

专题: 原子分子和材料物性数据

He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的单电荷转移截面*

张煜¹⁾ 朱亚衍²⁾ 祁月盈^{1)4)†} 屈一至^{2)‡} 于皖东^{3)††}

1) (嘉兴大学机械工程学院, 嘉兴 314001)

2) (中国科学院大学光电学院, 北京 100049)

3) (南京邮电大学理学院, 物质结构与动力学前沿创新中心, 南京 210023)

4) (计算物理全国重点实验室, 北京 100088)

(2025年9月8日收到; 2025年9月25日收到修改稿)

太阳风中的 He 离子与 H₂O 分子碰撞的电荷转移截面是天体等离子体建模等领域所需的重要数据. 然而, 当前对应太阳风速度范围的中低能区 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的单电荷转移截面实验测量数据有限, 基于第一性原理的理论计算尚未开展. 本工作利用含时密度泛函非绝热耦合分子动力学模型, 计算了 1.33–1800 keV 宽能量范围内 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的单电荷转移截面. 模拟采用反转碰撞框架, 探究了电荷转移和电子离子耦合动力学, 发现 H₂O 分子的单电荷转移截面有较强的分子取向依赖特性, 并且低能区和高能区不同分子取向对截面的贡献有显著区别. 截面计算结果与已有的实验以及经典理论模型数据较为符合, 表明本文所用理论方法和数值框架不仅适用于处理非裸核离子和分子碰撞的电荷转移过程, 还能定量分析分子取向对截面的影响. 这为后续复杂碰撞体系的相关截面计算奠定了基础. 本文数据集可在 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193> 中访问获取.

关键词: 含时密度泛函理论, 离子碰撞, 电荷转移, 非裸核离子**PACS:** 31.15.ee, 34.70.+e, 95.30.Dr, 96.25.Qr**DOI:** 10.7498/aps.74.20251230**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251230

1 引言

离子碰撞是实验上揭示量子多体动力学、获取原子分子结构和微观动力学信息的重要手段^[1,2], 相关研究在天体与聚变等离子体、材料辐照以及重离子治癌等方面具有重要应用价值. 以高电荷态离子与原子分子碰撞导致的电荷转移^[3-5]为例, 该过程普遍存在于多种天体环境中, 是 X 射线天体物理学的重要研究内容之一. 实验及理论上获取可靠

的电荷转移截面数据并应用于天文建模, 有助于理解宇宙中 X 射线的产生机制^[6]以及测量分析天体环境的参数和性质^[7].

H₂O 分子是彗星大气的主要成分, 也是星际介质、原行星盘以及行星大气中天体化学过程以及生物体内生物化学过程的重要参与者. H⁺, He²⁺等太阳风离子以及 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的电荷转移截面是建模解释彗星探测器部分观测结果所需的关键数据^[8](例如距哈雷彗星不同距离处 H⁺, He⁺以及 He²⁺的密度), 并且这些截面数据的

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104185, 12104019, 12374229, U2430208)、嘉兴市青年科技人才专项 (批准号: 2024AY40007) 和南京邮电大学引进人才自然科学研究启动基金 (批准号: NY223203) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yying_qi@zjxu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yzqu@ucas.ac.cn

†† 通信作者. E-mail: wandong.yu@njupt.edu.cn

精度会对所建模型的准确性以及解释力产生重大影响^[9]. 然而, 与 H^+ , He^{2+} 等裸核离子电荷转移截面具有大量数据^[7] 形成鲜明对比, 由于实验条件要求以及理论模拟复杂度相对较高, He^+ 离子这一非裸核离子与 H_2O 分子的电荷转移截面数据仍然相对匮乏.

实验上, 对本文所关注的与 H_2O 分子碰撞后 He^+ 离子形成 He 原子的单电荷转移 (single charge transfer, SCT) 过程, 仅有少数研究开展截面测量. 早年, 电荷转移截面的测量精度较低, 比如 20 世纪 70—80 年代 Koopman^[10] 以及 Rudd 等^[11] 分别测量了 70—1400 eV, 5—450 keV 能量范围内 He^+ 离子碰撞的 SCT 截面, 实验误差可达 15% 以上. 随着离子源以及粒子探测等实验技术的发展, 截面测量精度有明显提高. 2000 年, Greenwood 等^[9] 测量了能量为 1, 2, 3 和 5 keV 的 $^3\text{He}^+$ 离子碰撞的 SCT 截面, 实验误差小于 7% (个别数据误差小于 4%), 并排除了入射离子亚稳态对截面测量的影响. 除上述直接测量得到的 SCT 截面数据之外, 另有几项研究所测截面数据经过处理后, 可间接得到 He^+ 离子的 SCT 截面, 或者可对该截面进行一定程度地评估限定. Rudd 等^[12] 以及 Sataka 等^[13] 分别测量了 5—350 keV, 30—1800 keV 能量范围内 He^+ 离子与 H_2 , O_2 分子碰撞的 SCT 截面. 借助布拉格加和规则 (Bragg additivity rule)^[14] 处理以上截面数据, 即 $\sigma(\text{H}_2\text{O}) = \sigma(\text{H}_2) + \sigma(\text{O}_2)/2$, 可以推测出相应能量范围内 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面. 2008 年, Garcia 等^[15] 测量了 500, 750 和 1000 keV He^+ 离子单电子俘获下 H_2O 分子电离解离碎片的截面, 如 H_2O^+ , OH^+ , H^+ , O^+ 以及 O^{2+} , 这些碎片的截面可与 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面进行比较. 需要指出, 由于布拉格加和规则本身的局限性^[7] 以及解离碎片未与碰撞后形成的 He 原子符合测量, 上述非直接测量的截面数据仅具有一定的参考价值.

