



# 超临界流体异质结构演化的分子动力学研究

索茹<sup>1</sup>, 董明<sup>3</sup>, 徐进良<sup>1,2\*</sup>

1. 华北电力大学低品位能源多相流与传热北京市重点实验室, 北京 102206

2. 华北电力大学电站能量传递转化与系统教育部重点实验室, 北京 102206

3. 广东石油化工学院能源与动力工程学院, 茂名 525000

\*联系人, E-mail: xjl@ncepu.edu.cn

收稿日期: 2025-06-06; 接受日期: 2025-09-15; 网络出版日期: 2025-12-02

国家自然科学基金(编号: 52130608, 51821004)资助项目

**摘要** 为从微观尺度理解超临界流体中异质结构的演化行为, 本文采用分子动力学方法对超临界氩进行模拟. 首先, 采用近邻准则对类液和类气原子进行识别, 根据类气原子占比确定类液相、类两相与类气相的边界位置. 进一步对不同相区域的团簇演化规律进行分析, 团簇数量随着温度的升高先增后减, 最大团簇原子数与团簇尺寸则逐步减小. 团簇变化规律表明超临界流体的多相特征, 与亚临界气液两相相似. 此外, 结合图像处理手段提取界面结构, 提出了类气液界面的概念, 进而实现对“比类界面面积”的量化表征. 结果显示: 从类液相过渡至类两相区域的过程中, 比类界面面积显著提升; 随着体系进一步演化至类气相, 比类界面面积明显减小, 且在Widom线处达到峰值. 本研究为超临界流体性质的研究提供理论支撑.

**关键词** 超临界流体, 分子模拟, 团簇, 类气液界面

**PACS:** 02.70.Ns, 61.20.-p, 64.70.Fx, 82.60.Lf

## 1 引言

自1822年Bерche等人<sup>[1]</sup>首次提出超临界流体(Supercritical Fluid, SF)的概念以来, 因其具备气液两相特征, 在能源、化工、环境等领域得到广泛应用<sup>[2-7]</sup>. 传统观点认为超临界流体为结构均一的单相状态, 界面现象(如蒸发潜热、表面张力)在临界点以上消失<sup>[8]</sup>. 然而, 近年来的大量实验(中子散射<sup>[9]</sup>、X射线散射<sup>[10]</sup>、红外光谱等手段<sup>[11]</sup>)和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟<sup>[12]</sup>的研究表明: 超临界流体

在临界点附近存在明显的局部密度涨落与异质结构, 这一发现打破了传统连续介质理论单相假设, 推动了对超临界相行为的深入认识.

在近临界条件下, SF会出现密度波动, 打破系统均匀性, 从而引发异质结构现象, 这一行为颠覆了传统对SF作为均匀单相物质的认知<sup>[13]</sup>. 在纳米尺度上, 原子间复杂的相互作用使得密度涨落更加明显, 对于深入理解SF微观性质具有重要意义<sup>[14]</sup>. 因此, 研究者利用分子动力学方法对异质结构进行了多方面探索. Maddox等人<sup>[15,16]</sup>对Lennard-Jones流体进行模拟, 结果

引用格式: 索茹, 董明, 徐进良. 超临界流体异质结构演化的分子动力学研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 233011

Suo R, Dong M, Xu J L. Molecular dynamics study of the evolution of heterogeneous structures in supercritical fluids (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 233011, doi: 10.1360/SSPMA-2025-0255

表明在势能诱导和临界波动共同作用下, 密度增强峰值发生在低于临界密度的工况区域. 接近临界点时, 密度不均匀性的相关长度明显增大, 集体波动与结构重组速率减缓. Goodyear等人<sup>[17]</sup>的模拟结果表明: 随着温度升高, 势能诱导与临界波动的影响均迅速减弱, 且二者对密度增强的贡献在密度与温度空间中呈现不同的峰值区间, 其中临界波动在临界点达到极大值, 而势能诱导效应在较低密度下最为显著. Idrissi等人<sup>[18]</sup>对氩流体在不同温压条件下进行非均匀性的研究结果显示: 临界温度以下, 局部密度波动较弱; 当温度接近临界点时, 密度不均匀显著增强; 而在更高的温度下, 密度涨落又随之减弱, 验证了上述临界波动机制的普适性.

近临界与TPL区的超临界流体呈液/气两态粒子混杂共存的结构异质性, 并与热力学反常密切相关. Ha等人<sup>[19]</sup>通过分子动力学模拟结合机器学习方法, 识别出液态样与气态样粒子共存结构, 指出在临界点附近存在一类三角形共存区域, 粒子在其中以液态和气态形式混杂分布, 其数量比遵循简化的双态模型, 这种结构异质性与热力学反常行为密切相关. Xu等人<sup>[20]</sup>发现在TPL区存在类气泡结构, 其内部为低密度类气相, 外部为高密度类液相, 两者之间由弯曲的类界面隔开, 表现出超临界的非均一性质和混沌的非线性特征. 采用邻近原子法、径向分布函数法等方法划分出类液相、类两相和类气相三区域.

针对超临界流体中的团簇结构, 已有多项模拟和实验研究. Losey等人<sup>[21]</sup>基于Stillinger<sup>[22]</sup>近邻标准对超临界氩体系进行了团簇识别, 发现团簇数量随温度升高呈现先增后减的变化趋势. Napari等人<sup>[23]</sup>进一步比较了直接与间接方法下团簇尺度的差异, 强调团簇识别准则对界面尺度估算结果的显著影响, 指出合理的团簇定义对准确描述SF微观结构至关重要. Reiss等人<sup>[24]</sup>提出了具备物理一致性的团簇定义框架, 指出环境对团簇结构稳定性的影响, 尤其在气相凝聚动力学中展现出显著意义, 为后续超临界体系中的团簇提供理论支撑. Tassaing等人<sup>[25]</sup>通过分子动力学模拟和红外光谱实验, 定量分析了超临界水中多种尺度团簇的组成特征, 确认了线性微小团簇在超临界状态下的稳定存在. Asharchuk等人<sup>[26]</sup>则基于能量准则与振动光谱手段, 发现小尺寸团簇在超临界水体系中具有结构主导性, 进而提出“平衡团簇组成模型”, 将异质结构的统计行为与化学势平衡理论相结合进行建模. 此外,

Fan等人<sup>[27]</sup>构建并拓展了团簇能量演化模型, 深入探讨了团簇密度演变、结构分离以及分子交换过程对超临界流体热力学响应的影响, 揭示出团簇演化机制与宏观非线性热力学行为之间存在显著耦合关系.

前人已从模拟和实验证实了超临界流体中存在团簇与异质结构, 但对其随温度、压力的演变规律缺乏系统性分析. 同时, 现有方法多基于团簇近邻数或径向分布函数, 尚未对超临界流体异质结构提出明确的量化方法. 本文在宽广温压下, 以超临界氩为研究对象, 通过分子动力学模拟, 将近邻原子数作为判据用于类液原子与类气原子的识别, 并结合团簇筛选、图像处理等操作, 建立异质结构及识别方法. 同时, 类比引入亚临界气液界面面积概念, 建立了类界面面积及比类界面面积的量化标准. 本文统计了超临界团簇异质结构在类液相、类两相和类气相区间内随温压参数的变化趋势, 研究结果为后续多尺度建模和实验对比提供了理论支撑.

## 2 模拟及分析方法

### 2.1 MD模拟方法

本文选取氩作为模拟工质, 物理模型如图1(a)所示. 在模拟过程中, 采用恒温恒体积(NVT)系综, 即在给定体积和粒子数下, 通过控温算法维持系统温度恒定. 氩的临界点温度、压力和密度参数分别为  $T_c=150.69\text{ K}$ ,  $P_c=4.86\text{ MPa}$  和  $\rho_c=540\text{ kg/m}^3$ . 模拟的温度和密度范围覆盖并穿越其临界点, 以研究超临界区域中流体结构及相变行为的演化特征.

本文所构建的模拟模型采用规则立方体盒子结构, 在空间三维方向( $x, y, z$ )均设置周期性边界条件, 有效地消除边界效应对微观结构演化的干扰, 并模拟真实无限体系下的物理行为. 为保证演化统计的代表性和计算结果的稳定性和准确性, 模拟体系内必须包含足够多的原子, 本文所有模拟工况下系统均包含10976个氩原子, 模拟系统的尺寸范围为8.75–18.34 nm. 研究团簇和类界面面积及比类界面面积时, 选取模拟盒中沿 $z$ 轴方向厚度为1.175 nm的中心切片作为研究区域.

