超临界流体密度波动机理的分子动力学模拟

王艳¹, 徐进良^{1,2*}, 李文¹, 刘欢¹

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

* 联系人, E-mail: xjl@ncepu.edu.cn

2019-11-12 收稿, 2020-01-07 修回, 2020-01-07 接受, 2020-04-08 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0601801)和国家自然科学基金(51821004)资助

摘要 超临界流体在工业技术领域得到越来越广泛的应用, 从本质上研究超临界流体的结构特性具有重要意义. 本文采用分子动力学方法模拟得到不同温度和压力下超临界流体局部密度波动的时序曲线变化规律, 并进行非线性特性分析. 结果表明, 在近临界温度时, 密度波动幅度在拟临界点处达到最大值, 随着温度升高和偏离拟临界点程度的增大, 波动幅度逐渐减小. 超临界流体是具有显著密度波动的非均匀介质, 可以看作是高密度(类液区)和低密度(类气区)流体的混合物, 非均匀性随偏离拟临界点程度的增加而逐渐减弱. 采用自相关函数法得到各工况延迟时间, 结合时序曲线的吸引子相图和递归图定性分析发现, 不同系统温度下, 时序曲线的波动规律主要满足混沌和类随机两种特性. 在近临界等温线上, 较大密度范围内具有混沌特征; 随着系统温度的升高, 范围逐渐缩小, 当 $T=1.075T_c$ 时, 混沌特征消失, 各工况均符合类随机规律. 混沌系统表现为较类随机系统更小的样本熵, 在不同系统温度下, 均在偏离拟临界点较远处得到较大值, 并在一个小区内收敛, 此时样本熵的变化受系统温度的影响逐渐减小, 密度起主导作用.

关键词 超临界流体, 分子动力学, 密度波动, 非线性

随着技术的进步, 超临界流体的优势被不断认识, 越来越多地被应用到工业技术领域(如超临界流体的萃取、火力/核电发电系统)、太阳能发电及空调制冷等领域^[1,2]. 传统超临界流体的传热理论主要是基于单相流模型, 强调变物性、浮升力和流动加速的影响进行关联式的拟合, 但拟合得到的关联式仅适用于研究者自己的数据, 很难扩展到参数范围以外^[3,4]. 经典的超临界流体理论认为, 经过临界点后, 不存在气液共存线, 是结构均匀的单相流体, 蒸发潜热和表面张力消失, 相变不再发生^[5]. 近年来有物理学家测量流体声波, 发现声速在拟临界点附近变化很大, 推断超临界区在不同温度和压力下可划分为“类液”和“类气”区^[6,7]. 为从

根本上了解超临界流体的特殊性, 需要从流体结构出发进行相关研究. 根据现有文献, 将超临界流体划分为“类液”区和“类气”区主要包括两种方法: 一是将不同温度和压力下物性参数极值点连线作为分界线, 称为Widom线; 二是根据动力学参数中速度自相关函数和均方位移发生突变位置的连线作为分界线, 称为Frenkel线. Gallo等人^[8]和Raman等人^[9]分别对超临界水和氧进行分子动力学模拟, 确定超临界区热力学响应函数的极值轨迹, 得到气液分界的Widom线, 发现在临界点处各参数的极值点重合, 随着压力和温度的升高, 各极值点出现偏离, 不同物性参数得到的Widom线有所不同. Fomin等人^[10]对CO₂进行研究, 发现Widom线是一个很

引用格式: 王艳, 徐进良, 李文, 等. 超临界流体密度波动机理的分子动力学模拟. 科学通报, 2020, 65: 1694–1704

Wang Y, Xu J L, Li W, et al. Molecular dynamics study of mechanism of density fluctuation in supercritical fluid (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 1694–1704, doi: 10.1360/TB-2019-0736

