arXiv:2304.05272v1 [physics.chem-ph] 11 Apr 2023

物理化学中的三体复合

M. Mirahmadi[a] 和 J. P´erez-R´ıos[b, c]

[a]马克斯·普朗克学会弗里茨·哈伯研究所，Faradayweg 4-6，D-14195 柏林[b] 石溪大学物理与天文学系，石溪，纽约州 11794，美国[c]石溪大学高级计算科学研究所，石溪，纽约州 11794，美国

文章历史
编于 2023 年 4 月 12 日

摘要

三体复合，又称三元缔合，是一种三分子反应，其中三个粒子发生碰撞，形成由其中两个粒子构成的束缚态，而第三个粒子则自由逃逸。三体复合反应在许多与物理学和化学相关的体系中发挥着重要作用。尤其是，它们与低温和超低温化学、量子气体、天体化学、大气物理学、物理化学及等离子体物理学密切相关。因此，过去50年来，三体复合一直受到广泛研究，不过研究主要立足于实验角度。事实上，尽管已有实验信息，要建立三体复合的一般理论仍然困难重重。为改变这一局面，我们团队最近提出了一种直接方法：在超球坐标中进行经典轨迹计算，以研究三体复合，并由此首次从第一性原理解释了离子-原子-原子和原子-原子-原子三体复合过程。本综述旨在总结我们对三体复合反应的研究成果，并指出该领域尚待解决的挑战。

关键词
三体复合；三元缔合；三分子反应；低温化学；范德瓦耳斯分子；等离子体物理学；臭氧形成；

目录

PAGE

1. 引言 2

2. 直接三体复合 4 2.1.采用超球坐标的经典轨迹方法 4 2.2.超球坐标 5 2.3.六维散射 6 2.4.计算细节 7 2.5.超角动量 9**3. 三体复合反应的阈值定律** 10**4. 少体过程中的普适性：超径向分布** 12**5. 原子-原子-原子三体复合反应** 12**6. 离子-原子-原子三体复合反应** 15 6.1.低温化学 15

联系 J. P´erez-R´ıos。电子邮箱：jesus.perezrios@stonybrook.edu

6.2.超热化学18 6.3.等离子体物理学 19**7.包含内自由度的三体复合**217.1.分子-原子-原子三体复合21 7.1.1.臭氧形成217.1.2. 带电-中性-中性体系237.2.分子-分子-原子三体复合 24 7.3.分子-分子-分子三体复合 27**8. 展望与未来挑战** 28

1. 引言

三体复合或三元缔合是一种三分子反应，其中三个粒子发生碰撞，形成其中两个粒子之间的束缚态，而第三个粒子则保持自由。尽管三体复合过程比二体碰撞更少发生，但它与物理学和化学的许多领域密切相关，如图 1 所示。例如，在冷与超冷系统中，三体复合会影响量子气体的稳定性 [1–8],，控制离子在冷致密介质中的演化 [9–13], ，对缓冲气体中的阴离子至关重要 [14–16],，或解释缓冲气体池中范德瓦耳斯分子的形成 [17–25]。在大气物理学中，三体复合是臭氧形成的初级反应，即 $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$，其中 M=Ar、$N_2$ 或 O_2 [26–31]。在天体物理学中，氢复合反应 $H + H + H \rightarrow H_2 + H$ 对解释原行星区域中的恒星形成至关重要 [32–35]。类似地，在等离子体物理学中，三体复合可能影响偏滤器脱靶物理 [36–38]。

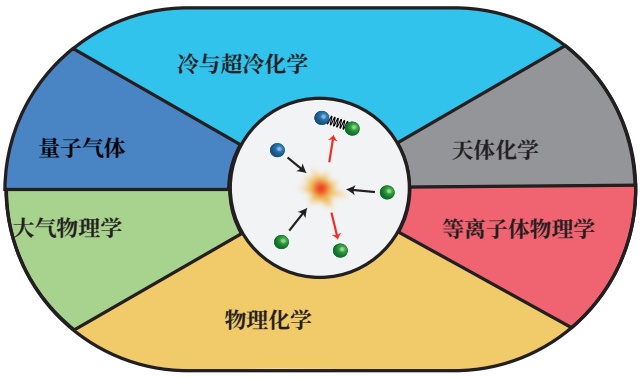


图 1。T 物理学中的三体复合反应及 化学。

在理论方面，三体复合通常遵循林德曼-欣谢尔伍德机制进行处理，此处将其称为间接方法，并示意于图 2 中。在这一理论框架下，两个物体碰撞形成中间复合物，随后第三个物体参与进来，使该复合物稳定下来，最终形成新的束缚态。例如，在原子三体复合的情况下，即 $A + A + A \rightarrow A_2 + A$，该机制被称为 Roberts-Bernstein-Curtiss 机制 [39, 40], 三体复合可能通过

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} \underset{\mathrm{k_{diss}}}{\overset{\mathrm{k_2}}{\rightleftharpoons}} {\mathrm{A_2}}^* \tag{1}$$

$${\mathrm{A_2}}^* + \mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k_{stab}}} \mathrm{A_2} + \mathrm{A}, \tag{2}$$

其中， k_2 表示 A_2^* 复合物的生成速率， k_{diss} 表示其解离速率， k_{stab} 表示因与第三体碰撞而产生的稳定化速率。假设复合物的生成达到稳态，则可得三体复合速率为

$$k_3 = \frac{k_2 k_{\mathrm{stab}}}{k_{\mathrm{diss}} + k_{\mathrm{stab}}[\mathrm{A}]}, \tag{3}$$

其中， [A]是粒子 A的数密度。因此，中间复合物的性质和原子数密度决定了反应的结果。基于这一假设，运用微观可逆性原理明确发展出了不同的理论方法，从而形成了统计相空间理论和状态特异性相空间理论 [41–50]。这些理论具有相似的理论框架，但中间复合物可用状态的数量和性质不同。因此，有可能对特定反应形成具体理解。然而，能够解释每一种三体复合反应的一般理论仍然缺失。

另一方面，处理三分子反应的另一种方法是直接方法，该方法在形式上等同于间接方法 [51]。也就是说，如图2所示，在不引入中间复合物形成的情况下计算反应速率，

$$\mathrm{A} + \mathrm{A} + \mathrm{A} \xrightarrow{\mathrm{k_3}} \mathrm{A_2} + \mathrm{A}. \tag{4}$$

在这种情况下，三体复合速率仅取决于基础势能面、原子的质量和温度。通过采用绝热超球方法求解三体薛定谔方程、 [52, 53], Fadeev方程，或使用有效场论 [53–55], 这种方法已成功应用于超冷区间的原子三体复合。然而，这些方法需要具有正确二体散射长度、但仅支持少数几个束缚态的模型势能。因此，发展三体复合反应的完全量子力学处理方法颇具挑战性。不过，利用经典轨迹计算可以实现这一点。事实上，借鉴 Smith 和Shui的开创性思想 [56–61], ，我们已经发展出一种基于超球坐标的通用经典轨迹方法，用于处理涉及离子和原子的直接原子三体复合过程 [9–12,24, 25,29,62–66]。特别是，我们研究了缓冲气体池中的范德华分子形成、从低温区到超热区间的离子-原子-原子三体复合，以及臭氧生成反应。此外，我们推导出了阈值定律，并已在离子-原子-原子体系中得到实验验证。同样地，我们确定了短程相互作用在原子三体复合中的作用，以及精确势能面的相关性。

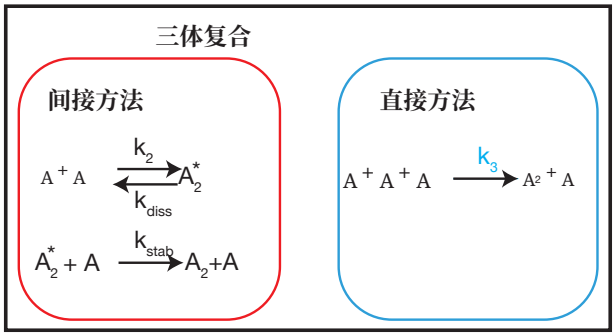


图2。 三体复合反应的两种方法：基于两步反应机制的间接方法，或是不援引中间复合物存在的直接方法。

本综述介绍了我们团队主要开发的一种方法，用于处理直接三体复合反应，并概述近年来取得的主要成果。具体而言，我们总结了关于原子和离子-原子-原子三体复合的范德华分子形成、低温化学、超热化学和等离子体物理学方面的主要成果。同样，我们也探讨了臭氧生成反应方面的研究成果。最后，我们概述了实验已报道但仍缺乏充分理解的三分子反应，并说明我们的方法如何帮助阐明这些反应。

2. 直接三体复合反应

本节介绍了一种基于超球坐标中的经典轨迹计算来处理直接三体复合反-应的方法。该方法已成功应用于不同的反应：离子-原子-原子三- 体复合、臭氧生成反应，以及与范德华分子形成相关的原子三体复合。

2.1. 超球坐标中的经典轨迹方法

描述质量为 m_i 且位置矢量为 $\vec{r}_i$ (i = 1,2,3)、通过势能$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$相互作用的三个粒子的经典动力学的哈密顿量为

$$H = \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m_2} + \frac{\vec{p}_3^{\,2}}{2m_3} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \ , \tag{5}$$

其中 $\vec{p}_i$ 是第 i 个粒子的动量矢量。用雅可比坐标 [67, 68], 来研究此类系统更为方便，其定义如下：

$$\begin{aligned} \vec{\rho}_1 &= \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \ , \\ \vec{\rho}_2 &= \vec{r}_3 - \vec{R}_{CM12} \ , \\ \vec{\rho}_{CM} &= \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2 + m_3\vec{r}_3}{M} \ , \end{aligned} \tag{6}$$

其中， $M = m_1 + m_2 + m_3$ 为总质量， $\vec{R}_{CM12} = (m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2)/(m_1 + m_2)$和 $\vec{\rho}_{CM}$ 分别为二体系统和三体系统的质心矢量。雅可比矢量如图3所示。

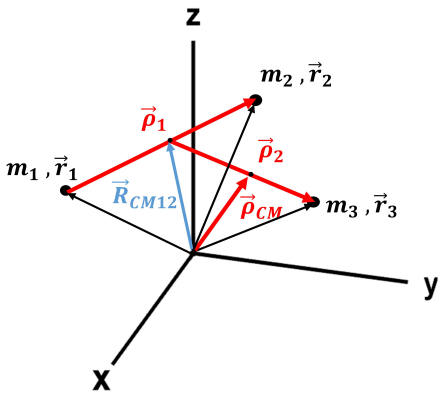


图 3。 三体问题的雅可比坐标。红色矢量表示雅可比矢量，黑色箭头表示三个粒子在笛卡尔坐标中的位置，蓝色箭头表示二体质心矢量 $\vec{R}_{\mathrm{CM12}}$。

由于总线动量守恒，可以忽略质心自由度，哈密顿量 (5) 可写为

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2\mu_{12}} + \frac{\vec{P}_2^2}{2\mu_{3,12}} + V(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2) \ , \tag{7}$$

其中， $\mu_{12} = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ 和 $\mu_{3,12} = m_3(m_1+m_2)/M$ 是相应的约化质量， P_1 和 P_2 分别表示雅可比矢量 $\vec{\rho}_1$ 和 $\vec{\rho}_2$ 的共轭动量。注意， $V(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2)$ 与公式 (5) 中的势能相同，只是用雅可比矢量表示。

已知哈密顿运动方程在式（6）给出的（正则）变换下保持不变，我们可以通过求解（$i = 1$，2）来求得以雅可比坐标表示的经典轨迹:

$$\frac{d\vec{\rho}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{P}_i} \ , \qquad \frac{d\vec{P}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{\rho}_i} \ , \tag{8}$$

2.2. 超球坐标

经典地，三维（3D）空间中的N体散射问题可以通过将N体系统的独立相对坐标映射为单粒子的（3N-3）个自由度，视为一个具有确定动量、朝向散射中心运动的单粒子在（3N-3）维空间中的散射问题。类似地，可以将初始条件定义为高维空间中的单一实体，从而避免三维空间中相对坐标导致的计算复杂性。因此，将三体复合过程作为六维（6D）空间中的散射问题进行研究是很方便的。这里，六维空间由超球坐标表征，包括五个超角 α_j (j = 1，2，3，4，5) 和超半径 R。向量的分量

$(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6)$，描述六维空间中的一个点，可写为 [69, 70]

$$\begin{aligned}
x_1 &= R\sin(\alpha_1)\sin(\alpha_2)\sin(\alpha_3)\sin(\alpha_4)\sin(\alpha_5)\ ,\\
x_2 &= R\cos(\alpha_1)\sin(\alpha_2)\sin(\alpha_3)\sin(\alpha_4)\sin(\alpha_5)\ ,\\
x_3 &= R\cos(\alpha_2)\sin(\alpha_3)\sin(\alpha_4)\sin(\alpha_5)\ ,\\
x_4 &= R\cos(\alpha_3)\sin(\alpha_4)\sin(\alpha_5)\ ,\\
x_5 &= R\cos(\alpha_4)\sin(\alpha_5)\ ,\\
x_6 &= R\cos(\alpha_5)\ ,
\end{aligned} \tag{9}$$

其中 $0 \le \alpha_1 < 2\pi$ 和 $0 \le \alpha_{j>1} \le \pi$，且超球坐标系中的体积元为

$$\begin{aligned}
d\tau &= R^5 dR \prod_{j=1}^{5} \sin^{j-1}(\alpha_j) d\alpha_j \\
&= R^5 dR d\Omega\ .
\end{aligned} \tag{10}$$

2.3. 六维散射

六维空间中的位置矢量和动量矢量可以由雅可比矢量及其共轭动量构造为 [11, 62]

$$\vec{\rho} = \begin{pmatrix} \vec{\rho}_1 \\ \vec{\rho}_2 \end{pmatrix}\ , \tag{11}$$

and

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{\mu}{\mu_{12}}}\vec{P}_1 \\ \sqrt{\frac{\mu}{\mu_{3,12}}}\vec{P}_2 \end{pmatrix}\ , \tag{12}$$

