科学通报
中国天文化学发展专题 进 展
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

包含氘化分子的天体化学反应网络

沙浩[1], 常强[1*], 宋子文[1], 陈龙飞[2], 卢杨[2]

1. 山东理工大学物理与光电工程学院, 淄博 255000
2. 之江实验室天文计算研究中心, 杭州 311100
* 联系人, E-mail: changqiang@sdut.edu.cn

2024-10-30 收稿, 2025-01-17 修回, 2025-01-21 接受, 2025-01-22 网络版发表
国家自然科学基金(12173023)资助

摘要 天体化学反应网络可用以研究星际分子的形成与演化机制, 通过化学反应网络来模拟计算不同星际环境中的分子的演化, 可以预测分子的丰度等关键信息. 氘化分子是星际介质中的重要物质组成. 氘化分子的发现为天体化学反应网络的发展提供了重要的观测数据和理论基础. 近年来, 随着天体化学研究的不断深入以及越来越多的氘化分子被观测到, 含有氘化分子的化学反应网络也得到了进一步的补充, 为探究氘化分子在不同星际环境中的形成和演化提供了条件. 本文整理总结出了一个含有氘化分子的化学反应网络, 并且给出了各类化学反应速率系数的计算公式. 新的含有氘化分子的化学反应网络为研究分子在尘埃表面的化学过程提供了一定的基础. 在典型的冷分子云物理条件下, 我们对含有氘化分子的化学反应网络进行了模拟, 初步的模拟结果表明新的含有氘化分子的化学反应网络可以用于后续的含氘分子的建模研究.

关键词 天体化学, 氘化分子, 化学反应网络, 反应速率系数

在星际介质中, 氘的存在和分布为我们提供了关于宇宙的早期条件和恒星形成过程的重要线索. 随着观测技术的进步以及理论模型的发展, 对氘化分子的研究取得了显著的进展. 天文学家们利用射电望远镜和红外望远镜等先进设备, 观测到越来越多的氘化分子. 1977年, Guelin等人[1]在暗云中探测到DCO^+; 2015年, Huang等人[2]在原行星盘中探测到N_2D^+. 到目前为止, 已经有超过25种氘化分子被探测到[3], 为进一步研究星际介质中的氘化分子的化学成分以及化学演化提供了重要的观测数据. 氘化分子可以作为星际介质的分子示踪剂, 它随时间或者空间等的化学演化特征为研究分子云或者恒星形成区中的物理化学过程起到了重要的作用. 在分子云的环境中, 氘的主要来源是HD, 不同的分子、离子与HD进行反应, 将氘进行转移[3], 氘化后的分子通过与其他分子的反应形成更复杂的氘化分子. 这些反应过程使得星际空间中的氘化分子逐渐丰富, 在探索宇宙生命起源以及物质演化中起到了重要的作用.

天体化学模型的发展也为我们理解氘化分子的形成和演化提供了有力的支持. 氘化分子的形成通常与低温、高密度的星际环境有关[4]. 在这样的环境中, 分子之间的碰撞和化学反应更为频繁, 有利于其他分子完成加氘反应, 相关的反应会在化学反应网络中得到具体的体现. 化学反应网络作为天体化学模型中一个重要的基础, 为我们提供了深入了解化学反应所需的详细信息. 一个完整的化学反应网络, 应该包含气相和尘埃表面的化学反应. 在OSU数据库(俄亥俄州立大学, http://www.physics.ohio-state.edu/~eric/research.html)、UDfA数据库(英国贝尔法斯特女王大学, http://www.udfa.net)[5~9]以及KIDA数据库(波尔多大学天体物理实

引用格式: 沙浩, 常强, 宋子文, 等. 包含氘化分子的天体化学反应网络. 科学通报
Sha H, Chang Q, Song Z, et al. Astrochemical reaction network including deuterated molecules (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/TB-2024-1152

© 2025《中国科学》杂志社

验室，http://kida.astrochem-tools.org)[10,11]中，我们可以找到所需要的化学反应网络．化学反应网络中详细列出了各种反应所包含的反应物、生成物、温度范围以及计算各个反应速率所需要的参数等信息．

KIDA数据库中提供了包含氘化分子的气相化学反应网络，但是目前没有尘埃表面的化学反应网络．为了更全面地模拟和理解化学过程，我们在KIDA数据库提供的含有氘化分子的气相反应网络(deuspin.kida.uva.2016)基础上，进一步添加了尘埃表面的各类反应．新的化学反应网络中共有1352个物种，53589个化学反应，其中尘埃物种有390个，尘埃反应有4894个．这些反应涵盖了尘埃表面上的吸附、解吸、合成以及分解等过程，有助于我们更深入地了解分子在尘埃表面的行为以及它们之间的相互作用．

1 反应类型

在化学反应网络中，按照反应所发生的物理环境不同，我们将反应分为气相中的反应、尘埃表面上的反应和气相与尘埃表面分子的交换过程三大类，氘化分子通过不同反应的发生完成对其他分子进行氘化．为了更好地理解和研究这些反应，我们在此基础上按照各个反应的性质和特点对反应进行了更细致的分类，并对不同类型的反应进行了编号．我们的反应网络中记录了每一个反应所包含的反应物、生成物、反应参数(α、β、γ)、反应类型、温度范围(在该范围内速率系数是有效的，当没有温度限制时，使用默认值(−9999, 9999))、计算速率系数所需要的公式类型、反应编号．表1中列出了反应网络中部分反应．在这个表中，每类化学反应给出一个或者两个例子．反应参数α、β、γ用于计算每个反应的速率系数，反应网络中的反应均按照表1的格式进行排列．表1中所提到的GRAIN$^-$和GRAIN0分别表示尘埃的两种形式：带一个负电荷的尘埃和不带电的尘埃；J表示该物种为尘埃上的物种；oH_2和pH_2中o和p表示氢气不同的自旋态．

