

論 文

ベンゼン誘導体の熱刺激脱分極電流

北沢千和*

(1985年12月14日受理)

Thermally Stimulated Depolarization Currents of Benzene Derivatives

C. KITAZAWA*

(Received December 14, 1985)

Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) have been measured with the pressed discs of pentachloronitrobenzene (PCNB), pentachloroaniline (PCA), pentachlorotoluene (PCT) and tetrachloro-*m*-xylene (TCmX) under different polarizing conditions. The peak temperature at which the maximum current occurred in TSDC for PCNB, PCA, PCT, and TCmX were found always at -81, -120, -123, -138°C, respectively, with the constant heating rate. The polarization calculated by the Debye's dipole theory were in fair agreement with the observed values of TSDC peak. The peak of the substances may be caused from the orientational polarization of the whole molecule in the solid state. The activation energies for the rotation were determined by the initial rise method of Garlick and Gibson. The activation energies of these substances have been compared and discussed with relation to the depolarization charges, and the effect of the size of substituents and of the magnitude of the dipole moment.

1. 緒 言

ベンゼン誘導体で、結晶の誘電測定がなされたものは、現在までに 20 数種ある¹⁻⁹⁾。このうち 12 種の化合物において誘電吸収が観測されており、吸収を与える原因として分子全体の回転遷移が考えられている¹⁻⁹⁾。

誘電吸収が観測された誘導体の結晶は、直流高電場の下で、分子の回転配向によって分極し、そのまま冷却した後、電場を取り去ってふたたび加熱するとき、分極時の配向状態が乱れて、いわゆる熱刺激脱分極電流 (thermally stimulated depolarization current; TSDC) が観測される⁹⁻¹³⁾。また、未分極の結晶に直流電場を加えて、低温から徐々に加熱するとき、運動性を獲得した分子の回転配向や、イオンの変位などによって熱刺激分極電流 (thermally stimulated polarization current; TSPC) が観測される⁹⁾。

この報告では、ペンタクロロニトロベンゼン (PCN)^{3,5)}、ペンタクロロアニリン (PCA)⁵⁾、ペンタクロロトルエン (PCT)^{2,4)} およびテトラクロロ-*m*-キシリレン (TCmX)^{1,8)} 結晶の直流高電場における分極過程を明らかにするため、種々の条件で分極した後、熱刺激脱分極

電流の測定を行なった^{10,11)}。また、ペンタクロロニトロベンゼンについては、熱刺激分極電流の測定も行ない分極-脱分極の関係を検討した。さらに、ベンゼン誘導体の置換基の種類、双極子モーメントの運動効果および熱刺激脱分極法と誘電測定の結果について考察した。

2. 実 験

2.1 試 料

ペンタクロロニトロベンゼン ($C_6Cl_5NO_2$) : 市販品 (東京化成製) をエタノールから数回再結晶した後、ゾーンリファインして精製した。mp. 146.5°C.

ペンタクロロアニリン ($C_6Cl_5NH_2$) : PCNB を Hall ら⁵⁾ の方法にならひ、ジオキサン溶液中で亜鉛末と酢酸を用いて還元し、生成物をクロロホルムで抽出した後、エタノールから再結晶化し、ゾーンリファインした。mp. 234.5°C.

ペンタクロロトルエン ($C_6Cl_5CH_3$) : 市販品 (K & K 製) をベンゼンから再結晶化し、ゾーンリファインした。mp. 218°C.

テトラクロロ-*m*-キシリレン ($C_6Cl_4(CH_3)_2$) : 市販品 (Aldrich 製) をクロロホルムから数回再結晶化した後、減圧昇華して精製した。mp. 219°C.

精製した試料は、錠剤成型器を使って減圧下、加圧 (約 250 kg/cm²) 成型して直径 20 mm, 厚さ約 1 mm の円板試料とし、いずれも測定に先立って成型時の歪を

* 信州大学医療技術短期大学部 (390 松本市旭 3-1-1)
School of Allied Medical Sciences, Shinshu University, 1-1, Asahi 3-chome, Matsumoto, 390 Japan

除去するため、約 90°Cにおいて6時間アニールを行なった。

2.2 TSDC および TSPC の測定

TSDC 測定のプロックダイヤグラムを図1に示す。試料を平行板電極で挟み、窒素ガス雰囲気で T_p において電圧 E_p を t_p 時間印加して分極し、そのまま液体窒素温度付近の T_0 まで冷却した後、印加電圧を取り去った。その後、両極をエレクトロメータに接続し、一定の昇温速度 β で試料を加熱し昇温過程で流れる電流を測定した。この電流部分を2ペンレコーダの Y_1 軸へ、電極に挿入した熱電対の起電力を Y_2 軸へ入れ、電流、温度および時間の関係を記録するか、またはXYレコーダの Y 軸へ電流、 X 軸へ熱起電力の出力を入れ、電流と温度の関係を記録した。

TSPC の測定には、TSDC 測定器の接続法を変えて用いた。(1)未分極試料を T_0 に冷却した後、一定の直流電圧 E_p を加え、(2)一定速度で加熱しながらエレクトロメータに流れる微小の電流と温度とをレコーダに記録した。エレクトロメータは、アドバンテスト社製 TR-84M 振動容量形のものを、直流電源には積層乾電池を用いた。