分别，其中 $\mu = \sqrt{m_1 m_2 \overline{m_3/M}}$ 为三体约化质量。利用这些定义和式（7），我们可以将六维空间中的哈密顿量写为

$$H^{6\mathrm{D}} = \frac{\vec{P}^2}{2\mu} + V(\vec{\rho})\ . \tag{13}$$

（经典）散射在常规三维空间中的截面，被定义为垂直于粒子初始动量的平面内所绘制的区域，粒子的轨迹必须穿过该区域才能发生散射（即偏离匀速直线运动）。这一概念可以扩展到六维空间，将其定义为嵌入六维空间中的五维超平面内的一个区域，该超平面垂直于初始$\vec{}$ $\vec{}$动量矢量 P_0。
类似地，我们将碰撞参数矢量 b 定义为初始位置矢量 $\vec{\rho}_0$ 在该超平面上的投影（$\vec{b}\cdot\vec{P}_0 = 0$）。

如前所述，将三体碰撞视为六维空间中单粒子的散射问题，就可以唯一地定义初始条件和冲击参数。因此，三体复合事件的概率表示为冲击参数 b 的函数

$\vec{}$以及超球坐标系中的初始动量 P_0。因此，对于特定的初始碰撞能量 $E_c = P_0^2/$（2μ），三体复合过程的总截面为（对 $\vec{P}_0$ 的不同取向取平均）

$$\begin{aligned}\sigma_{\rm rec}(E_c) &= \frac{\int \mathcal{P}(\vec{P}_0, \vec{b}) b^4 db \; d\Omega_b d\Omega_{P_0}}{\int d\Omega_{P_0}} \\ &= \frac{8\pi^2}{3} \int_0^{b_{\max}(E_c)} \mathcal{P}(E_c, b) b^4 db \; , \end{aligned} \tag{14}$$

这里，$d\Omega_b$ 和 $d\Omega_{P_0}$ 分别是与矢量 $\vec{b}$ 和 $\vec{P}_0$相关的立体超角微分元 [见公式 (10)]。函数 $\mathcal{P}$ 即所谓的不透明度函数，表示三体复合事件的概率随冲击参数和碰撞能量变化的关系。不透明度函数 $\mathcal{P}(\vec{P}_0, \vec{b})$ 的角度依赖性同时取决于冲击参数和初始动量矢量的方向与大小，已通过对轨迹进行蒙特卡洛（MC）抽样而平均掉。公式 (14) 中的 $b_{\max}$ 表示发生三体复合的最大冲击参数，换言之，对于$b > b_{\max}$，我们有 $\mathcal{P}(E_c, b) = 0$。

最后，能量相关的三体复合速率将写为

$$k_3(E_c) = \sqrt{\frac{2E_c}{\mu}} \sigma_{\rm rec}(E_c) \; . \tag{15}$$

采用适当的三体麦克斯韦-玻尔兹曼碰撞能量分布，我们通过（k_B 是玻尔兹曼常数）得到相应的热平均值

$$k_3(T) = \frac{1}{2(k_B T)^3} \int_0^\infty k_3(E_c) E_c^2 e^{-E_c/(k_B T)} dE_c \; . \tag{16}$$

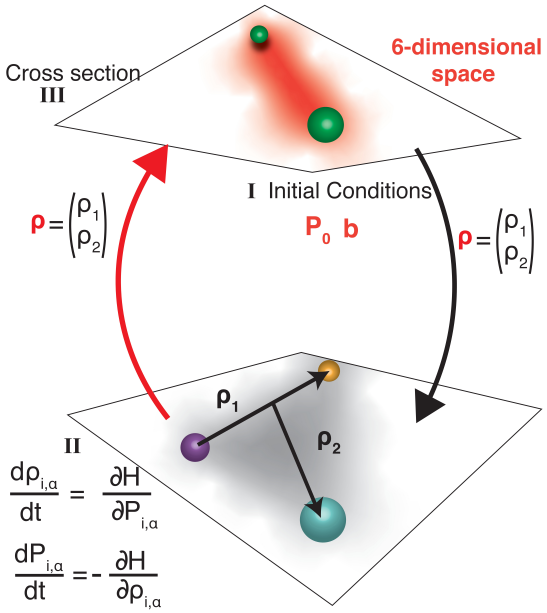
2.4. 计算细节

该方法的示意图如图 4 所示。如$\vec{}$该图所示，第一步应确定散射问题在六维空间中的初始动量矢量 P_0 以及 $\vec{}$碰撞参数矢量 b。需要注意的是，这些矢量的方向是根据与超球坐标中相应角度元素相关的概率分布函数随机采样得到的（参见参考文献 [11]）。不失一般性，为了简化起见，初始雅可比动量矢量 $\vec{P}_2$ （表示动量矢量的最后三个分量）选定为与三维空间中的 z 轴平行。

$\vec{}$ $\vec{}$利用正交条件 $b \cdot P_0 = 0$ （该条件已在计算中实现），我们可以从六维空间中获得初始位置矢量

$$\vec{\rho}_0 = \vec{b} - \frac{\sqrt{\rho_0^2 - b^2}}{P_0} \vec{P}_0 \; , \tag{17}$$

其中，$\vec{\rho}_0$ 的长度是在以满足三个粒子初始处于匀速直线运动状态这一条件的合适 R_0 为中心的 $[R_0 - \delta R, R_0 + \delta R]$区间内随机生成的。六维空间中的每个点，均表示



Figu图 4. 经典轨迹方法在超球坐标中的示意图说明 ned
见第节节 2.1. [经许可，转载自 [11]]。

由 $\vec{\rho}_0$ 对应于三维空间中三个粒子的所有可能构型的集合。超角规定了构型的形状（三个粒子构成的三角形）。超半径描述了三角形的大小（以几何方式），即在所有方向上以相同比例因子放大或缩小构型。因此，根据方程（11），我们可以将初始条件变换到常规三维空间（沿黑色箭头），在那里求解哈密顿方程。在最后一步中，通过使用逆变换，解将被变换回六维空间，在那里分别通过方程（14）和（15）计算总截面和三体复合速率。这些方程中的不透明度函数 $\mathcal{P}(E_c, b)$ 计算如下

$$\mathcal{P}(E_c,b) \approx \frac{n_r(E_c,b)}{n_t(E_c,b)} \pm \frac{\sqrt{n_r(E_c,b)}}{n_t(E_c,b)} \sqrt{\frac{n_t(E_c,b) - n_r(E_c,b)}{n_t(E_c,b)}}\,, \tag{18}$$

其中， n_r 表示导致复合事件的经典轨迹数， n_t 表示模拟轨迹总数。式（18）中的第二项是蒙特卡洛技术 [11] 的随机性所导致的统计误差。需要指出的是，在碰撞过程中，总能量和总角动量矢量的大小 $J = |\vec{\rho}_1 \times \vec{P}_1 + \vec{\rho}_2 \times \vec{P}_2|$ 均保持守恒。

Fig. 图 5 展示了以相对距离表示的四种不同轨迹示例

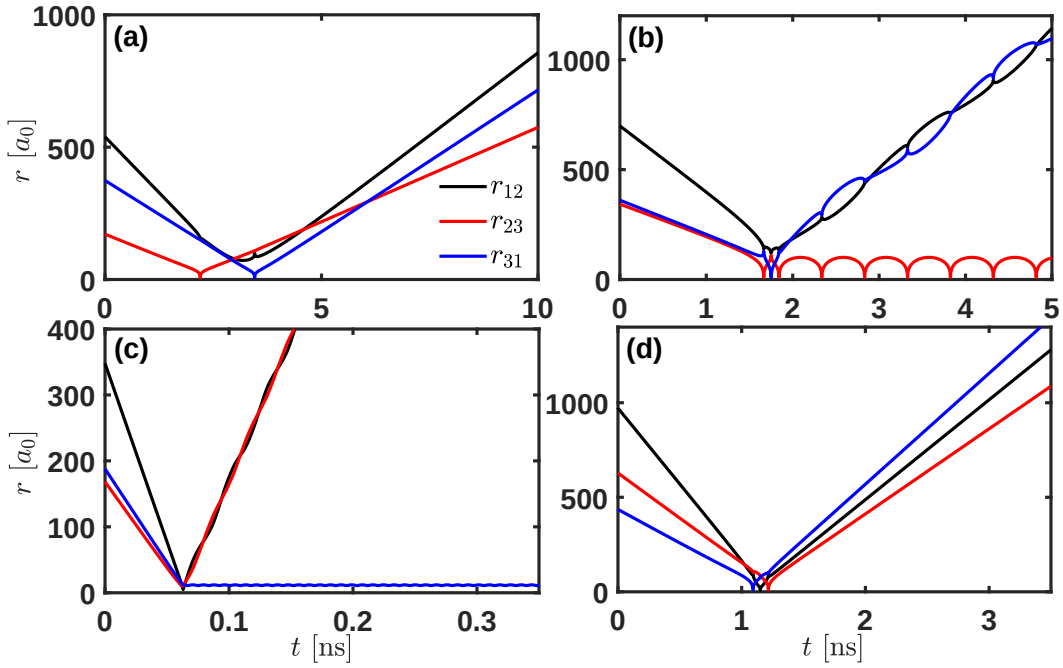


图5。（a）P+氦+氦在 $E_c = 0.1$ K温度下、 $b = 0$条件下的经典轨迹，（b）Sr^++铯+铯在 $E_c = 1$ K温度下、 $b = 5$ a_0条件下的经典轨迹，（c）Li+氦+氦在 $E_c = 10$ K温度下、 $b = 0$条件下的经典轨迹，以及（d）Yb^++Rb+Rb在 $E_c = 5$ K温度下、 $b = 0$条件下的经典轨迹。$a_0 \approx 5.29 \times 10^{-11}$ m为玻尔半径。

$r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$，与雅可比矢量的关系由以下方程给出

$$
\begin{aligned}
r_{12} &= |\vec{\rho}_1| \ , \\
r_{23} &= \left| \vec{\rho}_2 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{\rho}_1 \right| \ , \\
r_{31} &= \left| \vec{\rho}_2 + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{\rho}_1 \right| \ .
\end{aligned} \tag{19}
$$

弹性碰撞如面板(a) 和 (b)所示。在第一种情况下，发生了两次连续的弹性碰撞，第一次发生在粒子 m_2 和 m_3 之间，随后发生在粒子 m_3 和 m_1之间。在面板(b)中，三个粒子几乎同时相遇，并在很短的时间内发生三次二体弹性碰撞。通向三体复合的轨迹如面板 (b)和 (c)所示。在面板(b) 中，粒子m_2 和 m_3 首先相遇，但没有形成束缚态；随后 m_1 和 m_3 发生弹性碰撞；最后， m_2 和 m_3 再次相遇并形成束缚态。在面板 (c)中，三个粒子几乎同时相遇，其中两个形成了分子。请注意，每种产物的振荡幅度和频率取决于反应物和初始条件。

2.5. 超角动量

三维散射显示出有效势能，其中包括与冲击参数相关的离心势垒的影响。同样，在六维散射的情况下，

有效三体势能显示出一个势垒。然而，在这种情况下，它由超角动量主导，该概念最初由 Smith 在参考文献 [57] 中以超球坐标定义。因此，有必要联系超角动量和冲击参数，以建立三体反应速率的俘获模型和阈值定律。在经典力学中，六维空间中的角动量是一个双向量，由六维位置矢量和动量矢量的外积（也称为楔积）定义，如下

$$\Lambda = \vec{\rho} \wedge \vec{P}, \tag{20}$$

它同构于一个具有如下元素的 6×6 反对称矩阵

$$\Lambda_{ij} = \rho_i P_j - \rho_j P_i, \tag{21}$$

对于 i，$j = 1$，2，.....，6。这一定义适用于所有高维空间；对于三维空间，它与熟知的叉积一致。需要注意的是，Λ 不等于三维空间中三体系统的通常总角动量；然而，角动量的分量（与雅可比矢量相关）会出现在其元素中 Λ_{ij}。此外，通过应用（代数）拉格朗日恒等式 [71]可得

$$\begin{aligned} \Lambda^2 \equiv \sum_{1 \le i < j \le 6} \Lambda_{ij}^2 &= \left(\sum_{i=1}^{6} \rho_i^2 \right) \left(\sum_{i=1}^{6} P_i^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^{6} \rho_i P_i \right)^2 \\ &= \rho^2 P^2 - \left(\vec{\rho} \cdot \vec{P} \right)^2 . \end{aligned} \tag{22}$$

值得一提的是，在量子力学中，超角动量是一个算符，而其平方 Λ^2 是 so(6) 的二次卡西米尔算符；超球谐函数是其本征函数，$\lambda(\lambda+4)$ 是其本征值（λ 为正整数）[70, 72, 73]。

3. 三体复合反应的阈值定律

经典俘获模型非常适合用于处理带电—中性反应，从而得到众所周知的朗之万反应模型 [74], ，该模型预测三体复合速率与能量无关。对于三体碰撞的情形，也可以采用类似的方法。假设三体长程相互作用在超球坐标（$\beta < 0$）中表示为$V_{LR} = -C_{\text{eff}} \rho^{\beta}$ ，并计入离心能，则有效长程势可写为 [57]（以原子单位表示）

$$V_{\text{eff}}(\rho) = V_{LR}(\rho) + \frac{\Lambda^2}{2\mu\rho^2} , \tag{23}$$

