

大气等离子体中负氧离子产生和演化过程数值模拟

欧阳建明[†] 邵福球 邹德滨

(国防科技大学理学院物理系,长沙 410073)

(2010年12月7日收到;2011年1月19日收到修改稿)

文章利用数值模拟程序对不同条件下大气等离子体中负氧离子的形成及演化过程进行数值模拟. 结果发现: 负氧离子数密度衰减过程中出现拐点, 进入一个较为平稳的状态; 平稳期负氧离子数密度与初始电子数密度近似成线性关系; 水分含量对负氧离子的演化过程具有重要影响, 水分含量越高, 负氧离子或其团簇数密度平稳期后的衰减越缓慢.

关键词: 等离子体, 数值模拟, 负氧离子

PACS: 02. 60. Cb, 52. 25. Àb

1. 引言

负氧离子被誉为“空气中的维生素”, 它如同阳光、空气一样是人类健康生活不可缺少的一种物质, 国际评价室内空气的质量第一指标便是空气负离子的含量. 负离子能刺激神经, 提高氧气转化能力, 加速新陈代谢, 强化细胞机能, 对身体大有益处. 负离子浓度高时, 人们会感到空气清新、呼吸舒畅、轻松愉快、心旷神怡. 20世纪90年代开始, 随着负离子对人体作用的研究和负离子发生器技术的发展, 负离子在医学、家用电器、日用品、纺织品、文体用品等领域都具有广泛的应用^[1].

负离子产生方式一般可分自然产生和人工产生两种: 自然界空气中负离子的主要来源是由于宇宙射线、阳光紫外线、雷电激发、风暴、瀑布、海浪冲击磨擦等作用产生自由电子, 附着在某些气体分子或原子上成为空气负离子. 另外, 雨水的分解, 森林、植物的光合作用所制造的新鲜空气等也含有负离子^[1]. 人造负离子则主要采用高压静电场、高频电场、紫外线、放射线和水的撞击等方法使空气电离, 产生大气等离子体, 而后演化产生负离子. 大气等离子体中成分复杂, 负离子会产生复杂的演化过程, 且其存在的时间较短, 一般较难直接测量. 数值模拟是研究负氧离子产生和演化过程的一条较好途径. 本文以较为完善的大气等离子体物理化学过程模拟程序^[2]为基础, 充分考

虑了负离子形成过程相关的组分和反应式, 对程序进行改进. 利用改进程序数值模拟大气等离子体中负离子的产生和演化过程.

2. 物理模型和数值模拟方法

模型假设空间通过放电等手段产生一定量的大气等离子体, 各组分间通过化学反应产生和消耗, 最终达到一定的平衡状态. 我们所关心的是各组分之间的相互转化过程, 对相关过程进行分析可以得到臭氧的形成过程.

模型考虑了41种组分(如表1所示), 其中包含有中性粒子(包括激发态氧分子和原子), 带正电粒子(正离子、水合正离子), 带负电粒子(电子、负离子、水合负离子). 以及与这41种组分相关的249个反应式, 包括二体反应, 如 $e + O_2 \rightarrow 2O + e$, 三体反应, 如 $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$. 各反应式由资料查得^[2-5].

表1 反应组分

中性粒子	正离子	负离子
$O, O_2, O_3, N, N_2, NO,$	$O^+, O_2^+, N_2^+, N_4^+, e, O^-, O_2^-, O_3^-,$	
$NO_2, CO_2, H_2O, H, H_2,$	$NO^+, O_4^+, H_2O^+, O_4^-, CO_3^-, CO_4^-,$	
$OH, He, O(^1D),$	$H_3O^+, O_2^+ \cdot H_2O, O_2^- \cdot H_2O, CO_3^- \cdot$	
$O(^1S), O_2(a^1\Delta_g),$	$H_3O^+ \cdot OH, H_2O, CO_4^- \cdot H_2O$	
$O_2(b^1\Sigma g^+), NO_3,$	$H_3O^+ \cdot H_2O,$	
N_2O_5, HO_2		