宽的线束, 没有明确的物理意义. 目前文献中得到的Widom线是指在不同压力和温度下定压比热容 c_p 极值点的连线. Bolmatov等人^[11]对超临界氩进行模拟, 证实存在中短程有序的“类液”和处于随机状态的“类气”结构, 这与传统意义上单一均匀流体的认知相悖. Ghosh和Krishnamurthy^[12]对 $P=500\text{ MPa}$, $240\text{ K} \leq T \leq 1500\text{ K}$ 远高于临界点参数的氩流体在受限空间内进行模拟, 根据动力学特性将超临界流体用Frenkel线划分为“类液”和“类气”两个区域. Banuti等人^[13]采用分子动力学模拟进一步将超临界流体划分为“类液”、“类气”和“过渡”三个区域, 并指出当超临界流体压力满足 $P/P_c > 3.0$ 时, 分区将消失, 流体的均匀性增强. 超临界流体在一定的温度和压力范围内会出现类似于亚临界流体的两相状态, 有学者提出“类沸腾”的概念^[14,15], 在此范围内相关密度的降低和高比热容与经典的亚临界汽化非常相似.

综上所述, 现有研究主要是根据物性参数和动力学结构参数等将超临界流体划分为“类液”和“类气”结构, 并提出了“类沸腾”的相关概念, 但仍缺乏对不同状态超临界流体结构随时间演化的全面研究和分析, 相应时间演化规律的研究仍处于空白. 因此, 针对超临界流体密度波动及随时间演化规律有待进一步探究. 本文采用分子动力学方法模拟超临界流体“类液”和“类气”区的密度波现象, 并着重探讨不同模拟工况超临界流体密度波动时序曲线的规律及非线性特性, 研究结果为从分子层面揭示超临界流体的结构特性及演化规律提供了启发.

1 物理模型及模拟细节

为揭示超临界流体密度时序曲线的波动规律和空间结构特征, 针对 $1.016T_c \sim 1.075T_c$ 范围内的5个等温线上, 不同压力下的超临界流体局部密度的波动进行研究, 初始模拟体系如图1(a)所示. 模拟体系为立方体盒子, x, y, z 三个方向均采用周期性边界条件. 采用简单超临界Lennard-Jones(LJ)流体氩, 流体的初始排布方式为理想状态下的FCC晶格排列. 为保证超临界流体分子动力学模拟的精度, 需要足够大的系统尺寸. 文中每个计算工况下均有10976个原子, 在给定的温度和密度下, 压力被唯一确定, 可以得到不同工况下模拟系统的尺寸范围为 $28.298\sigma \sim 38.489\sigma$.

超临界流体氩临界点温度(T_c)和压力(P_c)分别为 150.687 K 和 4.863 MPa , 对应的临界密度(ρ_c)为 0.5356 g/cm^3 . 在不同等温线上, 均对 $0.6\rho_{pc} \sim 1.4\rho_{pc}$ 密度区间的工况进行模拟计算, 相应的压力范围为 $4.975 \sim 10.294\text{ MPa}$, 计算工况在相图上的分布如图1(b)所示. 图1(b)中WL为不同压力下流体物性参数定压比热容 c_p 的极值点的连线组成的Widom线, 是超临界流体“类液”和“类气”区的分界线.

根据文献^[16~18]得到, Lennard-Jones势能模型对超临界流体氩仍然适用, 得到的物性参数和NIST软件结果对比具有较高的精度, 势能模型的表达式为

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

式中, r 为分子间的距离, σ 为尺寸参数, ϵ 为能量参数, 流

图1 (网络版彩色)初始研究模型(a)及模拟状态点在相图中的分布状况(b)
Figure 1 (Color online) Initial configuration of the simulation system (a) and simulation points on phase diagram (b)

体氩分子之间的尺寸参数 $\sigma=0.3405$ nm, 能量参数 $\varepsilon=1.67\times 10^{-21}$ J, 分子质量 $m=6.69\times 10^{-26}$ kg.

对于超临界流体氩, 计算过程中势能截断半径取为 5.88σ ^[19], 超过此距离, 原子间的相互作用忽略不计. 采用Velocity-Verlet算法求解运动方程, 时间步长取为 0.001τ , 其中 $\tau=\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$. 在模拟过程中, 对整个系统施加正则系综(NVT), 采用Nose-Hoover控温方法, 使温度达到各等温线上的定值. 模拟采用开源的分子动力学模拟软件LAMMPS实现, 原子位型采用Ovito软件进行可视化. 考虑后期非线性分析时需要大量的数据样本, 因此每个算例的运行时间均为4000万步, 前500万步使系统达到平衡状态, 后3500万步用于统计分析各种参量. 在后续的统计过程中, 忽略弛豫平衡时间, 直接从统计时刻开始记录(时间为0).

