

质子与羟基碰撞的含时密度泛函理论研究*

王志萍[†] 朱云 吴亚敏 张秀梅

(江南大学理学院, 无锡 214122)

(2013年7月16日收到; 2013年10月17日收到修改稿)

采用将含时密度泛函理论和分子动力学非绝热耦合的方法, 研究了不同入射速度下质子与羟基碰撞的反应动力学. 计算了碰撞前后质子动能和羟基动能的变化及羟基电子和质子的运动. 计算结果表明, 质子沿垂直羟基分子轴方向入射时, 质子与羟基碰撞后, 质子被反弹且动能损失并俘获了羟基中氧的一部分电子, 而丢失部分电子的羟基则获得动能以伸缩振动的形式向计算边界平动. 随着入射质子的初动能增加, 质子从羟基中俘获的电子增多, 碰撞后羟基的键长变长, 羟基振动变强而伸缩振动频率降低. 此外, 还发现质子的入射方向对碰撞过程的激发动力学有很大的影响. 质子从不同的方向入射时, 质子的入射初动能越大, 其损失的动能越多且损失的动能与入射初动能呈线性关系, 而入射方向对质子动能损失的影响很小. 在质子入射初动能较低 (小于 25 eV) 的情况下, 羟基获得的动能与质子入射初动能呈线性关系且与入射方向无关; 在质子入射初动能较高 (大于 25 eV) 时, 当质子沿羟基分子轴方向入射时, 羟基动能的增量远大于质子沿垂直于羟基分子轴方向入射时羟基动能的增量.

关键词: 含时密度泛函理论, 分子动力学, 羟基, 碰撞**PACS:** 34.10.+x, 31.15.E-, 34.50.Gb, 34.50.Bw**DOI:** 10.7498/aps.63.023401

1 引言

21 世纪是生命科学的世纪, 生命物质和生命现象已成为科学家研究的重要对象, 同时离子辐照育种、质子治癌和重离子治癌也成为科学研究的前沿领域^[1,2]. 随着粒子束技术的发展, 实验上人们致力于研究生物辐射损伤的微观机理^[3-5]. 尽管实验现象和实验结果颇令人振奋, 但是由于生物体本身结构和性质的复杂性以及实验手段和理论水平的局限性, 到目前为止人们对辐射生物效应微观机理的了解还不是很清楚. 在理论方面, 从分子水平和细胞水平上研究生物体的电离辐射损伤是辐射生物学与放射医学的基础, 是涉及原子核物理、生物、化学和医学等学科的一个重要前沿领域. 我们知道, DNA 是生命信息的载体, 也是辐射生物效应主要的靶分子, DNA 的损伤与自由基的生成密

切相关. 羟基是一种重要的活性氧氢键, 由于其化学性质比较活泼, 它可以与生物体的嘌呤碱基和嘧啶碱基发生反应, 从而导致碱基的变异、DNA 链的断裂及 DNA 的损伤等^[6,7]. 此外, 原子、分子及离子间的碰撞反应是一个复杂的动态物理过程, 是存在于天体物理、大气物理、大气化学和化学反应中最普遍的物理现象和化学现象之一. 质子是最简单的离子. 过去的几十年里, 在加速器、材料科学、等离子体、天体物理等许多领域中, 质子与分子的碰撞研究已经获得了人们的高度重视^[8-10]. 最近, Stopera 等^[11-13]采用电子核动力学方法研究了能量为 30 eV 的质子与 N₂, CO, NO 碰撞的动力学. 但是, 目前关于质子与生物体内大量存在的羟基碰撞的反应动力学的研究报道很少. 本文采用将含时密度泛函理论和分子动力学非绝热耦合 (TDDFT-MD) 的方法, 研究了具有不同入射初动能和入射方向的质子与羟基碰撞的反应动力学. 质

* 国家自然科学基金 (批准号: 61178032, 11174114)、中央高等学校基本科研基金 (批准号: JUSRP111A21) 和江苏省高等教育学会“十一五”教育科学规划 (批准号: JS053) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: zpwang03247@163.com

子和羟基参与生命活动的过程是非常复杂的, 本文以最简单的质子和羟基为研究对象, 在简单的模型分子以及生物小分子基础上寻找其碰撞反应动力学规律, 这对于复杂生物体系的辐射生物效应的研究具有非常重要的意义.

