超临界物理

金瑜亮

中国科学院理论物理研究所

中国科学院大学

中国科学院大学物理学院青年教师线上论坛（第20期）

2025年11月23日

背景介绍

临界现象

查尔斯·卡尼亚德·德拉图尔 Charles Cagniard de la Tour （1823年）

亚临界（两相共存）　　临界（乳光）　　超临界

19世纪对临界现象、超临界态的争论

彼时“物质是由原子组成”的观点尚未广泛接受、原子间相互作用也基本未知

观点一（Faraday, Mendeleev等）：在临界点，液体分子“溶解”到了气体中；但是原则上液体分子还是可以被分辨的。

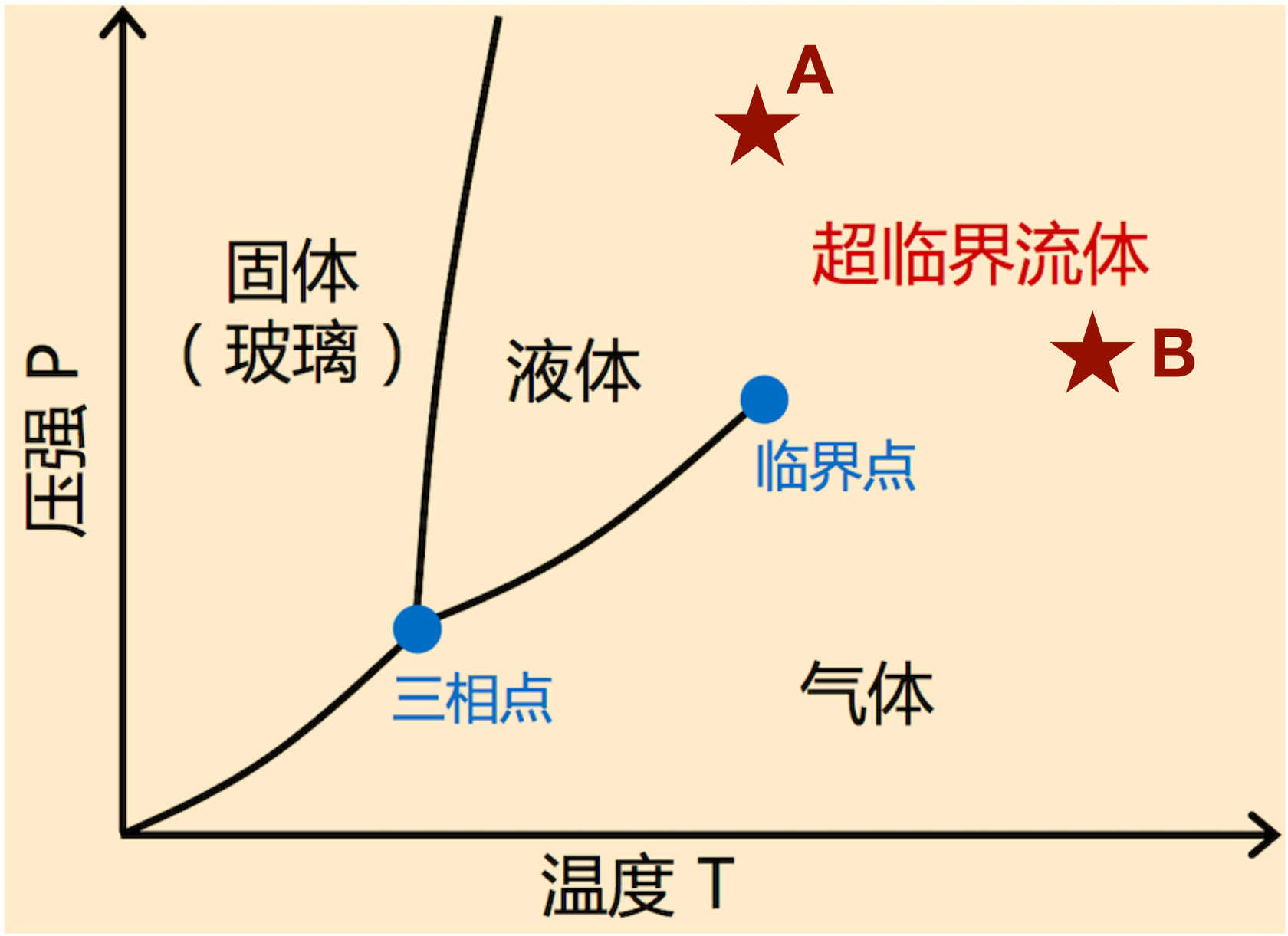
观点二（Andrews, Van der Waals等）：在临界点以上，气液不可分，气态和液体间连续转化。

Van der Waals, Nobel Lecture (1910): *“Thus I conceived the idea that there is no essential difference between the gaseous and the liquid state of matter”*

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

当代物理学面临的问题：

超临界态和气态、液态的边界在哪里?



超临界态：“三相”图上的第四相?

超临界边界的各种理论定义

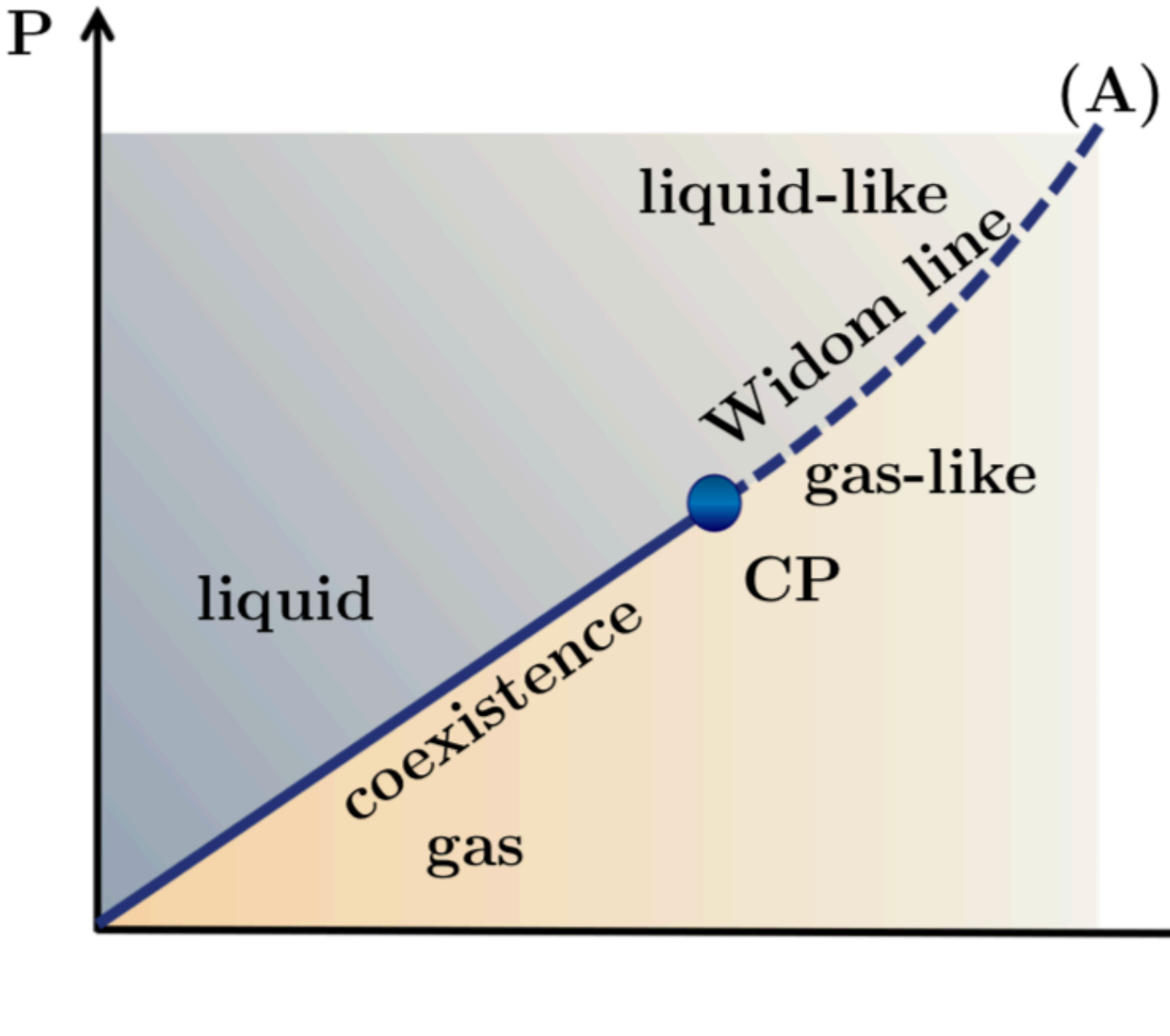
气液两相在超临界区存在一条边界线（相转变线）：

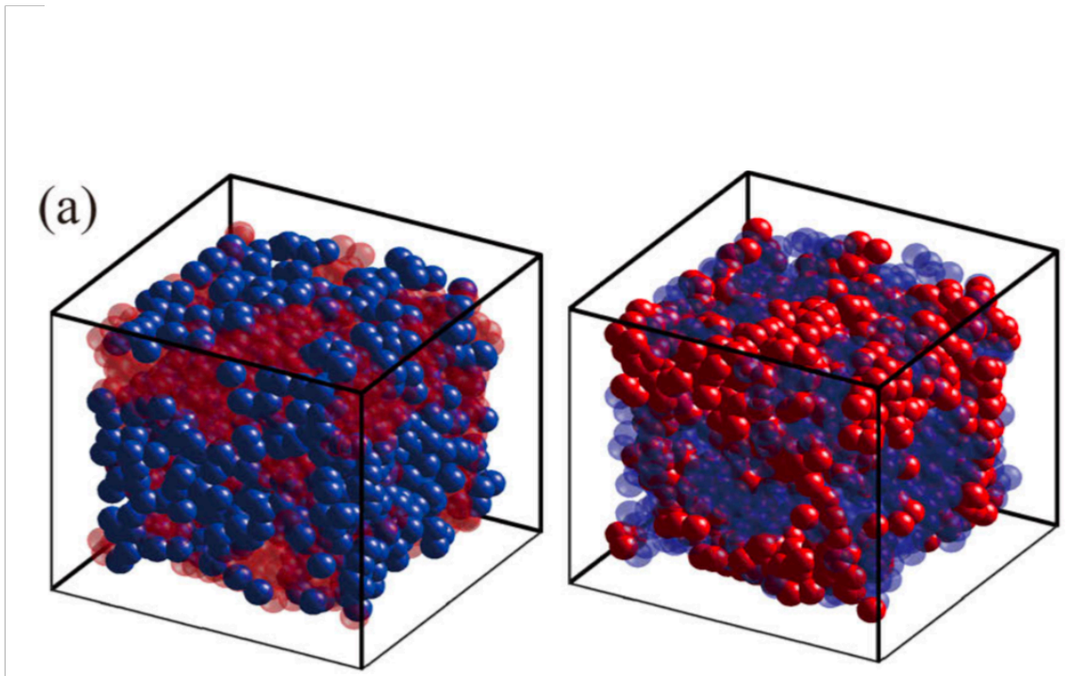
- **Fisher-Widom 线 (Fisher & Widom, 1969)**
- **Widom 线 (徐莉梅、Stanley, 2005)**
- **Frenkel 线 (Brazhkin, et al. , 2012)**
- Nishikawa 线 (Nishikawa & Tanaka, 1995)
- 对称线 (Ploetz & P. E. Smith, 2019)

气液两相间存在一个超临界转变区（两条边界线）：

- 渗流线 (Woodcock, 2013)
- 伪沸腾区边界 (Banuti, 2015)
- **L^+ 线和L^-线 （李欣阳、金瑜亮，PNAS 2024）**

