

丁二酸气溶胶吸湿生长后结构和界面的分子动力学模拟

布龙祥, 张超, 凡凤仙, 杨杨, 熊威

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 基于分子动力学方法模拟了丁二酸气溶胶的吸湿生长现象, 研究了温度和水含量对颗粒平衡后结构和界面特性的综合影响机制。结果表明, 温度和水含量会影响丁二酸的溶剂化分子数, 从而导致颗粒吸湿生长后呈现水包酸的分层结构、混合结构和酸包水的分层结构。颗粒表面丁二酸含量随温度的升高先增加后减少, 且随水含量的增加而增加。此外, 温度高于 260 K 时, 颗粒表面丁二酸分子的亲水基和疏水基分别朝向颗粒内部和气相。

关键词: 气溶胶; 表面活性剂; 吸湿生长; 分子动力学

中图分类号: O 648 文献标志码: A

Molecular dynamics simulation on the structure characteristics of succinic acid aerosols after hygroscopic growth

BU Longxiang, ZHANG Chao, FAN Fengxian, YANG Yang, XIONG Wei

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The hygroscopic growth of aerosols has significant effects on their environmental behaviors and health effects. However, the knowledge on the microscopic kinetic mechanism for hygroscopic growth of aerosols containing surface active components has been largely lacking. In this study, the hygroscopic growth of succinic acid aerosol particle was simulated using the molecular dynamics method. The key point is to investigate the combined effects of temperature and water content on the structure and interface characteristics of particles at the equilibrium state. Results show that temperature and water content can affect the solvation number of succinic acid, resulting in the occurrence of the layered structure with water wrapping around acid particle, the mixed structure and the layered structure with acid wrapping around water droplet. The distribution of succinic acid on the surface region increases first and then decreases, and it increases with the increasing water content. Additionally, when the temperature is greater than 260 K, the hydrophilic and hydrophobic group of succinic acid molecules on the particle surface are toward the particle inside and the gas phase, respectively.

Keywords: aerosols; surfactant; hygroscopic growth; molecular dynamics

收稿日期: 2022-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52106207)

第一作者: 布龙祥(1997-), 男, 硕士研究生。研究方向: 气溶胶分子动力学模拟。E-mail: 1319602759@qq.com

通信作者: 张超(1989-), 男, 讲师。研究方向: 多相流动与传热。E-mail: chaozhang@usst.edu.cn

吸湿生长会使气溶胶颗粒的物理化学性质(包括粒径、相态和化学组分等)发生改变,从而 影响其环境效应和健康效应^[1-5], 主要体现为:通过改变气溶胶对光的吸收和散射特性影响辐射平衡和大气能见度;通过改变云凝结核和冰核的数浓度分布从而影响降水过程;通过影响气粒化学反应从而改变大气和颗粒的化学成分;通过改变气溶胶动力学特性进而影响其在人体呼吸系统内部的沉积行为。表面活性有机物是实际大气气溶胶颗粒中一类常见且性质特殊的物质,通常包括有机酸(主要为二元羧酸、芳香酸、大分子脂肪酸)和脂肪酸钠盐等^[6-7],其来源主要有化石燃料燃烧、生物质燃料燃烧、植物排放以及大气中气粒化学反应。表面活性成分由于同时包含亲水基和憎水基,趋向于分布在液滴的表面,在吸湿生长过程中其浓度会沿液滴径向呈现梯度分布(分配动力学过程),进而影响气溶胶吸湿生长的稳态特性和非稳态过程。

当前,对含表面活性成分气溶胶颗粒吸湿特性的研究包括试验研究和理论研究。试验研究主要包括:基于串联差分电迁移率分析仪、电动力学天平分析相对湿度、粒径、组分对水蒸气次饱和条件下颗粒吸湿生长因子的影响机制^[8-9];基于云凝结核计数器对颗粒活化临界过饱和度的影响因素进行分析^[10]。理论研究方面,对含表面活性成分气溶胶吸湿特性的描述经历了由简单到详细的过程,由最初在气粒平衡理论(科勒理论)的基础上只考虑表面活性成分对表面张力的影响,逐渐发展到同时考虑表面活性剂分子在颗粒中的分配动力学过程以及液滴溶液的非理想特性^[11-13]。

虽然试验和理论研究均取得了较大进展,但受限于现有实验仪器在测量微观信息层面的缺陷以及理论模型中引入的诸多假设,当前对于含表面活性成分气溶胶颗粒吸湿特性机理的认识仍存在不足。分子动力学模拟基于牛顿运动定律对模拟体系中原子的运动状态进行计算,在不引入其他假设条件的基础上对研究对象的动力学过程进行分析,因此,该方法在微观机理描述方面有其独特的优势。近年来,随着计算机技术的发展,分子动力学模拟在气溶胶吸湿生长微观动力学机理研究领域的应用日益增多。

