

magnetocaloric effect

The magnetocaloric effect (MCE) is a magneto-thermodynamic phenomenon in which a reversible change in temperature of a suitable material is caused by exposing the material to a changing magnetic field. This phenomenon, also known by low temperature physicists as **adiabatic magnetization/demagnetization**, was discovered by E. Warburg in 1881 in pure iron. During adiabatic demagnetization a decrease in the strength of an externally applied magnetic field allows the magnetic domains of a chosen (magnetocaloric) material to become disoriented from the magnetic field by the agitating action of the thermal energy (phonons) present in the material. If the material is isolated so that no energy is allowed to (re)migrate into the material during this time, *i.e.*, an adiabatic process, the temperature drops as the domains absorb the thermal energy to perform their reorientation. The MCE can also be used to map temperature-magnetic field (T,H) phase diagrams of materials since magnetic field-induced magnetic order or metal-insulator phase transitions also result in drop/increase of sample temperature when the experiment is carried out in adiabatic conditions. (MPA-CMMS Marcelo Jaime)

Kondo Insulators

Kondo Insulators, also known as Kondo semiconductors, are strongly correlated electron systems in which the interaction of localized electrons (mostly from unfilled 4f-shells of rare earth elements) with conduction electrons leads to the opening of a narrow energy gap at the Fermi level. The microscopic mechanism for this process is far from being well understood. Materials like FeSi, SmB₆, Ce₃Bi₄Pt₃, and YbB₁₂ show a strange insulating behavior, which sometimes is considered to be just the signature of a narrow gap semiconductor, sometimes it is assumed to be due to a hybridization gap in particular in the intermediate valence systems. These systems are often summarized as Kondo insulators because correlation effects might be of importance.

(MPA-CMMS Marcelo Jaime)

クラスレートハイドレート (clathrate hydrate)

包接水和物とも呼ばれる固体化合物である。希ガスやメタン、プロパンなどの気体の圧力下で水をかき混ぜるとシャベット状の結晶として生成する。0℃以上でも生成するので水ではない。結晶構造も解析されており、水素結合で4配位した水分子からなる氷類似の結晶の中に12面体や14面体の空隙ができ、その中に溶質分子(ゲスト分子)が取り込まれた構造をしている。かき混ぜるときの気体の分圧によって取り込まれるゲスト分子の割合は異なるので、化合物としては不定比になる。中に入るゲスト分子としては、比較的小さい非極性分子が中心であり、水素結合などの水分子との強い相互作用は存在しないが、ゲスト分子なしにはクラスレートハイドレートの結晶構造は形成できず微妙なバランスで生成しているようである。古くはアセチレン合成のパイプラインで残留していた水と反応して(原因不明の)目詰まりおこしたというニュースがあり、最近では海底に多量に存在するメタンハイドレートのエネルギー資源としての利用、二酸化炭素をクラスレートにして海底に貯留することなどが注目されている。(立命館大学 澤村精治)

疎水性水和構造 (hydrophobic hydration structure)

アルゴンなどの希ガスや炭化水素分子は非極性であり、水と特別な結合をしないが水和エントロピーは異常に小さい(大きい負の値)。そのため溶質周囲の水分子に秩序だった構造ができているのではと考えられている。このイメージの元になるのは、クラスレートハイドレートの結晶構造である。この構造では、水分子が4配位の水素結合で12面体などのかご構造を形成し、その中に非極性分子が入り込んだ形状をしている。疎水性水和構造でも溶質分子の周りの水分子がクラスレートハイドレート類似の構造を形成してエントロピーが減少していると想像されている。ただし疎水性水和構造は結晶構造ではなく溶液中での構造であり、クラスレートハイドレートのように結晶構造解析で直接構造が確認されたものではない。クラスレートハイドレートに入る溶質分子はプロパンなどの小さな分子であるが、疎水性水和構造は長鎖炭化水素でも形成されると考えられている。溶液中の現象であるため明確な構造は決定されておらず、現在でも、熱力学、分光学、計算機シミュレーション等の手段を用いてその構造の有無や物性が調べられている状況であり、構造の存在に否定的な考え方もある。(立命館大学 澤村精治)