arXiv:2603.04465v1 [physics.atom-ph] 3 Mar 2026

转振激发氘化氢+氘化氢碰撞的全维量子散射计算

Bikramaditya Mandal, [1] Hubert Jó´zwiak, [2,3] Piotr Wcisło, [3] 和 Naduvalath Balakrishnan[1], *[1]内华达大学拉斯维加斯分校化学与生物化学系，美国内华达州拉斯维加斯 *89154*[2]拉德堡德大学分子与材料研究所，荷兰奈梅亨[3]尼古拉·哥白尼大学物理、天文学与信息学学院物理研究所，波兰托伦´，*Grudzi˛adzka 5，87-100 Toru´n*（日期：2026年3月6日）

本文报告了采用高度精确的 H_2-H_2 系统相互作用势，对氘化氢+氘化氢碰撞中的转振跃迁进行的全维量子散射计算。研究确定了若干近共振转振跃迁，这些跃迁保持总转动角动量守恒，并使碰撞伙伴的内能近似守恒。研究还确定了驱动转动跃迁的关键各向异性项，以及对截面随能量变化中低能共振特征有贡献的角动量分波。计算结果与先前实验报告的总截面一致，包括截面随能量变化中的共振特征。具体而言，低能截面呈现出明显的共振特征，与入射通道中的$l = 3$ 分波有关。本文报告了温度范围为0.1 K至200 K时若干非弹性转动和转振跃迁的速率系数；这些速率系数在1 K至10 K之间达到最大值，反映了$l = 3$ 形状共振的重要贡献，该共振出现在约2.5 K处。

I. 引言

作为宇宙中最丰富的分子，H_2 与自身及其他分子的碰撞在许多天体物理环境中都备受关注 [1, 2]。涉及小分子（如 H_2 及其氘代对应物氘化氢）的非弹性碰撞和反应，在早期宇宙 [1, 3–8], 寒冷的星际介质（ISM）[5, 9, 10], 恒星形成区 [11–13], 和行星大气的化学过程中发挥着关键作用。与没有永久偶极矩的 H_2 不同，氘化氢的偶极矩虽小但非零，因此更容易被探测到。赫歇尔空间天文台 [14, 15] 和红外空间天文台（ISO）利用长波长光谱仪 [16, 17]探测到了氘化氢中对应于$j = 1 \rightarrow j' = 0$ 转动跃迁的谱线。阿塔卡马大型毫米波/亚毫米波阵列（ALMA）和斯皮策空间望远镜 [16, 18, 19]也观测到了氘化氢中源自$j = 4 \rightarrow j' = 3$ 跃迁的转动谱线。这些观测引发了人们对转动激发态氘化氢与其主要碰撞伙伴 H_2, 、氦和一氧化碳之间碰撞的浓厚兴趣。尽管与 H_2 相比，氘化氢在星际介质中的丰度较低，其 D/H 比值为 $\sim 3 \times 10^{-5}$，但由于偶极矩较小，人们认为它在原初气体的冷却过程中发挥着关键作用 [1, 2, 5, 20, 21]。

Zare及其同事近年来还通过让两个碰撞伙伴在同一分子束中共传播，对HD与H_2, D_2, 及氦的碰撞开展了多项实验研究 [22–27]。这使碰撞具有较小的相对速度，从而将角动量分波的数量限制在少数几个，主要是$l = 0 - 3$。共膨胀与斯塔克诱导绝热拉曼通道（SARP）技术相结合，可以控制HD键轴相对于初始速度矢量的定向。通过选择初始分子转动能级j 的特定m_j 态（磁量子数），或其m_j 态的叠加态，可以控制这种定向。例如，对于$j = 2$，$m_j = 0$ 对应水平定向，而$m_j = 0, \pm 2$ 的叠加态对应垂直定向。这些实验测量转动非弹性碰撞中散射出的HD分子的角分布，为研究这些基准体系的相互作用势提供了灵敏探针。多项理论研究对这些实验进行了明确的模拟，其中包括能够在测得的角分布中留下鲜明特征的特定角动量分波 [28–38]。

在这些实验过程中，所探测的 $\Delta \mathrm{j} = -1$ &$\Delta \mathrm{j} = -2$ 跃迁位于HD($\mathrm{v} = 1, \mathrm{j} = 2$)+$H_2$/$D_2$ [23–27] 中，以及$\Delta \mathrm{j} = -2$ 跃迁位于D_2($\mathrm{v} = 2, \mathrm{j} = 2$)+$D_2$($\mathrm{v} = 2, \mathrm{j} = 2$) [39] 碰撞中；已报道了用于$H_2$-$H_2$碰撞的新势能面（PES），其可用于研究高振动激发的H_2 与HD分子之间的碰撞 [40]。尽管利用SARP 技术研究诸如HD($\mathrm{v} \geq 4$)+HD($\mathrm{v} \geq 4$)$\rightarrow$ H_2+D_2 之类的四中心反应的可能性令人振奋，但实验尚未开展。然而，近期的理论研究已采用准经典轨迹（QCT）方法探讨了这一过程 [41]。

在早期对H_2+H_2碰撞的全维量子计算中，已讨论了守恒总分子转动角动量且几乎守恒内能的近共振转动跃迁的重要性 [42–45]。例如，研究表明，在H_2($v = 1, j = 0$)+H_2($v = 0, j = 2$)的碰撞中，最主要的非弹性通道是H_2($v = 1, j = 2$)+H_2($v = 0, j = 0$) [43]。这一守恒两个分子总内转动角动量的近共振跃迁具有约24.45 K的能量亏损，其截面比H_2($v = 0, j = 2$)碰撞伙伴的纯转动猝灭大两个数量级。氘化氢+氘化氢碰撞中此类准共振跃迁的可能性尚未

* 通讯作者：naduvala@unlv.nevada.edu

被探索过，尽管由于存在 $\Delta j = \pm 1$ 跃迁的可能性，氘化氢中此类跃迁的能隙更小。

由于 H_4 体系在涉及四原子体系的碰撞研究中具有重要的基准体系地位，同时也具有天体物理学意义，过去数十年来，它一直是许多电子结构计算的研究对象。这些研究既包括在将 H_2 分子视为刚性转子的近似下构建的四维（4D）势能面，也包括完整的六维（6D）势能面。Diep 和 Johnson [46, 47] 以及 Patkowski 等人 [48] 的 4D 势能面，已用于此前对 H_2+H_2 [2, 49]和 H_2+HD 碰撞中转动能量传递的计算 [5]。Flower [50–52] 以及 Flower 和 Rueff [53–55] 也利用 Schwenke [56]开发的势能面，报告了对 H_2+H_2 和 H_2+HD 碰撞中转动能量传递的大量计算结果。Boothroyd 等人 [57], 、Hinde [58], 、Garberoglio 等人 [59],和 Zuo 等人 [40]报道了全维势能面。Quéméner 等人 [60, 61], 、Balakrishnan 等人 [6, 43], 和 dos Santos 等人 [44, 45]利用 Boothroyd 等人 [57] 和 Hinde [58]的势能面，报告了对 H_2+H_2碰撞中振转跃迁的大量计算结果。最近，Jankowski、Patkowski 和 Szalewicz 为 H_4 体系构建了一种新的 6D 势能面（下文称为 JPS势能面）。Jó´zwiak 等人 [62]采用该势能面，计算了 HD 中受 H_2扰动的$R(0) - R(2)$] 转动谱线的超越 Voigt 线型参数。该势能面的长程部分取自 Patkowski 等人 [48]的 4D 势能面。由于电子结构计算采用了更大的基组和更高的理论水平，对于模拟两个 H_2 分子及其同位素异构体之间的非弹性散射而言，该势能面可视为目前可用的最精确全维势能面。本文的计算采用了这一势能面。计算使用经过修改的 TwoBC [63] 量子散射程序完成。

我们还想强调，尽管H_2+H_2 和H_2+HD碰撞因其在天体物理学中的重要性而得到了相当广泛的研究，但HD+HD碰撞受到的关注要少得多。除Johnson等人 [64]报道的一项实验研究（其中测量了HD+HD碰撞的能量分辨总截面）之外，我们所知道的近期唯一的态到-

态截面是由苏尔塔诺夫等人 [65, 66]在四维刚性转子形式下得到的。Cygan等人 [67]最近也利用对HD振动波函数平均后的JPS势能面，报道了HD中自扰动转振跃迁的超越Voigt线型参数的量子散射计算。迄今尚未报道HD+HD碰撞的完整转振量子计算。经典轨迹计算和半经典计算此前已分别由盖尔布和阿尔珀 [68], 、布朗和隆格马雷 [69], 以及卡恰托雷和比林 [70]报道。

