

# 亲水/疏水复合凹槽壁面上气泡成核的分子动力学模拟研究

陈宇杰<sup>1</sup> 宇波<sup>2</sup> 陶文铨<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049;  
2. 北京石油化工学院机械工程学院, 北京 102617)

**摘要** 本文采用分子动力学方法研究亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面对气泡成核的影响, 并对比其与单一亲水性或单一疏水性凹槽壁面在成核行为、成核率等方面的差异。结果表明: 液体氩在不同润湿性凹槽壁面加热下均产生明显的气核, 但成核现象存在差异: 固-液传热效率随着亲水性的增强而提高, 而壁面附近液体原子所受的势能束缚随疏水性增强而降低, 亲水/疏水性复合壁面凹槽可利用其亲水侧高效传热与疏水侧低相变能垒的优势, 提高被加热液体的成核率。

**关键词** 气泡成核, 亲水/疏水性复合壁面凹槽, 分子动力学模拟

**中图分类号:** TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2021)10-2615-10

## Molecular Dynamics Study of Bubble Nucleation on the Substrate With a Hydrophilic-hydrophobic Composite Groove

CHEN Yu-Jie<sup>1</sup> YU Bo<sup>2</sup> TAO Wen-Quan<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Thermal Fluid Science and Engineering of MOE, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;  
2. School of Mechanical Engineering, Beijing Key Laboratory of Pipeline Critical Technology and Equipment for Deepwater Oil & Gas Development, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract** In this paper, the molecular dynamics method is conducted to study the effects of hydrophilic-hydrophobic composite groove substrate on bubble nucleation. The differences in nucleation behavior and nucleation rate are compared between hydrophilic-hydrophobic composite groove substrate and the groove substrate with uniform hydrophilicity and hydrophobicity, respectively. The results show that a visible bubble nucleus appears on the substrates with different wettability conditions after a period of heating on liquid argon, but the nucleation behaviors are different. The heat transfer efficiency of solid-liquid increases with the enhancement of hydrophilicity, while the potential barrier of nucleation for liquid atoms in the vicinity of the substrate decreases with the enhancement of hydrophobicity. The hydrophilic-hydrophobic composite groove has characteristics of high heat transfer efficiency on the hydrophilic side and low nucleation potential barrier on the hydrophobic side, leading to the promotion of bubble nucleation.

**Key words** bubble nucleation; hydrophilic-hydrophobic composite groove; molecular dynamics method

## 0 引言

随着 MEMS 和 NEMS 技术的发展, 新兴电子器件的尺寸不断减小, 集成度不断提高, 导致单位面积的发热量不断提高, 使得散热更加困难, 迫切需要解决高效散热难题。沸腾传热是一种高效的换热方式, 长期以来强化沸腾传热为众多学者的研究重点, 但由于尺度的限制, 传统实验及数值模拟方法无法有效揭示相变机理。分子动力学方法是近年来

兴起的一种微尺度数值模拟方法, 该方法基于牛顿第二定律来模拟分子运动, 获得分子体系的微观演变规律, 并通过统计方法计算分子体系的宏观热力学量。随着计算机技术的发展, 该方法得到了大规模的使用和推广, 并成为沸腾传热机理探究的有力工具<sup>[1]</sup>。

目前, 液体相变的分子动力学模拟研究主要包

收稿日期: 2021-04-22; 修订日期: 2021-09-17

基金项目: 国家自然科学基金创新群体 (No.51721004); 西安市科技局的资助 (No.20192187, No.14SYS002CG024)

作者简介: 陈宇杰 (1993-), 男, 博士生, 主要从事强化沸腾传热数值模拟研究。通信作者: 陶文铨, 教授, E-mail: wqtao@mail.xjtu.edu.cn。

括爆发沸腾和气泡成核。爆发沸腾的分子动力学模拟研究方面。Yi 等<sup>[2]</sup>采用光滑铂金属壁面加热一层厚度为 2 nm 的液体氩膜，当加热温度为 150 K 时，仅发生蒸发现象；当壁面温度上升到 300 K 时，在壁面附近发生爆发沸腾，并在壁面与液块之间产生一层气膜。保持壁面温度为 200 K，改变壁面润湿性，Chen 等<sup>[3]</sup>发现强亲水壁面上方液体快速发生爆发沸腾，弱亲水壁面则需要较长的加热时间才能发生爆发沸腾，而弱疏水壁面则在模拟时间内仅发生蒸发现象。Hens 等<sup>[4]</sup>同时研究了壁面过热度与润湿性对爆发沸腾的影响，结论与 Chen 和 Yi 等人相似。Mao 等<sup>[5]</sup>采用金属铜壁面加热液态水，模拟结果与金属铂加热液体氩相似。Morshed、Seyf 和 Zhang 等<sup>[6-8]</sup>分别研究了长方体型、圆锥型和圆球型微结构对爆发沸腾的影响，微结构增加了固-液换热面积，使得爆发沸腾发生时间小于光滑平面，提高了爆发沸腾效率。Liu 等<sup>[9]</sup>采用多变量的 Weierstrass-Mandelbrot 函数生成复杂的微结构壁面，得到的结论与前人类似。

气泡成核分子动力学模拟研究方面。Hens 和 Yamamoto 等<sup>[4,10]</sup>采用温度不均匀壁面加热液体氩，部分液体原子在局部加热器的作用下，发生热力学膨胀，形成气核。Chen 和 Yamamoto 等<sup>[3,10]</sup>分析了润湿性不均一壁面对气泡成核的影响，利用不同润湿性区域传热效率差异使得液体局部受热不均，形成气核。Zhou 等<sup>[11]</sup>同样采用润湿性不均一壁面去加热液体氩，发现成核位置与过热度相关。当壁面温度较低时，气核出现在疏水区域；随着温度上升，成核位置转移到亲水区域；当温度上升到一定程度时，亲、疏水区域同时产生气核。Chen<sup>[12,13]</sup>等人基于润湿性不均一壁面，进一步探究微结构对成核的影响，结果表明：微结构进一步增大了液体原子的受热不均匀性，有利于提高成核效率；当凸起微结构的表面积和高度一致时，微结构的构型对成核效率影响不大；当微结构为凹槽时，在疏水性凹槽中会形成一个初始的小气核，并随着加热过程不断长大。此外，Nagayama、She 和 Maruyama 等<sup>[14-16]</sup>分析了纳米通道内的成核现象。微通道内的成核现象与壁面润湿性直接相关，当壁面为亲水性时发生均质成核，当壁面为弱疏水时发生非均质成核，当壁面为强疏水时无成核现象发生。

