

論 文

ペンタブロモトルエン結晶の誘電吸収と熱刺激電流

北沢千和*

(1987年4月21日受理)

Dielectric Absorption and Thermally Stimulated Current
in Crystalline Pentabromotoluene

C. KITAZAWA*

(Received April 21, 1987)

The relaxation properties in crystalline pentabromotoluene have been investigated with the use of two methods: one with dielectric absorption and the other thermally stimulated current measurements. The substance shows distinct dielectric absorption between 30 Hz and 1 MHz in the range of temperature 23.3-102.5°C, presumably due to the whole molecular rotation in the solid state similar to that of pentachlorotoluene and pentachloronitrobenzene. The activation energy for the rotation is $\Delta E=16.0 \text{ kcal/mol}$. Thermally stimulated depolarization current was observed as a single peak in the range of about -140 to -50°C. The peak temperature at which maximum current occurred was found always at -78°C under various polarizing conditions with the heating rate of 2.0°C/min. The depolarization was directly proportional to the polarizing field strength. The activation energy determined by the initial rise method is $\Delta E=5.4 \text{ kcal/mol}$. Thermally stimulated polarization currents were also measured in the range of temperature from -170 to 105°C. The TSPC peak clearly shows a current reversal in the high temperature range, being smaller than the TSDC peak obtained with the same condition. The polarization process was discussed with relation to the crystal structure, the molecular shape and the size of substituent of this substance.

1. 緒 言

ベンゼン誘導体の結晶において、分子全体の回転配向が原因と考えられる誘電吸収¹⁻⁹、あるいは熱刺激脱分極電流(thermally stimulated depolarization current, TSDC)⁹⁻¹⁷が観測される。TSDCが極大となる温度 T_m は、誘電吸収が極大を示す周波数のArrheniusプロットを等価周波数10⁻³Hz¹⁸⁻²⁰へ外挿して得られる温度 $T_{m'}$ とよく対応し^{9,10}、その温度位置は分子の対称性、あるいは置換基の大きさに関係する¹⁰。またTSDC測定と相補的な熱刺激分極電流(thermally stimulated polarization current, TSPC)¹⁷⁻²⁸の測定から、双極子の配向過程、伝導過程、あるいは物質の構造変化¹⁷などが観測される¹⁸⁻²⁰。

ペンタブロモトルエン(PBT)は、ペンタクロロトルエン(PCT)と類似の分子形をもつ化合物である。臭素原子が大きな容積を占めるためベンゼン環から置換基の表面までの距離²⁹の比($C-Br/C-CH_3=3.86/3.54$)は、

PCTのそれ($C-Cl/C-CH_3=3.56/3.54$)に比較して大きく、分子全体の幾何学的対称性は低い。しかし、PCT、およびペンタクロロニトロベンゼン(PCNB)などと同様に誘電吸収、および熱刺激脱分極電流、あるいは分極電流が観測されると考えられる¹⁻¹⁷。

著者らは、PBTの多結晶試料について誘電測定、および熱刺激電流測定を行なって、分極の機構と結晶構造、分子の形、および置換基の大きさとの関連について考察した。

2. 実 験

試 料: ペンタブロモトルエン($C_6Br_5CH_3$, MW 486.68)は市販品(東京化成製)を特級ベンゼンから再結晶した後、減圧昇華して精製した。mp 289°C。精製したPBTを円板状に加圧成型(200 kg/cm²)し、あらかじめ熱処理(90°C, 6時間)して成型時の歪みを除いた。誘電測定用の試料は、直径30 mm, 厚さ0.94 mm。熱刺激電流測定には、直径20 mm, 厚さ0.73, 0.84, 0.85 mmのものを用いた。いずれの試料も充填率が結晶の96%以上であった。

