

## 解 説

## 熱伝導度測定による分子性結晶の相転移の研究

星野 哲久

新潟大学 自然科学系

(受取日: 2022年4月21日, 受理日: 2022年6月4日)

A Study of Phase Transitions of Molecular Crystals  
by Means of Thermal Conductivity Measurements

Norihisa Hoshino

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering,  
Niigata University

(Received Apr. 21, 2022; Accepted June 4, 2022)

Lattice thermal conductivity is a function of the velocity and mean free path of phonons, which can be strongly correlated to phase transition of solids. Herein we describe our recent progress of studies of the phase transition in the molecular crystals by means of thermal conductivity measurements. Thermal conductivity  $\kappa$  and specific heat  $C$  were measured by a home-made apparatus, and product of mean free path of phonon  $l$  and phonon velocity  $v$  was estimated by  $\kappa = 1/3Cvl$ . In most of the case, minima of  $\kappa$  and  $vl$  values were found near to the transition temperatures. Below the transition temperature,  $\kappa$  and  $vl$  value followed the  $T^{-1}$  functions below the transitions temperature, which meant that the phonon transportation was ballistic. Above transition temperature, temperature coefficient of  $\kappa$  value was positive while  $vl$  value was almost constant, as  $l$  value was minimized and phonon transportation became diffusive. Such the behavior was observed for 2D organic-inorganic perovskite, the one-dimensional hydrogen bonding ferroelectrics, the one-dimensional semiconductors of TCNQ<sup>0.5-</sup> salts, and the Fe(III) spin crossover complexes. Our home-made apparatus for thermal conductivity measurement was also described in detail.

Keywords: Thermal conductivity, molecular crystal, perovskite, ferroelectrics, thermoelectrics, spin crossover complex

## 1. はじめに

熱伝導度は材料工学における基礎的なパラメータであるとともに、固体物性研究に有用な物性値の一つである。<sup>1)</sup> 固体中で熱流を担うのは電子やマグノン・フォノンであるため、電気伝導度や磁化率に加えて熱伝導度の温度依存性を測定することにより、これらの粒子・準粒子に関する有益な情報が得られると期待される。

特に分子性結晶の相転移においては、柔粘性結晶に見られる固体内分子運動、変位型強誘電におけるソフトモード、スピントロニクス (SCO) や電子移動誘起スピン状態転移 (ETCST) におけるスピン状態などが、それぞれフォノンと強くカップリングしていることが知られている。<sup>2)</sup> 熱伝導度測定はこれらの転移メカニズム研究に有用であると期待されるが、しかしながら市販の熱伝導度計は 10 mm 以上の試験片を要求するものが殆どであり、その報告例は極めて僅少であった。

近年、特に分子性導体や半導体の研究において、微小単結晶に対する熱伝導度測定が報告され注目を集めてい

る。<sup>3-8)</sup> そこで筆者らはこれらの先行研究に倣って熱伝導測定装置を開発し、order-disorder 転移に伴う熱伝導度の変化とその転移メカニズムについて検討を行ったので紹介する。

## 2. 熱伝導度の測定

熱伝導度測定は定常法を用いて行った。<sup>7)</sup> 測定用フィクスチャの概略図を Fig.1 に示す。5 mm 厚の銅板を切り出し、中央をくり抜いてフィクスチャとした。これにシリコンダイオードを取付け、フィクスチャの温度  $T_0$  を観測した。棒状に切り出した測定サンプルの左側を銅板に、右側をニクロム線を巻いたマンガニン線 (50  $\mu\text{m}\phi$ , ニラコ) に固定した。2 対の E 熱電対 (13  $\mu\text{m}\phi$ , Omega) を結晶に接着して、両端の温度  $T_1, T_2$  を  $T_0$  との温度差から算出した。また 2 対をマンガニン線にそれぞれ接着して温度  $T_3, T_4$  を同様に観測した。ニクロム線に通電して右から左へ熱流を発生し、既知のマンガニン線の熱伝導度  $\kappa_{\text{ref}}$  と温度差  $T_4 - T_3$  から  $Q_{34}$  を計算した。これを用いてサンプルに流れる熱流  $Q_{12}$  を求め (後述)、温度差  $T_2 - T_1$  より熱伝導度  $\kappa_{\text{sample}}$  を算出した。

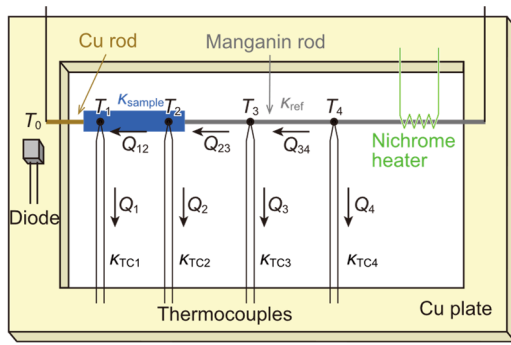


Fig.1 A schematic diagram of the measuring assembly.

