

专题: 低温等离子体非平衡输运与主动调控

# 等离子体处理水溶液仿真: 从参数获取、模型构建到智能算法

罗三土<sup>1)</sup> 张明岩<sup>1)</sup> 张基珅<sup>1)</sup> 王子丰<sup>1)</sup> 孙博文<sup>2)</sup>  
刘定新<sup>1)†</sup> 荣命哲<sup>1)</sup>

1) (西安交通大学, 等离子体生物医学研究中心, 西安 710049)

2) (西安现代控制技术研究所, 西安 710021)

(2025年9月7日收到; 2025年10月12日收到修改稿)

大气压低温等离子体在生物医学、环境保护、纳米制造等领域具有广泛应用, 而这些应用中的核心过程通常是等离子体与水溶液的相互作用. 等离子体与水溶液的相互作用非常复杂, 既包含种类繁多的气液两相反应, 也包含相互耦合的粒子传质过程, 使得现有的实验技术难以系统地阐释内在机制, 仿真研究至关重要. 10余年来, 国内外对等离子体与水溶液相互作用的仿真研究取得了重要进展, 基本解决了传质与反应参数缺乏的问题, 从无到有建立了多种类型的仿真模型, 并积极探索基于人工智能的新型仿真方法, 显著提升了对该领域的认知水平. 本文将从参数获取、模型构建到智能算法3个方面综述近年来的仿真研究进展, 以期为国内同行和研究生提供参考.

**关键词:** 等离子体处理水溶液, 基础参数, 仿真模型, 智能算法**PACS:** 52.25.-b, 52.65.-y, 52.77.-j, 52.25.Dg**DOI:** 10.7498/aps.74.20251221**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251221

## 1 引言

大气压低温等离子体(以下简称等离子体)在生物医学、环境保护和纳米制造等领域展现出广阔的应用前景, 因此成为近年来的研究热点<sup>[1]</sup>. 普遍认为, 等离子体的作用效应主要源于产生的大量活性粒子与目标物之间的相互作用. 然而在实际应用场景中, 此过程常受到水溶液的影响, 活性粒子需要先穿过一层水膜并与水溶液反应, 才能最终作用于被处理物. 例如, 等离子体抗癌效应受到关注<sup>[2]</sup>, 而癌细胞处于组织液浸润状态, 活性粒子必须有效穿透一定厚度的组织液方能与细胞作用; 在研究等离子体活化水凝胶的杀菌消毒效果时<sup>[3]</sup>, 活性粒子

同样需经历在液相中的反应与迁移才能抵达目标生物群落或大分子团簇. 因此, 深入揭示等离子体与水溶液的相互作用机制, 特别是研究活性粒子的产生、运输、传质与转化的规律, 是推动等离子体技术由实验室走向应用的关键科学问题.

要系统揭示等离子体与水溶液的相互作用机制, 必须首先厘清等离子体-水溶液相互作用体系中发生的物理化学过程. 图1参考多篇综述文献, 对这些理化过程进行了总结<sup>[4-7]</sup>. 按照时空顺序, 活性粒子首先在等离子体放电区域通过高能电子碰撞生成, 其反应体系十分复杂. 以空气放电为例, 其中涉及的粒子种类多达百余种, 化学反应有上千个<sup>[8]</sup>. 随后, 活性粒子在电场、流场和热场等物理场的耦合作用下迁移、扩散, 并在气液界面处发生电

† 通信作者. E-mail: liudingxin@mail.xjtu.edu.cn

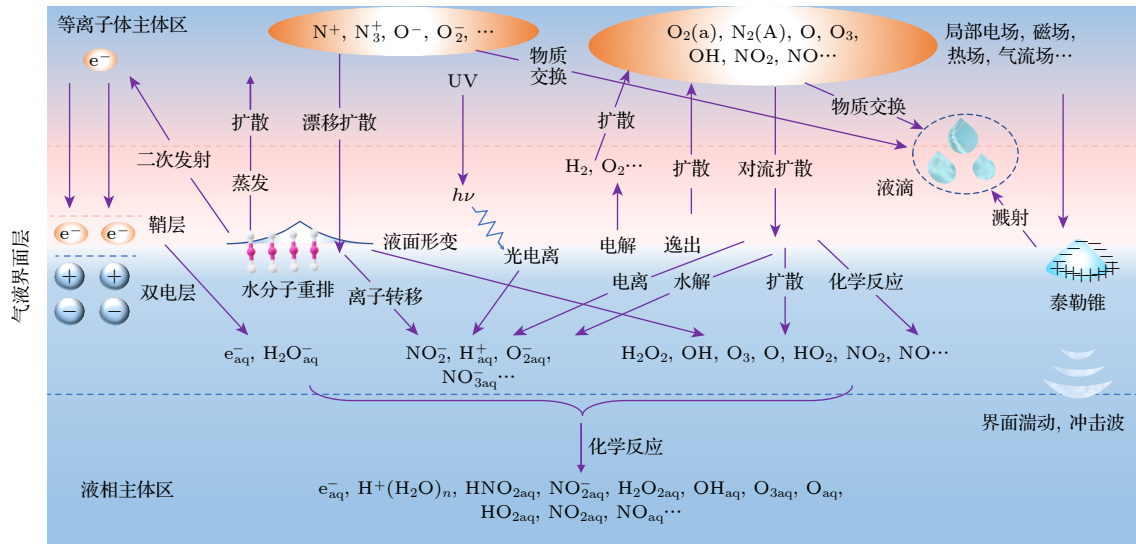


图 1 等离子体处理水溶液的物理化学过程示意图

Fig. 1. Schematic of physicochemical processes in plasma treatment of aqueous solution.

表 1 常见粒子种类的实验检测手段及其局限性 [12,15]

Table 1. Experimental detection methods for commonly-seen reactive species and their limitations [12,15].

粒子类别	示例粒子	常用检测手段	主要挑战/局限性
长寿命粒子	$H_2O_2$ , $O_3$ , $NO$ , $N_2O_5$	分光光度法; 光化学荧光探针法	非特异性, 受其他粒子干扰; 需要特定pH条件; 试剂难溶于水
短寿命粒子	$^1O_2$ , $O$ , $OH$	电子自旋共振谱法; 光化学荧光探针法	非特异性, 受其他粒子干扰; 需要特定pH条件; 捕捉剂昂贵且易被氧化
激发态分子/离子	$N_2(v)$ , $ONOO^-$	发射光谱法; 液相色谱法	灵敏度低; 粒子猝灭快, 难以原位检测; 温度敏感

荷沉积、粒子溶解等剧烈的界面反应 [4,9], 决定粒子能否进一步进入溶液. 例如,  $OH_{aq}$  (下标 aq 表示液相粒子, 下同) 在污染物降解中具有关键的高级氧化作用 [10], 但气相 OH 粒子在溶于水后极易被水分子或者其他溶质耗散, 渗透深度往往不足 100 nm [11]. 可以看到, 等离子体与水溶液的相互作用是多物理场耦合作用的过程, 同时亦包括复杂的气液相化学反应. 体系中活性粒子种类繁多、化学反应复杂、气液相传质过程相互影响. 实验诊断方法可以提供直接的检测结果, 然而常规粒子检测方法 (表 1) 如光化学荧光探针法、电子自旋共振谱法、液相色谱法等多为非原位检测 [12], 且这些方法普遍存在特异性不足、适用范围窄、定量困难等问题, 导致实验方法能够获取的信息仍十分有限, 尤其是针对气液界面狭小的空间尺度和等离子体中大量的短寿命活性粒子, 利用实验诊断方法探究还有很大困难.

仿真模型能够捕捉实验诊断难以获取的反应动力学信息和活性粒子时空演化规律, 因此受到研究者青睐. 对于等离子体-水溶液相互作用的建模

主要有两种思路. 一种在微观的原子与分子尺度模拟活性粒子的行为, 称为分子动力学模型. 分子动力学模型从单个粒子的运动轨迹出发揭示微观机制. Yusupov 等 [13] 最早将这一思路引入等离子体处理水溶液的仿真工作中, 并初步研究了等离子体产生的含氧活性粒子作用于水溶液层在分子尺度下的溶解与传质过程. 从原理而言, 分子动力学模型基于第一性原理描述粒子运动与化学反应, 在保留高精度的同时, 避免了对扩散系数、反应速率常数等先验参数的依赖. Neyts 等 [14] 指出, 分子动力学模型可在微观尺度下追踪活性粒子的溶解、界面重构、能量耗散及成键/断键等动态过程, 对于解析其瞬态行为与反应机制具有优势. 然而, 分子动力学模型仅能提供原子级机理, 难以给出宏观浓度, 且计算成本极高, 对于几十个原子的体系仿真纳秒尺度一般需要几天甚至数周时间 [14]. 同时模型也难以耦合多物理场, 无法模拟真实放电过程.

另一种仿真思路基于流体力学理论, 模型将等离子体以及水溶液都视为连续介质, 通过求解粒子组分、能量与动量守恒方程, 并耦合电场、热传导

等多物理场方程, 预测宏观尺度下活性粒子浓度分布以及其他物理量的时空演化. 基于该思路的模型可分为整体模型和流体模型, 整体模型忽略粒子浓度的空间梯度与物理场的各向异性, 实际是流体模型的特殊形式, 也可称为反应动力学模型<sup>[16]</sup>. 整体模型仅需联立求解粒子守恒与功率守恒方程, 可考虑大量化学反应. 关于等离子体处理水的流体模型最早于 2014 年被 Kushner 等<sup>[17]</sup> 和笔者课题组<sup>[18]</sup> 分别报道, 其能捕捉物理场与化学组分的局部梯度信息, 结果多为宏观物理量, 便于与实验检测的结果对照, 适用性优于分子动力学模型<sup>[19]</sup>. 流体模型的计算量随着模型维度和网格剖分密度的提升呈指数增长, 多数值方程的强耦合效应和刚度问题也常导致模型收敛困难.

计算复杂度和结果准确性方面, 整体模型的计算效率高于分子动力学模型和流体模型, 但因均一化假设, 整体模型倾向于高估放电效应, 对短寿命活性粒子浓度的预测可能高估 1—2 个数量级, 需要利用经验参数修正<sup>[20]</sup>. 流体模型能捕捉空间分布, 但计算量随空间维度和网格数激增 (一维模型计算数个周期一般需要数小时至数天). 同时由于无法考虑大量的化学反应, 整体模型对于粒子浓度尤其是对短寿命粒子的预测存在较大不确定性<sup>[21]</sup>. 此外, 整体模型和流体模型的构建都需要大量的气液两相化学反应的速率常数, 以及迁移率、扩散系数、亨利常数等输运参数, 然而这些基础参数在不同文献中差异显著<sup>[4]</sup>, 可达几个数量级波动, 特别是粒子在溶液中的反应速率常数常常缺乏报道, 这进一步制约了模型的准确性.

由此可见, 等离子体处理水溶液的仿真模型虽然已经涵盖了微观分子与原子尺度的模拟和宏观流体尺度的多物理场耦合建模, 但获取高质量的基础参数与如何构建合理的模型依然是两大核心挑战. 同时, 即便模型构建完成, 其结果的复杂性也使分析变得困难. 无论是分子动力学模拟中庞杂的粒子运动轨迹, 还是整体模型中动辄上千条的反应网络, 都使得提取关键物理化学机制具有挑战性. 鉴于此, 研究者引入了多种智能分析算法辅助仿真建模, 其中既有对于传统物理模型的优化策略<sup>[22]</sup>, 也出现了基于数据驱动的人工智能算法建模的新范式<sup>[23]</sup>, 这为等离子体处理水溶液建模提供了新思路.