图2表示沿不同的等温线, 时序曲线演化过程遵循何种非线性特性在相图上的分区. 在距临界点较近的等温线上, 是否存在混沌系统与偏离Widom线的程度有关: 偏离越小, 时序曲线表现为较强的混沌系统动力学特性; 随着偏离程度的增大, 混沌特性减弱, 逐渐演变为类随机系统. 随着等温线距临界点距离增大, 表现为混沌系统特性的状态点逐渐减少, 当 $T=1.075T_c$ 时, 所有状态点均表现为类随机特性. 本文首次对大范围超临界流体密度波动时序曲线的波动特点在相图上进行划分.

2 结果与讨论

2.1 超临界流体局部密度波动

已有文献研究提出^[20,21], 超临界流体不是一个均匀流体, 在不同状态下, 局部密度存在增强现象, 且增强效应与所处状态点偏离临界点的程度有很大关系. 本文重点分析超临界流体氩的局部密度时间序列的波动规律及非线性特性.

文献[22,23]通过观察局部切片的原子位型图判断结构的特征, 而在模拟过程中, 密度是一个较容易获得的物理量, 为避免建模过程中存在的误差对距边界较近范围内密度的影响, 在计算过程中输出图1(a)中心 3.45σ 切片区不同时刻的密度参数, 分析局部密度随时间的演化规律, 典型计算工况下密度的时间序列曲线如图3所示. 可见, 在不同温度下, 各密度均在设定的均值附近上下波动, 没有严格的周期性. 同一温度下, 系

图2 (网络版彩色)随机和混沌相图分布

Figure 2 (Color online) Stochastic and chaotic points on phase diagram

统密度不同产生的波动效果有很大差异, 在 $T=1.016T_c$ 和 $1.047T_c$ 时, 拟临界点工况产生的波动较大, 随着系统密度偏离拟临界点程度增大, 时序曲线的波动幅度逐渐减弱. 当 $T=1.075T_c$ 时, 不同系统密度的时序曲线波动均较弱.

文献[24,25]指出, 密度的波动主要是“势能诱导”和“临界波动”机制共同作用的结果, 低密度时, “势能诱导”机制起主导作用, 在拟临界点附近, “临界波动”机制起主要作用.

此外, 从微观角度看, 能量均分定理如式(2)所示:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \bar{v}_i^2 = \frac{3}{2} n k_B T, \quad (2)$$

式中, m_i 为原子质量, $\bar{v}_i$ 为原子平均速度, n 为原子数量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为系统温度. 从式(2)可以看出, 温度越高, 分子不规则热运动越剧烈(即分子运动速度较大), 运动动能也越大. 因此, 在温度较低的等温线上, 计算工况偏离临界点的程度较小. 分子动能在低温时较小, 系统密度波动更容易受“势能诱导”和“临界波动”机制的影响. 当系统处在高温时, 随偏离临界点的程度增大, “临界波动”逐渐减弱, 而分子间的剧烈运动产生碰撞, “温度效应”与“势能诱导”和“临界波动”机制之间存在一定的竞争关系. 因此, 随着温度的增加, 在“温度效应”作用下, 系统的混乱程度逐渐增加, 密度时序曲线中的类周期现象逐渐减弱, 系统密度波动逐渐变弱. 鉴于上述原因, 比较图3(a)~(c)三个分图可以发现, 随温度的增大, 时序曲线的波动逐渐减弱, 曲线内部的类周期现象也逐渐被高频不规则的微尺度类随机

图3 (网络版彩色)密度时间序列曲线. (a) $T=1.016T_c$; (b) $T=1.047T_c$; (c) $T=1.075T_c$
Figure 3 (Color online) Time series of density. (a) $T=1.016T_c$; (b) $T=1.047T_c$; (c) $T=1.075T_c$

波动所取代.

引入均方根偏差计算方法进一步分析时序曲线偏离平均值的大小, 对时序曲线波动幅度进行定量分析.

