振动激发态CH自由基解离过程的电子碰撞截面

O. Abidi,[1] *I. Jendoubi,*[1] *M. Telmini,*[1] *R. Ghosh,*[2] *K. Chakrabarti,*[3] 和 *V. Laporta*[4,5], *[1] *LSAMA, Department of Physics, Faculty of Science of Tunis,University of Tunis El Manar, 2092 Tunis, Tunisia*
[2] *Department of Mathematics, Sukumar Sengupta Mahavidyalaya, Keshpur, Paschim Medinipur 721150, India*
[3] *Department of Mathematics, Scottish Church College, 1 & 3 Urquhart Sq., Kolkata 700006, India*
[4] *Istituto per la Scienza e Tecnologia dei Plasmi, CNR, Via Amendola, 122/D, Bari, Italy*
[5] *Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes, 263 avenue du Général Leclerc, Rennes, France*

本文从理论上研究了电子碰撞引发的振动激发态CH自由基的解离附着和解离激发过程截面。采用 *ab-initio R*-矩阵方法分析共振电子-CH碰撞，并在局域复势框架内研究核动力学。本文给出了CH分子基态和第一电子激发态的一套完整振动态分辨截面和速率系数。这些研究结果有助于更深入地理解含有CH分子的非平衡系统动力学，并可应用于等离子体技术中的CO_2 还原、燃烧过程以及各种天体物理环境。

PACS编号：xxxxx

arXiv:2602.10649v1 [physics.atom-ph] 11 Feb 2026

I. 引言

亚甲基自由基（CH）虽然结构看似简单，却在众多科学领域中具有举足轻重的地位，其影响范围从浩瀚的星际空间延伸至地球上可持续能源研究的前沿。

在星际介质（ISM）中，CH对理解天体物理过程 [1, 2]起着至关重要的作用。在星际介质寒冷而稀薄的广袤区域，温度骤降至几十开尔文，密度也极低，CH因此成为重要的天体物理探针 [3]。事实上，通过其特征谱线在背景星光中的吸收而探测到CH的存在，为我们深入了解这些区域的物理和化学条件提供了宝贵信息。此外，作为寒冷暗分子云的重要组成部分，CH参与了由宇宙射线和紫外辐射驱动的复杂气相反应 [4]。理解这些环境中CH的生成和损毁途径，对于揭示错综复杂的星际化学过程以及宇宙中分子复杂性的演化至关重要。长期以来，CH在星际介质中的相对丰度一直令天体物理学家着迷，尤其是化学模型始终难以解释这种过量现象 [5]。因此，针对CH开展的光谱学和碰撞研究为后续研究奠定了基础。

除了具有天体物理学意义外，CH 在可持续能源研究中也发挥着重要作用，尤其是在旨在减少 CO_2 排放 [6]的等离子体技术领域。随着全球社会努力应对减缓气候变化并转向可再生能源的迫切需求，CH 在等离子体技术 [7]中展现出巨大的应用潜力。研究人员正尝试利用等离子体的能量，将 CO_2, 这一主要温室气体转化为有价值的产品，从而有效闭合碳循环，为实现更加可持续的未来铺平道路 [8]。这种转化不仅对降低大气中的 CO_2 含量至关重要，还能生成可用作可再生能源的碳氢化合物。

此外，CH 与燃烧过程密切相关，尤其是在碳氢化合物等离子体中，它会显著影响最终产物的形成。CH 是火焰的重要组成部分，其反应活性，尤其是在电子激发态下的反应活性，会加速燃烧 [9, 10]。这些相互作用凸显了获取可靠 CH 碰撞数据的必要性；这对于构建能够准确描述此类反应的化学动力学模型至关重要。了解电子碰撞尤为重要，因为电子碰撞会触发激发、解离和解离附着等过程，而这些过程对于提高等离子体系统中化学反应的效率和选择性具有深远影响。

许多研究关注了 CH 的光谱性质，例如参考文献 [11, 12],中所报告的研究，这些研究通过从头算 量子化学方法 [13–16]描绘了其电子态。尽管取得了这些

* vincenzo.laporta@cnr.it

反应	共振态	阈值（电子伏特）	标签
$e+$碳氢基（X $^2\Pi$; v）$\rightarrow$碳$^-$（^{2}P）$+$氢（^{2}S）	CH$^-$($^1\Sigma^+$)	4.10	DA1
$e+$碳氢(X $^2\Pi$; v) $\rightarrow$碳(^{3}P) $+$氢$^-$(^{1}S)	碳氢$^-$($^3\Pi$)	2.76	DA2
$e+$CH(X $^2\Pi$; v) $\rightarrow e+$C(^{3}P) $+$H(^{2}S)	CH$^-$($^1\Sigma^+$, $^3\Pi$)	3.42	DE1
$e+$碳氢($a\,^4\Sigma^-$; v) $\rightarrow$碳$^-$(^{4}S) $+$氢(^{2}S)	碳氢$^-$($^5\Sigma^-$)	1.46	DA3
$e+$CH($a\,^4\Sigma^-$; v) $\rightarrow e+$C(^{3}P) $+$H(^{2}S)	CH$^-$($^5\Sigma^-$)	2.67	DE2

表I. 本文中所考虑的振动态分辨反应列表，其中 v 表示CH分子的振动态。共振态指明了该过程中涉及的中间阴离子。该过程的阈值指相应初始电子态的 $v=0$ 。

进展，但关于 CH 电子碰撞的研究仍存在显著空白。Joshipura等人 [17, 18], 计算了弹性散射、电子激发和转动激发以及电离的总截面；Baluja 和 Msezane [19] 则利用 R-矩阵计算，推导了弹性散射以及电子激发至 CH 前四个激发态的截面。最近，Ghosh等人 [20] 进一步拓展了这项工作，通过识别负离子共振态改进了先前的结果。这些新成果尤为重要，有助于等离子体建模，特别是估算解离和振动激发截面，而此前的研究尚未提供这些数据。

本研究将重点计算电子与CH分子碰撞时按振动态分辨的低能截面，同时忽略转动贡献。具体而言，我们研究解离附着（DA）和解离激发（DE）过程，这些过程是理解非平衡等离子体环境中CH破坏机制的关键。本文所考虑的反应列于表I中，后文将使用最后一列所示的标签来指代这些反应。鉴于低能电子—分子散射主要由阴离子共振态主导， [21], 表I还列出了每个过程的主要共振贡献和活化阈值。

本文组织如下：第二节介绍用于确定势能曲线和计算散射过程的理论框架。第三节讨论研究结果，第四节给出结论。

II. 理论模型

A. R-矩阵计算

为确定CH自由基束缚态的势能曲线（PEC），以及CH$^-$ 阴离子共振态及其相应的共振宽度，我们采用了 R-矩阵方法 [22–24]。由于完整的处理已见于我们先前的工作 [20], ，此处仅作简要介绍。

作为一种变分方法， R-矩阵方法首先将构型空间划分为两个区域：一个是半径为 a的球形内区，另一个是其外侧的外区。这样划分旨在将电子关联和交换等短程相互作用限制在内区，同时在外区采用适当的数学方法单独处理长程相互作用。在内区中，表示靶（CH分子）和散射电子的（$N+1$）电子波函数用近耦合展开表示：

$$\psi_k^{N+1} = \mathcal{A}\sum_{i,j} a_{i,j,k}\Phi_i(1,\ldots,N)F_{i,j}(N+1) + \sum_i b_{i,k}\,\chi_i(1,\ldots,N+1)\,, \tag{1}$$

