

論 文

プロモペンタメチルベンゼン結晶の
熱刺激電流と誘電吸収

北澤千和*

(1997年7月7日受理)

Thermally Stimulated Current and Dielectric Absorption
in Crystalline Bromopentamethylbenzene

Chikazu KITAZAWA*

(Received July 7, 1997)

The relaxation processes of pressed discs of bromopentamethylbenzene (BPMB) have been determined with the use of two methods: one with thermally stimulated current measurement (TSC, TSPC and TSDC), and the other ac dielectric measurement. The substance shows three peaks of TSPC at -160, -128 and -112°C, and a single peak of TSDC at -160°C, respectively, with the constant heating rate of 2.5°C/min. The first peak of TSPC corresponds with TSDC peak, probably due to the whole molecular rotational relaxation of the polar molecule. The peaks of second and third would be related to phase transition of the crystal. Dielectric behaviors of this compound indicate that a considerable amount of molecular freedom exists in the solid state at room temperature.

1. 緒 言

種々のクロロメチルベンゼン誘導体において、結晶中の分子の回転配向に起因する熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current, TSC) が観測される^{1,2)}、また、ペンタプロモトルエン (PBT) の TSC の電流最大を示す温度 (ピーク温度 T_m) は、ペンタクロロトルエン (PCT)^{1,2)} と比較して高温域に測定される³⁾。これらいわゆる “over crowded halogenated compounds” の TSC は、置換基の大きさ、および位置や数によって特徴的な形状を持つ曲線で測定される¹⁻⁴⁾。

この論文は、プロモペンタメチルベンゼン (BPMB) 結晶の熱刺激分極電流-脱分極電流 (Thermally Stimulated Polarization Current and Depolarization Current, TSPC-TSDC) を昇温サイクルによって連続的に測定し⁴⁾、併せて ac 誘電測定を行って結晶の分極機構、および誘電パラメータの検討、TSC 変化に対する臭素原子およびメチル基の位置、数、原子量や容積効果、および結晶の相転移との関連について考察したものである。

2. 実 験

2.1 試 料

プロモペンタメチルベンゼン (BPMB) $C_6Br(CH_3)_5$: 市販品 (Lancaster Synthesis 製) をゾーン・リファインした。mp.163.2°C。

ヘキサメチルベンゼン (HMB) $C_6(CH_3)_6$: 市販品 (東京化成製) をエタノールで数回再結晶した後、ゾーン・リファインした。mp.166.5°C。

精製した試料は、錠剤成型器を使用して減圧下で直径 20 mm、および 30 mm の円板状に加圧成型 (250 kg/cm^2) して測定に用いた。

2.2 热刺激電流測定と誘電測定

熱刺激電流測定 : TSC 測定装置 (東洋精機製) を用いて以下の手順で測定した。(1) 試料 (直径 20 mm, 厚さ 0.74, 0.77 mm) を平行板電極に挟み短絡した状態で一旦冷却し、直流電圧 E_p を印加して加熱を開始し一定の速度 $\beta (=dT/dt)^\circ\text{C}/\text{min}$ で 0°C 付近まで昇温して熱刺激分極電流、TSPC1st, を測定した。(2) つぎに電圧を印加したまま速度 $-\beta^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却過程の TSPC2nd を測定した。(3) 再び昇温-冷却を繰り返して (以下昇温サイクル) TSPC3rd, および 4th を得た。(4) 最後に電場を取り去って熱刺激脱分極電流、TSDC を測定した。電極は直径 20 mm のものを用いた。

ac 誘電測定 : 変成器ブリッジ (安藤電気製 TR-10C 型)

キーワード：プロモペンタメチルベンゼン、熱刺激電流、誘電吸収、相転移

* 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

を用いて周波数 110 Hz~1 MHz, 温度 -90~19°C の範囲で誘電率 ϵ' , および誘電損失 ϵ'' を測定した (試料: 直径 30 mm, 厚さ 0.96 mm). 主電極の直径は 24 mm, ガード電極があるものを用いた。

3. 結果と考察

3.1 BPMB の TSC と分極

図 1 は、BPMB (厚さ 0.74 mm) 試料を一旦液体窒素温度に冷却した後、直流電圧 $E_p = 3.9 \times 10^5$ V/m を印加し一定の速度 $\beta = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温サイクルを繰り返して得た TSPC1st~4th, および TSDC 曲線を示す。なお、冷却速度の制御は -100°C 以下で十分ではなかった。