由图4可知, 随着温度的增加, 等温线偏离临界点程度的增大, 时序曲线波动程度减弱, 即满足随温度增大, 密度波动减弱的变化趋势. 此外, 在 $T=1.016T_c$ 时, 温

度离临界点较近, “临界波动”机制效应较强, 因此在 $\rho_{ave}=1.0\rho_{pc}$ 工况时密度时序曲线波动幅度最大. 随温度增加, 在 $T=1.032T_c$ 和 $1.047T_c$ 等温线上, “临界波动”机制减弱, 密度波动的最大值出现在 $\rho_{ave}=0.9\rho_{pc}$ 时. 继续增大系统温度, 密度波动在低密度时出现一个相对较大的值, 随着密度的增加, 波动幅度呈现递减趋势. 在

图4 (网络版彩色)密度波动偏差
Figure 4 (Color online) Density fluctuation deviation

不同系统温度下,随着密度的升高(降低),时序曲线的波动幅度均逐渐减小,不同系统温度波动的差异性减弱,说明密度偏离拟临界点的程度是产生波动的主要原因。

在统计学书中,利用众数、中位数和平均数之间的关系可以大体判断数据分布是对称、左偏还是右偏,判断偏离的方向相对简单,但是要得到偏离的程度则需要计算偏度系数^[26]。偏度系数是对样本均值周围数据不对称性的一种度量。如果偏态为负,则数据在均值的左边比右边分布得多;如果偏态为正,则数据在均值的右边分布得多。偏度系数的绝对值越大,数据偏离平

均值的程度越大,正态分布(或任何完全对称分布)的偏度系数为0。

一组数据 x 的偏度系数的定义式为

$$s = \frac{E(x-\mu)^3}{\sigma_d^3}, \quad (3)$$

式中, μ 为 x 的平均值, σ_d 为 x 的标准差, $E(x-\mu)^3$ 为 $(x-\mu)$ 的3阶矩^[27]。

时序曲线分布的对称性通常采用偏度系数来描述。从图5可以看出,沿不同的等温线,偏度系数均呈现先下降后增大的变化趋势,增大的转折点均在拟临界点右侧的工况发生。在系统温度较低时,大部分工况呈现

图5 (网络版彩色)密度时间序列曲线偏度
Figure 5 (Color online) The skewness of time series of density

右偏现象. 随着系统温度的增加, 仅在较低的密度时呈现右偏状态, 很快随密度增大演化为左偏分布, 当密度进一步增大时, 又出现向右偏转化的趋势. 右偏分布说明此时局部密度的大部分数据都在均值的左侧, 相对于其他区域, 存在较大的低密度区, 更容易吸引原子的进入形成高密度的“类液”区; 左偏分布则说明局部密度大多数数据在均值的右侧, 说明此时局部密度的高密度区占据比例较大, 不利于新原子进入, 存在排斥作用.

密度随时间不停波动, 在空间结构上也表现出明显的不均匀性, 不同工况下存在很大的差异性. 针对 $T=1.016T_c$ 和 $1.075T_c$ 拟临界点工况不同时间(4500 τ ~7000 τ) xy 平面平均二维密度分布进行分析, 具体如图6所示. 可以看出, 在不同温度下均存在高低密度区域, 表现为一个不均匀状态, 其中高密度区接近于类液状态, 而低密度区则偏向于类气状态, 说明超临界流体由异质结构组成. 在等温条件下, 时间空间结构不停变化, 很难观察到明显的变化规律, 存在一定的随机性. 产生这种

图6 (网络版彩色) xy 平面的平均二维密度分布. (a) $T=1.016T_c$, $\rho_{ave}=1.0\rho_{pc}$; (b) $T=1.075T_c$, $\rho_{ave}=1.4\rho_{pc}$
Figure 6 (Color online) Fluid atoms distribution over the xy plane. (a) $T=1.016T_c$, $\rho_{ave}=1.0\rho_{pc}$; (b) $T=1.075T_c$, $\rho_{ave}=1.4\rho_{pc}$

现象的主要原因是超临界流体具有较强的可压缩性,在分子间作用的基础上,原子波动的过程造成局部区域原子数增加形成高密度区,对于恒定体积系统,高密度区的形成必然会引起其他区域低密度的出现.但是随着密度的增大,分子间作用力的斥力起主导作用,会将高密度区的原子排斥到低密度区,因此会出现高低密度区不停波动的现象.近临界等温线上($T=1.016T_c$),在各种作用机制的影响下,形成的高密度区相对较大且位置集中.但随着温度的升高,偏离临界点的程度逐渐增大,“温度效应”逐渐增加,分子运动加剧,系统无序性增强.结合图4可以得到,高温系统的密度波动较小,表现在密度云图上,高低密度区明显的分界线消失,系统内各区域的密度差异性减小,系统的非均匀性强度减弱.

