液体の熱力学を解釈する新たな枠組み構築の試み　～臨界ゆらぎを基軸に据えて～

液体の比熱はどう理解すればよいのか？物質の比熱に関してはエネルギー等分配則が大前提としてある。単原子分子気体の定積比熱Cvは1.5R（R:気体定数）、2原子分子気体であれば2.5R、また単元素の固体では3R（デュロン＝プティ則）、いずれも物質系を超えて普遍的に「自由度」によって解釈されている。では液体の場合はどうか。液体は気体や固体よりも大きな比熱を有するが、これは様々な"configuration"を取り得ることから、固体や気体と比較して余剰の自由度を持っているものとして説明が成されている。ただ、どのような"configuration"がどの程度比熱に寄与しているのかは、正直なところ不明瞭と言わざるをえないのではないだろうか。
ところが、液体（流体）の水の比熱Cvの広範囲の温度圧力依存性を眺めてみると、シンプルな事実に気づく。二つの山状の増大が見られ、これらが水の比熱の変化を特徴づけている。このうち高温域のものは液体－気体相転移臨界点を頂上としており、明らかに液体－気体相転移臨界ゆらぎによるものである。相転移に伴う臨界ゆらぎが比熱を増大させることは、統計力学の教科書にも記述されている基礎的な概念である。またもう一つ低温域のものは、低圧過冷却域を頂上とするような広がりを見せており、過冷却域に臨界点が存在すると予想されている液体－液体相転移に伴う臨界ゆらぎによるものとするのが妥当と考えられる。つまりこれら二つの相転移に伴う臨界ゆらぎを、"configuration"の実体として、液体の比熱を解釈する枠組みを構築することが可能になる。
講演では、我々が行った水の「動的ゆらぎ」の実験結果を示しつつ、今回提案する枠組みを紹介したい。液体－液体相転移の臨界ゆらぎについては、液体－気体相転移のそれとは異なる点がいくつかあり、それらを整理して議論することが重要となっている。今回提案する枠組みは、ガラス転移液体を含む不規則系物質の統一概念を最終目標としており、今後の展望についても語りたい。