

# 第 1 章 绪 论

本书的研究对象为纳米尺度空化核及其空化现象,包括含纳米颗粒液体的空化初生及空化阈值,悬浮纳米气泡特性及其稳定性机制,以及磷脂单分子层纳米气泡的稳态空化。下面介绍研究背景及意义、研究现状和本书安排。

## 1.1 研究背景及意义

当恒温液体的局部压强降低到某个临界值后,液体内部会发生断裂,并形成含有蒸气或者其他气体的明显气泡(空泡),即空化初生(cavitation inception)<sup>[1-2]</sup>。空化(cavitation)现象包含空泡的发生、发展和溃灭,其广泛存在于自然界与工业应用中。例如,有一种鼓虾,其虾鳌快速闭合时会诱发空化,空泡的溃灭又伴随着瞬时局部高温高压和发光,被称为“虾光现象”<sup>[3-4]</sup>。又如,船舶螺旋桨<sup>[1]</sup>和水力涡轮叶片<sup>[5]</sup>高速转动时会诱发空化,既降低机械效率,又会对桨叶造成破坏侵蚀。

空化现象通常分为瞬态空化(transient cavitation)和稳态空化(stable cavitation)<sup>[6]</sup>。瞬态空化下,气泡在液体中急速溃灭,并产生瞬时局部高温高压、羟基自由基、脉冲噪声、激波和微射流等。稳态空化下,气泡受声场激励而规则振动,并产生微液流等。图 1.1 给出了上述分类的示意图。现如今,空化广泛地与超声等技术相结合,应用于污水处理<sup>[7]</sup>、超声成像<sup>[8]</sup>、表面清洗<sup>[9]</sup>和超声治疗<sup>[10-11]</sup>等领域。

空化通常发生于液体中的各种“薄弱点”处,例如在固体容器壁面和悬浮固体颗粒表面可能留存有微米级大小的空泡(微小空泡)<sup>[2]</sup>。这些“薄弱点”构成了空化发生所必需的空化核(cavitation nuclei)<sup>[2]</sup>。当液体局部压强降低至空化阈值<sup>①</sup>时,空化便于空化核处发生<sup>[12]</sup>。空化核对空化应用技术

---

① 空化阈值更精确的定义可以表述为:多次重复空化实验中空化初生概率 50%对应的液体压强。

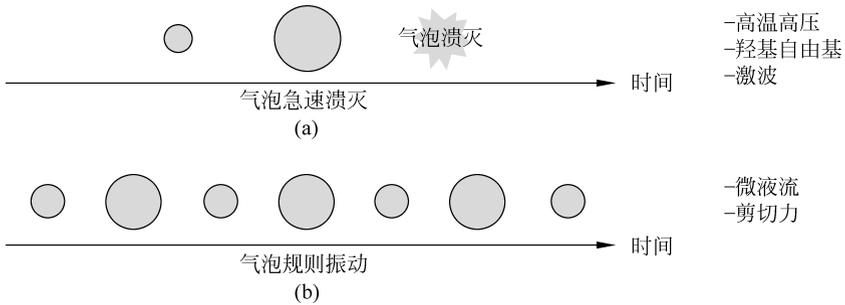


图 1.1 空化现象分类示意图

(a) 瞬态空化; (b) 稳态空化

术至关重要,例如超声医学中通过引入微泡造影剂(直径 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ )增强空化效应,从而增强超声成像<sup>[8]</sup>或超声治疗<sup>[13]</sup>的效果。近些年,纳米尺度空化核及基于它们的空化应用技术日益受到关注。例如,纳米固体颗粒<sup>[14-18]</sup>和纳米气泡<sup>[19-20]</sup>可增强空化效应,相关技术可用于废水处理<sup>[15]</sup>、肿瘤切除<sup>[21-23]</sup>、药物递送<sup>[24-30]</sup>和医学成像检测<sup>[31-41]</sup>等。除了广阔的应用前景,纳米空化核及其空化也有着重要的理论研究价值。例如,实验测得的纯化水(经过滤和除气等纯化处理过的水)的空化阈值与理论预测值存在巨大偏差,就可能归因于纯化水中残存的纳米尺度空化核<sup>[42-43]</sup>;又如,悬浮纳米气泡可以稳定存在已由多种实验证实<sup>[44]</sup>,但这一现象却与经典的 Epstein-Plesset 理论<sup>[45]</sup>相悖。综上,纳米空化核及其空化有广阔的应用前景和重要的科学研究价值,有必要对其开展详细研究。

