水蒸气等离子体诱导凝结分子动力学研究

李森^{1,2*} 徐瑶¹ 张正字¹ 陶正德¹ 马婷婷^{1,2} 何鑫³ (1. 常州大学石油与天然气工程学院 能源学院 常州 213000; 2. 东北石油大学石油工程学院 大庆 163318; 3. 江苏威诺检测技术有限公司 宿迁 223600)

Molecular Dynamics Study on Condensation Induced by Water Vapor Plasma

LI Sen^{1,2*}, XU Yao¹, ZHANG Zhengyu¹, TAO Zhengde¹, MA Tingting^{1,2}, HE Xin³

School of Petroleum and Natural Gas Engineering, School of Energy, Changzhou University, Changzhou 213000, China;
 School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
 Vnuo Certification & Testing Co., Ltd., Suqian 223600, China)

Abstract The formation mechanism and enhanced condensation mechanism of water vapor nonequilibrium plasma are discussed by the molecular dynamics method. In the nonequilibrium plasma discharge part, the water vapor discharge model is established. Based on this process, the main types of charged particles in the plasma are O^- , OH^- and H_2O^+ . The density functional theory is used to calculate the charge distribution of OH^- and $H2O^+$. The SPC/E force field was used to simulate the condensation process. The nucleation process induced by these charged particles in the condensation process is calculated, respectively. Compared with the macroscopic theory, the microscopic mechanism of plasma-induced vapor condensation is obtained.

Keywords Plasma, Vapor condensation, Nucleation, Molecular dynamics

摘要本文采用分子动力学方法初步讨论了水蒸气非平衡态等离子体形成机理和增强凝结机理。非平衡态等离子体放 电部分建立水蒸气放电模型,基于该过程获得等离子体中的主要荷电粒子类型为 O⁻, OH⁻和 H₂O⁺。采用密度泛函理论 OH⁻ 和 H₂O⁺的电荷分布进行理论计算。采用 SPC/E 力场对凝结过程进行分子动力学模拟。分别计算在凝结过程中,这些荷电粒 子诱导成核的增长过程。将该微观过程与宏观理论相对照,初步获得等离子体诱导蒸汽凝结的微观机理。

关键词 等离子体 蒸汽凝结 成核 分子动力学中图分类号: O539 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202211009

在相变、凝结换热、降水等研究领域,电荷诱导 气体分子成核受到越来越多关注^[1]。1897年 Wilson就已经发现带电粒子上水蒸气凝结现象^[2]。 从宏观方面对此过程的经典理论是将电场能作为 吉布斯自由能的补充项,即经典Kelvin-Thomson方 程(CKT)^[3-5]。2002年 Lapsin^[6]等人将极性分子介 电泳力对 CKT 方程进行修正。2005年 Yu^[7]详细推 导了团簇增大过程中逐个分子增加带来的自由能 变化,获得 MKT 方程。不过目前该方程仍有争议。 2018年 Tauber 等^[8]研究离子引起正丁醇蒸汽凝结 过程,发现 MKT 理论明显低估了凝结所需的起始 过饱和度。2019年 Duft 等^[9]采用 1~3 nm 的 Fe₂O₃ 诱导结冰实验,发现凝结起始过饱和度与颗粒半径 的关系不符合 Yu 和 Lapshin 模型,仍然与 CKT 模 型预测结果接近。总体而言,以经典成核模型为框 架的理论方法,都以宏观角度为基础。然而直径为 nm 或Å量级的团簇与宏观液滴截然不同,宏观参数 如表面张力等在微观上不存在,甚至微小团簇中很 难区分表面和液滴内部。因此经典成核理论在处 理极微小团簇时往往与实验难以相符。

另一类做法是从分子动力学出发,从分子层面 模拟研究电荷增强凝结过程。Znamenskiy V等^[10]

收稿日期:2022-11-10

基金项目:黑龙江省博士后资助面上项目(LBH-Z20118),国家自然科学基金项目(51706023)