本文组织如下：第二节简要介绍所用方法，包括势能面和散射计算的详细信息。第三节呈现计算结果，第四节总结我们的研究发现。

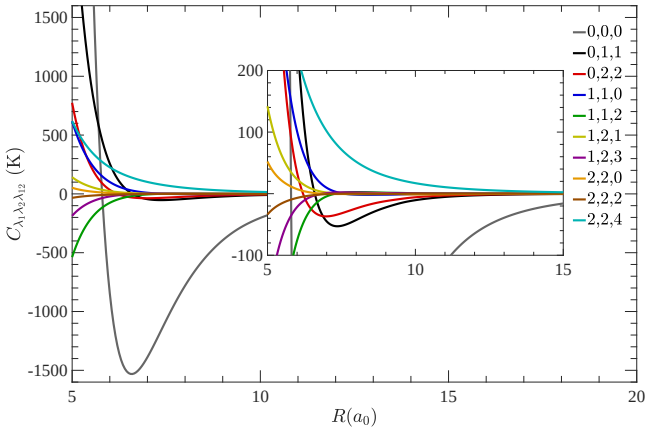

图 1. HD+HD相互作用的主要展开系数随分子间距的变化。不同项依次标记为 λ_1, λ_2和 λ_{12} 。插图放大显示了范德华势阱区域内的主要项。请注意，两个HD分子的键长均固定为1.44 a_0。

II. 方法

A. 势能面

在玻恩-奥本海默（BO）近似下，HD+HD 碰撞的相互作用势与 H_2+H_2, 相同，只有一个较小的对角 BO 修正（DBOC）例外，该修正取决于质量。JPS 势能面中已包含这一修正项，但与势能面的不确定性相比，其量级小得可以忽略，因此不会影响量子散射计算的结果。此外，对 He+HD 和 He+D_2 碰撞采用依赖同位素的相互作用势，并对 HD 和 D_2 施加适当的质量依赖的对角玻恩-奥本海默修正，所得结果与从 He+H_2 体系得出的结果几乎相同 [35]。在散射计算中，相互作用势的角度依赖性用双球谐函数 [61]展开。HD-HD 相互作用势的计算方法是将两个 H_2 分子的质心（COM）移至 HD 的质心，并针对 HD+HD 相互作用，采用相应的雅可比坐标重新计算势能：

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{R}) = \sum_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_{12}} C_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_{12}}(r_1, r_2, R) Y_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_{12}}(\hat{r_1}, \hat{r_2}, \hat{R}) \tag{1}$$

其中，

$$Y_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_{12}}(\hat{r_1}, \hat{r_2}, \hat{R}) = \sum_{m_1,m_2,m_{12}} \langle \lambda_1 m_1 \lambda_2 m_2 | \lambda_{12} m_{12} \rangle \times Y_{\lambda_1,m_1}(\hat{r_1}) Y_{\lambda_2,m_2}(\hat{r_2}) Y^*_{\lambda_{12},m_{12}}(\hat{R}). \tag{2}$$

与H_2+H_2 碰撞不同，后者在展开中仅包含偶数阶项；由于HD的质心相对于H_2, 的质心发生了偏移，展开系数中同时存在偶项和奇项

图 1 展示了根据式（1-2）得到的主要展开系数随质心间距变化的情况，

其中两个HD分子的键长均固定为 1.44 a_0。图 1 中的插图放大显示了范德华势阱附近的展开系数。主要的各向异性项为（λ_1，λ_2，λ_{12}）=（2，2，4），该项驱动 $|\Delta j| = 2$ 跃迁。其余各向异性项（0，1，1）、（1，1，0）和（1，1，2）驱动 $|\Delta j| = 1$ 跃迁，其幅度相对较小。根据各向异性项的幅度，不考虑能隙时，可以预期 $|\Delta j| = 2$ 跃迁可能比 $|\Delta j| = 1$ 跃迁更强。在散射计算中发现，对于 HD，在 JPS 势能面上，保留至 $\lambda_1 = \lambda_2 \leq 6$ 的所有项已足以得到收敛结果。将展开系数投影到包含单体振动的基函数上后，我们严格地纳入了所有耦合（包括其振动/转动依赖性）。

B. 散射计算

量子散射计算采用修改版的 TwoBC 代码 [63] 进行，该代码实现了 Arthurs 和 Dalgarno [71]总角动量表象下两个振动分子之间碰撞的全维耦合通道（CC）计算$^1\Sigma$。该方法已用于此前对 H_2-H_2 及其同位素体 [6, 34, 43, 44, 60, 61]的研究。因此，我们仅简要概述散射形式，以介绍相关量子数和符号。

采用 CC 方法求解定态薛定谔方程，可得到散射矩阵 **S**，进而提取振转跃迁的态-态截面。我们用变量n和n' 标记碰撞双方初始和最终的分子组合态（耦合通道矩阵）。具体而言，$n \equiv v_1 j_1 v_2 j_2$ 和$n' \equiv v'_1 j'_1 v'_2 j'_2$分别表示碰撞前后那对 HD 分子的状态。给定碰撞能量（E_c）时，全同粒子散射中态-态振转跃迁的积分截面（ICS）为

$$\sigma_{n\to n'}(E_c) = \frac{\pi(1+\delta_{v_1 v_2}\delta_{j_1 j_2})(1+\delta_{v'_1 v'_2}\delta_{j'_1 j'_2})}{k_n^2(2j_1+1)(2j_2+1)} \times \sum_{J,j_{12},j'_{12},l,l'} (2J+1)|T^J_{n,l,j_{12},n',l',j'_{12}}|^2, \tag{3}$$

其中，$k_n^2 = 2\mu E_c/\hbar^2$, $E_c = E - E_n$，E_n 是通道n的渐近能量，E 是总能量，μ 是两个氘化氢分子的约化质量，而 $T^J = 1 - S^J$。四原子体系的总角动量为$\mathbf{J} = \mathbf{l} + \mathbf{j_{12}}$，其中 **l** 是轨道角动量，$\mathbf{j_{12}} = \mathbf{j_1} + \mathbf{j_2}$ 是分子总转动角动量，J、l 和j_{12} 表示相应的量子数。

在螺旋度表象中，散射振幅作为散射角 θ 的函数由 [72]给出

$$\begin{aligned} q_{n,m\to n',m'}(\theta) = \frac{1}{2k_n}\sum_J (2J+1) \\ \sum_{j_{12},j'_{12},l,l'} i^{l-l'+1} T^J_{n,l,j_{12},n',l',j'_{12}} d^J_{m_{12},m'_{12}}(\theta) \\ \times \langle j_{12} m_{12} J - m_{12} | l 0\rangle \langle j'_{12} m'_{12} J - m'_{12} | l' 0\rangle \\ \times \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12}\rangle \langle j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 | j'_{12} m'_{12}\rangle, \end{aligned} \tag{4}$$

其中，$d^J{}_{m12,m'_{12}}(\theta)$是维格纳约化转动矩阵的一个元素，$m \equiv m_1, m_2, m_{12}$, $m' \equiv m'_1, m'_2, m'_{12}$，尖括号内的量 $\langle ....|..\rangle$是克莱布什-戈丹系数。对于各向同性碰撞，转动振动态分辨跃迁的微分截面（DCS）通过对所有末态m'态求和，并对初态m态取平均得到：

$$\frac{d\sigma_{n\to n'}}{d\Omega} = \frac{(1+\delta_{v_1 v_2}\delta_{j_1 j_2})(1+\delta_{v'_1 v'_2}\delta_{j'_1 j'_2})}{(2j_1+1)(2j_2+1)} \sum_{m,m'} \left| q_{n,m\to n',m'} \right|^2, \tag{5}$$

其中立体角为$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$， ϕ为方位角。

计算采用了由两个HD分子的三个振动态$v = 0-2$组成的基组，每个振动态包含五个转动态$j = 0-4$。在考虑相同碰撞伙伴的情况下，这产生了近120个耦合通道矩阵。计算针对范围为$E_c = 10^{-3}$ K -10^3 K的碰撞动能以及$J = 0-40$进行。对于低于10 K的碰撞能量，仅需$J = 0-10$即可得到收敛的积分截面。对于$J = 40$ 和$E_c = 10^3$ K，通道总计数目为1500。耦合通道方程从$R = 3$ 积分至$R = 103\ a_0$，步长为 $\Delta R = 0.05\ a_0$。相对于基组以及薛定谔方程数值求解中涉及的其他参数，结果收敛至1%以内。