其中， $\mathcal{A}$是反对称化算符， Φ_i是 i^{th}目标态的 N电子波函数，$F_{i,\ j}$是连续轨道，而 χ_i是双中心 L^2函数；这些函数通过令所有$(N+1)$个电子占据靶分子轨道（MOs）构造而成，以考虑入射电子存在时靶的关联和极化 [24]。随后，利用内区波函数在 R矩阵球边界处构建能量相关的$\mathbf{R}$ 矩阵，该球定义如下：

$$\mathbf{R}(r,E) = \mathbf{f}(r)\,[r\,\mathbf{f}'(r)]^{-1}\,, \tag{2}$$

其中$\mathbf{f}(r)$是 ψ_k^{N+1} 的径向部分。随后将$\mathbf{R}$ 矩阵传播至渐近距离 R_{asy} ，并与已知的渐近函数 [25]匹配。匹配得到 K矩阵，由此可推导出所有共振参数。

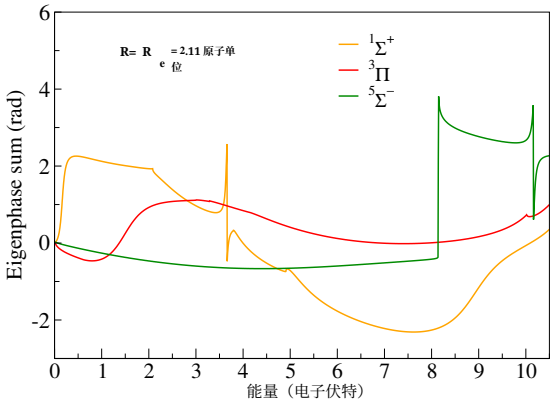

图 1. 本征相位和 CH^- 系统在 CH 平衡距离下计算得到的对称性 $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$.

本研究使用了 UK 分子 R矩阵代码的双原子版本。该代码采用斯莱特型轨道（STO）构建靶波函数，因为已知 STO 能更好地表示靶波函数。由于 CH靶呈中性，表示连续态电子的数值轨道选用球贝塞尔函数，并以分子质心 [20] 为中心进行分波展开。

CH靶计算的完整细节见我们先前的工作 [20] ，为简洁起见，此处不再赘述。以下完备活性空间组态相互作用（CAS-CI）模型，

$$(1\sigma)^2(2-8\sigma, 1-3\pi, 1\delta)^5\,, \tag{3}$$

– 其中冻结了 1σ 轨道，并采用由 $(2-8\sigma,\ 1-3\pi,\ 1\delta)^5$ 定义的 CAS——因为对于本计算所考察的低能态，该模型给出了最佳的基态能量和激发能。随后，式 (3) 中的模型被用于所有束缚态和共振计算。

关于束缚态的探测，根据式 (1) 的内区解，在 R-矩阵球面的边界上构造了一个 R-矩阵。随后，在一种势能中将 R- 矩阵传播至外区；该势能除库仑势外，还由 CH 靶各目标态偶极矩的对角项和非对角项构成。对于束缚态计算，将 R-矩阵传播至 $R_{asy} = 40\,a_0$ ，然后与由 Gailitis展开 [25]得到的指数衰减函数进行匹配。接着，使用 Sarpal 等人 [26] 的搜索算法，在基于量子亏损的非线性网格 [20]上，通过寻找内区哈密顿量的负能量解来确定束缚态。

在区间 $[1, 8]\,a_0$ 内，对 20 个核间距重复进行计算，以获得 CH^- 阴离子的 X $^3\Sigma^-$ 基态以及 CH自由基的低能态 X $^2\Pi$ 和 $a\,^4\Sigma^-$ 的势能曲线。研究发现，X $^3\Sigma^-$ 基态的绝对能量在 CH 平衡 $R_e = 2.1160\,a_0$处为 -38.425139 哈特里，而电子亲和能 E_a （垂直值）为 1.0072 电子伏特，与 Kasdan 等人 [27]引用的实验值 1.238 ± 0.008 电子伏特基本符合。

为探测共振态，将 R-矩阵在外区传播至 $70\,a_0$ ，随后与渐近函数 [25] 匹配以获得 K-矩阵，进而得到定义如下的本征相位和：

$$\delta(E) = \sum_i \tan^{-1}(K_{ii})\,, \tag{4}$$

其中， K_{ii} 是 K-矩阵的对角元素。已知本征相位和在共振附近会发生 π 的特征跃变，从而使其二阶导数在共振位置附近改变符号。为探测共振态，在适当的能量网格上跟踪了 $\delta(E)$ 的二阶导数的这一符号变化。

图 1 展示了在 CH分子的平衡核间距处计算得到的本征相位和，涵盖 e+CH 系统的 $^1\Sigma^+$、 $^3\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ 对称性，散射能最高达 10.5 电子伏特。对于 $^1\Sigma^+$ 对称性，观察到两个窄 CH^- 态：一个位于极低能量处（$E < 1$ 电子伏特），另一个位于约 $E \simeq 3.6$ 电子伏特处。由于后一共振极难作为核间距的函数加以探测，因此在后续计算中将予以忽略。另一方面， $^3\Pi$ 对称性呈现一个位于约 $E \simeq 1.5$ 电子伏特处的宽共振，而 $^5\Sigma^-$ 对称性则显示一个位于约 $E \simeq 10.1$ 电子伏特处的窄共振。值得注意的是， $^5\Sigma^-$ 对称性在 8 电子伏特附近的不连续并非典型的共振结构，可能是数值伪影。

对称性	E^r (电子伏特)	Γ^r (电子伏特)
$^1\Sigma^+$	0.312	0.219
$^3\Pi$	1.518	0.814
$^5\Sigma^-$	10.132	0.070

表II. 相对于 CH 平衡距离的低能共振位置 E^r 和宽度 Γ^r，由 R-矩阵计算 [20]得到。

准确确定共振位置 E_i^r 后，通过拟合布赖特–维格纳形式 [28]，确定共振宽度 Γ_i^r 。

$$\delta(E) = \sum_i \tan^{-1}\left[\frac{\Gamma_i^r}{E - E_i^r}\right] + b(E)\,, \tag{5}$$

其中， $b(E)$为背景项，通常选用线性或二次多项式来表示共振附近 $\delta(E)$的底层趋势。表II列出了在CH [20]的平衡距离处检测到的低能共振态。

与束缚态的情况类似，随后在20个核间距处重复进行共振计算，获得了具有 $^1\Sigma^+$、 $^3\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ 对称性的三个共振态的势能曲线及相应的共振宽度。对于检测到的三个CH^-共振态，我们发现，对称性 $^1\Sigma^+$ 和 $^3\Pi$ 均只与CH的母体X $^2\Pi$ 态耦合，而 $^5\Sigma^-$ 对称性仅与CH自由基的 $a\,^4\Sigma^-$ 激发态耦合。

B. 势能曲线的构建

我们发现，通过 R-矩阵计算得到的 CH 低能态 X $^2\Pi$ 和 $a\,^4\Sigma^-$ （趋近于 C(^{3}P)+H(^{2}S) 极限）的势能曲线，在较大核间距处的能量与 NIST 数据库 [29]中的可用数值略有偏差。因此，我们选择使用与 NIST 数据吻合度更高的 从头算 量子化学 MOLPRO [30] 软件包，确定 CH 自由基基态和第一激发态的势能曲线。

电子结构计算采用 MOLPRO 的态平均 CASSCF/MRCI 方法。活性空间包含七个电子占据的五个轨道：碳原子的 $2s$、 $2p_x$、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道，以及氢原子的 $1s$ 轨道。这一选择确保了对价电子相关效应的均衡描述，尤其是对 CH 自由基基态 X $^2\Pi$ 和激发态 $a\,^4\Sigma^-$ 的描述。

通过包含单激发和双激发的 MRCI 计算纳入动态电子相关，并采用 Davidson（+Q）修正 [31] ，该修正通过估算非连通四重激发的效应，校正 MRCI 的大小广延性。这一选择符合多参考方法中改善动态相关处理的标准做法。碳原子和氢原子均采用 aug-cc-pVQZ 基组 [32] 。

除了两个 CH 靶电子态（X $^2\Pi$ 和 $a\,^4\Sigma^-$）之外，还采用多参考组态相互作用方法计算了 $^3\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ 共振态在其与母态交叉点之外的束缚区域。