在理论处理方面, 对 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面开展的研究非常有限, 且仅停留在经典势垒模型和参数拟合上^[16,17], 计算精度低, 无法满足实验需求. 理论处理的难点以及复杂性主要体现在对非裸核入射离子以及复杂分子靶的准确处理上: 入射离子可能处于激发态并且包含多个参与碰撞的活跃电子; 复杂分子靶具有多中心 (多个原子核), 并包含振动、转动等多自由度. 目前, 对

于少电子少中心碰撞体系, 已有较准确的模拟结果. 比如, 基于原子轨道密耦理论, Zhang 等^[18] 计算了 0.25—150 keV/u 的 N^{5+} 离子和 H_2 分子碰撞的电荷转移截面, 截面数据精度高, 与实验符合较好. 但是, 该方法尚未拓展至复杂分子靶, 无法处理包含 4 个原子核、9 个活跃电子的 $\text{He}^+-\text{H}_2\text{O}$ 碰撞, 而准确处理 H_2O 等复杂分子靶正是理论和数值方法急需拓展的重要研究目标之一. 由此, 在兼顾计算精度和效率的基础上, 含时密度泛函非绝热耦合分子动力学 (time-dependent density-functional theory non-adiabatically coupling with molecular dynamics, TDDFT-MD) 模型已经成为准确描述离子和复杂分子碰撞的首选理论方法. TDDFT-MD 在处理中高能区 (一般指 10 keV/u 以上) 离子和复杂分子碰撞时, 能给出较准确的电荷转移截面、电离截面、碎片质量分布和分子离子碎裂动力学等信息^[19-21].

综上所述, 当前 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面理论及实验数据均十分稀缺, 尤其是第一性原理模拟数据. 一方面, 在 450 keV 以上的中高能区缺乏直接测量的截面实验数据, 而在对应于太阳风速度范围的 100 keV 以下中低能区则缺少理论计算, 经典理论方法在此能区甚至失效. 另一方面, 第一性原理模拟数据的缺失极大限制了对复杂碰撞体系中电荷转移过程的全面认识. 因此, 在宽能量范围内对 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面开展具有较高精度的理论计算十分必要. 本工作基于 TDDFT-MD 模型, 对 1.33—1800 keV 能量范围内 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 过程进行了第一性原理计算, 所得截面可为相关领域研究提供可靠数据支持. 计算结果与已有的实验和理论数据对比验证表明, 本研究所采用的理论方法在处理非裸核离子和复杂分子碰撞的电荷转移过程方面具有较好的准确性和适用性.

2 理论和数值方法

本工作采用 TDDFT-MD 处理 He^+ 离子与 H_2O 分子的碰撞过程, 该方法已成功应用于处理裸核或非裸核离子与原子分子碰撞的电荷转移过程, 详细介绍可见文献^[20, 22-24]. 实际处理时, 通过求解含时 Kohn-Sham 方程获得电子轨道波函数, 用 Ehrenfest 动力学描述原子核运动:

$$i \frac{\partial \varphi_j(r, \sigma, t)}{\partial t} = [T + V_H[\rho](r, t) + V_{xc}[\rho](r, t) + v_n(r, \{R(t)\})] \varphi_j(r, \sigma, t),$$

$$M_I \frac{d^2 R_I(t)}{dt^2} = -\nabla_{R_I} \left[\int d^3r \rho(r, t) v_n(r, \{R(t)\}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_{\text{ion}}} \frac{Z_I Z_J}{|R_I(t) - R_J(t)|} \right],$$

其中, $\varphi_j(r, \sigma, t)$ 是第 j 个电子的 Kohn-Sham 波函数; T 为电子的动能算符; V_H , V_{xc} 以及 v_n 分别为含时 Hartree 势、交换关联势以及电子-离子相互作用势; N_{ion} 代表离子总数; M_I , R_I 以及 Z_I 分别是第 I 个离子的质量、坐标以及携带的电荷. 总密度 ρ 是全部单电子轨道密度的和:

$$\rho(r, t) = \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r, \sigma, t)|^2,$$

其中, N 是电子总数. 由此可知, TDDFT-MD 中原子核受力不仅和原子核之间的库仑力有关, 还和电子总密度在全空间的分布有关.

为准确分析电荷转移动力学并更准确地提取电子俘获概率, 对非裸核离子碰撞采用反转碰撞框架开展计算^[20]. 在该框架中, He^+ 离子作为静止的靶, 而把 H_2O 分子作为沿某一方向入射的炮弹粒子. He^+ 离子的单电子俘获概率 $P_{1,0}$ 与离子入射能量 E 、碰撞参数 b 以及 H_2O 分子的空间取向有关, 本工作用粒子数投影方法 (particle number projection, PNP) 对其进行提取, 具体可见文献^[20]. PNP 方法将三维全空间分割成入射离子和靶体系两个子空间, 能给出粒子数算符在子空间投影的期望值, 已成功用于处理平均场模型中入射粒子和靶体系之间的电子 (或原子核) 转移、角动量转移等问题.