超临界区只有一条类气-类液边界线的图像

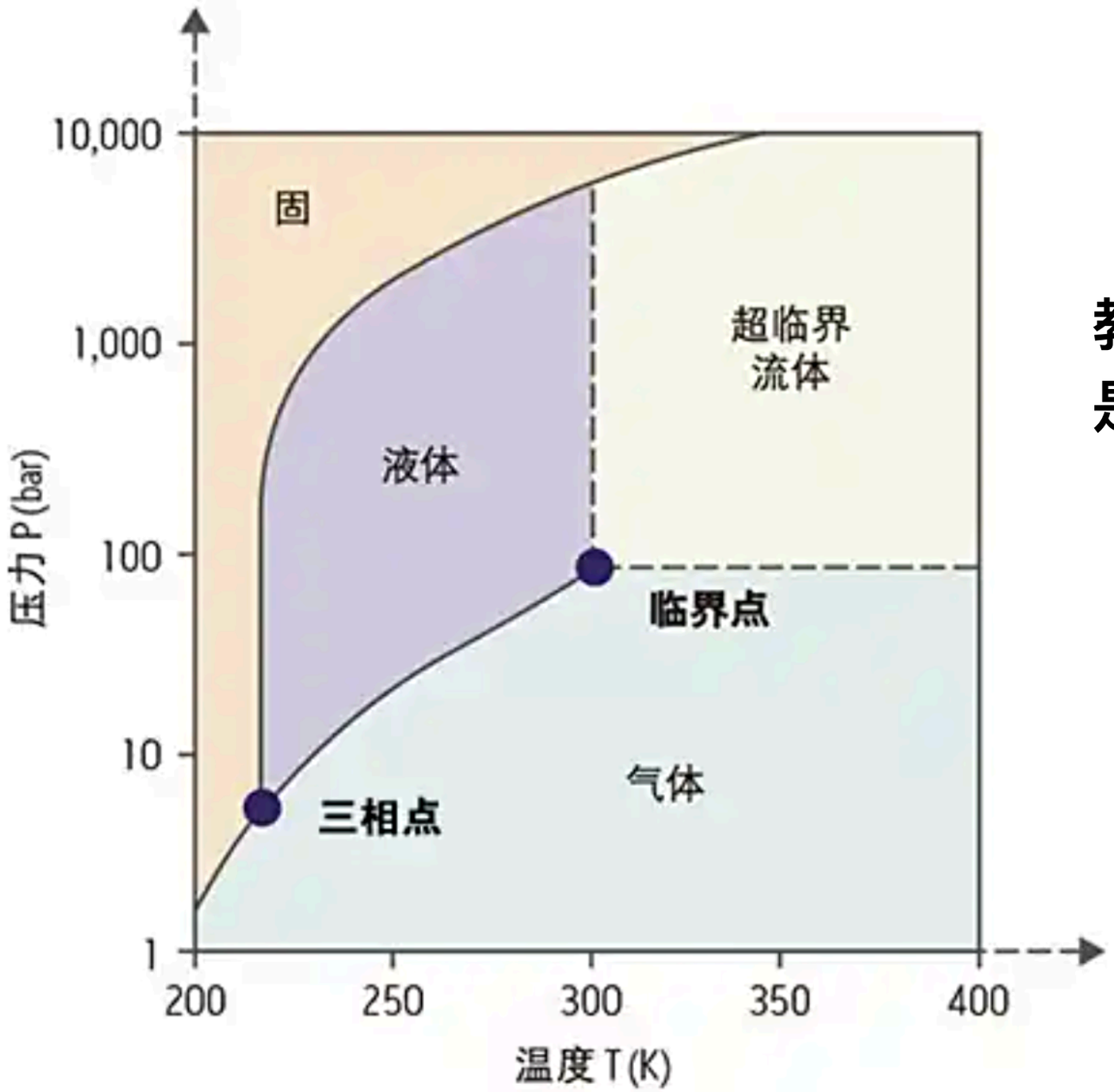




认为气体分子、液体分子在超临界区是可以分辨的（机器学习方法）

Min Young Ma, et al., 2018

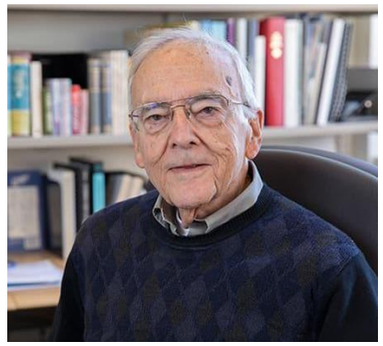
超临界区有两条边界线的图像



教科书普遍采取这一观点，但是超临界边界需要重新定义

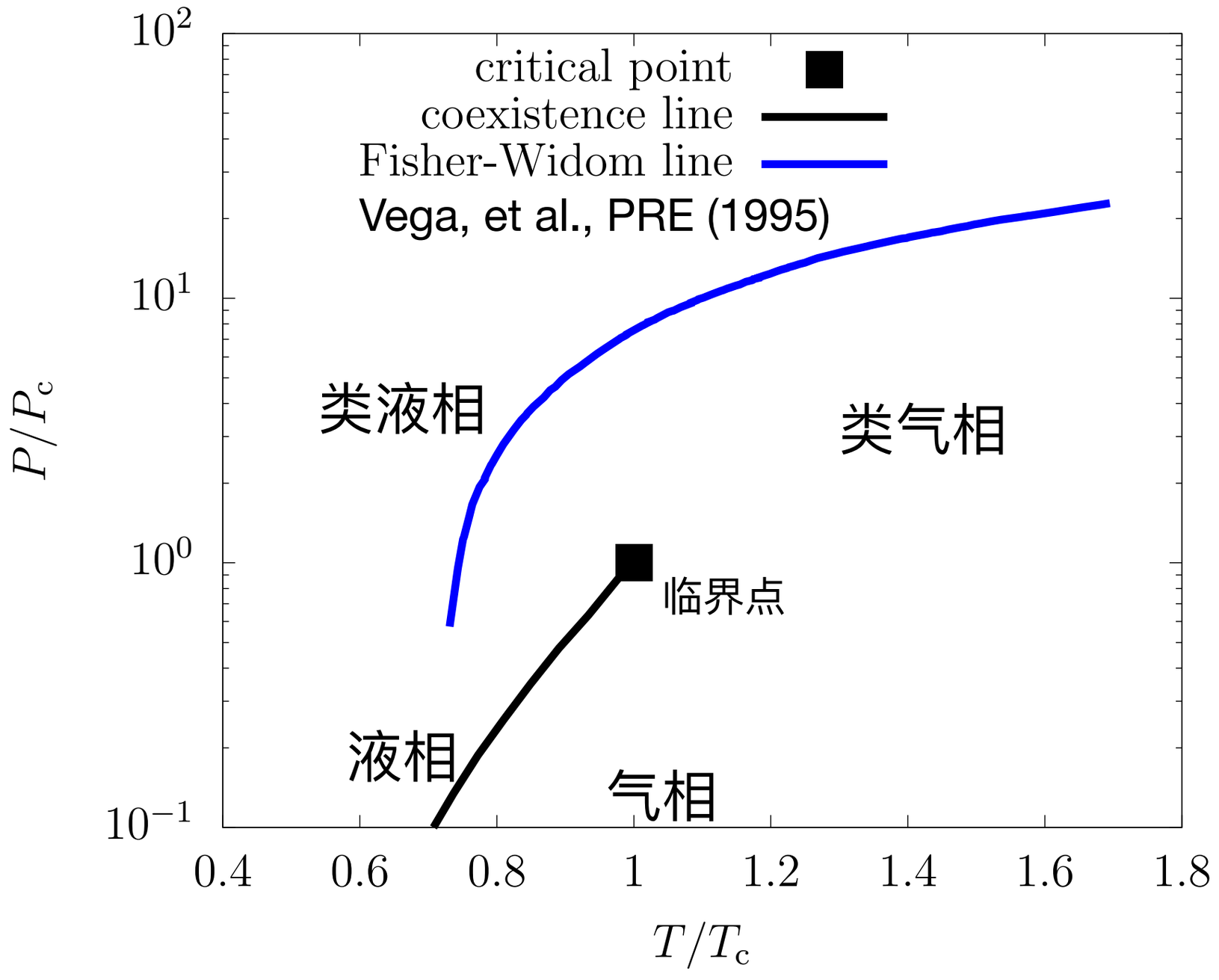
超临界区一条类气-类液边界线的三种常见定义

结构定义：Fisher-Widom线



Fisher & Widom (1969)

（以氩的相图为例）

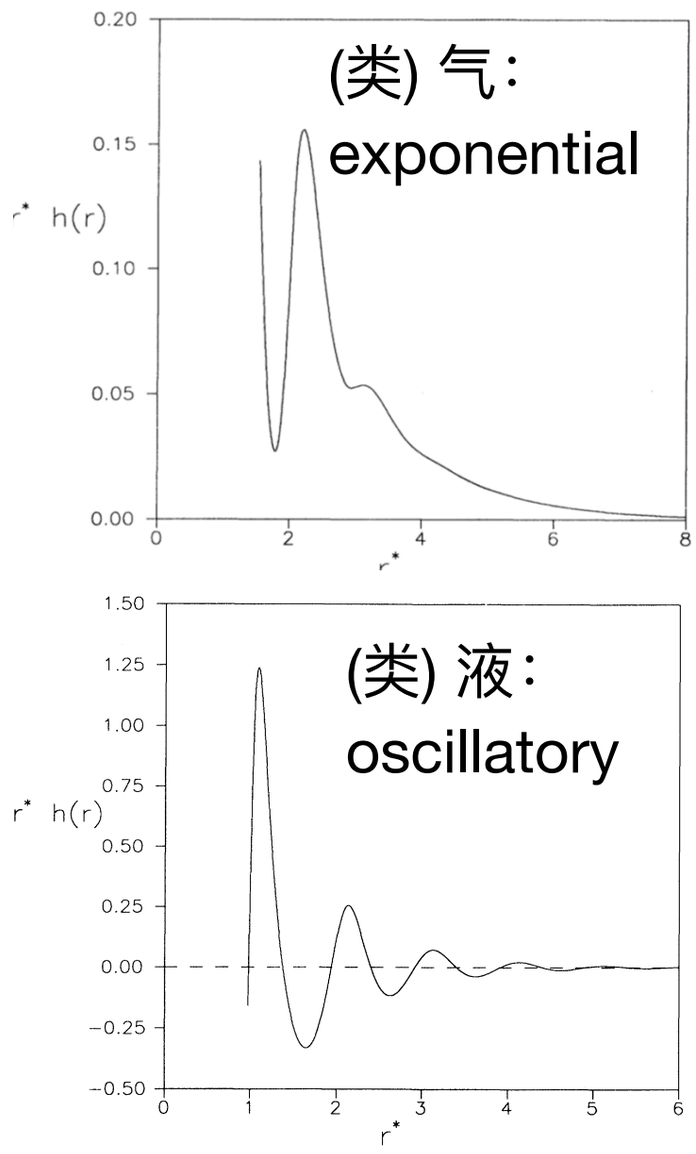


气体密度增加 → 液体

Fisher-Widom 线:

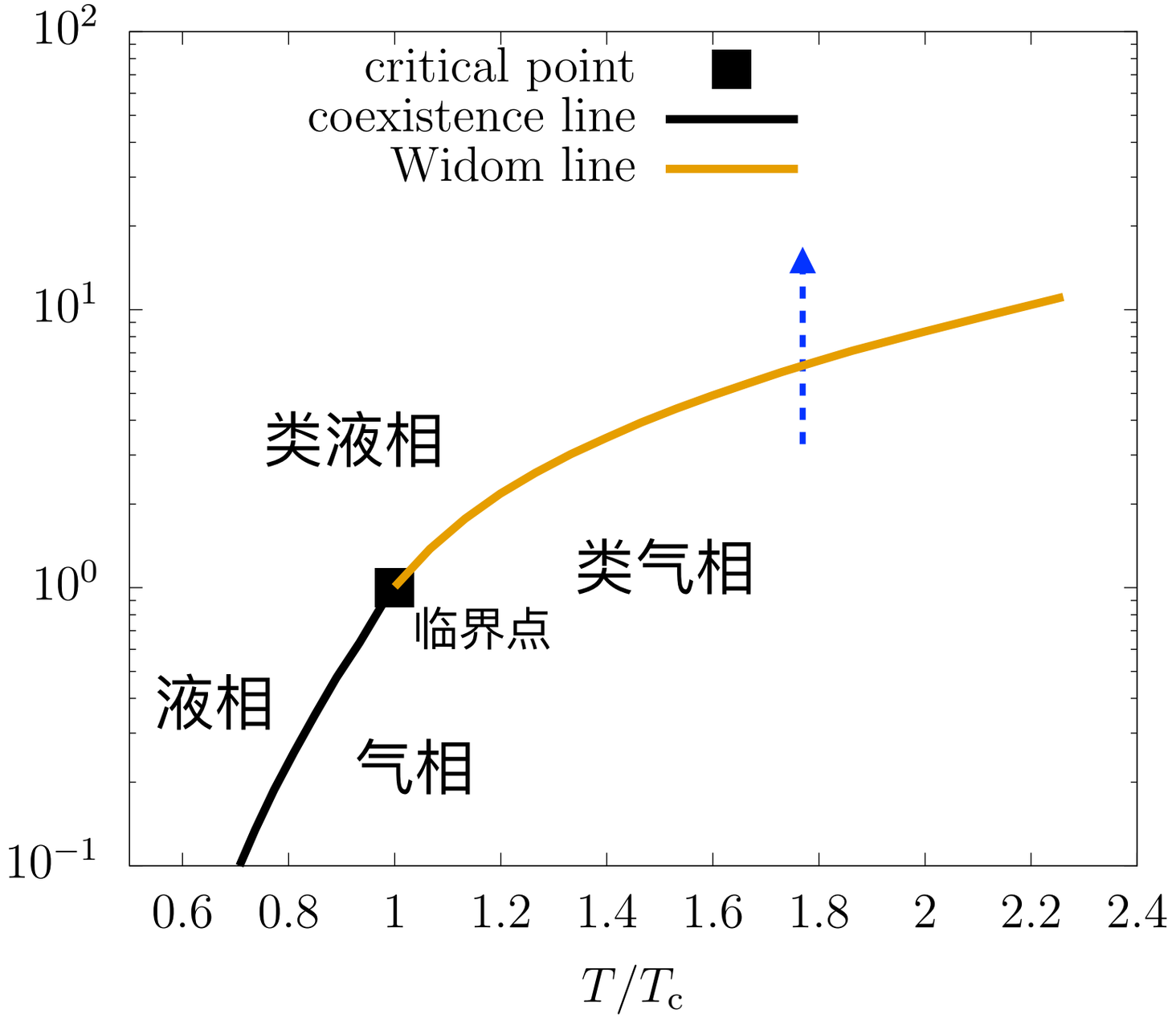
分子空间分布行为改变

径向分布函数



热力学定义：Widom线

Xu, et al., PNAS (2005)

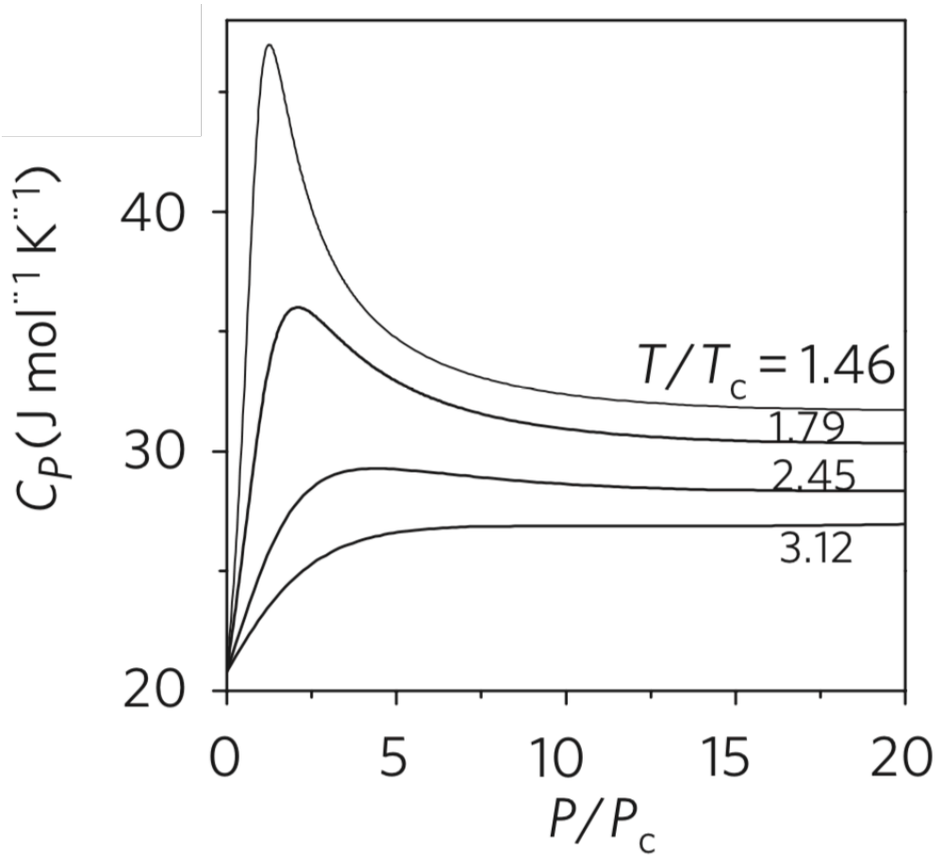


徐莉梅

Stanley

Widom 线:

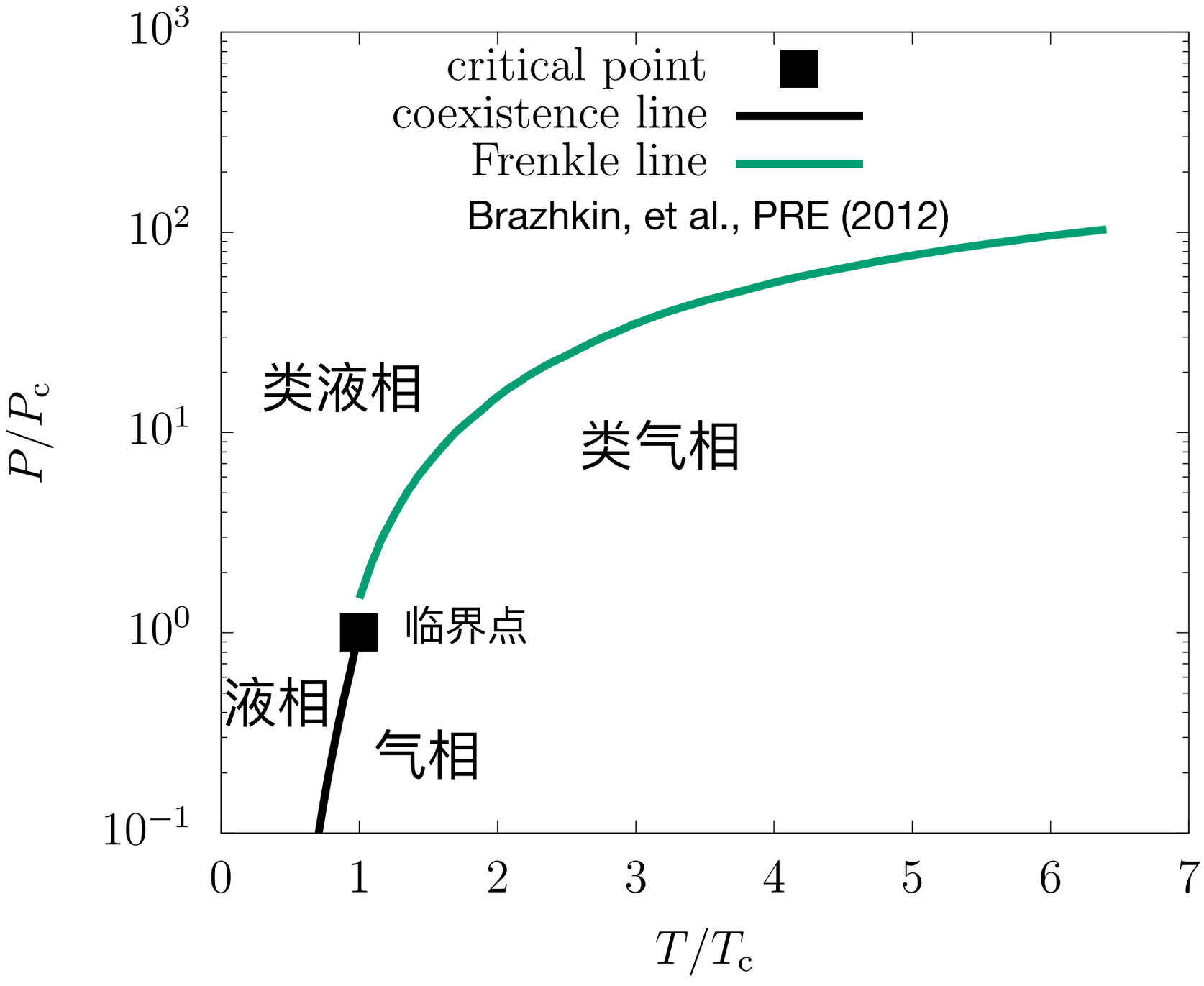
关联长度（热力学涨落）极大



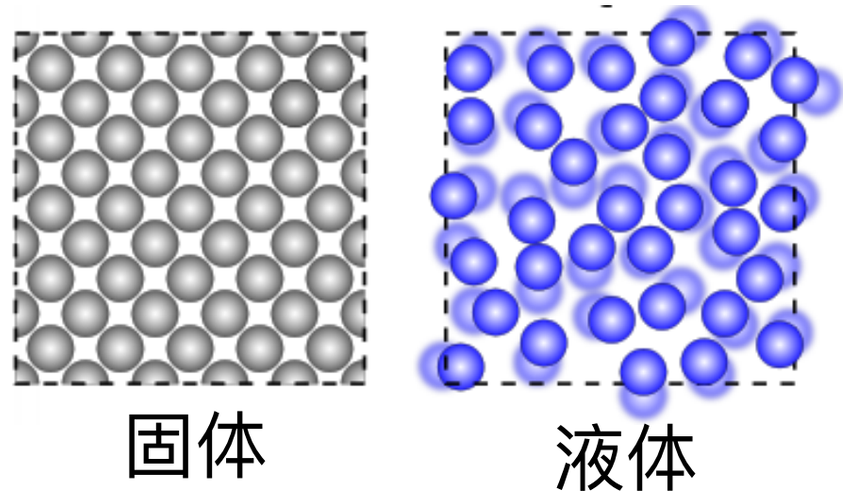
通过李杨理论得到Widom线：李新征(2024)

动力学定义：Frenkel线

Brazhkin, et al., (2012)



液体是“无序固体”



Frenkel 线:

振动时间～扩散时间

气液超临界区两条边界线的新定义

超临界两条边界线的新定义：基于两个考虑

Xinyang Li and Yuliang Jin. "Thermodynamic crossovers in supercritical fluids." *PNAS* 121.18 (2024): e2400313121.