从上述简述可见文献中与凹槽壁面上气泡成核相关的研究相对较少。因此，本文在前期工作的基础上<sup>[12,17]</sup>，采用分子动力学方法，构建了亲水/疏水性复合凹槽壁面，对比其与单一亲水性和单一疏水性凹槽壁面在成核行为、成核率等方面的差异，并

揭示亲水/疏水性复合凹槽壁面上的成核机制以及不同润湿性凹槽壁面成核差异原因。

## 1 模拟体系及方法

本节进行分子动力学模拟体系配置，模拟方法和步骤的详细说明，为后文进一步模拟开展和结果分析提供基础，具体说明如下。

### 1.1 模拟体系

稀有气体为单原子分子，原子间相互作用简单，有利于分析微观相变机理，常被用于微观相变的分子动力学模拟研究<sup>[6-16]</sup>。因此，本文模拟选取临界温度为 150.85 K 的单原子分子氩 (Ar) 作为研究对象，并通过金属铂 (Pt) 基底对其进行加热实现成核。如图 1 所示，模拟盒子是一个 30.0 nm ( $x$ ) $\times$ 5.3 nm ( $y$ ) $\times$ 154.5 nm ( $z$ ) 的长方体盒子。模拟体系从下至上共包括三个部分：金属基底，液膜和气体。20 层金属铂原子按照面心立方 (1, 1, 1) 形式排布在模拟体系底部，并施加一个弹簧力防止基底变形 (弹簧劲度系数为 68.17 eV/nm)；由 97000 个氩原子组成的液膜放置在金属表面，初始密度为 1.367 g/cm<sup>3</sup>；气态氩通过平衡模拟的方式从液体表面蒸发进入上部气体空间。如图 2 所示，本文研究选取强亲水和强疏水 (后文简称亲水和疏水) 两种润湿性构建不同润湿性凹槽壁面，包括亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面、单一疏水性凹槽壁面和单一亲水性凹槽壁面。其中，壁面光滑区域均为强亲水性。

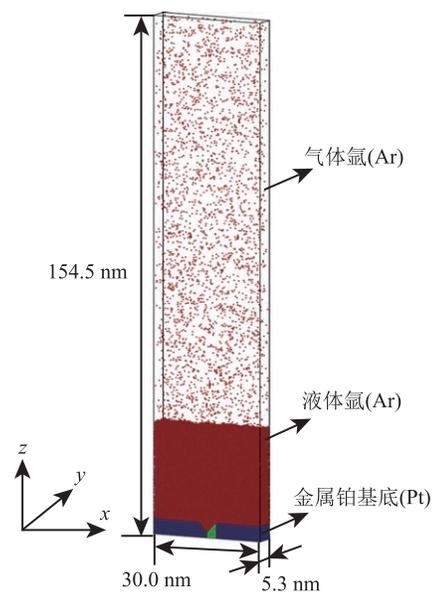


图 1 模拟体系示意图

Fig. 1 Configurations of simulation system

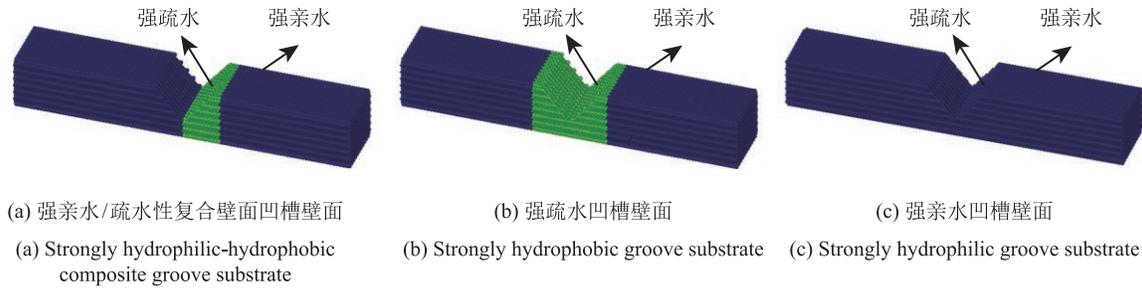


图 2 不同凹槽壁面类型

Fig. 2 Configurations of groove substrates

边界条件方面, 在  $x$  和  $y$  方向采用周期性边界条件; 在  $z$  方向上边界采用反弹边界, 如单位时间步内原子穿过上边界, 则按照速度大小不变、方向相反的方式反弹回模拟盒子。

## 1.2 模拟方法及步骤

本文采用常见的 Lennard-Jones 12-6 (L-J) 势描述原子间的相互作用势<sup>[14]</sup>。

$$4\varepsilon_{\text{Ar-Ar}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{Ar-Ar}}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

$$4\varepsilon_{\text{Pt-Pt}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{Pt-Pt}}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\text{Pt-Pt}}}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

式中,  $\varepsilon$  和  $\sigma$  分别为 L-J 势的能量参数和长度参数, 具体的取值如表 1 所示。

表 1 L-J 势参数选取<sup>[14]</sup>Table 1 Parameters of L-J potential<sup>[14]</sup>

相互作用类型	$\varepsilon/\text{eV}$	$\sigma/\text{nm}$
Ar-Ar	0.0104	0.3405
Pt-Pt	0.5219	0.2475

固-液原子间相互作用与固-液界面润湿性相关, 采用修改的 L-J 势描述不同润湿性条件下的固-液相互作用<sup>[12]</sup>。其中混合参数通过 Lorentz-Berthelot 混合规则计算<sup>[18]</sup>。

$$4\varepsilon_{\text{Pt-Ar}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\text{Pt-Ar}}}{r} \right)^{12} - \beta \left( \frac{\sigma_{\text{Pt-Ar}}}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{Pt-Ar}} = \frac{\sigma_{\text{Pt}} + \sigma_{\text{Ar}}}{2} \quad (4)$$

$$\varepsilon_{\text{Pt-Ar}} = \alpha \sqrt{\varepsilon_{\text{Pt}} \varepsilon_{\text{Ar}}} \quad (5)$$

式中,  $\alpha$  和  $\beta$  用于固-液界面润湿性调整, 具体的取值如表 2 所示。

表 2 固液界面润湿性调节参数选取<sup>[14]</sup>Table 2 Parameters for different wettability<sup>[14]</sup>

