2-丙醇解离电子附着中通过双粒子单空穴 Feshbach 共振形成氢氧根阴离子：实验与理论联合研究

Siddique Ali，[1,*] Meeneskhi Rana，[2,*] Soumya Ghosh，[1,*]
Narayan Kundu，[1,3,†] Aryya Ghosh，[2,‡] 和 Dhananjay Nandi[1,4,§]

[1]印度科学与研究教育学院加尔各答分校物理科学系，印度莫汉普尔 *741246*[2]阿育王大学化学系，印度哈里亚纳邦索尼帕特 *131029*[3]卡塞尔大学物理研究所，德国卡塞尔 *Heinrich-Plett-Str. 40*，*34132*[4]原子、分子与光学科学技术中心，蒂鲁帕蒂印度理工学院与蒂鲁帕蒂印度科学教育与研究学院联合倡议，印度耶尔佩杜 *517619*

arXiv:2602.17325v1 [physics.atom-ph] 19 Feb 2026

本文报告了在入射电子能量为 3.5–13 eV 范围内，通过解离电子附着（DEA）使 2-丙醇（$CH_3CH(OH)CH_3$）生成 OH^- 的绝对截面。观测到四种碎片阴离子：OH^-、$C_2H_2O^-$、$C_2H_4O^-$和 $C_3H_7O^-$。OH^- 产率在 8.2 eV 处呈现明显的共振，同时在 8–10 eV 范围内还有一个较宽的结构。将包含单激发与双激发的运动方程耦合簇计算与复吸收势相结合（EOM-CCSD/CAP），可将这一特征归因于一个双粒子单空穴（2p-1h）芯激发 Feshbach 共振。沿 C OH 解离坐标的势能曲线表明，该能量范围内的芯激发阴离子态可促进羟基高效断裂。对 Dyson 轨道和共振宽度的分析表明，只有具有排斥性 σ^*(C – OH) 特征且寿命足够长的态，才会显著促成观测到的 OH^- 生成。这些结果为仲醇的解离电子附着动力学提供了基础认识，并凸显了多电子附着共振在低能电子诱导的位点特异性键断裂中的作用。

I. 引言

电子驱动过程，尤其是解离电子附着（DEA），对于理解辐射化学、天体化学和等离子体物理等多个领域中的分子降解至关重要 [1–5]。DEA 是一种两步共振过程：低能电子附着到分子上，形成瞬态负离子（TNI），前提是存在适当的共振态。TNI 可能通过释放电子而发生自脱附；只有在其存活下来时才会发生解离 [1, 6]。这两种途径相互竞争。DEA 截面的能量依赖性取决于中性基态与阴离子共振势能面之间的 Franck–Condon重叠，该重叠决定了特定电子能量下发生附着的概率 [7, 8]。此外，TNI 相对于自脱附的寿命，受到共振态与连续态之间耦合的显著影响，也取决于可用于能量再分配的振动自由度数量 [4, 5]。

在解离电子附着中，瞬态负离子共振导致键断裂，这对生物体系中的辐射损伤[9], 偶极近似之外的过渡态制备 [10], 以及星际介质中的分子演化具有重要意义。醇是研究这些机制的关键模型体系。

仲醇2-丙醇（异丙醇）因其双重相关性而备受关注：既可作为可持续燃料混合物 [11]，又是核糖核酸中核糖的结构类似物，有助于辐射诱导损伤研究。此外，它在星际介质中的探测 [12]凸显了表征其电子诱导化学的必要性。尽管对甲醇和乙醇等伯醇的解离电子附着已有广泛研究 [13–23], ，但仲醇的相关数据仍然稀少。对于结构异构体1-丙醇，已有若干解离电子附着研究 [24, 25]，而对于2-丙醇，仅有有限的解离电子附着数据被报道，指出相对于光电子能谱存在 −4.1 电子伏特的光谱位移 [25]。

这一不足促使我们开展本项全面研究。本文报告了一项结合实验与理论的研究，探讨 2-丙醇在 3.5–13 eV 范围内经解离电子附着形成氢氧根$^-$ 。我们采用高分辨率飞行时间质谱和相对流量法（RFT），测量了绝对截面并识别出共振结构。随后，我们利用 C
AP-EOM-EA-CCSD方法进行高精度理论计算，对这些结果加以阐释。该方法给出了沿 C–OH 解离坐标的势能曲线，并揭示了密集的阴离子态分布。通过戴森轨道分析和存活概率估算，我们指认了导致氢氧根$^-$形成的共振，尤其将显著的 8.2 eV 峰归因于 2p1h芯激发费什巴赫共振，这与在更简单醇类中的观测结果一致[26, 27]。此外，我们报告了此前未曾观测到的新碎片阴离子（$C_2H_2O^-$ 和 $C_2H_4O^-$）。本研究为阐释醇类的解离电子附着能谱确立了可靠框架，突显了中等能量下芯激发费什巴赫共振的关键作用，并提供了

* 这些作者对本工作作出了同等贡献。
† kundu.narayan1995@gmail.com
‡ aryya.ghosh@ashoka.edu.in§
dhananjay@iiserkol.ac.in

辐射科学、天体化学和等离子体应用建模所必需的定量截面数据。

II. 测量程序

A. 实验方法

本研究采用了飞行时间（ToF）质谱仪。实验装置和工作原理此前已有详细描述 [28]；此处简要概述。

采用一台自行搭建的电子枪产生脉冲电子束，其工作原理是由电阻加热的钨丝进行热电子发射。发射出的电子经一系列维持在适当偏置电势的电极整形并引导。通过施加正电压脉冲（脉冲宽度为 200 ns，重复频率为 10 kHz），使电子脱离通常阻挡电子的电势，从而实现时间控制。电子枪置于亥姆霍兹线圈内，线圈沿电子束轴线产生均匀磁场（约 40 G），确保电子束准直传播。位于下游的法拉第杯用于测量时间平均束流。受仪器条件限制，无法测量低于 3.5 电子伏特的电子能量，因为此时电子无法到达相互作用区或法拉第杯。因此，所有测量结果均针对入射电子能量高于 3.5 电子伏特的情况报告。

分子靶通过安装在排斥极板内、但与其电隔离的 1 mm 孔口针，以连续喷射束的形式引入。谱仪轴线与分子束对齐，而分子束与电子束垂直相交。电子-分子碰撞发生在排斥极板与吸引极板之间的区域内，并通过解离电子附着产生负离子。离子经提取后，利用三元件单透镜和无场漂移管传输至微通道板（MCP）探测器。吸引电极由透射率为 90% 的金属丝网构成，以尽量减小场的穿透。探测器前方另设一个金属网，用于屏蔽 MCP组件产生的杂散场，保护谱仪免受其影响。

探测器由两块呈人字形排列的微通道板组成，以抑制离子反馈。产生的电荷云由法拉第杯收集，并耦合至电容去耦电路。信号经过放大后，由恒比定时甄别器（CFD）处理，并用作时间-幅度转换器（TAC）的停止信号。起始信号与电子脉冲同步。起始脉冲与检测到的信号之间的时间间隔由计算机控制的多道分析器（MCA）记录为飞行时间（TOF）谱。离子根据其质荷比 (m/q) 分离。通过选取相应的飞行时间窗口，并扫描全部入射电子能量范围，可获得特定 m/q物种的产额。

。

绝对截面采用成熟的相对流量法（RFT） [6, 15, 29, 30]测定。这是一种校准方法，在保持实验条件完全相同的情况下，将目标物种的相对离子产额与截面已准确测定的参考离子进行比较。该方法无需精确知道相互作用区域内的靶密度，即可确定未知碎片的截面 [6]。以 O^- 由 O_2 [31] 形成的已知绝对解离电子附着截面作为参考。2-丙醇形成 OH^- 的绝对截面通过以下方程获得：

$$\frac{\sigma(\mathrm{OH^-/2\text{-}propanol})}{\sigma(\mathrm{O^-/O_2})} = \frac{\mathrm{N(OH^-)}}{\mathrm{N(O^-)}} \times \frac{\mathrm{I}_e(\mathrm{O_2})}{\mathrm{I}_e(\text{2-propanol})} \times \sqrt{\frac{\mathrm{M_{O_2}}}{\mathrm{M_{2\text{-}propanol}}}} \times \frac{\mathrm{F_{O_2}}}{\mathrm{F_{2\text{-}propanol}}} \times \frac{\mathrm{K(O^-)}}{\mathrm{K(OH^-)}} \tag{1}$$