Ma等^[14]建立了不同种类二元羧酸包裹水滴的分子动力学模型,观察液滴在温度为300 K条件

下达到平衡后的结构和界面特性,发现二元羧酸和水的相分离状态与分子的链长和水溶性有关。以大气中冰核形成为背景,Vardanega等^[15]基于分子动力学模拟研究了甲酸-水二元颗粒的结构特性,指出颗粒在不同温度(100~250 K)和水含量(120~640 H₂O)条件下会出现水包酸、混合和酸包水的结构。Radola等^[16]研究了乙酸和丙酸颗粒与水分子混合后的结构(100~250 K, 120~720 H₂O),发现颗粒出现了水包酸、部分溶解和酸包水的结构,通过和先前研究的对比证明了羧酸颗粒作为凝结核的能力不仅与分子中氧碳比有关,还与羧酸分子中羧基数目以及分子结构有关。Zhang等^[17-18]采用分子动力学模拟方法,研究了卤化钠种类和浓度、温度以及水含量对甲酸和乙酸颗粒吸湿生长后结构和界面特性的影响机制,结果发现,初始混合颗粒被水溶解程度与温度和湿度正相关,初始颗粒稳定性和颗粒表面组分构成与无机盐种类和浓度密切相关。Karadima等^[19]基于分子动力学模拟研究了相对湿度、表面活性剂种类和组分质量比对多组分气溶胶颗粒形态结构的影响。

二元羧酸是大气气溶胶中一类常见的表面活性有机物,由于其较为简单的分子构型被广泛应用于气溶胶吸湿特性机理研究中。然而,已有针对颗粒结构特性的分子动力学研究中对于温度和湿度条件综合影响下二元羧酸颗粒吸湿生长后结构和界面特性的认识还很缺乏。本文选取丁二酸(C₄H₆O₄)为代表性二元羧酸,建立了丁二酸颗粒吸湿生长的二元体系分子动力学模型,模拟研究不同温度及水含量(对应环境相对湿度)条件下颗粒结构和界面特性的演化机制。

1 分子动力学模拟方法

模拟体系中丁二酸采用 OPLS-AA(optimized potentials for liquid simulations in an all-atom representation)^[20]力场参数,水分子选用 SPC/E 模型,该水分子模型的优点是计算成本低,适用于水的相变过程研究。在模拟过程中采用 SHAKE 算法将水分子的 O—H 键长与 H—O—H 键角分别稳定在 0.1 nm 和 109.47°。范德华作用力采用 Lennard-Jones 12-6 势能来计算。所有计算均基于开源程序 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel

Simulator(LAMMPS)^[21]进行。

模拟体系中分子间总势能

$$U_{\text{tot}} = \sum_n \left[4\varepsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] f_{ij} + \sum_b K_r (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_a K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_t \left\{ \frac{V_1}{2} [1 + \cos \phi] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos (2\phi)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos (3\phi)] + \frac{V_4}{2} [1 - \cos (4\phi)] \right\} \quad (1)$$

式中: 第一项为非键结项(n), 包含 Lennard-Jones 12-6 势能和库伦势能; θ 为键角; r_{ij} 为 2 个原子的间距; σ_{ij} 为 2 个原子间势能等于零时的间距; ε_{ij} 为势能的最小值; ε_0 为真空介电常数; q_i , q_j 为 2 个原子的带电量; 在同一个分子中, 1-4 原子对应系数 $f_{ij} = 0.5$, 否则, 系数 $f_{ij} = 1$ 。1-4 原子是指通过共价键相互结合并被 3 个中间原子隔开的原子对。这种方法可以减少 1-4 原子对非键结作用的影响, 这样做的目的是为了更好模拟分子动力学过程, 并产生更准确的计算结果^[20]; 后 3 项分别为键伸缩项(b)、键角弯曲项(a)和二面角扭曲项(t); K_r 和 K_θ 为化学键键长和键角参数; r_0 和 θ_0 分别是键长和键角的平衡值; V 为傅里叶级数系数; ϕ 为二面角角度; 库伦势能和 L-J 势能的截断半径 $r_0 = 1.4$ nm, 大于截断半径时, 长程库仑力则采用 PPPM (particle particle particle mesh) 算法计算。