## 1.2 研究现状

目前,人们针对纳米空化核及其空化已经开展了大量研究,但是仍有一些关键问题有待解决。第一,研究表明纳米固体颗粒可以促进空化,而且颗粒尺寸越大,表面疏水性越强,则其对空化的促进效果越显著<sup>[17,46]</sup>;但是,纳米固体颗粒对空化阈值的定量影响尚不清楚,有待开展进一步研究。第二,多种实验手段皆证实悬浮纳米气泡在水中可以稳定存在<sup>[44]</sup>;但是,人们对其内部和界面特性仍缺乏深入认识,对其稳定性机制也缺乏共识<sup>[47-48]</sup>,有待开展进一步研究。第三,研究表明磷脂单分子层纳米气泡可作为超声造影剂显著增强成像效果<sup>[20]</sup>;但是,人们对其稳态空化的振动特性研究尚不充分,有待开展进一步研究,从而完善其气泡动力学模型。接下

来,将针对上述三个问题分别介绍相关研究现状。

### 1.2.1 含纳米颗粒液体的空化初生及其空化阈值

通常情况下,当液体压强降低时,空化初生于液体中的“薄弱点”处。在各类“薄弱点”中,固液界面是典型的一种。固液界面可以是承载液体的容器壁面,也可以是悬浮固体颗粒表面。一方面,在适宜的表面形貌、亲疏水特性等条件作用下,固液界面处可以留存微米级大小的空泡(微小空泡)<sup>[49-52]</sup>,从而诱导空化在此处发生;另一方面,固液界面本身也破坏了液体的连续结构,从而促进空化在界面处初生<sup>[17,53]</sup>。通常情况下,水的空化阈值仅 $-0.1\text{ MPa}$ <sup>①</sup>左右<sup>[12]</sup>,而纯水(无“薄弱点”的水)的空化阈值量级为 $-100\text{ MPa}$ <sup>[54-55]</sup>。由此可见,水中的“薄弱点”显著降低了其空化阈值。为了方便描述,这里约定“降低空化阈值”的含义为空化阈值绝对值的降低。

在许多空化实验中,人们预先对水进行了过滤和除气等纯化处理,以尽可能消除悬浮固体颗粒和微泡等“薄弱点”。为了方便描述,这里约定经由过滤和除气等纯化处理过的水统称为“纯化水”。前述纯化水空化实验所能得到的空化阈值最高都止于约 $-30\text{ MPa}$ <sup>[56]</sup>,与纯水的空化阈值 $-100\text{ MPa}$ 量级仍存在巨大的差距。纯化水空化阈值实验<sup>[12]</sup>表明,超声空化实验所得的空化阈值远低于理论预测值,而腔体空化实验则可以获得与理论预测相近的结果<sup>②</sup>。纯化水中,微米尺度及以上的悬浮固体颗粒都被过滤掉了,而经过除气处理,微泡的数量也被极大压制。因此,纯化水空化阈值实验值与理论预测值的巨大偏差可能来源于水中的纳米尺度空化核<sup>[42-43]</sup>。除了前述理论研究价值,基于纳米固体颗粒的空化也在水处理、生物医学等领域有着广阔的应用前景<sup>[18,21-23,31]</sup>。所以,有必要对基于纳米固体颗粒的空化初生开展深入的研究。

针对基于纳米固体颗粒的空化初生,前人已经开展了大量工作。早在1967年,Greenspan和Tschiegg<sup>[57]</sup>便利用膜滤器去除水中直径大于 $200\text{ nm}$ 的杂质颗粒,发现过滤后的水空化阈值可以维持在约 $-10\text{ MPa}$ ,这说明直径不到 $200\text{ nm}$ 的杂质颗粒便可以将纯水空化阈值从 $-100\text{ MPa}$ 量级降低到 $-10\text{ MPa}$ 量级。Smith等<sup>[14]</sup>在纯化水中加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Si}$ 纳米颗粒(直