我们在反应网络中将质子化分子的核自旋状态也考虑在内，其中H_2的两个质子的排列有两种不同的自旋态．H_2不同自旋态的比例(即正对位比)对于氘分馏也起到了重要的作用[12]．接下来，对表1中各类反应进行详细的介绍．

1.1 气相中的反应

大部分星际分子的化学反应发生在气相．化学反

表 1 反应网络中部分反应举例[a)]

Table 1 Examples of reactions in the reaction network

反应物1	反应物2	生成物1	生成物2	生成物3	生成物4	α	β	γ	反应类型	温度范围(K)	公式类型
HD	CR	H	D			1.5	0	0	1	−9999, 9999	1
HDO	CRP	D	OH			4.85(+2)	0	0	2	−9999, 9999	1
HDCO	Photon	H	D	CO		7.0(−10)	0	1.6	3	−9999, 9999	2
C_4D	He^+	C	He	D	C_3^+	4.6(−1)	3.26(−9)	1.13	4	10, 94	4
DCO^+	GRAIN$^-$	D	CO	GRAIN0		3.1(−5)	5.0(−1)	0	−1	−9999, 9999	−1
JH	JD	JHD				3.25(+2)	3.25(+2)	1	14	−9999, 9999	14
JO		O				8.0(+2)	0	1	15	−9999, 9999	15
JCD		JC	JD			7.3(+2)	0	0	17	−9999, 9999	1
OD		JOD				1.8(+1)	0	1	99	−9999, 9999	99
DCN	CO^+	CO	DCN^+			3.4(−10)	0	0	5	10, 300	3
CH	HD	CH_2D	Photon			3.25(−17)	−6.0(−1)	0	6	10, 300	3
D	C^-	CD	e^-			5.0(−10)	0	0	7	10, 300	3
OH^+	e^-	H	O			6.3(−9)	−4.8(−1)	0	8	10, 300	3
JD		D				6.5(+2)	0	1	16	−9999, 9999	16
JHDO		JOH	JD			1.64(−10)	0	1.63	19	−9999, 9999	2
JOD		OD				1.0(−3)	0	1.0(−3)	66	−9999, 9999	66
pH_2	oD_2H^+	D	D	pH_3^+		3.0(−12)	5.0(−1)	5.2(+4)	4	10, 800	3

a) $a(b)$表示$a \times 10^b$．温度范围(K)“−9999, 9999”表示该反应没有温度限制

应网络中的第1~8类反应发生在气相. 第1类反应为气相分子与宇宙射线粒子的直接碰撞而导致的解离或电离反应. 其中, 宇宙射线粒子在反应网络中用CR表示[10], 解离反应是一个气相分子被宇宙射线粒子分解成两个分子或原子, 而电离反应是气相分子被宇宙射线粒子分解为一个电子和一个阳离子或者一个阳离子、一个原子和一个电子, 或者一个阳离子和一个阴离子. 第2类反应为宇宙射线诱导的H_2激发后发射出的紫外光子与气相分子发生解离或电离的反应. 其中, 由H_2激发后发射出的紫外光子在反应网中用CRP表示, 部分解离反应的生成物有两个分子或原子, 甚至会产生3个分子或原子; 电离反应会生成一个阳离子和一个电子, 其中有少部分电离反应会生成一个原子、一个阳离子和一个电子, 极少数的电离反应会生成一个阳离子和一个阴离子. 第3类反应为标准星际紫外场的紫外光子与中性分子所发生的解离或电离反应. 在反应网中用Photon来表示标准星际紫外场的紫外光子, 解离反应在第三类反应中占大部分, 由一个中性分子被Photon解离生成两个分子或原子, 电离反应则会生成离子和电子.

上述的反应类型中氘化分子被宇宙射线粒子、紫外光子撞击, 发生解离或电离, 从而产生氘原子或者氘化的离子. 产生的氘原子与氘化的分子和离子会参与气相中的两体反应, 与其他分子反应完成氘原子的转移, 进而影响气相中其他分子的氘化. 解离或电离产生的氘原子以及氘化分子也会沉降到尘埃表面, 通过尘埃表面上的相关反应影响其他分子的氘化.

第4类反应为气相中的两体反应, 包含由两个中性分子反应生成两个新的中性分子、离子与中性分子反应生成一个新的离子和一个新的中性分子、阴离子与阳离子反应生成两个或三个中性分子的反应, 此类反应为气相反应中最基础的反应. 第5类反应为电荷交换反应, 为一个阳离子与一个中性分子反应, 生成另一个中性分子和一个阳离子, 即将中性分子中的电子转移到阳离子中, 使得阳离子变成中性分子, 而反应物中的中性分子变成阳离子. 也存在阳离子与阴离子反应, 生成所对应的两个中性分子的反应. 第6类反应为通过释放光子达到稳定的两种物质(中性分子或离子)的结合反应, 也称为辐射耦合反应, 两个中性分子反应生成一个中性分子和一个光子, 或者由一个阳离子和一个中性分子反应生成一个阳离子和一个光子. 第7类反应为联合电子脱离反应, 即一个中性分子与阴离子反应, 生成一个新的中性分子, 并释放出额外的电子. 第8类反应为阳离子与电子复合, 导致分子解离, 也包含阳离子与电子重组后发射出一个光子的反应, 或者电子附着反应, 即一个电子附着在一个中性分子上, 形成一个阴离子, 同时释放出一个光子.

