

## 润湿性影响薄液膜沸腾传热的分子动力学研究\*

白璞<sup>1)2)†</sup> 王登甲<sup>1)2)</sup> 刘艳峰<sup>1)2)</sup>

1) (西安建筑科技大学, 绿色建筑全国重点实验室, 西安 710055)

2) (西安建筑科技大学建筑设备科学与工程学院, 西安 710055)

(2023年12月27日收到; 2024年2月4日收到修改稿)

纳米尺度下表面润湿性如何影响薄液膜沸腾传热仍是一个具有挑战性的研究. 本研究采用分子动力学方法探讨壁面润湿性影响纳米尺度薄液膜沸腾换热的机制. 结果发现: 亲水表面能够显著地提升沸腾换热性能, 有较早的沸腾起始时间, 较高的升温速率、热流密度和界面导热率, 以及较小的界面热阻. 通过建立二维表面势能模型, 揭示表面润湿性影响纳米尺度沸腾换热的机理. 亲水壁面的表面势能为 $-0.34$  eV, 而疏水壁面的表面势能仅为 $-0.09$  eV, 提升表面润湿性强化沸腾传热的本质原因是表面势能绝对值的提高. 此外, 通过计算分子间的相互作用能, 揭示了纳米尺度下亲疏水壁面的成核机理. 水分子-亲水壁面、水分子-疏水壁面和水分子内部的相互作用能分别为 $1.57$ ,  $0.26$ 和 $0.48$  eV/nm<sup>2</sup>. 亲水表面的界面能大于水分子内部的相互作用能, 因此亲水表面上气泡成核发生在水膜内部; 疏水表面上的界面能比水分子内部的相互作用能弱, 疏水表面的气泡成核发生在固/液界面处. 本研究揭示了表面润湿性如何影响纳米尺度薄液膜沸腾传热和气泡成核的主要机制.

**关键词:** 润湿性, 表面势能, 相互作用能, 薄液膜沸腾, 分子动力学**PACS:** 02.70.Ns, 64.70.fh, 68.08.-p, 68.08.Bc**DOI:** 10.7498/aps.73.20232026

## 1 引言

沸腾传热是高热负荷表面保持相对较低温度的有效手段, 具有高传热系数的特点, 在航空航天、机械制造、芯片冷却以及能源化工等诸多工业领域具有广泛应用和重要意义<sup>[1,2]</sup>. 近年来, 随着微纳结构表面和表面改性等强化技术的发展, 加上微机电加工技术的突飞猛进, 这些领域的仪器设备越来越趋于紧凑化、轻型化、小型化和高效率<sup>[3]</sup>.

目前, 有大量实验证实通过改变表面润湿性可以强化沸腾传热. 例如, Hu等<sup>[4]</sup>观察到疏水表面比亲水表面具有更好的沸腾传热系数, 然而临界热流密度 (CHF) 低. Zhang等<sup>[5]</sup>发现, 在低过热度

条件下, 疏水表面比亲水表面具有更低的沸腾起始温度和更高的传热系数. 此外, 还有学者采用格子 Boltzmann 方法研究微尺度下壁面润湿性对沸腾的影响<sup>[6]</sup>. Lee等<sup>[7]</sup>证明了润湿性的减弱可以提高传热系数, 但会降低临界热流密度. Jo等<sup>[8]</sup>研究了在核态沸腾中, 气泡在疏水和亲水表面的成核位置、脱离频率等. 然而在纳米尺度下, 难以通过实验研究或者宏观尺度的数值模拟方法实现气泡成核的观察以及热流密度的测量.

分子动力学模拟 (MD) 作为基于经典牛顿力学定律的数值模拟方法, 被广泛地应用到纳米尺度沸腾现象的研究. 例如, Zhang等<sup>[9]</sup>通过分子动力学模拟证明了表面润湿性是影响沸腾传热的主要因素之一. Wang等<sup>[10]</sup>指出表面润湿性的增强会

\* 陕西省科技攻关计划 (批准号: 2024JC-YBQN-0515) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bp1512905225@163.com

降低界面热阻从而促进沸腾传热. 同时, Cao 与 Cui<sup>[11]</sup> 发现由于亲水性固体壁面和液体之间的振动态密度 (VDOS) 失配较低, 因此液膜在亲水表面上具有更好的传热性能. 此外, Hens 等<sup>[12]</sup> 的研究表明, 由于亲水性表面具有更强的固-液界面作用势, 因此可以显著地改善沸腾传热性能. Chen 等<sup>[13]</sup> 发现在沸腾过程中始终会有一层氩原子附着在亲水性的三角形纳米通道上, 同时亲水性纳米通道比疏水性纳米通道传递更多的热量, 从而促进气泡成核. Yin 等<sup>[14]</sup> 还通过分析液膜的势能分布, 证明增强表面润湿性可以增加气泡成核速率. Wang 与 Li<sup>[15]</sup> 表明亲水面积比大的亲疏水混合表面的界面热阻低, 沸腾传热性能好.

综上所述, 在纳米尺度下, 亲水表面比疏水表面具有更好的传热性能. 然而, 表面润湿性影响沸腾传热的本质原因仍然尚不清楚. 本研究采用分子动力学模拟方法, 研究亲水和疏水表面上水分子的沸腾现象. 提出固-液之间的二维表面势能, 分析两者之间的关系, 揭示亲水表面促进沸腾传热的机制. 同时, 通过计算分子间的相互作用能, 进一步揭示纳米尺度下亲疏水壁面的成核机理. 本研究有助于加强对纳米尺度下气泡成核和沸腾传热机理的理解, 为实际应用提供一定的理论支撑.

## 2 模型建立

模拟系统如图 1(a) 所示, 模拟盒子的尺寸为  $8.66 \text{ nm}(x) \times 3.61 \text{ nm}(y) \times 40.0 \text{ nm}(z)$ .  $x$  和  $y$  方向均为周期性边界条件,  $z$  方向是固定边界条件, 原子

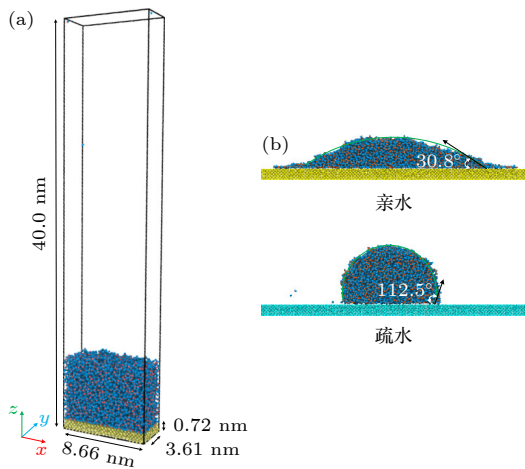


图 1 系统初始模型

Fig. 1. Initial snapshots of simulated system.

撞到壁面后会以原速弹回, 该过程没有能量和原子损失. 系统底部由铜原子以面心立方晶格结构 (FCC) 排列形成固体壁面, 其中晶格系数为  $3.61 \text{ \AA}$ , 铜基板密度为  $8690 \text{ kg/m}^3$ . 固体基板有五层, 底下两层被固定以防止铜板在高温条件下受热变形, 上边三层是热源层, 与液膜进行热量传递<sup>[16,17]</sup>. 紧挨壁面的是厚度为  $6.0 \text{ nm}$  的液态水膜, 由  $6570$  个水分子组成. 水分子采用 TIP4P 势能模型, 由于 TIP4P 模型可以得到与实验结果更接近的物性参数<sup>[18]</sup>. 其中, H—O—H 键角为  $104.52^\circ$ , 键长恒定为  $0.957 \text{ \AA}$ .