其中，N 是给定时间内探测到的离子数，I_e 是时间平均电子束电流，M 是母体分子的质量，F 是分子的流量，K 是阴离子的探测效率。探测效率由三个因素的乘积定义（$K=K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$）。$K_1$ 是将离子从相互作用区提取至谱仪的效率；K_2 是谱仪将离子传输至探测器的效率；K_3 是微通道板的探测效率。由于测量两种阴离子时采用相同的电压条件，因此假定其探测效率之比为 1。

质量校准使用了在 4.5 电子伏特下对 SO_2 进行解离电子附着所产生的负离子碎片 [32]。电子能量刻度则使用对 O_2 和 CO_2 [31]进行解离电子附着时，O^- 产额中已知的共振特征进行校准。

B. 理论方法

对多原子体系中共振态的理论研究面临着巨大的计算挑战。对于具有非厄米特性的开壳层体系，传统量子化学方法往往无法充分描述复杂的共振现象 [33]。沿解离坐标计算势能曲线（PECs）对这类共振过程尤其具有挑战性，需要采用能够处理解离电子附着过程固有的非绝热耦合与连续态相互作用的先进方法。

为应对这些挑战，我们采用电子附着运动方程耦合簇单双激发（EOM-EA-CCSD）方法，并结合复吸收势（CAP） [33–35]。该方法为共振表征提供了可靠的框架。复吸收势作为虚势，可吸收逸出的电子密

度，从而使共振态得以稳定，并提取共振参数。

我们先进行共振稳定化计算，随后优化复吸收势（CAP），以确定 Franck-Condon 区域内的共振位置。通过 CAP 轨迹计算，描绘共振态沿 C–OH解离坐标的演化。此方法能够识别解离生成 OH^- + C_3H_7 碎片的共振态，并筛除非解离态和快速自脱附态。

我们从 CAP/EOM-EA-CCSD 计算中提取戴森轨道，以表征共振态的性质。这些轨道有助于深入了解电子附着引起的电子结构变化，并识别具有 σ^*(C –OH) 特征、能够促进键断裂的态。我们沿解离路径计算共振宽度，以估算这些态抵抗自脱附的存活概率。

所有计算均使用 Q-Chem 6.0 软件包完成。所有原子均采用 aug-cc-pVDZ 基组[36, 37]。CAP 参数按照既定流程进行了优化 [38, 39]。C-OH 键长从 0.8 变化至 5.6 Å，步长为 0.1Å，以构建势能曲线。自洽场和耦合簇迭代的收敛标准分别设为10^{-8} 和 10^{-6}。

采用密度泛函理论（DFT）和 B3LYP/6-s G 基组泛函，在 C311++对称性下优化了 2-丙醇的平衡几何结构 [40–42]。为模拟与解离电子附着（DEA）相关的解离路径，通过扫描 C–OH 键（键长从 0.8 Å 到 5.5 Å）生成了一维势能曲线（PECs），同时将其他所有内坐标固定在其平衡值。采用含单激发和双激发的电子附着方程运动耦合簇方法（EA-EOM-CCSD）计算电子附着（EA）态和共振能量[43, 44]。采用复吸收势（CAP）方法处理这些阴离子态的亚稳特性 [38, 39]。从稳定化 Γ 轨迹中提取共振位置和宽度 η（见表I）。采用 aug-cc-pVDZ 基组 [45]，以均衡描述阴离子态和共振态所必需的弥散轨道和价轨道。

III. 结果与讨论

A. 质谱

离子的飞行时间遵循以下关系 $T \propto \sqrt{m/q}$。图 1 展示了在 8.2 电子伏特 入射电子能量下，解离电子附着至 2-丙醇产生的离子的代表性质谱。识别出四种不同的碎片阴离子：氢氧根$^-$ (17 原子质量单位)，$C_2H_2O^-$ (42 原子质量单位)，$C_2H_4O^-$ (44 原子质量单位)，以及 $C_3H_7O^-$ (59 原子质量单位)。在 8.2 电子伏特 入射能量下形成的瞬态负离子通过四个主要通道解离：

$$\begin{aligned} CH_3CH(OH)CH_3 + e^- &\rightarrow [CH_3CH(OH)CH_3]^{-*} \\ [CH_3CH(OH)CH_3]^{-*} &\rightarrow \begin{cases} OH^- + \text{neutral(s)} \\ C_2H_2O^- + \text{neutral(s)} \\ C_2H_4O^- + \text{neutral(s)} \\ C_3H_7O^- + \text{neutral(s)} \end{cases} \end{aligned} \tag{2}$$

近期研究中，作者指出，乙醇和甲醇中很常见氧的生成 [13, 15]，但在丙醇中，氧并不常见 [24, 25]。在质谱中，约 16 原子质量单位处观察到一个小峰；然而，信号过弱，无法可靠地测定产额。它可能源自残留水杂质。有趣的是，Ibănescu 等人并未检测到 $C_2H_2O^-$（42 原子质量单位）和 $C_2H_4O^-$ （44 原子质量单位）的存在。在本研究中，我们确实检测到了这两种离子碎片。

图 2 比较了电子能量在 3.5 – 13 电子伏特范围内时若干碎片的离子产额。氢氧根$^-$ 产额在 8.2 电子伏特附近呈现宽峰特征。相比之下，$C_2H_2O^-$、$C_2H_4O^-$ 和 $C_3H_7O^-$ 等其他碎片呈现不同的共振谱形，表明存在通道特异性解离机制。在本研究对 2-丙醇进行的解离电子附着测量中，$C_3H_7O^-$ 阴离子在 3.5–13 电子伏特的电子能量范围内被观测到，是主要碎片离子之一，并在 10 电子伏特附近呈现宽峰值。这一现象与 Ibănescu 等人此前的研究结果一致；他们报告称，丙醇中通过高能 Feshbach共振生成 $C_3H_7O^-$ [25]。此外，本研究的谱图还显示生成了 $C_2H_4O^-$ 和 $C_2H_2O^-$ 阴离子，而此前的研究并未观测到这些离子。这些碎片仅在较高电子能量下出现，其起始能量高于约 7 电子伏特，共振特征延伸至 9–11 电子伏特，而在较低能量下则不存在。氢氧根$^-$通道尤为重要，因为它具有清晰的共振结构，并与 C – OH 键断裂有关。

B. 氢氧根$^-$ 的生成

低能共振是形状共振的特征，与电子俘获至σ^*(O – H)轨道有关，从而生成 H^-，这在醇中很常见 [13, 25]。然而，在氢氧根$^-$ 的生成过程中，文献中未见这种形状共振。8.2 电子伏特处的高能共振更宽且强度更高，表明其涉及多电子激发这一不同机制。

图 2（a）显示了通过 RFT 测量的 2-丙醇生成 氢氧根$^-$ 绝对截面随电子能量（3.5–13 电子伏特）变化的情况。在 8.2 电子伏特处出现了一个显著的共振峰，其最大截面为 $4.188 \times 10^{-19}\,\mathrm{cm}^2$。基于理论分析，该特征被归因于 2p1h Feshbach共振。我们列出了实验测定的绝对截面