[†] E-mail: oyjm@nudt.edu.cn

模拟的方程组如下^[3]:

$$\frac{dy_i}{dt} = f_i(t, y_1, y_2, \dots, y_i) \quad (i = 1, 2, \dots, 41), \quad (1)$$

$$f_i = y_i \sum_{j=1}^{41} n_{ij} k_{ij} y_j + y_i \sum_{m=1}^{41} \sum_{j=1}^{41} n_{ijm} k_{ijm} y_j y_m, \quad (2)$$

其中 y_i 为第 i 组分的数密度, f_i 是与第 i 种组分反应相关的函数. k_{ij} 和 k_{ijm} 分别是 i, j 组分之间的二体反应的反应速率和 i, j, m 组分之间的三体反应的反应速率; n_{ij} 和 n_{ijm} 为系数, 当反应生成 i 组分是取 1, 消耗 i 组分时取 -1.

模拟的方程组包含有 41 个方程, 是一个高度刚性的方程组. 数值模拟程序采用拟稳态近似法 (QSSA)^[6], 中心思想是将不同的刚性度的方程分类, 采用不同的公式进行近似计算, 该方法在大气物理的模拟中广泛采用^[7]. 为了加快计算时间, 程序的时间步长可以自动调整. 同时为了保证计算精度, 程序还采用精度控制方法

$$\frac{n_{j+1} - n_j}{n_j} < \varepsilon, \quad (3)$$

利用数值 ε 的大小控制计算精度, ε 越小精度越高.

3. 模拟条件

模型假设等离子体由气体放电产生, 带电粒子主要为电子 e 和正粒子 O_2^+, N_2^+ , 为保持电中性条件, 正负电荷相同.

各方应式的反应系数由资料查得^[2-5], 其中有些反应系数与大气温度、电子温度有关, 大气温度设为 300 K, 电子温度假设为 2 eV, 约合 23200 K.

初始的时间步长为 t_0 为 10^{-15} s, 程序采用可变步长方法, 在计算过程中, 随着离子数密度的减小, 步长自动增大, 结合精度控制方法, 在保证精度的前提下提高了计算效率.

4. 结果分析

4.1. 大气等离子体中负氧离子的产生和演化

等离子体中初始带电粒子假设为电子、 O_2^+ 和 N_2^+ . 图 1 给出了在初始电子数密度 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 条件下, 几种主要的负离子及负离子团簇随时间演化图, 其中横坐标为反应时间, 纵坐标为数密度, 均取对数坐标. 从图中可以看出, 电子在大气等离子体中的存在时间很短, 只有 10 ns 左右, 电子吸附于 O_2

上形成负氧离子 O_2^- . O_2^- 在约 0.1 μs 达到最高数密度, 约为电子初始数密度的 1/3. 而后数密度开始减小, 演化为 O_4^- 离子, 同时与 CO_2 反应, 演化为 CO_4^- . O_4^- 在 0.3 μs 达到最大数密度. CO_4^- 与水结合形成团簇 $\text{CO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$. CO_4^- 和 $\text{CO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 10 ms 内能维持较高浓度. 最后负电荷主要以 CO_3^- 的形式存在. 负氧离子 O_2^- 和 O_4^- 数密度在 2 μs 时存在拐点, 此后其数密度基本保持平稳, 这种平稳状态一直持续到约 1 ms. 各种负氧离子发生器都是脉冲形式工作的, 脉冲的间隔时间应选在负氧离子数密度保持平稳的时间内.

