 32 Wakelam V, Smith I W M, Herbst E, et al. Reaction networks for interstellar chemical modelling: improvements and challenges. *Space Sci Rev*, 2010, 156: 13–72
- 33 Balucani N, Ceccarelli C, Taquet V. Formation of complex organic molecules in cold objects: the role of gas-phase reactions. *Mon Not R Astron Soc-Lett*, 2015, 449: L16–L20
- 34 Shannon R J, Blitz M A, Goddard A, et al. Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling. *Nat Chem*, 2013, 5: 745–749
- 35 Helgaker T, Coriani S, Jørgensen P, et al. Recent advances in wave function-based methods of molecular-property calculations. *Chem Rev*, 2012, 112: 543–631
- 36 Kohn W. Nobel Lecture: electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev Mod Phys*, 1999, 71: 1253–1266
- 37 Kohn W, Becke A D, Parr R G. Density functional theory of electronic structure. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12974–12980
- 38 Callaway J, March N. Density functional methods: theory and applications. *Phys Solid State*, 1984, 38: 135–221
- 39 Tarczay G, Császár A G, Klopper W, et al. Anatomy of relativistic energy corrections in light molecular systems. *Mol Phys*, 2001, 99: 1769–1794
- 40 Helgaker T, Ruden T A, Jørgensen P, et al. *A priori* calculation of molecular properties to chemical accuracy. *J Phys Org Chem*, 2004, 17: 913–933
- 41 Bursch M, Mewes J M, Hansen A, et al. Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202205735
- 42 Keith J A, Vassilev-Galindo V, Cheng B, et al. Combining machine learning and computational chemistry for predictive insights into chemical systems. *Chem Rev*, 2021, 121: 9816–9872
- 43 Perdew J P, Schmidt K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In: Proceedings of the AIP Conference Proceedings, 2001
- 44 Huang X, Schwenke D W, Lee T J. What it takes to compute highly accurate rovibrational line lists for use in astrochemistry. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 1311–1321
- 45 Barone V, Biczysko M, Puzzarini C. Quantum chemistry meets spectroscopy for astrochemistry: increasing complexity toward prebiotic molecules. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 1413–1422
- 46 Fortenberry R C. Quantum astrochemical spectroscopy. *Int J Quantum Chem*, 2017, 117: 81–91
- 47 Puzzarini C, Stanton J F, Gauss J. Quantum-chemical calculation of spectroscopic parameters for rotational spectroscopy. *Int Rev Phys Chem*, 2010, 29: 273–367
- 48 Biczysko M, Bloino J, Puzzarini C. Computational challenges in astrochemistry. *WIREs Comput Mol Sci*, 2018, 8: e1349
- 49 Vazart F, Latouche C, Skouteris D, et al. Cyanomethanimine isomers in cold interstellar clouds: insights from electronic structure and kinetic calculations. *Astrophys J*, 2015, 810: 111
- 50 Wu L Y, Miossec C, Heazlewood B R. Low-temperature reaction dynamics of paramagnetic species in the gas phase. *Chem Commun*, 2022, 58: 3240–3254
- 51 Li J, Zhao B, Xie D, et al. Advances and new challenges to bimolecular reaction dynamics theory. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 8844–8860