模拟区域为立方体单元, x, y, z 方向均采用周期性边界条件。在模拟开始时, 将 60 个离散的丁二酸分子放置于模拟盒子(边长为 10 nm)内, 在 NVT 系综下经过 2 ns 后形成初始丁二酸干颗粒。随后在干颗粒周围放入不同数目的离散水分子(水分子个数 $N_w = 100, 500, 1000$)以模拟湿度环境, 此时, 丁二酸的质量分数为 80%, 44%, 28%。在温度 $T = 100$ K 的温度环境下采用 NVT 系综进行模拟。可以发现在经过 2 ns 后水分子均已经完全吸附在有机物颗粒上。在此过程中, 温度设置为 100 K 是为了让水蒸气分子在较短的时间内凝结到颗粒表面。然后将混合颗粒转移到新的模拟盒子中心, 并且在盒子中添加氮气和氧气分子(比值为 3:1)模拟实际大气组分, 在不同的温度下($T = 160, 260, 280, 300, 320$ K)采用 NPT 系综分别对该体系进行平衡模拟, 压强 $P = 0.1$ MPa。

在模拟中, 分别使用 Nosé-Hoover 恒温器和恒

压器来控制系统温度和压力, 积分步长为 1 fs。模拟过程中通过监测丁二酸和水分子之间的能量变化判断体系是否达到平衡状态。图 1 为水分子含量为 500 时不同温度条件下模拟体系中丁二酸和水间势能 E 的监测结果, t 为时间。从图 1 中可以看出, 不同温度条件下模拟体系达到平衡的时间有明显差异。在势能稳定后, 每经过 1 ps 统计一次颗粒的相关信息, 每种工况的统计时长为 1 ns。

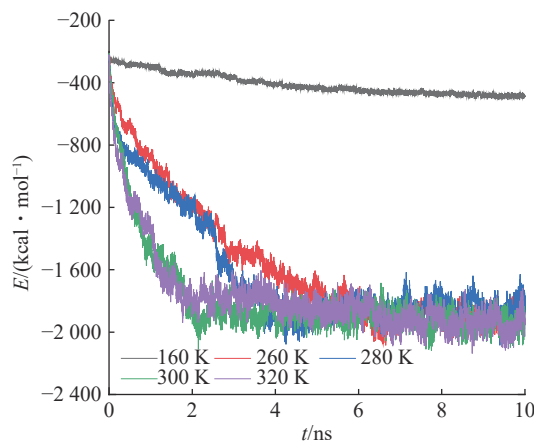


图 1 模拟体系中丁二酸和水分子间的能量 ($N_w = 500$)

Fig.1 Interaction energy between succinic acid and water molecules in the system ($N_w = 500$)

2 模拟结果分析

2.1 颗粒结构图

图 2 为不同温度和水含量条件下颗粒平衡结构图。从图中可以看出, 在 $T = 160$ K 时, 水蒸气分子在丁二酸颗粒表面形成多个小团簇, 这种结构被称为分层结构 1 (水分子以团簇形式包裹酸颗粒)。随着温度升高到 260 K, 水分子会渗入初始的丁二酸颗粒内部, 但是, 水分子的渗入程度随着水分子含量的不同会存在较大的差异。当水分子含量为 100 时, 水分子分散分布在丁二酸颗粒中, 整体呈现混合结构。当水分子含量为 500 和 1000 时, 渗入颗粒内部的水分子聚合形成中心液滴, 丁二酸分布在颗粒表面。需要注意的是, 液滴表面的丁二酸分子并非均匀分布, 部分丁二酸分子聚集形成多个“岛屿”状。这种颗粒结构被称为分层结构 2 (酸包水)。丁二酸在颗粒表面的非均匀分布状态和 Ma 等^[14] 的模拟结果一致, 主要原因在于丁二酸分子中包含 2 个羧基(亲水基), 这导致 2 个羧基中间的烷基(疏水基)和水滴的距离被

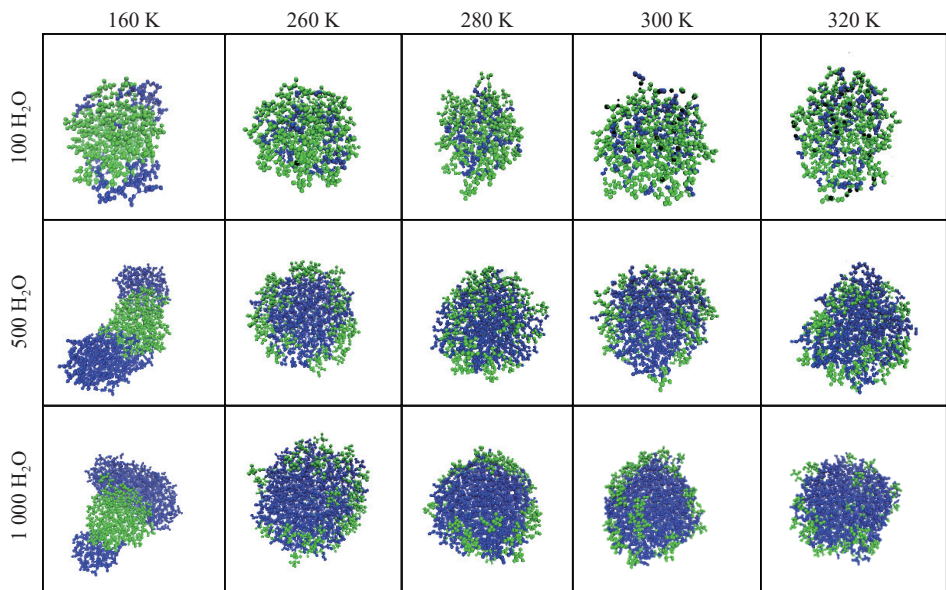


图 2 不同温度及湿度下丁二酸和水混合颗粒的模拟快照(蓝色表示水分子, 绿色表示丁二酸分子)