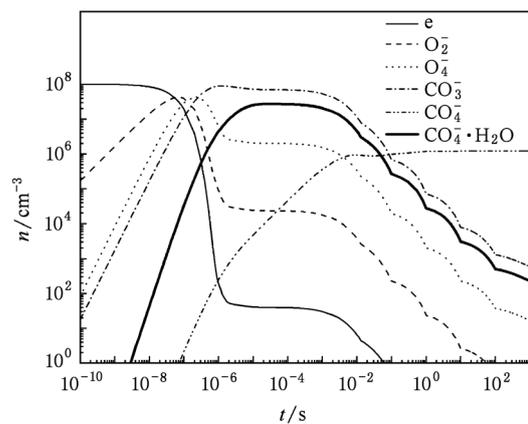


图 1 $n_{e0} = 1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 情况下, 大气等离子体中负离子随时间演化图

图 2 给出了不同初始电子数密度 (n_{e0}) 条件下, 几种主要的负氧离子数密度的对比. 结果发现: 初始电子数密度的改变对负氧离子数密度达到最大值的时间和出现拐点的时间并没有产生太大影响; 不同电子初始数密度情况下, 负氧离子的最大数密度都约为初始电子数密度的 1/3; 负氧离子数密度相对稳定时, 其数密度与初始电子数密度近似成线性关系.

4.2. 水分子含量对负离子的影响

大气环境中在一些湿度较高的地方, 如雨天、瀑布边、森林中等, 水分子含量较高, 负氧离子 O_2^- 易与水分子结合, 形成负氧离子团簇 $O_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$, 这种团簇对负氧离子的寿命具有较大的影响. 图 3 和图 4 分别给出了初始电子数密度 $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ 时, 不同水分子数密度条件下, 负氧离子和负氧离子团簇数密度随时间的演化图. 从图 3 中可以看出, 空气中水分子数密度为 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 条件

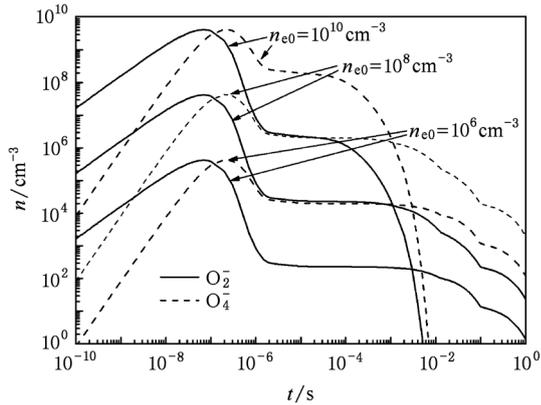


图2 不同初始电子数密度情况下,负氧离子 O_2^- 和 O_4^- 随时间演化图

下,负氧离子数密度在约 $2 \mu s$ 达到平稳,达到平稳之前的演化过程基本相同. 平稳期的数密度与水分子数密度相关,其数密度在 $n_{H_2O} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 条件下比 $n_{H_2O} = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 条件下略小,但此后负氧离子数密度衰减明显减缓. 水分子数密度加大到 $n_{H_2O} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 时,负氧离子数密度的最大值减小,平稳期的数密度只有 $n_{H_2O} = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 条件下的 1%; O_4^- 数密度较低,没有出现其在负电荷中占优的情况. 产生上述差异的原因在于水分子数密

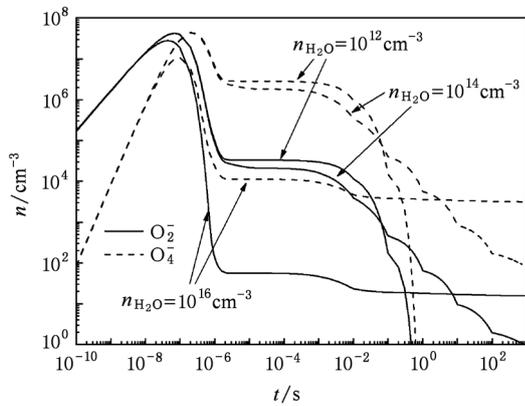


图3 不同初始水分子数密度情况下,负氧离子 O_2^- 和 O_4^- 随时间演化图

度较大时,负氧离子在较短的时间内就会与水分子结合,生成 $O_2^- \cdot H_2O$ 团簇. 从图 4 中可以看出,随着空气中水分子数密度增加,负氧离子团簇 $O_2^- \cdot H_2O$ 的最大数密度增大,在 $n_{H_2O} = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 条件下, $O_2^- \cdot H_2O$ 在 $0.2 \mu s$ 时占优, $1 \mu s$ 后进入平稳状态,其数密度约为初始电子数密度的 1%,维持平稳的时间很长,超过 1000 s.