^{*}联系人: Tel: 13861263196; E-mail: senli@cczu.edu.cn

模拟了荷电水分子纳米液滴的蒸发过程,结果显示 离子会被十个左右的中性水分子包裹从液滴中蒸 发出来。倪中华等^[11]研究了介电泳驱动纳米胶体 分离的分子动力学模型。王跃社等^[12]模拟了几种 荷电原子诱导水蒸气核化过程,指出当离子存在时 成核过程的诱导阶段缩短,核化速率增大。Shi 等^[13]将量子力学计算与分子动力学计算进行对照, 分析 OH⁻(H₂O)_n (n = 1~8, 10, 15, 23)团簇结构和电 荷分布等。Zhang 等^[14]采用从头算分子动力学计算 了在超临界水中 Na⁺-F⁻离子对周围分子的缔合作用。 这一类计算中,需要首先确定离子的力场参数,才 能得到合理的模拟结果。在成熟的力场参数中通 常没有这些特定离子的力场参数。

在电荷增强凝结的研究中,产生电荷的主要方 法是非平衡态等离子体放电。典型的非平衡态放 电包括常压下的电晕放电、介质阻挡放电等。在这 些等离子体中,通常电子温度可以高达上万 K,但是 中性分子和离子的温度仅有几百 K。两者形成巨大 温度差,处于典型的非平衡状态。在实验方面 Reznikov等^[15]采用丝状电极产生电晕放电诱导过 热蒸汽凝结。2015年顾璠等^[16]提出利用非平衡态 等离子体诱导凝结,将部分汽化潜热转化为气体动 能的设想。但是由于观测尺度极小,电荷增强水分 子凝结过程通常难以直接进行实验观测,目前微观 实验数据仍非常匮乏,同时带电液滴的行为和等离 子体形成的机制也存在争议。

但是目前尚无从分子动力学角度研究水蒸气 等离子体诱导凝结的研究。本文基于水蒸气非平 衡态等离子体过程,采用 Dmol³ 从头算方法计算荷 电粒子的电荷分布;采用分子动力学方法,对非平 衡态等离子体促进成核过程进行数值模拟研究。

水蒸气等离子体与电荷强化成核分子动 力学模型

1.1 水蒸气等离子体放电机理

目前在水蒸气中进行电荷诱导凝结的实验都 采用非平衡态等离子体^[5],例如电晕放电。等离子 体中存在大量的电子碰撞反应和化学反应,使理论 模拟过程过于复杂。表1中汇总了产生荷电粒子的 主要反应。

其中反应 1 为 e 和 H_2O 碰撞电离过程,产生 H_2O^{+} ;反应 2 中 H_2O^{+} 为 H_2O 的激发态,该反应的激 表1 H₂O 等离子体中的产生荷电粒子的主要反应机理

Tab. 1 Main reaction mechanism of producing charged particles in H₂O plasma

No.	Reaction	Туре
1	$e+H_2O=>2e+H_2O^+$	电离
2	$e+H_2O=>2e+H_2O^*$	激发
3	$e + H_2O^* = >2e + H_2O^+$	激发态电离
4	$e+H_2O=>H+OH^-$	分解吸附
5	$e+H_2O=>H_2+O^-$	分解吸附

发能量为 8.445 eV;反应 3 为激发态电离过程;反应 4 和 5 都是分解吸附过程,形成 OH 和 O⁻。

文献 [5] 对 Reznikov 等典型的水蒸气放电器进 行一维数值模拟研究。该反应器为 90 mm 长的线-筒式等离子体放电器,其中电晕线电极直径为75 um,外壁筒电极半径 8 mm。模拟结果指出水蒸气 等离子体中最主要的荷电粒子为 O⁻, OH⁻和 H₂O⁺。 根据计算结果,当施加在线电极上的电压范围 为+4000 V 至+8000 V 时,等离子体体中具有最高数 密度的离子为H₂O⁺,最大值从7.5×10¹⁵m⁻³增加至 8.5×10¹⁶ m⁻³,另外两种负离子数密度较小。当施加 在线电极上的电压在-4000 V 至-8000 V 时,等离子 体体中具有最高数密度的离子是 OH, 最大数密度 从 2.8×10¹⁶ m⁻³ 增加至 1.33×10¹⁷ m⁻³, O⁻的数密度略 小于,也可以达到10¹⁶ m⁻³,此时正离子数密度均较 小。此外其他过程还会产生 H₂⁺、H⁺、H、O₂⁺、O⁺等 多种荷电粒子,但是根据计算它们的数密度远小于 O⁻, OH⁻和 H₂O⁺三种离子。