3. 結 果

3.1 PCNB の TSDC

図2はPCNB(厚さ 1.33 mm)を $T_p=77^\circ\text{C}$ において種々 E_p を加えて分極した場合に得られたTSDC曲線である。 $-140\sim-50^\circ\text{C}$ の低温域と、室温以上の高温域において、電流のピークが観測された。電流が最大となる温度(ピーク温度) T_m は、低温域で -81°C 、高温域において約 89°C であった。このとき分極時間 $t_p=80\text{ min}$ 、低温域の昇温速度は $\beta=2.7^\circ\text{C}/\text{min}$ 、高温域では $\beta=1.2^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。測定された電流の方向は、電圧を加えた方向と反対である。以下では低温域のピークをピーク1、高温域のそれをピーク2と呼ぶこととする。

未分極の試料、および一度脱分極電流を測定した試料では、ふたたび冷却後、昇温した場合、電流はほとんど

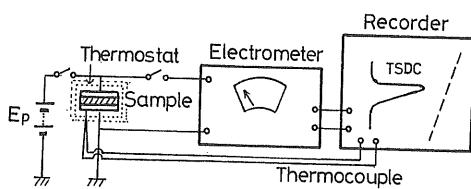


図1 測定プロックダイヤグラム

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus used for measuring TSDC and TSPC.

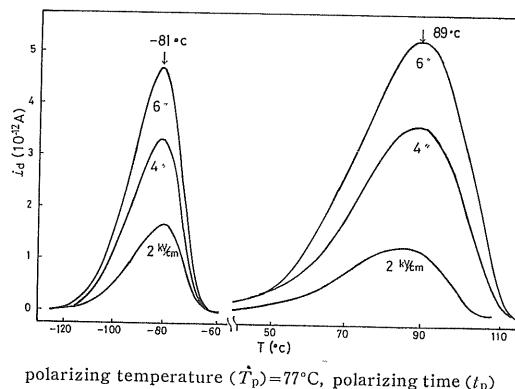


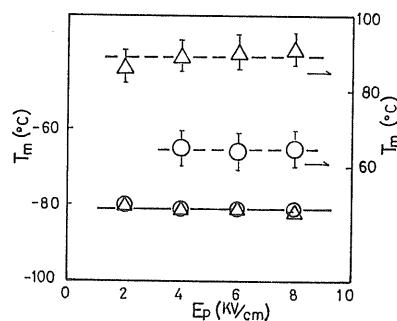
図2 種々の分極電圧(E_p)で分極したベンタクロロニトロベンゼン(PCNB)の熱刺激脱分極電流(TSDC)スペクトル
polarizing temperature (T_p) = 77°C , polarizing time (t_p) = 80 min

Fig. 2 TSDC spectra for pressed disc of pentachloronitrobenzene (PCNB) polarized under various polarizing field (E_p).

観測されなかった。したがって、図2に示した電流曲線は、PCNBの結晶が直流電場の下で、何らかの状態変化を起こして分極した電荷が熱的に緩和されて移動したものと考えられる。

電流 i_d の特徴は、ポリマなどでは見られない単一の鋭いピークをもつこと、しかも単純な形状で非常に離れた二つの温度域にそれぞれ単独で測定されたことである。ピーク1は、 β が一定であれば半値幅は等しく、その高さは E_p に比例する。ピーク2は、 β がピーク1の場合に比べて小さいため幅広で、半値幅は T_p によって幾分影響を受ける。 T_m の測定値にそれぞれ $\pm 2^\circ\text{C}$ 、 $\pm 5^\circ\text{C}$ の読み誤差が見込まれる。

図3は $T_p=14, 44, 77^\circ\text{C}$ において、種々 E_p を加えて分極した後のTSDCの分極電圧とピーク温度との



$t_p=80\text{ min}$ and $T_p=44, 77^\circ\text{C}$. ○: 44°C , △: 77°C ,
— : peak 1, - - - : peak 2

図3 PCNB のピーク温度(T_m)と E_p の関係

Fig. 3 Relationship between the peak temperature (T_m) in TSDC spectra for PCNB and E_p .

関係である。ピーク1の T_m は、 β が一定のとき E_p および T_p の変化には無関係で一定温度を示した。一方、ピーク2の T_m は、 T_p より高い温度位置に現われ、 $T_p=44, 77^\circ\text{C}$ のとき、 E_p にはほとんど依存せず約 65°C と約 89°C を示した。しかし、 $T_p=14^\circ\text{C}$ では電流値が小さくなつて T_m の決定は明らかでない。ピーク2の T_m は、 T_p の影響を著しく受ける。

脱分極電流を時間で積分すると、その電荷量 Q_d は次式で与えられる。

$$Q_d = \int_{T_0}^T i_d dT = AP_0 \quad (1)$$

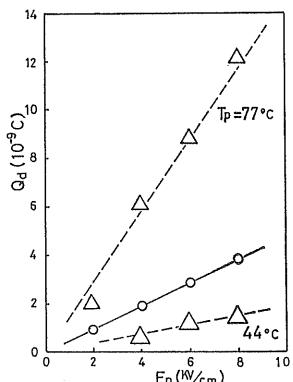
ここで A は電極面積、 P_0 は分極量である。

図4は Q_d と E_p の関係を示す。ピーク1の Q_d は、 E_p に比例して増加し、原点を通る直線関係が得られた。直線の勾配は T_p に依らない。一方、ピーク2の Q_d は E_p に直線的に比例するが、その勾配は T_p に依存して変化した。