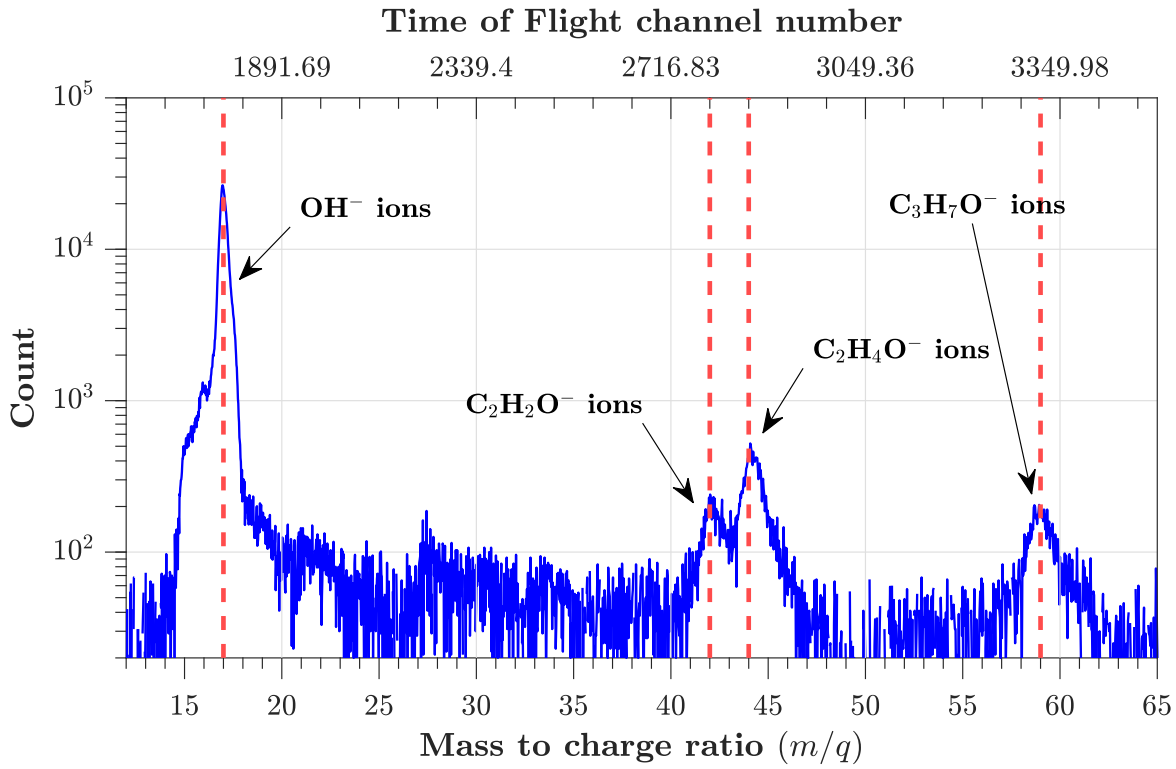

图 1. 2-丙醇在电子能量为 8.2 电子伏特时的解离电子附着质谱，显示了四种碎片阴离子：OH^- （17 原子质量单位）、$C_2H_2O^-$ （42 原子质量单位）、$C_2H_4O^-$ （44 原子质量单位）和 $C_3H_7O^-$ （59 原子质量单位）。上方标示了飞行时间通道编号。飞行时间至m/q 的校准采用入射电子能量为 4.5 电子伏特时 SO_2 的解离电子附着质谱完成。

OH^- 离子生成的截面值，见表 II，对应的入射电子能量范围为 3.5–13 电子伏特。

1. 使用复吸收势稳定性分析识别共振态

通过对 CAP-EOM-EA 能量轨迹进行复吸收势（CAP）稳定性分析，识别共振态。在此方法中，将强度为 η 的 CAP 加入电子哈密顿量，并计算由此得到的复能量 $E(\eta)$。

真正的共振态具有这样的特征：复能量随η变化而保持稳定；相比之下，连续态则表现出明显的单调漂移。为识别稳定化共振态，我们分析了 CAP 导数 $|dE/d\eta|$ 相对于实部（E）的曲线中类似尖点的极小值。对于每个候选态，我们确定该导数达到极小值时对应的最佳 CAP 强度 η_{opt} 。随后，根据 η_{opt} 处的复能量，利用以下基本关系求得共振参数：

$$E_{\mathrm{res}} = E_r - i\frac{\Gamma}{2}, \tag{3}$$

其中， $E_r = \mathrm{Re}[E(\eta_{\mathrm{opt}})] - E_0$ 表示相对于基态能量 E_0的共振位置，而 $\Gamma = -2\mathrm{Im}[E(\eta_{\mathrm{opt}})]$ 是共振宽度。宽度与自脱附寿命 τ 之间的关系遵循能时不确定关系：

$$\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}. \tag{4}$$

若某态呈现出清晰的稳定性平台（尖点）、有限宽度 $\Gamma > 0$ 以及负的能量虚部，则将其归类为共振。所有图形分析均使用未经平滑处理的原始数据完成。

2. 势能曲线特征

在 CCSD(T)/aug-cc-pVDZ 理论水平下计算得到的 2-丙醇基态 [36, 37], 呈现出束缚势，其解离能为 6 电子伏特。在弗兰克–康登区（$R < 1.5$ Å），电子附着态远高于中性基态，表明存在亚稳电子共振态。随着 C–OH键伸长，电子附着态的势能曲线呈现强烈的排斥特性，并逐渐接近基态势能曲线。电子附着态势能曲线在 $R = 2.5$–3.0 Å 区域交叉，标志着体系从亚稳共振态转变为束缚阴离子态。超过这一位置后，体系在电子结构上能够抵抗自脱附而保持稳定，从而实现永久电子俘获，并碎裂为（CH_3）$_2CH^+ + OH^-$。