给定温度T 下，态到态转动-振动态跃迁的速率系数通过对相应截面在碰撞能量的麦克斯韦-玻尔兹曼分布上取平均得到

$$k_{n\to n'}(T) = \frac{v_{\mathrm{ave}}(T)}{(k_B T)^2} \times \int_{E_c=0}^{\infty} E_c\ \sigma_{n\to n'}(E_c)\ e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c, \tag{6}$$

其中k_B 为玻尔兹曼常数，平均碰撞速度$v_{\mathrm{ave}}(T) = \sqrt{8 k_B T/\pi\mu}$。

III. 结果

如引言中所述，目前有若干个六维势能面可用于研究两个 H_2 分子或其

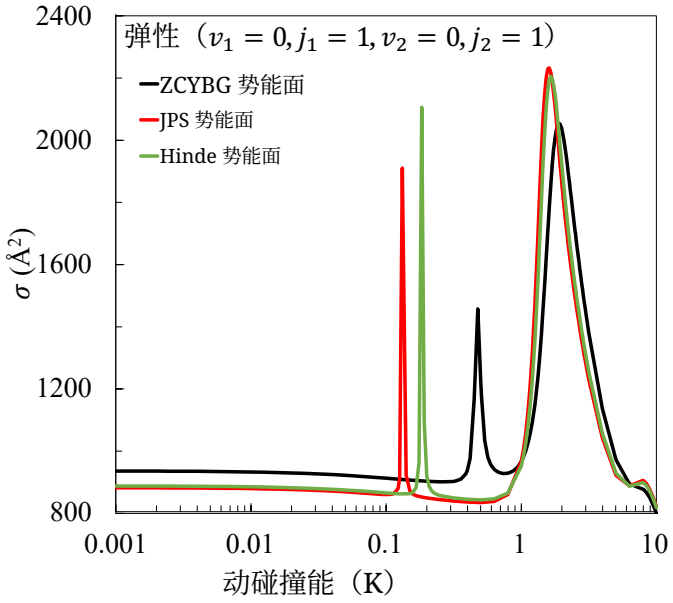

图 2. 使用 ZCYBG、JPS 和 Hinde 势能面计算得到的正氢$_2$+正氢$_2$碰撞弹性截面随碰撞能的变化，初始态为 $v_1, j_1, v_2, j_2 = 0,1,0,1$。

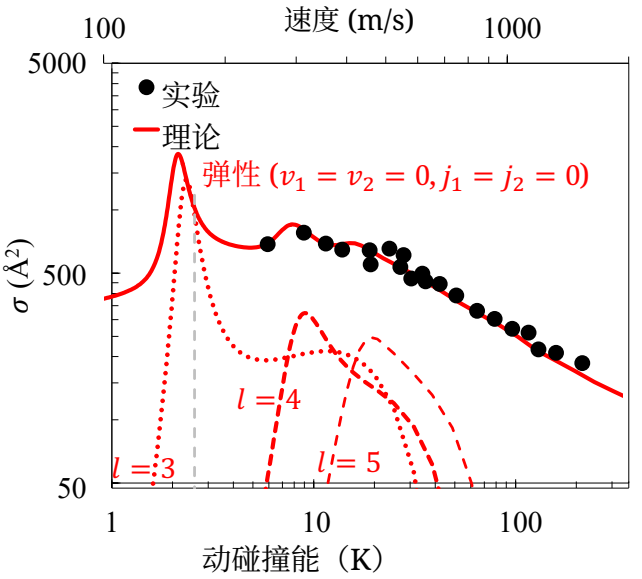

图 3. 我们计算得到的积分截面随相对速度的变化（红色曲线）以及 Johnson 等人的实验数据（黑色实心圆点和空心圆圈）。实验结果 [64] 乘以 1.8 进行缩放，以便比较。此外，还对截面中的共振特征进行了分波分析。灰色虚线表示由 LEVEL 程序 [75]计算的$l = 3$ 有效势所支持的束缚态能量对应的速度。

同位素异构体之间的碰撞。比较采用一些较新的势能面计算的 H_2+H_2 碰撞在低能量下的弹性截面，将有助于深入了解 H_4 体系。为此，我们采用了 Hinde [58], Zuo 等人 [40]（下文简称 ZCYBG）和 JPS [62] 的势能面。图 2 展示了初始态 $v_1, j_1, v_2, j_2 = 0,1,0,1$ 的弹性截面随碰撞能变化的情况，$E_c = 10^{-3}$ K–10 K。对于$E_c >$ 1K，三个势能面给出的结果几乎完全相同，其中包括位于$E_c \approx 2$ K处的形状共振。1 K 以下可观察到一个尖锐的共振特征，但三个势能面预测的位置差异显著：ZCYBG 势能面预测其位于 ∼ 0.5 K，而 Hinde 和 JPS 势能面预测其位于 0.1 至 0.2 K 之间。总体而言，Hinde 和 JPS 势能面的计算结果似乎非常吻合。值得注意的是，这两个势能面均采用耦合簇单、双激发及微扰三重激发（CCSD(T)）方法计算，并且纳入了超出 CCSD(T) 理论层次的修正。不过，JPS 势能面采用了更大的基组，并且还考虑了对角 Born-Oppenheimer 修正项；但如前所述，这些处理针对的是 H_4 体系。ZCYBG 势能面则采用多参考组态相互作用（MRCI）方法计算，旨在描述高振动态 H_2 分子的碰撞。基于这些比较以及前文对势能面的讨论，我们在本文报告的 HD+HD 计算中采用 JPS 势能面。

A. 与先前实验结果的比较

最近，齐甘等人 [67]报告了自扰动氘化氢线型参数的实验测量和理论模拟。其他实验研究包括测量基态 HD 分子碰撞中转动激发微分截面的测量 [73]，以及振动激发氘化氢在$v = 1$ Level 与热 HD 碰撞时的转动能量转移速率 [69, 74]。然而，据我们所知，碰撞能量低于 100 K 时对氘化氢+氘化氢碰撞的唯一实验研究是近 40 年前由 Johnson 等人 [64] 完成的。结果以两个分子之间相对速度的函数形式报告了总截面。我们假定这些截面对应初态和末态$v_1 j_1 v_2 j_2 = v_1' j_1' v_2' j_2' = 0000$（两个基态 HD 分子的弹性散射）。我们注意到实验值并非绝对截面，因此进行了适当缩放以便与计算值比较。图 3 展示了 Johnson 等人 [64]的实验结果与我们理论计算之间的比较。实验结果按 1.8 倍缩放以便进行比较。实验与理论之间的一致性极好。理论结果显示在 150 m/s（∼ 2. 0 K）附近有一个峰，但实验数据并未延伸到这些碰撞能量。对截面的分波分析表明，该峰对应于一个$l = 3$ 形状共振。Johnson 等人 [64], 给出的理论结果中，150 m/s 附近也明显可见一个强的$l = 3$ 共振峰，与本文结果一致。实验和理论结果中约 300–400 m/s 处的一个小的类共振特征来自$J = l = 4$ 分波。类似地，400–500 m/s 之间一个较小的类共振凸起来自$J = l = 5$。分波分辨截面以虚线曲线示于

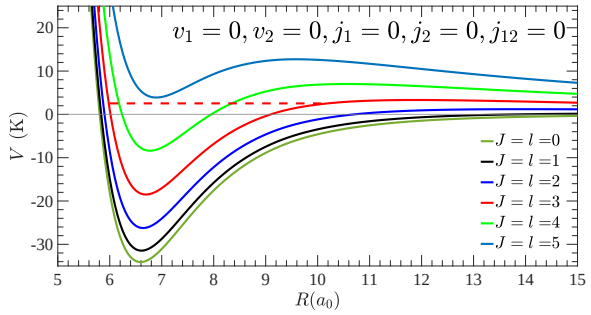

图 4。有效耦合势的对角项随分子间距 R 的变化，针对$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0000$ 初始态。不同曲线表示不同的分波，$l = 0-5$。红色虚线表示使用 LEVEL 程序 [75]计算得到的、在 2.54 K 处的$l = 3$ 共振能量。

图 3。

我们还考察了与初始转振态$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0000$相关联的有效势对角项（见 Croft等人 [28]的式 (4)），针对$J = 0-5$。这对应于$l = 0-5$，因为$j_1 = j_2 = j_{12} = 0$。这些势能曲线作为R的函数示于图 4。尽管有效势与 Johnson 等人 [64], 的结果相似，我们的理论截面大约相差两倍（我们对此找不到解释），因此必须对文献 [64] 中的数据进行重归一化。

