

## p-クロロニトロベンゼンの熱刺激脱分極電流

北 沢 千 和\*

### Thermally Stimulated Depolarization Current of p-Chloronitrobenzene

Chikazu KITAZAWA

Thermally stimulated depolarization current (TSDC) has been measured with the pressed discs of p-chloronitrobenzene (pCNB) under various polarizing conditions. The peak temperature at which the maximum current occurred in TSDC spectra for pCNB was found always at  $-24^{\circ}\text{C}$  with the constant heating rate of  $1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . The depolarization charge ( $Q_d$ ) was dependent on the polarizing field strength, but was independent of the sample thickness. The dipole density calculated by the Debye theory was in fair agreement with the molecular density in the crystal. The peak under TSDC for pCNB may be caused from the orientational polarization of the whole molecular rotation in the solid state. The activation energy for the rotation was determined by the initial rising method of Garlick and Gibson. The polarization process was discussed in relation to the crystal structure of the substance.

#### 1 緒 言

p-クロロニトロベンゼンの結晶は、分子の配向に関して不規則な構造 (disordered structure) をもち<sup>1)</sup>、その構造に関連して誘電吸収が観測され、<sup>2), 3)</sup> 構造および物性面で興味ある物質である。

著者らは、この物質の電気分極の過程 (双極子、空間電荷、界面分極など) を熱刺激脱分極電流 (Thermally Stimulated Depolarization Current, 以下 TSDC) を測定する方法<sup>4-9)</sup>によって検討し<sup>10)</sup>、分極過程と分子の配向状態との関連について考察した。

#### 2 実 験

p-クロロニトロベンゼン ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ , MW 157.6, 以下 pCNB) は、市販品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  $83.5^{\circ}\text{C}$

精製した試料は、直径20mm、厚さ0.70, 0.83, 0.94mmのディスクに加圧成型 (荷重

\*信州大学医療技術短期大学部一般教育

100kg/cm<sup>2</sup>) し、いずれも成型時の歪を除くため、約50°Cで14時間アニールして測定に用いた。

TSDC の測定は、既報で述べた方法、装置<sup>11,16)</sup>によって行なった。

### 3 結果と考察

図1は、pCNB (厚さ0.70mm) を温度  $T_p=24^\circ\text{C}$  において、種々の分極電圧  $E_p=1.4\sim 10.9\text{kV/cm}$  を印加して分極した後観測された TSDC 曲線である。 $-80^\circ\sim -5^\circ\text{C}$  の温度域にピークが観測され、電流が最大となる温度 (ピーク温度)  $T_m$  は  $-24^\circ\text{C}$  であった。このとき昇温速度は  $\beta=1.2^\circ\text{C/min}$ , 分極時間は  $t_p=4\text{min}$  であった。

未分極の試料, および一度 TSDC 測定した試料を, ふたたび冷却し昇温した場合, 電流はほとんど観測されなかった。従って, 得られた TSDC  $i_d$  は, 直流電場において pCNB が何らかの状態変化を起こし, 分極した電荷が熱的に緩和されて移動し観測されたと考えられる。TSDC の方向は, 電圧を加えた方向と反対である。

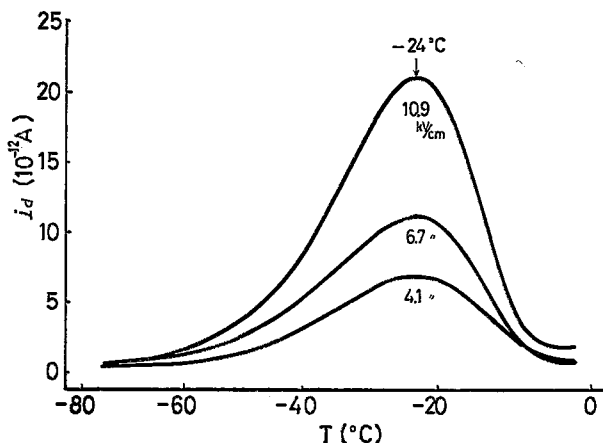


図1 種々の分極電圧 ( $E_p$ ) で分極した p-クロロニトロベンゼン (pCNB) の熱刺激脱分極電流 (TSDC) スペクトル。分極温度 ( $T_p$ )  $24^\circ\text{C}$ , 分極時間 ( $t_p$ ) 4 min, 昇温速度 ( $\beta$ )  $1.2^\circ\text{C/min}$ .