- 52 Li F, Quan D, Zhang X, et al. Quantum mechanical modeling of interstellar molecules on cosmic dusts: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and CO<sub>2</sub>. *Front Chem*, 2022, 10: 1040703
- 53 Smith I W M, Rowe B R. Reaction kinetics at very low temperatures: laboratory studies and interstellar chemistry. *Acc Chem Res*, 2000, 33: 261–268
- 54 Höveler K, Deiglmayr J, Agner J A, et al. The H<sub>2</sub><sup>+</sup> + HD reaction at low collision energies: H<sub>3</sub><sup>+</sup>/H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> branching ratio and product-kinetic-energy distributions. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23: 2676–2685
- 55 Wang Y, Huang J, Wang W, et al. Stereodynamical control of the H + HD → H<sub>2</sub> + D reaction through HD reagent alignment. *Science*, 2023, 379: 191–195
- 56 van Beek M C, ter Meulen J J, Alexander M H. Rotationally inelastic collisions of OH(X<sup>2</sup>Π)+Ar. II. The effect of molecular orientation. *J Chem Phys*, 2000, 113: 637–646
- 57 Barlow S E, Luine J A, Dunn G H. Measurement of ion/molecule reactions between 10 and 20 K. *Int J Mass Spectrometry Ion Processes*, 1986, 74: 97–128
- 58 Hawley M, Smith M A. Gas phase atomic association reactions of Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, and Xe<sup>+</sup> at temperatures near 1 K. *J Chem Phys*, 1992, 96: 326–331
- 59 Rowe B R, Marquette J B. CRESU studies of ion/molecule reactions. *Int J Mass Spectrometry Ion Processes*, 1987, 80: 239–254
- 60 Pan H, Liu K, Caracciolo A, et al. Crossed beam polyatomic reaction dynamics: recent advances and new insights. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 7517–7547
- 61 Song K, Li J. The neural network based  $\Delta$ -machine learning approach efficiently brings the DFT potential energy surface to the CCSD(T) quality: a case for the OH + CH<sub>3</sub>OH reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 11192–11204
- 62 Shao K, Chen J, Zhao Z, et al. Fitting potential energy surfaces with fundamental invariant neural network. *J Chem Phys*, 2016, 145: 071101
- 63 Ciccotti G, Dellago C, Ferrario M, et al. Molecular simulations: past, present, and future (a Topical Issue in EPJB). *Eur Phys J B*, 2022, 95: 3
- 64 Taylor J R. Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions. New York: Courier Corporation, 2012
- 65 Belkic D. Principles of Quantum Scattering Theory. Boca Raton: CRC Press, 2020
- 66 Bunker D. Classical trajectory methods. *Methods Comput Phys*, 2012, 10: 287
- 67 Lendvay G. Classical Trajectory Studies of Collisional Energy Transfer. Amsterdam: Elsevier, 2019
- 68 Giese C F, Gentry W R. Classical trajectory treatment of inelastic scattering in collisions of H<sup>+</sup> with H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>. *Phys Rev A*, 1974, 10: 2156–2173
- 69 Guo L, Wang W, Liu Y, et al. Quasi-classical trajectory study of inelastic collision energy transfer between H<sub>2</sub>CO and H<sub>2</sub> on a full-dimensional potential energy surface. *Chem Phys Lett*, 2021, 781: 139014
- 70 Jiang B, Li J, Guo H. Potential energy surfaces from high fidelity fitting of *ab initio* points: the permutation invariant polynomial - neural network approach. *Int Rev Phys Chem*, 2016, 35: 479–506
- 71 Noé F, Tkatchenko A, Müller K R, et al. Machine learning for molecular simulation. *Annu Rev Phys Chem*, 2020, 71: 361–390
- 72 Neufeld D A, Wolfire M G. The chemistry of interstellar molecules containing the halogen elements. *Astrophys J*, 2009, 706: 1594–1604
- 73 Arrhenius S J Z f p C. Über die dissociationswärme und den einfluss der temperatur auf den dissociationsgrad der elektrolyte. 1889, 4: 96–116
- 74 Skouteris D, Balucani N, Ceccarelli C, et al. Interstellar dimethyl ether gas-phase formation: a quantum chemistry and kinetics study. *Mon Not R Astron Soc*, 2019, 482: 3567–3575
- 75 Truhlar D G, Garrett B C, Klippenstein S J. Current status of transition-state theory. *J Phys Chem*, 1996, 100: 12771–12800
- 76 Laidler K J, King M C. Development of transition-state theory. *J Phys Chem*, 1983, 87: 2657–2664
- 77 Hua L, Hu X, Zhen J, et al. Gas-phase hydrogenation of large, astronomically relevant PAH cations. *Mon Not R Astron Soc*, 2024, 530: 4780–4801
- 78 Truhlar D G, Garrett B C. Variational transition state theory. *Annu Rev Phys Chem*, 1984, 35: 159–189
- 79 Garrett B C, Truhlar D G. Improved canonical variational theory for chemical reaction rates. Classical mechanical theory and applications to collinear reactions. *J Phys Chem*, 1980, 84: 805–812
- 80 Zhang H, Zhang G, Liu J, et al. Theoretical studies and rate constants calculation for the reactions of acetone with fluorine and bromine atoms. *Theor Chem Acc*, 2011, 128: 317–325
- 81 Garrett B C, Truhlar D G. Criterion of minimum state density in the transition state theory of bimolecular reactions. *J Chem Phys*, 1979, 70: 1593–1598
- 82 Wang Y. Implementation of a microcanonical variational transition state theory for direct dynamics calculations of rate constants. *Sci China Ser B*, 2003, 46: 225
- 83 Dörfler A D, Eberle P, Koner D, et al. Long-range versus short-range effects in cold molecular ion-neutral collisions. *Nat Commun*, 2019, 10: 5429
- 84 Tsikritea A, Diprose J A, Softley T P, et al. Capture theory models: an overview of their development, experimental verification, and applications