一、对于不同的相变具有普适性（普适标度）：

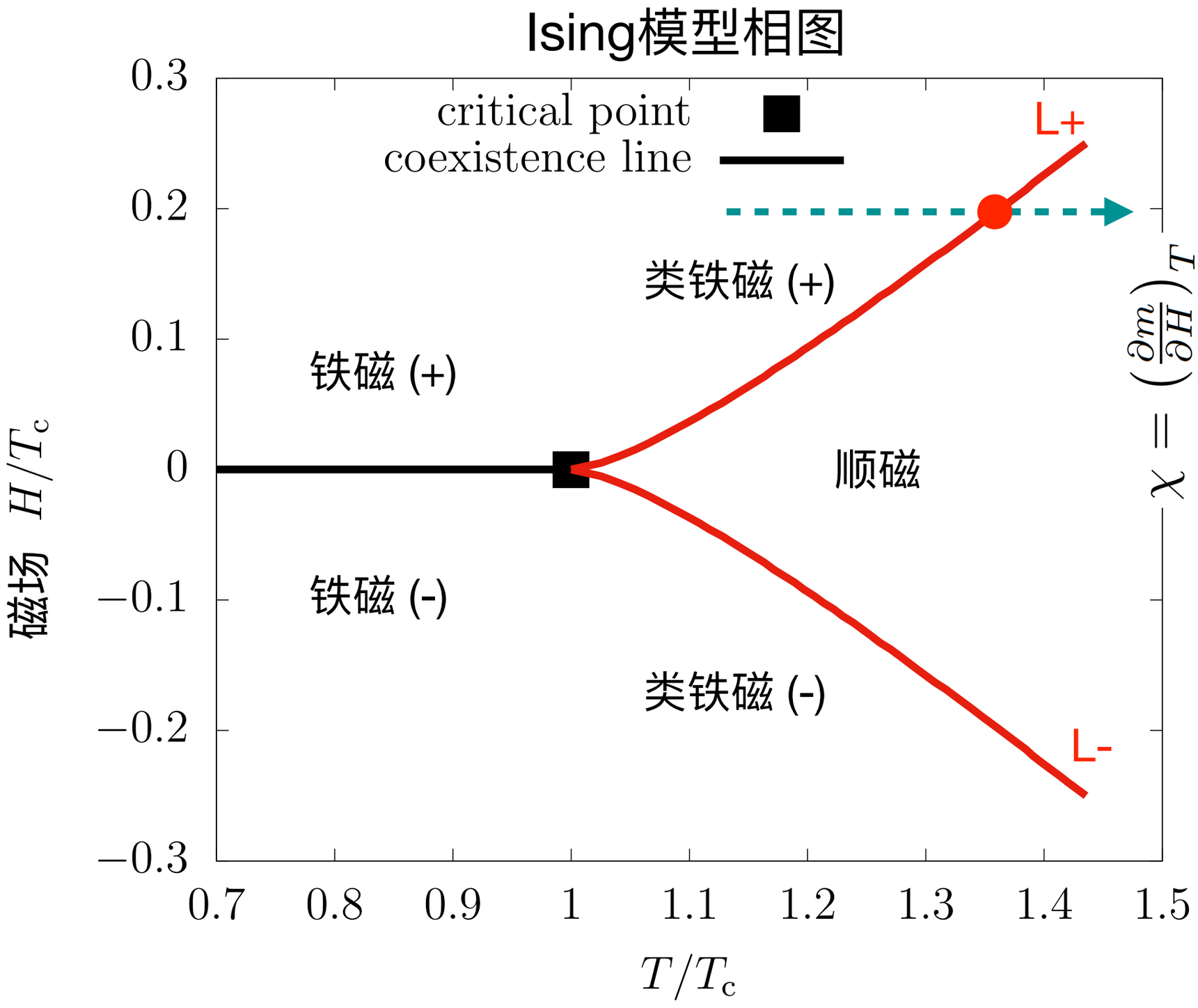
气液相变、Ising模型铁磁相变、液液相变、量子相变、黑洞热力学相变……

二、考虑相图的对称性

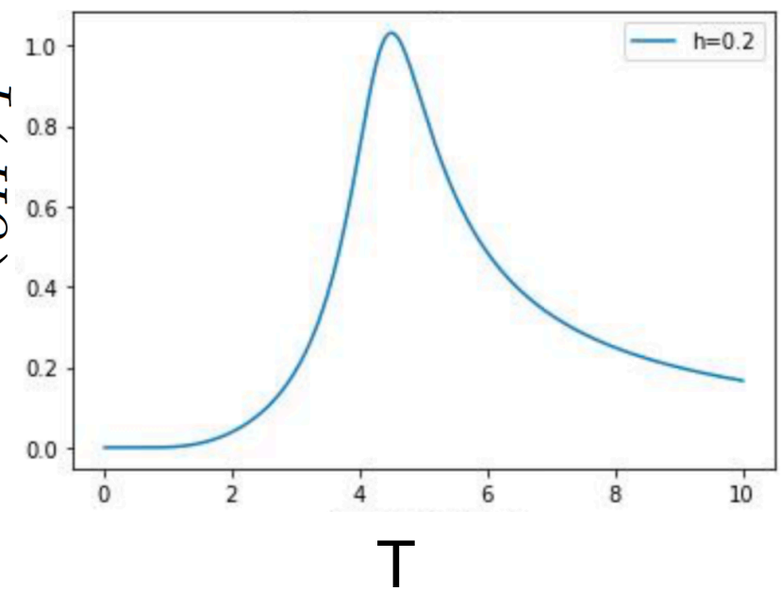
统计物理研究相变的基本模型：Ising模型

统计物理已建立的结果：Ising模型和气液相变属于同一临界普适类（相同指标）

Ising模型相图

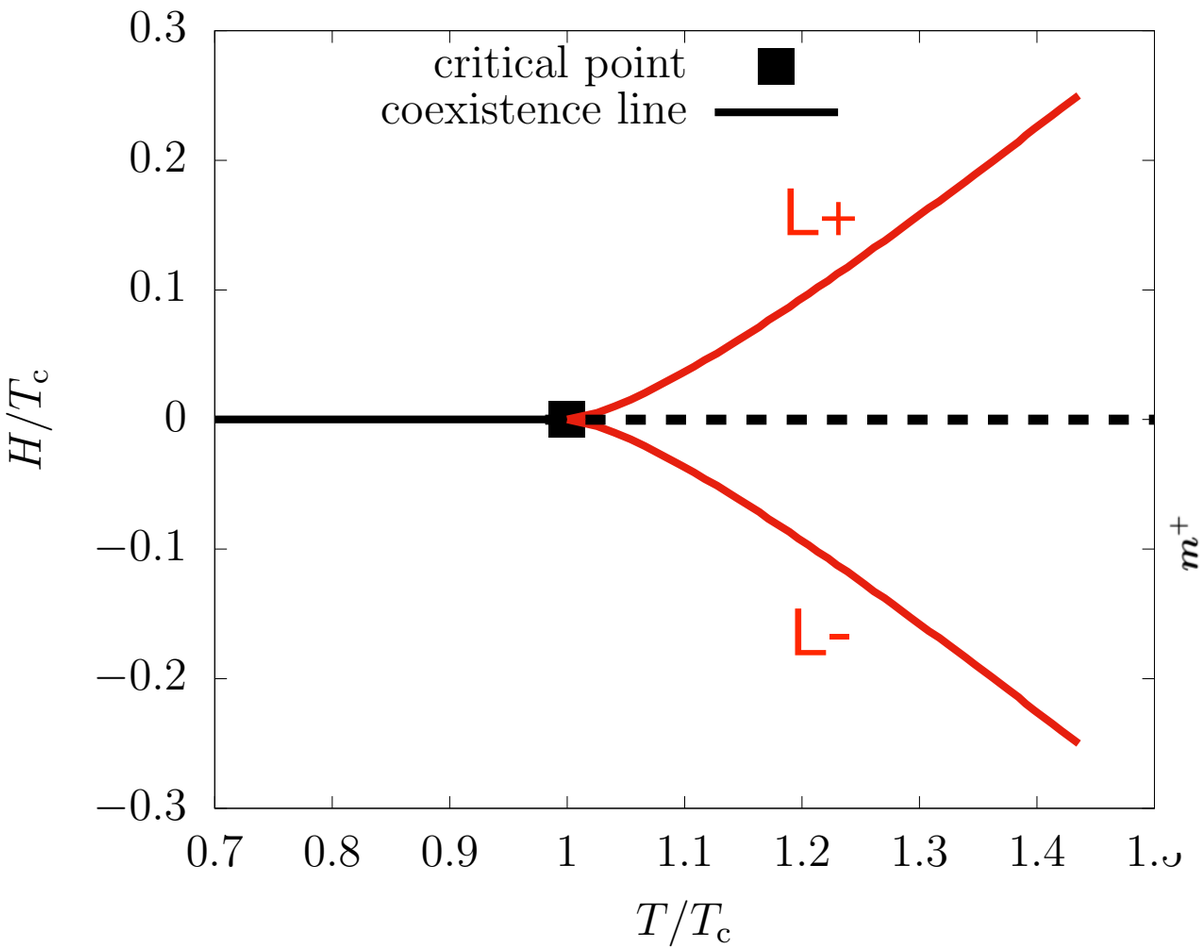


序参量涨落极大值



Ising模型铁磁相变超临界转变

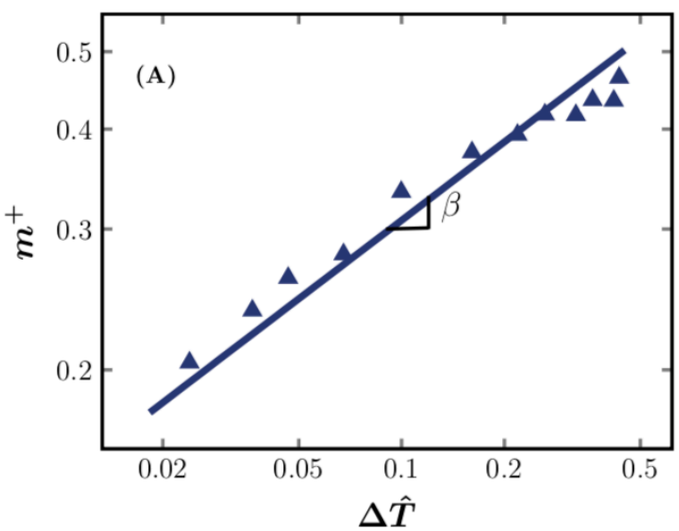
- 平均场解析计算
- 二维、三维MC模拟

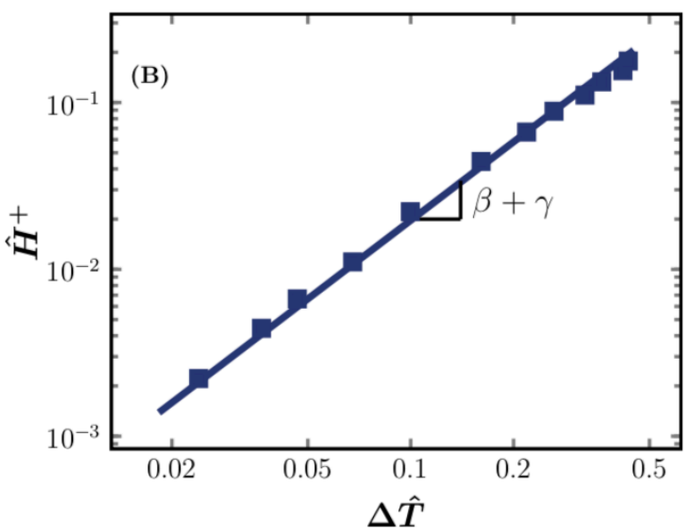


L+和L-满足标度律

外场 $|H^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta+\gamma}$

序参量 $|m^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta}$





3D exponents: $\beta \simeq 0.3265 \quad \gamma \simeq 1.237$

超临界边界普适标度律

外场：$\delta P^{\pm} \sim (T - T_{\mathrm{c}})^{\beta+\gamma}$

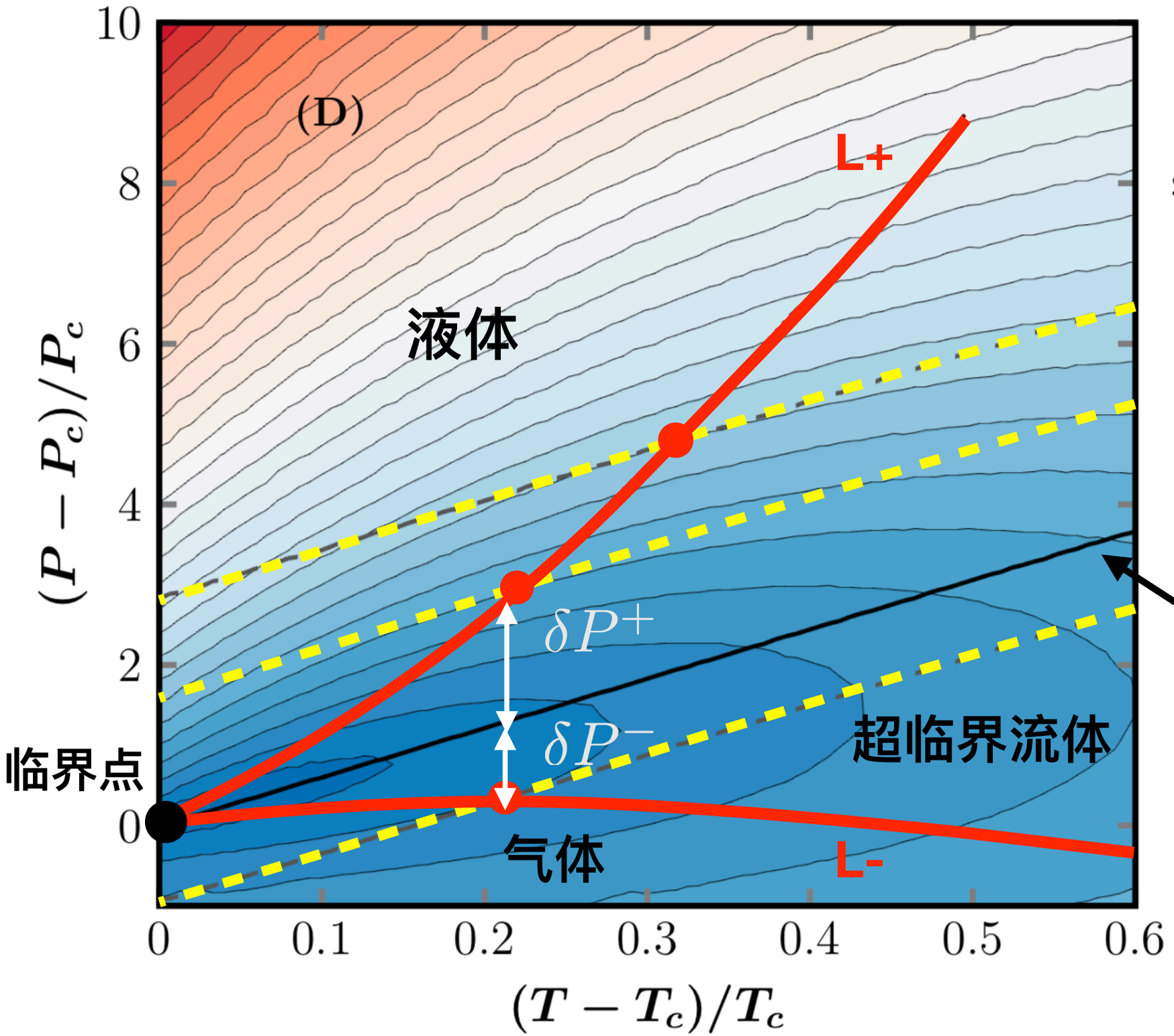
序参量：$\delta \rho^{\pm} \sim (T - T_{\mathrm{c}})^{\beta}$

β 和 γ 是标准临界指标

我们能否在气液相变中定义新的边界线，满足该标度率?