実際に作成したフィクスチャの写真を Fig.2 に示す。熱電対やマンガン線はあらかじめ所定の位置に来るように半田で固定し、結晶を固定するペースト類のみ溶剤で溶かすことで、比較的容易にサンプル交換ができるように設計した。結晶の接着・固定には、熱電素子の測定においては金ペーストを、熱伝導度のみの測定においては銀エポキシ接着剤やシリコングリス等を用いた。特に転移点での外形変化が大きくクラッキングしやすい結晶には、低凝固点のシリコンオイルにフィラー（銀ペーストを乾固させたもの）を混練したものが有用であった。

結晶の熱起電力および電気伝導度はマンガン線と熱電対 TC1, TC2 を介して 4 端子法により測定を行った。当初は電気溶接した熱電対を用いていたが、溶接時の表面酸化による電気抵抗が問題となったため半田付けとした。作成した熱電対間の熱起電力のばらつきは溶接・半田・金ペーストで変わらず 0.5% 以内であった。熱起電力は実測したものを用いたが Omega の E 熱電対素線 (SPCH, SPCC) で作成した熱電対の起電力は文献値よりも 10% ほど低い値であった。<sup>9)</sup> 配線の本数が 24 本と多くなったため、配線パターンをポリイミド基板上に 0.5 mm ピッチで作成し、フラットケーブル用コネクタを介して接続することで容易に脱着できるよう工夫した。

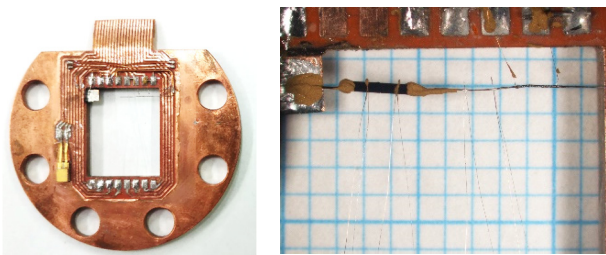


Fig.2 Photographs of the measuring assembly.

上記のフィクスチャを冷凍機 (D-510, Iwatani) のコールドヘッドに、銅の輻射シールド板と共締めして固定した。冷凍機の出力変動が大きかったため、銅のヒーターブロック 2 個をステンレスブロックで繋ぎ、それぞれ異なる時定数で制御することにより温度ぶれを  $\pm 1$  mK 程度に抑制した。サンプル両端の温度差は 0.5 K 程度とした。E 熱電対の起電力 ( $59 \sim 78 \mu\text{V K}^{-1}$ ) の精密測定に関してはナノボルメータ (Keysight 34420) の利用が非常に有効であった。

定常法ではマンガン線を通る熱流の全てがサンプルに与えられることが理想的であるが ( $Q_{12} = Q_{34}$ )、実際には気体分子や輻射・熱電対による熱の散逸を考慮する必要がある。ターボポンプで  $10^{-4}$  Pa まで排気するとともに、シールド板とサンプル・マンガン線間の温度差が最小限となるように、 $T_2 \sim T_3$  間をできるだけ太い金線・金ペースト等で接続した。熱電対を介したヒートリーク  $Q_2, Q_3$  は熱電対

の熱伝導度  $\kappa_{TC2}, \kappa_{TC3}$  (文献値) と温度  $T_2, T_3$  から計算して、 $Q_{12} = Q_{34} - Q_2 - Q_3$  として補正した。

実際の測定の様子を Fig.3 に示す。筆者らが作成した装置ではクライオスタット内の配線に起因する起電力が無視できなかったため、測定温度毎にゼロ補正を行った。次いでニクロムヒーターに通電して温度勾配を作り、定常状態に達したところで  $T_1 \sim T_4$  およびサンプルの熱起電力  $E_{12}$  を記録した。

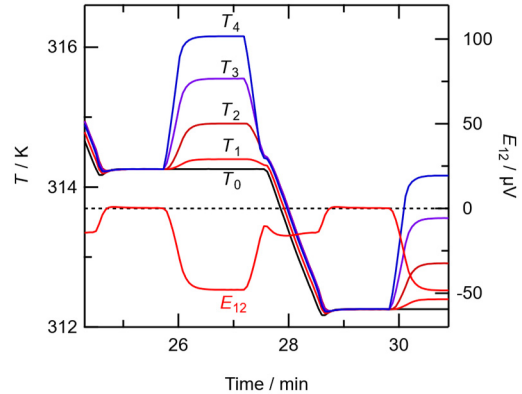


Fig.3 Typical time profiles of  $T_1 \sim T_4$  and  $E_{12}$ .

### 3. 二次元ペロブスカイトの逐次相転移と熱伝導度

銅 2 価 2 次元ペロブスカイト ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$  は有機層と無機層が交互に積層した構造をもつ化合物群であり、アルキル鎖長に依存して様々な逐次相転移を示すことが報告されている。<sup>9-11)</sup> 筆者らは ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3$ ) $_2\text{CuCl}_4$  (**C4CuCl4**) について DSC 測定 (Fig.4) および結晶構造解析 (Fig.5) を行い、150-250 K の範囲内で少なくとも 3 段階の逐次相転移を示すことを明らかにした。 $\alpha \cdot \beta$  相ではともにアルキル鎖がペロブスカイト層に対して斜めにパッキングしている。 $\alpha$  から  $\beta$  相への転移ではアルキル鎖の静的ディスオーダーにより単位格子が収縮し、 $\beta$  から  $\delta$  相への転移ではアルキル鎖が直立して動的にディスオーダーすることで、 $\text{CuCl}_4^{2-}$  層間の距離に顕著な増加が観測された。