① 液体压强为负值对应着液体承受拉应力的状态。

② 腔体空化实验中水的样本尺度仅为 $10\text{ }\mu\text{m}$ ,故而更容易完全去除其内的纳米尺度杂质;而对于其他实验手段,由于水的样本体积过大,难以彻底消除纳米尺度杂质。

径约 300 nm)开展超声空化实验,并探测空化噪声强度以表征空化强度,发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相比于 Si 纳米颗粒可以显著促进空化。Shanei 等<sup>[16]</sup>在对苯二甲酸溶液中加入 Au 纳米颗粒(直径 15~35 nm)进行超声空化实验,并探测羟基自由基荧光强度以表征空化强度,发现 Au 纳米颗粒可以显著增强空化效应,而且颗粒尺寸越大空化效应越强。靳巧锋等<sup>[15]</sup>在纯化水中加入聚四氟乙烯纳米颗粒(直径约 200 nm)进行超声空化实验,并结合空化噪声强度和荧光强度探测证实了聚四氟乙烯颗粒对空化的促进作用。

顾有为等<sup>[58]</sup>在纯化水中添加  $\text{SiO}_2$  颗粒(直径 20~100 nm)开展超声空化实验,并估算出不同工况下的空化阈值,发现  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒浓度越高空化阈值越低;不过,增大纳米颗粒尺寸(直径从 20 nm 增加到 100 nm)并不能使空化阈值有显著下降。张璐等<sup>[46]</sup>对  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒(直径约 500 nm)表面进行处理以改变其亲疏水性,然后将其加入纯化水开展超声空化实验,再用扫描电子显微镜观测纳米颗粒空化实验前后的表面形貌演变,发现相比于亲水纳米颗粒,疏水纳米颗粒受到更强的表面侵蚀,这表明疏水纳米颗粒有着更强的空化促进效果。前述实验表明,多种材质、不同尺寸的纳米固体颗粒都可以显著地增强空化效应,且纳米固体颗粒表面疏水性越强、颗粒浓度越高,空化促进效果越好。不过由于现有实验条件的局限性,难以精准控制水中纳米固体颗粒的尺寸分布、表面形貌和表面亲疏水性等,故往往只能定性分析纳米颗粒对空化阈值的影响。

相比于实验手段,分子动力学模拟可以精确控制模拟体系中所含纳米固体颗粒的尺寸、表面形态和表面亲疏水特性,故也被广泛用于研究基于纳米固体颗粒的空化初生。王金照等<sup>[59]</sup>用分子动力学模拟了基于 Lennard-Jones(LJ)纳米颗粒(直径 2~6 nm)的空化初生,发现 LJ 纳米颗粒可以显著促进空化,且颗粒尺寸越大、表面疏水性越强,对空化的促进越明显。Min 等<sup>[60]</sup>模拟了基于富勒烯分子(直径约 1 nm)的空化初生,证实了富勒烯分子的空化促进作用。李步选等<sup>[17]</sup>模拟了基于  $\text{SiO}_2$  纳米颗粒和聚乙烯纳米颗粒(直径 0.5~2 nm)的空化初生,表明纳米固体颗粒可以促进空化初生,且颗粒尺寸越大、表面疏水性越强,促进效果越大。上述分子动力学模拟研究取得了和实验研究较为一致的结论,即纳米固体颗粒的尺寸越大、表面疏水性越强,其对空化的促进效果越好。不过无论是实验研究还是模拟研究,纳米固体颗粒对空化阈值的影响都止步于定性分析。所以,有必要对含固体颗粒液体的空化初生开展进一步研究,构建完善的理论模型,揭示纳米固体颗粒对空化阈值的定量影响。