将 H_2O 分子某取向下的 $P_{1,0}$ 对碰撞参数 b 在

一定范围内进行积分, 可得到该取向下 He^+ 离子的 SCT 截面 $\sigma_{1,0}$, 即:

$$\sigma_{1,0} = 2\pi \int_{b_{\text{min}}}^{b_{\text{max}}} b P_{1,0} db.$$

最后, 将 H_2O 分子不同取向下的截面进行算术平均, 从而得到某入射能量下 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面.

实验中, H_2O 分子一般具有各种不同的随机空间取向, 因此 He^+ 离子可能从各个不同的角度与 H_2O 发生碰撞. 为准确考虑 H_2O 的空间取向效应, 原则上需要采用蒙特卡罗模拟方法尽可能模拟不同的分子取向, 最后再对不同分子取向的电荷转移截面取平均. 实际理论处理时, 不可能进行无限多次的碰撞模拟, 因此本工作在考虑 H_2O 分子对称性的基础上, 总共选取 3 个具有代表性的分子取向, 如图 1 所示. 图 1(a) 中分子在 xoy 为平面, 入射速度平行于分子对称轴. 相对于图 1(a), 图 1(b) 中的分子绕对称轴旋转了 90° , 而图 1(c) 将分子的对称轴在 xoy 平面内旋转了 90° . 本工作最后与实验对比的截面数据, 是对上述 3 个方向下计算结果的算术平均.

本工作使用 OCTOPUS 程序^[25] 完成. 在反转碰撞框架下, He^+ 离子被固定放置在 $(0, -5 \text{ a.u.}, 0)$ 坐标处, 经过结构优化的 H_2O 分子其质心的初始位置设为 $(-20 \text{ a.u.}, -5 \text{ a.u.} + b, 0)$. 在此碰撞框架中, 对水分子的电子轨道波函数添加了相位因子 $e^{-iu \cdot r}$, 以保证其直线近似下的伽利略变换不变性^[26], 其中 u 是入射离子和靶分子之间的初始相对运动速度, r 是轨道波函数中的电子坐标. 初始时刻, H_2O 分子以某一入射速度朝 x 轴正方向运动, 碰撞参数 b 则沿着 y 轴正方向增大, 范围为 $0-9 \text{ a.u.}$. 含时 Kohn-Sham 方程和原子核坐标的演化分别采用 Approximated enforced time-reversal

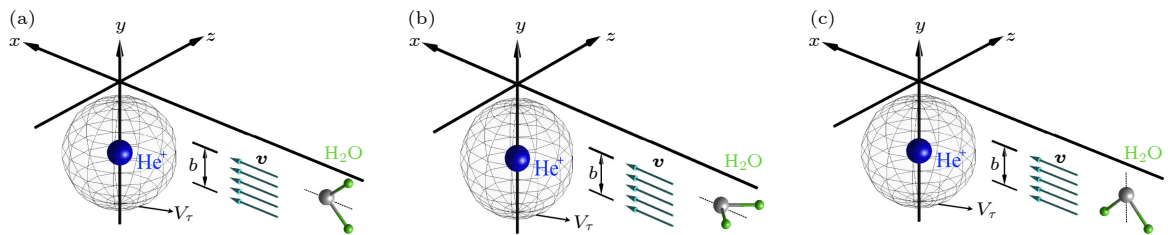


图 1 反转碰撞框架下 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞示意图, 其中 (a)–(c) 代表 3 种不同分子取向, V_r 为离子俘获电子的空间
Fig. 1. Schematic of He^+ - H_2O collisions with (a)–(c) three different molecular orientations in the inverse collision framework. V_r is the electron capture region of He^+ ion.

symmetry 和 Velocity Verlet 算法^[27], 使用模守恒赝势描述芯电子波函数^[28] 以及局域密度近似描述电子之间的相互作用^[29]. 计算空间大小为 80 a.u. × 50 a.u. × 50 a.u., 格点尺寸为 0.27 a.u. 为防止电子波函数在计算空间边界发生反射, 在边界处采用 \sin^2 形式的吸收势, 厚度为 5 a.u. 以 He^+ 离子坐标为球心考虑一球形空间作为离子俘获电子的空间 V_r , 其半径设置为 10 a.u., 称之为俘获半径. 动力学模拟总时长为 40 fs. 当碰撞总能量在 100 keV 以下时, 演化步长为 6.04×10^{-3} fs, 100 keV 以上时, 演化步长为 2.42×10^{-3} fs. 上述关键参数均已经过收敛性测试, 以保证计算结果可靠. 本文统一使用原子单位制, 以 a.u. 表示.