$\beta$  相と  $\delta$  相の中間相である  $\gamma$  相では X 線散乱において変調構造に特徴的なサテライトが観測され、<sup>12)</sup>  $\beta$  相と  $\delta$  相に類似した構造が交互に現れるインコメンシュレート相であることが判明した。構造解析の結果を Fig.5 に示す。結晶の並進対称性は失われ、有機層・無機層ともに波状にうねっている。筆者らはこのようなインコメンシュレート相転移において、熱伝導度がどのように変化するか興味を持ち、その測定を行った。

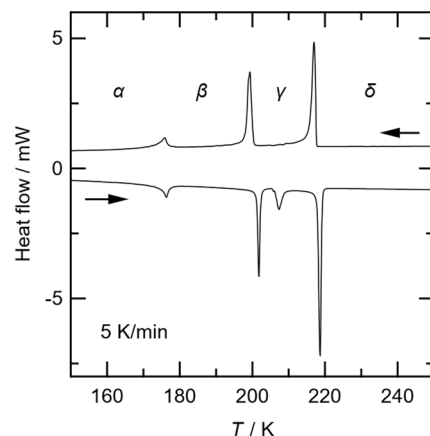


Fig.4 A DSC diagram of **C4CuCl4** in the range of 150-250 K.

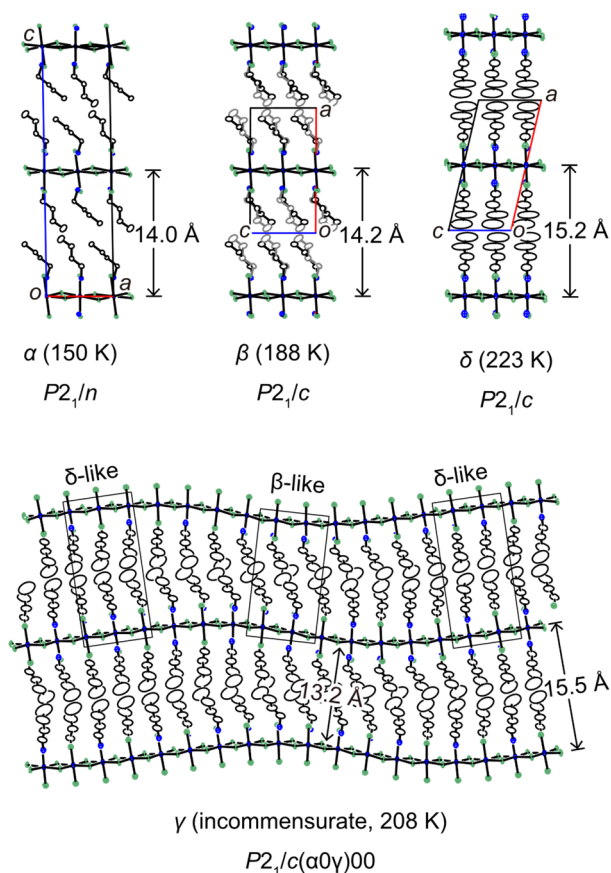


Fig.5 ORTEP diagrams of  $C4CuCl4$  in the  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , and  $\delta$  phases.

Fig.6に  $C4CuCl4$  の面内方向の熱伝導度を示す。冷却・加熱過程について共に測定を行ったが、ヒステリシスは観測されなかったため、クラッキング等の影響は無いものと考えられる。熱伝導度  $\kappa$  が 85 K で極大値を示したのは結晶の欠陥やサイズ効果のためと考えられる。100 K より上では、 $\alpha$  相と  $\beta$  相で温度の上昇とともに熱伝導度が減少し、一般的な結晶性固体に典型的な挙動である。 $\alpha$  相から  $\beta$  相の転移 (175 K) で熱伝導度は温度変化に対して連続的で、この order-disorder 転移が 2 次の相転移であることを示している。これに対して  $\beta$  から  $\gamma$  相、および  $\gamma$  相から  $\delta$  相への転移は不連続的であり、さらに DSC や比熱測定において大きな異常熱容量が観測されたことから、これらは 1 次の転移であることが判る。熱伝導度は転移点である 200 K で最低となり、 $\gamma \cdot \delta$  相では温度の上昇に伴い熱伝導度が上昇しているが、これはガラスや液体・気体に典型的な挙動である。すなわちインコメンシュレート相を境に、熱伝導は結晶的からガラス的に変化する。

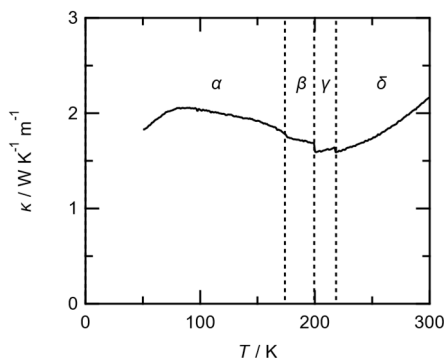


Fig.6 In-plane thermal conductivities of the  $C4CuCl4$  crystal.