### 1.2.2 体悬浮纳米气泡特性及其稳定性机制

悬浮纳米气泡(bulk nanobubble)通常指直径小于  $1\ \mu\text{m}$  的气泡(悬浮于液体中)<sup>[44]</sup>,其拥有独特的物理化学特性,且在废水处理<sup>[61]</sup>、表面清洗<sup>[62]</sup>和医学成像检测<sup>[35]</sup>等领域有着广阔的应用前景。不同于附着在固体基底上的表面纳米气泡<sup>[63]</sup>(surface nanobubble),悬浮纳米气泡在水中持续作布朗运动,故而难以用原子力显微镜等实验手段对其进行直接检测。此外,表面纳米气泡的稳定性可归因于接触线固定效应(表面纳米气泡的气液固三相接触线位置固定,气泡在该基础上演变)<sup>[64]</sup>和环境液体过饱和<sup>[64-70]</sup>,而悬浮纳米气泡不存在接触线固定效应,其稳定性机制仍缺乏共识。

经典的 Epstein-Plesset 理论<sup>[45]</sup>预测,饱和溶液中的悬浮纳米气泡会迅速收缩,而其寿命应小于  $0.02\ \text{s}$ <sup>[44]</sup>。但早在 1981 年,Johnson 和 Cooke<sup>[71]</sup>便通过显微照相首次给出了悬浮纳米气泡存在的证据。之后,动态光散射<sup>[72-74]</sup>(dynamic light scattering, DLS)与纳米粒子追踪分析<sup>[75-76]</sup>(nanoparticle tracking analysis, NTA)被广泛用于研究悬浮纳米气泡,表明悬浮纳米气泡可以稳定存在数周乃至数月。不过, DLS 和 NTA 可能会把水中的固体颗粒等误认作气泡,纳米气泡可以稳定存在的结论也因此而遭到质疑<sup>[77]</sup>。为了解决这一问题,人们发展了许多其他实验手段用来研究悬浮纳米气泡,包括快速低温冷冻实验<sup>[78]</sup>、调制干涉显微镜观测实验<sup>[79]</sup>、共振质量测量实验<sup>[80]</sup>、冻融循环实验<sup>[81-82]</sup>、X 射线荧光探测实验<sup>[83]</sup>、暗场显微镜观测实验<sup>[84]</sup>等。这些实验从不同角度提供了多种证据,支撑了悬浮纳米气泡可以稳定存在的结论。

尽管实验证实了悬浮纳米气泡可以稳定存在,但其稳定性机制仍不清楚。目前,已有许多研究者对悬浮纳米气泡的稳定性提出了各种解释。张立娟等<sup>[85]</sup>的理论分析指出,悬浮纳米气泡内部气体的高密度可以增强其稳定性。Yasui 等<sup>[86]</sup>提出了一种悬浮纳米气泡动态平衡模型,认为纳米气泡表面部分覆盖的疏水材料可以维持气泡内外气体扩散平衡。Alheshibri 和 Craig<sup>[87]</sup>认为,悬浮纳米气泡的表面活性剂壳层可以消除表面张力,从而阻止纳米气泡溶解。Kim 等<sup>[88]</sup>认为,悬浮纳米气泡的稳定性依赖过饱和液体环境。表面电荷理论<sup>[89-92]</sup>认为,悬浮纳米气泡表面电荷的静电斥力可以抵消表面张力,从而稳定纳米气泡。也有研究认为,悬浮纳米气泡表面有规律的水分子排布结构有助于纳米气泡保持稳定<sup>[84,93-94]</sup>。前述理论从不同角度分析论证了纳米气泡的稳定性机制,但目前尚没有被广泛认可与接受的理论。由于悬浮纳米气泡处于不断的布朗运动之中<sup>[88]</sup>,导致难以用原子

力显微镜等实验手段对其进行直接检测,故而人们对其内部和界面特性仍缺乏深入认识,前述理论模型也难以得到有效验证。

相比于实验手段,分子动力学模拟可以揭示纳米气泡的内部和界面特性,进而分析其稳定性机制。Yamamoto 等<sup>[95]</sup>首次利用分子动力学模拟定量计算了水中悬浮纳米氦气泡的物性,表明气泡内部气体为高压高密度状态。不过,由于其模拟时长较短(不到 1 ns),模拟中氦气泡可能尚未达到稳定平衡状态。此后,Weijs 等<sup>[96]</sup>模拟了 LJ 流体中稳定的二维悬浮纳米气泡,认为液体中极高的溶解气体浓度可以压制纳米气泡的溶解。张萌等<sup>[97]</sup>模拟了水中稳定的悬浮纳米氦气泡,表明纳米气泡的稳定性对溶解于水中的氦气含量非常敏感。由于全原子分子动力学模拟的计算量极大,上述模拟中悬浮纳米气泡的尺寸仅有数纳米。此外,模拟体系中的溶解气体过饱和度也远超实验工况。最后,上述模拟研究中对悬浮纳米气泡稳定性机制的分析仍较为有限。综上所述,目前人们对悬浮纳米气泡的内部和界面特性,以及其稳定性机制的认识还不完善,有待开展进一步的研究。