下一步是将 MRCI 结果与 R-矩阵计算结果进行匹配。我们采用了一种直接的方法：首先，保留 MRCI方法得到的 CH 和 CH^- 势能曲线构型。接着，将 R-矩阵计算得到的 $^1\Sigma^+$ 共振势能曲线平移，使其相对于中性CH符合渐近能量阈值。随后，调整R-矩阵结果中的共振 $^3\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ 分支，使其与相应的 MRCI 分支平滑衔接。

通过应用这一过程，我们得到了CH自由基的势能曲线（PEC）和CH^- 阴离子态的最终结果，如图2所示，其中给出了共振宽度随核间距的变化。对于表I中的反应，本文下文将分别用势能 $V^s(R)$、 $s \in \mathcal{S} = \{\text{X}\ ^2\Pi,\ a\,^4\Sigma^-\} \equiv \{0, 1\}$和 $V_r^-(R)$、 $r \in \mathcal{R} = \{^1\Sigma^+, ^3\Pi, ^5\Sigma^-\} \equiv \{1, 2, 3\}$表示CH自由基的电子态和$CH^-$ 共振态。表III报告了CH^-阴离子态的渐近电子亲和能，该值以目标CH分子的解离能为参照计算，并与文献 [33–35]中可查到的实验值进行了比较。

我们得到的 CH自由基势能曲线与 Kalemos等人在文献 [15]中报告的结果一致。此外，我们得到的共振态也与 Sun等人在文献 [36]图 1 中展示的计算结果一致。具体而言，关于共振宽度：在绝热固定核计算中，透热态在目标态之上表现为共振态，因此具有有限宽度。在目标态之下，共振态会变为

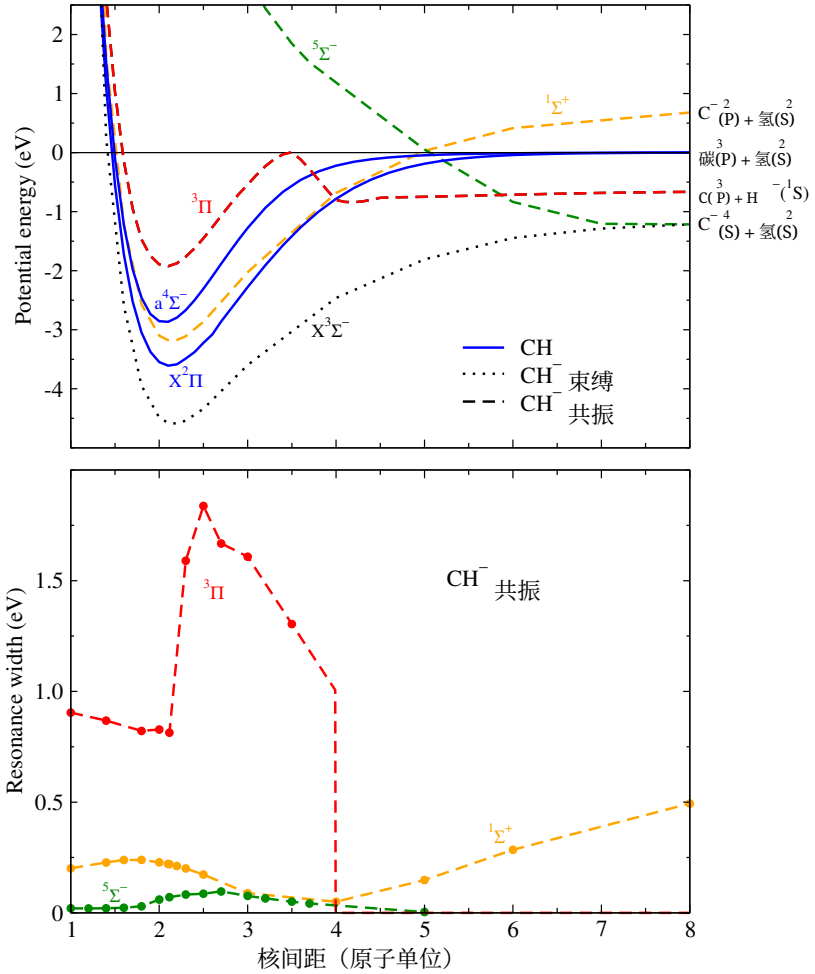

图 2.（上）采用多参考组态相互作用方法得到的 CH自由基两个低能电子态的势能曲线（蓝色实线），以及通过 R-矩阵计算得到的 CH^- 阴离子态（虚线）。（下）文中讨论的 CH^- 共振态的宽度。实心圆表示计算得到的 R-矩阵结果。

对称性	极限	能量（电子伏特）
$^1\Sigma^+$	碳$^-$(^{2}P) + 氢(^{2}S)	+0.67
$^3\Pi$	碳(^{3}P) + 氢$^-$(^{1}S)	–0.66 (–0.75 [33])
X $^3\Sigma^-$, $^5\Sigma^-$	碳$^-$(^{4}S) + 氢(^{2}S)	–1.21 （–1.26 [34, 35]）

表III. CH^- 阴离子态相对于中性CH分子解离能的渐近电子亲和能，分别由MRCI方法和 R-矩阵计算得出。文献中可查到的实验能量值列于方括号内，以供比较。

束缚态，宽度因此为零。因此，$^3\Pi$ 和 $^5\Sigma^-$ 共振态的宽度分别在$\sim 4\,a_0$和 $\sim 5\,a_0$附近急剧减小。特别是，对于 $^3\Pi$ 态，MRCI 与 R矩阵计算结果相吻合，导致相应宽度在 $\sim 4\,a_0$处骤降。另一方面，我们无法从物理角度解释 $^3\Pi$ 宽度在 $\sim 2\,a_0$附近出现的不连续性。这种宽度跃变可能是高激发态轨道之间复杂相互作用所致。不过，在 ArH^+ [37] 和 BeH^+ [38]等其他体系中，也发现了共振宽度的非平滑变化。

为了求得势能 $V^s(R)$所对应的CH自由基X $^2\Pi$和 $a\,^4\Sigma^-$ 态的振动能级，我们将傅里叶网格哈密顿量（FGH）数值方法 [39] 应用于如下薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V^s(R)\right]\chi_i^s(R) = \epsilon_i^s\,\chi_i^s(R)\,, \qquad s \in \mathcal{S}\,, \tag{6}$$

	碳氢(X $^2\Pi$)	碳氢($a\,^4\Sigma^-$)
μ (原子单位)	1695.2	
R_e (原子单位)	2.12 (2.11)	2.06 (2.05)
D_e (电子伏特)	3.61 (3.61)	2.87 (2.86)
D_0 (电子伏特)	3.42	2.67
v	ϵ_v^0 (电子伏特)	ϵ_v^1 (电子伏特)
0	0.00	0.00
1	0.33	0.36
2	0.65	0.71
3	0.96	1.04
4	1.25	1.34
5	1.52	1.63
6	1.78	1.89
7	2.03	2.12
8	2.26	2.32
9	2.47	2.48
10	2.66	2.59
11	2.84	2.65
12	3.00	
13	3.14	
14	3.25	
15	3.34	
16	3.40	

表 IV. 本文所考虑的CH自由基两个低位电子态的若干计算光谱常数（括号内为与论文 [14, 15]所得数值的比较）以及相应振动能级的能量。

其中 μ 是CH分子的约化质量。

FGH方法通过在核间距范围 $R \in [1, 8]\,a_0$内对动能算符和势能$V^s(R)$进行采样，将式（6）离散化。该范围表示为步长为$0.001\,a_0$的一维网格。该方法同时确定束缚振动波函数 $\chi^s_{i=v}(R)$及其对应的振动能量 $\epsilon^s_{i=v}$，以及解离阈值以上的离散连续态波函数 $\chi^s_{i=c}(R)$。