在分子动力学方法中, 原子间的势能函数在描述原子运动中起着重要作用<sup>[13,19]</sup>. 铜-铜、铜-氧原子间的相互作用采用 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势能模型<sup>[19]</sup>, 表达式为

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

式中,  $r$  是原子间的距离,  $\sigma$  和  $\varepsilon$  分别是尺寸参数和能量参数. 在模拟过程中原子间相互作用的截断半径为  $10 \text{ \AA}$ , 超过此距离相互作用忽略不计. 同时, 采用 Lorentz-Berthelot 守则得到铜-氧原子间的尺寸参数和能量参数<sup>[16]</sup>:

$$\sigma_{\text{Cu-O}} = \frac{\sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{O}}}{2}, \quad \varepsilon_{\text{Cu-O}} = \alpha \sqrt{\varepsilon_{\text{Cu}} \varepsilon_{\text{O}}}, \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  是能量调节系数,  $\alpha$  的值越大, 固体壁面的润湿性越强. 为了测量不同调节系数下液滴与壁面之间的接触角, 模拟了直径为  $10 \text{ nm}$  的圆柱状液滴在壁面上的铺展特性. 当  $\alpha = 0.64$ ,  $\varepsilon_{\text{Cu-O}} = 0.034 \text{ eV}$  时, 液滴在固体壁面的静态接触角为  $30.8^\circ$ , 为亲水性壁面;  $\alpha = 0.17$ ,  $\varepsilon_{\text{Cu-O}} = 0.009 \text{ eV}$  时, 液滴在固体壁面的接触角为  $112.5^\circ$ , 为疏水性壁面, 如图 1(b) 所示<sup>[20,21]</sup>. 水分子间的相互作用包括长程静电作用和 LJ 势能作用<sup>[19]</sup>:

$$U_{ij} = \frac{Cq_{e,i}q_{e,j}}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3)$$

式中,  $C$  是库伦常数,  $q_e$  是原子所带的电荷. 原子间的相互作用力可以通过势能梯度表示为<sup>[22]</sup>

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_{ij}}{dt^2} = \mathbf{F}_{ij} = - \frac{\partial U_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}}, \quad (4)$$

式中,  $m$  是原子的质量,  $t$  是时间. 可见, 原子间的作用势和作用力成正相关, 在距离一定的情况下, 作用势越大, 作用力也就越大. 原子间作用势能参数如表 1 所列.

表 1 原子间作用势能参数  
Table 1. Potential energy and related parameters between particles.

粒子 $i, j$	$q_e/e$	$\sigma_{ij}/\text{\AA}$	$\varepsilon_{ij}/\text{eV}$
H-H	+0.52	0.00	0.0000
O-O	-1.04	3.165	0.006998
Cu-Cu	—	2.33	0.4096
Cu-H	—	0.00	0.0000
Cu-O(亲水)	—	2.75	0.034
Cu-O(疏水)	—	2.75	0.009

本模拟采用开源分子动力学模拟软件 LAMMPS 实现, 并采用 OVITO 软件实现可视化结果<sup>[23,24]</sup>. 模拟过程分为系统平衡阶段和相变阶段. 在平衡阶段, 整个系统在 300 K 的 NVT 系综中运行 1000 ps. 纳米尺度下薄液膜发生沸腾需要较高的温度, 同时为了分析润湿性对热传导、气泡成核以及快速沸腾等多个阶段的影响. 在相变阶段, 水分子采用 NVE 系综, 基底采用 NVT 系综控制温度, 基底温度在 3500 ps 内从 300 K 匀速增加到 1000 K, 加热速率为 0.20 K/ps. 由于纳米尺度下的薄液膜沸腾是一个非稳态传热过程, 不同的升温速率会对沸腾过程产生影响. 本文旨在研究亲疏水表面对薄液膜沸腾传热性能的影响, 在保持固定升温速率的情况下, 对比不同润湿性表面的沸腾现象. 采用 Velocity-Verlet 算法求解运动方程, 时间步长取为 1 fs, 每 1 ps 输出体系中粒子的位置和速度.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 传热性能

沿  $x, y$  和  $z$  方向将系统分为 20, 10 和 100 个部分, 每个计算域的尺寸分别为 0.43 nm ( $x$ )  $\times$  0.36 nm ( $y$ )  $\times$  0.4 nm ( $z$ ), 根据原子的位置, 可以得到各部分水分子的密度. 在纳米尺度下, 通常采用均值法来区分气体和液体, 在本研究中, 当水分子密度低于 300 kg/m<sup>3</sup> 时视为水蒸气, 当水分子密度超过 300 kg/m<sup>3</sup> 视为液态水. 计算不同时刻每个计算域的密度, 当固/液界面或水膜内部首次出现体积超过 15 nm<sup>3</sup> 的单个气泡时, 视为气泡胚核的形成; 之后, 当  $z$  方向首次出现平均厚度大于 2.5 nm 且完整汽化层时, 视为快速沸腾的开始.

图 2 给出了水分子在亲水和疏水壁面上的相变过程. 如图 2(a) 所示, 可以看出在 1500 ps 前,

液膜体积受热膨胀同时伴随有少量的水分子蒸发. 约 1800 ps, 气泡胚核在稍微远离固体壁面的水膜内部随机生成. 随着固体壁面温度的增加, 气泡胚核在约 1832 ps 生长为一个较大的气泡, 然后在 1860 ps 左右迅速变为蒸汽层. 在宏观尺度的核态沸腾中, 存在气泡的成核、长大和脱离, 以及液体的补充. 然而在纳米尺度下, 由于水膜的厚度较小, 所以只能观察到气泡的形成和生长, 无法捕捉到气泡的脱离和液体的补充. 因此在纳米尺度下, 水蒸气层的首次形成通常被认为是沸腾的开始<sup>[25]</sup>. 随后, 高压的蒸汽层推动水膜快速上升, 这与宏观尺度下的 Leidenfrost 现象或膜态沸腾相似, 这种现象在纳米尺度下通常被认为是快速沸腾或爆炸沸腾<sup>[25,26]</sup>.

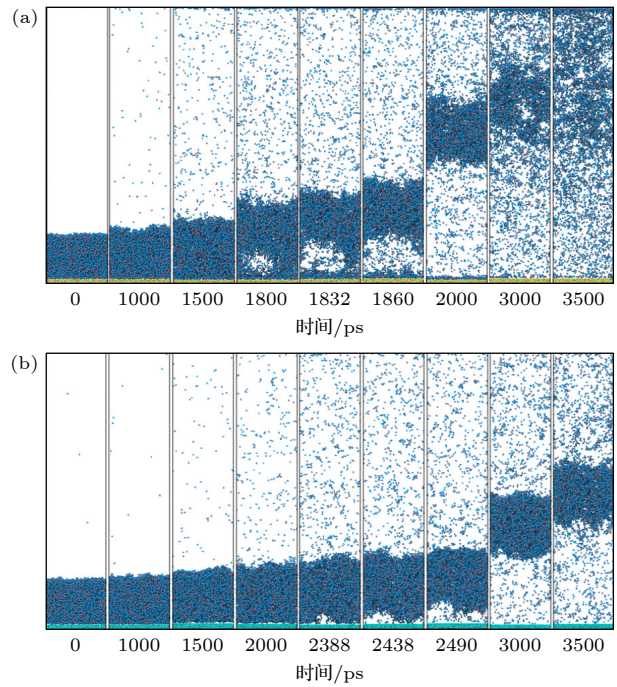


图 2 水分子在亲疏水表面上相变行为的快照 (a) 亲水表面; (b) 疏水表面

Fig. 2. Snapshots of phase-change behavior for liquid water on (a) hydrophilic and (b) hydrophobic surfaces.