### 1.2.3 磷脂单分子层纳米气泡稳态空化的气泡动力学

早在 20 世纪 60 年代,人们便观察到了气泡的超声对比增强效应<sup>[98]</sup>,并在其启发下研发了基于微泡(微米尺度气泡)的超声造影剂(ultrasound contrast agent, UCA),用于增强超声成像效果并获取生理和病理信息<sup>[99]</sup>。为了延长微泡 UCA 在人体血液循环中的存续时间使其适应临床应用需求,人们先将微泡用蛋白质或磷脂等构成的壳层包覆,后来又用 SF<sub>6</sub> 或 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 等难溶气体替代微泡内空气分子<sup>[100]</sup>。目前获得临床批准并商业化应用的微泡 UCA 有 SonoVue(SF<sub>6</sub> 气核+磷脂壳层)、Definity(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>+磷脂)、Sonazoid(C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>+磷脂),以及 Optison(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>+蛋白质)等。这些微泡 UCA 的直径通常在 1~10 μm<sup>[100]</sup>,可以在静脉注射后通过肺部血液循环,进而抵达目标区域增强成像。

微泡 UCA 通常只能随血液在血管内流动<sup>[35]</sup>,纳米气泡 UCA 则可以穿越肿瘤组织血管的孔隙(直径 380~780 nm<sup>[101]</sup>)停留聚集于肿瘤处,具有靶向功能<sup>[19-20,24]</sup>。此外,也可以对纳米气泡 UCA 的壳层表面装配抗体等,增强其靶向能力<sup>[38-39]</sup>。由于纳米气泡 UCA 的上述优点,人们对其开展了许多研究。Leon 等<sup>[32]</sup>制备了磷脂单分子层纳米气泡 UCA,并将其注射入小鼠体内开展超声成像实验,结果表明其成像效果要优于商用微泡 UCA,且可以持续成像 15 min 以上。杨恒丽等<sup>[38]</sup>、Yu 等<sup>[39]</sup>及 Perera

等<sup>[34]</sup>在磷脂单分子层纳米气泡UCA壳层表面装配抗体,实验证实其可以靶向结合肿瘤细胞,并能够获得信号更强持续更久的超声成像。Ramirez等<sup>[35]</sup>使用磷脂单分子层纳米气泡UCA测量胰岛微血管渗透性的演变,表明其在胰岛内的聚集程度与胰岛病变程度相关,进而可以作为相关疾病诊断的辅助手段。这些研究皆体现了磷脂单分子层纳米气泡UCA的优异成像性能及卓越应用前景。