微小単結晶の音速  $v$  を求めることは困難であるが、その温度変化は小さいと考えられる。そこで  $\kappa = 1/3Cv_l$  より  $v_l = 3\kappa/C$  として、音速と平均自由行程の積  $vl$  をプロットしたものが Fig.7 である。 $\alpha$  相と  $\beta$  相では温度の上昇とともに  $vl$  値は  $T^{-1}$  に従って減少し、フォノンの平均自由行程が熱的散乱によって短縮されていることが判る。これに対して  $\delta$  相では  $vl$  値がほぼ温度に対して一定であり、平均自由行程  $l$  が単位格子に近い値で最小化されていると考えられる。

$C4CuCl4$  の無機層内では剛直な八面体ユニット  $[CuCl_6]^{4-}$  同士が  $Cl^-$  イオンを介して連結されている。この架橋部位の変角振動はソフト化することが理論的に指摘されており、<sup>13)</sup>  $\gamma$  相で観測されたうねりに伴う架橋角の大きな変調と合致する。したがって無機層における変角振動と有機層におけるアルキル鎖の振動・回転は強くカップリングしているといえる。 $C4CuCl4$  の逐次相転移はいずれもこれらの低エネルギー振動の励起を伴うものであるが、熱伝導測定により、これらの振動励起が熱流を担うフォノンの平均自由行程と強く相関していることが明らかになった。

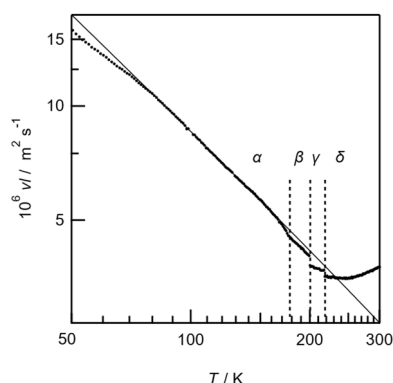


Fig.7 Plots of  $vl$  vs.  $T$  calculated using the expression  $\kappa = 1/3Cv_l$ . The solid line represents the fitting of the data for 80–165 K as a function of  $T^{-1}$ .

#### 4. 一次元硫酸水素塩の強誘電転移と熱伝導度

硫酸水素アンモニウム  $NH_4HSO_4$  および硫酸水素ルビジウム  $RbHSO_4$  は、ともに  $HSO_4^-$  イオンが水素結合で一次元に連結された結晶構造をもつ (Fig.8).<sup>14-16)</sup>  $NH_4HSO_4$  は 270 K で強誘電 ( $Pn$ ) → 常誘電 ( $P2_1/n$ ) 転移を示す一方で、150 K 以下では強誘電性を失うことが報告されている。<sup>17)</sup> この低温側の空間群はこれまで  $P1$  であると報告されてきたが、筆者らの測定では  $2_1$  対称性に対応する消滅則が観測された。すなわち  $P2_1/n \rightarrow (T_{2A} = 154 K) \rightarrow Pn \rightarrow (T_{1A} = 270 K) \rightarrow P2_1/n$  という、昇温による対称性の低下を伴う、ロッシェル塩に似た珍しい逐次相転移を示すことが判明した。一方で  $RbHSO_4$  は  $T_{IR} = 263 K$  で強誘電 ( $Pn$ ) から常誘電相 ( $P2_1/n$ ) に転移するのみである。<sup>18)</sup> 筆者らはこれらの一次元強誘電体について熱伝導度を測定し、相転移メカニズムに関する考察を行った。

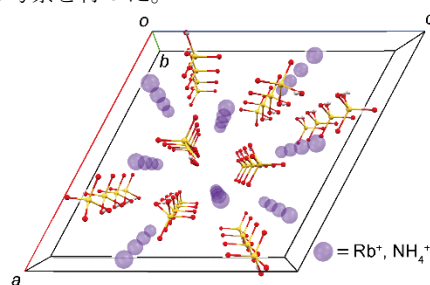


Fig.8 A crystal structure diagram for  $NH_4HSO_4$  and  $RbHSO_4$ .

熱伝導度測定の結果を Fig.9 に示す。300 K において重元素を含む RbHSO<sub>4</sub> の熱伝導度は NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> の約半分程度であり、また RbHSO<sub>4</sub> の一次元鎖方向の熱伝導度は垂直方向に対しておよそ 1.5 倍であった。

300 K からの冷却に伴い、熱伝導度は NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> および Rb<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> のどちらにおいても低下した。強誘電転移点 T<sub>1R</sub> において Rb<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> はゆるやかな極小値を示し、その後上昇に転じたものの、NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> は強誘電転移点 T<sub>1A</sub> で全く異常を示さず、温度の低下に伴い減少した。すなわち、ほぼ等構造である強誘電相において正反対の温度依存性が観測された。さらに温度を下げると T<sub>2A</sub> において熱伝導度は最低値に達したのち約 1.3 倍にジャンプし、その後は増加に転じた。

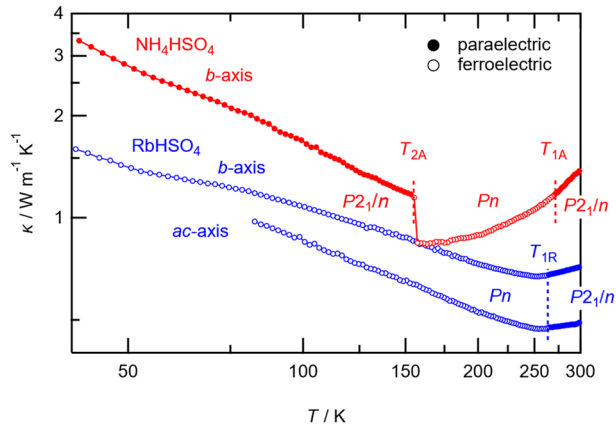


Fig.9 Temperature-dependent thermal conductivities of NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> (red) and RbHSO<sub>4</sub> (red).

