

## テトラクロロ-*m*-キシレン結晶の誘電吸収

北 沢 千 和\*  
太 田 善 規\*\*

### Dielectric Absorption in Crystalline Tetrachloro-*m*-Xylene

By Chikazu KITAZAWA and Yoshinori OTA

The dielectric property of polycrystalline tetrachloro-*m*-xylene has been investigated with the use of trans-former bridge in the frequency range 30 Hz to 3 MHz and in the temperature range  $-14\sim 25^{\circ}\text{C}$ . The substance exhibits dielectric absorption in the frequency and temperature ranges, due to molecular rotation in the solid state. The frequency factor and energy barrier for the rotation are  $\log A=10.8$  ( $A$  in  $\text{sec}^{-1}$ ) and  $\Delta H=6.1$  kcal/mol respectively. A possible mechanism of the absorption has been discussed in relation to the crystalline structure of this substance.

#### 1 緒 言

現在までに、すでに20種以上のベンゼン誘導体について、固相での誘電測定がなされており<sup>1-5)</sup>、そのうち10種類の化合物には分子全体の回転に基づく誘電吸収が観測されている。

テトラクロロ-*m*-キシレンは、White, Biggs, Morgan らによって固相での誘電吸収が観測された物質の一つである<sup>1)</sup>。しかし残念なことに分子回転の活性化のエンタルピーが求められていない。

著者らは、熱刺戟脱分極法によって、テトラクロロ-*m*-キシレン (以下TCmX) など一連のベンゼン誘導体について、固相における分子回転の機構や、配向の自由度に関する研究を進める過程で<sup>6)</sup>、交番電場における誘電測定から得られた活性化のエンタルピーと、熱刺戟脱分極法から得られた活性化のエンタルピーを比較し検討する必要が生じたのでTCmXの固相における誘電測定を、White らの場合より周波数領域を拡張して行ない、さらに、誘電吸収の機構を結晶構造との関連において考察した。

#### 2 実 験

##### 2.1 試料

\* 信州大学医療技術短期大学部一般教育

\*\* 信州大学工学部電気工学科

TCmX は、市販品 (Aldrich 製) をクロロホルムから数回再結晶したのち、減圧のもとで昇華して精製した。mp 222.5°C。

固相の誘電測定には、精製した試料の粉末を荷重 100kg/cm<sup>2</sup> を加えて成型した直径 38 mm, 厚さ 0.35mm の円板を用いた。なお測定に先立ち 90°C において 4 時間焼なましを行ない冷間処理の影響を除いた\*1。

## 2・2 測定

固相の誘電率, 誘電損失の測定は, 変成器ブリッジ\*2によった。周波数は 30Hz~3MHz, 温度 -14~25°C の領域で測定した。用いた電極は, 二つの円板電極とガード電極よりなり, 主電極の直径は 20.7mm であった。

## 3 結果と考察

TCmX の固相の誘電率  $\epsilon'$  および誘電損失  $\epsilon''$  の -14, -5, 5, 15, 25°C における測定結果を, 周波数の関数として図 1 に示した。この物質は測定した周波数, 温度領域で明らかに異常分散を示し, White らの報告<sup>1)</sup> が確認された。

分散領域は, 温度の上昇とともに高い周波数へ移動している。一方, 吸収の高さ, すなわち極大吸収の強さ  $\epsilon''_{max}$  は, 僅かに減少する傾向がみられる。吸収曲線は, Debye 吸収