TSPC1st (実線) は、約 -180°C から 0°C までの昇温過程において正の変位電流ピーク 1, 2, 3 を $T_m = -160$, -128, -112°C に示した後、減少して零を経て符号を変え負電流となった。つぎの冷却過程で得た TSPC2nd (鎖線) は、0°C 付近から 1st の負電流をほぼ補償する大きさの正電流が流れ徐々に減少し零を経て負の鋭いピーク 4 (-117°C) を与え基線に向かって減少した。再び昇温して得た TSPC3rd (点線) は、初め小さく負に流れたが (図 1(a)), 極性を変えて増加し同 1st の段階と異なる高さのピ

ーク 2, 3 (-128, -112°C) を示した。ピーク 2, 3 は昇温サイクルを繰り返すごとに高さを変える傾向があった。再度冷却して得た TSPC4th は、同 2nd とほぼ一致した。あらかじめ未分極試料について電流変化を測定し、昇温過程で -128°C に負の小ピークと -111°C に電流低下を、冷却過程で -117°C に 1×10^{-13} A 以下の正電流ピークを測定した。TSPC ピーク 2, 3, 4 (-128, -112, -117°C) は未分極試料の電流変化の温度位置と一致する。最後に得た TSDC は、 $T_m = -160^\circ\text{C}$ にピークを持ち高温側で尾を引く再現性のある電流曲線であった。ピークの温度位置は TSPC1st のピーク 1 と一致し、電流符号は反対であった。また、TSDC のピーク面積 Q_d は TSPC の Q_p とほぼ等しいことがわかった。ただし、 Q_d は TSPC1st から 3rd の電流曲線を差し引いて求めた。この結果、-160°C の TSC ピークは、未分極試料で得られたピーク 2, 3, 4 と異なる温度域にあり、BPMB 結晶の電場効果によって得られた熱刺激現象と考えられる。

図 2 は、試料に種々な直流電圧を印加して分極し、TSDC を測定した結果である。ピーク面積 Q_d および高さと分極電圧 E_p との間に直線関係が得られた。TSDC と TSPC のピーク 1 との関係は可逆的な分極-脱分極過程と考えられる。分極が配向分極によるとすれば平衡分極量の温度依存性^{2,5)}

$$P_e(T) = N \mu_{eff}^2 E_p / 3kT \quad (1)$$

に基づく分極の減少に対応した電流変化が観測されるはずであり、図 1(a)の負電流部分がその変化を示していると思われる。すなわち、TSPC1st のピーク 1 は飽和分極へ向か

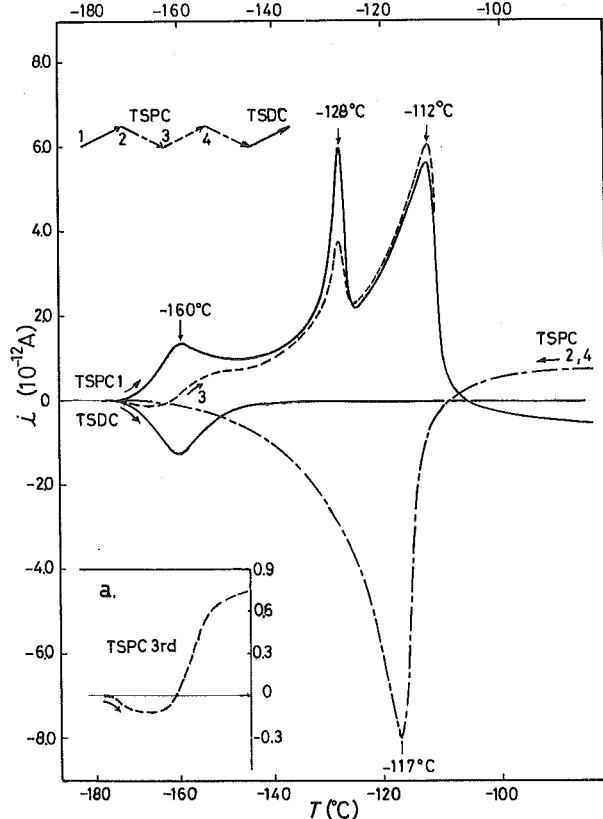


図 1 プロモペンタメチルベンゼン (BPMB) の TSC スペクトル

Fig. 1 TSC spectra for BPMB.