使用 LEVEL 程序 [75] 对$J = l = 3$ 势进行束缚态分析，确定了一个位于$E = 2.54$ K 的准束缚能级，其能量接近图 3 中$l = 3$ 共振在$E_c = 2.31$ K（约 150 m/s）处的能量。该共振的能量在图 4 中由红色虚线表示。对 $J = l = 4$ 和$j = l = 5$ 势曲线进行类似的束缚态分析，并未得到与图 3 中类共振特征相对应的准束缚能级。这些特征似乎源于这些分波贡献的出现。

B. 非弹性振转跃迁

本研究的主要动机是通过全维量子计算，进一步深入了解氘化氢+氘化氢碰撞，并确定在低碰撞能量下占主导地位的近共振转动-振动能量传递过程。我们考察了若干种近共振跃迁，这些跃迁可通过交换两个分子的转动量子数或振动量子数发生。具体而言，对于$v_1 j_1 v_2 j_2 \rightarrow v_1 j_2 v_2 j_1$ 或$v_1 j_1 v_2 j_2 \rightarrow v_2 j_1 v_1 j_2$，在考虑相同粒子碰撞时，我们研究了以下跃迁：

$$\begin{aligned} 0110 &\rightarrow 0011 (\Delta j = \Delta v = \pm 1), \\ 0120 &\rightarrow 0021 (\Delta j = \pm 1, \Delta v = \pm 2), \\ 0210 &\rightarrow 0012 (\Delta j = \pm 2, \Delta v = \pm 1), \\ 0220 &\rightarrow 0022 (\Delta j = \Delta v = \pm 2). \end{aligned} \tag{7}$$

这些跃迁的特点是内能差很小，主要源于不同振动态下转动能级的离心畸变略有不同。它们还守恒两个分子的总转动角动量，即 $\mathrm{j}_{12} = \mathrm{j}'_{12}$。跃迁0110 → 0011 可通过两个分子之间交换转动量子或振动量子而发生。前者称为准共振转动-转动（QRRR）传递，后者称为准共振振动-振动（QRVV）传递。同样，跃迁 0120 →0021可通过 $\Delta \mathrm{j} = \pm 1$ 转动传递或$\Delta \mathrm{v} = \pm 2$ 振动量子交换发生，而 0210 → 0012则可由 $\Delta \mathrm{j} = \pm 2$ 或 $\Delta \mathrm{v} = \pm 1$驱动。最后，对于0220 → 0022，该跃迁可通过 $\Delta \mathrm{j} = \pm 2$ 或 $\Delta \mathrm{v} = \pm 2$发生。由于势的角向各向异性强于其相对于HD键伸缩的各向异性，主要机制是QRRR，这与我们此前对 H_2-H_2 碰撞的研究结论一致 [43, 60]。考虑到在氘化氢+氘化氢碰撞中，$\Delta \mathrm{j} = \pm 1$ 和 $\Delta \mathrm{j} = \pm 2$ 跃迁均为允许跃迁，因此可以将这些跃迁的相对效率与图1所示相互作用势的不同各向异性项联系起来。对于所有这些初态，即 $\mathrm{v_1 j_1 v_2 j_2} = 0110$、0120、0210和0220，我们将考察这些近共振跃迁相对于可用末态通道 $\mathrm{v'_1 j'_1 v'_2 j'_2}$中纯转动跃迁的相对效率：

$$\begin{aligned} 0110 &\rightarrow 0010 \\ 0120 &\rightarrow 0020 \\ 0210 &\rightarrow 0110 \\ 0210 &\rightarrow 0011 \\ 0210 &\rightarrow 0111 \\ 0220 &\rightarrow 0120 \\ 0220 &\rightarrow 0121 \end{aligned} \tag{8}$$

图5展示了初始态$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0110$ 下弹性跃迁和主要非弹性振转跃迁的截面随碰撞能的变化。所有能量下，弹性截面均大于相应的非弹性截面。两种非弹性跃迁分别对应0110 → 0011 （QRRR/QRVV）和 0110 → 0010（纯转动淬灭）。点线和虚线分别表示这两种跃迁中偶、奇交换宇称的贡献。实线表示考虑两个HD分子的核自旋后这两种宇称的加权和 [64]:

$$\sigma_{\mathrm{total}} = \frac{15}{36}\sigma_{\mathrm{even}} + \frac{21}{36}\sigma_{\mathrm{odd}}. \tag{9}$$

近共振跃迁 0110 → 0011 的能隙极小，仅为 $\Delta E \simeq 5.5$ K，而纯转动跃迁 0110 → 0010 的能隙为 $\Delta E \simeq 128$ K，如图5所示。尽管 0110 → 0011QRRR/QRVV跃迁的能隙更小，其截面却比 0110 → 0010 跃迁小一个数量级。这

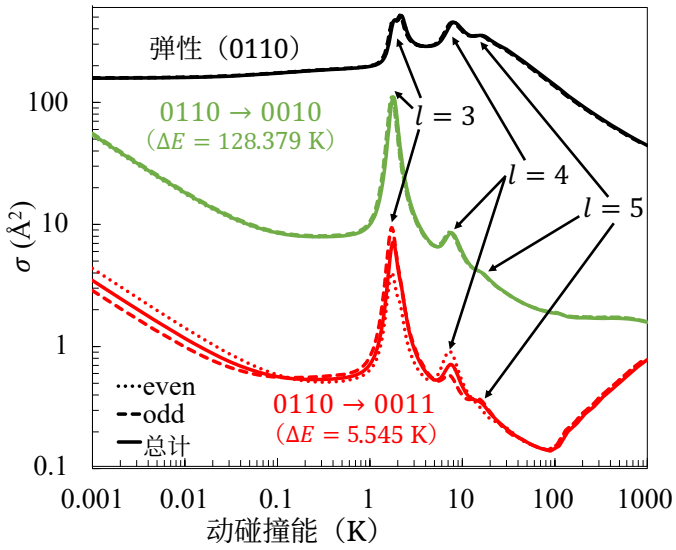

图 5. 初始态为 $v_1j_1v_2j_2 = 0110$ 时，弹性和非弹性转振跃迁的积分截面随碰撞能量的变化。不同跃迁通过图内文字及能隙进行标注。偶、奇交换对称性的贡献分别以点线和虚线表示，而对于每个跃迁，它们的加权和以实线表示。

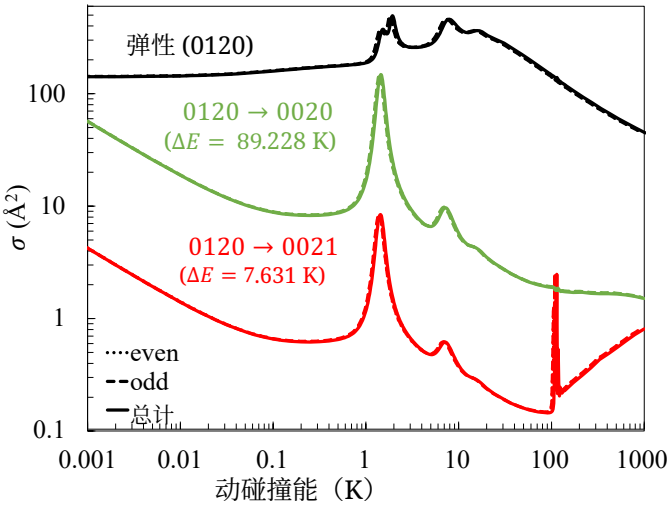

图6. 与图5相同，但初始态为$v_1j_1v_2j_2 = 0120$。偶、奇交换对称性的贡献与加权和几乎完全相同，因此在此尺度下无法区分各条曲线。

可以与展开系数$C_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_{12}}$（图1）的强度相关联，这些系数对应于驱动纯转动跃迁的 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{12} = 0,1,1$。其量值大于负责近共振跃迁的 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{12} = 1,1,0$或$1,1,2$项。因此，在这种情况下，势的各向异性成为驱动转动跃迁的决定性因素。

对图 5 中不同峰进行分波分析表明，主要共振峰对应于$l = 3$，其位置接近$E_c \simeq 2$ K。由$l = 4$ 导致的次级峰出现在$E_c \simeq 8$ K附近。对于弹性跃迁，$l = 3$ 和$l = 4$ 对应的峰大小相当。对应于$l = 5$ 的微小特征在$E_c \simeq 20$ K附近几乎不可见。