其最大值（离心势垒）位于 $\rho_0 = \left(-\beta\mu C_{\rm eff}/\Lambda^2\right)^{1/(-\beta-2)}$。根据公式（17）和（22），并利用（总）角动量守恒，我们得到

$$\begin{aligned}\Lambda^2 &= \left(\vec{b}\wedge\vec{P_0}\right)^2 \\ &= b^2P_0^2 - \left(\vec{b}\cdot\vec{P_0}\right)^2 \\ &= 2\mu E_c b^2,\end{aligned} \tag{24}$$

在写出第三行时，我们利用了正交关系 $\vec{b}\perp\vec{P_0}$。在经典俘获理论框架下，可以将最大冲击参数 $b_{\rm max}$ 定义为碰撞能量与离心势垒相当时的距离，即 $E_c = V_{\rm eff}(\rho_0)$。因此，我们推导出关于$b_{\rm max}$的以下关系，

$$\begin{aligned}b_{\rm max} &= \left(\frac{\beta}{\beta+2}\right)^{(\beta+2)/(2\beta)}\left(\frac{-2}{\beta C_{\rm eff}}\right)^{1/\beta}E_c^{1/\beta} \\ &= \gamma E_c^{1/\beta}.\end{aligned} \tag{25}$$

接下来，在式（14）中令 $\mathcal{P}(E_c,\ b) = 1$ for $b \le b_{\rm max}$（也称为刚性球模型），即可得到几何截面。将式（25）代入式（14），我们得到三体复合截面的阈值定律，即

$$\sigma_{\rm rec}(E_c) = \frac{8\pi^2}{3}\int_0^{b_{\rm max}(E_c)} b^4 db = \frac{\gamma^5}{5}E_c^{5/\beta}\ , \tag{26}$$

并且，根据式（15），能量依赖的三体复合速率为

$$k_3(E_c) = \frac{\gamma^5}{5}\sqrt{\frac{2}{\mu}}E_c^{(10+\beta)/(2\beta)}\ . \tag{27}$$

请注意，式（27）给出的三体复合速率总体趋势仅在低碰撞能量下最为适用，因为在这一能区，势能的长程尾部主导着复合速率；而在较高能量下，势能短程细节对产物形成速率的影响不可忽略。这一方法已用于推导原子-原子-原子（见参考文献 [24]）和离子-原子-原子（见参考文献 [66]）三体复合的经典阈值定律。然而，仍需找到确定 β 的方法，下一节将对此进行说明。

最后，将式（27）代入式（16），即可得到温度相关的三体复合速率，其表达式为。

$$k_3(T) = \frac{\gamma^5}{10}\sqrt{\frac{2}{\mu}}\Gamma\left(\frac{10+7\beta}{2\beta}\right)(k_BT)^{(10+\beta)/(2\beta)}, \tag{28}$$

其中，$\Gamma(x)$是自变量为 x 的欧拉伽马函数。公式(28) 具有普适性，在前文所讨论的限制条件下，适用于任意三体势。

4. 少体过程中的普适性：超径向分布

为了找到与上述发展的经典轨迹方法和阈值定律相关的长程相互作用势 $V_{LR}(\rho)$ 的一般表达式，应当找出超球坐标系中势能 $V(\vec{r}_1,\ \vec{r}_2,\ \vec{r}_3)$ 的等价形式。在大多数情况下，常规三维空间中的势能是相对距离 r_{ij} 的函数。因此，我们应考虑以下方程

$$V_{LR}(\rho,\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3,\alpha_4,\alpha_5) = V(r_{12},r_{23},r_{31})\ . \tag{29}$$

注意，由于方程（11）和（19）给出的关系，方程（29）左侧的势能是描述位置矢量 $\vec{\rho}$ 的超半径和超角的函数。然而，我们只关注六维空间中势能对超径向（ρ）的依赖关系。为解决这一问题，我们对随机采样的超角求解方程（29），并采用方程（10）给出的适当权重，从而确保在六维球面上（从几何意义上）均匀采样随机点。这意味着，方程（29）的解将以一组 ρ 值的分布形式获得。

该方法已用于研究通过长程中性-中性（$\propto -1/r^6$）和带电-中性（$\propto -1/r^4$）两两势相互作用的三体、四体和五体系统，相关文献见 [25, 65, 66]。因此，在六维空间中，由该方程得到的超半径是势能 $V_{LR}(\rho)$ 对粒子产生影响的最大可能超半径。等价地，在通常的三维空间中，它给出了最大的构型（例如，三体情况下的三角形）；超过这一构型后，粒子之间不再相互作用，可以视为自由粒子。

因此，我们发现，无论参与粒子的数量及其类型（带电或中性）如何，超径向分布函数始终遵循以下一种特殊类型的广义极值（GEV）分布：

$$f(\rho) = \frac{1}{\delta}\exp\left[-\left(1+\xi\frac{\rho-\beta}{\delta}\right)^{-\frac{1}{\xi}}\right]\left(1+\xi\frac{\rho-\beta}{\delta}\right)^{-1-\frac{1}{\xi}}, \tag{30}$$

其中 $1+\xi\frac{\rho-\beta}{\delta} > 0$ 称为 Fr´echet 分布 [75]。因此，超径向分布函数是少体系统的一种普适性质，与粒子间相互作用及粒子数量无关。根据费希尔-蒂佩特-格涅坚科定理 [65, 76, 77]，并考虑到有效长程半径不可能任意小，即 ρ 分布应有下界，可以解释为何超径向分布遵循 Fr´echet 分布。作为示例，式（6）展示了通过 $1/r^6$ 范德华力相互作用的三体至五体系统中 ρ 分布的概率密度函数（其他示例参见参考文献 [65]）。三个面板（a）至（b）中的红色（竖直）线表示具有最大似然的超半径 ρ_m，即捕获超半径。

5. 原子-原子-原子三体复合反应

由于低温和高密度条件，缓冲气体池为研究通过三体复合形成范德华（vdW）分子提供了独特的场所 [17, 20, 22, 23, 78]。这些分子是最简单形式的范德华

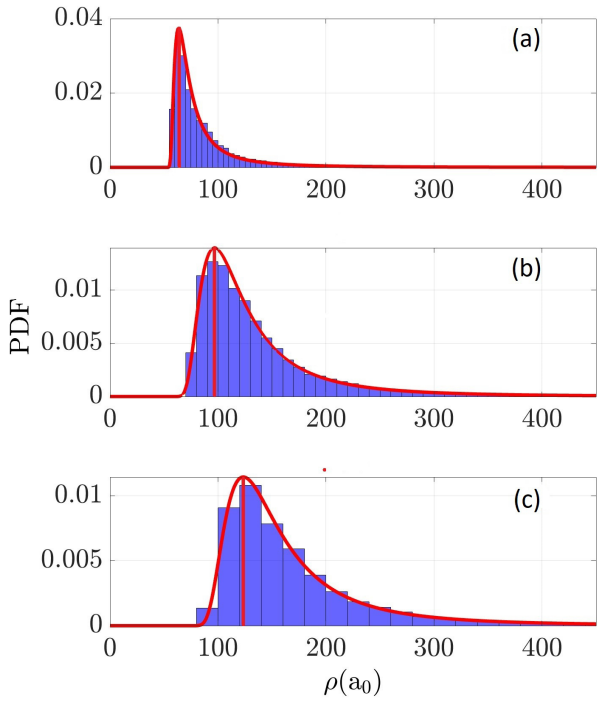


图 6. 碰撞能量为 1 mK 时，(a) As+氦+氦、(b) As+氦+氦+氦和 (c) As+氦+氦+氦+氦的超半径分布概率密度函数（PDF）。红色曲线表示对广义极值分布的拟合，而众数分别由 (a)、(b) 和 (c) 图中位于 64a_0, 92 a_0 和 123 a_0 处的垂直线标出。 [经许可转载自 [65]]。

复合物，由两个原子通过色散相互作用结合在一起（结合能为 $\lesssim 1$ meV），具体取决于相互作用原子的极化率 [79]。大多数此类分子是在金属物种 X 于 He 缓冲气体中烧蚀时形成的，从而发生三体复合：$\mathrm{X} + \mathrm{He} + \mathrm{He} \rightarrow \mathrm{XHe} + \mathrm{He}$。

假设式 (5) 中的成对势 $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ 为

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = U(r_{12}) + U(r_{23}) + U(r_{31}) \ , \tag{31}$$

其中 $U(r_{ij})$ 表示二体势。研究发现，XHe 分子的能量依赖的形成速率 $k_3(E_c)$ 表现出两种不同的幂律行为，分别对应两个能量区间：低能 $E_c < D_{\mathrm{XHe}}$ 区间和高能 $E_c > D_{\mathrm{XHe}}$ 区间，其中 D_{XHe} 表示 XHe 分子的解离能。图 7 展示了 He 原子三体复合形成 He_2, 这一典型范德华分子的这一行为。我们注意到，对于 $E_c \gtrsim 10$ K（对应于 He_2 分子 [80] 的解离能，并以竖直虚线标出），经典计算能够再现量子计算的相同趋势。然而，经典速率与量子速率的数值并不定量一致。如果经典计算采用固定的总角动量 $J = 0$，模拟量子计算中的角动量和宇称量子数，这种一致性可以得到改善（图 7 中的深绿色数据集）。相反，量子计算与经典计算在.....方面并不一致。

低能区，无论是在定性上还是定量上，都没有如预期那样。事实上，经典计算与量子计算之间的差异出现在约为 1K的碰撞能处，这与 He-He 碰撞的范德瓦耳斯能相对应 [62]。

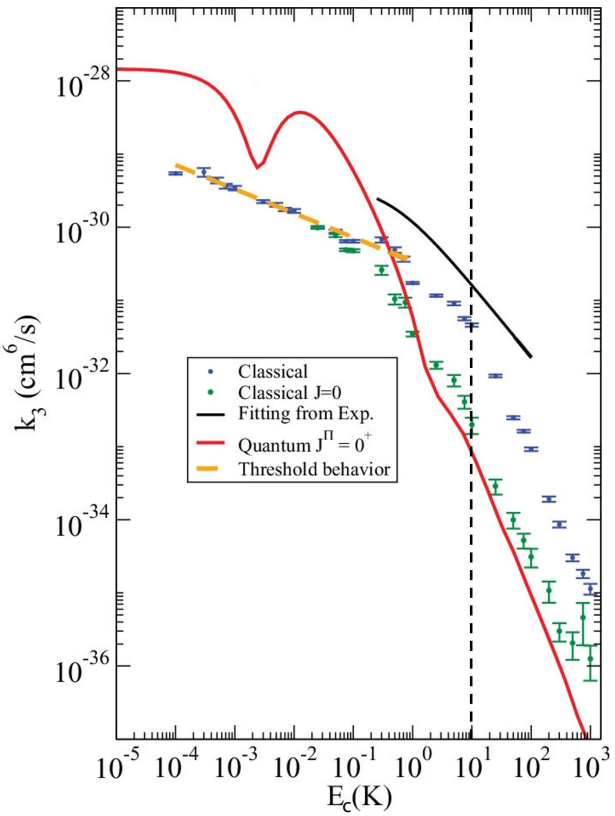


图 7. 通过 He+He+He 反应形成 He_2 分子的三体复合速率比较，采用不同方法计算：基于绝热超球面方法的量子计算（红色实线）、针对直接三体复合的经典轨迹计算（蓝色点），以及在固定总角动量 $J = 0$ 条件下进行的相同经典轨迹计算（深绿色点）。黑色实线是对参考文献 [81] 中理论模型所得结果的拟合，该模型基于模拟，并采用实验值和模型相关的自由参数作为输入。黑色竖直虚线表示 He_2，的解离能，即 $D_{He_2} \approx 10.49$ K [经许可部分转载自参考文献 [62]。]

图 7 显示，分子的形成速率对短程相互作用相对不敏感，主要由势能的长程尾部决定（$-1/r^6$）。而在较高碰撞能下，势能的短程部分则发挥重要作用。第 3 节推导的经典阈值定律预测三体复合速率为 $\propto E^{-1/3}$，如橙色虚线所示；该定律非常准确地描述了低能区能量依赖的复合速率变化趋势。值得一提的是，仅考虑双体势能来提取最大冲击参数 [24] 时，也会得到相同的能量依赖关系。然而，这种情况下的速率在定量上不如第 3 节所述方法准确。

一项更为普遍的研究考察了 X + He + He 三体过程，其中 X 包括碱金属、碱土金属、过渡金属、氮族元素、氧族元素和卤素原子。结果证实，对于与

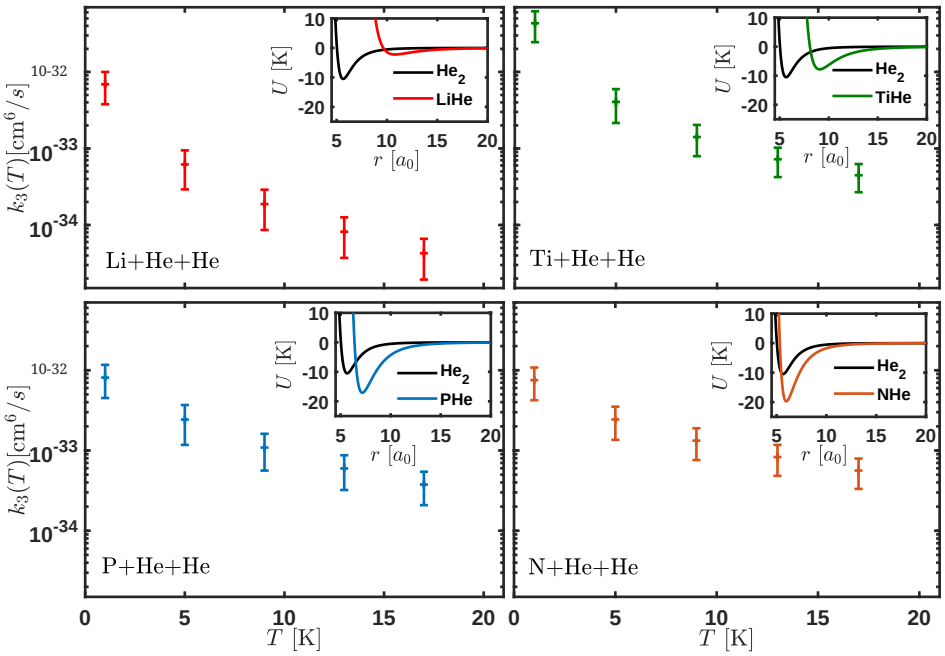


图 8. 四种不同 XHe 范德瓦耳斯分子的三体复合速率随温度 $T \in \{4, 8, 12, 16, 20\}$ K 的变化（半对数图）。He-He 和 He-X 的势能取自 [24]。[经许可转载自 [24]。]