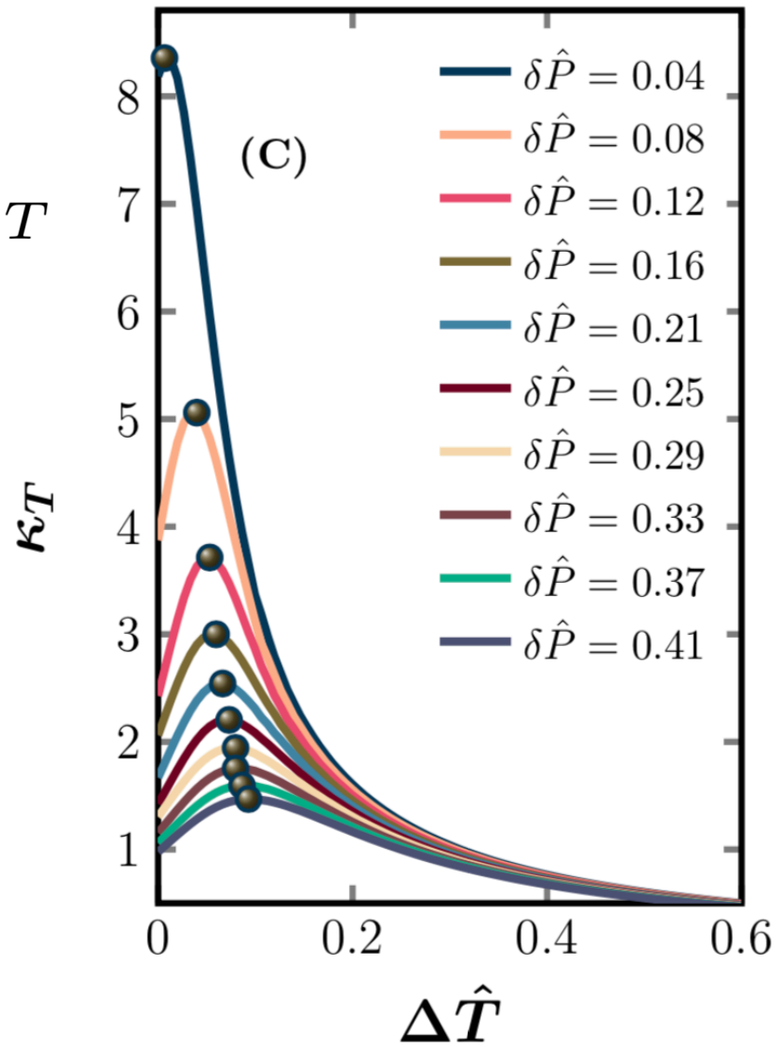
气液超临界区边界的定义

$$\kappa_T \equiv \frac{P_c}{\rho_c}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_T$$



临界点

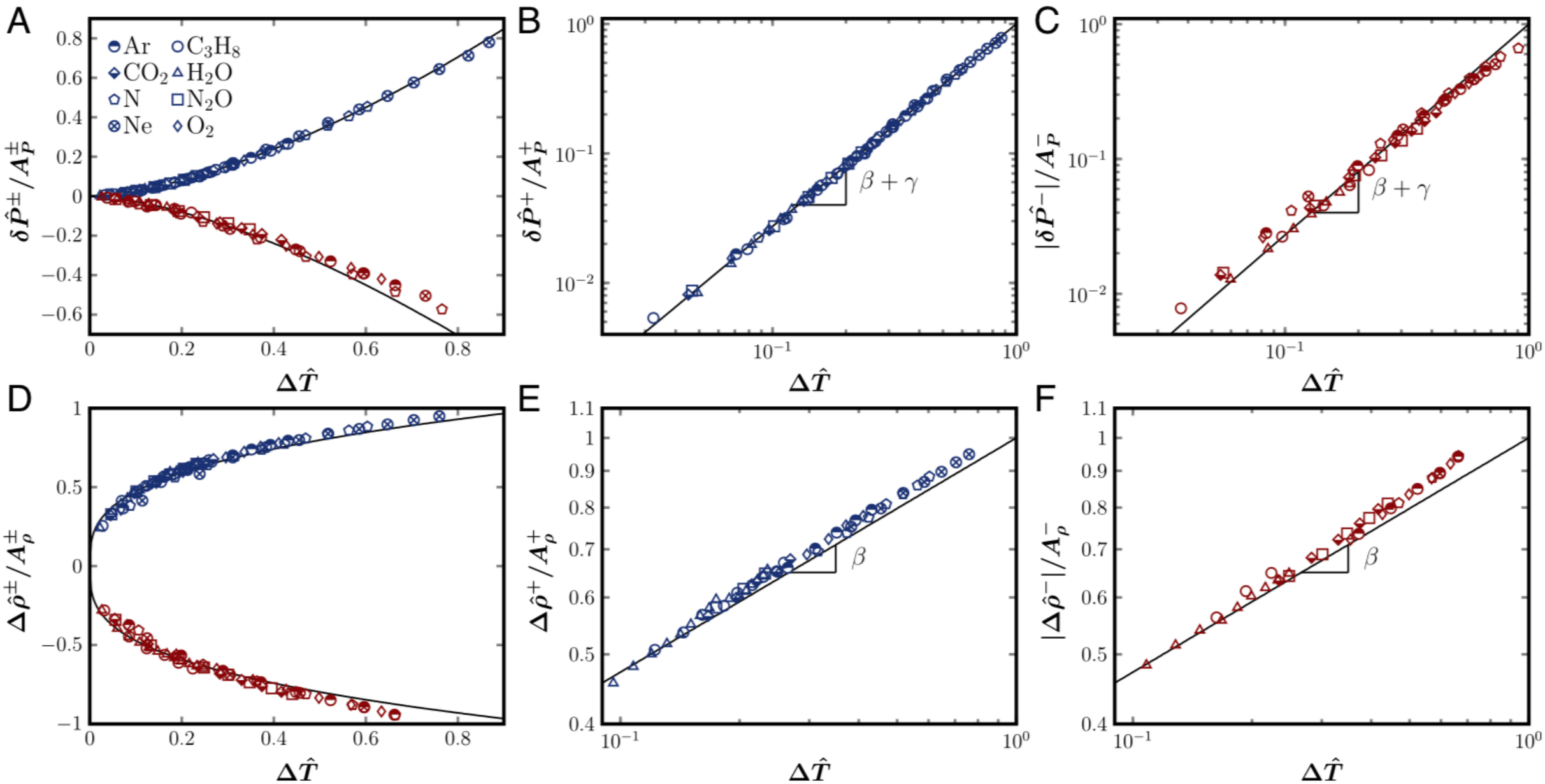
响应函数（序参量涨落）极大值



临界等容线作为参考线

（序参量=临界点序参量）

验证超临界边界标度律的普适性：气液相变



$$|\delta\hat{P}^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta+\gamma}$$

$$|\delta\hat{\rho}^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta}$$

$$\beta \simeq 0.3265$$

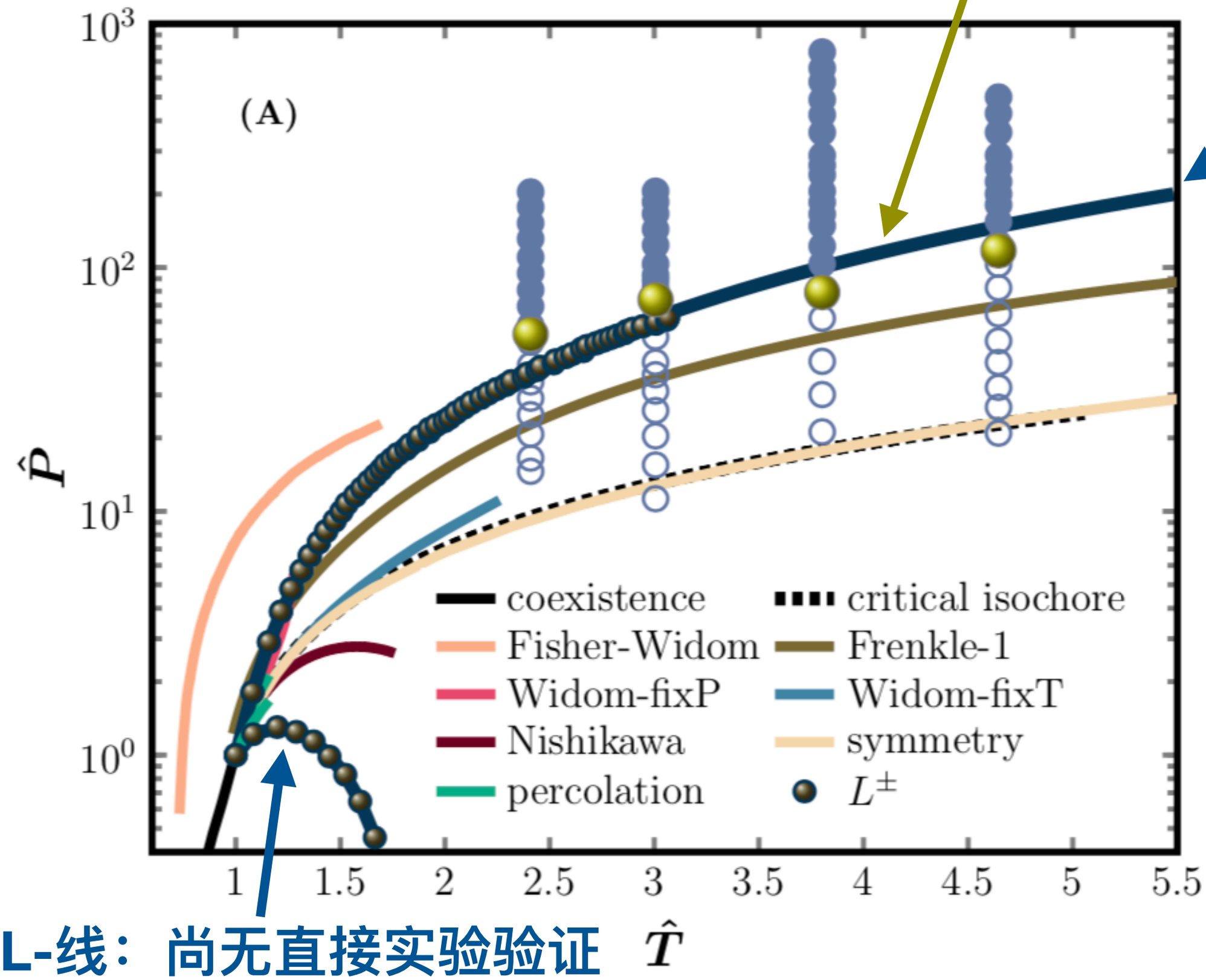
$$\gamma \simeq 1.237$$

NIST标准数据库的气液数据
（美国国家标准与技术研究院）

L+线实验验证：氩

声速色散关系，中子散射实验测量

Nature Physics 2010

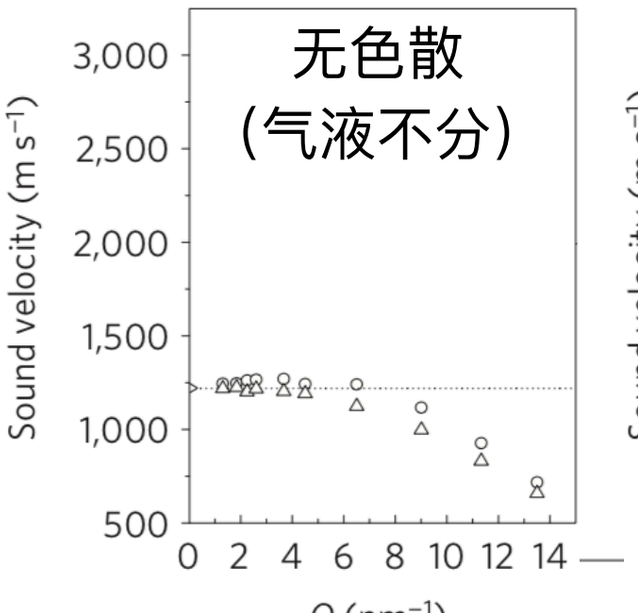


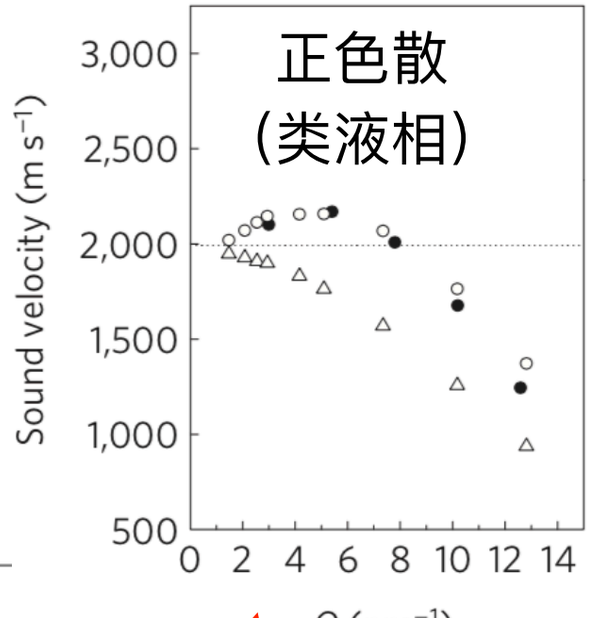
L+线

L-线：尚无直接实验验证

超临界氩声速色散实验

Simeoni, et al., Nat. Phys. (2010)

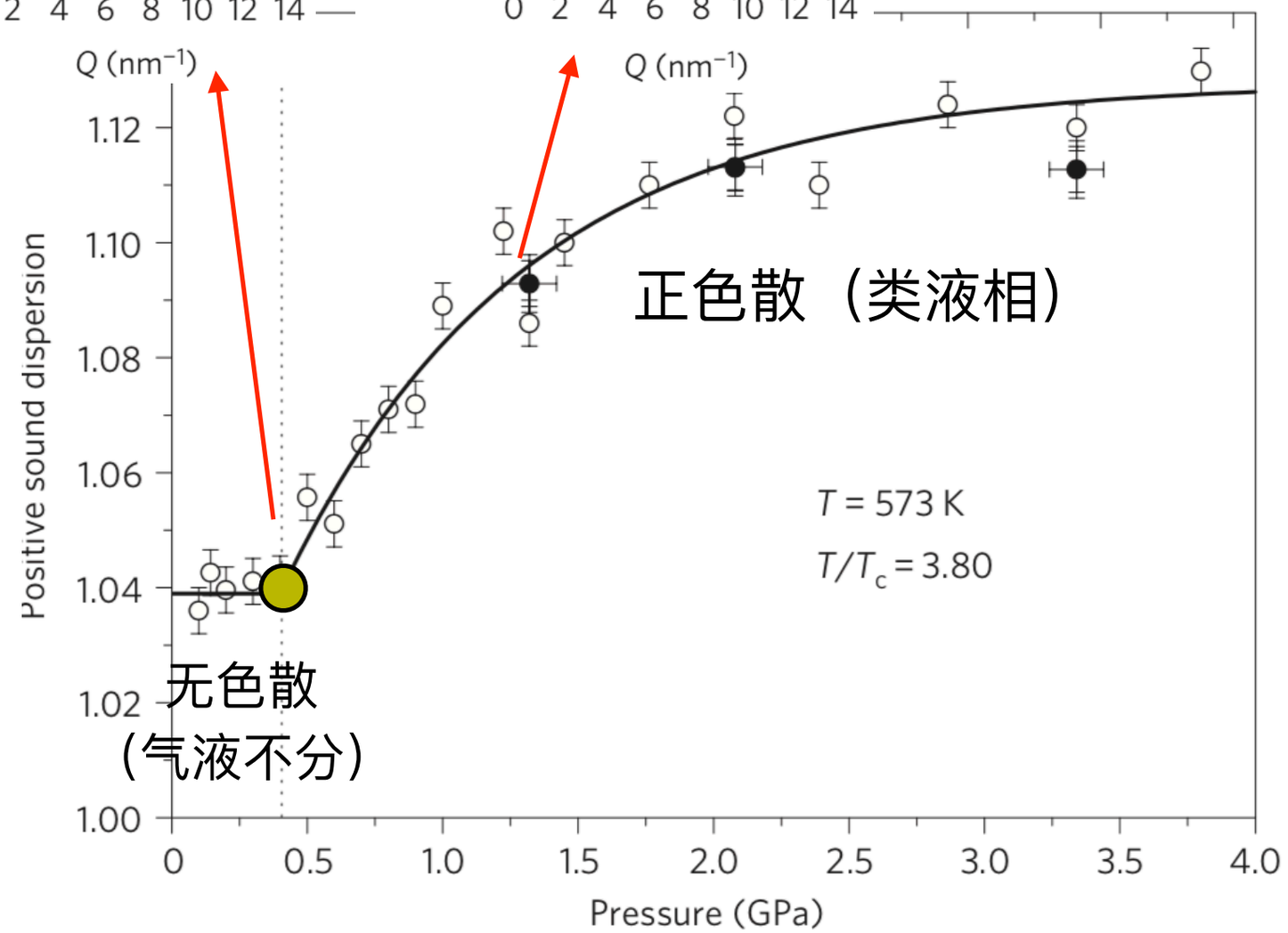




液体具有粘弹性:

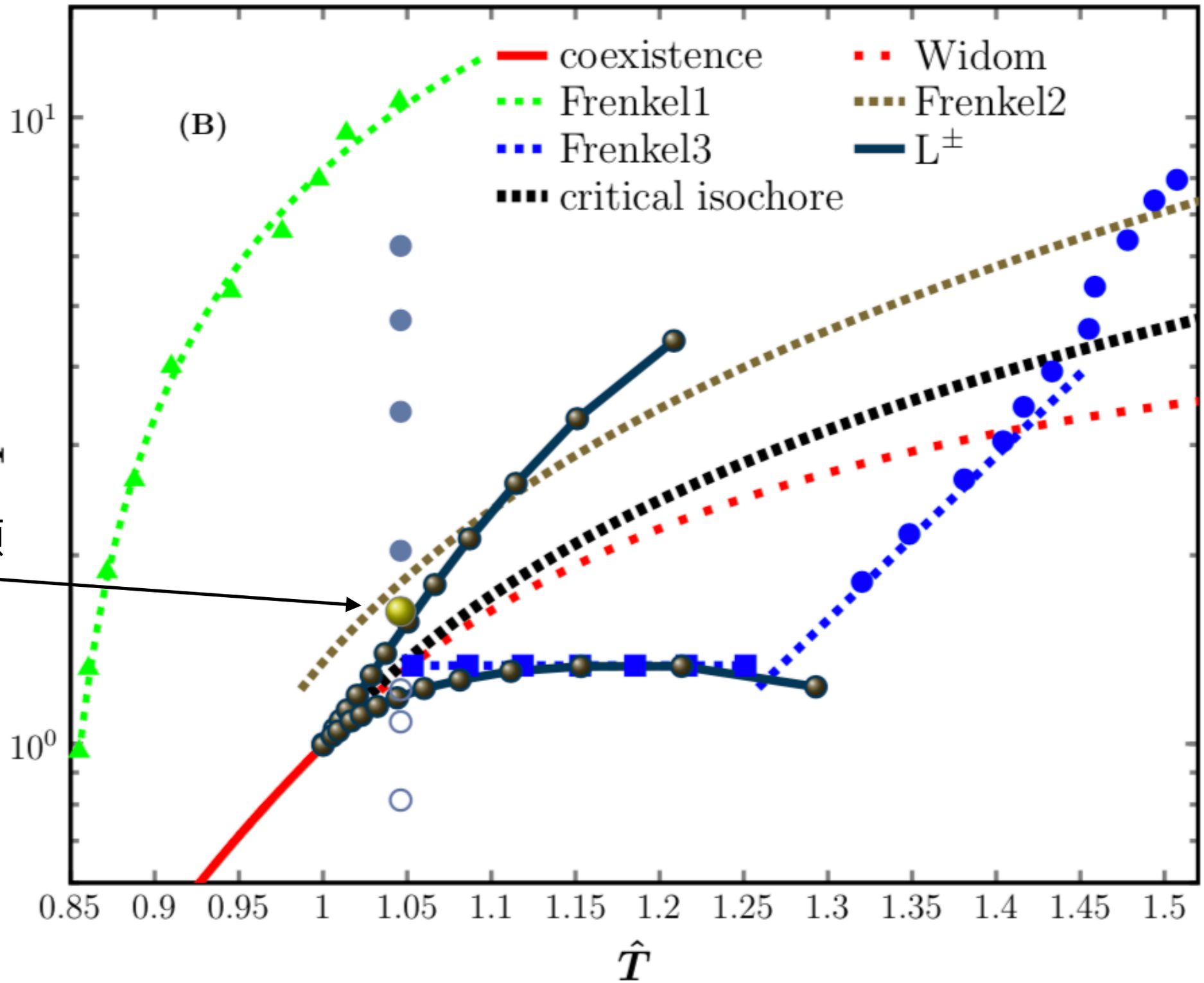
$\Omega_L(Q)\tau_\alpha \ll 1$： 粘性（类液）

$\Omega_L(Q)\tau_\alpha \gg 1$： 弹性（类固）



L+线实验验证：二氧化碳

液滴形成造成额外密度涨落

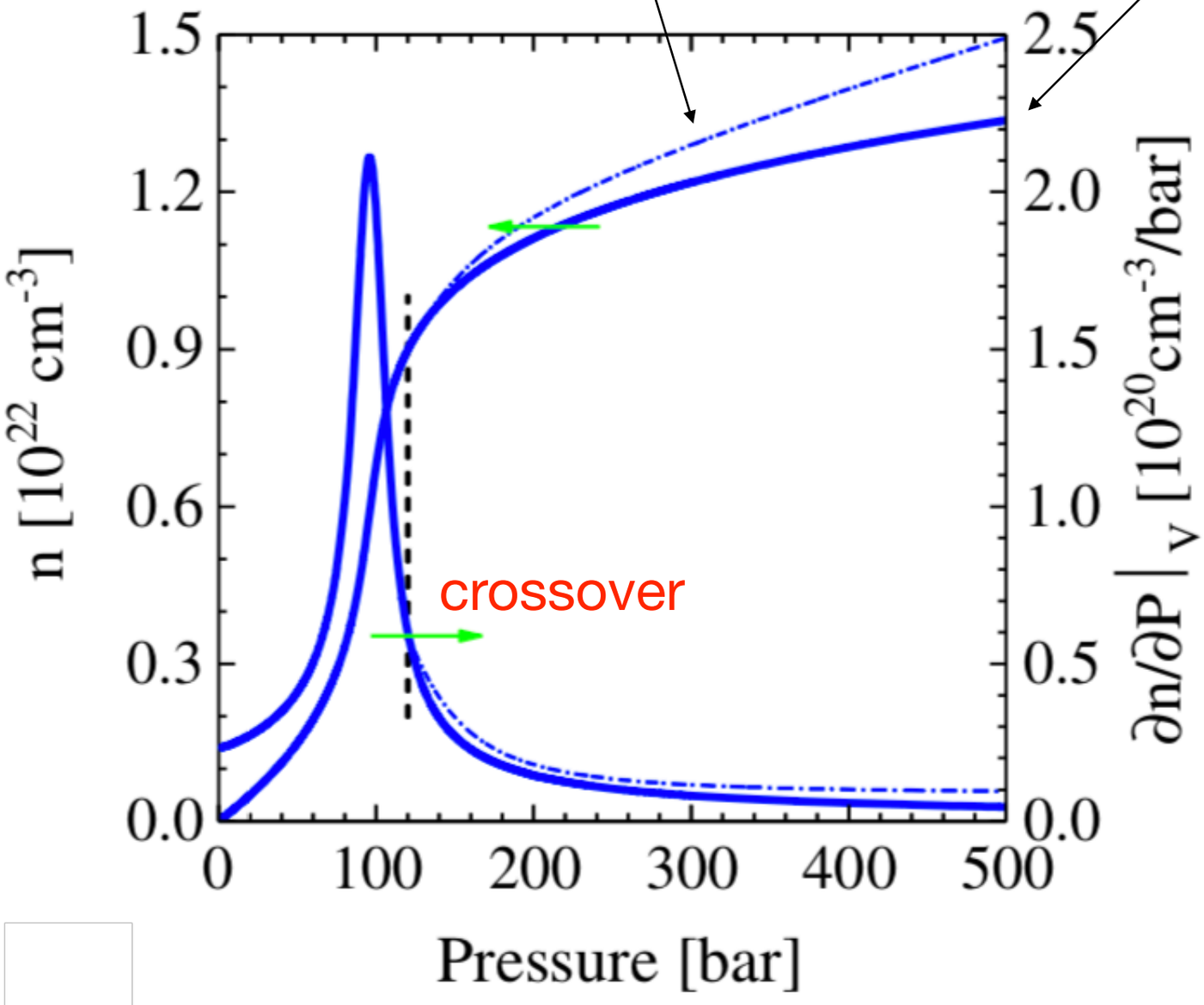


超临界二氧化碳小角中子散射实验

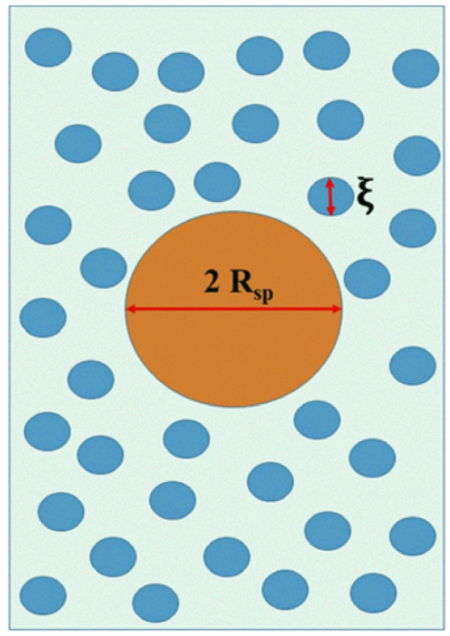
Pipich & Schwahn, PRL (2018)

虚线: 小角中子散射实验

实线： NIST标准数据库



额外的密度涨落来自“类液滴”形成

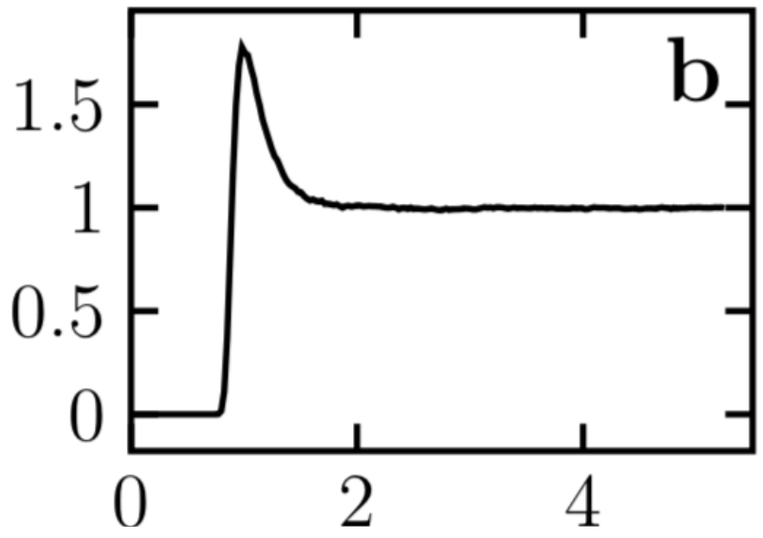


两条边界线的结构判据

分子空间排列径向关联函数g(r)