在整个相变过程中, 随着水分子的蒸发、气泡的形成、生长以及快速沸腾, 可以将其认为是纳米体系中的薄液膜沸腾现象. 水分子在疏水壁面上的相变过程如图 2(b) 所示, 可以看出在 2388 ps 左右, 气泡胚核随机在固-液界面处生成, 在约 2490 ps 变成蒸汽层. 发生在亲水表面的气泡胚核和沸腾的起始时间分别比疏水表面分别快 588 ps 和 630 ps, 说明亲水表面具有较好的传热性能.

图 3(a) 显示了亲疏水壁面上方气泡体积的变化图. 液膜在受热过程中处于热力学亚稳态, 系统能量不断振荡. 由于能量分布不均匀, 局部分子密度瞬时波动, 容易触发蒸汽空隙但会快速消失. 因此, 忽略密度波动引起小体积蒸汽间隙瞬态变化的影响, 当单个气泡的体积超过  $15 \text{ nm}^3$  时, 将其视为一个气泡核. 在本模拟中, 亲疏水壁面均只出现一个气泡核. 气泡体积在液膜蒸发阶段为  $0 \text{ nm}^3$ , 发生气泡成核后, 气泡生成速率迅速增加. 亲水表面的气泡生长速率大于疏水表面的气泡生长速率, 从气泡成核到发生快速沸腾阶段, 亲水表面的气泡生长速率是  $1.59 \text{ nm}^3/\text{ps}$ , 疏水表面的是  $0.50 \text{ nm}^3/\text{ps}$ .

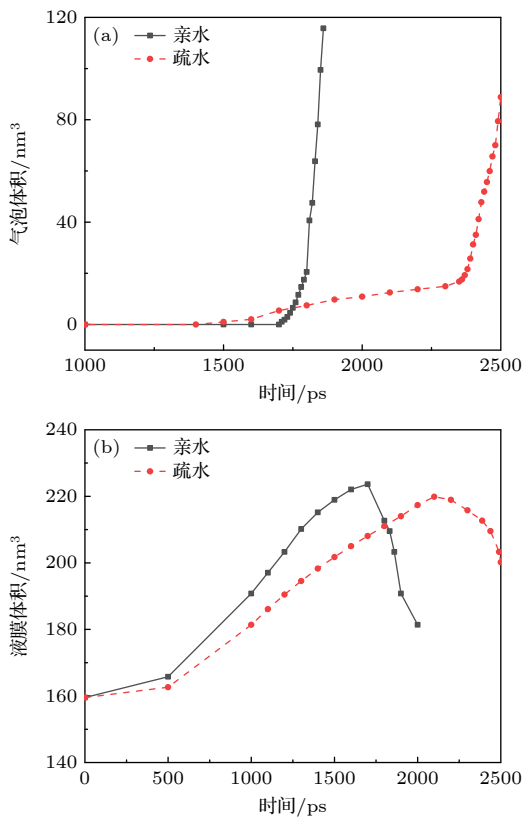


图 3 亲疏水表面 (a) 气泡体积和 (b) 液膜体积变化图  
Fig. 3. Variation of (a) bubble volume and (b) water film volume on hydrophilic and hydrophobic surfaces.

图 3(b) 显示了亲疏水表面液膜体积的变化图. 亲疏水表面的液膜的体积在初始时刻均为  $160 \text{ nm}^3$  左右, 随着固体表面的加热, 水膜体积逐渐增加. 亲水表面的液膜体积在 1700 ps 时达到最大, 约  $223.6 \text{ nm}^3$ ; 疏水表面的液膜体积在 2100 ps 时达到最大, 为  $219.9 \text{ nm}^3$ . 此外, 亲水表面的液膜增长速率大于疏水表面的液膜增长速率. 前 1500 ps, 亲水表面的液膜增长速率是  $0.040 \text{ nm}^3/\text{ps}$ , 疏水表

面的是  $0.028 \text{ nm}^3/\text{ps}$ .

此外, 分析了亲疏水壁面液态水分子的径向分布函数 (RDF), RDF 是对参考原子周围其他原子分布概率的度量<sup>[27]</sup>, 亲疏水表面不同时刻氧原子之间的 RDF 如图 4 所示. 亲疏水表面 RDF 第一峰值的位置均在  $2.65 \text{ \AA}$ , 亲水表面在 0, 1000 和 1800 ps 时的第一峰值分别是 95.5, 80.4 和 72.4; 疏水表面在 0, 1000 和 2390 ps 时的第一峰值分别是 94.4, 78.7 和 68.5. 由图 4 可以看出, 亲疏水表面 RDF 的峰值随着相变时间的增加而降低, 说明随着壁面的加热, 液膜内部的水分子会逐渐扩散, 密度逐渐降低.

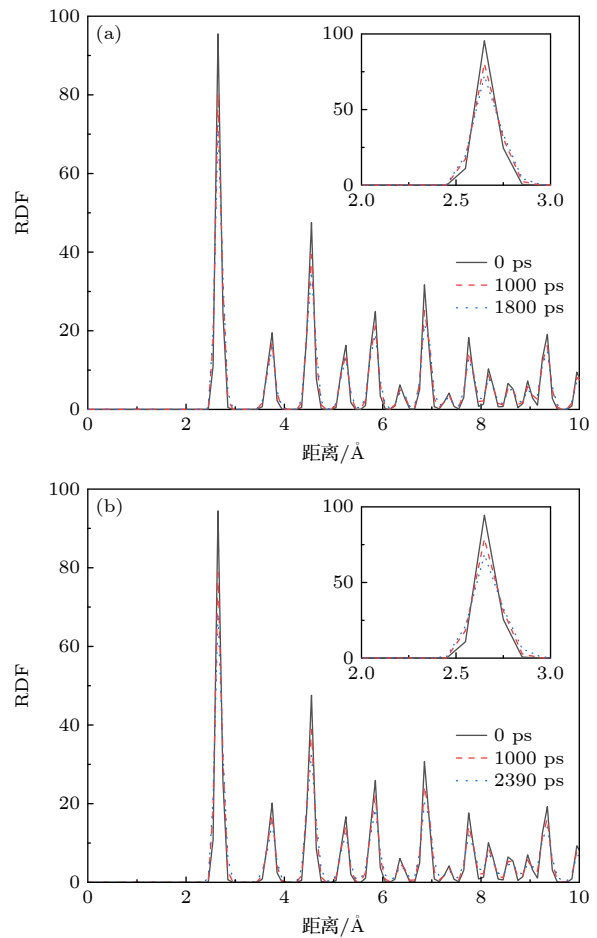


图 4 (a) 亲水和 (b) 疏水表面氧原子的径向分布函数  
Fig. 4. Radial distribution function of O-O atoms on (a) hydrophilic and (b) hydrophobic surfaces.