在本文研究中, 我们采用LJ势能函数对超临界氩进行模型的建立<sup>[28–31]</sup>. 在类两相结构识别的研究过程中, 可通过LJ势模型精确识别出超临界条件下类液、

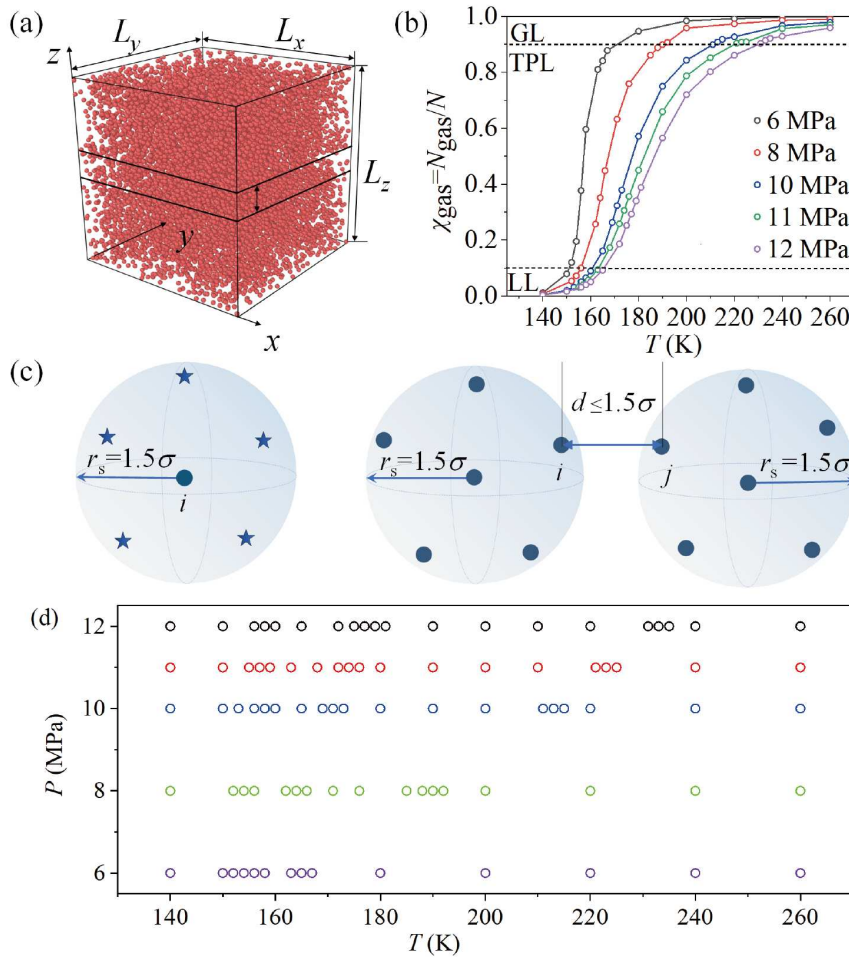


**图 1** (网络彩图版)模拟系统物理模型. (a) 超临界流体(氩)物理模型图; (b) 近邻原子数法确定三区; (c) 类液原子识别(左)和团簇识别示意图(右); (d) 模拟工况点在 $P$ - $T$ 相图中位置

**Figure 1** (Color online) Simulation system physical model. (a) Physical model diagram of supercritical fluid (argon); (b) determination of three regions using the nearest-neighbor atomic number method; (c) schematic diagram of liquid-like atomic recognition (left) and cluster recognition (right); (d) the position of the simulation operating point in the  $P$ - $T$  phase diagram.

类气和类两相区域. Heyes等人<sup>[32]</sup>基于LJ势模型揭示了临界点附近连续的结构演化行为, 进一步证实该模型在描述超临界类两相区域中具有良好的适用性. LJ势能模型的数学表达式为

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

式中,  $r$ 为原子之间距离, 液体氩原子之间的尺寸参数 $\sigma=0.3405$  nm, 能量参数 $\epsilon=1.67 \times 10^{-21}$  J.

如图1(b)所示, 本文采用近邻原子数法判别方法, 确定了超临界氩在不同温度区间内的类液相、类两相和类气相分布, 并据此确定类沸腾起始和终止温度的

边界. 将超临界氩的质量含气率定义为 $\chi_{\text{gas}}=N_{\text{gas}}/N$ , 其中 $N_{\text{gas}}$ 和 $N$ 分别为模拟系统内的类气原子数和总原子数. 在超临界压力下,  $\chi_{\text{gas}}$ 随温度的变化曲线分别与 $\chi_{\text{gas}}=0.1$ 和 $\chi_{\text{gas}}=0.9$ 有一个交点, 这两个交点对应的温度分别为超临界氩类两相区的起始温度和终止温度. 图1(d)为模拟状态点在 $P$ - $T$ 相图中的位置, 其中压力工况为6–12 MPa, 温度工况为140–260 K.

## 2.2 类液和类气原子以及团簇识别

图1(c)为类液原子的识别示意图(左). 在目标原子半径为 $1.5\sigma$ 的范围内, 若其近邻原子数大于4, 则该目标原子被标记为类液原子, 否则归为类气原子. 图1(c)

为团簇的识别示意图(右), 图中的原子均为类液原子. 具体识别过程为: 若两个类液原子之间的距离小于  $1.5\sigma$ , 则它们被认为属于同一个团簇, 基于该准则, 从体系中筛选出由多个类液原子聚集而成的团簇结构, 并描述团簇数量等变化.

### 3 结果与讨论

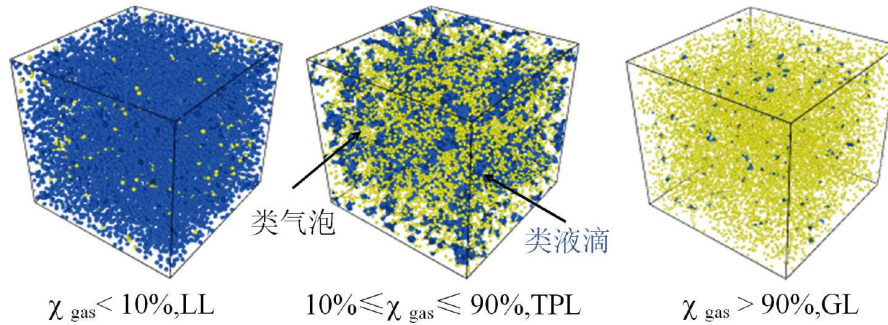
#### 3.1 超临界氩团簇结构演化

为探究超临界氩在不同温压条件下微观结构的演

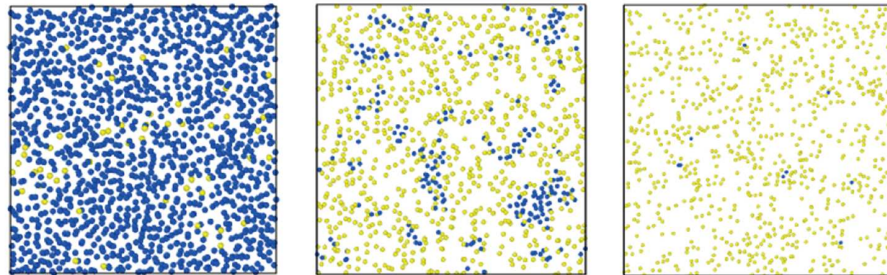
化行为, 对体系中类液原子与类气原子的空间分布特征进行可视化分析. 本研究对团簇数量及尺寸的研究, 均基于系统处于平衡态的 5 ns 多帧采样结果, 对每帧的团簇数量识别统计后取平均值, 以确保结果反映稳态下异质结构的演化趋势.