誘電測定: 固相の誘電率、および誘電損失の測定は、

* 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

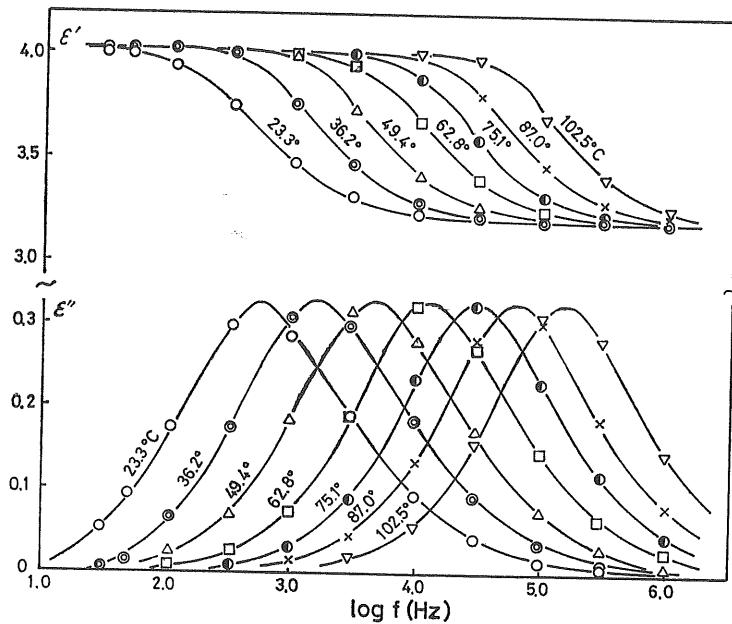


図1 ペンタブロモトルエン結晶 (PBT) の誘電分散と吸収

Fig. 1 Dielectric dispersion and absorption of pentabromotoluene crystal (PBT).

変成器プリッジ（安藤電気製 TR-10 C 型誘電体損測定器）を用いて周波数 30 Hz~1 MHz, 温度 23.3~102.5°C の範囲で行なった。電極はガード電極のある主電極直径が 24 mm のものを用いた。

熱刺激電流測定：TSC 測定装置（東洋精機製）と振動容量形エレクトロメータ（アドバンテスト社製 TR-84 M）を用いた。電極の直径は 20 mm であった。測定の方法は、前報と同じである¹⁰⁾。

3. 結果および考察

3.1 PBT の誘電吸収

PBT の誘電率 ϵ' , および誘電損失 ϵ'' の 23.3~102.5°C における周波数依存性を図1に示す。測定した周波数, および温度域において明瞭な異常分散がみられる。

その分散域は、温度の上昇に伴い、高い周波数域に移動している。吸収曲線は、Debye型吸収に比較して幅広く、おそらく緩和時間の分布にもとづくものと思われる。Cole-Cole プロット (ϵ' vs. ϵ'') は円弧をなし、分布のパラメータ α は、0.31 (23.3°C) から 0.20 (102.5°C) に減少する傾向がある。Cole-Cole プロットから静的誘電率 ϵ'_0 , 光学的誘電率 ϵ'_{∞} , 極大損失係数 ϵ''_{\max} , および分布のパラメータ α を求め表1に示した。

誘電吸収が Debye 型であれば $(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty}) = 2\epsilon''_{\max}$ となるはずであるが、表1に示した $2\epsilon''_{\max}$ の値は $(\epsilon'_0$

表1 静的誘電率 (ϵ'_0), 光学的誘電率 (ϵ'_{∞}), 極大損失係数 (ϵ''_{\max}) および分布パラメータ (α) の実験値

Table 1 Experimental values of static permittivities (ϵ'_0), optical permittivities (ϵ'_{∞}), maximum loss factors (ϵ''_{\max}), and distribution parameters (α).

Temp.(K)	ϵ'_0	ϵ'_{∞}	$(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})$	$2\epsilon''_{\max}$	α
296.5	4.09	3.19	0.90	0.65	0.31
309.4	4.08	3.19	0.89	0.65	0.29
322.6	4.07	3.19	0.88	0.65	0.28
336.0	4.05	3.19	0.86	0.65	0.26
348.3	4.03	3.19	0.84	0.65	0.23
360.2	4.02	3.19	0.83	0.65	0.22
375.7	4.01	3.19	0.82	0.65	0.20