固液界面润湿性	$\alpha$	$\beta$	接触角
强亲水	1	1	$0^\circ$
强疏水	0.14	0.1	$180^\circ$

基于 L-J 势, 本文采用开源软件 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)<sup>[19]</sup> 开展模拟研究工作。其中, 时间步长选取 5 fs ( $10^{-15}$  s), L-J 势计算截断半径为  $3.5\sigma_{\text{Ar}}$ , 在每个时间步采用 Velocity-Verlet 算法进行原子位置和速度更新<sup>[20]</sup>。模拟过程共分为两个步骤: 平衡模拟和非平衡加热模拟。首先采用正则系综 (NVT) 进行 2.5 ns 的平衡模拟, 平衡温度为 90 K, 保证整个体系达到平衡状态。其次, 通过 Langevin 恒温器将基底温度上升至 145 K 进行非平衡相变模拟。此时, 将系综修改为微正则系综 (NVE), 该系综与 Langevin 恒温器相匹配。在模拟过程中, 每隔 1000 步输出一次中间结果, 由开源软件 OVITO 进行原子体系演变过程可视化。

## 2 模拟结果与分析

基于第一小节介绍的模型和方法, 本节开展亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面对气泡成核影响的分子动力学模拟研究, 并与单一亲水性和单一疏水性凹槽壁面 (后文简称亲水性和疏水性凹槽壁面) 上的成核行为进行对比, 揭示不同润湿性凹槽壁面成核差异的原因。

### 2.1 不同润湿性凹槽壁面上的成核现象探究

在前期的研究中, 我们已经充分讨论了亲水性和疏水性凹槽壁面对气泡成核的影响<sup>[12,17]</sup>。本文为了对比研究亲水/疏水性复合壁面凹槽对气泡成核的影响, 在本节的讨论中包括亲水性和疏水性凹槽壁面上方成核现象的模拟结果 (本文的模拟体系大小、初始场或润湿性搭配与前期工作略有差别)。

不同润湿性凹槽壁面上的气泡成核过程如图 3

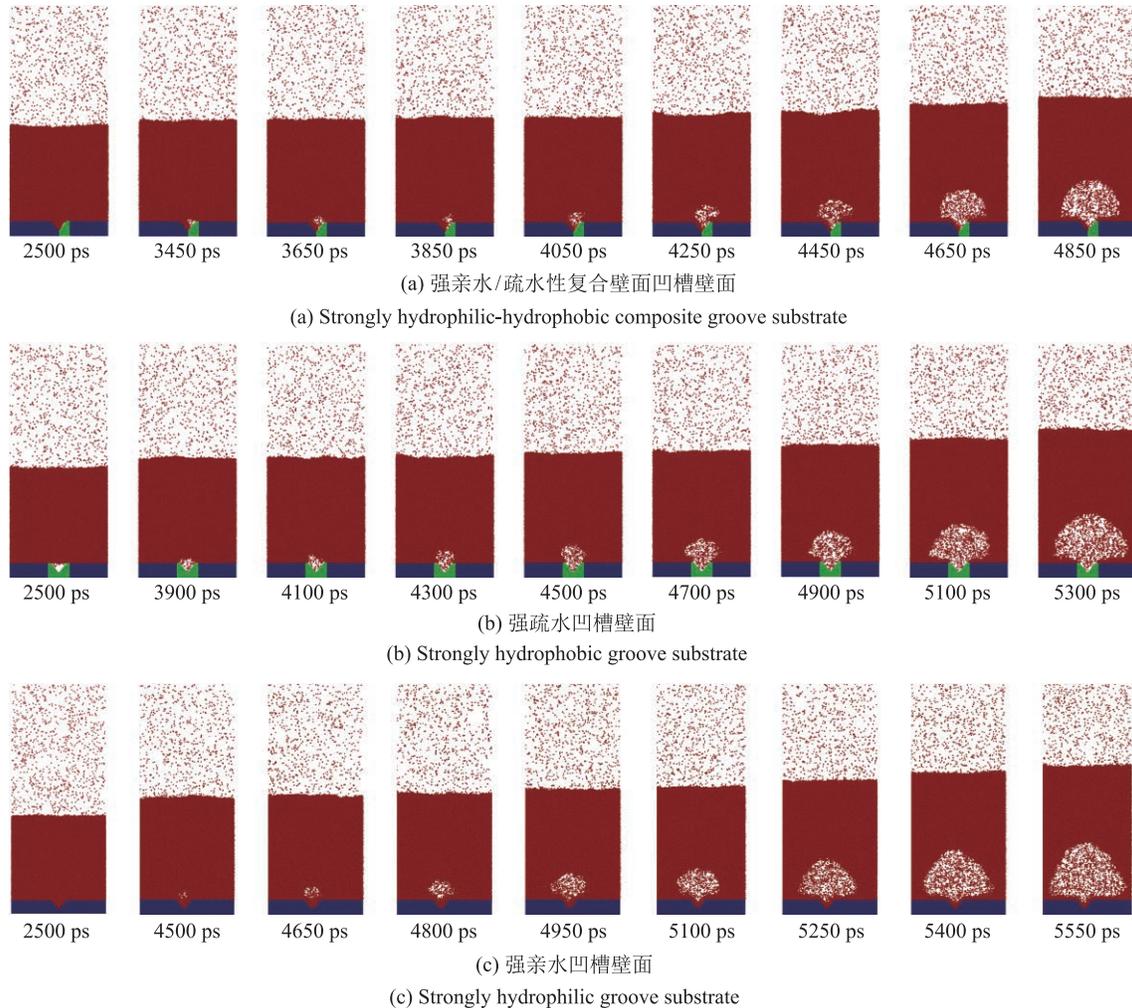


图 3 不同润湿性凹槽壁面上的气泡成核现象

Fig. 3 Representative snapshots of bubble nucleation processes on different groove substrates

所示,其中上部气体空间只截取了部分,2500 ps 为非平衡模拟的初始时刻。由图中可知,液体氩被三种壁面加热后均发生了气泡成核现象,但略有差异。对于亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面,初始时刻,凹槽亲水侧完全被液体原子覆盖,但液体原子与疏水侧还存在些许间距,无法润湿疏水表面(凹槽区域局部放大图如图 4 所示);随着非平衡加热过程进行,3450 ps 左右在凹槽疏水侧表面产生一个明显的气核,并且随加热过程不断长大,但亲水侧始终覆盖着一层液体原子,如图 3(a) 所示。对于疏水性凹槽壁面,液体原子无法进入到凹槽内,初始时刻便存在一个初始的小气核,但该气核到 3900 ps 左右才向外扩张,如图 3(b) 所示。对于亲水性凹槽壁面,4500 ps 左右在凹槽上部产生一个气核,并随加热过程快速长大,但凹槽内部始终被一层液体原子所覆盖(具体原因可参考文献 [17],这里不再赘述),如图 3(c) 所示。相比于亲水性凹槽壁面,亲水/疏