2 理论方法

在 TDDFT-MD 模型^[14,15]中, 一个多原子分子的能量 E 包括离子之间的相互作用能量 E^{ion} 、电子之间的相互作用能量 E^{el} 及离子与电子之间的相互作用能量 E^{coup} , 即

$$\begin{aligned} E &= E^{\text{ion}} + E^{\text{el}} + E^{\text{coup}} \\ &= E_{\text{kin,ion}}(\{\mathbf{R}_i\}) + E_{\text{pot,ion}}(\{\mathbf{R}_i\}) \\ &\quad + E_{\text{kin,el}}(\{\varphi_j\}) + E_{\text{C}}(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho) \\ &\quad + E_{\text{SIC}}(\{|\varphi_j|^2\}) + E_{\text{PsP}}(\{\varphi_j\}, \{\mathbf{R}_l\}) + E_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中, $E_{\text{kin,ion}}$ 和 $E_{\text{pot,ion}}$ 分别为离子动能和离子间的库仑相互作用势能; \mathbf{R}_i 为第 i 个离子的坐标; $E_{\text{kin,el}}$ 为电子动能; φ_j 为单粒子波函数; E_{C} 为电子库仑能, 它是局域电子密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函; E_{xc} 为电子的交换关联势, 这里运用了局域密度近似, 实际计算中则采用 Perdew 等^[16]提出的参数化形式; E_{SIC} 为自洽相互作用修正项, 在具体计算中采用简单的平均密度自洽相互作用修正^[17]; E_{PsP} 为赝势, 采用了 Goedecker 等^[18]提出的赝势, 其中还包含了非局域部分; \mathbf{R}_l 为采用赝势方法, 只考虑共价电子时第 l 个离子的坐标; E_{ext} 表示外场.

在动力学演化过程中, TDDFT-MD 模型耦合了电子的动力学方程和离子的动力学方程. 通过变分条件使能量最小化从而可以得到多原子分子的基态结构, 即

$$\begin{aligned} \delta_{\varphi_j^+} \left[E - \sum_j \varepsilon_j \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle \right] E &= 0, \\ \delta_{\mathbf{R}_l} E &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

动力学方程可以通过对静态方程

$$S = \int dt \left\{ E - \sum_j \langle \varphi_j | i\hbar \partial_t | \varphi_j \rangle - \sum_l \mathbf{P}_l \dot{\mathbf{R}}_l \right\}$$

的求导得到,

$$\begin{aligned} \delta_{\varphi_j^+} S &= 0, \\ \delta_{\mathbf{R}_l} S &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

这里 \mathbf{P}_l 为离子动量, $\mathbf{P}_l = \dot{\mathbf{R}}_l / M_l$, 其中 M_l 为第 l 个离子的质量. 静态的 Kohn-Sham (KS) 方程为

$$\hat{H}_{\text{KS}} \varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j \quad (j \in \{1, \dots, N_{\text{el}}\}), \quad (4)$$

式中, \hat{H}_{KS} 是 KS 哈密顿量, ε_j 是第 j 轨道的能量, N_{el} 为总价电子数. 时间相关的 KS 方程为

$$\hat{H}_{\text{KS}} \varphi_j = i\hbar \partial_t \varphi_j. \quad (5)$$

由于离子可以被看作是经典粒子, 因此可用标准的分子动力学描述离子的运动. 离子所受的力包括来自于电子的作用 (通过赝势来描述) 和其他离子的作用. 如果考虑外场, 还要包括外场的作用力. 第 l 个离子的运动方程可以表示为

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{P}}_l &= -\nabla E(\mathbf{R}_l), \\ \dot{\mathbf{R}}_l &= \nabla E(\mathbf{P}_l) = \frac{\mathbf{P}_l}{M_l}. \end{aligned} \quad (6)$$

分子逃逸的电子数

$$N_{\text{esc}} = N_{t=0} - \int_V d^3r n(\mathbf{r}, t),$$

其中, $N_{t=0}$ 是初始时刻系统的总价电子数, V 是数值计算空间区域, $n(\mathbf{r}, t)$ 为电子密度. 电子分布的均方根半径为 $r_{\text{RMS,el}}(t) = \sqrt{\int drr^2 n(\mathbf{r}, t) / N_{\text{el}}}$.

3 计算结果与讨论

本文计算所采取的空间为正方体, 空间大小为 $64a_0^3 \times 64a_0^3 \times 64a_0^3$. 在质子与羟基碰撞的演化过程中, 计算采用相同的时间步长 $\Delta t = 0.0125$ a.u.. 计算中采用吸收型边界条件, 三个方向上的吸收边界宽度均为 $4a_0$. 计算空间采用的网格大小为 $0.412a_0$. 羟基位于 x 轴上, 其中羟基中氧原子在坐标原点, 氢原子在氧原子的右侧. 计算得到的基态羟基的键长和电离能分别为 $1.82a_0$ 和 14.01 eV, 与实验值 ($1.83a_0$ 和 13.02 eV)^[19] 的相对误差分别为 0.55% 和 7.6% . 这表明对羟基基态结构的计算结果与实验值是比较符合. 图 1 (a)—(c) 为质子分别沿 x 轴、 y 轴和 z 轴三个不同方向入射时质子与羟基碰撞的结构示意图, 其中质子沿 x 轴方向入射即为质子沿羟基分子轴方向入射, 质子沿 y 轴或 z 轴方向入射即为质子沿垂直于羟基分子轴方向入射. 图 1 (d) 是三维坐标图.