$v/l$  vs.  $T$  プロットを Fig.10 に示す。NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> では最低温から T<sub>2A</sub> の領域で、RbHSO<sub>4</sub> では最低温から T<sub>1R</sub> の間で、それぞれ  $v/l$  値は  $T^{-1}$  の関数であった。また T<sub>2A</sub>・T<sub>1R</sub> 以上ではほぼ最低値で一定であり、平均自由行程が単位格子近くで最小化されていると考えられる。そのため T<sub>2A</sub>・T<sub>1R</sub> ではそれぞれ熱流に関与するフォノンを散乱するような変化が起こっていることが推定される。NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> については <sup>1</sup>H NMR のスピン格子緩和時間測定より、T<sub>2A</sub> で NH<sub>4</sub><sup>+</sup> イオンの回転運動が励起されることが報告されている。<sup>19)</sup> また結晶構造解析では T<sub>1A</sub> および T<sub>1R</sub> で HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの温度因子が伸長し、回転・振動が励起されることが示差されている。回転運動 (リブロン) によるフォノン散乱については以前より報告されており、<sup>20)</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> と Rb<sup>+</sup> イオンのもつ回転自由度の違いが強誘電相の伝熱特性を対照的なものにしていると考えられる。

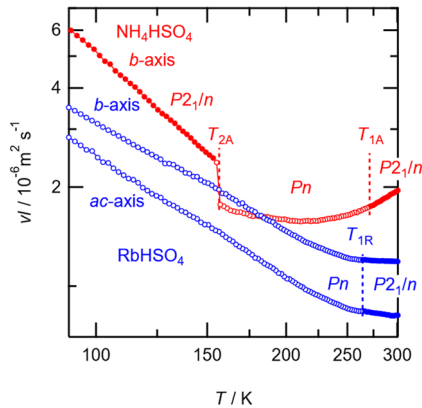


Fig.10 The  $v/l$  vs.  $T$  plots calculated by  $\kappa = 1/3Cv_l$ .

## 5. 有機フォノンガラス熱電素子の研究

熱電素子は化学反応や機械的動作なしに熱エネルギーを電気エネルギーに変換するユニークな発電素子であり、より変換効率の高い素子を目指して活発に開発が行われている。ゼーベック係数を  $\alpha$ 、電気伝導度を  $\sigma$ 、熱伝導度を  $\kappa$  とすると、素子から取り出すことが可能な電気エネルギー (power factor) が  $P_{\max} = \alpha^2 \sigma$  であるのに対し、熱電変換の性能指数 (figure of merit) は  $zT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  で表されるため、熱伝導度の低減は変換効率の向上において重要な課題である。近年スケットライト等のクラスレートに取り込まれたカチオンの運動 (ラットリング) が格子熱伝導度を大きく低減して高い  $zT$  値を実現することが報告され、<sup>21,22)</sup> いわゆる “Phonon Glass and Electron Crystal” を実現するものとして注目を集めている。<sup>23)</sup> そこで筆者らは比較的大きなゼーベック効果 ( $\sim 70 \mu\text{V K}^{-1}$ ) と高い電気伝導度 ( $\sim 100 \text{ S cm}$ ) を示す有機半導体 Q(TCNQ)<sub>2</sub> (Q<sup>+</sup> = quinolinium, TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane) に振動・回転しやすいカチオンを導入することで (Fig.11) 有機熱電素子におけるフォノンガラスの実現を目指した。<sup>24)</sup>

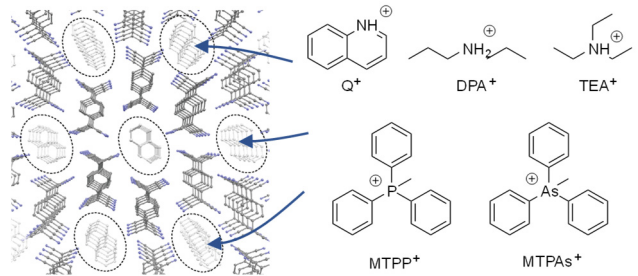


Fig.11 A schematic drawing of fabrications of organic ‘Phonon Glass Electron Crystal’ by cation substitutions of Q(TCNQ)<sub>2</sub>.

合成した結晶 A(TCNQ)<sub>2</sub> (A = Q<sup>+</sup>, DPA<sup>+</sup>, TEA<sup>+</sup>, MTPP<sup>+</sup>, MTPAs<sup>+</sup>) はいずれも既知物であり、<sup>25-38)</sup> TCNQ<sup>0.5-</sup>ラジカルが積層した一次元半導体である。これらの結晶の熱伝導度と  $v/l$  vs.  $T$  プロットを Fig.12 に示す。アルキルアンモニウム (DPA<sup>+</sup>, TEA<sup>+</sup>) 塩および重原子を含む MTPP<sup>+</sup>, MTPAs<sup>+</sup> 塩はいずれも測定温度全域で Q<sup>+</sup> 塩に対して低い熱伝導度を示し、300 K における  $\kappa$  値は Q<sup>+</sup> 塩比でそれぞれ 42, 25, 25, 13% という低い値であった。DPA<sup>+</sup>, TEA<sup>+</sup> 塩はどちらもアルキル鎖が 200 K 付近で disorder することが報告されているが、大きな熱伝導度の変化は見られなかった。 $\kappa$  vs.  $T$  プロットは 195–243 K の間で、 $v/l$  vs.  $T$  プロットは 251–292 K の間でそれぞれ極小を示した。フォノンの平均自由行程  $l$  の最小値は TCNQ<sup>0.5-</sup> スタックの周期に近い値であると思われるため、各塩の熱伝導度  $\kappa$  の差異は主にフォノンの群速度  $v$  に起因するものと思われる。