水性复合壁面凹槽内产生一个明显气核所需的时间大大缩减,减小幅度超过 52.5%(不包含平衡模拟时间);但与疏水性凹槽壁面相比,后者在非平衡模拟的初始时刻(2500 ps)便存在一个小气核。考虑到疏水性凹槽内的初始小气核需要较长时间才能进一步长大,因此不能简单通过起始成核时间来比较这三种凹槽壁面的优劣,需进一步比较成核率。

本文所构造的凹槽沿着  $y$  方向贯穿整个金属基底表面,壁面构型左右对称,使得产生的气泡不是严格意义上的球形,而是圆柱形。因此,本文以气泡体积为研究对象,计算不同润湿性凹槽壁面上的成核率。平均第一通过时间(MFPT)可定义为气核首次超过一定体积的平均所需时间 [21]。对于一个成核过程,气核临界尺寸附近的平均第一通过时间可用最速下降法来表示 [22],如式(6)所示。

$$\tau(V) = \frac{\tau_J}{2} \{1 + \operatorname{erf}[(V - V^*)c]\} \quad (6)$$

式中,  $\tau_J = \frac{1}{JV}$  为单位液体体积内成核率的倒数,  $J$  为成核率;  $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$  为误差函数;  $c = \sqrt{\frac{|U''(x^*)|}{2kT}}$  为能垒曲线顶点的曲率;  $V^*$  为临界气泡体积;  $V$  为气核体积。

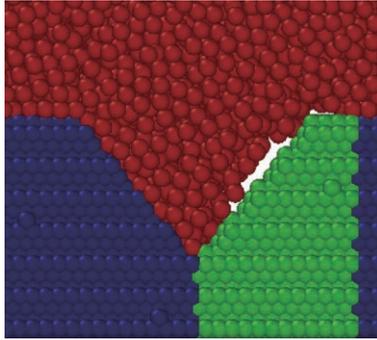


图 4 非平衡模拟初始时刻强亲水/疏水性复合壁面凹槽区域局部放大图

Fig. 4 Enlarged view of hydrophilic-hydrophobic composite groove at the initial moment of non-equilibrium simulation

从式 (6) 可以看出, 只要获得不同气泡体积所对应的平均第一通过时间, 然后拟合两者关系即可获得式 (6) 中的未知参数, 从而获得成核率。采用分子动力学模拟方法获得气核体积  $V$  对应的平均第一通过时间  $\tau(V)$  包括以下几个步骤: 首先, 在模拟过程的规定时间步 (本研究中选取每隔 1000 个时间步) 记录最大气泡核的体积  $V$ , 并记录相应的时间。然后, 将初始速度种子设置成不同的值, 重复多次相同的模拟, 将不同气核体积  $V$  所对应的多个时间进行平均, 即得到每个气核体积  $V$  的平均第一通过时间。值得注意的是, 在本文的模拟中只存在一个气核 (如图 3 所示), 该气核即为当前时间步

的最大气核。

不同润湿性凹槽壁面上气核体积对应的平均第一通过时间变化趋势如图 5 所示, 从图中可以看出拟合结果存在一定的差异, 但当气核尺寸超过一定值之后, 均可观察到一个拐点, 平均第一通过时间达到一个相对稳定值  $\tau_J = \frac{1}{JV}$ 。本文模拟的液体体积为  $4770 \text{ nm}^3$ , 因此可得三种壁面的成核率分别为  $1.13 \times 10^{-4} \text{ ns}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$  (亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面),  $9.74 \times 10^{-5} \text{ ns}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$  (疏水凹槽壁面),  $8.63 \times 10^{-5} \text{ ns}^{-1} \cdot \text{nm}^{-3}$  (亲水凹槽壁面), 对应的比例为 1.31:1.13:1。因此, 对比亲水性和疏水性凹槽壁面可知, 当壁面加热温度为 145K 时, 后者的成核率较高, 该趋势与经典成核理论定性上一致。此外, 亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面在复合润湿性的作用下成核率进一步提高。

综上可知, 在 145 K 的加热温度下, 不同润湿性凹槽壁面均可实现成核, 但亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面上气核生成/进一步长大所需的时间更短, 成核效率更高。

## 2.2 不同润湿性凹槽壁面上成核差异的原因探究

对于亲水性和疏水性凹槽上的成核机制已经在前期工作中进行充分的探究和讨论, 当凹槽内及其附近的液体原子获得足够大的动能, 并克服周围原子对其的势能束缚, 则气核生成/长大<sup>[17]</sup>。本节主要从不同润湿性凹槽壁面对固-液传热以及壁面附近液体原子势能束缚影响角度, 对比分析亲水/疏水性复合凹槽壁面更有利于成核的原因。

首先讨论不同润湿性凹槽壁面对其附近液体原子势能束缚的影响。值得说明的是, 液体原子的势能为负值, 其绝对值表示周围原子对其的势能束缚, 即相变的势能壁垒<sup>[17]</sup>。图 6 所示为初始时刻不同润湿性凹槽壁面体系势能分布云图, 其中, 固液界