Fig.1 TSDC spectra for pressed disc of p-chloronitrobenzene (pCNB) polarized various polarizing field ( $E_p$ ). The polarizing temperature ( $T_p$ ), the polarizing time ( $t_p$ ) and the heating rate ( $\beta$ ) were  $24^\circ\text{C}$ , 4 min and  $1.2^\circ\text{C/min}$ , respectively.

図2 aは,  $T_m$  と  $E_p$  の関係を示す。図2 bは, 温度を  $T_p=-20^\circ\sim 24^\circ\text{C}$  に変え, 一定の電圧  $E_p=4.1\text{kV/cm}$  を加えて分極した場合に得られた TSDC の  $T_m$  と  $T_p$  の関係である。図2から,  $T_m$  は,  $E_p$  および  $T_p$  の変化にかかわらず温度位置が一定であった。

TSDC の理論から<sup>4-9,16)</sup>,  $T_m$  は,  $\Delta E$  および  $\tau_0$  と次の関係がある。

$$kT_m^2 = \beta \Delta E \tau(T_m) = \beta \Delta E \tau_0 \exp(\Delta E/kT_m) \quad (1)$$

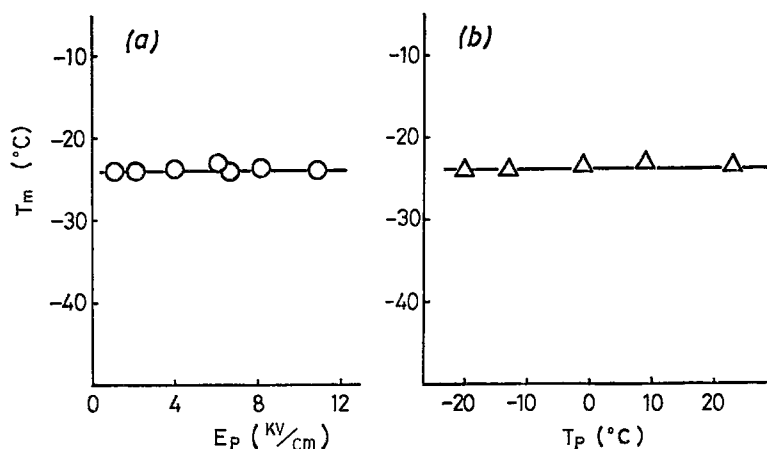


図2 pCNB のピーク温度 ( $T_m$ ) と  $E_p$  および  $T_p$  の関係。a)  $T_m \sim E_p$  ( $T_p = 24^\circ\text{C}$ ,  $t_p = 4$  min) b)  $T_m \sim T_p$  ( $E_p = 4.1$  kV/cm,  $t_p = 4$  min)  
 Fig.2 Relationship between the peak temperature ( $T_m$ ) in TSDC spectra for pCNB and  $E_p$ , and  $T_p$ . a)  $T_m \sim E_p$  ( $T = 24^\circ\text{C}$ ,  $t = 4$  min.) b)  $T_m \sim T_p$  ( $E_p = 4.1$  kV/cm,  $t_p = 4$  min.)

ここで  $\Delta E$  は双極子の回転に必要な活性化エネルギー,  $\tau_0$  は温度に依存しない定数,  $k$  は Boltzmann の定数,  $\tau(T_m) = \tau_0 \exp(\Delta E/RT_m)$  である。

(1)から,  $T_m$  は,  $E_p$  および  $T_p$  に依存しない。従って,  $\beta$  を一定にすると  $T_m$  は, 物質固有の値と考えることができる。

脱分極電流  $i_d$  を時間  $t$  で積分すると, 脱分極電荷量  $Q_d$  が求まる<sup>11)</sup>。

$$Q_d = \int_{T_0}^T i_d dT \quad (2)$$

ただし,  $T = T_0 + \beta t$  である。

図3は, ピークを図形積分して得た  $Q_d$  と  $E_p$  の関係を示す。 $Q_d$  は  $E_p$  に比例し, 直線的に増加する。しかし, 試料の厚さには依存しない。この傾向から, 電極からの注入電荷, あるいはイオン性空間電荷による分極の寄与は無いと考えられる<sup>7,12)</sup>。