3 结果与讨论

图 2(a) 为计算得到的 1.33—1800 keV 能量范围内 He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的 SCT 截面 (黑色数据点). 在此宽能量范围内整体上看, 本工作 SCT 截面计算结果与已有的实验测量值以及理论计算值较为符合. 在 1.33—16 keV 范围内, SCT 截面对离子入射能量的依赖性较弱, 基本不随碰撞能量发生变化, 截面值约为 $6.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$. 当离子入射能量高于 16 keV 后, SCT 截面随能量升高而下降. 离子入射能量高至 1800 keV 时, SCT 截面下降了两个数量级. 这表明当碰撞能量过高时, 离

子与分子相互作用时间极短, 电子俘获概率降低, 从而造成电荷转移截面下降. 此时, 相比电子俘获, 电子电离机制将占据主导地位. 此现象也存在于 H^+ 与 N_2 , H_2O 分子碰撞中^[21,22].

在小于 10 keV 的低能区, 截面计算结果与 Greenwood 等^[9] 的高精度测量值符合. 在大于 400 keV 的高能区, 当前没有直接测量的截面值, 只有基于布拉格加和规则得到的“间接”截面值. 本工作在此能区的计算结果与之吻合, 也与 Murakami 等^[16] 基于单粒子模型的基生成方法得到的计算结果十分接近. 在 16—200 keV 能量范围内, 本工作未能重现 Rudd 等^[11] 的直接测量截面值的变化趋势, 没能复原在 25 keV 附近的峰值结构, 与实验值相差 10%—40%. 注意到 Rudd 等^[11] 10 keV 以下的实验值与 Greenwood 等^[9] 的高精度测量值在大小以及变化趋势上也存在明显差别, 并且 Greenwood 等^[9] 在实验中排除了亚稳态 He^+ 离子对 SCT 截面的影响. 因此, 1985 年 Rudd 等^[11] 的截面测量实验所用束流可能纯度不够高, 混有一定比例的亚稳态 He^+ 离子. 亚稳态离子的存在可能导致电荷转移截面测量受到一定程度的影响, 并改变电荷转移截面对碰撞能量的依赖关系^[30].

开展 TDDFT-MD 模拟时选取了不同的分子取向, 因此本研究可考察 H_2O 分子不同取向对 He^+ 离子碰撞 SCT 截面的影响. 如图 2(b) 所示, 随着离子入射能量升高, 不同方向下 SCT 截面的大

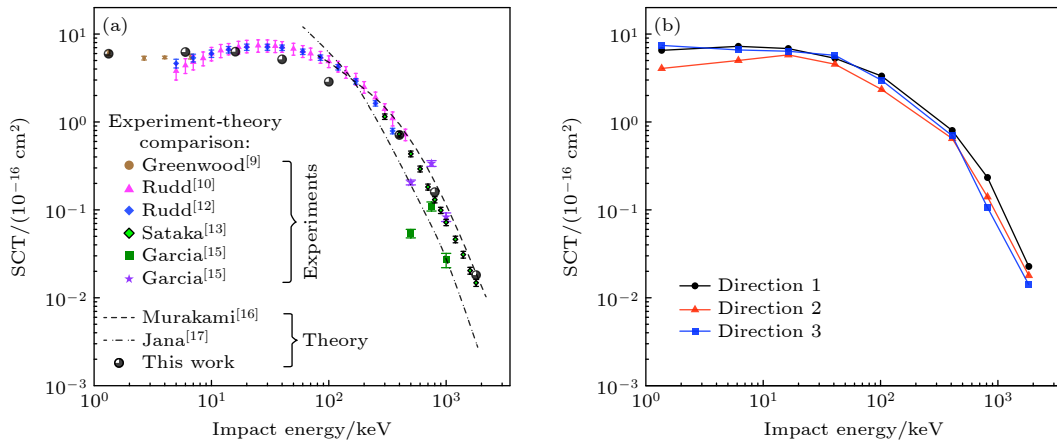


图 2 (a) He^+ 离子与 H_2O 分子碰撞的单电荷转移截面以及 (b) 不同分子取向对截面的贡献 (a) Rudd 等^[12] 以及 Sataka 等^[13] 数据是基于布拉格加和规则得到的截面, Garcia 等^[15] 数据分别是 He^+ 离子单电子俘获下产生的 H_2O^+ 截面以及所有碎片离子截面之和; (b) 方向 1, 2, 3 分别对应图 1(a)—(c) 三个分子取向

Fig. 2. (a) SCT cross sections of $\text{He}^+-\text{H}_2\text{O}$ collisions; (b) SCT cross sections under different molecular orientations. In panel (a), the data of Rudd et al.^[12] and Sataka et al.^[13] are deduced by the Bragg additivity rule, while the data of Garcia et al.^[15] are the cross sections of H_2O^+ fragments or all ionic fragments produced by the single capture of He^+ collisions. Directions 1–3 in panel (b) correspond to the molecular orientations in Fig. 1(a)–(c).