研究磷脂单分子层纳米气泡UCA在超声下的振动特性,完善其在稳态空化下的气泡动力学模型对其成像应用是至关重要的。由于微泡UCA发展较早,临床应用较为广泛,人们已经针对其提出了多种气泡动力学模型。早在1992年,de Jong等<sup>[102-104]</sup>便以蛋白质壳层微泡UCA为对象,在Rayleigh-Plesset(RP)方程<sup>[105]</sup>中引入壳层弹性及壳层黏性的影响,并通过实验证实其可以很好地描述微泡UCA的线性散射特性。1995年,Church<sup>[106]</sup>将微泡UCA的壳层理想化为连续不可压固体弹性材料。在RP方程的基础上,Church模型引入了壳层弹性、壳层黏性以及壳层厚度的影响。2000年,Hoff等<sup>[107]</sup>在Church模型的基础上,假设壳层厚度远小于微泡半径,将其进一步简化并获得广泛运用<sup>[108]</sup>。2003年,Sarkar等<sup>[109-110]</sup>将微泡UCA的壳层理想化为二维界面,并用界面扩展黏性(surface dilatational viscosity)、界面扩展弹性(surface dilatational elacity)两个流变参数来表征壳层所含物质分子对微泡UCA超声下振动特性的总效果。前述模型皆采用线性本构方程描述壳层应力应变关系(基于小变形假设),故只适用于微泡UCA的小幅振动情形。2005年,Marmottant等<sup>[111]</sup>以磷脂壳层微泡UCA为对象,首次构建了描述其大幅振动的气泡动力学模型。Marmottant模型用分段函数描述了磷脂壳层等效表面张力随气泡表面积变化的三个阶段:屈曲、弹性和破裂,从而解释了微泡UCA的“阈值行为”(thresholding behavior)<sup>[112]</sup>和“只收缩行为”(compression-only behavior)<sup>[113-114]</sup>等非线性振动现象<sup>①</sup><sup>[108]</sup>。后来,Paul等<sup>[115]</sup>指出Marmottant模型中分段函数的分界点难以精准给定,故而在Sarkar模型的基础上,提出使用二次函数或指数函数描述磷脂壳层等效表面张力随气泡表面积变化。2009年,Doinikov等<sup>[116]</sup>在Church模型基础上引入了非线性壳层黏性(黏性系数依赖于应变速率),其模型同样预测到了微泡UCA的“只收缩行为”非线性振

① “阈值行为”:只有当超声幅值超过某一阈值后,才能观察到气泡振动。“只收缩行为”:气泡在超声下非对称振动,且收缩幅度远大于其膨胀幅度。

动现象。2013年,李倩等<sup>[117]</sup>在 Marmottant 模型基础上进一步引入了壳层非线性黏性(Li 模型)。虽然 Li 模型中考虑了非线性黏性,但其中混淆了磷脂壳层的剪切黏性(shear viscosity)和扩展黏性的概念。

针对微泡 UCA 的气泡动力学模型发展相对较为完善,其也被尝试用于预测磷脂单分子层纳米气泡 UCA 超声下的振动特性。Pellow 等<sup>[118]</sup>发现,当假定磷脂单分子层纳米气泡初始平衡状态壳层接近屈曲或破裂时, Li 模型<sup>[117]</sup>可以预测到纳米气泡 UCA 产生一次和二次谐波信号的“阈值行为”。同样地,Sojahrood 等<sup>[119]</sup>也用 Li 模型成功地预测到了实验中磷脂单分子层纳米气泡产生二次谐波信号的“阈值行为”。经典的微泡 UCA 气泡动力学模型(如 Marmottant 模型<sup>[111]</sup>等)能否准确描述磷脂单分子层纳米气泡的稳态空化仍有待进一步研究。受限于光学分辨率,实验中难以用高速摄影等手段直接观测磷脂单分子层纳米气泡 UCA 在超声下的振动演变<sup>[118]</sup>,故对其稳态空化的气泡动力学研究尚不充分。因此,有必要利用分子动力学模拟等手段揭示磷脂单分子层纳米气泡超声下的振动特性,进一步完善其稳态空化的气泡动力学模型。

#### 1.2.4 小结

文献调研表明,纳米尺度空化核及基于它们的空化有着重要的科学研究价值和广阔的应用前景。不过,由于其极端小的空间尺度及强烈的非线性效应,基于目前较为局限的实验手段和条件,相关的研究尚不充分,仍然存在一些亟待解决的基础性关键问题。

第一,纯化水空化阈值实验值与理论预测存在巨大偏差,这一偏差可能归因于水中残存的纳米颗粒。不过,纳米颗粒对空化阈值的定量影响尚不清楚,有待开展进一步研究以完善相关理论模型。第二,体悬浮纳米气泡可以稳定存在已由多种实验证实,但其却与经典理论相悖。此外,人们对其内部和界面特性仍缺乏深入认识,对其稳定性机制也缺乏共识,有待开展进一步研究。第三,磷脂单分子层纳米气泡在医学超声成像等领域有着广阔应用前景。不过,人们对其超声下的振动特性尚不清楚,有待开展进一步研究以完善其稳态空化的气泡动力学模型。