将FGH方法应用于CH分子的X $^2\Pi$和 $a\,^4\Sigma^-$ 电子态后，我们分别确定了17个和12个振动能级。此外，我们还获得了75个和80个离散连续态，其能量最高可达15电子伏特。振动能级的数值及相关光谱性质列于表 IV。

C. 核运动的局域复势模型

本节将简要介绍用于描述表 I 所报告的共振反应的理论框架。共振碰撞的主要特征是，入射电子会被分子靶暂时捕获，形成不稳定的阴离子体系——即共振态——经过与共振宽度相关的特征寿命后，负离子复合物发生衰变，产生大量彼此竞争的不同终态，包括激发或解离。

共振过程可以通过不同层次的近似加以描述，其中一些近似会处理
核运动。本研究将重点关注振动效应，同时忽略转动贡献。

局域复势模型（LCP模型）最初由Bardsley、Herzenberg和Mandl [40–42], 提出，是一种有效的量子从头算方法，能够计算共振散射，同时考虑分子核动力学，因此能够得到振动态分辨截面。近年来，在 R-矩阵计算中，LCP模型被广泛用于确定电子碰撞引起的低能解离以及OH [43], NO [44–46] 和D_2 [47], 分子的振动激发，所得结果与实验结果吻合良好。

根据LCP方法，对于初始处于电子态 $s \in \mathcal{S}$ 的振动态 v 的CH分子，在能量为 ϵ的入射电子作用下，在CH分子静止参考系中，解离附着（DA）和解离激发（DE）过程的非极化截面表示为:

$$\sigma_{s,v}^{\mathrm{DA}}(\epsilon) \;=\; \sum_{r\in\mathcal{R}} \frac{2S_r+1}{(2S_s+1)\,2}\frac{g_r}{g_s} 8\pi^3\,\frac{K_r}{\mu}\,\frac{m}{k}\,\lim_{R\to\infty}\left|\xi_{s,v}^{r}(R)\right|^2\,, \qquad s\in\mathcal{S}, \tag{7}$$

$$\sigma_{s,v}^{\mathrm{DE}}(\epsilon) \;=\; \sum_{r\in\mathcal{R}} \frac{2S_r+1}{(2S_s+1)\,2}\frac{g_r}{g_s} \frac{64\,\pi^5\,m^2}{\hbar^4}\int_{D_e}^{\epsilon^{max}} d\epsilon_c \frac{k'}{k}\left|\langle\chi_c^s|\mathcal{V}_r|\xi_{s,v}^{r}\rangle\right|^2\,, \qquad s\in\mathcal{S}, \tag{8}$$

其中， $2S_r+1$ 和 $2S_s+1$ 分别表示共振负离子态和中性靶态的自旋多重度， g_r 和 g_s 表示相应的简并因子， m 是电子质量， μ 是CH的约化质量， k 表示入射电子动量。

对于DE截面， k' 是出射电子动量， χ_c^s 指属于CH电子态 s 连续态部分的末态波函数，括号 $\langle\cdot|\cdot|\cdot\rangle$ 表示对核间坐标 R进行积分。DE截面中的积分范围延伸至CH势能曲线的连续态部分，即从分子解离能 D_e 到 $\epsilon^{max}=15$电子伏特。

对于解离附着过程，极限 $R\to\infty$ 通过对 $R=8\,a_0$处网格最后10个点上的共振波函数取平均值来计算。 K_r 是最终解离碎片的渐近动量，在本例中，针对总散射能 $E=\epsilon_v^s+\epsilon$，解离碎片为C $+$H$^-$ 或C$^-$ $+$H，其计算公式为:

$$K_r^2(E) = \frac{2\mu}{\hbar^2}\lim_{R\to\infty}\left(E - V_r^-(R)\right), \qquad r\in\mathcal{R}\,. \tag{9}$$

解离激发和解离附着过程的阈值能分别定义为 $V_s(R=8\,a_0)-\epsilon_v^s$ 和 $V_r^-(R=8\,a_0)-\epsilon_v^s$。在方程 (7) 和 (8) 中，$\xi_{s,\,v}^{r}(R)$ 表示总能量为 E 时核方程的共振波函数解:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dR^2} + V_r^-(R) - \frac{i}{2}\Gamma_s^r(R) - E\right]\xi_{s,v}^{r}(R) = -\mathcal{V}_s^r(R)\,\chi_v^s(R)\,, \qquad s\in\mathcal{S}\,, r\in\mathcal{R}\,, \tag{10}$$

其中， $V_r^-(R)$（ $r=1$、2、3）是图 2 顶部所示三个 CH$^-$ 共振态的势能曲线（虚线），而 $\Gamma_s^r(R)$ 表示共振 r 相对于中性态 s 的自电离分波宽度。如第二节 A 部分末尾所述，允许耦合为 $\Gamma_0^1(R)\equiv\Gamma^{1}\Sigma^{+}$、 $\Gamma_0^2(R)\equiv\Gamma^{3}\Pi$ 和 $\Gamma_1^3(R)\equiv\Gamma^{5}\Sigma^{-}$，如图 2 底部所示，而 $\Gamma_1^1(R)=\Gamma_1^2(R)=\Gamma_0^3(R)=0$。由于这三个负离子态具有不同的自旋多重度，因此它们之间不发生耦合，可以对每个态分别独立求解方程 (10)。

在核方程（10）中， $\chi_v^s(R)$表示电子态 s的CH的初始振动态波函数，其能量为 ϵ_v^s，由式（6）计算得到； $\mathcal{V}_s^r(R)$ 则是共振r 与靶的电子态 s 之间的离散态-连续态耦合，定义如下:

$$\mathcal{V}_s^{r\,2}(R) = \frac{\hbar}{8\pi^2}\frac{\Gamma_s^r(R)}{\sqrt{2m\left(V_r^-(R)-V^s(R)\right)}}\,, \qquad s\in\mathcal{S}\,, r\in\mathcal{R}\,. \tag{11}$$

我们将式（10）写成矩阵形式，并在求解式（6）时使用的同一核间距离散网格 $[1,8]\,a_0$ 上应用FGH方法，从而求解核动力学。

为了说明局域复势模型的工作原理，我们在图3中展示共振波函数$\xi_{0,v}^{1}(R)$（实部和虚部）与CH自由基的初始振动波函数 $\chi_v(R)$的对比。该图对应于特定情况： $s=\mathrm{X}\,^2\Pi$, $r=\,^1\Sigma^+$，入射电子能量为 $\epsilon=5$ 电子伏特，且初始振动能级为$v=0$ 和 $v=10$。尤其是，这种构型适用于计算表I中标记为DA1的过程截面。需要强调的是，图3中波函数的振幅并非按比例绘制，因为为了将它们恰当地显示在同一张图中，我们乘以了一个人为选定的因子；但相对于势能和散射总能量 E，波函数均放置在正确的位置。

首先，我们注意到，共振波函数会受到初始振动态 $\chi_v(R)$ 的显著影响。事实上，$\xi_{0,\,v}^{1}(R)$ 函数的实部基本上遵循 CH 振动波函数在较小核间距处的形状，尽管在较大的 R 处也存在轻微振荡（在 $v=0$ 情况下的图中不可见）。相反，虚部在整个 R 范围内呈现振荡行为，并且由于初始振动态的存在，在较小的 R 处出现了一些畸变。具体而言，$\xi_{0,\,v}^{1}(R)$ 的虚部行为决定了