$-\epsilon'_{\infty}$) に比較して小さい。そこで吸収の幅が広いことを考慮すれば極大吸収の強さとして $(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})$ の値をとるほうが妥当であると考えられる^{8,30-33)}。なお、 $(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットしたとき直線関係が得られた。この試料で誘電吸収が観測される理由として、PCT や PCNB 等の場合と同様に極性分子全体の回転遷移が考えられる¹⁻⁹⁾。すなわち、Krigbaum と Wildman らによれば³⁴⁾、PBT 結晶は、单斜晶系に属し、空間群は $P2_1/c$, 格子定数は $a=8.3798 \pm 0.0008$, $b=4.0080 \pm 0.0007$, $c=17.2526 \pm 0.0009 \text{ \AA}$, $\beta=116.84^\circ$, 単位格子中に 2 個の分子が存在する。

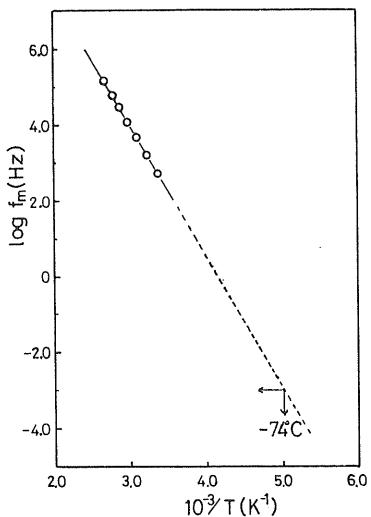


図2 PBT の誘電吸収の Arrhenius プロットと TSDC 等価周波数 10^{-3} Hz への外挿

Fig. 2 Arrhenius plot calculated for PBT from dielectric absorption measurements and extrapolated to the equivalent TSDC frequency 10^{-3} Hz.

結晶中の分子は、メチル基が統計的に等しい確率でベンゼン環の六つの置換位置を占有し、いわゆる配向に関して無秩序状態にある結晶である。いいかえると、結晶の格子点にある分子は、ベンゼン環に直交する直線を回転の軸として、その周りに $\pi/3$ の周期で、大きさの異なるポテンシャル障壁によってさえぎられた、エネルギーの等しい六つの方位のうち、いずれか一つの方位を $1/6$ の確率で占有し平衡状態にあると考えられる。したがって交番電場の下では、極性分子はある方位から他の方位へ回転遷移して誘電吸収を示す。その遷移は、温度の低いところでは緩和時間の分布を伴った誘電吸収として観測されるが、温度が 100°C 以上になるとしだいに単一緩和型の吸収に近づくことが α の減少傾向から考えられる^{8,7,8)}。

固相における分子の回転遷移の活性化エネルギー ΔE と、頻度因子 A は、次式を用いて求められる^{8,30-33)}。

$$f_{\max} = A \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

ここで f_{\max} は誘電吸収が極大を示すときの周波数、 k は Boltzmann の定数、 T は絶対温度である。また、分子の回転遷移は結晶の格子点で起こると考えられる。その平衡位置におけるエネルギー差 ΔE_0 は、次の式で求められる。

$$\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty} = (C/T) \{1 + \cosh(\Delta E_0/kT)\}^{-1} \quad (2)$$

ここで C は定数である。もし、 $\Delta E_0 = 0$ であれば(2)式は、つぎのように簡単になる。

表2 誘電測定および TSDC 測定で得られた結果の比較
Table 2 Comparison of the results calculated from dielectric and TSDC measurement.

Materials	Dielectric		TSDC	
	$T_{m'}^*$ (°C)	ΔE (kcal/mol)	T_m (°C)	ΔE (kcal/mol)
CsBr_5CH_3	-74	16.0	-78	5.4
CsCl_5CH_3	-127	11.6 ^b , 12.1 ^c	-123	4.9 ^a
CsCl_5NO_2	-81 ^a	16.1 ^d	-81*	6.6 ^a

^aRef. 10), ^bRef. 2), ^cRef. 4), ^dRef. 3), * $\beta=2.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

$$\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty} = C/2T \quad (3)$$

f_{\max} の Arrhenius プロットを図2に示す。(1)式によって $\Delta E = 16.0 \text{ kcal/mol}$ を得た。また(3)式の関係が得られたことから、平衡位置のエネルギー差は $\Delta E_0 = 0$ と考えられる^{3,8,31,32}。