缓冲气体池相关的温度（1K $\lesssim T \lesssim$ 10 K），几乎所有范德华分子 XHe 都会通过三体复合以相同速率生成，如图 8 所示。该图展示了若干 XHe 示例的温度依赖速率 [，见方程（16] k_3（T）：LiHe、TiHe、PHe 和 NHe。在碰撞能量为零的极限下，采用完整量子处理方法研究不同范德华分子也得到了类似结果 [82]。然而，对于 HeBa 和 HeBe，观察到了一些偏差。

在缓冲气体池实验中，在低温He 缓冲气体存在的情况下烧蚀金属靶材（Li、Ag 和 Ti）后，观察到了LiHe、 [22] AgHe、 [17] 以及TiHe、 [23] 分子。因此，基于我们对X 和 He 原子三体复合的研究结果，在缓冲气体池中烧蚀任何金属 X，都有可能产生可探测的XHe分子。特别是，这些分子之所以能够被探测到，是因为它们的产量足够高，可以通过光谱方法进行追踪。不过，首先有必要正确识别分子解离过程，以理解平衡条件下的范德华分子。换言之，分子的观测取决于其弯曲能以及缓冲气体池的温度。只有在低温下，极弱束缚的分子才有可能被观测到。否则，尽管会形成 XHe 分子，它们仍会通过与 He 原子的碰撞而解离。

6. 带电-中性-中性三体复合

6.1. 低温化学

得益于混合原子-离子阱的发展，人们得以研究低至毫开尔文范围的带电-中性反应，从而产生了所谓的冷化学-

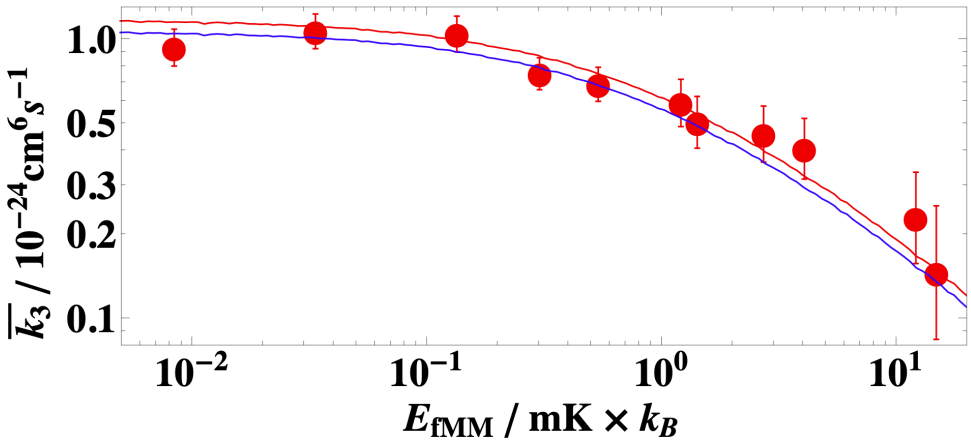


图9。 反应 $Ba^+ + Rb + Rb \rightarrow BaRb^+ + Rb$的三体复合速率，是离子在保罗阱中的微运动能量超额的函数。实验测量结果以红点表示，红线表示对这些点的拟合。相比之下，基于超球坐标中的经典轨迹计算得到的第一性原理预测显示为蓝线。经参考文献 [9] 许可转载。

学中。这就是研究 1 K 和 1mK之间化学反应的领域。事实上，当离子与原子的质量相比非常大时，能量可以低至微开尔文级别 [13, 83]。此外，在这些低温下，原子和分子的平均动能与外部场引起的典型能量位移相当。因此，可以以可控的方式研究带电粒子-中性粒子相互作用，从而发现新型反应机- 制 [84–96]。

在众多致力于研究涉及带电粒子与中性粒子的低温化学的团体和作者中，Johannes Hecker Denschlag教授的研究组的工作尤其值得关注。在该研究中，将单个Ba^+ 置于超冷且高密度的铷原子云中。该实验的特别之处在于，电荷转移反应 $Ba^+ + Rb \rightarrow Ba + Rb^+$受到高度抑制，因为该反应必须由光子介导。因此，$Ba^+$ 离子能够在铷原子的“海洋”中存留更长时间。然而，尽管其两体损失可以忽略不计，该离子仍在经过一段相互作用时间后损失了。事实证明，这是由离子-原子-原子三体复合引起的，即 $Ba^+ + Rb + Rb \rightarrow BaRb^+ + Rb$，如参考文献 [9], 所示，并总结于图9 中。该图比较了基于三体势的两两近似、如公式(31) 所示的理论直接三体复合结果，以及实验推导得到的三体复合速率，最终使第一性原理方法与实验结果之间达到了出色的一致性。

经典轨迹方法与实验结果之间的一致性，可以通过考察经典方法在当前情境下的适用性来解释。具体而言，可以通过分析对散射截面有贡献的分波数量，来评估经典方法的可靠性。事实上，在低温下，许多分波主导着离子-原子动力学，因此经典方法适用于冷环境中的反应 [10, 11, 97]。

基于直接方法对离子-原子-原子三体

复合的理论研究预测，分子离子是主要反应产物 [63, 64, 66]。基于带电粒子诱导偶极相互作用占主导、而非诱导偶极-诱导偶极相互作用的假设，推导出了一条阈值定律——这是第 3 节所述更一般方法的简化版本，并得出了相同结论：离子-原子-原子三体复合的主要反应产物是分子离子 [63, 64]。然而，实验中没有发现任何分子离子的踪迹。当实验在黑暗中进行，即在没有光照的情况下为原子生成偶极阱时，情况发生了变化，实验观测到了分子离子。这表明，单个离子在高密度介质中的演化比最初设想的更为复杂。要全面理解单个离子的演化，就有必要考虑三体复合 [9, 63], 、振动猝灭，以及分子离子与中性粒子碰撞导致的解离 [97], 、自旋交换碰撞 [12],、原子俘获激光和离子冷却激光导致的分子离子光解离 [12, 98], ，甚至还要考虑保罗阱可能作为分子离子解离源所起的作用 [99]。

离子-原子-原子三体复合会产生以下反应产物：$B^+ + A + A \rightarrow AB^+ + A$ 和 $B^+ + A + A \rightarrow A_2 + B^+$。然而，经典轨迹计算预测，主要生成 AB^+ 作为反应产物。采用捕获模型也会得到相同结果，并导出与第 3 节推导的阈值定律相同的定律。事实上，如上所示，实验已证实，作为反应产物的分子离子多于分子 [12]。然而，理论预测和实验观测并未解释分子离子为何以及如何在离子-原子-原子三体复合中占主导地位。最近，我们对多种离子-原子和原子-原子相互作用势范围内的离子-原子-原子三体复合反应进行了系统计算，并找到了这一现象的解释。

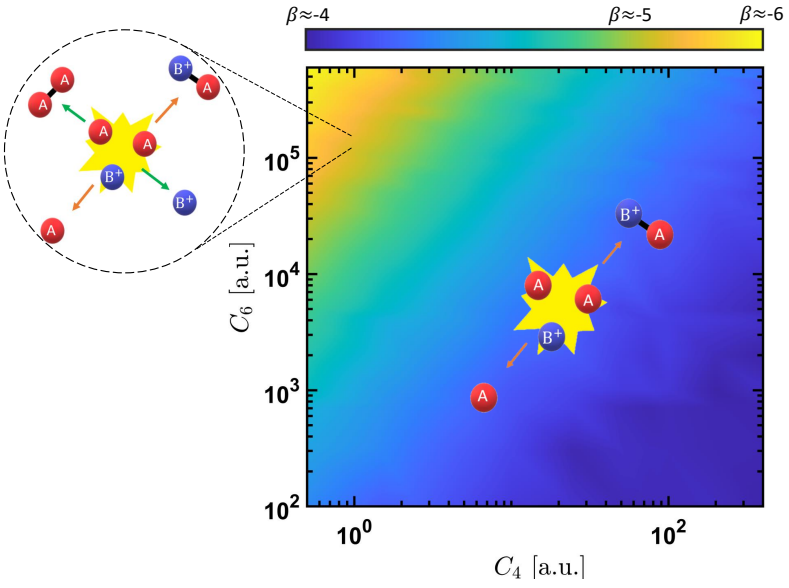


图 10. 在对数-对数尺度下，将参数 β 表示为长程二体相互作用系数 C_4 和 C_6 函数的热图。示意图展示了低碰撞能下占主导地位的反应。 [经许可，转载自 [66]。]

假设 $V(\vec{r}_1,,\vec{r}_2,\vec{r}_3)$ 是两两势之和，其中 A-A 和 A-B$^+$ 相互作用的长程尾部分别为 $-C_6/r^6$ 和 $-C_4/r^4$ ，我们得到超径向势 $V_{LR}(\rho) \propto \rho^\beta$，其中 β 是函数 $\beta(C_6, C_4)$。图 10 展示了该参数在区间 $C_6 \in [10^2, 6\times10^5]$ 和 $C_4 \in [0.5, 400]$内的情况，单位为原子单位（$C_6 = C_6^{\mathrm{A_2}}$为范德瓦耳斯色散系数， $C_4 = C_4^{\mathrm{AB^+}}$ 为原子（A）极化率的一半）。在该图中可以观察到三个主要区域：（I） $\beta \approx -4$ （蓝色）代表一种典型情形，在这种情形下，带电粒子-中性粒子相互作用主导反应进程，主要导致离子的形成，如图 10 所示；（ II ） $\beta \approx -6$ （黄色）表示中性粒子 - 中性粒子相互作用最为显著，这意味着会生成更多的中性分子；（III） $\beta \approx -5$ （黄绿色），即中间区域，此时中性粒子-中性粒子相互作用和中性粒子-带电粒子相互作用均有相当大的贡献，三体复合应会生成数量相近的中性分子和分子离子。

对于 $\beta = -4$，式（26）和（27）分别可写为 $\sigma_{\mathrm{rec}}(E_c) \propto E_c^{-5/4}$and $k_3(E_c) \propto E_c^{-3/4}$，这验证了参考文献 [63, 64],中给出的阈值定律；该定律假设三体复合的结果仅由离子-原子相互作用决定。请注意，式（27）给出的速率涵盖了三体复合的两种产物：A_2 和 AB$^+$ 。然而，在这种情形下，AB$^+$分子离子是主要反应产物，而 A_2 分子的形成可以忽略不计。通常，在大多数离子-原子-原子反应中，系数 C_6 和 C_4 与 $\beta \approx -4$相关，这也解释了为什么离子-原子-原子三体复合会形成分子离子。

最后值得一提的是，采用绝热超球全量子处理预测，在超冷 He + He + Li/H$^-$ 三体复合的情况下，分子离子的生成量占优 [100, 101], ；但在 He + He + D$^-$的情况下，He_2 分子的生成量略高于分子阴离子 [102]。

6.2. 超热化学

令人惊讶的是，推导出的阈值定律， $\sigma_{\mathrm{rec}}(E_c) \propto E_c^{-5/4}$和 $k_3(E_c) \propto E_c^{-3/4}$，在室温实验中得到了验证 [64], ，例如在母体气体中的离子迁移率实验中。因此，这表明从长程主导物理向短程主导物理的转变发生在比中性粒子-中性粒子碰撞更高的能量下。为理解这一耐人寻味的现象，我们研究了从冷区间到超热区间（$E_c \approx 10^4$ K）的一系列碰撞能下的离子-原子-原子三体复合。

例如，图 11 展示了通过直接三体复合反应 Cs + Cs + Sr$^+$ 生成 CsSr$^+$ （蓝色）和 Cs_2 （红色）分子的速率。考察 CsSr$^+$ 三体复合速率，与原子-原子-原子三体碰撞的情况类似，可以发现两个区间，其对应两种不同的幂律行为（在双对数坐标中呈线性），并由 CsSr$^+$ 势能的解离能区分。同样，从 Cs_2, 的三体复合速率也可以辨认出这两个能量区间，其变化趋势不同于 CsSr$^+$ 的生成。具体而言，中性分子生成过程中的 $k_3(E_c)$ 行为会发生两次变化：一次是在接近分子离子的解离能处发生轻微变化，另一次则是在接近中性分子本身的解离能处发生显著变化。

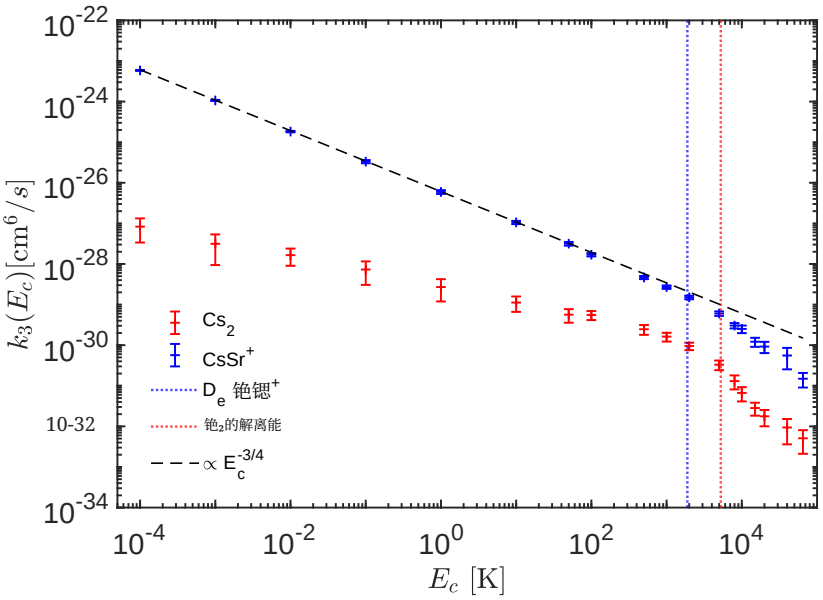


图 11. 铯铯锶反应的三体复合速率 $k_3(E_c)$。铯和铯锶势能的详细信息见 [66]。误差棒反映了式（18）所示方法的蒙特卡洛特性。黑色虚线表示式（27）给出的幂律。蓝色和红色竖直虚线分别表示铯锶和铯的解离能。 [经许可转载自 [66]。]