Fig.2 Simulated snapshots of particles mixed with succinic acid and water at different temperatures and humidity (blue indicates water molecules, green indicates succinic acid molecules)

迫减小, 根据能量最小化原理, 水滴表面的丁二酸会聚集在一起以减小总体和水的接触面积。当温度继续升高时($T=280\sim320\text{ K}$), 3 种水含量条件下颗粒的形态并未进一步发生明显变化。

2.2 颗粒的组分分布

在上述定性描述的基础上, 对丁二酸-水混合颗粒在达到平衡后的结构特性开展定量分析。沿径向将颗粒依次划分成核心区、中间区和表面区, 各区域体积分别占总体积的 35%, 35% 和 30%。图 3 为不同工况下各区域中丁二酸质量与颗粒中丁二酸总质量的比值, 即丁二酸质量分数 w_{SA} 。计算过程中对于横跨 2 个区域的丁二酸分子, 将其拆分并将原子质量纳入所在区域丁二酸质量的计算中。在较高温度条件下, 颗粒中液态水会出现蒸发现象, 为了保证不同温度条件下颗粒内水分子数目一致, 达到分析温度对颗粒结构影响的目的, 首先统计获得高温条件下到达气粒平衡状态时体系中的水蒸气分子数 n , 然后将吸附了 N_{w} 个水分子的丁二酸颗粒置于包含 n 个水蒸气分子的环境中进行模拟计算, 根据 Köhler 理论^[22], 温度和粒径恒定时, 水蒸气平衡蒸汽压恒定, 在环境中加入 n 个水蒸气分子是为了抑制颗粒中水分子的蒸发, 通过这种方法, 可以将不同温度条件下颗粒中包含的水分子数目差异控制在小于 5 的范围内。

如图 3 所示, 当温度 T 为 160 K 时, 3 种不同

水分子含量(100/500/1000 H_2O)条件下颗粒中丁二酸主要分布在颗粒核心区, 由于此时颗粒呈现水分子团簇包裹丁二酸颗粒的情形, 颗粒形状的不规则程度较大, 因此, 不能从本图分析水分含量对丁二酸在颗粒内部分配的影响规律。随着温度的升高, 颗粒核心区的丁二酸分子被渗入的水分子驱赶到中间区和表面区。在温度为 260 K 时, 包含 3 种水分子数目颗粒的核心区丁二酸质量分数均降低, 此后随着温度的继续升高, 颗粒核心区的丁二酸质量分数逐渐增多, 中间区和表面区丁二酸的质量分数逐渐减少。由图 2 可以看出, 在 160 K 时, 颗粒呈现“水包酸”结构, 水以团簇的形式包裹在丁二酸颗粒表面, 这是由于低温状态下, 水分子能量较低, 水并未溶解丁二酸, 丁二酸始终处于颗粒核心区, 因此, 在核心区占比较大。当温度升高时, 即温度为 260 K 时, 水分子会有更高的能量溶解丁二酸分子, 且丁二酸分子中存在亲水基与疏水基, 开始分布于颗粒表面, 因此, 导致核心区丁二酸质量急剧减小。而随着温度升高, 丁二酸向核心区扩散, 导致丁二酸在核心区占比逐渐增大, 表明温度有增大丁二酸趋向颗粒内部的能力。在温度较高时($T=260\text{ K}$), 当颗粒中水含量为 100, 500 和 1000 时, 颗粒核心区丁二酸质量分数分别为 0.60, 0.37 和 0.16, 呈现减少趋势, 中间区丁二酸质量分数分别为 0.38, 0.58 和 0.77, 呈现增长趋势, 表面区丁二酸质量