后文将对这三种离子引起的凝结情况进行分 子动力学模拟。其他离子在水蒸气等离子体中占 比较少,因此不作为本文模拟研究的重点。

1.2 电荷诱导成核 CKT 模型方法

CKT 模型中假设每一个凝结液滴中仅有一个 电荷,液滴是球形,则水蒸气荷电凝结系统中气相 和液相的吉布斯自由能为^[8]:

$$\Delta G = -\frac{4\pi k T_g}{3\nu^l} \ln S \left(r^3 - R_i^3 \right) + 4\sigma_W \left(r^2 - R_i^2 \right) + \frac{q^2}{8\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R_i} \right) \left(\frac{1}{\varepsilon_g} - \frac{1}{\varepsilon_l} \right)$$
(1)

式中,S为过饱和度;v'为水分子体积; T_g 为气体温度; σ_w 为水的表面张力系数;r为凝结液滴半径; R_i 为荷电粒子半径; ε_i 和 ε_g 分别为液态气态介电常数。 (1)式对应极大值 ΔG^* 处的解为临界半径 r^* 。当液滴半径 $r>r^*$ 时 ΔG 将趋于下降,液滴半径r趋于增 大,即发生凝结现象。该理论可以基本描述较大液 滴的变化规律。但是团簇形成初期仅有几个分子 组成,通常不可能是球形。所以 CKT 模型无法描述 荷电粒子诱导成核和增长的早期过程。

1.3 电荷诱导成核分子动力学模拟方法

本计算采用含长程库仑力的 Lennard-Jones 12-6 势函数来描述原子间的相互作用势。

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$$
(2)

式中,下标 $i \pi j$ 分别代表不同的粒子, q 为粒子所 带电荷, r 为粒子间距离, $\sigma \pi \varepsilon$ 为粒子间的 LJ 势能 参数, ε_0 为真空介电常数。不同粒子间 LJ 势能参数 采用 Lorentz-Berthelot 混合法计算:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}, \, \varepsilon_{ij} = \left(\varepsilon_i \varepsilon_j\right)^{1/2} \tag{3}$$

本计算中水分子采用 SPC/E 模型。中性水分 子中 O 原子带电荷-0.8472 e, H 原子带电荷 0.4236 e。O⁻、OH⁻和 H₂O⁺三种离子的电荷分布在下一节 中进行计算。

本文采用 LAMMPS 软件进行分子动力学模拟。 根据上一节计算,水蒸气等离子体放电中荷电粒子 占比实际上非常小(~10⁻⁸)。因此当模拟体系较小 时体系中离子数量也是非常少的。本文对含有 1000 个水分子系统进行模拟,在这样体系中最多含 有 1 个离子。即本文关注围绕在离子周围非常小的 空间中系统的变化过程。在模拟的初始阶段,使用 NPT 系综,使水蒸气分子在 373.15 K 和 1 atm 下,通 过 200 ps 松弛达到平衡。采用速度标定法进行降 温将系统的温度标定为 362 K,采用 Nose-Hoover 热 浴使温度保持稳定。此时水蒸气过饱和度为 S=1.5。 本文采用 Stillinger 方法定义团簇,采用 Merikanto 等提出的 O-O 中等间距 r_{neten}=3.8 Å为团簇判据。

1.4 离子中电荷分布

在分子动力学计算中考虑电荷的长程力作用, 需要给每一个原子上赋一个电荷数。本文采用 Materials Studio 中 Dmol³模块局域密度近似(LDA) 泛函 PWC 方法,采用精度较高的广义梯度近似方 法 (GGA), PW91 泛函,采用 DND 基组对 OH 和 H₂O⁺两种离子的电荷分布进行计算。离子中的电 荷分布采用 Mulliken 分布。这种方法在计算中性 H₂O 电荷分布为 O 电荷-0.810 e, H 原子带电荷 0.405 e, 与 SPC 力场最为接近。考虑到水蒸气放电 产生的离子仍以 H、O 元素组成,因此各原子的势能参数同样采用 SPC/E 参数。OH⁻和 H₂O⁻两种离子的电荷分布如图 1 所示。