另一方面，研究表明，分子离子的解离能决定了低能区间与高能区间之间的阈值能量 [66]，也就是长程物理与短程物理占主导地位之间的阈值能量。因此，这解释了为何在 300 K [63, 64] 时，稀有气体离子在其母体气体中的阈值定律仍然成立：因为分子离子的解离能远高于这些实验中的最大碰撞能量。这些研究证实，在低能区间，通过直接三体过程 $A + A + B^+$ 生成分子离子的速率由势能的长程尾部主导。这显示出一种普遍趋势（$\propto E_c^{-3/4}$，其中 $\beta = -4$），与所研究的 A 和 B^+ 物种无关。然而，当所研究的系统进入由短程物理主导的高碰撞能新区间时，情况便不再如此。因此，在超热区间有必要考虑反应 $B^+ + A + A \rightarrow AB^+ + A$ 和 $B^+ + A + A^+ \rightarrow A_2 + B^+$，因为分子离子和分子的生成速率几乎相同。

6.3. 等离子体物理学

在等离子体中，电子、中性粒子和离子处于极端的密度和温度条件下，众所周知，三体复合以所谓的体积复合形式出现，即$e + H^+ + e \rightarrow H + e$，这是等离子体中性化的主要机制之一 [103–105]。然而，在某些特定情况下，其他三体过程也可能出现。例如，在托卡马克中，偏滤器控制等离子体向反应堆壁面的热传递，避免污染核心等离子体。在偏滤器中，撞击偏滤器表面的离子会发生中性化，即 $H^+ \rightarrow H$（表面介导），从而产生可能的 $H +$

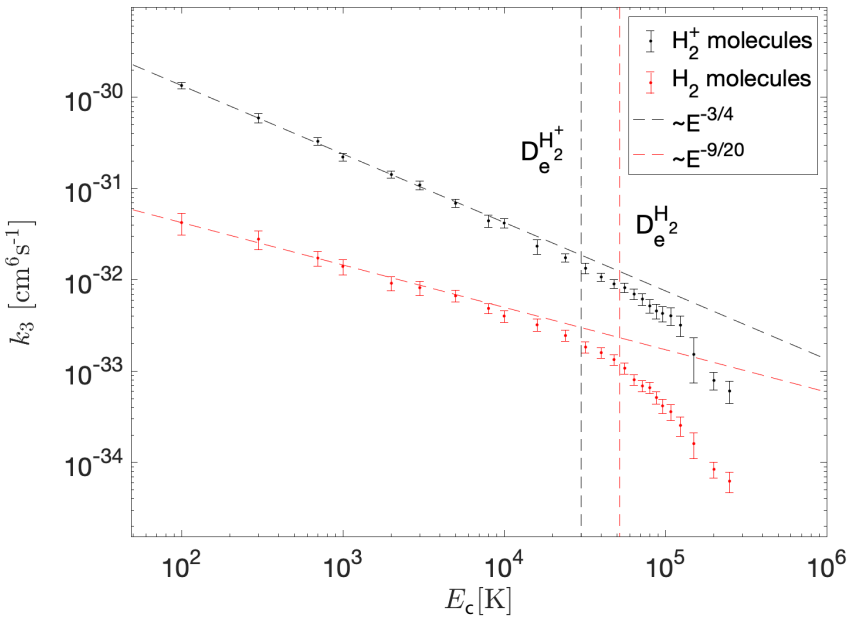


图12。氢等离子体中能量依赖的离子-原子-原子三体复合速率。黑色符号表示分子离子的形成速率，而红色符号描述分子的形成。连接每个符号的误差棒表示一个标准差误差，这是蒙特卡罗模拟中的惯例。左图中的竖线表示H_2^+ 和 H_2 的解离能。虚线表示关于占主导地位的二体相互作用的两种不同阈值行为。图改编自参考文献 [37]

$H^+ + H \rightarrow H_2^+ + H$ 反应 [36, 37]。这些反应可能会影响等离子体在偏滤器处的动量传递，进而影响反应得以持续的可能性。

采用直接方法研究三体过程，我们探讨了冷氢和氘等离子体中的三体复合。氢等离子体的结果如图12所示。首先，如上文所述，我们注意到，能量依赖的三体复合速率 $k_3(E_c)$在分子离子的解离能附近出现了趋势变化。对于小于分子离子解离能的碰撞能量，我们注意到 $k_3(E_c) \propto E_c^{-3/4}$，这正如上文所解释的阈值定律所预期的那样。然而，对于分子形成，我们注意到$k_3(E_c) \propto E_c^{-9/20}$，这与相互作用势 $V(r) \propto r^{-5}$ 所对应的预期阈值定律非常相似，尽管所包含的势能中没有任何一个表现出这种行为。相反，一旦碰撞能量超过分子离子产物的解离能，就会出现一个由势能的短程细节主导的新区域。在这一新区域中，反应产物中的分子离子和分子数量大致相等。值得一提的是，对于冷氘等离子体的情况，也得到了相同的结果 [37]。

温度依赖速率已计算得出，显示出一种温度依赖关系 $\propto T^{-3/4}$ [37] ，这与体积等离子体复合过程形成鲜明对比$T^{-9/2}$ [106]。然而，前者的速率远低于后者。因此，在高等离子体温度下，离子-原子-原子三体复合可能在等离子体动力学中发挥重要作用。

7. 包含内自由度的三体复合

三体复合过程不仅包括原子复合或离子-原子-原子过程，还涉及具有内部自由度的碰撞粒子。特别是，分子-原子-原子、分子-分子-原子和分子-分子-分子三体复合已得到实验研究，在某些情况下也进行了理论研究。本节总结了为理解碰撞粒子具有内部自由度的三分子反应所开展的主要实验和理论工作。

7.1. 分子-原子-原子三体复合

7.1.1. 臭氧形成

臭氧分子（O_3）对大气化学和气候变化有着显著影响，因此在大气物理学中发挥着至关重要的作用。例如，臭氧在平流层中至关重要，它能吸收有害的紫外线辐射，防止其到达地球表面[107]。相反，在对流层中，臭氧是一种温室气体和空气污染物 [108]。因此，要充分理解臭氧对地球生命的影响，了解臭氧是如何形成的至关重要。

已知臭氧通过三体复合反应 $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$ 形成，其中 M 通常为 N_2 或 O_2。然而，尽管臭氧生成反应十分重要且已有数十年的研究，由于其复杂性，其背后的反应机理仍未得到充分理解。研究者通过间接方法研究臭氧生成反应，提出了两种不同的反应机理：能量转移机制（也称为林德曼机制或稳定化机制）以及伴随机制，也称为自由基复合物机制（例如，参见文献 [31, 109–111]）。根据能量转移机制，方程（1）的第一步会形成一个亚稳态臭氧分子 O_3^*，随后在第二步中，该分子通过与 M 原子碰撞而得到稳定。另一方面，在伴随机制中，可能形成两种中间复合物：O_2 M^* 或 OM^*。随后，这些中间复合物各自再经历第二次甚至第三次碰撞，最终生成 O_3。在给定条件下，能量转移机制与伴随机制的重要性取决于分压和温度。然而，通过实验来区分这两种机制的重要性并非易事。也就是说，有必要作出一些理论假设，或对臭氧生成反应给出第一性原理解释。

最近，人们采用直接方法研究了臭氧生成反应，揭示了能量转移和伴随机制与温度 [29] 的相关性。理论方法结合了 ArO_3 系统的从头算势能面，以及上文所述的超球坐标下的经典轨线方法。在此情形下，O_2 分子被视为一个超原子，从而减少了 $O+O_2+Ar$ 系统的自由度。这使得 O_2 与指向 O 的方向之间形成固定角度，该角度对应于 O_3 (117°) 中的键角。因此，我们计算势能面上不同角度对应的三体复合速率，然后对其取平均。由此，O_2 的内自由度仅通过有效相互作用加以考虑，而非显式处理；对于此处采用的温度范围，这种处理是合理的（O_2 的振动激发需要 $\gtrsim 1400$ K 的能量）。用于得出这些结果的势能面由总和 $V = V_{\mathrm{O-O_2}} + V_{\mathrm{Ar-O_2}} + V_{\mathrm{Ar-O}}$ [29, 114] 构建。

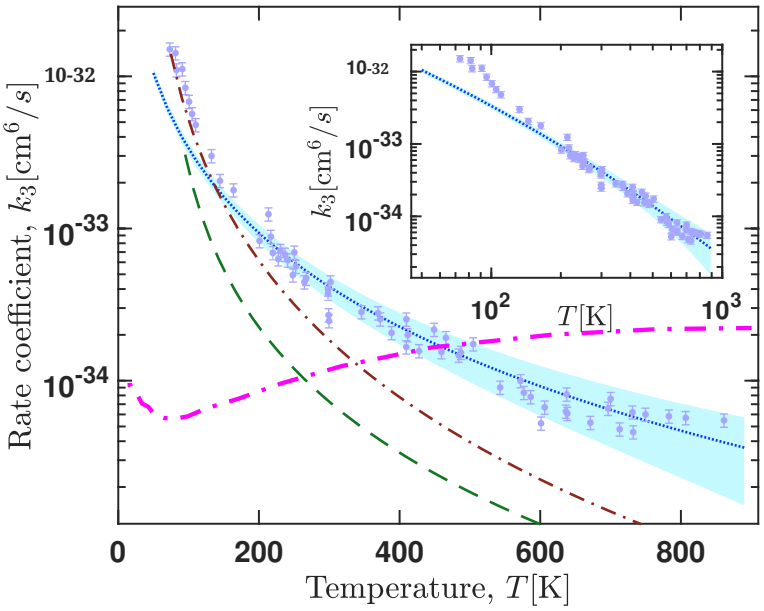


图 13. 臭氧形成的复合速率系数。阴影区域（浅蓝色）表示理论模型的不确定性。带误差棒的圆圈表示取自参考文献 [29] 中多篇参考文献的实验数据。以粗点划线（洋红色）[112], 、细点划线（棕色） [110], 和虚线（绿色） [113] 表示先前的理论结果。插图以双对数刻度显示数据。 [经许可转载，并略作修改，摘自 [29]。]

由于现有的大多数实验数据都针对 M=Ar [110], 我们研究了反应 O+O_2+Ar → O_3+Ar，以检验我们的理论方法。需要注意的是，在许多实验室实验中，[110, 111, 115, 116], 已经表明，与M=N_2 进行三体复合的速率系数 k_3 与 M=Ar 的速率系数表现出非常相似的行为。

图 13 展示了臭氧分子热平均复合速率，该速率乘以 70 K/T 的因子，以考虑三体复合后高度激发臭氧分子的振动猝灭。此外，研究发现，最初形成的大多数 O_3 分子都处于高度激发态；因此，有必要考虑猝灭效应。该缩放因子是一个统计因子，可解释为通过直接三体复合形成的高度激发臭氧分子的存活概率（与稳定化事件数和事件总数之比有关，即稳定化与解离事件之比）。70 K 来源于 Ar-O_3 相互作用能的数量级，该能量是在 O_3的相关振动态上取平均得到的。需要注意的是，依赖关系 $\propto 1/T$ 仅对 $T \leq \Delta E$有效。对于较低温度，存活因子为 ≈ 1。值得一提的是，Troe 对稳定化因子提出了相同的依赖关系 等。 [110, 117]。

如图13所示，在100 K至900 K的温度范围内，计算值与实验数据吻合良好。然而，对于低于100K的温度，结果与实验数据不符。这可以视为经典方法在这些温度下适用性的一项限制，因为在相应的碰撞能下，O_3 的共振结构细节以及可能存在的 ArO_2 亚稳态转动-振动状态可能具有重要影响，而这些无法使用经典轨线方法进行准确处理。

As ex如上所述，三体复合的直接方法带来了新的见

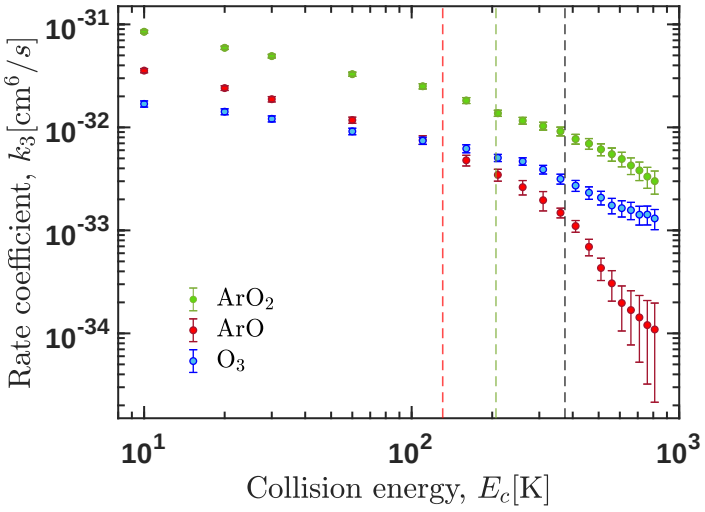


图 14. 在 O+O_2+Ar 碰撞中形成三种可能产物的三元复合速率系数 $k_3(E_c)$：O_3, ArO_2, 和 ArO。红色和绿色虚线分别表示 ArO 和 ArO_2, 的解离能。黑色虚线表示与 O-O_2肩峰结构相关的能量。[经许可转载自 [29]。]