図5は $T_p=77^\circ\text{C}$ 、 $E_p=8\text{ kV/cm}$ 一定とし、 $t_p=25\text{ s}$ ～ 80 min における Q_d と t_p の関係を示す。ピーク1の Q_d は、 t_p と無関係で一定値を与えた。これに対し、ピーク2の場合、 Q_d は t_p とともに増加し、 $t_p>60\text{ min}$ では飽和する傾向がみられる。

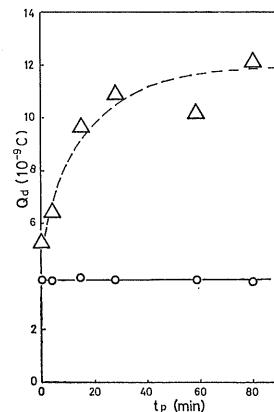
3.2 PCNB の TSPC と TSDC

図6はPCNBの低温域におけるTSPCとTSDC曲線を示す。分極法は試料を -160°C 付近に冷却してから一定電圧 $E_p=0.7\text{ kV/cm}$ を加え、 $\beta=2.7^\circ\text{C}/\text{min}$ で 0°C 付近まで加熱してTSPCを測定した。その後そのまま試料を -160°C まで冷却し、電場を取り去ってから、ふたたび昇温してTSDCを観測した。TSPCのピーク温度、高さおよび形状は、対応するTSDCとほと



$T=44, 77^\circ\text{C}$ and $t_p=80\text{ min}$. ○: peak 1, △: peak 2 (44, 77°C).

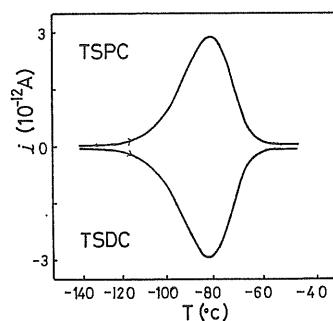
図4 PCNBの脱分極電荷量(Q_d)と E_p の関係
Fig. 4 Relationship between the depolarization charge (Q_d) for PCNB and E_p .



$E_p=8\text{ kV/cm}$ and $T_p=77^\circ\text{C}$. ○: peak 1, △: peak 2

図5 PCNBの Q_d と t_p の関係

Fig. 5 Relationship between Q_d for PCNB and t_p .



$E_p=0.7\text{ kV/cm}$ and $\beta=2.7^\circ\text{C}/\text{min}$

図6 PCNBの低温域におけるTSPCとTSDC

Fig. 6 Recorder plots of TSPC (upper curve) and TSDC (lower curve) for PCNB in the low temperature range.

んど一致し、符号のみ反対であった。 T_m 、分極電荷量 Q_p および脱分極電荷量 Q_d の値を表1に挙げた。

図7は高温域のTSPCとTSDC曲線を示す。試料(厚さ 0.93 mm)に一定電圧 $E_p=3.1\text{ kV/cm}$ を加え $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ で一定昇温してTSPCを測定した。TSPC1は昇温とともに増加してピークが得られなかつた。そこで、 85°C 付近で加熱を中止し、ただちに 0°C 付近まで冷却した後、電場を取り去ってふたたび昇温してTSDC2を観測した。TSDCの方向はTSPCと反対である。

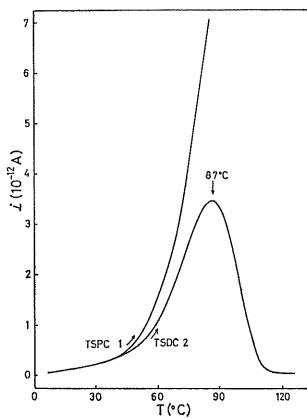
3.3 PCA, PCT および TCmX の TSDC

図8はPCA(厚さ 1.2 mm)の $T_p=19^\circ\text{C}$ における種々 E_p を加え分極した場合のTSDC曲線を示す。 $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ のとき $T_m=-120^\circ\text{C}$ であった。 T_m は T_p (19, 45.5, 90°C)および E_p に依存しない。また、

表1 热刺激分極電荷量と脱分極電荷量の比較

Table 1 Comparison of the charge of TSPC with that of TSDC for PCNB.

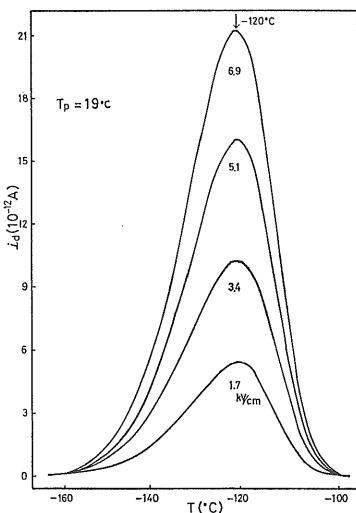
| E_p (kV/cm) | Q_p (10^{-9} C) | Q_d (10^{-9} C) | T_m (°C) |
|------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| 0.7 | 0.29 | 0.31 | -81 |
| 3.6 | 1.45 | 1.46 | -81 |



$E_p=3.1 \text{ kV/cm}$ and $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$

図7 PCNB の高温域における TSPC と TSDC

Fig. 7 Recorder plots of TSPC 1 and TSDC 2 for PCNB in the high temperature range.



