

## Understanding the specific heat of liquids by focusing on critical fluctuations

How to understand specific heat of liquids ?

The equipartition theorem is the main principle regarding the specific heat of materials. The isochoric specific heats  $C_v$  are,  $1.5R$  ( $R$ : gas constant) for monoatomic gases,  $2.5R$  for diatomic molecular gases, and  $3R$  for elemental solids (Dulong-Petit law): The concept of "degree of freedom" can universally interpret the specific heat of gases and solids irrespective of materials.

What about liquids, then? Liquids have a higher specific heat than gases and solids, which is explained by the concept that they can have various "configurations" and thus have an extra degree of freedom compared to solids and gases. However, to be honest, it is unclear what kind of "configuration" contributes to specific heat and to what extent.

Meanwhile, when we look at the wide range of temperature-pressure dependence of  $C_v$  of liquid (fluid) water [1], we notice a simple fact: Two distinct rises are seen and they characterize the overall feature of  $C_v$  of water. The one in the high temperature region is topped by the critical point of the liquid-gas phase transition (LGT), and is clearly due to the critical fluctuation of LGT. The fact that critical fluctuation increase the specific heat is a fundamental concept described in textbooks. The other one in the low-temperature region extends to the top of the low-pressure supercooled region, and it is reasonable to recognize that it is due to the critical fluctuation associated with the liquid-liquid phase transition (LLT), which is proposed to have a critical point in the supercooled region. In other words, it is possible to construct a framework for interpreting the specific heat of liquids by considering the critical fluctuations associated with these two phase transitions as the entity of "configuration".

In the talk, I will introduce the detail of this framework while showing our experimental results on "dynamical fluctuations" of water [2]. Critical fluctuation of LLT differs from that of LGT in several respects, and it is important to discuss them in an organized manner. The final goal of the framework proposed here is to develop a unified concept of disordered materials, including glass transition liquids. I would be happy to share this final goal with you!

[1] W. Wagner and A. Pruss, J. Phys. Chem. Ref. Data 31, 387 (2002)

[2] Y. Kajihara et al., arXiv 2111.06589

-----  
液体の熱力学を解釈する新たな枠組み構築の試み～臨界ゆらぎに着目して～

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 $C_v$ 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 $C_v$ 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の詳細を紹介したい。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。