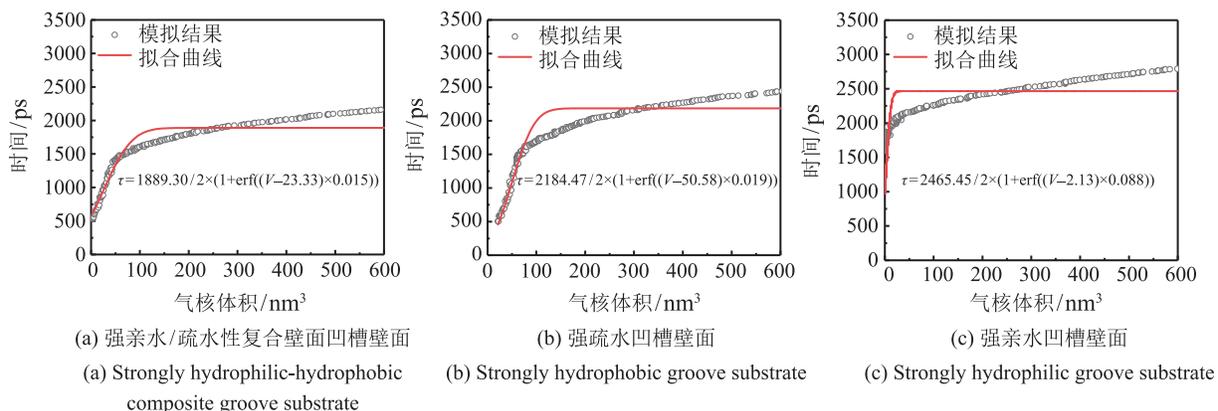


图 5 不同润湿性凹槽壁面上气核体积对应的平均第一通过时间变化趋势

Fig. 5 Trends of mean first-passage time of bubble volume for the cases with different wetting grooves

面位置位于  $z=0$  nm。从图中可以看出,液体内部势能均匀分布,壁面光滑区域附近液体原子在亲水性壁面的作用下,势能束缚大于内部原子,而凹槽区域由于润湿性搭配不同,液体原子所受的势能束缚存在差异。对于亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面,凹槽亲水侧附近的势能束缚较大,但在疏水侧附近存在势能束缚的低点,如图 6(a) 所示;对于疏水性凹槽壁面,整个凹槽区域附近的氩原子所受的势能束缚均很小,接近于 0,氩原子倾向于离开凹坑区域使得体系能量更小、更稳定,因此初始时刻形成了一个小气核<sup>[12,17]</sup>,如图 6(b) 所示;对于亲水性凹槽壁面,整个凹槽区域液体原子所受的势能束缚非常大,需吸收大量的热能来克服势能束缚<sup>[17]</sup>,如图 6(c) 所示。简而言之,亲水表面使其附近液体原

子所受的势能束缚增大,而疏水表面使其附近液体原子所受的势能束缚减小,因而疏水性凹槽内液体相变能垒最低,亲水/疏水性复合壁面凹槽内液体相变能垒次之,亲水性凹槽内液体相变能垒最高。

接下来讨论不同润湿性凹槽壁面对固液传热的影响。温度是原子动能的宏观统计结果<sup>[17]</sup>,为了便于与势能进行对比,本文直接对比不同润湿性凹槽附近液体原子动能随加热过程的变化差异。图 7 所示为不同润湿性凹槽壁面体系在 2600 ps 和 2800 ps 时的动能分布。从图中可以看出:不同润湿性凹槽壁面温度提升到 145 K 之后,靠近壁面光滑区域处的液体受热,分子动能开始增大,随着加热过程的进行,热能向上传递,越来越多的液体原子受热动能增大,而靠近凹槽处的液体原子由于润湿性差

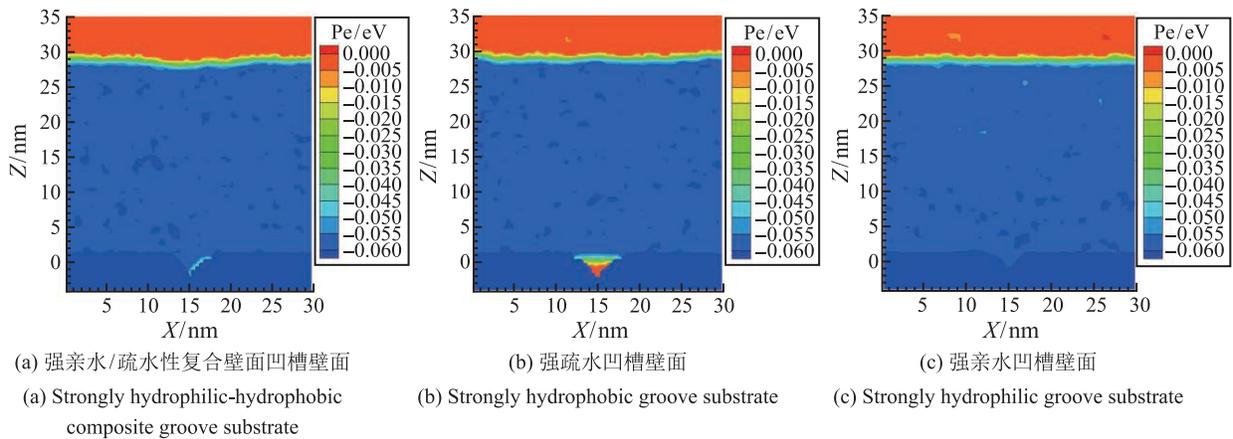
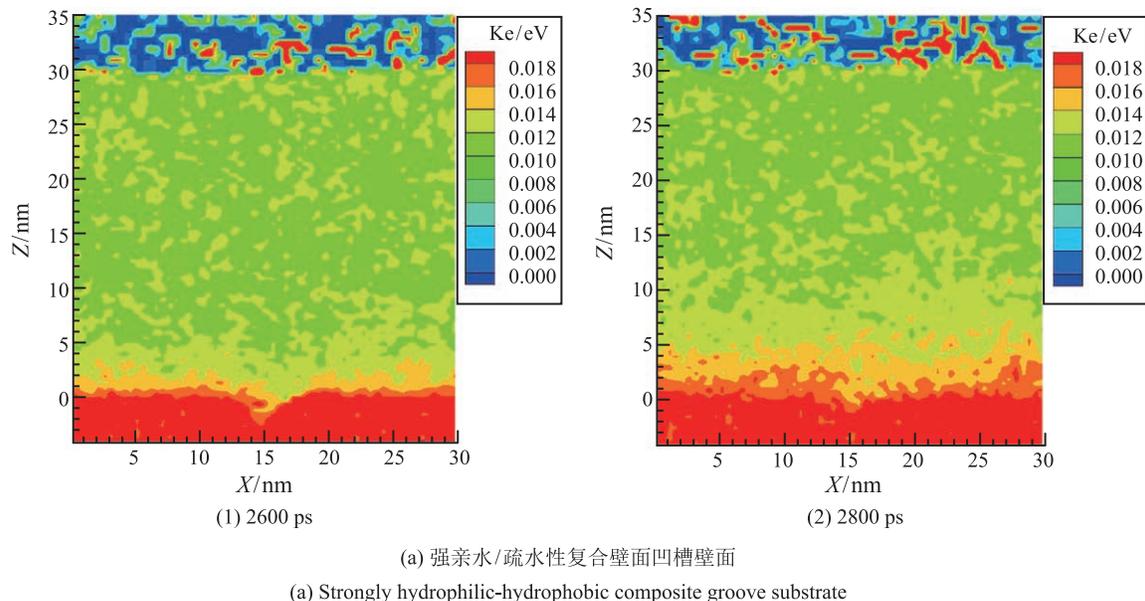