图2以  $P=8$  MPa 为例, 展示了原子状态及团簇结构随温度升高的变化趋势. 图2(a)为类液原子与类气原子在 LL, TPL 和 GL 中的三维分布. 图2(b)和(c)所示的类液相中 ( $T_w=150$  K), 系统中主要由类液原子组成, 类气原子仅零星分布. 对应的图2(c)中可以观察到, 类液

(a) 类液原子和类气原子分布 (三维)



(b) 类液原子和类气原子分布



(c) 团簇分布

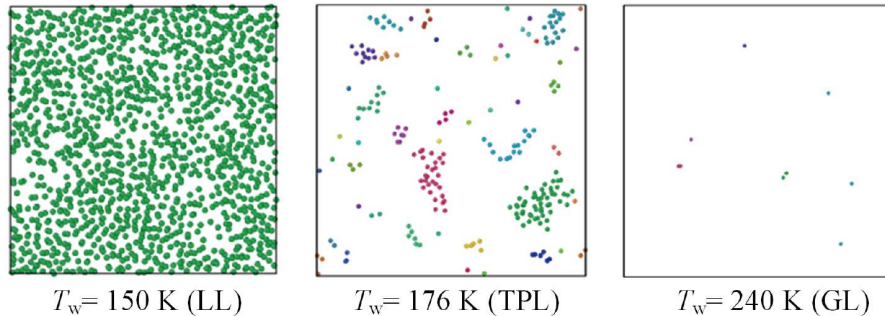


图2 (网络版彩图)  $P=8$  MPa 时类液、类气原子和团簇分布图. (a) 超临界三区的类液和类气原子分布; (b) 类液原子(用蓝色表示)和类气原子(用黄色表示)随温度变化; (c) 团簇分布随温度变化(不同颜色代表不同的团簇)

**Figure 2** (Color online) Liquid-like, gas-like atoms, and cluster distribution diagram at  $P=8$  MPa. (a) Distribution of liquid-like and gas-like atoms in the supercritical three regions; (b) variation of liquid-like atoms (represented in blue) and gas-like atoms (represented in yellow) with temperature; (c) cluster distribution variation with temperature (different colors represent different clusters).

原子聚集形成一个结构完整、尺寸显著的大型团簇(以绿色表示), 显示出明显的类液特征; 随着温度升高至类两相区, 原子间距离增大, 团簇逐渐解聚, 团簇数量增加, 但每个团簇中原子数减少; 进一步升温至类气相区域, 系统中类液原子几乎完全消失, 原子间关联显著减弱, 团簇结构彻底瓦解.

图3展示了压力为6, 8和12 MPa时, 团簇数量、最大团簇中原子数和团簇尺寸随温度变化规律, 其中 $T^-$ 和 $T^+$ 的确定是根据MD方法确定的类沸腾起始温度和终止温度. 最大团簇中原子数的统计方法为: 在体系中筛选含有最多原子数的团簇, 并统计其原子数. 将团簇组成的原子数进行加和, 除以体系中的团簇个数, 即为团簇尺寸. 以图3(a)中 $P=6$  MPa为例, 随着温度的升高团簇数量呈现明显的先增后减趋势. 在LL相中, 系统被一个大型团簇占据; 随着温度升高进入到TPL相, 温度升高促进团簇分离, 团簇数量达到最大值后逐渐下降, 表明随温度的升高团簇解聚, 类液结构被破坏;

在GL相中, 类气原子相互作用较弱, 团簇数量会随着温度的升高而减少.

在类液相至类两相转变过程中, 最大团簇中原子数和团簇尺寸随温度的变化趋势表现出明显的阶梯式下降. 这一现象表明, 结构转变过程中, 超临界流体中由“单团簇主导”向“多团簇共存”再向“团簇消散”的阶段性演化过程, 是类相变在微观尺度上的直接体现. 当压力为8和12 MPa时, 团簇数量、最大团簇原子数及团簇尺寸均表现出与6 MPa相似的演化趋势, 这一普适性的模拟结果进一步验证了超临界氩体系中团簇结构的阶段性演化规律, 并揭示团簇作为类相变重要结构表征量在不同温压状态下的准确性.

图4对比了压力为6, 8和12 MPa时, 类液相、类两相与类气相三种相态团簇尺寸分布特征. 以6 MPa数据为例, 在LL相中, 原子类液原子集中分布在原子数大于 $10^3$ 的大型团簇中, 体系呈现出高度聚集, 分子间吸引作用显著, 其结构稳定. 当超临界流体进入TPL相,

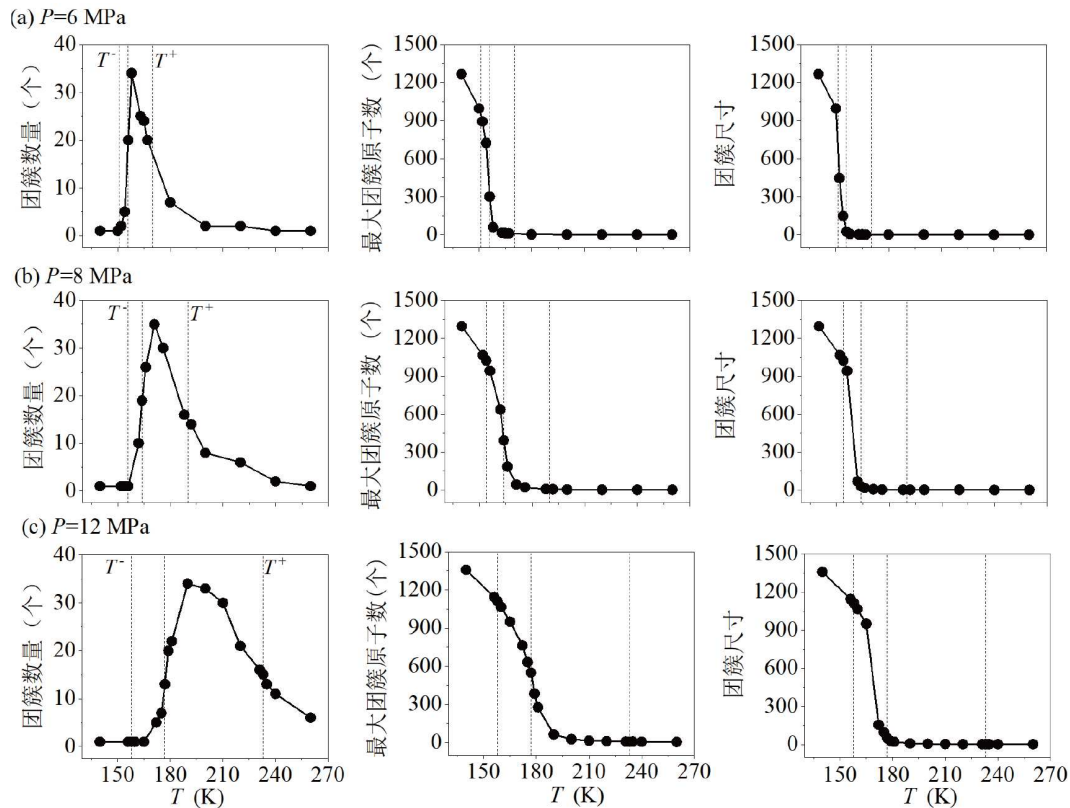


图3 团簇个数、最大团簇中原子数和团簇尺寸随温度变化规律. (a) 6 MPa; (b) 8 MPa; (c) 12 MPa

Figure 3 Variation of the number of clusters, number of atoms in the largest cluster, and cluster size with temperature. (a) 6 MPa; (b) 8 MPa; (c) 12 MPa.