第4类反应至第8类反应可以归类到两体反应中, 而气相中的两体反应是最基础的气相反应, 也是各种分子完成氘化的基础. 气相中的氘化主要是由氘化的H_3^+ (H_2D^+、HD_2^+、D_3^+)与其他分子反应, 将氘核转移到其他分子中, 从而形成氘化离子, 如N_2D^+、DCO^+ [13,14]. 在低温的情况下, 涉及H_2D^+的氘化反应最为重要[15], NH_4^+与NH_3D^+会与气相中的氘化离子反应生成NH_2D与NH_3, 促进NH_3的氘化[16,17], 而氘化分子与CH_2D^+等氘化碳氢化合物的反应会在较高的温度下推动氘分馏. H_3^+的氘化主要由H_3^+与HD(或D_2)反应生成[13,15,18,19]. 除此之外, CH_3^+与$C_2H_2^+$也会与HD碰撞发生反应将氘转移, CH_3^+会在与HD的碰撞中表现出快速的氘化, 反映出大部分物质的氘化在很大程度上取决于气相中H、D、H_2、HD和D_2以及它们的自旋异构体的丰度[3,15]. 气相中D原子的丰度主要取决于H_3^+的氘化程度, 而D原子的生成主要通过反应链$H_2D^+ \xrightarrow{CO} DCO^+ \xrightarrow{e^-} D$[20]. 在第8类反应中, 氘化分子的解离重组会使D/H原子比值增高, 解离产生的分子发生沉降反应后会促进尘埃表面的分子发生氘化, 而当离子和电子的相对丰度下降时, 通过解离重组反应生成的H和D的丰度也会有所下降.

1.2 气相与尘埃之间的交换反应

第-1类反应: 尘埃与离子、电子的两体反应. 电子被吸附在不带电的尘埃上, 使尘埃带负电, 例如$GRAIN0 + e^- \rightarrow GRAIN^-$. 同时, 也存在电子吸附在不带电的尘埃上时会产生光子的情况, 例如$GRAIN0 + e^- \rightarrow GRAIN^- + Photon$. 带负电的尘埃与阳离子发生反应, 生成1~3个分子或原子以及不带电的尘埃, 例如$GRAIN^- + D^+ \rightarrow GRAIN0 + D$. 第15类反应: 热解吸反应. 该类反应涉及尘埃表面上分子的热运动以及吸附态的转变, 当尘埃受到高温热源照射或其他加热作用时, 尘埃表面上的分子或原子会被激发, 经过热运动解吸到气相中. 第16类反应: 宇宙线诱导的解吸反应. 宇宙线与尘埃表面上的分子或原子相互作用, 引起随机的加热作用, 导致吸附在尘埃表面的分子或原子被解吸到气相中. 第66类反应: 宇宙线轰击尘埃表面

时产生的二次UV光子引起的光解吸反应. 二次UV光子将尘埃表面的分子或原子解吸到气相中. 第67类反应: 外部标准星际紫外场中的UV光子引起的光解吸反应. UV光子将尘埃表面的分子或原子解吸到气相中.

解吸反应中宇宙线直接诱导的解吸反应相对于其他三种解吸反应的效率更高. 解吸反应对于大多数分子的氘化率并不会产生影响, 但是当某一种分子在气相中的主要来源受其在尘埃表面上的生成量的影响时, 解吸反应对该类分子的氘化率会产生较大的影响.

第99类反应: 沉降反应, 即气相中的分子或原子沉降到尘埃上. 此类反应只有气相中的中性分子参加反应, 气相中的离子和电子不参与沉降反应. 气相中的氘原子以及其他氘化分子沉降到尘埃表面时, 会对尘埃表面上的氘化率产生一定的影响. 特别是CO和N_2的沉降, 会间接地导致尘埃表面上NHD_2、D_2CO等分子的形成[18]. 当H_2的数密度达到一定的值, CO分子会开始大量地沉降到尘埃上, 从而会大大降低气相中CO的丰度, CO对于H_3^+和H_2D^+的消耗会降低, 间接地促进其他分子的氘分馏[18,21].

1.3 尘埃表面上的反应

星际分子可以在尘埃表面扩散. 当这些星际尘埃表面分子相遇时, 它们可以发生化学反应. 这些发生在尘埃表面的化学反应被标记为第14、17~20类化学反应.

第14类反应: 尘埃上的两体反应, 是尘埃表面化学反应网络中最基础的反应. 尘埃表面上的两体反应由两个分子或原子反应生成1~4个分子或原子. 在尘埃表面上的两体反应中有3种反应机制, 分别是Langmuir-Hinshelwood机制、Eley-Rideal机制以及hot atom机制[22], 而本文中反应网络内只考虑Langmuir-Hinshelwood机制, 即分子或原子是通过在尘埃表面上扩散而到达同一个吸附位点进行反应. 尘埃表面上最主要的三种氘载体为HDO、NH_2D和CH_3D, 而尘埃表面上HDO主要由H和D与O反应生成OH和OD, OH和OD会再进一步与H和D反应生成H_2O与HDO[23~25]. 但是, 该过程几乎完全抑制了H和D反应生成HD. OH和OD在与尘埃表面上的分子反应生成H_2O与HDO的过程中会释放出部分H, 这些H会与HDS、HDCO等分子反应生成HD, HD会解吸到气相中, 进而增加气相中的HD丰度[25]. 氨及其氘化分子在尘埃表面上可以通过H和D与N原子进行加氢反应或加氘反应生成[16]. 而H_3^+并不能在尘埃表面有效地生成.