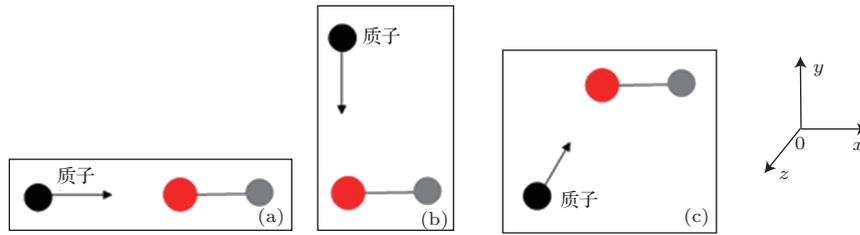


图1 质子分别从 x , y 和 z 轴方向入射时质子与羟基碰撞的结构示意图及三维坐标图 (a) 质子沿 x 轴方向入射; (b) 质子沿 y 轴方向入射; (c) 质子沿 z 轴方向入射; (d) 三维坐标图

当质子初动能 E_{k0} 为 62 eV 时, 质子从坐标为 $(0, 12a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射情况下, 质子和羟基的坐标随时间 t 的变化如图 2 所示 (质子和羟基在 z 轴方向基本保持不动). 当 $E_{k0} = 62$ eV 时, 质子从坐标为 $(0, 12a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射情况下, 质子动能损失及羟基动能增量随时间的变化如图 3 所示. 从图 2 可以看出, 在 $t \approx 5$ fs 时质子最靠近羟基分子, 之后质子沿 y 轴方向被反弹. 而在 x 轴方向, 初始时刻质子的坐标为零. 碰撞后, 质子则以一定的速度向 x 轴负方向移动. 从图 3(a) 可以看出, 在质子逐渐接近羟基并与羟基发生碰撞再被反弹的整个过程中, 由于长程相互作用, 质子的动能原有动能的基础上先急剧增加 5 eV, 之后又迅速减少了 65 eV, 最终在 $t \approx 10$ fs 时质子的动能达到新的稳定值, 但其与初动能相比损失了 15 eV. 从图 2 还可以看出, 在质子最接近羟基之前 ($t < 5$ fs), 氧原子保持不动, 而氢原子在 x 轴方向有小幅振动, 这表明在碰撞前羟基在 xy 平面内沿 x 轴做伸缩运动. 在碰撞发生后, 氧原子以恒定的速率向 y 轴负方向运动, 而氢原子围绕氧原子在 x 轴方向和 y 轴方向上都有运动, 这表明羟基与质子发生碰撞后, 除了做伸缩振动外, 羟基还获得了平动动能, 逐渐向计算边界运动. 从图 3(b) 可以发现, 在质子最接近羟基之前, 羟基分子的动能增量很小, 这主要是由于羟基在做伸缩运动. 在质子最接近羟基时, 羟基分子的动能迅速增加了 14 eV. 碰撞发生之后羟基分子的动能增量在 14 eV 附近上下波动. 这与图 2 所示的碰撞后羟基除了有振动外还有平动相一致. 综上所述可知, 质子从 y 轴方向入射并在 xy 平面与羟基发生碰撞时, 质子被反弹且动能减小, 羟基在原来伸缩振动的基础上又发生平动, 羟基动能增加.

当 $E_{k0} = 62$ eV 时, 质子从坐标为 $(0, 12a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射情况下, 羟基电离逃逸电子数 N_{esc} 和电子分布的均方根半径 $r_{RMS,el}$ 随时间 t 的变化如图 4(a) 和 (b) 所示. 从图 4(a) 可以看出, 在