Chang 等<sup>[24]</sup> 早在 2016 年便对等离子体作用

于水溶液的仿真模型进行了综述. 近十年来, 新模型和新算法不断涌现, 基础参数获取难题已得到初步缓解, 极大推动了对于该领域的认知, 但同时新的问题也随之而来, 有必要进行重新梳理. 本文主要结合笔者课题组的仿真研究实践, 围绕仿真过程中的参数获取-模型构建-模型优化 3 个核心环节, 对等离子体处理水溶液的仿真方法进行系统梳理. 本文第 2 节重点探讨气液相反应参数的理论预测方法与输运参数获取途径; 第 3 节评述分子动力学模型、整体模型与流体模型的基础理论与研究进展; 第 4 节探讨基于智能算法的模型优化策略, 包括反应体系的简化算法与人工智能方法辅助建模. 最后我们进行总结与展望, 以期对相关研究提供参考.

## 2 基础参数获取

等离子体处理水溶液的仿真模型通常依据实际物理装置的几何结构, 遵循分域建模、自洽求解、精细耦合的原则, 将等离子体区域、溶液区域和气液界面分别建模, 并耦合各区域, 重点揭示活性粒子的产生、输运与反应过程. 模型的准确性依赖于高质量的基础数据, 尤其是相关粒子的化学反应参数以及在各物理场作用下的输运参数, 这在流体模型中尤为重要. 然而, 尽管已有大量文献和数据库可供参考<sup>[25-28]</sup>, 现阶段仍有相当数量的基础参数缺失, 特别是涉及粒子在水溶液中的参数时尤为明显. 同时不同文献中对于同一参数选取也参差不齐, 缺乏一致性. 多篇综述指出, 缺乏可靠的基础参数已成为制约模型可靠性的一大瓶颈<sup>[17,29]</sup>.

### 2.1 化学反应速率常数

由于大气压低温等离子体中物理场梯度极大, 活性粒子在存续时间内可产生超过德拜长度的位移, 导致化学反应特征时间长于物理场弛豫时间, 体系处于非化学平衡态<sup>[30]</sup>. 因此, 模型无法参照处于化学平衡态的热平衡等离子体, 仅基于质量作用定律 (例如 Saha 电离方程) 或者 Gibbs 自由焓最小化准则等统计热力学定律便可确定电离状态和粒子组分<sup>[30]</sup>. 相反, 在非平衡状态下需对每种活性粒子单独列出守恒方程, 并详细考虑粒子参与的化学反应过程, 反应对应的描述参数是反应速率常数.

计算等离子体中反应速率常数方法主要分为两种. 一种基于碰撞截面数据计算, 典型的反应有电子碰撞反应, 其速率常数通常通过电子能量分布函数 (electron energy distribution function, EEDF) 与碰撞截面的积分获得<sup>[31]</sup>. 常见气体的碰撞截面可从一些现有数据库中获取<sup>[25]</sup>, 但仍缺乏特种气体或一些大分子气体的可靠碰撞截面数据. 第二种方法针对重粒子间的反应, 此时碰撞截面理论已不再适用, 需要采用其他模型方法. 例如, 振动激发态分子是等离子体中电子能量耦合与转化的主要通道, 其参与的能量转移过程, 如振动-平动弛豫反应和振动-振动弛豫反应, 常用 Schwartz-Slawsky-Herzfeld 模型或受迫谐振子理论推导速率常数<sup>[32,33]</sup>. 振动激发态分子因携带额外能量可以有效克服基态反应的能垒, 从而显著提高反应速率, 对于这些反应一般利用 Fridman-Macheret 公式修正反应速率常数<sup>[34]</sup>.

等离子体处理水溶液体系的化学过程复杂多样, 除气相的电子碰撞、重粒子及振动激发态分子反应外, 还包括液相中的水解、氧化还原和自由基复合等 (见图 2)<sup>[35,36]</sup>. 然而, 许多反应缺乏可靠的碰撞截面或速率常数, 尤其是液相反应受水分子影响显著, 其速率常数与气相差别很大, 但相关数据库仍严重不足<sup>[37]</sup>. 对于这些反应的速率常数, 一种方法是根据同类型反应估算. 例如近年来兴起的基于深度学习预测反应速率常数的方法<sup>[38]</sup>, 通过对同类型反应进行学习, 可在给定反应的物化参数后进行预测, 但这种方法获得的速率常数误差难以预估. 另一种方法是基于量子化学理论探究反应机理并计算相应的反应速率常数<sup>[39]</sup>.

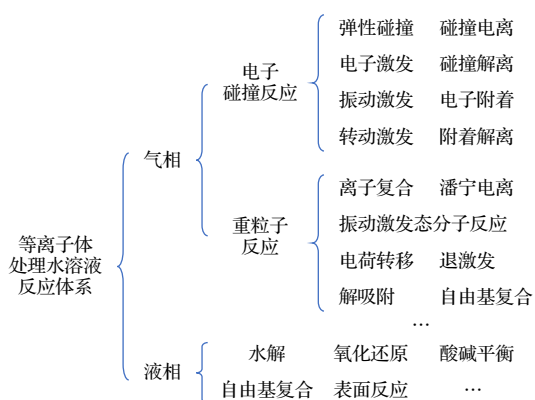


图 2 等离子体处理水溶液气液相化学反应类别

Fig. 2. Types of gaseous and aqueous chemical reactions involved in the plasma treatment of aqueous solution.

量子化学认为孤立体系的势能由原子核和电子的位置决定, 但多电子 Schrödinger 方程难以直接求解, 需要引入近似方法<sup>[40]</sup>. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 作为应用最广泛的量子化学计算方法<sup>[39]</sup>, 通过将波函数简化为电子密度函数, 在显著降低计算复杂度的同时保持了较高精度. 利用 DFT 可实现几何优化、振动频率分析和反应势能面搜索等计算, 从而找到反应的过渡态. 过渡态理论认为多数化学反应都需越过势能面上的一阶鞍点<sup>[41]</sup>, 该点与反应物的能量差即为反应所需克服的能垒, 其值决定反应速率常数, 可通过 Eyring 公式计算:

$$k(T) = \frac{\kappa \sigma k_b T}{h} e^{\frac{-1000\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (1)$$

式中,  $k$  为反应速率常数;  $\kappa$  为反应隧道效应系数;  $\sigma$  为反应简并度, 也称对称数;  $k_b$  (J/K),  $T$  (K),  $h$  (J·s) 分别代表玻尔兹曼常数、温度, 以及普朗克常数;  $\Delta G^\ddagger$  (kJ/mol) 为反应能垒;  $R$  (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) 为理想气体常数.

对于等离子体中许多未知速率常数的路径, 利用 DFT 结合过渡态理论的方法已成功进行了大量的实践. 以笔者课题组计算的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在空气放电等离子体中的反应为例, 如图 3(a) 所示, DFT 计算表明, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与等离子体中的 NO 自由基反应的能垒仅约 20 kJ/mol, 在室温下即可顺利发生; 而 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 O 的反应能垒则达到了 176.51 kJ/mol, 说明 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的加氧反应在等离子体中不易进行<sup>[42]</sup>. 这些反应现有数据库尚没有报道, 该结果拓展了对于现有空气放电反应体系的认知.

液相反应也可使用 DFT 探究, 此时水分子对于反应机理的影响 (即溶剂效应) 不可忽视. 水分子会影响反应势能面结构, 这导致对应的气相与液相反应可能有着不同的反应机制, 反应速率常数也存在差异. 特别地, 溶剂效应通过静电屏蔽、氢键作用以及极性相互作用等方式, 对于液相离子反应影响尤为明显<sup>[43]</sup>. 建模时可采用显式溶剂模型和隐式溶剂模型两种方式表征溶剂效应. 显式溶剂模型通过在体系中直接加入溶剂分子, 显式地考虑溶剂的排布、粒子间的氢键、静电等相互作用. 这种方法能够准确地描述微观的溶液环境, 但由于需处理大量原子和分子, 计算资源消耗巨大, 普通计算机难以承载. 与之相比, 隐式溶剂模型不直接建模溶剂分子, 而是将溶剂视为均匀、可极化的连续介质,

并通过介电常数等参数表征其宏观性质<sup>[44]</sup>. 此方法虽然无法描述溶剂与溶质之间的强定向相互作用、溶剂分子作为反应物参与的反应过程以及电荷转移现象, 但大幅降低了计算复杂度, 可为溶质分子的几何结构优化、能量计算等提供较为可靠的结果.

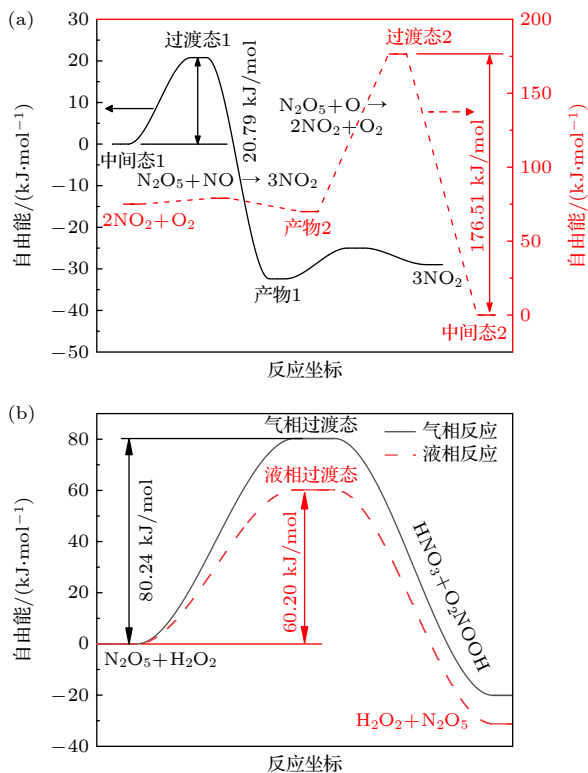


图3 基于DFT计算的空气等离子体处理水溶液体系中 $\text{N}_2\text{O}_5$ 相关反应 (a)  $\text{N}_2\text{O}_5$ 与NO自由基或O原子反应自由能变化图<sup>[42]</sup>; (b)  $\text{N}_2\text{O}_5$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 的气液相反应自由能变化图 Fig. 3. DFT-calculated  $\text{N}_2\text{O}_5$ -related reactions in the system of air plasma treatment for aqueous solution: (a) Free energy diagrams of reactions that  $\text{N}_2\text{O}_5$  reacts with NO radical or O atom<sup>[42]</sup>; (b) gaseous and aqueous reactions of  $\text{N}_2\text{O}_5$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

仍以 $\text{N}_2\text{O}_5$ 在空气等离子体处理水的反应体系计算为例, 图3(b)对比了利用DFT计算的 $\text{N}_2\text{O}_5$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分别在气相和液相的反应路径, 其中液相反应使用了溶剂化密度模型表征水的影响. 结果表明气相的 $\text{N}_2\text{O}_5$ 与 $\text{H}_2\text{O}_2$ 经过一个过渡态结构生成 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{O}_2\text{NOOH}$ (过氧硝酸), 该反应很可能是潮湿空气等离子体中气相 $\text{O}_2\text{NOOH}$ 的主要生成路径, 现有文献对于该通路尚未见报道. 然后考虑溶剂效应的影响(图3(b)中红色虚线),  $\text{N}_2\text{O}_{5\text{aq}}$ 与 $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ 经过更小的能垒到达与气相类似的过渡态, 但是该过渡态并不连接 $\text{HNO}_{3\text{aq}}$ 和 $\text{O}_2\text{NOOH}_{\text{aq}}$ , 而

是又回到 $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ 和 $\text{N}_2\text{O}_{5\text{aq}}$ . 这表明液相下找到的过渡态只是连接了 $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ 与 $\text{N}_2\text{O}_{5\text{aq}}$ 势能面上的两个局部极小值, 并不生成新的物质. 此外, 笔者课题组关于等离子体处理下 $\text{O}_{3\text{aq}}$ 与火箭燃料废液中偏二甲胍的反应路径计算也发现<sup>[45]</sup>, 考虑溶剂效应后一些在气相能进行的反应却无法在液相发生. 这些结果都说明了考虑溶剂效应对于液相反应计算的必要性.

