

液体的奥秘

(中国科学院物理研究所 厚美琪 编译自 John Proctor. *Physics World*, 2018, (5):31)

我们可能会认为对液体已经知之甚详，John Proctor的研究引我们进入高压下的液体，他的研究还能带我们了解行星的内部情况。

一般书里对气体和固体的描述简洁而有力，但对液体的描述总显得力不从心。在大卫·塔博的自1969年首次出版以来多次重印的经典著作《气体、液体和固体》里，写道：“气体和固体状态的主要特征是很好理解的。”“相比之下，在某些方面，液态‘似乎不应该存在’，它的存在引发了一些难解的理论问题。”弗朗兹·曼德尔在他1971年出版的《统计物理学》书中也讨论了液体和固体之间的定性差异，虽然他不认为自己的论点能被每个人接受。

几十年来，科学家们对于怎样描述液态一直感到困惑。但如果你认为我们只是对液体的理解有问题，那么我们对超临界流体的理解就更糟了。最近在广泛压力和温度范围内液体和超临界流体状态的进展意味着我们终于有可能可以解决这些问题。

液体——多么奇特的一种气体！

虽然一些物理学家试图从第一性原理直接描述液体状态——也就是说，不涉及固态或气态——但这种方法非常困难。晶体中的高阶序使得对固体的计算相对容易。气体的完全没有结构序亦可简化计算。然而，为了完全理解液体和超临界流体状态，这两种选择都不能使用。取而代之，研究人员通常以气

体为起点加上修正微调来描述液体。

一种做法是用范德瓦尔斯状态方程，将样品描述为非理想气体，但是每个粒子具有特定的尺寸(而不是无限小的点质量)，并且它们之间具有范德瓦尔斯吸引力。通过把这个方程应用到液体，你可以理解沸腾是一个“一级”相变，亦即当它从液体转变成气体时，在材料的特性，如密度、热容和熵中，有一个不连续的(而不是平滑的)跳跃。

然而，物理学家们对液体在单一压力下的变化并不感兴趣。在压力提高时，沸腾温度会随之上升，在温度/压力图上有条被称为“沸腾线”的划分这两种物质状态的曲线(图1(a))。随着压力的增加，液体沸腾时的密度、热容和熵的跳变会逐渐变小。最终，当压力足够高时，达到一个“临界点”，超过这个临界点沸腾转变不再存在，样品处于超临界流体状