图 6 不同润湿性凹槽壁面体系非平衡模拟初始时刻势能分布

Fig. 6 Potential energy contours for the cases with different wetting grooves at the initial moment of non-equilibrium simulation stage



(a) 强亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面  
(a) Strongly hydrophilic-hydrophobic composite groove substrate

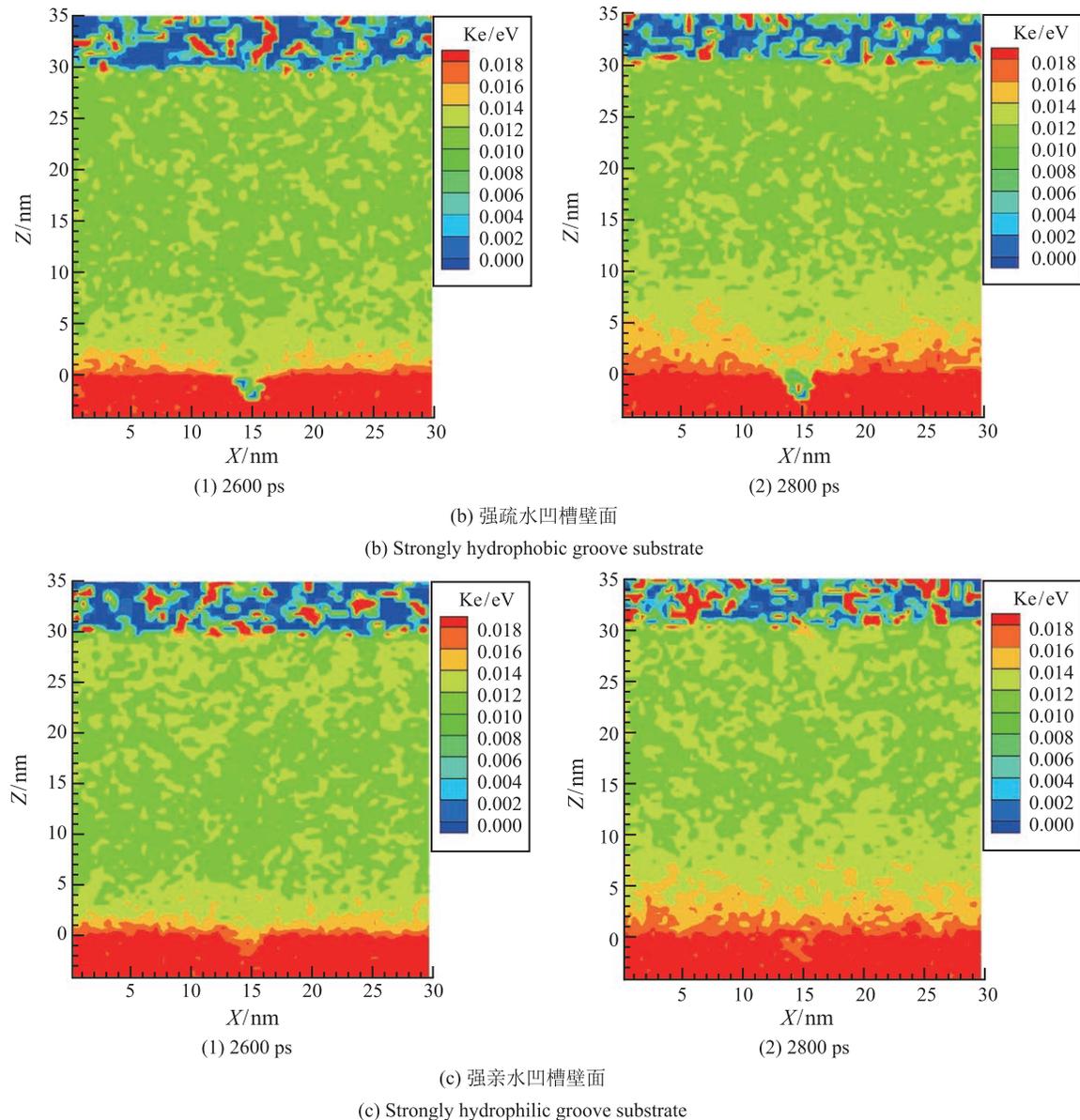


图 7 不同润湿性凹槽壁面体系在不同时刻的动能分布

Fig. 7 Kinetic energy contours for the cases with different wetting grooves at representative time steps

异导致原子动能变化不同。在纳米尺度, 界面热阻不能忽略, 且不同润湿性表面的界面热阻差异较大, 其中强疏水性表面的界面热阻约为强亲水表面的 153 倍<sup>[17]</sup>, 因此疏水性凹槽上方的液体原子很难从高温壁面获得热能, 只能通过液-液传热的方式获得少量热能<sup>[12,17]</sup>, 如图 7(b) 所示。而亲水/疏水性复合壁面凹槽内的液体原子可从亲水侧快速获得大量的热能, 因此其动能较亲水性凹槽内的液体原子动能差异较小, 且明显大于疏水性凹槽内的液体原子动能, 如图 7(a)、(c) 所示。简而言之, 亲水表面固液传热效率远高于疏水表面, 疏水性凹槽内液体获得热能的能力最弱, 亲水/疏水性复合壁面凹槽内

液体获得热能的能力次之, 亲水性凹槽内液体获得热能的能力最强。

由以上分析可知, 亲水/疏水性复合壁面凹槽同时拥有亲水性凹槽高传热效率和疏水性凹槽低相变能垒(势能束缚)的特性, 可使得凹槽内的液体原子易于转变为活化分子, 并转化为气核。图 8 所示为不同润湿性凹槽壁面体系在 3450 ps 时的总能(动能 + 势能)分布。在 3450 ps 时, 亲水/疏水性复合壁面凹槽内的靠近疏水侧的部分液体原子吸收足够的动能, 并打破其所受的势能束缚成为活化分子, 即总能大于 0 eV(图中红色区域), 转变为气核, 如图 8(a) 所示; 对于疏水性凹槽而言, 其凹槽区域