$T_p=19^\circ\text{C}$, $t_p=3 \text{ min}$ and $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$

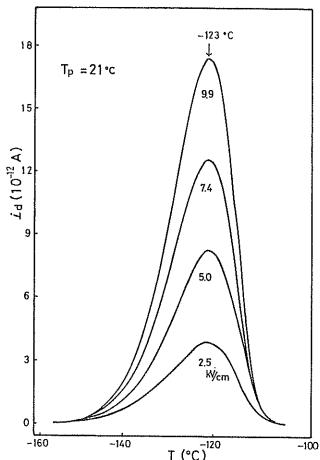
図8 種々の E_p で分極したベンタクロロアニリン (PCA) の TSDC スペクトル

Fig. 8 TSDC spectra for pressed disc of pentachloroaniline (PCA) polarized under various E_p .

Q_d は E_p に比例して増加するが、直線関係は T_p に依存しない (図 11).

図9は PCT (厚さ 0.77 mm) の $T_p=21^\circ\text{C}$ における種々 E_p を加えて分極した場合の TSDC 曲線を示す。 $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ のとき $T_m=-123^\circ\text{C}$ であった。 T_m は T_p および E_p に依らず一定である。 Q_d は E_p に比例する (図 11)。

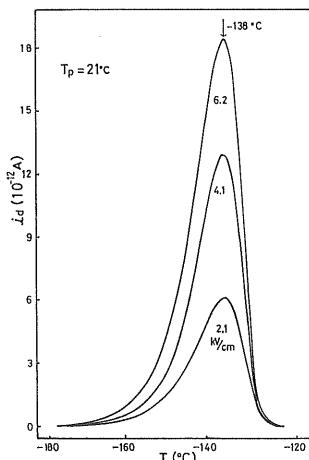
図10は TCmX (厚さ 0.93 mm) を $T_p=21^\circ\text{C}$ にお



$T_p=21^\circ\text{C}$, $t_p=3 \text{ min}$ and $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$

図9 種々の E_p で分極したベンタクロロトルエン (PCT) の TSDC スペクトル

Fig. 9 TSDC spectra for pressed disc of pentachlorotoluene (PCT) polarized under various E_p .



$T_p=21^\circ\text{C}$, $t_p=3 \text{ min}$ and $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$

図10 種々の E_p で分極したテトラクロロ-m-キシレン (TCmX) の TSDC スペクトル

Fig. 10 TSDC spectra for pressed disc of tetrachloro-m-xylene (TCmX) polarized under various E_p .

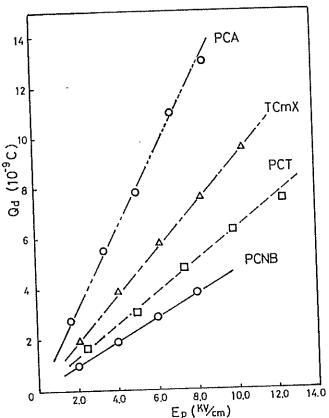
図 11 ベンゼン誘導体の Q_d と E_p の関係

Fig. 11 Relationship between the depolarization charge for benzene derivatives and E_p .

いて種々 E_p を加えて分極した後の TSDC である。 $\beta = 2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のとき $T_m = -138^{\circ}\text{C}$ であった。 T_m は T_p および E_p に依存しない。 Q_d は E_p に比例する(図 11)。

4. 考 察

4.1 熱刺激脱分極電流と分極電流の理論

Bucci, Fieschi らの理論によれば¹⁴⁻²⁵⁾、相互作用が無視できる一種類の双極子からなる誘電体において、双極子をなしているイオンが、ある平衡位置から他の平衡位置へジャンプするのに必要な平均時間を $\tau(T)$ とするとき、

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (2)$$

で与えられる。ここで τ_0 は定数、 ΔE はイオンジャンプに必要な活性化エネルギー、 k は Boltzmann の定数である。

電場がないとき、双極子の方向は無秩序であるが、温度 T_p において外部電場 E_p を加えると双極子は配向して分極する。分極の最大値 P_0 は、Debye の理論³⁰⁾によって、

$$P_0 = N \mu_{\text{eff}}^2 E_p / 3kT \quad (3)$$

となる。ここで N は双極子密度、 μ_{eff} は双極子モーメントである。

ある温度で外部電場が除かれたとき、双極子の配向が乱れ始め脱分極が起こる。脱分極の速度は第1次近似で次のように与えられる。

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{P_0}{\tau(T)} = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

誘電体が一定の昇温速度 β で加熱されるとき、温度 T は時間 t とともに $T = T_0 + \beta t$ で変化し、このとき熱刺

激脱分極電流 i_d ($= -dP/dT$) は(2), (3), (4)式から

$$i_d = \frac{N \mu_{\text{eff}}^2 E_p}{3kT_p} \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \times \exp\left[-\left(\frac{1}{\beta \tau_0}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) dT\right] \quad (5)$$