图 6 中给出的初态 $v_1j_1v_2j_2 = 0120$ 的弹性和非弹性截面结果，呈现出与图 5 中 0110 态相似的特征。分波分析表明，对共振峰有贡献的轨道角动量与 0110 态中的相同。本例的一个显著特征是，在碰撞能 $E_c = 114$ K 附近出现了一个尖锐峰值。这似乎是由 0121 通道支持的准束缚态引起的 Feshbach共振；相对于 0120 通道的渐近能，该通道在 117 K 的能量处开放。图 7 示意性地展示了碰撞分子态中氘化氢+氘化氢的转振能级。这些能量均以 $v_1j_1v_2j_2 = 0000$碰撞分子态的能量为基准，该能量取为 $E_{0000} = 0$ K。正如图 7 所示，0120 和 0121 通道之间的能隙约为 117 K。

为了确认这确实是一个 Feshbach共振，我们从基组中移除了 0121 态，从而消除了短程处与该通道的耦合。这消除了共振峰 0120 → 0021 截面中的共振峰，也消除了弹性截面在相同能量处的微小特征。我们认为，这一特征在 0120 → 0021 跃迁中尤为明显，因为与弹性跃迁和 0120 → 0020 跃迁相比，其背景截面较小。如下文所述，在 0220 → 0121跃迁的截面中也观察到了类似特征。此前曾有研究报道 CO+氦 [76]中的转动非弹性碰撞存在类似的 Feshbach共振。

图8展示了从初始态$v_1j_1v_2j_2 = 0210$出发的弹性和非弹性跃迁的能量依赖截面。如式（7和8）所示，近共振跃迁为 0210 → 0012；此外，还可能发生若干纯转动跃迁，包括淬灭和/或激发，即 0210 → 0110、0210 → 0011和 0210 → 0111。在此情形下，当能量低于 100 K时，与其他转动非弹性跃迁相比，QRRR转移是占主导地位的非弹性跃迁。

此情形下近共振跃迁占主导地位，也可归因于驱动该跃迁的各向异性项的大小。在此过程中，两个转动量子发生交换（$\Delta j = 2$），主要由项 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{12} = 2,2,4$驱动；该项大于相互作用势角度依赖性中的所有其他各向异性项（见图1）。再加上与其他转动跃迁相比，该跃迁的能隙最小（$\Delta E \simeq 17$ K；通向0110末态的次大非弹性跃迁的能隙为$\Delta E \simeq 256$ K），因此它成为占主导地位的非弹性跃迁。虽然 0210 → 0111 也是涉及 $\Delta j = \pm 1$ 的 QRRR跃迁，但由于驱动该跃迁的各向异性项较小，其强度较弱；这一点已在0110 → 0011 跃迁的讨论中说明。

分波分析表明，在$E_c \simeq 2$ K附近，非弹性截面的主要峰源于$l = 3$，而在$E_c \simeq 8$ K附近出现了$l = 4$ 峰。一个对应于

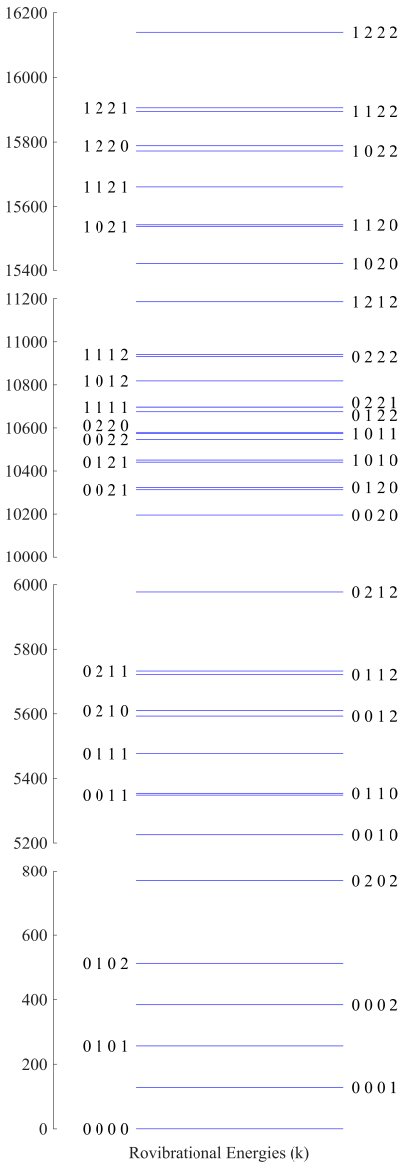

图 7. 氘化氢+氘化氢碰撞分子态的转振态能量。所有能量均相对于初始转振能级$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0000$平移，其中态 0000 的能量为$E_{0000} = 0$ K，纵轴表示以开尔文为单位的相对能量。

$l = 5$ 的微弱隆起在$E_c \simeq 20$ K附近几乎不可见。对于弹性跃迁，$l = 4$ 共振峰的幅值略大于$l = 3$ 峰。

对于初始态 $v_1 j_1 v_2 j_2 = 0220$，通向末态 0022 的近共振跃迁可通过涉及 $\Delta j = 2$ 的 QRRR过程，或涉及 $\Delta v = 2$ 的 QRVV过程发生；不过，出于本节前文所述的原因，预计前一种过程占主导。图 9 展示了从该态出发、由公式（7-8）给出的各种非弹性跃迁的积分截面。能量低于 10 K 时，近共振跃迁 $0220 \to 0022$ 的截面约为纯转动跃迁 $0220 \to 0120$ 的 4 倍，且比末态 0121（同样是 QRRR跃迁）大一个数量级以上。

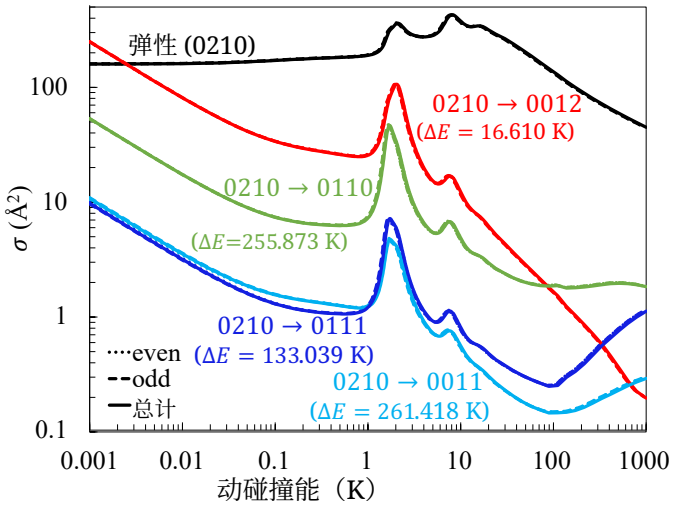

图 8。与图6相同，但针对初始态$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0210$。图内图例标示振转跃迁及相应的能隙。彩色点线和虚线分别对应于偶交换对称性和奇交换对称性，而实线表示加权和。然而，偶交换对称性和奇交换对称性的贡献与加权和几乎相同，使得各条曲线在此尺度上无法区分。

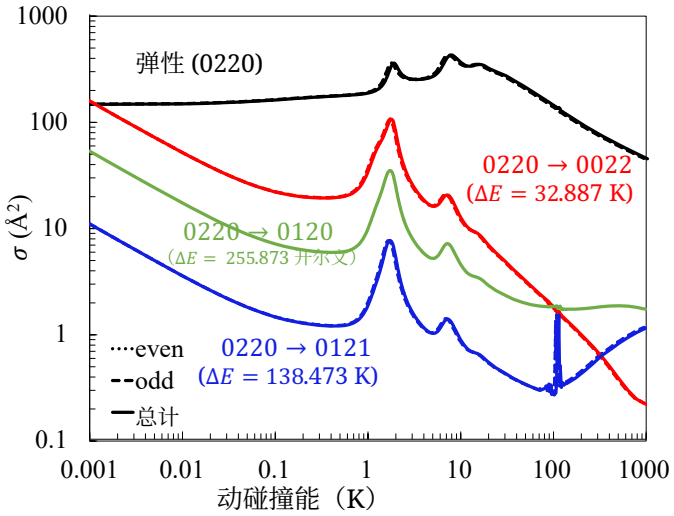

图 9。与图 8相同，但针对初始态$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0220$。偶交换对称性和奇交换对称性的贡献与加权和几乎相同，使得各条曲线在此尺度上无法区分。

其背后的机制与前文所述相同——驱动该跃迁的 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{12} = 2, 2, 4$项占主导，并与其较小的能隙相结合。对共振峰的分波贡献与图8所示初始态0210的情况相似，此处不再进一步阐述。

在 $0220 \to 0121$ 截面中，$E_c \simeq 114$ K附近出现了一个 Feshbach共振，这是由于 0221 通道在相对于 0220 阈值 117 K 的能量处开启所致