Debye の理論<sup>13)</sup>によって分極  $P$  は

$$P = \frac{N_{\text{dip}} \mu_{\text{eff}}^2 E_p}{3k T_p} \quad (3)$$

で表わされる\*1。ここで  $\mu_{\text{eff}}$  は有効双極子モーメント,  $N_{\text{dip}}$  は双極子密度である。

分極が双極子の配向のみによると仮定して(3)式により  $N_{\text{dip}}$  を求めてみる。なお, 配向分極は, 極性分子または分子を構成する極性基が電場で回転運動することによって起る。pCNB は固い分子であるから分子全体の回転が考えられる。双極子モーメントを  $\mu_{\text{eff}} = 2.65\text{D}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$  溶液)<sup>14)</sup>,  $E_p = 4.1$  kV/cm,  $T_p = 24^\circ\text{C}$  におけるピークから得た分極  $P = 3.4 \times 10^{-9} \text{ coul/cm}^2$  \*2 を用いて  $N_{\text{dip}} = 1.3 \times 10^{21} \text{ dipole/cm}^3$  が得られる。一方, 分子量と

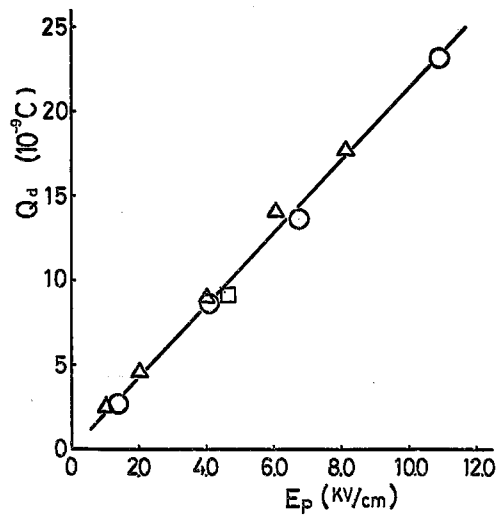


図3 pCNB の脱分極電荷量 ( $Q_d$ ) と  $E_p$  の関係。試料の厚さ; ○: 0.70; □: 0.83; △: 0.94mm

Fig. 3 Relationship between the depolarization charge ( $Q_d$ ) for pCNB and  $E_p$ . Sample thickness: ○: 0.70; □: 0.83; △: 0.94mm.

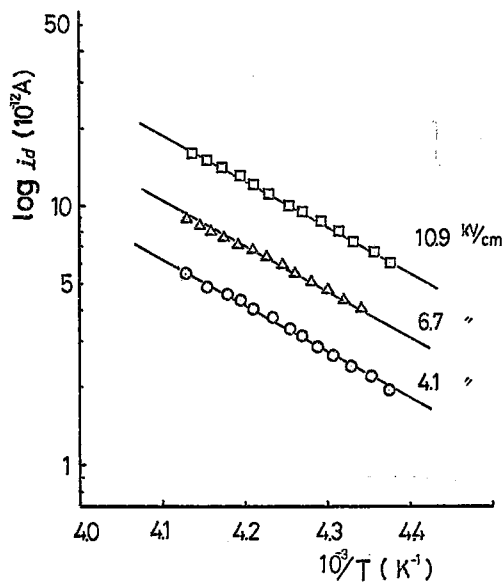


図4 pCNB の TSDC の低温側における電流値の温度変化。  
 $E_p=4.1, 6.7, 10.9$  kV/cm.

Fig. 4 Initial rising plots of TSDC spectra for pCNB.  
 $E_p=4.1, 6.7, 10.9$  kV/cm.

\*1 式(1), (2), (3)の計算は絶対温度を用いる。

\*2  $Q_d=A \cdot P$  の関係を用いて算出した。Aは電極面積 $2.54 \text{ cm}^2$ である。

結晶の密度  $d_{\text{obs}} = 1.506 \text{ g/cm}^3$ <sup>14)</sup> から分子密度は  $n = 5.7 \times 10^{21} \text{ molecule/cm}^3$  となる。

カルナウバ蠟の場合,  $N_{\text{dip}}$  は  $n$  の  $10^2$  倍に見積られる<sup>7)</sup>。それと比べ pCNB の  $N_{\text{dip}}$  と  $n$  の間に良い一致が見られる。よって, ピークは分子の配向分極に起因していると考えられる。