で与えられる。(5)式を微分して $di_d/dT = 0$ とおくと i_d が最大となる温度 T_m は、 ΔE および τ_0 と次の関係をもつことになる。

$$kT_m^2 = \beta \Delta E \tau_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (6)$$

T_m は E_p および T_p によらないことがわかる。

(5)式は低温側で

$$\ln i_d = C - \Delta E/kT \quad (7)$$

と与えられる³¹⁾。C は定数である。したがって活性化エネルギー ΔE は、 $\ln i_d$ と $1/T$ のプロットから求められる。

双極子の配向の過程を観測するもう一つの方法に熱刺激分極電流の測定がある²²⁻²⁹⁾。Bucci-Fieschi の式(5)を導くときと同じ仮定を用い、分極の最大値が温度に依存しないとして^{15,26)}、熱刺激分極電流は、

$$i_p = -\frac{N \mu_{\text{eff}}^2 E_p}{3kT} \exp\left[-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)\right] - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) dT \quad (8)$$

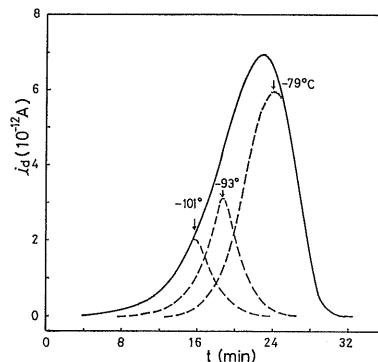
で与えられる。(5)式との違いは第1項の分母に T_p の代りに T が用いられている点である²⁵⁾。したがって TSPC のピークは、対応する TSDC と同じピーク温度、高さおよび形状で特徴づけられ、電流の符号のみ異なる^{23,25)}。実際に測定される分極電流には、しばしば直流传導電流が重畠する^{22,23)}。

4.2 ベンゼン誘導体の分極

PCNB の TSDC ピーク 1について、 T_m は β が一定ならば E_p および T_p に依らず一定で(6)式から物質固有の定数とみられる。そこでピーク 1 の分極が双極子の配向のみによると仮定し、分極の最大値 P_0 を求めてみる。双極子モーメントの大きさは溶液法で得られた値 $\mu = 2.33 D^3$ 、密度は $d_{\text{obs}} = 1.957 \text{ g/cm}^3$ ³³⁾ を用いて $P_0 = 1.3 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ が得られる。一方、実測値は脱分極電荷量から $P_{\text{obs}} = 1.5 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ (電極面積 $A = 2.54 \text{ cm}^2$ を用いた) と算出され、両者はよく一致している。しかしながら、結晶における分子の双極子モーメントは溶液中にある場合と比較して小さくなることが考えられる^{3,5)}。そこで誘電測定で得られた固相の誘電率を使って、極性液体に適用される Onsager の式³³⁾によって算出した双極子モーメント $\mu = 1.20 D^3$ と、密度に円板の寸法と質量から算出した $d_{\text{disc}} = 1.93 \text{ g/cm}^3$ を用いて分極 $P_0 = 0.4 \times 10^{-9} \text{ C/cm}^2$ を得る。この値は実測

値の1/4に相当し、前述の結果と比べて一致が悪い。しかししながら、カルナウバ蠟の例^{17,18,35}と比べて両計算値が実測値に非常に近いことから、ピーク1は極性分子の双極子配向に起因する分極の緩和によるものと考えられる。

PCNBの分子は、結晶格子においてベンゼン環の面に直交する軸の周りの回転に関して $2\pi/3$ を周期とするポテンシャルの谷に等しい確率で安定な配向をとっている存在しており³⁷、配向に関しては統計的に無秩序な状態(disordered state)にある³⁴。結晶に直流電場が印加されると、分子は軸の周りに回転遷移して配向し、-120°Cの低温では分子の運動性が失われてある種の非平衡状態に固定されて分極する。逆に電場が取り除かれ温度が上昇すると運動性を獲得した分子が徐々に再配向して、元の平衡状態へ戻るため脱分極が起こるものと考えられる。TSPC-TSDC測定(図6)において分極-脱分極の過程が可逆的に観測されたことは、上の分極機構を支持する証拠と思われる。



$E_p=8 \text{ kV/cm}$, $T_p=44^\circ\text{C}$, $t_p=80 \text{ min}$ and $\beta=2.7^\circ\text{C}/\text{min}$
図 12 PCNB のピーク1の partial heating 法による分離

Fig. 12 Application of the partial heating method for resolving the peak 1 for PCNB.