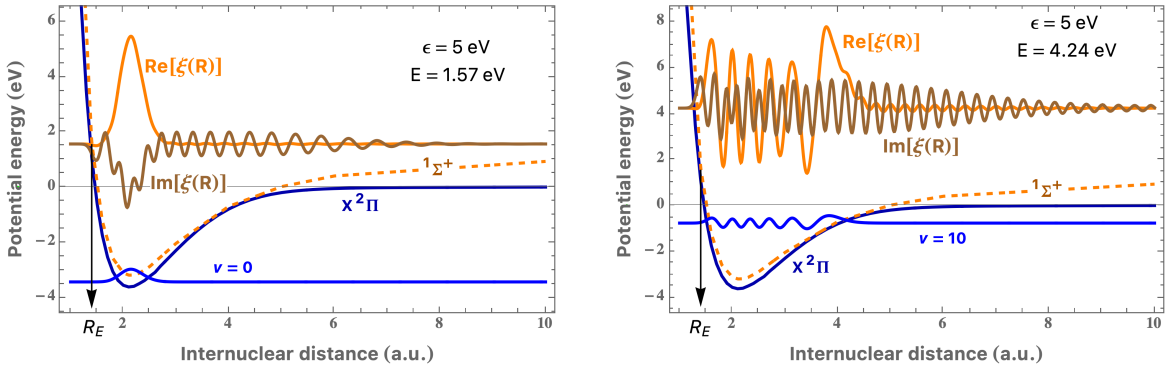

图3. 碰撞能量为 $\epsilon = 5$ 电子伏特时，电子与CH（X $^2\Pi$，$v = 0$）（左图）和CH（X $^2\Pi$，$v = 10$）（右图）碰撞所对应的共振波函数$\xi^1_{0,\,v}(R)$的实部和虚部。同时还展示了CH分子的初始振动波函数以及经典转向点 R_E。振幅未按比例绘制。

截面的形状——有时会出现振荡结构——尤其是解离附着过程的截面，我们将在下一节中展示这一点。

此外，我们注意到，对于较高的振动态，核波函数在 $R = 8\,a_0$处具有显著振幅，如图3右图所示。为了检验网格尺寸对共振波函数的影响，从而避免引入会影响计算截面的严重人工反射，我们将第二节A部分确定的势能线性外推至 $R = 10\,a_0$，并计算了共振波函数及相应的截面。在扩展后的网格范围内，我们注意到共振波函数的虚部正确地趋于零，并验证了将网格尺寸限制在 $R = 8\,a_0$和 $R = 10\,a_0$时，相应的截面不会产生显著影响。

III. 结果与讨论

图 4 和图 5 总结了本文的主要结果，展示了表I所列反应的截面。这些截面按照两种电子态 X $^2\Pi$ and $a\,^4\Sigma^-$下CH分子的振动态分辨，并以入射电子能量为函数表示。

乍看之下，我们从截面中观察到的主要特征是存在振荡结构。这类结构是共振散射的典型特征，尤其常见于解离附着过程，并已在其他多种体系中被发现，包括 F_2 [48], HCl [49], O_2 [50] and CO [51]。由于解离附着过程是完全非绝热过程，这些振荡的确切性质尚未得到充分理解。正如第二节IIC末尾所示，这种振荡行为可能归因于总能量为 E 时共振波函数的形状，以及它与靶振动波函数之间的相互作用。更具体地说，它取决于弗兰克–康登区域内的重叠积分 $\langle \chi^s_v | \xi^r_{s,\,v} \rangle$ 。

在 O'Malley 对解离附着过程的处理框架下，可以更好地理解截面的定性特征 [52, 53]。根据 O'Malley 方法，式（7）中的截面除运动学因子外，可近似表示为以下表达式：

$$\sigma^{DA} \propto \left| \langle \chi^s_v | \xi^r_{s,v} \rangle \right|^2 e^{-\rho}\,, \tag{12}$$

其中，ρ 为经典存活因子，

$$\rho = \int_{R_E}^{R_c} \frac{\Gamma^r_s(R)}{\hbar\, v(R)} dR\,. \tag{13}$$

积分的积分限沿核间距从经典转向点 R_E 延伸至稳定点 R_c。具体而言，经典转向点由条件 $V_r^-(R_E) = E$定义，而 R_c是靶势能与共振势之间的交叉点，即 $V^s(R_c) = V_r^-(R_c)$。对于 $R > R_c$，共振势能曲线被认为相对不易发生自电离。在积分中，$v(R)$表示解离原子碎片的经典速度。