第17类反应和第18类反应: 尘埃表面上的宇宙线解离反应. 当宇宙线撞击尘埃颗粒时, 与尘埃表面上的分子相互作用, 使得尘埃表面上的分子分解生成2~4个分子或原子. 第18类反应中所产生的电子将直接与尘埃结合使尘埃带负电荷, 反应所产生的阳离子会受到这种负电荷的影响而被破坏, 导致在尘埃表面上生成分子或原子. 因此, 第17类反应和第18类反应视为解离反应.

第19类反应和第20类反应: 尘埃上的分子在标准星际紫外场的紫外光子的作用下发生光致解离反应, 生成2~4个分子或原子. 由于第20类反应所产生的电子与尘埃结合使尘埃带负电荷, 反应所产生的阳离子在此负电荷的影响下被破坏, 生成尘埃表面上的分子或原子. 因此, 将第19类反应和第20类反应都看作解离反应.

尘埃表面上的解离或电离反应会使部分氘化分子解离或电离形成D、HD、OD等分子, 解离(或电离)形成的氘化分子有一部分会通过解吸的方式进入气相, 使D/H原子比值增大, 为其他分子的氘化提供了条件.

2 反应速率系数的计算

不同的反应类型在计算反应速率系数时所用到的公式是不同的, 在反应网络中对各个反应所用到的公式进行了定义. 目前天体化学模型的计算方法中最常用的是速率方程法以及蒙特卡罗法, 它们对于只有一个反应物参加的反应的速率系数计算公式是相同的, 而蒙特卡罗法在计算有两个反应物参加反应的反应速率系数时, 要在速率方程法计算速率系数的公式的基础上除以在均匀分布的条件下一个尘埃周围的气体所占据的体积. 将速率方程法中所用到的反应速率系数设为k, 蒙特卡罗法中用到的反应速率系数设为K, 在有两个反应物参加的反应中, $K = k / V$, 其中V为均匀分布的条件下一个尘埃周围的气体所占据的体积[26]:

$$V = \frac{N}{n_{\mathrm{H}}}, \tag{1}$$

其中, n_{H}表示氢核数密度, 单位为cm^{-3}; N为单位体积内一个尘埃所对应的氢核的个数, 可以通过气体与尘埃的质量比计算得到, 其取值一般为10^{12}.

2.1 尘埃与离子、电子的反应

此类反应的公式编号为–1. 速率方程法中反应速

率系数为[27]

$$k = \alpha\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta}. \tag{2}$$

蒙特卡罗法中反应速率系数为

$$K = \alpha\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta}\frac{1}{V}, \tag{3}$$

其中, α、β已经在反应网中给出, T为气体温度, V为均匀分布的条件下一个尘埃周围的气体所占据的体积.

2.2 宇宙线的解离和电离反应

此类反应的公式编号为1. 速率方程法与蒙特卡罗法所用到的公式也是相同的, 即$K = k$, 反应速率系数为

$$k = \alpha\zeta_{\mathrm{CR}}, \tag{4}$$

$$K = \alpha\zeta_{\mathrm{CR}}, \tag{5}$$

其中, α由反应网给出, ζ_{CR}为宇宙线电离率, 通常取$\zeta_{\mathrm{CR}} = 1.3 \times 10^{-17}\,\mathrm{s}^{-1}$[10,27]. 该公式同样适用于宇宙线诱导产生二次光子引起的解离和电离反应以及尘埃表面的宇宙线诱导的解离和电离反应.

2.3 标准星际紫外场的紫外光子引起的光电离和光解离反应

此类反应的公式编号为2. 速率方程法和蒙特卡罗法所用到的公式也是相同的, 反应速率系数为

$$k = \alpha\mathrm{e}^{-\gamma A_{\mathrm{V}}}\chi, \tag{6}$$

$$K = \alpha\mathrm{e}^{-\gamma A_{\mathrm{V}}}\chi, \tag{7}$$

其中, α、γ在反应网中已经给出, A_{V}为消光系数, χ为未衰减的FUV光子通量[27,28]. 该公式同样适用于尘埃表面的紫外光子引起的光致电离和光致解离反应.

2.4 气相中的两体反应

两体反应的反应速率系数的计算主要是通过标准的阿伦尼乌斯公式(Arrhenius)进行计算, 公式编号为3. 速率方程法中用到的反应速率系数为

$$k = \alpha\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta}\mathrm{e}^{-\frac{\gamma}{T}}. \tag{8}$$

蒙特卡罗法中用到的反应速率系数为

$$K = \alpha\left(\frac{T}{300}\right)^{\beta}\mathrm{e}^{-\frac{\gamma}{T}}\frac{1}{V}, \tag{9}$$

其中, α为300 K温度下的反应速率, β为速率与温度依赖关系的系数, 反应在不同温度下的速率变化与β有关[10], γ为反应势垒, 即活化能, T为气相温度, V为均匀分布的条件下一个尘埃周围的气体所占据的体积.