$E_p = 3.9 \times 10^5$ V/m, $\beta = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d = 0.74$ mm thick.

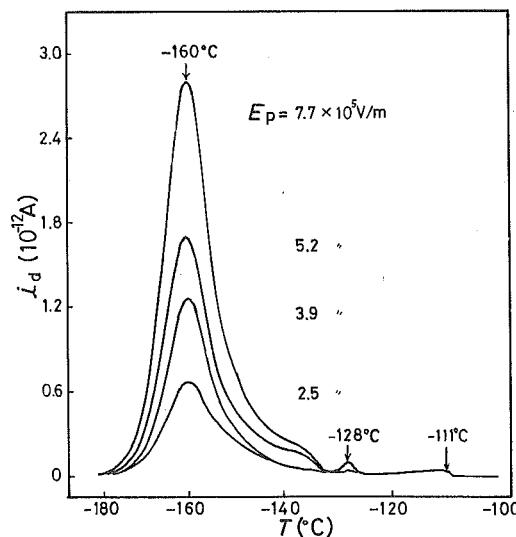


図 2 種々の印加電圧で分極した BPMB の TSDC スペクトル

Fig. 2 Dependence of TSDC peak for BPMB on polarization field strength (E_p).

$d = 0.74$ mm thick.

表 1 TSC 測定および誘電測定で得られた活性化エネルギー

Table 1 Comparison of the activation energy of molecular rotation calculated from TSC measurement and dielectric measurement.

Materials	ΔE_{TSC} (kcal/mol)	ΔE_{DK} (kcal/mol)
BPMB	4.9	8.3, 9.22 ^c
PBT	5.4 ^a	16.0 ^a
PCNB	6.6 ^b	16.1 ^d
PCT	4.9 ^b	11.6 ^e , 12.1 ^f
TCmX	4.0 ^b	8.3 ^g

^a Ref. 3); ^b Ref. 1); ^c Ref. 16); ^d Ref. 17); ^e Ref. 19);

^f Ref. 10); ^g Ref. 20).

う動きと同時に(1)式による分極の減少が並行し、2ndで冷却によって分極が増加に向かい可逆的に補償される。そして3rdで(1)式による変化だけが観測されると考えられる²⁾。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の定数である。

配向分極を与える原因として、すでに報告したペンタクロロニトロベンゼン(PCNB)、ペンタブロモトルエン(PBT)等¹⁻³⁾と同様に、結晶の格子点を占めるBPMB極性分子がベンゼン環に垂直な直線を回転の軸として電場へ回転配向する機構が考えられる。

TSDCピークにInitial rising法⁶⁾を適用して $\ln i$ と $1/T$ との関係から分子回転の活性化エネルギーを求め、 $\Delta E_{TSD}=4.9\text{ kcal/mol}$ を得た。この値は表1にあげるPBT等の活性化エネルギーと比較して合理的な大きさと考えられる。

つぎにTSPC1st、および3rdの-160°C以上のピーク2、3(-128, -112°C)、およびTSPC2nd、4thの負ピーク4(-117°C)について考察する。これらピークの電流値は主ピークに比較して数倍の値を示し、未分極試料の数十倍に達した。ピーク2、3は昇温サイクルによって高さが変動し、また、分極電圧 $E_p>3.9\times 10^5\text{ V/m}$ のときTSDCピークの高温側に $1\times 10^{-13}\text{ A}$ 以下の小ピークおよび電流曲折(-128, -111°C)が測定された。その温度位置はTSPCピーク2、3と一致するが、可逆的ではない。これらの電流変化を与える原因は配向分極によるとは考えにくい。これらの変化の原因を検討するために、BPMB分子と類似のヘキサメチルベンゼン(HMB)結晶についてTSC測定を行って比較考察した。

図3にHMB試料(厚さ0.82mm)のTSC曲線を示す。HMB結晶は3相からなり、-156.6°CにIII相からII相へのλ転移点を持つ化合物である⁷⁻⁹⁾。直流電圧 $E_p=4.7\times 10^5\text{ V/m}$ を印加し昇温サイクルを繰り返してTSCを測定した。昇温過程のTSPC1stは-154°Cに電流値*i*=0.5×