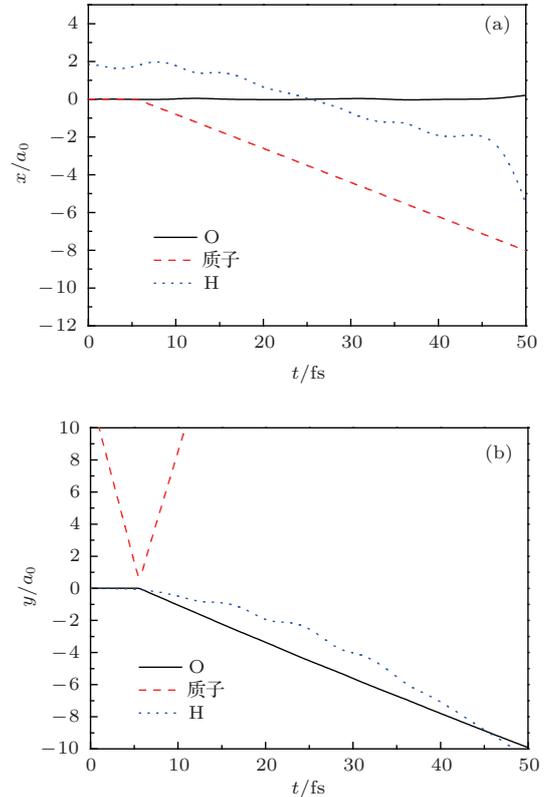


图2 $E_{k0} = 62$ eV 时, 质子从坐标为 $(0, 12 a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射情况下, 质子和羟基的坐标随时间 t 的变化 (a) 在 x 轴方向坐标随 t 的变化; (b) 在 y 轴方向坐标随 t 的变化

$t < 10$ fs 时几乎没有电子被电离; 当 t 为 10—12 fs 时羟基电离迅速增加并趋于饱和, 大约有 0.1 个电子电离; 但在 $t > 35$ fs 后, 羟基电离又迅速增加, 这主要是由于羟基运动至计算边界所致. 由电子分布的均方根半径 $r_{RMS,el}$ 可以知道电子在整个计算空间的弥散程度. 从图 4(b) 可以看出, $r_{RMS,el}$ 的初始值为 $1.52a_0$; 在前 5 fs 内, 当 $t \approx 3$ fs 时 $r_{RMS,el}$ 先陡然增大然后又迅速减小, 这是由于在质子逐渐接近羟基时长程相互作用导致电子弥散程度先增大后减小, 这与图 2 中碰撞发生时刻及图 3 中质子动能损失的变化趋势相符合; 当 t 为 5—10 fs 时, $r_{RMS,el}$ 又迅速增大, 表明电子弥散得更开, 这主要是由于质子被反弹并俘获了羟基的一部分电子 (但

整个系统在这个时间段内没有电离). 在 $t \approx 10$ fs 时, 由于质子运动至计算边界处所俘获的电子被完全吸收, 从而导致羟基电离陡然增强 (图 4(a)); 之后 $r_{\text{RMS,el}}$ 做周期约为 7 fs 幅度很小的振荡, 然而在 $t \approx 40$ fs 时 $r_{\text{RMS,el}}$ 又迅速增大, 这是由于碰撞后的羟基分子运动到计算空间边界的缘故.

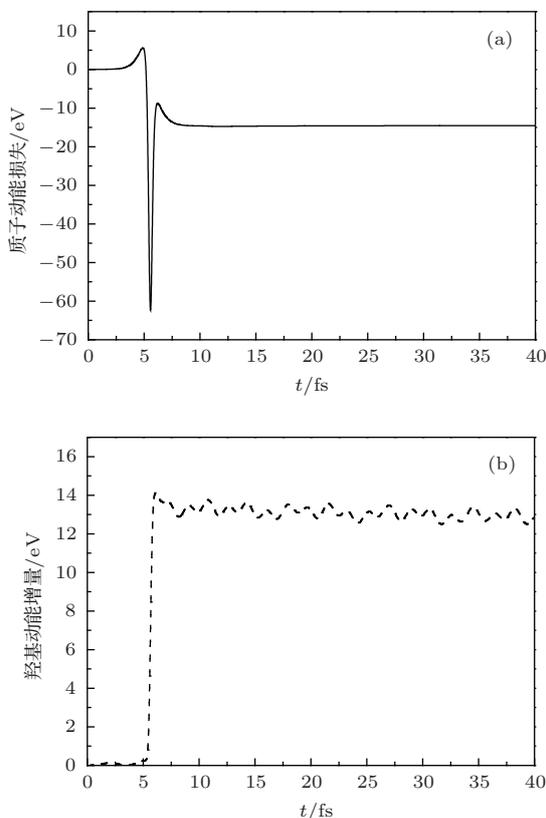


图3 $E_{k0} = 62$ eV 时, 质子从坐标为 $(0, 12a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射情况下, 质子动能损失及羟基动能增量随时间 t 的变化 (a) 质子动能损失随 t 的变化; (b) 羟基动能增量随 t 的变化

电子局域化函数能够描述分子和固体中化学键的形成^[20,21]. Burnus 等^[22] 利用时间相关的电子局域化函数分析化学键的成键与断裂. 图 5 给出了不同时刻在 xy 平面内羟基电子密度分布相对于其基态电子密度分布的变化, 图 5 中左上方的内插图为在 xy 平面内羟基的电子密度分布的相对值. 这里 $E_{k0} = 62$ eV, 质子从坐标为 $(0, 12a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射. 从图 5 可以清晰地看出, 羟基处于基态时电子集中分布在原子的周围, 这表明电子与原子耦合很好而且计算空间足够大; 在质子逐渐靠近羟基的过程中质子俘获了一部分电子并被反弹, 当质子运动至边界时, 电子被完全吸收, 导致系统电离增大. 此外, 比较图 5 中电子密度分布的变化还可以发现, 质子俘获的电子主要来自于羟基中的