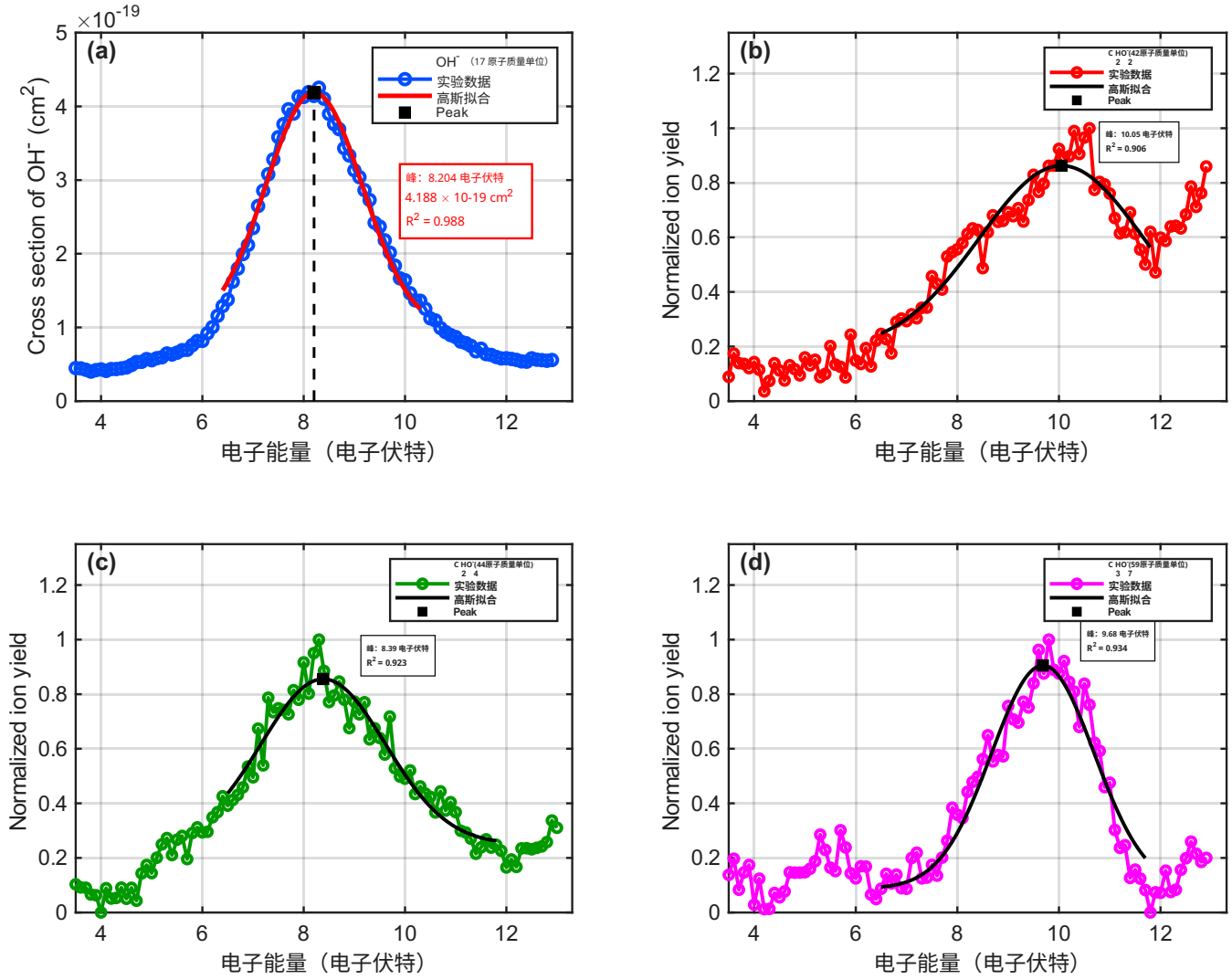

图 2. 解离电子附着至 2-丙醇后产生的碎片阴离子产额随电子能量（3.5–13 eV）变化的关系。(a) OH^- (17 amu) 在 8.2 eV 处呈现显著共振；通过解离电子附着使 2-丙醇生成 OH^- 的绝对截面，其中共振峰由对实验数据进行带恒定背景的高斯拟合得到，在 8.2 eV 处最大截面为 $4.188 \times 10^{-19}\,\mathrm{cm}^2$。(b) $C_2H_2O^-$ (42 amu) 呈现宽峰特征；(c) $C_2H_4O^-$ (44 amu) 显示多个共振；(d) $C_3H_7O^-$ (59 amu) 呈现独特的共振轮廓。

这一交叉是解离电子附着机制的显著特征，解释了氢氧根$^-$ 作为其解离通道之一的高效生成。

实验上，2-丙醇产生的氢氧根$^-$ 离子产额在 8.2 eV 附近达到峰值。我们的 CAP-EOM-CCSD 计算发现了一个位于 8.92 eV、具有显著 2p–1h特征的共振。为详细分析该态，我们在拉伸构型 R(C–OH) $=$ 1.6 Å 下进行了计算。

3. 由 *2p–1h*形式得出的氢氧根$^-$ 通道的费什巴赫特性

共振态的特征是嵌入电子连续谱中的亚稳态构型——uum，这些状态无法描述为物理哈密顿量的束缚本征态[46, 47]。为将这些瞬态与密集的连续态谱区分开来，我们采用稳定化方法。为了在 A' 对称性流形中识别有意义的共振态，我们监测本征值的实部随实数缩放参数 η 的变化。我们在一系列离散的 η 值下对哈密顿量进行对角化，以生成一组本征能量 $\{E_k(\eta)\}$。将 E_k 的轨迹相对于 η作图后，即得到稳定化图（见图4）。在此框架下，若本征值对缩放参数的敏感性极小，并出现平台，则表明存在亚稳共振态[48]。在对应于最佳CAP强度的驻点 η_{opt}处，可获得共振参数

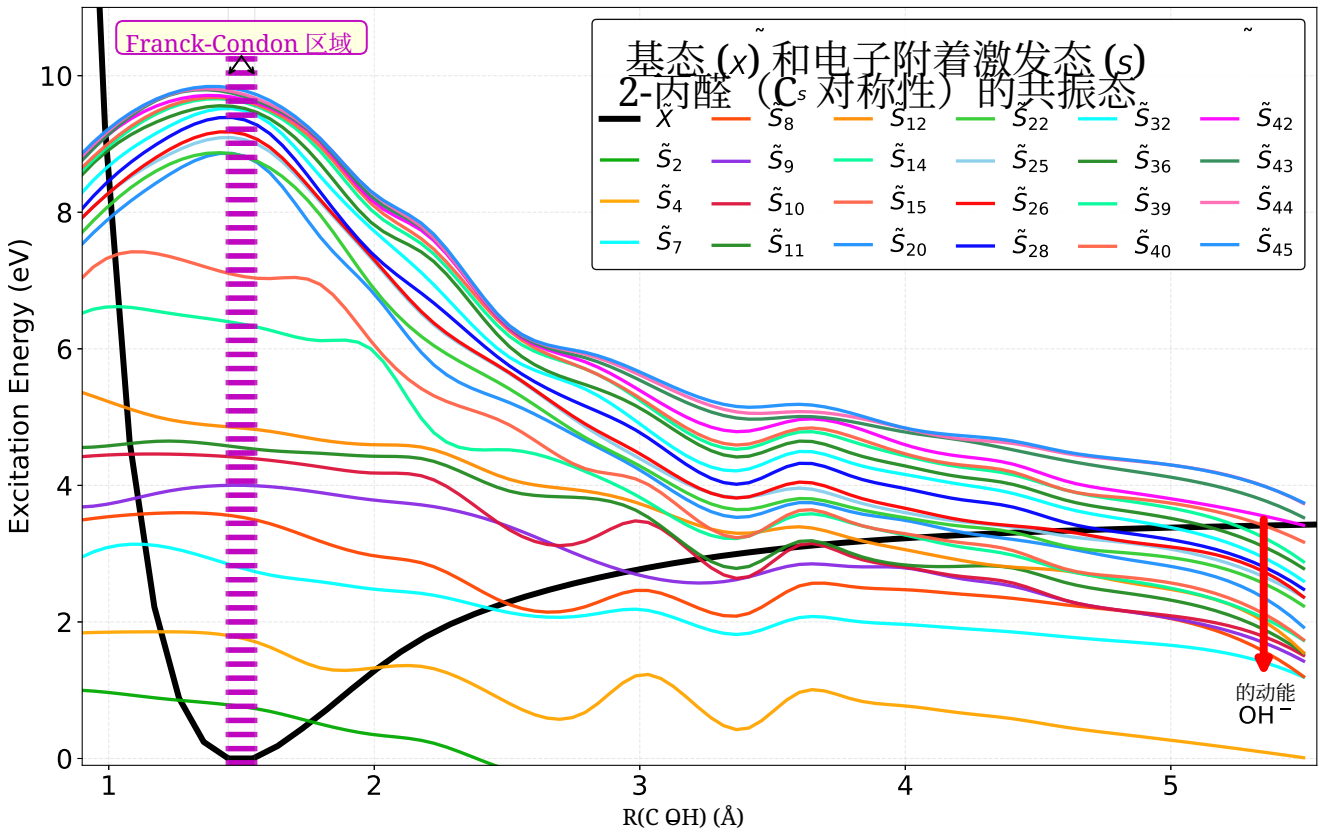

图 3. 2-丙醛（C_s 对称性）基态（$\tilde{X}$）和电子附着激发共振态（$\tilde{S}$）沿 C–OH 键解离坐标的势能曲线。这些曲线表示通过电子附着运动方程耦合簇计算得到的共振能量随 C–OH 键长变化的关系。品红色虚线表示与垂直电子附着相关的 Franck-Condon 区域（1.45–1.55 Å）。在这些电子附着共振态中，只有共振宽度足够窄的纯排斥态，才能通过双粒子单空穴 Feshbach 共振的解离性电子附着过程，显著促进 OH^- 碎片的形成。向下的红色箭头标示 DEA 后 OH^- 产物携带的动能。

由复能量通过公式（3）求得，寿命则通过公式（4）求得。

本研究发现，2p-1h 核激发费什巴赫共振涉及一种多电子附着过程，其中包括偶极禁戒跃迁；在 8.92 电子伏特下，通过高动量转移电子碰撞即可到达该共振。在我们近期关于电子诱导离子对解离至 O_2，的研究中，我们表征了偶极禁戒跃迁和多电子附着共振。偶极玻恩近似失效归因于高角动量转移，以及通过连续双电子激发机制 [10]到达的五重态里德伯态的参与。2-丙醇中的 2p-1h 费什巴赫共振将这一机理框架扩展至多原子醇，并表明在中等电子能量下，解离电子附着中普遍存在多电子附着共振。我们近期对 OCS 解离电子附着的研究 [49] 发现，振电子强度借用机制使得 S^-/OCS 的最高动量带中能够发生偶极禁戒跃迁；该机制通过 1.5 电子伏特的能隙内由伦纳-泰勒振电子耦合驱动的[49]对称跃迁实现。OCS 中的非绝热预解离连续态由无辐射朗道-齐纳跃迁和碎片分布中随速度变化的角分布各向异性所致，为理解 2-丙醇中 2p-1h Feshbach 共振存活概率的动力学提供了框架[49]。两个体系在振动激发态流形中均具有芯激发 Feshbach 共振态，其中电子和振动自由度相互竞争，导致自脱附或解离。