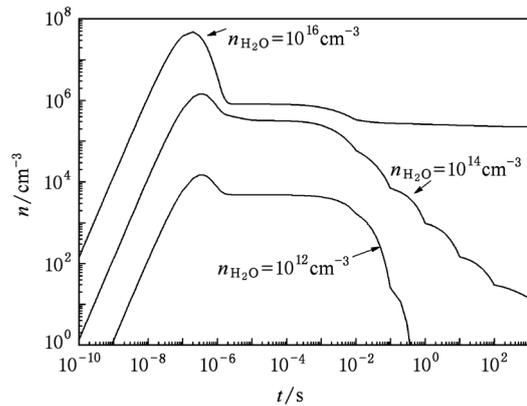


图4 不同初始水分子数密度情况下,负氧离子团簇 $O_2^- \cdot H_2O$ 随时间演化图

5. 结 论

本文以大气等离子体物理化学数值模拟程序模拟了大气等离子体中负氧离子产生和演化过程以及水分含量对负氧离子的影响,得到了以下结论:

1. 负氧离子数密度达到最大值后开始衰减,但在 $2 \mu s$ 时出现一个拐点,进入一个较为平稳的能保持较长时间的状态;
2. 不同电子初始数密度情况下,负氧离子的最大数密度都约为初始电子数密度的 $1/3$, 平稳期数密度与初始电子数密度近似成线性关系;
3. 水分含量对负氧离子的演化过程具有重要影响,水分含量越高,负氧离子或其团簇数密度平稳期后的衰减越缓慢.

[1] Huang C S, Huang X, Wu Z X 2005 *The 5th Conference of Functional Textile & nanotechnology*, Tianjin (in Chinese) [黄春松、黄翔、吴志湘 2005 第五届功能性纺织品及纳米技术研讨会,天津]

[2] Ouyang J M, Guo W, Wang L, Shao F Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 2174

[3] Vidmar R J 1990 *IEEE Trans. on Plas. Sci.* **18** 4733

[4] Brasseur G, Solomon S 1984 *Aeronomy of the Middle Atmosphere*

(Boston: D. Reidel Publishing Company)

971

[5] Heicklen J 1976 *Atmospheric Chemistry* (New York: Academic Press)

[7] Wang T J, Li Z K 1996 *Quarterly J. Appl. Meteorology* **7** 466

(in Chinese)[王体健、李宗恺 1996 应用气象学报 **7** 466]

[6] Hesstvedt E, Hov O, Isaksen 1978 *Internal. J. Chem. Kinet* **10**

Numerical simulation of negative oxygen ion generation and temporal evolution in atmospheric plasma

Ouyang Jian-Ming[†] Shao Fu-Qiu Zou De-Bin

(National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

(Received 7 December 2010; revised manuscript received 19 January 2011)

Abstract

The generation process and temporal evolution of negative oxygen ions in a atmospheric plasma are numerically simulated in this paper. The results show that there exists a knee point in the attenuation process of negative oxygen ions, followed by a long time stationary phase. The density of negative oxygen ions in the stationary phase has a linear relation with the initial electron number density. Moisture content has a large effect on the temporal evolution of negative oxygen ions.

Keywords: plasmas, numerical simulation, negative oxygen ions

PACS: 02. 60. Cb, 52. 25. Àb

[†] E-mail: oyjm@nudt.edu.cn