2.5 离子-极性分子反应

Wakelam等人[10,29]提出了离子与具有偶极矩的中性分子之间未测量反应的速率系数的两个公式, 编号为4、5, 一个适用于较低温度, 另一个适用于较高温度, 温度范围由无单位参数ω决定:

$$\omega = \frac{\mu_{\mathrm{D}}}{\sqrt{2\alpha k_{\mathrm{B}}T}}, \tag{10}$$

其中, μ_{D}表示偶极矩, α为标量极化率, T为温度, k_{B}为玻尔兹曼常数, 温度范围是由使参数$\omega = 2$的温度划分的. 速率方程法中所用到的反应速率系数为

$$k = \alpha\beta\left[0.62 + 0.4767\gamma\left(\frac{300}{T}\right)^{1/2}\right], \tag{11}$$

$$k = \alpha\beta\left[1 + 0.0967\gamma\left(\frac{300}{T}\right)^{1/2} + \frac{\gamma^2}{10.526}\frac{300}{T}\right]. \tag{12}$$

蒙特卡罗法中所用到的反应速率系数为

$$K = \alpha\beta\left[0.62 + 0.4767\gamma\left(\frac{300}{T}\right)^{1/2}\right]\frac{1}{V}, \tag{13}$$

$$K = \alpha\beta\left[1 + 0.0967\gamma\left(\frac{300}{T}\right)^{1/2} + \frac{\gamma^2}{10.526}\frac{300}{T}\right]\frac{1}{V}, \tag{14}$$

其中, α、β、γ在反应网中已经给出, α为反应的支化率, β为朗格文速率系数, γ为300 K时ω的值, T为气相温度.

2.6 部分电子与阳离子的重组解离反应

Pagani等人[30]在2009年发表的工作中对H_3^+不同的自旋态以及H_3^+的氘化分子的解离重组率进行了详细说明, 我们也将该部分反应所用到的解离重组率添加到反应网中. 公式编号为9, 反应速率系数为

$$k = \alpha. \tag{15}$$

蒙特卡罗法中用到的反应速率系数为

$$K = \frac{\alpha}{V}, \tag{16}$$

其中, α为解离重组率.

2.7 气相分子的沉降反应

沉降反应的公式编号为99. 速率方程法中所用到

的反应速率系数为

$$k_{acc} = \sigma < v_i > n_d. \tag{17}$$

蒙特卡罗法中所用到的反应速率系数为

$$K_{acc} = \sigma < v_i > n_d, \tag{18}$$

其中, σ为半径为r的尘埃颗粒的横截面积:

$$\sigma = \pi r^2. \tag{19}$$

$< v_i >$为某物种i的热运动速率:

$$< v_i >= \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m_p \mu_i}}, \tag{20}$$

n_d为尘埃的数密度:

$$n_d = \frac{n_H}{10^{12}} = \frac{1}{V}, \tag{21}$$

k_b为玻尔兹曼常数, m_p为质子质量, μ_i为物种i的约化分子质量, T是气相温度, V是均匀分布的条件下一个尘埃周围的气体所占据的体积.

2.8 尘埃表面的两体反应

该类反应的反应速率系数的计算公式编号为14. 速率方程法中反应速率系数为

$$k = P\frac{k_{diff}(i) + k_{diff}(j)}{Sn_d}. \tag{22}$$

蒙特卡罗法中反应速率系数为

$$K = P\frac{k_{diff}(i) + k_{diff}(j)}{Sn_d}\frac{1}{V}, \tag{23}$$

其中, n_d为尘埃的数密度, $n_d = \frac{1}{V}$, 则

$$K = P\frac{k_{diff}(i) + k_{diff}(j)}{S}, \tag{24}$$

其中, P为反应发生的概率, 具体数值由反应网络的γ给出. 当反应为放热反应时, 反应没有反应势垒, 则P=1. 如果反应物为相同的物种, P=1/2. 对于具有活化能的反应, P需要根据具体情况进行计算[31]:

$$P = \alpha_{br} e^{-2\left(\frac{2\pi b}{h}\right)\left(2k_b \mu(i) m_p E_a\right)^{\frac{1}{2}}}, \tag{25}$$

其中, α_{br}为反应分支比, 由化学反应的路径来决定. 如果未明确表明分支比的数值, 则按照每一个反应分支占比相同的情况来进行计算. b为势垒宽度, h为普朗克常数, E_a为反应需要克服的反应势垒, 即反应的活化能, $\mu(i)$为约化分子质量. $k_{diff}(i)$为反应物i在尘埃表面的扩散速率系数, S为尘埃表面的吸附位点个数.

$$k_{diff} = v_i e^{-\frac{E_b(i)}{T_d}}, \tag{26}$$

其中, $E_b(i)$为物种i在尘埃表面的扩散能. 两个反应物扩散能的具体数值在反应网络中分别由α、β给出, 通常扩散能与解吸能的比值在0.3~0.77之间. T_d为尘埃温度, v_i为分子的特征振动频率, 几乎所有分子的特征振动频率都接近于10^{12} s^{-1}.

2.9 热解吸反应

热解吸反应的反应速率系数计算公式编号为15. 速率方程法中反应速率系数为

$$k_{des} = v_i e^{-\frac{E_d}{T_d}}. \tag{27}$$

蒙特卡罗法中反应速率系数为

$$K_{des} = v_i e^{-\frac{E_d}{T_d}}, \tag{28}$$

其中, v_i为分子的特征振动频率, 通常取值为10^{12} s^{-1}. E_d为解吸能, 反应网中α的值表示该类反应所对应物质的解吸能, T_d表示尘埃温度[32].

2.10 宇宙线诱导的解吸反应

Hasegawa在1993年的工作中对宇宙线解吸反应的研究表明, 当宇宙线轰击尘埃时, 会将尘埃加热到70 K[27,33], 从而引起尘埃上的分子发生解吸进入气相中. 公式编号为16, 速率方程法中反应速率系数为

$$k_{crd} = fk_{des}(70\ \text{K}). \tag{29}$$

蒙特卡罗法中反应速率系数为

$$K_{crd} = fk_{des}(70\ \text{K}), \tag{30}$$

其中, k_{des}(70 K)为分子在温度70 K时的热解吸速率, f为尘埃冷却时标与两次加热之间的时间间隔的比值, 通常取为3×10^{-19}[27].