我们提取了与其共振能量相对应的优化态 E_{res} 和宽度 Γ，结果列于表I中。这些态代表具有物理意义的暂态阴离子，能够存续足够长的时间并影响解离过程；而未稳定轨迹则对应于短寿命定态。

在电子附着运动方程耦合簇形式中，$(N+1)$-电子波

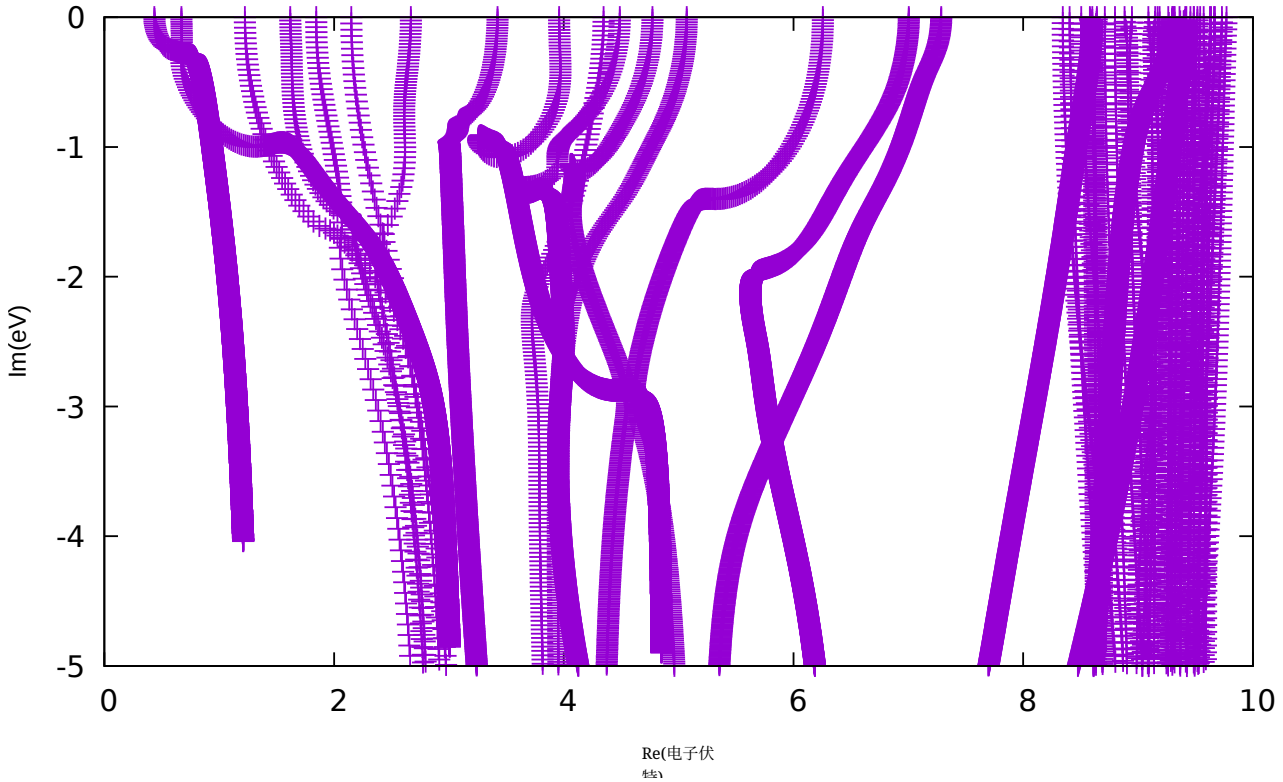

图 4. 显示共振轨迹（平滑后）的复能量平面。Im(E) 与 Re(E) 的关系图突出了共振位置和宽度。

函数写作

$$
\begin{aligned}
|\Psi_k^{N+1}\rangle &= \left(R_1^{(k)} + R_2^{(k)}\right) e^T |\Phi_0\rangle \\
&= \left(\sum_a r_a^{(k)} a_a^\dagger + \sum_{i,a,b} r_{ab}^{i,(k)} a_a^\dagger a_b^\dagger a_i\right) e^T |\Phi_0\rangle
\end{aligned} \tag{5}
$$

其中，$a_a^\dagger$ 在虚轨道 a 中产生一个电子，而 a_i 从占据轨道 i 中湮灭一个电子。R_1算符对应单粒子附着（形状型组态），而 R_2 描述了 Feshbach 共振所特有的双粒子–空穴（2p–1h）激发。

为了更好地理解共振态的物理性质，我们通过分析EA-EOM-CCSD振幅的范数来考察其波函数组成，如表 I 所示。在态 25 中，1p激发 $\|R_1\|^2$ 的贡献远小于 2p–1h组态 $\|R_2\|^2$，这表明阴离子态 25 主要由 2p–1h组态构成。由于形状共振机制源于 1p 特征，这明确排除了形状共振机制，并确定态 25 是一种 Feshbach 型暂态阴离子。

对态 25 主导振幅的进一步分析表明，几乎所有显著的 r_{ab}^i 项都涉及虚轨道 12(A')的占据。主要的构型具有如下形式

$$
11(A') \to 12(A'),\ 13(A'), \tag{6}
$$

$$
6(A'') \to 12(A'),\ 7(A''), \tag{7}
$$

$$
10(A') \to 12(A'),\ 17(A') \tag{8}
$$

这表明轨道 12(A') 在电子附着过程中起着核心作用。

轨道分析表明，虚轨道 12(A') 主要具有 σ^*(O–H) 特征，并高度局域于羟基上。因此，EA 算符有效地将过剩电子置于反键 O–H 轨道中，

$$
R_2^{(k)} \sim \sum_{i,b} r_{12,b}^i \, a_{12}^\dagger a_b^\dagger a_i, \tag{9}
$$

从而形成核激发阴离子，其中附着电子与中性分子价壳层中的空穴相关联。

随着 C–OH键被拉伸，轨道 12(A') 绝热演变为孤立 OH^- 片段的 $2p\sigma$ 价层轨道。在解离极限下，

$$
\phi_{12}^{(\mathrm{molecule})}(R) \xrightarrow[R\to\infty]{} \phi_{2p\sigma}^{(\mathrm{OH}^-)}, \tag{10}
$$

且总波函数可因式分解为

$$
|\Psi_k^{N+1}(R\to\infty)\rangle \longrightarrow |\Phi_{\mathrm{radical}}\rangle \otimes |\mathrm{OH}^-(2p\sigma)^2\rangle. \tag{11}
$$

这种轨道连续性明确表明，该共振与 OH^-相关。因此，瞬态阴离子是一种芯激发共振，在大分离距离下会演变为束缚态 OH^- 阴离子。其在短程和中程范围内的亚稳性R(C–OH)源于自脱附需要涉及芯脱离的双电子重排，因此直接的单电子衰变和关联均被禁止。

4. 戴森轨道分析与共振特性

为阐明电子附着态的电子结构，我们在相关共振位置 R(C–OH)=1.6 Å 计算了戴森轨道。戴森轨道以紧凑且直观的实空间表示描述电子附着过程，直接映射多余电子的空间分布。

比较态20、22和25的分子轨道（MO），可以清楚看出它们的电子特性存在差异，这与其

表I. 电子附着（EA）态的共振参数。列出了共振位置 E_r、宽度Γ，以及 EOM-EA-CCSD 右本征向量中单粒子（$\|R_1\|^2$）和双粒子-单空穴（$\|R_2\|^2$）贡献的范数分解。我们将态22和25的若干数据点加粗，以指出其双粒子-单空穴 Feshbach 特性。若（$\|R_2\|^2$）值大于（$\|R_1\|^2$），则更有可能形成两个电子附着的 Feshbach 共振。