图1 网种离丁的电何分布。(a)OH 电何分布,(b) H₂O 电何 分布

Fig. 1 Charge distribution of two ions. (a) Charge distribution of OH⁻, (b)Charge distribution of H_2O^+

2 计算结果与讨论

2.1 荷电粒子诱导成核

图 2 给出了含 O⁻体系主要参数随时间的变化 规律。因为本文算例体系较小,不同离子对体系影 响较小,三种算例主要体系参数变化规律非常接近。 从图 2 中可见,在 200 ps 前温度压力基本平稳,总 能基本达到稳定。200 ps 后,压力保持不变,过饱和



图2 含 O⁻体系参数随时间变化。(a) 温度和总能随时间变化,(b) 压力和密度随时间变化

Fig. 2 Parameters of O⁻ containing system change with time.
(a) Temperature and total energy change with time,
(b) Pressure and density change with time

度达到 1.5,体系总能开始下降,至 1000 ps 处达到 最低值,系统再一次达到稳定。对比 200 ps 和 1200 ps 两处分子位置,可以得到离子对成核的影响 规律。

图 3 显示了 200 ps 和 1200 ps 时含 O⁻体系分子 位置的变化情况。在图 3(a)中,分子基本上为均匀 分布,仅有极少数双分子偶尔靠近形成团簇,没有 更大尺寸的团簇形成。在图 3(b)中,形成了 1 个以 O⁻为核心由 13 个水分子组成的大团簇,另外形成 了 1 个 5 分子团簇,4 个 4 分子团簇和 7 个 3 分子 团簇。以离子为核心诱导成核效果显著。

图4给出不同体系下各种尺寸分子团簇变化



图3 含 O⁻体系不同时刻分子位置。(a) 200 ps 时,(b) 1200 ps 时

Fig. 3 Molecular position of O[−] containing system at different times. (a) At 200 ps, (b) at 1200 ps

的统计规律。考虑到小分子团簇随机生成和离解, 图中小于2分子团簇不予统计。从图4(a)-(c)中可 见,由O⁻,OH和H₂O⁺等等离子体荷电粒子引起的 团簇在降温后显著增大,从6~7分子的小团簇开始, 逐步增加到10~15分子的较大团簇。而均相凝结团 簇始终较小,而且增长较慢,如图4(c)中1200ps曲 线所示均相团簇仅含有8个水分子。这是因为本算 例中,体系过饱和度非常小仅为*S*=1.5,在该过饱和 度下均相凝结过程很难发生。通常在均相凝结中, 要达到显著凝结*S*应该在5~20之间,即参数应该达 到Wilson点凝结过程才能快速发生。通过对比,显



图4 荷电粒子诱导团簇变化规律。(a) 含 O⁻体系,(b) 含 OH⁻体系,(c) 含 H₂O⁺体系

(a)

Fig. 4 Changes of clusters induced by charged particles. (a) System containing O^- , (b) system containing OH^- , (c) system containing H_2O^+

然等离子体过程可以明显实现诱导凝结。对比图 4 中三组图片,可见当凝结核心为单原子离子 O⁻时, 由于离子结构简单,形成的团簇也更接近球形。 OH⁻和 H₂O⁺由于在微观上并非球形,其诱导形成的 团簇形状更加复杂。其中 H₂O⁺形成的团簇中很常 见长臂状结构,显然不再是球形结构。因此经典 CKT 模型不适合对微观团簇进行描述。

2.2 荷电粒子诱导团簇的结构

图 5 为不同荷电粒子⁻⁻诱导形成团簇核心处的 分子结构图。从图 5(a)和 (b)中可见,以 O⁻或 OH⁻ 为核心时,周边水分子均将 1 个 H 原子指向 OH⁻的 O 原子。在图 5(c)中水分子带正电荷,周边水分子 均将各自 O 原子指向 H₂O⁺。电荷诱导凝结过程中, 荷电粒子电场影响极大。核心处分子受到离子电 场影响发生偏转,并聚集到离子周围,形成了最初 的凝结核心。