2.2 非线性分析

2.2.1 自相关函数分析

自相关函数最初主要是用来研究随机信号在任意两个不同时刻取值的相关程度,近年来越来越多地被运用到时序曲线的非线性分析中.根据自相关函数的大小和变化趋势,判断时间序列曲线动态演化特性,进一步可以判断该曲线的可预测性.对于混沌系统,自相关函数的延迟时间较长,而对于随机信号,其自相关函

数表现为一有时间的增加就接近于零.目前计算延迟时间的方法主要是计算自相关系数下降到零的时间,自相关系数 $Au(\tau_d)$ 的基本定义式为

$$Au(\tau_d) = \frac{\int_{t=1}^{N-\tau_d} [X(t)][X(t+\tau_d)]dt}{\int_{t=1}^N [X(t)]^2 dt}, \quad (4)$$

式中, $X(t)$ 为时间序列波动信号, τ_d 为时间延迟.

图7为不同等温线上不同平均密度下的自相关函数的延迟时间.由图7可知,当系统温度 $T=1.016T_c$ 和 $1.032T_c$ 时,在 $\rho_{ave}=0.6\rho_{pc}$ 和 $1.4\rho_{pc}$ 得到最小的延迟时间,表现为一有时间增加自相关函数就趋向于0的类随机特点,其他密度工况则表现为较大延迟时间,表现为混沌系统特性,结果与图2中随机和混沌系统相图分布吻合.随着系统温度的增加,时序曲线的延迟时间均减小:在 $T=1.061T_c$ 时,延迟时间仅在 $\rho_{ave}=0.8\rho_{pc}$ 和 $1.0\rho_{pc}$ 取得最大值,表现为混沌特性;当 $T=1.075T_c$ 时,延迟时间均较小,在该系统温度下,各计算工况的时序曲线均表现为类随机特性.可以根据延迟时间的大小判断各计算工况时序曲线的可预测性的大小,具有较长延迟时间的系统,可预测能力较强.

2.2.2 非线性系统定性分析

“类液”和“类气”区的密度波动的时序曲线是一个

图7 (网络版彩色)不同工况下的延迟时间

Figure 7 (Color online) Delay time under different conditions

复杂的非线性系统,可以采用定性分析方法对时序曲线的混沌和随机特性进行分析,定性分析主要包括吸引子相图和递归图两种方法。根据前文得到的各工况的延迟时间,可以建立时序曲线的吸引子相图。高维坐标在三维空间上是无法绘制的,因此采用等效的二维相图进行相关研究。结果发现,不同计算工况下时序曲线的吸引子相图可以分为两类:第一类吸引子类型如图S1(a)所示,吸引子分布杂乱无章,无法直观看到吸引子内部的结构,相空间被无规律的线条充满,吸引子的杂乱无章和无规则性说明该系统具有一定的类随机特性。第二类吸引子类型如图S1(b)所示,吸引子存在局部的稀疏区和稠密区,直观上看,吸引子由许多无规律的环线叠加组成,但内部具有精细的几何结构,符合混沌系统吸引子的规律。

定性分析的另一种方法是递归分析,最初由Eckmann等人^[28]在1987年提出,可以将一维的时序曲线在二维图像上直观表示出来。已有研究表明,表现出来的图形结构可以分为均匀状态的类随机系统、周期系统、漂移系统和具有突变结构的混沌系统。根据文献^[29]的分析方法,针对本文各等温线上不同工况时序曲线进行分析,各工况递归图主要包括图S2中的两种类型。随着计算工况远离临界点和拟临界点,时序曲线得到的递归图符合图S2(a)的规律,可以看到,整体呈现出均匀分散的独立点状结构特征,没有明显的黑色斑块,对角线纹理发展趋势较弱,表现为类随机系统的规律。而在距临界点较近的等温线上,拟临界点附近工况的