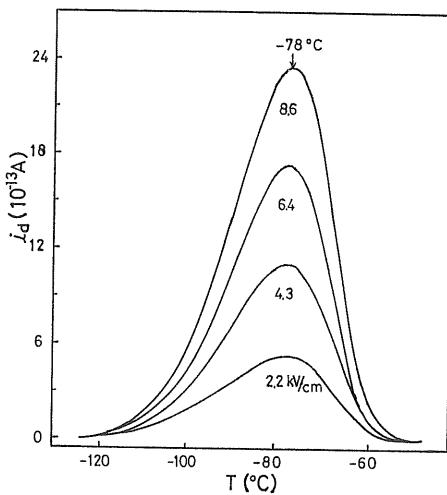
PBT の ΔE の値は、PCT の ΔE に比べて大きい(表2)^{2,4)}。PBT 分子は、幾何学的対称性の良い PCT 分子に比べ、Br 原子とメチル基の大きさに差があるため円板状の分子形の一部に凹みが生じ、分子の対称が低くなっている分子回転が阻害され、PCT より大きなエネルギーを要することになるのであろう。それはニトロ基が突出した PCNB で ΔE が大きいと対照的である³⁾。したがって PBT の ΔE は予想される大きさであると考えられる。

3.2 PBT の TSDC

図3は、PBT(厚さ 0.85 mm)を分極温度 $T_p = 26^{\circ}\text{C}$ で種々の直流電圧 E_p を印加して分極したときの TSDC 曲線である。電流が極大となる温度 T_m は -78°C であった。この温度は f_{\max} の Arrhenius プロットを 10^{-3} Hz¹⁸⁻²² へ外挿して得られる温度 T_m' に対応し(表2、図2)、 E_p 、および $T_p(16, 26, 44^{\circ}\text{C})$ に依存せず一定であった。また、電流の極大値 I_{\max} 、およびピーク面積は E_p に比例した。なお、分極時間 t_p は 6 min、昇温速度 β は $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ であった。

電流の方向は、分極電流の方向と符号が反対であった。そこで脱分極の機構は、双極子の配向緩和³⁵、すなわち PBT 分子全体の回転遷移による緩和で誘電緩和の場合と同じ起原であると考えられる。

PBT 分子は、結晶の格子点に無秩序な方位をとっている存在しており、直流電場が印加されると偽6回軸(pseudo-hexad axis)の周りに回転遷移して配向し、 -160°C の低温では運動性を失った分子は固定されて分極が起こる。逆に電場を取り去って、ふたたび昇温すると自由度を獲得した分子が元の配列状態に向かって回転遷移するため TSDC が観測される。この双極子緩和過程は単一ではなく、おそらく異なるモードの緩和過程が重畠し



The polarizing temperature (T_p)=26°C, The polarizing time (t_p)=6 min, The heating rate (β)=2.0 °C/min, The thickness of sample(d)=0.85 mm.

図3 種々の分極電圧(E_p)で分極したPBTの熱刺激脱分極電流(TSDC)スペクトル

Fig. 3 TSDC spectra for PBT polarized under various polarizing field (E_p).

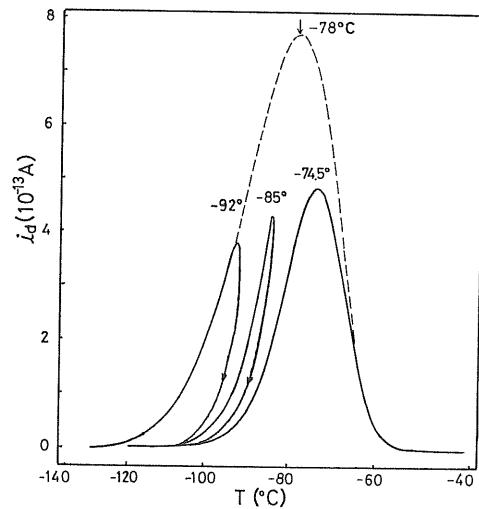
た分布緩和系であると考えられる²⁸⁾.