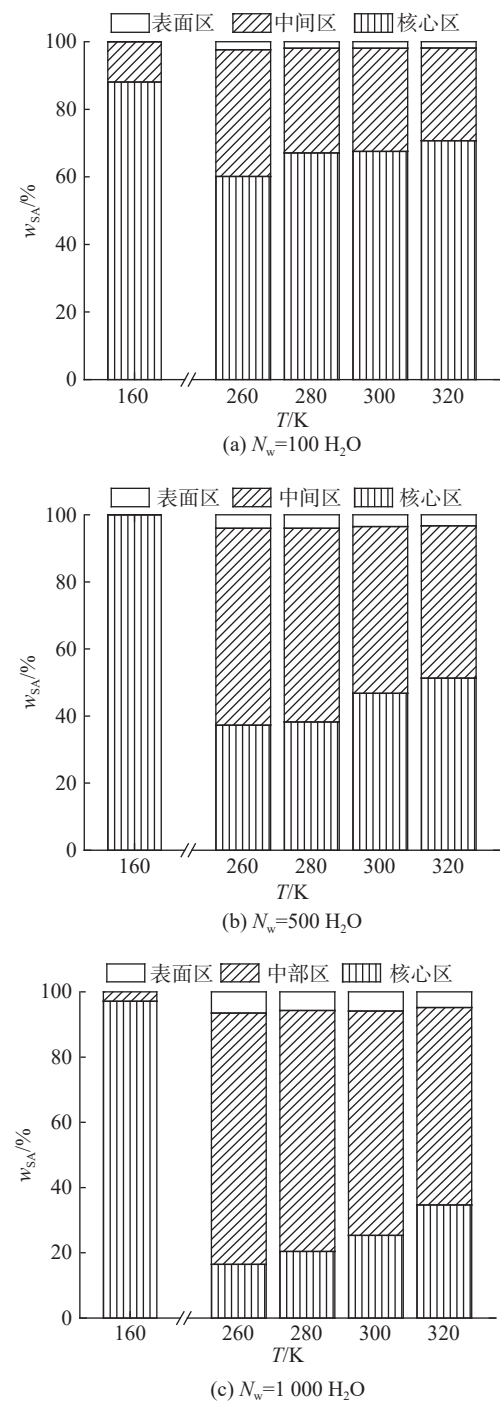


图 3 不同温度下颗粒中丁二酸在各区域(核心区、中间区和表面区)的质量分数

Fig. 3 Mass fraction of succinic acid in each region (core, intermediate ring and surface regions) at different temperatures

分数分别为 0.02, 0.04 和 0.07, 呈现增长趋势。不同温度条件 ($T=260\sim 320 \text{ K}$) 下水含量对不同区域内丁二酸分布结果的影响一致。

为了进一步对不同工况下颗粒的结构和界面特性进行定量研究, 对 $T=260, 280, 300$ 和 320 K ,

$N_w=100, 500$ 和 1000 时颗粒中各原子的径向数密度分布函数进行了计算分析。径向数密度 $\rho(r)$ 表示以颗粒的质心为中心, 选定一个原子为“目标原子”, 与颗粒质心的距离由 r 至 $r+dr$ 间的分子个数为 dN , 则径向数密度即为 dN 与厚度为 dr 的薄层体积的比值, 它的物理意义为每个径向区域内分子的数密度。其表达式为

$$\rho(r)=\frac{3dN}{4\pi[(r+dr)^3-r^3]}\tag{2}$$

对于低温工况 ($T=160 \text{ K}$), 由于颗粒非球形, 并未对其进行径向分布函数的计算。图 4 给出了羰基中的氧原子 ($O(O=C)$)、羧基中的氢原子 ($H(COOH)$)、烷基中碳原子 ($C(C-H)$)、烷基中的氢原子 ($H(C-H)$)、水分子中的氧原子 ($O(H_2O)$) 沿颗粒径向的数密度分布。

从图 4 可以看出, 当水分子含量为 100 且温度为 260 K 时, 5 种原子在不同半径位置处均有分布, 而且温度的升高并未对原子的分布和相对位置产生明显影响。当水分子含量为 500 且温度为 260 K 时, 丁二酸中 4 种原子的密度分布在颗粒表面 ($r\approx 1.8 \text{ nm}$) 出现波峰, 在 $r<1 \text{ nm}$ 的区域接近 0, 然而水分子的径向分布函数则表明颗粒中形成中心水滴。随着温度的升高, 丁二酸径向数密度在颗粒表面的波峰高度逐渐变低, 在颗粒内部逐渐增大。当水分子含量由 500 增加到 1000 时, 组分径向分布函数的差异主要体现在在相同温度条件下小半径区域丁二酸径向数密度值的减小。这表明颗粒中丁二酸分布于表面区域的趋势随着温度的降低和水分含量的增多而增强。此外, 通过比较羧基氢原子和烷基氢原子沿颗粒径向的相对位置可以看出, 对于不同工况下的颗粒表面, 丁二酸分子的羧基(亲水基)朝向颗粒内部, 烷基(疏水基)朝向气相一侧。