电子亲和能态	E_r (电子伏特)	Γ (电子伏特)	$\|R_1\|^2$	$\|R_2\|^2$
1	0.813	0.685	0.9732	0.0268
2	1.656	2.002	0.9774	0.0226
4	2.173	3.086	0.9690	0.0310
7	2.418	3.627	0.9815	0.0185
8	3.044	1.828	0.9751	0.0249
9	3.316	1.887	0.9843	0.0157
10	3.779	4.435	0.9854	0.0146
11	3.615	2.437	0.9819	0.0181
12	4.078	2.247	0.9753	0.0247
14	5.139	2.847	0.9625	0.0375
15	5.656	3.956	0.9712	0.0288
20	8.622	**0.179**	0.6680	0.3320
22	8.650	**0.179**	0.2894	**0.7106**
25	8.922	**0.209**	0.0046	**0.9954**
26	9.139	6.204	0.0021	0.9979
28	9.167	0.209	0.0000	1.0000
32	9.330	0.059	0.6783	0.3217
36	9.439	0.119	0.2669	0.7331
39	9.493	2.067	0.0000	1.0000
40	9.520	0.629	0.0004	0.9996
42	9.548	0.929	0.0926	0.9074
43	9.629	1.168	0.0000	1.0000
44	9.629	0.869	0.0247	0.9753
45	9.548	2.876	0.0097	0.9903

相应的 $\|R_1\|^2$ 和 $\|R_2\|^2$ 范数分解。态 20 和 22 的分子轨道呈现出显著的弥散特性，过剩电子密度离域于分子骨架，并显著延伸至周围的真空区域。电子并未沿特定化学键强烈局域，且缺乏与内坐标对齐的节面结构，这表明电子

表II. 实验测得的氢氧根$^-$ 离子的绝对截面值随入射电子能量的变化。

能量 (eV)	截面 ($\times10^{-19}$cm^2)	能量 (eV)	截面 ($\times10^{-19}$cm^2)
3.5	0.448	8.3	4.254
3.6	0.444	8.4	4.105
3.7	0.425	8.5	3.898
3.8	0.400	8.6	3.760
3.9	0.420	8.7	3.691
4.0	0.430	8.8	3.432
4.1	0.410	8.9	3.333
4.2	0.435	9.0	3.133
4.3	0.435	9.1	3.040
4.4	0.444	9.2	2.863
4.5	0.456	9.3	2.730
4.6	0.489	9.4	2.421
4.7	0.530	9.5	2.368
4.8	0.533	9.6	2.182
4.9	0.570	9.7	2.015
5.0	0.554	9.8	1.838
5.1	0.582	9.9	1.666
5.2	0.594	10.0	1.640
5.3	0.646	10.1	1.464
5.4	0.632	10.2	1.368
5.5	0.657	10.3	1.362
5.6	0.691	10.4	1.254
5.7	0.696	10.5	1.123
5.8	0.759	10.6	1.095
5.9	0.816	10.7	0.992
6.0	0.817	10.8	0.936
6.1	0.920	10.9	0.896
6.2	1.004	11.0	0.869
6.3	1.158	11.1	0.808
6.4	1.290	11.2	0.786
6.5	1.377	11.3	0.750
6.6	1.621	11.4	0.675
6.7	1.800	11.5	0.711
6.8	1.995	11.6	0.637
6.9	2.118	11.7	0.627
7.0	2.349	11.8	0.599
7.1	2.648	11.9	0.579
7.2	2.857	12.0	0.581
7.3	3.079	12.1	0.572
7.4	3.280	12.2	0.559
7.5	3.583	12.3	0.539
7.6	3.758	12.4	0.535
7.7	3.962	12.5	0.581
7.8	3.902	12.6	0.562
7.9	4.131	12.7	0.556
8.0	4.128	12.8	0.547
8.1	4.195	12.9	0.558
8.2	4.142	13.0	0.561

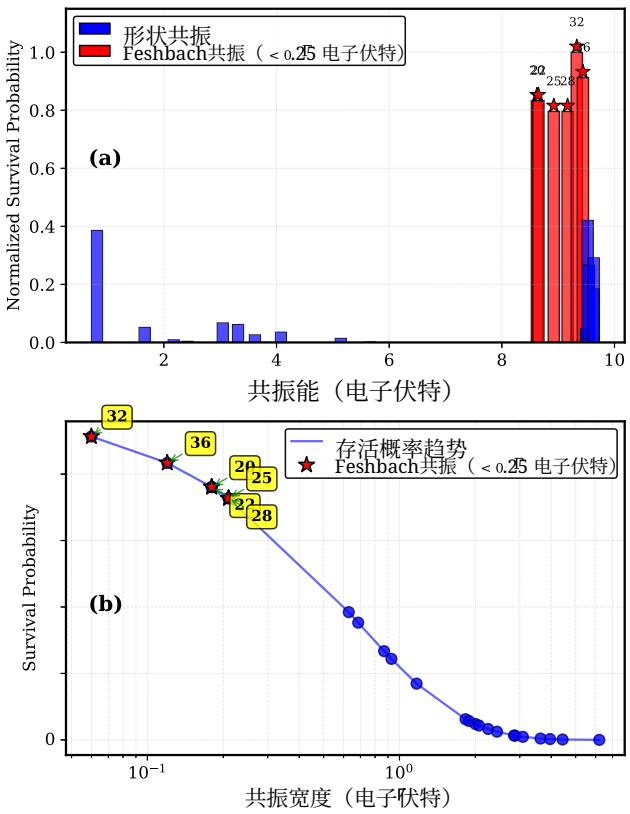

图5.（左）归一化存活概率随共振能的变化，显示能量为 $\Gamma < 0.25$ 电子伏特的Feshbach共振（红色星号）。（右）存活概率与共振宽度的双对数图，证实指数衰减行为。斜率给出衰变宽度 Γ，窄宽度共振（$\Gamma < 0.25$ 电子伏特）具有可观的存活概率。

俘获是由长程分子势而非价电子激发所致。这种形态是形状共振的典型特征，也与这些态中观察到的主要 $\|R_1\|^2$ 贡献一致。分子轨道的离域特性表明其与特定核运动的耦合相对较弱，因此自脱附更可能是主要的衰变途径。

相比之下，态 25 的 MO 呈现出不同的拓扑结构，其特征是显著的空间局域化和明显的 σ^*(O–H) 反键特性。额外的电子密度集中在 O–H 键轴方向，并存在分隔氧和氢中心的清晰节面，这表明一个局域化反键轨道被占据。这种局域化电子结构与 $\|R_2\|^2$ norm 的主导作用相一致，表明态 25 是源于 2p–1h 激发形式的芯激发 Feshbach 共振。Dyson 轨道在 σ^*(O–H) 轨道上的强局域化意味着其能够高效耦合至 O–H 伸缩坐标，从而促进键伸长并最终发生解离。这为该态更易生成 OH^- 碎片提供了直接的机理解释，这一过程发生于解离性电子附着中。

5. 存活概率分析与*Feshbach*共振表征

共振态抵抗自脱附的存活概率 $P(t)$遵循指数衰减：

$$P(t) = \exp\left(-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right), \tag{12}$$

其中 Γ 是由复吸收势-EOM-EA-CCSD计算、根据式（3）得到的共振宽度。图5给出了全面的存活概率分析。左图显示归一化存活概率随共振能的变化，突出显示Feshbach共振（红色星号），其能量为 $\Gamma < 0.25$ 电子伏特。这些窄宽度态（表I中的20、22、25、28、32和36）对应于能够存活足够长时间从而发生解离的长寿命共振。右图显示存活概率与共振宽度的双对数图，证实指数衰减行为。该图中的线性关系验证了指数衰减模型，斜率给出衰变宽度 Γ。

实验测得的氢氧根$^-$ 产率 $Y(E)$由电子附着截面 $\sigma_{\mathrm{att}}(E)$与抗自脱附的存活概率 P_s 的乘积决定：

$$Y(E) \propto \sigma_{\mathrm{att}}(E)\, P_s(E), \tag{13}$$

其中

$$P_s = \exp\left[-\int_{R_0}^{R_c} \frac{\Gamma(R)}{\hbar v(R)}\, dR\right]. \tag{14}$$