2.11 紫外线解吸

我们在反应网中将紫外线对于尘埃表面活性层分子的解吸作用考虑在内, 即反应网中的第66、67类反应. 该类反应是一种重要的非热解吸过程, 公式编号为66. 反应速率系数的计算公式使用的是Chang等人[34]所使用的公式:

$$k_{pho} = \frac{0.001\pi a^2\left(G_0 F_0 e^{-\gamma A_V} + G_0' F_0\right)}{S}. \tag{31}$$

在蒙特卡罗模拟中可以直接使用该公式计算反应速率系数, 其中G_0为外部星际辐射场系数, $G_0 = 1$, G_0'为

宇宙线诱导产生UV光子的系数, $G_0' = 10^{-4}$, F_0为星际的标准辐射场强度, $F_0 = 10^8\ \mathrm{cm^{-2}\ s^{-1}}$, a为尘埃半径, γ为辐射指数因子, 在反应网中给出各个反应所需要的γ数值, A_V为消光系数, S为吸附位点个数.

3 讨论和总结

在冷分子云条件下, 随着HD、NH_2D、N_2D^+等氘化分子逐渐被观测到, 为理解星际分子的形成和演化提供了重要的观测数据, 也使得化学反应网络中关于氘化分子的相关反应得到了完善. 气相中H_3^+的氘化主要通过H_3^+与HD反应生成, 因此气相中HD的丰度是影响H_3^+氘化的主要因素, 形成的H_2D^+会进一步与其他分子发生反应, 将氘原子转移到其他分子中. 气相中的CO会消耗H_3^+与H_2D^+, CO的丰度也是影响气相中氘化的重要的因素. 尘埃表面上氘的主要载体为HDO、NH_2D和CH_3D[18]. 目前KIDA数据库中所公开的关于氘化分子的化学反应网络只有气相中的相关反应, 我们在此基础上将尘埃表面上的相关反应所需要的系数进行了计算, 将其添加至气相反应网络中, 并利用两相模型对新的氘化分子的化学反应网络进行了化学模拟. 新的化学反应网络能够很好地适用于温度在800 K以下的天体化学模拟.

我们选用Sipilä等人[18]在2016年所采用的初始元素丰度, 如表2所示, 物理参数采用值为$n_H = 2\times10^4\mathrm{cm^{-3}}$、$A_V = 10$ mag、$T_{gas} = T_{dust} = 10$ K、$E_b/E_d = 0.5$[13]. 图1中展示了部分气相物种以及尘埃表面上物种的丰度随时间变化的情况. 由于HD逐渐沉降到尘埃表面, 气相中的HD丰度降低, 在长时间尺度上各分子氘化程度降低[25]. N_2在气相中被消耗得很快, 导致N_2D^+在10^5年之前丰度很低. 在尘埃表面上大部分的D原子被捕获到HDO中, 当O原子沉降到尘埃表面时, 将会很难从尘埃表面发生解吸, 会形成大量的HDO[18]. 我们将两相模型的模拟结果与TMC-1观测到的D/H值[35]进行了比较, 使用“平均置信度”方法[36]定量地测量模拟结果与观测

表 2 物质初始丰度[a)]

Table 2 Initial abundance of material

物质	n_X/n_H
H_2	5.00(−1)
He	9.00(−2)
HD	1.60(−5)
O	2.56(−4)
C^+	1.20(−4)
N	7.60(−5)
S^+	8.00(−8)
Si^+	8.00(−9)
Na^+	2.00(−9)
Mg^+	7.00(−9)
Fe^+	3.00(−9)
P^+	2.00(−10)
Cl^+	1.00(−9)
$H_2(o/p)_{ini}$	1.00(−3)

a) $a(b)$表示$a\times10^b$

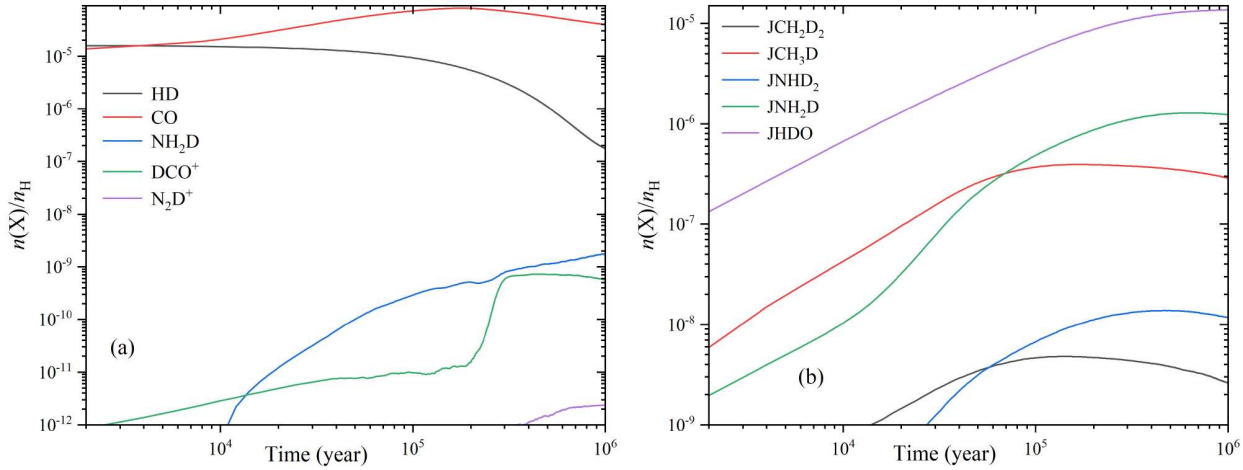

图 1 (网络版彩色)部分气相物种以及尘埃表面上物种的丰度随时间的变化. (a) 气相物种的丰度变化; (b) 尘埃表面物种的丰度变化

Figure 1 (Color online) Abundance of some gas-phase species and grain surface species over time. (a) The variation of species in the gas phase; (b) the variation of grain surface species