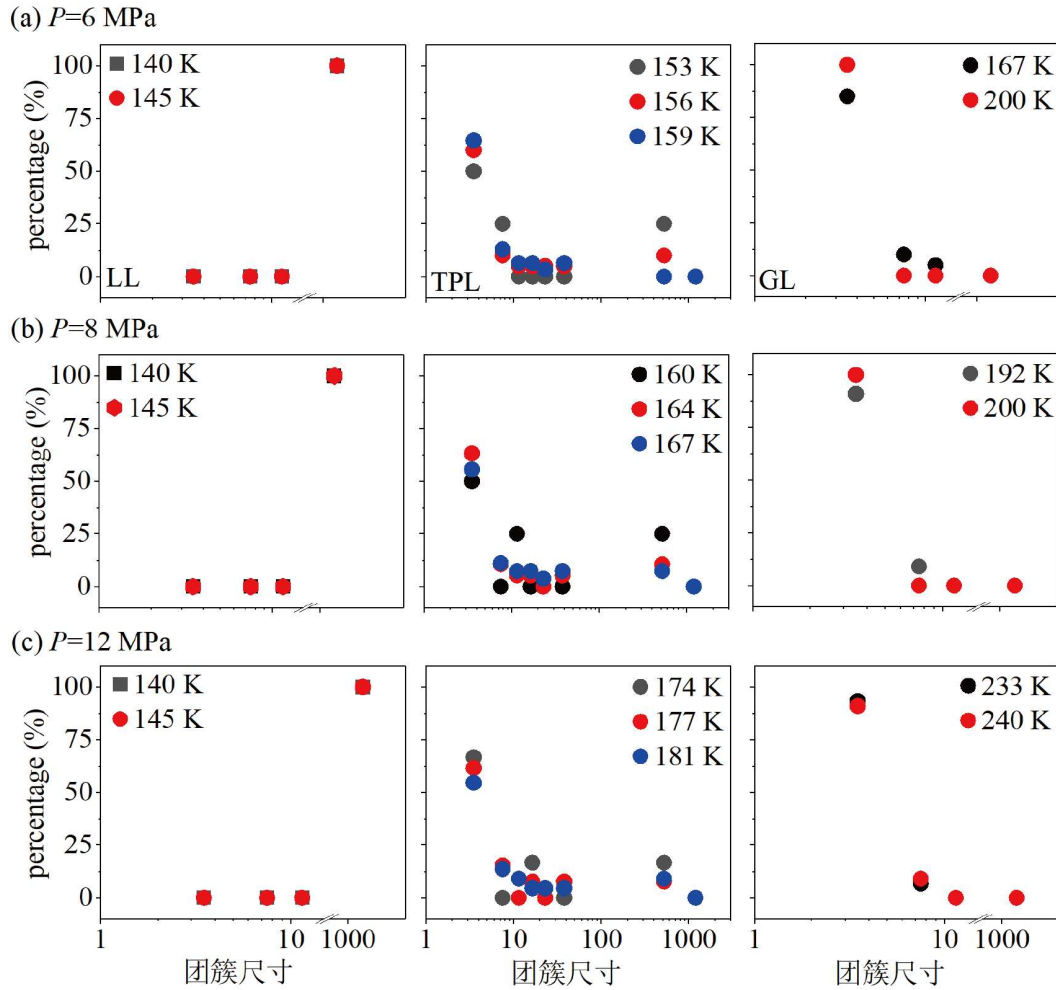


图 4 (网络版彩图) 类液相、类两相和类气相中团簇尺寸分布. (a) 6 MPa; (b) 8 MPa; (c) 12 MPa

Figure 4 (Color online) Cluster size distribution in liquid-like phase, two-phase-like phase, and gas-like phase. (a) 6 MPa; (b) 8 MPa; (c) 12 MPa.

团簇尺寸显著减小, 团簇中原子数量在多个数量级广泛分布, 尤其是1–100原子数量级的中小团簇占据较高比例, 大型团簇占比显著下降. 这种分布反映出团簇破碎与重组并存, 体系中同时存在大量中小团簇和部分残余大团簇. 在GL相中原子高度分散, 仅存在原子数小于10的微小团簇, 进一步说明类液结构基本瓦解, 体系已完全转变为弥散、无序的类气相状态. 此阶段体系中不再存在稳定的液体团簇, 表现出高度气体化的微观特征.

在更高压力下的 $P=8$  MPa和 $P=12$  MPa条件下, 团簇分布在三种相态下的变化趋势与 $P=6$  MPa时保持高度一致. Widom线物理本质为密度波动的关联长度达到最大值, 对应比热 $c_p$ 的最大值, 该状态下流体的密度

涨落最强、异质结构变化最剧烈. 随着体系由类液相演变为类两相, 原先的大型团簇逐渐演化为多个中小团簇, 团簇数量增加, 增加速率先慢后快, 在Widom线附近达到最大值; 随着温度继续升高, 体系由类两相演变为类气相, 团簇数量开始减少, 且下降速率逐渐变缓; 随着团簇进一步解聚, 团簇(液滴)结构消失, 演化为单一的类气相. 具体而言, LL相始终表现出单一巨型团簇主导的结构特征, TPL相表现出中小团簇与大团簇多尺寸分布, 而GL相仅有小尺度的团簇. 分子动力学模拟的时间域在皮秒至纳秒量级, 空间尺度在纳米级, 难以直接覆盖宏观尺度下的传热或流动过程, 但Widom线附近局域密度涨落与团簇结构的演化是一种局域尺度现象. 本文定量揭示了相态演化中的团簇

尺度重构机制, 为理解超临界类相变动力学提供了重要的结构统计依据.

### 3.2 类界面识别和演化规律

为实现对超临界氩体系中类气液界面的微观结构特征进行定量识别, 本文借鉴亚临界气液界面的构建方法<sup>[33,34]</sup>, 结合原子识别与表面网格提取技术, 建立了界面识别的详细流程. 当单个原子在 $1.5\sigma$ 半径范围内的近邻原子数小于4时, 被标记为类气原子; 若单个原子在 $1.5\sigma$ 半径范围内的近邻原子数大于等于4时, 被标记为类液原子. 类气原子聚集的区域和孔隙部分(图

5(a)中白色区域), 视为类气泡; 反之, 大量类液原子聚集的部分则为类液滴. 首先将分子动力学模拟得到的原子导入OVITO中, 并依据近邻判据对类液原子与类气原子进行识别, 采用蓝色和黄色分别加以标记. 在此基础上, 应用几何识别算法, 完成表面网格构建、识别分类、网格分割、图像重建、二值化处理与类界面轮廓提取等步骤. 本文展示了从原始结构到类界面轮廓提取的精确提取过程, 为类界面面积等几何参数的定量测量提供了识别依据.

如图5(a)所示, 展示了压力为6–12 MPa切片上的相分布, 包含了类液相、类气相和超临界氩类两相区

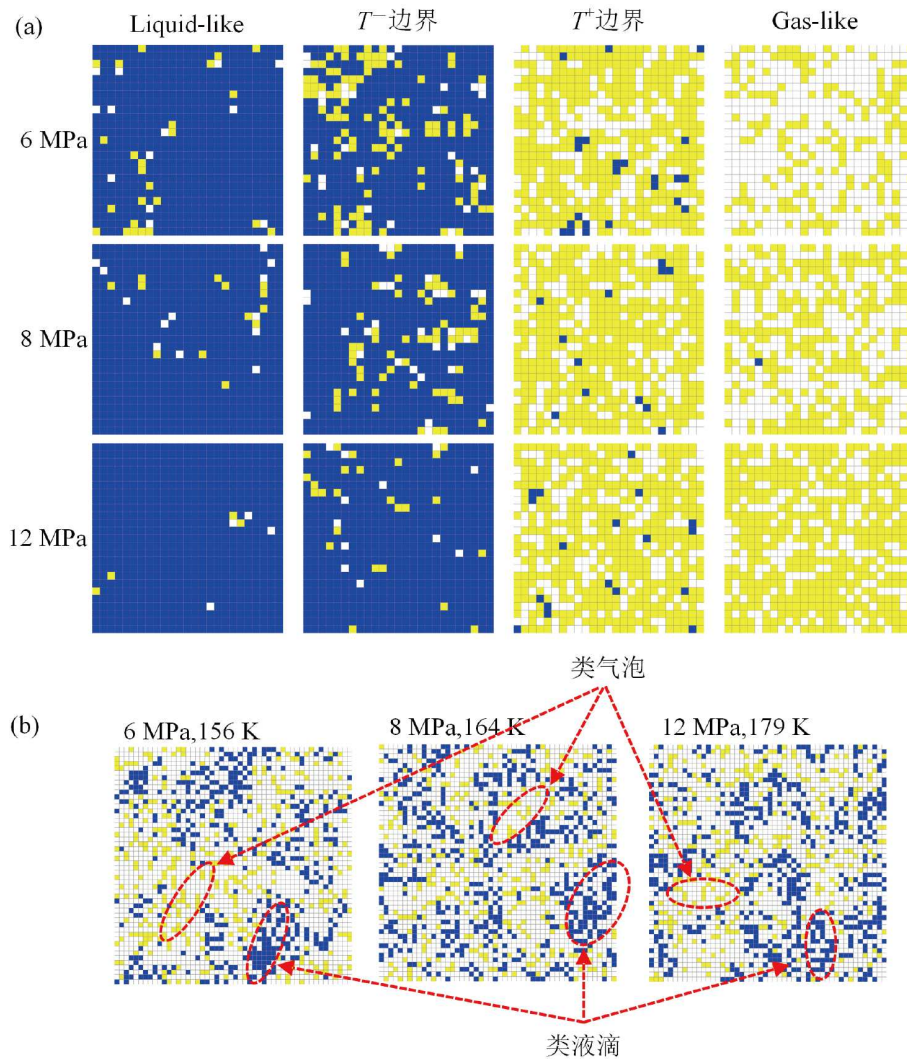


图 5 (网络版彩图)在 $y$ 方向上1.175 nm切片上的相分布. (a) 在类液区、类气区和两个过渡温度边界上的相分布; (b) 在类两相区出现类气泡和类液滴结构

**Figure 5** (Color online) Phase distribution on a 1.175 nm slice in the  $y$  direction. (a) Phase distribution in the liquid-like region, gas-like region, and at the two transition temperature boundaries; (b) the appearance of gas bubble and liquid droplet structures in the two-phase-like region.