通过铜基底对水分子加热, 薄液膜经历了从液态到气态的相变过程, 由相变前的固-液界面转变为相变后的固气界面. 本文旨在研究亲疏水表面对薄液膜沸腾传热整个过程和性能的影响, 因此将固体壁面上的所有水分子看作一个整体. 图 5 为基底

温度和亲疏水表面上系统内部所有水分子温度的变化情况, 水分子的温度通过对其动能的求和来计算<sup>[9]</sup>:

$$\frac{1}{2} N_f k_B T_1 = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2, \quad (5)$$

式中,  $N_f$  是水分子的总自由度,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $v_i$  是水分子的质心速度,  $T_1$  为系统内所有水分子温度.

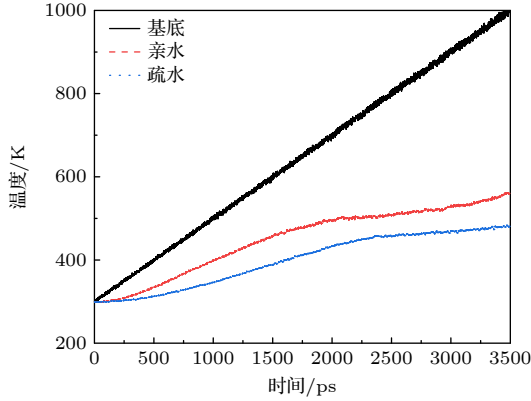


图 5 基底和水分子的温度变化图

Fig. 5. Temperatures of substrate wall and liquid water.

在相变阶段, 铜基底以 0.20 K/ps 的升温速率从 300 K 匀速增加到 1000 K. 水分子从固体壁上吸收能量, 温度逐渐升高. 水分子温度的升高是由于液-固之间的相互作用和碰撞引起水分子动能的增加. 由图 5 可知, 水分子在亲水表面的升温速率大于在疏水表面的升温速率, 因此可以获得更多的能量来触发气泡成核和沸腾. 在整个相变过程中, 水分子在亲水表面的平均升温速率为 0.076 K/ps, 而疏水表面的平均升温速率为 0.053 K/ps.

为了比较不同润湿性表面的传热性能, 计算了固-液之间的热流密度, 表达式为<sup>[28]</sup>

$$q = \frac{1}{A_s} \frac{dE_1}{dt}, \quad (6)$$

式中,  $A_s$  是在系统在  $x$ - $y$  平面上的截面积,  $A_s = 8.66 \times 3.61 \text{ nm}^2$ ;  $E_1$  是所有水分子的内能总和.

图 6 给出了不同润湿性表面上水分子的热流密度变化图. 对于亲水表面, 热流密度在约 500 ps 前快速增加, 随后缓慢增加并在 6—8  $\text{GW}/\text{m}^2$  范围内波动. 1860 ps 左右发生沸腾现象, 由于蒸汽层的形成会产生较大热阻, 所以热流密度急剧下降. 最后, 热流密度在 3  $\text{GW}/\text{m}^2$  左右波动. 亲水表面的热流密度普遍高于疏水表面的热流密度. 水分子在亲水表面的最大热流密度为 8.55  $\text{GW}/\text{m}^2$ , 而在

疏水表面的最大热流密度为 6.46  $\text{GW}/\text{m}^2$ , 亲水表面的最大热流密度比疏水表面高出 32%. Cai 等<sup>[29]</sup>的实验工作也得到了类似的结果. 他们的研究结果表明, 与疏水表面相比, 超亲水表面提升了 83% 的临界热流密度. 由图 6 可以看出, 在纳米尺度和宏观尺度下, 亲水性表面均具有较高的临界热流密度.

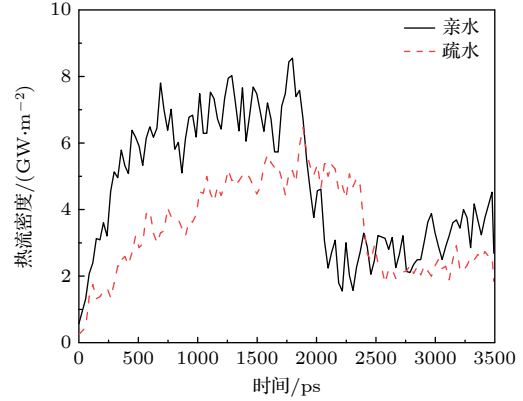


图 6 亲疏水表面上水分子的热流密度变化图

Fig. 6. Heat flux for water molecules over hydrophilic and hydrophobic surfaces.

在纳米尺度下, 固-液之间的传热模式主要以热传导为主. 所以界面热导是反应传热性能的重要参数, 较大的界面热导表示热量更容易从固体传递到液体. 在本研究中, 界面热导定义为<sup>[27,28]</sup>

$$K = \frac{q}{T_s - T_1}, \quad (7)$$

式中,  $T_s$  为基底温度.

不同润湿性表面的界面热导如图 7 所示. 对于亲水性表面, 由于热流密度的快速增加和固/液界面较小的温度梯度, 界面热导在前约 400 ps 急剧增加, 达到 111.1  $\text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ . 之后, 固-液间温度梯度逐渐增大而热流密度相对稳定, 界面热导逐渐减小. 约 1860 ps 发生快速沸腾后, 界面热导迅速降低到约 10  $\text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$  并在此范围波动到 3500 ps. 疏水表面界面热导的变化趋势和亲水表面相似, 不同之处在于疏水表面的界面热导相对较低. 在整个模拟过程中, 亲水表面的平均界面热导是 40.7  $\text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ , 而疏水表面为 19.7  $\text{MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

纳米尺度下固-液界面热阻极大影响传热速率. 在本研究中, 固-液界面热阻由 (8) 式计算得出<sup>[30]</sup>:

$$R_K = \frac{T_s - T_1}{q}. \quad (8)$$

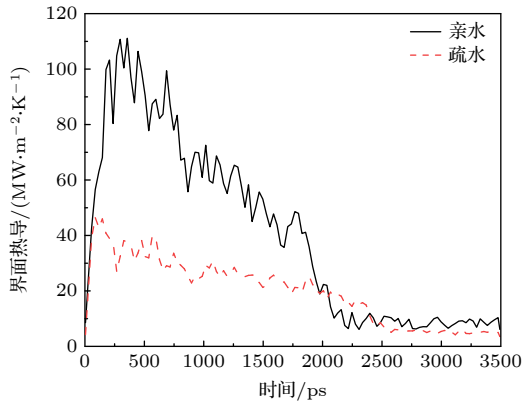


图 7 亲疏水表面上水分子的界面热导变化图

Fig. 7. Interfacial thermal conductance for water molecules on hydrophilic and hydrophobic surfaces.