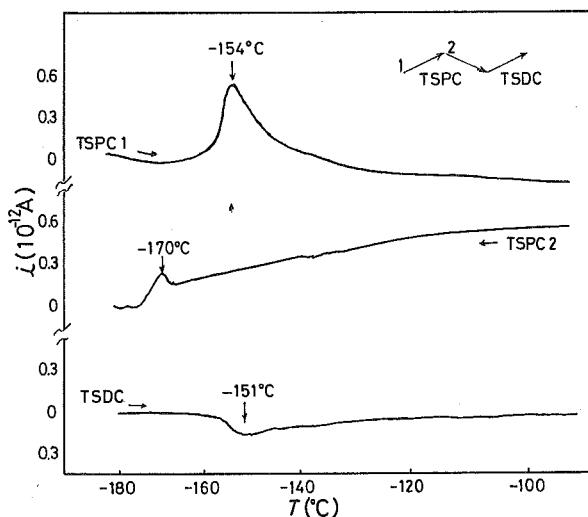


図3 ヘキサメチルベンゼン(HMB)のTSCスペクトル

Fig. 3 TSC spectra for HMB.

$E_p=4.7\times 10^5\text{ V/m}$, $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d=0.82\text{ mm}$ thick.

10^{-12} A のピークを示したが、続く冷却過程で-170°Cへ移動し、昇-降温によって高さが変化した。TSDCはTSPCと異符号でピーク($i=0.15\times 10^{-12}\text{ A}$)を-151°Cに持つ幅広い変化が測定された。あらかじめ、未分極試料について液体窒素温度から0°C付近までの電流変化を測定し、昇温過程で-154°Cに、冷却過程では-170°Cに約 $0.15\times 10^{-12}\text{ A}$ の電流を観測した。HMBのメチル基は、互いにギアのように噛み合っているため回転は容易でなく振動している状態から束縛回転へ一次転移することが報告されている^{8,9)}。HMBのTSCは、おそらく転移後、分子の極性がメチル基のあるモードの協同的束縛回転(cooperative motion)¹⁰⁾によって変化するため外部電場の下で未分極試料に比べて大きい電流値を持つTSPCが測定され、また、転移により分極が凍結されないため未分極試料と同程度の大きさを持ち、形状が変化しやすいTSDCピークが測定されたと考えられる。

BPMB分子の場合、隣り合った5個のメチル基は、同程度の容積および回転半径を持つ臭素原子(表2)^{1,11)}が間にあるため、HMBの隣接したメチル基に比べて束縛されていると考えられる。しかし、温度が上昇して分極によるBPMB分子全体の再配向運動が進行すると並行して自由度を獲得したメチル基があるモードの協同的回転運動

表2 原子および置換基の容積と回転半径

Table 2 Volume increments (\AA^3) and radius of rotation (\AA) of certain common groups of atoms.

C-CH ₃	23.4,	2.0;	C-Br	26.0,	1.95
C-Cl	19.9,	1.80;	C-NO ₂	23.0,	2.39
C-NH ₂	19.7,	1.92			

により互いに C-CH₃ 結合軸をベンゼン環面外へ偏角し分子の極性変化を引き起こしてピーク 2, 3 が測定されたと考えられる。一方、冷却過程ではピーク 4 (-117°C) を経て協同運動が収束に向かうので単調減少する変位電流が測定されたのではないかと思われる。また、ピーク 2, 3 の高さの小さい変動、およびピーク数の減少、温度位置の移動など熱履歴によるもので結晶の転移に関連があると考えられる。ちなみに、隣接したメチル基を持つ 1, 2, 3-トリクロロ-4, 5, 6-トリメチルベンゼン (TCTMB) の TSPC 主ピーク高温側で測定されたピーク 2 (-56°C) は電場効果が著しく、ピークの高さが変化し、冷却過程で温度位置が -56°C から -61°C へ 5°C も移動する²⁾。TCTMB にはこの温度域に熱容量測定によって観測された滑らかな λ 型転移¹²⁾があり、TSC が測定された温度域と一致する。また、テトラクロロオルトキシレン (TCO₂X) の主ピーク高温側の電流変化は、隣接メチル基の回転運動によって生じた分子の極性変化と考えられる²⁾。以上の TSC 変化に対して、隣接したメチル基を持たない誘導体、例えば PBT, PCNB, PCT, TCmX 等の場合、Bucci-Fieschi 理論⁵⁾から導かれる典型的な TSC、すなわち単一ピークが測定される^{1, 2)}。現在のところ BPMB 結晶の TSC 測定域に示差走査熱量測定による熱変化は検出されていない。高次の転移でないかと思われる。