的起始温度和终止温度. 将切片分为 $40 \times 40$ 的网格, 若蓝色像素多于黄色像素, 显示为蓝色; 若黄色像素多于蓝色像素, 则显示为黄色; 若含量都极少则显示为白色, 类似于亚临界状态下气泡和液滴在两相共存区的分布特征, 超临界体系中类气与类液分子也呈现出结构聚集行为: 类气原子可类比为气泡, 类液原子可类比为液滴, 即如图5(b)中当压力为8 MPa时, 在类两相区中出现类液滴和类气泡结构. 当系统处于TPL相时, 若类液原子的占比高于类气原子, 则选择类液原子在OVITO中构建表面网格; 若类气原子的占比高于类液原子, 则选择类气原子在OVITO中构建表面网格.

图6展示了 $P=8$  MPa,  $T_w=156$  K条件下, 超临界氩体系中类液原子与类气原子的图像处理过程. 图6(a)为在OVITO软件中构建表面网格的原始图像. 图6(b)为识别图像, 不同类型原子区域经颜色标注以提升界面辨识度. 图6(c)中, 将识别图划分为固定尺度的二维网格, 计算每一网格中类液与类气原子的局域占比, 并形成空间映射, 得到分割图像. 图6(d)为重建图像, 依

据各网格相位分数重构连续相分布. 图6(e)是通过设定阈值实现图像二值化, 生成黑白图像, 明确类液相与类气相区域. 最终图6(f)利用轮廓识别算法提取边界线, 为后续几何特征分析提供基础数据支撑.

在亚临界体系中, 气液界面清晰, 界面面积可通过可视化实验、光学等测量直接获得, 宏观气液界面参数已有成熟的实验基础. 然而, 当体系进入到超临界状态, 实验表征难以捕捉瞬时空穴与团簇结构的真实形态分布. 为了实现类气液界面几何特性的定量测量, 本文基于二值图像处理技术, 提取边界周长和界面面积等参数, 利用**bwboundaries**<sup>[35]</sup>函数识别图像中连通区域的边界轮廓, 获取轮廓点坐标后, 逐点计算相邻像素间的欧氏距离并求和, 得到界面总周长, 该方法能够有效表征复杂界面轮廓的空间形态. 至于类气液界面面积, **regionprops**<sup>[36,37]</sup>函数识别二值图像中所有的连通组件. 在二值图像中, 连通组件通常是邻近的像素块, 这些像素具有相同的值, 这个过程类似于将图像中相互连接的所有“1”值的像素区域标记出来. 对

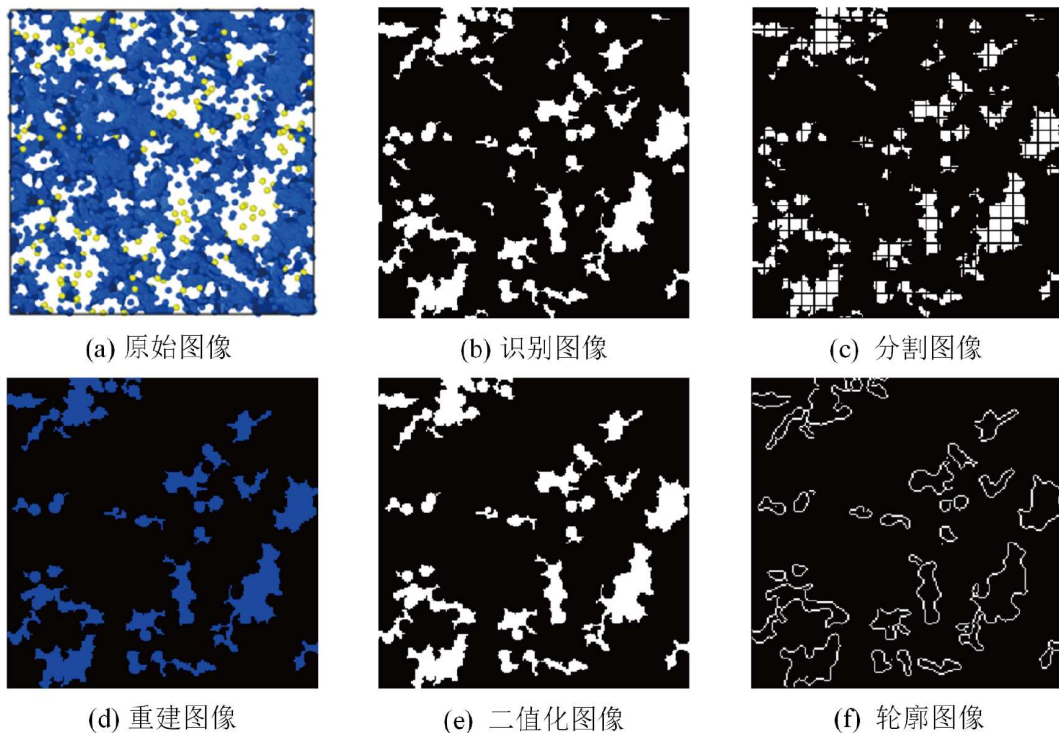


图 6 (网络版彩图)真实图像中类气液边界处理过程. (a) 原始图像(蓝色为类液原子, 黄色为类气原子, 白色为低密度的真空区域和原子之间的间隙); (b) 识别图像; (c) 分割图像; (d) 重建图像; (e) 二值化图像; (f) 轮廓图像

**Figure 6** (Color online) Processing of the gas-liquid boundary in the real image. (a) Original image (blue represents liquid-like atoms, yellow represents gas-like atoms, white represents the low-density vacuum region and the gaps between atoms); (b) identified image; (c) segmented image; (d) reconstructed image; (e) binary image; (f) contour image.

于每个标记的连通区域, Area属性可用于计算每个连通区域中像素的数量, 即该区域的总面积.

图7展示了不同网格尺寸下的图像重建效果. 图6(a)的原始分辨率为 $256 \times 256$ , 表示整个图像由 $256 \times 256$ 个像素网格组成, 每个单元对应一个颜色. 图7(a)中的 $2 \times 2$ 网格表示将每个 $2 \times 2$ 个像素块合并为一个新的单元格, 可保持图中细节. 在对比不同尺寸的结果后发现, 网格尺寸越大, 图中的噪声逐渐减少, 但当网格尺寸较大( $32 \times 32$ )时(见图7(e)), 重建图像明显失真, 导致图像识别能力下降. 当网格尺寸为 $16 \times 16$ 时, 重建图像在有效降低噪声的同时仍能较好地保持气液边界特征, 且边界长度平均相对误差最小. 因此, 本文选取 $16 \times 16$ 作为后续重建处理的最佳网格尺寸.

本研究中, 为提升超临界下类气液界面的真实面积的准确性, 采用了一种基于Minkowski内容的近似修正方法<sup>[38]</sup>. 该方法以类气液界面在二维图像中的投影面积与轮廓线周长为主要参数. 当界面轮廓清晰且仅存在局部轻微起伏时, 二维投影面积通常能够较好地反映三维界面的实际尺度. 通过引入Minkowski内容进行修正, 有助于补偿由于图像维度降低所引起的面积估计偏差, 从而显著提高界面结构定量分析的精

度. 特别是在采用图像分割和轮廓提取等二维图像处理手段获取数据的情形下, 该方法为描述超临界气液界面演化提供了一种简便而有效的路径.

在亚临界条件下, 比界面面积的定义为单位体积内液相和气相之间真实接触的面积总和. 在气液两相流中气泡和周围液体接触时, 比界面面积数值越大, 单位体积内相互作用的界面就越多, 相间换热、相变、传质都会越高效. 比界面面积的大小直接决定了相间传递的强度与速率.