解，有助于认识能量转移机制和伴随机制与臭氧生成反应的关联。如图 14 所示，可以得到三体复合后所有反应产物随碰撞能量变化的情况。值得注意的是，在低碰撞能量下，$E_c \lesssim 200$ K 时，ArO_2, 和 ArO 占据主导地位，成为主要的反应产物，这表明伴随机制是解释臭氧形成的恰当机制。相反，在高碰撞能量下，O_3 的生成速率明显高于 ArO，且其随碰撞能量变化的趋势比 ArO_2的生成更为平缓。因此，当 $E_c \gtrsim 700$ K 时，能量转移机制主导臭氧生成反应的进程。然而，在 200 K 至 700 K 的碰撞能量范围内，臭氧形成似乎是由两种机制共同作用的结果，这体现了直接方法为三体复合反应带来的新见解。

7.1.2. 带电-中性-中性体系

在低温下，分子离子-原子-原子三体复合（或离子-分子三元缔合反应）与分子离子的转动态作用光谱技术高度相关。通过外部激光驱动，研究反应 $AB^+ + He + He \rightarrow ABHe^+ + He$ 随分子离子内部态的变化。接下来，通过考察态选择性反应性，可以获得分子转动结构的高分辨率光谱。采用这一方法，已揭示出不同分子离子的转动结构。借助该方法，可在低温下测量分子离子-原子-原子三体复合，如表 1 所示。对于多原子离子，分子离子的内部结构会影响三体复合速率，其速率最高可比双原子离子大 100 倍。

相反，对于双原子分子离子，考虑不同种类时，三体复合速率基本保持不变。具体而言，速率变化约为 10% 或更低。然而，所研究的所有带电分子都具有偶极矩，因此会产生类似的长程吸引作用。

表 1. 在 He 缓冲气体存在下，于离子阱中测得的分子-He-He三体复合。数值取自参考文献 [118]。其中， T 表示与二体碰撞相关的温度。

分子	T(K)	k_3 (10^{-30} 厘米^6/秒)
CD^+	6	0.96 ± 0.11
CO^+	5	0.9 ± 0.1
CF^+	5	0.8 ± 0.1
HCO^+	5	1.54 ± 0.09
C_3H^+	5	0.5 ± 0.1
NH_3D^+	6	1.5 ± 0.2
CH_2D^+	6	4 ± 1
CD_2H^+	6	2.8 ± 0.5

表 2. 在 82 至 287 K 温度范围内观测到的分子-原子-原子三体复合反应，并根据公式（32）以 n为特征

体系	n	参考文献
$C^+ + H_2 + 氦 \rightarrow CH_2^+ + 氦$	1.3	[119]
$C^+ + D_2 + 氦 \rightarrow CD_2^+ + 氦$	1.2	[119]

原子-离子相互作用。因此，根据基于相互作用长程尾部的捕获模型，多原子离子与双原子离子之间的差异应取决于内部自由度的作用。

另一方面，主要基于 Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) 理论 [41–43,46–48, 120–124],的理论研究表明，三体复合可表示为

$$k_3(T) = k_3(300\mathrm{K}) \left(\frac{T}{300\mathrm{K}} \right)^{-n}, \tag{32}$$

其中， k_3(300K) 表示 300 K 时的三体复合速率。对于具有内自由度的反应物，有研究提出 $k_3(T) \propto T^{-l/2}$，其中 l 表示反应物的转动自由度数 [121]。也就是说，对于分子–原子–原子碰撞， $K_3(T) \propto T^{-1}$。然而，这种理论方法无法解释表 2 所示的实验结果：根据式 (32)，对于两个不同的系统，$k_3(T) \propto T^{-n}$，其中 $n = 1.2$和 $n = 1.3$。因此，以中间复合物的存在为基础的既有理论方法，尚未充分揭示反应物内自由度的作用。此外，值得注意的是，在表 2 的情形中，具有内自由度的是中性粒子之一；而在表 1 中，具有内自由度的则是带电粒子。在这一领域，基于经典轨迹计算的直接方法或许能带来不同的视角，正如臭氧形成研究所展示的那样 [29]。

7.2. 分子-分子-原子三体复合

文献中已广泛研究分子-分子-原子三体复合反应。然而，在大多数情况下，其中一种反应物带电。首先，如表3所示，我们关注报告的特定温度下的三体复合速率，

表3。 在给定温度下测量的分子-分子-原子三体复合。带有 * 的反应速率表示实际实验速率的下限。S

系统	T(K)	$k(10^{-30}\mathrm{cm}^6/\mathrm{s})$	Reference
$H^+ + H_2 + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$	11	30±10	[126]
$H_3O^+ + N_2 +$氦$\rightarrow H_3O^+N_2 +$ 氦	300	3.4	[127]
$H_3O^+ + O_2 +$氦$\rightarrow H_3O^+O_2 +$氦	300	0.18	[127]
$NO^+ + O_2 +$氦$\rightarrow NO^+O_2 +$氦	300	0.22	[127]
$O_2^+ + O_2 +$氦$\rightarrow O_4^+ +$氦	300	0.12	[127]
$H_3O^+ +$一氧化碳$_2 +$氦$\rightarrow H_3O^+$一氧化碳$_2 +$ 氦	300	60	[127]
$NO^+ +$一氧化碳$_2 +$氦$\rightarrow NO^+$一氧化碳$_2 +$ 氦	300	2.3	[127]
$O_2^+ +$ 一氧化碳$_2 +$ 氦$\rightarrow O_2^+$一氧化碳$_2 +$ 氦	300	3.0	[127]
$H_3O^+ + H_2O +$ 氦$\rightarrow H_3O^+H_2O +$ 氦	300	3300	[127]
$NO^+ + H_2O +$ 氦$\rightarrow NO^+H_2O +$ 氦	300	220	[127]
$O_2^+ + H_2O +$ 氦$\rightarrow O_2^+H_2O +$ 氦	300	450	[127]
$CH_3^+ + H_2 +$ 氦$\rightarrow CH_3^+H_2 +$ 氦	300	130	[125]
$CH_3^+ + N_2 +$ 氦$\rightarrow CH_3^+N_2 +$ 氦	300	53	[125]
$CH_3^+ + O_2 +$ 氦$\rightarrow CH_3^+O_2 +$ 氦	300	10	[125]
$CH_3^+ +$一氧化碳 $+$氦$\rightarrow CH^+$一氧化碳 $+$ 氦	300	2200	[125]
$CH_3^+ +$ 一氧化碳$_2 +$ 氦$\rightarrow CH_3^+$一氧化碳$_2 +$ 氦	300	710	[125]
$CH_3^+ + H_2O +$ 氦$\rightarrow CH_3^+H_2O +$ 氦	300	30000*	[125]
$CH_3^+ + NH_3 +$ 氦$\rightarrow CH_3^+NH_3 +$ 氦	300	70000*	[125]
$CH_3^+ + H_2$一氧化碳 $+$ 氦$\rightarrow CH_3^+H_2$一氧化碳 $+$ 氦	300	35000	[125]
$CH_3^+ + CH_3OH +$ 氦$\rightarrow CH_3^+CH_3OH +$ 氦	300	40000*	[125]
$CH_3^+ + CH_3NH_2 +$ 氦$\rightarrow CH_3^+CH_3NH_2 +$ 氦	300	3000*	[125]

该温度。表3列出了室温下的速率，但 $H^+ + H_2 + H_2 \rightarrow H_3^+ + H_2$, 所示的三体复合速率介于 10^{-26} 和 10^{-31} cm^6/s之间。事实上，在某些体系中，速率很大，以至于三体复合比二体碎裂通道 [125]更加重要。

表3中的数据有助于揭示三体复合速率随碰撞物种变化的一些普遍规律。对于 O_2^+ 反应，我们注意到，与 H_2O 发生的反应速率最高；这可以用 H_2O 具有永久偶极矩来解释。因此，主导的长程相互作用是带电粒子-偶极相互作用，其捕获体积大于原子-离子体系中典型的带电粒子-诱导偶极相互作用。相反，对于 $O_2^+ + O_2 + He$ 和 $O_2^+ + CO_2 + He$，采用带电粒子-中性粒子相互作用的捕获模型，考虑到 O_2 (1.56×10^{-24} cm^3 [128]) 和 CO_2(2.91×10^{-24} cm^3 [128]) 的极化率不同，预计变化幅度至多为 20%。然而，观察到这两种反应的速率相差一个数量级。长程相互作用无法解释这种差异；因此，内自由度必然与反应动力学有关。同样，比较 $O_2^+ + O_2 + He$ 和 $CH_3^+ + O_2 + He$ 反应可以发现，尽管两种反应中的中性粒子相同，后一种反应的反应速率却是前者的 100 倍。因此，长程捕获体积应当相同。由此可以得出结论，分子离子的内自由度在三体复合动力学中起着重要作用。

然而，为了充分理解内自由度的作用，最好根据公式（32）考察三体复合速率对温度的依赖关系，相关结果列于表 4，其中 n 的范围为 1 到 4。某些

表 4. 在给定温度范围内测得的分子-分子-原子三体复合反应，温度以 K 为单位， T 。 n 表示三体复合速率随温度变化的幂次关系，如式（32）所示。

体系	T（单位：K）	n	参考文献
$Cl^- + H_2 + H_2 \rightarrow ClH_2^- + H_2$	14-26	0.98 ± 0.09	[16]
CH_3^+ +一氧化碳 +氦 → CH_3一氧化碳$^+$ + 氦	82-520	2.4	[119]
$CH_3^+ + H_2$ +氦 → $CH_3H_2^+$ + 氦	82-520	2.3	[119]
$CH_3^+ + N_2$ +氦 → $CH_3N_2^+$ + 氦	82-520	2.7	[119]
$CH_3^+ + O_2$ +氦 → $CH_3O_2^+$ + 氦	82-287	2.8	[119]
CH_3^+ +一氧化碳$_2$ +氦 → CH_3一氧化碳$_2^+$ + 氦	200–520	3.4	[119]
$CH_3^+ + H_2O$ + 氦 → $CH_3H_2O^+$ + 氦	367-800	3.3	[132]
$CD_3^+ + D_2$ +氦 → CD_5^+ +氦	82-520	2.5	[119]
$CD_3^+ + N_2$ +氦 → $CD_3N_2^+$ +氦	82-520	2.7	[119]
CD_3^+ +一氧化碳 +氦 → CD_3一氧化碳$^+$ + 氦	82-520	2.3	[119]
$CD_3^+ + O_2$ +氦 → $CD_3O_2^+$ + 氦	82-300	2.3	[119]
CD_3^+ +一氧化碳$_2$ +氦 → CD_3一氧化碳$_2^+$ + 氦	200-520	3.3	[119]
$N_2^+ + N_2$ +氦 → N_4^+ +氦	40-520	2.3 ± 0.2	[129]
$N_2^+ + N_2$ +氦 → N_4^+ +氦	80-520	2.4 ± 0.2	[119]
$N_2^+ + N_2$ +Ne → N_4^+ +Ne	80-200	1.54 ± 0.02	[131]
NO_3^- +HCl +氦 → NO_3HCl^- + 氦	153-300	3.52	[133]
$NO_3^-HNO_3 + HCl$ + 氦 → $NO_3^-HNO_3HCl$ + 氦	153-300	3.68	[133]
$N^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	120-440	2	[134]
$N^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	220-500	2.1 ± 0.2	[135]
一氧化碳$^+$ +一氧化碳 +氦 → (一氧化碳)$_2^+$ + 氦	80-530	1.22 ± 0.05	[136]
一氧化碳$^+$ +一氧化碳 +氦 → (一氧化碳)$_2^+$ + 氦	80-530	1.22 ± 0.05	[136]
一氧化碳$^+$ +一氧化碳 +氦 → (一氧化碳)$_2^+$ + 氦	80-700	1.5	[137]
一氧化碳$^+$ +一氧化碳 +Ne → (一氧化碳)$_2^+$ + Ne	80–530	1.20 ± 0.05	[136]

诸如CH_3^+ + 一氧化碳 + 氦 → CH_3一氧化碳$^+$ + 氦这样的反应，在 RRKM理论框架下得到了很好的描述。相比之下，另一些反应，例如$Cl^- + H_2 + H_2 \rightarrow ClH_2^- + H_2$,，则与 RRKM预测 存在显著偏差。因此，很难就RRKM理论 方法以及反应物的 内自由度 所起的作用得出任何普遍性的结论。在这种情况下，采用 直接方法 研究 三体复合，或许能够阐明碰撞物体的内自由度所起的作用。

此外还注意到，某些反应采用不同的实验方法，在不同的温度范围内进行了测量，因此得到的温度依赖速率也有所不同，例如 $N_2^+ + N_2 + He \rightarrow N_4^+ + He$。B¨ ohringer 等人 [129],基于漂移管的测量结果与 Adams 和 Smith [130] 采用选择离子流管（SIFT）技术得到的结果非常吻合，但与 van Koppen 等人 [131]在漂移源中进行的测量结果不同。van Koppen 等人 [131], 在其研究中注意到了这一差异，但未能作出解释。因此，文献中报告的一些温度依赖速率需要重新审视。