### 1.3 本书主要内容与章节安排

本书将针对纳米空化核及其空化动力学开展理论分析与数值模拟研究。鉴于所研究对象的尺度范围,本书采用分子动力学模拟,其可以弥补现

有实验手段和条件的不足,并且可以详细地展示纳米尺度空化核及其空化参数时空演化过程。进一步将模拟结果与理论预测进行对照,可以完善或验证理论模型并揭示相关物理力学规律。

全书分 6 章,各章节安排如下:

第 1 章绪论。首先介绍纳米空化核及其空化的研究背景与意义;其次针对含纳米颗粒液体的空化初生及其空化阈值,体悬浮纳米气泡特性及其稳定性机制,以及磷脂单分子层纳米气泡稳态空化的气泡动力学三个问题分别进行了研究进展的文献综述;最后对本书研究内容与章节安排进行了介绍。

第 2 章系统地介绍分子动力学模拟方法的相关概念与算法,以及本书理论分析中参考的经典空化初生理论和气泡动力学理论。基于开源分子动力学软件 LAMMPS,本书发展完善了针对纳米空化核及其空化的分子动力学模拟方法,并在对应章节展开具体介绍,而只在第 2 章中展示了部分算法验证结果。此外,第 2 章也简要介绍了经典成核理论以及 RP 方程的相关概念及理论推导,这些经典理论是本书进一步发展完善相关理论的参考和基础。

第 3 章对含纳米颗粒液体的空化初生开展了研究。构建了基于纳米颗粒空化初生的理论模型,然后开展分子动力学模拟对其进行了验证。通过理论分析与模拟验证,分析了基于纳米颗粒空化初生的物理机制,揭示了纳米颗粒等效尺寸及液体物性对空化阈值的定量影响。

第 4 章对体悬浮纳米气泡特性及其稳定性机制开展了研究。用分子动力学方法模拟了含气空泡演变为稳定悬浮纳米气泡的微观动力学过程,进而统计计算了稳定悬浮纳米气泡的特性,在其基础上分析了悬浮纳米气泡的力学平衡与稳定性机制。

第 5 章对磷脂单分子层纳米气泡稳态空化的气泡动力学开展了研究。用分子动力学方法模拟了磷脂单分子层纳米气泡在超声下的振动响应,揭示了其不同于微泡造影剂的振动特点,进而完善了相应的气泡动力学理论模型。

第 6 章是全书的总结与展望。

## 第 2 章 分子动力学方法及经典空化理论

由于纳米尺度空化核及其空化极端小的空间尺度,难以用常规的实验手段对其进行观测研究,故而有必要采用合适的数值模拟方法。分子动力学方法适用于纳米尺度体系的模拟研究,它能够统计计算纳米材料特性,揭示纳米尺度体系演变的微观细节,故被选为本书的模拟研究手段。进一步,将模拟结果与理论预测进行对照,以完善或验证理论模型。本章将对分子动力学模拟方法展开介绍,同时也给出了本书理论分析中参考的经典空化初生理论及气泡动力学理论的相关概念及推导。

### 2.1 分子动力学原理与数值模型

分子动力学(molecular dynamics, MD)是一种通过求解有限数目分子(原子)的经典运动方程(牛顿方程),以获取对应分子体系动态特性的模拟方法。通过引入玻恩-奥本海默(Born-Oppenheimer)近似,用体系中原子核的位置和速度描述原子状态而不考虑电子的运动,同时使用牛顿力学描述原子的运动规律,最终可以得出体系的控制方程<sup>[120]</sup>。

#### 2.1.1 控制方程及求解方法

对于含有  $N$  个原子的 MD 模拟体系,其在笛卡尔坐标系的控制方程为

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{f}_i = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \end{cases} \quad (2-1)$$

其中,  $m_i$ 、 $\mathbf{r}_i$ 、 $\mathbf{p}_i$  和  $\mathbf{f}_i$  分别为第  $i$  个原子的质量、位置矢量、动量和受力,  $U$  为体系的势能<sup>[120]</sup>。给定体系初始条件及边界条件,即可求解上述方程获得体系内每个原子的运动状态,进而分析体系的发展演变。本书采用开源可视化软件 VMD<sup>[121]</sup>对分子动力学模拟结果进行后处理。

由于体系势能的计算比较复杂,一般采用有限差分方法对控制方程(2-1)