在此基础上, 将概念扩展到超临界条件下, 提出比类界面面积, 指单位流体体积的界面面积. 用于描述局域相界面在空间中的密集程度. 本文通过图像分割与轮廓提取获得二维投影面积与边界周长, 从而估算真实界面面积. 最终, 将修正后的界面面积除以切片体积, 得到比类界面面积. 当系统处于Widom线附近时, 比类界面面积增加, 异质结构增强, 局域相界面最为密集且形态复杂.

比界面面积计算公式

$$a_i = \frac{A_{\text{interface}}}{V}, \quad (2)$$

式中,  $A_{\text{interface}}$ 是单位体积内的气液界面总面积,  $V$ 是总

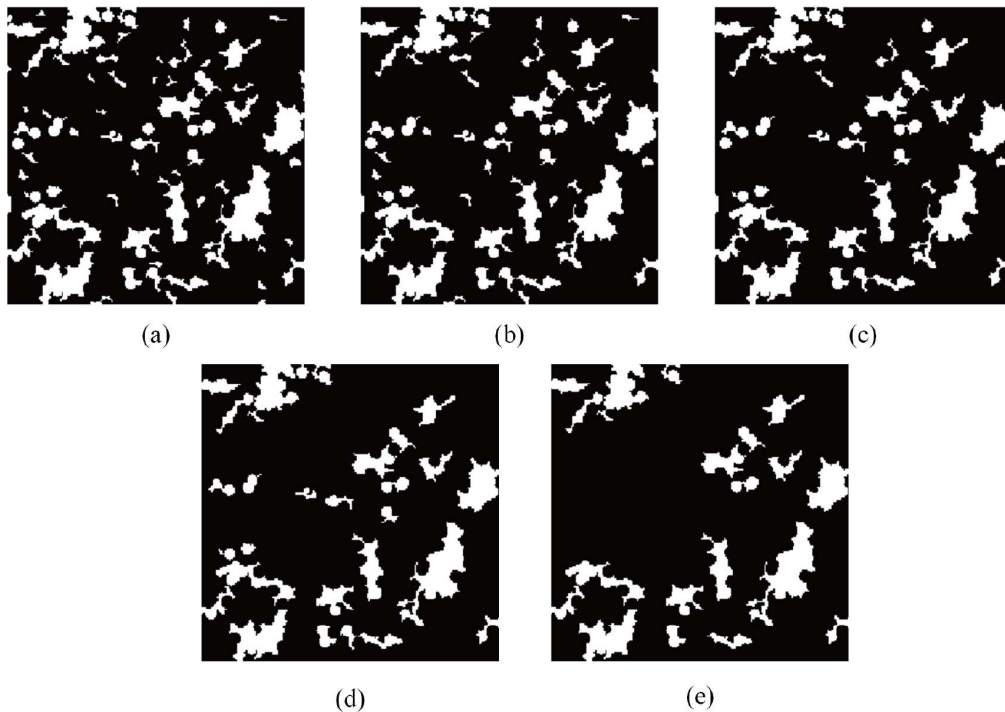


图 7 不同网格尺寸下的重建图像. (a)  $2 \times 2$ ; (b)  $4 \times 4$ ; (c)  $8 \times 8$ ; (d)  $16 \times 16$ ; (e)  $32 \times 32$

Figure 7 Reconstructed images at different grid sizes. (a)  $2 \times 2$ ; (b)  $4 \times 4$ ; (c)  $8 \times 8$ ; (d)  $16 \times 16$ ; (e)  $32 \times 32$ .

体积.

气泡的平均直径

$$R_{\text{ave}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n R_i, \quad (3)$$

式中,  $R_i$  是第  $i$  个气泡的等效直径,  $N$  为气泡总数, 可由投影面积计算:

$$R_i = \sqrt{\frac{A_i}{\pi}}. \quad (4)$$

类界面面积的计算: 根据立体几何修正, 可使用 Minkowski 内容 (Minkowski content) 近似修正界面面积

$$A_{\text{interface}} \approx A_{\text{proj}} + \frac{\lambda P_{\text{total}}}{4}, \quad (5)$$

式中,  $A_{\text{proj}}$  是投影的二维界面面积,  $\lambda = R_{\text{ave}}$ , 即取气泡的平均直径,  $P_{\text{total}}$  是所有气泡轮廓的周长总和, 该公式基于曲面面积的近似计算, 适用于界面形状较为复杂的情况. 单位体积  $V$  取决于图像的物理尺寸:

$$V = A_{\text{slice}} \times d, \quad (6)$$

式中,  $A_{\text{slice}}$  是整个切片的总面积,  $d$  是切片的厚度.

比类界面面积

$$a_i = \frac{A_{\text{proj}} + \frac{\lambda P_{\text{total}}}{4}}{A_{\text{slice}} \times d}. \quad (7)$$

图8(a)展示了在不同恒定压力(6–12 MPa)条件下, 类界面面积随温度的演化趋势. 其中  $T^-$  和  $T^+$  的确定是根据 MD 方法确定的类沸腾起始温度和终止温度. 在  $P=6$  MPa 时, 随着温度升高, 类界面面积迅速增加, 达到峰值后又迅速下降, 最终在  $T^+$  后趋于零, 该行为可被理解为从 LL 相逐步转变为 TPL 相, 最终趋于 GL 相的连续演化过程, 体现出超临界区域内部相结构的非均质特征.

类界面面积的演化特征, 可类比于亚临界条件下的气液两相界面面积随温度接近临界点时的变化趋势: 在远离临界点的两相区, 气泡或液滴界面清晰, 界面面积显著; 而临近临界点时, 界面变得模糊、密度涨落增强, 最终在临界点处界面消失. 超临界类界面的演化过程虽然不伴随真正的相变与相界消失, 但其结构行为在分子尺度上呈现出与亚临界相变过程相似的连续性和过渡性特征, 进一步印证了类相变概念在超临界状态下的适用性.

图8(b)显示了比类界面面积随温度的变化规律, 其统计分布可用于揭示系统中界面结构的尺度组成与主导特征. 在  $P=6$  MPa 时, 比类界面面积随温度上升迅速增加, 达到最大值后快速下降, 在  $T^+$  后趋近于零. 类似的趋势在更高压力条件下亦得以保持. 在类液相和类气相区域, 类界面面积和比类界面面积接近零, 而

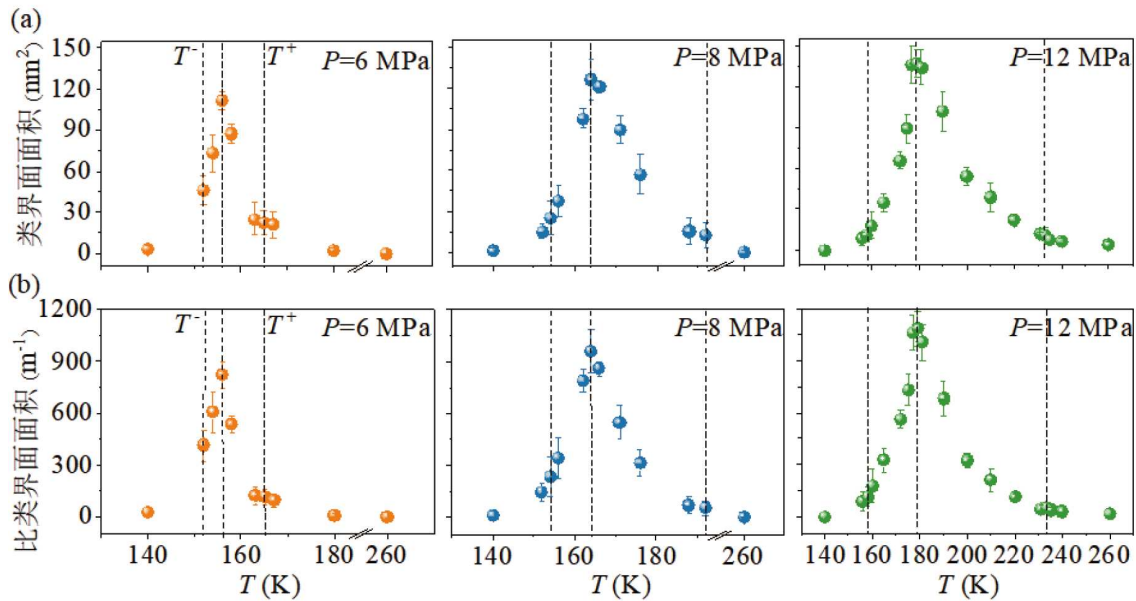


图 8 (网络版彩图)类界面面积和比类界面面积在不同压力下随温度的变化. (a) 类界面面积; (b) 比类界面面积

Figure 8 (Color online) Changes in interfacial area and specific interfacial area with temperature under different pressures. (a) Interfacial area; (b) specific interfacial area.