2.3 溶剂化分子数

为了定量解释不同工况下丁二酸-水颗粒平衡后的结构差异, 计算了丁二酸分子周围水分子的径向分布函数 $g(r)$ 和溶剂化分子数 (N_{SA-W}^{sol} , SA 和 W 分别表示丁二酸分子和水分子)。原子(或分子)的径向分布函数定义为一个原子(或分子)周围另一种原子(或分子)的区域数密度与平均密度的比值。计算过程中丁二酸用羧基碳 ($C(COOH)$) 代表, 水分子用其中的氧原子 ($O(H_2O)$) 代表。溶剂化分子数用于描述溶剂对溶解物分子的影响。在

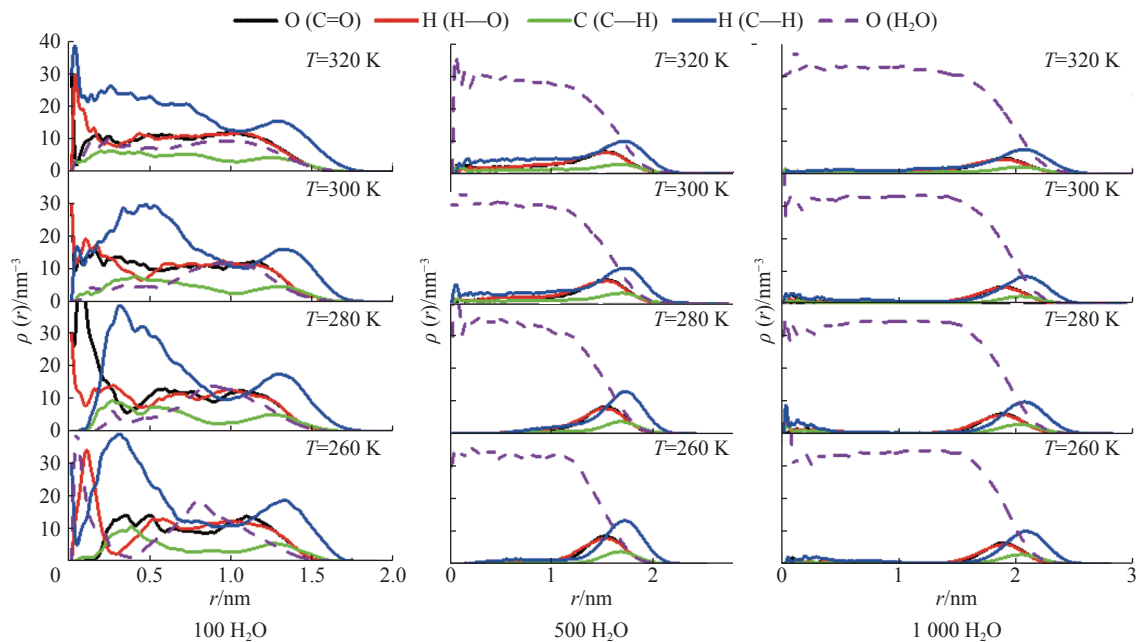


图 4 不同温度和水含量条件下丁二酸和水沿颗粒径向的数密度分布

Fig.4 Number density distribution of succinic acid and water along the radial direction of the particles at different temperatures and water contents

本文中表示丁二酸分子周围水分子平均数目。 N_{SA-W}^{sol} 表达式为

$$N_{SA-W}^{sol} = \frac{1}{2} N_{C-O}^{r_{sol}} = 2\pi\rho \int_0^{r_{sol}} r^2 g(r) dr \quad (3)$$

式中： $g(r)$ 为羧基碳原子(C(COOH))周围氧原子(O(H₂O))分子的径向密度函数； $N_{C-O}^{r_{sol}}$ 为羧基碳原子与周围氧原子的平均数目； ρ 为羧基碳(C(COOH))的数密度； r_{sol} 为溶剂化壳半径。

图 5 给出了包含 500 个水分子颗粒中羧基碳(C(COOH))周围氧原子(O(H₂O))的径向分布函数 $g(r)$ 。

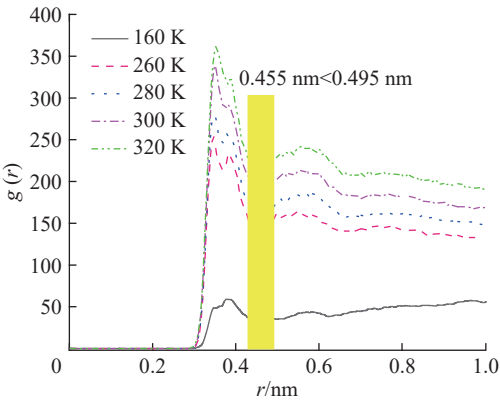


图 5 500 个水分子颗粒中羧基碳(C(COOH))周围氧原子(O(H₂O))的径向分布函数

Fig.5 Radial distribution function of oxygen atoms (O(H₂O)) around carboxyl carbon (C(COOH)) in particles containing 500 water molecules