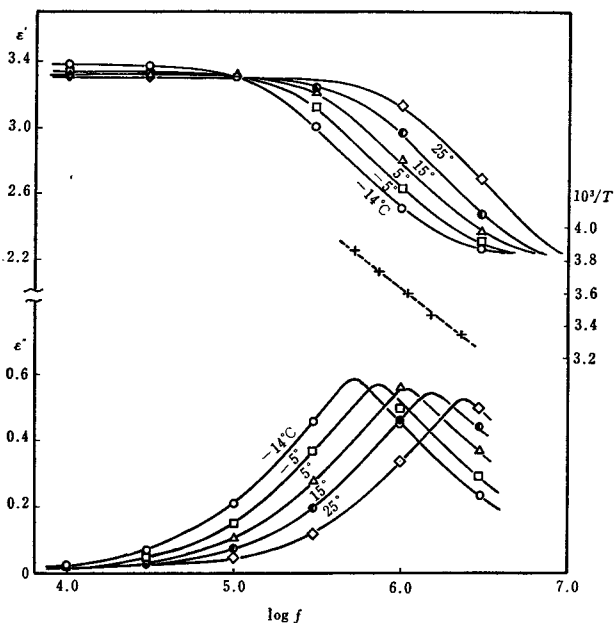


図1 テトラクロロ-m-キシレン結晶の誘電分散, 吸収および  $f_{max}$  の温度変化

\*1 同一条件で成型, 焼なましを行った円板試料について熱刺激脱分極電流の測定を試み, 冷間処理の影響が除かれていることを確かめてあるので, その結果を参考にした。

\*2 安藤電気K.K製 TRS-10T形

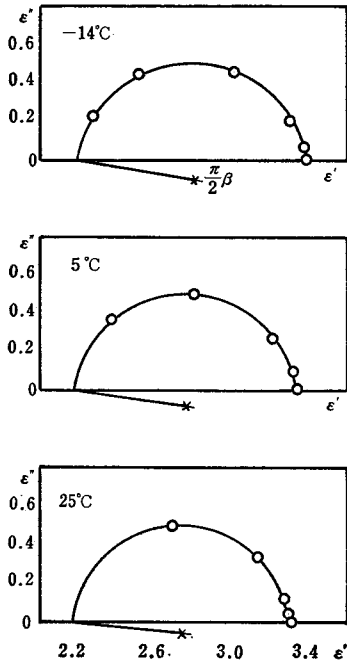


図2 Cole-Cole 図

に比較して若干巾広く、おそらく緩和時間の分布に基づいているものと考えられる。

$\epsilon'$  vs  $\epsilon''$  の Cole-Cole 図(図2)は、円弧をなし、分布のパラメーターは  $\beta=0.22$  ( $-14^\circ\text{C}$ ) から  $0.14$  ( $25^\circ\text{C}$ ) に減少する。このことから吸収は、明らかに高い温度では Debye 型になるであろう。

Cole-Cole 図から静的誘電率  $\epsilon'_0$  と光学的誘電率  $\epsilon'_\infty$  を決め表1に挙げた。

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。表1に挙げた  $2\epsilon''_{\max}$  (測定値) は  $(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)$  に比較して小さい、TCmX の場合、吸収が巾広いことを考慮すれば、極大吸収の強さとして  $(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)$  の値をとる方が妥当と考えられる。

$(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)$  は絶対温度の逆数  $1/T$  に対して殆んど直線的であった。

固相における分子の回転の活性化エンタルピー  $\Delta H$  と、頻度因子  $A$  は、次式を用いて算出される<sup>7,8)</sup>。

Table 1 静的誘電率、光学的誘電率、極大吸収および分布パラメーターの実験値

Temp. K	$\epsilon'_0$	$\epsilon'_\infty$	$(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty)$	$2\epsilon''_{\max}$	$\beta$
259.2	3.39	2.19	1.20	1.15	0.22
268.2	3.34	2.18	1.17	1.13	0.20
278.2	3.32	2.17	1.15	1.10	0.17
288.2	3.31	2.17	1.14	1.07	0.16
298.2	3.29	2.17	1.12	1.04	0.14

$$f_{\max} = A \exp(-\Delta H/RT) \quad \dots\dots(1)$$

ここで  $f_{\max}$  は、吸収が最大となる時の周波数で、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。また、双極子の回転遷移は、結晶の格子点で起りうるので、その平衡位置におけるエネルギー差  $\Delta E_0$  は、次式で求めることができる。

$$\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty = C/T \{1 + \cos h(\Delta E_0/RT)\} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $C$  は定数である。

(2)式は、 $\Delta E_0 \gg RT$  の場合には近似的に

$$\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty = B/T \exp(-\Delta E_0/RT) \quad \dots\dots(3)$$