图 8 显示了水分子在亲水和疏水表面上的界面热阻变化图. 在沸腾开始前, 随着固体壁面的加热, 水膜体积逐渐增大, 密度减小, 因此界面热阻缓慢增加. 在这一阶段, 亲水表面的界面热阻相对较低. 例如, 在 1800 ps 前, 亲水表面的平均界面热阻是  $1.51 \times 10^{-8} \text{ (m}^2 \cdot \text{K) / W}$ , 而疏水表面为  $3.51 \times 10^{-8} \text{ (m}^2 \cdot \text{K) / W}$ . 当沸腾发生后, 水膜脱离壁面, 固-液界面完全转变为固气界面, 界面热阻迅速增加. 此外, 在发生快速沸腾后, 疏水表面附近的水分子较少, 而亲水表面附近的水分子较多 (图 2 和图 11). 壁面附近较多的水分子有利于促进固-液之间的热量传递. 因此, 沸腾发生之后, 亲水表面的界面热阻同样比疏水表面的低. 由于界面热阻较低, 在整个相变过程中, 亲水性壁面上的水分子更容易吸收热量. 基于这一优势, 亲水表面更有利于增强沸腾传热. 然而, 表面润湿性如何影响沸腾传热的深层原因尚未揭示, 将在以下小节中从表面势能和相互作用能的角度进行讨论.

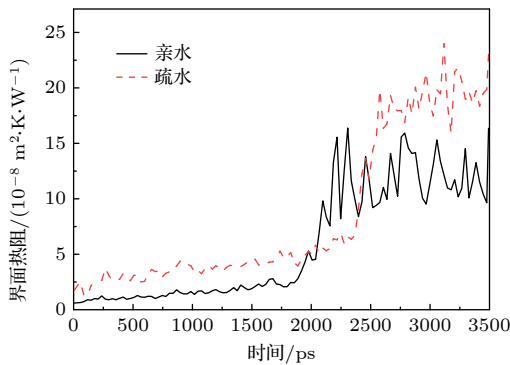


图 8 亲疏水表面上水分子的界面热阻变化图

Fig. 8. Interfacial thermal resistances for water molecules over hydrophilic and hydrophobic surfaces.

### 3.2 表面势能

在纳米尺度下, 相变传热是液态水分子从固体壁面吸收热量转化为水蒸气或发生气泡成核的过程. 分子间的相互作用在这一过程中起着至关重要的作用. 在 MD 模拟中, 作用势能是一个可以近似原子间相互作用的数学模型 [24]. 因此, 影响相变换热过程的主要因素之一是固/液间的相互作用势能. 本研究提出了一种描述液体在固体基底上相互作用的二维模型. 图 9 给出了铜板上水分子与铜原子的相互作用示意图, 下方黄色的是铜原子, 上方红色的是氧原子. 在模拟中, 由于 Cu-H 的势能可以忽略, 所以对于铜表面的水分子, 只考虑 Cu-O 间的相互作用, 粒子间的相互作用在  $r_c = 10 \text{ \AA}$  的截断半径内. 由图 9 可以看出, 当氧原子到铜板的距离在  $z$  方向一定时, 相互作用势能将沿  $x$  方向发生周期性的变化.

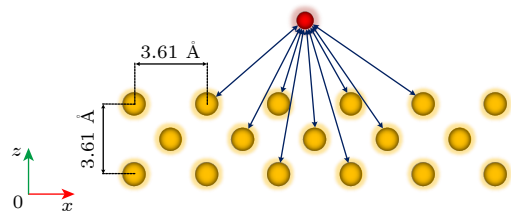


图 9 水分子与铜基底的相互作用

Fig. 9. Interactions between water molecules and real copper surface.

在铜表面上的  $x$  方向取铜的晶格常数  $3.61 \text{ \AA}$ ,  $z$  方向取粒子间相互作用的截断半径  $10 \text{ \AA}$  所构成的区域作为一个周期性单元. 铜和氧粒子间的相互作用势能可以通过 (1) 式计算, 亲疏水表面在一个单元内的相互作用势能分布如图 10 所示. 可以看出, 势能在  $z < 2.0 \text{ \AA}$  时为较大正值, 沿  $z$  方向急剧下降到  $z = 2.1\text{--}2.7 \text{ \AA}$  时的零值, 在  $x = 1.8 \text{ \AA}$ ,  $z = 2.5 \text{ \AA}$  取得最大负值, 约  $-0.087 \text{ eV}$ . 之后, 负值沿  $z$  方向距离的增加而逐渐减小, 直到表面势能在  $z = 10 \text{ \AA}$  时再次接近零. 相互作用的强度由表面势能的绝对值来反映, 表面势能的绝对值越高, 它们之间的相互作用就越强. 由图 10 可以看出, 亲水表面的势能强于疏水表面的势能. 此外, 铜与氧之间的表面势能, 即总势能为 [14,31]

$$\langle U \rangle = \iint U(x, y) dx dy, U(x, y) < 0. \quad (9)$$

在一个单元内, 亲水壁面的表面势能为  $-0.34 \text{ eV}$ ,

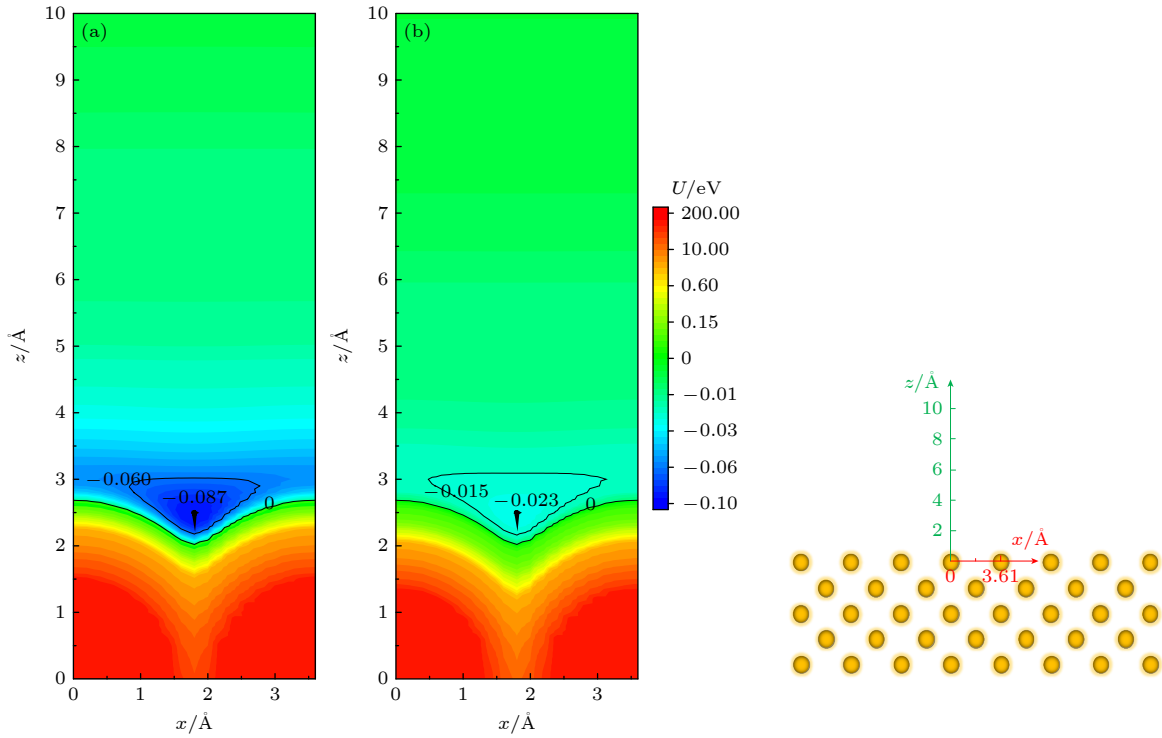


图 10 亲疏水表面的相互作用势能分布图 (a) 亲水表面; (b) 疏水表面

Fig. 10. Distribution of interaction potential energy for the (a) hydrophilic and (b) hydrophobic plate surfaces in a periodic cell.