3.2 BPMB の ac 誘電吸収

図 4 に、-90~19°C の種々な温度における誘電率 ϵ' 、および誘電損失 ϵ'' の周波数変化を示す。測定した周波数お

よび温度領域に明らかな分散が得られた。分散域は温度の上昇とともに高い周波数領域へ移動する傾向がある。吸収曲線は Debye 型吸収に比較して幅広く緩和時間の分布に基づくものと思われる。 $-60\sim3.4^\circ\text{C}$ の Cole-Cole plot¹³⁻¹⁵⁾は円弧を与え分布のパラメータ β は 0.24 (-60°C) から 0.18 (3.4°C) へ減少する傾向があり、さらに高温では Debye 型吸収に近づくことが考えられる。Cole-Cole plot から静的誘電率 ϵ'_0 、光学的誘電率 ϵ'_{∞} 、最大損失係数 ϵ''_{\max} および分布のパラメータ β を求め表 3 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、 $2\epsilon''_{\max}$ の値は $(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})$ に比較して小さく分布幅が広いことがわかる。また、-90°C における分散および吸収は -60°C 以上の変化と異なり、Cole-Cole 図は skewed arc を示し、Debye 型以外に別の分散の存在が考えられる。Y. Balcou, J. Meinnel らは、われわれとほぼ一致する温度分散と吸収を得ており、Debye 型の分散を含め二もしくは三つの分散を示唆している¹⁶⁾。

BPMB 結晶の -60°C 以上の吸収は完全な Debye 型ではないが、PBT³⁾ や PCNB¹⁷⁾ 等の場合と同様に結晶中の分子回転に基づくものと考えられる。結晶中の分子の回転遷移の活性化エネルギー ΔE_{DK} は、

$$f_{\max} = A \exp(-\Delta E_{\text{DK}}/kT) \quad (2)$$

の式を用いて求められる¹³⁻¹⁵⁾。ここで f_{\max} は誘電損失の最大周波数、 A は頻度因子、 k は Boltzmann の定数、 T は絶対温度である。また、平衡状態において配向分子がとる方位の間のエネルギー差を ΔE_0 とすると、 ΔE_0 は次の式で

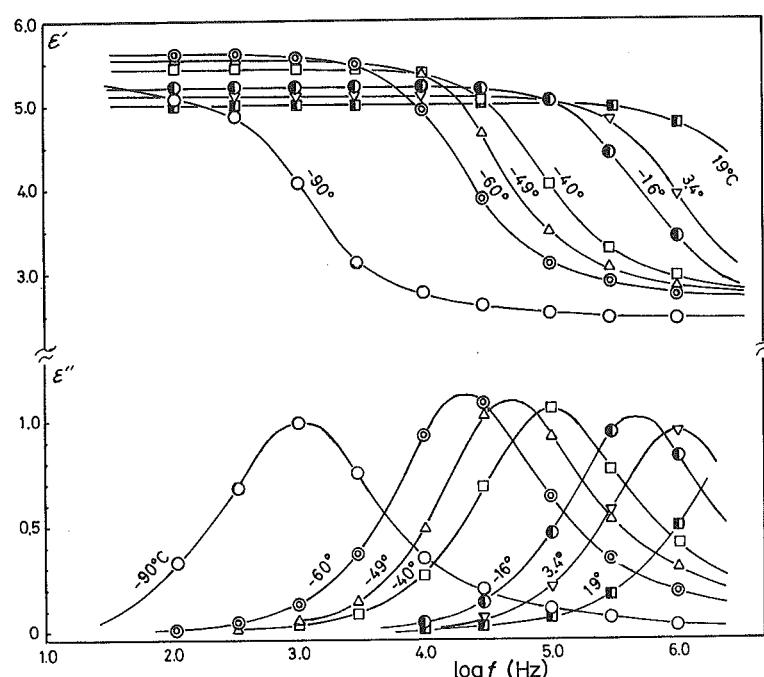


図 4 BPMB の誘電分散と吸収

Fig. 4 Dielectric dispersion and absorption of BPMB crystal.
 $d=0.96\text{ mm thick.}$

表 3 静的誘電率 (ϵ'_0)、光学的誘電率 (ϵ'_{∞})、最大損失係数 (ϵ''_{\max})、および分布パラメータ (β)

Table 3 Experimental values of static permittivities (ϵ'_0), optical permittivities (ϵ'_{∞}), maximum loss factors (ϵ''_{\max}) and distribution parameters (β).