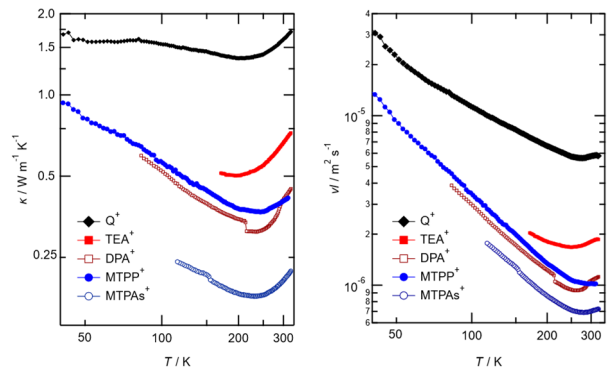


Fig.12  $\kappa$  and  $v/l$  values of the TCNQ<sup>0.5-</sup> salts.

一次元 quarter-filled 半導体である TCNQ<sup>0.5-</sup> 塩のゼーベック係数はあまりカウンターイオンの影響を受けず、いずれも  $-60 \sim -70 \mu\text{V/K}$  の範囲であった。しかしながら電気伝導度は TCNQ<sup>0.5-</sup> カラムのパッキング構造に大きく依存し、Q<sup>+</sup> 塩に対して他の塩はいずれも一桁以上低い値であった。 $P_{\text{max}}$  および  $zT$  値の温度依存性を Fig.13 に示す。結果として  $zT$  値のカウンターイオン依存性は熱伝導度よりも電気伝導度の影響を大きく受け、Q(TCNQ)<sub>2</sub> が最も大きな値を示した。Q<sup>+</sup> 塩と DPA<sup>+</sup> 塩について  $P_{\text{max}}$  と  $zT$  値を比較すると、Q<sup>+</sup> 塩の  $P_{\text{max}}$  は DPA<sup>+</sup> 塩の 23 倍であるのに対し、 $zT$  値は熱伝導の違いにより 7 倍に留まっている。Q(TCNQ)<sub>2</sub> の電気伝導度を高く保ちながら熱伝導度を低減するためには、TCNQ<sup>0.5-</sup> の積層ピッチを乱さないような平面型の環状脂肪族アンモニウムや、ヨウ化物など重元素を導入した芳香族カチオンが有効であると思われる。

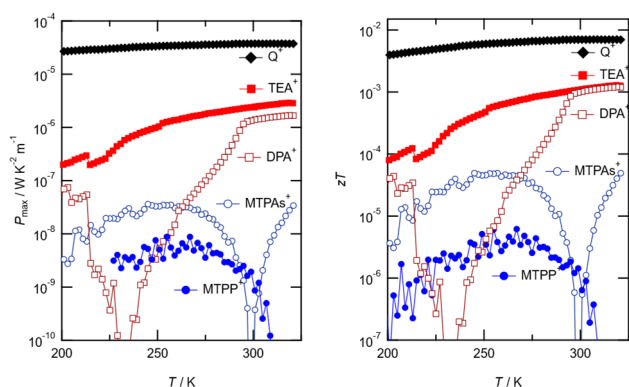


Fig.13 Power factors ( $P_{\text{max}}$ ) and thermoelectric figure of merits ( $zT$ ) for the salts of TCNQ<sup>0.5-</sup>.

## 6. スピントスオーバー錯体の熱伝導度

スピントスオーバー (SCO) 錯体が示す固相相転移がそのフォノン状態と大きく関係していることは従来らの比熱測定や Boussekouらの振動スペクトル測定などによって明らかにされてきた。<sup>2, 39-41)</sup> そのため金属イオンの電子スピン状態は結晶の熱伝導度に影響を与えると推定される。スピン転移は温度変化だけでなく光や圧力・ゲスト吸着などによっても誘起されるため、様々な物理的刺激に応答する熱流制御素子としての応用が期待される。

筆者が用いた装置では高真空が必要であるため、結晶溶媒を含まず 1 mm 程度のサイズをもつ単結晶 SCO 錯体の合成を行った。代表的な Fe(III) SCO 錯体である [Fe(R-salEen)]<sub>2</sub>X に着目し、<sup>42-51)</sup> 熱伝導測定に適した単結晶サンプルが得られた 4 種の塩 (1: R = H, X<sup>-</sup> = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 2: R = H, X<sup>-</sup> = OTf<sup>-</sup>; 3: R = 5-Br, X<sup>-</sup> = OTf<sup>-</sup>; 4: R = 3,5-Cl<sub>2</sub>, X<sup>-</sup> = OTf<sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) について、それぞれ磁化率と熱伝導度の測定を行った。<sup>52)</sup>

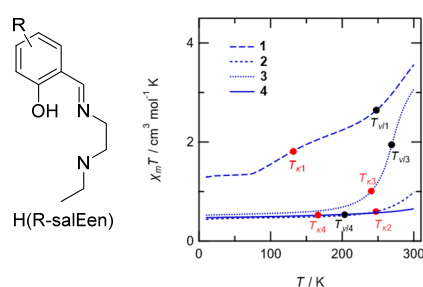


Fig.14 A scheme of H(R-salEen) and  $\chi_m T$  vs  $T$  plots for 1-4.