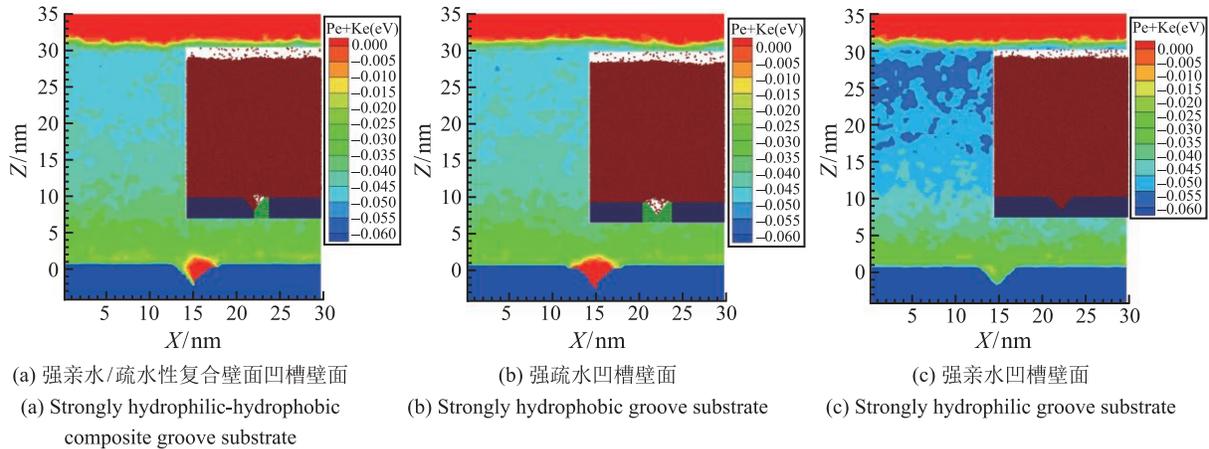


图 8 不同润湿性壁面体系在 3450 ps 时的总能分布

Fig. 8 Total energy contours for the cases with different wetting grooves at 3450 ps

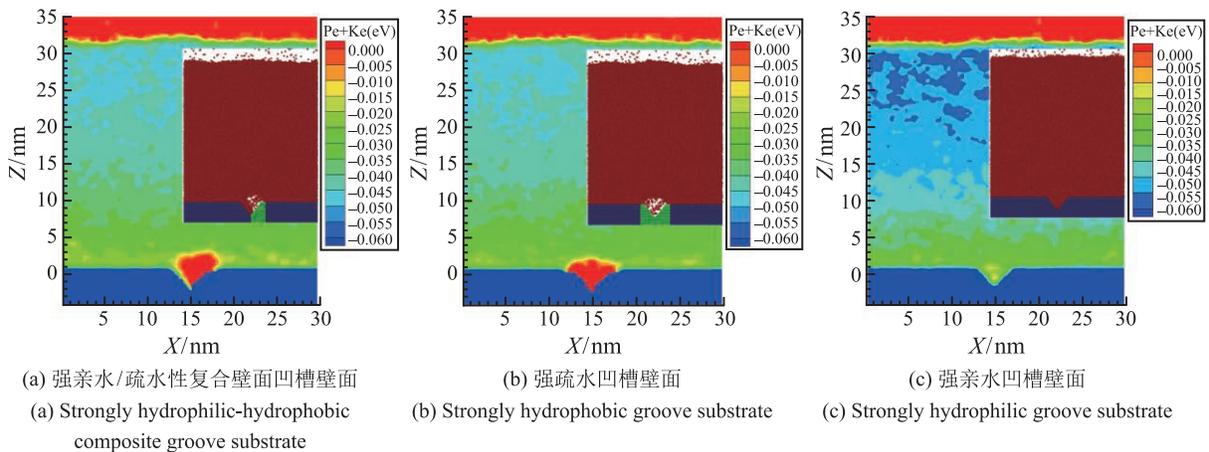


图 9 不同润湿性壁面体系在 3700 ps 时的总能分布

Fig. 9 Total energy contours for the cases with different wetting grooves at 3700 ps

在非平衡模拟初始时刻便存在一个小气核,但 3450 ps 时仅有少量凹坑上部的液体原子打破势能束缚,初始小气核尚未充分向外生长,如图 8(b) 所示;而亲水性凹槽内液体原子势能束缚较大,在 3450 ps 无法克服势能束缚实现成核,如图 8(c) 所示。因此,亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面相较于亲水性凹槽壁面所需成核时间较短。

成核率与从初始时刻到达到临界体积所需时间成反比 [22,23]。

$$J = \frac{1}{2\tau(x^*)V} \quad (7)$$

由图 5 的拟合结果可知,不同润湿性凹槽上的近似临界气核体积分别为  $23.33 \text{ nm}^3$ (亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面),  $50.58 \text{ nm}^3$ (疏水凹槽壁面),  $2.13 \text{ nm}^3$ (亲水凹槽壁面)。不同凹槽壁面对应的气核临界尺寸不同。在 3700 ps 时亲水/疏水性复合壁面凹槽壁上气核体积为  $38.02 \text{ nm}^3$ ,已经大大

超过了对应的近似临界气核尺寸  $23.33 \text{ nm}^3$ ,如图 9(a) 所示。虽然此时亲水/疏水性复合壁面凹槽内疏水侧由于气核的生成,传热效率进一步降低,但亲水侧依旧覆盖着一层液体原子,可进一步高效的为气核成长提供热能,并且气核的生成使得气液界面处液体原子所受势能束缚降低 [17]。因此,越来越多的液体原子打破势能束缚,气核快速成长,不同气核体积对应的平均第一通过时间快速进入平台区。

对于疏水性凹槽壁面,3700 ps 时初始气核才刚刚超过近似临界体积  $50.58 \text{ nm}^3$ (如图 9(b) 所示),并在 4000 ps 之后才快速向外生长。尽管该表面凹槽区域存在一个初始小气核,但其存在导致该区域存在较大的固液传热热阻。初始气核很难获得进一步生长所需的能量。观察图 8(b) 和图 9(b) 中的气核区域可知,两者大小差异不大,说明了初始气核为了打破势能束缚,实现进一步快速成长,进行了