表 3　TMC-1观测D/H值与模型计算数据对比

Table 3　Comparison of observed D/H ratios of TMC-1 with the calculated data from our model

物种	TMC-1	两相模型
NH_2D/NH_3	2.00(−2)	2.76(−2)
DCO^+/HCO^+	2.00(−2)	1.99(−2)
N_2D^+/N_2H^+	8.00(−2)	4.65(−2)
Time[a)]		2.74(+5)

a) Time为最佳模拟取值时间

数据的一致性. 表3中展示了TMC-1实际观测数据与两相模型预测结果的对比情况. 从表3中可见, 我们的模拟结果与观测结果基本吻合.

氘化分子的天体化学模拟作为当前令人感兴趣的课题, 氘化分子的化学反应网络为后续利用天体化学模型进行天体化学模拟提供了理论基础.

参考文献

1 Guelin M, Langer W D, Snell R L, et al. Observations of DCO/plus/ - The electron abundance in dark clouds. Astrophys J, 1977, 217: L165–L168

2 Huang J, Öberg K I. Detection of N_2D^+ in a protoplanetary disk. Astrophys J, 2015, 809: L26

3 Schlemmer S, Asvany O, Hugo E, et al. Deuterium fractionation and ion-molecule reactions at low temperatures. IAU, 2005, 1: 125–134

4 Romero-Mirza C E, Öberg K I, Law C J, et al. Cold deuterium fractionation in the nearest planet-forming disk. Astrophys J, 2023, 943: 35

5 McElroy D, Walsh C, Markwick A J, et al. The UMIST database for astrochemistry 2012. Astron Astrophys, 2013, 550: A36

6 Millar T J, Williams D A. Rate coefficients in astrochemistry. In: Proceedings of a Conference Held at Umis, Manchester, UK September 21–24, 1987. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012

7 Le Teuff Y H, Millar T J, Markwick A J. The UMIST database for astrochemistry 1999. Astron Astrophys Suppl Ser, 2000, 146: 157–168

8 Millar T, Bennett A, Rawlings J, et al. Gas phase reactions and rate coefficients for use in astrochemistry - The UMIST ratefile. Astron Astrophys Suppl Ser, 1991, 87: 585–619

9 Woodall J, Agúndez M, Markwick-Kemper A J, et al. The UMIST database for astrochemistry 2006. Astron Astrophys, 2007, 466: 1197–1204

10 Wakelam V, Herbst E, Loison J C, et al. A kinetic database for astrochemistry (KIDA). Astrophys J Suppl Ser, 2012, 199: 21

11 Wakelam V, Loison J C, Herbst E, et al. The 2014 KIDA network for interstellar chemistry. Astrophys J Suppl Ser, 2015, 217: 20

12 Flower D R, Pineau des Forêts G, Walmsley C M. The importance of the ortho:para H_2 ratio for the deuteration of molecules during pre-protostellar collapse. Astron Astrophys, 2006, 449: 621–629

13 Majumdar L, Gratier P, Ruaud M, et al. Chemistry of TMC-1 with multiply deuterated species and spin chemistry of H_2, H_2^+, H_3^+ and their isotopologues. Mon Not R Astron Soc, 2016, 466: 4470–4479

14 Beuther H, Klessen R S, Dullemond C P, et al. Protostars and Planets VI. Tucson: University of Arizona Press, 2014

15 Millar T J, Roberts H, Markwick A J, et al. The role of H_2 D^+ in the deuteration of interstellar molecules. Philos Trans R Soc London Ser A-Math Phys Eng Sci, 2000, 358: 2535–2547

16 Harju J, Daniel F, Sipilä O, et al. Deuteration of ammonia in the starless core Ophiuchus/H-MM1. Astron Astrophys, 2017, 600: A61

17 Rodgers S D, Charnley S B. Gas-Phase Production of NHD_2 in L134N. Astrophys J, 2001, 553: 613–617

18 Sipilä O, Caselli P, Taquet V. Effect of multilayer ice chemistry on gas-phase deuteration in starless cores. Astron Astrophys, 2016, 591: A9

19 Sipilä O, Harju J, Caselli P. Species-to-species rate coefficients for the $H_3^+ + H_2$ reacting system. Astron Astrophys, 2017, 607: A26

20 Roberts H, Millar T. Modelling of deuterium chemistry and its application to molecular clouds. Astron Astrophys, 2000, 361: 388–398

21 Caselli P, Sipilä O, Harju J. Deuterated forms of H_3^+ and their importance in astrochemistry. Phil Trans R Soc A, 2019, 377: 20180401

22 Cuppen H M, Karssemeijer L J, Lamberts T. The kinetic Monte Carlo method as a way to solve the master equation for interstellar grain chemistry. Chem Rev, 2013, 113: 8840–8871