- to ion–molecule reactions. *J Chem Phys*, 2022, 157: 060901
- 85 West N A, Li L H D, Millar T J, et al. Experimental and theoretical study of the low-temperature kinetics of the reaction of CN with CH<sub>2</sub>O and implications for interstellar environments. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25: 7719–7733
- 86 Glowacki D R, Liang C H, Morley C, et al. MESMER: an open-source master equation solver for multi-energy well reactions. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 9545–9560
- 87 Barker J R. Multiple-Well, multiple-path unimolecular reaction systems. I. MultiWell computer program suite. *Int J Chem Kinetics*, 2001, 33: 232–245
- 88 Zhang R M, Xu X, Truhlar D G. TUMME: Tsinghua University Minnesota Master Equation program. *Comput Phys Commun*, 2022, 270: 108140
- 89 Marx D, Hutter J. *Ab Initio* Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods. Cambridge: Cambridge University Press, 2009
- 90 Mallick S, Kumar P. OH<sup>+</sup> + HCl reaction at the surface of a water droplet: an *ab initio* molecular dynamical study. *J Phys Chem B*, 2020, 124: 2465–2472
- 91 Mazurek A H, Szeleszczuk Ł, Pisklak D M. A review on combination of *ab initio* molecular dynamics and NMR parameters calculations. *Int J Mol Sci*, 2021, 22: 4378
- 92 Terhorst M A, Schatz G C, Harding L. Quasi-classical trajectory investigations of the H<sub>2</sub> + CN and H + HCN reactions. *Abstr Pap Am Chem Soc*, 1995, 210: 181-PHYS
- 93 Marx D, Parrinello M. *Ab initio* path integral molecular dynamics: basic ideas. *J Chem Phys*, 1996, 104: 4077–4082
- 94 Colleparado-Guevara R, Suleimanov Y V, Manolopoulos D E. Bimolecular reaction rates from ring polymer molecular dynamics. *J Chem Phys*, 2009, 130: 174713
- 95 Braams B J, Bowman J M. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality. *Int Rev Phys Chem*, 2009, 28: 577–606
- 96 Qu C, Yu Q, Bowman J M. Permutationally invariant potential energy surfaces. *Annu Rev Phys Chem*, 2018, 69: 151–175
- 97 Jiang B, Guo H. Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. *J Chem Phys*, 2013, 139: 054112
- 98 Li J, Jiang B, Guo H. Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. II. Four-atom systems. *J Chem Phys*, 2013, 139: 204103
- 99 Behler J. Neural network potential-energy surfaces in chemistry: a tool for large-scale simulations. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 17930–17955
- 100 Fu B, Zhang D H. *Ab initio* potential energy surfaces and quantum dynamics for polyatomic bimolecular reactions. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 2289–2303
- 101 Chen R, Shao K, Fu B, et al. Fitting potential energy surfaces with fundamental invariant neural network. II. Generating fundamental invariants for molecular systems with up to ten atoms. *J Chem Phys*, 2020, 152: 204307
- 102 Behler J. First principles neural network potentials for reactive simulations of large molecular and condensed systems. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 12828–12840
- 103 Zhang Y, Lin Q, Jiang B. Atomistic neural network representations for chemical dynamics simulations of molecular, condensed phase, and interfacial systems: efficiency, representability, and generalization. *WIREs Comput Mol Sci*, 2023, 13: e1645
- 104 Qin J, Liu Y, Lu D, et al. Theoretical study for the ground electronic state of the reaction OH + SO → H + SO<sub>2</sub>. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 7218–7227
- 105 Li J, Chen J, Zhang D H, et al. Quantum and quasi-classical dynamics of the OH + CO → H + CO<sub>2</sub> reaction on a new permutationally invariant neural network potential energy surface. *J Chem Phys*, 2014, 140: 044327
- 106 Chen J, Li J, Bowman J M, et al. Energy transfer between vibrationally excited carbon monoxide based on a highly accurate six-dimensional potential energy surface. *J Chem Phys*, 2020, 153: 054310
- 107 Liu Y, Bai M, Song H, et al. Anomalous kinetics of the reaction between OH and HO<sub>2</sub> on an accurate triplet state potential energy surface. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 12667–12675
- 108 Bai M, Lu D, Li J. Quasi-classical trajectory studies on the full-dimensional accurate potential energy surface for the OH + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>O + OH reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 17718–17725
- 109 Liu Y, Li J. Permutation-invariant-polynomial neural-network-based  $\Delta$ -machine learning approach: a case for the HO<sub>2</sub> self-reaction and its dynamics study. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 4729–4738
- 110 Li J, Li J, Li J. Full-dimensional accurate potential energy surface and dynamics for the unimolecular isomerization reaction CH<sub>3</sub>NC ⇌ CH<sub>3</sub>CN. *J Chem Phys*, 2025, 162: 014305
- 111 Li J, Guo H. A nine-dimensional global potential energy surface for NH<sub>4</sub>(X<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) and kinetics studies on the H + NH<sub>3</sub> ⇌ H<sub>2</sub> + NH<sub>2</sub> reaction. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 6753–6763
- 112 Deng F W, Liu Y, Li J H, et al. An accurate full-dimensional potential energy surface of the hydrogen sulfide dimer system and its kinetics for the hydrogen exchange channel. *Mol Phys*, 2024, e2438329