利用局域复势模型，我们估算了相关共振的P_s 。8 电子伏特的 Feshbach 共振沿解离路径保持足够小的 Γ，从而得到 $P_s \sim 0.1$–0.3，而大多数其他态则具有 $P_s \ll 0.01$。这种筛选解释了为什么实验产率中只有 1 电子伏特和 8 电子伏特共振较为显著。定量的存活概率分析为识别 Feshbach 共振提供了严格判据（$\Gamma < 0.25$ 电子伏特），并解释了通过特定阴离子态进行选择性解离的原因。

6. 特定通道的解离动力学

不同碎片阴离子呈现出明显不同的共振谱形（图2），揭示了具有通道特异性的解离动力学。氢氧根$^-$ 通道通过直接8.2 电子伏特共振发生，过程涉及 $C-OH$ 键断裂，并由 2p1h Feshbach共振促成。相比之下，$C_2H_2O^-$ 和 $C_2H_4O^-$ 通道可能涉及更复杂的重排过程，其共振结构更宽且呈多峰，这为此提供了证据。$C_3H_7O^-$ 通道代表从母体阴离子中失去一个氢

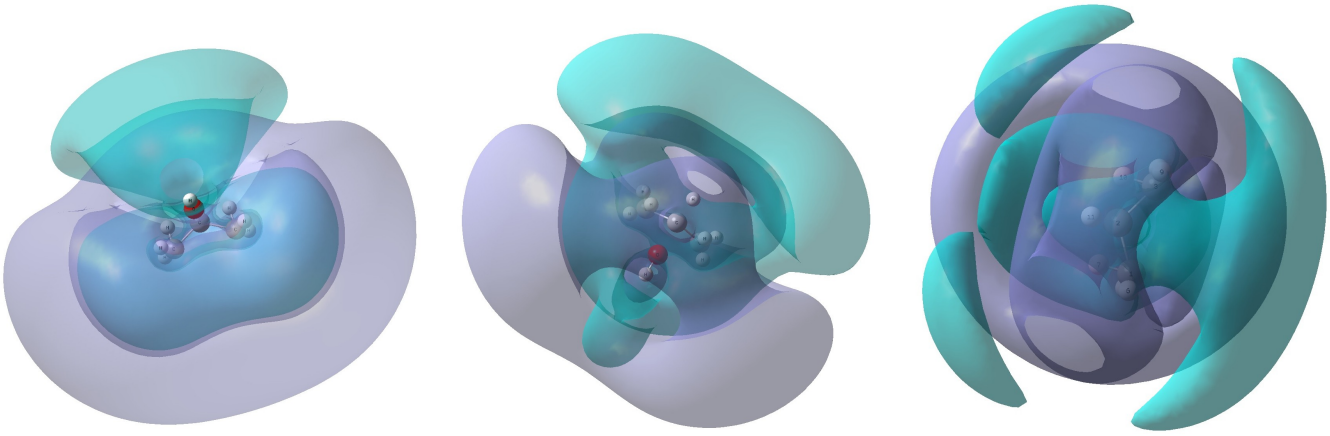

图 6. 电子附着态的戴森轨道：态 20（左）、态 22（中）和态 25（右）。态 20 和态 22 呈现出弥散、离域的电子密度，具有形状共振的特征，而态 25 则显示出强烈局域化的 σ^*(O–H) 反键特征，与芯激发 Feshbach 共振相符。

原子，其共振谱形与众不同，可能涉及不同的电子态或解离路径。

7. 天体物理与生物学意义

通过醇的解离电子附着形成氢氧根$^-$ 具有若干意义。在天体物理环境中，低能电子在星际云、行星大气和彗发中大量存在。所确定的双粒子单空穴共振机制可能促进空间中复杂有机分子的降解，从而影响醇及其衍生物的丰度。8.2 电子伏特处 4.188×10^{-19} cm^2 的绝对截面为天体化学建模提供了定量依据。

在生物学背景下，仲醇可作为 DNA/RNA 中糖基辐射损伤的模型。经由 Feshbach 共振实现的 C–OH 键位点特异性断裂，有助于我们理解放射治疗过程中产生的次级电子所诱导的链断裂机制。该过程的效率已由我们的绝对截面测量加以量化，可为放射治疗的剂量学计算提供依据。

IV. 结论

我们对 3.5–13电子伏特能区内 2-丙醇解离性电子附着形成 OH$^-$ 的研究发现，在 8.2 eV 处存在一个宽广的高能共振，其截面为 4.188×10^{-19}cm^2。通过结合实验测量与采用 CAP-EOM-EA-CCSD 方法进行的高水平电子结构计算，我们将 8.2 eV 处的特征归属为双粒子单空穴法施巴赫共振。将其归属为 2p-1h Feshbach 共振，与相关研究结果一致关于甲醇和乙醇的研究[26, 27]，中观察到了类似的高能氢氧根$^-$ 特征。

理论分析表明，该共振在弗兰克–康登区域具有较窄的宽度（$\Gamma < 0.5$电子伏特），从而使解离具有足够高的存活概率。戴森轨道分析确认，共振态具有σ^*（C–OH）特征，可实现高效的键断裂。在鉴定出的四种碎片阴离子（OH$^-$、$C_2H_2O^-$、$C_2H_4O^-$和$C_3H_7O^-$）中，OH$^-$ 通道通过直接的C–OH键断裂占主导地位。此前未曾报道的$C_2H_2O^-$ 和$C_2H_4O^-$ 碎片的观测结果，表明我们的实验装置灵敏度有所提高。此外，醇的解离电子附着形成氢氧根阴离子这一过程对多个领域具有重要意义，例如有助于理解氢键驱动的阴离子识别、水净化及其他环境修复技术 [50, 51]

芯激发态的参与凸显了在理论处理中纳入电子相关和弥散函数的重要性，以准确捕捉这些多电子共振。本文采用的 CAP-EOM-EA-CCSD 方法结合 Dyson 轨道分析和存活概率计算，为从密集的非解离态背景中识别解离共振提供了可靠的框架。本研究阐明了仲醇中解离电子附着的机理细节，并展示了将实验方法与先进理论方法相结合以揭示复杂共振现象的优势。定量截面数据和理论见解对于辐射化学、天体化学、等离子体处理以及理解生物系统中的辐射诱导损伤均具有重要意义。

致谢

本研究得到印度科学与工程研究委员会（SERB）的资助，资助编号为 编号 SRG/2023/001234。作者感谢 IISER Kolkata 仪器设施。计算资源由阿育王大学化学系提供。S.A. 和 S.G. 感谢 IISER Kolkata 提供的经费支持。