与此同时也需要指出DFT的计算准确性高度依赖于计算方法、基组和溶剂模型的选择. 只有采用合理的计算级别, 才能获得与实验测量或高精度理论方法(如耦合簇理论)可比的结果<sup>[30]</sup>. 文献<sup>[42]</sup>的研究表明, 在合理设置下, DFT计算得到的反应速率常数与实验值的偏差可控制在一个数量级内, 对应能垒偏差小于10 kJ/mol, 而设置不当的DFT计算可能导致能垒误差超过30 kJ/mol, 显著影响结果的可靠性.

## 2.2 输运参数

输运参数是描述活性粒子在特定条件下传输性质的一组基本物理量. 等离子体-水溶液仿真模型中常用的输运参数包括气相与溶液中的粒子扩散系数和迁移率、气液界面的亨利系数、介质的黏滞系数、电导率与热导率等. 这些参数分别决定了活性粒子在气相和液相中的传递过程、跨界面的溶解效率, 以及流体和能量场的分布情况.

常规计算方法方面, 气相粒子输运可由 Boltzmann 方程严格描述, 但求其解析解困难, 实际计算中常依据 Chapman-Enskog 理论<sup>[46]</sup>, 在“漂移-扩散”近似下对输运系数进行稳态求解. 不同粒子中, 电子的扩散系数和迁移率依赖于 EEDF, 可借助著名的 Bolsig+求解器获得<sup>[31]</sup>. 对于重粒子, 其迁移率 $\mu$  ( $\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )与扩散系数 $D$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )满足爱因斯坦关系:

$$D = \mu k_b T / |q|, \quad (2)$$

式中,  $q$  (C) 为粒子电荷, 显然依据该式可利用粒子的扩散系数推得迁移率.

考虑等离子体是多组分气体, 扩散系数一般需要考察混合扩散效应. 而在低电离度条件下, 粒子的扩散可以近似简化为两相扩散问题, 此时表征粒子 $i$ 与粒子 $j$ 相互扩散的扩散系数 $D_{ij}$ 可采用基于 Lennard-Jones 参数的 Chapman-Enskog 方程来估算:

$$D_{ij} = \frac{3k_b T \sqrt{4\pi k_b T / 2\mu_{ij}}}{16p\pi\sigma_{ij}^2 \Omega_D(\Psi)}, \quad (3)$$

上式中,  $\mu_{ij}$  (kg) 为约化质量  $m_i m_j / (m_i + m_j)$ ;  $\sigma_{ij}$  (Å) 为粒子间的碰撞参数  $(\sigma_i + \sigma_j) / 2$ , 描述粒子间 LJ 参数 (Lennard–Jones parameters) 中的有效直径;  $\psi$  为无量纲温度  $T_g / \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}$ , 其中  $\epsilon$  (K) 为 LJ 参数的势能井深, 衡量粒子间的吸引力强度;  $p$  (Pa) 为气压;  $\Omega_D$  是  $\psi$  的函数, 具体计算公式可参考文献 [19]. 空气、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar 等常用工作气体的 LJ 参数已较为完备, 如表 2 所列. 此外, 对于黏滞系数和热导率等参数, 这两种参数的测定相对容易, 可以在文献 [47] 和数据库中获取.

表 2 常用等离子体工作气体的 LJ 参数 [48]

Table 2. LJ parameters of commonly-used plasma working gas [48].

工作气体	$\sigma/\text{Å}$	$\epsilon/\text{K}$	工作气体	$\sigma/\text{Å}$	$\epsilon/\text{K}$
N <sub>2</sub>	3.56	102	CO <sub>2</sub>	3.76	244
O <sub>2</sub>	3.44	125	He	2.57	10.2
Ar	3.43	122	Air	3.71	78.5

在多种运输参数中, 亨利系数的不确定性问题尤为突出, 其描述气相活性粒子在气液界面达到溶解平衡时的行为, 是跨界面运输建模的关键. 亨利

系数有不同的表达形式, 溶解度形式为

$$H = c_{\text{liquid}} / p_{\text{gas}}, \quad (4)$$

式中,  $H$  (mol·L<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>) 为亨利系数, 值为粒子液相饱和浓度  $c_{\text{liquid}}$  (mol/L) 与气相平衡分压  $P_{\text{gas}}$  (Pa) 的比值. 现有实验和数据库中的亨利系数主要是关于电中性长寿命粒子 (如 O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等), 而对带电粒子和短寿命自由基的亨利系数几乎无法直接测定. 理论估算方法虽有报道, 但其不确定性往往高达 1—2 个数量级, 这使得气液界面过程的精确建模面临很大挑战 [49].

针对这一问题, Lindsay 等 [50] 通过灵敏度分析考察了电子溶解亨利系数的不确定性对电子浓度分布的影响. 结果表明, 在 1—10<sup>6</sup> 的范围内改变亨利系数对于气液界面处的气相电子浓度有较大影响, 整体呈负相关关系, 而对液相电子浓度, 不同的亨利系数几乎没有影响. Liu 等 [51] 对于其他粒子的模拟结果也显示 (图 4), 亨利系数的不同取值仅在距等离子体与水溶液气液界面约 1 μm 的区域内导致液相粒子浓度有明显差异, 而不会改变主体区的浓度分布. 这意味着在缺乏可靠实验数据时, 在合理经验范围内设定亨利系数值, 不会对整体仿真结果造成显著误差.

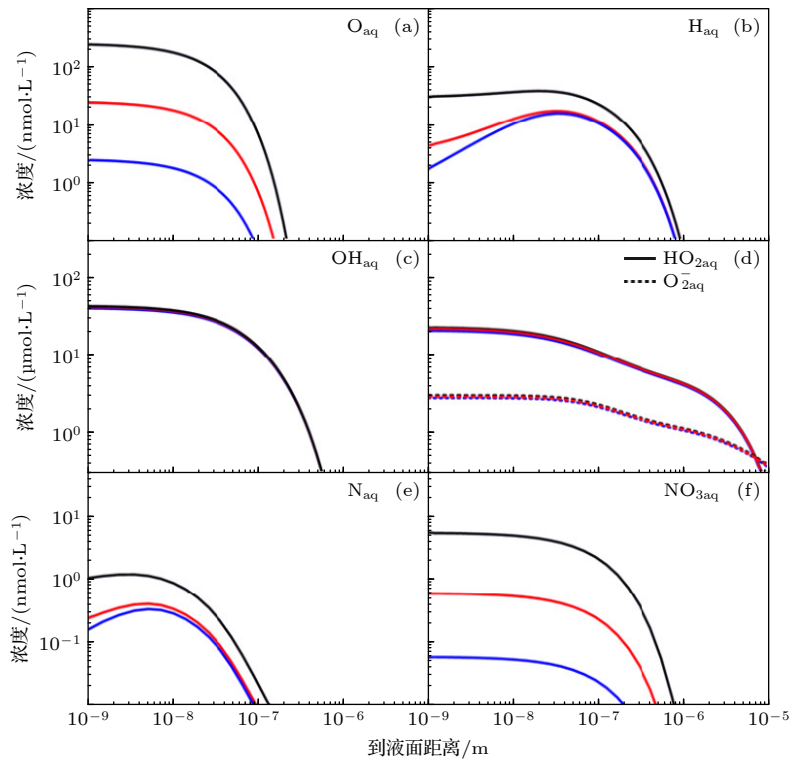


图 4 不同亨利系数对液相活性粒子浓度分布影响 [51]

Fig. 4. The effect of different Henry coefficients on the density distribution of aqueous reactive species [51].

值得一提的是,除了上述灵敏度分析外,现有研究也发展了多种量化参数不确定性对于模型结果影响的分析方法.例如,Turner<sup>[52]</sup>采用 Morris 筛选法从掺杂 O<sub>2</sub> 的 He 射流体系的 400 多个反应中识别出最关键的不确定性影响较大的 10 条路径,显著降低了分析难度.Zhuang 等<sup>[53]</sup>则通过 Sobol 指数解析了 Cole-Cole 模型中各参数的贡献度,分析了等离子体各参数对于细胞连接的影响.这些方法通过敏感性排序聚焦关键参数的思路,为等离子体处理水溶液体系的不确定性分析提供了有益借鉴.

### 2.3 气液界面参数

上述参数获取方法主要针对等离子体与水溶液的气液两相主体区域,忽视了气液界面参数的独特性.实际上,等离子体处理水溶液的气液界面层厚度仅有数十微米,其中大量气相活性粒子的溶解使得界面具有极高的密度梯度,并且外界物理场作用以及累积效应使界面的水分子取向、酸碱性都显著区别于主体区域(图 1),使得粒子吸附、解附、溶剂化,以及反应动力学参数都呈现特异性,应独立建模<sup>[4,37]</sup>.

对于气液界面的微观结构进行建模是关键.以反应速率常数计算为例,Mohajer 等<sup>[54]</sup>通过单液滴拉曼散射实验,证明了 CO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 可以在常温下自发形成尿素,并通过在 DFT 计算模型中显式构建界面处的氢键网络与浓度梯度得到了 CO<sub>2</sub> 与 NH<sub>3</sub> 在特定 pH 下的界面反应速率常数,揭示了在气液界面的非常规反应路径.这种方法可能为未来等离子体处理水溶液界面特异性反应参数的获取提供思路.

## 3 仿真模型构建

可靠的基础参数是确保模型准确性的前提,而如何构建等离子体处理水溶液模型同样关键.现阶段已报道的模型主要有 3 种.其中,分子动力学模型主要聚焦原子与分子层级的微观作用机理,整体模型适合研究等离子体-水溶液体系复杂的化学反应动力学,而流体模型则能够耦合多物理场并揭示空间分布特征.本节对这些模型依次介绍和讨论.