表2 ベンゼン誘導体の分極の計算値と測定値

Table 2 Comparison of the calculated and observed values of polarization for benzene derivatives.

| Material | E_p (kV/cm) | T_p (°C) | μ (D) | Density (g/cm³) | P_0 ($10^{-9} \text{ C}/\text{cm}^2$) | P_{obs} ($10^{-9} \text{ C}/\text{cm}^2$) | mol. wt |
|----------|------------------|---------------|--|--|--|---|---------|
| PCNB | 8.0 | 44 | 2.33 ^a 1.20 * ^a | 1.957 (obs.) ^a 1.93 (disc) | 1.3 0.4 | 1.5 | 295.3 |
| PCA | 8.7 | 45 | 2.63 ^b 1.45 * ^b | 1.96 (X-ray) ^e 1.86 (disc) | 2.2 0.6 | 5.0 | 265.5 |
| PCT | 7.4 | 45 | 1.56 ^c | 1.96 (X-ray) ^f 1.73 (disc) | 0.7 0.6 | 1.9 | 264.4 |
| TCmX | 8.3 | 45 | 1.56 ^d | 1.71 (X-ray) ^f 1.63 (disc) | 0.7 0.7 | 3.0 | 243.9 |

^a Ref. 3); ^b Ref. 5); ^c Ref. 36); ^d assumed the same value as PCT; ^e Ref. 37); ^f Ref. 38)

* estimated using the Onsager equation (for pure polar liquid)

ピーク1に、单一緩和を仮定して(7)式によって平均の分子回転の活性化エネルギーを求めると、 $\Delta E=6.6 \text{ kcal/mol}$ が得られる。ここでPCNB分子の結晶格子における配向状態を考慮すると、ピーク1は緩和時間が異なる三つ以上のピークが重なっているものと考えなければならない。図12は、partial heating法^{17,32}を適用した結果である。個々のTSDC曲線の初期立上り部分から活性化エネルギーとして7.8, 11.6, 12.9 kcal/molの値が得られた。緩和時間に分布があると思われる。

次に、PCAの P_0 は、 μ に溶液法⁵および固相の誘電率⁵から求めた値、密度にX線解析データ³⁷、円板の寸法と質量から求めた値を用いて算出した。PCTの P_0 は、 μ に溶液法の値³⁶を用い、TCmXの P_0 は、 μ にPCTと同じ値を仮定して、いずれも密度にX線解析データ³⁸および円板からの値を用いて算出した。その結果を表2に示す。いずれの誘導体においても、分極はPCNBの場合と同様に極性分子の回転遷移による配向分極で説明できるように思われる。

誘導体のTSDCスペクトルのそれぞれについて单一緩和を仮定して、(7)式によって分子回転の活性化エネルギーを求めた。その結果を表3に示す。これらの化合物でも緩和時間の分布が考えられるが、ここでは省いた。

表3の活性化エネルギー ΔE と、図11の脱分極電荷量 Q_d との関係を見ると、 ΔE が小さい結晶では Q_d の値が大きい。 ΔE を分子の回転に関する自由度と見なすすれば、 ΔE が小さいPCAでは分子は配向しやすく、そのため Q_d の大きくなることが説明される。

また、分子の回転は、それ自身の幾何学的対称性が高いほど容易であると思われる。対称性を置換基や原子の大きさ、1) ベンゼン環炭素から置換基あるいは原子の仮想表面までの距離、2) 炭素-置換基結合軸に関する $-\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ および $-\text{Cl}$ の回転半径によって比較してみる。Smyth⁴⁰にならう原子間結合距離³⁹プラス

表3 TSDC 法および誘電測定で得られた結果の比較
Table 3 Comparison of the results calculated from TSDC and dielectric measurements.

| Material | TSDC | | Dielectric | |
|----------|---------------|--------------------------|---------------|---------------------------------------|
| | T_m (°C) | ΔE (kcal/mol) | T_m (°C) | ΔE (kcal/mol) |
| PCNB | -81 | 6.6 | -81 | 16.1 ^a |
| PCA | -120* | 3.6 | -123 | 12.3 ^b |
| PCT | -123* | 4.9 | -127 | 11.6 ^c , 12.1 ^d |
| TCmX | -138* | 4.0 | -148 | 8.3 ^e |

^a Ref. 3); ^b Ref. 5); ^c Ref. 2); ^d Ref. 4); ^e Ref. 46)

* $\beta=2.0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

置換基あるいは原子の van der Waals 半径⁴¹⁾の和として求めた値を次にあげる。単位は Å である。

C-CH₃ 3.54, 2.0 C-NO₂ 3.55, 2.39

C-NH₂ 3.19, 1.92 C-Cl 3.56, 1.80

PCA の場合, C-NH₂ は C-Cl よりわずかに短く、小さいのでその存在はポリクロロベンゼン環より突出することがなく、両側に位置する Cl 原子の障害とはならない。それに対し、PCNB の NO₂ 基は寸法が大きいため、Cl 原子と互いに影響しあい^{3,7)}、かつ環から突出して環全体の幾何学的対称性を低くするであろう。したがって PCA の回転は隣接分子との摩擦が少なく、そのため ΔE が小さく、PCNB では逆のことが考えられる。また、ほぼ同じ大きさの CH₃ 基、Cl 原子をもつ PCT と TCmX の場合、その分子容 135, 142.6 cm³ の比較から TCmX の充填は幾分粗で分子は回転しやすい状態にあると思われる。

つぎに、PCNB, PCT, TCmX において μ が増すとともに、 ΔE は大きくなる傾向がある。しかし、PCA では、 μ が大きいにもかかわらず ΔE は小さく、必ずしも双極子相互作用が強く働いているとは考えにくく⁵⁾、 μ の大きさで ΔE を推定することは困難である。