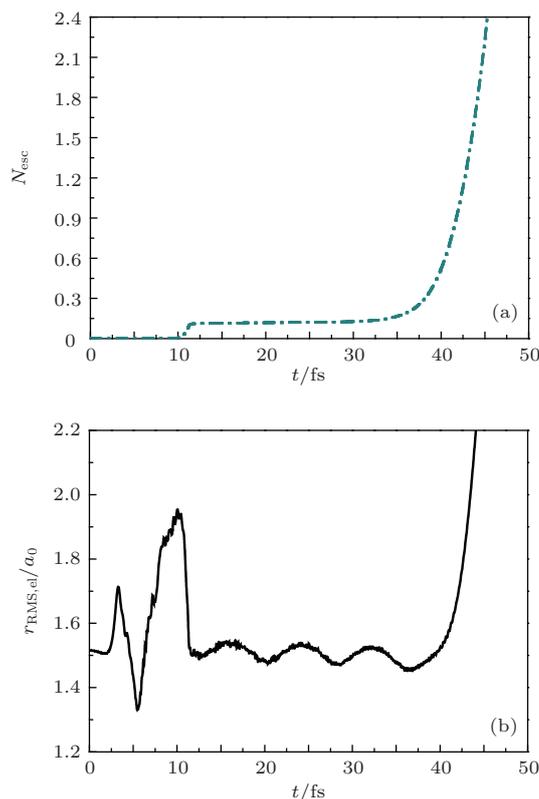


图4 $E_{k0} = 62$ eV 时, 质子从坐标为 $(0, 12a_0, 0)$ 处沿 y 轴负方向入射情况下, 羟基电离逃逸电子数 N_{esc} 和电子分布的均方根半径 $r_{\text{RMS,el}}$ 随时间 t 的变化 (a) N_{esc} 随 t 的变化; (b) $r_{\text{RMS,el}}$ 随 t 的变化

氧原子.

图 6 给出了当 $E_{k0} = 3, 6, 16, 62, 250$ eV 时, 在质子与羟基碰撞过程中羟基电离逃逸电子数 N_{esc} 和羟基键长随时间 t 的变化. 质子都是从起始位置 $(0, 12a_0, 0)$ 出发沿 y 轴负方向入射. 从图 6(a) 可以看出, 当 $E_{k0} = 3, 6, 16, 62, 250$ eV 时, 羟基的电离都是先非常缓慢地增加, 在质子俘获电子后并接近边界条件处时, 电离又迅速增加, 之后很快达到饱和. 而对于 $E_{k0} = 62, 250$ eV 的两种情况, 羟基的电离分别在 $t = 35, 18$ fs 处急剧增加, 这是由于碰撞后羟基运动至计算边界导致的. 对于这五种不同的情况, 随着质子入射初动能的增大, 羟基的电离增大, 电离值分别为 0.04, 0.05, 0.07, 0.11 及 0.13. 此外, 比较图 6(a) 中 5 条曲线还可以发现, 由于质子的初动能不同, 质子与羟基发生碰撞的时刻也不同. 质子的初动能越大, 其与羟基碰撞发生得越早, 并且羟基分子电离越强. 从图 6(b) 可以看出, 当 $E_{k0} = 3, 6, 16, 62, 250$ eV 时, 羟基分子的键长在碰撞前后都做稳幅振荡, 这表明羟基分子均做伸缩振动且没有碎裂. 而对于 $E_{k0} = 62, 250$ eV 两种情况, 羟基分子的键长分别从 $t = 45, 25$ fs 开

始急剧增大,这是由于碰撞后的羟基分子运动到计算空间边界后造成的.此外,对于 $E_{k0} = 62$ eV 的情况,碰撞后羟基键长的振动周期大约为 7 fs,这与图 5(b) 中 $r_{\text{RMS,el}}$ 的振动周期相一致,表明碰撞结束后羟基的剩余电子与离子耦合很好.但比较图 6(b) 中 5 条曲线的振幅、周期及平衡键长不难

发现,随着质子入射初动能的增加,碰撞后羟基的键长变长,振动振幅增大,振动周期也增大.这主要是由于质子初动能越大,其俘获的电子越多,以至于丢失电子的羟基库仑相互作用越大,导致碰撞后羟基键长变长、振动变强而伸缩振动的频率降低.