### 3.1 分子动力学模型

分子动力学模型可细分为三类,分别为经典分

子动力学模型、从头算分子动力学模型和混合量子力学/分子力学的分子动力学模型.经典分子动力学模型基于牛顿力学描述分子间的相互作用,主要通过力场计算原子与分子间的作用力,模拟的时空尺度相对较大,计算效率高<sup>[14]</sup>.从头算分子动力学模型则是近年来兴起的基于量子力学第一性原理的分子动力学方法,模型不通过力场来描述原子与分子间的作用力,而是通过求解基于电子结构的量子化学方程(例如使用 DFT 描述波函数)来获得<sup>[55]</sup>.从头算分子动力学模型的精度极高,同时计算量极大,仅适合在极小尺度下描述少量活性粒子与溶液的作用.混合量子力学/分子力学的分子动力学模型是前两种模型的混合,其使用从头算法描述反应中心,并使用经典力学描述反应周围的介质环境,计算尺度与计算量也介于经典模型和从头算模型之间.

等离子体的应用(例如等离子体医学)中常涉及活性粒子与水膜结构或者大分子之间的相互作用,这些对象结构复杂,一般使用经典分子动力学模拟.常用的经典分子动力学反应力场如 ReaxFF 引入“键序”的概念来描述体系中化学键的变化<sup>[56]</sup>.键序是原子间距离的函数,用于监测计算步骤中化学键的生成、断裂、加强或削弱,因此可以表征活性粒子作用前后体系键能的变化,并描述可能的反应机制.

Yusupov 等<sup>[13]</sup>基于 ReaxFF 力场函数研究了 O<sub>aq</sub>, OH<sub>aq</sub>, HO<sub>2aq</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2aq</sub> 等粒子与水分子膜之间的相互作用.结果表明 OH<sub>aq</sub>, HO<sub>2aq</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2aq</sub> 在液体层渗透距离较远,其有可能是等离子体作用于深层生物组织的主要成分.Guo 等<sup>[57]</sup>探讨了等离子体含氧活性粒子与模型肽分子之间的反应机制,该模型肽分子由 20 种生物体常见氨基酸组成.结果指出作用过程中含硫氨基酸被氧化为硫酸基团,芳香族氨基酸仅发生氢抽提反应,而五元环氨基酸则生成开环产物,该工作揭示了蛋白质结构在等离子体作用下可能的失活机制.此外,笔者课题组研究了 Aβ-淀粉样蛋白在活性粒子 O<sub>2aq</sub><sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2aq</sub> 作用下的失活过程.Aβ-淀粉样蛋白是一种在人体神经元中参与调节生理活动的重要蛋白,其错误折叠是导致帕金森病、疯牛病等疾病的主要因素.如图 5 所示,随着 O<sub>2aq</sub><sup>-</sup> 逐渐接近,其中的氧原子逐渐与蛋白质中质子化氨基(—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)反应,至多形成两个 OH 键并最终稳定.另一方面, H<sub>2</sub>O<sub>2aq</sub> 的反应过程有所不同,其倾向于与多肽片段中的—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

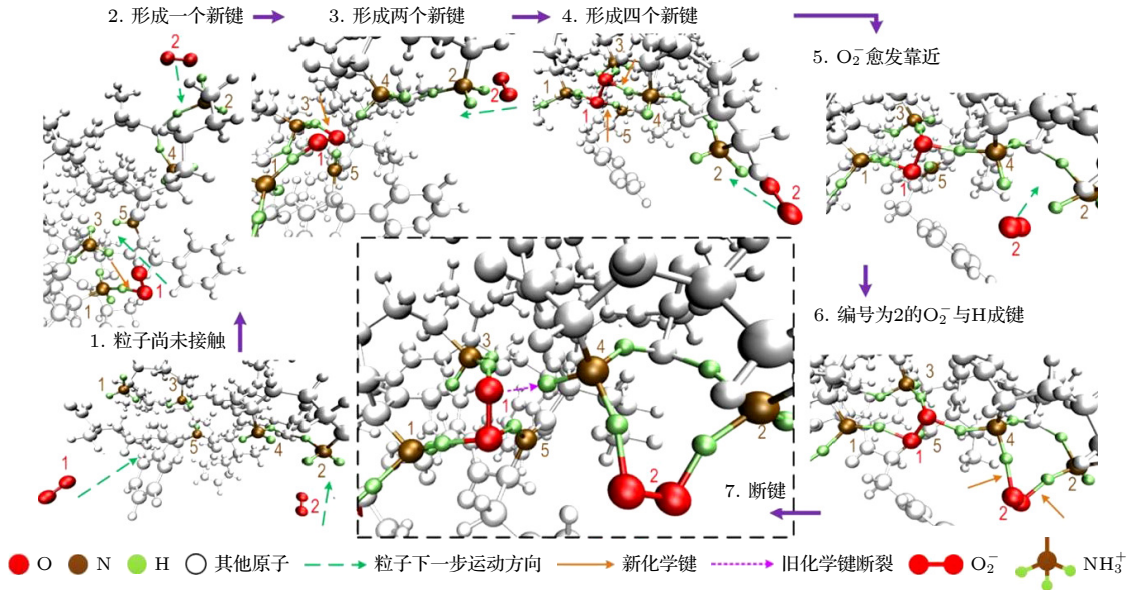

 图 5 等离子体产生的  $\text{O}_{2\text{aq}}^-$  与  $\text{A}\beta$ -淀粉样蛋白片段反应的动态演化过程

 Fig. 5. The dynamic evolution of the reaction between plasma-generated  $\text{O}_{2\text{aq}}^-$  and  $\text{A}\beta$ -amyloid peptide fragments.

结合成较弱的氢键, 随后迅速断裂失去氢原子, 经过中间产物  $\text{H}_3\text{O}_{2\text{aq}}$ , 最终被氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 夺氢形成稳定的蛋白质聚集产物。

由于计算成本高昂, 从头算分子动力学与混合量子力学/分子力学的分子动力学模型在等离子体处理水溶液的仿真中仍处于初步探索阶段. 内布拉斯加大学 Zhong 等<sup>[55]</sup> 利用从头算分子动力学模型研究了气溶胶水层对气相粒子穿越气-液界面的影响. 结果表明, 气溶胶水表面会根据粒子的亲水性和氢键能力, 限制其取向, 并在界面层促进特定反应的发生. 这一结果有助于深入理解不同亲水性活性粒子在界面传质行为上的差异. 对于混合量子力学/分子力学的分子动力学, Xu 等<sup>[58]</sup> 率先建立了描述等离子体 O 自由基与 NaCl 溶液的作用过程模型. 模型构建了含 10800 个原子的体系, 使用经典力场描述水溶液环境, 并在反应中心使用 BLYP/TZVP-GTH 的 DFT 计算级别描述核心反应. 结果表明激发态 O 与溶液相互作用时, 可生成  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{OH}_{\text{aq}}$ ,  $\text{HOCl}_{\text{aq}}$ ,  $\text{ClO}_{\text{aq}}^-$  及  $\text{HO}_2^-/\text{H}_3\text{O}^+$  等液相粒子. 对于基态 O, 虽然其比激发态更稳定, 但也能生成  $\text{OH}_{\text{aq}}$ , 并且生成  $\text{ClO}_{\text{aq}}^-$  的比例显著高于激发态.

综上, 分子动力学模型在原子与分子层级解释活性粒子与水溶液或大分子的相互作用过程, 从微观机制上提供了物理化学见解. 但其模拟的时间与空间尺度很小, 高精度或稍大规模的计算需要大量

计算资源, 限制了分子动力学模型的进一步应用.

### 3.2 整体模型

整体模型是流体模型在零维尺度的特殊情况, 其最显著的特征为“均一化”, 即在建模区域内认为各物理量均匀分布, 因此计算过程中不需要求解空间分布的控制方程, 极大提高了计算效率, 使模型可以考虑复杂的化学反应体系. 但由于均一化的假设, 整体模型无法模拟等离子体的空间结构以及粒子分布, 计算结果一般和实验相比有较大误差.

整体模型基于双温假设分别对电子温度  $T_e$  和气体温度  $T_g$  的能量守恒方程进行求解. 以 Kushner 组建立的潮湿空气放电处理去离子水为例<sup>[59]</sup>, 对于  $T_e$  能量守恒方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_e k_b T_e \right) = J \cdot E + n_e \sum_i \Delta \varepsilon_i k_i n_i + \sum_i \Delta \varepsilon_i k_i n_{1i} n_{2i} - \sum_i \frac{3}{2} n_e \nu_{mi} \left( \frac{2m_e}{M_i} \right) k_b (T_e - T_i), \quad (5)$$

式中,  $n_e$  ( $\text{m}^{-3}$ ) 为电子密度;  $T_e$  (eV) 为电子温度;  $J$  ( $\text{A}/\text{m}^2$ ) 代表电流密度矢量;  $E$  ( $\text{V}/\text{m}$ ) 为电场强度;  $\Delta \varepsilon_i$  (eV) 为电子在反应  $i$  中的能量变化;  $k_i$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) 表示反应  $i$  的速率常数;  $n_i$  ( $\text{m}^{-3}$ ) 为电子非弹性碰撞反应中反应物  $i$  的密度;  $n_{1i}$  和  $n_{2i}$  ( $\text{m}^{-3}$ ) 分别为在对电子能量有贡献的其他反应 (如潘宁电离) 中反应物的密度;  $\nu_m$  ( $\text{s}^{-1}$ ) 表示动量转移频率;  $m_e$  和

$m_i$  (kg) 分别为电子质量和重粒子  $i$  的质量;  $T_i$  (eV) 为重粒子  $i$  的温度. (5) 式等号右边第 1 项表示电子直接从外电场吸收的功率, 对于电正性气体放电而言, 由于电子密度和离子密度在数量上差异不大, 且电子迁移率远大于离子, 因此外部输入功率全部被电子吸收; 然而对于电负性气体放电, 离子密度可能高于电子密度 1—2 个数量级, 此时的电子能量守恒方程需要单独计算电子耦合的功率比例<sup>[60]</sup>.

大气压低温等离子体中, 由于  $T_e \gg T_g$ , 且气体温度变化很小 (几十摄氏度以内), 因此很多模型并不考虑气体温度变化. 但一些活性粒子例如  $O_3$  与  $N_2O_5$ , 对于温度的敏感性极高, 在特别关注这些粒子变化时需要考虑气体温度的能量方程, 其形式可参见文献<sup>[59]</sup>, 在此不再给出.

值得注意的是, 不同的整体模型因为模拟的体系和假设不同会采用形式各异能量守恒方程. Hamaguchi<sup>[61]</sup> 建立的等离子体射流处理水的模型中将等离子体视为气相恒定源, 探究长时间尺度下的液相粒子的浓度演化, 并未求解能量守恒方程; Kim 等<sup>[62]</sup> 建立的 GMoo 模型通过在每一个计算时间步长内迭代  $T_e$ , 不断自洽求解粒子守恒方程使得电子浓度最终接近设定的理想值 ( $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ), 从而避免了求解能量守恒方程, 提高了模型的收敛性; Sakiyama 等<sup>[63]</sup> 提出的潮湿空气表面放电模型中, 通过使用高斯脉冲形状的折合电场波形来驱动模型, 最终通过调节波形的幅值使得最终的放电功率达到设定值以实现功率平衡.