PCNB, PCA, PCT および TCmX の TSDC は、この順序で順次低温へ向かって観測され、ピークの半値幅はやや減少して鋭い形状になる傾向がある。熱分析の方法に従事し、ピークの低温側直線部分を延長して基線と交わる点の温度を T_c とし、その値を求めるとき、 $T_c=-108, -146, -141, -154\text{ }^{\circ}\text{C}$ と得られる。 T_c は、格子点に存在する分子が回転の自由度をもっていることを示す下限の温度であって、一種の転移点と考えられる。これらの結晶は、常温においていずれも配向に関しては無秩序な状態にあることが X 線解析によって明らかにされている^{34,37,38)}。また、1,2,3-トリクロロトリメチルベンゼン(TCTMB) の結晶は、298 K で单斜晶系に属し、

空間群は P2₁/c である。この空間群より分子に對称中心が要求される。しかし、この分子自身には對称中心がないので塩素原子またはメチル基が六つの置換位置に等しい確率で存在する無秩序な状態(sixfold disorder)にある^{4,42)}。結晶は、温度が下がるにしたがって分子双極子が偽六回軸の周りに回転して配向の秩序化(cooperative ordering)⁴⁾が徐々にしかも可逆的に進行して、173 K で偽单斜晶系の超格子構造(superstructure)を形成する。この超構造は、二種のドメインから反強誘電性の配列をしている^{4,43)}。この事実から、TSDC あるいは TSPC では、結晶の無秩序状態にある温度、すなわち T_c 以上では観測される現象ではないかと思われる。

なお、これらの誘導体について $-180\text{--}0\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度域で DSC 測定(測定レンジ $\pm 1\text{ mcal/s}$, 升温速度 5 K/min, 参照物質アルミナ, 理学電機製低温形 DSC によった)を行なったが T_c に対応する付近での熱異常はまだ観測していない。おそらく高次の転移と思われる⁴⁾。

最後に、PCNB のピーク 2 は、吸収電流と逆の方向に流れる電流として観測されたのでヘテロ電荷によるものと見られる。また、分極には低い電圧を用いていることから電極からの電荷の注入はないのではないかと思われる。そこで分極を与える原因として、結晶粒界面にトラップされたイオン性の空間電荷が考えられる。これらが電場の下で巨視的に変位して、ふたたびトラップされて分極するのである。温度が高くなるとイオンの移動度が大きくなるため、 T_p が高い場合、吸収電流は増加し(図 7), 分極が大きくなつて Q_d の T_p 依存性(図 4)が観測されたり、また、 t_p が長くなるにしたがってホッピングするイオンの数が増して Q_d が増加(図 5)するのである。そして $t_p > 60\text{ min}$ では変位したイオンが電極近傍に集積して飽和傾向が現われてくるのではないかと思われる。(7) 式によって求めた活性化エネルギーは 12.4 kcal/mol である。

4.3 热刺激脱分極電流と誘電測定の関係

表 3 に TSDC と誘電測定から得られた T_m および ΔE の値を示した。ここで誘電測定での T_m は、誘電吸収の Arrhenius プロットを等価周波数(equivalent frequency) $10^{-3}\text{ Hz}^{33,44}$ へ外挿したときの温度位置を示す(図 13)。その値は TSDC 測定で得た T_m とよく対応する。分極過程が分子の回転配向に起因するという同じ起原であるとすれば予想される一致である。しかしながら、活性化エネルギーについては大きな差が見られる。不一致の原因として、測定温度域が非常に離れていること、非等温的な TSDC 測定と等温的な誘電測定によることがいままでに挙げられているが^{9,44,45)}、この点は今

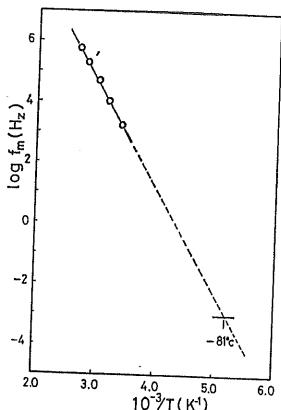


図 13 PCNB の誘電吸収の Arrhenius プロットと TSDC 等価周波数 10^{-3} Hz への外挿

Fig. 13 Arrhenius plots calculated for PCNB from dielectric measurement and extrapolated to the equivalent TSDC frequency.

後さらに検討していかなければならぬ問題である。

5. 結 観

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 1) ベンタクロロニトロベンゼン、ベンタクロロアミニン、ベンタクロロトルエンおよびテトラクロロ-m-キシレンの結晶において、-170~-60°C の低温域におのおの单一のピークをもった熱刺激脱分極電流が観測された。これらの分極は、極性分子全体のベンゼン環の面に直交する軸に関する回転配向によって説明される。回転の活性化エネルギーは、脱分極電荷量および分子自身の幾何学的対称性と関連がある。
- 2) PCNBにおいて partial heating 法によって緩和時間の分布のあることが示された。TSDCに対応する可逆的な TSPC が得られた。また、この物質の室温以上におけるピークは、イオン性空間電荷の変位による分極が考えられる。
- 3) TSDC と誘電測定において分極が同じ起原であるとき T_m にはよい対応がみられる。しかし活性化エネルギーには大きな差が認められる。