小关系产生了明显变化,可见 H₂O 分子取向对 SCT 截面确有显著影响. 离子入射能量较高时,不同方向下的 SCT 截面相差较小,而当能量较低(小于 10 keV)时,各分子取向下的 SCT 截面差别较大. 比如 1.33 keV 时,不同方向对截面的贡献大小相差可达 1.8 倍. 从离子-分子有效作用时间角度看,碰撞能量较高时,入射离子和靶的相互作用时间相对更短,这一定程度上使分子的取向信息变得“模糊”,因此能量高时不同分子取向的截面差别相对较小. 而当能量较低,离子-分子作用时间相对较长,分子取向效应得以凸显. 整体上看,方向 1(见图 1(a))对截面的贡献基本保持最大. 碰撞能量在 400 keV 附近是一个明显的分界线:400 keV 以下,方向 2(见图 1(b))对截面贡献最小;而 400 keV 以上时,方向 3(见图 1(c))对截面的贡献最小. 这样的结果可能和 He⁺离子穿过更稠密的电子云有关. 相比之下,方向 1 中的入射离子不仅掠过 O 原子的电子云,还在 $b = 1$ a.u.左右和 H 原子发生单中心散射,因此截面值相对较大. 反之,方向 2 中 He⁺离子仅掠过 O 原子,而方向 3 中的 He⁺离子和两个 H 原子发生了双中心作用. 随着碰撞能量增大,这种双中心散射效应对入射离子轨迹的修饰作用越发明显,导致 He⁺离子和 H₂O 分子相互作用时间变短,从而使方向 3 的截面值减小. 不同碰撞能量下 3 个分子取向对应的 SCT 截面数值以及相应的平均值已列于表 1 中.

表 1 He⁺离子与 H₂O 分子不同分子取向下的 SCT 截面以及平均值

Table 1. SCT cross sections of He⁺-H₂O collisions under different molecular orientations and corresponding average values.

He ⁺ 离子 能量 E/keV	单电荷转移截面 $\sigma_{1,0}/(10^{-16} \text{ cm}^2)$			平均值
	方向1	方向2	方向3	
1.33	6.4895	4.0354	7.3813	5.9687
6	7.2039	4.9772	6.5549	6.2453
16	6.7987	5.7614	6.3374	6.2992
40	5.2655	4.5122	5.6925	5.1567
100	3.3082	2.3264	2.9646	2.8664
400	0.7949	0.6441	0.6932	0.71073
800	0.2321	0.1397	0.1057	0.15917
1800	0.0226	0.0178	0.0140	0.018133

为揭示 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的 SCT 截面更多细节信息,我们以方向 1 为例讨论俘获半径、碰撞参数以及弛豫时间对 SCT 概率 ($2\pi b P_{1,0}$)

的影响,其他分子取向和碰撞能量的结论也一致. 图 3(a)展示了不同俘获半径下 40 keV 的 He⁺离子以方向 1 碰撞的 SCT 概率随碰撞参数的变化规律. 可见俘获半径分别为 10, 15 以及 20 a.u.时, SCT 概率变化曲线几乎保持一致. 仅在碰撞参数为 1 a.u.附近(见插图), SCT 概率稍显差别,大小相差约 2.5%. 3 种俘获半径下 SCT 截面的差别小于 1%,说明本工作中可将俘获半径合理设置为 10 a.u. 具体来看, SCT 概率曲线的峰值出现在碰撞参数 $b = 2.33$ a.u.处,反映出碰撞时电荷转移过程倾向于小碰撞参数、近核碰撞的特点. 在 $b = 1$ a.u.左右的碰撞参数区间,恰好对应 He⁺离子和 H 原子发生近乎正碰的范围,因此 SCT 概率的数值差异相对较大. 总体上看, SCT 主要发生在碰撞参数 $b < 4$ a.u.的区间. 当碰撞参数大于 6 a.u.时,由于 He⁺离子和 H₂O 分子之间相互作用微弱, SCT 变得难以发生. 而当碰撞参数大于 8 a.u.时, SCT 概率接近于零,表明当前所选取的碰撞参数范围,即 0—9 a.u.,足以准确计算截面.

图 3(b)为 40 keV He⁺离子碰撞不同俘获半径下 SCT 概率的含时演化曲线,这里选取图 3(a)中峰值附近,即碰撞参数 $b = 2.33$ a.u.的 SCT 概率做具体分析. 不同俘获半径下, SCT 概率演化曲线的趋势相似. 约 2 fs 以后,各概率均逐渐趋于收敛稳定. 演化至约 40 fs 时,如图 3(b)中 Region A 所示,各概率基本保持不变,相差甚小. 这表明理论计算中俘获半径 10 a.u.以及模拟总时长 40 fs 选取的合理性. 在演化时间小于 2 fs 的区域,如图 3(b)中 Region B 所示, SCT 概率发生剧烈变化,这是因为发生了离子-分子碰撞电荷转移过程. 离子-分子碰撞过程在亚飞秒的极短时间尺度内完成,对应于演化时间小于 1 fs 区域中 SCT 概率尖锐的峰,俘获半径越大,电子越早被俘获,该尖峰越先出现. 1 fs 后,随着 H₂O 分子离开计算空间, SCT 概率逐渐攀升. 最终整个碰撞过程结束后, SCT 概率趋于稳定.

同时,从图 3 可知, V_r 这一描述 He⁺离子俘获半径的关键参数对电荷转移截面有两方面影响. 首先, V_r 对近核碰撞下的电子转移概率有较明显影响,但对积分截面影响不大. 其次,不同 V_r 值仅在入射离子与靶分子相距较近时影响电荷转移概率曲线随时间的变化关系,即 H₂O 分子逃出 He⁺离子俘获范围所用时长不同,但对最终电荷转移概率的影响可忽略不计.