- 
- 113 Li J, Vindel-Zandbergen P, Li J, et al. HF trimer: a new full-dimensional potential energy surface and rigorous 12D quantum calculations of vibrational states. *J Phys Chem A*, 2024, 128: 9707–9720
- 114 Wakelam V, Herbst E, Loison J C, et al. A Kinetic Database For Astrochemistry (KIDA). *Astrophys J Suppl Ser*, 2012, 199: 21
- 115 Dubernet M L, Boursier C, Denis-Alpizar O, et al. BASECOL2023 scientific content. *Astron Astrophys*, 2024, 683: A40
- 116 McElroy D, Walsh C, Markwick A J, et al. The UMIST database for astrochemistry 2012. *Astron Astrophys*, 2013, 550: A36
- 117 van der Tak F, Lique F, Faure A, et al. The Leiden Atomic and Molecular Database (LAMDA): current status, recent updates, and future plans. *Atoms*, 2020, 8: 15

Summary for “天体化学中的气相分子反应动力学”

# Gas-phase molecular reaction dynamics in astrochemistry

Kaisheng Song<sup>†</sup>, Junlong Li<sup>†</sup> & Jun Li<sup>\*</sup>*School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing Key Laboratory of Chemical Theory and Mechanism, Chongqing University, Chongqing 401331, China*<sup>†</sup> Equally contributed to this work<sup>\*</sup> Corresponding author, E-mail: [jli15@cqu.edu.cn](mailto:jli15@cqu.edu.cn)

In interstellar space, there exists an abundance of chemical molecules accompanied by a range of fascinating physical and chemical phenomena. In light of this complexity, astrochemistry has naturally emerged as a vibrant interdisciplinary science that explores the chemical properties, composition, and evolutionary processes of matter in the universe. Its scope encompasses celestial bodies of all scales, ranging from planets and stars to interstellar and intergalactic media. A fundamental aspect of astrochemistry is the study of interstellar molecular clouds, which are crucial to understanding star formation. These clouds act as nurseries for stars and contain an intricate network of chemical reactions that govern the diversity and abundance of molecules within them. The field of molecular reaction dynamics is central to decoding these processes, as it investigates the rates and mechanisms of chemical reactions under the extreme conditions found in space. Molecular reaction dynamics provide insights into how various molecular species interact, form, and dissociate. This understanding is not only essential for unraveling the chemical pathways within interstellar clouds but also for interpreting the formation and evolution of planetary atmospheres. For example, in studying the atmospheric composition and climatic shifts of planets, accurately determining molecular reaction rates and mechanisms is critical. This knowledge allows scientists to model processes such as the production and consumption of greenhouse gases in Earth's atmosphere, helping to address challenges like climate change. Similarly, unique chemical processes in the atmospheres of other planets, such as the dense sulfuric acid clouds of Venus or the methane cycles of Titan, are illuminated through the application of molecular reaction dynamics. Theoretical advancements and computational techniques have expanded the ability to simulate and predict gas-phase reactions relevant to astrochemistry. Techniques such as quantum chemical calculations, molecular dynamics simulations, and kinetic modeling have enabled researchers to explore reactions that occur under a wide range of astrophysical conditions, from the frigid temperatures of interstellar space to the high-energy environments near stars. These methods also complement experimental studies, which are often limited by the difficulty of replicating space-like conditions in laboratories. A significant contribution of molecular reaction dynamics is the creation and refinement of reaction kinetics databases. These datasets catalog the reaction rates, cross-sections, and other parameters for key chemical processes, forming the backbone of astrochemical modeling efforts. They enable simulations of the chemical evolution of molecular clouds, protostellar environments, and planetary atmospheres, allowing scientists to test hypotheses and validate observational data. This review provides a comprehensive overview of gas-phase reaction types, theoretical methodologies, and practical applications of molecular reaction dynamics in astrochemistry. It highlights the importance of integrating theoretical and experimental approaches to build a more complete understanding of space chemistry. By emphasizing the interplay between reaction kinetics and astrophysical phenomena, this study underscores the significance of molecular reaction dynamics in addressing broader questions about the origin and evolution of the universe. In conclusion, the study of molecular reaction dynamics serves as a cornerstone for astrochemical research, linking fundamental chemical processes to large-scale cosmic phenomena. Its continued development will not only deepen our understanding of the universe but also provide practical insights into pressing issues on Earth, such as atmospheric chemistry and climate dynamics. Through such research, the field aims to bridge the microscopic world of molecular interactions with the macroscopic behavior of celestial systems, fostering a holistic understanding of the cosmos.

**astrochemistry, reaction kinetics, rate coefficient, potential energy surface, kinetic approaches**doi: [10.1360/CSB-2025-0426](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-0426)