正如我们将在下文讨论中所示，决定特定一组 DA 截面形状的关键量，是相对于势能曲线而言的碰撞总能量 $E = \epsilon + \epsilon^s_v$。

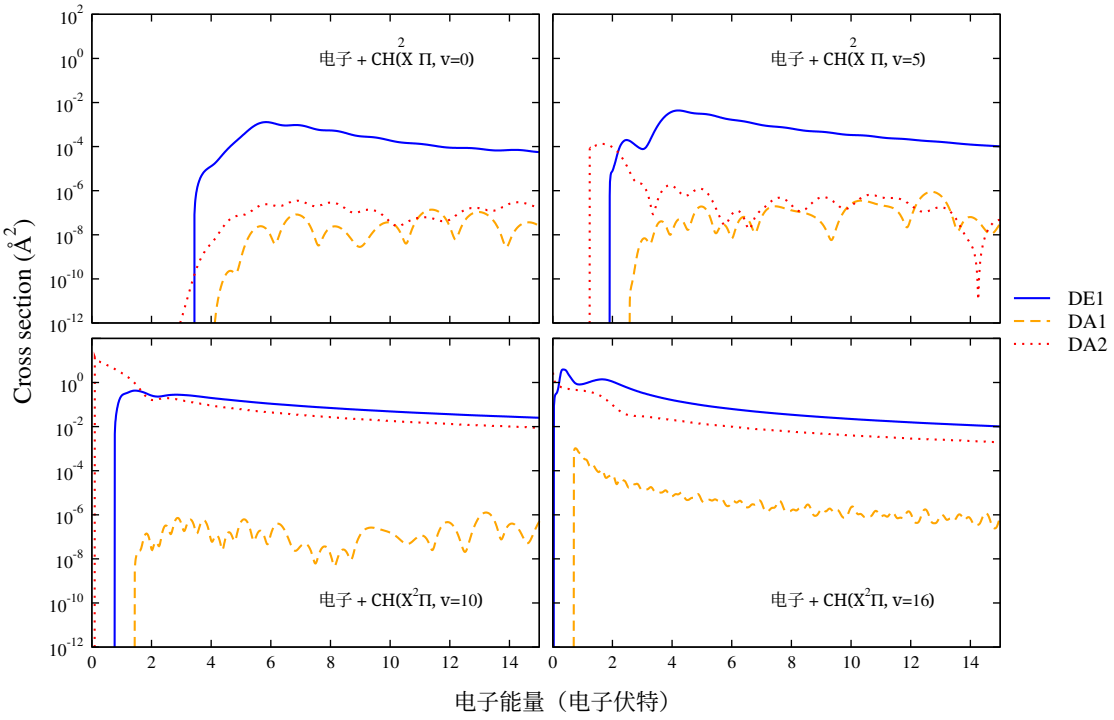

图4。CH分子基态X $^2\Pi$ 的振动能级$v=0$、5、10、16对应的解离附着和解离激发过程截面。

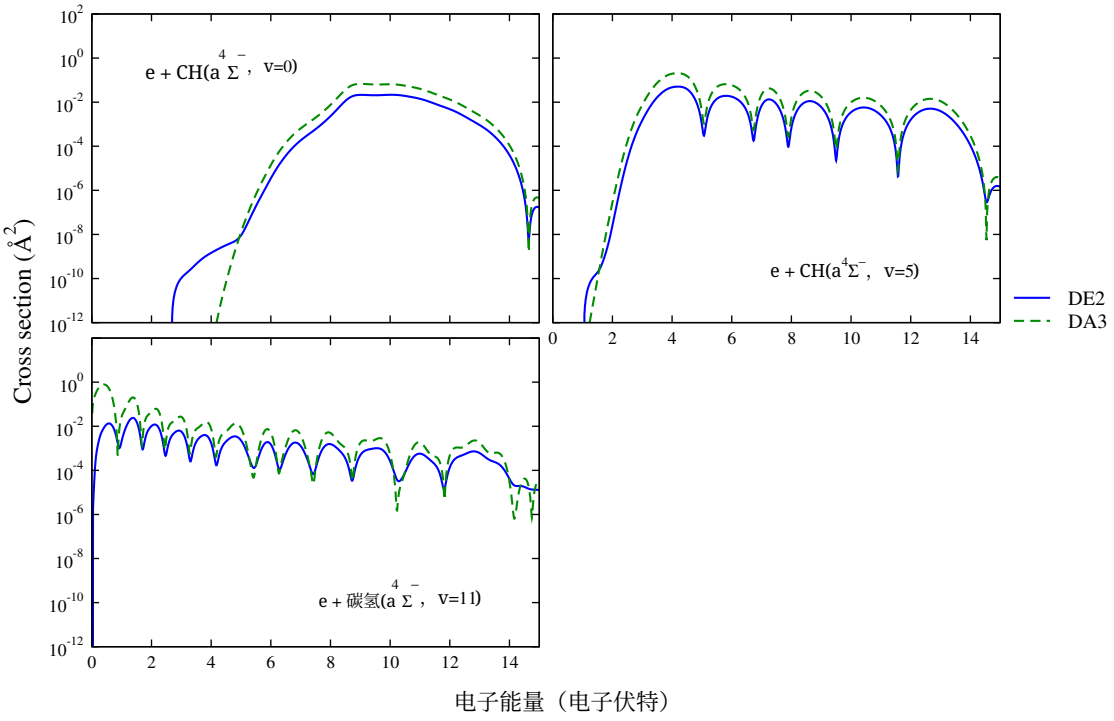

图5. CH分子激发态 $a\,^4\Sigma^-$ 的解离附着和解离激发过程在振动能级 $v=0$、5、11 的截面。

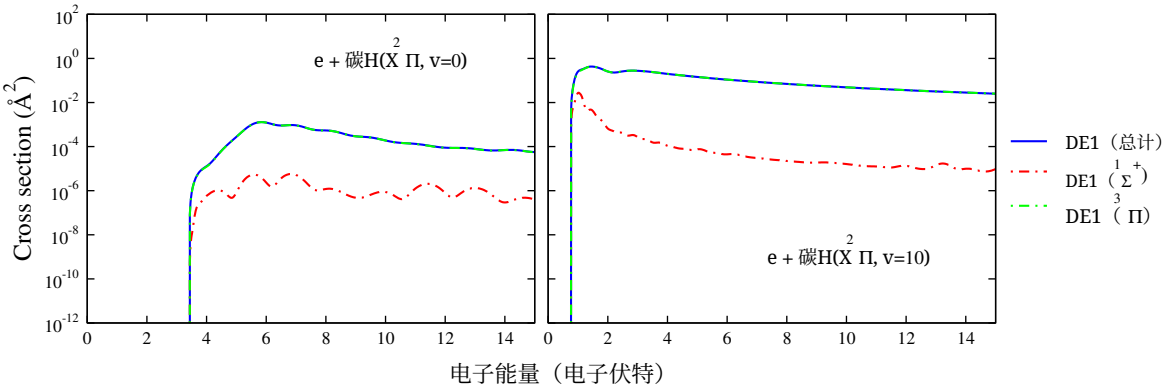

图6. 振动能级 $v = 0$ 和 $v = 10$的DE1过程截面。图中还显示了由共振态 $^1\Sigma^+$ 和 $^3\Pi$ 引起的分截面分量。

由图3可见，对于DA1过程，经典转向点的值几乎保持不变，约为 $R_E \approx 1.4\,a_0$，且与总能量 E无关。此外，由于势能 V^0（R）与 V_1^-（R）不相交，因此 $R_c \to \infty$。因此，存活因子几乎保持恒定，不受初始振动能级和电子能量的影响。根据式（12），这意味着DA1截面由一个恒定的指数因子决定，并叠加了由重叠积分导致的振荡。因此，对于所有振动能级，DA1截面组的截面呈现相似的形状，且数量级相同，范围为 10^{-6} Å^2 至 10^{-9} Å^2。

关于DA2过程，交叉点位于 $R_c = 3.9\,a_0$。然而，由于共振势 $V_2^-(R)$ 的形状，在这种情况下定义转折点较为复杂。具体而言，我们可以区分两个区域：（i）总能量处于范围 $V_2^-(R = 8\,a_0) < E < V^0(R = 8\,a_0)$ 内时；（ii）当 $E > V^0(R = 8\,a_0)$ 时。如图4所示，截面呈现出两种截然不同的行为：第一种出现在阈值附近，直至 ≈ 2 电子伏特。对于DA2过程，指数因子和重叠积分在方程（12）中均发挥着重要且独立的作用，因此不同振动能级的截面在形状和大小上各不相同。

对于DA3过程，交叉点位于 $R_c = 5.1\,a_0$。当总能量满足$V_3^-(R = 8\,a_0) < E < V^1(R = 8\,a_0)$时，共振宽度 $\Gamma_1^3 = 0$ 和存活因子 $\rho = 1$。对于能量$E > V^1(R = 8\,a_0)$，转折点 $R_E < R_c$，由于 $\Gamma_1^3(R)$ 的量值较小，方程（13）中的积分缓慢增加。因此，DA3截面呈现轻微的指数衰减，并叠加了由重叠积分导致的振荡。与DA1类似，所有振动能级对应的一组DA3截面形状相似，并集中在$[10^{-5}, 1]$ 埃^2 范围内。

转到解离激发过程，在局域复势模型中，它们完全由公式（8）中的重叠积分$\langle \chi_c^s | \mathcal{V}_r | \xi_{s,\ v}^r \rangle$ 决定。

如表I所示，解离激发反应 DE1有两个分量，分别对应共振态 $^1\Sigma^+$ 和 $^3\Pi$。图6给出了总截面及其分截面分量。可以看出，主要贡献来自共振态 $^3\Pi$。

一般而言，对解离附着过程所作的相同考量也适用于解离激发过程，尤其是关于振荡行为的考量。然而，阈值附近某些结构的存在仍无法解释，例如 $v = 5$的 DE1。

最后，图 7 给出了麦克斯韦速率系数，其定义如下：

$$K_{s,v}(T_e) = \left(\frac{1}{m\,\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2}{k_B\,T_e}\right)^{3/2} \int \epsilon\,\sigma_{s,v}(\epsilon)\,e^{-\epsilon/k_B\,T_e}\,d\epsilon\,, \tag{14}$$

对应的 图 4 和图 5 中截面随电子温度 T变化的情况 $_e$.

IV. 结论

总之，本文对振动态激发的 CH 分子与电子之间的共振碰撞进行了理论研究，重点探讨了解离激发和解离附着过程。这项研究尤为重要，因为文献中尚无关于这些过程的实验数据或理论计算。此外，我们还为 CH 自由基及其共振负离子 CH^-提出了新的电子态。