递归图如图S2(b)所示,可以看到,存在明显的白色区域和集中的黑色块状结构,沿对角线方向斑块的分布具有一定的规律性,是时序曲线类周期性部分的体现,表现为混动系统的主要特征。

根据定性分析方法进一步将各计算工况得到的时序曲线划分为类随机和混沌系统。研究发现,在距临界点较近的 $T=1.016T_c$ 等温线上,在拟临界点附近一个较大的范围内($0.7\rho_{pc}\sim 1.3\rho_{pc}$)时间序列曲线的波动特性符合混沌特征。随温度增加,混沌系统的范围逐渐缩小,当系统温度 $T=1.075T_c$ 时,所有的计算工况均表现为类随机特性,混沌特征完全消失。

2.2.3 样本熵

熵是热力学中的一个成熟概念,是对热力学系统混乱(无序)程度的度量。随着信息论的建立,为了衡量时间序列中信息非线性参数,不同形式的熵在众多的科研领域中得到应用。样本熵是由Richman和Moorman^[30]提出的一种度量时间序列复杂性的新方法。类随机系统具有较强的混乱程度,表现为较大的样本熵;而对于混沌系统,其内部的类周期结构导致系统局部有序,系统的混乱程度较低,表现为较小的样本熵。

根据样本熵的分析方法^[30],可以得到沿不同的等温线,不同系统密度下样本熵的变化曲线(图8),发现随系统温度的增加,样本熵呈现出整体增大的趋势,即使系统温度升高,得到相对较大的样本熵,各计算工况的最小值均在拟临界点附近。对比图2中混沌和类随机的相空间分布可以得到,在混沌系统中,时间序列的类

图8 (网络版彩色)样本熵

Figure 8 (Color online) Sample entropy

周期性导致局部有序,此时对应较小的样本熵。但是在随机系统中,时间序列的波动较为剧烈,系统的无序性较强,得到较大的样本熵。当处于较高的系统温度时,各计算工况的样本熵变化较弱,不同工况下产生较小的跃迁,得到较平稳的变化。此外,不同的系统温度下,在 $\rho_{\text{ave}}=0.6\rho_{\text{pc}}$ 和 $1.4\rho_{\text{pc}}$ 工况时样本熵的偏差较小,收敛于一个较小的区域,说明在较低/较高的系统密度下,样本熵的变化受系统温度的影响逐渐减小,此时系统的密度起主导作用。

3 结论

采用分子动力学方法对不同等温线上超临界流体“类液”和“类气”区工况密度波动进行模拟,并对模拟结果进行非线性分析,研究不同温度和密度工况下,超临界流体的密度波动时间和空间的演化规律,并判断各参数变化与密度和温度之间的依赖关系,得到如下结论:

(1) 超临界流体的密度时序曲线在拟临界点处波动幅度较大,随系统温度增加,该波动程度逐渐减弱,在拟临界点附近波动幅度受温度的影响较大。而随着密度偏离拟临界点的程度增大,波动幅值在一个小范围内收敛,此时系统温度的影响削弱,系统的平均密度对波动大小起主导作用。此外,观察在二维平面内密度的分布可以得到,系统内高低密度区的分布随时间在不停地波动演化,近临界点工况易出现大范围、差异

性较大且相对集中的高低密度区,系统呈现出明显的“类液”和“类气”的异质结构状态。随着偏离临界点程度的增加,流体的异质结构状态减弱,整个系统的均匀性增强。

(2) 根据时序曲线的自相关函数的延迟时间,可以初步判断,在近临界点工况的拟临界区时序曲线的延迟时间较大,符合混沌系统的特征,具有较强的可预测性。通过吸引子相图和递归图定性分析时序曲线,将不同工况的时序曲线划分为混沌和类随机两种非线性系统,发现在近临界等温线上,在较大的密度区间内时序曲线符合混沌特征。随着温度的增加,表现为混沌特性的密度范围逐渐缩小。当 $T=1.075T_c$ 时,混沌特性消失,各密度的时序曲线均表现为类随机特性。