表5。 给定温度范围内的分子-分子-分子三体复合反应，T 单位为 K。 n表示三体复合速率随温度变化的幂律关系，由式（32）给出。

系统	T（单位：K）	n	参考
$NO_3^- + HCl + H_2 \rightarrow NO_3^-HCl + H_2$	153-300	2.02	[133]
$NO_3^- + HCl + N_2 \rightarrow NO_3^-HCl + N_2$	153-300	2.62	[133]
$NO_3^-HNO_3 + HCl + H_2 \rightarrow NO_3^-HNO_3HCl + H_2$	153-300	4.17	[133]
$NO_3^-(HNO_3)_2 + HCl + H_2 \rightarrow NO_3^-(HNO_3)_2HCl + H_2$	153-300	5.59	[133]
$O_2^+ + O_2 + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	51-340	2.93	[138]
$O_2^+ + O_2 + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	80-350	3.2	[139]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	45-400	1.64	[138]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	120-440	2.14	[134]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	220-500	2.2 ± 0.2	[135]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	250-700	1.7	[137]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	80-455	1.67 ± 0.07	[131]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	20-160	1.85 ± 0.07	[140]
$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	5-15	2.05 ± 0.05	[141]
$O_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow O_2N_2^+ + N_2$	100-180	3.2	[134]
$NO^+ + N_2 + N_2 \rightarrow NO_2N_2^+ + N_2$	100-180	4.3	[134]
$NO^+ + NO + NO \rightarrow NO_2^+ + NO$	200-430	2.4 ± 0.1	[136]
$NO^+ +$一氧化碳$_2 + N_2 \rightarrow NO^+$一氧化碳$_2 + N_2$	100-180	4.0	[134]
$NO^+ + NO + NO \rightarrow (NO)_2^+ + NO_2$	200-430	1.6 ± 0.1	[136]
一氧化碳$^+ +$一氧化碳 $+$一氧化碳 $\rightarrow$ (一氧化碳)$_2^+ +$一氧化碳$_2$	120-650	1.5	[137]
一氧化碳$^+ +$一氧化碳 $+$一氧化碳 $\rightarrow$ (一氧化碳)$_2^+ +$一氧化碳$_2$	350-550	1.6 ± 0.1	[136]
一氧化碳$^+ +$一氧化碳 $+$一氧化碳 $\rightarrow$ (一氧化碳)$_2^+ +$一氧化碳$_2$	220–500	2.4 ± 0.1	[135]
一氧化碳$^+ +$一氧化碳 $+$一氧化碳 $\rightarrow$ (一氧化碳)$_2^+ +$一氧化碳$_2$	65-300	1.6	[142]
(一氧化碳)$_2^+ +$一氧化碳 $+$一氧化碳 $\rightarrow$ (一氧化碳)$_3^+ +$ 一氧化碳$_2$	80-220	3.2	[142]

7.3. 分子-分子-分子三体复合

终极的三体复合过程是分子-分子-分子三体复合，其中所有反应物都具有内自由度。文献中已有若干此类反应的报道。表5汇总了这些反应，列出了所考察的温度范围，以及通过将实验数据拟合到式（32）得到的 n 值。首先，与上一节一样，可以观察到 n 值的范围很广，从1.5到5.59不等。不过，在这种情况下，大多数报道的数值对应于在不同温度范围和不同实验技术下研究的同一反应，特别是$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$ 和一氧化碳$^+ +$一氧化碳 $+$一氧化碳 $\rightarrow$ (一氧化碳)$_2^+ +$一氧化碳$_2$ 反应。不同研究小组已使用其他实验技术，在不同温度下对这些反应进行了广泛研究。

$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$ 的数值为 n，介于 1.64 和 2.2 之间。另一方面，另一项研究在固定温度下考察了该反应，并涵盖了很宽的压力范围 [143]。因此，该反应已有足够的实验数据，可用于建立理论模型。在这方面，Troe 使用带有衰减曲线修正的捕获模型所做的工作得出了最佳结果 [124]。然而，结果取决于压力，因为所提出的反应机理采用了间接方法。

一氧化碳 $+$ $+$ 一氧化碳 $+$ 一氧化碳 $\underset{\rightarrow}{}$ $(CO)_2^+ +$一氧化碳$_2$ 反应已在不同条件下进行研究

温度范围较广， n值介于 1.5 和 2.4 之间。然而，该反应已通过现代捕获和成像技术进行了研究。离子被困在保罗阱中，随后在向系统中加入缓冲气体时进行监测，这使得 $n = 1.6$。令人惊讶的是，三项已报告的测量结果在 $n = 1.6$ 上一致。相比之下，第四项测量给出的 n 值要大得多。因此，应重新审视该项测量。在理论方面，这些反应目前仅通过 RRKM理论进行研究，所得数值为 $n = 2$，与已报告的系数在一定程度上相符。

然而，目前还没有关于三体复合的一般理论，包括涉及具有内自由度的反应物的情况。此外，由于问题的复杂性，现有模型依赖于中间复合物的存在及其统计性质，而不是基于第一性原理的解释。然而，对这些情形采用直接方法将带来新的视角，并为分子-分子-分子三体复合背后的主要反应机理提供线索。

8. 展望与未来挑战

三体复合过程，或三元缔合反应，是与物理学和化学中许多系统相关的三分子反应，涵盖从超冷原子和低温化学到核聚变反应堆的广泛密度和温度范围。在物理化学中，三体复合于20世纪70年代得到系统研究，包括分子-分子-原子和分子-分子-分子过-程。同时，基于Lindemann–Hinshelwood机制或间接方法的理论模型被建立并得到应用。此后，三体复合反应一直通过间接方法进行研究，尽管只有在特定情况下才能准确描述反应动力学。然而，也可以通过直接方法描述三体复合反应，即无需假定中间复合物的存在，从而纳入与给定反应相关的所有可能反应机理。

本文回顾了一种基于超球坐标中的经典轨迹计算、无需假定中间复合物存在的直接三体复合理论方法。事实证明，该方法在低温区的离子-原子-原子三体复合研究中十分成功，并预测分子离子是主要的反应产物。因此，三体复合速率取决于温度，其关系为 $T^{-3/4}$。这两项预测均已在离子-原子混合阱实验中得到实验验证。在低温环境中，同样的方法预测，任何范德瓦耳斯分子在缓冲气体池中出现的速率几乎相同。因此，几乎任何 X-He 分子（其中 X 为任意原子）都可能在缓冲气体池中形成。在更复杂的三体反应中，例如臭氧生成反应，与实验数据相比，直接方法已被证明能够取得良好结果。此外，我们还基于第一性原理确定了能量转移机制和伴侣反应机制的有效范围。更进一步，我们建立了一个用于三体碰撞的捕获模型，该模型导出了阈值定律，并已在离子-原子-原子三体复合情形中得到实验验证。同样的方法也已应用于N体碰撞，发现超径向分布遵循一种普适趋势。换言之，超径向分布函数的形状与势能、碰撞能量以及碰撞粒子质量的具体细节无关。

现有的大多数实验数据涉及分子-原子-原子、分子-分子-原子以及分子-分子-分子三体复合，而针对这些过程的直接方法仍有待发展。此外，基于间接方法的理论框架无法恰当地考虑相互作用物体的内自由度。因此，进一步发展包含内自由度的直接三体复合方法，有望阐明内自由度在三体复合中的作用，这是物理化学领域长期悬而未决的问题。

尽管三体复合反应颇具意义且与此相关，但它们所受到的关注仍不及应有的程度。然而，随着用于光谱学研究的低温离子阱的发展，如今可以比以往更加准确地研究三体复合反应，且研究得更多、更深入。此外，还有可能研究反应物初始量子态的作用，并分析产物态。因此，一种涵盖自由度的一般三体方法可能正逢其时，为理论和实验上的三体过程带来一个新时代。

致谢

M. Mirahmadi 感谢德国研究联合会（DFG）提供的资助，资助编号为 PE 3477/2 - 493725479。J. P.-R. 感谢西蒙斯基金会的支持。

披露声明

作者未报告任何潜在利益冲突。

参考文献

[1] B.D. Esry、C.H. Greene 和 J.P. Burke，《物理评论快报》83，1751–1754（1999）。[2] J. Weiner、V.S. Bagnato、S. Zilio 和 P.S. Julienne，《现代物理评论》71（1），1–85（1999）。[3] P.F. Bedaque、E. Braaten 和 H.W. Hammer，《物理评论快报》85（5），908–911（2000）。[4] H. Suno、B.D. Esry 和 C.H. Greene，《新物理学杂志》5，53–53（2003）。[5] T. Weber、J. Herbig、M. Mark、H.C. N¨agerl 和 R. Grimm，《物理评论快报》91（12），123201（2003）。[6] M. Schmidt、H.W. Hammer 和 L. Platter，《物理评论A》101（6），062702（2020）。[7] T. K¨ohler、K. G´oral 和 P.S. Julienne，《现代物理评论》78，1311–1361（2006）。[8] D. Blume，《物理学进展报告》75（4），046401（2012）。[9] A. Kr¨ukow、A. Mohammadi、A. H¨arter、J.H. Denschlag、J. P´erez-R´ıos 和 C.H. Greene，《物理评论快报》116（19），193201（2016）。[10] J. P´erez-R´ıos，《分子物理学》119（8），e1881637（2021）。[11] J. P´erez-R´ıos，《冷与超冷化学导论》（Springer International Publishing，瑞士，尚，2020）。[12] A. Mohammadi、A. Kr¨ukow、A. Mahdian、M.Deiß、J. P´erez-R´ıos、H. da Silva、M. Raoult、O. Dulieu 和 J.H. Denschlag，《物理评论研究》3（1），013196（2021）。[13] P. Weckesser、F. Thielemann、D. Wiater、A. Wojciechowska、L. Karpa、K. Jachymski、M. Tomza、T. Walker 和 T. Schaetz，《自然》600（7889），429–433（2021）。[14] D. Hauser、O. Lakhmanskaya、S. Lee、ˇS. Rouˇcka 和 R. Wester，《新物理学杂志》17（7），075013（2015）。

[15] J.Mikosch, R. Otto, S.Trippel, C. Eichhorn, M.Weidem¨uller 和 R.Wester, 《物理化学杂志》A112 (42), 10448–10452 (2008)。[16] R. Wild,M. N¨otzold,C. Lochmann 和 R. Wester, 《物理化学杂志》A125 (39), 8581–8586 (2021), PMID: 34581582。[17] N. Brahms, B. Newman, C. Johnson, T. Greytak, D. Kleppner 和 J. Doyle, 《物理评论快报》101 (10), 103002 (2008)。[18] H.Suno和 B.D. Esry, 《物理评论A辑——原子、分子与光学物理》80 (6), 1–8 (2009)。[19] N. Brahms,T.V. Tscherbul, P. Zhang,J. K-los, H.R. Sadeghpour, A. Dalgarno,J.M. Doyle 和 T.G. Walker, 《物理评论快报》105(3), 033001 (2010)。[20] N. Brahms,T.V. Tscherbul, P. Zhang, J.K-los, R.C. Forrey, Y.S. Au, H.R. Sadeghpour, A. Dalgarno,J.M. Doyle 和 T.G.Walker, 《物理化学化学物理》13(42), 19125– 19141 (2011)。[21] Y. Wang,J.P.D'Incao和 B.D. Esry, 《物理评论A辑——原子、分子与光学物理》83 (3), 1–9 (2011)。[22] N. Tariq, N.A. Taisan,V. Singh 和 J.D. Weinstein, 《物理评论快报》110 (15), 153201(2013)。[23] N. Quiros,N.Tariq, T.V. Tscherbul,J. K-los 和 J.D. Weinstein, 《物理评论快报》118 (21), 213401(2017)。[24] M.Mirahmadi和J. P´erez-R´ıos, 《化学物理杂志》154(3), 034305(2021)。[25] M.Mirahmadi和J. P´erez-R´ıos, 《化学物理杂志》155 (9), 094306 (2021)。[26] D. Charlo 和D.C. Clary, 《化学物理杂志》120 (6), 2700–2707 (2004)。[27] K.Luther, K. Oum 和 J.Troe, 《物理化学化学物理》7, 2764–2770 (2005)。[28]M. Kaufmann,S.Gil-L´opez,M.L´opez-Puertas, B. Funke, M. Garc´ıa-Comas,N. Glatthor, U. Grabowski, M. H¨opfner, G. Stiller,T. von Clarmann, M. Koukouli,L.Hoffmann 和 M.Riese, 《大气与太阳—地球物理学杂志》68 (2), 202–212(2006)。[29] M.Mirahmadi, J.P´erez-R´ıos, O. Egorov, V.Tyuterev 和 V. Kokoouline, 《物理评论快报》128 (10), 108501 (2022)。[30] R.Schinke, S.Y. Grebenshchikov, M.Ivanov 和P. Fleurat-Lessard, 《物理化学年度评论》57, 625–661 (2006)。[31] A.Teplukhin和 D. Babikov, 《物理化学化学物理》18, 19194–19206 (2016)。[32] F. Palla,E.E.Salpeter和 S.W. Stahler, 《天体物理学杂志》271, 632–641 (1983)。[33] D.R. Flower 和 G.J. Harris, 《皇家天文学会月刊》377 (2), 705–710(2007)。[34] M.J. Turk, P. Clark, S. C.O. Glover, T.H. Greif, T.Abel, R. Klessen 和 V. Bromm, 《天体物理学杂志》726 (1), 55(2011)。[35] R.C. Forrey, 《天体物理学杂志快报》773 (2), 2011–2013 (2013)。[36] P.S. Krsti,R.K.Janev和D.R. Schultz, 《物理学杂志B辑：原子、分子与光学物理》36 (16), L249–L255 (2003)。[37] M.T. Cretu,M.Mirahmadi和J. P´erez-R´ıos, 《物理评论A辑》106, 023316 (2022)。[38] R.S. Fletcher,X.L.Zhang 和 S.L. Rolston, 《物理评论快报》99, 145001 (2007)。[39] R.E. Roberts,R.B.Bernstein 和 C.F. Curtiss, 《化学物理杂志》50 (12), 5163–5176 (1969)。[40] A.E. Orel, 《化学物理杂志》87 (1), 314–318 (1987)。[41] E. Herbst, 《化学物理杂志》70 (5), 2201–2204 (1979)。[42] E. Herbst, 《天体物理学与空间科学》65 (1), 13–20 (1979)。[43] E. Herbst, 《化学物理杂志》72 (9), 5284–5285 (1980)。[44] L. Bass, W.J.Chesnavich 和 M.T. Bowers, 《美国化学学会志》101 (19), 5493–5502 (1979)。[45] L.M. Bass,P.R. Kemper,V.G. Anicich 和 M.T. Bowers, 《美国化学学会志》103 (18), 5283–5292 (1981)。[46] D.R. Bates, 《化学物理杂志》71 (5), 2318–2319 (1979)。[47] D.R. Bates, 《原子碰撞物理学基础过程》, H. Klein-poppen、J. S. Briggs和 H.O.Lutz 编（Springer US, 美国波士顿, 1985）, 第215–237页。[48] D.R.Bates 和 E. Herbst, 《天体化学中的速率系数》, T. J. Millar 编