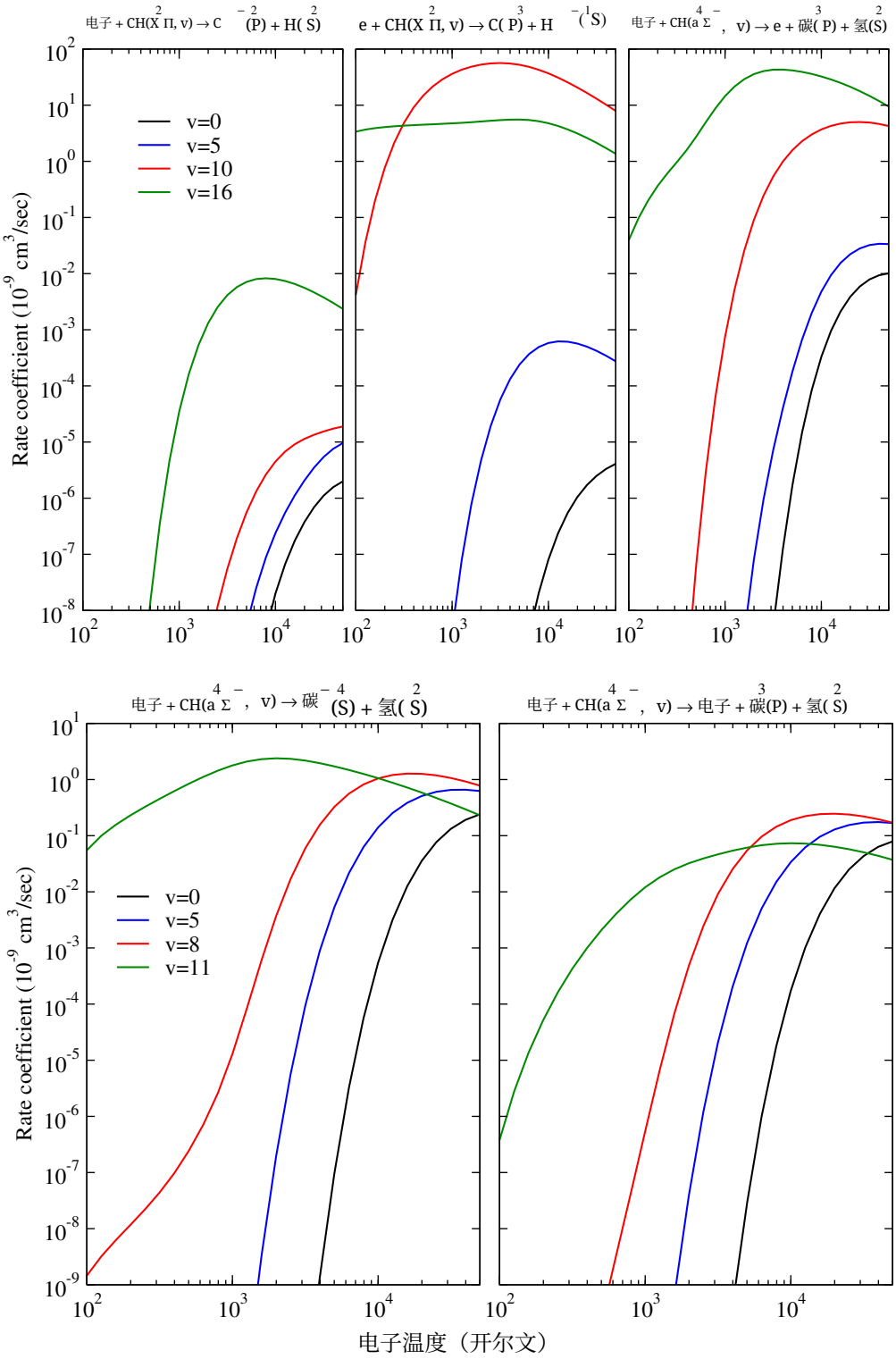

图 7. 对于指定振动能级，CH分子基态 X $^2\Pi$ 及激发态 $a\,^4\Sigma^-$ 发生解离附着和解离激发过程的速率系数。

散射计算采用局域复势（LCP）方法完成，而 CH 的势能曲线（PEC）及其共振态的势能曲线则通过 MRCI方法，结合 MOLPRO 和 从头算 R-矩阵方法获得。由此，我们推导出了振动态分辨截面和速率系数。

我们还尝试对.....进行定量 性地解释截面中观察到的振荡结构；然而，它们的

物理起源仍未完全弄清，有待未来工作进一步研究。

新的截面和速率系数数据有助于更好地理解含有 CH自由基的非平衡系统的动力学，尤其是分子振动与电子之间的能量转移，以及通过 形成 C^- 和H^- 阴离子使系统猝灭的过程。

这些发现对用于 CO_2 还原的等离子体技术、燃烧过程以及各种天体物理环境具有重要应用。完整的截面和速率系数数据集可在 LXCat [54]数据库中获取。

致谢

O.A. 感谢访问期间 ISTP（CNR，巴里，意大利）提供的接待，本研究正是在此期间启动的。V.L. 感谢法国雷恩大学的 F. Lique 教授就截面行为提供的宝贵讨论和意见，并感谢布列塔尼大区为 Strat´egie d'Attractivit´e Durable（SAD）计划提供经费。K.C. 感谢通过DST-FIST计划 SR/FST/College/2023/1486(G) 提供的支持。

---

[1] P. W. Morris, H. Gupta, Z. Nagy, J. C. Pearson, V. Ossenkopf-Okada, E. Falgarone, D. C. Lis, M. Gerin, G. Melnick, D. A. Neufeld, and E. A. Bergin, 赫歇尔/HIFI 对猎户座BN/KL中 C+、CH+和 CH 的光谱成图：紫外线辐照在 CH+ 形成中的主导作用，《天体物理学杂志》829, 15 (2016年)。[2] Wiesemeyer, H., G¨usten, R., Menten, K.M., Dur´an, C.A., Csengeri, T., Jacob, A.M., Simon, R., Stutzki, J., and Wyrowski, F., 揭示星际 CH 的化学性质——2 THz N $= 2 \leftarrow 1$ 基态谱线的光谱学，A&A 612, A37 (2018)。[3] M. M. Allen, 星际介质中的 CH $+$，《天体物理学杂志》424, 754 (1994)。[4] S. R. Federman, 弥漫星际云中 ch 和 ch+ 的测量，《天体物理学杂志》257, 125 (1982)。[5] M. Gerin, D. A. Neufeld, and J. R. Goicoechea, 星际氢化物，《天文学与天体物理学年度评论》54, 181 2016( )。[6] D. Li, V. Rohani, F. Fabry, A. Parakkulam Ramaswamy, M. Sennour, and L. Fulcheri, 通过等离子体催化将二氧化碳和甲烷直接转化为液态化学品，《应用催化B：环境》261, 118228 (2020)。[7] H. Puliyalil, D. La˘si˘c Jurkovi´c, V. D. B. C. Dasireddy, and B. Likozar, 等离子体辅助催化转化气态二氧化碳和甲烷为高附加值平台化学品与燃料的综述，RSC Adv. 8, 27481 (2018)。[8] J. Chen, L. Falivene, L. Caporaso, L. Cavallo, and E. Chen, 通过混合AB催化剂串联氢硅化选择性地将二氧化碳还原为甲烷，J Am Chem Soc 138, 5321 (2016)。[9] Z. Li, B. Li, Z. Sun, X. Bai, and M. Ald´en, 湍流与燃烧相互作用：利用对预混射流火焰中的 CH、羟基和 CH2O 进行同步单次 PLIF 成像，高分辨率可视化局部火焰前锋结构，《燃烧与火焰》157, 1087 (2010)。[10] P. Versailles, G. M. Watson, A. C. A. Lipardi, and J. M. Bergthorson, 大气压下 C1–C4烷烃预混火焰中的 CH 定量测量，《燃烧与火焰》165, 109 (2016)。[11] Z. Bembenek, R. Kepa, A. Para, M. Rytel, M. Zachwieja, J. Janji´c, and E. Marx, 对 CH自由基中 a2 x2pi 带系的重新研究，《分子光谱学杂志》139, 1 (1990)。[12] M. Okumura, L. I. Yeh, D. Normand, and Y. T. Lee, CH^-的 $X^3\Sigma$ 态和 $a^1\Delta$ 态自发辐射寿命，《化学物理学杂志》85, 1971 (1986), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article- pdf/85/4/1971/18960294/1971 1 online.pdf. [13] K. C hakrabarti, R. Ghosh, and B. S. Choudhury, CH 束缚态与连续态的 R矩阵计算，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》52, 105205 (2019)。[14] G. J. V´azquez, J. M. Amero, H. P. Liebermann, R. J. Buenker, and H. Lefebvre-Brion, 深入认识 CH 的里德伯态，《化学物理学杂志》126, 164302 (2007), https://doi.org/10.1063/1.2721535. [15] A. Kalemos, A. Mavridis, and A. Metropoulos, 对 CH 基态和激发态的精确描述，《化学物理学杂志》111, 9536 (1999), https://doi.org/10.1063/1.480285. [16] M. Tchatchouang, M. Nsangou, and O. Motapon, NH^-和 CH^-电子态的稳定性、亚稳性及光谱常数，《分子物理学》113, 622 (2015), https://doi.org/10.1080/00268976.2014.963183. [17] K. Joshipura and M. Vinodkumar, 电子与 HF、羟基、NH 和 CH 分子碰撞的散射截面，Physics Letters A 224, 361 (1997)。[18] K. N. Joshipura, M. Vinodkumar, and U. M. Patel, CHx、NHx 和 OH自由基的电子碰撞总截面及其与母体分子的比较，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》34, 509 (2001)。[19] K. L. Baluja and A. Z. Msezane, 使用 R矩阵方法研究电子与亚甲基（CH）自由基的碰撞，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》34, 3157 (2001)。[20] R. Ghosh, K. Chakrabarti, and B. S. Choudhury, CH 中的电子诱导过程：电子激发、解离和解离附着的 R 矩阵研究，《等离子体源科学与技术》29, 095016 (2020)。