Temp.(K)	ϵ'_0	ϵ'_{∞}	$(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})$	$2\epsilon''_{\max}$	β
213.2	5.62	2.80	2.82	2.24	0.24
224.2	5.58	2.82	2.76	2.22	0.22
232.9	5.46	2.82	2.64	2.12	0.21
257.2	5.26	2.82	2.44	2.02	0.19
276.6	5.12	2.82	2.30	1.90	0.18

$$\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty} = (C/T) \{1 + \cosh(\Delta E_0/kT)\}^{-1} \quad (3)$$

で表され、 $\Delta E_0 = 0$ であれば次のように簡単になる¹³⁻¹⁵⁾.

$$(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty}) = C/T \quad (4)$$

C は定数である。

(2)式により $f_{\max} \sim 1/T$ プロットから、分子回転の活性化エネルギー $\Delta E_{\text{DK}} = 8.3 \text{ kcal/mol}$ を得た(表1)。また、 $(\epsilon'_0 - \epsilon'_{\infty})$ と $1/T$ との間に直線関係が得られたので、平衡位置のエネルギー差は $\Delta E_0 = 0$ と考えられる。

BPMB 結晶の構造解析の結果が、現在 Cambridge Structural Database にないので厳密なことはいえないが、もし PBT と類似の構造¹⁸⁾をとるとすれば結晶の格子点を占める分子の臭素原子はベンゼン環の六つの方位を統計的に等しい確率でとり配向に関して無秩序な状態(disordered state)にあると考えられる。いいかえれば分子はベンゼン環に直交する直線を回転の軸として $n\pi/3$ の周期で大きな異なるポテンシャル障壁によって遮られた等しいエネルギー ΔE_0 の六つの方位のいずれかをとって平衡状態にあり、直流電場の下である方位から他の方位へ回転遷移する配向分極の過程で TSPC が観測され、逆に配向が凍結された分極状態から、元の無秩序な平衡状態に戻る脱分極過程で TSDC が測定されると考えられる。また、交番電場におかれた BPMB 分子は周波数に応じて運動の自由度を持ち、回転配向するので誘電分散、および誘電吸収が測定されると考えられる。吸収は温度が低いときは緩和時間に分布がありプロードに観測されるが、温度が高くなるに従って分布のパラメータ β は減少し、次第に单一緩和型に近づくものと思われる。吸収の Arrhenius plot を等価周波数($10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ Hz}$)⁵⁾へ外挿して求めた温度位置 $T = -162^\circ\text{C}$ は、TSC の主ピーク(-160°C)と良く対応しており、TSC 主ピークと分極機構の関連が認められる。さらに、 -90°C で観測された誘電分散に Debye 型以外の分散があるとすれば、おそらく TSC ピーク 2, 3 ($-128, -112^\circ\text{C}$) に対応している可能性が考えられる。今後、電極容器を改良して低温領域の誘電測定を行って検討し報告する予定である。

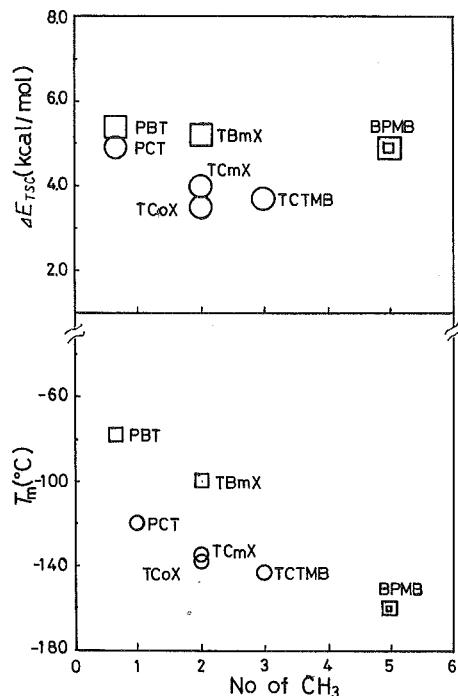


図 5 ハロメチルベンゼン類の分子回転の活性化エネルギー (ΔE_{TSC}) およびピーク温度 (T_m) とメチル基数との関係

Fig. 5 Dependence of the activation energy (ΔE_{TSC}) of molecular rotation and of the peak maximum temperature (T_m) of TSC peak of halomethylbenzenes on number of methyl groups.