整体模型通过粒子守恒方程得到气液两相的活性粒子浓度. 不同相的粒子守恒方程形式相似, 以液相为例, 其形式一般为

$$\frac{\partial n_{i,l}}{\partial t} = \sum_j \left\{ (a_{ij}^R - a_{ij}^L) k_j \prod_l n_l^L \right\} - \sum_j \frac{Q_j}{V_l}, \quad (6)$$

式中,  $n_{i,l}$  ( $\text{m}^{-3}$ ) 表示液相粒子  $i$  的浓度;  $a_{ij}^R$ ,  $a_{ij}^L$  分别为粒子  $i$  在反应式  $j$  中右边和左边的化学计量数;  $k_j$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) 为反应  $j$  的反应速率常数;  $n_l^L$  ( $\text{m}^{-3}$ ) 为反应  $l$  中反应物粒子的密度;  $Q_j$  ( $\text{s}^{-1}$ ) 为粒子两相间物质交换通量, 主要包括等离子体到液相的传质通量  $\Gamma_{pl}$  ( $\text{s}^{-1}$ ), 溶液表面的蒸发, 液相活性粒子过饱和后对于气相的反溢出等;  $V_l$  ( $\text{m}^3$ ) 为溶液的体积.

不难看出, 描述相间传质是构建粒子守恒方

程的重点. 由于零维模型不考虑粒子的空间梯度, 因此无法直接求解界面处的通量连续性方程. 对于此问题, 不同模型采取了不同的通量估计方法. Alfianto 等<sup>[64]</sup> 认为气相中的活性粒子以气相的热运动速度进入水溶液. 这种计算方法本质上是渗透模型, 液相中的活性粒子最大浓度取决于气相粒子的溶解度, 随着液相浓度的不断累积, 其对应的相间传质通量也会逐渐减小<sup>[4]</sup>. Mohades 等<sup>[65]</sup> 同样基于渗透模型, 将传质通量分为两项, 第 1 项表示活性粒子向溶液的渗透, 由亨利定律描述, 第 2 项为液相粒子溶解过饱和后活性粒子向等离子体的反向渗透. 除了渗透模型外, 整体模型中还经常使用双膜模型、表面更新模型以及膜渗透模型等理论描述相间传质, 读者可参阅相关文献<sup>[66]</sup>.

近五年来, 对于不同的处理体系涌现了许多整体模型. Ning 等<sup>[67]</sup> 建立了空气放电活化去离子水的仿真模型. 模型表明等离子体处理水溶液是一个酸化过程, 去离子水被处理 100 s 后, 其 pH 值由初始的 7 逐渐下降到 4.85. Alfianto 等<sup>[64]</sup> 仿真了  $\text{Ar} + \text{O}_2$ ,  $\text{Ar} + \text{水蒸气}$  以及  $\text{Ar} + \text{空气}$  三种射流处理磷酸盐缓冲液的过程. 磷酸盐缓冲液成分与人体的体液类似, 是在体外模拟生物体液环境的理想缓冲剂, 模型揭示了等离子体活化液中  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  的主要猝灭机制. 此外, 零维模型也可用于模拟等离子体与蛋白质溶液的相互作用, Polito 等<sup>[68]</sup> 模拟了 He 射流活化半胱氨酸溶液. 模型中考虑了 17 种半胱氨酸的派生物以及 40 个相关的液相化学反应. 结果解释了含氧粒子可以与半胱氨酸形成加氧化合物, 而 NO 等含氮活性粒子可以使半胱氨酸硝化而失活. 通过调节外界反应器的参数, 如气流量或者气隙传质的距离, 可以调节半胱氨酸氧化产物的选择性和浓度.

综上, 整体模型在描述复杂反应体系上具有优势, 这有助于从宏观的粒子演化角度阐释等离子体处理水溶液的化学过程, 并针对特定的粒子浓度进行优化和改进. 但是, 整体模型因为自身“均一化”假设的局限有相当大的系统误差, 同时也难以研究多物理场的影响.

### 3.3 流体模型

流体模型基于漂移-扩散理论联立粒子守恒方程与能量守恒方程, 粒子守恒方程形为

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \nabla \cdot \Gamma_i + R_i, \quad (7)$$

式中,  $n_i$  ( $\text{m}^{-3}$ ) 为粒子  $i$  的浓度;  $\Gamma_i$  ( $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 为粒子  $i$  的通量;  $R_i$  ( $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 为粒子  $i$  的总化学反应速率. 具体而言,  $\Gamma_i$  包含多个分量, 例如由浓度梯度引起的扩散通量  $D_i \nabla n_i$  ( $D_i$  为粒子  $i$  的扩散系数), 由流速场引起的对流通量  $n_i \mathbf{v}$  ( $\mathbf{v}$  为速度场矢量), 以及电场作用下的漂移通量  $Z_i \mu_i n_i E$  ( $Z_i$  为粒子的电荷数,  $\mu_i$  和  $E$  分别表示粒子  $i$  迁移率和电场强度) 等. 流速场需要求解 N-S 方程 (Navier-Stokes equation) 和连续性方程, 外电场可联立泊松方程求解. 对于能量守恒方程, 流体模型相比于零维模型需要考虑能量由于空间输运而引起的变化, 具体形式为 [51]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{3}{2} n_e T_e \right) = & -e \Gamma_e \cdot \mathbf{E} - \sum_k 3 \frac{m_e}{m_i} R_{\text{el},k} k_B (T_e - T_i) \\ & - \sum_j \Delta E_j R_j - \nabla \cdot \left( \frac{5}{2} T_e \Gamma_e - \frac{5}{2} n_e D_e \nabla T_e \right), \quad (8) \end{aligned}$$

式中,  $e$  (C) 为元电荷;  $\Gamma_e$  ( $\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 为电子迁移-扩散通量;  $R_{\text{el},k}$  ( $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 为电子弹性碰撞反应  $k$  的动量转移频率;  $m_i$  (kg) 为粒子  $i$  的质量;  $T_i$  (K) 为粒子  $i$  的温度;  $\Delta E_j$  (eV) 为电子非弹性碰撞反应  $j$  的能量损失;  $R_j$  ( $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 为反应  $j$  的反应速率;  $D_i$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) 为粒子  $i$  的扩散系数. 对于相间传质, 由于流体模型考虑了空间梯度, 因此粒子的相间传质通量可通过气液界面处的通量连续性方程解得.

上述的物理场方程组联合求解, 才能构建出全耦合的流体模型. 不过, 以上只是针对一般情况给出了流体模型方程, 在实际应用时还可以对模型方程进行简化处理. 例如在射流仿真中 [69], 通常认为流场主要是由通入管路的气流产生, 忽略放电过程对流场的影响, 从而将流场和电场的计算解耦. 而在气流量较小的情况下, 可认为粒子的输运主要由扩散和迁移引起, 从而忽略对流项.

流体模型需要同时求解电场、密度场、温度场和流场等多物理场方程, 计算过程缓慢且收敛困难. 三维流体模型具有最好的空间分辨能力和准确性, 然而受限于计算能力, 现阶段主流模型仍是一维和二维, 三维模型还较少. Chen 等 [70] 利用一维模型模拟了等离子体与生物膜之间的相互作用, 模型分为等离子体区域、气液交界面区域以及生物膜区域. 气液交界面区域包括气相反应膜以及液相反

应膜, 两者内部分别发生复杂的化学反应, 气相膜区域主要发生离子水分子团簇 (如  $\text{O}_2 + (\text{H}_2\text{O})_n$ ) 的生成反应, 液相膜区域主要发生团簇的去水合化以及自由基的结合与猝灭反应. 计算结果揭示了不同活性粒子的渗透深度, 对于 O, OH 等高反应性的基团, 其在溶液中有效渗透深度最多不超过  $10 \mu\text{m}$ , 能够到达较深液相区域的粒子主要为  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  等长寿命活性粒子, 其浓度与渗透深度随作用时间有累积效应, 能达到数 mmol/L 和数 mm 量级. 此外, 笔者课题组 [18-72] 还仿真了空气沿面放电等离子体对于去离子水、生理盐水、PBS 等一系列生物介质溶液的活化作用. 该模型基于全耦合计算, 既考虑了等离子体相、气隙、水溶液等不同求解域的复杂反应体系, 也同时耦合了电场、密度梯度场的计算. 模型获得了活化液中活性粒子的空间分布, 如图 6 所示, 多数活性粒子浓度呈抛物线分布, 即越靠近气液交界面处的浓度越高, 这表明其主要依赖于相间传质而进入活化液. 特别地,  $\text{NO}_{\text{aq}}$  与  $\text{NO}_{2\text{aq}}$  的浓度峰值并不出现在气液界面, 这是由于这些粒子的浓度分布受到液相原位化学反应的影响, 通过对于反应路径的分析可以得到,  $\text{NO}_{\text{aq}}$  与  $\text{NO}_{2\text{aq}}$  的浓度分别与  $\text{ONO}_{\text{OH}_{\text{aq}}}$  与  $\text{O}_2\text{NO}_{\text{OH}_{\text{aq}}}$  分子的分解反应相关, 其在水溶液中的分解是  $\text{NO}_{\text{aq}}$  与  $\text{NO}_{2\text{aq}}$  的主要生成反应, 这凸显出了等离子体活化液的液相反应体系的空间依赖性. 模型的计算结果与实验测量具有一致性, 模拟得到的  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{NO}_{2\text{aq}}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  浓度与滴定实验值处于相同数量级, 并能准确再现溶液 pH 随放电时间降低的趋势 [71].

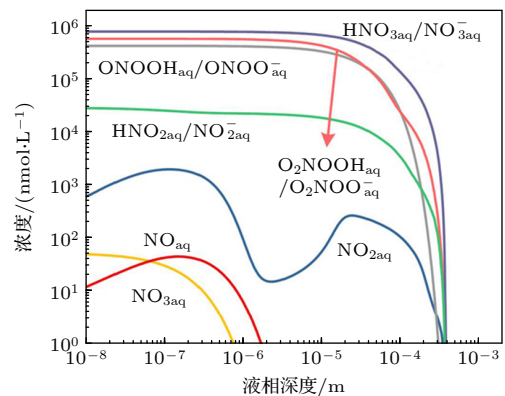


图 6 等离子体活化水中含氮活性粒子的浓度分布 [18]  
Fig. 6. The concentration distribution of nitrogen reactive species in plasma-activated water [18].

Tian 和 Kushner [73] 基于 nonPDPSIM 平台建立了二维流体模型. 为了将计算推广到液相区域,

模型将求解域网格分为气相和液相格点, 通过在相邻液相格点的周围设置气相格点来确定气液界面, 界面传质过程满足亨利定律且不考虑对流传质. 模型假设液面表面的水蒸气分压始终保持饱和蒸气压 (300 K 时为 27 Torr (1 Torr=133 Pa)) 来模拟溶液的蒸发, 并且模型中还通过定义格点的光子通量来计算辐射对于传质的影响. 结果表明溶液的蒸发作用对于粒子的空间分布影响极大, 模型中是否考虑蒸发效应会使气液交界面处的粒子 (如 OH) 浓度差 4 个数量级; 放电过程中产生的紫外辐射会引发溶液表面的光致电离, 诱发  $\text{OH}_{\text{aq}}$  和  $\text{H}_{\text{aq}}$  的产生. 基于该模型, 该组 Tian 等 [74] 进一步探究了不同等离子体参数对于活化水的影响, 模型主要关注气体流速对于不同活性粒子在溶液中累积浓度的作用, Kruszelnicki 等 [75] 研究了浸没在等离子体中的微米液滴的粒子传质过程, 模型结果可与实验诊断相互验证, 计算预测了液滴尺寸减小时溶液中  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$  浓度显著升高且 pH 逐渐降低的规律, 与实验趋势相符.