表I. 近共振跃迁列表。

初始态	末态	$\|\Delta j\|$	$\|\Delta v\|$	支持 Feshbach共振的态
0110	0011	1	1	None
0210	0012	2	1	None
0211	0112	1	1	None
0221	0122	1	2	None
1221	1122	1	1	None
0120	0021	1	2	0121 ($\Delta E_{0121-0120}$ =117.3997 K)
0220	0022	2	2	0221 （$\Delta E_{0221-0220}$ =117.3997 K）
1120	1021	1	1	1121 ($\Delta E_{1121-1120}$ =117.3997 K)
1220	1022	2	1	1221 ($\Delta E_{1221-1220}$ =117.3997 K)

态。这与前文讨论的 $0120 \to 0021$ 跃迁截面中的Feshbach共振类似。与之前一样，在基组分析中省略0221 通道后，该共振便消失了，这证实它是一个Feshbach共振。在 $0220 \to 0021$ 跃迁的截面中也观察到类似的 Feshbach共振，但其幅度小于 $0220 \to 0121$。

与式（7）类似，在$v = 0-2$ 和$j = 0-2$ 范围内还有几个可发生近共振跃迁的初态。这些跃迁（包括式（7）中的跃迁）列于表I。所有这些QRRR跃迁的截面随碰撞能变化的规律都相似。对于涉及 $\Delta j = \pm 1$转动传递的QRRR跃迁，无论振动量子数为何，其截面始终小于纯转动跃迁的截面。例如，$0211 \to 0112$、$0221 \to 0122$、$1221 \to 1122$和 $1120 \to 1021$ QRRR跃迁的截面均小于$0211 \to 0210$ 或 $0211 \to 0111$、$0221 \to 0121$ 或 $0221 \to 0220$、$1221 \to 1220$ 或 $1221 \to 1121$以及 $1120 \to 1020$ 纯转动跃迁的截面。这是因为，如前文所述，驱动这些跃迁的展开系数的绝对值小于驱动纯转动跃迁的展开系数。另一方面，涉及 $\Delta j = \pm 2$ 转动传递的QRRR跃迁 $1220 \to 1022$，其截面大于纯转动淬灭 $1220 \to 1120$，这是由于QRRR过程中涉及的 λ_1, λ_2、 $\lambda_{12} = 2, 2, 4$项占主导。

我们还发现，若其中一个相同的HD分子处于初始转振能级$v = 2, j = 0$，则它会表现出由同一HD分子的转动激发态$v = 2, j = 1$所支持的Feshbach共振。我们此前讨论了0120和0220初态的这些Feshbach共振，但对1120和1220也发现了类似结果。这些初态与激发态之间的能隙始终约为 $\Delta E \simeq 117.3997$ K，如表I所示。

除了这些初态外，我们还考察了不同振动态中若干其他转动态的非弹性跃迁。这些初态$v_1 j_1 v_2 j_2 =$ 0202,1111,1212 和 2222 的结果见补充材料。在所有这些情形中，纯转动跃迁都占主导地位，超过振动跃迁。与迄今讨论的其他初态不同——对于那些初态，共振特征大多出现在$l = 3-5$ 分波中——对于$v_1 j_1 v_2 j_2 = 1111$，分波分析显示，在 0.2 K 附近存在一个$l = 1$ 共振，随后在 $1-2$ K 之间出现一个$l = 3$ 共振。这一点如图所示。

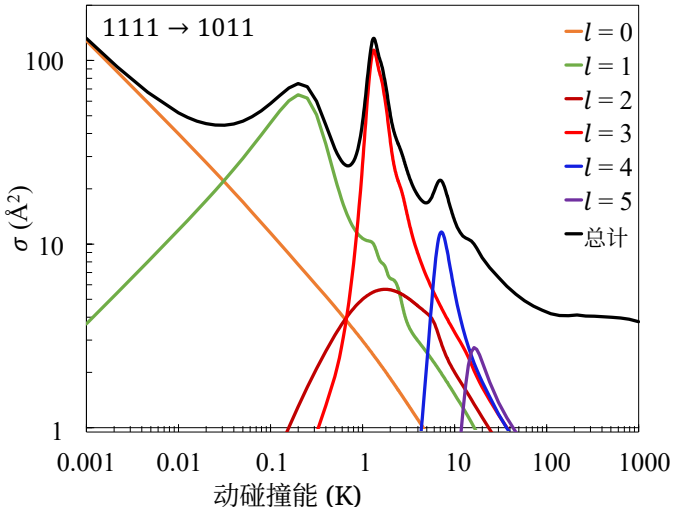

图 10. 按分波分辨的截面随碰撞能变化的关系，展示了来自$l = 1$ 和$l = 3$ 形状共振的贡献。

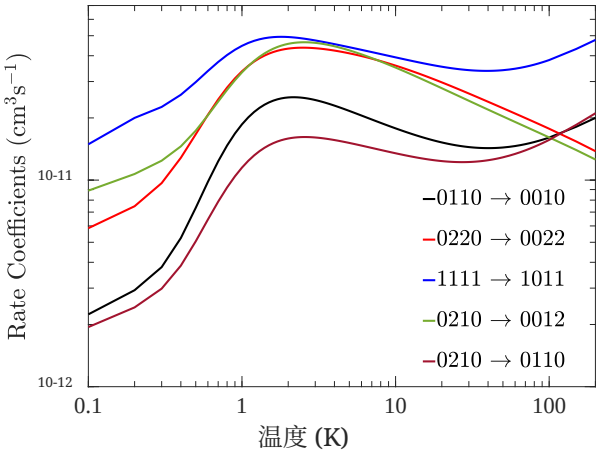

图 11. 若干主要非弹性跃迁的温度依赖速率系数。曲线根据图例所示的初始和最终耦合通道矩阵标记。

图10中 $1111 \to 1011$ 跃迁。与图5所示的$0110 \to 0010$ 纯转动猝灭截面相比， $1111 \to 1011$ 跃迁的截面大约是其两倍，因为当能量低于 10^{-3} K时，截面趋近于s波极限。

C. 温度依赖速率系数

图 11 展示了若干主要非弹性跃迁（包括纯转动跃迁和准共振跃迁）的速率系数随温度的变化。这些速率系数对应于 IIIB 节讨论的若干主要截面。不同跃迁以不同颜色的曲线表示，具体如

图例所示。

图 11 所示的速率系数分为两组。第一组对应转动非弹性跃迁，以蓝色、布朗色和黑色曲线分别表示 $1111 \rightarrow 1011$、$0210 \rightarrow 0110$ 和 $0110 \rightarrow 0010$。这些跃迁涉及一个转动量子的猝灭。速率系数通常随温度升高而增大，这反映了相应截面的变化规律。另一组是准共振跃迁，其中分子在$v = 0$和$v = 1$或$v = 2$振动态之间交换两个转动量子。这些跃迁分别对应 $0210 \rightarrow 0012$ 和 $0220 \rightarrow 0022$ 跃迁，由绿色和红色曲线表示。它们也在 1–5 K 范围内出现峰值，这是$l = 3$ 共振所致；但随着温度进一步升高，其数值会下降，说明这些跃迁在较低碰撞能量下占主导地位。

IV. 总结与结论

本文报告了首次针对 HD+HD 碰撞中转振跃迁的全维量子计算，采用了针对 H_4体系的高精度相互作用势。总截面（主要是弹性碰撞）的计算结果与 Johnson 等人 [64] 于1979年报告的实验结果高度吻合，其中包括一个由其理论计算预测的$l = 3$ 分波所产生的共振峰。

非弹性碰撞主要由纯转动跃迁以及近共振跃迁主导，后者涉及两个HD分子之间两个转动量子的交换。转动猝灭截面的大小与相互作用势中不同各向异性项的强度相关，$C_{\lambda_1,\lambda_2,\lambda_{12}}$，如图1所示。特别是，近共振跃迁主要由 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_{12} = 2,2,4$项驱动，这些项在所有各向异性项中幅度最大。此外，这些跃迁具有能隙小、两个分子的内部转动角动量守恒的特点。无论转动跃迁的性质如何，截面中的共振部分均由$l = 3$ 分波主导。$l = 1$ 分波共振仅在来自$v_1 j_1 v_2 j_2 = 1111$ 初始态的纯转动跃迁中出现。

Zare 及其合作者近期开展的 HD+H_2/D_2 和 D_2+D_2 碰撞实验研究中，通过 SARP 技术使一个或两个分子处于特定的转振量子态，并使其键轴具有特定取向，这些研究引起了广泛关注。尽管尚未通过 SARP 技术研究 HD+HD 碰撞，但本文报告的各向同性碰撞结果表明，HD+HD 碰撞为探测取向效应提供了良好的研究平台；这些效应会影响由 1 K 附近量子共振主导的准共振跃迁。能量分辨 SARP 实验能够深入揭示驱动这些跃迁的主要各向异性项。我们希望不久的将来能够开展此类实验。