相对较长时间的能量积蓄。

对于亲水性凹槽壁面, 壁面附近液体原子所受势能束缚太大, 对应液体原子克服势能束缚所需的热能相对较大, 且热能需进一步向上传递, 使得稍远一些的液体原子克服相对较弱的势能束缚, 实现成核。因此, 在 3700 ps 时尚未有液体原子吸收足够的能量实现成核 (如图 9(c) 所示)。最终, 在 4280 ps 左右在凹坑上部才产生明显的气核, 并在 4500 ps 之后快速成长。因此, 根据不同表面上气核超过临界尺寸的时间可知, 亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面成核率最高。

综上可得, 亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面具有亲水侧高传热效率以及疏水侧低势能束缚的特点, 使得疏水侧液体原子在较短的时间内获得大量热能, 并克服势能束缚转化为活化分子, 实现成核, 且成核率高于亲水性和疏水性凹槽壁面。

### 3 结 论

本文采用分子动力学模拟方法探究了液体氩在亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面 145 K 加热温度下的成核现象, 并与亲水性和疏水性凹槽壁面进行对比, 明确亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面在成核方面的优势, 并揭示了其优势原因。具体结论如下:

1) 不同润湿性凹槽壁面上的成核现象不同。对于亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面, 气核在疏水侧产生, 亲水侧表面始终覆盖着一层液体原子; 对于疏水性凹槽壁面, 存在一个初始小气核, 但该气核需要较长时间吸收热能才进一步长大; 对于亲水性凹槽壁面, 气核在凹槽上部产生, 凹槽内部始终被一层液体原子所覆盖。

2) 亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面具有高成核率的特点。当壁面加热温度为 145 K 时, 相比于疏水性和亲水性凹槽壁面, 亲水/疏水性复合壁面凹槽壁面成核率分别提升了 13% 和 31%。此外, 亲水性凹槽壁面上的成核率低于疏水性凹槽壁面, 该趋势定性上与经典成核理论一致。

3) 凹槽内同时拥有亲水和疏水特性是亲水/疏水性复合凹槽壁面高成核率的关键原因。在纳米尺度, 亲水表面和疏水表面分别具有高传热效率和低成核能垒的特性。亲水/疏水性复合壁面凹槽疏水侧的液体原子可在较短时间内获得大量来自亲水侧的热能, 克服其较低的势能束缚实现成核, 并快速超过临界气核尺寸, 实现高成核率。

### 参 考 文 献

[1] Maruyama S. Molecular Dynamics Methods in Microscale Heat Transfer [J]. *Advances in Numerical Heat Transfer*, 2002, 47(9): 189–226

[2] Yi P, Poulikakos D, Walther J, et al. Molecular Dynamics Simulation of Vaporization of an Ultra-thin Liquid Argon Layer on a Surface [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(10): 2087–2100

[3] Chen Y, Zou Y, Yu B, et al. Effects of Surface Wettability on Rapid Boiling and Bubble Nucleation: a Molecular Dynamics Study [J]. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2018, 22: 198–212

[4] Hens A, Agarwal R, Biswas G. Nanoscale Study of Boiling and Evaporation in a Liquid Ar Film on a Pt Heater Using Molecular Dynamics Simulation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 71: 303–312

[5] Mao Y, Zhang Y. Molecular Dynamics Simulation on Rapid Boiling of Water on a Hot Copper Plate [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 62: 607–612

[6] Morshed A K M M, Paul T C, Khan J A. Effect of Nanostructures on Evaporation and Explosive Boiling of Thin Liquid Films: a Molecular Dynamics Study [J]. *Applied Physics A: Materials Ence & Processing*, 2011, 105(2): 445–451

[7] Seyf H R, Zhang Y. Effect of Nanotextured Array of Conical Features on Explosive Boiling Over a Flat Substrate: A Nonequilibrium Molecular Dynamics Study [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 66: 613–624

[8] Seyf H R, Zhang Y. Molecular Dynamics Simulation of Normal and Explosive Boiling on Nanostructured Surface [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2013, 135(12): 121503

[9] Liu H, Qin X, Ahmad S, et al. Molecular Dynamics Study About the Effects of Random Surface Roughness on Nanoscale Boiling Process [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2019, 145: 118799–118108

[10] Yamamoto T, Matsumoto M. Initial Stage of Nucleate Boiling: Molecular Dynamics Investigation [J]. *Journal of Thermal Science & Technology*, 2012, 7: 334–349

[11] Zhou W, Li Y, Li M, et al. Bubble Nucleation Over Patterned Surfaces With Different Wettabilities: Molecular Dynamics Investigation [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2019, 136: 1–9

[12] Chen Y, Li J, Yu B, et al. Nanoscale Study of Bubble Nucleation on a Cavity Substrate Using Molecular Dynamics Simulation [J]. *Langmuir*, 2018, 14: 14234–14248

[13] Chen Y, Zou Y, Wang Y, et al. Bubble Nucleation on Various Surfaces With Inhomogeneous Interface Wettability Based on Molecular Dynamics Simulation [J]. *International Communications in Heat & Mass Transfer*, 2018, 98: 135–142

[14] Nagayama G, Tsuruta T, Cheng P. Molecular Dynamics Simulation on Bubble Formation in a Nanochannel [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2006, 49: 4437–4443

[15] She X, Shed T A, Lindeman B, et al. Bubble Formation on Solid Surface With a Groove Based on Molecular Dynamics Simulation [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2016, 95: 278–287

[16] Maruyama S, Kimura T. A Molecular Dynamics Simulation of Bubble Nucleation on Solid Surface [J]. *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu B Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Part B*, 1999, 65: 3461–3467

[17] Chen Y, Yu B, Zou Y, et al. Molecular Dynamics Studies

- of Bubble Nucleation on a Grooved Substrate [J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2020, 156: 119850
- [18] Delhommelle J, Millie P. Inadequacy of the Lorentz-Berthelot Combining Rules for Accurate Predictions of Equilibrium Properties by Molecular Simulation [J]. *Molecular Physics*, 2001, 99: 619–625
- [19] Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1993, 117: 1–19
- [20] Allen M P, Tildesley D J, Banavar J R. *Computer Simulation of Liquids* [M]. New York: Oxford University Press, 1987
- [21] Li B, Gu Y, Chen M. Cavitation Inception of Water With Solid Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 51: 120–128
- [22] Wedekind J, Strey R, Reguera D. New Method to Analyze Simulations of Activated Processes [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 134103
- [23] Zwanzig R. *Nonequilibrium Statistical Mechanics* [M]. Oxford: Oxford University Press, 2001