図4は, ピークの低温側の  $\log i_d \sim 1/T$  プロットである。単一緩和を仮定して Initial rising 法<sup>6)</sup>により, 分子の回転に必要な活性化のエネルギーを求め  $\Delta E = 7.9 \text{ kcal/mol}$  を得た。一連の多置換ベンゼン誘導体において,  $\Delta E$  が小さい程,  $T_m$  の温度位置は低くなる傾向がある<sup>16)</sup>。従って, pCNB の  $\Delta E$  は, ペンタクロロニトロベンゼン  $\Delta E = 6.6 \text{ kcal/mol}$ ,  $T_m = -81^\circ\text{C}$  など<sup>16)</sup> と比較して合理的な大きさをもっていると思われる。

pCNB の結晶は<sup>1)</sup>, 格子定数が  $a = 3.84$ ,  $b = 6.80$ ,  $c = 13.35 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^\circ 31'$  である。単斜晶系に属し, 空間群は  $P2_1/c$ , 単位格子に2ケの分子が存在する。上の空間群から, 分子に対称中心が要求される。しかし分子に対称中心が無いので, 塩素原子とニトロ基の位置を入れ替えた配列をすることになる。すなわち, 分子は格子点に, 分子軸およびベンゼン環の面に直交する軸に関して  $180^\circ$  異なる方向をとって等しい確率で存在し<sup>3)</sup>, 配向に関していわゆる不規則な構造 (disordered structure) をとり, さらに置換基  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$  の容積  $29 \text{ \AA}^3$ ,  $26 \text{ \AA}^3$  の差から分子の充填は, むしろゆるいとされる<sup>15)</sup>。従って, このような結晶が電場におかれたとき, 分子は回転によって配向し分極する。低温でその非平衡状態が一旦固定されるが, 電場が除かれ温度が上昇するに従って自由度を獲得した分子が, 元の不規則な構造をもつ平衡状態へ移行する過程において TSDC が観測されたと考えられる。

## ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

1. p-クロロニトロベンゼン結晶において熱刺激脱分極電流が観測された。ピーク温度は  $-24^\circ\text{C}$  であり, 分極電圧および分極温度に依存しない。放出電荷量は分極電圧と比例関係にあり, 試料の厚さに依存しない。
2. 分極は, 分子全体がベンゼン環の面に直交する軸のまわりを回転配向する過程で起る。それは結晶における分子の不規則な配列およびゆるい充填と関係づけられる。

## 参 考 文 献

- 1) T. C. W. Mak and J. Trotter : Acta Cryst., 15, 1078 (1962)
- 2) 川平博敏, 藍原有敬 : 分子構造総合討論会, p468, (1973)
- 3) 藍原有敬 : 日本結晶学会誌, 18, 361 (1976)
- 4) C. Bucci and R. Fieschi : Phys. Rev., 148, 816 (1966)
- 5) T. Nedetzka, M. Reichle, A. Mayer and H. Vogel : J. Phys. Chem., 74, 2652 (1970)

- 6) G.F. J. Garlick and A.F. Gibson : Proc. Phys. Soc. (London), 60, 574 (1948)
- 7) M.M. Perlman : J. Appl. Phys., 41, 2365 (1970)
- 8) J. Vanderschueren and J. Gasiot : "Field-Induced Thermally Stimulated Currents" in *Topics in Applied Physics*, Vol 37, ed. by P. Braunlich, pp. 144-147, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- 9) R. Chen and Y. Kirsh : *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, pp. 60-81, Pergamon Press, Oxford (1981)
- 10) C. Kitazawa : Abstracts of Papers, Part 2, No 172, ACS/CSJ Chemical Congress, Honolulu, Hawaii (1979)
- 11) 北沢千和 : 信州大学医療技術短期大学部紀要, 5, 7 (1979)
- 12) M. Campos, G.L. Ferreira and S. Mascarenhas : J. Nonmetals, 2, 123 (1974)
- 13) P. Debye : *Polar Molecules*, Chap II, Reinhold Publishing Co., New York (1929)
- 14) 北沢千和, 藍原有敬 : 電気通信大学学報, 28, 105 (1970)
- 15) A.I. Kitaigorodsky : *Molecular Crystals and Molecules*, p87, Academic Press, New York, London (1973)
- 16) 北沢千和 : 静電気学会 投稿中

(1985年9月30日 受付)