而疏水壁面的表面势能仅为 $-0.09$  eV. 亲水表面的最大绝对势能 ( $-0.087$  eV) 是疏水表面的最大绝对势能 ( $-0.023$  eV) 的 3.8 倍.

表面势能会影响固体表面水分子的吸附情况, 进而影响到整个沸腾过程. 图 11 统计了亲疏水表面  $1$  nm 区域内水分子数量变化图. 亲水性表面较疏水性表面具有较强的表面势能, 因此能吸附更多的水分子.  $0$  ps 时, 亲水表面附近  $1$  nm 区域内约有 1113 个水分子, 疏水表面约有 1000 个水分子. 随着温度增加, 水膜受热体积膨胀, 密度减小, 固体壁面吸附的水分子均逐渐减少. 亲水和疏水表面吸附的水分子数量分别在  $1800$  ps 和  $2388$  ps 发生气泡成核后快速下降. 当液膜发生快速沸腾后且表面温度较高时, 亲水表面附近吸附了约 130 个水分子; 疏水表面附近仅仅吸附了 40 个左右的水分子, 约亲水表面的  $1/3$ . 可以看出, 在整个相变过程中, 亲水表面都能吸附较多的水分子, 由于有更多的水分子附着在固体表面吸收热量, 大大增强固体与水膜之间的相互作用和热传递.

为了进一步比较润湿性对水膜的影响, 引入了铜-氧原子间的振动态密度 (VDOS). 铜和氧原子的 VDOS 由速度自相关函数 (VACF) 经过快速傅里叶变换得到 [32]:

$$S(\omega) = \int_0^{\tau} \frac{\langle v_i(0) \cdot v_i(t) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_i(0) \rangle} \exp(-2\pi i\omega t) dt, \quad (10)$$

式中,  $\langle v(0) \cdot v(t) \rangle$  为 VACF,  $\omega$  为粒子的振动频率.

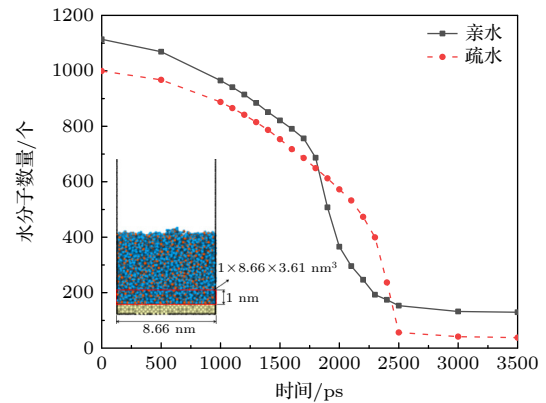

 图 11 亲疏水表面  $1$  nm 区域内水分子数量变化图

 Fig. 11. Variation of the number of water molecules within the  $1$  nm region of the hydrophilic and hydrophobic surfaces.

图 12(a) 展示了铜原子和氧原子的 VDOS. 其中, 疏水表面上氧原子的 VDOS 在  $1.06$  THz 时达到峰值为  $0.177$ , 亲水表面上氧原子的 VDOS 在  $1.87$  THz 时达到峰值为  $0.090$ . 由图 12(a) 可以看出, 亲水表面上氧原子的 VDOS 峰值更小, 意味着更多的水分子被限制在亲水表面, 如图 11 所示.

铜-氧原子间的振动态密度失配程度可以表示为  $\Delta S = |S_{\text{O}} - S_{\text{Cu}}|$ . 从图 12(b) 可以看出, 亲水表面的  $\Delta S$  低于疏水表面. 亲水表面的较低的  $\Delta S$  意味着更好的热匹配和更小的界面热阻, 从而在固/液界面产生更多的能量交换和更好的传热性能.

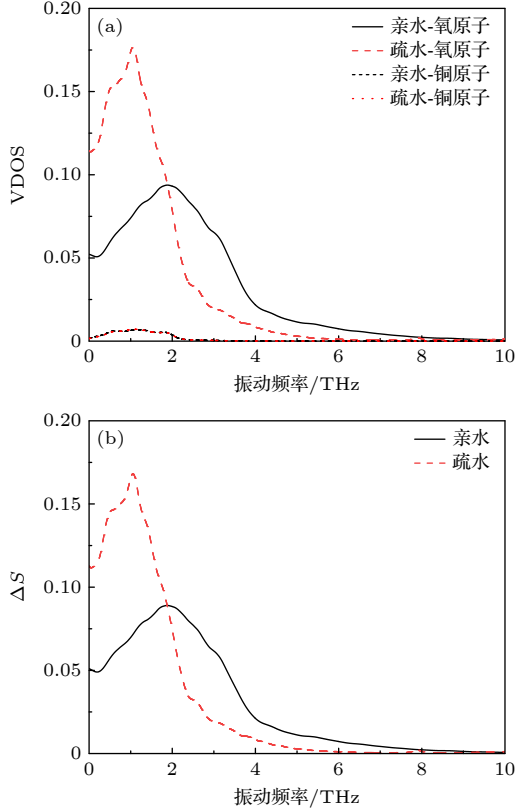


图 12 亲疏水表面铜-氧原子的 VDOS

Fig. 12. VDOS of Cu and O for the hydrophilic and hydrophobic surfaces.

### 3.3 相互作用能

表面势能还会影响到固-液之间的相互作用能. 由于分子间具有相互作用能, 因此需要一定的能量才能将一组液膜分成两部分或者发生气泡成核. 将一组液膜分成两部分的相互作用能可以表示分子间能量的大小和相互作用的强度. 因此, 单位面积的相互作用能也可以用来评估固-液界面的传热性能<sup>[26]</sup>. 单位面积的相互作用能越大, 固-液界面的传热性能越高. 铜和水在固-液界面单位面积的相互作用能, 即界面能, 由 (11) 式计算; 同时, 液态水分子内部单位面积的相互作用能, 即等于将一组水分子分成两部分每单位面积所需要的能量, 由 (12) 式给出<sup>[25,33]</sup>:

$$I = (E_{\text{water}} + E_{\text{Cu}} - E_{\text{system}})/A_n, \quad (11)$$

$$I_{\text{water}} = (E_{\text{water1}} + E_{\text{water2}} - E_{\text{system}})/A_n, \quad (12)$$

式中,  $A_n$  是界面的公称面积,  $E_{\text{system}}$  是系统处于平衡状态的总能量,  $E_{\text{Cu}}$  和  $E_{\text{water}}$  分别是真空中铜和水的总能量. 当体系中总能量和温度均稳定不变时视为其达到平衡状态, 此时体系中粒子运动引起的误差可忽略不计. 在 300.0 K 时, 使用三个体积相同且相互独立 NVT 系统对  $E_{\text{system}}$ ,  $E_{\text{Cu}}$  和  $E_{\text{water}}$  进行计算, 计算过程如图 13 所示.