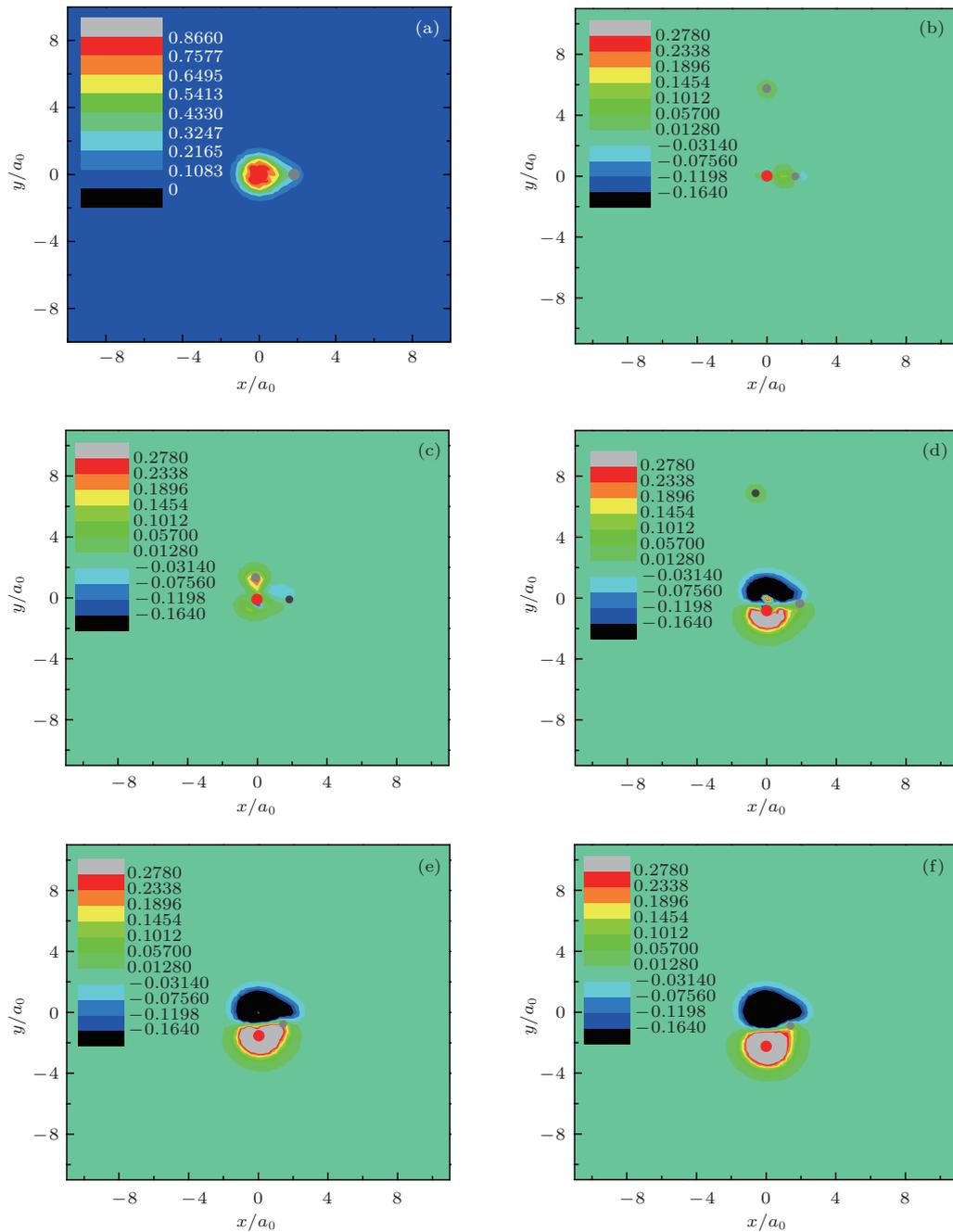


图 5 不同时刻在 xy 平面内羟基电子密度分布相对其基态电子密度分布的变化 (a) $t = 0$ fs; (b) $t = 3$ fs; (c) $t = 6$ fs; (d) $t = 9$ fs; (e) $t = 12$ fs; (f) $t = 15$ fs

图 7(a) 和 (b) 分别给出了当质子以不同方向入射时,羟基动能增量和质子动能损失与质子入射初动能 E_{k0} 的关系,其中 x , y 和 z 分别表示质子

从 x 轴、 y 轴和 z 轴方向入射.从图 7(a) 可以看出,无论质子从哪个方向入射,羟基动能增量都随着质子入射初动能 E_{k0} 的增加而增加,而且对于质

子从 y 轴方向和 z 轴方向入射的情况, 羟基动能增量与质子入射初动能 E_{k0} 呈线性关系. 从图 7(b) 可以看出, 三种情况下质子入射初动能越大, 质子动能损失越多且与质子入射初动能 E_{k0} 呈线性关系. 此外, 比较图 7(a) 和 (b) 可以发现, 在质子入射初动能较低 ($E_{k0} < 25$ eV) 时, 三种入射方向下羟基增加的动能相同和质子损失的动能也相

同. 这表明在质子入射初动能 E_{k0} 较低情况下, 质子入射方向对羟基动能和质子动能的影响均很小. 而在质子入射初动能 E_{k0} 较高的情况下, 当质子沿分子轴方向入射时, 羟基动能的增量远大于质子沿垂直分子轴方向入射时羟基动能的增量, 而质子入射动能的损失对入射方向的依赖性却不大.