[21] J. N. Bardsley and J. M. Wadehra, 电子与 h_2 和 d_2, 低能碰撞中的解离附着和振动激发, 《物理评论A》20, 1398 (1979)。[22] P. G. Burke, *R-Matrix Theory of Atomic Collisions: Application to Atomic, Molecular and Optical Processes* (施普林格, 2011)。[23] J. M. Carr, P. G. Galiatsatos, J. D. Gorfinkiel, A. G. Harvey, M. A. Lysaght, D. Madden, Z. Masin, M. Plummer, J. Tennyson, and H. N. Varambhia, Ukrmol：低能电子与正电子-分子散射程序套件, 《欧洲物理学杂志D》66, 58 (2012)。[24] J. Tennyson, 电子-分子碰撞计算：入门, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》57, 233001 (2024)。[25] C. Noble and R. Nesbet, Cfasym：用于计算电子碰撞理论耦合方程渐近解的程序, 《计算物理通讯》33, 399 (1984)。[26] B. K. Sarpal, S. E. Branchett, J. Tennyson, and L. A. Morgan, 使用 R 矩阵方法研究束缚态：氦氢分子的里德伯态, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》24, 3685 (1991)。[27] A. Kasdan, E. Herbst, and W. Lineberger, CH^-的激光光电子能谱法, 《化学物理快报》31, 78 (1975)。[28] J. Tennyson and C. J. Noble, RESON：用于检测和拟合布赖特-维格纳共振的程序, 《计算物理通讯》33, 421 (1984)。[29] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and and NIST ASD 团队, NIST 原子光谱数据库（版本 5.5.2）, NIST 原子光谱数据库（版本 5.5.2）, [在线]。可访问：https://physics.nist.gov/asd [2018, 1月 30]。美国国家标准与技术研究院, 马里兰州盖瑟斯堡。（2018年）。[30] H.-J. Werner, P. J. Knowles, F. R. Manby, J. A. Black, K. Doll, A. Heßelmann, D. Kats, A. K¨ ohn, T. Korona, D. A. Kreplin, Q. Ma, T. F. Miller, A. Mitrushchenkov, K. A. Peterson, I. Polyak, G. Rauhut, and M. Sibaev, MOLPRO 量子化学软件包, 《化学物理学杂志》152, 144107 (2020), https://doi.org/10.1063/5.0005081. [31] E. R. Davidson, 大型实对称矩阵中少数最低特征值及相应特征向量的迭代计算, 《计算物理学杂志》17, 87 (1975)。[32] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, and T. L. Windus, 新版基组交换平台：面向分子科学界的开放、最新资源, 《化学信息与建模杂志》59, 4814 (2019), PMID: 31600445, https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725. [33] K. R. Lykke, K. K. Murray, and W. C. Lineberger, H^-的阈值光脱附, 《物理评论A》43, 6104 (1991)。[34] D. M. Feldmann, 碳的阈值附近红外光脱附测量, 《化学物理快报》47, 338 (1977)。[35] D. Bresteau, C. Drag, and C. Blondel, 通过光脱附显微术测量的碳电子亲和能同位素位移, 《物理评论A》93, 013414 (2016)。[36] H. Sun and K. F. Freed, 准简并多体微扰理论在计算分子激发价态负离子 Feshbach 共振中的应用, 《化学物理学杂志》76, 5051 (1982), https://doi.org/10.1063/1.442853. [37] A. Abdoulanziz, F. Colboc, D. A. Little, Y. Moulane, J. Z. Mezei, E. Roueff, J. Tennyson, I. F. Schneider, and V. Laporta, ArH+ 解离复合与电子碰撞振动激发的理论研究, 《皇家天文学会月刊》479, 2415 (2018)。[38] V. Laporta, K. Chakrabarti, R. Celiberto, R. K. Janev, J. Z. Mezei, S. Niyonzima, J. Tennyson, and I. F. Schneider, 转动态振动态激发 BeH + 离子的共振电子碰撞振动激发、解离复合及解离激发截面的理论研究, 《等离子体物理与受控聚变》59, 045008 (2017)。[39] C. C. Marston and G. G. Balint-Kurti, 用于计算束缚态特征值和本征函数的傅里叶网格哈密顿量方法, 《化学物理学杂志》91, 3571 (1989), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article- pdf/91/6/3571/18981986/3571 1 online.pdf. [40] J. N. Bardsley and F. Mandl, 电子与分子的共振散射, 《物理学进展报告》31, 471 (1968)。[41] W. Domcke, 电子-分子碰撞中的共振与阈值效应理论：投影算符方法, 《物理学报告》208, 97 (1991)。[42] L. Dub´e and A. Herzenberg, 基于“回旋镖模型”的共振电子-分子散射绝对截面, 《物理评论A》20, 194 (1979)。[43] K. Chakrabarti, V. Laporta, and J. Tennyson, 低能电子与羟基碰撞的计算截面, 《等离子体源科学与技术》28, 085013 (2019)。[44] V. Laporta, L. Vialetto, and V. Guerra, 非平衡含一氧化氮等离子体中的振动激发截面, 《等离子体源科学与技术》31, 054001 (2022)。[45] V. Laporta, I. F. Schneider, and J. Tennyson, 转动态振动态激发 NO 分子的解离性电子附着截面及 N^- 阴离子形成, 《等离子体源科学与技术》29, 10LT01 (2020)。[46] V. Laporta, J. Tennyson, and I. F. Schneider, 电子碰撞引起的振动态分辨 NO 解离激发截面, 《等离子体源科学与技术》29, 05LT02 (2020)。[47] V. Laporta, R. Agnello, G. Fubiani, I. Furno, C. Hill, D. Reiter, and F. Taccogna, 电子碰撞引起的氘分子振动激发与解离, 《等离子体物理与受控聚变》63, 085006 (2021)。[48] R. J. Hall, 慢电子引起的 F_2解离附着和振动激发, 《化学物理学杂志》68, 1803 (1978), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/68/4/1803/18910151/1803 1 online.pdf. [49] J. N. Bardsley and J. M. Wadehra, HCl、氘代氯化氢和 F_2中的解离附着, 《化学物理学杂志》78, 7227 (1983), https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/78/12/7227/18942195/7227 1 online.pdf.

[50] V. Laporta、R. Celiberto 和 J. Tennyson，《振动激发 O_2 分子的解离性电子附着与电子碰撞共振解离》，《物理评论A》**91**，012701（2015年）。[51] V. Laporta、J. Tennyson 和 R. Celiberto，《一氧化碳的解离附着与电子碰撞引发的共振解离》，《等离子体源科学与技术》**25**，01LT04（2016年）。[52] T. F. O'Malley，《解离性附着理论》，物理评论**150**，14（1966年）。[53] T. F. O'Malley，《高温氧分子的解离性附着计算》，物理评论**155**，59（1967年）。[54] V. Laporta，Laporta数据库，www.lxcat.net/Laporta，检索于2021年10月13日。