- 图5 荷电粒子诱导核心分子团簇结构。(a) 含 O⁻体系,
 (b) 含 OH⁻体系, (c) 含 H₂O⁺体系
- Fig. 5 Core molecular cluster structure induced by charged particles. (a) System containing O^- , (b) system containing OH^- , (c) system containing H_2O^+

2.3 与 CKT 模型对比

图 6 为 1200 ps 时不同荷电粒子诱导形成团簇 的尺寸。图 6(a) 中以 O⁻为核心的 13 分子团簇,该 团簇最远端距离 O⁻核心约为 8.5 Å,核心处团簇近 似为球形,该球形半径约为 4.5 Å。图 6(b) 为以 OH⁻ 为核心的 14 分子团簇,核心处团簇近似为球形,该 球形半径约为 4.5 Å,该团簇最远端距离 OH⁻核心约 为14.5Å,该团簇整体形态远远偏离球形。图 6(c) 为以 H₂O⁺为核心的14分子团簇,该团簇最远端距 离 OH⁻核心约为9Å, H₂O⁺在该团簇的外侧,团簇并 非以 H₂O⁺为核心。从图中可见,微观分子团簇几乎 都不是球形。该几种团簇也无法区分团簇表面和 内部,与 CKT 模型并不一致。



- 图6 电荷诱导团簇半径。 (a) 含 O⁻体系, (b) 含 OH体系,
 (c) 含 H₂O⁺体系
- Fig. 6 Radius of charge induced clusters. (a) System containing O^- , (b) system containing OH, (c) system containing H₂O⁺

图 7 为三类荷电粒子诱导形成团簇的变化规律。从 200 ps 开始荷电离子诱导形成了小型团簇。从 200 ps~800 ps 间,这些团簇快速增大。从 800 ps~1200 ps 该团簇增长明显放慢。对三组数据进行拟合,拟合曲线指出这几组团簇的最大分子数应为14~16 个水分子。



图7 电荷诱导团簇分子数变化规律

图 8 中画出了不同理论分析中团簇临界半径 的变化规律。当水蒸气中无等离子体影响时,对 Gibbs 自由能求极值可以得到团簇临界半径, 显然 当过饱和度S的值较低时,尽管已经达到相变温度, 也需要非常大的临界半径才能发生凝结过程。当 水蒸气中存在等离子体时,对式(1)求极值会获得 两个根,其中较大根为临界半径 r^{*}, 而较小的根 r_{min} 为团簇达到自由能极小值时的半径。CKT 模型指 出电荷诱导的团簇较小时会快速增大,使团簇自由 能到达极小值。仅有团簇尺寸大于 r*的才可能最终 增大出现凝结过程。如图 8 所示,当过饱和度 S 的 数值较小时, r*和 rmn 差距明显, 即使电荷诱导形成 了少量团簇,也仅有其中尺寸较大的才可能形成明 显的凝结过程。当 S>2.38 之后, 团簇 Gibbs 自由能 只有单调的下降趋势,不存在极值。此时所有离子 诱导形成的团簇都将持续增长,进而全部形成液滴。 通过分子动力学计算出的团簇范围约为 4.5 Å~14.5 Å, 图 8 中也画出了该范围区间, 略大于 CKT 模型 预测 rmin 的情况。但是考虑到微观团簇通常不是紧 密排列,两者结果比较接近。