结构特征

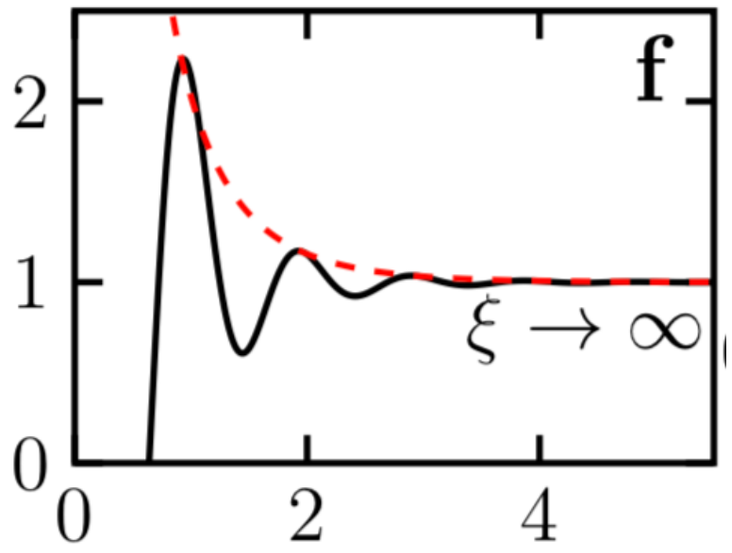
气体：无序



$$g(r) \sim \frac{1}{r} e^{-r/r_0}$$

一个峰

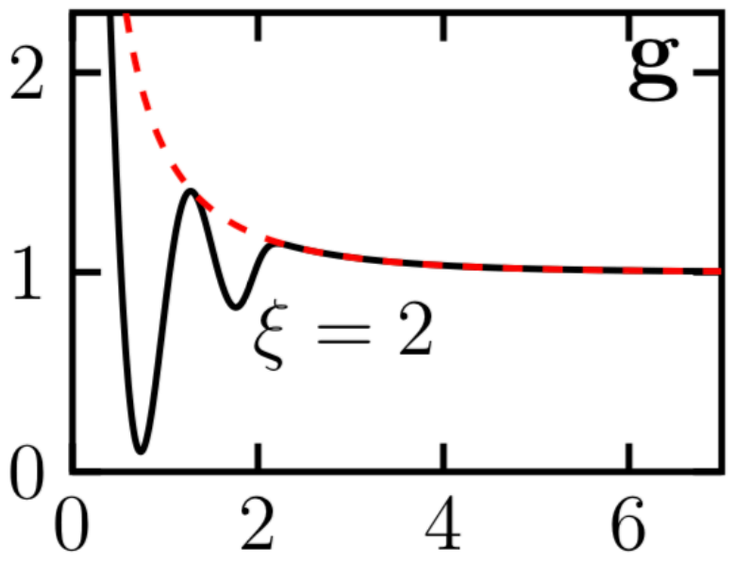
液体：近程序



$$g(r) \sim \frac{1}{r} e^{-r/r_1} \cos(qr)$$

无穷个峰
（震荡衰减）

超临界流体：
亚近程序



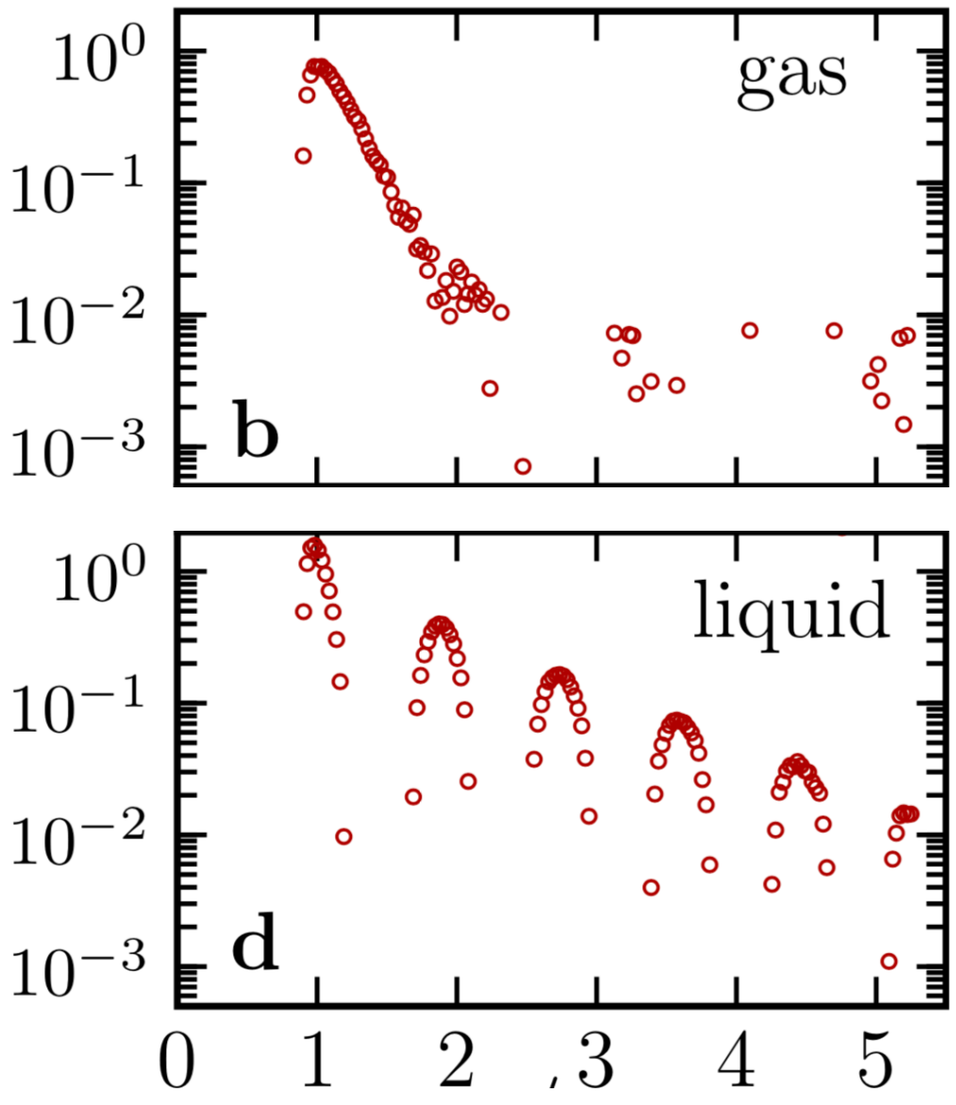
有限个峰

Matteo Baggioli,
李欣阳、金瑜亮等

径向关联函数特征

$$\tilde{h}(r) = r[g(r) - 1]$$

气体：无序



$$\tilde{h}(r) \sim e^{-r/r_0}$$

一个峰

液体：近程序

$$\tilde{h}(r) \sim e^{-r/r_1}\cos(qr)$$

无穷个峰
（震荡衰减）

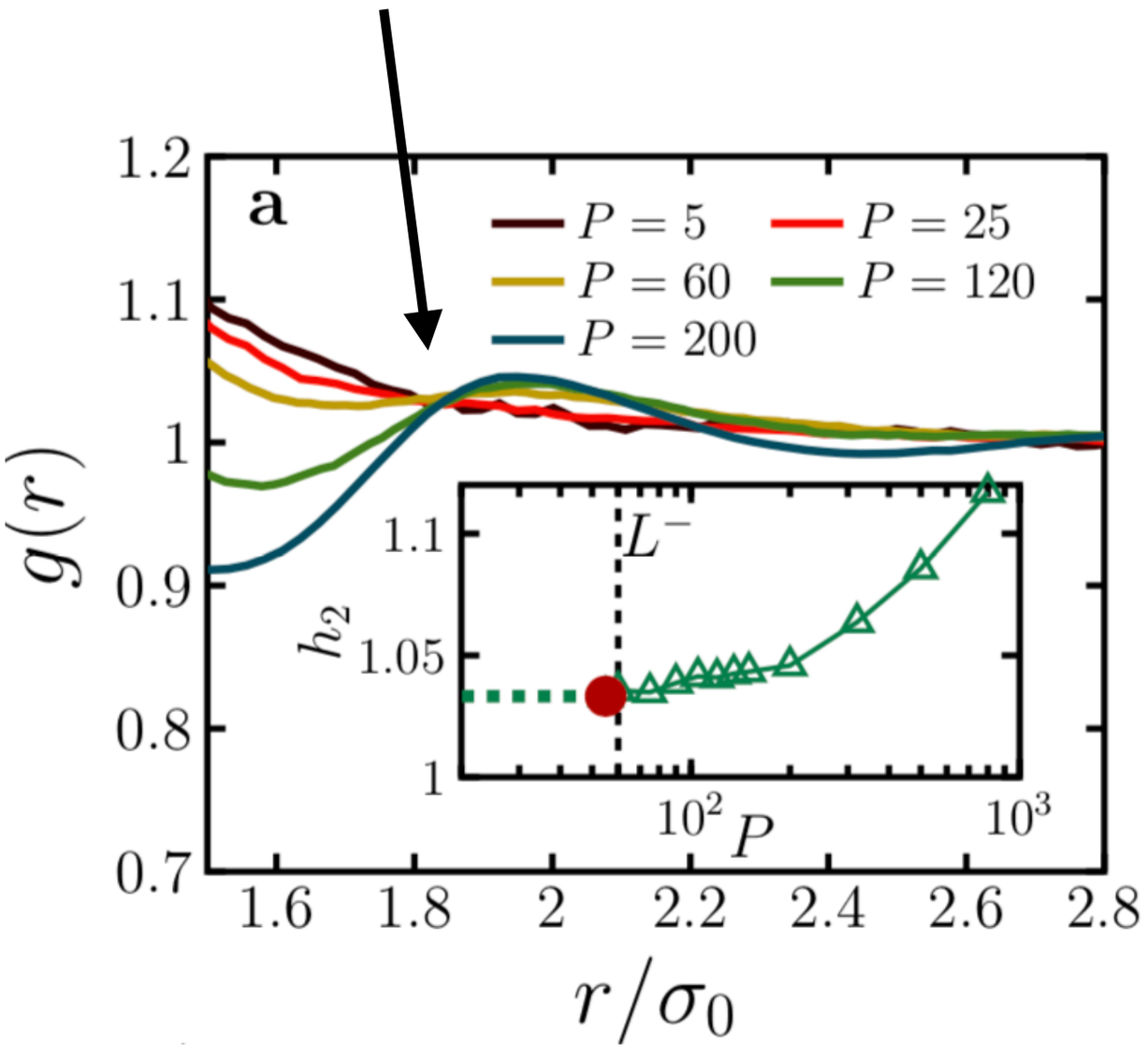
超临界流体：
亚近程序

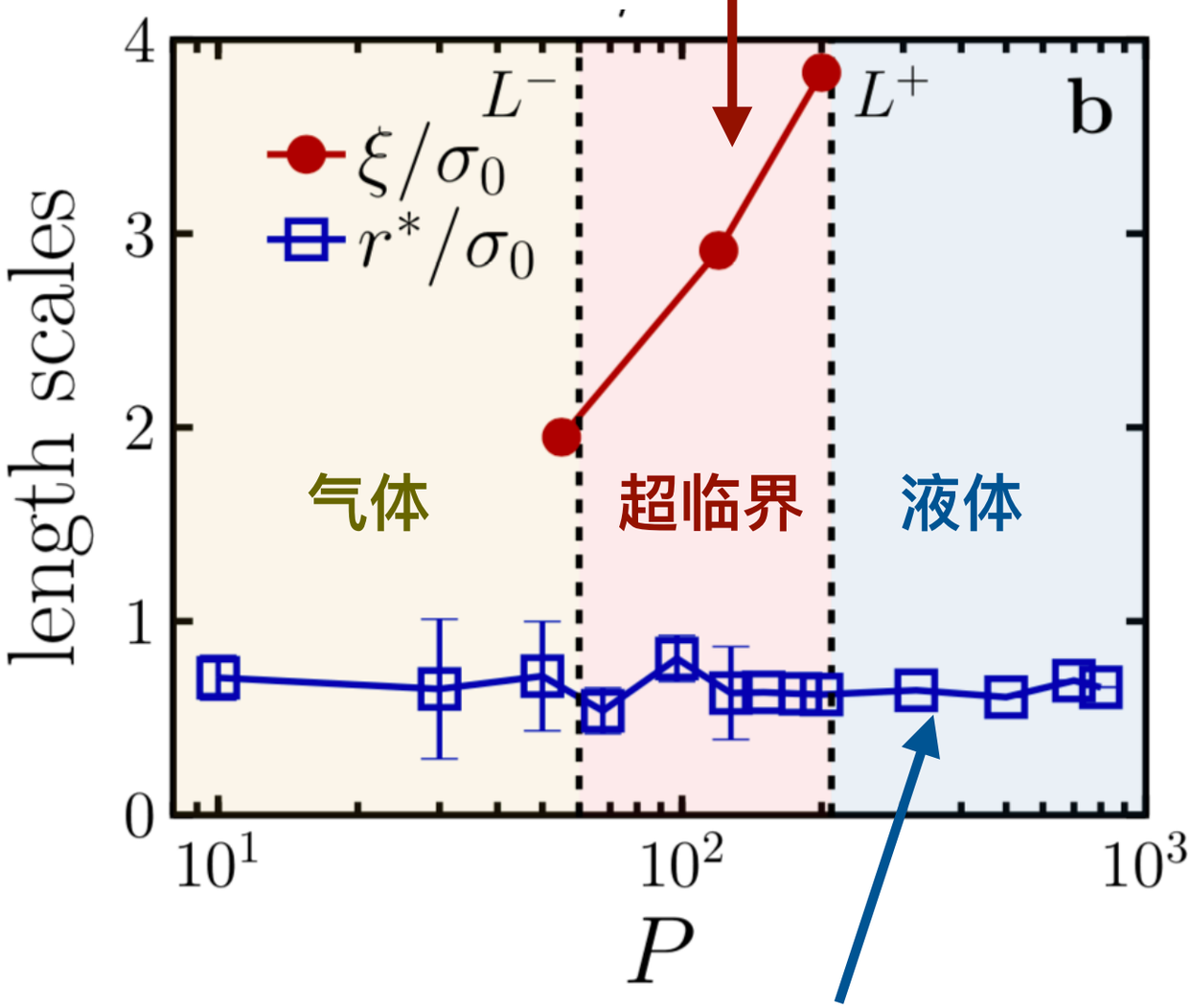
有限个峰

超临界流体亚近程序特征长度

P～60时第二峰消失，符合气体-超临界边界（L-线）

亚近程序特征长度
g(r)峰的个数





氩分子动力学模拟

近程序特征长度
g(r)尾部衰减

超临界两条边界线的普适标度

外场：$\delta P^{\pm} \sim (T - T_{\mathrm{c}})^{\beta+\gamma}$

序参量：$\delta \rho^{\pm} \sim (T - T_{\mathrm{c}})^{\beta}$

线性标度理论

假设临界点附近状态方程满足一般的标度函数，和微观细节无关

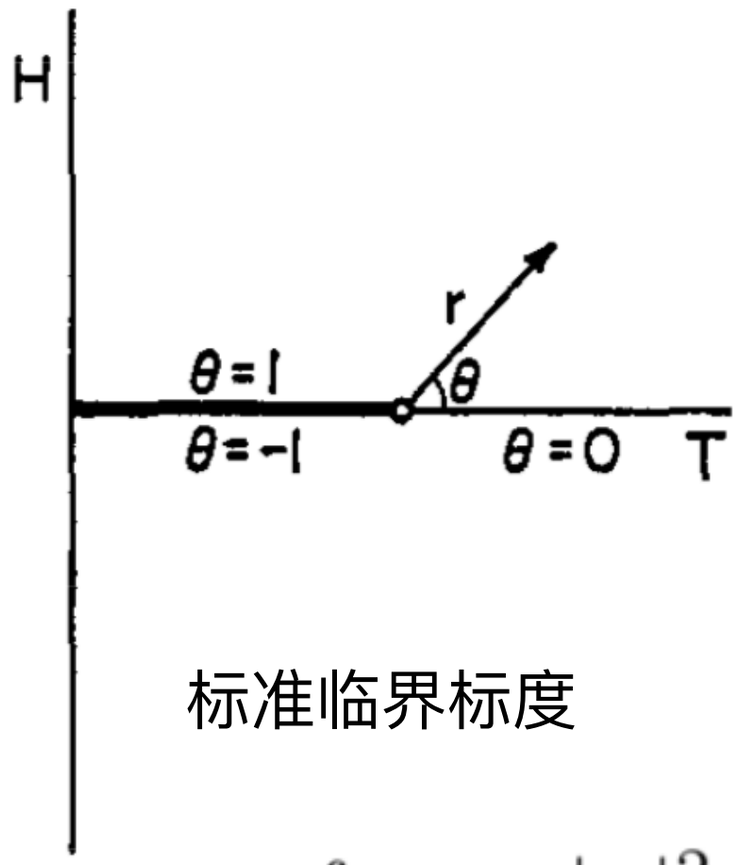
自由能　　两个外场（温度场、有序场）

$$\Psi(h_1, h_2) = |h_2|^{2-\alpha} f\left(h_1/|h_2|^{\beta+\gamma}\right)$$

Widom et al.

$$h_1 = a r^{\beta\delta}\theta(1-\theta^2)$$

$$h_2 = r(1-b^2\theta^2)$$



标准临界标度

$$\phi_1 = \left(\frac{\partial\Psi}{\partial h_1}\right)_{h_2} = kr^{\beta}\theta \quad \text{(线性)}$$

气液：　　Luo, et al., PRL (2014)

$$h_1 = \Delta\hat{P}\cos\varphi - \Delta\hat{T}\sin\varphi,$$

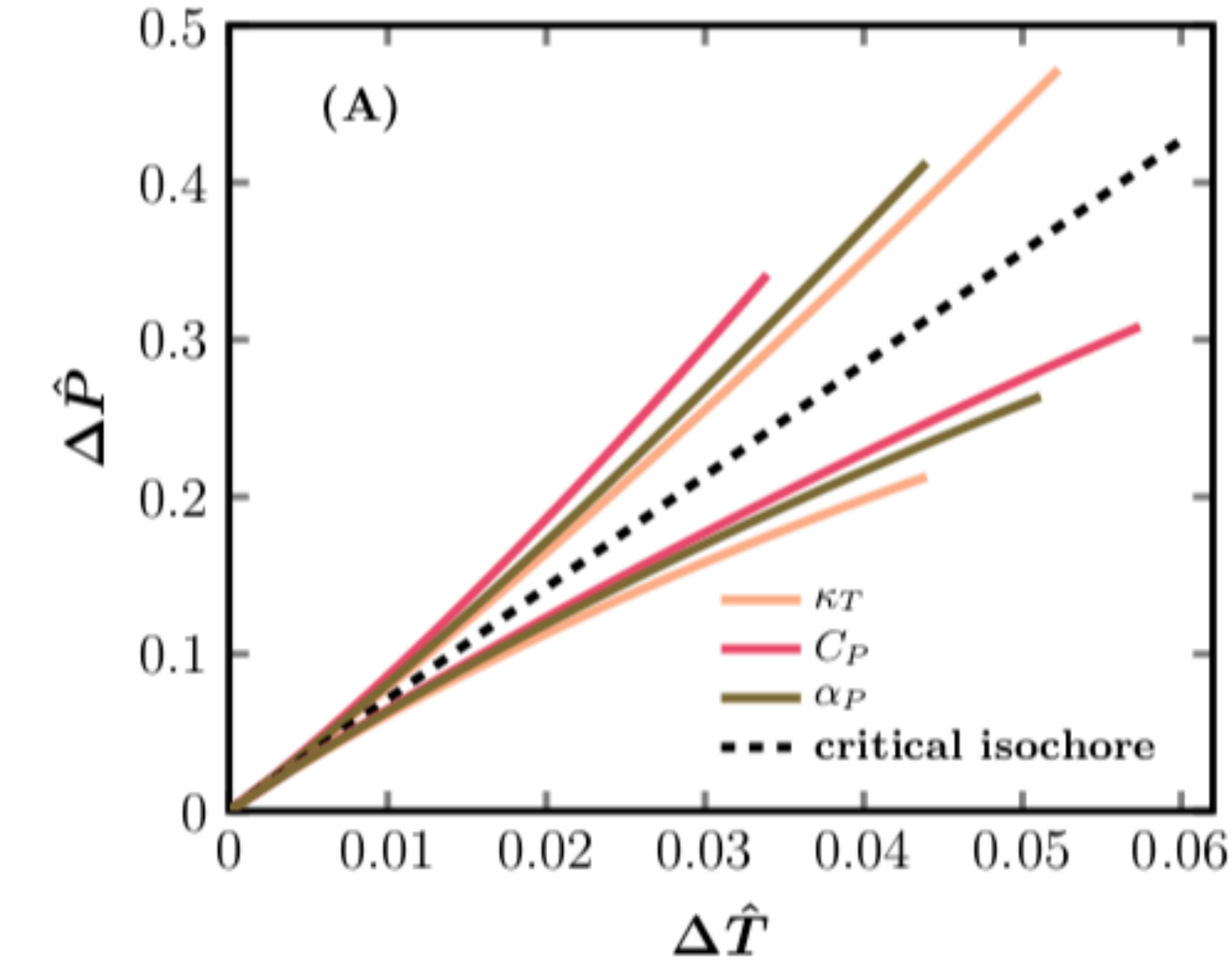
$$h_2 = \Delta\hat{P}\sin\varphi + \Delta\hat{T}\cos\varphi.$$