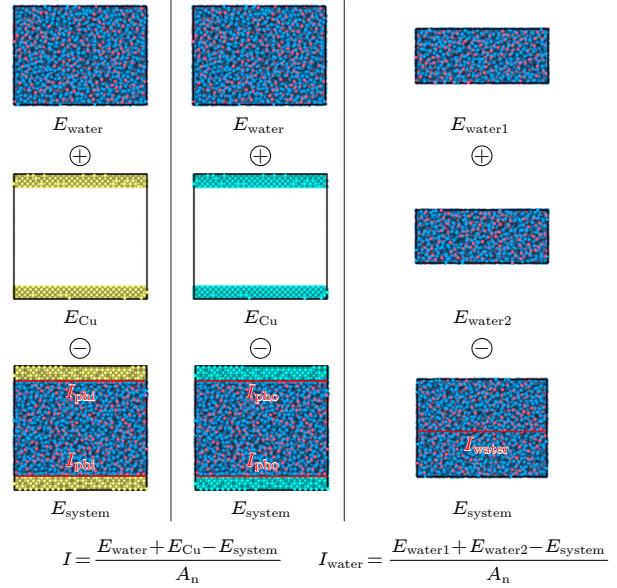


图 13 相互作用能计算过程示意图

Fig. 13. Schematic computation process of interaction energy.

经计算可知, 水分子-亲水壁面、水分子-疏水壁面和水分子内部的相互作用能分别为  $I_{\text{phi}} = 1.57 \text{ eV/nm}^2$ ,  $I_{\text{pho}} = 0.26 \text{ eV/nm}^2$  和  $I_{\text{water}} = 0.48 \text{ eV/nm}^2$ . 它们按大小排序为:  $I_{\text{phi}} > I_{\text{water}} > I_{\text{pho}}$ . 一方面, 可以看出由于亲水性壁面的界面能大于疏水性壁面上的界面能, 因此亲水性壁面具有更好的传热性能. 另一方面, 气泡成核路径遵循自由能最小原则, 即较低的相互作用能更有利于气泡的成核<sup>[34,35]</sup>. 相比于水分子内部, 亲水表面和水膜之间具有更强的相互作用能, 导致固体壁上的气泡成核比水分子内部的气泡成核需要的能量更多. 因此, 如图 2(a) 所示, 在亲水性表面上, 气泡成核随机发生在水膜内部. 然而, 疏水表面上的界面能比水分子内部的相互作用能弱, 固体壁上的气泡成核比液膜内部的成核过程消耗的能量要少, 所以气泡成核发生在固-液界面处, 如图 2(b) 所示. 在薄液膜的

沸腾传热过程中,水分子最初在 300 K 的常温条件下是液态,经过加热过程克服水分子内部或者是固-液之间的相互吸引而发生气泡成核.因此,可以通过计算常温下的相互作用能来分析亲疏水壁面薄液膜沸腾过程中的成核机制.

综上所述,可以通过改变能量调节系数( $\alpha$ )和能量参数( $\epsilon_{ij}$ )来调节纳米尺度下固体表面的润湿性.较大的 $\alpha$ 和 $\epsilon$ 导致固体与液体分子之间有较强的相互作用势能( $U$ )和分子间作用力( $F$ ).由于固体和液体之间的相互作用势能和作用力大,因此液滴在固体壁面上的接触角( $\theta$ )较小,意味着固体壁面更亲水.同时,固/液间较强的表面势能会导致固体与液体之间较大的界面能( $I$ )和较小的 $\Delta S$ ,而且壁面附近能吸附更多的水分子.较大的界面能和较小 $\Delta S$ 的代表固-液之间有着更好的热匹配、热接触以及更多的相互作用.因此,当传热开始时,亲水表面上的水分子将具有较小的界面热阻( $R_K$ )和较大的界面热导系数( $K$ ),从而产生较高的热流密度( $q$ )和液膜温度( $T$ ),同时促进气泡成核并缩短沸腾起始时间( $t$ ).综上所述,亲水性表面换热性能好的本质原因是固-液界面强大的表面势能.

## 4 结 论

本文采用分子动力学模拟方法研究表面润湿性对纳米尺度薄液膜沸腾换热的影响.采用分子动力学方法研究不同润湿性表面上液体的沸腾传热过程,提出相互作用能和二维表面作用势,揭示纳米尺度下润湿性影响薄液膜沸腾的机制,得到如下结论:

1) 亲水表面能够显著提升沸腾换热性能,有较早的沸腾起始时间,较高的升温速率、热流密度和界面导热率,以及较小的界面热阻.其中,亲水表面的临界热流密度比疏水表面高出 32%,在纳米和宏观尺度下,亲水性表面均具有较高的临界热流密度.

2) 计算 300 K 温度下分子间的相互作用能, $I_{\text{phi}} = 1.57 \text{ eV/nm}^2$ ,  $I_{\text{pho}} = 0.26 \text{ eV/nm}^2$  和  $I_{\text{water}} = 0.48 \text{ eV/nm}^2$ , 即  $I_{\text{phi}} > I_{\text{water}} > I_{\text{pho}}$ . 亲水表面的界面能大于水分子内部的相互作用能,在亲水性表面上气泡成核发生在水膜内部;疏水表面上的界面能比水分子内部的相互作用能弱,所以对于疏水表

面气泡成核发生在固/液界面处.

3) 建立二维表面势能模型,得到亲水表面的最大绝对势能( $-0.087 \text{ eV}$ )是疏水表面的最大绝对势能( $-0.023 \text{ eV}$ )的 3.8 倍.较强的表面势能会导致固-液之间较大的界面能和较小的 $\Delta S$ ,同时在壁面附近吸附更多的水分子,因此固-液之间有着更好的热匹配,热接触以及更多的相互作用,进而促进沸腾传热.即,提升表面润湿性强化沸腾传热的本质原因是表面势能绝对值的提高.

## 参考文献

- [1] Cao C L, He X T, M X J, Xu J L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 134703 (in Chinese) [曹春蕾, 何孝天, 马骁婧, 徐进良 2021 物理学报 **70** 134703]
- [2] Liu F L, Cheng Y K, Zhang J H, Tang B, Zhou G F 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 208501 (in Chinese) [刘飞龙, 程彦锟, 张境恒, 唐彪, 周国富 2023 物理学报 **72** 208501]
- [3] Xiong K N, Luo Y H, Hu Y X, Wang S F 2024 *Int. J. Therm. Sci.* **196** 108719
- [4] Hu H T, Zhao Y X, Lai Z C, Hu C Y 2021 *Int. J. Therm. Sci.* **168** 107096
- [5] Zhang L, Wang T, Kim S, Tan S, Jiang Y Y 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 103701
- [6] Zhang L, Wang T, Jiang Y Y, Kim S, Guo C H 2018 *Int. J. Heat Mass Transfer.* **122** 775
- [7] Lee S W, Park S D, Bang I C 2012 *Int. J. Heat Mass Transfer* **55** 6908
- [8] Jo H J, Kim S, Park H S, Kim M H 2014 *Int. J. Multiphase Flow* **62** 101
- [9] Zhang L Y, Xu J L, Lei J P 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 234702 (in Chinese) [张龙艳, 徐进良, 雷俊鹏 2018 物理学报 **67** 234702]
- [10] Wang Y H, Wang S Y, Lu G, Wang X D 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **132** 1277
- [11] Cao Q, Cui Z 2019 *Numer. Heat Transfer, Part A* **75** 533
- [12] Hens A, Agarwal R, Biswas G 2014 *Int. J. Heat Mass Transfer* **71** 303
- [13] Chen Y J, Chen B N, Yu B, Tao W Q, Zou Y 2020 *Langmuir* **36** 5336
- [14] Yin X Y, Hu C Z, Bai M L, Lü J Z 2019 *Int. Commun. Heat Mass Transfer* **109** 104390
- [15] Wang Z, Li L 2012 *Int. J. Heat Mass Transfer* **183** 122059
- [16] Tian P, Ge W X, Li S S, Gao L, Jiang J H, Xu Y D 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 067802
- [17] Cao B Y, Zhang Z T 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 014401 (in Chinese) [曹炳阳, 张梓彤 2022 物理学报 **71** 014401]
- [18] Zhang L Y, Xu J L, Lei J P 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 020201 (in Chinese) [张龙艳, 徐进良, 雷俊鹏 2019 物理学报 **68** 020201]
- [19] Mao Y J, Zhang Y W 2014 *Appl. Therm. Eng.* **62** 607
- [20] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2005 *Chem. J. Chin. Univ.* **26** 277 (in Chinese) [曹炳阳, 陈民, 过增元 2005 高等学校化学学报 **26** 277]
- [21] Zhong X G, Liu Y S, Yao Y C, He B, Wen B H 2023 *Chin. Phys. B* **32** 054701
- [22] Li Y Y, Li Y, Jiao W, Chen X Q, Lu G 2021 *Int. J. Heat Mass Transfer* **170** 120996