补充材料

补充材料包括两个HD分子初态$v_1 j_1 v_2 j_2 = 0202, 1111, 1212,$和2222对应的碰撞能依赖截面，涵盖纯转动跃迁和转振跃迁。

致谢

本研究部分由美国国家科学基金会（NSF）资助，资助项目编号为 PHY- 2409497（N. B.）；同时也获得欧盟资助（项目编号 101075678，ERC-2022-STG, H2TRAP）。然而，所表达的观点和意见仅代表作者的观点，并不一定反映欧盟或欧洲研究理事会执行局的立场。欧盟及其资助机构均不对这些观点和意见承担责任。

利益冲突

没有需要声明的利益冲突。

数据可用性声明

支持本研究结论的数据可在本文及其补充信息中获取。

[1] P. C. Stancil、S. Lepp 和 A. Dalgarno，《早期宇宙中的氘化学》，《天体物理学杂志》**509**, 1 (1998). [2] Y. Wan、B. H. Yang、P. C. Stancil、N. Balakrishnan、N. J. Parekh 和 R. C. Forrey，《H_2 高激发态的碰撞猝灭：H 碰撞的影响》，《天体物理学杂志》**862**, 132 2 2018年( ). [3] S. C. O. Glover 和 T. Abel，《H_2 与氘化氢化学及冷却的不确定性及其在早期结构形成中的作用》，《皇家天文学会月刊》**388**, 1627 2008( ).

[4] D. Galli and F. Palla，“早期宇宙的化学”，《天文学与天体物理学》**335**，403（1998）。[5] Y. Wan、N. Balakrishnan、B. H. Yang、R. C. Forrey 和 P. C. Stancil，“H_2 分子碰撞引发的氘化氢转动猝灭”，《皇家天文学会月刊》**488**，381（2019）。[6] N. Balakrishnan、J. F. E. Croft、B. H. Yang、R. C. Forrey 和 P. C. Stancil，“氘化氢与 H_2碰撞中的转动猝灭：厘清低能转动跃迁中的差异”，《天体物理学杂志》**866**，95（2018）。

[7] D. Puy、G. Alecian、J. L. Bourlot、J. Leorat 和 G. d. Forets，“早期宇宙中原初分子的形成与热平衡”，《天文学与天体物理学》267，337（1993年）。[8] D. Galli 和 F. Palla，“原初气体中的氘化学”，《行星与空间科学》50，1197（2002年）。[9] S. Lacour、M. K. André、P. Sonnentrucker、F. L. Petit、D. E. Welty、J. M. Desert、R. Ferlet、E. Roueff 和 D. G. York，“银河系星际介质中的氘代分子氢——沿七条半透明视线的新观测”，《天文学与天体物理学》430，967（2005年）。[10] H. S. Liszt，“HD/H_2 作为探针：气体、尘埃、光、金属丰度和宇宙射线在促进弥漫星际介质中分子氢增长方面的作用”，《天体物理学杂志》799，66（2015年）。[11] I. D. McGreer 和 G. L. Bryan，“HD冷却对第一代恒星形成的影响”，《天体物理学杂志》685，8 2008( )。[12] S. Hirano、T. Hosokawa、N. Yoshida、K. Omukai 和 H. W. Yorke，“远紫外辐射影响下的原初恒星形成：1540个宇宙学晕与恒星质量分布”，《皇家天文学会月刊》448，568（2015年）。[13] E. Ripamonti，“HD冷却在原初恒星形成中的作用”，《皇家天文学会月刊》376，709（2007年）。[14] C. Joblin、E. Bron、C. Pinto、P. Pilleri、F. L. Petit、M. Gerin、J. L. Bourlot、A. Fuente、O. Berne、J. R. Goicoechea 等，“赫歇尔观测高J CO发射线揭示恒星形成区光致解离前沿的结构”，《天文学与天体物理学》615，A129（2018年）。[15] E. A. Bergin、L. I. Cleeves、U. Gorti、K. Zhang、G. A. Blake、J. D. Green、S. M. Andrews、N. J. Evans II、T. Henning、K. Öberg 等，“一颗仍有能力形成行星系统的老星盘”，《自然》493，644（2013年）。[16] C. M. Wright、E. F. v. Dishoeck、P. Cox、S. D. Sidher 和 M. F. Kessler，“红外空间天文台长波光谱仪探测到猎户座棒方向112微米HD $J = 1 \rightarrow 0$ 线”，《天体物理学杂志》515，L29（1999年）。[17] E. T. Polehampton、J. P. Baluteau、C. Ceccarelli、B. M. Swin- yard 和 E. Caux，“探测到人马座B2方向的HD发射”，《天文学与天体物理学》388，L44（2002年）。[18] H. Kamaya 和 J. Silk，“原初分子云核中H_2 和HD双发射线特征的观测可能性”，《皇家天文学会月刊》339，1256（2003年）。[19] D. A. Neufeld、J. D. Green、D. J. Hollenbach、P. Sonnentrucker、G. J. Melnick、E. A. Bergin、R. L. Snell、W. J. Forrest、D. M. Watson 和 M. J. Kaufman，“斯皮策对氘化氢的观测”，《天体物理学杂志》647，L33（2006年）。[20] D. Flower，《星际介质中的分子碰撞》，第42卷（剑桥大学出版社，2007年）。[21] D. R. Flower，“原初气体中的HD”，《皇家天文学会月刊》318，875（2000年）。[22] W. E. Perreault、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“制备孤立分子的指定高振动态能级”，《化学物理学杂志》145，154203（2016年）。[23] W. E. Perreault、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“1开尔文下分子碰撞的量子控制”，《科学》358，356（2017年）。[24] W. E. Perreault、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“混合气体的超声速束：研究低温碰撞的一种方法”，《化学物理》514，150（2018年）。[25] W. E. Perreault、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“HD与H_2 的低温量子控制转动非弹性散射以及 D_2 揭示了碰撞伙伴的重新定向，”《自然·化学》10, 561（2018年）。[26] W. E. Perreault、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“HD（v = l, j =2,m）的取向控制了 1 k 附近 HD-He 的转动非弹性散射”，《化学物理学杂志》150, 174301（2019年）。[27] W. E. Perreault、H. Zhou、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“量子控制的低温散射对理论提出挑战”，《物理化学快报》13, 10912（2022年）。[28] J. F. E. Croft、N. Balakrishnan、M. Huang 和 H. Guo，“揭示低温受控 HD-H_2 碰撞的立体动力学”，《物理评论快报》121, 113401（2018年）。[29] J. F. E. Croft 和 N. Balakrishnan，“控制低温分子碰撞中的转动猝灭速率”，《化学物理学杂志》150, 164302（2019年）。[30] M. Morita 和 N. Balakrishnan，“超低温转动非弹性碰撞的立体动力学”，《化学物理学杂志》153, 184307（2020年）。[31] M. Morita 和 N. Balakrishnan，“低温 He+HD 碰撞中转动非弹性散射的立体动力学”，《化学物理学杂志》153, 091101（2020年）。[32] P. G. Jambrina、J. F. E. Croft、H. Guo、M. Brouard、N. Balakrishnan 和 F. J. Aoiz，“低温分子碰撞中量子散射共振的立体动力学控制”，《物理评论快报》123, 43401（2019年）。[33] P. G. Jambrina、J. F. E. Croft、N. Balakrishnan 和 F. J. Aoiz，“低温转动非弹性 CO+HD 碰撞的立体动力学控制”，《物理化学化学物理》23, 19364（2021年）。[34] B. Mandal、J. F. E. Croft、P. G. Jambrina、H. Guo、F. J. Aoiz 和 N. Balakrishnan，“低温 HD +D_2 碰撞的立体动力学控制”，《物理化学化学物理》26, 18368（2024年）。[35] B. Mandal、K. Patkowski、P. G. Jambrina、F. J. Aoiz 和 N. Balakrishnan，“低温 HD 与 D_2 和 He 碰撞的立体动力学”，《化学物理学杂志》162, 104201（2025年）。[36] C. Sanz-Sanz、B. Mandal、P. G. Jambrina、F. J. Aoiz 和 N. Balakrishnan，“高振动态定向 D_2 与 Ne 的低温碰撞”，《化学物理学杂志》162, 164307（2025年）。[37] S. Pérez-Hernando、M. Lara、B. Mandal、C. Sanz-Sanz、P. G. Jambrina、N. Balakrishnan 和 F. J. Aoiz，“低温能区 Ne + D_2 非弹性碰撞中的共振”，《化学物理学杂志》163, 224304（2025年）。[38] J. F. E. Croft、P. G. Jambrina、F. J. Aoiz、H. Guo 和 N. Balakrishnan，“转振激发 D_2 分子的低温碰撞”，《物理化学杂志A辑》127, 1619（2023年）。[39] H. Zhou、W. E. Perreault、N. Mukherjee 和 R. N. Zare，“一对低温定向双原子分子之间共振散射的各向异性动力学”，《自然·化学》14, 658（2022年）。[40] J. Zuo、J. F. E. Croft、Q. Yao、N. Balakrishnan 和 H. Guo，“H_2 分子之间转振非弹性散射的全维势能面”，《化学理论与计算杂志》17, 6747（2021年）。[41] Yang Liu、Pablo G. Jambrina、James F. E. Croft、Naduvalath Balakrishnan、F. Javier Aoiz 和 Hua Guo，“H_4 系统的新型全维反应势能面”，《化学理论与计算杂志》20, 1829（2024年）。[42] Goulven Quéméner、Naduvalath Balakrishnan 和 Roman V. Krems，“超冷分子间碰撞中的振动能量传递