在Widom线附近波动最剧烈, 此时系统具有“类液”和“类气”的局域特征, 且这两类结构共存的比例变化迅速, 导致粒子间的局域结构与密度涨落达到极大值, 此时界面结构不稳定性增强, 从而使比类界面面积在Widom线附近呈现剧烈波动, 进一步印证了其在类相变研究中的界面结构意义。

图9展示了在不同压力状态下, 类界面面积尺寸随温度变规律, 根据类界面面积的分布情况, 将分布情况按照占比的方式呈现. 在LL相阶段, 类界面面积集中在 $0-5 \text{ nm}^2$ 范围内, 进入TPL相后, 极小的类界面面积占比下降, 体系中分布着多个尺寸的类界面面积. 当温度进一步升高至GL相区域, 呈现出和LL相同的规律. 结合团簇的分布规律分析, 类界面面积的变化可从微观结构角度进行进一步解释. 在LL相区, 体系主要由一个稳定且尺寸较大的团簇占据, 类界面面积接近零;

进入TPL相后, 团簇发生解聚, 导致存在多种尺寸类型的中小团簇, 表现出明显的异质结构; 温度升高直至GL相, 团簇几乎消失, 类气液界面再次近乎为零, 标志着系统已基本完成从LL到GL的微观转变过程。

总体而言, 不同压力下类界面面积分布在三种相态中均呈现出清晰的演化特征, 从LL相过渡到TPL的多尺度混合结构, 最终演化为GL相均一微尺度结构, 该分布特性提供了界面尺度角度上识别相变转变边界的重要依据。

## 4 结论

本文基于分子动力学方法, 系统研究了超临界氩在宽广温压条件下团簇结构、类气液界面面积的演化规律. 通过团簇识别与图像处理相结合的方法, 实

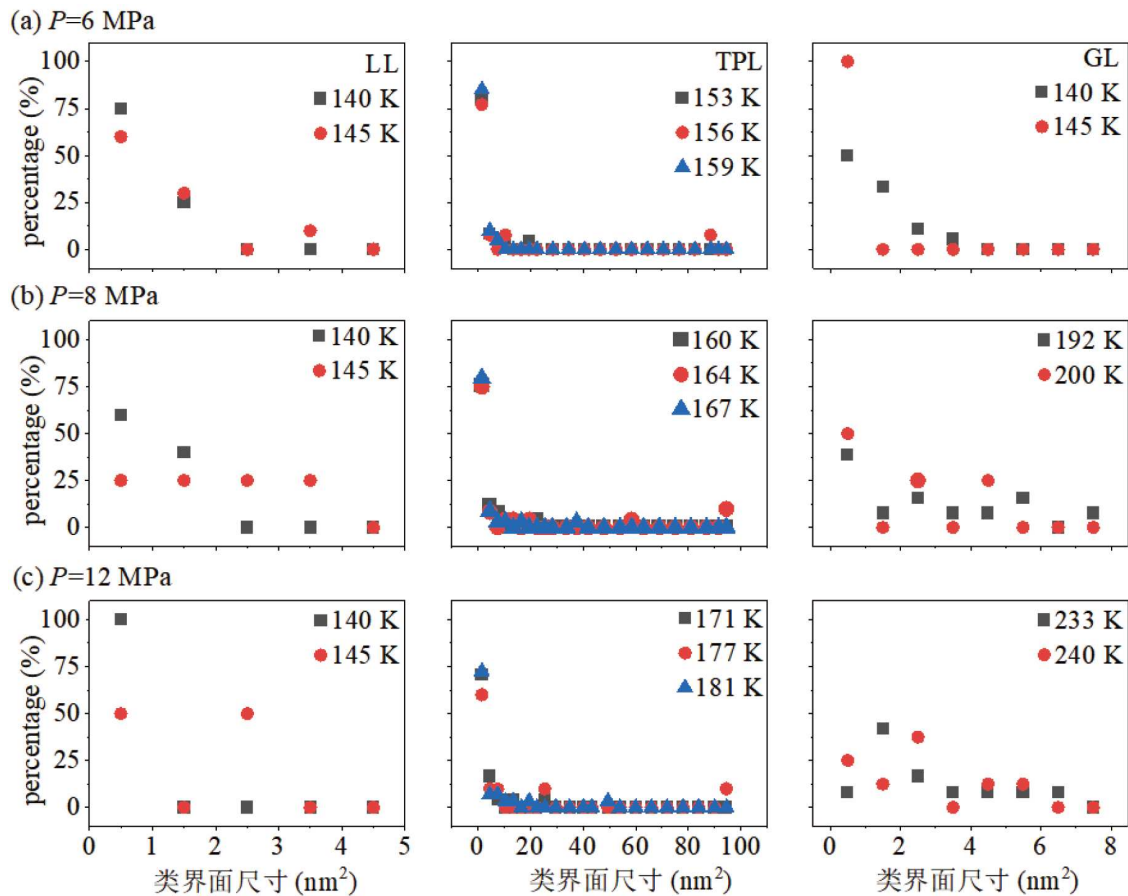


图 9 (网络版彩图)类液相、类两相和类气相中类界面尺寸分布. (a) 6 MPa; (b) 8 MPa; (c) 12 MPa

Figure 9 (Color online) Distribution of liquid interface size in liquid-like phase, two-phase-like phase, and gas-like phase. (a) 6 MPa; (b) 8 MPa; (c) 12 MPa.

现了超临界非均质结构的几何定量分析, 揭示了体系在由LL相向TPL相, 最终向GL相演变过程中的微观结构特征. 研究结果不仅深化了对超临界流体微观相变机制的理解, 也为异质结构的定量建模提供了理论支持.

(1) 团簇个数随温度呈现先增加后减小的变化趋势, 最大团簇原子数和团簇尺寸则随温度升高逐步下降. 在LL区, 体系由单一大型液体团簇主导; 进入TPL区, 团簇数量迅速增加且尺寸显著减小, 表现出多尺寸团簇共存的特征状态; 在GL区, 仅残留少量零散团簇.

(2) 类气液界面面积及其比类界面面积均在Widom线处达到最大值, 并在LL与GL区接近于零, 该特征揭示Widom线附近类界面结构的剧烈重构与局域波动增强. 类气液界面的尺度分布随相态变化显著调整, LL区中类界面面积集中且尺度较大, TPL区则多种类界面面积尺寸共存, GL区类界面面积基本消失. 类界面尺度变化趋势与团簇尺寸演化高度一致.

(3) 超临界体系中类气-类液界面的生成与消散行为, 在统计趋势与结构特征上与亚临界条件下气泡和液滴界面的演化高度相似. 两者均体现出从界面形成、增长、重构至最终消失的过程. 本研究对超临界流体异质结构提供了重要支撑.