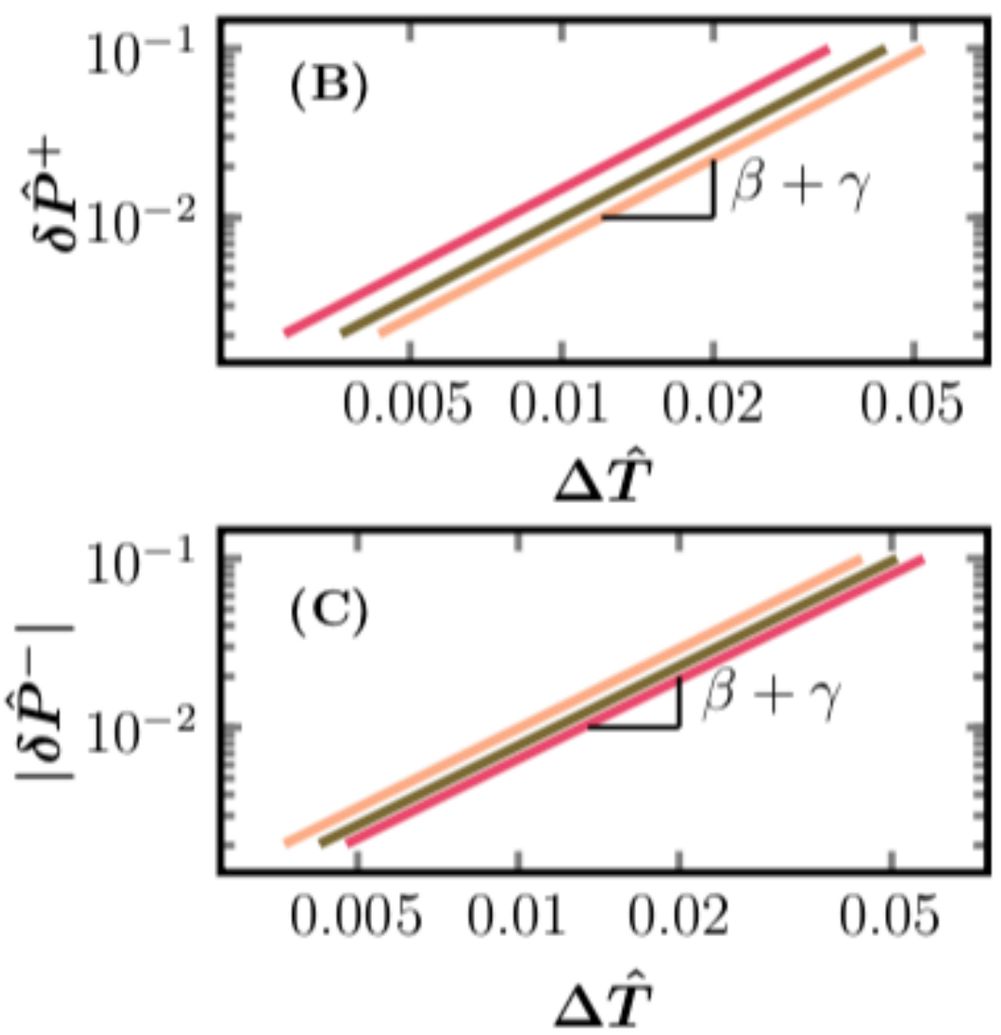
$$f_s \propto |g|^{2-\alpha},$$

$$m \propto |g|^{\beta},$$

$$\chi \propto |g|^{-\gamma},$$

线性标度理论得到普适标度率



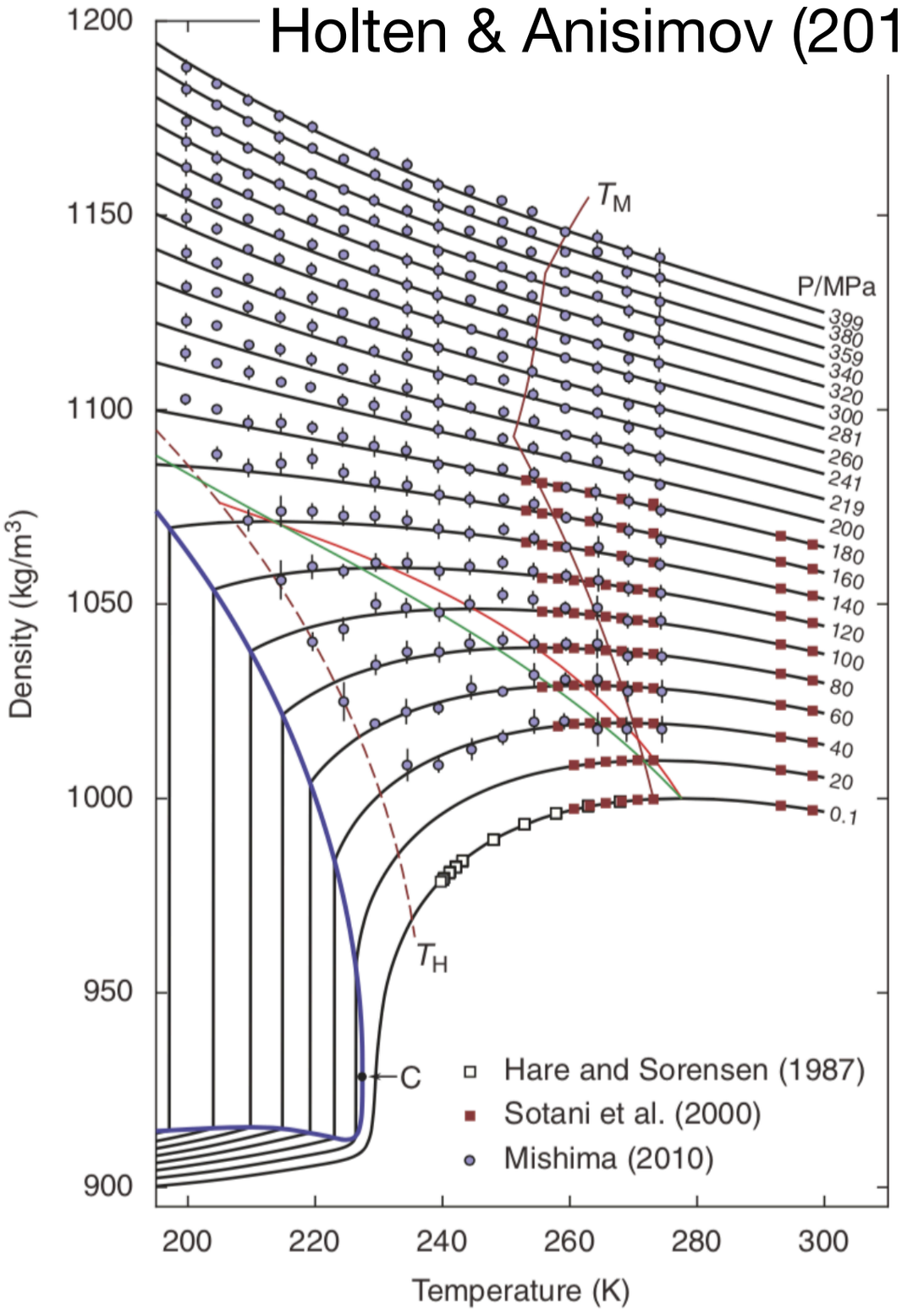


$$|\delta\hat{P}^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta+\gamma}$$

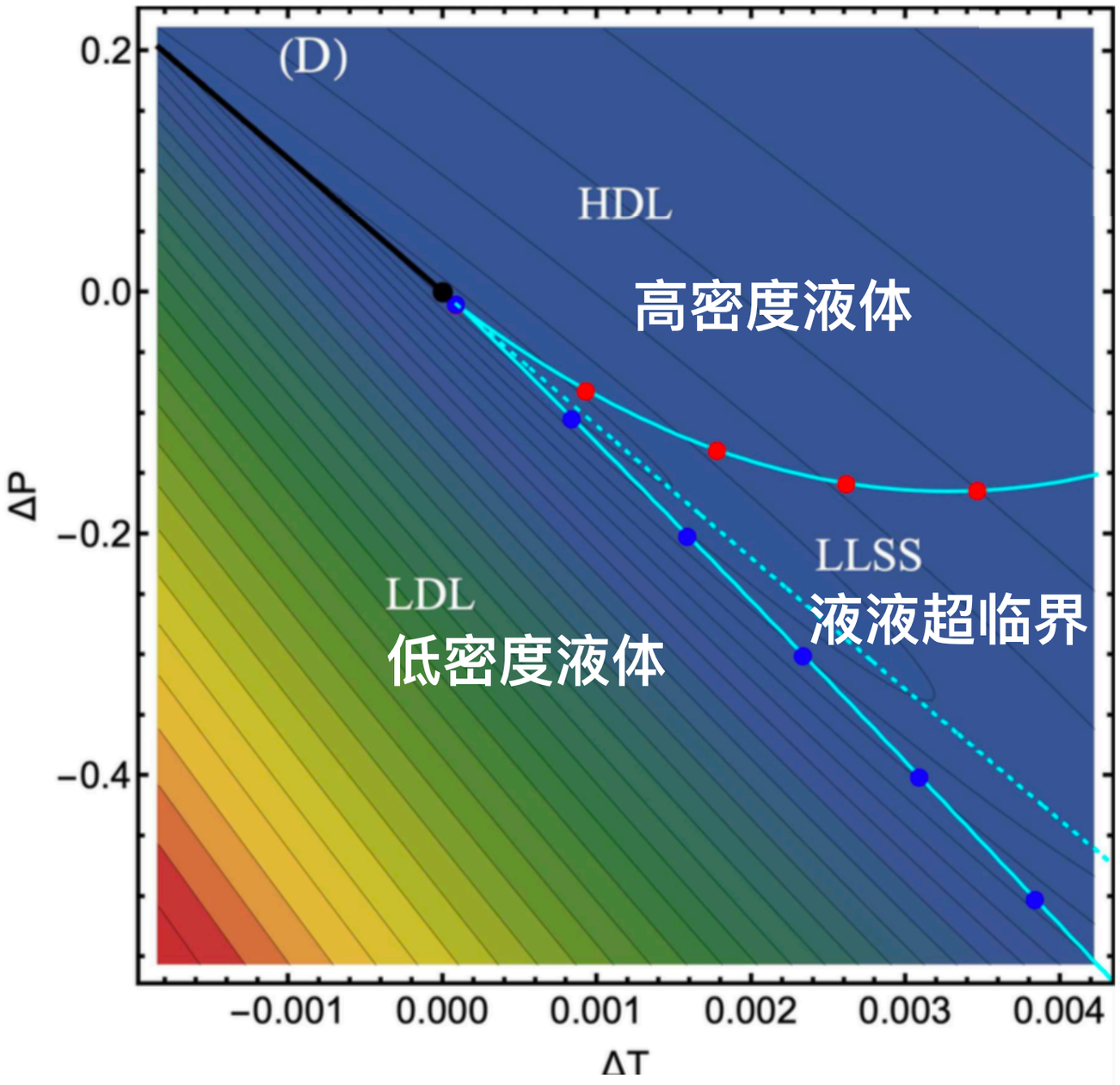
$$|\Delta\hat{\rho}^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta}$$

验证超临界边界标度律的普适性：液液相变

过冷水的双态理论模型
Holten & Anisimov (2012)



arXiv:2506.10808
李欣阳、金瑜亮等

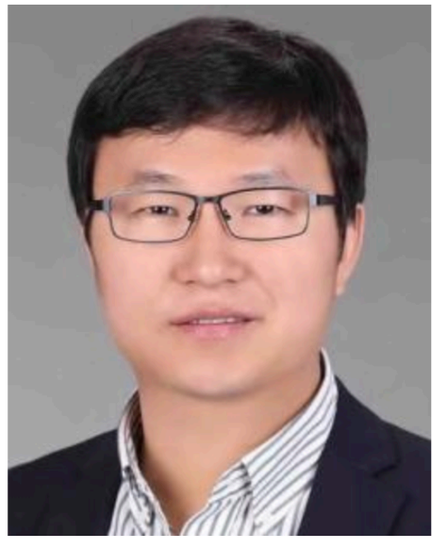


$$|\delta\hat{P}^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta+\gamma}$$

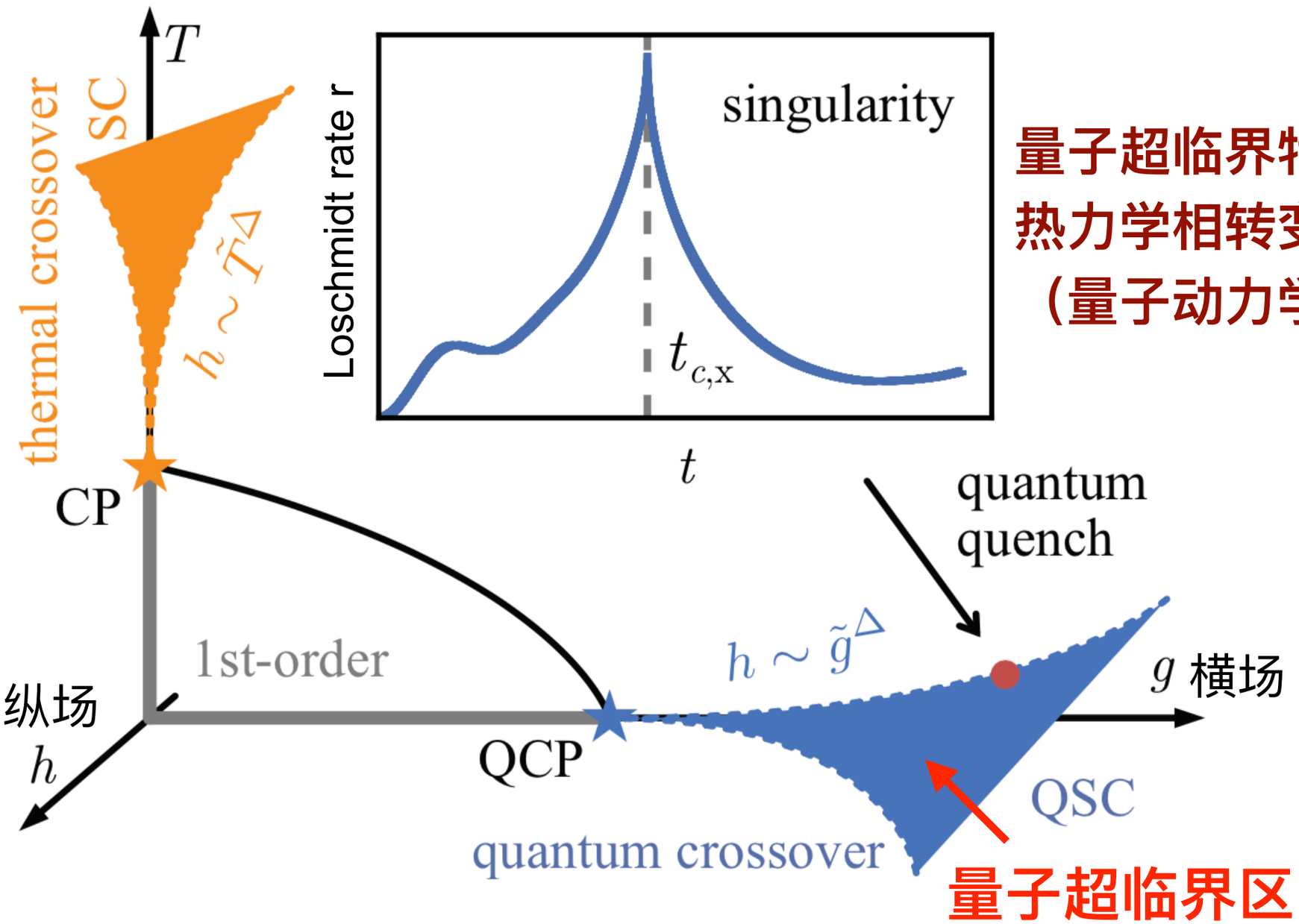
$$|\delta\hat{\rho}^{\pm}| \sim (T - T_c)^{\beta}$$