(3) 从样本熵曲线可以发现,混沌系统的样本熵较随机系统偏小,这主要是由前文提到的混沌系统中局部的类周期性导致的有序结构造成的。而随机系统的无序性较强,对应较大的样本熵。在不同的系统温度下,样本熵均在拟临界点附近得到最小值。随着温度的升高,系统的无序性增强,样本熵的变化趋于平稳。此外,随着密度的增加(减小),样本熵受系统温度的影响逐渐减小,系统的密度起主导作用。研究证明,超临界流体特殊结构形式和混沌系统特性是在一定温度和压力范围内存在的,为进一步探索超临界流体的特性提供了理论支撑。

参考文献

- McHardy J, Sawan S P. *Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 1998
- Brunner G. Applications of supercritical fluids. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2010, 1: 321–342
- Huang D, Wu Z, Sundén B, et al. A brief review on convection heat transfer of fluids at supercritical pressures in tubes and the recent progress. *Appl Energy*, 2016, 162: 494–505
- Cabeza L F, de Gracia A, Fernández A I, et al. Supercritical CO₂ as heat transfer fluid: A review. *Appl Therm Eng*, 2017, 125: 799–810
- Banuti D T. Crossing the Widom-line—Supercritical pseudo-boiling. *J Supercrit Fluid*, 2015, 98: 12–16
- Simeoni G G, Bryk T, Gorelli F A, et al. The Widom line as the crossover between liquid-like and gas-like behaviour in supercritical fluids. *Nat Phys*, 2010, 6: 503–507
- Gorelli F, Santoro M, Scopigno T, et al. Liquidlike behavior of supercritical fluids. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 245702
- Gallo P, Corradini D, Rovere M. Widom line and dynamical crossovers as routes to understand supercritical water. *Nat Commun*, 2014, 5: 5806
- Raman A S, Li H, Chiew Y C. Widom line, dynamical crossover, and percolation transition of supercritical oxygen via molecular dynamics simulations. *J Chem Phys*, 2018, 148: 014502
- Fomin Y D, Ryzhov V N, Tsiok E N, et al. Thermodynamic properties of supercritical carbon dioxide: Widom and Frenkel lines. *Phys Rev E*, 2015, 91: 022111
- Bolmatov D, Brazhkin V V, Fomin Y D, et al. Evidence for structural crossover in the supercritical state. *J Chem Phys*, 2013, 139: 234501
- Ghosh K, Krishnamurthy C V. Structural behavior of supercritical fluids under confinement. *Phys Rev E*, 2018, 97: 012131
- Banuti D T, Raju M, Ihme M. On the Characterization of Transcritical Fluid States. *Annual Research Briefs*, 2017
- Okamoto K, Ota J, Sakurai K, et al. Transient velocity distributions for the supercritical carbon dioxide forced convection heat transfer. *J Nucl Sci Technol*, 2003, 40: 763–767

- 15 Oswald M, Smith J J, Branam R, et al. Injection of fluids into supercritical environments. *Combust Sci Technol*, 2006, 178: 49–100
- 16 Nichele J, de Oliveira A B, Alves L S B, et al. Accurate calculation of near-critical heat capacities CP and CV of argon using molecular dynamics. *J Mol Liq*, 2017, 237: 65–70
- 17 Nichele J, Borges 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
- 18 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
- 19 Bolmatov D, Zhernenkov M, Zav'yalov D, et al. The Frenkel line: A direct experimental evidence for the new thermodynamic boundary. *Sci Rep*, 2015, 5: 15850
- 20 Skarmoutsos I, Guardia E, Samios J. Local structural fluctuations, hydrogen bonding and structural transitions in supercritical water. *J Supercrit Fluids*, 2017, 130: 156–164
- 21 Martinez H L, Ravi R, Tucker S C. Characterization of solvent clusters in a supercritical Lennard-Jones fluid. *J Chem Phys*, 1996, 104: 1067–1080
- 22 Yoshii N, Okazaki S. Molecular dynamics study of structure of clusters in supercritical Lennard-Jones fluid. *Fluid Phase Equilib*, 1998, 144: 225–232
- 23 Sijie L, Bofeng B. Multi-vapor embryos nucleation process and spinodal analyses of expandable superheated water system. *Nanoscale Microscale ThermoPhys Eng*, 2010, 14: 174–185
- 24 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
- 25 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
- 26 Jia J P. Statistics (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2004 [贾俊平. 统计学. 北京: 清华大学出版社, 2004]
- 27 Sheng Z, Xie S Q, Pan C Y. Probability Theory and Mathematical Statistics (in Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2008 [盛骤, 谢式千, 潘承毅. 概率论与数理统计. 北京: 高等教育出版社, 2008]
- 28 Eckmann J P, Kamphorst S O, Ruelle D. Recurrence plots of dynamical systems. *Europhys Lett*, 1987, 4: 973–977
- 29 Llop M F, Gascons N, Llauro F X. Recurrence plots to characterize gas–solid fluidization regimes. *Int J Multiphase Flow*, 2015, 73: 43–56
- 30 Richman J S, Moorman J R. Physiological time-series analysis using approximate entropy and sample entropy. *Am J Physiol-Heart C*, 2000, 278: H2039–H2049