参考文献

- 1 Berche B, Henkel M, Kenna R. Fenômenos críticos: 150 anos desde Cagniard de la Tour. *Rev Bras Ensino Fis*, 2009, 31: 2602.1–2602.4
- 2 Li Z, Banuti D T, Ren J, et al. A review of microscale physics and macroscale convective heat transfer in supercritical fluids for energy and propulsion systems. *Appl Therm Eng*, 2025, 272: 126380
- 3 Qin T, Yan X, Yuan C, et al. Review of system design and operation control technology of supercritical CO<sub>2</sub> power cycle. *Energy Convers Manage*, 2025, 326: 119462
- 4 Alasif A, Pucciarelli A, Siddiqui O, et al. An overview of the prediction methods for the heat transfer of supercritical fluids. *Prog Nucl Energy*, 2025, 181: 105654
- 5 Prasad S K, Sangwai J S, Byun H S. A review of the supercritical CO<sub>2</sub> fluid applications for improved oil and gas production and associated carbon storage. *J CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, 72: 102479
- 6 Yu B W, He X T, Xu J L. Experiment and numerical simulation of supercritical CO<sub>2</sub> pool heat transfer (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2024, 54: 636–644 [于博文, 何孝天, 徐进良. 超临界CO<sub>2</sub>池式换热实验与数值模拟研究. *中国科学: 技术科学*, 2024, 54: 636–644]
- 7 Chen L, Zhu M, Qing H, et al. Mechanism analysis of convective heat transfer of supercritical CO<sub>2</sub> in heated vertical-flow tube. *J SuperCrit Fluids*, 2025, 222: 106586
- 8 Zhu B G, Wu X M, Zhang L, et al. Flow and heat transfer characteristics of supercritical CO<sub>2</sub> in vertical tube (in Chinese). *CIESC J*, 2019, 70: 1282–1290 [朱兵国, 吴新明, 张良, 等. 垂直上升管内超临界CO<sub>2</sub>流动传热特性研究. *化工学报*, 2019, 70: 1282–1290]
- 9 Chillura Martino D, Triolo R, McClain J B, et al. Neutron scattering characterization of homopolymers and graft-copolymer micelles in supercritical carbon dioxide. *J Mol Structure*, 1996, 383: 3–10
- 10 Louvel M, Bordage A, Da Silva-Cadoux C, et al. A high-pressure high-temperature setup for in situ Raman spectroscopy of supercritical fluids. *J Mol Liquids*, 2015, 205: 54–60
- 11 Samanta T, Dutta R, Biswas R, et al. Infrared spectroscopic study of super-critical water across the Widom line. *Chem Phys Lett*, 2018, 702: 96–101
- 12 Du Y, Liu L, Liao G, et al. Density fluctuations and transport properties of supercritical carbon dioxide calculated by molecular dynamics simulation near the Widom line. *J SuperCrit Fluids*, 2023, 200: 106003
- 13 Cengel Y A, Boles M A, Kanoğlu M. Thermodynamics: An Engineering Approach. New York: McGraw-Hill, 2011
- 14 Carlès P. A brief review of the thermophysical properties of supercritical fluids. *J SuperCrit Fluids*, 2010, 53: 2–11
- 15 Maddox M W, Goodyear G, Tucker S C. Origins of atom-centered local density enhancements in compressible supercritical fluids. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6248–6257
- 16 Maddox M W, Goodyear G, Tucker S C. Effect of critical slowing down on local-density dynamics. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6266–6270
- 17 Goodyear G, Maddox M W, Tucker S C. Correlation between local and long-range structure in compressible supercritical lennard-jones fluids: State-point dependence. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6258–6265

- 18 Idrissi A, Vyalov I, Georgi N, et al. On the characterization of inhomogeneity of the density distribution in supercritical fluids via molecular dynamics simulation and data mining analysis. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 12184–12188
- 19 Ha M Y, Yoon T J, Tlusty T, et al. Widom delta of supercritical gas-liquid coexistence. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9: 1734–1738
- 20 Xu J, Wang Y, Ma X. Phase distribution including a bubblelike region in supercritical fluid. *Phys Rev E*, 2021, 104: 014142
- 21 Losey J, Sadus R J. Structural behavior of fluids from the vapor and liquid region to the supercritical phase. *Phys Rev E*, 2019, 100: 052132
- 22 Stillinger Jr. F H. Rigorous basis of the frenkel-band theory of association equilibrium. *J Chem Phys*, 1963, 38: 1486–1494
- 23 Napari I, Julin J, Vehkamäki H. Cluster sizes in direct and indirect molecular dynamics simulations of nucleation. *J Chem Phys*, 2009, 131: 24
- 24 Reiss H, Tabazadeh A, Talbot J. Molecular theory of vapor phase nucleation: The physically consistent cluster. *J Chem Phys*, 1990, 92: 1266–1274
- 25 Tassaing T, Garrain P A, Bégué D, et al. On the cluster composition of supercritical water combining molecular modeling and vibrational spectroscopic data. *J Chem Phys*, 2010, 133: 034103
- 26 Asharchuk N M, Yusupov V I, Mareev E I. Role of clustering in the anomalous properties of supercritical fluids. *Mater Today*, 2025, 82: 49–56
- 27 Fan J, Ly N, Ihme M. Heterogeneous cluster energetics and nonlinear thermodynamic response in supercritical fluids. *Phys Rev Lett*, 2024, 133: 248001
- 28 Nichele J, de Oliveira A B, Alves L S B, et al. Accurate calculation of near-critical heat capacities  $C_p$  and  $C_v$  of argon using molecular dynamics. *J Mol Liquids*, 2017, 237: 65–70
- 29 Losey J, Sadus R J. The widom line and the lennard-jones potential. *J Phys Chem B*, 2019, 123: 8268–8273
- 30 Nichele J, Borges Jr. I, Oliveira A B, et al. Molecular dynamics simulations of momentum and thermal diffusion properties of near-critical argon along isobars. *J SuperCrit Fluids*, 2016, 114: 46–54
- 31 Lautenschlaeger M P, Hasse H. Transport properties of the Lennard-Jones truncated and shifted fluid from non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Fluid Phase Equilib*, 2019, 482: 38–47
- 32 Heyes D M, Woodcock L V. Critical and supercritical properties of Lennard-Jones fluids. *Fluid Phase Equilib*, 2013, 356: 301–308
- 33 Besagni G, Inzoli F. The effect of liquid phase properties on bubble column fluid dynamics: Gas holdup, flow regime transition, bubble size distributions and shapes, interfacial areas and foaming phenomena. *Chem Eng Sci*, 2017, 170: 270–296
- 34 Feng D, Ferrasse J H, Soric A, et al. Bubble characterization and gas-liquid interfacial area in two phase gas-liquid system in bubble column at low Reynolds number and high temperature and pressure. *Chem Eng Res Des*, 2019, 144: 95–106
- 35 Jiu B, Huang W, Li Y. An approach for quantitative analysis of cementation in sandstone based on cathodoluminescence and MATLAB algorithms. *J Pet Sci Eng*, 2020, 186: 106724
- 36 Collette R, King J, Keiser Jr. D, et al. Fission gas bubble identification using MATLAB's image processing toolbox. *Mater Charact*, 2016, 118: 284–293
- 37 Jiu B, Huang W, Shi J, et al. A method to extract the content, radius and specific surface area of maceral compositions in coal reservoirs based on image modeling. *J Pet Sci Eng*, 2021, 201: 108419
- 38 Hofstätter G C, Kniefacz P, Schuster F E. Affine quermassintegrals and even Minkowski valuations. *Adv Math*, 2025, 473: 110285

# Molecular dynamics study of the evolution of heterogeneous structures in supercritical fluids

SUO Ru<sup>1</sup>, DONG Ming<sup>3</sup> & XU JinLiang<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Beijing Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer for Low Grade Energy, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

<sup>2</sup> Key Laboratory of Power Station Energy Transfer Conversion and System of Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

<sup>3</sup> School of Energy and Power Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China

\*Corresponding author (email: [xjl@ncepu.edu.cn](mailto:xjl@ncepu.edu.cn))

To understand the evolution of heterogeneous structures in supercritical fluids at the microscopic scale, this study performs molecular dynamics simulations on supercritical argon. First, the nearest-neighbor criterion is used to identify liquid-like and gas-like atoms, and the boundaries between the liquid-like, two-phase-like, and gas-like regions are determined based on the fraction of gas-like atoms. The clustering behavior in each phase region is then analyzed. As the temperature increases, the number of clusters first increases and then decreases, while both the maximum number of atoms in a cluster and the cluster size decrease monotonically. These trends indicate that supercritical fluids exhibit multiphase characteristics similar to subcritical gas-liquid coexistence. In addition, image processing techniques are employed to extract interface structures, and a concept of gas-liquid-like interface is proposed. This enables the quantitative characterization of the “specific pseudo-interface area.” Results show that the specific pseudo-interface area increases significantly when transitioning from the liquid-like region to the two-phase-like region, but decreases noticeably as the system evolves further into the gas-like region, peaking near the Widom line. This work provides theoretical insights into the properties of supercritical fluids.

**supercritical fluid, molecular simulation, cluster, pseudo gas-liquid interface**

**PACS:** 02.70.Ns, 61.20.-p, 64.70.Fx, 82.60.Lf

**doi:** [10.1360/SSPMA-2025-0255](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0255)