3.3 ハロメチルベンゼン類の TSC

図 5 は、クロロおよびプロモベンゼン類のメチル基数に対する a) TSC 測定によって得た活性化エネルギー ΔE_{TSD} 、および b) ピーク温度 T_m との関係を示す¹⁻³⁾。

一連のベンゼン誘導体の ΔE_{TSD} はメチル基数の増加にしたがって減少し、 T_m は低温側へ移動する傾向が見られる。BPMB, PBT, TBmX などプロモ誘導体では、 ΔE_{TSD} がクロロ誘導体に比べて大きく、 T_m は高温側に位置する傾向があり、臭素の原子量、および体積効果^{1,11)}によることが考えられる。また、クロロ誘導体の T_m はメチル基数とともに低温側へ移動する。その原因是メチル基の容積、および結合軸の回りの回転半径が塩素原子に比べて大きいため、メチル基数に応じて分子容が大きくなり、加えて隣接メチル基の協同的束縛回転が分子全体の配向回転を容易にし T_m を低温側へ移動するのではないかと思われる。

4. 結 び

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 1) プロモベンタメチルベンゼンの多結晶試料に熱刺激電流曲線、および誘電吸収が測定された。
- 2) TSC の主ピーク、および誘電吸収を与える原因は、結晶中の配向に関して乱れた状態にある極性分子の回転配

向に起因すると考えられる。

3) TSPC の主ピーク高温側の電流変化は、隣接メチル基の相互作用による分子の極性変化に起因し、結晶の転移との関連が考えられる。

4) ハロメチルベンゼンのTSC ピークの温度位置および活性化エネルギーはメチル基数に依存する傾向があり、また、置換基の原子量や、容積に関係がある。

参考文献

- 1) 北澤千和：静電気学会誌, **10** (1986) 168
- 2) 北澤千和：静電気学会誌, **14** (1990) 327
- 3) 北澤千和：静電気学会誌, **12** (1988) 48
- 4) 北澤千和：静電気学会講演論文集'89, p. 29, 静電気学会 (1989)
- 5) J. Vandersehueren, A. Linkens, J. Gasiot, J.P. Fillard and P. Parot : J. Appl. Phys., **51** (1980) 4967 ; J. Vanderschueren and J. Gasiot : *Topics in Applied Physics*, Vol. 37, ed. P. Braunlich, pp. 135-223, Springer-Verlag, Berlin, Heiderberg, New York (1979)
- 6) G.F.J. Garlick and A.F. Gibson : Proc. Phys. Soc. (London), **A60** (1948) 574
- 7) A. Tulinsky and J. G. White : Acta Cryst., **11** (1958) 7
- 8) P.S. Allen and A. Cowking : J. Chem. Phys., **47** (1967) 4286
- 9) S. Takeda, T. Fujiwara and H. Chihara : J. Phys. Soc. Jpn., **58** (1989) 1793
- 10) C. Brot and I. Darmon : J. Chem. Phys., **53** (1970) 2271
- 11) A.I. Kitaigorodsky : *Molecular Crystals and Molecules*, ed. E. M. Loeble, pp. 20, Academic Press, New York and London (1973)
- 12) M. Lagarrigue : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **17** (1971) 237
- 13) N.E. Hill, W.E. Vaughan, A.H. Price and M. Davies : *Dielectric Properties and Molecular Behaviour*, p. 48, van Nostrand Reinhold Co., London, New York (1969)
- 14) C.P. Smyth : *Dielectric Behavior and Structure*, p. 52, McGraw-Hill, New York (1955)
- 15) R.J. Meakins : *Progress in Dielectrics*, Vol. 3, ed. J.B. Birks and J. Hart, p. 160, Heywood, London (1961)
- 16) Y. Balcou and J. Meinnel : J. Chim. Phys., **63** (1966) 114
- 17) A. Aihara, C. Kitazawa and A. Nohara : Bull. Chem. Soc. Jpn., **43** (1970) 3750
- 18) W.R. Krigbaum and G.C. Wildman : Acta Cryst., **B27** (1971) 2353
- 19) A. Turney : Proc. Inst. Electr. Eng., **100** (1953) 46
- 20) W. Kauzmann : Rev. Mod. Phys., **14** (1942) 12