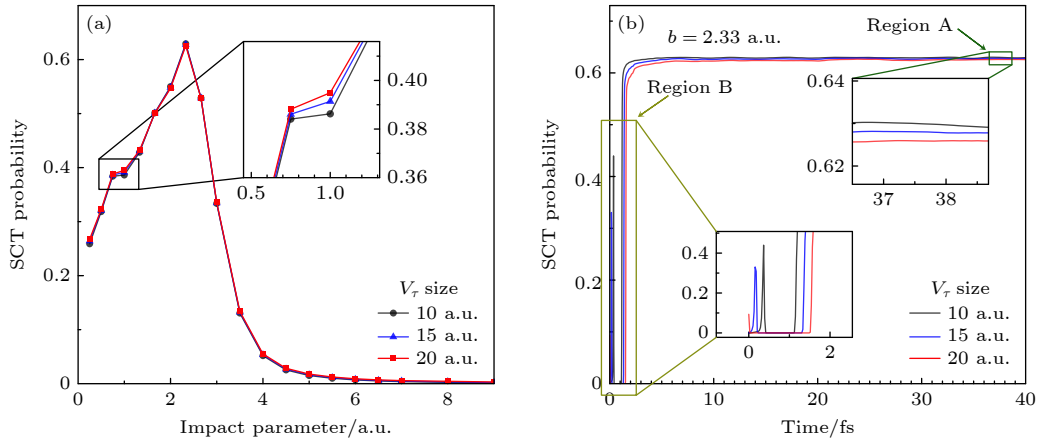


图 3 He⁺离子不同俘获半径下 SCT 概率随 (a) 碰撞参数和 (b) 模拟时间的变化

Fig. 3. SCT probabilities as a function of (a) impact parameter and (b) simulation time under different He⁺ capture radii.

He⁺离子与 H₂O 分子的碰撞涉及原子核运动、电荷转移、分子电离和碰撞完成后电子密度的弛豫过程, 以图 4 展示的电子密度含时演化情况进一步解析碰撞动力学. $t = 0$ 时刻, He⁺离子与 H₂O 分子的电子密度均处于基态, 其中 H₂O 分子以一定速度朝 He⁺离子运动. 在最初的 2 fs 内, 可观察到碰撞导致非常剧烈的电子激发. $t = 0.61$ fs 时, H₂O 分子距离 He⁺离子较近, 两者之间已经有一定程度的相互作用, 并且 H₂O 分子左侧出现明显跟随的电子密度. 随着碰撞过程继续, $t = 1$ fs 时, 电子密度被剧烈激发. 随着时间演化至 1.74 fs, H₂O 分子几乎到达计算空间边缘, 即将离开. 被激发的 He⁺离子随后独自停留在计算空间中弛豫演化. 当 $t = 2.61$ fs 时, He⁺离子右侧仍有明显的电子密度分布, 这是 H₂O 分子离开后拖拽所致. 随着这部分电子到达计算空间边缘并被吸收边界吸收后, 空间内的

电子密度分布逐渐不再出现显著变化. 最终, 电子密度稳定地局域分布在激发后的 He⁺离子周围. 由此完成 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞的 SCT 过程, 整个过程大约持续 40 fs. 本研究利用 TDDFT-MD 方法模拟得到原子核和电子密度空间分布的实时演化, 清晰地展现了非裸核离子与复杂分子碰撞过程中的电子或电荷转移情况.

4 结 论

本研究基于 TDDFT-MD, 在 1.33—1800 keV 的宽能量范围内, 成功计算了非裸核 He⁺离子与 H₂O 分子这一复杂碰撞体系的 SCT 截面. 在计算过程中, 细致考察了分子取向、入射离子俘获半径、碰撞参数以及弛豫时间对 SCT 概率或截面的影响. 本研究的截面计算结果与已有的实验值以及理论值较为符合, 并发现 400 keV 左右不同分子取向对 SCT 截面的贡献存在明显的拐点, 即低于 400 keV 时, 方向 2 对截面贡献最小, 高于 400 keV 时, 方向 3 对截面的贡献最小. 此外, 在小于 10 keV 的低能区以及大于 400 keV 的高能区, 计算结果与已有的截面值十分吻合. 在 16—200 keV 能量范围内, 本研究对截面有约 10%—40% 的低估. 通过对比分析实验数据, 发现该能区的偏差和早年实验测量中离子束流可能混有一定比例的亚稳态离子有关. 通过提取含时演化电子密度, 本研究还揭示了 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞 SCT 过程的动力学信息.

针对 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞 SCT 截面数据严重缺乏的现状, 本工作提供了一批较为可靠的截面数据, 对太阳风等离子体建模具有一定参考价

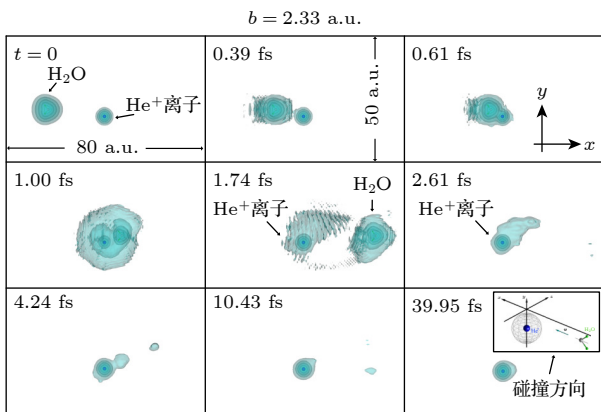


图 4 He⁺离子与 H₂O 分子碰撞计算空间内的电子密度分布图

Fig. 4. Snapshots of the electronic density distribution inside the simulation box for He⁺-H₂O collisions.