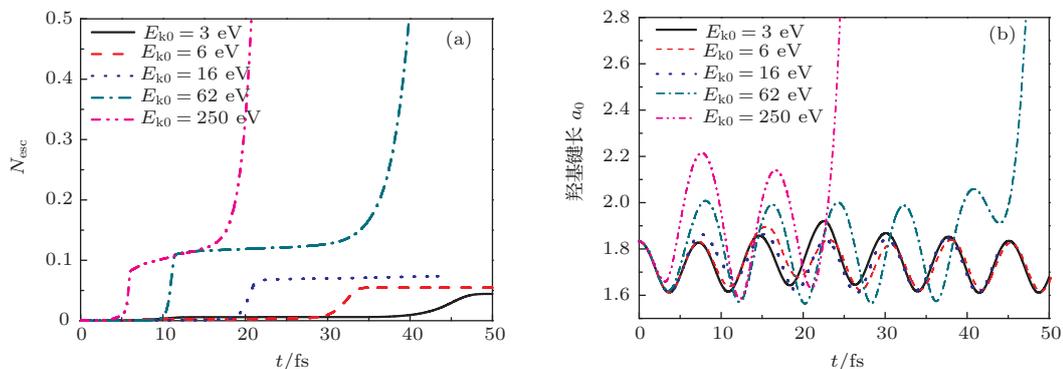


图 6 当 $E_{k0} = 3, 6, 16, 62, 250$ eV 时, 在质子与羟基碰撞过程中, 羟基电离逃逸电子数 N_{esc} 和羟基键长随时间 t 的变化 (a) N_{esc} 随 t 的变化; (b) 羟基键长随 t 的变化

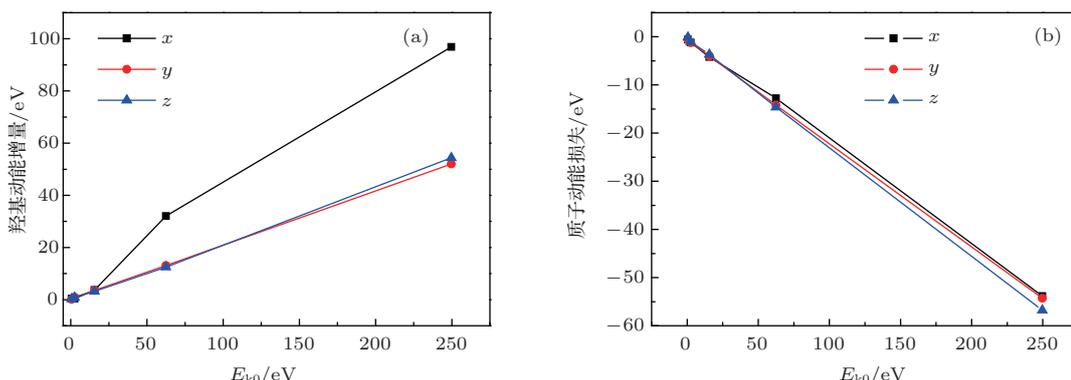


图 7 当质子以不同方向入射时, 羟基动能增量和质子动能损失与质子入射初动能 E_{k0} 的关系 (a) 羟基动能增量与 E_{k0} 的关系; (b) 质子动能损失与 E_{k0} 的关系

4 结 论

采用将含时 TDDFT-MD 的方法, 研究了质子与羟基碰撞的激发动力学. 研究表明: 当质子沿垂直羟基分子轴方向入射时, 质子与羟基碰撞后质子俘获一部分电子并被反弹, 导致质子动能损失, 而丢失部分电子的羟基则获得动能以伸缩振动的形式向计算边界平动; 随着入射质子初动能的增加, 质子从羟基中俘获的电子增多, 碰撞后羟基的库仑相互作用变大导致其键长变长, 振动变强而伸缩振动的频率降低. 此外, 研究还发现质子入射方向对碰撞过程的激发动力学有很大的影响. 质子入射初动能越大, 质子损失的动能越多且羟基获得的动能

也越多. 在质子入射初动能较低 ($E_{k0} < 25$ eV) 的情况下, 质子入射方向对羟基动能及质子动能的影响很小. 而在质子入射初动能较高的情况下, 当质子沿羟基分子轴方向入射时, 羟基动能的增量远大于质子沿垂直于羟基分子轴方向入射时羟基动能的增量, 而质子入射动能的损失对入射方向的依赖性却不大.