从图 5 可以看出，不同温度条件下 $g(r)$ 在 $r < 0.5$ nm 时均包含 2 个较为明显的波峰，代表羧基碳(C(COOH))周围氧原子(O(H₂O))的 2 种相对平衡位置。随着温度的升高， $g(r)$ 中波峰的高度增加，表明丁二酸周围水分子数增多。式(3)中 r_{sol} 为 $g(r)$ 中第二个波谷出现的位置，对于不同的工况， r_{sol} 均在 0.455~0.495 nm 之间。图 6 为不同工况下丁二酸分子的溶剂化分子数 N_{SA-W}^{sol} 。

从图 6 中可以看出，随着温度的升高，丁二酸的溶剂化分子数增大，这表明丁二酸被水分子溶解的程度随着温度的升高而增大，这导致了图 3 和图 4 中颗粒中组分分布随温度的变化，即温度从 160 K 升高到 260 K 时，丁二酸颗粒表面的水分

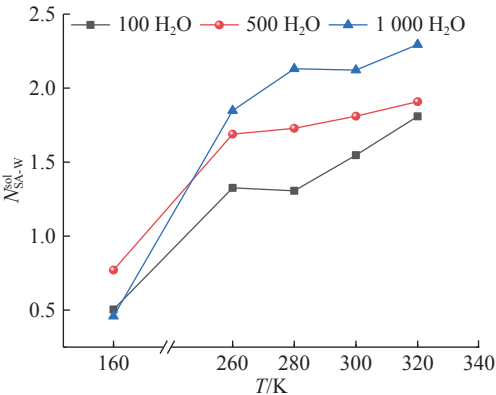


图 6 不同温度及水分子含量下，丁二酸分子的溶剂化分子数
Fig.6 Solvation numbers of succinic acid molecule at different temperatures and water molecule contents

子渗入内部,而高温条件($T \geq 260$ K)下,液滴表面丁二酸随着温度升高向颗粒中心区域移动。

在温度较低时($T = 160$ K), N_{SA-W}^{sol} 与颗粒中水分子含量没有明显的相关关系,主要是因为此时水分子以团簇形式包裹在丁二酸颗粒表面,只有表面丁二酸分子和水分子接触。在温度较高($T \geq 260$ K)条件下,水分子含量增加会导致 $N(r_0)_{C-O}$ 增大,这是由于水分含量的增加会导致水滴表面积增大,呈现酸包水结构的颗粒中和丁二酸接触的水分子增多。

3 结 论

采用分子动力学方法模拟研究了丁二酸气溶胶颗粒吸湿生长后的平衡状态,通过分析模拟快照、组分沿颗粒径向的数密度分布,揭示了温度和水含量对颗粒结构和界面特性的综合影响机制,基于溶剂化分子数对其中的机理进行了分析,主要结论为:随着温度的升高,包含100个水分子的二元颗粒结构由水包酸的分层结构转变成混合结构,当水含量增长为500和1000时,二元颗粒先后呈现水包酸的分层结构、混合结构和酸包水的分层结构;丁二酸在二元颗粒核心区域的质量分数随着温度的升高先减少后增多,且随着水含量的增加而减少,而在中间环状区域和表面区域则呈现相反的变化趋势;较高温度条件下($T = 260 \sim 320$ K),二元颗粒表面丁二酸的亲水基朝向颗粒内部,疏水基朝向气相一侧;颗粒中丁二酸溶剂化分子数与温度($T \geq 260$ K)和水分含量均为正相关关系。

参考文献:

- [1] ZHANG C, MA N, FAN F X, et al. Hygroscopic growth of aerosol particles consisted of oxalic acid and its internal mixture with ammonium sulfate for the relative humidity ranging from 80% to 99.5%[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 252: 118318.
- [2] CHEN X L, MA R, ZHONG W Q, et al. Numerical study of the effects of temperature and humidity on the transport and deposition of hygroscopic aerosols in a G3-G6 airway[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 138: 545–552.
- [3] PÖSCHL U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(46): 7520–7540.
- [4] 郭阳, 凡凤仙, 张超, 等. 氨法脱硫系统排放细颗粒物的异质核化特性[J]. *动力工程学报*, 2022, 42(1): 49–55.
- [5] 钟佳利, 王炜翌, 彭超, 等. 大气气溶胶吸湿性及其对环境的影响[J]. *化学进展*, 2022, 34(4): 801–814.
- [6] PETTERS S S, PETTERS M D. Surfactant effect on cloud condensation nuclei for two-component internally mixed aerosols[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2016, 121(4): 1878–1895.
- [7] MCNEILL V F, SAREEN N, SCHWIER A N. Surface-active organics in atmospheric aerosols[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2014, 339: 201–259.
- [8] BOUZIDI H, ZUEND A, ONDRÁČEK J, et al. Hygroscopic behavior of inorganic–organic aerosol systems including ammonium sulfate, dicarboxylic acids, and oligomer[J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 229: 117481.
- [9] CHOCZYNSKI J M, KOHLI R K, SHELDON C S, et al. A dual-droplet approach for measuring the hygroscopicity of aqueous aerosol[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(7): 5001–5013.
- [10] WANG Y, VOLIOTIS A, HU D W, et al. On the evolution of sub- and super-saturated water uptake of secondary organic aerosol in chamber experiments from mixed precursors[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(6): 4149–4166.
- [11] SORJAMAA R, SVENNINGSSON B, RAATIKAINEN T, et al. The role of surfactants in Köhler theory reconsidered[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(8): 2107–2117.
- [12] PRISLE N L, RAATIKAINEN T, LAAKSONEN A, et al. Surfactants in cloud droplet activation: mixed organic-inorganic particles[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(12): 5663–5683.
- [13] ZHANG C, BU L X, FAN F X, et al. Surfactant effect on the hygroscopicity of aerosol particles at relative humidity ranging from 80% to 99.5%: Internally mixed adipic acid-ammonium sulfate particles[J]. *Atmospheric Environment*, 2021, 266: 118725.
- [14] MA X F, CHAKRABORTY P, HENZ B J, et al. Molecular dynamic simulation of dicarboxylic acid coated aqueous aerosol: structure and processing of water vapor[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(20): 9374–9384.
- [15] VARDANEGA D, PICAUD S. Water and formic acid aggregates: a molecular dynamics study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(10): 104701.
- [16] RADOLA B, PICAUD S, VARDANEGA D, et al. Molecular dynamics simulations of the interaction between water molecules and aggregates of acetic or propionic acid molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(51): 15662–15674.

[17] BAEK S, KIM J H, JEONG S, et al. Development of highly effective cryogenic printed circuit heat exchanger (PCHE) with low axial conduction[J]. *Cryogenics*, 2012, 52(7/9): 366–374.

[18] 张海燕, 郭江峰, 淮秀兰, 等. PCHE 内轴向导热对局部换热性能的影响研究 [J]. *化工学报*, 2019, 70(12): 4590–4598.

[19] 王绩德, 冯岩, 韩东江. 超临界二氧化碳动力循环在钠冷快堆中的应用综述 [J]. *核科学与工程*, 2019, 39(2): 289–297.

[20] SHI H Y, LI M J, WANG W Q, et al. Heat transfer and friction of molten salt and supercritical CO₂ flowing in an airfoil channel of a printed circuit heat exchanger[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 150: 119006.

[21] 何雅玲, 王文奇, 邱羽, 等. 熔盐在复杂换热结构内的对流换热特性实验研究及进展 [J]. *科学通报*, 2019, 64(28/29): 3007–3019.

[22] KATO Y, NITAWAKI T, MUTO Y. Medium temperature carbon dioxide gas turbine reactor[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2004, 230(1/3): 195–207.

[23] 高毅超, 夏文凯, 龙颖, 等. 管径和转折角对 Z 型 PCHE 换热及压降影响的研究 [J]. *热能动力工程*, 2019, 34(2): 94–100.

[24] WANG B, SHEN J F, CHENG J D, et al. Numerical improvement using flow and heat transfer calculations of the zigzag geometry for carbon dioxide PCHEs[J]. *Energies*, 2022, 15(8): 2831.

[25] 顾维藻, 神家锐, 马重芳, 等. 强化传热 [M]. 北京: 科学出版社, 1990: 10.

[26] 史以奇, 李凌. 螺纹管管内流动与传热的数值模拟 [J]. *上海理工大学学报*, 2016, 38(2): 133–136, 141.

[27] KIM I H, NO H C, LEE J I, et al. Thermal hydraulic performance analysis of the printed circuit heat exchanger using a helium test facility and CFD simulations[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2009, 239(11): 2399–2408.

(编辑：石 瑛)



[上接第 351 页]

[17] ZHANG C, WANG Y S, WANG H J. Interaction between water and acetic acid-sodium halide aerosol: A molecular dynamics study[J]. *Powder Technology*, 2017, 314: 9–19.

[18] ZHANG C, WANG Y S, WANG H J, et al. Microscopic mechanism of the interaction between water and formic acid-sodium chloride aerosol[J]. *Powder Technology*, 2019, 344: 46–57.

[19] KARADIMA K S, MAVRANTZAS V G, PANDIS S N. Insights into the morphology of multicomponent organic and inorganic aerosols from molecular dynamics simulations[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(8): 5571–5587.

[20] JORGENSEN W L, MAXWELL D S, TIRADO-RIVES J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225–11236.

[21] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1–19.

[22] KÖHLER H. The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1936, 32(32): 1152–1161.

(编辑：石 瑛)