值. 与此同时, 本工作表明 TDDFT-MD 方法在处理非裸核入射离子和复杂分子靶的电荷转移方面具有较好的准确性和适用性, 这为其他复杂碰撞体系的相关截面计算铺平了道路. 同时, TDDFT-MD 模型用 Ehrenfest 分子动力学将原子核运动处理成点粒子, 还能一定程度上处理分子振动、转动效应和温度效应. 为更全面理解离子-分子碰撞电荷转移过程, 今后还可以继续深入探索散射离子的激发态动力学、靶分子碎裂和电荷迁移等复杂过程, 也可结合激光外场做碰撞调控相关研究. 最后, 希望在 16—200 keV 能区有更多截面测量数据出现, 以更好检验提升理论方法的可靠性.

数据可用性声明

支撑本研究成果的数据集可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193> 中访问获取.

参考文献

- [1] Aumayr F, Ueda K, Sokell E, Schippers S, Sadeghpour H, Merkt F, Gallagher T F, Dunning F B, Scheier P, Echt O, Kirchner T, Fritzsche S, Surzhykov A, Ma X, Rivarola R, Fojon O, Tribedi L, Lamour E, Crespo López-Urrutia J R, Litvinov Y A, Shabaev V, Cederquist H, Zettergren H, Schleberger M, Wilhelm R A, Azuma T, Boduch P, Schmidt H T, Stöhlker T 2019 *J. Phys. B* **52** 171003
- [2] Ma X W, Zhang S F, Wen W Q, Huang Z K, Hu Z M, Guo D L, Gao J W, Najjari B, Xu S Y, Yan S C, Yao K, Zhang R T, Gao Y, Zhu X L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 093401
- [3] Wu Y J, Meng T M, Zhang X W, Tan X, Ma P F, Yin H, Ren B H, Tu B S, Zhang R T, Xiao J, Ma X W, Zou Y M, Wei B R 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 240701 (in Chinese) [吴怡娇, 孟天鸣, 张献文, 谭旭, 马蒲芳, 殷浩, 任百惠, 屠秉晟, 张瑞田, 肖君, 马新文, 邹亚明, 魏宝仁 2024 物理学报 **73** 240701]
- [4] Niu J J, Zhang W W, Qi Y Y, Gao J W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 153402 (in Chinese) [牛佳洁, 张唯唯, 祁月盈, 高俊文 2025 物理学报 **74** 153402]
- [5] Lin X H, Lin M J, Wang K, Wu Y, Ren Y, Wang Y, Li J W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 152501 (in Chinese) [林晓贺, 林敏娟, 王莹, 吴勇, 任元, 王瑜, 李婕维 2025 物理学报 **74** 152501]
- [6] Wei B R, Zhang R T 2025 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **55** 250008 (in Chinese) [魏宝仁, 张瑞田 2025 中国科学: 物理学 天文学 **55** 250008]
- [7] Wedlund C S, Bodewits D, Alho M, Hoekstra R, Behar E, Gronoff G, Gumell H, Nilsson H, Kallio E, Beth A 2019 *Astron. Astrophys.* **630** A35
- [8] Fuselier S A, Shelley E G, Goldstein B E, Goldstein R, Neugebauer M, Ip W H, Balsiger H, Rème H 1991 *Astrophys. J.* **379** 734
- [9] Greenwood J B, Chutjian A, Smith S J 2000 *Astrophys. J.* **529** 605
- [10] Koopman D W 1968 *Phys. Rev.* **166** 57
- [11] Rudd M E, Itoh A, Goffe T V 1985 *Phys. Rev. A* **32** 2499
- [12] Rudd M E, Goffe T V, Itoh A, DuBois R D 1985 *Phys. Rev. A* **32** 829
- [13] Sataka M, Yagishita A, Nakai Y 1990 *J. Phys. B* **23** 1225
- [14] Bragg W H, Kleeman R 1905 *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. J. Sci.* **10** 318
- [15] Garcia P M Y, Sigaud G M, Luna H, Santos A C F, Montenegro E C, Shah M B 2008 *Phys. Rev. A* **77** 052708
- [16] Murakami M, Kirchner T, Horbatsch M 2012 *Phys. Rev. A* **86** 022719
- [17] Jana D, Purkait K, Halder, Purkait M 2021 *Eur. Phys. J. D* **75** 245
- [18] Zhang Y W, Gao J W, Wu Y, Zhou F Y, Wang J G, Sisourat N, Dubois A 2020 *Phys. Rev. A* **102** 022814
- [19] Wang F, Hong X H, Wang J, Kim K S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 154308
- [20] Yu W D, Gao C Z, Sato S A, Castro A, Rubio A, Wei B R 2021 *Phys. Rev. A* **103** 032816
- [21] Hong X H, Wang F, Wu Y, Gou B C, Wang J G 2016 *Phys. Rev. A* **93** 062706
- [22] Yu W D, Gao C Z, Zhang Y, Zhang F S, Hutton R, Zou Y, Wei B R 2018 *Phys. Rev. A* **97** 032706
- [23] Qin S, Gao C Z, Yu W D, Qu Y Z 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 063101
- [24] Zhang H H, Yu W D, Gao C Z, Qu Y Z 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 043101
- [25] Tancogne-Dejean N, Oliveira M J, Andrade X, Appel Heiko, Borca C H, Breton G L, Buchholz F, Castro A, Corni S, Correa A A, Giovannini U D, Delgado A, Eich F G, Flick J, Gil G, Gomez A, Helbig N, Hübener H, Jestädt R, Jorner-Somoza J, Larsen A H, Lebedeva I V, Lüders M, Marques M A L, Ohlmann S T, Pipolo S, Rampp M, Rozzi C A, Strubbe D A, Sato S A, Schäfer C, Theophilou I, Welden A, Rubio A 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 124119
- [26] Vignale G 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3233
- [27] Gómez Pueyo A, Marques M A, Rubio A, Castro A 2018 *J. Chem. Theory Comput.* **14** 3040
- [28] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703
- [29] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [30] Imai T W, Kimura M, Gu J P, Hirsch G, Buenker R J, Wang J G, Stancil P C, Pichl L 2003 *Phys. Rev. A* **68** 012716