PBTのTSDCが単一緩和過程で観測されたものと仮定して、その初期立上り部分のArrheniusプロット($\ln i_d \sim 1/T$)から、分子回転の活性化エネルギーを求めるとき、 $\Delta E=5.4 \text{ kcal/mol}$ が得られた。

図4は、partial heating法²⁷⁾を用いて得たTSDC曲線である。比較のため通常の方法で得たTSDCを合わせて図示してある。三つの曲線から活性化エネルギーとして $\Delta E=5.8, 10.1, 10.1 \text{ kcal/mol}$ を得た。この結果上に述べたように少なくとも二つ以上の緩和過程の重なりが考えられる^{10,28)}。

さて、活性化エネルギーの大きさは、結晶における分子回転の自由度を示す目安と考えられる。単一緩和過程を仮定して得た ΔE の比較から、PBT分子の結晶における回転の自由度(the freedom of molecular rotation in the solid state)は^{5,10)}、PCTに比べて小さく、PCNBより大きいと考えられる。また、 T_m の位置はPCTに比べて高い温度域にある。PCNBと似た温度域で分子が自由度を獲得するものと思われる。

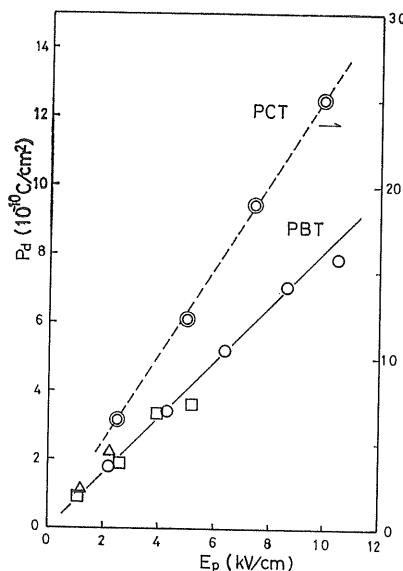
図5は、ピーク面積から算出した脱分極電荷量 P_d と E_p の関係を示す。PBTは、PCTに比較して分極しにくいことがわかる。PBTの双極子モーメント μ の値が表に見当たらないので^{36,38)}、つぎの化合物の μ の値から、PBTの μ の大きさを推定し、 P_d と μ の関係を考えてみる。



$E_p=2.6 \text{ kV/cm}, T_p=12^\circ\text{C}, \beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}, d=0.73 \text{ mm}.$

図4 Partial heating法によるPBTのTSDCピークの分離

Fig. 4 Application of the partial heating method for resolving the peak of PBT.



$\square: d=0.73 \text{ mm}, \triangle: d=0.84 \text{ mm}, \circ: d=0.85 \text{ mm}$ for PBT, $\odot: \text{PCT}$.

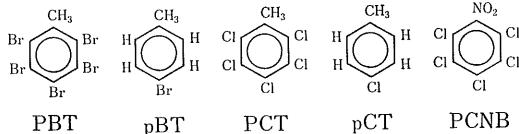
図5 PBTおよびPCTの脱分極(P_d)と E_p との関係

Fig. 5 Relationship between the depolarization (P_d) for PBT and PCT, and E_p .

$$\mu\text{-プロモトルエン (pBT)} \quad \mu=1.96 \text{ D}$$

$$\mu\text{-ペンタクロロトルエン (PCT)} \quad \mu=1.56 \text{ D}$$

$$\mu\text{-クロロトルエン (pCT)} \quad \mu=1.94 \text{ D}$$



いずれもベンゼン溶液による測定値である^{4,36,38}。PBT と pCT の μ が、ほぼ等しいことから、おそらく PBT の μ は、PCT と同程度の大きさと思われる。したがって双極子間相互作用はほぼ等しく働くであろう。よって P_d に影響を与える因子として μ よりむしろ分子の形状が大きい影響を与えるのではないかと思われる¹⁰。

3.3 PBT の TSPC

図 6 は、PBT (厚さ 0.73 mm) から得た TSPC、および TSDC である。まず、試料を短絡したまま冷却し、-170°C において直流電圧 $E_p=3.9 \text{ kV/cm}$ を印加しながら一定の昇温速度 ($\beta=2^\circ\text{C}/\text{min}$) で加熱し、TSPC 1を得た。つぎに、そのまま冷却して TSPC 2を得た。統一して加熱サイクルによって TSPC 3 および 4を得た後、最後に電場を取り去って TSDC を測定した。