となる。ただし  $B$  は定数である。

もし、 $\Delta E_0 \neq 0$  であれば(2)式は、簡単な次式となる。

$$\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty = C/2T \quad \dots\dots(4)$$

(1)式より

$$\Delta H = 6.1 \text{ Kcal/mol}$$

$$\log A = 10.8 \text{ (A sec}^{-1}\text{)}$$

を得た。また、前に述べたように TCmX では、 $(\epsilon'_0 - \epsilon'_\infty) = C/2T$  が成立つので逆に  $\Delta E_0 \doteq 0$  と結論される。

上で得た値と X線結晶構造解析から得られた密度、分子量を、ペンタクロロトルエン (PCT) と比較して表 2 に挙げた。表から密度、分子量の小さい TCmX は、PCT に比較して固相で分子回転の ability の大きいことがわかる。この結果は、分子量が減少するに伴い、 $\Delta H$  が減少するという Hall らの報告<sup>4)</sup> と矛盾しない。

Table 2 頻度因子、エネルギー障壁、密度および分子量の比較

Substance	$\log A$ (A sec <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kcal/mol)	density (g/cm <sup>3</sup> )	molecular weight
TCmX	10.8	6.1	1.72	243.9
PCT	14.1	11.6 <sup>10)</sup> 12.1 <sup>11)</sup>	1.96	264.4

いずれも  $\Delta E_0 \doteq 0$

Khotsyanova らによれば TCmX と PCT の結晶は、いずれも単斜晶系に属し、空間群は P2<sub>1</sub>/c、単位格子に 2 個の分子を含む等しい構造をもっている。格子定数はそれぞれ (a = 8.11, b = 3.88, c = 16.88 Å, β = 117°); (a = 8.01, b = 3.79, c = 16.56 Å, β = 117°) である。また、結晶内の統計的に平均化された分子の対称は 6/mmm であり、結晶は無秩序状態にある<sup>9)</sup>。

この結果から、TCmX の分子は結晶内でベンゼン環に垂直に交わる偽六回軸に関して等しい確率で 6 つの配向をとっていることになる。すなわち分子は π/3 離れたエネルギーの等しい ( $\Delta E_0 = 0$ ) 6 つの位置に、互いに異なる大きさのポテンシャル障壁によってさえぎられ無秩序に存在する。そのため交番電場の下で起るこの極性分子\*<sup>3</sup> の回転遷移は、温度が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。しかし、温度が上昇するに従ってポテンシャル障壁が等しくなる結果、単一緩和に近い誘電吸収を示すことになると考えられる。

今の所、TCmX の双極子モーメントの測定値が得られていないので、今後その値を測定し、分子回転の ability との関連についてさらに検討し、あらためて報告する予定である。

\*<sup>3</sup> TCmX の双極子モーメントは、合成モーメントが PCT と等しいので、Smyth がベンゼン溶液で得た PCT の測定値  $\mu = 1.56 \text{ D}$ <sup>11)</sup> と同程度と考えた。

## 参 考 文 献

- 1) A. H. White, B. S. Biggs and S. O. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 16 (1940)
- 2) C. Brot and I. Darmon, *J. Chem. Phys.*, 53, 2271 (1970)
- 3) A. Aihara, C. Kitazawa and A. Nohara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 3750 (1970)
- 4) P. G. Hall and G. S. Horsfall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 69, 1071 (1973)
- 5) A. Aihara, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, 18, 361 (1976)
- 6) 北沢千和, 分子構造総合討論会, 2 B20 (1977)
- 7) H. Frohlich: "*Theory of Dielectrics*", Oxford University Press, Oxford (1958), Section 11
- 8) R. J. Meakins, *Progress in Dielectrics*, 3, 150 (1961)
- 9) T. L. Khotsyanova, T. A. Babushkina, S. I. Kuznetsov and G. K. Semin, *Kristallografiya*, 17, 552 (1972)
- 10) A. Turney, *Proc. Instn. Elect. Engrs.*, IIA 100, 46 (1953)
- 11) C. P. Smyth and G. L. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 721 (1940)

(1978年11月30日 受付)