この研究を進めるにあたり、つねにご指導とお手伝いをいただきました理化学研究所高松俊昭博士に厚くお礼申し上げます。また、以前からご指導いただいた電気通信大学藍原有敬教授に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A.H. White, B.S. Biggs and S.O. Morgan : J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 16
- 2) A. Turney : Proc. Inst. Electr. Eng., 100 (1953) 46
- 3) A. Aihara, C. Kitazawa and A. Nohara : Bull. Chem. Soc. Jpn., 43 (1968) 3750
- 4) C. Brot and I. Darmon : J. Chem. Phys., 53 (1970) 2271
- 5) P.G. Hall and G.S. Horsfall : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 69 (1973) 1071
- 6) 川平博敏、藍原有敬：分子構造総合討論会講演要旨集、p. 468 (1976)
- 7) 藍原有敬：日本結晶学会誌、18 (1976) 361
- 8) 北沢千和、太田善規：信州大学医療技術短期大学部紀要、4 (1978) 21
- 9) 北沢千和：静電気学会講演論文集 '82, p. 98, 静電気学会 (1982)
- 10) 北沢千和：分子構造総合討論会講演要旨集、p. 311, (1974)
- 11) 北沢千和：分子構造総合討論会講演要旨集、p. 196, (1977)
- 12) C. Kitazawa : Abstracts of Papers, Part 2, No. 172, ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii (1979); 北沢千和：信州大学医療技術短期大学部紀要、11 (1985) 1
- 13) 北沢千和：静電気学会講演論文集 '80, p. 64, 静電気学会 (1980)
- 14) C. Bucci and R. Fieschi : Phys. Rev., 148 (1966) 816
- 15) T. Nedetzka, M. Reichle, A. Mayer and H. Vogel : J. Phys. Chem., 74 (1970) 2652
- 16) T.A.T. Cowell and J. Wood : Br. J. Appl. Phys., 18 (1967) 1045
- 17) M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 42 (1971) 2645
- 18) 深田栄一、高松俊昭：物性、12 (1971) 513
- 19) J. van Turnhout : Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets, pp. 25-91, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1975)
- 20) 高松俊昭：静電気学会誌、1 (1977) 166
- 21) 日野太郎、山下 建、金子双男：静電気学会誌、4 (1980) 252
- 22) 高松俊昭、中島義博、深田栄一：応用物理、43 (1974) 460
- 23) J. Vanderschueren and J. Gasiot : Topics in Applied Physics, Vol. 37, ed. P. Bräunlich, pp. 135-223, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- 24) J. van Turnhout : Topics in Applied Physics, Vol. 33, ed. G.M. Sessler, pp. 81-215, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 25) R. Chen and Y. Kirsh : Analysis of Thermally Stimulated Processes, pp. 60-81, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt (1981)
- 26) S.W.S. McKeever and D.M. Hughes : J. Phys. D : Appl. Phys., 8 (1975) 1520
- 27) S.W.S. McKeever and D.M. Hughes : J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978) 211
- 28) J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Gasiot, J.P. Fillard and P. Parot : J. Appl. Phys., 51 (1980) 4967
- 29) 真道公雄：高分子論文集、38 (1981) 127
- 30) P. Debye : Polar Molecules, Reinhold Publishing Co., New York (1929); 中村輝太郎、佐藤弘一訳：有極性分子、p. 26, 講談社 (1976)

- 31) G.F.J. Garlick and A.F. Gibson : Proc. Phys. Soc. (London), 60 (1948) 574
- 32) R.A. Creswell and M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 41 (1970) 2365
- 33) L. Onsager : J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 1486
- 34) I. Tanaka, F. Iwasaki and A. Aihara : Acta Cryst. B, 30 (1974) 1546
- 35) 高松俊昭：理研報告, 48 (1972) 109
- 36) A.L. McClellan : *Tables of Experimental Dipole Moments*, p.227, Freeman, San Francisco, London (1963)
- 37) T.L. Khotsyanova, T.A. Babushkina, S.I. Kuznetsov and G.K. Semin : Zh. Strukt. Khim., 10 (1969) 525
- 38) T.L. Khotsyanova, T.A. Babushkina, S.I. Kuznetsov and G.K. Semin : Kristallografiya, 17 (1972) 552
- 39) J. Trotter, S.H. Whitlow and T. Zobel : J. Chem. Soc., A (1966) 353
- 40) C.P. Smyth : *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. 1, ed. D. Fox, M.M. Labes and A. Weissberger, p.722, Interscience Publishers, New York, London (1963)
- 41) 日本化学会編：化学便覧（基礎編），改訂2版，p.1408，丸善 (1975)
- 42) R. Fourme, M. Renaud and D. Andre : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 17 (1972) 209
- 43) R. Fourme, M. Renaud : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 17 (1972) 223
- 44) J. Vandershueren and A. Linkens : *Thermally Stimulated Processes in Solids: New Prospects*, ed. J.P. Fillard and J. van Turnhout, pp.155-161, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1975)
- 45) Ch. Ponevski and Ch. Solunov : J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 13 (1975) 1467
- 46) W. Kauzmann : Rev. Mod. Phys., 14 (1942) 12