磁化率の測定結果を Fig.14 に示す。結晶 1-3 は測定温度範囲内 (10-300 K) において不完全で緩慢なスピン転移を示した。また熱伝導度と  $v$  vs.  $T$  プロットを Fig.15 に示す。熱伝導度が最小となる温度を  $T_{k1} \sim T_{k4}$  として Fig.14 上にプロットすると、結晶 1-3 においてはスピン転移の始点に近い値となった。同様に  $v$  値の極小点の温度を  $T_{v1} \sim T_{v4}$  として Fig.14 上にプロットすると、結晶 1, 3 においておおよそスピン転移の中間点 ( $\chi_m T = 4.375/2 = 2.188$ ) の近傍となった。すなわち伝熱フォノンの平均自由行程が最小化される温度付近において、金属イオンのスピン転移と配位結合の伸長が許容されたことになる。結晶 4 についてはスピン転移と熱伝導度の間に相関は無く、他のメカニズム (-SO<sub>3</sub> 基の回転・振動など) と相関しているものと考えられる。これらの結果は筆者らが知る限り、電子スピン状態と熱伝導度に相関があることを実験的に示した初めての実験結果である。

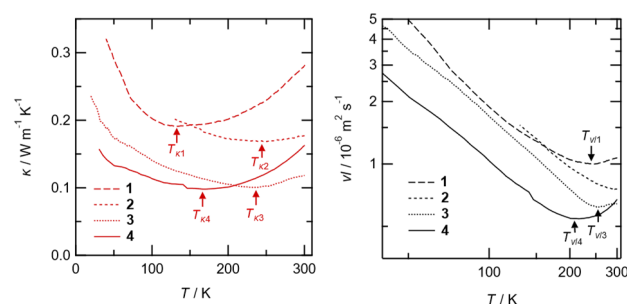


Fig.15 Thermal conductivities and  $v$  values for 1-4.

## 7. まとめ

熱伝導度測定は、フォノンの平均自由行程とその温度依存性を介して、相転移の次数やメカニズムを調べるのに有用な方法である。本研究では相転移を示す種々の分子性結晶に対して熱伝導度測定を行い、その相関とメカニズムについて研究を行った結果、様々な系において相転移とフォノンの平均自由行程が強く相関していることが明らかとなった。これらはいずれも分子単体の状態変化と結晶のフォノン状態が不可分であり、熱測定が相転移の研究において不可欠であることを改めて示すものである。

しかしながら具体的にどのようなフォノンモードが相転移に影響しているかについては、筆者らの研究においても憶測の域を出ていない。今後フォノンバンド計算などにより分子性結晶における格子振動を詳細に検討することで、熱伝導度測定のデータをより詳細に解析することが可能になり、各種相転移現象のより深い理解に繋がるものと期待される。

また光・圧力・ゲスト分子・電場印加など、分子性結晶に特徴的な刺激応答性を用いることで、固体熱スイッチなど様々な熱デバイスへの応用が期待される。高真空下だけでなく、様々な環境下で測定可能な熱伝導度測定手法の開発と応用に期待が持たれる。

## 謝辞

本研究は東北大学多元物質科学研究所の芥川智行教授と共同で行い、科研費基盤研究 C (20K05535), CREST「熱制御」(JPMJCR1814), 住友財団基礎研究助成 (200296), 松籟科学技術振興財団, 徳山科学技術振興財団の支援を受けた。