Verlackt 等 [76] 建立了等离子体射流活化水溶液的二维模型. 射流处理水溶液时气流直接作用于液体表面, 引发液面形变与湍动, 流速场的求解十分重要. 因此, 模型在气相和液相分别求解了不可压缩 N-S 方程获得流速场, 计算对流-扩散方程获得粒子的浓度分布, 并耦合热量传导方程得到温度变化, 两相间通过气液交界面的通量连续性方程耦合. 计算结果表明, 由于射流气体对于溶液表面挤压的剪切应力, 两相都会在交界面两侧形成横向的紊流并带动后续的流速场分布. 较大的气流流速会在溶液中引发与射流方向相反的涡旋, 该涡旋方向指向气液界面, 进一步限制了短寿命活性粒子在溶液中的渗透, 使得  $\text{OH}_{\text{aq}}$ ,  $\text{O}_{\text{aq}}$  等高活性粒子只能局限于溶液表面. 模型所得液相中  $\text{H}_2\text{O}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{NO}_{2\text{aq}}^-$ ,  $\text{NO}_{3\text{aq}}^-$  的浓度变化趋势与实验测定结果也保持一致, 揭示了  $\text{O}_{3\text{aq}}$  与  $\text{HO}_{2\text{aq}}$  等中间物种在界面区迅速积累并参与后续反应的机理, 能够较准确反映放电作用下液相化学的时空演化规律.

综上, 全耦合的流体模型是现阶段模型中较为全面与自洽的仿真方法. 流体模型模拟的尺度接近实际, 时间尺度也至少对应数个放电周期, 对于理解活性粒子的输运行为具有优势. 然而, 受到计算复杂度的限制, 流体模型无法考虑较为完整的反应体系.

## 4 智能算法

传统的物理场模型虽能揭示不同尺度下的放电、粒子传质和反应机制, 但存在两大挑战: 一是计算复杂度高, 需同时求解多物理场方程和庞大的反应网络, 导致计算缓慢、收敛困难; 二是反应路径解析难度大, 涉及大量气液相反应, 人工筛选方法往往依赖经验阈值, 难以准确识别关键粒子和主导反应路径. 针对这两类需求, 智能算法提供了新的解决思路. 一方面, 图论和节点挖掘方法能够识别关键粒子和反应路径, 从而实现反应网络的智能简化; 另一方面, 数据驱动与物理-数据驱动方法能够实现高效的模型降阶与预测, 显著降低计算量.

### 4.1 反应机制简化与多尺度建模方法

在反应体系简化方面, 传统方法主要依赖人工设定阈值, 根据粒子密度和反应权重筛选主要反应. 例如, Sun 等 [77] 曾在 He 掺杂空气放电体系中通过设定阈值 10%, 将反应数目从 866 个减少至 109 个. 简化后的体系相比完整的化学集, 计算量下降两个数量级, 但误差仍控制在 60% 以内. 尽管这种方式在一定程度上有效, 但筛选阈值的设定依赖研究者经验、无法动态适应放电条件, 且难以揭示粒子间的间接关联.

为此, Murakami 和 Sakai [78] 引入了图论方法, 基于图论, 反应网络可抽象为有向图或无向图, 节点代表粒子, 边的权重由反应速率或产率决定. 通过 PageRank, Personalized PageRank 等算法 [79], 可以自动评估节点关键度并筛选主要反应路径. Sun 等 [80] 利用该方法发现, 尽管 He 在放电体系中占比超过 99%, 但其相关粒子处于网络外围, 而 O 原子虽密度较低却是核心节点 (见图 7), 该结果说明单凭浓度无法判断粒子的重要性. 进一步地, 算法还可以针对某种活性粒子进行体系简化. 例如, 以 OH 为中心构建子网络, 原有反应网络仅需保留 28 个粒子和 44 条反应, 计算量压缩至原模型的 5% 以内, 而 OH 密度的预测误差低于 50%.

基于简化反应体系的智能算法, 为实现高效模拟, Heirman 等 [81] 进一步提出了零维模型与流体模型联合仿真的方法, 计算流程如图 8 所示. 第 1 步在不考虑任何化学反应的情况下计算等离子体流速场与溶液的相互作用, 以此获得稳态的流速

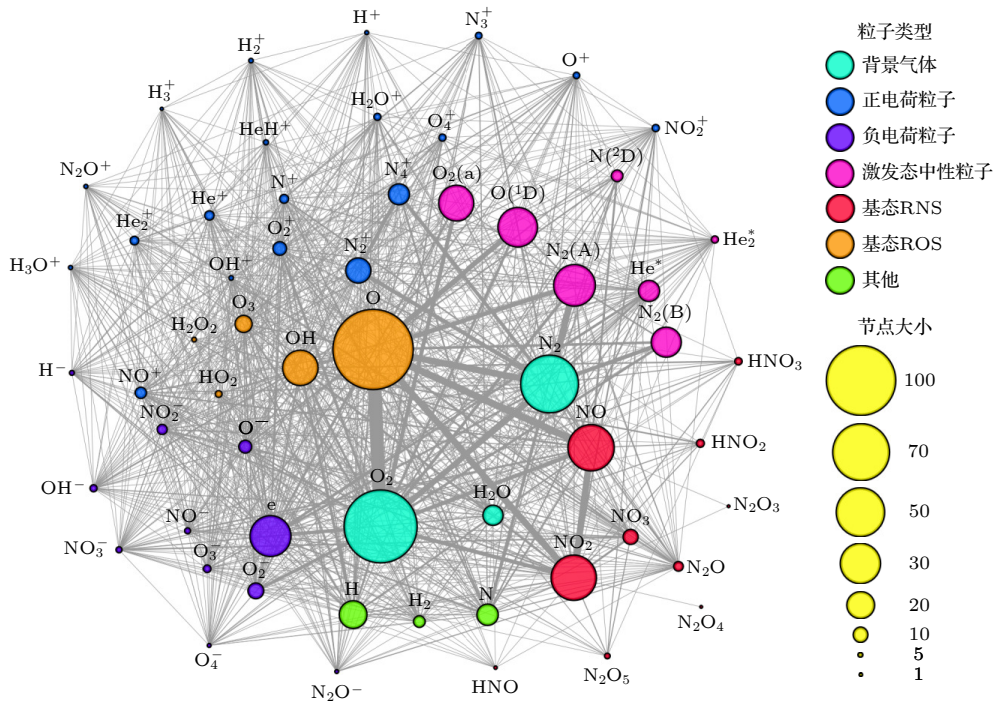


图 7 He 掺杂空气等离子体反应网络图<sup>[80]</sup>

Fig. 7. The reaction network diagram of He + Air plasma<sup>[80]</sup>.

场和温度场. 并将流速、温度、气体交换速率等关键参数代入第 2 步中考虑完整化学反应体系的零维模型求解; 进一步, 基于零维模型的结果对反应体系和关键粒子的速率进行简化和信息提取; 最后, 在不考虑化学反应的微分方程的情况下, 将第 2 步的反应信息和第 1 步得到的物理场耦合计算活性粒子的时空演化.

间. 该仿真方法相比全耦合模型, 计算效率提升了 95%<sup>[81]</sup>. 从结果对比来看, 混合模型也具有相当的准确性, 模型得到的长寿命粒子浓度与实验检测处于同一数量级. 基于类似的计算流程, Bissonnette-Dulude 等<sup>[82]</sup> 建立了等离子体活化微流体模型; Liu 等<sup>[21]</sup> 模拟了空气等离子体射流处理溶液去离子水, 结果指出活性粒子浓度与实验测量结果的误差小于 50%.

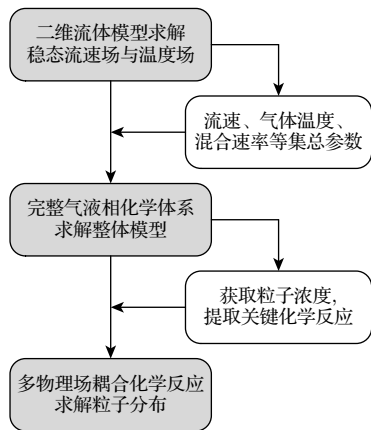


图 8 整体模型与多维流体模型联合计算流程图

Fig. 8. Flowchart of the joint calculation combining global model and multi-dimensional fluid model.

联合模型解耦了多物理场和复杂反应动力学的计算, 有效结合了整体模型和流体模型的特点, 虽然不如全耦合模型精准, 但极大地减少了计算时

## 4.2 人工智能驱动的建模方法

### 4.2.1 数据驱动建模

数据驱动方法的思想是在海量数据中挖掘数学关系, 通过回归、映射等方法构建出高效可靠的模型<sup>[83]</sup>. 具体而言, 一种方法是模型降阶, 如稀疏回归、本征正交分解和动态模态分解等<sup>[83]</sup>; 另一种方法则是基于函数映射. 稀疏回归方法在近年来备受关注, 该方法可以从大规模的数据采样点中回归出对应形式的拟合偏微分方程组, 保留方程组的主要项使计算结果充分逼近采样数据, 从而实现模型的降阶. 如果采样数据足够精确, 且样本量足够大, 那么便可以回归出足够可靠的降阶模型. 例如, Alves 和 Fiuza<sup>[84]</sup> 在研究中使用粒子模拟的结果作为数据样本进行稀疏回归拟合出偏微分方程组,

并在流体模型中得到了验证; Carvalho 等<sup>[85]</sup> 使用图神经网络替代昂贵的电场求解过程, 实现低温等离子体二维流体模型的加速计算并保持相当的精度. 考虑到模型的系统误差如各种参数的不确定性, 数值噪声在差分过程中可能会被放大从而干扰结果. 由于这些误差可以认为是随机噪声信号, 因此使用积分形式进行回归能够显著弱化系统误差的影响. 本征正交分解方法通过对高阶模型的仿真结果进行奇异值分解, 随后选择合适的基函数将高阶模型投影到低阶子空间, 从而减少模型的计算量. 动态模态分解方法将高维时空信号分解为主要特征和基本组成两部分, 再通过线性叠加就可恢复为完整的数据序列. 相比于本征正交分解法, 动态模态分解法侧重于时间模态的提取, 因此能够保留相位信息.

另一方面, 函数映射方法将等离子体数值模型视为一种映射关系, 其中映射的输入是建模的各种参数, 如模型几何结构、反应参数、外部功率输入等, 映射的输出是需要求解的活性粒子密度等变量. 通过深度学习和神经网络等方法学习这种映射关系便可以高效计算模型, Zhang 等<sup>[86]</sup> 利用人工神经网络对 He 掺杂 CO<sub>2</sub> 等离子体进行了建模. 模型选取较为简单的变量如放电时间、激励源的特征 (电压、脉冲前沿速率等) 作为映射输入, 以电流密度和活性粒子的空间分布作为映射输出. 结果表明, 即使不构造复杂的学习策略, 人工神经网络也能够很好地描述脉冲放电等离子体的时空演化和反应动力学特征. 不过函数映射方法也存在较为明显的缺陷, 其根据等离子体数值模型构建的映射关系可能极其复杂, 这不仅需要大量的数据用于学习, 并且学习的收敛性也不能保证. 除此之外, 这种映射关系一旦建立, 其输入输出的维度便已经固定, 如果需要改变输入和输出就需要重新构建映射关系并学习. 为了克服这种限制, 研究者又提出了基于泛函映射的方法, 如深度算子网络, 其最明显的特征在于能够表征任意维函数的映射关系, 通过函数子网络和数据子网络的输入, 学习时对映射输入和输出的维度都没有限制, 不仅对数据类型限制少, 且能够表征复杂的映射关系. 尽管深度算子网络目前在等离子体处理水溶液仿真中应用较少, 但在复杂动力学系统的应用中展现出了良好的性能与可靠性.