态，不再有液体和气体之间的相变，这是一个目前仍然神秘的共享液体和气体性质的相态。

大多数教科书都不提液体和超临界流体，物理学家现在才开始认

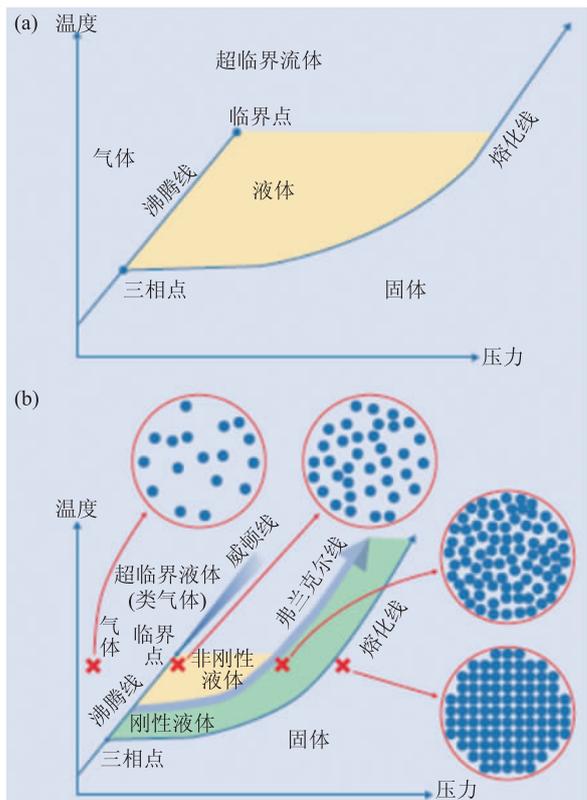


图1 (a)经典教科书的物质状态的相图：固体、液体、气体和超临界流体状态、三相点和临界点。在气体和超临界流体之间不存在相变，因为它们模糊成一片；(b)超越教科书的相图：实际上观察到更为复杂的液态，分为非刚性液体(黄色)和刚性液体(绿色)区域。插图显示了不同相的近似密度。弗兰克尔线——区分刚性和非刚性液体——以模糊线显示，因为它不像熔化线和沸腾线那样是一阶的、不连续的相变，而有一个狭窄而有限的压力和温度范围

识到超临界流体态的复杂性。对于初学者，密度等参数在越过沸腾线时通常会突然并且不连续地改变，但在临界点以上(不管多接近)情形就不同了，它们仍然会在一个狭窄的压力或温度范围内变化，但此时不再是跳跃，而是连续变化了。

这意味着沸腾线现在可以延伸到临界点之外，这里被称为“威顿线”，以纪念康奈尔大学化学家本杰明·威顿(图1(b))。事实上，我们可以为液体沸腾时所有性质的变化，画出单独的威顿线。威顿线连接不同的压力—温度点，其中每个属性有一个窄的变化。它们从临界点开始，逐渐彼此分离并被模糊化了。

有趣的是，如果我们在固定的温度下增加液体或超临界流体的压力，样品最终总是会凝固的。例如，在24000巴的压力($2.4 \times 10^9 \text{ N/m}^2$)下氮气可以在室温下变成固体。即使氢气在55000巴的压力下，也能在室温下凝固。利用现代设备，如常规的金金刚石压砧，我们真的可以从大气中取出空气，将其冷冻成固体。

但问题是，早在它凝固之前，流体变得如此稠密，以致于我们不能再用类气体来描述它。例如，在稠密的分子流体，比如水中，相邻的分子在短距离上会以有序的方式排在一起，几乎就像它们在固体中那样。此外，20世纪60年代的各种实验表明，稠密的流体支持剪切波。这两种行为完全不同于在气体和在临界点附近的液体中所观察到的。

从固体开始

由于从气体的行为开始很难描述这类液体和流体，一些物理学家试图把它们与固体类比起来。这种

理论描述尝试已有几十年，如果你把麦克斯韦包括进来的话，那么甚至可有几个世纪之久了。使用这种基于固体的方法，科研人员最近已经能够对稠密流体的特性进行建模，发现随着压力(P)升高或温度(T)降低，稠密流体呈现出某些类固体的特性。令人惊讶的是，这类性质发生在相对窄的 P — T 范围内。

这个狭窄的 P — T 范围被命名为“弗兰克尔(Frenkel)线”(图1(b))，以苏联物理学家亚科夫·伊利希·弗兰克尔(1894—1952)命名。但是我们对超越弗兰克尔线之外的液体有什么了解呢？在临界点，两个相邻粒子之间仍刚好有足够的空间挤进另一个粒子。但是，在越过弗兰克尔线后，实验显示液体具有相对紧密的填充结构，其密度不比固体低多少。

因此，在临界温度下的弗兰克尔线的压力比临界压力高得多(图2)。该线除了在高温下延伸到超临界区以外，还应可往低于临界温度区继续延伸，并且实际上可以穿越到临界点以下。在弗兰克尔线的高压侧，液体是如此硬，以至于有些(尽管不是全部)剪切波可以穿过，它因此被称作“刚性液体”。当你加热流体时，它需要越来越多的压力来迫使它进入刚性—液体状态，但