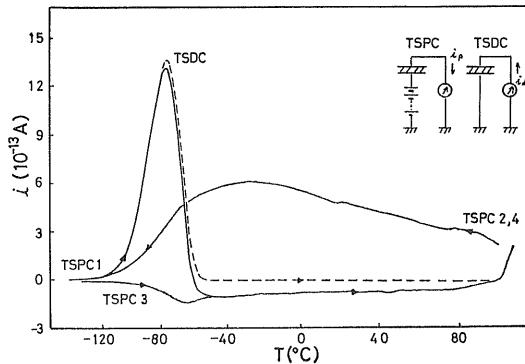
TSPC 1 は、分極電流が初めプラスの方向に流れピークを示した後、急速に減少して符号を反転し、マイナス電流の変化を示す。このマイナス電流は、約 90°C まで流れ、ふたたびプラスに方向を変えて急激な増加を示した。105°C から冷却すると、先のマイナス電流より大きなプラス電流が流れ、主ピーク付近で減少し始め -130°C 付近でゼロに近づく。これが TSPC 2、または 4 であり、ほぼ同じ変化を示した。TSPC 3 は、初めからマイナス方向に電流が流れ、小さいピークを経て 1 と同じ変化を示した。分極電流 i_p と、脱分極電流 i_d は互いにメータの極性反対で測定されたが、図 6 には比較の便宜上 i_d を i_p と同一の方向に図示してある。

McKeever と Hughes らは^{22,23}、飽和分極量 P_0 の温度依存性を無視できるものと仮定して TSPC の式を導いた。その式は Bucci と Fieschi らが導いた TSDC の式と、係数の分母にある T_p を T に変えることを除いてまったく同じ形で表わされる²¹⁻²³。したがって、TSPC のピークは、TSDC のピークと同じ温度、形状、および大きさをもち、電流の符号のみ異なる。一方、飽和分極量が Langevin の式に従う場合、 P_0 はつぎの式で表わされる。

$$P_0 = N \mu_{\text{eff}}^2 E_d / 3kT \quad (4)$$

ここで N は双極子密度、 μ_{eff} は有効双極子モーメント、 k は Boltzmann 定数である。

(4)式を考慮した Vanderschueren ら、および真道が導いた TSPC 曲線の表式は²⁴⁻²⁸、主ピークが TSDC ピークより小さく、しかも高温側で電流が反転して、マ



$E_p=3.9 \text{ kV/cm}, \beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}, d=0.73 \text{ mm}$

図 6 PBT の TSPC と TSDC

Fig. 6 TSPC and TSDC for PBT. For convenience of comparison, TSDC are plotted in the same direction as the main TSPC peak.

イナス電流のピークを与える。すなわち、温度が十分に低いところで誘電体に直流電場を印加して昇温するとき、運動の自由度を獲得した双極子が電場に配向して分極しピークを与える。その一方、同時に双極子の熱運動が激しくなり、電場の配向効果が妨げられるようになるため高温側でマイナス電流が観測される²⁴⁻²⁸。

PBT の TSPC 1 は、ピーク温度、形状、および大きさが、TSDC とは異なっており、明らかに飽和分極量の温度依存性が認められる。TSPC 1 測定後、同 2 および 4 の冷却過程でプラス電流が流れ分極する。-160°C では分極の凍結が起こり、そしてつぎの昇温過程で、いったん凍結された分極が、双極子の熱運動によって一部脱分極するため TSPC 3 の変化として示されたと思われる。

TSPC 1 から分子回転の活性化エネルギーを求め、 $\Delta E=5.4 \text{ kcal/mol}$ を得た。この値は TSDC で得た値と一致する。

なお、飽和分極量と冷却速度との関係について今後調べ報告したい。

4. 結 び

以上の結果をまとめると次のようになる。

1) ペンタブロモトルエンの多結晶試料において、周波数 30 Hz~1 MHz、温度 23.3~102.5°C の範囲で誘電吸収が観測された。この誘電吸収の機構は、ペンタクロロトルエン、ペンタクロロニトロベンゼンなどと同様に分子全体の回転遷移によることが考えられる。吸収の Arrhenius プロットから得た分子回転の活性化エネルギーは $\Delta E=16.0 \text{ kcal/mol}$ である。この値は他のベンゼン誘導体の ΔE と比較して妥当な値である。