- [23] Dang K, Chen J, Rodgers B, Fensin S 2023 *Comput. Phys. Commun.* **286** 108667
- [24] Stukowski A 2010 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
- [25] Deng W, Ma S H, Li W M, Liu H Q, Zhao J Y 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **191** 122856
- [26] Tang X X, Chen H Y, Wang J J, Wang Z J, Zang D Y 2023 *Acta Phys. Sin.* **19** 196801 (in Chinese) [唐修行, 陈泓樾, 王婧婧, 王志军, 臧渡洋 2023 物理学报 **19** 196801]
- [27] Yin X Y, Hu C Z, Bai M L, Lü J Z 2020 *Int. J. Heat Mass Transfer* **162** 120338
- [28] Wang W R, Huang S H, Luo X S 2016 *Int. J. Heat Mass Transfer* **100** 276
- [29] Cai J J, Gong Z Q, Tan B 2023 *Int. J. Therm. Sci.* **184** 107966
- [30] Surblys D, Kawagoe Y, Shibahara M, Ohara T J 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 114705
- [31] Chen Y J, Yu B, Zou Y, Chen B N, Tao W Q 2020 *Int. J. Heat Mass Transfer* **158** 119850
- [32] Wang B B, Xu Z M, Wang X D, Yan W M 2018 *Int. J. Heat Mass Transfer* **125** 756
- [33] Hu H, Sun Y 2016 *Int. J. Heat Mass Transfer* **101** 878
- [34] Hu J, Zhang S, Lou Q 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 176401 (in Chinese) [胡剑, 张森, 娄钦 2023 物理学报 **72** 176401]
- [35] Zhao C, Ji X B, Yang Y H, Meng Y H, Xu J L Peng J L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 214701 (in Chinese) [赵昶, 纪献兵, 杨聿昊, 孟宇航, 徐进良, 彭家略 2022 物理学报 **71** 214701]

## Molecular dynamics study on effect of wettability on boiling heat transfer of thin liquid films\*

Bai Pu<sup>1)2)†</sup> Wang Deng-Jia<sup>1)2)</sup> Liu Yan-Feng<sup>1)2)</sup>

1) (State Key Laboratory of Green Building in China, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

2) (School of Building Services Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

( Received 27 December 2023; revised manuscript received 4 February 2024 )

### Abstract

How surface wettability affects boiling heat transfer of thin liquid film on a nanoscale remains a challenging research topic. In this work, the effects of wettability on the nanoscale boiling heat transfer for a thin liquid film on hydrophilic surface and hydrophobic surface are investigated by molecular dynamics simulation. Results demonstrate that the hydrophilic surface has better heat transfer performance than the hydrophobic surface. It has a shorter boiling onset time, higher temperature, heat flux, interfacial thermal conductance, and weakened interfacial thermal resistance. The hydrophilic surface throughout has higher critical heat flux than the hydrophobic surface in both macro-system and nanoscale system. Besides, a two-dimensional surface potential energy is proposed to reveal the mechanism of wettability affecting the boiling heat transfer. The absolute value of potential energy in one regular unit of hydrophilicity ( $-0.34$  eV) is much higher than that of hydrophobicity ( $-0.09$  eV). That is the crucial reason why the heat transfer enhancement via improving surface wettability should be primarily the powerful surface potential energy. In addition, the interaction energy is calculated to further address the nucleation mechanism and heat transfer performance for liquid film on different wettability surfaces. The interaction energy values are ordered as  $I_{\text{phi}} (1.57 \text{ eV/nm}^2) > I_{\text{water}} (0.48 \text{ eV/nm}^2) > I_{\text{pho}} (0.26 \text{ eV/nm}^2)$ , indicating that the better heat transfer performance of hydrophilic surface is because of the large interaction energy at the solid/liquid interface. Besides, the bubble nucleation on a hydrophilic surface needs absorbing more energy and occurs inside the thin liquid film, while it needs absorbing less energy and triggering off at the solid/liquid interface with hydrophobicity. Those uncover the principal mechanisms of how wettability influences the bubble nucleation and boiling heat transfer performance on a nanoscale.

**Keywords:** wettability, surface potential energy, interaction energy, thin liquid film boiling, molecular dynamics

**PACS:** 02.70.Ns, 64.70.fh, 68.08.-p, 68.08.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.73.20232026

\* Project supported by the Key Science and Technology Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2024JC-YBQN-0515).

† Corresponding author. E-mail: bp1512905225@163.com



润湿性影响薄液膜沸腾传热的分子动力学研究

白璞 王登甲 刘艳峰

**Molecular dynamics study on effect of wettability on boiling heat transfer of thin liquid films**

Bai Pu Wang Deng-Jia Liu Yan-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 090201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20232026

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232026>

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

非对称纳米通道内界面热阻的分子动力学研究

Molecular dynamics study of interface thermal resistance in asymmetric nanochannel

物理学报. 2020, 69(22): 224701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200491>

纳米通道粗糙内壁对流体流动行为的影响

Effect of rough inner wall of nanochannel on fluid flow behavior

物理学报. 2019, 68(9): 094701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181956>

液滴在不同润湿性表面上蒸发时的动力学特性

Dynamics of evaporating drop on heated surfaces with different wettabilities

物理学报. 2018, 67(11): 114702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180159>

气体-表面相互作用中动量和能量分量间转化机制的分子动力学研究

Molecular dynamics study on the conversion mechanism between momentum and energy components in gas-surface interaction

物理学报. 2021, 70(2): 024702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201192>

纳米尺度下气泡核化生长的分子动力学研究

Molecular dynamics study of bubble nucleation on a nanoscale

物理学报. 2018, 67(23): 234702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180993>

纳米结构及浸润性对液滴润湿行为的影响

Effects of base angle and wettability of nanostructures on droplet wetting behaviors

物理学报. 2021, 70(12): 126101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201584>