## 文 献

- 1) Tritt, T. M. Ed., *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2004).
- 2) 徂徠道夫, 「相転移の分子熱力学」, 朝倉書店 (2007).
- 3) 日本熱測定学会編, 「熱量測定・熱分析ハンドブック (第2版)」, 丸善 (2010).
- 4) M. B. Salamon, J. W. Bray, G. DePasquaili, R. A. Craven, G. Stucky, and A. Schultz, *Phys. Rev. B* **11**(2), 619-622 (1975).
- 5) M.-Y. Choi, P. M. Chaikin, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **34** (11), 7727-7732 (1986).
- 6) K. Torizuka and H. Tajima, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 033908 (2005).
- 7) H. Yoshino, G. C. Papavassiliou, and K. Murata, *J. Therm. Anal. Calorim.* **92** (2), 457-460 (2008).
- 8) 岡田悠悟, 宇野真由美, 竹谷純一, 「MEMS デバイスを用いた微小有機分子性結晶の低温熱伝導率測定」, 熱測定 **40** (4), 146-149 (2013).
- 9) R. L. Powell, W. J. Hall, C. H. Hyink Jr., and L. L. Sparks, NBS Monograph 125; Thermocouple Reference Tables Based on the IPTS-68, National Bureau of Standards (1974).
- 10) B. Doudin and G. Chapuis, *Acta Crystallogr B Struct. Sci.* **46** (2), 180-186 (1990).
- 11) I. R. Jahn, K. Schwab, K. Knorr, and K. Holocher, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (49), 10839-10853 (1994).
- 12) S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography*, Oxford University Press (2012).
- 13) J. Petzelt, *J. Phys. Chem. Solids* **36** (9), 1005-1014 (1975).
- 14) R. J. Nelmes, *Ferroelectrics* **4** (1), 133-140 (1972).
- 15) J. P. Ashmore and H. E. Petch, *Can. J. Phys.* **53** (24), 2694-2702 (1975).
- 16) K. Itoh, H. Ohno, and S. Kuragaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (2), 479-484 (1995).
- 17) R. Pepinsky, K. Vedam, S. Hoshino, and Y. Okaya, *Phys. Rev.* **111** (6), 1508-1510 (1958).
- 18) R. Pepinsky and K. Vedam, *Phys. Rev.* **117** (6), 1502-1503 (1960).
- 19) S. R. Miller, R. Blinc, M. Brenman, and J. S. Waugh, *Phys. Rev.* **126** (2), 528-532 (1962).
- 20) W. Bausch and W. Waidelich, *Phys. Lett. A* **30**(3) 190-191 (1969).
- 21) B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Science* **272**, 1325-1328 (1996).
- 22) T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, and E. Kaneshita, *Rev. Mod. Phys.* **86** (2), 669-716 (2014).
- 23) G. A. Slack, *Solid State Physics* **34**, 1-71 (1979).
- 24) N. Hoshino and T. Akutagawa, *Cryst. Growth. Des.*, in press. DOI:10.1021/acs.cgs.2c00161.
- 25) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L.R. Melby, R.E. Benson, and W. E. Mochele, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (24), 6408-6409 (1960).
- 26) D. S. Acker and W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (17), 3370-3374 (1962).
- 27) W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, and R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.* **39** (12), 3523-3528 (1963).
- 28) J. F. Kwak and G. Beni, *Phys. Rev. B* **13**(2), 652-657 (1976).
- 29) J. F. Kwak, G. Beni, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. B* **13** (2), 641-646 (1976).
- 30) K. Holczer, G. Mihaly, A. Janossy, G. Gruner, and M. Kertesz, *J. Phys. C Solid State Phys.* **11** (23), 4707-4725 (1978).
- 31) A. T. McPhail, G. M. Semeniuk, and D. B. Chesnut, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 2174-2180 (1971).
- 32) H. Kobayashi, F. Marumo, and Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* **27** (2), 373-378 (1971).
- 33) H. Kobayashi, Y. Ohashi, F. Marumo, and Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* **26** (5), 459-467 (1970).
- 34) K. D. Truong, C. Pépin, A.D. Bandrauk, M. Drouin, A. Michel, and M. Banville, *Can. J. Chem.* **69** (11), 1804-1811 (1991).
- 35) M. Konno and Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* **29** (12), 2815-2824 (1973).
- 36) A. Filhol and M. Thomas, *Acta Crystallogr. B* **40** (1), 44-59 (1984).
- 37) K. Carneiro, M. Almeida, and L. Alcacer, *Solid State Commun.* **44** (6), 959-965 (1982).
- 38) J. S. Pedersen, K. Carneiro, and M. Almeida, *J. Phys. C Solid State Phys.* **20** (12), 1781-1802 (1987).
- 39) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **33** (2), 575 (1972).
- 40) M. Sorai and S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **35**(4), 555-570 (1974).
- 41) A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J.-P. Tuchagues, A. C. Dennis, and M. L. Boillot, *Chem. Phys. Lett.* **318** (4), 409-416 (2000).
- 42) M. S. Haddad, M. W. Lynch, W. D. Federer, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **20** (1), 123-131 (1981).
- 43) M. D. Timken, D. N. Hendrickson, and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **24** (23), 3947-3955 (1985).
- 44) S. Hayami, S. Miyazaki, M. Yamamoto, K. Hiki, N. Motokawa, A. Shuto, K. Inoue, T. Shinmyozu, and Y. Maeda, *Bull. Chem. Soc. J.* **79** (3), 442-450 (2006).
- 45) A. Tissot, P. Fertey, R. Guillot, V. Briois, and M.-L. Boillot, *Eur. J. Inorg. Chem.* 101-109 (2014).
- 46) C.-F. Sheu, S.-M. Chen, G.-H. Lee, Y.-H. Liu, Y.-S. Wen, J.-J. Lee, Y.-C. Chuang, and Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 894-901 (2013).
- 47) A. I. Vicente, A. Joseph, L. P. Ferreira, M. de D. Carvalho, V. H. N. Rodrigues, M. Duttine, H. P. Diogo, M. E. M. da Piedade, M. J. Calhorda, and P. N. Martinho, *Chem. Sci.* **7** (7), 4251-4258 (2016).
- 48) F. F. Martins, A. Joseph, H. P. Diogo, M. E. Minas da Piedade, L. P. Ferreira, M. D. Carvalho, S. Barroso, M. J. Romão, M. J. Calhorda, and P. N. Martinho, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2976-2983 (2018).
- 49) I. Vicente, L. P. Ferreira, M. de D. Carvalho, V. H. N. Rodrigues, M. M. Dîrtu, Y. Garcia, M. J. Calhorda, and P. N. Martinho, *Dalton Trans.* **47** (20), 7013-7019 (2018).
- 50) T. Boonprab, P. Harding, K. S. Murray, W. Phonsri, S. G. Telfer, A. Alkaş, R. Ketkaew, Y. Tantirungrotechai, G. N. L. Jameson, and D. J. Harding, *Dalton Trans.* **47** (35), 12449-12458 (2018).
- 51) T. Boonprab, S. J. Lee, S. G. Telfer, K. S. Murray, W. Phonsri, G. Chastanet, E. Collet, E. Trzop, G. N. L. Jameson, P. Harding, and D. J. Harding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (34), 11811-11815 (2019).
- 52) N. Hoshino and A. Hayashi, T. Akutagawa, submitted.



星野 哲久  
Norihisa HOSHINO  
E-mail: hoshino@eng.niigata-u.ac.jp