[1] E. Illenberger 和 J. Momigny，《气态分子离子：电离诱导基本过程导论》，《物理化学专题》（Steinkopff Verlag，海德堡，1992年）。[2] N. J. Mason，电子诱导化学：展望未来，《国际质谱学杂志》277，31（2008年）。[3] N. J. Mason、B. Nair、S. Jheeta 和 E. Szymańska，电子诱导化学：天体化学的新前沿，《法拉第讨论》168，235（2014年）。[4] I. I. Fabrikant、S. Eden、N. J. Mason 和 J. Fedor，第九章——解离性电子附着研究的最新进展：从双原子分子到生物分子（学术出版社，2017年），第545–657页。[5] L. G. Christophorou、J. K. Olthoff 和 M. V. V. S. Rao，电子与 CF 的相互作用$_4$，《物理化学参考数据杂志》25，1341（1996年）。[6] O. Ingólfsson 编，《低能电子：基础与应用》（Jenny Stanford Publishing，纽约，NY，美国，2019年）。[7] G. J. Schulz，双原子分子中的电子碰撞共振，《现代物理学评论》45，423（1973年）。[8] T. F. O'Malley，解离附着理论，《物理评论》150，14（1966年）。[9] B. Boudaïffa、P. Cloutier、D. Hunting、M. A. Huels 和 L. Sanche，低能（3 至 20 电子伏特）电子共振诱导 DNA 链断裂，《科学》287，1658（2000年）。[10] N. Kundu、V. Kumar 和 D. Nandi，偶极玻恩近似的失效及里德伯态预解离在背景气体存在下电子诱导氧离子对解离中的作用，《化学物理杂志》158，154305（2023年）。[11] Şehmus Altun、M. Şükrü Adin 和 K. İlçin，作为内燃机液体燃料的单羟基脂肪醇：综述，《机械工程师学会会刊 E 辑》238，1941（2024年）。[12] A. Belloche、R. T. Garrod、O. Zingsheim、H. S. P. Müller 和 K. M. Menten，异丙醇及其正构异构体的星际探测与化学建模，《天文学与天体物理学》662，A110（2022年）。[13] B. C. Ibănescu、O. May、A. Monney 和 M. Allan，醇的电子诱导化学，《物理化学与化学物理》9，3163（2007年）。[14] K. Nixon、W. Pires、R. Neves、H. Duque、D. Jones、M. J. Brunger 和 M. Lopes，甲醇和乙醇的电子碰撞电离与碎裂，《国际质谱学杂志》404，48（2016年）。[15] A. Paul、S. Ghosh 和 D. Nandi，乙醇在低能电子碰撞中的碎裂动力学及绝对解离性电子附着截面，《物理化学与化学物理》25，28263（2023年）。[16] V. S. Prabhudesai、A. H. Kelkar、D. Nandi 和 E. Krishnakumar，低能电子诱导分子的官能团依赖位点特异性碎裂，《物理评论快报》95, 143202 (2005)。[17] D. Bouchiha、J. D. Gorfinkiel、L. G. Caron 和 L. Sanche，《甲醇中的低能电子碰撞》，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》40, 1259 (2007)。[18] S. K. Srivastava、E. Krishnakumar、A. F. Fucaloro 和 T. van Note，《电子碰撞甲醇产生阳离子的截面》，《地球物理研究杂志：行星》101, 26155 (1996)。[19] V. S. Prabhudesai、D. Nandi、A. H. Kelkar 和 E. Krishnakumar，《简单有机分子中依赖官能团的解离性电子附着》，《化学物理杂志》128, 154309 (2008)。[20] A. Kühn、H. Fenzlaff 和 E. Illenberger，《甲醇和烯丙醇中负离子共振的形成与解离》，《化学物理杂志》88, 7453 (1988)。[21] M. G. Curtis 和 I. C. Walker，《水和甲醇中的解离性电子附着（5–14 电子伏特）》，化学学会杂志：法拉第汇刊 88, 2805 (1992)。[22] T. Skalický 和 M. Allan，《含羟基和氨基化合物中解离性电子附着谱带的归属》，《物理学杂志 B：原子、分子与光学物理》37, 4849 (2004)。[23] M. Orzol、I. Martin、J. Kocisek、I. Dabkowska、J. Langer 和 E. Illenberger，《气相和凝聚相乙醇及三氟乙醇解离性电子附着中的键选择性和位点选择性》，《物理化学与化学物理》9, 3424 (2007)。[24] S. Ghosh、D. Chakraborty、A. Paul 和 D. Nandi，《1-丙醇中低能电子诱导解离的研究》，《化学物理杂志》164, 054302 (2026)。[25] B. C. Ibănescu，《含氧或氮原子的饱和化合物的电子驱动化学》，博士论文，弗赖堡大学 (2009)。[26] K. L. Arthur、P. D. Burrow 和 A. M. Sc heer，《乙醇中的高能解离性电子附着》，《化学物理杂志》141, 124307 (2014)。[27] O. May、J. Fedor 和 M. Allan，《乙醇中的解离性电子附着》，《物理评论A》85, 032710 (2012)。[28] D. Chakraborty、P. Nag 和 D. Nandi，《一种用于气相解离性电子附着绝对截面测量的新型飞行时间质谱仪》，科学仪器评论 89, 025115 (2018)。[29] E. Krishnakumar 和 S. K. Srivastava，《电子碰撞稀有气体原子的电离截面》，《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》21, 1055 (1988)。[30] S. Ghosh、N. Kundu、A. Ghosh 和 D. Nandi，《羰基硫的电子碰撞碎裂动力学：实验与理论联合研究》，《物理评论A》112, 062817 (2025)。[31] D. Rapp 和 D. D. Briglia，《电子碰撞气体时的电离和附着总截面。II. 负离子形成》，《化学物理杂志》43, 1480 (1965)。[32] O. J. Orient 和 S. K. Srivastava，《SO 的解离性电子附着产生负离子》$_2$, J. Chem.

《化学物理杂志》78, 2949 (1983)。[33] R. Kumar、A. Ghosh 和 N. Vaval, 《微溶剂化团簇中阳离子碱金属的衰变过程：基于复吸收势的运动方程耦合簇研究》, J.Chem. Theory Comput. 18, 807 2022( )。[34] A. Ghosh、N. Vaval、S. Pal 和 R. J. Bartlett, 《基于复吸收势的运动方程耦合簇方法研究 CO2 阴离子的势能曲线》, 《化学物理杂志》141, 164113 (2014)。[35] A. Ghosh、N. Vaval 和 S. Pal, 《用于研究形状共振的运动方程耦合簇方法》, 《化学物理杂志》136, 234110 (2012)。[36] T. H. Dunning Jr, 《相关分子计算所用的高斯基组。I. 从硼到氖的原子及氢》, 《化学物理杂志》90, 1007 (1989)。[37] R. A. Kendall、T. H. Dunning Jr 和 R. J. Harrison, 《重新考察第一周期原子的电子亲和能：系统基组与波函数》, 《化学物理杂志》96, 6796 (1992)。[38] U. Riss 和 H.-D. Meyer, 《使用复吸收势方法计算共振能量和宽度》, 《物理学杂志B：原子、分子与光学物理》26, 4503 (1993)。[39] J. G. Muga、J. Palao、B. Navarro 和 I. Egusquiza, 《复吸收势》, 《物理报告》395, 357 (2004)。[40] A. D. Becke, 《密度泛函热化学。III. 精确交换的作用》, 《化学物理杂志》98, 5648 (1993)。[41] T. Clark、J. Chandrasekhar、G. W. Spitznagel 和 P. V. R. Schleyer, 《用于阴离子计算的高效弥散函数扩展基组。III. 第一周期元素 Li–F 的 3-21+ G 基组》, 《计算化学杂志》4, 294 (1983)。[42] R. Krishnan、J. S. Binkley、R. Seeger 和 J. A. Pople, 《自洽分子轨道方法。XX. 相关波函数基组》, 《化学物理杂志》72, 650 (1980)。[43] J. F. Stanton 和 R. J. Bartlett, 《运动方程耦合簇方法：分子激发能、跃迁概率和激发态性质的系统双正交方法》, 《化学物理杂志》98，7029（1993）。[44] M. Nooijen 和 R. J. Bartlett, 《用于电子附着的运动方程耦合簇方法》, 《化学物理杂志》102，3629（1995）。[45] K. Raghavachari、G. W. Trucks、J. A. Pople 和 M. Head-Gordon, 《电子相关理论的五阶微扰比较》, 《化学物理快报》157，479（1989）。[46] H. Feshbach, 《核反应统一理论》, 《物理年鉴》5，357（1958）。[47] H. Feshbach, 《核反应统一理论：II》, 《物理年鉴》19，287（1962）。[48] J. Bardsley, 《分子连续态中的组态相互作用》, 《物理学杂志B：原子、分子与物理学》1，349（1968）。[49] N. Kundu 和 D. Nandi, 《解离性电子附着于 OCS 中伦纳–特勒效应与预解离耦合的振动电子强度借用现象的观测》, 《化学物理杂志》160（2024年）。[50] L. Cao、J. Zhao、D. Yang、X.-J. Yang 和 B. Wu, 《氢键驱动的阴离子识别》, 载于《氢键超分子结构》, Z.-T. Li 和 L.-Z. Wu 编（施普林格柏林海德堡，柏林、海德堡，2015年），第137–185页。[51] P. Saha、M. Ghosh、S. Saraffin R.、K. Dutta、N. Kundu、S. Mardanya、P. K. Sinha 和 S. Das, 《一种利用表现出自灭菌性质的新型结晶紫–银纳米复合材料-纤维素膜、以白光辅助的两步工艺修复工业污染河流水体的方法》, 《环境化学工程杂志》13，118015（2025年）。