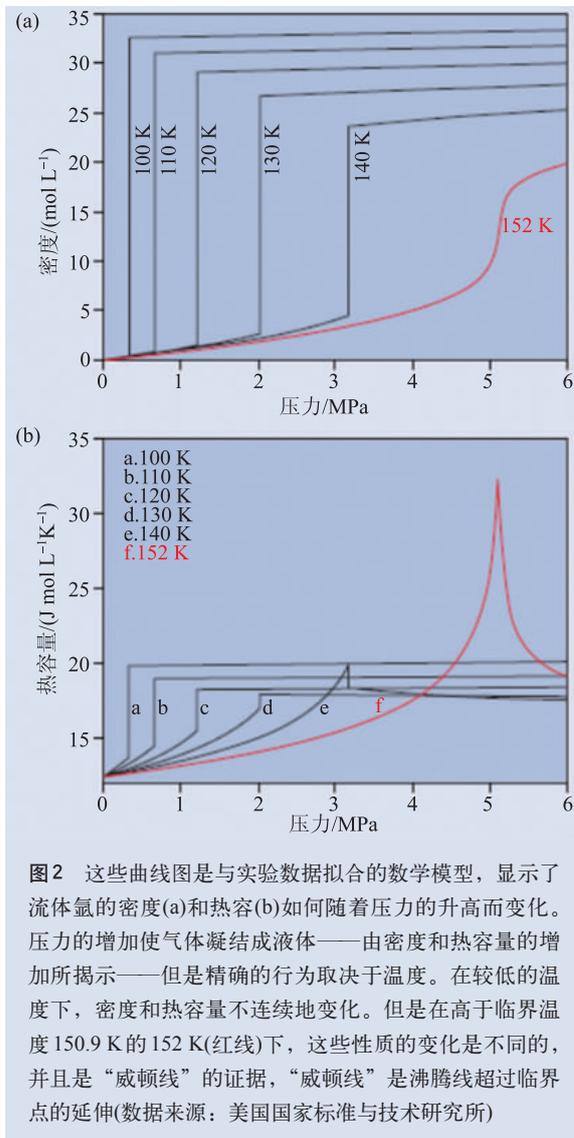


图2 这些曲线图是与实验数据拟合的数学模型，显示了流体氩的密度(a)和热容(b)如何随着压力的升高而变化。压力的增加使气体凝结成液体——由密度和热容量的增加所揭示——但是精确的行为取决于温度。在较低的温度下，密度和热容量不连续地变化。但是在高于临界温度150.9 K的152 K(红线)下，这些性质的变化是不同的，并且是“威顿线”的证据，“威顿线”是沸腾线超过临界点的延伸(数据来源：美国国家标准与技术研究所)

你仍然可以在远远超过临界温度的温度下液化它。这是令人惊讶的：液体可以在比我们以前认为的更高的温度下存在。事实上，弗兰克尔线之所以终止是因为它变成了等离子体。

至于发生在弗兰克尔线低压侧的情况，液体处于更传统的、教科书式的非刚性状态。一些研究人员声称，非刚性液体状态也可以保持在临界温度以上，尽管不像刚性液体状态那样高的温度。毕竟，威顿线仅仅是沸腾线的热力学延续。然而，这一论点有两个缺点。

首先，一些性质，例如密度，在越过“威顿线”时的变化，类似于越过沸腾线时。但是，其他性质，如热容，由于接近临界点的流体的复杂性和独特性，在这两种情况中以不同的方式变化。因此，当在临界点以下的沸腾线上增加压力进入非刚性液体状态时，我们对流体所做的改变与在临界点以上的“威顿线”上增加压力时对流体所做的改变不同。

另一个我不相信非刚性液体状态可以持续高于临界温度的原因是粒子具有热能。大多数粒子都有足够的热能来躲避它们与邻居的吸引力。这就是为什么我们把样品称为超临界流体而不是液体的原因。使超临界流体在临界温度以上液化的唯一方法就是使样品如此致密，以致于组分颗粒无处逃逸。这意味着穿过弗兰克尔线，而不是威顿线。