23 Arasa C, Koning J, Kroes G J, et al. Photodesorption of H_2O, HDO, and D_2O ice and its impact on fractionation. Astron Astrophys, 2015, 575: A121

24 Taquet V, Peters P S, Kahane C, et al. Water ice deuteration: A tracer of the chemical history of protostars. Astron Astrophys, 2013, 550: A127

25 Sipilä O, Caselli P, Harju J. HD depletion in starless cores. Astron Astrophys, 2013, 554: A92

26 Vasyunin A I, Semenov D A, Wiebe D S, et al. A unified Monte Carlo treatment of gas-grain chemistry for large reaction networks. I. Testing validity of rate equations in molecular clouds. Astrophys J, 2009, 691: 1459–1469

27 Semenov D, Hersant F, Wakelam V, et al. Chemistry in disks. Astron Astrophys, 2010, 522: A42
28 Draine B T. Photoelectric heating of interstellar gas. Astrophys J Suppl Ser, 1978, 36: 595–619
29 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
30 Pagani L, Vastel C, Hugo E, et al. Chemical modeling of L183 (L134N): an estimate of the ortho/para H${_2}$ ratio. Astron Astrophys, 2009, 494: 623–636
31 Cuppen H M, Walsh C, Lamberts T, et al. Grain surface models and data for astrochemistry. Space Sci Rev, 2017, 212: 1–58
32 He J, Acharyya K, Vidali G. Binding energy of molecules on water ice: laboratory measurements and modeling. Astrophys J, 2016, 825: 89
33 Hasegawa T I, Herbst E. New gas–grain chemical models of quiescent dense interstellar clouds: The effects of H_2 tunnelling reactions and cosmic ray induced desorption. Mon Not R Astron Soc, 1993, 261: 83–102
34 Lu Y, Chang Q, Aikawa Y. The chemical evolution from prestellar to protostellar cores: a new multiphase model with bulk diffusion and photon penetration. Astrophys J, 2018, 869: 165
35 Tiné S, Roueff E, Falgarone E, et al. Deuterium fractionation in dense ammonia cores. Astron Astrophys, 2000, 356: 1039–1049
36 Garrod R T, Wakelam V, Herbst E. Non-thermal desorption from interstellar dust grains via exothermic surface reactions. Astron Astrophys, 2007, 467: 1103–1115

Summary for “包含氘化分子的天体化学反应网络”

Astrochemical reaction network including deuterated molecules

Hao Sha[1], Qiang Chang[1*], Ziwen Song[1], Longfei Chen[2] & Yang Lu[2]

[1] *School of Physics and Optoeletronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China*
[2] *Research Center for Astronomical Computing, Zhejiang Lab, Hangzhou 311100, China*
* Corresponding author, E-mail: changqiang@sdut.edu.cn

Astrochemical reaction networks are one of the tools to study the synthesis and evolution of interstellar molecules. By simulating astrochemical reaction networks under physical conditions that pertain to specific astronomical sources, the abundance of interstellar molecules and their temporal evolution can be predicted. This helps to understand the fundamental laws of interstellar molecular evolution. Deuterated molecules are an important component of the interstellar medium. The detection and study of deuterated molecules provide critical observational evidence and theoretical constraints for the development of astrochemical reaction networks.

In recent years, as astrochemical research advanced, an increasing number of deuterated molecules have been discovered in interstellar space, sparking greater interest in the formation and evolution of these molecules in the universe. These discoveries have driven further development of the chemical reaction networks involving deuterated molecules, enabling a better understanding of the synthesis, transformation, and evolution of deuterated molecules in various interstellar environments. The formation of deuterated molecules is closely linked to low-temperature and high-density physical conditions. In such environments, the frequency of molecular collisions increases, and chemical reactions occur more frequently and efficiently, providing the necessary impetus for deuteration reactions. The realization of deuteration is a complex process, involving multiple reaction pathways, including the incorporation and substitution of deuterium atoms. Deuteration reactions are not limited to gas-phase reactions; they also include surface reactions on dust grains. On the surfaces of interstellar dust, molecular processes such as molecular adsorption, synthesis, and desorption significantly influence the efficiency of deuteration reactions. To better understand the formation mechanisms of deuterated molecules in different interstellar environments, astrochemical reaction networks must fully account for these complex reaction processes.

The KIDA database, one of the most widely used gas-phase chemical reaction networks, already includes a significant number of reactions involving deuterated molecules. The chemical reaction networks for deuterated molecules in this database mainly focus on gas-phase reactions, so they lack a comprehensive description of surface reactions on dust grains. Dust grains play an important role in the interstellar medium, acting not only as catalysts for molecular reactions but also as sites where processes such as adsorption, desorption, and surface chemical reactions can take place. Surface reactions on dust are crucial for the synthesis of deuterated molecules, making it essential to improve the reaction networks in this area. To address this gap, we have extended the KIDA gas-phase deuteration reaction network by incorporating key surface reactions that occur on dust grains. These reactions mainly include molecular adsorption, desorption, synthesis, and decomposition on the surfaces of dust particles. The updated reaction network allows for a more comprehensive simulation of the evolution of deuterated molecules in various interstellar environments, providing a more accurate and complete theoretical foundation for future astrochemical simulations.

Under the classical physical conditions of cold molecular clouds, we used this extended network to simulate the synthesis of deuterated molecules. Preliminary simulation results indicate that the newly expanded chemical reaction network involving deuterated molecules can be used for subsequent modeling studies of deuterated species.

astrochemistry, deuterated molecules, chemical reaction network, reaction rate coefficients

doi: 10.1360/TB-2024-1152