2) この試料の熱刺激脱分極電流を $-160\sim0^\circ\text{C}$ の範囲で測定し、単一のピークを得た。このピーク温度 T_m は、種々の分極条件の下でつねに -78°C であった。单一緩和過程を仮定して活性化エネルギー $\Delta E=5.4 \text{ kcal/mol}$ が得られた。また、Partial heating 法を用いて緩和過程に分布があることを認めた。

分極の機構は、PBT 結晶における分子が配向に関して無秩序な状態にあることと関連があり、誘電吸収の機構と原起を同じくし、分子の回転遷移に基づくと考えられる。また、分子の形状、および置換基の大きさは、固相における分子回転の自由度を左右する因子と考えられる。

3) 热刺激分極電流を $-170\sim105^\circ\text{C}$ の範囲で測定した。主ピークの値は、TSDC のピーク値に比べ小さく、 T_m の位置に多少の差がみられ、さらに高温側に極性の異なるピークが観測され、飽和分極量の温度依存性が認められた。

この研究を進めるにあたり、つねにご指導とお励まし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。

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 (1970) 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) 川原博敏、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：静電気学会誌、10 (1986) 168
- 11) 北沢千和：分子構造総合討論会講演要旨集、p. 311 (1974)
- 12) 北沢千和：分子構造総合討論会講演要旨集、p. 196 (1977)
- 13) C. Kitazawa : Abstracts of Papers, Part 2, No. 172, ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii (1979)
- 14) 北沢千和：信州大学医療技術短期大学部紀要、11 (1985) 1
- 15) 北沢千和：高分子電気物性・静電気合同研究会要旨集、p. 3, 高分子学会 (1980)
- 16) 北沢千和：静電気学会講演論文集、'80, p. 64, 静電気学会 (1980)
- 17) 北沢千和：静電気学会講演論文集'86, p. 313, 静電気学会 (1986)
- 18) J. Vanderschueren and J. Gasiot : *Topics in Applied Physics*, Vol. 37, ed. P. Bräunlich, pp. 135-223, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- 19) J. van Turnhout : *Topics in Applied Physics*, Vol. 33, ed. G.M. Sessler, pp. 81-215, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 20) J. van Turnhout : *Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1975)
- 21) R. Chen and Y. Kirsh : *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, pp. 60-81, Pergamon Press, Oxford, New York, Tront, Sydney, Paris, Frankfurt (1981)
- 22) S.W.S. McKeever and D.M. Hughes : J. Phys. D : Appl. Phys., 8 (1975) 1520
- 23) S.W.S. McKeever and D.M. Hughes : J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978) 211
- 24) J.C. Manificier, J. Gasiot, P. Parot and J.P. Fillard : J. Phys. C : Solid State Phys., 11 (1978) 1011
- 25) J. Gasiot, J. Vanderschueren, P. Parot, A. Linkens, J.C. Manificier and J. Jimenez-Lopez : *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications*, ed. Y. Wada, M.M. Perlman and H. Kokado, pp. 251-255, Kodansha Ltd., Tokyo and Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1979); K. Shindo : *ditto* pp. 302-306
- 26) J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Gasiot, J.P. Fillard and P. Parot : J. Appl. Phys., 51 (1980) 4967
- 27) J. Vanderschueren, M. Ladang and J. Nieuzeette : IEEE Trans. Electr. Insul., EI-17 (1982) 189
- 28) 真道公雄：高分子論文集、38 (1981) 127
- 29) 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)
- 30) H. Frohlich : *Theory of Dielectrics*, Sec. 8.11, Oxford University Press, Oxford (1958)
- 31) J.S. Cook and R.J. Meakins : Trans. Faraday Soc., 51 (1955) 1483
- 32) J.S. Dryden and R.J. Meakins : Rev. Pure Appl. Chem., 7 (1957) 15
- 33) R.J. Meakins : *Progress in Dielectrics*, Vol. 3, ed. J.B. Birks and J. Hart, pp. 150-202, Heywood, London (1961)
- 34) W.R. Krigbaum and G.C. Wildman : Acta Cryst., B27 (1971) 2353
- 35) 日野太郎：電気学会論文誌 A, 93 (1973) 465
- 36) A.L. McClellan : *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, San Francisco, London (1963)
- 37) M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 42 (1971) 2645
- 38) C.P. Smyth : *Dielectric Behavior and Structure*, p. 321, McGraw-Hill Book Co., New York (1955)