争议

虽然研究者们可能会争论“威顿线”的意义，以及“威顿线”从临界点能延伸到多远，但是“威顿线”的存在是没有争议的。由于流体在发电、食品加工和制冷等工业应用中的重要性，近临界点的流体特性已经被研究了几十年了。这些研究在美国国家标准与技术研究所主持的流体性质在线数据库中保存有。

另一方面，弗兰克尔线是一个新的、有争议的概念。虽然实验已经表明，稠密的流体和液体可以表现出固体性质，例如能够支持剪切波，但是很少有系统地研究这些性质是如何突然出现的。事实上，我们甚至不确定它们是否出现在一个被称为弗兰克尔线的足够窄的压力和温度范围内。

然而，最近，由克莱门斯·普雷斯切尔领导的德国科隆大学的研究人员研究了流体氦在环境温度下的X射线衍射，这远远超出了氦的临界点，只有弗兰克尔线才能合理地预期引起任何窄的流体性质转变(*Phys. Rev. B*, 95, 134114)。他们发现，中等级次序(弗兰克尔线高压侧稠密流体所预期的特征)出现得相当突然，表明存在足够突然的性质变化，足以证明称这种转变为“弗兰克尔线”是合理的。

与此同时，我们在实验室发现了一些不同寻常的东西。某天深夜在研究甲烷光谱的时候，灵光乍现，我们在远远超过它的临界温度的情况下，降低压力看会发生什么，结果惊讶的发现振动频率和其他光谱特性的突然改变。

这些特性跨越从刚性液体(主要由粒子之间的排斥力所支配，这些粒子被迫比它们的平衡距离更紧密地结合在一起)的特性变为类气体样品(其中粒子之间的吸引力占主导地位)的特性。这些剧烈的变化表明，我们越过了弗兰克尔线，从刚性液体状态进入到气态(*Phys. Rev. E*, 96, 052113)。

这项研究的应用是十分令人兴奋。例如，如果液体或流体能够支持剪切波——如Frenkel对液体和稠密流体状态的固体描述所建议的——那么样品还有另外一种方式来存储热量。这听起来好像没什么，但如果我们想要了解木星、土星、天王星和海王星是如何储存热量的，这就变得重要了。近年来，研究人员使用弗兰克尔的理论框架能精确地模拟所观察到的流体热容量随压力和温度变化的趋势。

弗兰克尔提出，稠密液体是一种相对紧密的填充结构，其中大多

数时候，颗粒围绕某一平衡位置振荡。然而，他补充说，粒子可以偶尔与相邻的粒子或孔交换位置。物理学家提出，粒子在平衡位置之间跳跃所花的平均时间——称为“液体弛豫时间”——对应于流体所能支持的剪切波的最大周期。这周期将很大程度上随温度变化，我们可以通过这个模型来模拟流体的热容量。结果表明，当温度上升时，液体弛豫时间下降。换言之，液体越热，热容量越低，支撑的剪切波就越少。实际上，弗兰克尔线的精确定义是，温度升高时，液体弛豫时间变得如此之低以致于没有剪切波能够通过流体的交叉点。

这项工作的另一个应用是关于流体如何混合。气体总是容易混合的，而液体只能在某些情况下混溶。因此，考虑到只有某些元素的组合才能形成固溶体(单相合金)，它们在这方面的行为更像固体。我们现在要探讨的是整个超临界流体相的相容性：弗兰克尔线是否影响流体的相容性？这不仅仅是基础物理学方面令人兴奋的未知领域，而且可能是行星科学中弗兰克尔线最重要的结果。毕竟，木星、土星和其他外行星是不同流体的多种混合物，没有人真正知道它们是如何混合在一起的。

最重要的一点是我们认识到对液体知之甚少。在过去的五年里，科学家在文献中公开地争论我们如何定义液体状态以及在什么条件下我们认为样品处于液体状态(例如，*J. Phys. Chem. Lett.*, 8, 4995和*Physica A*, 478, 205)。我认为，这些基本问题的答案仍有待讨论，但是一旦我们得到答案，这将是可能我们重写教科书的时候。