#### 4.2.2 物理-数据驱动建模

数据驱动方法需要大量的数据用于训练模型, 其本质是对数据的拟合, 但由于缺乏物理约束, 可能会得到大量不符合实际规律的结果, 物理-数据驱动方法则有望解决这些问题. 物理信息神经网络 (physics-informed neural networks, PINNs) 是一种通用的数值计算框架, 可以利用神经网络自动微分的特性快速高效地计算偏微分项. PINNs 的主要思想在于: 根据实际偏微分方程组的形式设计损失函数, 从而对输入和输出的关系进行一定约束, 实现将方程组所蕴含的物理信息融入神经网络中, 极大增加了机器学习模型的机制说服力. Kawaguchi 等<sup>[87]</sup> 最早借鉴 PINNs 的思想对求解等离子体中电子输运过程的 Boltzmann 方程展开研究, 成功预测了电子速度分布函数. 模型在两种不同组分气体 (Ar 和 SF<sub>6</sub>) 放电中的预测结果均与蒙特卡罗模拟结果高度一致, 表现出极好的准确性. Zhong 等<sup>[88]</sup> 使用 PINNs 对一维电弧放电开展深入研究, 使用全连接神经网络分别求解稳态和瞬态的 Elenbaas-Heller 方程, 通过系数子网络考虑等离子体的热力学、传输和辐射特性. 在随后的研究中, 引入系数子网络的 PINNs 和龙格-库塔 PINNs 框架<sup>[89]</sup>, 进一步提升了模型的性能, 这些计算框架在多个案例研究中均与蒙特卡罗模拟有良好一致性.

需要指出, 对于不同的模型训练, 训练数据既可来源于实验诊断, 也可通过传统物理场模型生成. 实验数据适用于反应机制复杂、当前计算模型难以准确描述的体系, 例如文献<sup>[90]</sup> 完全基于实验数据利用监督学习方法研究了等离子体辅助甲烷重整过程; 而对于物理机制相对清晰的体系, 利用计算模型生成数据则能提供成本低廉且可靠的训练样本<sup>[86,87]</sup>. 另一方面, 边界条件的处理在机器学习模型中也很重要, 具体的处理方式主要取决于所采用的建模范式. 对于数据驱动建模, 由于训练数据本身已满足实际边界条件, 因此无需在模型中显式处理<sup>[90]</sup>; 而对于物理-数据驱动模型, 边界条件需作为硬约束显式引入损失函数, 并在优化过程使其严格满足<sup>[89]</sup>.

综上, 基于机器学习算法驱动的等离子体仿真方法已经初步展现出其建模简单、计算高效、结果可靠等巨大优势, 有望引起未来仿真技术的重要变革.

## 5 总结与展望

本文围绕等离子体处理水溶液的仿真研究,按照模型从建立到优化的进程,分别从基础参数获取、仿真模型构建与智能算法应用3个层面,对笔者课题组和国内外同行近十年来的主要进展进行了综述.在基础参数获取方面,本文分析了电子碰撞反应、重粒子反应等主要反应类型的参数获取途径,重点探讨了气液相反应速率常数、输运参数的理论计算方法;在模型构建方面,系统介绍了分子动力学模型、整体模型与流体模型的基本原理、研究进展、适用场景与局限性;在智能算法分析方面,综述了基于图论的反应机制简化策略、多尺度模型联合方法以及数据驱动与物理信息神经网络等智能建模新范式,展示了其在提升计算效率与揭示作用机制方面的潜力.

尽管相关研究已取得显著进展,未来仍需要在上述仿真建模的3个环节进一步深入研究.对于参数获取,当前多数未知参数仍依赖理论计算,未来应发展原位诊断和反演方法,以更高精度获取速率常数和输运参数,并建立统一的参数数据库,提升模型的可靠性与通用性.对于模型构建,现有模型各有侧重,分子动力学模型着重于微观作用机制,而整体模型和流体模型侧重宏观反应动力学和粒子组分的计算,尚未实现真正意义上的多尺度耦合.未来可探索跨尺度建模框架,其核心难点在于解决分子尺度与连续介质尺度在界面处信息传递的尺度差异性,例如利用分子动力学模型揭示界面反应与传质微观机制,整体模型筛选主导反应路径,再与流体模型耦合以描述宏观时空演化,从而兼顾机制深度与模拟效率.智能算法方面,当前智能方法多用于反应网络简化或降阶建模,尚未充分融入仿真全流程.未来可探索更自动化、自适应的智能算法,例如研究小样本学习、迁移学习等先进范式,以克服等离子体过程高质量数据稀缺的问题;还可进一步发展物理信息神经网络,将其内嵌为流体模型中复杂化学源项的可靠替代,从而逐步形成“物理机制-数据驱动-智能决策”一体化的建模范式.同时,为了提高智能模型的机制解释性,发展基于具体物理化学机制描述符的模型也可能是一种思路.

## 参考文献

- [1] Lu X P, Bruggeman P J, Reuter S, Naidis G, Bogaerts A, Laroussi M, Keidar M, Robert E, Pouvesle J M, Liu D W, Ostrikov K 2022 *Front. Phys.* **10** 1040658
- [2] Zhang H, Zhang J S, Xu S D, Wang Z F, Xu D H, Guo L, Liu D X, Kong M G, Rong M Z 2021 *Plasma Process. Polym.* **18** 2100070
- [3] Chen J K, Wang Z F, Sun J C, Zhou R W, Guo L, Zhang H, Liu D X, Rong M Z, Ostrikov K K 2023 *Adv. Sci.* **10** 2207407
- [4] Kong G Y, Liu D X 2014 *High Volt.* **40** 2956 (in Chinese) [孔刚玉, 刘定新 2014 高电压技术 **40** 2956]
- [5] Stancampiano A, Galligani T, Gherardi M, Machala Z, Maguire P, Colombo V, Pouvesle J M, Robert E 2019 *Appl. Sci.* **9** 3861
- [6] Locke B R, Sato M, Sunka P, Hoffmann M R, Chang J S 2006 *Ind. Eng. Chem. Res.* **45** 882
- [7] Rezaei F, Vanraes P, Nikiforov A, Morent R, Geyter N D 2019 *Materials* **12** 2751
- [8] Liu D X, Liu Z C, Chen C, Yang A J, Li D, Rong M Z, Chen H L, Kong M G 2016 *Sci. Rep.* **6** 23737
- [9] Mussard M D V S, Foucher E, Rousseau A 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 424003
- [10] Chen M, Yan J W, Feng Y, Liu D X, Wang Z F, Liu L B, Huang L L, Guo L, Zhang J Y, Liu C 2022 *Plasma Sources Sci. Technol.* **31** 125006
- [11] Rumbach P, Bartels D M, Go D B 2018 *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 115013
- [12] Xu H, Chen Z Y, Liu D X 2020 *Trans. China Electrotech. Soc.* **35** 3561 (in Chinese) [徐晗, 陈泽煜, 刘定新 2020 电工技术学报 **35** 3561]
- [13] Yusupov M, Neyts E C, Simon P, Berdiyrov G, Snoeckx R, Van Duin A C T, Bogaerts A 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 025205
- [14] Neyts E C, Yusupov M, Verlaack C C, Bogaerts A 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 293001
- [15] Qiao J J, Yang Q, Wang L C, Albrechts M C K, Tsonev I, Bogaerts A, Xiong Q 2025 *Plasma Sources Sci. Technol.* **34** 065008
- [16] Liu D X, Rong M Z, Wang X H, Iza F, Kong M G, Bruggeman P 2010 *Plasma Process. Polym.* **7** 846
- [17] Bruggeman P J, Kushner M J, Locke B R, Gardeniers J G, Graham W G, Graves D B, Hofman-Caris R C H M, Maric D, Reid J P, Ceriani E, Rivas D F 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 053002
- [18] Liu Z C, Liu D X, Chen C, Li D, Yang A J, Rong M Z, Chen H L, Kong M G 2015 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** 495201
- [19] Lieberman M A, Lichtenberg A J 2005 *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: John Wiley and Sons, Inc) pp133-146
- [20] Heijkers S, Aghaei M, Bogaerts A 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 7016
- [21] Liu Y F, Wang S, Peng Y, Peng W Y, Liu D X, Fu F 2024 *AIP Adv.* **14** 055019
- [22] Rehman T, Kemaneci E, Graef W A A D, Van Dijk J 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **682** 012035
- [23] Ishikawa K, Koga K, Ohno N 2024 *Plasma* **7** 160
- [24] Chang H B, Zhang X, Zhang X F, Zhang C, Li H P, Xing X H 2016 *Chem. Ind. Eng. Prog.* **35** 1929 (in Chinese) [常海波, 张雪, 张晓菲, 张翀, 李和平, 邢新会 2016 化工进展 **35** 1929]
- [25] <https://nl.lxcat.net/>
- [26] <https://kinetics.nist.gov/>
- [27] <https://srdata.nist.gov/solubility/>
- [28] <https://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
- [29] Vanraes P, Bogaerts A 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 031103
- [30] Rong M Z, Liu D X, Li M, Wang W Z 2014 *Trans. China*