以及 D. A. Williams（Springer Netherlands，Dordrecht，1988），第 17–40 页。[49] K. Jennings、J. Headley 和 R. Mason，《国际质谱与离子物理学杂志》45，315–322（1982），《质谱进展 1982》。[50] E.E. Ferguson，载于《分子天体物理学：现状与未来方向》，G. H. F. Diercksen、W. F. Huebner 和 P. W. Langhoff 编（Springer Netherlands，Dordrecht，1985），第 471–490 页。[51] R.C. Forrey，《化学物理杂志》143（2），024101（2015）。[52] C.H. Greene、P. Giannakeas 和 J. P´erez-R´ıos，《现代物理评论》89（3），035006（2017）。[53] P. Naidon 和 S. Endo，《物理学进展报告》80（5），056001（2017）。[54] E. Braaten 和 H.W. Hammer，《物理学报告》428（5），259–390（2006）。[55] H.W. Hammer 和 L. Platter，《核与粒子科学年度评论》60（1），207–236（2010）。[56] F.T. Smith，《法拉第学会讨论会》33，183–188（1962）。[57] F.T. Smith，《物理评论》120，1058（1960）。[58] B.R. Johnson，《化学物理杂志》73（10），5051–5058（1980）。[59] B.R. Johnson，《化学物理杂志》79（4），1906–1915（1983）。[60] V.H. Shui，《化学物理杂志》58（11），4868–4879（1973）。[61] V.H. Shui，《化学物理杂志》57（4），1704–1717（1972）。[62] J. P´erez-R´ıos、S. Ragole、J. Wang 和 C.H. Greene，《化学物理杂志》140（4），044307（2014）。[63] J. P´erez-R´ıos 和 C.H. Greene，《化学物理杂志》143（4），041105（2015）。[64] J. P´erez-R´ıos 和 C.H. Greene，《物理评论 A》98（6），23–26（2018）。[65] Y. Wang、M. Mirahmadi、A.A. Elkamshishy 和 J. P´erez-R´ıos，《少体系统》64（1），6（2022）。[66] M. Mirahmadi 和 J. P´erez-R´ıos，《化学物理杂志》158（2），024103（2023）。[67] H. Pollard，《天体力学》（，，1976）。[68] Y. Suzuki、Y. Varga、M. Suzuki 和 K. Varga，《量子力学少体问题的随机变分方法》（，，1998）。[69] C. Lin，《物理报告》257（1），1–83（1995）。[70] J. Avery，《超球谐函数：在量子理论中的应用》，Reidel 数学科学丛书（，，2012）。[71] I.S. Gradshteyn 和 I.M. Ryzhik，《积分、级数与乘积表》，第 6 版（，，2000）。[72] A.J. Dragt，《数学物理杂志》6（4），533–553（1965）。[73] R.C. Whitten 和 F.T. Smith，《数学物理杂志》9（7），1103–1113（1968）。[74] M.P. Langevin，《化学与物理年鉴》5，245–288（1905）。[75] V.P. Singh，《基于熵的水文学参数估计》（Springer Netherlands，Dordrecht，1998）。[76] M.R. Leadbetter、G. Lindgren 和 H. Rootzen，《随机序列与过程的极值及相关性质》（Springer，纽约，2012）。[77] A.F. Laurens de Haan，《极值理论》（Springer-Verlag GmbH，纽约，2007）。[78] R. DeCarvalho、J. Doyle、B. Friedrich、T. Guillet、J. Kim、D. Patterson 和 J. Weinstein，《欧洲物理学杂志 D》7（3），289（1999）。[79] B.L. Blaney 和 G.E. Ewing，《物理化学年度评论》27（1），553–584（1976）。[80] R.A. Aziz、A.R. Janzen 和 M.R. Moldover，《物理评论快报》74（9），1586–1589（1995）。[81] L.W. Bruch、W. Sch¨ollkopf 和 J.P. Toennies，《化学物理杂志》117（4），1544–1566（2002）。[82] B.B. Wang、M. Zhang 和 Y.C. Han，《化学物理杂志》157（1），014305（2022）。[83] T. Feldker、H. F¨urst、H. Hirzler、N.V. Ewald、M. Mazzanti、D. Wiater、M. Tomza 和 R. Gerritsma，《自然物理学》16（4），413–416（2020）。[84] R. Cˆot´e，《物理评论快报》85，5316–5319（2000）。[85] S. Willitsch、M.T. Bell、A.D. Gingell 和 T.P. Softley，《物理化学化学物理》10，

7200–7210（2008）。[86] M. Tomza、K. Jachymski、R. Gerritsma、A. Negretti、T. Calarco、Z. Idziaszek 和 P.S. Julienne，《现代物理评论》91，035001（2019）。[87] R. Cˆot´e，载于，Ennio Arimondo、Chun C. Lin 和 Susanne F. Yelin 编，《原子、分子与光物理学进展》第 65 卷（，，2016），第 67–126 页。[88] T. Sikorsky、Z. Meir、R. Ben-shlomi、N. Akerman 和 R. Ozeri，《自然通讯》9（1），920（2018）。[89] M. Gacesa、J.A. Montgomery、H.H. Michels 和 R. Cˆot´e，《物理评论 A》94，013407（2016）。[90] S. Jyothi、T. Ray、S. Dutta、A.R. Allouche、R. Vexiau、O. Dulieu 和 S.A. Rangwala，《物理评论快报》117，213002（2016）。[91] K.S. Kleinbach、F. Engel、T. Dieterle、R. L¨ow、T. Pfau 和 F. Meinert，《物理评论快报》120，193401（2018）。[92] P. Puri、M. Mills、C. Schneider、I. Simbotin、J.A. Montgomery、R. Cˆot´e、A.G. Suits 和 E.R. Hudson，《科学》357（6358），1370–1375（2017）。[93] A.D. D¨orfler、P. Eberle、D. Koner、M. Tomza、M. Meuwly 和 S. Willitsch，《自然通讯》10（1），5429（2019）。[94] H. Hirzler、E. Trimby、R.S. Lous、G.C. Groenenboom、R. Gerritsma 和 J. P´erez-R´ıos，《物理评论研究》2（3），033232（2020）。[95] H. Hirzler、R.S. Lous、E. Trimby、J. P´erez-R´ıos、A. Safavi-Naini 和 R. Gerritsma，《物理评论快报》128（10），103401（2022）。[96] R. Saito、S. Haze、M. Sasakawa、R. Nakai、M. Raoult、H. Da Silva、O. Dulieu 和 T. Mukaiyama，《物理评论 A》95，032709（2017）。[97] J. P´erez-R´ıos，《物理评论 A》99，022707（2019）。[98] H. da Silva、M.Raoult、A. Mohammadi、J.H. Denchlag 和 O. Dulieu，《物理学：会议系列》875（9），082013（2017）。[99] J. P´erez-R´ıos，《物理评论 A》104，L031302（2021）。[100] B.B. Wang、S.H. Jing 和 T.X. Zeng，《化学物理杂志》150（9），094301（2019）。[101] B.B. Wang，《物理化学化学物理》23，14617–14627（2021）。[102] B.B. Wang、Y.C. Han、W. Gao 和 S.L. Cong，《物理化学化学物理》19，22926–22933（2017）。[103] S.I. Krasheninnikov、A.Y. Pigarov、D.A. Knoll、B. LaBombard、B. Lipschultz、D.J. Sig-mar、T.K. Soboleva、J.L. Terry 和 F. Wising，《等离子体物理学》4（5），1638–1646（1997）。[104] S.I. Krasheninnikov 和 A.S. Kukushkin，《等离子体物理学杂志》83（5），155830501（2017）。[105] A. Kukushkin、S. Krasheninnikov、A. Pshenov 和 D. Reiter，《核材料与能源》12，984–988（2017），第 22 届国际等离子体表面相互作用会议论文集，22nd PSI。[106] Y. Sayasov，《弗里堡自然科学学会通报》´et´e Fribourgeoise des Sciences Naturelles = 《弗赖堡自然科学学会通报》65，76–87（1976）。[107] A. Barbe、S. Mikhailenko、E. Starikova、M.R.D. Backer、V. Tyuterev、D. Mondelain、S. Kassi、A. Campargue、C. Janssen、S. Tashkun、R. Kochanov、R. Gamache 和 J. Orphal，《定量光谱学与辐射传递杂志》130，172–190（2013），{HITRAN2012} 专刊。[108] P.W. Barnes、C.E. Williamson、R.M. Lucas、S.A. Robinson、S. Madronich、N.D. Paul、J.F. Bornman、A.F. Bais、B. Sulzberger、S.R. Wilson 等，《自然·可持续发展》2（7），569–579（2019）。[109] K. Mauersberger、D. Krankowsky、C. Janssen 和 R. Schinke，《原子、分子与光物理学进展》50，1–54（2005）。[110] K. Luther、K. Oum 和 J. Troe，《物理化学化学物理》7（14），2764–2770（2005）。[111] H. Hippler、R. Rahn 和 J. Troe，《化学物理杂志》93（9），6560–6569（1990）。[112] D. Charlo 和 D.C. Clary，《化学物理杂志》120（6），2700–2707（2004）。

[113] M.V. Ivanov和R. Schinke，《化学物理杂志》124，104303（2006）。[114] V.G. Tyuterev、R.V. Kochanov、S.A. Tashkun、F. Holka和P.G. Szalay，《化学物理杂志》139（13），134307（2013）。[115] W. Rawlins、G. Caledonia和R. Armstrong，《化学物理杂志》87（9），5209–5221（1987）。[116] C. Janssen、J. Guenther、K. Mauersberger和D. Krankowsky，《物理化学化学物理》3（21），4718–4721（2001）。[117] J. Troe，《化学物理杂志》66（11），4745–4757（1977）。[118] S. Br¨unken、L. Kluge、A. Stoffels、J. P´erez-R´ıos和S. Schlemmer，《分子光谱学杂志》332，67–78（2017），《阱中分子光谱学》。[119] N. Adams和D. Smith，《化学物理快报》79（3），563–567（1981）。[120] J. Troe，《化学物理杂志》66（11），4758–4775（1977）。[121] D.R. Bates，《物理学杂志B：原子与分子物理》12（24），4135（1979）。[122] R. Johnsen，《化学物理杂志》85（7），3869–3873（1986）。[123] A.A. Viggiano，《化学物理杂志》84（1），244–249（1986）。[124] J. Troe，《物理化学化学物理》7，1560–1567（2005）。[125] D. Smith和N. Adams，《化学物理快报》54（3），535–540（1978）。[126] I. Zymak、P. Jusko、S. Rouˇcka、R. Plaˇsil、P. Rubovi ˇc、D. Gerlich和J. Glos´ık，《欧洲物理学杂志：应用物理》56（2），24010（2011）。[127] D. Smith和P. ˇSpanˇel，《质谱快速通讯》36（6），e9241（2022）。[128] J. Rumble，《CRC化学与物理手册》，第111版，第103版（，，2022）。[129] H. B¨ohringer、F. Arnold、D. Smith和N. Adams，《国际质谱与离子物理学杂志》52（1），25–41（1983）。[130] N. Adams和D. Smith，《国际质谱与离子物理学杂志》21（3），349–359（1976）。[131] P.A.M. van Koppen、M.F. Jarrold、M.T. Bowers、L.M. Bass和K.R. Jennings，《化学物理杂志》81（1），288–297（1984）。[132] J. Barassin、R. Thomas和A. Barassin，《化学物理快报》71（2），269–273（1980）。[133] A.A. Viggiano，《化学物理杂志》81（6），2639–2645（1984）。[134] S. Dheandhanoo和R. Johnsen，《行星与空间科学》31（8），933–938（1983）。[135] J.A. Guthrie、R.C. Chaney和A.J. Cunningham，《化学物理杂志》95（2），930–936（1991）。[136] P.A. van Koppen、R. Derai、P. Kemper、S. Liu和M.T. Bowers，《国际质谱与离子过程杂志》73（1），41–60（1986）。[137] M. Meot-Ner和F.H. Field，《化学物理杂志》61（9），3742–3749（1974）。[138] H. B¨ ohringer和F. Arnold，《化学物理杂志》77（11），5534–5541（1982）。[139] J.D. Payzant、A.J. Cunningham和P. Kebarle，《化学物理杂志》59（10），5615–5619（1973）。[140] B.R. Rowe、G. Dupeyrat、J.B. Marquette和P. Gaucherel，《化学物理杂志》80（10），4915–4921（1984）。[141] L.K. Randeniya、X.K. Zeng、R.S. Smith和M.A. Smith，《物理化学杂志》93（24），8031–8037（1989）。[142] S. Schlemmer、A. Luca、J. Glosik和D. Gerlich，《化学物理杂志》116（11），4508–4516（2002）。[143] M.J. Frost和C.R.J. Sharpe，《物理化学化学物理》3，4536–4541（2001）。