Fig. 8 Critical radius of clusters at $100 \,^{\circ}$ C

3 总结

电荷增强水分子凝结的现象可以应用于多种 领域。目前荷电粒子的形成和增强凝结的机理目 前尚存在争议。本文采用分子动力学方法初步讨 论了水蒸气非平衡态等离子体形成机理和增强凝 结机理。根据水蒸气放电机理获得水蒸气非平衡 态等离子体中的主要荷电粒子种类。采用 Dmol³ 从 头算方法计算荷电粒子的电荷分布。凝结过程采 用分子动力学方法进行数值模拟,其中水分子采用 SPC/E 模型,荷电粒子主要包括 O⁻、OH⁻和 H₂O⁺。 分别计算在凝结过程中,这些荷电粒子诱导成核的 增长过程。在该过程中,由于电荷存在,极性的水 分子会发生偏转和聚集,形成了最初的凝结核心。 该凝结核心会首先达到14~16个分子团簇的自由能 极小值。将该微观过程与宏观理论相对照,本文分 子动力学模拟过程和宏观CKT模型基本保持一致。 本文的分子动力学研究描述了诱导凝结的微观过 程,补充了CKT模型中对微观描述的不足。

参考文献

- [1] Reznikov M, Salazar M, Page M, et al. Further progress in the electrostatic nucleation of water vapor[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2018, 54(1): 591–598
- Wilson C T R. On the Comparative efficiency as condensation nuclei of positively and negatively charged ions[J].
 Philosophical Transactions of the Royal Society B Biological Sciences, 1900, 193: 289–308
- [3] Reznikov M. Electrically enhanced condensation I: effects of corona discharge[J]. Industry Applications IEEE Transactions on, 2015, 51(2): 1137–1145
- [4] Cui K. The influence of charge-effect on the heterogeneous condensation in wet steam flow[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (崔可. 电荷作用对湿蒸汽 流中非均质凝结影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大 学, 2016(in chinese))
- Li S, Wang X, Liu Y, et al. Numerical analysis of the influence of nonequilibrium plasma on the nucleation rate of supersaturated steam[J]. AIP Advances, 2020, 10(2): 25322
- [6] Lapshin V B, Yablokov M Y, Palei A A. Vapor pressure over a charged drop[J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2002, 76(10): 1727–1729
- [7] Yu F. Modified Kelvin–thomson equation considering iondipole interaction: comparison with observed ion-clustering enthalpies and entropies[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(8): 84503
- [8] Tauber C, Chen X, Wagner P E, et al. Heterogeneous nucleation onto monoatomic ions: support for the kelvinthomson theory[J]. ChemPhysChem, 2018, 19(22): 3144–3149
- [9] Duft D, Nachbar M, Leisner T. Unravelling the microphysics of polar mesospheric cloud formation[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19(5): 2871–2879
- [10] Znamenskiy V, Ioan M A, Vertes A. Solvated ion evaporation from charged water nanodroplets[J]. Journal of

Physical Chemistry A, 2003, 107(38): 7406–7412

- [11] Ni Z H, Zhang X J, Yi H. Molecular dynamics simulation of nanocolloid separation driven by dielectric electrophoresis[J]. Scientia Sinica(Technologica), 2009, 39(6): 1152–1158 (倪中华,张鑫杰,易红. 介电泳驱动 纳米胶体分离的分子动力学模拟[J]. 中国科学E:技术 科学, 2009, 39(6): 1152–1158(in chinese))
- [12] Zhang C, Wang Y S, Li C P. Molecular dynamics simulation of water vapor nucleation induced by ions[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2016(02): 228-233 (张超, 王跃社, 李晨沛. 离子诱导水蒸气核化过程的分子动力学模拟[J]. 中国科学院大学学报, 2016(02): 228-233(in chinese))
- [13] Shi H, Gong L, Liu C, et al. ABEEM/MM OH models for OH(H₂O)_n clusters and aqueous OH: structures, charge

distributions, and binding energies[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2020, 124(28): 5963–5978

- [14] Zhang W, Yan T. Molecular dynamics simulation on Na⁺-F⁻ ion-pair association from ambient to supercritical water[J]. Fluid Phase Equilibria, 2020; 112615
- Salazarm M, Minakata K, Reznikov M. Electrically enhanced condensation II: effects of the electrospray[J].
 IEEE Transactions on Industry Applications, 2015, 51(2): 1146–1152
- [16] Li S. Study on a new type of non-equilibrium plasma thermoelectric conversion system and the key issues[D]. Nanjing: Southeast University, 2015 (李森. 一种新型非 平衡态等离子体热电转换系统及关键问题研究[D]. 南 京: 东南大学, 2015(in chinese))