- Electrotech. Soc.* **6** 271 (in Chinese) [荣命哲, 刘定新, 李美, 王伟宗 2014 电工技术学报 **6** 271]
- [31] Hagelaar G J M, Pitchford L C 2005 *Plasma Sources Sci. Technol.* **14** 722
- [32] Sims I R, Smith I W 1995 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46** 109
- [33] Adamovich I V, Macheret S O, Rich J W, Treanor C E 1998 *J. Thermophys. Heat Transf.* **12** 57
- [34] Luo H, Sebastião I B, Alexeenko A A, Macheret S O 2018 *Phys. Rev. Fluids* **3** 113401
- [35] Thirumdas R, Kothakota A, Annapure U, Siliveru K, Blundell R, Gatt R, Valdramidis V P 2018 *Trends Food Sci. Technol.* **77** 21
- [36] Wang W Z, Snoeckx R, Zhang X, Cha M S, Bogaerts A 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 8704
- [37] Ruiz-Lopez M F, Francisco J S, Martins-Costa M T, Anglada J M 2020 *Nat. Rev. Chem.* **4** 459
- [38] Komp E, Janulaitis N, Valleau S 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 2692
- [39] Mardirossian N, Head-Gordon M 2017 *Mol. Phys.* **115** 2315
- [40] Rong M Z, Zhong L L, Wang X H, Gao Q Q, Fu Y W, Liu Y, Liu D X 2016 *Trans. China Electrotech. Soc.* **31** 54 (in Chinese) [荣命哲, 仲林林, 王小华, 高青青, 付钰伟, 刘洋, 刘定新 2016 电工技术学报 **31** 54]
- [41] Bao J L, Truhlar D G 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 7548
- [42] Luo S T, Liu D X, Xi W, Zhou R W, Zhang M Y, Zhou R S, Wang X H, Rong M Z, Ostrikov K 2025 *Phys. Rev. E* **111** 065205
- [43] Pliego J R 2021 *Org. Biomol. Chem.* **19** 1900
- [44] Tomasi J, Mennucci B, Cammi R 2005 *Chem. Rev.* **105** 2999
- [45] Luo S T, Fu Y W, Zhang M Y, Liu Y F, Wang D K, Zhang J W, Liu D X, Rong M Z 2023 *Plasma Chem. Plasma Process.* **43** 81
- [46] Present R D 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 4875
- [47] NIST Standard Reference Database Number 69, NIST Chemistry WebBook, <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> [2025-07-17]
- [48] Herrebout D, Bogaerts A, Yan M, Gijbels R, Goedheer W, Dekempeneer E 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 570
- [49] Burkholder J B, Sander S P, Abbatt J P D, Barker J R, Huie R E, Kolb C E, Kurylo M J, Orkin V L, Wilmouth D M, Wine P H 2015 *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies: Evaluation Number 18* (Pasadena, USA: Jet Propulsion Laboratory, NASA)
- [50] Lindsay A D, Graves D B, Shannon S C 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 235204
- [51] Liu Y F, Liu D X, Zhang J S, Sun B W, Luo S T, Zhang H, Guo L, Rong M Z, Kong M G 2021 *AIP Adv.* **11** 055019
- [52] Turner M M 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 015003
- [53] Zhuang J, Zhu C, Han R, Steuer A, Kolb J F, Shi F K 2022 *Molecules* **27** 5861
- [54] Mohajer M A, Basuri P, Evdokimov A, David G, Zindel D, Miliordos E, Signorell R 2025 *Science* **388** 1426
- [55] Zhong J, Kumar M, Francisco J S, Zeng X C 2018 *Acc. Chem. Res.* **51** 1229
- [56] Senftle T P, Hong S, Islam M M, Kylasa S B, Zheng Y, Shin Y K, Junkermeier C, Engel-Herbert R, Janik M J, Aktulga H M, Verstraelen T, 2016 *npj Comput. Mater.* **2** 1
- [57] Guo J S, Tian S Q, Zhang Y T 2023 *Phys. Plasmas* **30** 043512
- [58] Xu S F, Guo X Y, Wang J, Guo Y, Shi J J 2023 *Sci. Total Environ.* **896** 165329
- [59] Lietz A M, Kushner M J 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 425204
- [60] Yang A J, Wang X H, Rong M Z, Liu D X, Iza F, Kong M G 2011 *Phys. Plasmas* **18** 113503
- [61] Hamaguchi S 2013 *AIP Conf. Proc.* **1545** 214
- [62] Kim H Y, Lee H W, Kang S K, Lee H W, Kim G C, Lee J K 2012 *Phys. Plasmas* **19** 073518
- [63] Sakiyama Y, Graves D B, Chang H W, Shimizu T, Morfill G E 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 425201
- [64] Alfianto E, Ikuse K, Hamaguchi S 2023 *Plasma Sources Sci. Technol.* **32** 085014
- [65] Mohades S, Lietz A M, Kushner M J 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 435206
- [66] Dobrynin D, Arjunan K, Fridman A, Friedman G, Clyne A M 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 075201
- [67] Ning W J, Shang H, Ji Y W, Li R H, Zhao L H, Huang X L, Jia S L 2023 *High Volt.* **8** 326
- [68] Polito J, Quesada M J H, Stapelmann K, Kushner M J 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **56** 395205
- [69] Viegas P, Slikboer E, Bonaventura Z, Guaitella O, Sobota A, Bourdon A 2022 *Plasma Sources Sci. Technol.* **31** 053001
- [70] Chen C, Liu D X, Liu Z C, Yang A J, Chen H L, Shama G, Kong M G 2014 *Plasma Chem. Plasma Process.* **34** 403
- [71] Liu Z C, Guo L, Liu D X, Rong M Z, Chen H L, Kong M G 2017 *Plasma Process. Polym.* **14** 1600113
- [72] Luo S T, Liu Z C, Liu D X, Zhang H, Guo L, Rong M Z, Kong M G 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 065203
- [73] Tian W, Kushner M J 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 165201
- [74] Tian W, Lietz A M, Kushner M J 2016 *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 055020
- [75] Kruszelnicki J, Lietz A M, Kushner M J 2019 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52** 355207
- [76] Verlaack C C W, Van Boxem W, Bogaerts A 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6845
- [77] Sun B W, Liu D X, Iza F, Wang S, Yang A J, Liu Z J, Rong M Z, Wang X H 2019 *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 035006
- [78] Murakami T, Sakai O 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 115018
- [79] Maslov S, Redner S 2008 *J. Neurosci.* **28** 11103
- [80] Sun B W, Liu D X, Liu Y F, Luo S T, Zhang M Y, Zhang J S, Yang A J, Wang X H, Rong M Z 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 093303
- [81] Heirman P, Van Boxem W, Bogaerts A 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 12881
- [82] Bissonnette-Dulude J, Heirman P, Coulombe S, Bogaert A, Gervais T, Reuter S 2024 *Plasma Sources Sci. Technol.* **33** 015001
- [83] Zhong L L, Wang Y F, Ren H, Wu Q, Han W X, Chen H H 2024 *High Volt. Eng.* **50** 2879 (in Chinese) [仲林林, 王逸凡, 任和, 吴奇, 韩汶轩, 陈洪洪 2024 高电压技术 **50** 2879]
- [84] Alves E P, Fiuza F 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 033192
- [85] Carvalho D D, Ferreira D R, Silva L O 2024 *Mach. Learn. Sci. Technol.* **5** 025048
- [86] Zhang Y T, Gao S H, Ai F 2023 *Front. Phys.* **11** 1125548
- [87] Kawaguchi S, Takahashi K, Ohkama H, Satoh K 2020 *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 025021
- [88] Zhong L L, Gu Q, Wu B 2020 *Comput. Phys. Commun.* **257** 107496
- [89] Zhong L L, Wu B, Wang Y 2022 *Phys. Fluids* **34** 087116
- [90] Li J Y, Xu J, Rebrov E, Bogaerts A 2025 *Chem. Eng. J.* **507** 159897

SPECIAL TOPIC—Non-equilibrium transport and active control strategy in low-temperature plasmas

# Simulation of plasma treated aqueous solutions: From basic parameter acquisition and model construction to intelligent algorithms

LUO Santu<sup>1)</sup> ZHANG Mingyan<sup>1)</sup> ZHANG Jishen<sup>1)</sup> WANG Zifeng<sup>1)</sup>  
SUN Bowen<sup>2)</sup> LIU Dingxin<sup>1)†</sup> RONG Mingzhe<sup>1)</sup>

1) (*Centre for Plasma Biomedicine, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Xi'an Modern Control Technology Research Institute, Xi'an 710021, China*)

( Received 7 September 2025; revised manuscript received 12 October 2025 )

## Abstract

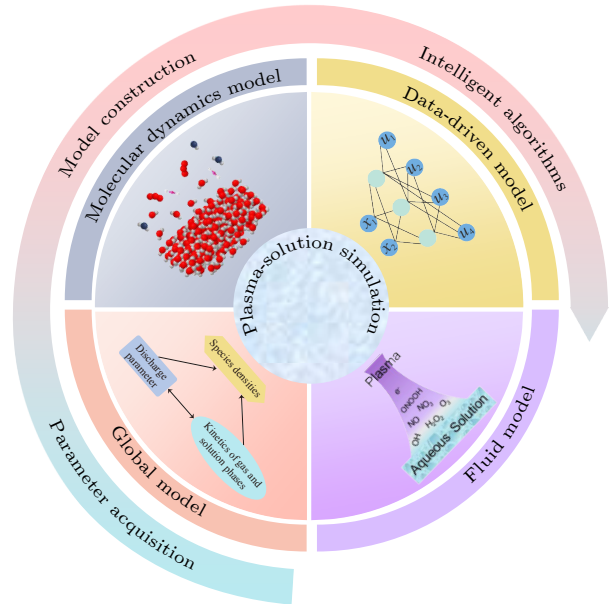
Atmospheric-pressure low-temperature plasma has been widely used in various fields such as biomedicine, environmental protection, and nanomanufacturing, and the key physicochemical processes in these applications involve the interactions between plasma and aqueous solutions. However, such plasma-liquid interactions are very complex, involving a wide range of gas-liquid phase reactions as well as coupled mass transfer processes. These intricate mechanisms make it challenging for existing experimental techniques to provide a systematic understanding, thereby highlighting the critical role of simulation studies. Over the past decade, significant progress has been made in the simulation of plasma-solution interactions. Researchers have basically solved the problems of scarce transport and reaction parameter data, established various types of simulation models, and actively explored new simulation methods based on intelligence algorithms. These advances have greatly deepened our understanding of this field. Thus, this paper reviews recent developments in simulation studies of plasma-solution interactions from three perspectives, namely parameter acquisition, model construction, and intelligent algorithms, with the aim of providing useful insights for researchers.

**Keywords:** plasma treatment of aqueous solution, basic parameter, simulation models, intelligence algorithm

**PACS:** 52.25.-b, 52.65.-y, 52.77.-j, 52.25.Dg

**DOI:** 10.7498/aps.74.20251221

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251221



† Corresponding author. E-mail: [liudingxin@mail.xjtu.edu.cn](mailto:liudingxin@mail.xjtu.edu.cn)



## 等离子体处理水溶液仿真：从参数获取、模型构建到智能算法

罗三土 张明岩 张基坤 王子丰 孙博文 刘定新 荣命哲

### Simulation of plasma treated aqueous solutions: From basic parameter acquisition and model construction to intelligent algorithms

LUO Santu ZHANG Mingyan ZHANG Jishen WANG Zifeng SUN Bowen LIU Dingxin RONG Mingzhe

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 235203 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251221

CSTR: 32037.14.aps.74.20251221

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251221>

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

基于移动渐近线算法的大角度偏转分束器的智能设计

Intelligent design of large angle deflection beam splitter based on method of moving asymptotes

物理学报. 2021, 70(23): 234102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210117>

基于智能算法对脉冲在光纤中传输动力学的研究

Research on pulse transmission dynamics in optical fiber based on intelligent algorithms

物理学报. 2025, 74(6): 060201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241473>

基于人工智能算法的宽稳区大模场纳秒激光产生

Generation of nano second laser with wide stable region and large mode field based on artificial intelligence algorithm

物理学报. 2025, 74(16): 164206 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250519>

激光维持等离子体多物理场耦合模型与仿真

Multiphysics modeling and simulations of laser-sustained plasmas

物理学报. 2024, 73(2): 025201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231056>

激光锡等离子体的状态参数分布和极紫外波段辐射的模拟研究

Numerical simulation of state parameter distributions and extreme ultraviolet radiation in laser-produced tin plasma

物理学报. 2025, 74(3): 033201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241321>

非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展

Recent progress of non-thermal plasma material surface treatment and functionalization

物理学报. 2021, 70(9): 095203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202233>