补充材料

图S1 吸引子相图

图S2 递归图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “超临界流体密度波动机理的分子动力学模拟”

Molecular dynamics study of mechanism of density fluctuation in supercritical fluid

Yan Wang¹, Jinliang Xu^{1,2*}, Wen Li¹ & Huan Liu¹

¹ Beijing Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer for Low Grade Energy Utilization, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

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

* Corresponding author, E-mail: xjl@ncepu.edu.cn

With the rapid development of supercritical fluid, it has been widely applied to various industrial technology fields such as supercritical fluid extraction, thermal and nuclear power generation systems, air conditioning and refrigeration, and solar power generation because of its unique physical and transport properties. At present, some studies have found that the speed of sound sharply changes near the supercritical point and the supercritical region can be divided into “liquid-like” and “gas-like” regions, and the concept of “pseudo-boiling” was proposed. However, the structural characteristics of supercritical fluids in different regions and their evolution laws versus time are rarely available in the literature. Therefore, in this paper, the density fluctuations in the “liquid-like” and “gas-like” regions of a supercritical fluid at different isotherms and densities have been investigated and analyzed by molecular dynamic simulation.

The results show that near the critical temperature, the density time series curve has a large fluctuation at the “pseudo-critical” point. As the system temperature and the deviation from the “pseudo-critical” point increase, the density fluctuation gradually decreases. In addition, with the density increase or decrease, the difference of density fluctuation between different isotherms decreases. This can indicate that the degree of density deviation from the “pseudo-critical” point is the main reason for density fluctuations. Moreover, supercritical fluid is a type of a heterogeneous medium with considerable density fluctuation and can be regarded as a mixture of high density (“liquid-like”) and low density (“gas-like”) fluids; therefore, the heterogeneous character declines with temperature, and the deviation from the “pseudo-critical” point increases.

In this paper, nonlinear analysis has been based on the time series of density and the autocorrelation function, attractor phase diagram, and recurrence plots have been mainly used to conduct it. The studies confirm that the density fluctuations in the different region are deterministic chaotic or stochastic systems. Based on the time delay obtained from the autocorrelation function, the chaotic and stochastic characteristics of the calculated conditions can be preliminarily interpreted. It is demonstrated that the lower system temperature and closer to the pseudo-critical point, the time series curve has strong predictability. All of the time series only showed two different non-linear characteristics according to the phase diagram of the attractor and the recurrence plots. The result reveals that when the isotherm is near the critical point, a large density range represent chaotic characteristics and as the temperature increases, this range gradually decreases. Moreover, when $T=1.075T_c$, all the calculation conditions exhibit stochastic systems and chaotic systems no longer exist.

Finally, a study on the sample entropy of different calculation conditions was conducted indicating a change trend in which the sample entropy of the chaotic system is less than that of the stochastic system. Additionally, as the deviation from the pseudo-critical point increases, the entropy converges in a small region and the difference between the different isotherms is reduced. At the same time, the effect of the system temperature on the sample entropy gradually decreases, and the system density plays a dominant role. This illustrates that a certain ordered structure in the chaotic system and a stronger disordered structure in the stochastic system exists and proves that this special structure of supercritical fluid exists in a certain range of temperature and pressure. These finding may facilitate to understand the characteristics of supercritical fluids and provide theoretical support for further exploration.

supercritical fluids, molecular dynamics, density fluctuation, non-linear

doi: [10.1360/TB-2019-0736](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0736)