，”《物理评论A》**77** ，030704 (2008)。

[43] N. Balakrishnan、G. Quéméner、R. C. Forrey、R. J. Hinde 和 P. C. Stancil, 《H_2 134, 014301 2 2011–H 碰撞的全维量子动力学计算》, 《化学物理学杂志》（）。[44] S. Fonseca dos Santos、N. Balakrishnan、S. Lepp、G. Quéméner、R. C. Forrey、R. J. Hinde 和 P. C. Stancil, 《H_2-H_2 碰撞中振转跃迁的量子动力学：内能与转动角动量守恒的影响》, 《化学物理学杂志》134，214303（2011）。[45] S. Fonseca dos Santos、N. Balakrishnan、R. C. Forrey 和 P. C. Stancil, 《H_2-H_2 碰撞中的振动-振动与振动-平动能量转移：以全维量子动力学对实验进行严格检验》, 《化学物理学杂志》138，104302（2013）。[46] P. Diep 和 J. K. Johnson, 《基于第一性原理的精确 H_2–H_2 相互作用势》, 《化学物理学杂志》112，4465（2000）。[47] P. Diep 和 J. K. Johnson, 《勘误：“基于第一性原理的精确 H_2–H_2 相互作用势” [J. Chem. Phys. 112, 4465 (2000)],》, 《化学物理学杂志》113，3480（2000）。[48] K. Patkowski、W. Cencek、P. Jankowski、K. Szalewicz、J. B. Mehl、G. Garberoglio 和 A. H. Harvey, 《两个氢分子间相互作用的势能面》, 《化学物理学杂志》129，094304（2008）。[49] T.-G. Lee、N. Balakrishnan、R. C. Forrey、P. C. Stancil、G. Shaw、D. R. Schultz 和 G. J. Ferland, 《H_2 与H_2 碰撞的转动猝灭速率系数：温度范围为2至10,000 K》, 《天体物理学杂志》689，1105（2008）。[50] D. R. Flower, 《H_2 被H_2,转动激发》, 《皇家天文学会月刊》297，334（1998）。[51] D. R. Flower, 《正氢和仲氢H_2,自弛豫速率的量子耦合通道计算》, 物理学杂志B：原子、分子与光学物理33，5243（2000）。[52] D. R. Flower, 《HD被H_2,转动激发的量子力学研究》, 物理学杂志B：原子、分子与光学物理32，1755（1999）。[53] D. R. Flower 和 E. Roueff, 《H_2 分子碰撞中的振转弛豫：I. 基态仲氢H_2,诱导的跃迁》, 物理学杂志B：原子、分子与光学物理31，2935（1998）。[54] D. R. Flower 和 E. Roueff, 《H_2 分子碰撞中的振转弛豫：II. 微扰体转动态的影响》, 物理学杂志B：原子、分子与光学物理32，3399（1999）。[55] D. R. Flower 和 E. Roueff, 《HD与原子氢和分子氢碰撞中的振转激发》, 《皇家天文学会月刊》309，833（1999）。[56] D. W. Schwenke, 《H_2 在H_2,存在下三体复合速率常数的计算》, 《化学物理学杂志》89，2076（1988）。[57] A. I. Boothroyd、P. G. Martin、W. J. Keogh 和 M. J. Peterson, 《精确的解析H_4 势能面》, 《化学物理学杂志》116，666（2002）。[58] R. J. Hinde, 《用于束缚态光谱学的六维H_2-H_2 势能面》, 《化学物理学杂志》128，154308（2008）。[59] G. Garberoglio、P. Jankowski、K. Szalewicz 和 A. H. Harvey, 《基于六维势能面的H_2 及其同位素异构体的第二维里系数》, 《化学物理学杂志》137，154308（2012）。[60]G. Quéméner、N. Balakrishnan 和 R. V. Krems, “超冷分子-分子碰撞中的振动能量传递”, 《物理评论A》77，30704（2008）。[61] G. Quéméner 和 N. Balakrishnan, “H_2-H_2 碰撞的量子计算：从超冷到热能量”, 《化学物理学杂志》130，114303（2009）。[62] H. Jó´zwiak、N. Stolarczyk、K. Stankiewicz、M. Zaborowski、D. Lisak、S. Wójtewicz、P. Jankowski、K. Patkowski、K. Sza- lewicz 等, “行星应用中 H_2–He 环境下 HD 的高精度参考光谱”, 《天文学与天体物理学》687，A69（2024）。[63] R. V. Krems, “Twobc-quantum散射程序”, 不列颠哥伦比亚大学，加拿大温哥华（2006）。[64] D. L. Johnson、R. S. Grace 和 J. G. Skofronick, “相对碰撞能量低于 10 meV 时 H_2 +H_2, D_2 + D_2, 和 HD +HD 的总散射截面”, 《化学物理学杂志》71，4554（1979）。[65] R. A. Sultanov、A. V. Khugaev 和 D. Guster, “低温下邻氢/仲氢 H_2+ HD 的态分辨转动截面和热速率系数，以及 HD + HD 弹性散射”, 《化学物理快报》475，175（2009）。[66] R. A. Sultanov、D. Guster 和 S. K. Adhikari, “两个轻的全同双原子分子之间的超冷碰撞：HD + HD 中的弹性散射和转动能量传递”, 《物理评论A—原子、分子与光物理》85，052702（2012）。[67] A. Cygan、S. Wójtewicz、H. Jó´zwiak、G. Kowzan、N. Stolar- czyk、K. Bielska、P. Wcisło、R. Ciuryło 和 D. Lisak, “利用本征模频率实现高保真测量的色散异频腔衰荡光谱”, 《科学进展》11，eadp8556（2025）。[68] A. Gelb 和 J. S. Alper, “H_2-HD 和 HD-HD 碰撞的经典转动截面”, 《化学物理》39，141（1979）。[69] N. J. Brown 和 M. Longuemare, “热 HD 碰撞中 HD（$v = 1$）转动能量传递速率的计算”, 《化学物理学杂志》93，2413（1990）。[70] M. Cacciatore 和 G. D. Billing, “H_2-H_2 和 HD-HD 碰撞中的态-态振动-平动与振动-振动速率常数”, 《物理化学杂志》96，217（1992）。[71] A. M. Arthurs 和 A. Dalgarno, “刚性转子散射理论”, 《伦敦皇家学会会刊A辑》256，540（1960）。[72] J. Schaefer 和 W. Meyer, “H_2–H_2 碰撞的理论研究。I. 刚性转子近似下基态仲氢和邻氢 H_2 的弹性散射”, 《化学物理学杂志》70，344（1979）。[73] W. R. Gentry 和 C. F. Giese, “HD +HD 碰撞中的态分辨转动激发”, 《物理评论快报》39，1259（1977）。[74] D. W. Chandler 和 R. L. Farrow, “热 HD 碰撞中 HD（$v = 1$）转动能量传递速率的测量”, 《化学物理学杂志》85，810（1986）。[75] R. J. Le Roy, “Level：用于求解束缚态和准束缚态能级径向薛定谔方程的计算机程序”, 《定量光谱学与辐射传递杂志》186，167（2017）。[76] N. Balakrishnan、A. Dalgarno 和 R. C. Forrey, “超低温下 CO 与 ^{4}He 碰撞引起的振动弛豫”, 《化学物理学杂志》113，621（2000）。