参考文献

- [1] Zhu R B 1987 *Radiation Biology* (Beijing: Science Press) pp611–623 (in Chinese) [朱壬葆 1987 辐射生物学 (北京: 科学出版社) 第 611—623 页]
- [2] Mathur D 1993 *Phys. Rep.* **225** 193

- [3] Luna H, Montenegro E C 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 043201
- [4] Michael B D, O'Neill P 2000 *Science* **287** 1603
- [5] Cyriac J, Pradeep T, Kang H, Souda R, Cooks R G 2012 *Chem. Rev.* **112** 5356
- [6] Shukla M K, Leszczynski J 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 1011
- [7] von Sonntag C 1991 *Free-Radical-Induced DNA Damage and Its Repair: A Chemical Perspective* (New York: Plenum Press) pp234–257
- [8] Murakami M, Kirchner T, Horbatsch M, Lüdde H J 2012 *Phys. Rev. A* **85** 052713
- [9] Hu Y H, Ye D D, Qi Y Y, Liu X J, Liu L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 243401 (in Chinese)[胡亚华, 叶丹丹, 祁月盈, 刘晓菊, 刘玲 2012 物理学报 **61** 243401]
- [10] Errea L F, Illescas C, Méndez L, Rabadán I 2013 *Phys. Rev. A* **87** 032709
- [11] Stopera C, Maiti B, Grimes T V, McLaurin P M, Morales J A 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 054304
- [12] Stopera C, Maiti B, Morales J A 2012 *Chem. Phys. Lett.* **551** 42
- [13] Stopera C, Maiti B, Grimes T V, McLaurin P M, Morales J A 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 224308
- [14] Calvayrac F, Reinhard P G, Suraud E, Ullrich C A 2000 *Phys. Rep.* **337** 493
- [15] Fennel T, Meiwes-Broer K H, Tiggesbäumker J, Reinhard P G, Dinh P M, Suraud E 2003 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1793
- [16] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [17] Legrand C, Suraud E, Reinhard P G 2002 *J. Phys. B* **35** 1115
- [18] Goedecker S, Teter M, Hutter J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 1703
- [19] Johnson R D 2013 *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database* (Washington: National Institute of Standards and Technology)
- [20] Becke A D, Edgecombe K E 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5397
- [21] Bilalbegović G 2008 *Eur. Phys. J. D* **49** 43
- [22] Burnus T, Marques M A L, Gross E K U 2005 *Phys. Rev. A* **71** 010501(R)

Time-dependent density functional theory studies of dynamics of hydroxy by proton impact*

Wang Zhi-Ping[†] Zhu Yun Wu Ya-Min Zhang Xiu-Mei

(School of Science, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

(Received 16 July 2013; revised manuscript received 17 October 2013)

Abstract

Using the time-dependent density functional theory and non-adiabatic coupling in molecular dynamics, the reaction dynamics of collisions between energetic proton and hydroxy is studied. The variations in kinetic energy of proton and hydroxy and the motions of electron of hydroxyl and ion before and after collisions are investigated. It is found that when a proton is incident in the direction perpendicular to the molecular axis, it that has lose kinetic energy rebounds, and captures electrons from hydroxy, while the hydroxy that has lost part of electrons gains kinetic energy, and thus translates toward the calculating boundary in the manner of contracting vibration. The larger the kinetic energy of incident proton, the more the number of electrons captured from hydroxy is. Therefore the bond length of hydroxy lengthens, oscillation strengthens, and vibrational frequency decreases. In addition, it is found that the incident direction of proton has a great influence on the dynamic behavior of excitation in a collision process. Considering the case where the proton is incident from different directions, the results show that the larger the kinetic energy of incident proton, the more the lost energy is, and the lost energy is linearly related to the initial kinetic energy of incident proton. For hydroxy, when the incident kinetic energy of proton is less than 25 eV, the kinetic energy gained by the proton is linearly related to the initial kinetic energy, but unrelated to incident direction, while when the initial kinetic energy of incident proton is larger than 25 eV, the increment in kinetic energy of hydroxyl is much larger in the case where the proton is incident along the axis of hydroxyl molecule than in the case where the proton is incident in the direction perpendicular to the axis of the hydroxyl molecule.

Keywords: time-dependent density functional theory, molecular dynamics, hydroxy, collision

PACS: 34.10.+x, 31.15.E-, 34.50.Gb, 34.50.Bw

DOI: 10.7498/aps.63.023401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61178032, 11174114), the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. JUSRP111A21), and the Education Science Program for the "11st Five-Year" Plan of Jiangsu Province Society of Higher Education, China (Grant No. JS053).

† Corresponding author. E-mail: zpwang03247@163.com