验证超临界边界标度律的普适性：量子相变

arXiv:2407.05455; arXiv: 2410.22236; 李伟、金瑜亮等



横场Ising模型等



量子超临界特殊性：

热力学相转变对应动力学奇点

（量子动力学相变）

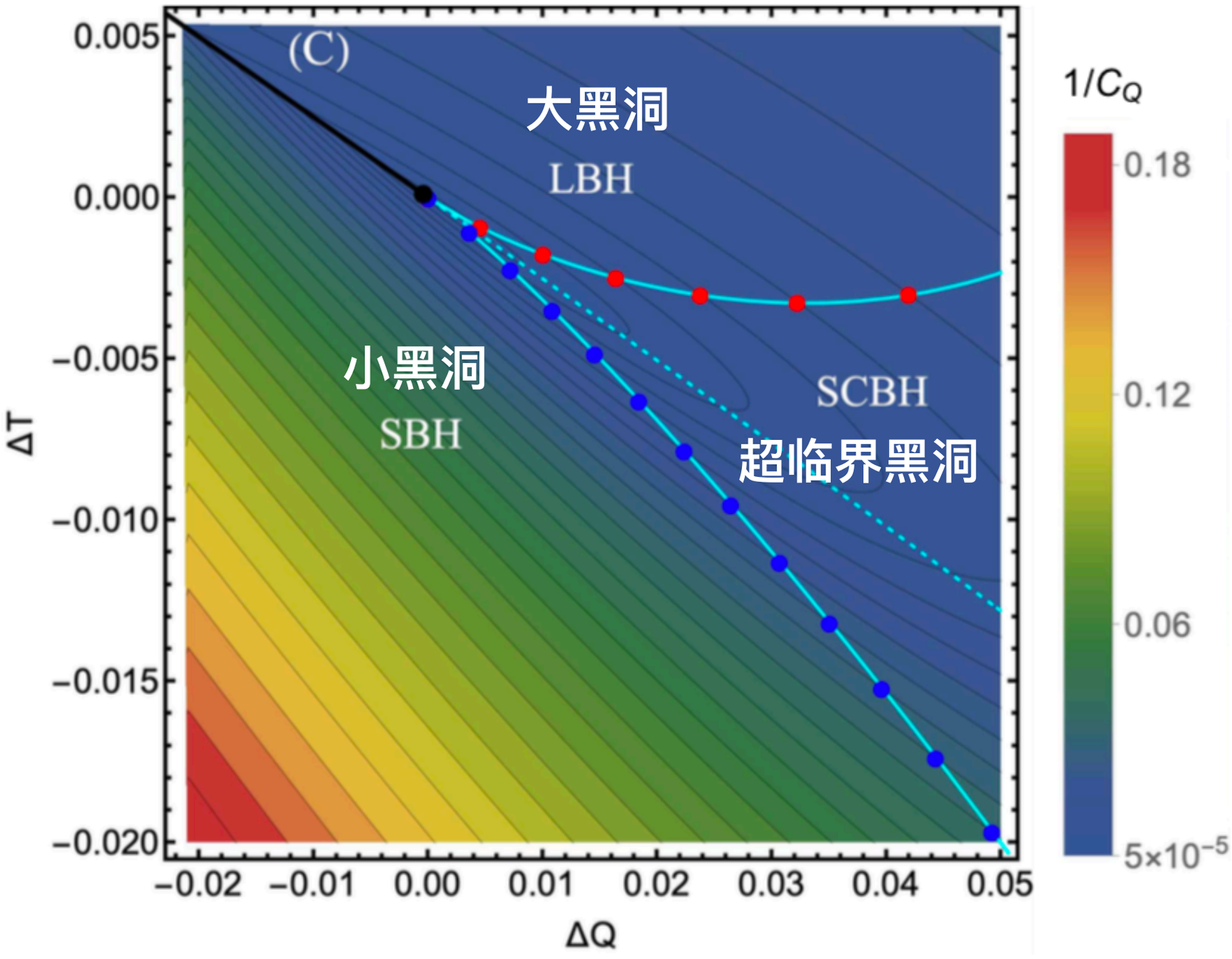
$$h \sim (g - g_c)^{\beta+\gamma}$$

$$m_z \sim (g - g_c)^{\beta}$$

验证超临界边界标度律的普适性：黑洞热力学相变

arXiv:2506.10808 李理、金瑜亮等

带电黑洞（RN-AdS）

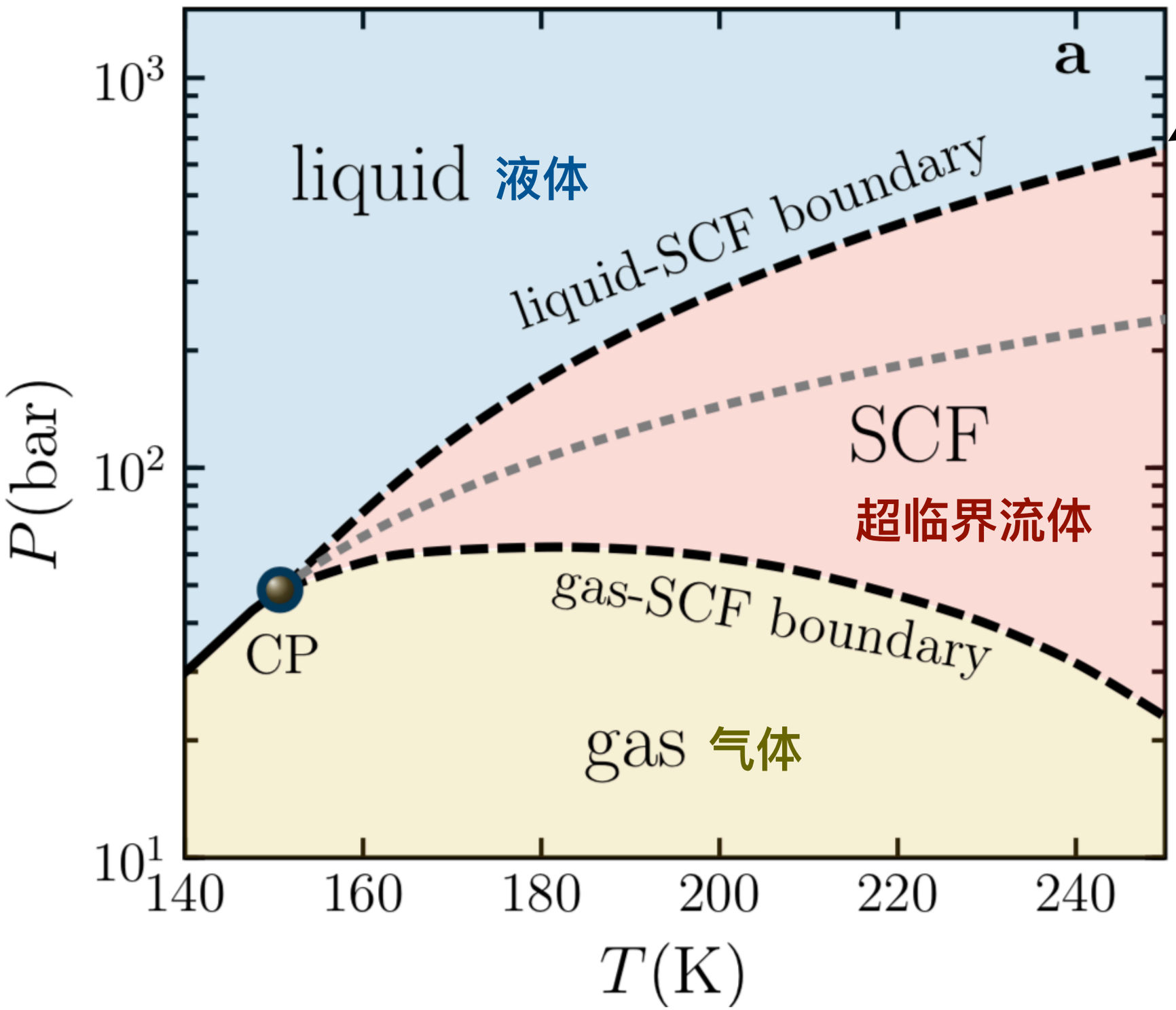


$$\delta T \sim (Q - Q_c)^{\beta+\gamma}$$

$$\delta S \sim (Q - Q_c)^{\beta}$$

超临界相图

氩的相图



液体-超临界边界：

- Fisher-Widom 线
- Frenkel 线
- L+线

共存线延长线：

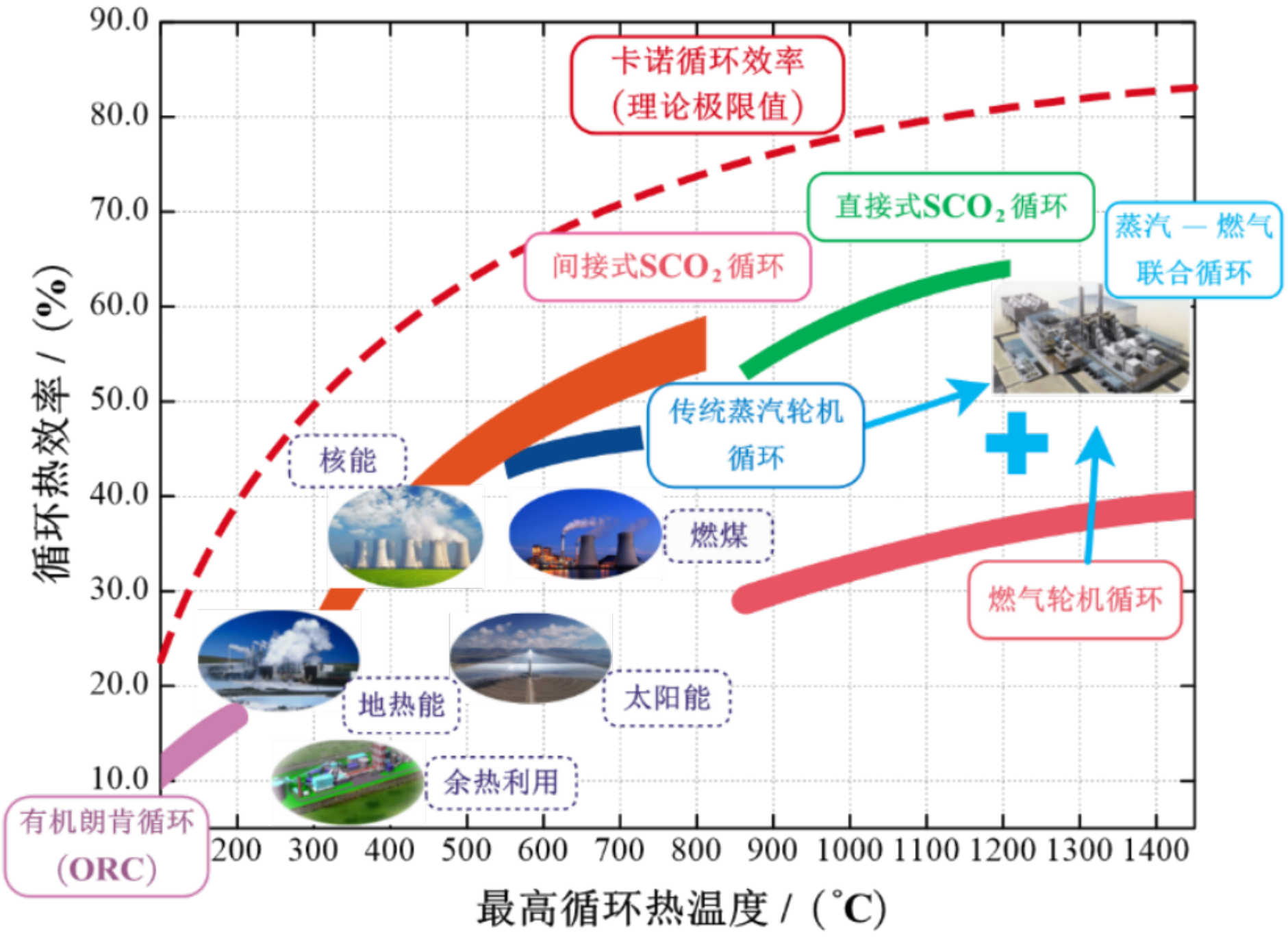
- 临界等容线
- Widom 线
- Nishikawa 线
- 对称线

气体-超临界边界：

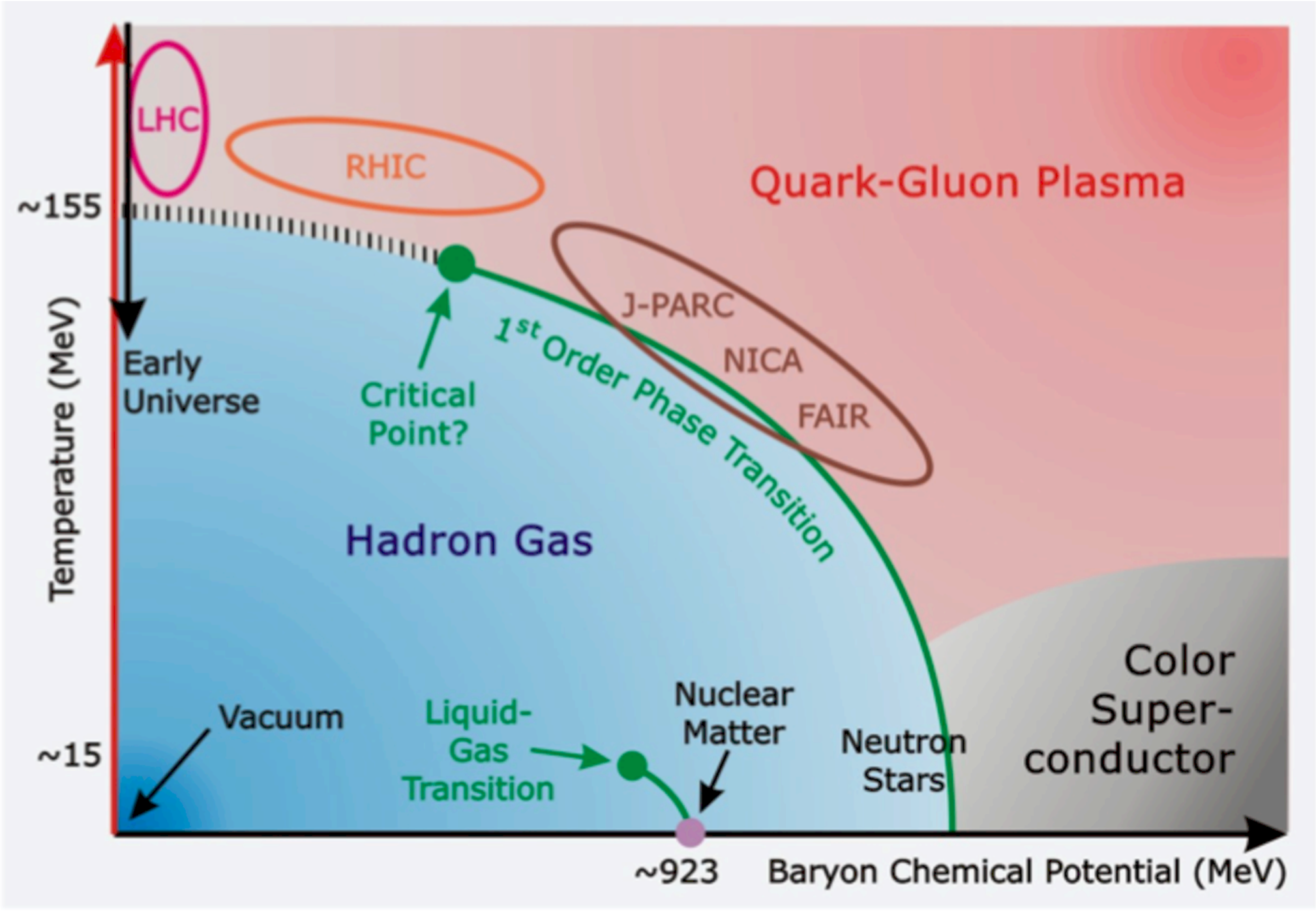
L-线

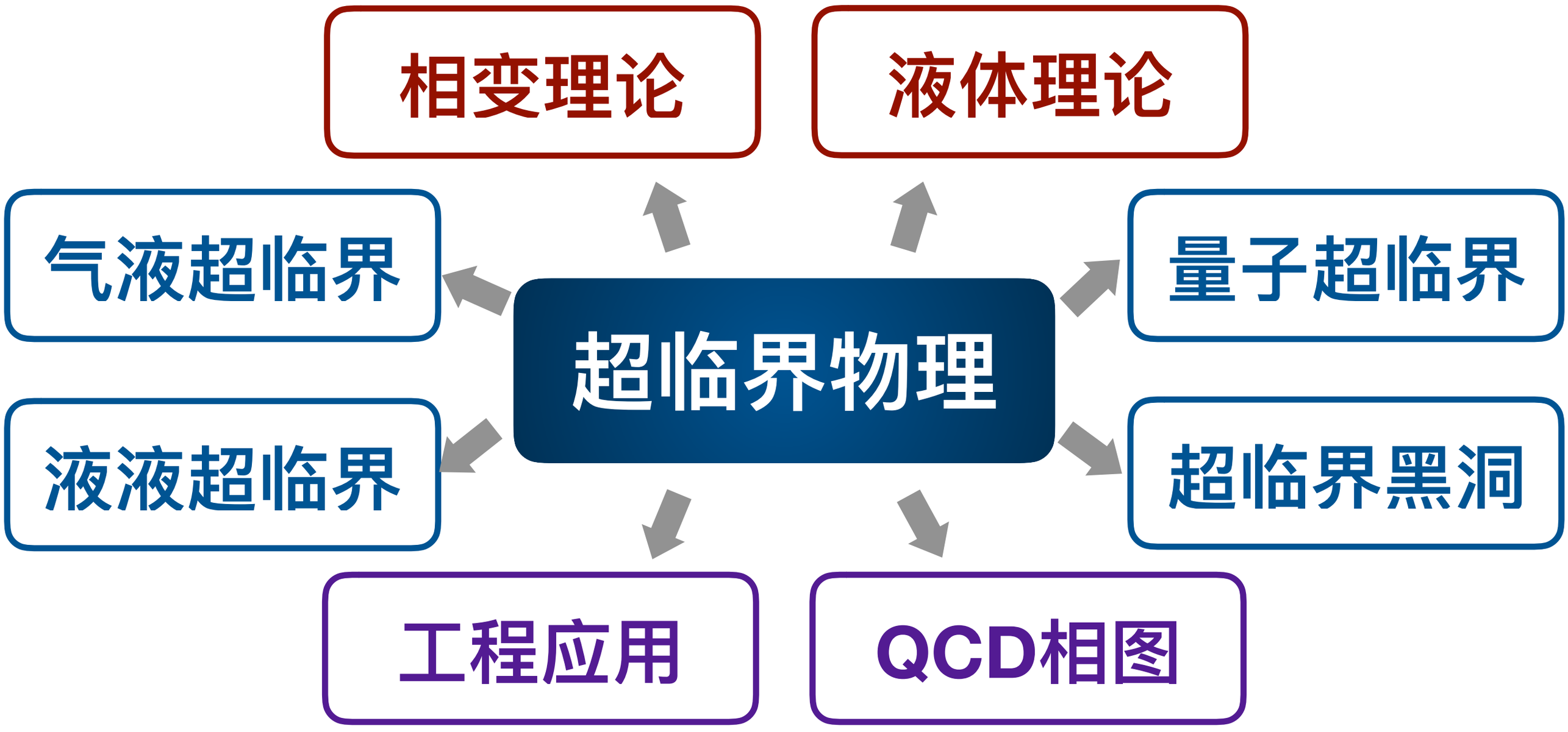
超临界流体应用

超临界二氧化碳（SCO_2）循环发电理论效率高于60%，
远高于传统蒸汽发电机效率～33%



未来研究方向：量子色动力学（QCD）相图的临界点和超临界区





谢谢！