SPECIAL TOPIC—Atomic, molecular and materials properties data

Single charge transfer cross sections of He⁺-H₂O collisions*ZHANG Yu¹⁾ ZHU Yayan²⁾ QI Yueying^{1)4)†} QU Yizhi^{2)‡} YU Wandong^{3)††}1) (*College of Mechanical Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China*)2) (*School of Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)3) (*Frontier Innovation Center for Structure and Dynamics of Matter, School of Science, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)4) (*National Key Laboratory of Computational Physics, Beijing 100088, China*)

(Received 8 September 2025; revised manuscript received 25 September 2025)

Abstract

The charge transfer cross sections of collisions between He ions in the solar wind and H₂O molecule constitute essential data required for the astrophysical plasma modeling. However, experimental measurements of single charge transfer (SCT) cross sections for He⁺-H₂O collisions at low-to-intermediate energies (corresponding to the velocity range of the solar wind) are extremely scarce, and first-principle theoretical calculations have not been conducted. In this study, employing the time-dependent density functional theory nonadiabatically coupled with the molecular dynamics, the SCT cross sections are calculated for He⁺-H₂O collisions over a broad energy range of 1.33–1800 keV. An inverse collision framework is used to investigate the charge transfer dynamics and electron-ion coupling processes. It is found that the SCT cross section exhibits a strong dependence on the molecular orientation. Furthermore, there are significant differences in the contributions of different molecular orientations to the cross section between low-energy and high-energy regions. The computed cross section results show good agreement with the existing data obtained from experiments and classical theoretical models. This indicates that the present theoretical method and numerical framework are not only applicable to handling the charge transfer processes in collisions between dressed ions and molecules but also enable the quantitative analysis of the effect of molecular orientation on the cross section. This study lays a foundation for cross section calculations of complex collision systems. The datasets presented in this paper are openly available at <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193>.

Keywords: time-dependent density-functional theory, ion collision, charge transfer, dressed ion**PACS:** 31.15.ee, 34.70.+e, 95.30.Dr, 96.25.Qr**DOI:** [10.7498/aps.74.20251230](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251230)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20251230](https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00193)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104185, 12104019, 12374229, U2430208), the Jiaxing Young Sci-Tech Talent Special Program, China (Grant No. 2024AY40007), and the Natural Science Research Start-up Foundation of Recruiting Talents of Nanjing University of Posts and Telecommunications, China (Grant No. NY223203).

† Corresponding author. E-mail: yueying_qi@zjxu.edu.cn‡ Corresponding author. E-mail: yzqu@ucas.ac.cn†† Corresponding author. E-mail: wandong.yu@njupt.edu.cn

He⁺离子与H₂O分子碰撞的单电荷转移截面

张煜 朱亚衍 祁月盈 屈一至 于皖东

Single charge transfer cross sections of He⁺-H₂O collisions

ZHANG Yu ZHU Yayan QI Yueying QU Yizhi YU Wandong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 243101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251230

CSTR: 32037.14.aps.74.20251230

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251230>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低能区N³⁺离子与He原子碰撞电荷转移截面研究

Charge transfer cross sections of collisions of N³⁺ ions with He atoms in low energy region

物理学报. 2025, 74(15): 152501 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250581>

Au/CeO₂(111)表面吸附的电荷转移特性

Charge transfer characteristics of Au adsorption on CeO₂(111) surface

物理学报. 2025, 74(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241522>

激光加速低能碳离子束在CHO泡沫中的电荷转移过程

Charge transfer process of laser-accelerated low-energy carbon ion beams in porous CHO foams

物理学报. 2025, 74(15): 154102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250634>

高电荷态N⁶⁺离子与H原子碰撞中态选择电荷交换过程理论研究

Theoretical study of state-selective charge exchange processes in collisions between highly charged N⁶⁺ ions and H atoms

物理学报. 2025, 74(15): 153402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250541>

考虑共振电荷转移的离子引出过程理论研究

Numerical research on ion extraction with resonant charge exchange process

物理学报. 2021, 70(14): 145201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210105>

几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state

物理学报. 2021, 70(20): 203301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210670>